



JASIS 2016

新技術説明会

ヘッドスペース・パージトラップ法を用いた GC法による排水中1,4-ジオキサン測定

2016年9月8日

株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ

中山 愛望

水中1,4-ジオキサン測定システム 特徴

- 親水性であり、比較的揮発性も低い排水中1,4-ジオキサンをオンラインで自動測定するシステムである。
- 従来の「ヘッドスペース法」と「パージ&トラップ法」を組み合わせた濃縮分析を行う。
- 「採水」、「濃縮操作」、「GC分析」、「排水」までの一連の工程の全自動連続測定が可能。

1,4-ジオキサンについて

- 水質汚濁防止法に基づく排出水、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目に「1,4-ジオキサン」が追加された(平成24年)。

⇒ 規制値は0.5mg/L以下

- 1,4-ジオキサンの公定法は活性炭抽出—GCMS法がある。

⇒ 精度は良いがオンライン分析には不向き

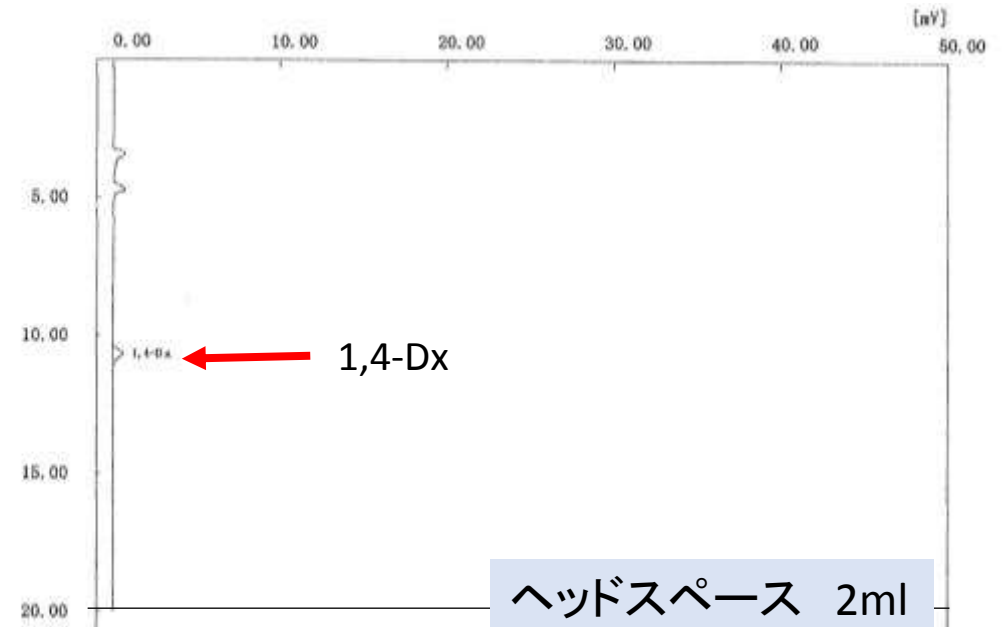
- 1,4-ジオキサンは水と任意に混和する親水性物質であるため、非水溶性の揮発性有機化合物と比べると、濃縮分析の際に感度が減少し、夾雑成分の影響を受けやすくなると考えられる。

濃縮法の検討①

ヘッドスペース法

- ・ バイアル瓶(内容積約120ml)
- ・ 標準液 1,4-Dx 10ppm/H₂O 70ml
- ・ 35°C × 30minで加温(気液平衡)
- ・ 注入量 ヘッドスペースを
注入口へ 2ml

⇒ 規制値0.5mg/L (=0.5ppm)を
測定するには感度不足。

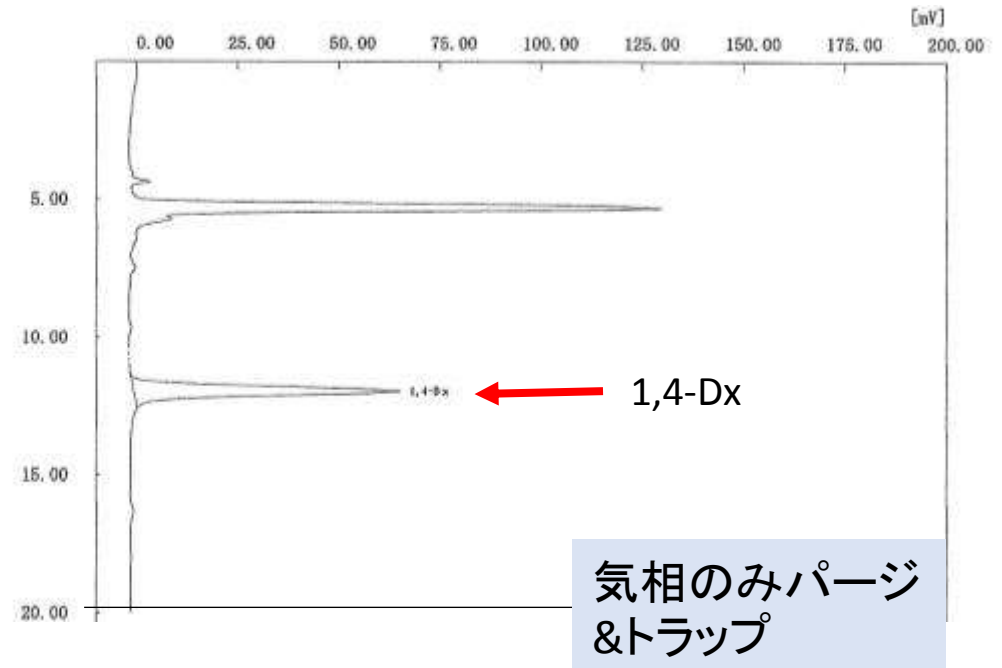


濃縮法の検討②

ヘッドスペース-気相パージ&トラップ

- バイアル瓶(内容積約120ml)
- 標準液 1,4-Dx 10ppm/H₂O 70ml
- 35°C × 30minで加温(気液平衡)
- トラップ管(Tenax充填)
- 気相をパージ&トラップ200ml
- 熱脱離 250°C × 15min

⇒ 気相をパージ&トラップし再濃縮
することで感度増

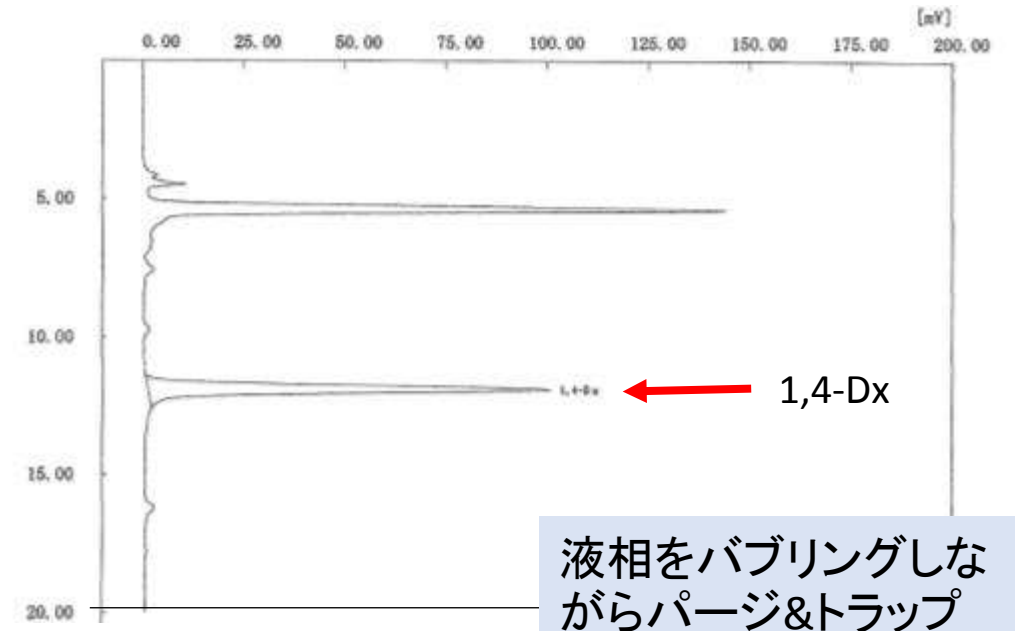


濃縮法の検討③

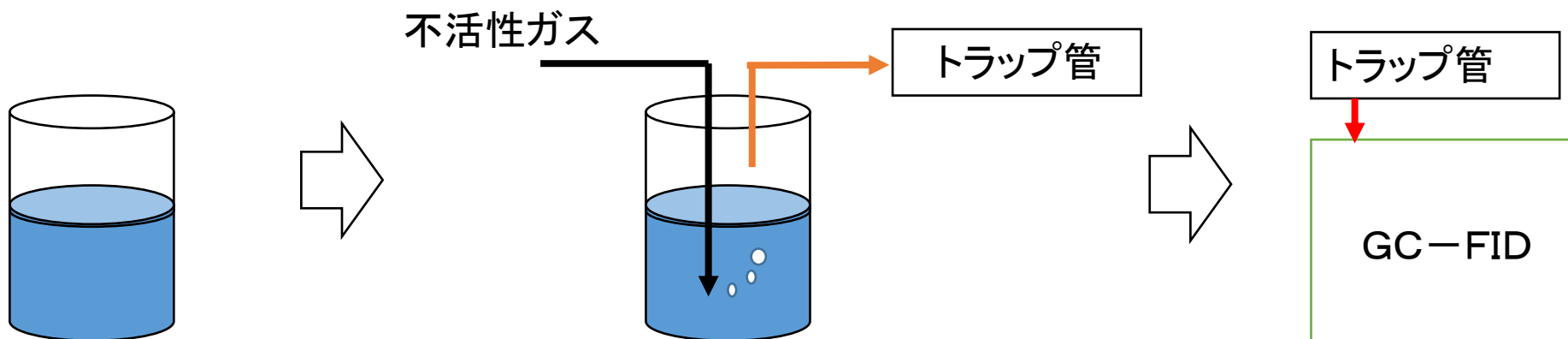
ヘッドスペース-液相パージ&トラップ

- バイアル瓶(内容積約120ml)
- 標準液 1,4-Dx 10ppm/H₂O 70ml
- 35°C × 30minで加温(気液平衡)
- トラップ管(Tenax充填)
- Heガスで液相部をバブリングさせながら
パージ&トラップ200ml
- 熱脱離 250°C × 15min

⇒ 液相をバブリングしながら気相をパージ
&トラップし再濃縮することでさらに感度増



ヘッドスペース・パーティトラップ法 概略図



HS法

一定時間、一定温度保温し、気液平衡を保つ。

PT法

気相部の1,4-Dxと、バブリングにより液中より強制的に追い出された1,4-Dxをトラップ管にて再濃縮。

熱脱離

トラップ管を加熱し、1,4-Dxを熱脱離させGCへ導入。

分析条件

ガスクロマトグラフ GC7100FID

- ・分析カラム : ワイドボアキャピラリーカラム
- ・キャリアガス : He
- ・注入方法 : スプリット法
- ・カラム温度 : 昇温分析

自動ヘッドスペース

・パージトラップサンプラー

- ・試料液量 : 試料液 20ml

ヘッドスペース条件

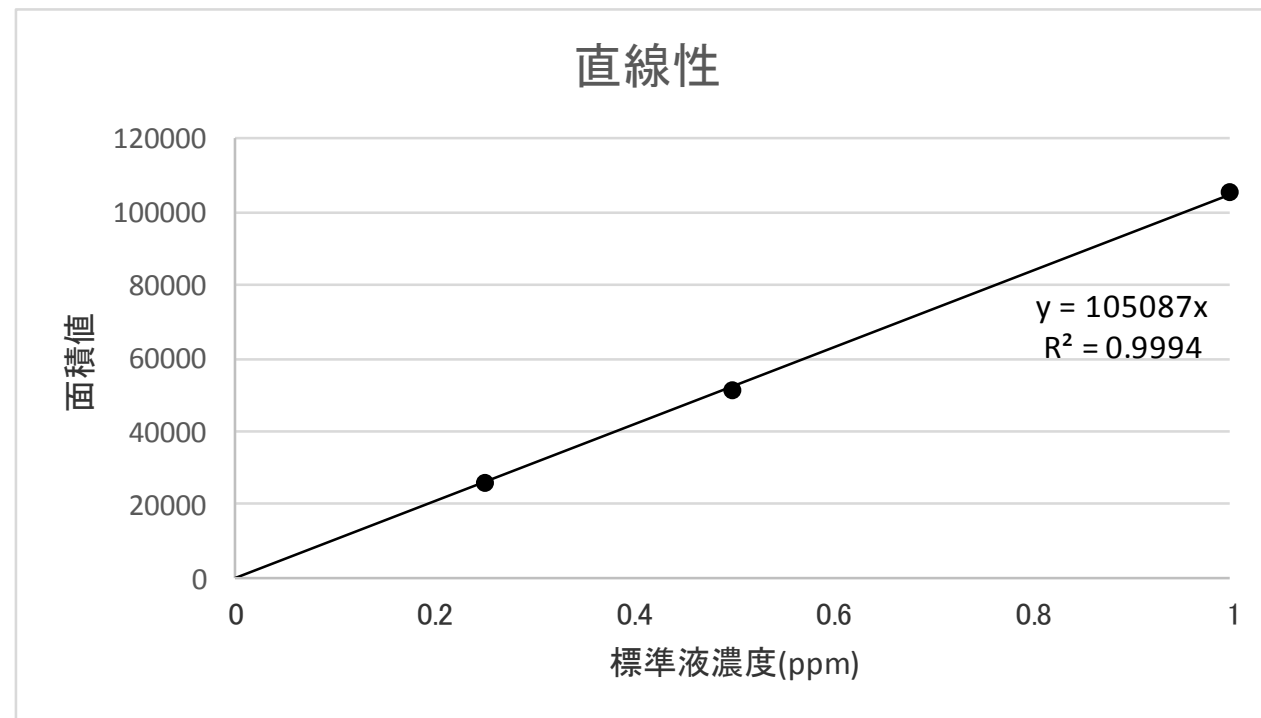
- ・35°C × 30min 気液平衡

パージ & トラップ条件

- ・パージガス : He 100ml/min × 10min
- ・熱脱離温度 : 250°C

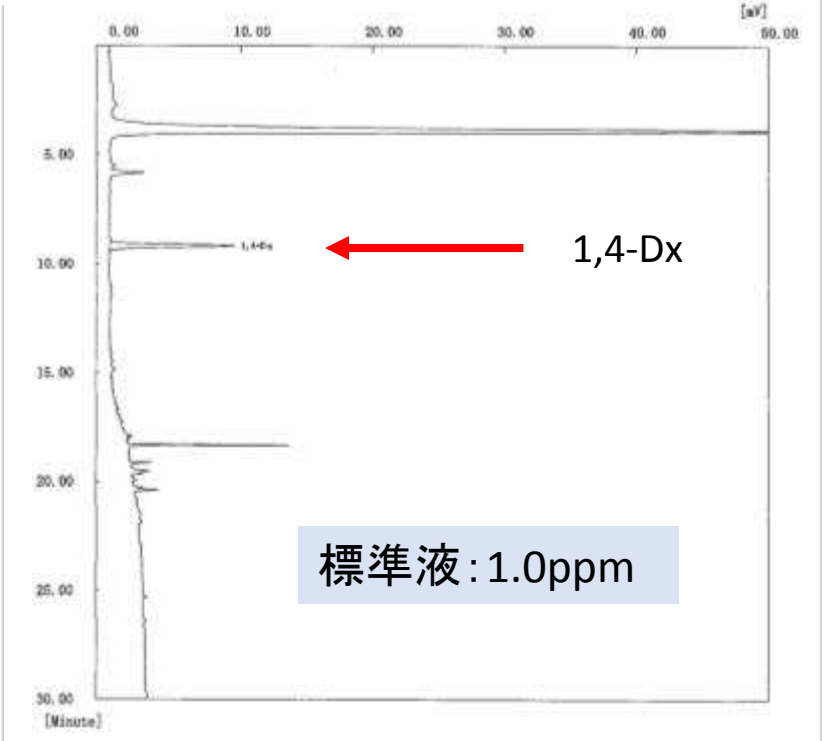
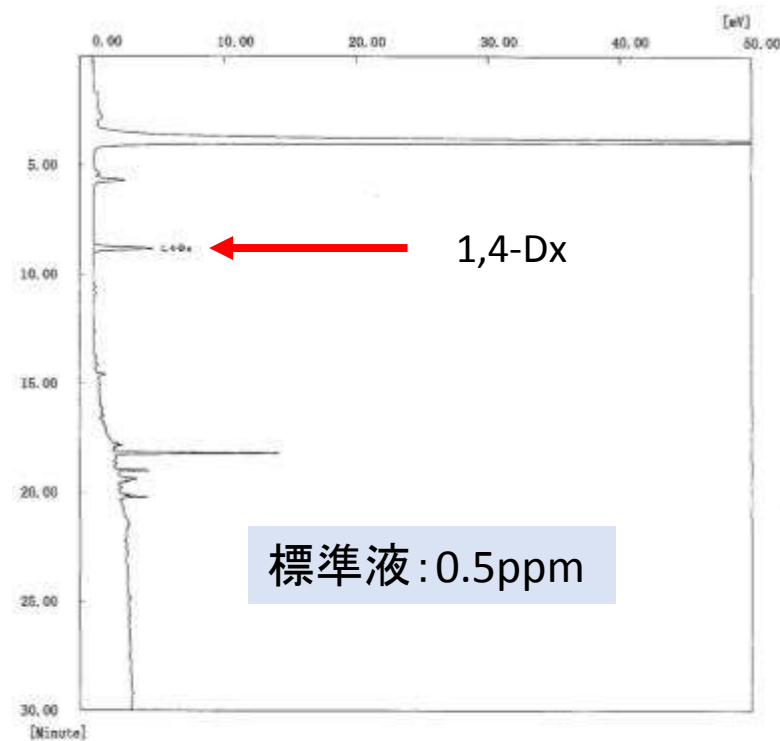
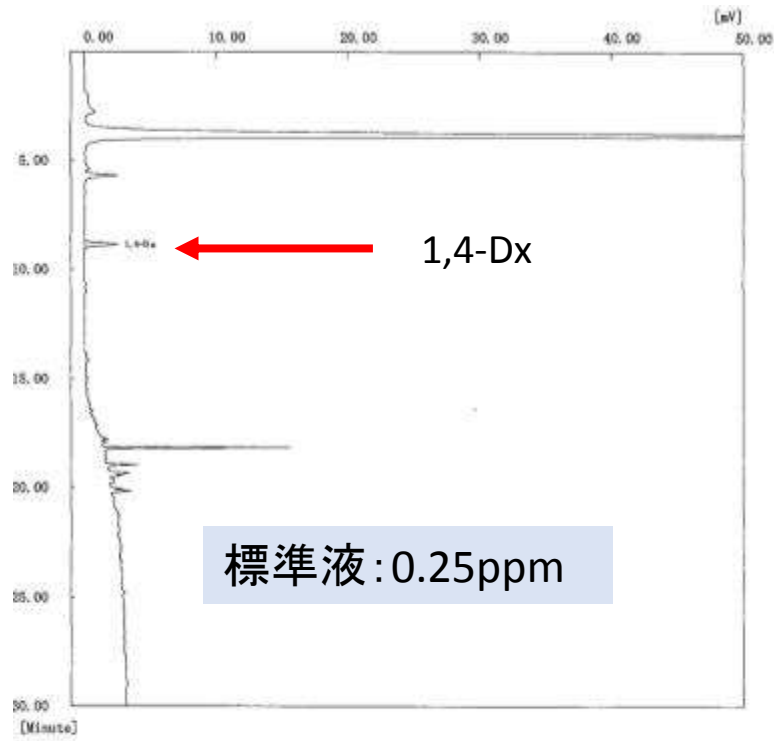
直線性および再現性

	0.25ppm	0.5ppm	1.0ppm
1回目	26892	51099	103529
2回目	26917	52946	110906
3回目	25265	49649	102730
平均値	26358	51231	105722
標準偏差	946.6	1652.4	4507.5
変動係数	3.59 %	3.22 %	4.26 %



⇒ 変動係数5%以下
良好な再現性が得られた

直線性データ



パージ時間の比例性

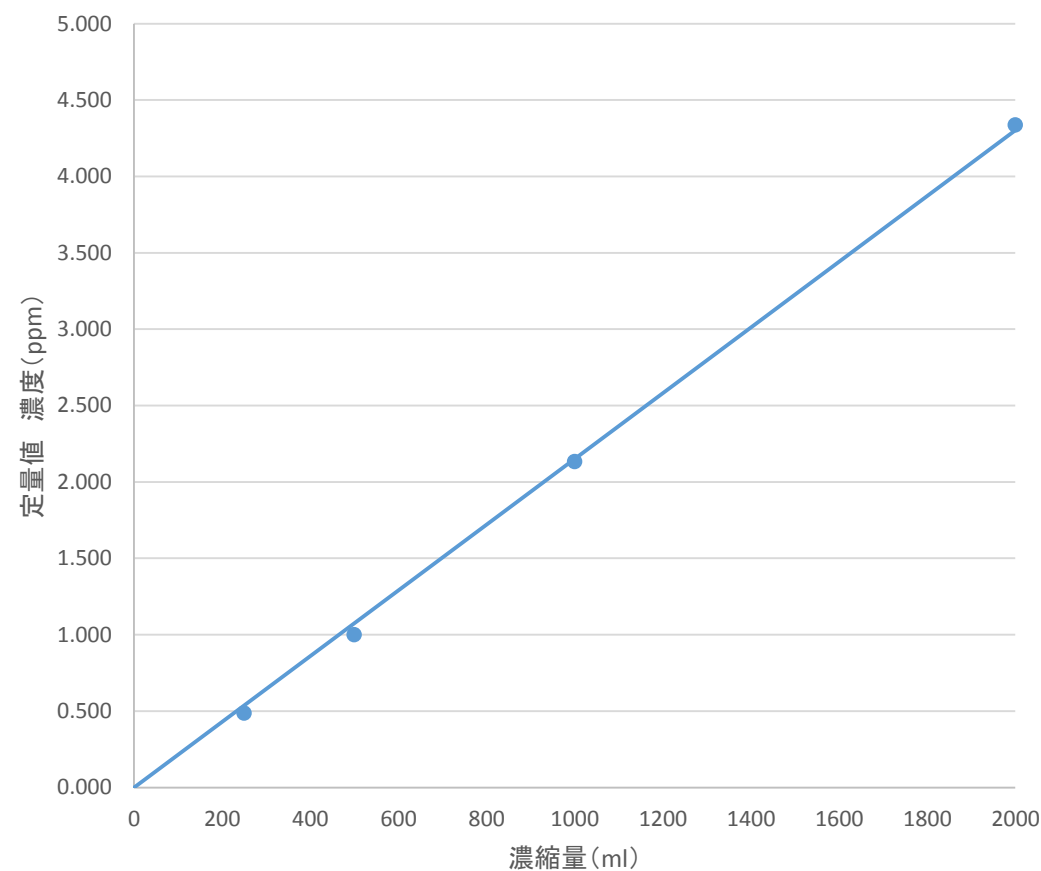
濃縮量の変化による直線性の確認

標準液 1ppm 20ml

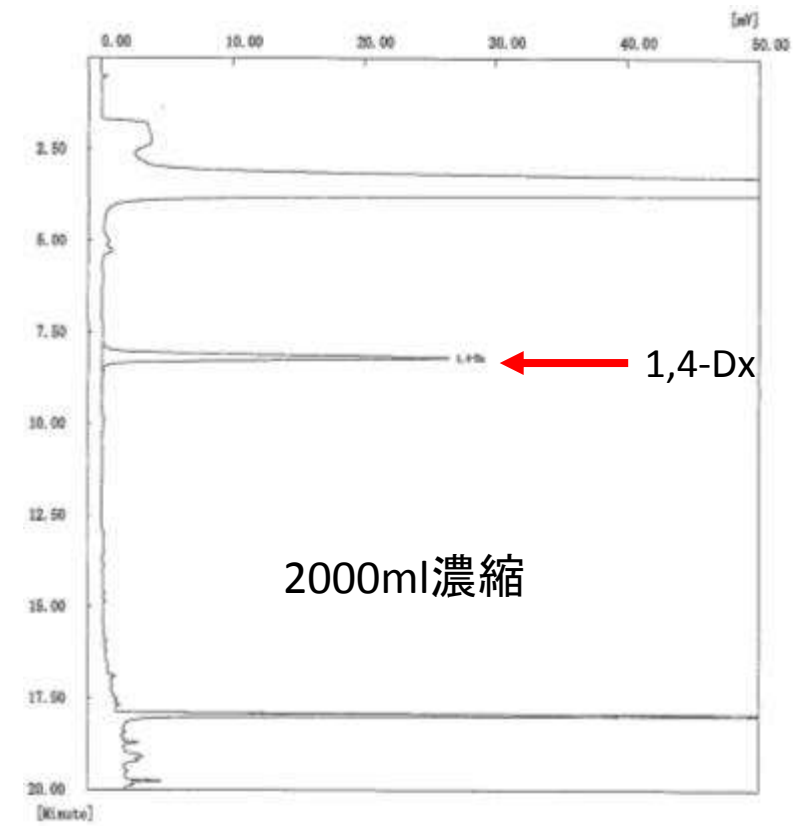
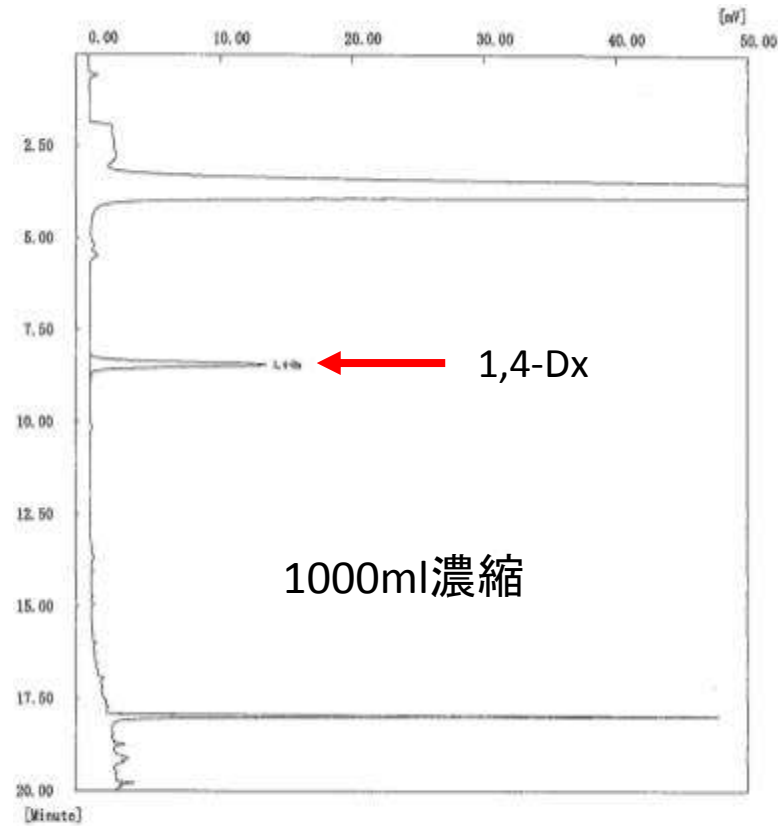
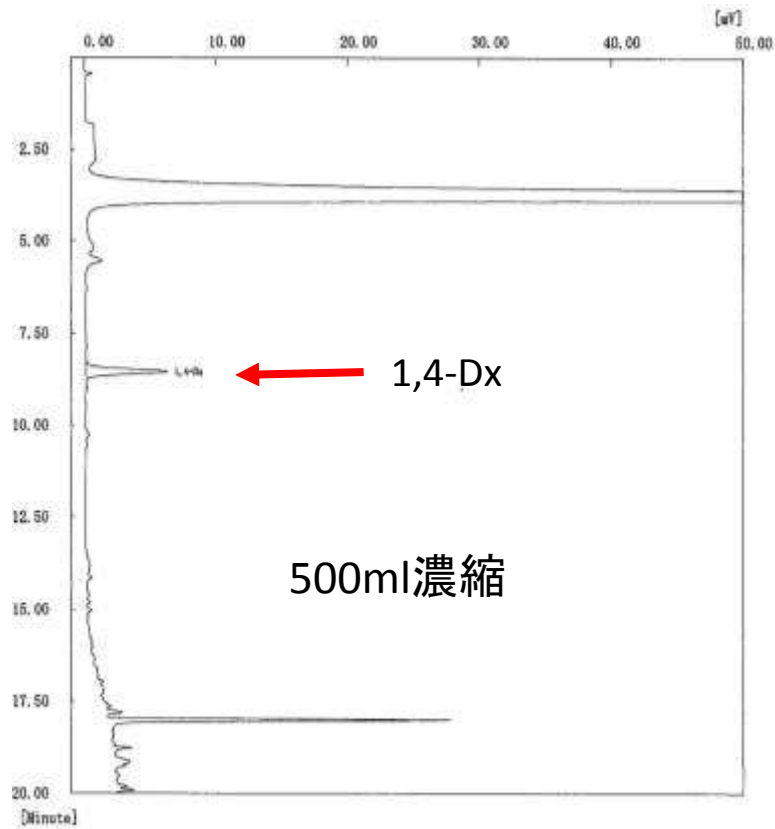
パージガス He 100ml/min

濃縮量 (ml)	1,4-DX (ppm)
250	0.487
500	1.000
1000	2.132
2000	4.336

⇒ 良好な直線性が得られた。



パージ時間の比例性 データ



活性炭抽出法との比較

標準液0.5ppmを用いて、ヘッドスペース・パージトラップ法、活性炭抽出法(公定法に準ずる)でそれぞれ定量分析を行った。

活性炭抽出法 手順

試料200mlを活性炭カートリッジ型カラムに通水し濃縮する



アスピレーターで脱水



アセトン5mlで1,4-Dxを溶出させる



溶出液をGCに直接導入する

ヘッドスペース・パージトラップ法

試料20mlをバイアル瓶に導入



35°C × 30minで加温し気液平衡を保つ



Heで100ml/min×10min パージトラップ

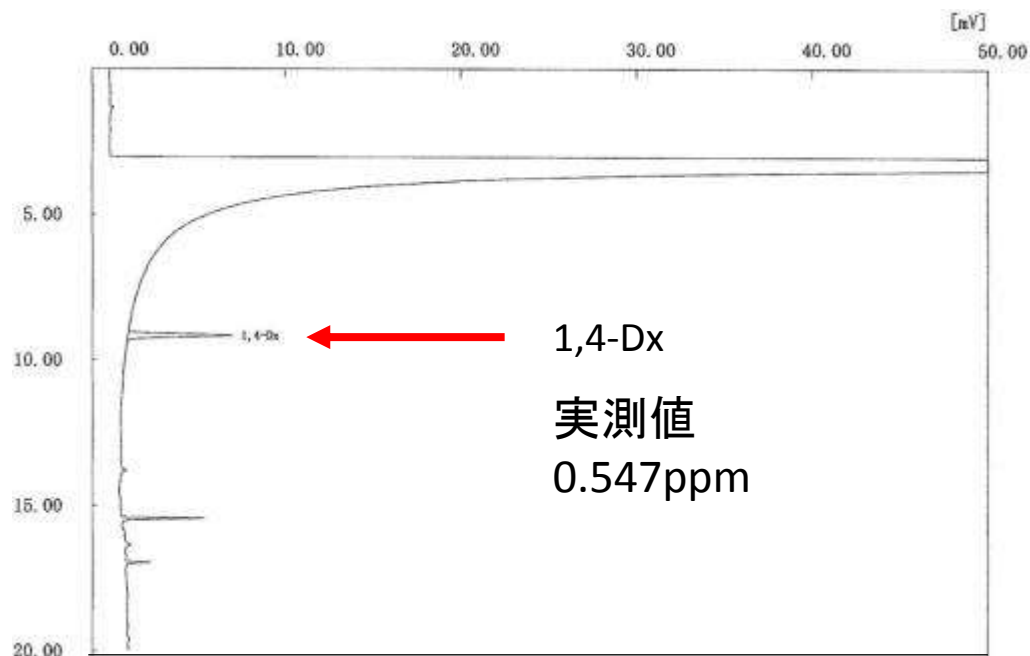


250°Cで熱脱着しGCに導入する

活性炭抽出法との比較ーデータ

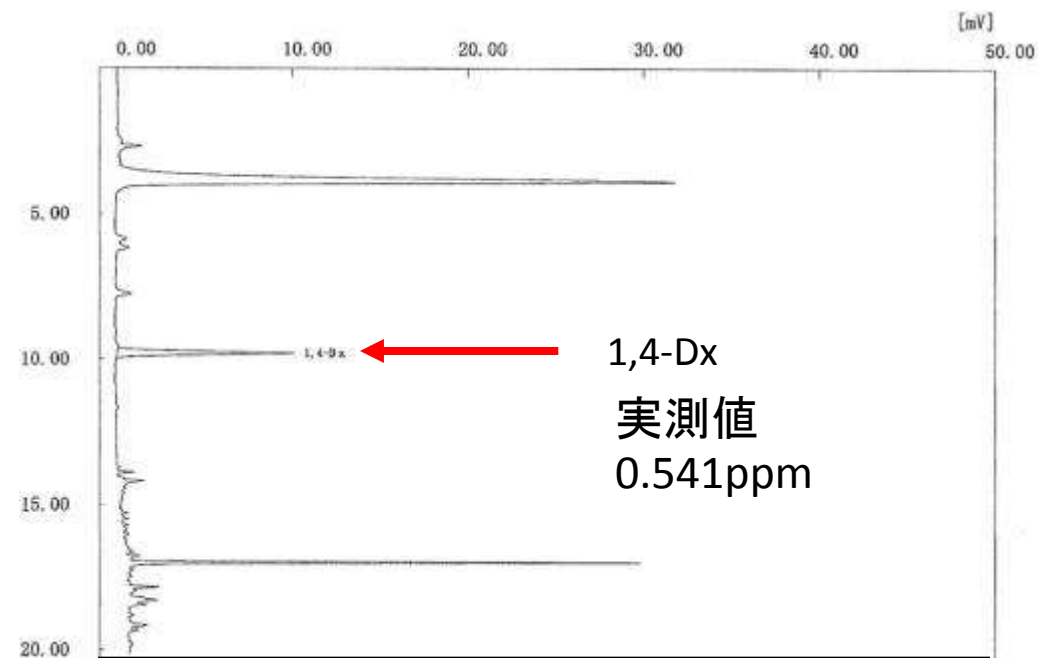
活性炭抽出法 手順

標準液: 200ml をアセトン5mlに濃縮



ヘッドスペース・パージトラップ法

標準液: 20ml パージ濃縮量: 1L



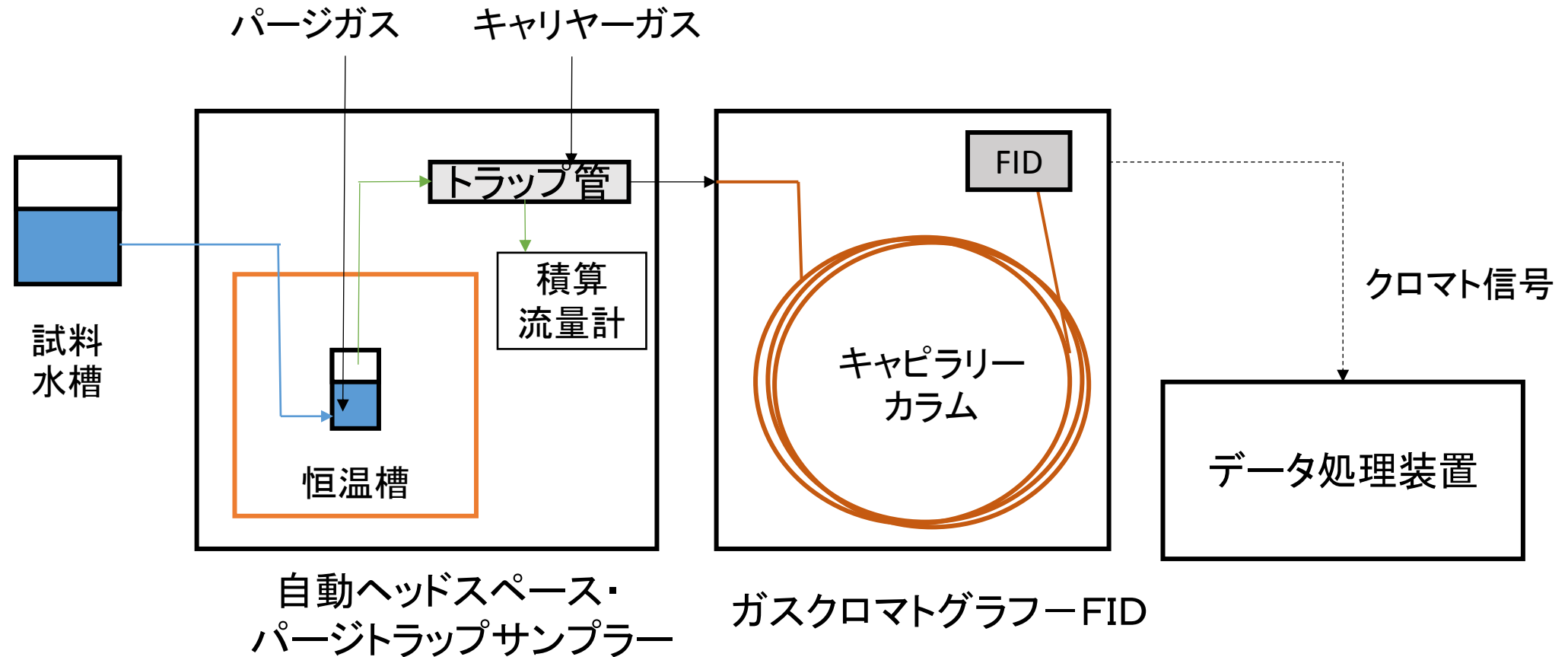
⇒前処理方法が異なっても同様の結果が得られた

オンライン水中VOC測定装置 JVM-100シリーズ 外観



ヘッドスペースーガスクロマトグラフ法による、河川水、工場排水等の水中の揮発性有機化合物のオンライン自動測定システム。

システム構成



測定手順

試料水をポンプで吸引しバイアル瓶に導入

バイアル瓶を一定時間一定温度で加温し、気液平衡状態にする

パージガスにて液相部をバブリングしながら、ヘッドスペース部の気相をトラップ管へ捕集する。

トラップ管を加熱し、濃縮成分を熱脱着しGCへ導入する

GC-FIDにて昇温分析

分析終了後、バイアル瓶中の試料水を排出

サンプル分析例①

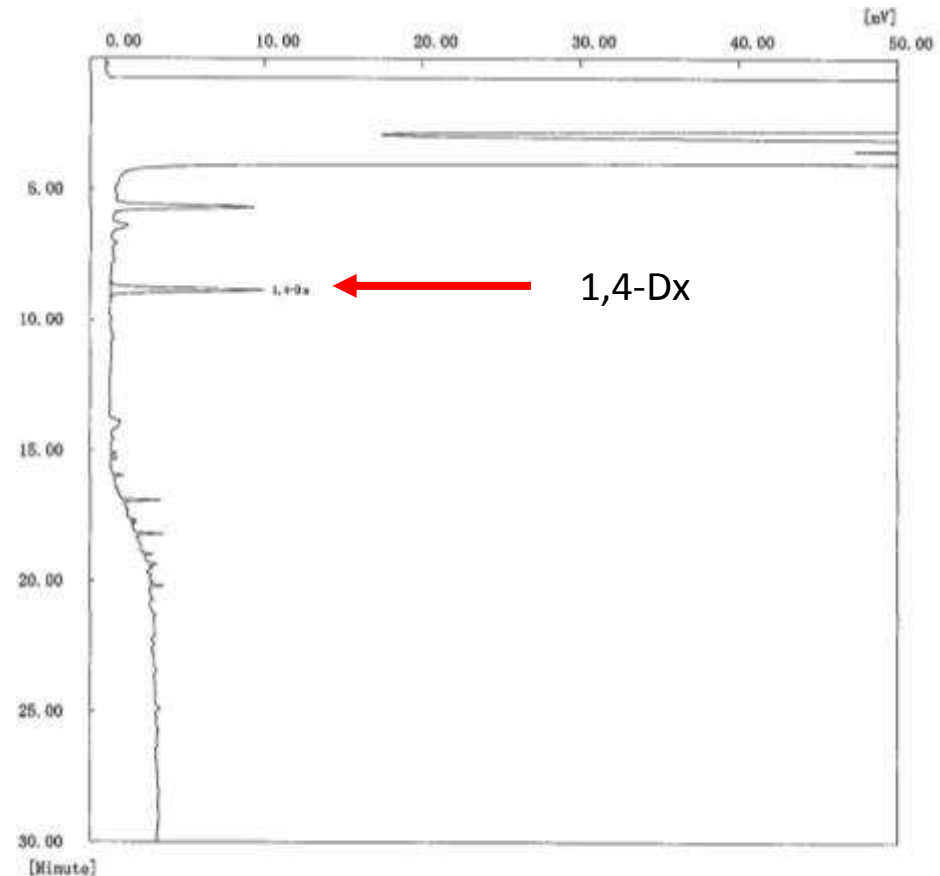
- 排水A

試料液量 20ml

気液平衡 35°C × 30min

パージガス量 100ml/min x10min
(He)

実測値 1.01ppm



検量線法：原点を通る直線：3点

No.	成分名	保留時間 (分)	面積 (Count)	高さ (mV)	濃度 (ppm)
1	1,4-Dx	9.666	106841	9.675	1.014
			106641	9.675	1.014

サンプル分析例②

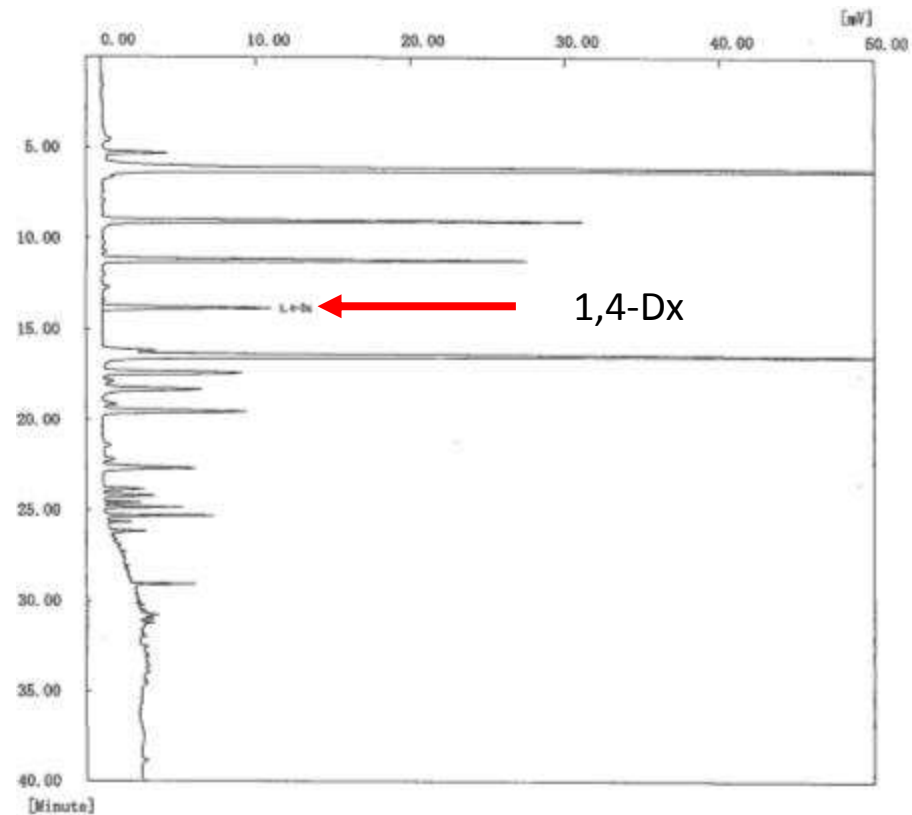
- 排水B

試料液量 20ml

気液平衡 35°C × 30min

パージガス量 100ml/min x5min
(He)

実測値 3.94ppm



検量線法：原点を通る直線：3点

No.	成分名	保留時間 (分)	面積 (Count)	高さ (mV)	濃度 (ppm)
1	1,4-Dx	13.791	121505	10.897	3.949
			121505	10.897	3.949

サンプル分析例③

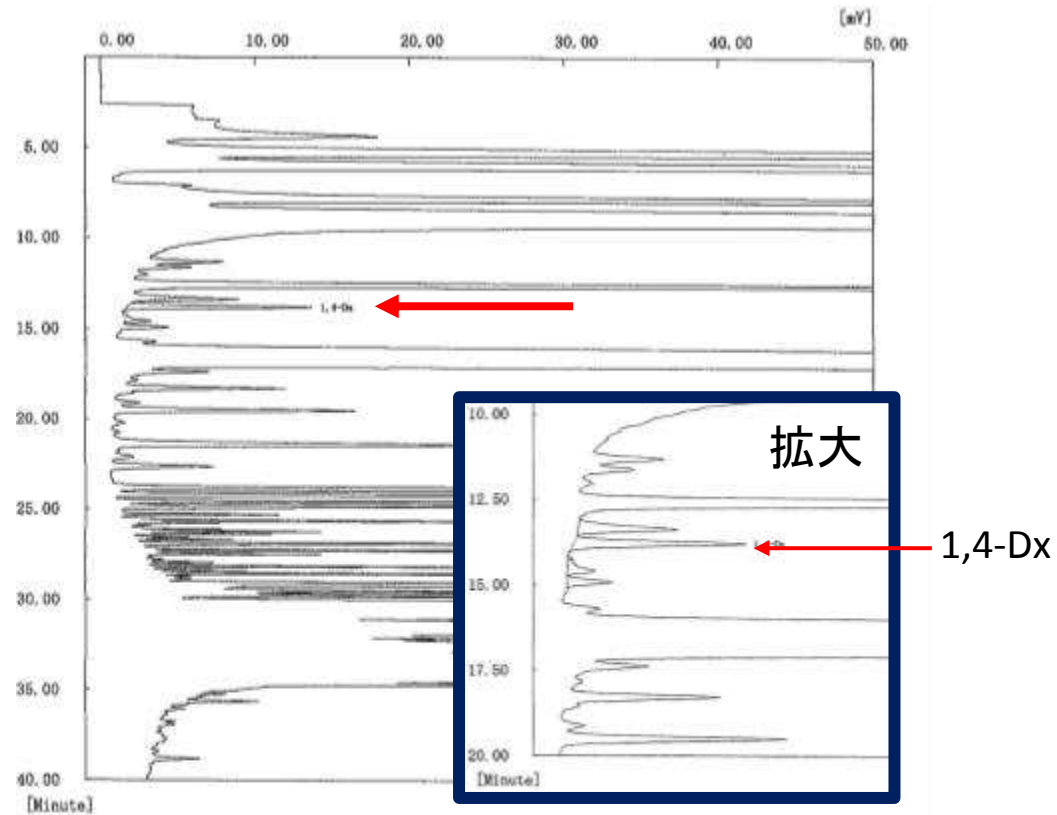
- 排水C

試料液量 20ml

気液平衡 35°C × 30min

パージガス量 100ml/min x5min
(He)

実測値 4.65ppm



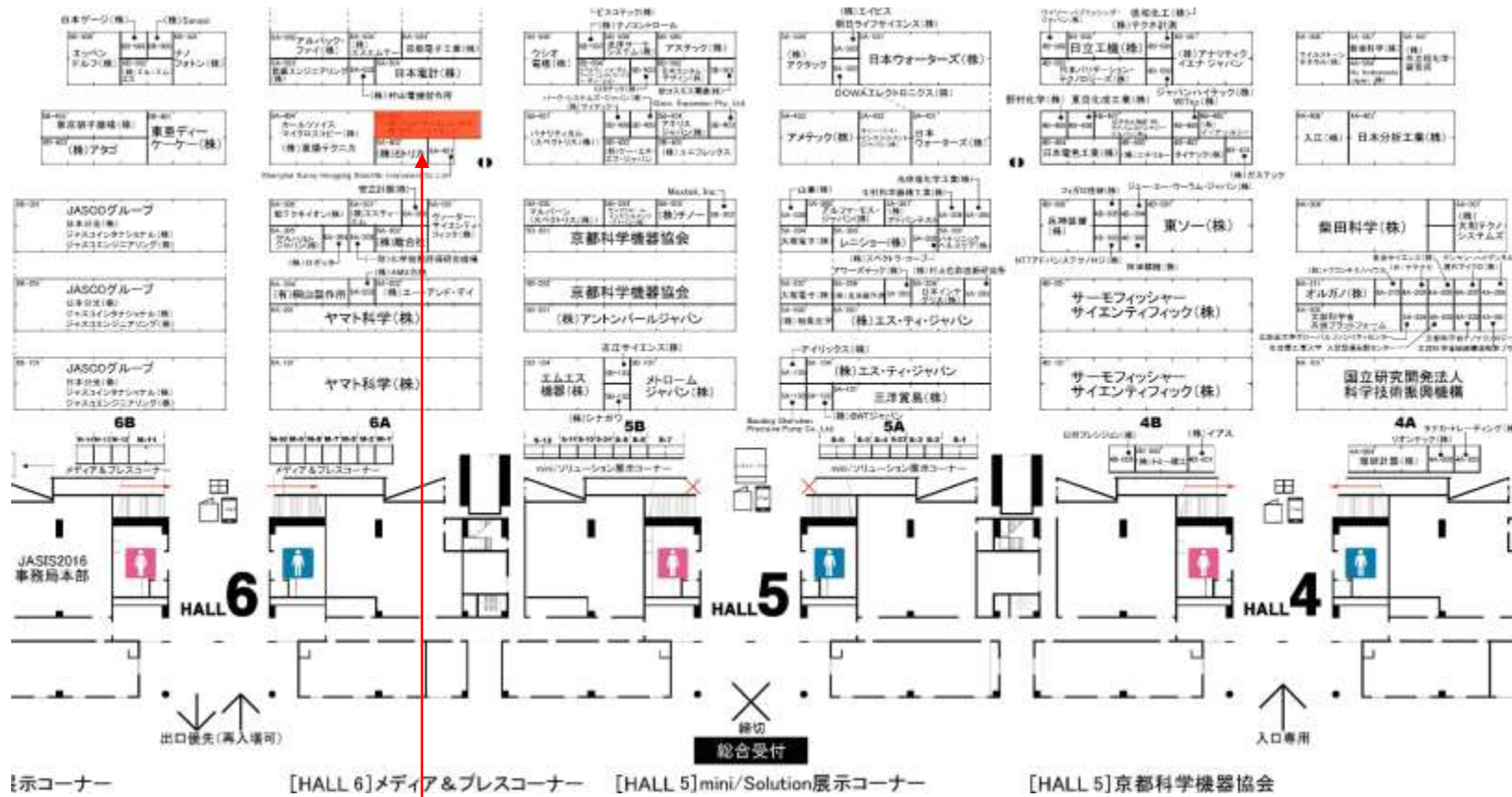
検量線法：原点を通る直線：3点

No.	成分名	保留時間 (分)	面積 (Count)	高さ (mV)	濃度 (ppm)
1	1,4-Dx	13.790	143270	11.880	4.666
			143270	11.880	4.666

まとめ

- 本システムは水質汚濁法に基づく1,4-ジオキサンの排出規制値である0.5mg/Lの測定が可能。
- ヘッドスペース・パージトラップ法により、公定法である活性炭抽出法よりも高感度分析が行える。
- シーケンス制御による全自動連続測定により、オンライン分析が可能。

展示ブースのご案内



展示ブース:6A-403 (株)ジェイ・サイエンス・ラボ

ご静聴ありがとうございました。