



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114302769 B

(45) 授权公告日 2024.03.19

(21) 申请号 202080058499.5
 (22) 申请日 2020.08.11
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114302769 A
 (43) 申请公布日 2022.04.08
 (30) 优先权数据
 2019-150393 2019.08.20 JP
 2020-135048 2020.08.07 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2022.02.18
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2020/030575 2020.08.11
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02021/033595 JA 2021.02.25
 (73) 专利权人 二村化学株式会社
 地址 日本爱知县名古屋市中区
 专利权人 国立研究开发法人产业技术综合研究所
 (72) 发明人 山下信义 谷保佐知 高阪务
 横井诚 堀千春 岛村纮大
 浅野拓也
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 72001
 专利代理师 童春媛 杨思捷

(51) Int.Cl.
 B01J 20/20 (2006.01)
 B01J 20/28 (2006.01)
 B01D 53/02 (2006.01)
 (56) 对比文件
 JP 2011093774 A, 2011.05.12
 WO 03033135 A1, 2003.04.24
 JP 2013220413 A, 2013.10.28
 TW 201831401 A, 2018.09.01
 JP 2019098324 A, 2019.06.24
 CN 105329976 A, 2016.02.17
 US 2010197964 A1, 2010.08.05
 童锡臻等. “改性活性炭对水中PFOS的吸附去除研究”. 《环境科学》. 2012, 第33卷(第9期), 3132-3138.
 S.T.M.L.D. Senevirathna et al.. “Adsorption of perfluorooctane sulfonate (n-PFOS) onto non ion-exchange polymers and granular activated carbon: Batch and column test”. 《Desalination》. 2010, 第260卷(第1-3期), 29-33.
 Ziwen Du et al., “Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review”. 《Journal of Hazardous Materials》. 2014, 第274卷443-454.
 审查员 彭扬帆

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称
 吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭

(57) 摘要

本发明提供对大气试样中的全氟和多氟烷基化合物具有高捕集率的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭及使用其的过滤体。用于可脱附地吸附大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭,其由活性炭吸附材料构成,所述活性炭吸附材料的BET比

表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上, 1nm 以下的微孔容积(V_{mic})之和为 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 以上, $2\sim 60\text{nm}$ 以下的介孔容积(V_{met})之和为 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 以上, 微孔容积(V_{mic})与介孔容积之和(V_{met})的容积差(V_s)为 0.45 以上, 表面氧化物量为 0.10meq/g 以上。

1. 活性炭用于可脱附地吸附大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的应用,其中,所述活性炭由BET比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上的活性炭吸附材料构成,

所述活性炭吸附材料的 $2\sim 60\text{nm}$ 的介孔容积之和 V_{met} 为 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,

所述活性炭吸附材料的下述(i)式中规定的 1nm 以下的微孔容积之和 V_{mic} 与所述 $2\sim 60\text{nm}$ 的介孔容积之和 V_{met} 的容积差 V_s 为 0.45 以上,

[数学式1]

$$V_s = V_{\text{mic}} - V_{\text{met}} \cdots (i)。$$

2. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述活性炭吸附材料的 1nm 以下的微孔容积之和 V_{mic} 为 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。

3. 根据权利要求1或2所述的应用,其中,所述活性炭吸附材料的表面氧化物量为 $0.10\text{meq}/\text{g}$ 以上。

4. 根据权利要求1或2所述的应用,其中,所述活性炭吸附材料为纤维状活性炭。

5. 根据权利要求3所述的应用,其中,所述活性炭吸附材料为纤维状活性炭。

6. 活性炭在制造吸附全氟和多氟烷基化合物的过滤体中的应用,其中,所述活性炭由BET比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上的活性炭吸附材料构成,

所述活性炭吸附材料的 $2\sim 60\text{nm}$ 的介孔容积之和 V_{met} 为 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,

所述活性炭吸附材料的下述(i)式中规定的 1nm 以下的微孔容积之和 V_{mic} 与所述 $2\sim 60\text{nm}$ 的介孔容积之和 V_{met} 的容积差 V_s 为 0.45 以上,

[数学式1]

$$V_s = V_{\text{mic}} - V_{\text{met}} \cdots (i)。$$

7. 根据权利要求6所述的应用,其中,所述活性炭吸附材料的 1nm 以下的微孔容积之和 V_{mic} 为 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。

8. 根据权利要求6或7所述的应用,其中,所述活性炭吸附材料的表面氧化物量为 $0.10\text{meq}/\text{g}$ 以上。

9. 根据权利要求6或7所述的应用,其中,所述活性炭吸附材料为纤维状活性炭。

10. 根据权利要求8所述的应用,其中,所述活性炭吸附材料为纤维状活性炭。

吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭

技术领域

[0001] 本发明涉及捕集大气试样中含有的全氟和多氟烷基化合物的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭。

背景技术

[0002] 全氟和多氟烷基化合物是具有高热稳定性、高化学稳定性和高表面修饰活性的氟取代的脂族化合物类。利用上述特性,全氟和多氟烷基化合物被广泛用于表面处理剂或包装材料、液体灭火剂等工业用途和化学用途等。

[0003] 由于全氟和多氟烷基化合物中的一部分是稳定性非常高的化学物质,所以在释放到环境中后,在自然条件下难以分解。因此,近年来,全氟和多氟烷基化合物被认为是持久性有机污染物 (POPs),自2010年起,在涉及持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约 (POPs公约) 中,限制了全氟辛烷磺酸 (PFOS) (IUPAC名:1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十七氟辛烷-1-磺酸) 的制备和使用。

[0004] 需说明的是,全氟烷基化合物具有完全氟化的直链烷基,是用化学式 (ii) 表示的物质。例如有全氟辛烷磺酸 (PFOS) 或全氟辛酸 (PFOA) (IUPAC名:2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟辛酸) 等。

[0005] [数学式2]

[0006] $C_n F_{2n+1} - R \quad \dots (ii)$ 。

[0007] 多氟烷基化合物表示烷基的氢的一部分置换成氟而得的化合物,是用化学式 (iii) 表示的物质。例如有氟调醇 (Fluorotelomer Alcohol) 等。

[0008] [数学式3]

[0009] $C_n F_{2n+1} - C_2 H_4 - R \quad \dots (iii)$ 。

[0010] 这样,由于全氟和多氟烷基化合物持续残留在自然界中 (水中、土壤中、大气中),所以对全氟和多氟烷基化合物的定量试验方法的确立进行了研究。定量试验方法的研究的课题是开发对全氟和多氟烷基化合物具有高的吸附和脱附性能的捕集材料。使作为含有微量的全氟和多氟烷基化合物的试样的水或空气与捕集材料接触,从而捕集全氟和多氟烷基化合物,通过提取工序使吸附于捕集材料的该化合物脱附到提取液中,并进行浓缩。浓缩后,可用LC-MS/MS或GC-MS/MS等装置定量测定,进行试样中含有的全氟和多氟烷基化合物的浓度测定。

[0011] 作为现有的捕集材料,例如提出了由环糊精聚合物构成的有机氟系化合物吸附材料 (专利文献1)。该吸附材料仅专门用于吸附,无法进行该化合物的脱附,因此不适合用作定量测定中使用的捕集材料。另外,环糊精聚合物为粉状或微粒状,操作性差,通液或通气时的阻力高,存在微粉末向二次侧流出的风险等问题。

[0012] 另外,存在如下的问题,即,全氟和多氟烷基化合物以物理化学特性广泛的各种形态残留在环境中,现有的吸附材料没有足够的捕集性能,不能准确地定量测定。

[0013] 因此,申请人将活性炭作为全氟和多氟烷基化合物用捕集材料进行了研究,发现其可捕集全氟和多氟烷基化合物,对准确的定量测定大为有助。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本特开2012-101159号公报。

发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 本发明是鉴于上述方面而完成的,特别地,提供能够可脱附地捕集大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭,及使用该活性炭的过滤体。

[0019] 解决课题的手段

[0020] 即,第一发明涉及用于可脱附地吸附大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭,其由BET比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上的活性炭吸附材料构成。

[0021] 第二发明涉及在第一发明中,上述活性炭吸附材料的 1nm 以下的微孔容积之和(V_{mic})为 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 以上的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭。

[0022] 第三发明涉及在第一或第二发明中,上述活性炭吸附材料的 $2\sim 60\text{nm}$ 以下的介孔容积之和(V_{met})为 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 以上的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭。

[0023] 第四发明涉及在第一至第三发明的任一项中,上述活性炭吸附材料的下述(i)式中规定的上述微孔容积之和(V_{mic})与上述介孔容积之和(V_{met})的容积差(V_s)为 0.45 以上的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭。

[0024] [数学式1]

[0025]
$$V_s = V_{\text{mic}} - V_{\text{met}} \quad \dots (i)$$

[0026] 第五发明涉及在第一至第四发明的任一项中,上述活性炭吸附材料的表面氧化物量为 0.10meq/g 以上的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭。

[0027] 第六发明涉及在第一至第五发明的任一项中,上述活性炭吸附材料为纤维状活性炭的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭。

[0028] 第七发明涉及吸附全氟和多氟烷基化合物的过滤体,其特征在于,保持有第一至第六发明中的任一项的吸附活性炭。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据第一发明所涉及的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭,由于是由BET比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上的活性炭吸附材料构成的用于可脱附地吸附大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭,所以能够可脱附地捕集迄今为止难以定量测定的该化合物。

[0031] 根据第二发明所涉及的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭,由于在第一发明中,上述活性炭吸附材料的 1nm 以下的微孔容积之和(V_{mic})为 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,所以能够有效且可脱附地捕集全氟和多氟烷基化合物。

[0032] 根据第三发明所涉及的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭,由于在第一或第二

发明中,上述活性炭吸附材料的2~60nm以下的介孔容积之和(V_{met})为 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,所以能够有效且可脱附地捕集全氟和多氟烷基化合物。

[0033] 根据第四发明所涉及的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭,由于在第一至第三发明的任一项中,上述活性炭吸附材料的下述(i)式中规定的上述微孔容积之和(V_{mic})与上述介孔容积之和(V_{met})的容积差(V_{s})为0.45以上,所以能够有效且可脱附地捕集全氟和多氟烷基化合物。

[0034] 根据第五发明所涉及的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭,由于在第一至第四发明的任一项中,上述活性炭吸附材料的表面氧化物量为 0.10meq/g 以上,所以不仅具备基于活性炭的细孔的吸附性能,而且还具备化学吸附能力,可进一步提高全氟和多氟烷基化合物的吸附性能。

[0035] 根据第六发明所涉及的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭,由于在第一至第五发明的任一项中,上述活性炭吸附材料为纤维状活性炭,所以可提高与全氟和多氟烷基化合物的接触效率,提高吸附性能。

[0036] 根据第七发明所涉及的吸附全氟和多氟烷基化合物的过滤体,由于保持有第一至第六发明中的任一项的吸附活性炭,所以可在提高全氟和多氟烷基化合物的捕集效率的同时,具备良好的操作性。

具体实施方式

[0037] 本发明的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭由纤维状活性炭或粒状活性炭构成。纤维状活性炭是将适当的纤维碳化并活化而得到的活性炭,例如有酚醛树脂系、丙烯酸树脂系、纤维素系、煤沥青系等。纤维长度、截面直径等是适当的。

[0038] 作为粒状活性炭的原料,有木材(废料、间伐材、锯屑)、咖啡豆渣、稻壳、椰子壳、树皮、水果的果实等原料。这些天然来源的原料通过碳化、活化,细孔容易变得发达。另外,由于是废弃物的二次利用,所以可廉价地筹措。此外,轮胎、石油沥青、聚氨酯树脂、酚醛树脂等合成树脂来源的烧成物、以及煤等也可用作原料。

[0039] 活性炭原料可根据需要通过在 $200^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度范围内加热碳化而形成微细孔。接着,活性炭原料在 $600^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度范围内暴露于水蒸气、二氧化碳中而被活化处理。其结果,可制成各种细孔得以发达的活性炭。需说明的是,在活化时,还有氯化锌活化等。另外,还进行逐步的清洗。

[0040] 由这样制成的活性炭的物性规定被吸附物质的吸附性能。吸附作为本申请发明的目标被吸附物质的全氟和多氟烷基化合物的活性炭的吸附性能由作为表示活性炭中形成的细孔量的指标的比表面积来规定。需说明的是,在本说明书中,各试制例的比表面积是利用BET法(Brunauer-Emmett-Teller法)测定的。

[0041] 活性炭也由细孔的孔径来规定。在活性炭这样的吸附材料的情况下,微孔、介孔、大孔中的任一种细孔都存在。其中,通过使任一范围的细孔更多地发达,活性炭的吸附对象、性能会改变。在本发明中所希望的活性炭可脱附且有效地吸附全氟和多氟烷基化合物的分子。

[0042] 另外,在活性炭的表面存在酸性官能团。通过活性炭的表面氧化而增加的酸性官能团主要是羧基、酚性羟基等亲水性基团。活性炭表面的酸性官能团影响捕集能力。对于这

些酸性官能团量,可作为表面氧化物量来掌握。认为若活性炭的表面氧化物量增加,则活性炭表面的亲水性提高,在全氟和多氟烷基化合物中,特别是具有亲水性基团的氟调醇类的捕集性能提高。

[0043] 作为使活性炭的表面氧化物增加的方法,可举出以下的方法。一种是通过再次经过加热工序来促进表面残基的氧化,使酸性官能团增加的方法。即,空气或氧气氛下的氧化。或者,在空气气氛下同时还导入温度为25~40°C、湿度为60~90%的空气。于此,在150~900°C下加热1~10小时,可得到表面氧化物量增加的活性炭。认为通过伴随着湿润的空气进行加热,存在于活性炭表面的烷基等烃基被氧化,或将水的羟基导入表面,从而酸性官能团增加。

[0044] 此外,还有通过氧化剂使活性炭的表面氧化,使表面氧化物增加的方法。氧化剂可举出次氯酸、过氧化氢等。将活性炭浸渍于含有这些氧化剂的液体中后,进行干燥,由此可得到表面氧化物量增加的活性炭。该活性炭表面的酸性官能团的量如后述各试制例所示,可作为表面氧化物量进行测定。

[0045] 可脱附地吸附大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的活性炭的吸附性能如由后述实施例可导出的那样,通过使比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上而发挥。通过形成一定以上的活性炭的细孔,可确保该化合物的吸附性能。

[0046] 而且,可知在大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的吸附中,活性炭中形成的细孔分布也有贡献。在本说明书中,微孔是指细孔直径为1nm以下的细孔,如由后述实施例可导出的那样,若微孔的细孔容积(V_{mic})的合计为 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,则大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的吸附性能提高。需说明的是,在本说明书中,各试制例的1nm以下的微孔容积是利用MP法(Micropore法)测定的。认为通过形成一定以上的微孔,该化合物容易被捕集在细孔中。

[0047] 另外,在本说明书中,介孔是指细孔直径为2~60nm范围的细孔,如由后述实施例可导出的那样,若介孔的细孔容积($V_{\text{me}}t$)的合计为 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,则大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的吸附性能提高。需说明的是,在本说明书中,各试制例的2~60nm范围的介孔容积是利用DH法(Dollimore-Heal法)测定的。由于利用DH法的测定,测定对象为2.43~59.72nm的细孔。认为通过形成一定以上的介孔,该化合物可容易地侵入到微孔中。

[0048] 此外,认为微孔的细孔容积与介孔的细孔容积之差也有助于有效地吸附全氟和多氟烷基化合物。如由后述实施例可导出的那样,通过使微孔容积之和(V_{mic})与介孔容积之和($V_{\text{me}}t$)的容积差(V_s)为0.45以上,能够有效且可脱附地吸附大气试样中的全氟和多氟烷基化合物。认为通过制成不仅不使介孔过度发达,而且使微孔良好地发达的活性炭,可在提高全氟和多氟烷基化合物的吸附性能的同时,在之后的提取操作时,该化合物可顺利地脱附,由此可良好地进行定量测定。

[0049] 其次,通过使表面氧化物量为 $0.10\text{meq}/\text{g}$ 以上,可提高活性炭表面的亲水性,有效地吸附大气试样中的全氟和多氟烷基化合物。

实施例

[0050] [使用的活性炭吸附材料]

[0051] 发明人为了制作吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭,使用了下述原料。

- [0052] • 纤维状活性炭
- [0053] FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制:纤维状活性炭“CF”(平均纤维直径:15 μ m)
- [0054] {下文标记为C1。}
- [0055] FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制:纤维状活性炭“FE3010”(平均纤维直径:15 μ m)
- [0056] {下文标记为C2。}
- [0057] FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制:纤维状活性炭“FE3012”(平均纤维直径:15 μ m)
- [0058] {下文标记为C3。}
- [0059] FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制:纤维状活性炭“FE3013”(平均纤维直径:15 μ m)
- [0060] {下文标记为C4。}
- [0061] FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制:纤维状活性炭“FE3015”(平均纤维直径:15 μ m)
- [0062] {下文标记为C5。}
- [0063] FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制:纤维状活性炭“FE3018”(平均纤维直径:15 μ m)
- [0064] {下文标记为C6。}
- [0065] • 粒状活性炭
- [0066] FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制:椰壳活性炭“CW480SZ”(平均粒径:250 μ m)
- [0067] {下文标记为C7。}
- [0068] FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制:酚醛树脂活性炭“QW250”(平均粒径:250 μ m)
- [0069] {下文标记为C8。}
- [0070] [大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的捕集性能的研究1]
- [0071] 发明人使用下述试制例1~5,进行大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的捕集实验1。
- [0072] [试制例的调制]
- [0073] <试制例1>
- [0074] 以将作为与FE3010相同原料的酚醛树脂纤维在600℃碳化而成的纤维状活性炭“CF”(C1)作为试制例1的活性炭。
- [0075] <试制例2>
- [0076] 以FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3015”(C5)作为试制例2的活性炭。
- [0077] <试制例3>
- [0078] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3010”(C2)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为6%的溶液中,静置150小时后,取出并使其干燥,制成试制例3的活性炭。
- [0079] <试制例4>
- [0080] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3015”(C5)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为6%的溶液中,静置70小时后,取出并使其干燥,制成试制例4的活性炭。
- [0081] <试制例5>
- [0082] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3018”(C6)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为6%的溶液中,静置50小时后,取出并使其干燥,制成试制例5的活性

炭。

[0083] [活性炭的测定1]

[0084] [表面氧化物量]

[0085] 表面氧化物量 (meq/g) 设为:应用Boehm的方法,在0.05N氢氧化钠水溶液中振荡各实例的吸附活性炭后过滤,用0.05N盐酸中和滴定该滤液时的氢氧化钠量。

[0086] [BET比表面积]

[0087] 对于比表面积 (m^2/g),使用MicrotracBEL Corp.制自动比表面积/细孔分布测定装置“BELSORP-miniII”测定77K下的氮吸附等温线,利用BET法求得 (BET比表面积)。

[0088] [平均细孔直径]

[0089] 对于平均细孔直径 (nm),假设细孔的形状为圆筒形,使用细孔容积 (cm^3/g) 和比表面积 (m^2/g) 的值由算式 (iv) 求得。

[0090] [数学式4]

[0091]
$$\text{平均细孔直径 (nm)} = \left(\frac{\text{细孔容积 (cm}^3/\text{g)}}{\text{比表面积 (m}^2/\text{g)}} \right) \times 4 \times 1000 \dots \text{(iv)}。$$

[0092] 试制例1~5的活性炭的物性如表1所示。从表1的上部起依次为表面氧化物量 (meq/g)、BET比表面积 (m^2/g)、平均细孔直径 (nm)、平均纤维直径 (μm)。

[0093] [表1]

	试制例 1	试制例 2	试制例 3	试制例 4	试制例 5
表面氧化物量 (meq/g)	0.03	0.21	0.41	0.48	0.42
BET 比表面积 (m^2/g)	138	1540	791	1463	1920
平均细孔直径 (nm)	1.87	1.64	1.56	1.69	1.85
平均纤维直径 (μm)	15	15	15	15	15

[0094] [大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的捕集效率的测定1]

[0096] 作为全氟和多氟烷基化合物,此次使用氟调醇(下文标记为“FTOHs”)和乙基全氟辛烷磺酰胺(IUPAC名:N-乙基-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十七氟辛烷-1-磺酰胺)(下文标记为“N-EtFOSA”)进行评价。FTOHs是用上述化学式(ii)表示的物质,物质名根据碳原子数而不同。例如,在 $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ 的情况下,命名为8:2FTOH (IUPAC名:3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟-1-癸醇)。N-EtFOSA是用以下化学式(v)表示的物质。

[0097] [数学式5]

[0098] $C_8F_{17} - SO_2 - N(C_2H_5) - C_2H_4 - H \dots \text{(v)}。$

[0099] 将向软质聚氨酯泡沫(PUF)中添加100 μl 的用甲醇将各标准物质稀释至100ppb得到的稀释液而成的物质设置在第1节。接着,在第2节中向45mm ϕ 的壳体中填充1.2g的试制例的吸附活性炭,以20l/min的速度将22~24 $^{\circ}C$ 的空气对第1节的PUF和第2节的纤维状活性炭通气48小时。

[0100] 在通气后,使用15ml的以二氯甲烷和乙酸乙酯为主要成分的混合溶剂对试制例的活性炭吸附材料进行充分地接触搅拌后,进行离心分离从而固液分离,采集提取液。

[0101] 使用GC-MS/MS (Waters公司制QuatrimicroGC)以MRM模式对该提取液进行定量测

定,确认捕集性能。

[0102] 在表2中,对于试制例1~5的活性炭,按每种对象物质示出氟调醇 (FTOH) 的回收率 (%)。对象物质为4:2FTOH (IUPAC名:3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己醇)、6:2FTOH (IUPAC名:3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛醇)、8:2FTOH、10:2FTOH (IUPAC名:3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-二十一氟-1-十二醇)、N-EtFOSA。

[0103] [表2]

		试制例1	试制例2	试制例3	试制例4	试制例5	
[0104]	对象物质	4:2FTOH	ND	17-32%	45-87%	99-118%	20-58%
		6:2FTOH	1.6-1.8%	18-26%	51-67%	66-73%	50-63%
		8:2FTOH	6.4-6.5%	26-32%	164-220%	86-135%	125-139%
		10:2FTOH	ND	140-160%	390-420%	135-150%	430-440%
		N-EtFOSA	38-45%	53%	100%	108%	205%

[0105] 需说明的是,在表中,“ND”表示在定量下限值以下。需说明的是,由于质量数影响同一片段的共洗脱现象,可观察到回收率达到150%以上的情况。

[0106] [大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的捕集性能的研究2]

[0107] 接着,发明人使用下述试制例6~21来重新研究GC-MS/MS的MRM模式的最佳转换和碰撞能量,在精度更高的分析条件下,进行大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的捕集实验2。

[0108] [试制例的调制]

[0109] <试制例6>

[0110] 以10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“CF”(C1)作为试制例6的活性炭。

[0111] <试制例7>

[0112] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“CF”(C1)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为4.2%的溶液中,静置220小时后,取出并使其干燥,制成试制例7的活性炭。

[0113] <试制例8>

[0114] 以10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3010”(C2)作为试制例8的活性炭。

[0115] <试制例9>

[0116] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3010”(C2)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为4.2%的溶液中,静置150小时后,取出并使其干燥,制成试制例9的活性炭。

[0117] <试制例10>

[0118] 以10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3012”(C3)作为试制例10的活性炭。

[0119] <试制例11>

[0120] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3012”(C3)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为4.2%的溶液中,静置100小时后,取出并使其干燥,制成试制例11的

活性炭。

[0121] <试制例12>

[0122] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3013”(C4)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为1.5%的溶液中,静置70小时后,取出并使其干燥,制成试制例12的活性炭。

[0123] <试制例13>

[0124] 以10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3015”(C5)作为试制例13的活性炭。

[0125] <试制例14>

[0126] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3015”(C5)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为1.5%的溶液中,静置40小时后,取出并使其干燥,制成试制例14的活性炭。

[0127] <试制例15>

[0128] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3015”(C5)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为4.2%的溶液中,静置70小时后,取出并使其干燥,制成试制例15的活性炭。

[0129] <试制例16>

[0130] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3015”(C5)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为14.0%的溶液中,静置350小时后,取出并使其干燥,制成试制例16的活性炭。

[0131] <试制例17>

[0132] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3015”(C5)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为18.9%的溶液中,静置480小时后,取出并使其干燥,制成试制例17的活性炭。

[0133] <试制例18>

[0134] 以10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3018”(C6)作为试制例18的活性炭。

[0135] <试制例19>

[0136] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制纤维状活性炭“FE3018”(C6)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为4.2%的溶液中,静置50小时后,取出并使其干燥,制成试制例19的活性炭。

[0137] <试制例20>

[0138] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制椰壳活性炭“CW480SZ”(C7)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为4.2%的溶液中,静置70小时后,取出并使其干燥,制成试制例20的活性炭。

[0139] <试制例21>

[0140] 使10g的FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制酚醛树脂活性炭“QW250”(C8)浸渍在500ml的过氧化氢浓度为4.2%的溶液中,静置70小时后,取出并使其干燥,制成试制例21的活性炭。

[0141] [活性炭的测定2]

[0142] 试制例6~21的表面氧化物、比表面积和平均细孔直径与上述“活性炭的测定1”同样地求得。

[0143] [微孔容积]

[0144] 关于细孔容积,使用自动比表面积/细孔分布测定装置(“BELSORP-miniII”, MicrotracBEL Corp.制),通过氮吸附进行测定。试制例6~21的作为细孔直径为1nm以下范围的细孔容积的微孔容积之和(V_{mic}) (cm^3/g),根据氮气的吸附等温线的t-plot利用MP法分析细孔直径1nm以下范围内的 dV/dD 的值而求得。

[0145] [介孔容积]

[0146] 细孔直径为2~60nm范围内的 dV/dD 的值由氮气的吸附等温线利用DH法进行分析。需说明的是,分析软件中的细孔直径为2~60nm的直径范围为2.43~59.72nm。由该分析结果求得试制例6~21的作为细孔直径为2~60nm范围的细孔容积的介孔容积之和(V_{met}) (cm^3/g)。

[0147] [容积差]

[0148] 试制例6~21的容积差(V_s)是从微孔容积之和(V_{mic}) (cm^3/g)中减去介孔容积之和(V_{met}) (cm^3/g)得到的值,由上述(i)式算出。

[0149] 试制例6~21的活性炭的物性如表3、4所示。从表3的上部起依次为表面氧化物量(meq/g)、BET比表面积(m^2/g)、平均细孔直径(nm)、微孔容积(V_{mic}) (cm^3/g)、介孔容积(V_{met}) (cm^3/g)、容积差(V_s) (cm^3/g)。

[0150] [表3]

		试制例6	试制例7	试制例8	试制例9	试制例10	试制例11
表面氧化物	(meq/g)	0.05	0.30	0.10	0.41	0.15	0.57
BET比表面积	(m^2/g)	526	482	825	769	951	989
平均细孔直径	(nm)	1.94	1.98	1.54	1.53	1.59	1.61
微孔容积(V_{mic})	(cm^3/g)	0.195	0.168	0.345	0.315	0.380	0.394
介孔容积(V_{met})	(cm^3/g)	0.069	0.074	0.001	0.004	0.026	0.031
容积差(V_s)	(cm^3/g)	0.126	0.094	0.344	0.311	0.354	0.363

[0151]

[0152] [表4]

		试制例12	试制例13	试制例14	试制例15	试制例16
表面氧化物	(meq/g)	0.19	0.10	0.20	0.48	0.92
BET比表面积	(m^2/g)	1320	1572	1543	1474	1356
平均细孔直径	(nm)	1.65	1.76	1.65	1.64	1.73
微孔容积(V_{mic})	(cm^3/g)	0.531	0.796	0.641	0.612	0.546
介孔容积(V_{met})	(cm^3/g)	0.048	0.094	0.038	0.041	0.036
容积差(V_s)	(cm^3/g)	0.483	0.702	0.603	0.571	0.510

[0153]

[0154] [表5]

[0155]

		试制例17	试制例18	试制例19	试制例20	试制例21
表面氧化物	(meq/g)	1.10	0.10	0.42	0.38	0.86
BET比表面积	(m ² /g)	1341	2017	1949	1700	1966
平均细孔直径	(nm)	1.71	1.89	1.84	1.99	2.08
微孔容积 (V _{mic})	(cm ³ /g)	0.545	0.841	0.838	0.679	0.729
介孔容积 (V _{meso})	(cm ³ /g)	0.075	0.124	0.117	0.234	0.414
容积差 (V _n)	(cm ³ /g)	0.470	0.717	0.721	0.445	0.315

[0156] [大气试样中的全氟和多氟烷基化合物的捕集效率的测定2]

[0157] 作为全氟和多氟烷基化合物,与上述捕集实验1同样地使用FTOHs,对试制例6~21进行评价。

[0158] 向软质聚氨酯泡沫 (PUF) 中添加100μl的用甲醇将各标准物质稀释至100ng/ml (100ppb) 得到的稀释液,并设置在第1节。接着,在第2节中向47mm φ 的壳体中填充试制例的活性炭,使得填充时的厚度约为2mm,并以20l/min的速度将22~24℃的空气对第1节的PUF和第2节的纤维状活性炭通气48小时。

[0159] 在通气后,将试制例的活性炭转移至PP制的离心管 (容量为15ml) 中,加入10ml的以二氯甲烷和乙酸乙酯为主要成分的混合溶剂。以225rpm将离心管振荡10分钟后,采集提取液。继续重复进行2次该提取液的采集工序,采集总计30ml的提取液。

[0160] 利用氮吹浓缩装置将采集的提取液浓缩至1ml后,使用GC-MS/MS (“GCMS-TQ8050”,株式会社岛津制作所公司制)以MRM模式对该提取液进行定量测定,确认捕集性能。

[0161] 在表6~8中,对于试制例6~21的活性炭,按每种对象物质示出氟调醇类 (FTOHs) 的回收率 (%)。对象物质为4:2FTOH (IUPAC名:3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己醇)、6:2FTOH (IUPAC名:3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛醇)、8:2FTOH、10:2FTOH (IUPAC名:3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-二十一氟-1-十二醇)。

[0162] [表6]

[0163]

		试制例6	试制例7	试制例8	试制例9	试制例10	试制例11
对象物质	4:2FTOH	ND	ND	ND	ND	56%	65%
	6:2FTOH	ND	ND	ND	ND	60%	64%
	8:2FTOH	ND	ND	ND	ND	77%	71%
	10:2FTOH	ND	ND	ND	ND	61%	53%

[0164] [表7]

[0165]

		试制例12	试制例13	试制例14	试制例15	试制例16
对象物质	4:2FTOH	83%	66%	79%	79%	74%
	6:2FTOH	73%	77%	78%	87%	70%
	8:2FTOH	98%	58%	78%	87%	81%
	10:2FTOH	90%	92%	83%	93%	79%

[0166] [表8]

[0167]

		试制例17	试制例18	试制例19	试制例20	试制例21
对象物质	4:2FTOH	71%	75%	79%	45%	45%
	6:2FTOH	98%	57%	74%	62%	62%
	8:2FTOH	89%	74%	87%	51%	51%
	10:2FTOH	89%	85%	85%	39%	39%

[0168] 需说明的是,在表中,“ND”表示在定量下限值以下。与捕集实验1相比,各数值中可抑制质量分析的测定值的偏差。

[0169] [结果与考察]

[0170] 试制例6~9中,任一FTOH的回收率都在定量下限值以下,对象物质的吸附不充分。推测由于不具有吸附对象物质所需的细孔或比表面积,所以不能发挥吸附性能。

[0171] 试制例10~21中,对于任一FTOH都能够回收。若使BET比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上,则显示能够吸附对象物质。推测活性炭的比表面积参数对各FTOH的吸附性能有一定的影响。另外,特别是作为纤维状活性炭的试制例10~19中,任一FTOH的回收率均为50%以上的良好结果。从对象物质与活性炭的接触效率的观点出发,认为若设为纤维状活性炭,则可更有效地吸附FTOH。

[0172] 此外,还显示出,若制成微孔和介孔发达的活性炭,则对于任一FTOH的吸附性能都会提高。认为试制例6、7中,微孔和介孔都没有发达,任一FTOH都未被吸附。认为试制例8、9中,虽然看到了微孔的发达,但介孔未发达,因此存在于活性炭的细孔的入口侧的介孔少,FTOH的分子未顺利地导入到微孔内,未被吸附。

[0173] 由于认为试制例10~21的微孔和介孔的细孔容积都大,且任一种的细孔都充分发达,因此推测FTOH的分子被顺利地导入到活性炭的细孔内,显示出优异的吸附性能。试制例12~19显示出特别优异的FTOH的回收性能。试制例12~19的特征均为微孔的细孔容积大,且虽然看到介孔的细孔发达,但介孔的细孔容积不那么大。认为由于在微孔内吸附FTOH的分子后,在提取操作时容易顺利地脱附到细孔外,所以显示出特别良好的回收率。

[0174] 与此相对,试制例20、21中,由于微孔和介孔的细孔容积都大,所以可以说是具有从大的细孔到小的细孔复杂地发达的细孔的活性炭。推测在复杂地发达的细孔内吸附的FTOH的分子在提取操作时难以顺利地脱附,与试制例12~19相比,FTOH的回收率稍差。鉴于这些结果,则可理解活性炭的微孔的细孔容积之和(V_{mic})、介孔的细孔容积之和(V_{met})以及作为它们的差值的容积差(V_{g})对FTOH的回收率有影响。

[0175] 另外,研究了除了活性炭的细孔条件以外,还通过提高表面氧化物量来提高与具有亲水性基团的FTOH的亲水性,从而提高FTOH的吸附性能,结果在相同的活性炭原料的试制例13和试制例14~17中,增加了表面氧化物量的试制例14~17显示出良好的吸附性能。同样地,在试制例18和试制例19中,表面氧化物量多的试制例19显示出更好的吸附性能。因此,可理解通过增加活性炭的表面氧化物的量,可进一步提高FTOH的吸附性能。

[0176] 产业上的可利用性

[0177] 本发明的吸附全氟和多氟烷基化合物的活性炭由于能够可脱附地吸附大气试样中的全氟和多氟烷基化合物,所以可定量测定用现有的捕集材料不可能定量测定的该化合物。由此,可有效地定量评价持久性有机污染物。