

## 悪臭物質の保存性に関する研究

(第2報) ———— メチルメルカプタンの保存とその経時変化\*

佐野 惲\*\*・市川 俊子\*\*\*・村手 哲雄\*\*\*・坪井 勇\*\*\*

メチルメルカプタンを保存する間の濃度変化を経時的に測定して濃度が減少することを認め、メルカプタンが器壁に吸着するためであることを知った。その他、水分や酸素の影響を実験した結果、水分の影響が大きく、メルカプタンが保存用容器(ガラス瓶)の器壁内部へ拡散することを推定した。

### 始めに

悪臭物質として硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化ジメチル、アンモニア、トリメチルアミン、アセトアルデヒドおよびスチレンの8化合物が、現在、政令で指定されており、工場や事業所内あるいはその周辺環境中のこれら悪臭物質のサンプリングや濃度測定などの方法についても要領が提示されている。

筆者らは、硫化水素のサンプリング後の保存性について基礎的な実験を行い、その知見を報告<sup>1)</sup>したが、さらにメチルメルカプタンについて実験したのでその結果をここに発表する。

### 実験方法

ポリエステル袋(20ℓ入り)に窒素とメチルメルカプタン<sup>\*1</sup>を入れて実験予定の温度に10時間程度放置した後、濃度を測定してこれを出発濃度とした。濃度の決ったこの窒素希釈のメルカプタンをガラス瓶(1ℓ入り)またはポリエステル袋(3ℓ入り)の中に移し、温度一定の下に保存しながら時間経過とともに容器からガスを一部ずつ<sup>\*2</sup>取り出して濃度を測定した。濃度の測定はガスクロマトグラフィーによったが、ガスクロマトグラフとその付属器具および稼動条件などは硫化水素の場合<sup>1)</sup>と同じである。ただし、検量線の作成には、和光純薬悪臭物

質試験用メチルメルカプタン標準溶液<sup>\*3</sup>および和光純薬特級試薬ベンゼン(ドータイトブリマゾール)を使用した。

### 実験結果とその考察

表1および表2から表3が得られる。表中、残存量( $r$ %)は $(c'/c_0) \times 100$ を示し、従って $100 - r$ が消失量(%)を与えるが、消失量はまたガラス瓶あるいはポリエステル袋がそれぞれ1ℓおよび3ℓ入りであるために $(c_0 - c') \times 10^3$ あるいは $(c_0 - c') \times 10^3 \times 3$ によっても与えられる( $\text{ng}/\ell, \text{ng}/3\ell$ )。これを器壁による吸着が原因であると想定し、消失量から器壁面被覆率を計算すると第6行の如くなる。ただし、メチルメルカプタンの分子面積を $20\text{\AA}^2$ とみなし<sup>\*4</sup>、さらにガラス瓶およびポリエステル袋の各表面積をそれぞれ650および1230 $\text{cm}^2$ として計算が行なっている(%)。なお、ポリエステル袋の25°C、出発濃度3.7 $\text{ng}/\text{ml}$ の場合の残存量を対照すると、消失量がそれぞれ8および14%で、表面積2倍大の袋の方が消失量も2倍に近く、器壁面の関係していることが窺われる。

表3の第3行(到達濃度)を圧力に換算すると<sup>\*5</sup>、これと第5行(吸着量)とから吸着等温線を描くことができる。図1はガラス瓶の場合で、点にはばらつきは見られる

\* 昭53.10, 日本化学会第38秋季年会, 講演

\*\* 愛知工業大学応用化学科(豊田市八草町)

\*\*\* 春日井市環境分析センター(春日井市気噴町)

\*1 製鉄化学製, 純ガス

\*2 1~2 $\text{ml}$

\*3 濃度: 1 $\mu\text{g}$ (メチルメルカプタン)/ $\mu\ell$ (ベンゼン)

\*4 液体メチルメルカプタンの密度 $0.8961\text{g}/\text{cm}^3$ (0°C)を用い、分子の形を立方体として算定。

\*5 例えば、ガラス瓶15°Cの場合  $p = \frac{4.7 \times 10^{-1} \times 10^{-9} \times 10^3}{48} \times R \times 288 = 2.31 \times 10^{-7} \text{atm}$

表1 実験結果—ガラス瓶(1ℓ入り)中の場合

## (I) 保存温度15°C

## 実験 1-1

経過時間 (分)	濃度* (ng/ml)
0	$5.1_0 \times 10^{-1}$
1	4.9
7	4.8
25	4.7
39	4.7
100	4.7
290	4.7

## 実験 1-2

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	$7.8_5 \times 10^{-1}$
9	7.6
17	7.3
30	7.2
45	7.2
80	7.0
140	7.0
230	7.0

## 実験 3-5

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	$7.0_0 \times 10^{-1}$
4	6.8
45	6.7
100	6.7
160	6.6

## 実験 3-6

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	2.1 <sub>s</sub>
6	2.1
20	2.1
45	2.1
70	2.1
160	2.1
210	2.1

\* 初濃度に限り、数回測定  
の平均値(他の実験につい  
ても同様)

## (II) 保存温度20°C

## 実験 2-1

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	$3.7_0 \times 10^{-1}$
1	3.6
33	3.6
140	3.5
240	3.5

## 実験 2-2

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	$6.0_0 \times 10^{-1}$
16	5.8
30	5.7
100	5.5
180	5.5

## (IV) 保存温度30°C

## 実験 4-1

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	$3.6_0 \times 10^{-1}$
5	3.5 <sub>s</sub>
23	3.5 <sub>s</sub>
90	3.5 <sub>s</sub>
240	3.5 <sub>s</sub>

## 実験 4-2

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	$8.5_0 \times 10^{-1}$
15	8.3
30	8.3
100	8.3
120	8.3
200	8.3

## (III) 保存温度25°C

## 実験 3-1

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	$3.8_0 \times 10^{-2}$
2	3.6
30	3.6
60	3.6
90	3.6

## 実験 3-2

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	$9.6_0 \times 10^{-2}$
30	9.2
160	9.2
270	9.2

## 実験 4-3

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	2.0 <sub>s</sub>
5	2.0 <sub>s</sub>
13	2.0 <sub>s</sub>
120	2.0 <sub>s</sub>
180	2.0 <sub>s</sub>

## 実験 4-4

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	2.3 <sub>0</sub>
20	2.2
60	2.2
130	2.2
150	2.2
180	2.2

## (V) 保存温度35°C

## 実験 5-1

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	5.3 <sub>7</sub>
30	5.3
60	5.3
120	5.3
220	5.3

## 実験 5-2

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	7.7 <sub>0</sub>
30	7.5
60	7.5

## 実験 3-3

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	$3.4_5 \times 10^{-1}$
4	3.4
30	3.3
90	3.3
120	3.3
150	3.3

## 実験 3-4

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	$5.2_0 \times 10^{-1}$
7	5.0
23	5.0
60	5.0
90	5.0
120	5.0

表2 実験結果—ポリエステル袋(3ℓ入り)中の場合

(I) 保存温度25°C

実験 1-1

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	1.4 <sub>s</sub>
8	1.3 <sub>s</sub>
30	1.3 <sub>s</sub>
150	1.3 <sub>s</sub>
180	1.3 <sub>s</sub>

実験 1-2

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	3.7 <sub>o</sub>
10	3.4
30	3.4
60	3.4
80	3.4

実験 1-3\*

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	3.7 <sub>o</sub>
30	3.2
60	3.2
70	3.2

\*同質の他の袋の半分を巾5mm程度のテープ状に刻み、これを袋に入れて表面積を2倍大にした場合

(II) 保存温度30°C

実験 2

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	2.0 <sub>s</sub>
7	1.9 <sub>s</sub>
20	1.9 <sub>s</sub>
60	1.9 <sub>s</sub>

(III) 保存温度35°C

実験 3

経過時間 (分)	濃度 (ng/ml)
0	1.0 <sub>s</sub>
1	1.0
17	1.0
100	1.0
200	1.0

表3 表1および表2のまとめと若干の算定値

ガラス瓶(1ℓ入り)

温度 (°C)	出発濃度 c <sub>0</sub> (ng/ml)	到達濃度 c' (ng/ml)	残 存 量 r (%) 平均(%)	(c <sub>0</sub> - c') × 10 <sup>3</sup> (ng/ℓ)	被覆率 (%)		
15	5.1 × 10 <sup>-1</sup>	4.7 × 10 <sup>-1</sup>	92.2	40	0.15		
	7.8 <sub>s</sub> × 10 <sup>-1</sup>	7.0 × 10 <sup>-1</sup>	89.2			85	0.33
20	3.7 × 10 <sup>-1</sup>	3.5 × 10 <sup>-1</sup>	94.6	20	0.08		
	6.0 × 10 <sup>-1</sup>	5.5 × 10 <sup>-1</sup>	91.7			50	0.19
25	3.8 × 10 <sup>-2</sup>	3.6 × 10 <sup>-2</sup>	94.7	2	0.21		
	9.6 × 10 <sup>-2</sup>	9.2 × 10 <sup>-2</sup>	95.8			4	0.16
	3.4 <sub>s</sub> × 10 <sup>-1</sup>	3.3 × 10 <sup>-1</sup>	95.7			15	0.17
	5.2 × 10 <sup>-1</sup>	5.0 × 10 <sup>-1</sup>	96.1			20	0.08
	7.0 × 10 <sup>-1</sup>	6.6 × 10 <sup>-1</sup>	94.3			40	0.15
	2.2	2.1	95.5			100	0.38
30	3.6 × 10 <sup>-1</sup>	3.5 × 10 <sup>-1</sup>	97.2	10	0.04		
	8.5 × 10 <sup>-1</sup>	8.3 × 10 <sup>-1</sup>	97.6			20	0.08
	2.1	2.0 <sub>s</sub>	97.6			50	0.15
	2.3	2.2	95.7			100	0.38
35	5.4	5.3	98.1	100	0.38		
	7.7	7.5	97.4			200	0.76

ポリエステル袋(3ℓ入り)

温度 (°C)	出発濃度 c <sub>0</sub> (ng/ml)	到達濃度 c' (ng/ml)	残 存 量 r (%) 平均(%)	(c <sub>0</sub> - c') × 10 <sup>3</sup> (ng/3ℓ)	被覆率 (%)
25	1.5	1.3 <sub>s</sub>	90.0	450	0.92
	3.7	3.4	91.9		
30	2.1	1.9 <sub>s</sub>	92.9	450	0.92
35	1.0 <sub>s</sub>	1.0	95.2	150	0.31
25*	3.7	3.2	86.4	1500	1.53

\* 表面積2倍大の場合

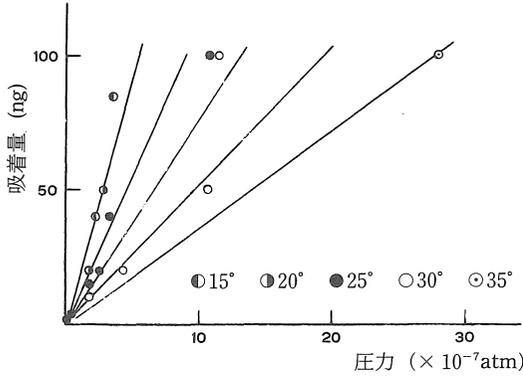


図1 吸着等温線 (ガラス瓶)

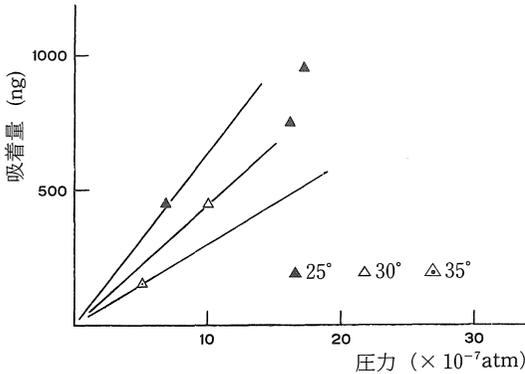


図2 吸着等温線 (ポリエステル袋)

が、大体のところ、直線と認めてよい。圧力が低く吸着量が小さい範囲のことであるから当然の成り行きであろう。図2はポリエステル袋の場合で、資料数が乏しいために確かでないが、ガラス瓶の場合と同様に直線性が存在するように思われる。これらの図からそれぞれ吸着等量線を読み取り(表4)、これと吸着等量式

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x = \frac{Q}{RT^2}$$

- T: 吸着温度 (°K)
- p: 平衡圧力 (atm)
- R: 気体定数
- Q: 微分吸着熱 (cal/mol)
- x: 吸着量\*6

によって吸着熱を算定すると、ガラス瓶およびポリエステルの各場合共に13.7kcal/molが得られる(図3)。ただし、ポリエステルの吸着熱については精度が低い。なお、吸着量(被覆率)が増加するにつれ等温線は次第に直線から外れて湾曲するであろうが、吸着熱も次第に減少し、被覆率が1に近づくとともにメチルメルカプタンの蒸気圧に近づくとであろう。メチルメルカプタンの蒸気圧は表

表4 吸着等温線

ガラス瓶 (1ℓ入り)      ポリエステル袋 (3ℓ入り)  
 吸着量: 30ng                  吸着量: 200ng

温度 (°C)	圧力 (atm)	温度 (°C)	圧力 (atm)
15	$1.8 \times 10^{-7}$	15	—
20	2.7	20	—
25	4.0	25	$3.1 \times 10^{-7}$
30	5.8	30	4.6
35	8.5	35	7.2

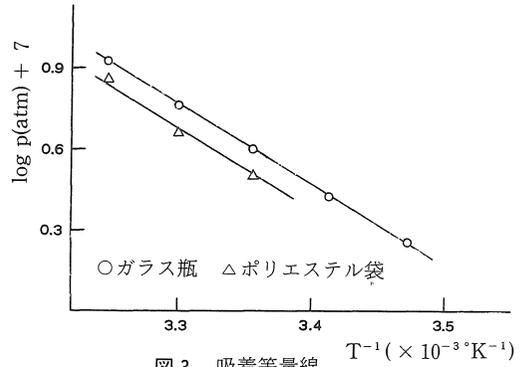


図3 吸着等量線

表5 メチルメルカプタンの蒸気圧

温度 (°C)	蒸気圧 (mmHg)
-43.1	60
-22.1	200
-7.9	400
0	595
6.8	760
10	855
20	1270

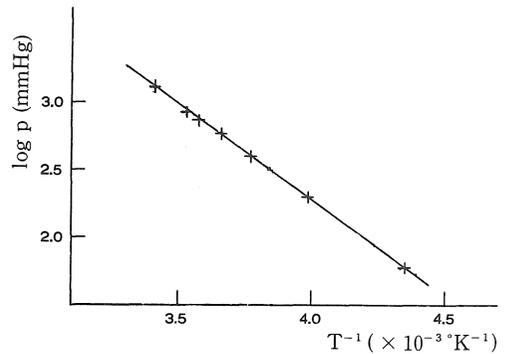


図4 メチルメルカプタンの蒸気圧

\*6 詳しくは、吸着等温線が直線であるような範囲内の吸着量で、例えば30ng (ガラス瓶) および200ng (ポリエステル袋) がその例である。

5\*7の通りで、これから蒸発熱を算定すると6.4 kcal/molが得られる(図4)。

KargeおよびRuskō<sup>2)</sup>はナトリウム型ゼオライトによる硫化水素(圧力: 1~50 mmHg)の吸着を研究し、ゼオライト中のSi / Al比が2.5以下の場合、硫化水素は化学吸着(活性化吸着)されてSH基とOH基を生じ、2.5以上の場合には物理吸着されるが、圧力を高くするにつれ2.5以下の場合でも物理吸着が起こることを観察し、この結果から化学吸着は位置不定性の表面Na<sup>+</sup>が吸着点として働くためであると想定しているが、さらにAngellおよびHowell<sup>9)</sup>は2価金属\*8型ゼオライトによる塩化プロピルの吸着について実験し、金属イオンが吸着点として働くために塩化プロピルはプロペンと塩化水素に解離、吸着されることを見出し、これをO原子とプロペンの間および金属イオンとCl原子の間に、それぞれ、結合力の形成されることが原因であろうと説明している。理化学用ガラスは一般に珪酸ガラスで、その成分は二酸化珪素の他にアルカリ酸化物、酸化硼素、酸化アルミニウムなどであるからゼオライトと類似しているが、一方、メチルメルカプタンは硫化水素と同様、酸性物質である。従って硫化水素-ゼオライト系の知見は、また、メチルメルカプタン-ガラス系についても制限を置けば適用できると思われる。Curthoys, Davydov, Kiselev, Kiselev およびKuznetsov<sup>4)</sup>は二酸化珪素とヘキサン、ベンゼン、ニトロメタン、シアン化メチル、酢酸エチル、ピリジン、トリエチルアミンなどとの間の吸着熱を測定し、例えば被覆率0.5の下でヘキサン8.6、ベンゼン9.9、ニトロメタン11.1、シアン化メチル12.8、酢酸エチル14.9、ピリジン17.1、トリエチルアミン19.8 kcal/molを得、この結果から二酸化珪素上のOH基との間の水素結合形成熱を、それぞれ、1.0、1.8、2.0、5.0、5.1、6.8、9.9 kcal/molと算定し、またMikhailおよびEl-Akkad<sup>5)</sup>も二酸化珪素によるベンゼン、メタノール、プロパノールなどの吸着を実験し、分散力や水素結合力の存在に論及している。なお、Mohlin およびGray<sup>6)</sup>がセルローズ繊維に対するデカン、ジオキサン、ブタノールなどの吸着を研究し、吸着熱として、それぞれ、13.1、15.5、13.8 kcal/molを算定し、さらに吸着力として分散力や水素結合力を取り上げている。

メチルメルカプタンの吸着力を考察する際に役立つかと思われる情報は、差し当り、以上の通りで、これから想像すると吸着力はガラス瓶のとき化学力であろうと見られ、ポリエステル袋のときには水素結合が形成されるのであろうと考えられるが、これは吸着力が14 kcal/molであることから妥当なところであろう\*9。

化学力が関係したり、あるいは、水素結合が出来る場合には吸着分子は局在化されるので吸着等温式としてLangmuir式を適用することができる。

$$x = \frac{abp}{1 + ap}$$

x: 吸着量      p: 平衡圧力

a, b: 定数

ここでpが小さいときには

$$x \approx abp$$

一方、統計力学によると

$$a = \frac{k}{\sqrt{T}} e^{Q/RT}$$

k: 定数

Q: 吸着熱(cal/mol)

従って次式

$$x = \frac{k}{\sqrt{T}} be^{Q/RT} p$$

が成立し、 $\log\left(\frac{x}{p}\sqrt{T}\right)$ と $\frac{1}{T}$ の間に直線関係が存在することになる。表3を使ってこれを調べると、図5の通りで\*10、直線の勾配から吸着熱を求めるとガラス瓶およびポリエステル袋共に13.5 kcal/molが得られる。

表3から図6(縦座標: 吸着量)を作ることができ、また図7(縦座標: 還元被覆率)を作ることができる。還元被覆率は被覆率(表3, 第6行)を出発濃度(表3, 第2行)で割った量で、被覆率を同一基準の場に引き直し比較する目的で設定したものであるが、これは吸着等温線が直線であるために合理的であろうと思われる。これらの図から保存温度が46°C辺りより高い際には、ガラス瓶およびポリエステル袋の各場合共に、濃度の減少は起こらないであろうと考えることができる\*11。

表6は水分の影響に関する実験の結果である。ガラス瓶(1ℓ入り)に、(1)まず窒素希釈のメチルメルカプタンを充たした後(大気圧)、直ちに水20μℓを入れて、あるいは(2)まず水20μℓを入れて15分間放置後、窒素

\*7 International Critical Tables, Vol. III (1928), P.216; 日本化学会, 化学便覧(丸善), 基礎篇(昭48)

\*8 Ca, Mg, Sr, Znの他AgおよびNaなど。

\*9 吸着熱が10数kcal/mol以下の場合には物理吸着であろうとも言われるが(J. H. de Boer: The Dynamic Character of Adsorption, 1953, P.32, 36), 10kcal/mol以上の場合には活性化吸着(化学吸着)が起っているとも言われる(堀場信吉: 触媒化学——触媒作用の理論, 昭.13, P.34)。

\*10 縦座標は $\frac{x}{p}$ の代りに表3から得られる $\frac{100-r}{r}$ を使って計算。

\*11 ただし、温度が高いために化学変化が起こる時はこの限りでない。

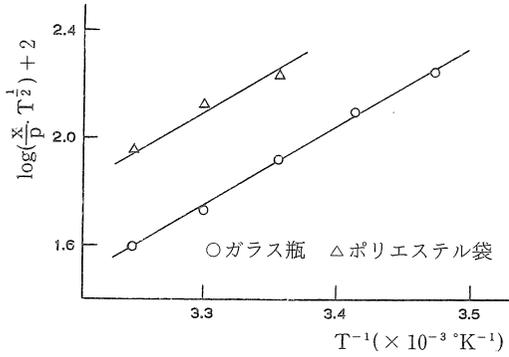


図5 Langmuir式による吸着熱の算定

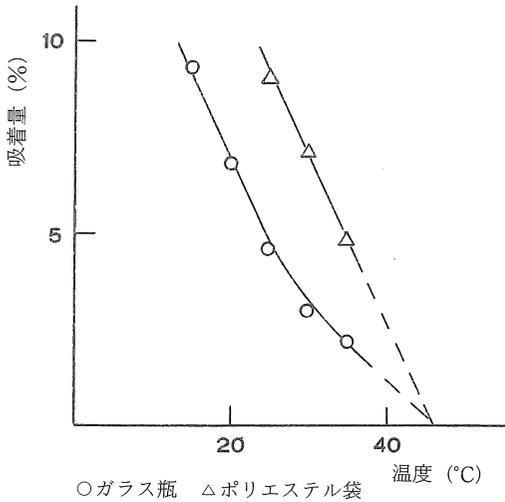


図6 吸着量におよぼす温度の影響

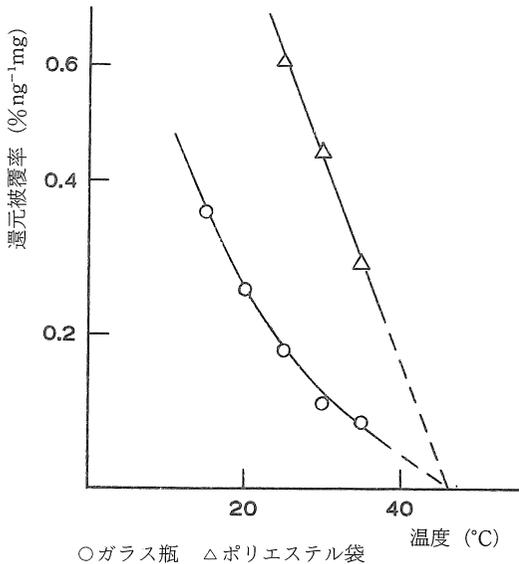


図7 被覆率におよぼす温度の影響

表6 水分の影響 (ガラス瓶 1 l 入り)

A ガス先き入れ

保存温度: 25°C 相対湿度: 86%

実験 1-1

時間 (分)	濃 度 (c, ng/ml)	吸 着 量	
		(%) <sup>*1</sup>	(ng) <sup>*2</sup>
0	$5.2_0 \times 10^{-1} (c_0)$	—	—
12	5.0	3.8	20
60	4.8	7.7	40
90	4.8	7.7	40

\*1  $(c_0 - c) / c_0 \times 100$  \*2  $(c_0 - c) \times 10^3$

実験 1-2

時間 (分)	濃 度 (c, ng/ml)	吸 着 量	
		(%)	(ng)
0	$7.0_0 \times 10^{-1} (c_0)$	—	—
20	6.8	2.9	20
45	6.7	4.3	30
100	6.7	4.3	30
160	6.6	5.7	40

実験 1-3

時間 (分)	濃 度 (c, ng/ml)	吸 着 量	
		(%)	(ng)
0	$2.1_8 (c_0)$	—	—
20	$2.0_5$	6.0	130
45	$2.0_5$	6.0	130
70	$2.0_5$	6.0	130
160	2.0	8.3	180
210	2.0	8.3	180

保存温度: 30°C 相対湿度: 66%

実験 2-1

時間 (分)	濃 度 (c, ng/ml)	吸 着 量	
		(%)	(ng)
0	$8.5_0 \times 10^{-1} (c_0)$	—	—
15	8.2	3.5	30
30	8.1	4.7	40
100	7.8	8.2	70
120	7.7	9.4	80
200	7.4	12.9	110

実験 2-2

時間 (分)	濃 度 (c, ng/ml)	吸 着 量	
		(%)	(ng)
0	$2.0_9 (c_0)$	—	—
5	2.0	4.3	90
30	$1.9_5$	6.7	140
120	1.9	9.1	190
180	$1.8_5$	11.5	240

B ガス後入れ

保存温度：25°C 相対湿度：86%

実験 1

時間 (分)	濃 度 (c, ng/ml)	吸 着 量	
		(%)	(ng)
0	1.4 <sub>7</sub> (c <sub>0</sub> )	—	—
20	1.3 <sub>5</sub>	8.2	120
60	1.3 <sub>5</sub>	8.2	120
130	1.3	11.6	170
180	1.3	11.6	170

保存温度：30°C 相対湿度：66%

実験 2-1

時間 (分)	濃 度 (c, ng/ml)	吸 着 量	
		(%)	(ng)
0	3.6 <sub>0</sub> × 10 <sup>-1</sup> (c <sub>0</sub> )	—	—
12	3.3	8.3	30
90	3.1	13.9	50
180	3.0	16.7	60
240	3.0	16.7	60

実験 2-2

時間 (分)	濃 度 (c, ng/ml)	吸 着 量	
		(%)	(ng)
0	3.3 <sub>5</sub> (c <sub>0</sub> )	—	—
2	2.9 <sub>5</sub>	11.9	400
30	2.9 <sub>5</sub>	11.9	400
75	2.9	13.4	450
120	2.9	13.4	450

保存温度：35°C 相対湿度：50%

実験 3

時間 (分)	濃 度 (c, ng/ml)	吸 着 量	
		(%)	(ng)
0	2.0 <sub>3</sub> (c <sub>0</sub> )	—	—
5	1.8	11.3	230
10	1.7 <sub>5</sub>	13.8	280
20	1.7	16.3	330
50	1.7	16.3	330
120	1.7	16.3	330
270	1.7	16.3	330
330	1.6 <sub>5</sub>	18.7	380

稀釈のメルカプタンを充たして(大気圧)、それぞれ、濃度変化を時間経過とともに測定した。表中の相対湿度は水20μlの完全気化を想定してその圧力を理想気体の式から求め、これと飽和水蒸気圧とから算出した値である。

表6をグラフにすると図8, 9の如くなるが、これらから、(1)水を先きに入れた場合(図9)の方がガスを先きに入れた場合(図8)よりも吸着量が多く(2)

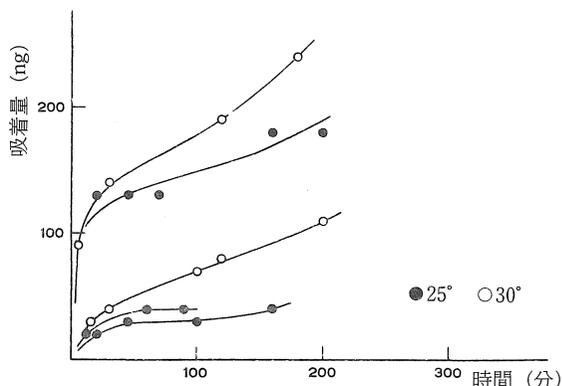


図8 吸着速度線(ガラス瓶) — ガス先き入れ

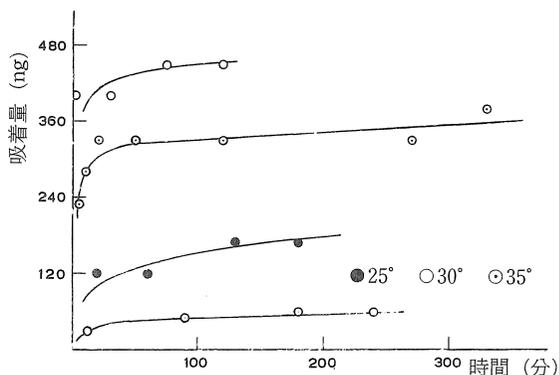


図9 吸着速度線(ガラス瓶) — 水先き入れ

ガスを先きに入れた場合には吸着速度線がシグマ字状になるなどのことが認められる。水先き入れの場合には、まず、これがガラス面に吸着、次いで内部に滲透するのでガラスは膨潤して恐らく組織に歪みを生じ、従ってメルカプタンはこれに沿い、また、その酸性の故にガラスのアルカリ性との間の化学力の働きを受けてガラスの内部に進入するのであろうと思われるが、ガス先き入れの場合には水の吸着が遅れているので、最初の間は、メルカプタンの吸着量が少ないけれども、やがて水の吸着、次いで滲透が進展するにつれてメルカプタンの吸着も進展し、このために経過がシグマ字状になるのであろうと考えられる。

表6を表3に做ってまとめると表7の如くで、表中、吸着量の欄に水の添加無しの場合(表3)を挙げ、さらに吸着量の比が示してある。表を眺めると、(1)水先き入れの場合(B)の方が後入れの場合(A)よりも吸着量が多く、さらに(2)水を添加した場合には、先き入れと後入れを問わず、水を添加しなかった場合よりも吸着量が断然と多いが、(3)その違いは温度が低い間は小さく、また、(4)水の添加のある場合には温度が高くなるにつれて吸着量が増加するなどのことが知ら

表7 水分の影響 (ガラス瓶, 1 ℓ 入り) — 表6のまとめ

## A ガス先き入れ

温度 (°C)	出発濃度 $c_0$ (ng/ml)	到達濃度 $c'$ (ng/ml)	吸 着 量 (%)			吸 着 量 (ng)
			水 添 加			水 添 加
			有	無*	比	有
25	$5.2 \times 10^{-1}$ $7.0 \times 10^{-1}$ 2.2	$4.8 \times 10^{-1}$ $6.6 \times 10^{-1}$ 2.0	7.7	4.6	1.6	40
			5.7			
			9.0			
30	$8.5 \times 10^{-1}$ 2.1	$7.4 \times 10^{-1}$ 1.8 <sub>s</sub>	12.9	3.0	4.1	110
			11.9			
			12.4			

## B ガス後入れ

温度 (°C)	出発濃度 $c_0$ (ng/ml)	到達濃度 $c'$ (ng/ml)	吸 着 量 (%)			吸 着 量 (ng)
			水 添 加			水 添 加
			有	無*	比	有
25	1.5	1.3	13.3	4.6	2.9	200
30	$3.6 \times 10^{-1}$ 3.3 <sub>s</sub>	$2.0 \times 10^{-1}$ 2.9	16.7	3.0	5.0	60
			13.4			
35	2.0	1.6 <sub>s</sub>	17.5	2.2	8.0	350

\* 表3参照

れる。これらの中、まず(2)に関連しては、Drucker<sup>7)</sup>によって知見(表8)が提出され、これはガラスが水を吸着、収容して膨潤し、これを逐って炭酸ガスが溶け込むためであると説明されているが、メチルメルカプタンの場合にも事情は、大体のところ、同じと思われるのでこの線に沿って吸着速度線(図8, 9)に対し考察が行なっている。つぎに、(3)および(4)はメルカプタンとガラスの間の反応性の昂進やガラス中におけるメルカプタンの拡散性の上昇などが原因であろうと見られる。

表9にメルカプタンのガラス内部への溶解量の推定値を掲げたが、これは目安程度のもので、計算は次の通りである。例えば、ガス先入れ(表7, A), 25°C, 出発濃度 $5.2 \times 10^{-1}$  (ng/ml)の場合には水添加無のときの吸着量(%)が4.6であるからガラス表面への吸着量(ng)は $5.2 \times 10^{-1} \times 10^3 \times 4.6 \times 10^{-2} = 24$ 、従って内部への溶解量は $40 - 24 = 16$  (ng)で、吸着総量の40%と推定される。ガス後入れの場合(表7, B)についても同じ方式で計算が行なっているが、これには問題があらうかと思われる。ガス後入れの場合にはガスの吸着量が4.6%を下廻り、従ってガラス内部溶解量は65%より大きくなるなどのことが考えられるからである。

酸素の影響を検討するためにガラス瓶(1 ℓ 入り)を真空にし、これに、まず、窒素あるいは酸素を0.1 ℓ 入れ、次に窒素希釈のメチルメルカプタンを0.9 ℓ 入れて実験したところ(1 atm, 25°C), メチルメルカプタンの吸着量は4.8%前後と測定され、表3, 表7などの

表8 ガラス綿による炭酸ガスの吸着と水分の影響

吸着ガス	圧力 (mb)	吸着量 (mM)
炭酸ガス 水蒸気	155 —	0.013 —
炭酸ガス 水蒸気	155 7	0.189 0.222

表9 メチルメルカプタンのガラス内部溶解量

## A ガス先き入れ

温度 (°C)	吸 着 量			
	総量	表面	内部	内部/総量
25	40	24	16	0.4 <sub>0</sub>
	40	32	8	0.2 <sub>0</sub>
	200	101	99	0.4 <sub>9</sub>
30	110	26	84	0.7 <sub>6</sub>
	250	63	187	0.7 <sub>4</sub>

## B ガス後入れ

温度 (°C)	吸 着 量			
	総量	表面	内部	内部/総量
25	200	69	131	0.6 <sub>s</sub>
30	60	11	49	0.8 <sub>1</sub>
	450	101	349	0.7 <sub>s</sub>
35	350	44	306	0.8 <sub>7</sub>

4.6%とくらべて差のないことが知られた。ただし、酸素濃度が一層高い場合については実験していないのでこれ以上のことは、現在、明らかでない。

## 終りに

窒素希釈のメチルメルカプタンをガラス瓶(1 ℓ 入り)

あるいはポリエステル袋（3ℓ入り）に充たして温度を一定に保ち（15～35℃）ガスクロマトグラフィーにより濃度変化を経時的に測定した。結果とその考察は下の通りである。

(1)30分を経過しない裡に濃度が10%（15℃）～数%（35℃）程度減少し、見掛け上、平衡に達する。

(2)濃度の減少は器壁の広さに比例する（ポリエステル袋）。

(3)ガラス瓶に入れてもポリエステル袋に入れても45℃以上に保つと濃度の減少は起らない。

これらの結果から濃度の減少を吸着が原因であると想定し、吸着等量式およびLangmuir式によって吸着熱を計算したところ、それぞれ、13.7および13.5 kcal/molを得たので吸着力は恐らく化学力に傾いているのではなからうかと思われる。

さらに水分および酸素の影響について実験し、

(4)水分が存在すると、メルカプタンの吸着量が数倍前後大きくなる（ガラス瓶）

(5)酸素（10%）によってメルカプタンが酸化されるおそれはない（25℃）

などの結果を得た。水分の影響については水分子がガラス器壁内へ侵入し、これが原因でメルカプタンがガラスに吸収されることを推定した。

#### 引用文献

- 1) 佐野 悞, 市川 俊子, 村手 哲雄, 坪井 勇: 愛工大研究報告, No13(1978), B, 31～34; 王紙製紙(株)春日井工場公害防止状況総点検報告書, 第5報(昭52.12, 春日井市), 100～112.
- 2) H. G. Karge, J. Roskō: J. Colloid Interf. Sci., 64 (1978), 522～532.
- 3) C. L. Angell, M. V. Howell: J. Phys. Chem., 74 (1970), 2737～2742.
- 4) G. Curthoys, V. Ya. Davidov, A. V. Kiselev, S. A. Kiselev, B. V. Kuznetsov: J. Colloid Interf. Sci., 48 (1974), 58～72.
- 5) R. Sh. Mikhail, T. El-Akkad: J. Colloid Interf. Sci., 51 (1975), 260～265.
- 6) U-B. Mohlin, D. G. Gray: J. Colloid Interf. Sci., 47 (1974), 747～754.
- 7) C. Drucker: Z. Elektrochem., 35 (1929), 640～645; J. J. Bikerman: Physical Surfaces, P.346 Academic, 1970.