

パージアンドトラップ法と水流法による水中非メタン炭化水素の測定： 水流法データからの全濃度の計算

猪狩 俊一郎^{1,*}

IGARI Shunichiro (2022) Measurement of non-methane hydrocarbon in water by purge and trap method and water flow method: calculation of total concentration based on data obtained using water flow method. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, vol. 73(2), p. 87-92, 2 figs and 3 tables.

Abstract: At National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), research has been conducted on changes in the concentration of non-methane hydrocarbon (NMHC) in tap water over time, and on the preparation of NMHC-free water. In these studies, the water flow method was used to measure the NMHC concentration. However, since this method detects only part of the NMHC in water, although it can be used for comparing water samples and observing changes in the NMHC content over time, it is not suitable for measuring the total NMHC concentration. In this study, we measured the NMHC concentration in water samples using both the water flow method and the purge and trap method, and compared the results. The findings showed that seven times the concentrations obtained by the water flow method approximate the total values.

Keywords: NMHC, water, water flow method, purge and trap method, calculation, total concentration

要 旨

産業技術総合研究所では、これまで水道水中の非メタン炭化水素 (NMHC) 濃度の経時変化や、脱NMHC水の作成の研究を行ってきた。これらの研究では濃度測定に水流法を用いてきた。水流法では、水中NMHCの一部のみを検出している。そのため、水試料間の比較や経時変化の観測には使用可能であるが、全濃度の評価は不可能であった。今回、水試料中のNMHC濃度を水流法で測定するとともに、パージアンドトラップ法でその全濃度を評価した結果、水流法で得られた濃度の7倍が全濃度の概算値であることが明らかになった。

1. はじめに

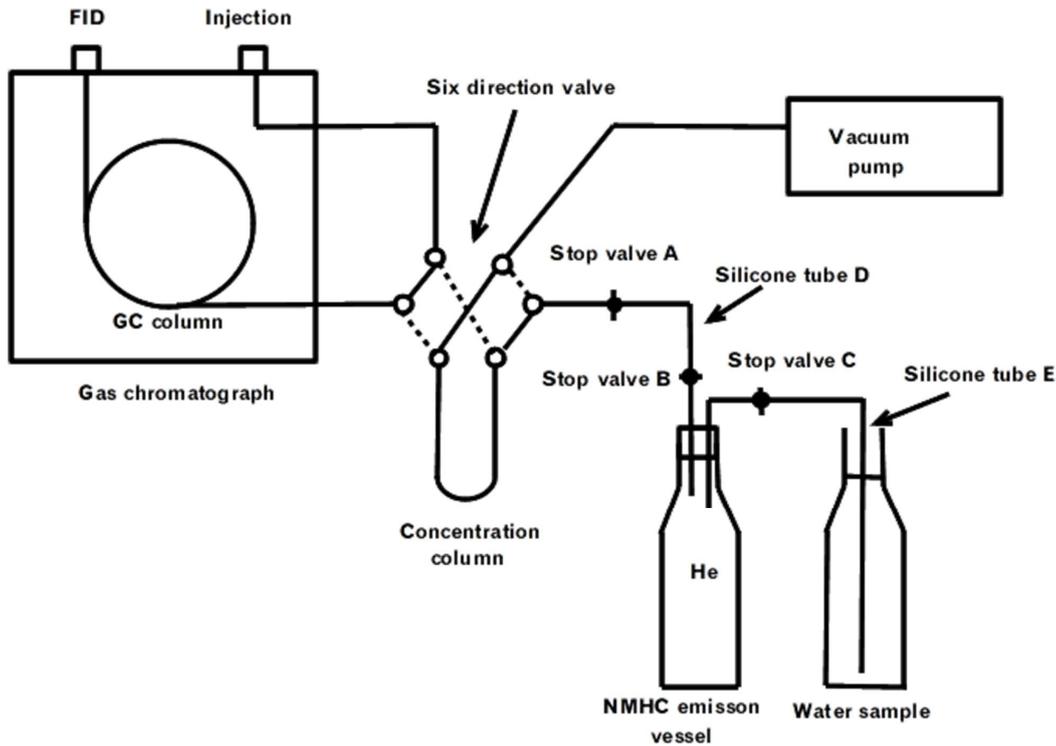
産業技術総合研究所では、急激に都市化の進むつくば市の空気中非メタン炭化水素 (NMHC) の経年変化を観測している。また、油田地帯 (新潟県) と非油田地帯 (茨城・群馬) の空気中NMHC濃度を比較し、油田地帯・非油田地帯のいずれにおいても、エタンとエチレンの間には直線関係が見られ、主な起源は自動車であるものと考えられるが、油田地帯ではこの直線関係からエタン濃度が高い方向にシフトする試料が存在し、それは飽和炭化水素のみからなる油田ガスの影響であることを明らかにした

(Igari, 2004; 猪狩, 2012a)。

空気中NMHCの測定において、当所では採取した試料容器中の空気を液体窒素で冷却したNMHC濃縮カラムに引き込むことにより濃縮を行っている (猪狩, 1995)。この際、空気を引き込んだ分だけ試料容器に水が引き込まれる構造になっており、この水から脱離するNMHCによる妨害が問題となり、その低減法の研究を進め、使用する水の加熱が有効であることを明らかにした (猪狩, 2015)。また逆に、試料容器に純ヘリウムを入れ、引き込まれる水道水の水流から放出されるNMHCの測定 (第1図; 水流法) により、水道水中のNMHCの相対的濃度変化の研究も行った (猪狩, 2018)。一般的には水中の有機ガス濃度の測定にはヘッドスペース法 (例えば早稲田・重川, 1988) やパージアンドトラップ法 (例えば唐沢ほか, 2010) が用いられるが、当所既存の装置を使用でき、各種の水を用いた場合の空気中NMHCの測定値に対する影響を知ることができるため、当所では水流法を用いてきた。これらの研究で水流法により得られた水中NMHC濃度は、相対的な比較や経時変化の研究には有効である (猪狩, 2015, 2018)、一方、これらの研究では水中から一部脱離したNMHCを測定しており、測定値は水中NMHCの全濃度ではなかった。本研究では、同じ水試料について、水流法でNMHC濃度を測定するとともにパージアンド

¹ 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地圏資源環境研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geo-Resources and Environment)

* Corresponding author: IGARI, S., Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: s-igari@aist.go.jp



第1図 水流法による水中非メタン炭化水素測定装置。

Fig.1 Measuring system of nonmethane hydrocarbon in water by water flow method.

ラップ法でNMHCの全濃度を評価することにより、水流法測定値から全濃度を計算する方法について検討を行った。

2. 試料及び測定法

2.1 試料

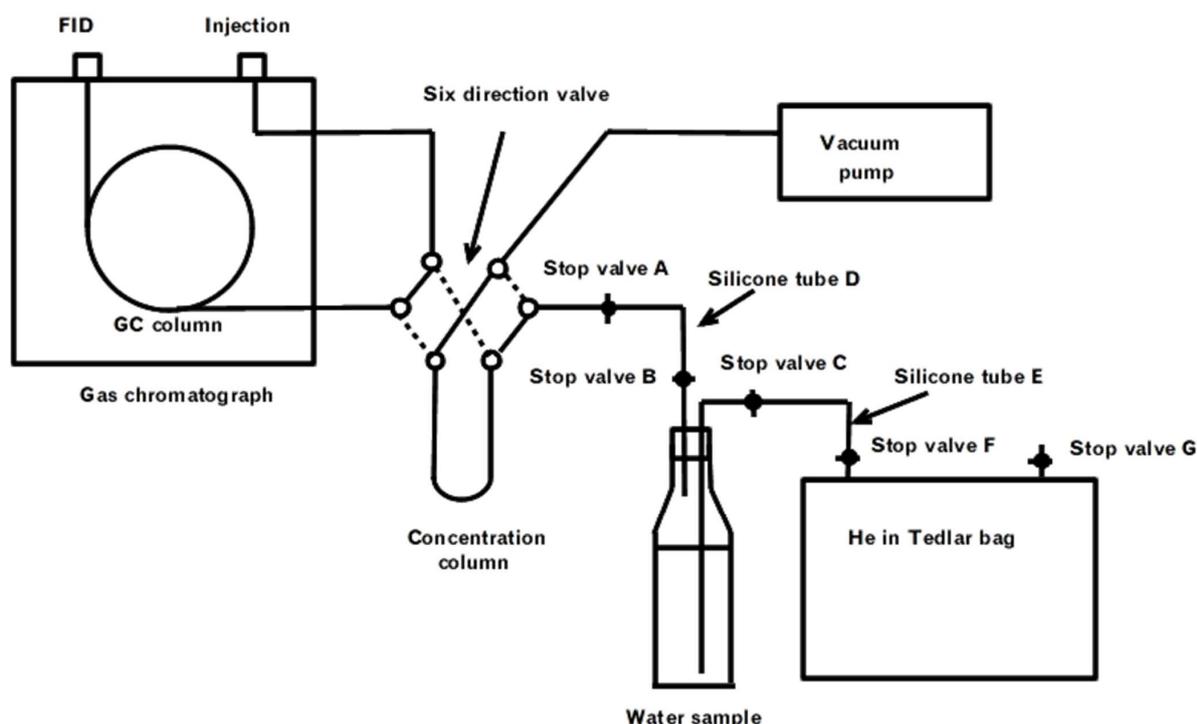
測定対象の水道水試料は産業技術総合研究所つくば中央第七事業所の水道水を採取した。この水道水を用い、測定誤差計算用の繰り返し測定試料のシリーズ、一定時間、開放系で保存した場合のNMHC保存率を調べるための試料のシリーズ、水中のNMHC全濃度を計算するための試料のシリーズの三種を準備した。

測定誤差計算用の繰り返し測定試料のシリーズに関しては、まず、水道水2Lをポリビーカーに採取し、これをガラス製試料容器(ビール瓶(660 mL)の空き瓶を450℃まで加熱したもの、使用後はその都度、風乾する。)3本に分割して満水になるまで注入する。この操作により、3本の試料ボトルには全く同じ水道水が入る。なおビール瓶は当所では以前より天然ガスやガス徴採取に利用されている(地質調査所燃料部石油課, 1959)。このうち1本は400 mLになるまで一部廃棄し、上部に純ヘリウムを注入後、第2図に示す形状の栓(二つのストップバルブB・Cを備えたシリコンゴム栓)をし、1回目のパー

ジアンドトラップ用の試料とした。残りの2本は満水の状態でガラス栓をし、PTFEテープを巻くことにより密閉した。これを測定直前に残量400 mLになるまで一部廃棄し、上部に純ヘリウムを注入後、第2図に示す形状の栓をし、2回目・3回目のパージアンドトラップ用の試料とした。

開放系で保存した場合のNMHC保存率を調べるための試料のシリーズとしてはまず、水道水2Lをポリビーカーに採取し、これを試料容器2本に分割して満水になるまで注入する。このうち1本は400 mLになるまで一部廃棄し、上部に純ヘリウムを注入後、第2図に示す形状の栓をし、1回目のパージアンドトラップ用の試料とした。残りの1本は400 mLになるまで一部廃棄し、2時間栓を外した状態で静置し、その後、上部に純ヘリウムを注入後、第2図に示す形状の栓をし、2回目のパージアンドトラップ用の試料とした。

NMHC全濃度推定用のシリーズとしては、水流法用試料とパージアンドトラップ法用試料を作成した。まずポリビーカーに2Lの水道水を採取し、これを2本の試料容器に満水になるまで注入する。そのうち1本は上部の水を20 mL程度廃棄し、水流法用試料とした。パージアンドトラップ用試料については満水の状態でガラス製の栓をしてPTFEテープを巻き、測定直前に400 mLになるま



第2図 パージアンドトラップ法による水中非メタン炭化水素測定装置。

Fig.2 Measuring system of nonmethane hydrocarbon in water by purge and trap method.

で廃棄し、上部に純ヘリウムを封入して第2図に示す形状の栓をし、第1回目パージアンドトラップ用の試料とした。第1回目のパージアンドトラップ法による測定の後、2時間栓を外した状態で静置し、その後、上部に純ヘリウムを封入して第2図に示す形状の栓をし、第2回目パージアンドトラップ用の試料とした。

2.2 測定法

猪狩 (2015, 2018) では水中のNMHC測定のために水流法が用いられている。今回は水流法に加え、全濃度計算のためにパージアンドトラップ法により測定を行った。

水流法では猪狩 (2015) による装置を一部改良した装置を用いた (第1図)。NMHC脱離容器 (一度450 °Cまで加熱したビール瓶) に純ヘリウムを封入し、そのうち400 mLを真空ポンプにより、約55秒間かけて液体窒素で冷却したNMHC濃縮カラムに引き込む。それに伴い400 mLの水道水試料がNMHC脱離容器に細い水流となって引き込まれる。その水流からNMHCが脱離しNMHC濃縮カラムに濃縮される。濃縮されるのは水道水中のNMHCの一部である。その後、真空ポンプを停止し、バルブ操作によりNMHC濃縮カラムをガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph, 以下GC) のキャリアーガス流路に組み込み、液体窒素を室温の水に切り替えNMHCを脱着し、GCにより測定を行った。GCの測定条件は、ガスクロマ

トグラフ：島津製作所製2014A、検出器：FID、バックドカラム：GLサイエンス社製Unipak S (長さ：2 m)、キャリアーガス：純ヘリウム (流量は54 mL/min)。GCのカラム温度は40 °Cで10分保持後、4 °C/minで80 °Cまで加熱、その後160 °Cで空焼きを行った。なお、NMHC濃縮カラムは石英砂 (60-80 mesh) 2 gを充填した、内径3 mm、長さ30 cmのステンレスパイプである。また、キャリブレーションは各2 ppmvの飽和炭化水素混合スタンダードと不飽和炭化水素混合スタンダードを使用して、猪狩 (2012b) の方法で測定した場合の各成分の面積値と比較することにより行った。

パージアンドトラップ法では第2図の装置を用いた。試料容器 (一度450 °Cまで加熱したビール瓶) に水道水試料400 mLを入れておき、上部に純ヘリウムを注入し、第2図に示す形状のシリコン栓で栓をする。シリコン栓に装着した片方のチューブは液面下に浸しておき、もう一方のチューブは上部の純ヘリウム部分に先端がある。NMHC濃縮カラムを液体窒素で冷却しておき、真空ポンプを稼働させるとテドラーバッグ内に封入した純ヘリウムが、試料容器内の水道水をバブルとなって通過し、水道水中のNMHCは一部が純ヘリウムに移行する。このNMHCはNMHC濃縮カラムに濃縮される。テドラーバッグ中の純ヘリウム2 Lが通過した段階で (約6分)、バルブ操作によりNMHC濃縮カラムをGCのキャリアーガス流

路に組み込み、液体窒素を室温の水に切り替えNMHCを脱着し、GCにより測定を行った。なお、通過させる純ヘリウムの容量を2 L以上にすると、水によってNMHC濃縮カラムがつまる場合が多かった。

3. 結果及び考察

3.1 パージアンドトラップ法の測定誤差

測定誤差計算用の試料に関しては、前述した方法で、3本の同一の水道水が入った試料を作成し、そこに2 Lの純ヘリウムをバブリングさせ、水中のNMHCを測定した。この操作を3シリーズ行った。結果を第1表に示す。なお、濃度の単位としてppbvを用いているが、水1 Lに溶けているガス成分が標準状態で 10^9 Lの場合が1 ppbvであり、 $1 \text{ ppbv} = 44.6 \text{ pmol L}^{-1}$ である。平均値・標準偏差・相対標準偏差も同表内に示す。各NMHC濃度の平均値は、No. 1-1 ~ 1-3 < No. 2-1 ~ 2-3 < No. 3-1 ~ 3-3であった。水道水試料採取日はNo. 1-1 ~ 1-3は水曜日であり、No. 2-1 ~ 2-3とNo. 3-1 ~ 3-3は月曜日である。この水道では土日曜日の水道水不使用の結果、月曜日のNMHC濃度が高くなるのが知られており(猪狩, 2018)、その結果No. 1-1 ~ 1-3が低い濃度を示すものと考えられる。No. 2-1 ~ 2-3がNo. 3-1 ~ 3-3より低い理由は、明確ではないが採取前に水道水を使用したためと思われる。相対標準偏差の平均値は、No. 1-1 ~ 1-3で0.13、No. 2-1 ~ 2-3で0.09、No. 3-1 ~ 3-3で0.03であり、NMHC濃度が高くなるほど低くなる。NMHC濃度が低い場合は、ガスクロマトグラフの検出器の能力の限界に近づくため相対標準偏差が大きくなるものと考えられる。

3.2 開放系で保存した場合のNMHC保存率

全濃度計算のためには、まず開放系で一定時間静置した場合に残存するNMHCの保存率 p を求める必要がある。なお、栓をして静置すると、上部の隙間にNMHCが離脱するとともに、離脱したNMHCが再度水中に戻るようになるため、計算が困難になる。2.1章の方法により、同一の試料を2本準備し、1本を試料採取直後に、もう1本は栓を開放して2時間静置後、第2図に示す方法でパージアンドトラップ法によりNMHCの測定を行った。この測定を2シリーズ行った(No.4, No.5)。結果を第2表に示す。また、第3表に測定室空気中のNMHC濃度と、それと平衡にある水中のNMHC濃度を示す。水中のNMHC濃度の計算は、日本化学会(1993)のデータを用いて行った。なお、測定室空気中のNMHC濃度については、標準状態で空気1 L中に各NMHCが 10^9 L存在する場合を1 ppbvとした。アセチレン以外の水中平衡濃度計算値は水中NMHC濃度測定値と比べ低く、静置時間中に空気中に一方的に脱離するものと近似できるが、アセチレンは計算値が0.505 ppbvで静置時間に空気中から水中に入り、影響を及ぼす可能性があり、静置時間後の保存率 p の計

算には使用不可能である。そこでアセチレンを除いた保存率 p の平均値を第2表に示してある。No. 4のシリーズの保存率の平均値は0.81で、No. 5のシリーズの平均値は0.86、両者の平均は0.835であった。

3.3 水流法とパージアンドトラップ法を用いた全濃度の計算

2.1章に記載した方法で、同一の試料を2本準備し、1本は試料採取後直ちに第1図に示す装置で水流法によりNMHC濃度を測定した。もう1本は密栓満水状態で保存後、第2図に示す装置でパージアンドトラップ法によりNMHC濃度を測定し、測定後の試料を開栓状態で2時間保存後、もう一度パージアンドトラップ法により測定を行った。これを2シリーズ行った(第2表, No. 6, No. 7)。

水流法による測定値を C_w 、パージアンドトラップ法による1回目の測定値を C_{p1} 、2回目の測定値を C_{p2} とすると、No.6のシリーズの場合、 $C_{p1}/C_w = 3.42$ であり、これは本研究の条件下でのパージアンドトラップ法の感度は水流法の3.42倍であることを意味している。また、 $C_{p2}/C_{p1} = 0.45$ であるが、2時間開栓静置時に試料からNMHCが脱離するため、この値を保存率 p を用いて補正する必要がある。上述したとおり $p = 0.835$ であるから、パージアンドトラップ法により2回目の測定を1回目の測定の直後に行ったと仮定した場合、すなわち静置中の空気中へのNMHCの離脱が無いと仮定した場合の2回目/1回目の比を r とすると $r = 0.45/0.835 = 0.539$ となる。試料に含まれるNMHCの全濃度 C_t と表すと、 $C_t = C_{p1} + C_{p1}r + C_{p1}r^2 + C_{p1}r^3 + \dots$ と表すことができ、 $C_{p1}/(1-r)$ に収束する。No.6のシリーズの場合、 $C_t = C_{p1}/(1-0.539) = 2.17C_{p1}$ となり、これはパージアンドトラップ法による1回目の測定値の2.17倍が試料中NMHCの全濃度であることを意味している。上述のとおり、パージアンドトラップ法の感度は水流法の3.42倍であるから、 $2.17 \times 3.42 = 7.42$ となり、水流法測定値 C_w の7.42倍が全濃度 C_t となる。

No.7のシリーズに関しては、同様の計算により、パージアンドトラップ法と水流法の感度比は、 $C_{p1}/C_w = 3.75$ 、全濃度とパージアンドトラップ法1回目の測定値の比は $C_t/C_{p1} = 1.76$ 、全濃度と水流法の測定値の比は $C_t/C_w = 6.60$ となる。

4. まとめ

No.6のシリーズとNo.7のシリーズの平均により、1) 本研究の条件下でのパージアンドトラップ法の感度は水流法の 3.6 ± 0.2 倍である。2) 全濃度はパージアンドトラップ法の 2.0 ± 0.2 倍である。3) 全濃度は水流法濃度の 7.0 ± 0.4 倍である。すなわち猪狩(2015, 2018)は水流法を用いて水中のNMHC濃度を測定したが、その測定値の約7倍の値が全濃度であると考えられることができる。

水流法による非メタン炭化水素測定値からの全濃度の計算（猪狩）

第1表 パージアンドトラップ法による水中NMHCの繰り返し測定：測定誤差の計算.

Table 1 Repeated measurement of NMHC in water by purge and trap method: calculation of measurement error.

No.	Outgassing method	Storage time in open system (h)	ethane (ppbv)	ethylene (ppbv)	propane (ppbv)	acetylene (ppbv)	isobutane (ppbv)	n-butane (ppbv)	propylene (ppbv)	Average
No.1-1	He bubbling	0	1.89	1.06	1.67	0.59	0.34	0.66	0.23	
No.1-2	He bubbling	0	1.57	0.86	1.33	0.51	0.25	0.52	0.22	
No.1-3	He bubbling	0	1.55	0.87	1.42	0.67	0.35	0.67	0.27	
Average			1.67	0.93	1.47	0.59	0.31	0.62	0.24	
Standard deviation			0.19	0.11	0.18	0.08	0.06	0.08	0.03	
SD/Ave.			0.11	0.12	0.12	0.14	0.18	0.14	0.11	0.13
No.2-1	He bubbling	0	4.01	5.09	2.82	0.79	0.49	1.24	0.60	
No.2-2	He bubbling	0	3.33	4.28	2.35	0.73	0.46	0.95	0.45	
No.2-3	He bubbling	0	3.55	4.89	2.55	0.74	0.45	1.09	0.54	
Average			3.63	4.75	2.57	0.75	0.47	1.09	0.53	
Standard deviation			0.35	0.42	0.24	0.03	0.02	0.15	0.08	
SD/Avg.			0.10	0.09	0.09	0.04	0.04	0.13	0.14	0.09
No.3-1	He bubbling	0	6.98	14.58	5.29	0.85	0.77	1.5	1.28	
No.3-2	He bubbling	0	6.87	14.81	5.17	0.79	0.83	1.4	1.15	
No.3-3	He bubbling	0	6.98	15.13	5.25	0.75	0.8	1.44	1.27	
Average			6.94	14.84	5.24	0.80	0.80	1.45	1.23	
Standard deviation			0.06	0.28	0.06	0.05	0.03	0.05	0.07	
SD/Avg.			0.01	0.02	0.01	0.06	0.04	0.03	0.06	0.03

第2表 水流法及びパージアンドトラップ法による水中NMHCの測定：全濃度の計算.

Table 2 Measurement of NMHC in water by purge and trap method and water flow method: calculation of total concentration.

No.	Outgassing method	Storage time in open system (h)	ethane (ppbv)	ethylene (ppbv)	propane (ppbv)	acetylene (ppbv)	isobutane (ppbv)	n-butane (ppbv)	propylene (ppbv)	Average without acetylene
No.4-1	He bubbling	0	7.27	13.04	5.82	0.68	0.94	1.21	1.56	
No.4-2	He bubbling	2	5.95	10.92	4.81	0.61	0.83	0.92	1.19	
No.4-1/No.4-2			0.82	0.84	0.83	0.90	0.88	0.76	0.76	0.81
No.5-1	He bubbling	0	7.35	18.64	5.50	0.86	0.78	1.32	2.06	
No.5-2	He bubbling	2	6.50	16.92	4.91	0.94	0.72	1.07	1.50	
No.5-2/No.5-1			0.88	0.91	0.89	1.09	0.92	0.81	0.73	0.86
No.6-1	water flow	0	0.79	1.20	0.74		0.16	0.24		
No.6-2	He bubbling	0	2.92	4.73	2.63	0.64	0.45	0.74	0.44	
No.6-3	2nd time He bubbling	2	1.10	1.95	1.09	0.28	0.21	0.37	0.22	
No.6-2/No.6-1			3.70	3.94	3.55		2.81	3.08		3.42
No.6-3/No.6-2			0.38	0.41	0.41	0.44	0.47	0.50	0.50	0.45
No.7-1	water flow	0	1.86	5.38	1.46		0.19	0.40	0.36	
No.7-2	He bubbling	0	6.31	18.40	5.08	0.69	0.78	1.53	1.53	
No.7-3	2nd time He bubbling	2	2.29	5.99	1.88	0.50	0.37	0.57	0.35	
No.7-2/No.7-1			3.39	3.42	3.48		4.11	3.83	4.25	3.75
No.7-3/No.7-2			0.36	0.33	0.37	0.72	0.47	0.37	0.23	0.36

第3表 測定室空気中のNMHC濃度と、空気と平衡にある水中のNMHC濃度.

Table 3 NMHC concentration in the measurement room air and NMHC concentration in water in equilibrium with the air.

	Sampling time of day	ethane (ppbv)	ethylene (ppbv)	propane (ppbv)	acetylene (ppbv)	isobutane (ppbv)	n-butane (ppbv)	propylene (ppbv)
Air laboratory	2018/1/25 13:50	2.05	0.69	1.48	0.55	0.50	0.83	0.21
Calculated concentration in water at equilibrium	2018/1/25 13:50	0.087	0.074	0.050	0.505	0.009	0.023	0.035

謝辞：査読者である産業技術総合研究所の坂田 将博士と担当編集者である東郷洋子博士には有益なコメントをいただいた。深く感謝いたします。

文 献

地質調査所燃料部石油課 (1959) 天然ガス徴候の見方と見つけ方. 地質ニュース, no. 53, 6-13.

猪狩俊一郎 (1995) 空気中の非メタン炭化水素の測定法. 地質調査所月報, 46, 477-481.

Igari, S. (2004) Comparison of atmospheric nonmethane hydrocarbons from the oil and gas field area in Niigata and areas without oil and gas fields in Ibaraki and Gunma in Japan, May and June 1995. *Geochemical Journal*, 28, 285-289.

猪狩俊一郎 (2012a) 油ガス田地域 (新潟) と非油ガス田地域 (茨城・群馬) における軽質非メタン炭化水素濃度の比較Ⅱ, 1994年～1999年冬季. 地球化学, 46, 51-61.

猪狩俊一郎 (2012b) メタンを主成分とするガス中の微量非メタン炭化水素の測定法の改良. 地球化学, 46,

181-185.

猪狩俊一郎 (2015) 非メタン炭化水素測定時に使用する水から放出される非メタン炭化水素とその除去法. 地球化学, 49, 37-44.

猪狩俊一郎 (2018) 水道管工事による水道水における軽質非メタン炭化水素のブランクの変化. 地質調査研究報告, 69, 105-114.

唐沢宏樹・木村匡恵・和久田千春・栗原路子・辻野兼範・谷 幸則・橋本伸哉 (2010) パージ・アンド・トラップ-ガスクロマトグラフィー/質量分析法による揮発性有機ハロゲン化合物の同時分析法の検討と汽水・海水試料への適用. 分析化学, 59, 1149-1154.

日本化学会 (1993) 化学便覧基礎編Ⅱ改訂4版, 丸善, 東京, 156-160.

早稲田 周・重川 守 (1988) ヘッドスペースガス分析からみた天然ガスの生成・移動・集積. 石油技術協会誌, 53, 337-346.

(受 付 : 2021年12月15日 ; 受 理 : 2022年6月16日)
(早期公開 : 2022年7月20日)