

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7573108号

(P7573108)

(45)発行日 令和6年10月24日(2024.10.24)

(24)登録日 令和6年10月16日(2024.10.16)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J 20/20 (2006.01)

B 0 1 J 20/20

B

B 0 1 J 20/28 (2006.01)

B 0 1 J 20/28

Z

C 0 2 F 1/28 (2023.01)

C 0 2 F 1/28

D

請求項の数 8 (全14頁)

(21)出願番号	特願2023-525787(P2023-525787)	(73)特許権者	592184876 フタムラ化学株式会社 愛知県名古屋市中村区名駅二丁目2番 16号
(86)(22)出願日	令和4年5月27日(2022.5.27)	(74)代理人	100201879 弁理士 加藤 大輝
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/021742	(72)発明者	横井 誠 岐阜県美濃加茂市御門町二丁目2番地6 2号フタムラ化学株式会社岐阜工場内
(87)国際公開番号	WO2022/255249	(72)発明者	三浦 祥平 岐阜県美濃加茂市御門町二丁目2番地6 2号フタムラ化学株式会社岐阜工場内
(87)国際公開日	令和4年12月8日(2022.12.8)	審査官	壺内 信吾
審査請求日	令和5年11月16日(2023.11.16)		
(31)優先権主張番号	特願2021-93623(P2021-93623)		
(32)優先日	令和3年6月3日(2021.6.3)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

夾雑物を含有する水中のペルフルオロアルキル化合物を吸着するための活性炭吸着材であって、

前記活性炭吸着材がD Hプロット法による測定において細孔直径が2 ~ 50 nmの細孔における細孔容積和が0.025 cm<sup>3</sup>/g以下であり、

前記活性炭吸着材がM Pプロット法による測定において細孔直径が1.5 ~ 2 nmの細孔における細孔容積和が0.014 cm<sup>3</sup>/g以上である

ことを特徴とするペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭。

## 【請求項2】

前記ペルフルオロアルキル化合物がペルフルオロオクタンスルホン酸又はペルフルオロオクタン酸のどちらか一方又は両方である請求項1に記載のペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭。

## 【請求項3】

前記ペルフルオロアルキル化合物活性炭吸着材のタップ比重が0.48 g/cc以上である請求項1又は2に記載のペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭。

## 【請求項4】

前記ペルフルオロアルキル化合物活性炭吸着材において、下記のペルフルオロアルキル化合物吸着性能評価試験方法によって測定されたペルフルオロアルキル化合物の単位重量あたりの吸着性能が、ペルフルオロオクタンスルホン酸吸着量が600 μg/g以上であ

10

20

り、かつペルフルオロオクタン酸吸着量が  $300 \mu\text{g}/\text{g}$  以上である請求項 1 又は 2 に記載のペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭。

[ ペルフルオロアルキル化合物 吸着性能評価試験方法 ]

1. 超純水にフタル酸水素カリウム及びフミン酸を添加して全有機体炭素  $3.1 \text{mg}/\text{L}$  (内フミン酸  $0.1 \text{mg}/\text{L}$ ) とし、ペルフルオロオクタンスルホン酸とペルフルオロオクタン酸の試料を加えてそれぞれを  $500 \text{ng}/\text{L}$  (合算濃度  $1000 \text{ng}/\text{L}$ ) として試験水を調製する。

2. 上記 1. で得た試験水  $200 \text{mL}$  に、吸着活性炭  $0.1 \text{mg}$  を添加して、 $25^\circ\text{C}$  の恒温振とう機を使用して  $140 \text{rpm}$  で 48 時間振とうする。

3. 振とう後、固液分離により吸着活性炭を取り除き、メタノールを主成分とする溶媒で抽出、濃縮後に LC-MS/MS にてペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸の濃度を測定する。

10

【請求項 5】

前記ペルフルオロアルキル化合物活性炭吸着材において、下記のペルフルオロアルキル化合物吸着性能評価試験方法によって測定されたペルフルオロアルキル化合物の単位重量あたりの吸着性能が、ペルフルオロオクタンスルホン酸吸着量が  $600 \mu\text{g}/\text{g}$  以上であり、かつペルフルオロオクタン酸吸着量が  $300 \mu\text{g}/\text{g}$  以上である請求項 3 に記載のペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭。

[ ペルフルオロアルキル化合物 吸着性能評価試験方法 ]

1. 超純水にフタル酸水素カリウム及びフミン酸を添加して全有機体炭素  $3.1 \text{mg}/\text{L}$  (内フミン酸  $0.1 \text{mg}/\text{L}$ ) とし、ペルフルオロオクタンスルホン酸とペルフルオロオクタン酸の試料を加えてそれぞれを  $500 \text{ng}/\text{L}$  (合算濃度  $1000 \text{ng}/\text{L}$ ) として試験水を調製する。

20

2. 上記 1. で得た試験水  $200 \text{mL}$  に、吸着活性炭  $0.1 \text{mg}$  を添加して、 $25^\circ\text{C}$  の恒温振とう機を使用して  $140 \text{rpm}$  で 48 時間振とうする。

3. 振とう後、固液分離により吸着活性炭を取り除き、メタノールを主成分とする溶媒で抽出、濃縮後に LC-MS/MS にてペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸の濃度を測定する。

【請求項 6】

前記ペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭が浄水装置の浄水フィルターにおける吸着材である請求項 1 又は 2 に記載のペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭。

30

【請求項 7】

前記ペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭が浄水装置の浄水フィルターにおける吸着材である請求項 3 に記載のペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭。

【請求項 8】

前記ペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭が浄水装置の浄水フィルターにおける吸着材である請求項 4 に記載のペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、夾雑物を含有する水中のペルフルオロアルキル化合物を吸着するペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ペル及びポリフルオロアルキル化合物は、高い熱安定性、高い化学的安定性、高い表面修飾活性を有するフッ素置換された脂肪族化合物類である。ペル及びポリフルオロアルキル化合物は、前記特性を生かし表面処理剤や包装材、液体消火剤等の工業用途及び化学用途等幅広く使用されている。

【0003】

ペル及びポリフルオロアルキル化合物の一部は、非常に安定性の高い化学物質であるこ

50

とから、環境中に放出後、自然条件下では分解されにくい。このため、近年では、ペル及びポリフルオロアルキル化合物は残留性有機汚染物質（POPs）として認識され、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）（IUPAC名：1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - ヘプタデカフルオロオクタン - 1 - スルホン酸）が2010年より残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）において、製造や使用が規制されることとなった。

【0004】

特に、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）は、世界中で規制対象となっており、日本国内においても令和2年4月1日より水質管理目標設定項目にペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）の合算値が50ng/L以下とする基準値が追加された。

10

【0005】

なお、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）やペルフルオロオクタン酸（PFOA）（IUPAC名：2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - ペンタデカフルオロオクタン酸）等が含まれるペルフルオロアルキル化合物は完全にフッ素化された直鎖アルキル基を有しており、化学式（i）で示される物質である。また、ポリフルオロアルキル化合物はアルキル基の水素の一部がフッ素に置き換わったものを示し、化学式（ii）で示される物質である。例えば、フルオロテロマーアルコール等がある。

【0006】

20

【数1】



【0007】

30

【数2】



【0008】

40

このように、ペル及びポリフルオロアルキル化合物は自然界（水中、土壌中、大気中）に残存し続けることから、ペル及びポリフルオロアルキル化合物の定量試験方法の確立が検討されている。定量試験方法の検討の課題は、ペル及びポリフルオロアルキル化合物の高い吸着及び脱離性能を有する捕集材の開発である。微量なペル及びポリフルオロアルキル化合物を含有する試料である水ないし空気を、捕集材に接触させてペル及びポリフルオロアルキル化合物を捕集し、捕集材に吸着された該化合物を抽出工程によって抽出液中に脱離させ、濃縮する。濃縮後、LC-MS/MSやGC-MS/MS等の装置で定量測定し、試料中に含まれるペル及びポリフルオロアルキル化合物の濃度測定を行うことが可能となる。

【0009】

50

そこで、発明者らは、ペル及びポリフルオロアルキル化合物の正確な定量測定に寄与することを可能とする捕集材としてのペル及びポリフルオロアルキル化合物吸着活性炭の開発に成功した（特許文献1及び2参照。）。この吸着活性炭は、一定の物性を満たすことにより、測定対象物であるペル及びポリフルオロアルキル化合物の良好な吸着及び脱離を可能とし、該化合物の正確な定量測定を可能とするものである。

【0010】

次に、いわゆる環境水中のペルフルオロアルキル化合物等の残留性有機フッ素化合物類の除去に関し、環境水中に含まれる有機物等の夾雑物の影響により、環境水中の残留性有機フッ素化合物類はオゾンや活性炭処理による浄水処理では十分な除去ができないと報告されている（非特許文献1参照。）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【文献】特開2021-035671号公報

【文献】特開2021-079376号公報

【非特許文献】

【0012】

【文献】京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター 木村功二ら著、「粉末活性炭による残留性有機フッ素化合物類の吸着除去特性および影響要因の検討」（環境工学研究論文集・第45巻・2008、301～308頁）

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、前記の点に鑑み、特に、いわゆる環境水や排水等の夾雑物を含有する水中のペルフルオロアルキル化合物であっても効率的に吸着可能なペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

すなわち、第1の発明は、夾雑物を含有する水中のペルフルオロアルキル化合物を吸着するための活性炭吸着材であって、前記活性炭吸着材がDHプロット法による測定において細孔直径が2～50nmの細孔における細孔容積和が $0.025\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、前記活性炭吸着材がMPプロット法による測定において細孔直径が1.5～2nmの細孔における細孔容積和が $0.014\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とするペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭に係る。

30

【0015】

第2の発明は、第1の発明において、前記ペルフルオロアルキル化合物がペルフルオロオクタンスルホン酸又はペルフルオロオクタン酸のどちらか一方又は両方であるペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭に係る。

【0016】

第3の発明は、第1又は2の発明において、前記ペルフルオロアルキル化合物活性炭吸着材のタップ比重が $0.48\text{ g/cc}$ 以上であるペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭に係る。

40

【0017】

第4の発明は、第1ないし3の発明のいずれかにおいて、前記ペルフルオロアルキル化合物活性炭吸着材において、下記のペルフルオロアルキル化合物吸着性能評価試験方法によって測定されたペルフルオロアルキル化合物の単位重量あたりの吸着性能がペルフルオロオクタンスルホン酸吸着量が $600\text{ }\mu\text{g/g}$ 以上であり、かつペルフルオロオクタン酸吸着量が $300\text{ }\mu\text{g/g}$ 以上であるペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭に係る。

【0018】

[ペルフルオロアルキル化合物 吸着性能評価試験方法]

50

1. 超純水にフタル酸水素カリウム及びフミン酸を添加して全有機体炭素  $3.1 \text{ mg/L}$  (内フミン酸  $0.1 \text{ mg/L}$ ) とし、ペルフルオロオクタンスルホン酸とペルフルオロオクタンの試料を加えてそれぞれを  $500 \text{ ng/L}$  (合算濃度  $1000 \text{ ng/L}$ ) として試験水を調製する。

2. 上記 1. で得た試験水  $200 \text{ mL}$  に、吸着活性炭  $0.1 \text{ mg}$  を添加して、 $25^\circ\text{C}$  の恒温振とう機を使用して  $140 \text{ rpm}$  で  $48$  時間振とうする。

3. 振とう後、固液分離により吸着活性炭を取り除き、メタノールを主成分とする溶媒で抽出、濃縮後に LC-MS/MS にてペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタンの濃度を測定する。

【0019】

第 5 の発明は、第 1 ないし 4 の発明のいずれかにおいて、前記ペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭が浄水装置の浄水フィルターにおける吸着材であるペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭に係る。

【発明の効果】

【0020】

第 1 の発明に係るペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭によると、夾雑物を含有する水中のペルフルオロアルキル化合物を吸着するための活性炭吸着材であって、前記活性炭吸着材が DH プロット法による測定において細孔直径が  $2 \sim 50 \text{ nm}$  の細孔における細孔容積和が  $0.025 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下であり、前記活性炭吸着材が MP プロット法による測定において細孔直径が  $1.5 \sim 2 \text{ nm}$  の細孔における細孔容積和が  $0.014 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上であることから、いわゆる環境水や排水等の夾雑物を含有する水中のペルフルオロアルキル化合物であっても効率的に吸着することができる。

【0021】

第 2 の発明に係るペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭によると、前記ペルフルオロアルキル化合物がペルフルオロオクタンスルホン酸又はペルフルオロオクタンのどちらか一方又は両方であることから、規制対象である化合物の水中からの除去に寄与することができる。

【0022】

第 3 の発明に係るペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭によると、第 1 又は 2 の発明において、前記ペルフルオロアルキル化合物活性炭吸着材のタップ比重が  $0.48 \text{ g/cc}$  以上であることから、単位容積当たりの吸着性能が良好であるため、浄水場のような体積が既定の既存設備での使用が期待できる。さらに、既存の浄水装置等のフィルター体に用いることもでき、取り回しに優れる。

【0023】

第 4 の発明に係るペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭によると、第 1 ないし 3 の発明のいずれかにおいて、前記ペルフルオロアルキル化合物活性炭吸着材において、上記のペルフルオロアルキル化合物吸着性能評価試験方法によって測定されたペルフルオロアルキル化合物の単位重量あたりの吸着性能がペルフルオロオクタンスルホン酸吸着量が  $600 \mu\text{g/g}$  以上であり、かつペルフルオロオクタンの吸着量が  $300 \mu\text{g/g}$  以上であることから、夾雑物を含有する水中であっても、良好なペル及びポリフルオロアルキル化合物の吸着性能を有し、該化合物を効率的に除去することができる。

【0024】

第 5 の発明に係るペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭によると、第 1 ないし 4 の発明のいずれかにおいて、前記ペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭が浄水装置の浄水フィルターにおける吸着材であるため、夾雑物が含まれる水中であっても、ペルフルオロアルキル化合物を選択的に吸着する効果が高く、浄水場や浄水フィルターの吸着材に相応しい。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明のペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭は、繊維状活性炭又は粒状活性炭より

10

20

30

40

50

なる。繊維状活性炭は、適宜の繊維を炭化し賦活して得た活性炭であり、例えばフェノール樹脂系、アクリル樹脂系、セルロース系、石炭ピッチ系等がある。繊維長や断面径等は適宜である。

【0026】

粒状活性炭の原料としては、木材（廃材、間伐材、オガコ）、コーヒー豆の絞りかす、籾殻、椰子殻、樹皮、果物の実等の原料がある。これらの天然由来の原料は炭化、賦活により細孔が発達しやすくなる。また廃棄物の二次的利用であるため安価に調達可能である。他にもタイヤ、石油ピッチ、ウレタン樹脂、フェノール樹脂等の合成樹脂由来の焼成物、さらには、石炭等も原料として使用することができる。

【0027】

活性炭原料は、必要に応じて200 ~ 600 の温度域で加熱炭化されることにより微細孔が形成される。続いて、活性炭原料は600 ~ 1200 の温度域で水蒸気、炭酸ガスに曝露されて賦活処理される。この結果、各種の細孔が発達した活性炭は出来上がる。なお、賦活に際しては、他に塩化亜鉛賦活等もある。また、逐次の洗浄も行われる。

【0028】

こうして出来上がる活性炭の物性により、目的被吸着物質の吸着性能が規定される。本願発明の目的被吸着物質であるペルフルオロアルキル化合物を吸着する活性炭の吸着性能は、活性炭に形成された細孔の孔径及びその容積によって規定される。特に、細孔直径が2 ~ 50 nmの細孔（以下、本明細書中では「メソ孔」という。）の細孔容積と、細孔直径が1.5 ~ 2 nmの細孔（以下、本明細書中では「ミクロ孔」という。）の細孔容積により規定される。

【0029】

本願の活性炭は、夾雑物の含まれる水試料、いわゆる環境水や工業ないし生活排水中のペルフルオロアルキル化合物を吸着するものである。つまり、純水などの不純物を含まない精製水における吸着性能ではなく、夾雑物ないしは不純物が含まれる水試料におけるペルフルオロアルキル化合物の吸着性能に優れた活性炭である。

【0030】

環境水ないし排水に含まれる夾雑物は、有機物や金属イオンが挙げられ、有機物は、例えば、揮発性有機物やフルボ酸、フミン酸等が挙げられ、本願においては、水試料中に溶解したものを指す。これら夾雑物のうち、分子の大きい有機物については、活性炭のメソ孔に吸着されて目的被吸着物質がミクロ孔に到達することを妨げてしまうこととなる。このことから、メソ孔が多く発達しすぎると、夾雑物を吸着してペルフルオロアルキル化合物を吸着するミクロ孔が閉塞されてしまい、目的被吸着物質の吸着が達せられないきらいがある。

【0031】

さらに、目的被吸着物質が吸着されるミクロ孔については、一定以上発達させることにより、ペルフルオロアルキル化合物の吸着効率が向上する。なお、金属イオンに関しては、活性炭にはほとんど吸着されることがないため、目的被吸着物質の吸着に影響はないと考えられる。

【0032】

そこで、本願のペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭は、細孔直径が2 ~ 50 nmにおける細孔容積和を0.025 cm<sup>3</sup>/g以下とし、かつ、細孔直径が1.5 ~ 2 nmにおける細孔容積和が0.014 cm<sup>3</sup>/g以上とすることによって、活性炭の細孔を閉塞して目的被吸着物質の吸着を阻害する要因である夾雑物の吸着を防ぎつつ、目的被吸着物質の良好な吸着を可能とするのである。

【0033】

後述の実施例により導き出されるように、ペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭の細孔直径が2 ~ 50 nmの細孔における細孔容積和は、0.025 cm<sup>3</sup>/g以下とすると、夾雑物としての全有機体炭素が含有される水中においても、活性炭吸着材のペルフルオロアルキル化合物の吸着性能の低下を抑制することができる。なお、細孔直径が2 ~ 50

10

20

30

40

50

nmの細孔における細孔容積和は、DHプロット法により測定されたものである。

【0034】

そして、同様に後述の実施例により導き出されるように、ペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭の細孔直径が1.5~2nmにおける細孔容積和は、 $0.014\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上とすると、活性炭吸着材のペルフルオロアルキル化合物の吸着性能は良好となる。ペルフルオロアルキル化合物は1.5~2nmの細孔直径である細孔が吸着に適していると考えられるため、細孔直径が1.5~2nmの細孔が一定以上発達していることが良好な吸着性能に寄与すると考えられる。なお、細孔直径が1.5~2nmの細孔における細孔容積和は、MPプロット法により測定されたものである。

【0035】

上記物性を満たす活性炭とすることにより、本願のペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭は、夾雑物を含有する水中におけるペル及びポリフルオロアルキル化合物について良好な吸着性能を発揮することが可能となる。

【0036】

さらには、ペルフルオロアルキル化合物活性炭吸着材のタップ比重を $0.48\text{ g/cc}$ 以上とするのがよい。タップ比重の高い活性炭とすることにより、単位容積当たりのペルフルオロアルキル化合物の吸着量が向上することから、浄水場のような体積が既定の設備での吸着材に適している。また、浄水装置のフィルター体に該吸着活性炭を用いた場合に、フィルター体の体積が大きくなることを防ぎ、取り回しを良好にするとともに、既存の装置でペルフルオロアルキル化合物の吸着、除去を行うことが可能となる。

【0037】

ペルフルオロアルキル化合物活性炭吸着材は、後述するペルフルオロアルキル化合物吸着性能評価試験方法によって測定されたペルフルオロアルキル化合物の単位重量あたりの吸着性能がペルフルオロオクタンスルホン酸吸着量が $600\text{ }\mu\text{g/g}$ 以上であり、かつペルフルオロオクタン酸吸着量が $300\text{ }\mu\text{g/g}$ 以上とすると、吸着性能が良好であって、効率的に夾雑物を含有する水中のペルフルオロアルキル化合物を吸着、除去することができる。

【0038】

超純水にフタル酸水素カリウム及びフミン酸を添加して全有機体炭素 $3.1\text{ mg/L}$ (内フミン酸 $0.1\text{ mg/L}$ )とし、ペルフルオロオクタンスルホン酸とペルフルオロオクタン酸の試料を加えてそれぞれを $500\text{ ng/L}$ (合算濃度 $1000\text{ ng/L}$ )として試験水を調製する。フタル酸水素カリウム及びフミン酸の2種の有機物を添加することにより、いわゆる環境水のように複数の有機物、つまり分子の大きさの異なる夾雑物が水中に溶解している状態を再現してペルフルオロアルキル化合物の吸着性能評価試験を行うためである。

【0039】

試験水 $200\text{ mL}$ に、吸着活性炭 $0.1\text{ mg}$ を添加して、25の恒温振とう機を使用して $140\text{ rpm}$ で48時間振とうし、固液分離により吸着活性炭を取り除き、メタノールを主成分とする溶媒で抽出、濃縮後にLC-MS/MSにてペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸の濃度を測定する。

【実施例】

【0040】

[使用活性炭吸着材]

発明者らは、夾雑物を含有する水中のペルフルオロアルキル化合物の吸着性能を評価するため、下記の活性炭を使用した。

【0041】

<試作例1>

フタムラ化学株式会社製：ヤシ殻活性炭「CT」

<試作例2>

フタムラ化学株式会社製：ヤシ殻活性炭「CN」

10

20

30

40

50

- < 試作例 3 >  
 フタムラ化学株式会社製：ヤシ殻活性炭「C W - L」
- < 試作例 4 >  
 フタムラ化学株式会社製：ヤシ殻活性炭「C W - S」
- < 試作例 5 >  
 フタムラ化学株式会社製：ヤシ殻活性炭「C W - R」
- < 試作例 6 >  
 フタムラ化学株式会社製：ヤシ殻活性炭「C W - Z」
- < 試作例 7 >  
 フタムラ化学株式会社製：石炭活性炭「G L - A」 10
- < 試作例 8 >  
 フタムラ化学株式会社製：木質活性炭「S」
- < 試作例 9 >  
 フタムラ化学株式会社製：繊維状活性炭「F E 3 0 1 8」（平均繊維径：15 μm）
- < 試作例 10 >  
 フタムラ化学株式会社製：球状活性炭「M G P」
- 【0042】  
 [活性炭の測定]  
 [比表面積]  
 比表面積 ( $m^2/g$ ) は、マイクロトラック・ベル株式会社製、自動比表面積/細孔分布測定装置「BELSORP-mini II」を使用して 77 K における窒素吸着等温線を測定し、BET法により求めた (BET比表面積)。 20
- 【0043】  
 [細孔容積]  
 細孔容積 ( $cm^3/g$ ) は、自動比表面積/細孔分布測定装置 (「BELSORP-mini II」、マイクロトラック・ベル株式会社製) を使用し、窒素吸着により測定した。
- 【0044】  
 [平均細孔直径]  
 平均細孔直径 (nm) は、細孔の形状を円筒形と仮定し、細孔容積 ( $cm^3/g$ ) 及び比表面積 ( $m^2/g$ ) の値を用いて数式 (iii) より求めた。 30
- 【0045】  
 【数 3】
- $$\text{平均細孔直径(nm)} = \left( \frac{\text{細孔容積}(cm^3/g)}{\text{比表面積}(m^2/g)} \right) \times 4 \times 1000 \cdots \text{(iii)}$$
- 【0046】  
 [ミクロ孔の細孔容積和] 40  
 ミクロ孔の細孔容積和 ( $cm^3/g$ ) は、上記細孔容積と同様に、自動比表面積/細孔分布測定装置 (「BELSORP-mini II」、マイクロトラック・ベル株式会社製) を使用し、窒素吸着により測定した。細孔直径 1.5 ~ 2 nm の細孔の細孔容積和 ( $cm^3/g$ ) は、細孔直径 1.5 ~ 2 nm の範囲における  $dV/dD$  の値を窒素ガスの吸着等温線の  $t-p$  plot から MP 法により解析して求めた。
- 【0047】  
 [メソ孔の細孔容積和]  
 細孔直径が 2 ~ 50 nm の範囲における  $dV/dD$  の値は、窒素ガスの吸着等温線から DH 法により解析した。なお、解析ソフトにおける細孔直径 2 ~ 50 nm の直径範囲は 2.43 ~ 51.624 nm である。この解析結果より、細孔直径 2 ~ 50 nm の範囲の細 50

孔容積であるメソ孔の細孔容積和 (  $\text{cm}^3 / \text{g}$  ) を求めた。

【 0 0 4 8 】

〔 表面酸化物量 〕

表面酸化物量 (  $\text{meq} / \text{g}$  ) は、B o e h mの方法を適用し、0 . 0 5 N水酸化ナトリウム水溶液中において各例の吸着活性炭を振とうした後、その濾液を0 . 0 5 N塩酸で中和滴定した際の水酸化ナトリウム量とした。

【 0 0 4 9 】

〔 メチレンブルー吸着性能 〕

メチレンブルー吸着性能 (  $\text{mL} / \text{g}$  ) の測定は、J I S K 1 4 7 4 ( 2 0 1 4 ) に準拠して測定した。

【 0 0 5 0 】

〔 pH 〕

pHの測定は、J I S K 1 4 7 4 ( 2 0 1 4 ) に準拠して測定した。

【 0 0 5 1 】

〔 タップ比重 〕

タップ比重 (  $\text{g} / \text{cc}$  ) は、各試作例の吸着活性炭を150 mLシリンダーに入れ、重量を測定した。次にシリンダーをタッピングマシン ( 株式会社蔵持科学器械製作所製 ) にセットし、2時間衝撃を与えた。シリンダーの目盛りと重量から活性炭の比重を算出し、タップ比重とした。

【 0 0 5 2 】

試作例1 ~ 10の活性炭の物性は表1及び2のとおりである。表の上から順に、比表面積 (  $\text{m}^2 / \text{g}$  )、細孔容積 (  $\text{cm}^3 / \text{g}$  )、平均細孔直径 (  $\text{nm}$  )、ミクロ孔の細孔容積和 (  $\text{cm}^3 / \text{g}$  )、メソ孔の細孔容積和 (  $\text{cm}^3 / \text{g}$  )、表面酸化物量 (  $\text{meq} / \text{g}$  )、メチレンブルー吸着性能 (  $\text{mL} / \text{g}$  )、pH、タップ比重 (  $\text{g} / \text{cc}$  ) である。

【 0 0 5 3 】

【 表 1 】

		試作例1	試作例2	試作例3	試作例4	試作例5
比表面積	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1051	982	983	1113	1281
細孔容積	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.51	0.43	0.44	0.59	0.66
平均細孔直径	( $\text{nm}$ )	1.93	1.76	1.77	1.75	2.05
ミクロ孔の細孔容積和	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.0242	0.0067	0.0233	0.0180	0.0145
メソ孔の細孔容積和	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.0147	0.0075	0.0139	0.0122	0.0105
表面酸化物量	( $\text{meq}/\text{g}$ )	0.186	0.154	0.146	0.204	0.250
メチレンブルー吸着性能	( $\text{mL}/\text{g}$ )	170	120	190	190	180
pH		6.8	6.7	6.8	6.7	6.5
タップ比重	( $\text{g}/\text{cc}$ )	0.670	0.698	0.670	0.650	0.530

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		試作例6	試作例7	試作例8	試作例9	試作例10
比表面積	( $m^2/g$ )	1622	980	1636	1962	1969
細孔容積	( $cm^3/g$ )	0.90	0.55	1.68	0.90	1.04
平均細孔直径	(nm)	2.23	2.24	4.10	1.83	2.10
ミクロ孔の細孔容積和	( $cm^3/g$ )	0.0554	0.0741	0.2440	0.0319	0.0525
メソ孔の細孔容積和	( $cm^3/g$ )	0.0515	0.0514	0.2515	0.0241	0.0674
表面酸化物量	(meq/g)	0.372	0.222	0.486	0.132	0.55
メチレンブルー吸着性能	(mL/g)	260	160	180	330	350
pH		7.1	6.7	5.5	6.8	6.5
タップ比重	(g/cc)	0.420	0.650	0.304	0.489	0.403

10

## 【0055】

20

〔夾雑物を含む水中のペル及びポリフルオロアルキル化合物の吸着実験〕  
 ペルフルオロアルキル化合物として、今回はPFOA ( $C_8H_7F_{15}O_2$ ) 及びPFOS ( $C_8H_7F_{17}O_3S$ ) を用いて、各試作例の活性炭の吸着性能の評価を行った。

## 【0056】

フタル酸水素カリウム（関東化学株式会社製）、フミン酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）を用いて全有機体炭素3.1 mg/L（内フミン酸0.1 mg/L）に調整した試験水と超純水を用意した。対象物のPFOA及びPFOSの標準試薬を、試験水と超純水それぞれに添加し、PFOA及びPFOSの濃度がそれぞれ500 ng/L（合算濃度1000 ng/L）とする試験溶液1（試験水）及び試験溶液2（超純水）を作成した。

## 【0057】

30

該試験溶液1, 2が200 mL入れられた容器に平均粒子径 $10 \pm 4 \mu m$ に粉碎された各試作例の活性炭を0.1 mg添加して25℃の恒温振とう機（東京理科器械株式会社製）を用いて140 rpmで48時間振とうした。その後、固液分離により活性炭を取り除き、メタノールを主成分とする溶媒を用いて抽出液を採取した。

## 【0058】

採取した抽出液を窒素吹き付け濃縮装置により1 mLまで濃縮した後、該抽出液をLC-MS/MS（「LCMS 8030」、株式会社島津製作所製）を用いてMRMモードで定量測定を行い、PFOA及びPFOSの濃度を測定した。

## 【0059】

表3及び4に、試作例1～10について対象物質ごとに単位重量当たりの吸着量 ( $\mu g/g$ ) 及び単位体積当たりの吸着量 ( $\mu g/cc$ ) をそれぞれの試験溶液ごとに示した。そして、PFOAの単位重量当たりの吸着量 ( $\mu g/g$ ) が500  $\mu g/g$  以上のものを「 $\square$ 」、300～500  $\mu g/g$  のものを「○」、300  $\mu g/g$  未満のものを「x」と評価した。PFOAの単位体積当たりの吸着量 ( $\mu g/cc$ ) が300  $\mu g/cc$  以上のものを「 $\square$ 」、200～300  $\mu g/cc$  のものを「○」、200  $\mu g/cc$  未満のものを「x」とした。PFOSの単位重量当たりの吸着量 ( $\mu g/g$ ) が800  $\mu g/g$  以上のものを「 $\square$ 」、600～800  $\mu g/g$  のものを「○」、600  $\mu g/g$  未満のものを「x」と評価した。PFOSの単位体積当たりの吸着量 ( $\mu g/cc$ ) が600  $\mu g/cc$  以上のものを「 $\square$ 」、400～600  $\mu g/cc$  のものを「○」、400  $\mu g/cc$  未満のものを「x」とした。また、対象物質ごとに試験溶液2（超純水）における吸着量に

40

50

対する試験溶液 1 (試験水) における吸着量の吸着比 (%) を示した。

【 0 0 6 0 】

【表 3】

		試験溶液1				試験溶液2			
		PFOA		PFOS		PFOA		PFOS	
		( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/cc}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/cc}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/cc}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/cc}$ )
試作例1	吸着量	414.3	277.6	910.0	609.7	1264.3	847.1	1094.3	733.2
	評価	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	吸着比	32.8%		83.2%		—		—	
試作例2	吸着量	257.1	179.5	328.6	229.3	1250.0	872.5	1100.0	767.8
	評価	×	×	×	×	◎	◎	◎	◎
	吸着比	20.6%		29.9%		—		—	
試作例3	吸着量	457.1	306.3	818.6	548.4	1271.4	851.9	1095.7	734.1
	評価	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	吸着比	36.0%		74.7%		—		—	
試作例4	吸着量	528.6	343.6	980.0	637.0	1274.3	828.3	1101.4	715.9
	評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	吸着比	41.5%		89.0%		—		—	
試作例5	吸着量	500.0	265.0	814.3	431.6	1250.0	662.5	1105.7	586.0
	評価	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	○
	吸着比	40.0%		73.6%		—		—	

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

【表 4】

		試験溶液1				試験溶液2			
		PFOA		PFOS		PFOA		PFOS	
		( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/cc}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/cc}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/cc}$ )	( $\mu\text{g/g}$ )	( $\mu\text{g/cc}$ )
試作例6	吸着量	285.7	120.0	662.0	278.0	1264.3	531.0	1088.6	457.2
	評価	×	×	○	×	◎	◎	◎	○
	吸着比	22.6%		60.8%		—		—	
試作例7	吸着量	153.0	99.5	754.4	490.4	1250.0	812.5	1091.4	709.4
	評価	×	×	○	○	◎	◎	◎	◎
	吸着比	12.2%		69.1%		—		—	
試作例8	吸着量	108.6	33.0	600.0	182.4	714.3	217.1	1041.4	316.6
	評価	×	×	○	×	◎	○	◎	×
	吸着比	15.2%		57.6%		—		—	
試作例9	吸着量	442.9	216.6	875.7	428.2	1250.0	611.3	1095.3	535.6
	評価	○	○	◎	○	◎	◎	◎	○
	吸着比	35.4%		80.0%		—		—	
試作例10	吸着量	200.0	80.6	979.9	394.9	1260.3	507.9	1095.3	441.4
	評価	×	×	◎	×	◎	◎	◎	○
	吸着比	15.9%		89.5%		—		—	

## 【0062】

## [結果と考察]

試作例 2, 6 ~ 8, 10 は、試験溶液 1 において、特に PFOA の吸着量が低い結果となり、対象物質の吸着が不十分であった。また、吸着比についても試験溶液 2 (超純水) における吸着量に対して夾雑物が含有される試験液の試験溶液 1 の吸着量が、PFOA が 1 ~ 2 割程度、PFOS が試作例 10 を除いて 7 割未満となった。つまり、夾雑物の存在下では、水中での対象物質の吸着が良好でないことを示した。特に、試作例 2 については、PFOS についても吸着量が低かった。

## 【0063】

これに対し、試作例 1, 3 ~ 5, 9 は、試験溶液 1 において PFOA 及び PFOS の両方において吸着量は良好であり、対象物質の吸着は十分であったといえる。また、吸着比については、試験溶液 2 (超純水) における吸着量に対して夾雑物が含有される試験液の試験溶液 1 の吸着量が、PFOA が 3 割以上、PFOS が 7 割以上であった。試作例 1, 3 ~ 5, 9 は、試験溶液 2 における吸着性能が良好であることから、夾雑物存在下の水中であっても良好な吸着性能が発揮されていることが理解された。

## 【0064】

この結果から、メソ孔が多く発達した活性炭である試作例 6 ~ 8, 10 は、活性炭の細

孔が夾雑物を吸着して閉塞されたことによって、対象物質の吸着が進まなかったと考えられる。また、試作例 2 については、対象物質を吸着すると考えられるミクロ孔が十分に発達していないこと、ミクロ孔に対象物質を導入するメソ孔の発達も十分でないことから、夾雑物存在下の水中では吸着性能が良好に発揮されないと考えられる。

【 0 0 6 5 】

試作例 1 , 3 ~ 5 , 9 は、単位体積当たりの対象物質の吸着量 (  $\mu\text{g} / \text{cc}$  ) も良好である。本発明の活性炭吸着材の用途としてあげられる浄水場や浄水フィルター等においては、重量よりも体積による制限が大きいと考えられるため、タップ比重が一定以上の活性炭吸着材とすることがよいと考えられる。

【 産業上の利用可能性 】

10

【 0 0 6 6 】

本発明のペルフルオロアルキル化合物吸着活性炭は、夾雑物を含有する水中のペルフルオロアルキル化合物を効率的に吸着することができるため、規制対象であるペルフルオロアルキル化合物の除去を良好に行うことができ、環境問題に対する寄与が期待できる。

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2021/033596(WO,A1)  
国際公開第2020/206317(WO,A1)  
国際公開第2015/152391(WO,A1)  
国際公開第03/033135(WO,A1)  
国際公開第2020/236435(WO,A1)  
米国特許出願公開第2013/0168321(US,A1)  
特開2012-188309(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
B01J 20/00 - 20/28, 20/30 - 20/34  
C02F 1/28