検知管による微量エチレンの迅速定量法

A Rapid Method for the Determination of Low Concentrations of Ethylene by Means of Detector Tubes

小 林 義 隆*

Yoshitaka Kobayashi

要 旨 シリカゲル粒を担体とし、これにモリブデン酸アンモニウムと硫酸パラジウムの混合液を吸着させて2種の検知管（エチレン検知管及び微量エチレン検知管）を作製した。このエチレン検知管を用い、試料ガス $V=10$ cc を送入速度 $F=15$ cc/min ($T=40$ sec) で送入し、濃度範囲 $0.05\sim 1.2\%$ 、又 $V=100$ cc を同一速度 ($T=400$ sec) で送入することにより濃度範囲 $0.002\sim 0.12\%$ のエチレンを数分以内で比較的、精度よく簡易に測定することが出来た。次に微量エチレン検知管により試料ガスを送入速度 $F=100$ cc/min で送入し、送入ガス量 V を大にすることにより更に微量のエチレン濃度を測定した。即ち、 $V=100$ cc のとき 0.5 p.p.m., $V=1$ l のとき 0.05 p.p.m., $V=3$ l のとき 0.01 p.p.m. の微量エチレン濃度を測定することが出来た。

I. 緒 言

エチレンは従来アルコールの脱水又はアセチレンの水素添加などによつて得られていたが、最近では炭化水素の熱分解によつて工業的に製造せられ、合成樹脂その他の有機薬品の原料として重要となつて来ている。エチレンを取扱う工場に於てこれが空気と混合すれば爆発性混合ガスとなる。そしてその爆発限界の測定値は空気中に於ては下限界 2.8% 、上限界 28.6% 、また酸素中に於ては下限界 2.9% 、上限界 79.9% である¹⁾。又、窒素工業その他に於て窒素又は酸素を製造する為の空気分離器は屢々原因不明の爆発事故を起すことが知られているが²⁾、これは分離器内の液体酸素中に蓄積した炭化水素類、殊に微量のアセチレン、エチレン等の不飽和炭化水素の急激な酸化作用に原因するのではないかと考えられている³⁾。これらの微量のアセチレンは主として大気中から、又、エチレンは主に空気圧縮機の潤滑油の熱分解又は部分酸化によつて生じたものが凝縮したものと推定せられている。又、石炭乾溜ガスは一般にメタン、エタン、エチレン、プロピレン、炭酸ガス、一酸化炭素などを含有しているが若し炭礦坑内に於て炭層内部で石炭が自然発火を起したときは発生したガスは坑内通気に混入して通気と共に必ず排気坑の入口に到達する。そしてこの場合エチ

レン及び一酸化炭素を検知することにより、石炭自然発火の発生を極めて早期に発見し得て⁴⁾、恐るべき災害を最少限度の被害に止めることが出来る。上述の如く空气中又は酸素中のエチレン濃度を迅速に測定することは屢々必要となる。しかし従来のヘンペル式ガス分析計を用いる分析法は吸収液として濃硫酸又は臭素水を用いてエチレンを吸収せしめ、ガス体積の減少からその濃度を測定するのであるから 0.1% 以下の測定は困難である。又、エチレンを含む試料ガスを臭化カリ及び臭素酸カリの混合溶液に通して、遊離した臭素をチオ硫酸ソーダ標準溶液で滴定してエチレン濃度を求める方法⁵⁾ もあるがその操作は煩雑である。著者は検知管法によつて微量のエチレン濃度を極めて簡易に且つ迅速に測定できたので以下にその概要を述べる。

II. 実 験

本研究に於ては次の2種の検知管を作製しエチレン濃度の測定を行つた。即ち、エチレン検知管によつては C_2H_4 $0.002\sim 1.2\%$ を、微量エチレン検知管によつては $0.01\sim 100$ p.p.m. の範囲内のエチレンを簡易に測定することが出来た。

1. エチレン検知管を用いる測定法

(a) エチレン検知管 先ず、エチレンにより鋭敏に着色する試薬についてその探索を行つた結果、モリブデン酸アンモニウムと硫酸パラジウムの混合液をシリカゲ

* 横浜国立大学工学部電気化学科（横浜市内南区大岡町）

ル粒に吸着させて真空乾燥したものは微量のエチレンに触れ低級酸化モリブデン (Mo_2O_3) を生じて原色の淡黄色は鋭敏に美しい深青色にかわり検知管のガス入口から逐次着色層を現わすのでこれを検知剤として用いた。検知管としては第1図の如く内径約 2 mm, 長さ約 13 cm のガラス管に一定量 (0.30 g) の上述の検知剤を秤量し

A : 綿栓 C : 着色層 (青)
B : 赤硝子粒 D : 検知剤層 (淡黄)

第1図 エチレン検知管

て充填し (充填層の全長は $L=6\sim 8\text{ cm}$) その両側には検知剤と綿栓とが接触すれば検知剤は変質するのでそれを避けるために少量の赤色のガラス粒を詰めることにした。

(b) 検知管内径の補正 約 400°C に加熱したアルミナ粒上に精製したエチルアルコールを滴下してエチレンを発生させ、シリカゲル層を通して共存するアルコール、エーテル、水分等の不純物を除去したのち、これを約 20 l のガラス瓶内に貯え、前述の滴定法⁵⁾ によつてエチレン濃度を測定した。次にガス採取器を用いて清浄な空気で正確にうすめて各種の濃度となし種々の充填層の長さ L と着色層の長さ l との間の関係を見た。そしてこの実験結果より検知管の内径に対する補正式として次式を得た。

$$l_0 = L_0 l / L = 80 l / L \text{ (mm)} \dots\dots\dots (1)$$

ここに l_0 は $L_0=80\text{ mm}$ の基準検知管に於ける着色層の長さで、検知管の内径に無関係な値である。したがつて L と l との測定によつて l_0 を求めることが出来

第2図(a) 検知管の着色層の長さエチレン濃度との関係

第2図(b) 検知管の着色層の長さエチレン濃度との関係

る。

(c) 濃度表 試料ガス中のエチレン濃度の測定範囲を拡大するために試料ガスの採取量を (a) $V=10\text{ cc}$ 及び (b) $V=100\text{ cc}$ の2種を選んだ。試料ガスを検知管に送入する速度としては後述のように $F=0.25\text{ cc/sec}$ と定めたので送入時間は (a) $T=40\text{ sec}$, (b) $T=400\text{ sec}$ となった。そして試料ガスの送入は (a) 法では内容積 10~30 cc, (b) 法には内容積 100 cc の注射筒を用いた。種々の濃度の試料ガスをを用いて着色層の長さ l_0 を測定した結果は第2図の如くである。この結果を用いて夫々のエチレン濃度表を得た (第3図参照, $V=100\text{ cc}$, $T=400\text{ sec}$ の場合は省略)。濃度表の基準温度は 26°C である。これらの表の使用方法についてはここでは省略する (有機溶媒蒸気の迅速定量法の研究 (第1報)⁶⁾ 参照)。これらの濃度表によつて測定し得るエチレン濃度の範囲は (a) 0.05~1.2 vol %, (b) 0.002~0.12 vol % である。(a) の方法によりエチレンの爆発下限界附近の濃度を簡

第3図 エチレン濃度表

第4図 検知管の着色層の長さとの関係

第1表 温度補正表

(V=10 cc, T=40 sec)

濃度表の読み(%)	C ₂ H ₄ (%)				
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
0.6	0.65	0.6	0.6	0.6	0.6
0.7	0.75	0.75	0.7	0.7	0.7
0.8	0.9	0.85	0.8	0.8	0.8
0.9	1.0	0.95	0.95	0.9	0.9
1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0
1.1	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1
1.2	1.3	1.3	1.25	1.2	1.2

易に測定することが出来る。又、(b)法によつても測定し難いような極めて微量のエチレンは次章で述べる検知管によつて測定を行うことにした。

(d) 温度の影響 恒温槽を用い 10~30°C で温度の影響について実験を行つた。この影響は一般に温度の上昇と共に (i) l_0 の増加する場合 (ii) 減少する場合 (iii) 殆んど影響の現われない場合などがある。これは温度の上昇に従い試料ガス体積の膨脹、検知剤とガスとの化学反応速度の増加、検知剤によるガスの物理的吸着量の減少などの諸因子が互に重複し合つて影響を現わすものと

第5図 検知管の着色層の長さとの関係
時間との関係

考えられる。この場合に於ては (a) $V=10$ cc では温度上昇に伴い着色層の長さ l_0 は僅かに長くなるが (b) $V=100$ cc のときは反対に l_0 は短くなつてくる。これはガスの濃厚な場合 (a) には物理的吸着の影響が著しく現われ、之に反して稀薄なとき (b) にはその影響よりむしろ体積膨脹と反応速度の影響が現われてくるためであろう。第4図は温度と着色層の長さ l_0 の関係である。以上の実験より第1表の如き温度補正表を作製した ($V=100$ cc, $T=400$ sec の場合は省略)。従つて測定時の温度が濃度表の基準温度 26°C 以外の際にはこれらの表によつて補正を施すことにした。

(e) 送入時間の影響 検知管に送入する試料ガスの流速を大にすると着色層が伸びると同時にその境界が不明瞭となるので、実験の結果、最も都合のよい送入速度として $F=0.25$ cc/sec 即ち、 $V=10$ cc では $T=40$ sec, $V=100$ cc では $T=400$ sec を選んだ。第5図は検知管の着色層の長さとの関係を表わす。試料ガス

第6図 検知管の着色層の長さとの関係
ガス体積との関係

を 10 cc 又は 100 cc 採取し、これを丁度この速さで検知管内に送入するには次のようにすればよい。即ち、時計の秒針が 20 sec 進む間にガス採取器のピストン底がポンプ筒の目盛 5 cc を丁度通過するように掌で押し込む。このようにして簡易に一定体積の試料ガスを何等速度で一定時間内に検知管に送入することが出来る。

第2表 平行試験による測定精度

室温 $t=26^{\circ}\text{C}$

No.	V (cc)	T (sec)	L (mm)	l (mm)	l_0 (mm)	濃度表 の読み (%)	誤差 (%)	関係誤 差(%)
1	10	40	70	31	35	0.47	+0.02	+4.4
2	"	"	75	29	31	0.42	-0.03	-6.7
3	"	"	70	28	32	0.43	-0.02	-4.4
4	"	"	75	32	34	0.47	+0.02	+4.4
平均						0.45	± 0.023	± 4.98

(f) 送入ガス体積の影響 検知管に送入するガスの流速が一定でも送入するガス体積の異なるに従い、その着色層の長さが異なることはこれまでの報告と同様である。なお、この場合に於ても着色層の長さで送入ガス体積との間には比例関係は成立しなかつた(第6図参照)。従つて $V=10\text{ cc}$ 又は $V=100\text{ cc}$ を正確に検知管に送入する必要がある。

(g) 測定精度 平行試験を行い本法によるエチレン濃度の測定精度を検討した。第2表は $V=10\text{ cc}$, $T=40\text{ sec}$ の場合に於ける測定精度の試験成績である。これよりその平均関係誤差はほぼ $\pm 5\%$ であることが判る。 $V=100\text{ cc}$ $T=400\text{ sec}$ の場合に於てもその精度は前者とほぼ同程度である。なお、1回の測定に要する時間は2分内外、後者は8分内外であつた。

(h) 他のガスの影響 この検知剤は酸素、窒素、炭酸ガス、亜硫酸ガス、メタン、エタン、などには全く着色されないがプロパン以上の飽和炭化水素によつて青色に着色する。又、エチレン、プロピレン、ブチレンなどのオレフィン系炭化水素によつて深青色に着色し、着色層の長さは分子量が大となるにつれ短くなる。アセチレンには最初鶯色に着色し数分後に深青色に変化する。又、一酸化炭素によつてはこの検知剤全層がその濃度に応じて緑色ないし青色に変化する。従つて上述の如き容易に着色する微量のガスが単独に存在するときはそれぞれの定量が可能である。

2. 微量エチレン検知管を用いる測定法

(a) 微量エチレン検知管 この検知管は第7図に示す如く内径約4mm、長さ約16cmのガラス管内に淡黄色の検知剤の短い層を2層充填し、その間に交互に白色のシリカゲル粒の層を充填したものである。これに用いる検知剤は前章で述べた検知剤と同一成分のものであ

A: 綿栓 B: シリカゲル粒 (白)
C: 検知剤 (淡黄)

第7図 微量エチレン検知管

るが、その組成はシリカゲルに対しパラジウム塩及びモリブデン酸塩の量を多くし感度を鋭敏にしたものを用いた。この検知剤もまた淡黄色からエチレンの為に美しい深青色に変化する。

(b) 濃度表 この検知管は主として濃度1 p.p.m. 以下の極微量のエチレンを出来るだけ簡易に測定するのが目的である。試料ガスとしては前章に用いた濃度既知のエチレン空気混合ガスを更に清浄な空気で既知の倍率に稀釈し

て用いた。このとき稀釈用の空気自身はホブカリット及び検知剤そのものの層を通して混入の恐れのある痕跡の一酸化炭素及び炭化水素類を完全に除去して用いた。

極めて低濃度のエチレンを測定するには、試料ガスを多量に検知管に送入しなければならないから、今回は試料ガスの送入速度を $F=100\text{ cc/min}$ に定めた。試料ガスの送入は内容積100ccのピストン付ポンプを用いる

A: 握り用ゴム球 B: 網付ゴム球
C: ガス採取口 D: 検知管

第8図 検知管を取付けた二連球

C_2H_4 (p.p.m.)					
V	T	↑	↑	↑	↑
50cc	30sec	1	5	10	100
100	1min	0.5	2.5	5	50
500	5	0.1	0.5	1	10
1L	10	0.05	0.2	0.5	5
2	20	0.02	0.1	0.2	2
3	30	0.01	0.05	0.1	1

第9図 微量エチレン濃度表

か、又は多量の試料ガスを送入する場合には、内容積約 100 cc のゴム球を附した二連球 (第 8 図) を用い、毎分に 1 回ずつゴム球を握る方式を採用した。それには次の如く操作すればよい。検知管の両端をヤスリで切りとり、第 8 図の如く検知管 D を二連球のゴム管に連結し、このゴム管を指でつまみ乍ら内容積約 100 cc のゴム球 A を 4 回にぎり、空気溜の球 B を適当にふくらませたのち、ストップウォッチを押すと同時にゴム管を放し検知管へガスの送入を開始する。そして 1 min 経過する毎に 1 回ずつゴム球 A をにぎり、同様の操作を所要回数だけ繰返す。これで一定体積の試料ガスを 100 cc/min の略々均一な流速で検知管に送入することができる。エチレン濃度が微量になる程測定値の精度の高いことは要求できなくなるから、ゴム球を握る方式によつても実用上十分確実な測定が行い得るものである。検知管の着色の状況はガスの入口から深青色の縞となつて現われるが、今回はその着色層の長さを読む代りに第 9 図のように着色状況を図示し、之と比較することにした。大体に於て検知管はエチレン濃度 C と試料ガス量 V との積が一定ならば、ほぼ同一の着色を現わす。従つて第 9 図と実験の検知管の着色とを比較することによつて、そのときの送入ガス体積 V 又は送入時間 T からエチレン濃度が求められる。例えば通常炭坑内に於て石炭の自然発火の発生を知るには臭氣に頼っている。即ち石炭乾溜時に発生する低級炭化水素によつて坑内通氣中に石油類の臭氣がたゞるので、これを嗅覚によつて感知するのである。しかし嗅覚には馴れ、個人差などがあるために自然発火の早期発見が不確実になる恐れがある。従つて臭氣に頼るより同時に存在する微量のエチレンを検知管によつて測定した方が、確実に早期発見を行い得るものとする。

(c) 検知管の着色に及ぼす種々の影響

(i) 検知管の内径の影響 検知管の内径は 4.0~4.5 mm のものを使用するときは、内径は検知管の着色状況に殆んど影響を与えない。

(ii) 送入速度の影響 試料ガスの送入速度を $F=50 \sim 200$ cc/min に変化しても送入ガス量が同一ならば殆ど同一の着色状況を示した。

(iii) 送入ガス体積の影響 エチレン 0.01 p.p.m. の場合に於けるガス送入直後より発色が認められるまでの

時間と送入ガス体積との関係を第 3 表に示す。発色時間は測定時の温度によつて多少異なるので、その影響のないと考えられる $V=3$ l をもつて 0.01 p.p.m. の測定に用いた。

第 3 表 検知剤の発色時間と送入ガス体積との関係 (室温 $t=18^{\circ}\text{C}$)

No.	C_2H_4 (p.p.m.)	試料ガス 体積 (l)	送入速度 (cc/min)	送入時間 (min)	発色を認めるま での経過時間
1	0.01	3.0	100	30	直 後
2	"	2.0	"	20	同 上
3	"	1.5	"	15	70 分 後
4	"	1.0	"	10	70 分 後
5	"	0.6	"	6	同 上
6	"	0.3	"	3	同 上

(iv) 温度の影響 温度を $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の間に變化して実験を行つたが、この温度範囲では検知管の着色状況には殆んど変化は認められなかつた。従つて常温に於ては温度補正の必要は認められない。

(v) 他のガスの影響 他のガスの影響については前章に述べたと同様である。もし一酸化炭素が共存するときは一酸化炭素によつて緑ないし青に着色するが、その着色状況は第 9 図のように層状を示さないので、均一に 2 層の検知剤に亘つて同じ着色を示し、その着色は送入時間に正比例して濃くなる。従つてこの方法によつて空気中の微量の一酸化炭素濃度 (0.0001~0.01%) を測定することが出来る。もしエチレンと一酸化炭素とが共存するときはエチレンは第一層によつて除去せられるから、第二層の着色によつて一酸化炭素が容易に測定せられる。又、一酸化炭素が共存する為に微量エチレンの測定が困難な場合には、試料ガスを検知管に通す前に予めホブカリット層を通すことによつて一酸化炭素のみを除去することが出来る。

終りに臨み御指導を賜つた北川教授に対し謝意を表する。
(昭和 30 年 10 月 18 日受理)

文 献

- 1) Jones, Yant, Miller, Kennedy: *U. S. Bur. Mines, Rep. Inv.* No. 3278 (1935)
- 2) 日本硫安工業協会: 空気分離機爆発事故対策委員会資料 (昭和 25 年)
- 3) 神田英蔵: 硫安技術 **4**, No. 3, 2 (1951)
- 4) 北川徹三: 日本鉱業会誌 **67**, 203 (1951)
- 5) De Wilde: *Ber.* **7**, 353 (1874)
- 6) 小林義隆: 有機合成化学 **12**, 63 (1954)