

タイトル: 有機ガス用吸収缶の再使用について

有機ガス用吸収缶の再使用についての US の考え方を示します。3M OH&ESD Technical Data Bulletin #142 によれば、保管もしくは不使用時に吸収缶内を移動(マイグレーション)する有機ガスに対して、交換時期の評価が1シフトより長い場合でも1シフト以上使用してはいけなくと結論づけております。この考え方は、日本でも吸収缶の交換時期の決定の参考になります。

(資料として Technical Data Bulletin #142 の和訳を添付しますので、ご参照ください。なお、3M サービスライフソフトウェアについて記述がありますが、これは米国版であり規格の違いにより日本では参考程度としてご利用ください。)

有機ガス用吸収缶の交換時期は、破過曲線図から推測する方法、臭気等を感じた場合を使用限度時間の到来として交換時期とする方法、吸収缶の重量の増加により判断する方法などで決定している場合が多いと思います。破過曲線図から推測する方法についてですが、破過曲線図は連続して試験ガスを流して試験を行ないますので、この方法により推測された使用限度時間は連続して使用することを仮定しています。例えば、使用限度時間が16時間と推測できた場合、連続して16時間使用できるということであり、2回の8時間の仕事に使用できるということ必ずしも意味していません。なぜなら、有機ガスには一度吸着剤に吸着した分子が吸着剤から離れ(脱着)、吸収缶内をマイグレーションするものがあるからです。マイグレーションは揮発性の高い物質もしくはある物質が吸収缶に吸着した後でその物質より吸着力の強い物質が吸着する場合に起こりやすいものであります。このような場合、交換頻度を決めるときに特に注意が必要となります。マイグレーションを考慮に入れて使用物質の揮発性から吸収缶の再使用(交換頻度)を検討すると次のような考えが推奨されます。

- 揮発性の高い有機物に使用する吸収缶は、決して再利用すべきでない。例えば、沸点が 65°C以下の物質では、1シフト以上使用すべきではない。
- 中程度の揮発性物質に使用する吸収缶は、2,3日間の不使用後、再使用するべきではない。例えば、交換時期により保管が週末をはさんでしまう場合、再使用するべきではない。
- 揮発性の低い物質に使用する吸収缶は、サービスライフの評価より短くても、ある程度長い間使用した後は再使用するべきではない。例えば、これらのタイプの物質に使用する吸収缶は 1,2週間以上使用すべきではない。

しかし、現在、この揮発性の区分については検討中であり、どの物質がこの区分になるかは未定です。添付した Technical Data Bulletin #142 では、揮発性の高い物質を判断する基準として沸点 65°Cを一つの目安にしています。

日本でもメタノール、二硫化炭素といった揮発性の高い物質での吸収缶の使用について述べられており、労働省の基発第504号“防毒マスクの選択、使用などについて”(平成8年8月6日)では、「メタノール(沸点 64.1°C)、二硫化炭素(同 46.3°C)等破過時間が試験用ガスの破過時間よりも著しく短い有害物質に対して使用した吸収缶は、吸収缶の吸着剤に吸着された有害物質が時間と共に吸着剤から微量に脱着して面体側に漏れ出してくることがあるため、再使用させないこと。」とあります。よって、日本においても揮発性の高い物質での1シフト以上の吸収缶の使用は勧められていません。

3M では、異なる除毒能力の防毒マスクを用意しております。その性能を表に示します。

防毒マスク	3000 シリーズ					
	3001J-55	3001J-75	3001J-100	3011J-55	3011J-75	3011J-100
除毒能力(平均)	113	174	243	113	174	235

防毒マスク	6000 シリーズ ^{注1)}				7700 シリーズ			
	6001	6001 / 2091-L3	60921-L3	6001 / 5911-S1	7001J-55	7001J-100	7001J-55 / 7711J-S1	7001J-100 / 7711J-S1
除毒能力(平均)	270	270	242	270	138	260	138	260

注1) 6000 シリーズは吸収缶を2個つけるタイプですので、吸収缶有効時間は計算上2倍の 484 分となります。

上述のように、揮発性の高い溶剤を使用する場合、安全性を考慮して1シフトごとに交換して吸収缶を使用することを推奨しています。しかし、最近、使用溶剤のガス濃度の低い作業環境の良い職場が多くなる傾向があります。このような場合、作業性も考慮に入れ、性能を満たした重量の軽い吸収缶をお勧めします。重量が軽いことにより、作業者の負担が減り、作業性もあがることとなります。3M では、3001J-55、7001J-55 等の重量の軽い吸収缶を用意しております。また、濃度の高い環境では、吸収缶の除毒能力の高い吸収缶の使用をお勧めします。

以上



Technical Data Bulletin

#142, May 1999

有機ガス用吸収缶の再使用について

序論

OSHA(米国労働安全衛生局)の呼吸用保護具に関する規格 1910.134(1999年 1月8日改訂)の最も重大な変更の1つは、ガス/蒸気用吸収缶の交換時期の確立の要求である。交換時期は、しばしばサービスライフの測定もしくは評価に基づいている。サービスライフ情報をよりよく利用するためには、どのように吸収缶が働くかを理解することが必要である。1シフト以上揮発性物質に対して有機ガス用吸収缶を使用するときが特に重要である。これらの物質は、吸収缶を使用していないときに活性炭から脱着する可能性がある。有機ガス用吸収缶の不適切な再使用は、サービスライフの評価による予測よりも早く破過が起ることとなる。例えば、保管もしくは不使用期間に吸収缶内をマイグレーションする物質に対して使用した有機ガス用吸収缶は再使用すべきではない。吸収缶の再使用の決定は、作業者の保護と呼吸保護プログラムに影響を及ぼすかもしれない。

背景

呼吸用保護具の吸収缶は、作業場所の有害なガス/蒸気を取り除き、作業者のばく露の低減に役立つ。吸収缶にはいくつかの種類がある: 有機ガス用、アンモニア用、ホルムアルデヒド用、水銀蒸気用、塩化水素、塩素、亜硫酸ガスのような酸性ガス用。

タイプの異なる吸収缶がどのように働くかを理解することは重要である。すべての吸収缶は吸着剤で満たされた容器から構成されている。すべての吸収缶の吸着剤は、空気からガス/蒸気を取り除くために、そのガス/蒸気分子と相互作用を持つ粒状の多孔物質である。典型的な吸着剤は活性炭である。活性炭は、多くのガス/蒸気との高い吸着性をもつ炭素の無定型形状である。

炭素は、木材、木の実、動物の骨または他の炭素物質の熱分解により得られる。マスクの活性炭は、通常ヤシ殻または石炭に由来する。熱または蒸気により 800-900°Cで熱して‘活性化’され、多孔の内部構造(ミツバチの巣のような)となる。活性炭の内部の表面積は、1グラムあたり平均10,000平方フィートである。この大きな表面積のおかげで、活性炭は吸着による有機ガスを取り除く理想のものとなる。吸着は、活性炭の表面にガスまたは蒸気が付着することである。活性炭と分子間の引力は、比較的小さい、弱い物理的引力である。引力の強さは、一部物質に依存する。弱い物理的引力だけの場合、プロセスは可逆的となる。これを脱着と呼んでいる。脱着は、吸着された物質が活性炭から‘離れる’プロセスである。脱着は不使用期間または吸着力の弱い物質(すなわちより揮発性の高い物質)と置換する吸着力の強い物質の存在によって当然起こる。一般的に、より揮発性の高い物質は吸着力が弱く、より脱着を受けやすい。保管期間または不使用期間の脱着は、物質のマイグレーションとなる。マイグレーションは、空気の流れのない状態での吸収缶内の前もって吸着された物質の動きである。マイグレーションに影響を与えるものを示す。

- 揮発性 — より揮発性の高い物質、マイグレーションの問題が大きい;
- 水蒸気の共吸着 — 共吸着[高い相対湿度(>50%)の雰囲気下での使用]はマイグレーションの影響を増加させる;
- 最初に使用した際の吸収缶に吸着した物質の量
- 保管時間
- 蒸気の種類¹

脱着とマイグレーションの潜在的な可能性は、有機ガス用吸収缶の再使用についての問題点である。

より揮発性の高い物質は脱着しやすいだけでなく、その物質に対する活性炭の吸着容量が一般的に低い。これらには多くの無機ガスと有機ガスを含む。無機ガスの脱着は専用の吸収缶の使用により防げる。有機ガスの場合、ヨーロッパでは、より揮発性の高い物質を同定するためのガイドラインとして、沸点が 65°C以下であることを使用する²。これらの物質は、しばしば低沸点物質として分類される。典型的な有機ガス用吸収缶はこれらの物質に対して吸着容量が小さく、脱着が大きな問題となる。

ある物質をより選択的に吸着する吸収缶をつくるために、吸着剤に化学薬品を含浸させる。含浸させた活性炭は、化学吸着により特定ガスを取り除く。化学吸着は、含浸剤と物質との結合の形成であ

る。これらの結合は、物理吸着の引力よりはるかに強い。一般的に、結合は不可逆である。化学吸着の原理により働く吸収缶の再使用は問題ではない。表 1 に吸収缶の種類とガス／蒸気の吸着機構を示す。

表 1 吸収缶の種類と吸着機構

吸収缶の種類	吸着機構	含浸剤の例
有機ガス用	吸着	なし
アンモニア／メチルアミン用	化学吸着	塩化ニッケル、コバルト塩、銅塩、酸
酸性ガス用	化学吸着	炭酸塩、リン酸塩、水酸化カリウム、酸化銅
ホルムアルデヒド用	化学吸着	酸化銅+硫酸化金属、硫酸塩
水銀蒸気用	化学吸着	ヨウ素、硫黄
フッ化水素用	化学吸着	炭酸塩、リン酸塩、水酸化カリウム、酸化銅

この表は、有機ガス用吸収缶は脱着とマイグレーションが最も大きい問題であることを示している。有機ガス／酸性ガス用のようなコンビネーション吸収缶においても、有機ガスは物理吸着により優勢的に取り除かれる。

脱着／マイグレーション

以下の項目において、有機ガス用吸収缶の再使用を含めた交換時期の確立には注意が必要である。

- 不使用期間に脱着しそうな揮発性の高い物質；
- 2種類以上の異なる物質を連続的に吸着し、その後により吸着力の強い物質が吸着する場合

揮発性の高い物質に対する再使用

吸収缶の使用後には、蒸気は吸収缶の活性炭の第 1 層に捕集されている。不使用期間に、その物質の揮発性とその他の条件に依存するが、物質は脱着し、濃度の高い領域から低い領域、すなわち蒸気が捕集されていない領域に再分配される。結局、物質は吸収缶の背面に届く。吸収缶の背面から脱着すると、空気中に出る。空気が汚染されていない場所でマスクを装着するにもかかわらず、作業者が最初にマスクを装着したときに(またはしばらくして)作業者が蒸気を吸ってしまう結果となる³。

異なる環境での再使用

揮発性の低い物質により揮発性の高い物質が脱着を引き起こし、早く破過を起こす。例えば、保守管理の作業者が物質 A に対してマスクを着用する。使用時間は物質 A のサービスライフより短く、破過は起こらない。翌日、作業者は異なる物質 B にばく露する異なる場所へ行く。物質 B は物質 A より揮発性が低い。物質 A のサービスライフを使い果たしていなかったため、吸収缶を再使用する。物質 B が破過する前に、揮発性の高い物質 A が置換される。もし交換時期にこのことを考慮しないならば、物質 A に対して吸収缶は破過し、作業者は物質 A にばく露される。研究室の研究では、相対的に弱い吸着物質はより強い物質に置換されることを示している⁴。これは空気中の濃度を超えた破過濃度となる可能性があることである。この研究は混合物のものであるが、同じ影響が 2 つの物質の連続ばく露でも起こるようである。保守管理の作業、承諾する幹部、異なる環境で有機ガス用マスクを使用するかもしれない人にとっては、再使用はすべての状況で適切ではない可能性がある。

3M サービスライフソフトウェア

3M サービスライフソフトウェアは、有機溶剤から有機ガスの吸着容量と吸着速度のモデル化することにより有機ガス用吸収缶のサービスライフを決定するためにウッドにより開発された方法を利用した⁵。サービスライフの評価は吸収缶が選択された破過ポイントに達するまでの時間である。有機ガスの場合、吸収缶を連続して使用する場合の予測した時間です。言い換えれば、16 時間というサービスライフの評価は、もし評価した条件下で連続して使用した場合、16 時間使用できるという意味である。夜間保管して、2 回の 8 時間シフトで使用できるということを必ずしも意味しない。不揮発物質の場合、3M の研究では、不使用期間があってもサービスライフは評価と非常に近い。より揮発性の高い物質に対しては当てはまらない。

3M サービスライフソフトウェアは、揮発性の高い物質を同定するため沸点 65°C 以下を使用する。揮発性の高い物質のサービスライフの評価の多くは、活性炭の低い吸着容量により短時間である。しかし、いくつかの物質については 8 時間以上である。8 時間以上のサービスライフの評価を示す揮発性の低い物質でも、吸収缶はシフト後に廃棄することという警告を示す。これらの物質は、短時間使用しなくても脱着とマイグレーションが起こりやすい。しかし、沸点 65°C が脱着を起こす物質と起こさない物質の明確なラインではない。沸点では、水素結合を受ける物質(例えばアルコール)において誤った方向に導くおそれがある。水素結合により、分子量から推測されるより高い沸点となる。高沸点の物質でさ

え、脱着とマイグレーションを起こす；起こるまで少し長くなるかもしれない。酢酸エチル（沸点 77°C）での実験では、63 時間の保管後、かなりの脱着を示した¹。この物質について、使用しない時間が短かった場合の再使用は大丈夫であるかもしれないが、週末をはさむ再使用はおそらくすべきではない。

交換時期の推奨

不幸にも、吸収缶のサービスライフに及ぼす脱着とマイグレーションの影響を評価した公表された情報は多くありません。サービスライフの評価が使用時間より長い場合の最も安全な2つのアプローチは以下の通りである：

- 有機ガス用吸収缶は決して再利用しないこと；使用時間内での一定の時間／シフト後に廃棄する
- 作業場所での使用／再利用の状況を模倣し、研究所で脱着の研究を行なう。交換時期の評価のため、これらのデータを使用する。

もし吸収缶を毎日交換されない場合、ANSI の規格 Z88.2-1992 では脱着の研究が推奨されている⁶。

OSHA は方針の中で、汚染物質のマイグレーションの可能性のある場所では（沸点 65°C以下の物質）、マスクの吸収缶はシフトごとに交換すべきであると言及している⁷。作業場所の条件下での吸収缶の性能と使用／不使用の時間を示す明確な客観的データ（脱着の研究）を雇用者が持っていれば、毎日の交換は必要とされない。

マイグレーションの指針としての 65°Cの使用は、わずかな不使用時間後のマイグレーションの可能性のある物質を考慮に入れていない。物質の揮発性を基とした再使用のガイドラインを確立することは可能である。揮発性の3または4つのレベルを確立する。揮発性の高い物質、中程度の揮発性の物質、揮発性の低い物質それぞれに対して異なる不使用時間を受け入れる。現在、沸点または揮発性の他の指針で中程度の揮発性と低揮発性の区分するガイドラインはない。揮発性が高くなれば、有機ガス用吸収缶の再使用は制限すべきである。

- 揮発性の高い有機物に使用する吸収缶は、決して再利用すべきでない。例えば、沸点が 65°C以下の物質では、1シフト以上使用すべきではない。
- 中程度の揮発性物質に使用する吸収缶は、2,3 日間の不使用後、再使用すべきではない。例えば、交換時期により保管が週末をはさんでしまう場合、再使用すべきではない。
- 揮発性の低い物質に使用する吸収缶は、サービスライフの評価より短くても、ある程度長い間使用した後は再使用すべきではない。例えば、これらのタイプの物質に使用する吸収缶は1,2週間以上使用すべきではない。

混合物の場合、受け入れられる不使用期間と保管期間は、混合物の中の最も揮発性の高い物質を基にすべきである。将来、より多くの情報が利用可能となり、再使用についてしっかりとした推奨ができるであろう。

結論

交換時期を設定する前、物質の揮発性、吸収缶の使用／不使用パターン、脱着データ（利用可能ならば）をすべて評価すべきである。慎重な実践は、脱着データが利用可能でないならば、サービスライフの評価が1シフトより長いときでも有機ガス用吸収缶を決して再使用しないということである。保管または不使用期間に吸収缶内をマイグレーションをする有機ガスに対して、有機ガス用吸収缶は1シフト以上使用してはいけない。

References

1. Wood, G. and R. Kissane. Reusability of Organic Vapor Air-Purifying Cartridges. Los Alamos National Laboratory. 1998.
2. Balieu, E. Respirator Filters in protection Against Low-Boiling Compounds. *J. International Soc. For Respiratory Protection* 1:125-138. 1983.
3. Moyer, E. S. Review of Influential Factors Affecting the Performance of Organic Vapor Air-Purifying Respirator Cartridges. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 44(1) 46-51. 1983.
4. Yoon, Y. H., J. H. Nelson and J. Lara. Respirator Cartridge Service-Life: Exposure to Mixtures. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 57(9)809-819. 1996.
5. Wood, G. O. Estimating Service Lives of Organic Vapor Cartridges. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 55(1) 11-15. 1994.
6. American National Standards Institute. American National Standard for Respiratory Protection (ANSI Z88.2-1992). New York: American National Standards Institute, Inc., 1992.
7. US DOL/OSHA. *Inspection Procedures for the Respiratory Protection Standard* (CPL 2.120). Washington, D. C.: US Department of Labor/Occupational Safety and Health Administration, September 18, 1999