

吸着・加熱脱着分析における サンプリング前処理に関する検討

渡辺 信久¹⁾, 高倉 晃人²⁾, 名久井博之³⁾, 渡部 剛³⁾, 孫 軼斐¹⁾

¹⁾大阪工業大学 (〒535-8585 大阪府大阪市旭区大宮5-16-1)

²⁾大阪市環境科学研究所 (〒543-0026 大阪府大阪市天王寺区東上町8-34)

³⁾電源開発株式会社 (〒253-0041 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎1-9-88)

[平成19年4月4日受理]

A Study on the Pretreatment of Gas Sampling for Adsorption —Thermal Desorption Analysis

Nobuhisa WATANABE¹⁾, Akito TAKAKURA²⁾, Hiroyuki NAKUI³⁾,
Gou WATANABE³⁾ and Yifei SUN¹⁾

¹⁾Osaka Institute of Technology

(5-16-1 Omiya, Asahi, Osaka, Osaka 535-8585)

²⁾Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences

(8-34 Tojo, Ten-noji, Osaka, Osaka 543-0026)

³⁾Electric Power Development Co., Ltd

(1-9-88 Chigasaki, Chigasaki, Kanagawa 253-0041)

[Received April 4, 2007]

Summary

For adsorption — thermal desorption analysis, three ways of gas sampling pretreatments: 1) two water impingers (“Two impingers”); 2) two water impingers and two empty impingers (“Four impingers”); 3) cooling dehumidifier with Ag column (“Cooling dehumidifier”), were compared using aliphatic organic chlorinated compounds, chlorobenzenes and chlorophenols. Since the gas pretreatment system combines gas — liquid contact, distribution of chemicals between air and water was examined by a tank analogy model employing water volume, gas volume and Henry’s constant. The compounds, Henry’s constant of which is relatively low (those distribute more to water than to air) such as chlorophenols can neither pass “Two impingers” nor “Four impingers” efficiently, while can survive at a rate of 70 % through “Cooling humidifier”, because it does not use water. Those compounds, the water solubility of which is high, such as chloroform and dichloromethane did not pass “Four impingers” although the estimated Henry’s constant is adequately large. That suggests Henry’s constant estimation involves considerable error for those compounds. Pretreatment loss caused by condensation and adsorption is sensitively affected by the property and the condition of the pretreatment device, namely, tetrachlorobenzene and larger compounds were significantly lost in “Four impingers” and “Cooling dehumidifier”, while “Two impingers” can pass pentachlorobenzene efficiently. Adsorption — thermal desorption property was studied using Carbotrap C. If the

suctioned gas volume is increased, the recovery loss did not show exponential decrease, but the thermal desorption chart became split two peaks, main and shoulder, and desorption velocity went slow. That suggests the chemicals has diffused into the inner of the adsorbent. For the sake of the optimization of adsorption — thermal desorption analysis, limitation of analyzed chemical to avoid instrumental memory, and sensitive detection to quick determination and down-sizing of sampled gas volume.

Key words: Gas sampling, Henry constant, Semivolatile, Thermal desorption

1. はじめに

ガス状で存在する有機化合物を分析する方法として、吸着・加熱脱着がある。高揮発性、中揮発性物質に対しては、吸着剤の捕集能力が十分にあれば、とくに問題なく適用できるものと考えられるが、一方、低・半揮発性や水溶性の物質を捕集する場合、しばしば共存する水分を除去するための前処理装置を通過することで、回収率が低下する可能性がある。とくに焼却排ガスのように、高温かつ水分を多く含む試料の場合、この問題は深刻で、ダイオキシン類（塩素化ダイオキシン類、塩素化フラン類およびコプラナー PCBs）のように、幅広い水溶性範囲と揮発性範囲をもつ物質群をあわせて捕集するのであれば、粒子捕集＋水冷却＋吸着捕集（＋吸引捕集）という完璧なサンプリングトレインを必要とする。このようなフルラインナップのサンプリングに比べて、吸着捕集・加熱脱着は、適用範囲が限定されているという理由で、厳密な計測の場では敬遠されることがある。しかし、吸着捕集・加熱脱着は、自動化しやすく、有機溶媒を必要としないという利点があり、合理的に用いるためには、その適用範囲を明らかにすることは重要である。

われわれは、ガス水洗＋冷却除湿の前処理の後に、吸着捕集・加熱脱着を用いて、焼却排ガス中の有機ハロゲン化合物をモニタリングしてきた¹⁾。その適用範囲についても実験的な考察を行い、前処理装置を通過できない理由として、1) 水溶性物質であること（水への溶解による回収率の低下）、2) 沸点が300℃以上の物質であること（凝縮による回収率の低下）を明らかにした²⁾。しかし、1) 「水溶性」という表現より、ヘンリー定数で整理する方がより正確であること、2) 凝縮による回収率の低下は、装置によって変動があること、3) 捕集の後の加熱脱着の様子は、サンプリングから分析までの経過時間に影響されることを見いだしたので、ここで報告する。

2. 方法

2.1 前処理装置での回収率

比較した化合物は、3種の脂肪族塩素化炭化水素、8

種のクロロベンゼン類、6種のクロロフェノール類である（Table 1）。比較した前処理装置は3種類である（Table 2）³⁾。「2本インピンジャー」と記した前処理装置は前報と同じもので、「4本インピンジャー」と「冷却除湿」の構成は、Fig. 1の通りである。

前報と同様の条件（通ガス速度2ℓ/min、通ガス量8ℓ）で、前処理装置の入り口より既知量（500もしくは600ngCl）の目的化合物を導入し、吸着剤（Carbotrap B 20/40mesh 0.3gもしくはCarbotrap C 20/40 mesh 0.3g）に吸着させた。吸着剤をラジオ波バリヤー放電ヘリウムプラズマ原子発光分析装置に接続し、ヘリウムガスを流しながら加熱脱着させ、目的物質の量を定量した。前処理装置を経ずに、直接吸着剤に目的化合物を吸着させて、加熱脱着させて定量した量と比較することで、回収率を求めた。なお、ジクロロメタンは、Carbotrap B、Cのどちらにも捕集されないの、前処理装置出口ガスを直接検出器に接続した。

2.2 ヘンリー定数の算出

Table 1の化合物の無次元ヘンリー定数（H）を推定した。Hの定義は以下の通りである。

$$H(-) = C_a^{eq} / C_w^{eq} \quad (1a)$$

H: (無次元) ヘンリー定数 (-)

C_a^{eq} : 水中濃度と平衡に達している大気中化学物質濃度 (mol/m³)

C_w^{eq} : 大気中濃度と平衡に達している水中での化学物質濃度 (mol/m³)

Hの推定は、次式の通り、飽和濃度の比から行う。

$$H(-) = C_a^{sat} / C_w^{sat} \quad (1b)$$

C_a^{sat} : 気相中での飽和濃度 (mol/m³)

C_w^{sat} : 水相中での飽和濃度 (mol/m³)

気相中での飽和濃度は飽和蒸気圧から算出され、水相中でのそれは水溶解度から算出される。以下の4種類の出

Table 1 Recovery in pretreatment devices and Henry's constant of organic chlorinated compounds

No.	Compound	Molecular weight (g/mol)	Adsorption tube	Recovery in pretreatment device				NIST			Mackay			NITE			Kawamoto		
				Two impingers (%)	Four impingers (%)	Cooling (%)	Boiling point (K)	Henry's law constant* (mol/kg/bar)	Aqueous solubility (mg/l)	Saturated vapour pressure (Pa)	H (-)	Aqueous solubility	Saturated vapour pressure (mmHg)	H (-)	H (-)	H (-)	H (-)	H (-)	
																			dehumidifier (%)
1	Dichloromethane	84.94	Direct	1.6 [†]	92.2	313	0.442±0.206 (n=32)	0.091	13200	26222	0.068	20 g/l	400	0.090	0.112				
2	Chloroform	119.37	B	38 [†]	94	334.3	0.29±0.13 (n=32)	0.14	8200	26244	0.15	8000 mg/l	160	0.13	0.15				
3	1,1,1-Trichloroethane	134	B	94	96	347.2	0.065±0.035 (n=30)	0.62	2962	793	0.018	0.1495g/100ml (4.4g/l) 1g/350ml	100	0.48	0.69				
4	1,1,2,2-Tetrachloroethane	167.9	CandB	14 [†]	94	419.9	2.3±0.07 (n=11)	0.018	484	1580	0.15	0.000495 (%)	4.616	0.014	0.16				
5	Monochlorobenzene	112.56	B	95	404.9	0.27±0.031 (n=15)	0.15	0.15	21	28	0.098	0.60	0.096	0.091					
6	1,4-Dichlorobenzene	147	C	80	447.3	0.36±0.14 (n=7)	0.11	0.11	21	28	0.098	0.60	0.096	0.091					
7	1,2,3-Trichlorobenzene	181.4	C	95	97	491.7	0.62±0.26 (n=2)	0.065	21	28	0.098	0.60	0.096	0.091					
8	1,2,4-Trichlorobenzene	181.4	C	111	97	486.7	0.477±0.215 (n=3)	0.085	21	28	0.098	0.60	0.096	0.091					
9	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	215.9	C	58	53	516.2	0.39 (n=1)	0.10	7.8	4	0.045	0.0553 (%)	0.0357	0.112					
10	1,2,3,5-Tetrachlorobenzene	215.9	C	75	69	519.2	0.41±0.33 (n=2)	0.10	7.8	4	0.045	0.0553 (%)	0.0357	0.112					
11	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	215.9	C	99	69	527.2	0.85±0.64 (n=2)	0.047	7.8	4	0.045	0.0553 (%)	0.0357	0.112					
12	Pentachlorobenzene	251.4	C	63	62	550.2	0.75±0.92 (n=2)	0.054	500	1	1.6E-04	97.5 mg/l	0.00246	2.6E-04					
13	2-Monochlorophenol	128.56	B	18(pH1)	448.1	448.1	120 (n=1)	3.4E-04	4500	12	1.8E-04	0.0049 (%)	0.067	1.2E-04	2.5E-04				
14	2,4-dichlorophenol	164.06	B	0	85	483.2	no data	no data	434	1.25	2.3E-04	<0.1g/100g (%)	0.024	<2.52E-4	2.2E-04				
15	2,4,6-Trichlorophenol	197.44	C	0	73	519.2	no data	no data	500	1	1.6E-04	no data	no data	2.6E-04					
16	2,3,4-Trichlorophenol	197.44	C	17(pH1)	no data	no data	no data	no data	14	0.00415	3.2E-05	10mg/l	0.00015	2.1E-04	5.2E-05				
17	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	231.98	C	17(pH1)	no data	no data	no data	no data	14	0.00415	3.2E-05	10mg/l	0.00015	2.1E-04	5.2E-05				
18	Pentachlorophenol	266.32	C	3(pH=1)	583.2	583.2	11,40000 (n=2)	1.0E-6	14	0.00415	3.2E-05	10mg/l	0.00015	2.1E-04	5.2E-05				

Using Refs 4-7, Henry's constant (H) was estimated by the saturated vapour pressure and water solubility, and was expressed in non-dimensional form.

† The recovery rate in "Two impingers" and "Four impingers" of the compounds with larger H than 0.025 were predicted to be larger than 90 % according to the tank analogy model (Fig. 2). However, the recovery rate of dichloromethane and chloroform was apparently lower than 90 % although H of them were estimated to be higher than 0.025. The reason is considered that estimated H is higher than actual H for those compounds. The water solubility of them is as high as grams per liter level, namely, water-affinity should be considerable. The effect of the elimination of estimated and actual H on tank analogy model is described in Fig. 3.

Table 2 Compared pretreatment devices

	Two impingers	Four impingers	Cooling dehumidifier
Constituent	Two 10 mℓ – water impingers in an ice – cooled bath	Two 10 mℓ – water impingers and two empty impingers in an ice – cooled bath	Gas cooling at 3 °C to eliminate humidity and a silver column for HCl trap

“Two impingers” is identical with the previous work(reference 2). “Four impingers” and “Cooling dehumidifier” are described in Fig. 1.

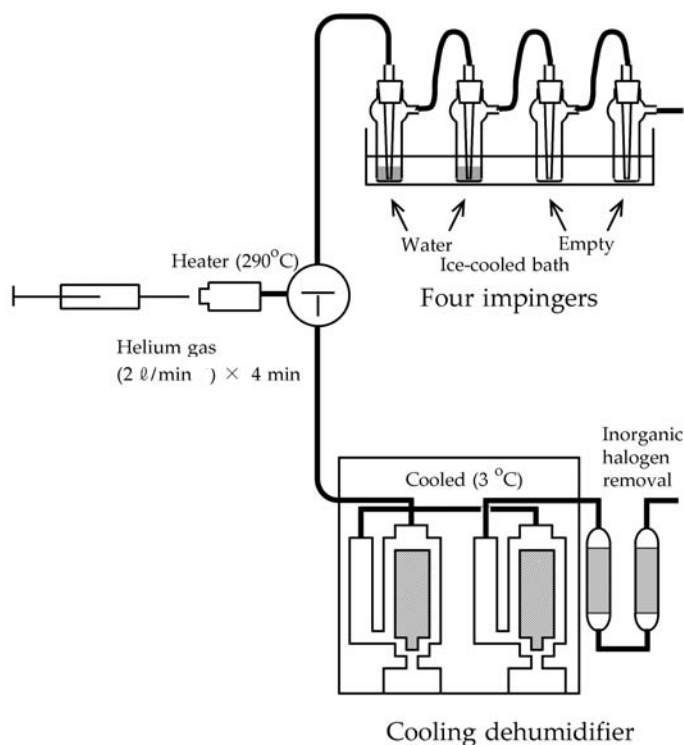


Fig. 1 Gas pretreatment devices: “Four impingers” and “Cooling dehumidifier”

典から関連するデータを抽出・換算し、Hを得た。

1) NIST Chemistry Web Book⁹からの換算

ここで記載されている定数は、koH mol/kg/barであるので、以下の変換を行って無次元ヘンリー定数に換算した。

$$H = (1/\text{koH}) \times 1 / (R \times T) \times 10^2 \quad (2a)$$

koH: NIST Chemistry Web Bookに記載されているヘンリー定数 (mol/kg/bar)

R: 気体定数 (=8.31 J/mol/K)

T: 温度 (=298.15 K)

なお、複数の koH が記載されている場合、それらの平均 ± 標準偏差とデータ数を Table 1 に示した。

2) Mackay⁹からの換算

Mackay は著書の中で、疎水性化合物の H は、飽和水溶解度と飽和蒸気圧の比から推定できること、しかし、水溶解度が数%になるような易溶性の化合物では当てはまらないことがあることを述べている。本研究で検討対象とした化合物は、いずれも、水溶解度が数%を下回り、その書に記載されている水溶解度 (S_{sat} mg/l) と飽和蒸気圧 (P_{sat} Pa) から、以下の変換を行って、H に換算した。

$$H = \{P_{\text{sat}} / (R \times T)\} / (S_{\text{sat}} / \text{MW}) \quad (2b)$$

P_{sat} : 飽和蒸気圧 (Pa)
 S_{sat} : 水溶解度 (mg/ℓ)
 MW: 分子量 (g/mol)

3) NITE データーベース⁸⁾からの換算

ここでは、水溶解度と飽和蒸気圧が記載されている。水溶解度の単位は、原典に忠実に%やg/100gなどで記載され、飽和蒸気圧はmmHgで表記されているので、(2b)式と同様の換算式を用い、無次元ヘンリー定数に換算した。

4) 川本⁷⁾からの換算

Schwarzenbach⁹⁾の書を原典とした化学物質の性状を一覧した表の中で、気相-水相間の分配係数の常用対数の値 ($\log(K_{iaw})$) が記載されている。Hと K_{iaw} は同一であり、 $\log(K_{iaw})$ より以下の式で求められる。

$$H = 10^{-\log(K_{iaw})} = K_{iaw} \quad (2c)$$

K_{iaw} : 気相-水相間の分配係数 (-)

2. 3 通気量を増加させたときの加熱脱着ピークの観察

Carbotrap C 20/40mesh 0.3gを充填した吸着カラムに、1,4-ジクロロベンゼンもしくは1,2,4-トリクロロベンゼンのメタノール溶液を注入し、異なる量の空気(0, 10, 40, 90 ℓ)を、2 ℓ/minで通気させた。その後、加熱脱着と計測を行った。なお、「通気量0 ℓ」は、メタノールを揮発させるために1~2 ℓの空気を通過させているが、便宜的に0 ℓと表現している。

3. 結果及び考察

3. 1 前処理装置での回収率

Table 1に、各前処理装置での回収率を一覧する。「2本インピンジャー」では、モノからテトラクロロベンゼン類まで、良好な回収率を得た(Table 1におけるNos.5, 6, 7, 8, 11)。以下、同様に表現する)。一方、クロロフェノール類では、モノ(No.13)、トリ(No.16)、テトラ(No.17)体で、回収率はインピンジャー内のpHに依存し、もっとも回収率が高いpH1のときの回収率で、17~18%であった。ペンタクロロフェノール(No.18)では、pH1であっても、回収率は3%と低く、この理由として、水溶性によるインピンジャーへの捕捉だけでなく、凝縮による捕捉が考えられた。

「4本インピンジャー」では、脂肪族塩素化炭化水素のなかで、1,1,1-トリクロロエタン(No.3)については良好な回収率であったが、水溶性が高くHが小さいジクロロメタン(No.1)、クロロホルム(No.2)、1,1,2,2-

テトラクロロエタン(No.4)の回収率が1.6, 38および14%と低かった。クロロベンゼン類のトリ体(Nos.7, 8)では良好な回収率であったが、テトラやペンタ体(Nos.9~12)では、回収率が58~75%となり、前処理装置で捕捉されている様子がわかった。クロロフェノール類(Nos.14, 15)は回収されなかった。

「冷却除湿」では、「2本インピンジャー」および「4本インピンジャー」で回収率が低かった脂肪族塩素化炭化水素(Nos.1, 2, 4)と、クロロフェノール類(Nos.14, 15)に対して、高い回収率を得た。しかし、クロロベンゼン類でテトラ(Nos.9~11)やペンタ(No.12)体での回収率が53~69%と、「4本インピンジャー」と同等であった。

1) タンクアナロジーによる考察

以上の結果を考察する上で、気相中の化学物質の一部が水相への物質移動をしながら、インピンジャーを通過していく(気相として出て行く)様子をモデル的に表現したものが、Fig.2である。この図は、MackayとPeterson⁹⁾が、フガシティモデルを視覚的に表現するために示したタンクアナロジーに定量的な表現を付け加えたものである。左のタンクは気相を、右のタンクは水相を表し、気相タンクの上部から化学物質が供給され、一部が水相に移動しつつ、気相タンクの下から排出されるというものである。気相タンクと水相タンクの水位が比較できるように(すなわち、水位の高い側から低い側へ物質移動が起こることを表現できるように)、気

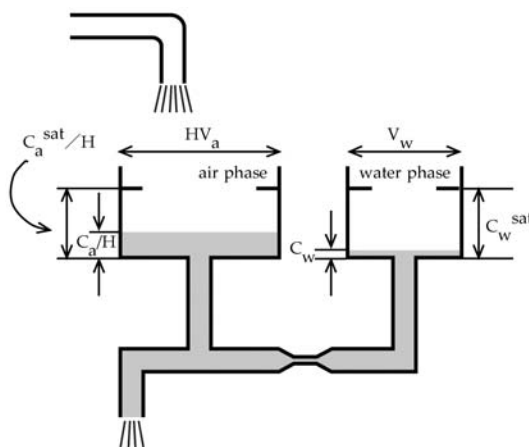


Fig. 2 Tank analogy of gas impinger

Chemical substance is introduced to air phase tank. The chemical in the air phase tank is finally discharged through the down-pipe. Since some amount of the chemical distributes to water phase, a retention or delay occurs

相タンクの水位を C_w/H で、水相のそれを C_w で表す。タンクに貯留される量が、その相内に存在する化学物質質量を表すように、気相タンクの横幅を HV_a (V_a は気相の体積 (ℓ)), 水相タンクの横幅を V_w とする (V_w は水相の体積 (ℓ))。

「2本インピンジャー」および「4本インピンジャー」での水量は、 $V_w = 20\text{ml} = 0.02 \ell$ であるが、仮に通気する気体 8ℓ と十分に接触して、平衡状態に達していると仮定すれば、気相と水相の保持容量の比 (タンクの横幅の比) は、気相:水相 = $8 \times H : 0.02$ となる。 $H = 0.0025$ であれば、水相と気相に分配する化学物質量は等しくなる。 $H = 0.025$ であれば、気相:水相 = $8 \times 0.025 : 0.02$ となり、気相は水相の10倍の容量を持つ。すなわち、水に捕集される量は気相に存在する量の10%以下になる。逆に、 $H = 0.0025$ 以下であれば、90%が水相に移行する可能性がある。Table 1 を見ても、 $H = 0.025$ より大きい化合物については、おおむね、回収率が90%を超過している。また、 $H = 0.0025$ 以下となるクロロフェノール類については、「2本インピンジャー」と「4本インピンジャー」では、0~18%と回収率が低かった (Table 1

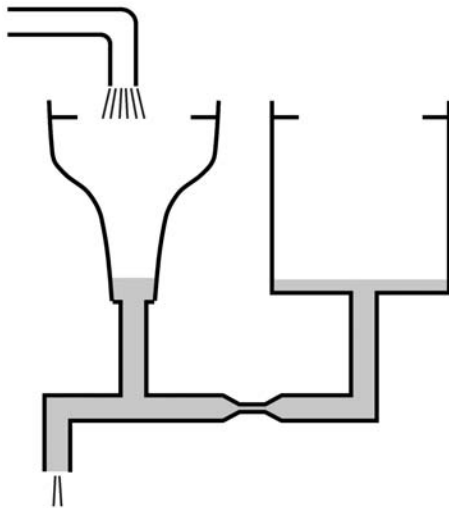


Fig. 3 Modified tank analogy for non-linear Henry's constant

In the case of chemicals, the water solubility of which is relatively large, the Henry's constant value predicted from the ratio of water solubility and saturated vapour pressure is not applicable to low concentration level. The relative capacity of air phase is small at low concentration level, resulting in tremendous retention in water phase. Consequently, water water-soluble chemical does not pass the impinger efficiently even if its vapour pressure is high

における Nos.13~17) のに対して、「冷却除湿」では、73~85%の回収率を得ることができた (Nos.14, 15)。「冷却除湿」では、水との接触を可能な限り減らしているので、 H が小さいクロロフェノール類を通過させることができたものと理解できる。

なお、Table 1 のヘンリー定数を、文献値ごとに比較すると、テトラクロロベンゼン類以降 (Nos. 9~18) で、かなりのばらつきが見られる。近年、環境化学物質に関連するデータベースが整備されつつあることに間違いはないが、単一の出典に頼ることは危険である。

2) 低濃度域でのヘンリー定数の変動

ところで、クロロホルムなどの水溶性の高い化合物について、 H が 0.025 を超過し、「冷却除湿」で良好な回収率を得ているものの、「4本インピンジャー」で回収率が低くなるという結果が得られた。すなわち、水との接触によって回収率が低下している。このことから、ジクロロメタン (Table 1 における No. 1), クロロホルム (No. 2), 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (No. 4) の H の見積もりに無視できない誤差があったものと考えられる。Table 1 のヘンリー定数は、飽和溶解度と飽和蒸気圧の比から推定したものであったが、「水溶解度が高い物質では注意が必要」という Mackay の指摘が、たとえばクロロホルム (水溶解度 $8 \text{ g}/\ell$) についても、該当していたと考えられる。クロロホルムの低濃度域での H は、飽和溶解度付近のデータから計算される $0.13 \sim 0.15$ を大きく下回り、 0.0025 以下になるのではないかと思われる。低濃度の気相中クロロホルムは、飽和濃度付近の H から推測される量より、多量に水相に移行すると考えられる。このような場合、タンクアナロジーでの表現は、Fig. 3 のように、水相を底のほうが狭くなる縄文式土器のような形状にするほうが適切であろう。 H は、環境運命予測の基本パラメーターとして、近年、容易に文献から調べることができるようになったが、クロロホルムのように出典間でよい一致をしていても、低濃度域への適用性については、確認を要する場合がある。

3) クロロフェノール類のヘンリー定数と pH

クロロフェノール類は、弱酸として水中で解離する。そのため、インピンジャーの水がアルカリ域であれば、水中にとけ込んだクロロフェノール類がすぐさまに解離するため、通過することができない。しかし、インピンジャー内の水を酸性に保っておけば、モノ、トリ、テトラ体のクロロフェノール類で17~18%が回収された (前報)。

すなわち、たとえ強酸性で、クロロフェノール類が解離していなくても、約80%が水中に捕捉されていることになる。これらの物質は水和しているものと考えられ

る。

従って、Table 1 に示すようにクロロフェノール類のヘンリー定数として文献値が存在するものの、その数値は、pHによって広い範囲で変動することに注意しておく必要がある。環境化学物質としても重要なペンタクロロフェノールについては、Hの値としてNISTデータベースで300倍開きのある値が掲載されており、クロロフェノール類についてのHを、解離をすることのない炭化水素類と同様に扱ってはならないことを示している。

4) 凝縮・吸着による損失

テトラおよびペンタのクロロベンゼン類 (Table 1 における Nos. 9~12) については、「2本インピンジャー」では99%の良好な回収率 (No.11) である一方、「4本インピンジャー」と「冷却除湿」では53~75%と、若干の

損失が見られた (Nos. 9, 10, 12)。これは、前報でも考察した冷却による凝縮、もしくは冷却されたガラス表面等による吸着によるものと考えられる。「2本インピンジャー」は、「4本インピンジャー」に比べて空隙が小さく、前処理装置内での滞留時間が短い。従って、テトラおよびペンタのクロロベンゼン類であっても、通過の効率がよかったものと考えられる。また、「冷却除湿」では、冷却による除湿の効率を高めるため、気体と冷却表面との接触効率が、「2本インピンジャー」より高いものと考えられる。以上の、凝縮・吸着による損失を、視覚的に説明するならば、Fig. 2 および Fig. 3 の水相タンクの右に、さらにもう一つタンクを付け加えるかたちになるであろう。しかし、定量的な表現は大変難しく、装置の条件で変動しうるものであり、特に境界域の化合物を計測対象とするのであれば、今回のようにモデル的

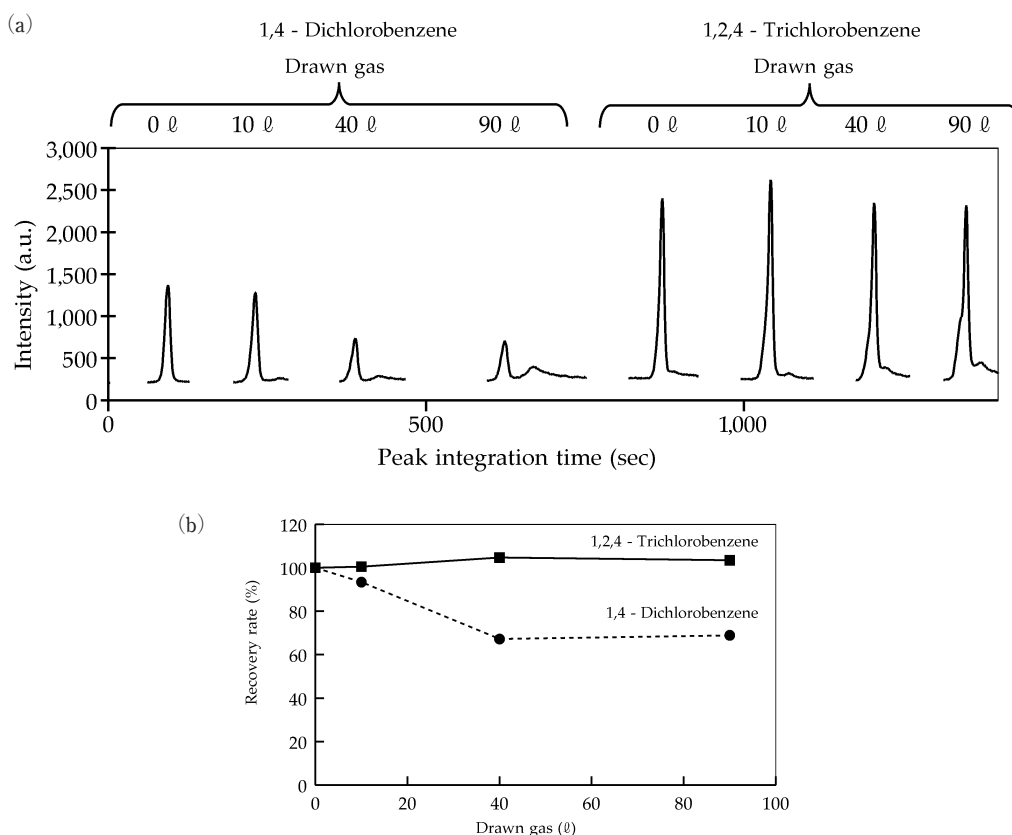


Fig. 4 Thermal desorption chart(a) and recovery rate(b) of 1,4 dichlorobenzene and 1,2,4 trichlorobenzene from Carbotrap C after gas suction of 0, 10, 40 and 90 l

1,4 Dichlorobenzene and 1,2,4 trichlorobenzene was injected to a Carbotrap C tube followed by suction of certain amount of air (0, 10, 40 and 90 l at room temperature, gas flow rate: 2 l/min), subsequently the tube was thermally desorbed and determined. The recovery of 1,4 dichlorobenzene gradually decreased according to the suctioned air volume, moreover a shoulder peak after the main desorption peak appeared and became larger. The recovery rate of 1,2,4 trichlorobenzene was ca 100% independent from the suctioned air volume, however, the shoulder peak also grew

な物質を用いて回収率の検討をしておくことを必要とする。

3. 2 加熱脱着ピークの観察

加熱脱着ピークを Fig. 4 (a) に、ピーク面積より計算した回収率を Fig. 4 (b) に示す。1, 4-ジクロロベンゼンの場合、10 ℓ (吸着させて約 5 分後) の通気で回収率が 93% に、40 ℓ (同 20 分後) の通気で回収率が 67% になった。しかし、90 ℓ (同 45 分後) の通気後の回収率は 69% であり、指数関数的な減衰が予測されたにもかかわらず、実際には回収率の低下はとまらず、興味深いことに、脱着ピークの形状を観察すると、通気量を増加させるにつれて、メインピークの後に見られるショルダーピークが大きくなる傾向が見られた。ショルダーピークは、加熱後、脱着までに一定の時間を要するものであるため、吸着剤の表面に弱い力で吸着しているというより、吸着剤内部に拡散浸透したものと見なせると思われる。しかし、その移動の程度は、1, 4-ジクロロベンゼンと 1, 2, 4-トリクロロベンゼンで異なり、1, 2, 4-トリクロロベンゼンでは、ショルダーピークより、メインピークの立ち上がり方が鈍くなることから、あまり、深いところまで浸透していないものと推測された。

吸着捕集をしたのち、加熱脱着を行うまでに、数時間もしくは数日以上時間があくことは日常的に起こり得る。自動化された加熱脱着分析装置では、数分間の加熱脱着の後にもう一度、低温濃縮を行い、急激に温度を上昇させて GC に注入されるようになっている。そのため、分析者が加熱脱着ピークの形状を観察することは希であるが、「サンプリング後に早く分析装置にかけた方がいいという」という経験則を、裏付けるとともに、分析装置開発者にとっても、注意を向けていただきたいと考える。

3. 3 排ガス試料中の中・低揮発性化合物計測の最適化

前処理装置は、水分と HCl を除去しながら、有機化合物を通過させることを要求される。しかし、クロロフェノール類やテトラ以上のクロロベンゼン類など、除去される水分への溶解と、凝縮・吸着による回収率の低下を免れることは難しい。水溶性化合物の回収率の改善は、「冷却除湿」によって、達成することができたが、凝縮・吸着の問題は、今後、計測装置の自動化を図る上で、「装置メモリー」に発展するおそれがあり、安定したモニタリングのためには、計測対象化合物の限定を含む最適化が必要である。

吸着捕集・加熱脱着は、迅速に行うことが計測を安定させる上で重要であり、そのためには、検出器の感度が大切である。近年の都市ごみ焼却排ガス中有機塩素の濃度レベルは、0.1~10 μgCl N/m³ であるので、ガスサンブ

リング量を 10 ℓ とした場合、1~100ng の Cl を定量する必要がある。最新の電量滴定法や原子発光法で対応可能なレベルと考えられる。

要 約

中・低揮発性化学物質の吸着捕集・加熱脱着分析に際して、脂肪族塩素化炭化水素、クロロベンゼン類、クロロフェノール類をモデル物質として、吸着剤に導入する前処理装置：1) 2 本の水インピンジャー；2) 2 本の水インピンジャーと 2 本の空のインピンジャー（「4 本インピンジャー」）および 3) 冷却凝縮と銀カラム（「冷却除湿」）を比較検討をした。前処理装置は、気体と水を接触させる系であるので、接触水量、ガス量およびヘンリー定数を用いたタンクアナロジーでモデル的に表現した。インピンジャーを使用する方法では、クロロフェノール類等のヘンリー定数が小さい（気相より水相に多く分配する）物質では、前処理装置を通過させることは困難であったが、「冷却除湿」では、70% 程度の良好な回収率を得ることができた。水溶性の高いクロロホルム等は、インピンジャーを通過する効率が低く、ヘンリー定数の見積もりに、無視できない誤差が含まれている可能性がわかった。凝縮・吸着による損失の割合は、装置の性状・条件によって変化を受け、「4 本インピンジャー」と「冷却除湿」では、テトラ以上のクロロベンゼンで損失が見られた一方、「2 本インピンジャー」では、ペンタクロロベンゼンであっても損失が見られなかった。吸着剤の通ガス量を増加させて、加熱脱着ピークの観察を行ったところ、回収率は指数関数的な減衰を示さず、加熱脱着ピークがメインピークとショルダーピークに分かれる、もしくはピークの立ち上がりが鈍くなる状況が観察された。これは、吸着剤の表面に吸着された化合物が、内部へ拡散浸透していることをうかがわせるものであった。吸着捕集・加熱脱着による計測を最適化するためには、「装置メモリー」の回避のための計測対象の限定と、検出器の高感度化によるサンプリング量の低減が重要である。

文 献

- 1) Watanabe, N., Takakura, A., Minami, Y., Mizutani, S. and Takatsuki, H.: Correlation of low-volatile organic chlorine (LVOCl) and PCDD/Fs in various municipal waste incinerators (MWIs). *Chemosphere*, **67**, S198-S207 (2007)
- 2) 渡辺信久, 南 吉隆, 水谷 聡, 高月 紘, 高倉晃人: 排ガス中の中・低揮発性有機塩素化合物 (SLVOCl) の捕集および定量に関する基礎的検討, *環境化学*, **14**, 597-604 (2004)

- 3) 高倉晃人, 名久井博之, 松田強志, 渡部 剛, 渡辺信久: 排ガス中の中-低揮発性有機ハロゲン化合物 (SLVOX) のサンプリングドレインにおける挙動について, 第15回 環境化学討論会, 講演論文集 336-337 (2006)
- 4) National Institute of Science and Technology, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (2005)
- 5) Mackay, D.: Multimedia Environmental Models, The fugacity approach, 2nd edition, Lewis Publisher (2001)
- 6) (独) 製品評価技術基盤機構, 化学物質総合情報提供システム, <http://www.safe.nite.go.jp/japan/db.html> (2007)
- 7) 川本克也: 環境有機化学物質論, 共立出版 (2006)
- 8) Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. and Imboden, D.: Environmental organic chemistry -2nd edition, John Wiley & Sons (2003)
- 9) Mackay, D. and Paterson, S.: Calculating fugacity. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1006-1014 (1981)