埼玉県公害センター研究報告〔17〕1～8（1990）

真空脱気法による水中溶存揮発性有機化合物のガス試料化

昆野　信也

Abstract

To acquire the gas chromatographable gaseous samples from water, a vacuum stripping technique is developed. The glass vacuum bottles which are using generally for atmospheric grab sampling are applied to this technique to vaporize organo-volatile compounds from water. When a certain volume of sample water is injected with a needle into the vacuumed bottle, the spray vaporization is practiced. And when the spray-vaporized bottom water is bubbled with pure nitrogen gas for the restoration of inner pressure of bottle, the purge of volatile compounds is also practiced. These two removal effects constitute vacuum stripping. This technique brings sufficient amount of gaseous samples into gas chromatographic flame ionization detection. The solved organo-volatiles are calculated by stripping ratios which are obtained from two steps of stripping.

1　緒　　言

水中に溶存する揮発性有機化合物の成分分析については，現在のところ分離検出手段としてのGC（ガスクロマトグラフ）の運用法に係る試料形態への限定から，ECD（電子捕獲検出器）の選択的高感度を利用できる特定のハロゲン化炭化水素については，液々抽出法[1]やヘッドスペース法[2]等により広く実施されているものの，一般の炭化水素類については殆ど行われていない。一方環境大気中のガス状有機化合物の成分分析では，試料の深冷却濃縮を前提に種々の技法が開発され，FID（水素炎イオン化検出器）を用いてのC_2～C_9炭化水素を中心に，ECDやFPD（炎光光度検出器）を援用して，この沸点範囲にある全有機化合物が分析対象となっている。かかるガス状有機化合物のうち，親水基を持たない化合物は一般に水に不溶か難溶であるが，同系列では炭素数が減る程，水への溶解度は増す傾向にある。従って水中に溶存している揮発性有機化合物も，GC分析の立場からは低沸点領域と中沸点領域[3]に限定されるわけで，仮にC_9炭化水素の沸点上限180℃付近に上限を設ければ，成分分析には既存の分析技法が適用でき，問題は水中からガス状試料をどのように取得するかに絞られてくる。

ここで言う「水中に溶存する揮発性有機化合物」とは，EPAの定義するpurgeables[4]に対応している。EPAではかかる成分の排水中からの分析用試料の取得にパージトラップ法[5]を推奨しているため，水中からキャリヤガスでパージできる成分群として定義している。しかしながら我国においては，かかる成分は排水中の規制項目にないことから，パージトラップ設備は特注品に類し，現状でのパージトラップ法の採用はコスト・パフォーマンスの点で決して有利ではない。

このような情況にあっても，水中に溶存する揮発性有機化合物の成分分析に対する需要は，排水の臭気問題や地下水汚染等の解明に，近年増加の傾向にあり，できるだけ低コストでの分析用試料の取得法が確立されなければならない。著者は環境大気中のガス状有機化合物の成分分析を実施しているが，その装備だけで

も水中に溶存する揮発性有機化合物の成分分析が可能であることを見いだし，真空脱気法と呼ぶ分析用試料の取得法を開発したので報告する。

2 方　法

2・1 真空脱気法の概要

真空または減圧を利用しての水中からの脱気には各種の方法が考えられるが，GC分析用の試料としては，脱気された成分を適当なガスで希釈して一気圧付近のガス状試料として一定の容器内に取得したい。そこでその容器として，環境大気サンプリング用のガラス製真空ビン（容量1010±10ml）を用いるが，これは両端に開口部があって，一端にはテフロン製の採気バルブが設けられ，反対側はセプタムで封ずる構造のものである。これに検水注入用のガラス製注射筒（横穴針装着），窒素ガス充填用のスーパーシリンジ，そして高純度窒素ガスボンベを用意し，Fig.－1のような配置で検水に対する脱気操作を行う。操作法については後に詳述するが，基本的には真空場を利用した噴霧脱気と，窒素ガス充填時のパージの併用である。これを一検水当たり二段に実施して二体の試料を得る。

なお実験用検水のベースには，限外ろ過膜を使用した東レ社製超純水装置による精製水を用いた。

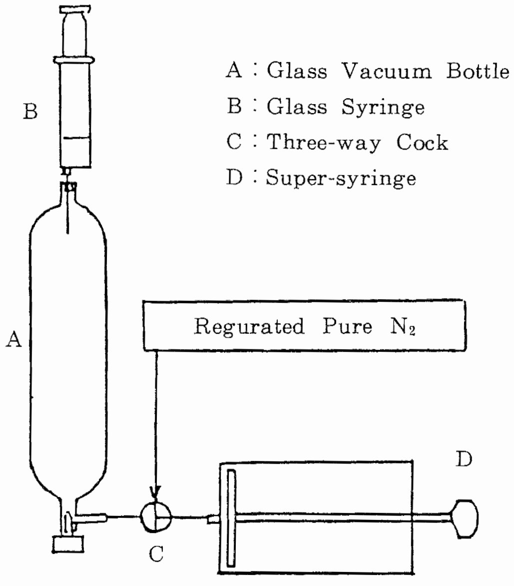

Fig.－1 Apparatus for Vacuum Stripping

2・2 成分分析法

メガボアカラムを用いるキャピラリーGCで，大気中のガス状有機化合物分析用のシステムを使用した。その概要は次の通りである。

2・2・1 試料導入

ガラスビーズ（30－60メッシュ）充填のステンレスU字管（3mmID，300mmL）を使用したガス試料専用の濃縮・導入装置で，冷媒は液体酸素，加熱は熱湯による。この流路構成および操作法は既報[3]なので省略するが，分析対象の検出感度に応じたサンプルサイズを選択できる。そして加熱導入直後にキャピラリー分析に必要なフォーカシングのため，キャピラリーカラムの先端に直結するステンレスキャピラリーコイルに一旦再濃縮をかけ，7分後に解凍して展開を開始する。

充填カラム分析の場合にはU字管への試料濃縮はそのままフォーカシングを意味するが，キャピラリー分析に対しては未だフォーカスが甘い。そこでステンレスキャピラリーコイルに直接試料濃縮を行いたいが，そのような操作では試料ガス中の水分の凍結により流路は閉塞されてしまう。これを避けるため，まずU字管に濃縮し，ここで解凍する際には水分の気化が抑制されることを利用して，改めて乾いた試料ガスに対してフォーカスをかける。

2・2・2 展開と検出

GC本体は島津GC－9Aを使用して，メガボアカラムをスローモードで運用するために，キャリヤガスの微少流量制御装置を付加させている。使用カラムはJ＆W社製DB－5のメガボアタイプ（0.53mmID）30mで，キャリヤガスはヘリウム1.9ml／min。これを47℃－1℃／min－107℃の温度プログラムで運用するが，キャリヤ流量が微少なため，試料導入の際のフォーカス時間に7分を要する。

検出関係の流路構成は，カラム出口をメイクアップガスの窒素40ml／minに合流させてECDセルに導き，ECD出口をFIDに接続することで二重検出を実施している。検出器信号はアッテネータを介して島津製2ペンレコーダ，R－112でモニターすると同時に，島津製クロマトパック，C－R5Aで記録する。感度はECDを0.5nA，10MΩ，0.16Vの固定に，FIDを1MΩ，0.04～0.32Vの切換えに設定してある。

2・2・3 検　量

分析対象成分の純品試薬を用意し，5ℓ真空ビン中

で所定の量を気化させて，高純度窒素で希釈した標準ガスを作成する。またECDを用いて検出を行う特定のハロゲン化炭化水素は，あらかじめ１ℓ真空ビン中で所定量を気化させ，窒素で希釈した後にその一部を取り出して，５ℓ真空ビン中に二段希釈の標準ガスを作成する。

標準ガスの0.1〜0.5mlを段階的に導入することにより，導入量とインテグレータカウント数から検量線が得られるが，最終的には成分毎の検量線から誤差修正後の100カウント当たりの実量を求め，FID険出ではng単位の，ECD検出ではpg単位の検量係数を定めておく。

3　検　　討

3・1　真空脱気操作

脱気容器に用いるガラス製真空ビンの容量と形状については既に述べたが，これを使って水中から揮発性有機化合物のガス状試料を得る操作方法としては，現在までに四つのケースが考えられ，試されている。

3・1・1　操作の選択肢

容器内で一定量の検水と窒素ガスを一気圧で静かに接触させ，検水から揮発成分が気相に移行して平衡に達したなら，気相から適当量を抜出し，試料とすることができる。この方法は気液平衡時間が長すぎるので実用にならないが，後述する理由からケース１として，他の操作方法における脱気能力の判定基準とする。

ケース２としては，真空ビンを真空にしておいてバルブより検水を吸入し，減圧下で１時間静置後，バルブから真空ビン容量と同量かやや多い窒素ガスを導入する。そして容器内の陽圧を利用してバルブより排水し，僅かに陽圧の窒素希釈ガス試料を得る。窒素ガスの導入にはグリスレス・スーパーシリンジを使用し，試料の抜出にはガラス製注射筒を用いて，同時に陽圧分の計測もするが，以後のケースでも同様である。

ケース３の操作は，真空にした真空ビンのセプタムから，横穴針を装着した注射筒で検水を噴霧注入し，注入終了直後にバルブより窒素ガスを導入し，バルブより排水するというものである。ケース２および３では真空ビンを水平に静置して操作し，排水の場合のみバルブを下に直立させるが，次のケース４では初めから真空ビンをバルブを下に直立固定して操作する。

即ち，真空にした真空ビンの上部のセプタムから検水を噴霧注入し，注入終了後，下部に溜まった底水をバルブより窒素ガスを導入する際にバブリングする。バブリング終了後は一度真空ビンの固定を解除して，器壁に付着した水滴を底水を廻して集め，再度固定して排水する。

3・1・2　ケース１の検討

ケース１の操作は原理的にHS法（ヘッドスペース法）と同じであるが，ヘッドスペースのサイズが全く違う。一般的なHS法では，容器に注射器用バイアル（容量60〜70ml）を用い，容量の70〜80％を検水が占める割合で運用され，気液平衡は室温で数分以内に達成されることで実用になっている。これに対し，ケース１では検水量を同じとするとヘッドスペースは約50倍となって，気液平衡に達するには室温で10時間以上を要する。このため実試料の取り扱いには適していないが，一度作成しておけば，ヘッドスペースの成分濃度は数日間安定しており，真空瓶を利用しての気液平衡を気相側に傾ける実験に，基準を与える方法としては有効である。

ここでケース１とHSの気相への取得成分量の違いを試算するが，簡単のため，真空ビン容量1000 ml，バイアル容量69ml，検水量50mlとし，検水中にはHS法で気液配分１：４になる揮発成分が540ng溶存していたとする。試算の結果はTable－１に示す。HS法ではその後段のGCへの試料導入に，ガスタイトシリンジを使用して，試料の0.1〜0.5mlをGC試料室に直接注入することを前提とするが，真空脱気法では後段にガス試料の深冷却濃縮を前提として，試料量は0.1〜100ml まで可変である。従ってHS法ではこの成分は

Table－１　A trial balance of 540 ng volatile compound

	Remains in water	Existens in gas phase		
	(ng in 50 ml)	(ng in 19 ml)	(ng in 931 ml)	(total ng)
Case 1	40	10	490	500
HS method	432	108	−	108

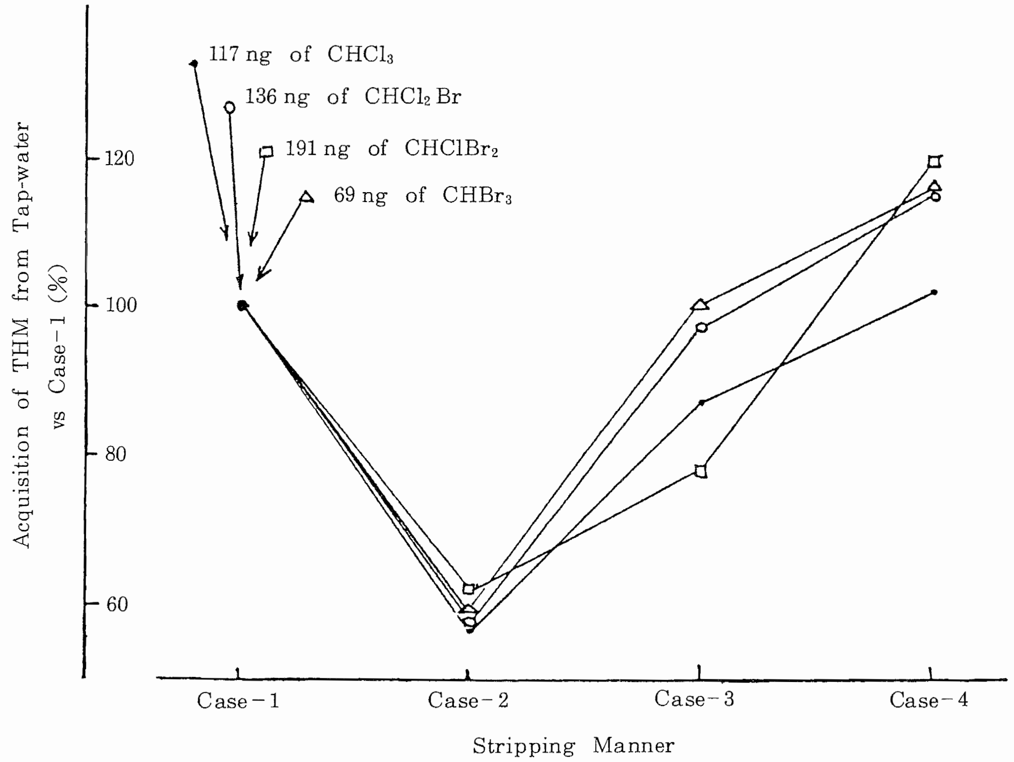

Fig.－2　Comparison of Stripping Manners

0.5～2.8ngの範囲で注入されるが，ケース1では0.05～50ngの範囲で，検出器の感度に応じて選択されることになる。

3・1・3　脱気能力の比較

実験用試料としては最も手近に，また安定供給されてもいる水道水中のTHM（トリハロメタン）に対する脱気能力で比較を行った結果がFig.－2である。

ここでは水道水20mlづつを1010ml前後の容量を持つ4本の真空ビンで，ケース1から4のそれぞれの操作を行い，ECDの設定感度から都合の良い試料ガス量として，一律に10mlを抜出し，濃縮装置を介してGCにかけている。そしてTHM 4成分それぞれの検出量を試料ガス全量に補正して比較し，脱気能力を判断するわけであるが，基準とするケース1は気液接触後24時間目のデータで，ガス試料990ml中の成分量は図中に示してある。

ケース2から4はガス試料作成直後に分析を行っているが，ケース2ではどの成分もケース1の60%前後しか取得されておらず，真空のみでは短時間の脱気は無理のようである。ケース3は真空場を利用しての噴霧脱気であるが，これは2成分についてケース1の100%に近く取得できているものの，80%以下の成分もあって安定しない。ケース4は噴霧脱気に併せて，ビンの内圧回復時に窒素ガスによるパージを行っている。このケース4のみが4成分ともケース1の100%以上を取得できており，静的な状態では長時間で達する平衡を，数分の操作で，より気相側に傾けることに成功している。Fig.－1の装置はケース4の操作を行うための器具の配置から成り，本文では以後，真空脱気操作はケース4を指すものとする。

3・2　脱気率

真空脱気法は水中溶存量をガス分析結果から計算する方法であるが，水中に溶存する揮発性有機化合物は多少なりとも水への溶解度を持つため，通常は一回の脱気操作で全量取得はできない。そこで一度脱気した底水を回収して再度脱気操作を行い（二次脱気），その取得量と初回（一次脱気）の取得量から，全存在量を推計する手法を採る。即ち，ある成分の一次脱気に

おける水中残存量と気中存在量の比率が二次脱気においても同じであるとすると，一回の脱気操作における脱気率（Stripping ratio：S. R）は一次脱気の取得量（1st acquisition：a）と二次脱気の取得量（2nd acquisition：b）から(1)式によって求めることができる。

S. R＝1－b／a …………(1)

そして一次脱気取得量を脱気率で除すことにより，数次の脱気を繰り返して最終的に取得されるであろう全量を推計することができる。

3・2・1 塩素化炭化水素の脱気率

5種の塩素化炭化水素をメタノールを介して精製水に溶解させた模擬検水20mlについて，四次脱気まで行い，各段階の試料ガスから，濃度に応じた適当なガス量を抜出してGCにかけ，検出量を全ガス量に補正して，その段階の取得量としてng単位で表示したのがTable－2である。各欄の実量の下のカッコ書きはその段の脱気率，四次までの取得量の合計がTotal欄で，検水20mlに溶存していたはずの計画成分量をμg単位で最終欄に示してある。計画成分量は各成分に対するECDの感度に応じたもので，分析時に各成分のピーク高さに懸隔を生じさせないためであるが，計画通りに溶存させられたかは定かでない。従ってここでは，四次までの取得量の合計を溶存していた成分量と見なすこととするが，原計算ではng単位を有効として積算し，その後に4桁目を四捨五入して有効数字3桁に揃えてある。

ここで一次脱気率と二次脱気率は四塩化炭素を除いてほぼ一致しており，一次脱気取得量を一次脱気率で除すことで，理論上全量の推計が可能であることが示されている。一方四塩化炭素では，初めから溶存量がクロロホルムの1／20ということもあって，二次脱気率がかなり低下しており，理論的には多少の困難を生ずるが，実際上は一次脱気で97％を取得しており，二次脱気も併せれば99.8％の取得となって，これだけでもほぼ全量を説明し得る。他の成分の場合も，三次脱気以降は一次脱気取得量の計算上では有効桁に入らなかった量を取得しているに過ぎない。即ち，一次脱気取得量が卓越しており，その補正計算のためのガス量の計測精度が全体を支配することになるため，溶存成分が20ml中にマイクログラムオーダーで存在するのであれば，実際上は三次脱気以降を実施する意味は全く無い。

しかしながら，この場合の一次脱気底水程度の汚染レベルの検水に対する脱気率の推移については，実験結果を二次を一次に，三次を二次に読み替えることで検討できるが，四塩化炭素では二次脱気率の大幅な低下が影響して，推計結果が存在量の99％を下回るという計算になる。これに対して，二次脱気率がさほど大きくは低下しないトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンでは，一次脱気取得量の卓越性が有効に働いて，推計結果は存在量の99.9％になる。

この実験結果は，濃度レベルの大幅な低下は脱気率そのものも低下させ，簡易な計算だけでは全量推計が難しくなるというレベルの存在を示唆しているが，そ

Table－2 Vacuum stripping acquisition of chlorocarbons in each steps

Component	Vacuum stripping acquisition (ng) 1 st	2 nd	3 rd	4 th	total	Dissolved in 20 ml (μg)
Trichloromethane	13,500	790	55.2	7.87	14,400	14.5
(S. R)	(0.941)	(0.930)	(0.857)			
1, 1, 1－Trichloroethane	4,380	132	4.03	1.16	4,520	4.7
(S. R)	(0.970)	(0.969)	(0.712)			
Tetrachloromethane	687	18.6	0.95	0.35	707	0.7
(S. R)	(0.973)	(0.949)	(0.632)			
Trichloroethylene	16,600	552	20.1	1.77	17,200	17.2
(S. R)	(0.967)	(0.961)	(0.912)			
Tetrachloroethylene	1,690	61.9	2.08	0.20	1,760	1.8
(S. R)	(0.963)	(0.966)	(0.904)			

(S. R) : Stripping ratio

のレベルはそれぞれの成分の性質によって決まるものと言える。例えばクロロホルムを初めから四塩化炭素並のレベルで溶存させておいたなら，二次脱気の段階で大幅な脱気率低下となって，クロロホルムにのみ，この推計方式が成立しなくなる。

3・2・2　トリハロメタンの脱気率

THM分析は現在のところ，飲料水の制御目標値の遵守に係る検査が主たる需要である。従って特に真空脱気法の適用を要する分野ではないが，THMは他の塩素化炭化水素とは若干異なる性質を持つため，項を改めて検討する。

その性質とは水への強い残留性であるが，臭素が多くなるほどその傾向は増す。THM 4成分間だけなら沸点の上昇に伴う揮発性の低下によると解釈もできるが，沸点の近い他の塩素化炭化水素と比較すると，その脱気率の低さは顕著になる。即ち，他の塩素化炭化水素が0.96以上を確保できる濃度レベルにあっても，0.7～0.9の間に分布する。その一例をTable－3に示すが，この水道水のTHMは制御目標値（4成分合計で0.1μg／ml）の40％程度で，Table－2を与えた検水の一次脱気底水に近いレベルにある。

ここでは一次脱気取得量の卓越性は失われており，一次脱気率で除しても，四次脱気まで実施して得た総量（これも全存在量とは見なし難い）の95～97％を推計するに過ぎない。従って全量推計を行うためには，標準検水を作成して一次脱気取得率を確定しておくか，あるいは標準列で一次脱気検量線を作成して対応するという手段を採らざるを得ない。このことはHS法と同様の手順を踏むことを意味し，THMに関してだけならECDの選択的高感度を利用するわけであるから，HS法の方が実用的であると言わざるを得ない。

3・2・3　炭化水素の脱気率

炭化水素類の検出定量には一般にFIDが使用されるが，FIDにはECD程の高感度は期待できない。このため分析の可否はサンプルサイズが決定することになり，真空脱気法は「大きなサンプルサイズ」を提供できるので，水中溶存炭化水素の成分分析に適していると言える。既に現在まで，ガソリン汚染地下水に対しては数例の適用実績がある。

ガソリン分析の主たる対象成分はパラフィン類と芳香族になるが，ガソリン中におけるそれらの概略比率はレギュラーで5：5，プレミアムで4：6となる。さらにその内訳は，パラフィン類はC_6が最も多く，次いでC_5，C_7，C_8，C_4の順に含有され，芳香族はレギュラーでC_8，C_7，C_9，C_6の順に，プレミアムではこれにC_7，C_8が添加された形で芳香族比が高くなっている。

ところがこれが水に溶解する際には，パラフィン類と芳香族では溶解傾向が著しく異なるため，水中での溶存比率はガソリン中の存在比を反映しない。即ち，パラフィン類ではC_7，C_8は実質的に不溶なために水中に溶存せず，C_6も難溶で僅かしか溶存しない。その一方C_4，C_5はかなり溶存するが，C_4の存在比が元々小さいので，C_5のみが卓越した形となる。これに対して芳香族の溶解性はかなり高く，C_9で若干難溶傾向を示す外は，本来の成分比に近い形で溶存する。結局，水中でのパラフィン類と芳香族の溶存比率は，汚染源がレギュラーガソリンでも約1．9であり，プレ

Table－3　Vacuum stripping acquisition of THM from 20 ml of tap water

Component	Vacuum stripping acquisition (ng) 1 st	2 nd	3 rd	4 th	total
Trichloromethane	115	12.3	3.7	1.9	133
(S. R)	(0.893)	(0.70)	(0.49)		
Dichlorobromomethane	160	27.4	7.1	4.1	199
(S. R)	(0.829)	(0.74)	(0.42)		
Chlorodibromomethane	224	43.9	14.3	8.9	291
(S. R)	(0.804)	(0.674)	(0.38)		
Tribromomethane	79.5	22.7	8.7	5.9	117
(S. R)	(0.714)	(0.62)	(0.32)		

(S. R)：Stripping ratio

Table－4　Stripping ratios of hydrocarbons in each steps

Component	Stripping ratio 1 st	2 nd	Estimates／Existense (%)
n－Butane	1.00	－	100
Isopentane	1.00	－	100
n－Pentane	1.00	－	100
2, 2－Dimethylbutane	1.00	－	100
2－Methylpentane	1.00	－	100
3－Methylpentane	1.00	－	100
n－Hexane	1.00	－	100
Methylcyclopentane	1.00	－	100
Benzene	0.955	0.895	99.7
Toluene	0.950	0.880	99.6
Ethylbenzene	0.953	0.899	99.7
m, p－Xylene	0.950	0.883	99.7
o－Xylene	0.929	0.865	99.6
1－Methyl－3－ethylbenzene	0.952	0.872	99.6
1, 3, 5－Trimethylbenzene	0.948	0.893	99.7
1, 2, 4－Trimethylbenzene	0.928	0.859	99.6
1, 2, 3－Trimethylbenzene	0.890	0.850	99.8

ミアムならば芳香族が殆どを占める。

以上のような形で水中に溶存する炭化水素に対する脱気率であるが，レギュラーガソリン1μl を精製水50ml に溶解させ，その20ml について三次脱気まで実施した実験結果をTable－4に示す。ここでは成分数が多く，組成の大枠は本文でも記述してあるので，検討対象の脱気率に関するデータのみ記載した。

炭化水素における脱気の特徴は，シクロパラフィンを含めてパラフィン類は一次脱気でほぼ全量取得となることである。これは沸点の低い成分しか溶存していないことと関連すると思われるが，検量誤差を最大限に考慮しても一次脱気率は0.99以上になる。これに対して芳香族では一次脱気率の高い成分でも0.95台で，塩素化炭化水素より若干脱気率が劣り，特にC_9芳香族では沸点の高い成分程揮発性が低下することもあって，脱気率は低下している。しかしながら一次脱気取得量の卓越性については，全成分で確保されており，一次脱気率で除した推計値は三次取得までの総計の99.6％以上を維持している。なお単一成分で最も多量に溶存していたのはトルエンであるが，その三次取得量は一次取得量の0.6％であり，この程度のレベルで四次取得を行っても，総計には影響を与えないことはTable－2の場合と同様である。

4　結　　言

真空脱気法の着想はHS法のサンプルサイズの制約から逃れるために，ヘッドスペースの拡大を企図し，このために生ずる気液平衡時間の長期化を，真空場を利用した様々な手法で克服しようとの試みであった。そして最終的にたどり着いた手法が3・1で紹介したケース4であるが，これは既述のように，室温で長時間で達する気液平衡よりも，数分の操作で更に気相側に傾けており，もはやHS法の延長上の技法ではなくなっている。

真空脱気法はGCの特定の運用法に連動しており，ケース4を二段以上実施することで，水中溶存分の定量を可能にしている。これをパージトラップ法の原理に照らせば，パージの部分を連続脱気から回分脱気に，トラップの部分を固相吸着からGCの深冷却濃縮に変換したことになる。パージトラップ法は本来，GCの運用とは独立に運用されるので，取得試料は固体吸収

管に一時保管される必要があり，これをGCに導入する際には，再気化させて改めてフォーカスをかけなければならない。これに対し，真空脱気法ではGCとの連動により，固相吸着と再気化は省略することができ，トラップがそのままGCへの導入につながる。

その一方，固相吸着を経ないため，真空脱気法による試料は水蒸気を飽和まで含み，キャピラリーカラムに対する負荷を考慮すれば，試料ガス量は100mlが限度になるし，強極性カラムに対してはその劣化を進行させる場合があって，カラム選択についての自由度は減ずる。

文　献

1) J. J. Richard and G. A. Junk：Liquid Extraction for the Rapid Determination of Halomethanes in Water, J. A. W. W. A., **69**, 62−69, 1977.

2) E. A. Dietz and K. F. Singley：Determination of Chlorinated Hydrocarbons in Water by Head Space Gas Chromatography, Anal. Chem., **51**, 1809−1814, 1979.

3) 昆野信也：炭化水素成分分析における中沸点成分再濃縮システムの開発，埼玉県公害センター年報，[12]，16−22，1985.

4) EPA 40 CFR Part 136, Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants Under the Clean Water Act; Method 624, Federal Register, **49**, (209), 141−152, 1984.

5) M. M. Varma et. al.：Purge and Trap Scores High and Low THM Concentrations, Water & Sewage Works, **126**, 39−40, 1979.