

ヘッドスペース法による土壌 / 水中 VOC の簡易測定法

ハンディ VOC センサーの応用と測定例

セントラル科学株式会社

1. はじめに

塩素系・石油系有機化合物による水質汚染や、それらが溶存・混入している水系試料を評価する場合、一般的には BOD、COD、TOC、油分濃度等の指標が使用されている。又、個別成分の詳細な分析のためには、n-ヘキサン等による溶媒抽出法や固相抽出法、ヘッドスペース法・パージ&トラップ法等の前処理を利用した GC 分析法等多種多様な方法が確立されている。従って評価者は、法規制等で決められた JIS 法・公定法を採用するか、調査機関における分析分野の専門家がサンプルにあった適切な方法を選択するのが一般的である。これら既存の手段は、基本的にはラボ分析手法であり、水中有機物濃度を現場で簡易に評価できる方法は、使い捨てタイプの検知管や検知紙等を利用した一部の手法に限られるのが現状であると思われる。

水道法で定められた水質基準項目 (50 項目) や水質汚濁防止法で定められた一律排水基準 (38 項目) において、その約半数近くが有機化合物、主として揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound ; VOC) と称されるものである。現場で使用できるこれらの水中 VOC 類の簡易検出技術は、河川・港湾等での油流出事故対策、土壌・地下水汚染対策等の環境 (水質) 保全の観点からも非常に重要な技術と考えられる。

当社では、VOC 類を ppm レベルで検出できるハンディ VOC センサー (写真 1) を商品化し、別報にて「干渉増幅反射法式ハンディ VOC センサー」を紹介した。本技術は、VOC 濃度に比例して吸収・放出する高分子薄膜素子と光センシング技術に基づいており、塩素系・石油系 VOC 成分の総量を検出できるもので、その基本特性や GC 法との良い相関性を報告した。その操作の簡易性・迅速性から、VOC 排出濃度の自己管理、土壌・地下水汚染現場での一次スクリーニング調査、各種洗浄・浄化工程の濃度管理等の用途で利用されていることも紹介した。本稿では、VOC センサーの応用例として、ヘッドスペース法と併用した、水中 (又は海水) に溶存混入した石油分・VOC 類の簡易測定法の概要とそのアプリケーション事例に関して紹介する。



写真1 ハンディ VOC センサー

2. ハンディ VOC センサーの概要

ハンディ VOC センサーは、写真 1 に示すとおり、片手での操作性に優れた新規な簡易測定器であり、ON/OFF ボタンと START ボタンのみで、「電源 ON Zero 校正 測定 結果表示 クリーニング」(一測定 1 分程度) の手順により、簡単操作・スピード測定を実現している。

表 1 に標準のセンサーチップにより測定できる典型的な VOC 成分の濃度範囲を示す。トルエン蒸気の場合には Low レンジで 1 ~ 100ppm (7 ~ 700ppmC 相当)、High レンジで 25 ~ 2500ppm

(175 ~ 17,500ppmC 相当)の測定が可能である。トルエン以外の既知物質を測定したい場合には、各物質に対応する換算係数をセンサー本体に設定することにより、当該 VOC 濃度として表示することができる。また、表 1 の High レンジより高濃度領域を測定したい場合には、オプションのセンサーチップに交換するだけで、各 VOC 成分の飽和濃度レベルまで測定可能である。

表 1 主な VOC 成分の標準測定範囲と換算係数

VOC成分	換算係数	標準測定範囲 (ppm)	
		@Lowレンジ	@Highレンジ
ベンタン	29	29.4 ~ 2941	735 ~ 73529
ヘキサン	10	10 ~ 1000	250 ~ 25000
シクロヘキサン	4.3	4.3 ~ 435	109 ~ 10870
メチルシクロヘキサン	3.3	3.3 ~ 333	83 ~ 8333
ヘプタン	3.3	3.3 ~ 333	83 ~ 8333
オクタタン	1.4	1.4 ~ 143	36 ~ 3571
デカン	0.13	0.1 ~ 13.3	3.3 ~ 333
ドデカン	0.01	0.01 ~ 1.4	0.34 ~ 34
メタノール	278	278 ~ 27778	6944 ~ 694444
エタノール	33	33 ~ 3333	833 ~ 83333
2-プロパノール	11	10.5 ~ 1053	263 ~ 26316
アセトン	23	23 ~ 2309	577 ~ 57737
メチルエチルケトン	6	6 ~ 599	150 ~ 14970
メチルイソブチルケトン	1	1 ~ 100	25 ~ 2500
酢酸エチル	5.6	5.6 ~ 556	139 ~ 13889
メチルセルソルブ	4	4 ~ 400	100 ~ 10000
酢酸	1	1.1 ~ 110	27 ~ 2747
プロピオン酸	0.3	0.3 ~ 32	8 ~ 806
ベンゼン	4.2	4.2 ~ 417	104 ~ 10417
トルエン	1.0	1 ~ 100	25 ~ 2500
m-キシレン	0.4	0.4 ~ 35.6	8.9 ~ 890
エチルベンゼン	0.3	0.3 ~ 30	7.5 ~ 750
スチレン	0.3	0.3 ~ 30	7.5 ~ 750
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.1	0.14 ~ 14.0	3.5 ~ 350
クロホルム	4	4 ~ 400	100 ~ 10000
トリクロロエチレン	2	2 ~ 200	50 ~ 5000
テトラクロロエチレン	0.8	0.8 ~ 76.9	19 ~ 1923
ジクロロメタン	13.3	13.3 ~ 1333	333 ~ 33333
四塩化炭素	4.0	4 ~ 400	100 ~ 10000
1,2-ジクロロエタン	3.2	3.2 ~ 320	80 ~ 8000
1,1-ジクロロエチレン	21.8	21.8 ~ 2182	545 ~ 54545
シス-1,2-ジクロロエチレン	5.3	5.3 ~ 533	133 ~ 13333
1,1,1-トリクロロエタン	4.0	4 ~ 400	100 ~ 10000
1,1,2-トリクロロエタン	0.7	0.7 ~ 71.6	18 ~ 1791
1,3-ジクロロプロペン	1.0	1 ~ 98	24 ~ 2449
シクロペンタシロキサンの(D5)	0.1	0.1 ~ 10	3 ~ 250
ガソリン	0.4	0.4 ~ 40	10 ~ 1000
灯油	0.04	0.04 ~ 4	1 ~ 100
軽油	0.1	0.1 ~ 10	3 ~ 250

3. ヘッドスペース法による水中 VOC の簡易測定

3-1 ヘッドスペース法の概要と特長

公定法として GC 分析等で利用されているヘッドスペース法は、気相と液相の平衡状態を利用した水中 VOC 成分の高感度測定方法の一つである。つまり、試料水のある一定の空間を残してサンプル瓶

に密閉し、一定温度に保持して静置すると、水に溶解している VOC 成分が気相部分 (ヘッドスペース) に拡散して気相と液相との間で平衡状態に達するので、このヘッドスペースの気体をサンプリングして GC 分析するというものである。従って、環境水や土壌試料等を多数測定するには、かなりの時間とコストを要するのが現状である。

一方、VOC センサーにヘッドスペース法を応用すれば、サンプリング直後に現場で簡易に水中 VOC 類を高感度検出することが出来る。その測定手順は、次のとおりである。

(測定準備として、ハンディ VOC センサーの測定モードを、本体メニュー内で Water Mode に切替えておく： 出荷時は Vapor Mode に設定されているため)

ゼロ水 300mL を入れたブランク容器で VOC センサーのゼロ点校正を行う

サンプル容器に試料水を 300mL 採取する (土壌試料の場合は、水 300mL と土 30g をサンプル容器に量り取り、10wt% とする)

サンプル容器を手で約 1 分間振とうする

約 1 分間静置する (この間にゼロ水でブランク測定を数回程度繰返し、機器を安定化させておく)

サンプル容器のcock付きアダプターに吸引チューブを接続し、cockを開いて測定を行う (測定時間は約 10 ~ 20 秒程度であるが、初期設定により測定濃度が安定するまで自動延長させることができる； 低揮発性の石油分等では 1 ~ 2 分以上かかる場合もある)

測定後に試料水の温度を測定する (必要に応じて水温補正に用いる)

測定終了後、ブランク容器で洗浄する (洗浄時間は、通常測定時間と同程度、またはそれ以上の時間を要する場合がある)



写真 2 水中 VOC 類のヘッドスペース測定手順

電源 OFF して終了、又は に戻る

以上のように、現場にて 5 分程度で一連の操作を行うことができる。この時に使用するゼロ水は、蒸留水が薬局・コンビニ等で入手可能な精製水かミネラルウォーター等を使用するのが望ましい。

上述した測定操作の流れを写真 2 に示す。

この測定手法のポイントは、

- 1) 疎水性高分子膜をセンサーチップとして用いた光検出方式のため、高湿度ガスに対しても安定かつ再現性の良い信号が得られる
- 2) 検出部の温度を周囲環境温度より高く保持して結露を防止している
- 3) 水中で mg/L (=ppm) オーダーの濃度は、ヘッドスペース内では見かけ上濃縮され、VOC 濃度としては数 10 ~ 数 100ppm 程度に相当するので、水中 VOC 成分を高感度検出できる
- 4) VOC センサーで吸引測定したサンプルガスは、センサー本体の排気口よりサンプル容器へ戻されるので (= 循環測定)、測定中にサンプルガス濃度が変動または低下しにくい
- 5) 測定時の水温に比例してヘッドスペース濃度がほぼニアに変動するので、測定値を適宜温度補正する必要がある

ということである。

測定例として、石油系 VOC のベンゼン・トルエン、及びガソリン (レギュラー)・灯油・軽油・A 重油、塩素系 VOC のトリクロロエチレン・テトラクロロエチレンに対する応答を図 1 に示す (水温 30 の場合)。図 1 の横軸は、試料水の初期調整濃度、縦軸はハンディ VOC センサー (トルエン校正) の標準測定結果 (トルエン換算 ppm 値) を示しており、検量線として使用する基本データとなる。尚、測定値は後述する水温補正を行ったものであり、全て水温 30 の場合の結果として表示

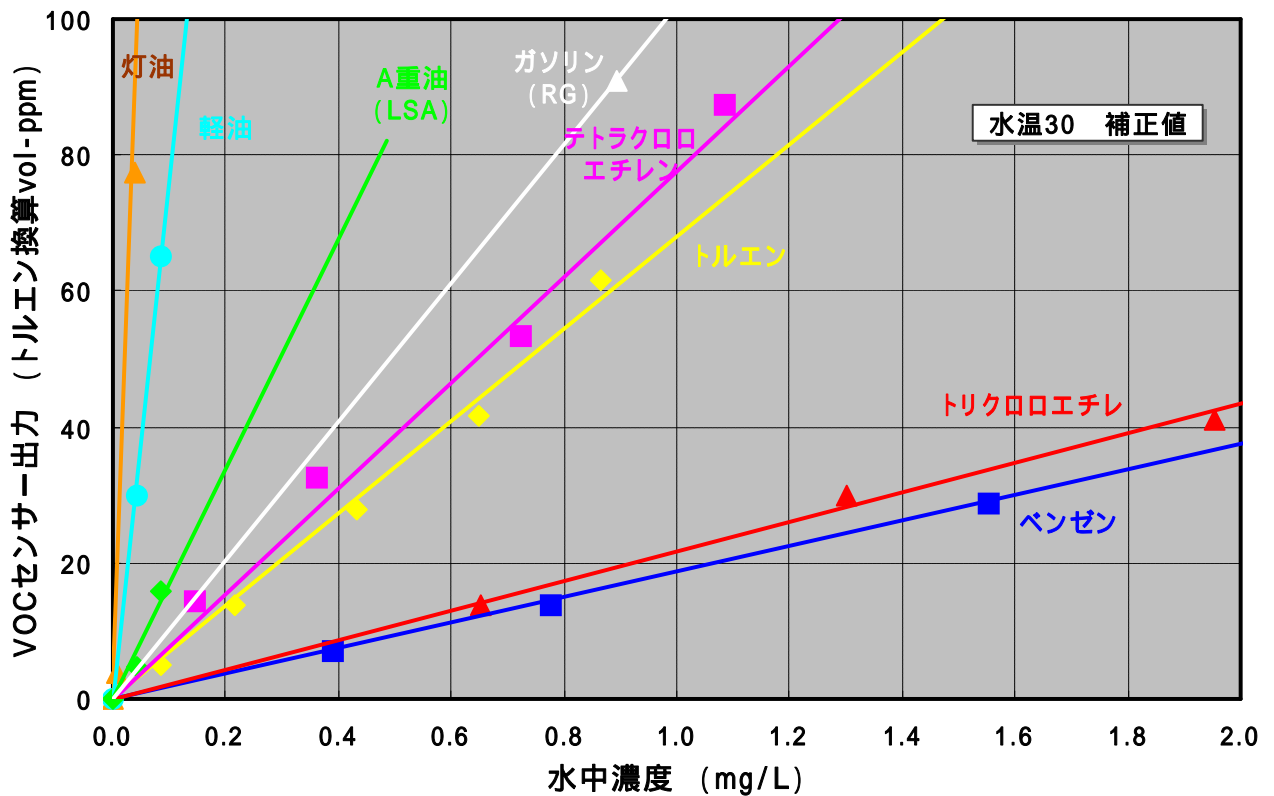


図1 ヘッドスペース測定法による VOC センサー出力と水中濃度の関係

している。

VOC センサーの測定精度を考慮すると、定量下限濃度はトルエン換算で 2ppm 程度なので、これらの水中 VOC 成分は 0.1mg/L 以下から検出できることがわかる。特に、水に難溶性の灯軽油、重油分の場合は、0.01mg/L 以下から検出可能であり、油膜とならないくらいの微量の油分が水中に混入又は浮遊等していても、本ヘッドスペース測定手法により検出できるというメリットがある。

3-2 ヘッドスペース法における水温の影響

密閉されたサンプル容器内の気液平衡関係から、水温が高いほどヘッドスペースの VOC 濃度は高くなる傾向を示す。図 2 はヘッドスペース法による測定値(トリクロロエチレン・テトラクロロエチレンの場合)と試料水温との関係を示したものである。この結果より、ヘッドスペース濃度の測定値は水温にほぼ比例することが分かる。従って、できるだけ水温が高い条件・環境で測定するのが理想的である。

実サンプルの水中濃度の概算値を求める場合には、試料水の温度を同時に測定しておき、測定値に水温補正を行い、次に濃度依存検量線から水中濃度を読み取ることで、ある程度正確な定量が可能になる。測定対象物質がトリクロロエチレン・テトラクロロエチレンの場合には、測定結果を 30 の測定値に水温補正し(30 と測定温度との比を測定値に乗じる)、次に図 1 から水中濃度 (mg / L) を読み取ればよい。

3-3 検知下限濃度と“塩析効果”利用による高感度検出

表 2 に、ヘッドスペース法による通常測定の場合の、代表的な水中 VOC 成分に対する検知下限濃度と物理的特性をまとめた。ここでいう検知下限濃度とは、水温 30 に補正した場合に、ハンディ

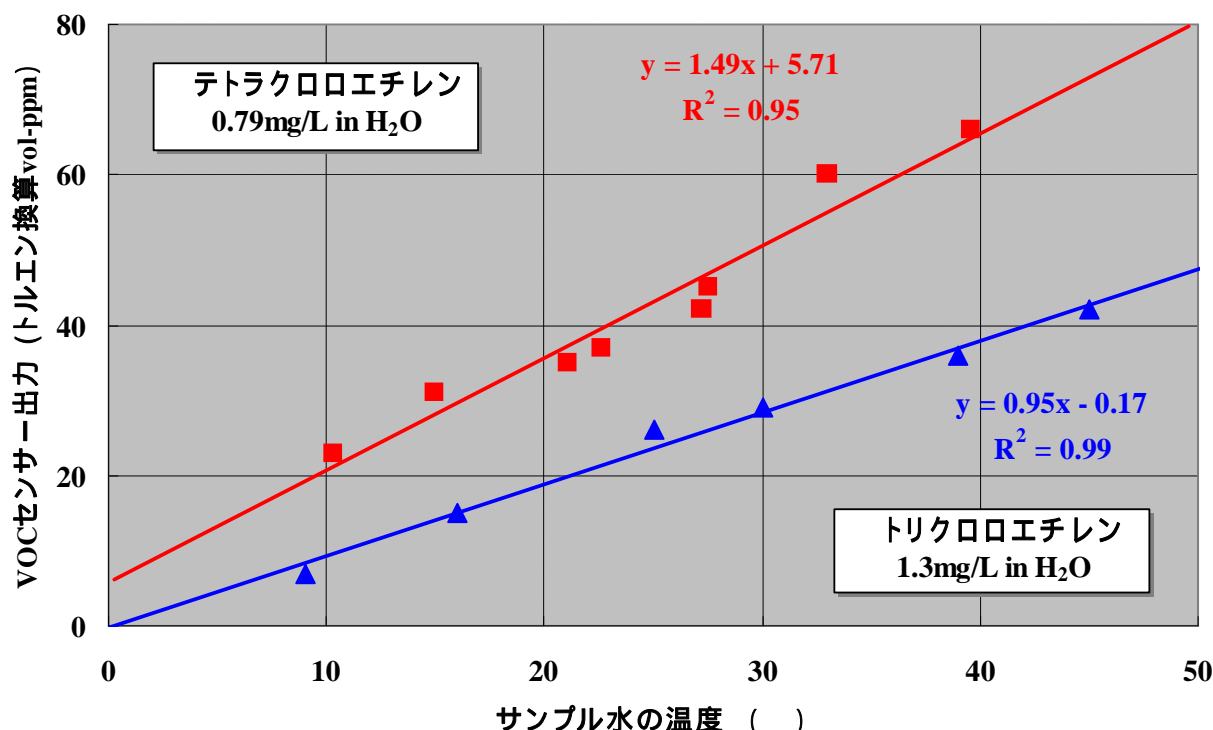


図2 ヘッドスペース法による測定値と水温との関係

VOC センサーがトルエン換算濃度で 2ppm 出力する場合の水中濃度である。また、記載の VOC 成分について関心があると思われる法規制値（水質基準値や排水基準値）も併記した。この表より、限定的ではあるが、本手法が排水濃度管理に関連する用途・分野等で利用できることが分かる。水道水質の管理濃度レベルで使用するには、次に述べる高感度検出するための工夫（塩析効果）が必要である。

上水試験法の GC 分析法において、試料水に対して 30wt% 以上の塩化ナトリウムを塩析剤として使用し高感度測定できる“塩析効果”が知られている。これは、試料水に塩化ナトリウムを添加するこ

表2 主な水中 VOC 成分のヘッドスペース法による検知下限濃度（@水温 30 ）と物理的特性

水中VOC成分	検知下限濃度 (mg/L)@30	水質基準* (mg/L)	排水基準** (mg/L)	水への溶解度 (g/L)@20~25	分子量	比重	沸点 (b.p.)
クロロホルム	0.1	0.06		7.95	119	1.486	61
ジブromクロロメタン	0.09	0.1		1.05	208	2.405	122
ブromジクロロメタン	0.08	0.03		3.32	163	1.986	90
ブromホルム	0.06	0.09		3.19	253	2.894	150
トリクロロエチレン	0.09	0.03	0.3	1.1	131	1.463	87
テトラクロロエチレン	0.03	0.01	0.1	0.15	166	1.623	121
ジクロロメタン	1.10	0.02	0.2	13	85	1.325	40
四塩化炭素	0.05	0.002	0.02	0.8	154	1.594	77
1,2-ジクロロエタン	0.45	0.004	0.04	8.7	99	1.256	83
1,1-ジクロロエチレン	0.32	0.02	0.2	2.5	97	1.213	31
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.25	0.04	0.4	6.4	97	1.284	60
1,1,1-トリクロロエタン	0.07	0.3	3	1.15	133	1.338	75
1,1,2-トリクロロエタン	0.07	0.006	0.06	4.5	133	1.435	114
1,3-ジクロロプロペン	0.09	0.002	0.02	2	111	1.198	108
ベンゼン	0.1	0.01	0.1	1.8	78	0.874	80
トルエン	0.03	- ***	- ***	0.54	92	0.866	111
m-キシレン	0.01	- ***	- ***	0.13	106	0.868	139
ガソリン	0.02	- ***	- ***	-	-	0.70	40~
灯油	0.005	- ***	- ***	-	-	0.79	150~
軽油	0.01	- ***	- ***	-	-	0.84	200~
A重油(LSA)	0.05	- ***	- ***	-	-	0.86	300~

* 水道法第4条に基づく水質基準項目(平成16年4月1日改定、施行)
 ** 水質汚濁防止法に係る排水基準
 *** 石油系炭化水素類(基準値未設定)

とにより、水中に溶存していた目的成分が水に溶けにくくなるために、ヘッドスペース中の目的成分の濃度が増加し、結果として分析感度が向上することを利用したものである。

VOC センサーによる水中 VOC 類の簡易検出法にも有効な手段であり、前述のヘッドスペース測定手順において、試料水 300mL に対して塩化ナトリウム約 100 g を加えてほぼ飽和濃度とし、以降同様の一連の操作を行うだけで適用できる(この場合、振とう時間と静置時間は 2 分程度が望ましい)。その結果、通常測定の場合よりもトリハロメタン等で 2~3 倍、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等では 5~6 倍、ベンゼン、トルエン等では 5~10 倍程度ヘッドスペース中の VOC 濃度が増加し、水質基準レベルでの高感度検出が可能になる。冬場等の水温が低い場合や、非常に低

表 3 ヘッドスペース法による検知下限濃度 (@水温 30)と“塩析効果”による高感度測定例

VOC成分	通常測定の場合の 検知下限濃度(mg/L)	塩析効果利用時の 検知下限濃度(mg/L)	水質基準* (mg/L)
クロロホルム	0.10	0.040	0.06
プロモジクロロメタン	0.08	0.027	0.03
トリクロロエチレン	0.09	0.017	0.03
テトラクロロエチレン	0.03	0.005	0.01
シス-1,2,-ジクロロエチレン	0.25	0.049	0.04
ベンゼン	0.10	0.010	0.01
トルエン	0.03	0.007	-

濃度レベルまでチェックしたい場合には効果的である。表 3 に、通常測定の場合の検知下限濃度と“塩析効果”利用による検知下限濃度向上の比較をまとめた(水温 30 補正、トルエン換算濃度 2ppm 出力する場合)。このように、測定条件・環境を若干整えれば水質基準レベルでの簡易検出が可能になる。

3-4 バルブヘッドによるモニタリング測定

水中 VOC 測定用のバルブヘッドは、チューブ継ぎ手 2 箇所と電磁バルブを内蔵したアタッチメントで構成され、センサーヘッド部に装着することにより、ゼロ点校正用ゼロ水のヘッドスペースとサンプル水のヘッドスペースの吸引測定を交互に切替えて自動化できるオプションである。排水や各種プラント処理水等の VOC 濃度、およびその経時変化をモニタリングしたい場合には、便利なツールであると考えられる。

バルブヘッドを使用する場合は、Vapor Mode 測定の場合と同様に、本体メニュー内で Valve Head を選択し、Interval 測定のモニタリング周期 (1,2,3,5,10,20,30,60min.) を選択することにより、一定間隔で繰返し連続測定が実現できる。

実際に使用する場合は、写真 3 のように予め準備したゼロ水ボトルでゼロ校正を行い、サンプル水は別途サンプリングポンプや水中ポンプ等で取水タンク内に取り込み、そのヘッドスペースをインターバル測定するという簡便なシステムを構成するだけでよい。必要に応じて取水タンク内をバブリングする、サンプル水を加温する等の前処理



写真 3 バルブヘッドによる水中 VOC のインターバル測定

や、適宜フィルターを導入する等、現場環境や検出レベルと試料水の性状に応じた付帯ユニットが必要になることは言うまでもないが、いずれの場合も低コスト・低メンテナンスでの水質モニタリングが実現できるので、ユーザーにとってメリットが大きいと考えられる。

5. おわりに

本稿で紹介したハンディ VOC センサーを応用したヘッドスペース測定法は、低コスト、簡便性、迅速性といった特長を備えた簡易測定手段であり、公定法を補完する意味でも実用度・重要度の高い製品として位置付けられるのではないかと思う。

具体的な導入事例としては、以下が挙げられる（検討段階も含む）。

- 1) 土壌地下水汚染の調査：汚染水・浄化水・処理水等の簡易チェック。水に対する重量比 10wt%の土壌試料で簡易な土壌溶出試験も可能
- 2) 河川・港湾における油分検出：河川・港湾等における油流出事故現場での簡易分析（原因究明、安全性の確認、取水停止・体制解除の判断基準）
- 3) 下水道：有機溶剤系排水の原因究明、マンホール等の定期的な簡易モニタリング
- 4) 上水道：原水監視、トリハロメタン等の簡易チェック
- 5) 各種排水処理施設の排出濃度の現場チェック・工程管理等

現在、ハンディ VOC センサーと、ヘッドスペース法を応用した土壌/水中 VOC 測定キット（blankびん、サンプルびん、コック・フィルター付き吸引アダプター、吸引チューブ、ペン型デジタル温度計、デジタルスケール、タイマー、キャリングケース等：写真4）を組合せて、各方面でのフィールド・テスト等を通して普及を図っている。

実際の導入に際しては、市場・顧客の要求に見合うように随時カスタマイズにも対応している。

技術資料と応用例に関しては当社のホームページ（<http://www.osp-inc.co.jp>）でも詳しく紹介しているので参考されたい。



写真4 土壌/水中 VOC 測定キット

資料提供：有限会社 オー・エス・ピー