アセチレン中アセトン蒸気の検知管による迅速定量法

A Rapid Method for the Determination of Acetone Vapor in
Acetylene by Means of Detector Tubes

小 林 義 隆*

Yoshitaka KOBAYASHI

Granulated silica gel treated with potassium dichromate solution acidulated with sulfuric acid is used as a detecting agent for acetone vapor which gives orange yellow to intense brown coloration when a definite amount of this agent is filled in a small glass tube and 100 cc acetylene gas containing acetone vapor is passed through in 100 seconds for quantitative determination of acetone vapor in acetylene from the length of colored column of the reagent. Correction of an internal diameter of the detector tube, the relation between the length of colored column of the detector tube and the concentration of acetone in acetylene, and the effect of temperature have been investigated. It was found that a simple quantitative determination of 0.3~6.0% acetone in acetylene was possible.

I. 緒 言

溶解アセチレン (C_2H_2) のボンベ内には一般に木炭またはアスベスト、ケイソウ土等の多孔性物質とともにアセトン $[(CH_3)_2CO]$ を使用しているのもこれより発生する C_2H_2 中には多少とも $(CH_3)_2CO$ 蒸気を含んでいるのが常である。

溶解アセチレンの製造工場または実験室等において C_2H_2 中の $(CH_3)_2CO$ 蒸気濃度を定量する必要があることがしばしばある。しかるに従来 $(CH_3)_2CO$ については二、三の分析法¹⁾ が行われているが作業現場において簡易に実施できる C_2H_2 中 $(CH_3)_2CO$ の分析法については研究の余地が残されている。定量はかつて空気中の $(CH_3)_2CO$ 蒸気濃度を硫酸酸性の重クロム酸カリウム添加のシリカゲル粒を検知剤に用いた検知管によって簡易に定量することができた²⁾ が今回はこの検知管を用いて C_2H_2 中の $(CH_3)_2CO$ 濃度を定量することができ、ほぼ、満足すべき成績を得たので以下にその概要を述べる。

II. 実 験

1. 分析装置と測定原理 分析装置としては検知管および内容積 100 cc のガラス製ガス採取器を用いた。そして $(CH_3)_2CO$ を含有する C_2H_2 を検知管に一定速度で送入するときは C_2H_2 によっては検知剤はほとんど反応せずしたがって着色層を形成しないで全層金茶に変色するのみであるがその中の $(CH_3)_2CO$ によっては検知管のガス送入口から逐次焦茶色の境界のめいりょうな着色層を形成する (検知剤の変色は6価の Cr の還元による)。

この場合、送入ガス体積を一定とすれば 図 1 のごとくガスを送入する間は着色層の長さは直線的に増大するが送入終了と同時に着色層の長さは固定され、かつ、その長さは温度一定では $(CH_3)_2CO$ 濃度のみによって定まってくるのでその長さから対応する $(CH_3)_2CO$ 蒸気濃度を求めた。

2. 検知管の作製 i. 検知剤の探索 検知剤に用いる着色試薬について検討した結果、 $(CH_3)_2CO$ によって着色する二、三の試薬は知られている³⁾ がその安定性からいづれも不適當であり、硫酸酸性の重クロム酸カリ

* 横浜国立大学工学部 (横浜市南区大岡町)

ウムが最も適当であつた。(検知剤は $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ により 6 価の Cr の還元によって黄トウ色が焦茶色にかわる)。たとえば、ヒドロキシルアミン塩酸塩にメチルオレンジ等の指示薬を添加したものをシリカゲルに吸着せしめた検知剤は $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ により境界のめいりような赤トウ色の着色層を形成するが時間の経過により検知剤中のヒドロキシルアミン塩酸塩は塩酸を遊離し赤変するため保存性がなく適当ではなかつた。そして、この場合は C_2H_2 によってできるだけ変色せず $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ のみによって境界のめいりような着色層を形成することが望ましいのでこの条件を満足させるために硫酸および重クロム酸カリウムの添加量および乾燥度等の検知剤、組成の最適条件について実験した。なお、使用した硫酸は市販試薬一級品を、重クロム酸カリウムは化学用最純を使用した。

ii. 硫酸添加量 40~60 メッシュのシリカゲル粒に重クロム酸カリウム 6% を添加し、検知剤の乾燥度を一定(残留水分 10%)とし、種々 H_2SO_4 の添加量を変えた実験成績を表 1 に掲げた。表に示すごとく添加量の増加にしたがって着色層の長さはしだいに増加し、4 cc/100 g SiO_2 付近から一定値を示した。本研究では最適条件として H_2SO_4 6 cc/100 g SiO_2 を採用した。

iii. 重クロム酸カリウム添加量 H_2SO_4 添加量一定(6 cc/100 g SiO_2)、乾燥度一定(残留水分 10%)の条件において $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の添加量の $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ および C_2H_2 の検

知剤に対する影響について実験した(表 1 参照)。すなわち、添加量 1.0 g/100 g SiO_2 付近以上より $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ に対しては着色層の色調を異にするのみでその長さには変化はなかつた。最適条件として 6 g/100 g SiO_2 を採用した。

iv. 乾燥度 検知剤の乾燥度は最も C_2H_2 および $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ に対してその態度を異にするものである。すなわち、残留水分を減少するにつれて C_2H_2 に対してもその変色の度合を大とし、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ による着色層の長さを小さくし、かつ、色調を濃厚に、先端の境界をめいりようとした。本実験においては最適条件として残留水分を 0% とした。以上の実験より、かつて著者が空気中の $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 蒸気濃度の定量²⁾に用いた組成がこの場合においても最もよい条件であつた。すなわち、重クロム酸カリウム 6 g、濃硫酸 6 cc を蒸留水で 100 cc とし、これに 100 g の 40~60 メッシュのシリカゲル粒を加え、100°C 以下の温度で乾燥し、残留水分 0% としたものを 0.15 g 精秤し、内径約 2 mm の細いガラス管に充テンして(充テン層長 $L=50\sim 70$ mm) その両端には短いガラス粒層(約 2 mm) を詰めて綿センで固定し、ガラス管の両端を溶封したものを検知管とした。その全長は約 13 cm である。この検知管に C_2H_2 を送入速度 $F=1$ cc/sec の条件にて送入するときは 20 cc 付近から検知剤全層は C_2H_2 によりわずかに変色が認められ、100 cc 付近では最初、だいたい色であつた検知管は金茶色となり、150~200 cc 送入後は黄茶と変る。そして C_2H_2 中の $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ によって焦茶色の境界のめいりような着色層を生じた。

3. 定量方法 i. 検知管の内径補正 これまでの研究と同様に検知管の内径補正の実験を行つた。すなわち、溶解アセチレンのボンベより C_2H_2 をガス採取器内に採取し、 $V=100$ cc を $T=100$ sec にて検知管に送入し、着色層の長さ l と充テン層の長さ L との関係

図 1 ガスの送入に伴う検知管の着色層の長さの変化

表 1 検知剤組成の溶解アセチレン送入による検知剤の着色におよぼす影響 ($V=100$ cc, $T=100$ sec, $t=16^\circ\text{C}$)

検 知 剤	組 成	L	l	l ₀	検 知 剤 の 色 調 変 化 ⁴⁾	
H ₂ SO ₄ 添加量 (cc/100g SiO ₂)	K ₂ Cr ₂ O ₇ 添加量 (g/100g SiO ₂)	(mm)	(mm)	(mm)	C ₂ H ₂ による検知 剤の着色	(CH ₃) ₂ CO による着色層
0.5	6.0	72	0	0	変化しない (黄みだい だい)	形成しない
1.0	6.0	82	0	0	同 上	同 上
3.0	6.0	70	14	14	黄みだいだい→かば色	黄 茶
6.0	6.0	74	15	18	だいだい橙→赤 茶	同 上
7.5	6.0	69	18	18	だいだい→わかくさ だい	オリーブ 緑
6.0	0.5	80	0	0	うこん色→うす黄	形成しない
6.0	1.0	74	16	15	うこん色→やまぶき色	わかくさ色
6.0	3.0	80	17	15	こうじ色→わかくさ色	同 上
6.0	6.0	78	14	13	だいだい色→赤 茶	茶
6.0	9.0	75	16	15	だいだい色→赤 茶	同 上

図 2 検知管の着色層の長さとお充テン層の長さとの関係

を実験により求めた。その結果は C_2H_2 濃度に無関係に l と L とを表わす点を結んだ線の延長は何れも一点 P に会した (図 2 参照)。したがって $l_0 = 80 l / (L + 10)$ (mm) なる内径の補正式は測定時の温度のみならず C_2H_2 濃度に無関係に成立することになる。ただし l_0 は充テン層の長さ L が 7 mm の場合の着色層の長さである。

ii. 検量線の作製 溶解アセチレンのポンベより C_2H_2 をガス採取器を使用して採取し、塩酸ヒドロキシルアミンとメチルオレンジを用いる滴定法¹⁾によつて C_2H_2 中の $(CH_3)_2CO$ 濃度を求めた。次にその種々の体積をガス採取器内にとり、クロム硫酸を添加したシリカゲル層を通過させて含有する $(CH_3)_2CO$ を除去した C_2H_2 をもって希釈して最後の体積を $V=100$ cc とし、これを $T=100$ sec にて検知管に送入するときは送入時間の経過にしたがって 図 1 のごとく $(CH_3)_2CO$ による焦茶色の着色層を形成し、ガスの送入が終ると同時にその着色層は固定されるに至る。この場合、着色層の長さ l と $(CH_3)_2CO$ 蒸気濃度との関係は縦軸に検知管の着色層の長さ、横軸に $(CH_3)_2CO$ 蒸気濃度をとれば 図 3 に示すごとく結果となった。図中、鎖線は空気中の場合の検量線を示す。すなわち、試料ガスが C_2H_2 の場合および空気の場合の検量線を比較したとき $(CH_3)_2CO$ 濃度約 1.5% 以上では両者は完全に一致したが、以下においては C_2H_2 の影響があり、着色層の長さは C_2H_2 の共存によりのびる傾向にあった。そして検知限度は空気中で約 0.005%, C_2H_2 を試料としたときは 0.3% 付近であった。したがって試料ガスの希釈は必ず C_2H_2 を用いる必要があり、清浄な空気で希釈することは正しい結果を与えなかった。

図 3 検 量 線

なお、ポンベより出る C_2H_2 は清浄剤を用いて精製してあるのでクロム硫酸検知剤を着色し、 $(CH_3)_2CO$ の測定を妨害するような硫化水素、リン化水素等の妨害ガスは考慮に入れる必要はない。以上の検知管内径の補正

と検量線とより測定現場でただちに測定値を求めうる濃度表 (図 4) を作製した。これにより C_2H_2 中の $(CH_3)_2CO$ (0.3~6.0%) をきわめて簡易に定量することができた。この濃度表および使用方法の説明についてはここでは省略する²⁾。

図 4 濃 度 表

4. 測定値におよぼす各種の影響 i. 検知管の温度

ポンベ詰の溶解アセチレンを用い、種々の異なる温度の水槽を使用して測定時の検知管の温度と着色層の長さとの関係について実験した。その結果の一例は 図 5 のごとくであって温度が低くなるにつれ着色層の長さも小さくなる傾向にあった。そして両者の関係は共存する C_2H_2 濃度に無関係であった。この実験より 表 2 の温度補正表を作製した。したがってこの表は空気中の場合の温度補正にも応用できる。

ii. 送入時間 空気中の場合にはガスの送入時間がかなり小さくても C_2H_2 によって検知剤の全層が変色されることがないために $(CH_3)_2CO$ による着色層の先端がめいりょうであるが試料ガス中の C_2H_2 濃度が増すにつれて着色層の境界は不鮮明となつてくる。したがって C_2H_2 を試料とする場合は空気中のときより送入時間を大、すなわち、送入速度を小さくして境界のめいりょう化を計る必要がある。したがってここでは最適条件として $F=1$ cc/sec すなわち、 $V=100$ cc, $T=100$ sec を採用した。この場合、送入時間が短いときには過大な測定値を、長いときは過少な測定値を与えることになる。また、試料 C_2H_2 をガス採取器内に採取せずにガス採取器にて吸引するときは正しい測定値を与えなかった (表 3 参照)。すなわち、同一時間で吸引した場合は送入したときよりも過大な測定値を示した。これは減圧と加圧の検知剤の吸着量に対する相違に原因するためと考えられる。

図 5 検知管の着色層の長さにおよぼす温度の影響

表 2 温度補正表

濃度表の よみ (%)	(CH ₃) ₂ CO (%)				
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
6.0	7.4	6.0	5.7	5.5	5.2
5.5	6.7	5.5	5.2	5.0	4.8
5.0	6.0	5.0	4.7	4.5	4.4
4.5	5.3	4.5	4.3	4.1	4.0
4.0	4.6	4.0	3.8	3.6	3.5
3.5	4.0	3.5	3.3	3.2	3.1
3.0	3.3	3.0	2.8	2.7	2.6
2.5	2.7	2.5	2.4	2.3	2.2
2.0	2.1	2.0	1.9	1.8	1.8
1.5	1.6	1.5	1.4	1.3	1.3
1.0	1.1	1.0	0.9	0.9	0.9
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表 3 試料ガスの送入操作および吸引操作による測定値の比較 (V=100 cc, T=100 sec, t=15°C)

	測定値 [(CH ₃) ₂ CO (%)]					
検知管に送入した場合	0.5 ₉	1.5	2.1	2.8	3.7	4.6
検知管に吸引した場合	0.6	1.6	2.4	3.2	4.3	5.4

iii. 送入体積 100 cc のガス採取器内に V=100 cc の試料 C₂H₂ をとり、これを一定時間 T=100 sec にて送入したがこの場合のガスの送入体積は鋭敏に測定値に対し影響を与えるのでガス採取器の目盛は必ずこれを補正して試料 C₂H₂ 体積を正しく V=100 cc とし検知管に送入する必要がある。

5. 定量結果 同一 C₂H₂ 試料を用いて平行試験を行った場合、検知管の着色層の長さのばらつきは ± 1 mm 以内でその関係誤差の平均値は ± 5 % 以内であった。

表 4 に溶解アセチレンについて本法と塩酸ヒドロキシ

ルアミンを用いる滴定法との比較試験を行つた成績の一例を示す。これより両者はかなり一致した結果を示すことからみても本法は十分、工場法として採用できるものとする。

表 4 本法と滴定法との比較試験成績
(試料: 溶解アセチレン)

分析法	No.	1	2	3	4	5
滴 定 法 [(CH ₃) ₂ CO %]		0.7	0.9 ₉	0.9 ₉	1.4	2.3
検 知 管 法 [(CH ₃) ₂ CO %]		0.8	0.9	1.0 ₉	1.4	2.2

表 5 現場実験成績の一例

No.	ボンベ内圧 [ゲージ圧 kg/cm ²]	温度 (°C)	(CH ₃) ₂ CO 濃度 (%)	(CH ₃) ₂ CO 濃度 (%)
			(計 算 値)	(検知管による実測値)
1	0	20	24.3	14.7
2	1	20	12.2	5.6
3	7.2	20	2.9 ₉	1.8
4	9	20	2.4 ₉	1.7
5	18	20	1.2 ₉	0.3>

なお、ボンベより放出される C₂H₂ 中の (CH₃)₂CO 濃度はボンベの内圧の測定とそのさいの温度における (CH₃)₂CO の蒸気圧より計算により求めることが一応考えられる。

この点について著者は某溶解アセチレン製造工場において実験した結果は表 5 のごとくであり、その実測値は (CH₃)₂CO の蒸気圧から計算した値よりはるかに低い値を示した。これはボンベよりの C₂H₂ の流出速度、ボンベ内のアセトン量の多寡等の影響に左右されるためと考えられ、したがってこれより C₂H₂ 中 (CH₃)₂CO の濃度は実測によらなければならないことが明らかであったことを付記する。

終りに臨み終始ご懇切なご指導を賜わった北川教授に感謝する。
(昭和 32 年 11 月 20 日受理)

文 献

- 1) M. Morasco, *Ind. Eng. Chem.* **18** 701 (1926); J. Messinger, *J. Soc. Chem. Ind.* **18** 138 (1889); L. F. Goodwin, *J. Am. Chem. Soc.* **42** 39 (1920); 貴家, 工化 **59** 1117 (1956)
- 2) 小林, 工化 **56** 174 (1953)
- 3) M. B. Jacobs, *The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards, and Solvents*. 685; Feigl, *Spot Tests II Organic Applications* p. 141, 143, 152, 160, 161, 282
- 4) 日本色彩研究所監修, 色名帳による。