

報 文

発破後ガスの分析法に就て

(昭和26年4月20日受理)

仁多富男・岩崎信次・阿坂重文

(日本化薬株式会社厚狭作業所)

従来爆発の後ガスに関しては、爆発の研究上からも坑内保安上からも重要な問題として幾多の研究が為されている。そして夫々の目的に応じた種々のガス分析法が採用されている。然し分析法の精度と取扱操作の簡易さとは相反的性質を有し、後ガスの如き複雑な組成のガスを分析する事は大変困難である。今回は坑内作業上最も重大な意義を有する一酸化炭素の分析法に就いて最近実験した点を報告する。

I 予備試験

発破後に於ける坑内空気中に有毒ガスが存在したため事故は古くから度々報ぜられている点であり、最近光明型一酸化炭素検知器が発売され迅速に一酸化炭素の微量を検出するに有効である為各所で使用されている。著者等も坑内に於ける後ガスの試験に之を採用して種々重要な結果を得たのであるが、其の実験中時に現場に於ける測定値と現場からガス試料を持帰った場合の測定値が同じ検知管に於て相違することがある。其の事例を表1に示す。表中 A, B, C, D は夫々次の如き測定の結果である。

表 1

試料 方法	I	II	III	IV
A	0.06	0.02	0.12	0.00
B	0.175	0.174	0.194	0.013
C	0.16	0.14	0.18	0.02
D	0.27	0.12	0.18	0.06

A: 現場に於て発破直後注射器に試料を採つてB型検知管で直ちに測定した値

B: ガスビレットで持帰った試料ガスに対して I_2O_5 法で分析した結果

C: B と同一試料を同時に検知器で分析した結果

D: B と同一試料を米国鉱山局型ガス分析装置によつて分析した結果

上記の測定法中 I_2O_5 法による一酸化炭素の分析法

に関しては多数の研究があるが、必要なる精度及共存ガスの影響を考慮して次の如き方法を採用した。

ガス試料 500~600 c.c. を用い共存ガスを除去して予めよく調整して置いた $120^\circ C$ に加熱されている約 30 g の I_2O_5 の入った U 字管を 0.5~1.5 l/hr の流速で通過させ生成した沃素を 10% KI 溶液 5 c.c. に吸収させた。ガス試料を通じた後、略々同量の I_2O_5 管を経て KI 溶液で沃素を除いた空気を精製装置を通じて送入了。其後 KI 溶液に吸収された沃素を $N/100 Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定して一酸化炭素の量を算出した。ガス試料の精製装置にはクロム硫酸、50% KOH 溶液、濃硫酸を入れた小型の洗気瓶及び固体の KOH、焼成した $CaCl_2$ 乾石に混じた無水磷酸の入った U 字管を使用した。

検知管による測定は現場では主に送込秒時を加減したが、実験室では濃度の高い場合には試料ガスを 0.06% 以下位の濃度迄稀釈した場合について測定した値から算出した。検知管には B 型と称する変色層が二重になったものを使用した。

米国鉱山局型ガス分析装置による分析に於ては一酸化炭素は酸化銅法で分析するのが普通であるが此度は吸収法を用いた。その吸収液の組成は次に示す通りである。

- (i) KOH 溶液: 28 重量部の KOH を 72 重量部の蒸留水に溶解した。
- (ii) 発煙硫酸は 100~105% 発煙硫酸に 0.6% の硫酸銀を添加した。
- (iii) ビロガロール溶液はピロガロール 10g, KOH 80g, 蒸留水 100g の割合で溶液を調整し $70 \sim 90^\circ C$ で数時間熟成し空気の分析に 2~3 回使用した後でを使用した。
- (iv) 塩化第一銅溶液は塩化第一銅 125g と塩化アンモン 265g を 750 c.c. の蒸留水に溶解さす割合の中性溶液を使用した。溶液の色は無色透明である。保存上銅線を入れて置いた。

この方法による完全分析の結果を表2に示す。この方法による微量一酸化炭素の測定は精度の点では多少劣るけれども発破直後の坑内空気分析には有意義な方法の一つであることが確実である。

表 2

試料	I	II	III	IV
成分				
CO ₂	2.74	1.92	2.27	0.75
CnHm	0.00	0.00	0.00	-
O ₂	18.94	19.97	19.31	20.50
CO	0.27	0.12	0.18	0.06
CH ₄	-	-	0.04	0.20
H ₂	-	-	0.14	0.00
N ₂	残部を窒素とする			

II 窒素の酸化物の影響

表1に示した如く検知管による一酸化炭素の測定値が、発破直後とガス捕集瓶に採つて時間を経た後と分析した時と一致しないのは共存ガスの影響であろうと推定した。そこで硫酸ソーダと濃硫酸を使用して一酸化炭素を発生し、内容 20l の瓶に各種濃度の空気一酸化炭素混合気をつくつてその濃度を3種の方法で測定した。又各濃度の試料から 100 c.c. の注射器に移し、硝石をルンゲの窒素計で分解して酸化窒素をつくつたものを混合し、窒素の酸化物が検知管による一酸化炭素の測定に如何なる影響を及ぼすかを実験した。

表3は上記の如くして調製した種々の濃度の一酸化炭素空気のみを混合物を各種の方法で分析した結果である。3つの方法はよく一致した結果を与えた。勿論検知管で濃度を測る場合適当に稀釈してから測定し算出した。

表 3

試料	I	II	III	IV
方法				
検知管	0.45	0.20	0.07	0.02
I ₂ O ₅ 法	0.402	0.188	0.070	0.019
吸収法	0.44	0.20	0.12	0.02

表4は表3の実験を行つた後相当する濃度のガスを2本の 100 c.c. の注射器に移し種々の NO 割合のガスを混合したものをつなげて充分均一に混合した試料に対して一方で一酸化炭素他方でニトロージンを微量塩素検知器により 100 c.c. を 15" で送入して測定した結果である。この表より明かな如くニトロージンの濃度が増すにつれて一酸化炭素の測定値は低くなる様になり、比較値 20 ではもはや CO による青色が出ずにニトロージンによつて検知管は黄色に変わる。B型検知管を使用したが入口の側の検知管は比較値 5 位でも影響

が大きい。ニトロージンの測定は 100 c.c. の試料を 15" で送入した変色の長さを微量塩素検知用濃度表で読み比較値とした。

表 4

ニトロージン (比較値)	CO %	ニトロージン (比較値)	CO %	ニトロージン (比較値)	CO %
0	0.20	0	0.07	0	0.02
5	0.20	6	0.07	3	0.018
15	0.12	8	0.06	5	0.012
20	黄色	20以上	黄色	18	黄色

表5は表3と同じ様な実験の結果であるが一酸化炭素検知管の前に微量塩素検知管を連結してニトロージンを除去しようと試みた。この場合ニトロージンの影響を十分に除去することは出来ない。

表 6

ニトロージン (比較値)	CO %	ニトロージン (比較値)	CO %	ニトロージン (比較値)	CO %
0	0.20	0	0.07	0	0.020
4	0.20	4	0.07	5	0.018
6	0.16	8	0.06	8	0.013
8	0.12	10	0.01	10	0.008
20以上	褐色	20以上	黄色	20	黄色

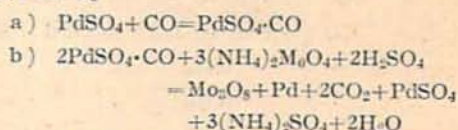
表6はニトロージンを除くために注射器の内部に脱脂綿、活性炭(約 30 c.c.) 脱脂綿よりなる精製装置を用いた場合である。この場合にも僅かに一酸化炭素の濃度が低くなる様であるが、比較値 20 を越えても余り顕著な害はされない。しかしニトロージンの量が多くなればやはり入口側の検知管にはニトロージンの影響が出る。

表 6

ニトロージン (比較値)	CO %
0	0.020
3	0.018
10	0.020
20以上	0.019

III 実験結果の考察

光明型一酸化炭素検知器の機能は次の如き仮定で説明されている。



a) は CO 中の一定以上の活性化エネルギーを有する僅少部分が固定される反応で変色には関係なく、b) は固定された CO がそれに比例して青色の酸化モリブデン $\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$ を生じて変色する反応である。

検知剤は珪モリブデン酸アンモニウム $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の黄色から緑を経て青色になる。それを標準色と比較して $\text{CO}\%$ を測るのである。

今固定されている CO はその僅少部で消費される PbSO_4 もその僅少部であるとするこの検知管がガスの送込時と検知管の温度のみに関係する事がよく説明されると言う。

従つて上記反応を妨害したり、検知剤や生成物と反応する様なガスが共存していると検知に不都合を生ずる。検知剤に着色しない気体は N_2 , O_2 , CO_2 , SO_2 , SO_3 , H_2 (但し少量で 40°C 以下の場合), CH_4 , エーテル, アルコール, 水蒸気等であり、青色にするものはプロパン以上の飽和炭化水素, エチレン等である。アセチレンは稍変色時がたつと暗青色になる。ベンゼン, CS_2 , Cl_2 , NO_2 は橙黄色乃至褐色を与える。 H_2S では黒くなり NH_3 と HCN では検知剤の黄色は無色となり他のガスに対する感度が下ると云う。

以上の点より考へて検知管による測定に対し低い $\text{CO}\%$ を与える作用のあるガスは後ガス中では主に窒素の酸化物だと推定して実験したところその濃度が相当微量でも影響が著しいことが判明した。この影響すると思われる共存ガスはアンモニア他種々考えられるので、後ガス用として使用する場合は共存ガスの精製装置をつけなくてはならない。精製装置としては活性炭を使用すれば比較的簡単に目的を達するが完全とは言えない。然し実用上差支は少いものと考えられる。

次に 0.1% 以上の濃度の場合原理的に比色の上から測定が不確実となつて来る。その様な場合は試料

を新鮮な空気で稀釈して測定する事が必要である。 0.06% を越える濃度の試料に対しても出来るだけ稀釈して測定したものの方が好結果を出す。

尙空气中の一酸化炭素の分析法としては CO と附加化合物をつくらせたり CO を酸化又は還元する方法や物理的方法等沢山あるけれども、今日のところ簡便迅速に且つ余り熟練を要せずに低濃度の一酸化炭素を測定する方法は他に余り見当たらない。

IV 結 論

1. 光型検知器による一酸化炭素の測定は共存ガスがないとよく他の方法と一致した値を与える。
2. 発破後ガスの如き共存ガスの多いものを試料とする時は精製装置を付す必要がある。
3. 活性炭を使用することによつて実用上の精製目的は概ね達せられる。
4. 0.1% 近く以上の濃度の場合は純粋な空気で稀釈する事がよい。

この研究を指導教授下さつた吉川技師長、日野課長に感謝すると共に坑内試験の実施指導を戴いた日本鉱業河山鉱業所の各位に厚く御禮申上ります。尙検知器の考案者北川博士からも種々御指導戴いたことを深く感謝します。

引用文献

- 1) A. Marshall: Explosives (1917) 576 頁
- 2) 松井 明夫: 瓦斯分析法 (昭和21年) 405—421 頁
- 3) F. Dayer: Gasanalyse (1941 年版)
- 4) 四方 敬一: 気体製法化学, 161 頁
- 5) 北川 徹三: 高圧瓦斯協会誌 13, 99 (1949)

Analysis of CO in Mine Air after Blastings with Dynamites.

by T. Jinta, N. Iwasaki and S. Asaka

The quantities of CO in mine air after blastings are analysed conveniently by CO-detector improved by Dr Kitagawa. But sometimes the data obtained by the detector are largely deviated from those of the I_2O_5 method.

Assuming the cause of it is due to the co-existence of the oxides of nitrogen, a series of experiments are carried out with the samples prepared by mixing CO, air, and the oxides of nitrogen. The effect of the oxides of nitrogen ($\text{NO}+\text{NO}_2$) is practically removed by the use of active carbon for the purifier of gas samples.

CO per cent by I_2O_5 method	CO per cent by detector	N-oxides (rel. value)
0.188	0.20	0
0.188	0.18	3
0.188	0.20	10
0.188	0.19	over 20

When the CO concentration is over 0.1 per cent, the dilution of the samples with pure air is necessary to be analysed by detector