

短報

膜分離法を用いた環境水中揮発性有機化合物のオンサイト抽出・濃縮法の開発

三島聡子, 永田昌嗣*, 吉川裕泰*
(環境保全部, *JFEテクノロジー(株))

重点基礎研究[平成 17-18 年度]

1 はじめに

揮発性有機化合物(VOC)による水質汚染事故や苦情は不定期に起こっており¹⁾, 事故後に採取され, 実験室に持ち込まれた試料を分析しても原因究明に至らないことが多い。また, 直接原因となる事故がなくても汚染地下水から雨天時に浸出してくることもある。そこで, あらかじめ, オンサイト抽出・濃縮装置を汚染事故現場付近に据え付けることができれば, 原因の究明に役立つことが期待される。

パーパーレーションは膜分離法の一つで, 水から様々な揮発性有機化合物を選択的に抽出できる²⁾。この方法と吸着法を組み合わせれば, 低濃度の汚染物質を現場で一定時間捕集する抽出濃縮装置に応用でき, 事故時点での試料を採取できる可能性がある。このため, 本研究では, 感度よく分析するための抽出・濃縮に係る試料通水速度等の条件を検討するなど, オンサイト装置を開発するための基礎的検討を行った。

2 実験

2.1 VOC 抽出・濃縮法

水濁法で規制されている VOC 等 18 物質を対象とした。水中 VOC の抽出・濃縮装置を図 1 に示す。本実験で使用した膜分離部のパーパーレーション装置は, 膜の片側に試料を流し, もう片側に窒素ガスを流すことによって VOC が蒸気となって分離されるものである。ウォーターバスで 25℃ に保った試料水を流し, 窒素ガスの流出口に捕集管を接続して抽出した VOC を一定時間吸着捕集して分析した。

2.2 試料導入法

捕集管は Carbotrap300 (Supelco 社製) をガラス管に充填し, 窒素ガスを 60mL/min 程度流しながら 350℃ で 8 時間エージングし, 両端をキャップした状態でデシケーター内に保存したものを使用した。

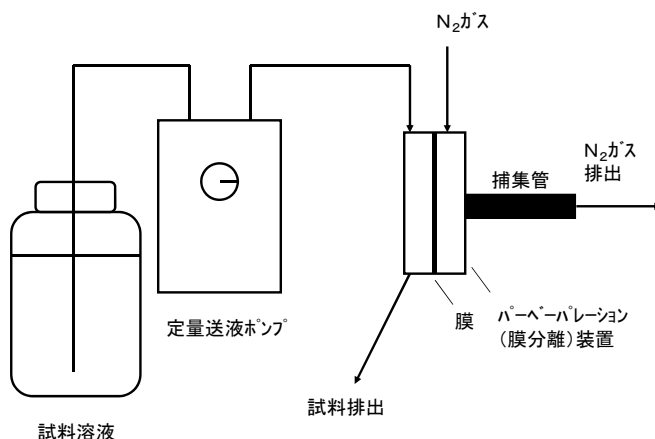


図1 抽出・濃縮装置

エージングした捕集管は加熱脱着装置 (GERSTEL 社製 TDS) に設置し, ガスクロマトグラフ質量分析計 (Agilent Technologies 社製 6890/5973N) に導入した。

3 結果

3.1 捕集時の水分の除去

パーパーレーション装置で分離・抽出した VOC 蒸気は, 捕集時間 1 時間当たりおよそ 30mg の水分を含んでおり, これをそのまま捕集管に吸着させ 2 次トラップで再濃縮すると, 水分の凝結により 2 次トラップが詰まってしまうので, 水分の除去を検討した。細孔が 0.3nm の水分除去用モレキュラーシーブ (MERCK 製, ビーズ型, 直径 2mm 以下) 及び過塩素酸マグネシウム (和光純薬工業(株)製, 元素分析用) を除湿剤として検討した。その結果, モレキュラーシーブ, 過塩素酸マグネシウム両方とも除湿剤として有効であった。また, ビーズ状のモレキュラーシーブは, 取り扱い易いが, エージングをしないとトルエン等のブランク値が過塩素酸マグネシウムの場合の 2~3 倍高くなった。

3.2 窒素流量及び試料流量の検討

VOC を感度よく分析するための窒素流量及び試料流量を検討した。供給液濃度は 10µg/L, 捕集時間を 3 時間, 試料流量は 1mL/min に固定し, 窒素流量を 2-30mL/min の間で適宜設定して検討を行った。その結果を図 2 に示す。窒素流量が多くなると, VOC の吸着量は増大したが, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンなどについては, 窒素流量 10mL/min で最大吸着量となり, それ以上の窒素流量では吸着量が減少する傾向が見られた。

さらに、窒素流量を 10mL/min に固定して、試料流量は、0.25-2 mL/min の間で適宜設定して検討を行った。その結果を図 3 に示す。試料流量が多くなると、VOC の吸着量は多くなり、2mL/min 以上ではほぼ一定となった。

以上の結果から、最適試料流量を 2mL/min、最適窒素流量を 10mL/min として、以後、この条件で実験を行った。

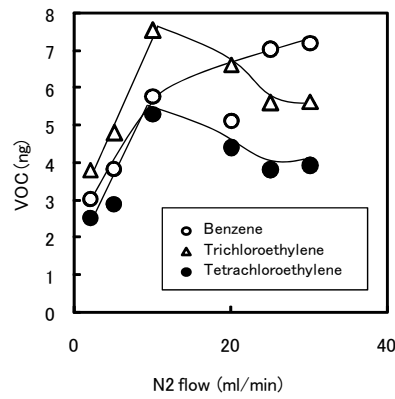


図2 窒素流量と吸着量の関係

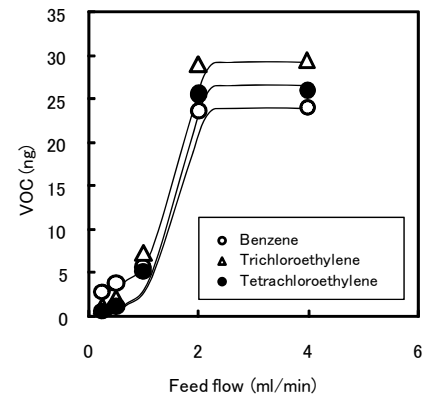


図3 試料流量と吸着量の関係

3. 3 検量線の検討

サンプリング時間を 1 時間とし、試料溶液濃度は 0.1-2 μ g/L の範囲で測定した結果から検量線を作成した。その結果を図 4 に示す。除湿剤による違いを比較すると、試料溶液中 VOC 濃度と GC-MS のレスポンス比との相関係数の 2 乗 (R^2) については、a) エージングしたモレキュラーシーブよりも b) 過塩素酸マグネシウムを除湿剤にした場合の方が、直線性が良い結果が得られた。特に、トルエン等についてはモレキュラーシーブの場合、 R^2 の値が過塩素酸マグネシウムの場合と比べて低かった。

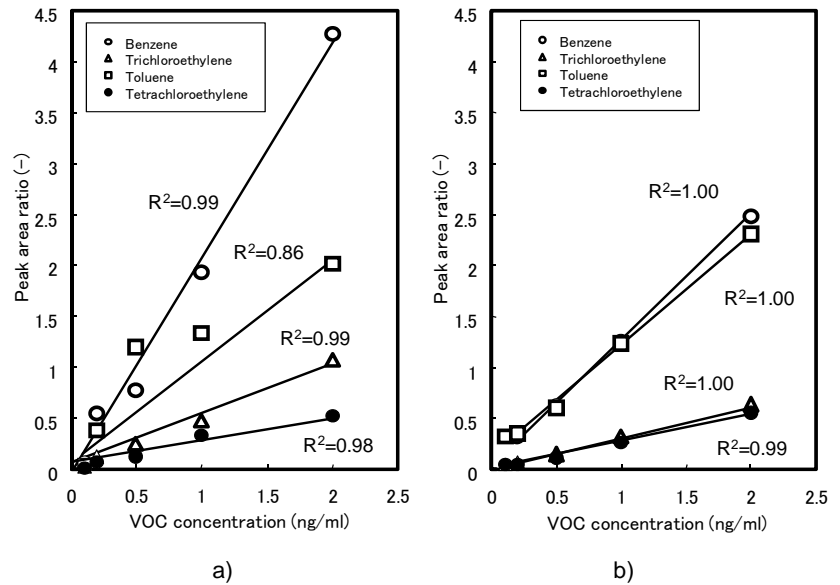


図4 検量線 a): 除湿剤にエージングしたモレキュラーシーブを使用した場合
b): 除湿剤に過塩素酸マグネシウムを使用した場合

4 まとめ

膜分離法を用いた環境水中揮発性有機化合物のオンサイト抽出・濃縮法において、感度よく分析するための諸条件を検討した。除湿剤については、エージングしなくても感度及び再現性が良く測定できる過塩素酸マグネシウムが適していると判断した。

膜分離部の最適試料流量は 2mL/min、最適窒素流量は 10mL/min であることが明らかとなった。

試料溶液中 VOC 濃度と吸着剤中の VOC 量との間に直線関係が成り立ち、VOC の定量に適していた。

参考文献

- 1) (財) 河川環境管理財団: 平成 16 年 全国一級河川の水質現況, 67-69,
- 2) S. Mishima, T. Nakagawa; Analysis of Hydrophobic Volatile Organic Compounds by Pervaporation, 膜, **25**, 130-134 (2000)