短 報

活性炭に吸着した有機溶剤の
加熱脱着率の検討Thermal Desorption Efficiencies of Organic
Solvents from Activated Carbon

Key words : thermal desorption; organic solvent; activated carbon

活性炭チューブや、パッシブサンプラー等を用いて環境中の有機溶剤蒸気の濃度を測定する場合、吸着している溶剤の脱着には二硫化炭素などの有機溶媒を用いる溶媒脱着法が広く採用されている¹⁾。この方法は分析法としては簡単であるが、使用する溶媒が有機溶剤中毒予防規則の第一種あるいは第二種に指定されており、生体に有害であること、脱着溶媒と目的成分のピークが重ならないよう注意する必要があることなどの欠点がある。溶媒を使用しない脱着法としては加熱脱着法がある。加熱脱着法は環境中の微量有機物を脱着率のよいポリマービーズを用いて吸着捕集した場合の脱着に用いられているが²⁻⁴⁾、活性炭については脱着率の検討は少ない⁵⁾。本報では加熱脱着法における脱着率を3種類の方法で測定し、比較検討した結果について述べる。

実験装置および方法

Fig.1 に実験装置の概略を示す。バンドヒーターで加熱、保温した円筒型のしんちゅう製ブロックに内径 4 mm のバイレックスガラス製のカラムを挿入し、窒素ガスを通じながら所定の温度まで昇温した。温度が定常になったのち、カラム上部の接続部をはずして有機溶剤を吸着した活性炭を投入し、溶剤を脱着した。投入と同時に、はずした接続部をすばやくカラムにとりつけ、カラム出口の蒸気の一部をガス採取口からオートガスサンプラー（ガスクロ工業、GS-5000 A）を用いて約 1 分間隔でサンプリングし、FID-ガスクロマトグラフ（島津、GC-6 A）で脱着蒸気の濃度を経時的に測定記録した。残りのガスは全量テドラーバッグに採取した。また、加熱脱着後、活性炭に残留している溶剤を 2 ml の二硫化炭素で脱着し、残留吸着量を求めた。実験に用いた溶剤を Table 1 に示す。使用した粒子はピツパーグ活性炭（12/30 メッシュ）で、あらかじめ窒素気流中において 250°C で 24 時間加熱したのち、デシケータ中で常温まで冷却したものをを用いた。

脱着率は吸着方法には関係なく、吸着量に依存すると考えられる。そこで本実験では、この前処理した活性炭

Fig.1. Schematic diagram of experimental apparatus. 1. needle valve, 2. rotameter, 3. voltage regulator, 4. thermocouple, 5. connection, 6. desorption column, 7. brass block, 8. band heater, 9. Tedlar bag, 10. auto gas sampler, 11. FID-gas chromatograph, 12. recorder.

Table 1. Mean thermal desorption efficiencies of organic solvent vapors for different methods of determination.

solvent	initially adsorbed amount (μl)	desorption efficiency ± S.D.		
		(1)	(2)	(3)
Benzene	20	97.2±2.4	95.1±5.2	99.0±1.5
	10	97.2±0.9	97.2±3.3	98.1±0.4
	5	96.3±0.9	96.3±0.9	96.5±1.0
	2	96.3±1.2	96.3±1.7	93.4±1.5
Toluene	20	101±4.7	102±6.9	91.3±0.8
	10	95.8±8.2	94.4±5.7	85.5±2.9
	5	76.3±4.8	67.5±5.2	75.6±1.0
	2	49.5±0.9	46.1±1.6	53.2±3.9
o-Xylene	20	85.3±2.5	85.8±4.3	91.6±1.0
	10	70.1±3.6	68.8±5.2	88.3±1.1
	5	45.9±2.7	49.3±4.9	81.2±1.4
	2	37.1±5.5	33.9±5.3	75.1±1.4
Ethyl acetate	20	101±5.1	89.0±8.5	99.7±0.0
	10	102±3.9	95.8±9.7	99.6±0.5
	5	98.6±5.2	95.8±2.4	99.5±0.6
	2	101±6.9	107±10.5	99.9±0.1
Propyl acetate	20	95.5±3.7	90.5±0.6	96.1±0.8
	10	93.0±4.8	87.2±5.2	99.6±1.9
	5	88.8±6.0	82.9±8.0	87.7±3.2
	2	84.7±5.5	74.8±4.3	84.8±3.6
2-Propanol	20	105±0.9	70.6±1.6	99.8±0.1
	10	105±1.0	73.4±9.4	99.8±0.3
	5	101±4.1	68.0±1.0	81.8±3.6
	2	93.3±2.1	81.8±3.6	98.5±2.0
Trichloroethylene	20	98.5±0.5	98.9±3.4	98.9±1.7
	10	101±4.5	95.3±4.0	98.9±0.3
	5	106±3.5	110±5.5	98.2±0.2
	2	97.7±7.3	103±10.5	96.1±2.8
Tetrachloroethylene	20	97.7±7.0	94.9±9.0	94.0±0.3
	10	91.0±2.3	90.8±4.9	89.5±1.2
	5	81.3±2.5	84.1±8.4	84.0±1.1
	2	73.5±7.9	71.7±7.4	73.4±2.8
MEK	20	109±9.7	87.7±12.0	100±0.0
	10	97.4±5.9	83.3±5.1	100±0.0
	5	95.5±6.1	87.1±2.9	100±0.0
	2	84.9±4.6	86.4±6.8	99.9±0.1
MIBK	20	94.4±1.5	90.9±8.4	94.0±0.3
	10	83.5±2.6	81.8±4.7	87.9±1.9
	5	73.7±3.1	71.3±0.6	83.5±1.3
	2	57.5±1.9	56.0±7.7	77.1±6.1

を 200 mg ずつバイアル瓶(容量 3 ml)にいれ、それぞれ 20, 10, 5, 2 μl の溶剤を直接マイクロシリンジで注入して吸着させ、24 時間放置したものを試料とした。この

吸着量は、例えばトルエンの場合、通常の 100 mg の活性炭チューブで許容濃度 (100 ppm)⁶⁾ の蒸気を含む空気を 2.3~23 l 吸引した量に相当する。また、脱着率は吸着量以外にも脱着温度、脱着時間、ガス流量によって大きく影響される⁷⁾。ここでは脱着温度については *o*-キシレンの場合は 250°C、それ以外の溶剤については 200°C とし、脱着時間は 30 min、ガス流量は 200 ml/min とした。溶剤はすべて和光純薬の特級試薬を用いた。蒸気の実験条件は前報⁸⁾ と同一である。

結果と考察

Table 1 に、実験に用いた溶剤の種類および脱着率の実験結果を示す。脱着率は (脱着量/吸着量) で表されるが、脱着量については次の 3 通りの方法で求めた。

(1) テドラーバッグ中の蒸気濃度から求める方法 (捕集法)

(2) 脱着曲線を積分して求める方法 (図積分法)

(3) 初期吸着量と二硫化炭素で脱着した残留吸着量の差から求める方法 (抽出法)

表中の(1)、(2)および(3)はそれぞれ脱着量を上記の捕集法、図積分法および抽出法で定量した場合の脱着率を示している。

一般に、いずれの方法でもほぼ同様の脱着率が得られているが、2-プロパノールについては、図積分法では脱着率は低くなっている。これは、2-プロパノールがきわめて脱着しやすく、初期の数分間でほとんど脱着が完了し、しかも初期の脱着量の変化がきわめて大きいため、約 1 分間隔のサンプリングではこの間の脱着量を精度良く測定できなかったためと考えられる。同様の傾向は MEK や酢酸エチルでも観察された。このような場合は初期の脱着速度を小さくするため、もっと低温で脱着を行ってもよいと判断される。

沸点が比較的高い *o*-キシレンや MIBK については、特に吸着量が小さい場合、抽出法による脱着率は他の 2 方法に比較すると高くなっている。これは、熱により溶剤の一部が FID で検出できない無機ガス等に分解したことや、溶剤が活性炭と反応して抽出できなくなったために加熱脱着後、二硫化炭素で脱着できる量が減少し、抽出法による脱着率を高く評価するようになったことなどが推測される。このような溶剤については加熱脱着法による定量は現在のところ困難であり、さらに検討の余地があると考えられる。

同一条件で 4 回繰り返し測定して得られた脱着率の標準偏差 (S.D.) を 3 種の測定方法で比較すると、図積分

法>捕集法>抽出法の順となり、抽出法が最も再現性がよかった。しかし、加熱脱着の目的からは溶媒を使用しない捕集法または図積分法が望ましい。これらの方法による定量精度を良くするためには、捕集法の場合には流量の制御をより精密にすること、図積分法においてはサンプリングを間欠的に行わずに連続的に行う方法を検討することなどの考慮が必要と考えられる。

現在汎用されている溶媒脱着法は、脱着率、再現性とも優れているが、溶媒が生体に有害であることを考えると、これに替わる脱着法の開発が望まれる。本法は高沸点の溶剤についてはなお問題が残るが、比較的低沸点の溶剤については高脱着率が得られており、捕集法や図積分法による定量の再現性をさらに高められれば、有用な脱着法になると考えられる。

文 献

- 1) NIOSH. NIOSH Manual of Analytical Methods, 3rd ed. vol. 2. 1984: 1501, 1003.
- 2) Fowler WK, Duffey CH, Miller HC. Modification of a gas chromatographic inlet for thermal desorption of adsorbent-filled sampling tubes. Anal Chem 1979; 51: 2333-2336.
- 3) Krost KJ, Perizzari ED, Walburn SG, Hubbard SA. Collection and analysis of hazardous organic emissions. Anal Chem 1982; 54: 810-817.
- 4) Pankow JF, Isabelle LM, Kristensen TJ. Tenax GC cartridge for interfacing capillary column gas chromatography with adsorption/thermal desorption for determination of trace organics. Anal Chem 1982; 54: 1815-1819.
- 5) Konishi Y, Yoshikawa M, Takata T et al. Gas-chromatographic determination of environmental gases with the application of thermal desorption from charcoal disk. Jpn J Ind Health 1984; 26: 470-476.
- 6) 日本産業衛生学会. 許容濃度等の勧告 (1986). 産業医学 1986; 28: 216-219.
- 7) 保利 一, 田中勇武, 秋山 高. 活性炭流動層によるベンゼンの加熱脱着特性. 日化 1986; 1133-1138.
- 8) 保利 一, 田中勇武, 秋山 高. 活性炭固定層吸着装置の破過時間の簡易推算法. 日化 1985; 961-969.

保利 一, 田中勇武, 秋山 高

産業医科大学産業生態科学研究所労働衛生工学教室

Hajime HORI, Isamu TANAKA

and Takashi AKIYAMA

Department of Environmental Health Engineering, Institute of Industrial and Ecological Sciences, University of Occupational and Environmental Health, Japan, 1-1 Iseigaoka, Yahatanishi-ku, Kitakyushu 807, Japan

昭和61年5月31日受付

通信先: 保利あて, Reprint requests to H. Hori