原 著

混合有機溶剤蒸気吸入暴露実験のための
蒸気発生装置の試作

保 利 一*, 田 中 勇 武*, 秋 山 高*

A GENERATOR FOR PRODUCING MULTICOMPONENT ORGANIC
SOLVENT VAPOR IN INHALATION CHAMBERS

Hajime HORI,* Isamu TANAKA* and Takashi AKIYAMA*

A vapor generator for multicomponent organic solvents was developed and its performance was investigated experimentally. The vapors were generated from the surface of a sintered sphere of glass beads containing the organic solvents. The solvents were automatically supplied from the solvent reservoir to the sphere by suction pressure caused by the evaporation of the solvents and the generated vapors kept at constant high concentration over a long period. The vapor concentration increased with the decreasing flow rate and the increasing gas temperature. The concentration ratio of the generated vapor was found to be equivalent to the mixing ratio of solvents in the reservoir, so this device can generate multicomponent organic solvent vapors at any concentration ratio. The vapor generator is simple to construct and is recognized to be useful for investigation of inhalation toxicities of multicomponent organic solvent vapors.

I. 結 言

作業環境中で発生する有機溶剤蒸気は、純成分であることは少なく、通常、数種の溶剤の混合蒸気である場合が多い。このような混合有機溶剤蒸気の生体影響を調べるための吸入暴露実験や、局所排気装置に付属する空気清浄装置の性能試験においては、比較的大容量で任意の混合比の溶剤蒸気を一定濃度でしかも長期間安定して得られる装置が必要となる。とくに作業環境の改善が進んだ現在、急性による生体影響よりも長期間低濃度の暴露による慢性の生体影響を調べることが急務になっており、このためにも長期間低濃度で安定した蒸気発生装置の開発がまたれている。

しかしながら、これらを満足させる混合有機溶剤蒸気の発生装置は、現在のところ見当たらない。純成分の発生装置としては、拡散セル法^{1,2)}や、バブリングによる飽和蒸気圧法^{3,4)}あるいはスプレーガンによる方法⁵⁾などがある。しかし、拡散セルを用いて混合蒸気を任意の濃度

比で発生させるには、数多くの種類の拡散セルが必要となる。また、この方法で得られる蒸気は発生量が小さく、大容量を必要とする場合には所定の濃度が得られず不適である。バブリング法や、スプレーガンを用いる方法では大量の蒸気は得られるが、ミストの同伴や、濃度の調整および長期間の安定性に問題が残されている。

本論文では、前記の諸条件を満足させ、しかも構造が簡単で取扱いが容易な装置を試作し、混合溶剤を用いて発生特性を調べた結果について述べる。

II. 試作された蒸気発生装置

試作された装置の詳細を Fig.1 に示す。装置は内径 60 mm、高さ 250 mm のガラス製の容器②、粒径 200 ~ 400 μm のガラス粒子を焼結した直径 3cm の多孔質球③、恒温槽①および溶剤槽④とから構成されている。多孔質球に含まれる溶剤を球表面から蒸発させることによって溶剤を発生させる⁶⁾。多孔質球と溶剤槽とはテフロン⑤管で接続されており、溶剤槽の液面の高さ H_1 は球の高さ H_2 よりもやや低い位置に保たれている。テフロン管中を溶剤で満たしておくことにより、球表面から溶剤が蒸発する際に生じる圧力差を利用して、溶剤が蒸発した量だけ溶剤槽から連続的に球に移動し、一定濃度で長時間安定して溶剤蒸気が発生するように工夫されて

* 産業医科大学労働衛生工学教室
昭和59年4月14日受付

* Department of Environmental Health Engineering,
University of Occupational and Environmental
Health, Japan

Received for publication, April 14, 1984

Fig.1. Detail of evaporating device. 1. thermostatic bath, 2. glass column, 3. sphere of sintered glass beads, 4. thermocouple, 5. Teflon connecting pipe, 6. Teflon pipe for pressure regulation, 7. separating funnel, 8. solvent reservoir, 9. Jack.

Fig.2. Schematic diagram of experimental apparatus. 1. flow meter, 2. pressure gauge, 3. solvent reservoir, 4. thermostatic bath, 5. glass column, 6. sphere of sintered glass, beads, 7. auto gas sampler, 8. FID-gas chromatograph, 9. Teflon tube.

いる。キャリアガスとして用いた窒素は、恒温槽内を通過して、右側下方から導入され、球表面から蒸発した蒸気を含み、ガラス容器から排出される。溶剤槽は、溶剤が減少しても液面の高さが大きく変化しないような、比較的底面積の広いガラス瓶を用い、液面の高さが調節できるように、ラボジャッキ⑨の上に静置された。また、溶剤槽とガラス容器⑦との間には圧力差が生じないようにテフロン管⑥で接続されている。溶剤槽上部には、分液ロート⑦が取り付けられており、ここから実験中も溶剤を追加供給することができる。さらに、恒温槽、多孔質球

表面およびガラス容器内には、温度測定用熱電対④が取り付けられている。幅広い蒸気圧の範囲をもつ有機溶剤の蒸気発生量を制御するため、恒温槽には低温恒温水槽（トーマス科学製、TRL-101 F）を用いた。

III. 混合溶剤蒸気の発生方法

混合溶剤蒸気の発生量および濃度を調べるための実験系の概略を Fig.2 に示す。溶剤槽③内に、あらかじめ所定の割合で溶剤を混合調製しておき、この混合溶剤をテフロン管⑥内を通して多孔質球に含浸させる。溶剤を

含浸した球をガラスカラム⑥内に懸吊した後、窒素ガスを流量 Q_1 (l/min) でカラム内に導入する。発生した混合溶剤蒸気を含むガスは、流量 Q_2 (l/min) の空気中で希釈された後、一部は濃度分析のためサンプリングされ、残りは排出される。サンプリングは自動ガスサンプラー（ガスクロ工業製 GS 5000 A）⑦で一定時間間隔（3～12分）で行ない、ガスクロマトグラフ（島津製 GC-6 A, 検出器 FID）⑧で濃度を定量した。

実験中、溶剤槽内の溶剤が少なくなった場合には、次の手順で溶剤を追加供給した。

- 1) 分液ロート (Fig.1 の⑦) の下部の栓を閉じ、ロート内に溶剤槽と同じ混合比の溶剤を調製して加える。
- 2) ロート上部の栓を閉じてから、下部の栓をゆっくり開き、ロート内の溶剤を溶剤槽内に移す。
- 3) 分液ロート内の溶剤がなくなったら、下の栓を閉じる。

上記の手順を行なうことにより、長期間の連続運転が可能になる。

球表面の溶剤が蒸発する際、溶剤は蒸発潜熱を奪うため、球の温度は低下する。蒸発量が一定であれば、球が溶剤蒸発によって奪われる熱量も一定となるため、球表面の温度 T_w は一定に保たれると考えられる。そこで、球表面および容器内のガス温度 T_g を、クロメル-コンスタンタン熱電対および銅-コンスタンタン熱電対で測定し、記録した。

IV. 実験結果および考察

1. 2成分系

1) 発生濃度の経時変化

Fig.3 および Fig.4 に2成分系の場合の蒸気発生濃度の経時変化の例を示す。いずれも24時間以上連続して発生させた結果の一部である。

Fig.3 は、ベンゼン-トルエン系の場合である。実験開始時にはベンゼンの濃度が高いが、次第に減少し、ほぼ3時間以内に一定の濃度に落ちついていることがわかる。最初ベンゼンの濃度が高いのは、ベンゼンのほうがトルエンよりも飽和蒸気圧が高く、蒸発速度が大きいため、その後は溶剤槽から供給される溶剤の混合比が定まっているため、次第に一定値に近づくと考えられる。定常状態に達した後は両成分とも一定濃度を示し、濃度変化は見られない。

Fig.4 は、*i*-プロパノール-ブタノール系の場合である。定常に達するまでの時間は、ベンゼン-トルエン系に較べると長いが、ほぼ同様の傾向が見られる。この傾向は本実験で組合わせた溶剤すべての系について見ら

Fig.3. Temporal change of generated vapor concentration for benzene-toluene system.

Fig.4. Temporal change of generated vapor concentration for *i*-propanol-butanol system.

Fig.5. Effect of gas flow rate on vapor concentration and vapor generation rate for benzene-toluene system.

れ、長時間にわたって良好な発生特性を示していることが認められた。

2) 発生濃度に及ぼす諸因子の影響

a) キャリアガス流量 Q_1 の影響

Fig.5 に、ベンゼン-トルエン系で、両成分の溶剤の混

合比* が 1 : 1 の場合の定常状態における流量と濃度および発生量との関係を示す。両成分とも、流量 Q_i が増加すると濃度 C_0 は減少するが、発生量 N は増加している。また、低流量になるほど流量による影響が大きくなり、流量が大きくなると発生量の増加は小さくなる。これは純成分の蒸気発生特性⁶⁾と同様の傾向である。また、両成分の濃度比は、流量によらずほぼ等しい値を示している。

b) ガス温度 T_g の影響

Fig. 6 に、ベンゼン-トルエン系でのキャリアガス温度 T_g と発生濃度 C_0 との関係を示す。混合比は 1 : 1 とした。ガス温度 T_g が高くなると発生蒸気濃度は上昇する傾向が見られる。これは温度の上昇に伴って球表面での飽和蒸気圧が上昇し、蒸発速度が大きくなるためと考えられる。また、発生した両成分の蒸気濃度 (mg/l) の比は、いずれの温度においてもほぼ等しい値を示した。

c) 溶剤混合比の影響

Table 1~3 に同類の溶剤の組合せであるベンゼン-トルエン系、同類ではあるが蒸気圧の差が大きいアセトン-MIBK 系および塗料の主成分である酢酸エチル-トルエン系について、溶剤の混合比を変えて発生濃度を調べた結果を示す。いずれの系においてもおのおのの成分の発生濃度の比は、溶剤槽内の溶剤混合比にほぼ等しいことがわかる。このことは、溶剤槽中の混合溶液が、その組成を変えずにテフロン管を通して球に移動し、この溶液が球表面から蒸発することを示唆している。したがって溶剤槽内の混合比を変えることにより、本装置は容易に任意の混合比の有機溶剤蒸気を発生させることが可能である。ただし、蒸気圧の低い成分の組成が多くなるほど全発生量は低くなっている。これは、蒸気圧の低い成分すなわち蒸発量の小さい成分の球表面に占める割合が増加するためと考えられる。このような場合に発生量を大きくするには、キャリアガスの温度および流量を上げること、あるいは、蒸発面積を大きくすること、すなわち、球径を大きくすることなどが考えられる。

2. 3 成分系

Fig. 7 に、ベンゼン-トルエン-*o*-キシレン系、Fig. 8 に酢酸エチル-酢酸プロピル酢酸ブチル系の場合の発生濃度の経時変化を示す。いずれも 24 時間以上にわたって

Fig. 6. Effect of gas temperature on vapor concentration for benzene-toluene system.

Fig. 7. Temporal change of generated vapor concentration for benzene-toluene-*o*-xylene system.

Fig. 8. Temporal change of generated vapor concentration for ethyl acetate-propyl acetate-butyl acetate system.

て連続的に発生させた結果の一部である。図から、2成分系の場合と同様、実験開始時には低沸点成分の発生量が大きい、時間とともに減少し、ある一定の値に落ちつくことがわかる。一方、高沸点成分は最初少なく、次第に増加し、一定値に漸近している。定常状態が得られた後は、3成分とも濃度の変化は見られない。ただ

* 発生濃度を (mg/l) で表すならば、溶剤の混合比は当然重量混合比で示す必要がある。ただし、ベンゼン-トルエン系などのように両成分の溶液の密度がほぼ等しい場合には、重量混合比と容積混合比はほぼ等しくなる。また、容積混合比を重量混合比に変換するには、おのおのの溶液密度を乗ればよい。したがって、以下では混合調製の容易な容積混合比を便宜的に用いた。

Table 1. Experimental conditions and generated vapor concentration for benzene-toluene system.

T_g (°C)	T_w (°C)	Q_1 (l/min)	Q_2 (l/min)	Volumetric mixing ratio		Concentration			
						(mg/l)		(ppm)	
				B	T	B	T	B	T
22.2	12.5	0.3	5.0	5	1	5.17	1.09	1595	283
22.2	13.5	0.3	5.0	2	1	2.91	1.55	898	406
22.2	14.7	0.3	5.0	1	1	1.84	1.87	568	489
22.2	16.2	0.3	5.0	1	2	0.91	1.98	281	518
22.2	16.8	0.3	5.0	1	5	0.61	2.91	188	761

B : benzene, T : toluene.

Table 2. Experimental conditions and generated vapor concentration for acetone-MIBK system.

T_g (°C)	T_w (°C)	Q_1 (l/min)	Q_2 (l/min)	Volumetric mixing ratio		Concentration			
						(mg/l)		(ppm)	
				A	M	A	M	A	M
20.0	11.8	0.4	3.6	5	1	8.52	2.13	3550	510
20.0	13.3	0.4	3.6	2	1	5.66	2.72	2350	650
20.0	14.4	0.4	3.6	1	1	3.06	3.15	1270	760
20.0	15.8	0.4	3.6	1	2	1.51	3.49	630	840
20.0	16.4	0.4	3.6	1	5	0.75	3.97	310	950

A : acetone, M : MIBK.

Table 3. Experimental conditions and generated vapor concentration for ethyl acetate-toluene system.

T_g (°C)	T_w (°C)	Q_1 (l/min)	Q_2 (l/min)	Volumetric mixing ratio		Concentration			
						(mg/l)		(ppm)	
				E	T	E	T	E	T
20.0	9.8	0.6	5.4	5	1	7.27	1.63	1990	430
20.0	10.9	0.6	5.4	2	1	4.53	2.44	1240	640
20.0	13.0	0.6	5.4	1	1	2.90	3.25	790	850
20.0	13.8	0.6	5.4	1	2	1.86	3.64	510	950
20.0	14.1	0.6	5.4	1	5	0.81	4.38	220	1150

E : ethyl acetate, T : toluene

し、定常になるまでの時間は2成分系の場合に比較すると長くなっている。この傾向は高沸点成分を多く含む場合ほど顕著になる。定常状態になるまでの時間を短くするためには、最初に球に含まれる溶剤の比率を、溶剤槽のそれと同じではなく、定常状態の球に含まれる溶剤の比率、すなわち高沸点成分の割合が高い状態に近づける

などの工夫が必要と考えられる。

ベンゼン-トルエン-*o*-キシレン系について、2成分系の場合と同様諸因子の影響を調べた結果を Fig. 9, 10 および Table 4 に示す。

Fig. 9 は、キャリアガス流量 Q_1 と発生濃度 C_0 および発生量 N との関係を示している。これは、混合比が

Fig. 9. Effect of gas flow rate on vapor concentration and vapor generation rate for benzene-toluene-o-xylene system.

Fig. 10. Effect of gas temperature on vapor concentration for benzene-toluene-o-xylene system.

Table 4. Experimental conditions and generated vapor concentration for benzene-toluene-o-xylene system.

T_g (°C)	T_w (°C)	Q_1 (l/min)	Q_2 (l/min)	Volumetric mixing ratio			Concentration					
				B	T	X	(mg/l)			(ppm)		
							B	T	X	B	T	X
22.5	13.8	0.6	4.5	5	1	1	4.23	0.80	0.82	1305	204	186
22.5	17.2	0.5	4.5	2	1	1	2.01	0.95	0.93	620	250	211
25.0	21.0	0.5	4.5	1	1	1	1.33	1.27	1.32	410	332	300
22.5	18.5	0.5	4.5	1	2	1	0.86	1.84	0.98	266	481	272
22.5	17.3	0.6	4.5	1	5	1	0.64	3.68	0.54	196	963	123
22.5	19.0	0.5	4.5	1	1	2	0.65	0.68	1.24	200	180	281
22.5	19.2	0.5	4.5	1	1	5	0.27	0.27	1.17	82	70	266

B: benzene, T: toluene, X: o-xylene.

1:1:1の場合の結果である。2成分系の場合と同様、流量が大きくなると発生濃度は減少するが、発生量は大きくなっている。ただし、流量が1 l/min 以上になると、流量の増加に伴う発生量の増加はほとんど見られなくなる。また、発生濃度の成分比は、流量に関係なくほぼ1:1:1となっている。

Fig.10 は、ガス温度 T_g と発生濃度 C_0 との関係を調べた結果である。ガス温度が高くなると蒸気発生濃度は高くなる。また、発生した蒸気の成分比は、温度によらず、槽内の溶剤混合比とはほぼ等しい1:1:1となっている。

Table 4 に溶剤の混合比を変化させて発生濃度を調べた結果を示す。混合比と発生濃度 (mg/l) の比はほぼ等しいことがわかる。したがって本装置は、3成分系の混合有機溶剤蒸気の場合も2成分系の場合と同様、任意の濃度比の蒸気を発生させることができることが認められた。

3. 数種の混合溶剤の蒸気発生量の検討

前述以外の数種の混合有機溶剤について、任意に2成分および3成分を組み合わせて、発生濃度を調べた結果をTable 5, 6 に示す。溶剤の混合比は、容積比で1:1および1:1:1とした。それぞれの成分の発生濃度 (mg/l) の比は、容積比の各項に溶剤の密度を乗じた重量混合比にほぼ等しくなっている。また、一般に2成分系よりも3成分系のほうがおのおの成分の発生濃度は低く、飽和蒸気圧の低い成分を多く含む系ほど全体の発生量も低くなっている。

さらに、蒸圧が低く、かつ許容濃度が比較的高い溶剤、たとえば、*i*-アミルアルコール(許容濃度 100 ppm^{7,8)})を含む3成分系の混合溶剤でも、Table 4 に示すような条件では、*i*-アミルアルコールを約 600 ppm 含む混合蒸気が得られており、本装置は広い濃度範囲の混合有機溶剤蒸気を発生させることがわかった。

この発生装置を吸入暴露実験に利用する際には、希釈

Table 5. Experimental conditions and generated vapor concentration for two-component system.

Solvent	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_w(^{\circ}\text{C})$	Q_1 (l/min)	Q_2 (l/min)	Concentration	
					(mg/l)	(ppm)
Ethyl acetate	19.9	8.6	0.46	1.04	22.9	6260
Acetone					19.6	8130
Acetone	32.7	22.5	0.29	1.19	12.6	5230
<i>i</i> -Propanol					13.6	5450
Methyl ethyl ketone	20.8	18.0	1.30	0	2.76	922
Butanol					3.00	975
1, 1, 1-Trichloroethane	32.7	22.2	0.30	1.20	33.2	6000
1, 2-Dichloroethane					32.2	7840
Ethyl acetate	20.4	14.4	0.43	1.07	12.0	3280
Propyl acetate					11.3	2670
Propyl acetate	23.1	20.4	0.45	1.05	6.00	1420
Butyl acetate					5.70	1180
<i>i</i> -Propyl acetate	24.3	18.0	0.43	1.17	10.7	2530
<i>i</i> -Butyl acetate					11.2	2320
<i>i</i> -Butyl acetate	23.8	18.0	1.45	0	5.53	1150
<i>i</i> -Amyl acetate					5.53	1020
<i>i</i> -Butyl acetate	25.5	17.1	1.40	0	7.90	1640
Butyl acetate					8.20	1700

Table 6. Experimental conditions and generated vapor concentration for three-component system.

Solvent	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_w(^{\circ}\text{C})$	Q_1 (l/min)	Q_2 (l/min)	Concentration	
					(mg/l)	(ppm)
Methyl acetate	20.3	14.5	0.15	1.3	5.55	1810
Ethyl acetate					5.88	1610
Propyl acetate					5.67	1340
Acetone	20.3	14.0	0.28	1.15	5.10	2120
Methyl ethyl ketone					5.00	1670
Methyl <i>i</i> -butyl ketone					5.10	1230
<i>i</i> -Propanol	30.3	26.5	1.60	0	1.92	770
Butanol					2.22	722
<i>i</i> -Amyl alcohol					2.15	588
Methyl ethyl ketone	25.9	20.6	1.76	0	2.95	986
Ethyl acetate					2.80	766
Butanol					3.37	1096

空気 Q_2 で所定の濃度まで下げて用いればよい。たとえば、Table 4 の酢酸エステル系の吸入暴露実験において、おのおの 20 ppm 程度の濃度を得たい場合には、 Q_2 を 120 l/min にすればよい（暴露チャンバーの容積が 1 m³ の場合、換気回数は 7 回となる）。

V. 結 論

多孔質球表面からの溶剤の蒸発現象を利用した混合有機溶剤蒸気の発生装置を試作した。本装置の特性を実験

的に検討し、次の結果を得た。

1) 本装置は、定常状態が得られた後は、高濃度で一定濃度の混合有機溶剤蒸気を発生させることができる。

2) 本装置で得られた混合蒸気の発生量の成分比は、溶剤槽内に調製した溶剤の混合比にほぼ等しい。したがって、混合比を変えることにより、任意の濃度比の混合蒸気を発生させることができる。

3) 実験中、装置を停止せずに、溶剤を追加供給できるため、長期間の連続運転が可能である。

したがって、本装置は、混合有機溶剤蒸気の長期暴露による吸入毒性のための発生装置として有用であることが認められた。

文 献

- 1) McKelvey, J.M. and Hoelscher, H.E. : Apparatus for preparation of very dilute gas mixtures, *Anal. Chem.*, 29 : 123, 1957.
- 2) 有藤平八郎, 左右田礼典 : 低濃度蒸気混合気流発生用拡散セルの性能, *分析化学*, 21 : 1584-1589, 1972.
- 3) Cotabish, H.N., McConnaughey, P.W. and Messer, H.C. : Making known concentrations for instrument calibration, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 22 : 392-401, 1961.
- 4) Nelson, G.O., Sandt, W.V. and Barry, P.E. : A dynamic method for mercury vapor detector calibration, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 26 : 388-393, 1965.
- 5) 鈴木秀吉 : 有機溶剤ガス人体暴露実験室, *産業医学*, 10 : 421-425, 1968.
- 6) 田中勇武, 保利 一, 古賀 実, 秋山 高 : 多孔質球を用いた有機溶剤ガス発生装置の試作, *作業環境*, 2 : 53-58, 1981.
- 7) 日本産業衛生学会 : 許容濃度等の勧告 (1983), *産業医学*, 25 : 288-292, 1983.
- 8) ACGIH : TLVs® Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents in the Work Environment with Intended Changes for 1982, Second Printing, Cincinnati, 1982.

著者への通信先 : 保利 一, 〒807 北九州市八幡西区医生ヶ丘 1-1 産業医科大学労働衛生工学教室 *Reprint requests to* Department of Environmental Health Engineering, University of Occupational and Environmental Health, Japan, 1-1 Iseigaoka, Yahatanishi-ku, Kitakyushu, 807 Japan (H. Hori)