

Analysis of Hydrogen Cyanide in the Air using a Gas Chromatograph with the Thermionic Nitrogen Detector

Yoshimichi HANAI*, Tatsuo KATOU* and Tetsuya IZUKA*

*環境基礎工學研究室
Department of Environmental Engineering Science
(1983年5月31日受領)

内部でのシアン化水素の安定性は保証されない。また分析のたびに上記過程を繰り返すのも不便である。そこで検定後 GC-FID で分析しシアン化水素の感度を求めた。カラムは Chromosorb 101, 3 mmφ×0.5 m を 70°C で使用した。5% のメタンとピーク面積を比較した結果、シアン化水素のメタンに対するモル相対感度（有効炭素数）は 0.45 であった。

次にクロム酸混液で洗浄した真空びんを水洗、乾燥後空気を満たし、シアン化水素が約 200 ppm となるよう上記ガラスびんより気相 1 ml とメタン 0.5 ml を導入した。この真空びん内のシアン化水素濃度はメタンとの比較より求めた。同様にこの標準ガスを真空びん希釈し、直接導入分析用 2 ppm の標準ガスを、また低濃度の濃縮用にはマイラーバッグ (14 l) に清浄空気で希釈し 5 ppb の標準ガスを作成した。

2.2. GC 分析条件

ガスクロマトグラフ：熱イオン化検出器 (NP-FID) を備えた Hewlett Packard 5840A を以下のような条件を基準として使用した。

カラム：Chromosorb 101, 80~100 mesh, ガラス製
2 mmφ×90 cm

温度：カラム 70°C, 検出器 250°C, 注入口 150°C

キャリアガス：N₂ 30 ml/min

プラズマガス：H₂ 3.0 ml/min, Air 60 ml/min

高周波電源電圧：DC 16.55 V

2.3. 検出器の選択性について

シアン化水素の炭化水素に対する検出器の選択性を調べるため、Chromosorb 101 でシアン化水素と保持時間の接近するプロピレン、ブタンについて感度の比較を行った。同時にアセトニトリル、アクリロニトリルについても保持時間と相対感度を調べた。その結果を表 1, 図 1, 2 に示す。シアン化水素はプロピレン、ブタンに対して 10⁵ の選択性を示した。なお水は感度を持たないが、多量の水はコレクターの温度を下げ、ベースラインがマイナスに変動する。水の保持時間は

表 1 保持時間と相対感度

	保持時間 (min)	モル相対 感度
Propylene	0.56	2×10 ⁻⁵
Propane	0.59	2×10 ⁻⁵
HCN	0.84	1
Butane	2.10	1×10 ⁻⁵
Acetonitrile	6.44	0.49
Acrylonitrile	10.8	0.49

カラム：Chromosorb 101, 2 mmφ×90 cm, 70°C
キャリアガス：N₂ 30 ml/min

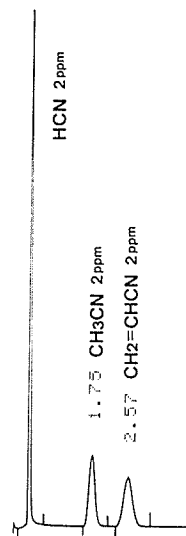


図 1 シアン化合物の分離
カラム：Chromosorb 101, 80/100 mesh,
2 mmφ×90 cm, 100°C
キャリアガス：N₂ 30 ml/min.

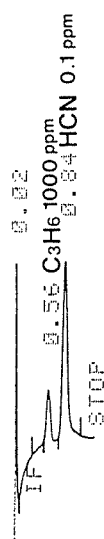


図 2 検出器の選択性
カラム温度 70°C

シアン化水素の直前であるため大気を濃縮した場合には測定上大きな妨害となる。しかし常温で直接導入する場合は全く問題にならない。また NO, NO₂ は高濃度試料を直接導入したがピークは現れなかった。選択性は 10⁶ 以上と推定される。

2.4. 検量線

ここで用いた non-flame の熱イオン化検出器 (NP-FID) は 10⁵ の直線性を示すことが報告されている⁴⁾。ここでは 2 ppm の標準ガスをシリンジで 0.2 ml~1 ml 導入して得られた 0.45 ng~2.25 ng の検量線を図 3 に示す。希釈して得られた 2 ppb の標準ガスで検

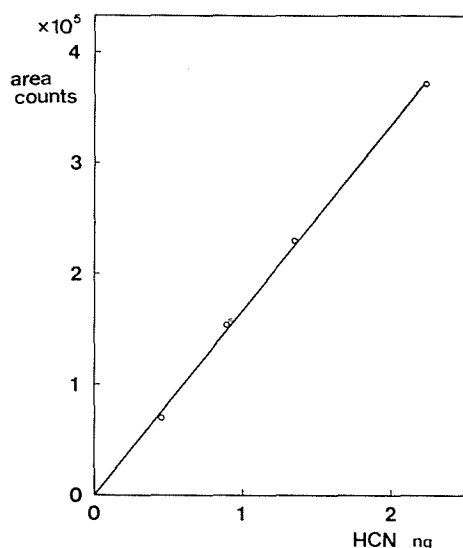


図3 シアン化水素の検量線

出限界を求めた結果大体 1 pg が SN 比 3 に相当した。しかし検出限界付近ではシリンジの汚染、吸着の影響を受けやすく正確な定量は困難である。

2.5. 濃縮

大気中の 1 ppb 前後のシアン化水素は C-22 を充てんした GC 試料管 (日本オゾン製)⁵⁾ に、液体酸素冷却で 1 l を濃縮した後、約 100°C に加熱してキャリアガスによってカラムへ導入した。ただしカラムは水の影響を小さくするため PEG 1540 を 20% コーティングして、シアン化水素のピークの後に水が出るようにした。

カラム: PEG 1540 20%, Chromosorb 101, 80~100 mesh, 2 mmφ×90 cm, 40°C (1 min)→15°C/min 昇温→80°C

キャリアガス: N₂ 20 ml/min

定量には 5 ppb のガスを同一操作で濃縮、分析して標準とした。定量限界は、1 l 濃縮の場合 0.1 ppb 程度である。

2.6. 採取容器内の保存性

シアン化水素の採取容器内での保存性を調べた。酸洗浄した真空びん (1 l)、テドラーバッグ (13 l)、マイラーバッグ (14 l)、臭袋 (2 l) に清浄空気を満たし、この中で 2 ppm になるようにシアン化水素を導入した。これらを分析した後、室内に放置し、以後 1 日 (24 時間) おきに分析した。その結果を図 4 に示す。真空びんが最も保存性が良く、3 日間では減少傾向は認められなかった。テドラーバッグ、マイラーバッグ、臭袋は 1 日 (24 時間) で約 40% 減少しており採取に適さない。

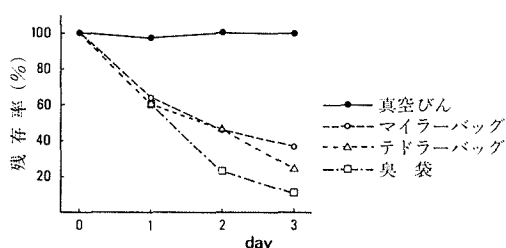


図4 採取容器内の保存性

3. 調査結果と考察

3.1. 発生源について

シアン化水素の発生源を調べる目的で、自動車排ガス、下水汚泥焼却炉、タバコの煙を分析した。自動車排ガスは交差点で停車中のガソリン車、ディーゼル車、LPG 車各 2 台ずつから、下水汚泥焼却炉は出口のガスを、タバコの煙は針をフィルターにさして 100 ml の注射器に吸引した後、いずれも真空びん (60 ml または 1 l) に採取し、その 1 ml を GC へ導入した。

対比のため一酸化炭素、低級炭化水素についても 1 ml を GC-FID で分析した。これらの結果を表 2 に示す。自動車排ガス中のシアン化水素はディーゼル車、ガソリン車が 1 ppm 前後、LPG 車は比較的低く 0.1 ppm 程度であった。一方一酸化炭素、低級炭化水素はガソリン車、LPG 車の濃度が高かったが、ディーゼル車は完全燃焼に近く、これらの濃度は低かった。下水処理場の汚泥焼却排ガス中にも完全、不完全燃焼にかかわらず比較的高濃度のシアン化水素が含まれていることが分った。タバコの煙の中のシアン化水素の濃度も高かったが、炭化水素に比べ、採取条件 (吸い方) によってその濃度が大きく変動する傾向が見られた。

以上、シアン化水素は完全、不完全にかかわらず燃焼過程で発生する傾向が認められた。

炭化水素-空気炎中のシアン化水素は次の反応



あるいは燃料に含まれる含窒素化合物の分解から生成されると推定されている⁶⁾。シアン化水素の濃度が下水汚泥、タバコの燃焼で特に高く、またディーゼル車、ガソリン車は LPG 車より高かったことはシアン化水素が主として燃料中の含窒素化合物から生成するためと考えられる。

3.2. 大気について

大気中のシアン化水素を調べる目的で交通量の多い国道脇、トンネル出口、有機合成工場付近、石油精製工場付近、鋳物工場付近および横浜国立大学構内、同運動場で大気を採取、分析した。真空びんとテドラー

表 2 発生源調査結果 単位 ppm

	HCN	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂
ガソリン車 排ガス	(A) 0.36	4800	37	4.3	33	24	0.22	10	2.1	2.3
"	(B) 0.80	19000	130	5.5	69	78	0.36	15	3.3	4.3
ディーゼル 車排ガス	(A) 1.1	87	2.9	0.097	0.91	0.26	0.021	0.16	0.046	0.087
"	(B) 0.56	29	3.7	0.14	0.88	0.28	0.037	0.10	0.065	0.12
LPG 車 排ガス	(A) 0.084	4100	100	7.0	13	nd	11	6.9	11	—
"	(B) 0.11	230	33	0.68	0.058	nd	0.24	0.015	0.14	0.14
下水汚泥焼 却炉排ガス	(A) 5.8	1100	280	2.4	68	72	1.1	9.3	—	—
"	(B) 5.0	93	18	—	0.2	3.3	—	—	—	—
タバコ	(A) 36	6400	1200	360	150	11	120	110	33	5.4
"	(B) 1.4	6700	1200	300	120	6.6	92	81	31	1.4

表 3 大気調査結果 単位 ppb

	HCN	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iso-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	iso-C ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄
トンネル出口	5.7	9.8	74	38	2.1	20	7.3	14	25	14
国道脇	3.5	6.4	39	22	2.7	10	2.1	3.9	15	8.0
有機合成工場付近	0.58	11	55	2.8	13	57	4.7	5.5	17	8.1
石油精製工場付近	0.59	14	46	1.0	21	18	19	25	22	17
鋳物工場付近	2.3	17	43	3.5	9.2	11	5.3	8.2	4.2	2.0
清掃工場付近	1.2	3.7	4.0	3.1	2.0	7.2	0.9	1.3	1.0	0.7
大学構内	0.54	4.1	3.6	3.5	1.3	1.1	0.6	1.1	1.4	1.2
運動場	0.13	4.3	3.5	3.8	1.3	0.8	0.8	1.6	1.3	1.3

バッグに試料を採取し、これより 1 l を濃縮して分析した。比較のため低級炭化水素も試料 1 l を濃縮して GC-FID で定量した。これらの結果を表 3 に示す。またクロマトグラムの例を図 5 に示す。なおシアン化水素のピークの後のベースラインの下降は水の影響である。

シアン化水素の濃度は自動車排ガスの影響を強く受けるトンネル出口、国道脇で 5.7 ppb、3.5 ppb と最も高い値だった。鋳物工場付近では特異な臭気を感じられた。シアン化水素は 2.3 ppb と比較的高く、また図 5 に示すとおりシアン化水素の後に大きな不明成分のピークも現れた。清掃工場では都市ゴミを焼却する炉から黒煙がたち、付近一帯で不快な臭気がちこめていた。低級炭化水素は低かったがシアン化水素の濃度は比較的高かった。有機合成、石油精製工場付近では、アセチレンに対するエチレン、プロパン、プロピレンの比が高く、これはプラントから漏洩しているためと判断される。しかし、シアン化水素の濃度は大学構内と変わらず、工場の影響は認められない。シアン化水素の濃度が最も低かったのは運動場内、0.13 ppb であった。以上から都市大気中のシアン化水素の発生源は主として交通量の多い道路と考えられる。

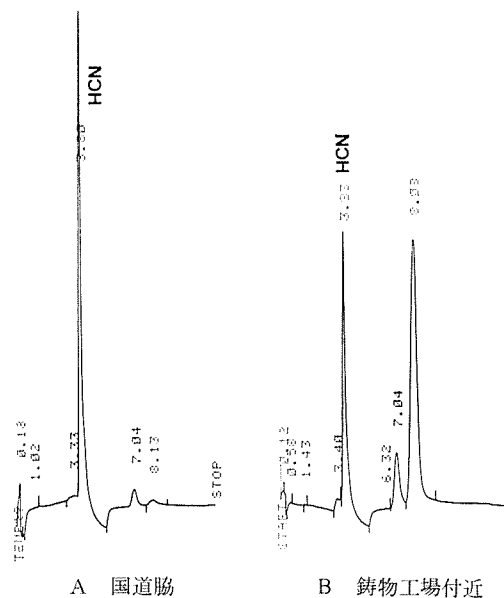


図 5 大気分析例 1 l 濃縮

カラム: PEG 1540 20%, Chromosorb 101
80/100 mesh 2 mmφ×90 cm,
40°C (1 min)→15°C/min→80°C
キャリアーガス: N₂ 20 ml/min

4. ま と め

空気中のシアン化水素を、選択性と感度の高い熱イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフによって、発生源排ガスは直接、大気は濃縮した後、分析した。その結果シアン化水素は、燃焼排ガス一般に 1 ppm 前後、都市大気中には 1 ppb 前後の濃度で含まれていることがわかった。シアン化水素は、下水汚泥焼却炉、ディーゼル車等の排ガス中の濃度が高く、これは燃料中の含窒素化合物が発生の主な原因であるためと考えた。また大気中では、交通量が多い国道付近で値が高かったことより、自動車排ガスが主要汚染源であると考えた。

文 献

- 1) 堀口 博：公害と毒・危険物，三共出版（1971）.
- 2) 排ガス中のシアン化水素分析方法，JIS K0109.
- 3) 天谷和夫：いわゆる“光化学スモッグ”の重症被害の原因について，第20回 大気汚染学会講演要旨集（1979）.
- 4) アプリケーションノート，ANGE 2J-76 横河・ヒューレット・パッカード株式会社.
- 5) 加藤龍夫：大気汚染のガスクロマトグラフ技術，三共出版（1975）.
- 6) 日本化学会，窒素酸化物，丸善（1977）.