

# 空気中の微量一酸化炭素検出装置の考案に関する研究

平 木 洋 三 郎\*

Studies on the Apparatus Detecting Small Quantity of Carbon Monoxide in Air

YOZABURO HIRAKI

(1970年6月12日受理)

空気中に混在する微量一酸化炭素 CO を (0.0043—0.050 Vol%) 検出し、一酸化炭素による中毒を未然に防ぐ方法を考案する目的で本研究を行い、微量一酸化炭素を含む空気を、1%—2%の塩化パラジウム—ナトリウム  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  水溶液に通気し、コロイド状の、還元パラジウムのため検液のにごりを、これに光を通して光電管で受け、光電電流がある予め決めた値に低下すると同時に、リレーが作動して警報ランプ(又は警報ベル)が点燈する事によって、空気中の一酸化炭素の量が人体にとって危険領域に入った事を知る装置の研究考案で、本研究によって0.0043~0.050 Vol.%の一酸化炭素の混在を確実に探知出来る結果を得た。

## 一酸化炭素中毒概観

一酸化炭素が、人間を含む高等脊椎動物の血液に吸収されると、ヘモグロビンのポリフィリン環中心の  $\text{Fe}^{3+}$  イオン及び  $\text{Fe}^{2+}$  イオン (還元型ヘモグロビン) と結合し、ヘモグロビンによる細胞組織への酸素伝達の機能を停止させ死に到らしめる事は一般によく知られていることである。ある量以上の一酸化炭素を吸入したときは、酸素吸入法では回復しない事も医学上よく知られている事である。これは、一酸化炭素とヘモグロビンとの結合反応が事実上不可逆反応であるためである。すなわち全ヘモグロビンの量の60%の一酸化炭素を人が吸収すれば、死に到るのである。

人間の生理的血液量は第1表の通りで、著者の計算によると、体重55kgの人が、例えば容積30m<sup>3</sup>の室の中でCOのVol.%0.034%の空気を換気せずに約18時間吸入すれば、死亡するのである。但し呼吸したCOのVol.%の30%が赤血球と反応すると仮定した。

第1表 生理的血液量 (体重1kgあたりのml数)

	循環血量	血漿量	赤血球量
男子 (成人)	83	52	31
女子 (成人)	74	45	29

この表は生化学講座7巻、医学の生化学87頁より転載

而して一酸化炭素の恐ろしさは、上述の致死量の一酸化炭素がヘモグロビンと結合すれば、医師の酸素吸入手当をいか程行っても、生をとりもどす事が出来ない点にある。それは、ヘモグロビンは酸素との結合よりも、一酸化炭素との結合の方が強固であり、オキシヘモグロビンの酸素原子を追い出して結合するからである。微量の一酸化炭素を誤って吸入した場合のみ、酸素吸入によって助かる可能性があるのみである。Keilinの研究によれば、一酸化炭素の中毒は、直接ヘモグロビンと一酸化炭素との結合ではなく、組織細胞中にある酸化還元酵素チトクロームオキシダーゼと一酸化炭素との結合が起り、酸化反応触媒であるチトクロームオキシダーゼの触媒機能を失わしめる事によるものと考えている。

空気中に0.01% (Vol. %) の程度の一酸化炭素が存在するとき、これを吸入すれば1時間以内に人間は頭痛を覚え、不快感は増大し、数時間もこんな空気を吸入すれば意識不明の状態になる。微量の一酸化炭素の混在を定量的に探知する事は、公害問題とも関連しているので、著者はこの研究を1963年(昭和38年)頃より着手し、一応の成果が得られたので、発表は研究終了からかなりおくれたが、ここにその成果を発表する事にした。

## 実験法及び実験装置

塩化パラジウム—ナトリウム錯塩の1%—2%水溶液

\* 家政学部応用化学講座兼文家政学部生活科学科第四講座

に一酸化炭素を通気すると、パラジウムは  $\text{Pd}^{2+}$  の状態から金属コロイド状に還元され遊離してくる。そのため透明な塩化パラジウム-ナトリウム錯塩水溶液は、時間と共に不透明になる。一定光度の光源よりこの水溶液に光を照射しておき、その透過光を光電管で受けその光電管電流を増幅して警報装置系に接続して、微量な光電管電流の変化によりリレー放電管が作動して、ランプ（又はベル）の点燈によって認知する方法を考案した。（図 1, 2, 参照）そして警報ランプの点燈と同時に通気を止め光電比色計によって光電電流の変化を見る方法をとった。

塩化パラジウム-ナトリウム錯塩は市販の特級品を用い、1%水溶液又は2%水溶液として之をCOを含む空気吸収検液として用いた。この水溶液は、赤褐色の透明液で、あらかじめ、別の光電比色計により光源の光の強さを一定にして、純粋な水溶液の透過光による（一部可視部の光は溶液に吸収される）光電電流を測定して決めておく。実験の一例は、一酸化炭素によって還元されない水溶液の透過光による光電電流  $122\mu\text{A}$  で、一定時間一酸化炭素を含む空気を溶液中に通気し、光電電流の変化と同時に、光電管電圧の変化によってリレー放電管が作動し警報赤ランプが点燈するというように、可能な限り光電管電圧の僅かの変化（光電比色計による光電流の低下と平行している）によって、リレー放電管が作動して警報を発する様種々試験を重ね実用向きに使用出来る様工夫を重ねた。光源-検液-光電管の部分は他の光が入らぬ様黒色に塗装したカバーで覆った、又塩化パラジウム-ナトリウム水溶液に、通気する方法として、熱帯魚水槽等に使われている小型空気ポンプを装置に取りつけた。（之は後に図1に示したポンプと取り換えた）一酸化炭素を送りこむ Chamber は、密封可能（但し小孔から硝子管を通り研究室外に通ず）な様につくり、高さ40cm、横巾35cm、縦60cmの木製の小さい Chamber を使った、この中に、検出水溶液を含む電気回路一切を入れ、そこから警報ランプ、光電管電圧の変化を示す（リレー放電管の作動したときのボルトを知る）ボルトメーターを、Chamber の外側にとりつけ、一切の隙間の生じ得る部分は、著者が高真空下の化学反応の研究のとき使ったコンパウンドで固めて、Chamber の空気が研究室室内に洩れない様にした。

又1回の測定に使った塩化パラジウム-ナトリウム水溶液の量は、15mlである、空気に混入する一酸化炭素源としては都市ガスを用いた。この中のCOの定量は定法による塩基性塩化第一銅による方法で定量したが、ある日数によってはこれは一定していない（6.5~9%）、

これは都市瓦斯中に含れる一酸化炭素以外の炭化水素類は、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液とは反応しない。唯水素のみ極めて僅か、反応するが、測定には殆んど現れて来ない。

又光源と、検液ガラス容器との距離は、余り接近させると、溶液の温度が  $35^\circ\text{C}$  以上に上昇し、反応速度の点からは有利であるが、水がかなり蒸発して、塩化パラジウム-ナトリウムの濃度が増し、危険領域を示すコロイダル-パラジウムの生成の認知をあやまる事を経験したので、光源と溶液ガラス容器との距離を 1cm 以上離す事によって光源の熱による溶液の温度上昇を防ぎ、好結果が得られる事を知った、

### 実験結果及び考察

先づ塩化パラジウム-ナトリウム水溶液に対する空気のみ影響、特に空気中の酸素による酸化反応が起るかどうかを一応検べる為、検液に空気を通じ、光電電流の変化を検べたが、殆んど影響のない事を知った。

純粋な  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液……………光電電流  $118\mu\text{A}$   
10時間20分空気を通じた場合……光電電流  $117\mu\text{A}$

即ち10時分余りの空気の通気により僅か  $1\mu\text{A}$  の光電電流の低下が認められるが、之は後記の実験結果から見て問題にならない値である。本実験を行った府立大学は洛北下鴨の空気が汚濁されていない環境（近年は自動車の通行量が増し必ずしもCOの汚染なしとはいえないが、1963~1964年頃は空気は全く清澄であった）にあり、通気した空気自身にはCOは混入していないと考えられる。次に水素ガスの通気による影響で之は、僅か還元作用（ $118\mu\text{A}$  から  $110\mu\text{A}$  へ10時間後に低下）を呈するがCO（一酸化炭素）による還元とは比較にならない位のものである。第2表、及び第3表は実験結果であるが、0.023~0.05Vol.%のCO濃度に於て、警報ランプは点燈し、空気中に一酸化炭素が混入したとき、本実験で行った如き光源出力、光電電流、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  濃度溶液の範囲で充分危険領域の一酸化炭素を検知出来る結果を得た。

第2表 温度（溶液） $27^\circ\text{C}$

光源出力	COを通気しないときの光電比色計光電流	接続リレーの作動したときの光電比色計光電流	CO Vol. %
ワット	$\mu\text{A}$	$\mu\text{A}$	
0.9	120	75	0.028
0.9	118	74	0.031
0.9	120	76	0.033
0.9	120	66	0.061
0.9	117	74	0.026
0.9	120	75	0.024
0.9	120	76	0.023

Fig 1 CO 探知装置

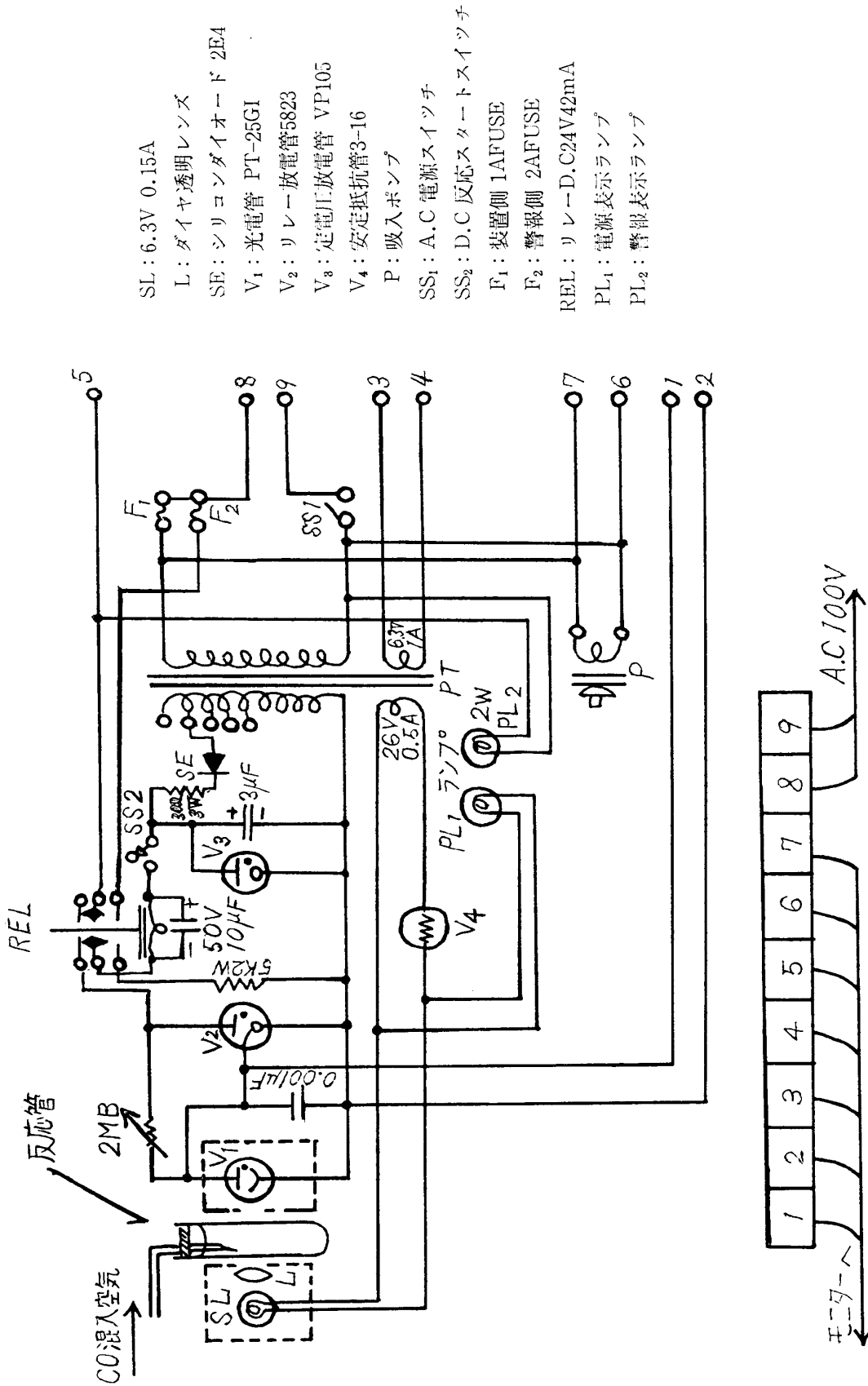
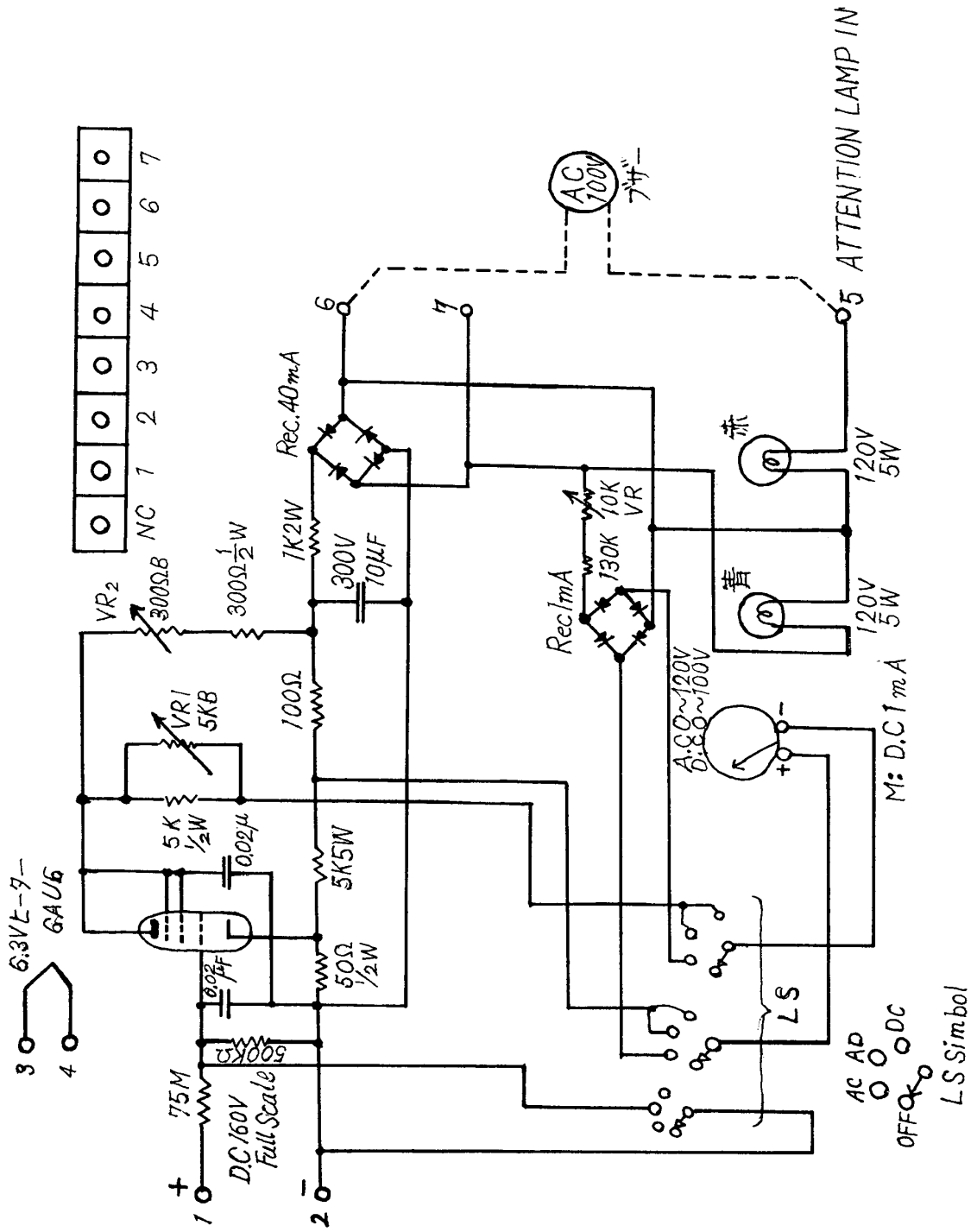


Fig 2 探知装置モニター



第3表 温度(溶液) 18°C

光源	COを通しないときの光電管比色計の光電流 $\mu A$	接続リレーの働いたときの光電管比色計の光電流 $\mu A$	COのVol%
ワット			
0.9	120	55	0.024
0.9	120	53	0.050
0.9	120	60	0.023
0.9	120	57	0.018

更に感度を高めて行った実験結果は第4表の通りである。

第4表

光源	COを通気しないときの光電管比色計の光電流 $\mu A$	接続リレーの働いたときの光電管比色計の光電流 $\mu A$	COのVol%
ワット			
0.9	120	86	0.0068
0.9	120	85	0.0069
0.9	120	86	0.0043
0.9	120	84	0.0079

本実験の装置は出来る限りコンパクトに小型に設計した。以上の結果から見て、この様な装置により、一酸化炭素の検液として、塩化パラジウム-ナトリウム錯塩は極めて鋭敏であり、一酸化炭素含有空気の危険領域以下の微量含量を探知する事が可能である。本法の二三の欠点は、 $Na_2PdCl_4$ が高価である点、水溶液として用いねばならない点、溶液中に空気中の塵埃等の混入するおそれがある等の諸点である、工場、学校、研究室(一酸化

炭素発生のおそれある研究を行っている)等に設置するならば、充分一酸化炭素による災害を防げるものと確信する、 $Na_2PdCl_4$ (1g約1,500円)に代る鋭敏な試薬について著者は、文献を調査しているが、残念ながら未だ発見出来ない。

本研究の電気回路については、大阪の星光電機株式会社の岸部留治技師に種々御苦勞をかけた。研究に協力していただいた事を感謝する、又医学関係の問題について有益な討議等をして下さった本学公衆衛生学教授尾崎良嗣博士、又実験のため、研究室の一部のスペースを提供して下さいました本学化学第二講座の小柳稔助教授、織田静江助手の御好意に夫々感謝する。

文 献

- E. H. Riesenfeld : Lehrbuch der anorganischen Chemie (1939)
- ポールドウイン著 : 動的生化学 (岩波書店 P. 142~143)
- 赤堀四郎編 : 生化学講座, 7巻医学の生化学 (共立出版)
- E. E. Conn, P. K. Stump : 生化学 P. 79, 289, 48
- 西川義方著 : 内科診療の実際(昭17)785~801
- 平凡社編 : 世界大百科事典 2, 248~249 (1960)
- 藤原九十郎著 : 衣食住の衛生 290 (昭4)
- 高瀬豊吉著 : 化学実験室に於ける毒と爆発20 (1925)