

発表テーマ

『工場排水のVOC測定におけるキャリア
ガスの最適化～ヘリウムから窒素への
転換とその影響について～』

【所属・氏名】

水質課

國分 伸紘

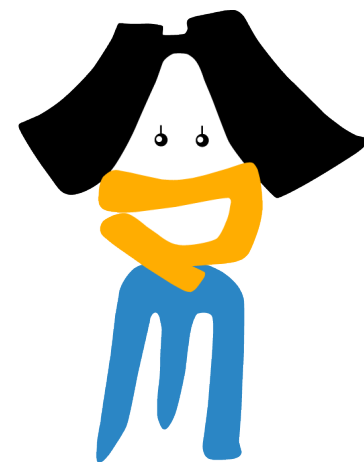


○当該研究・事業・改善等の目的

ヘリウム供給不足への対応

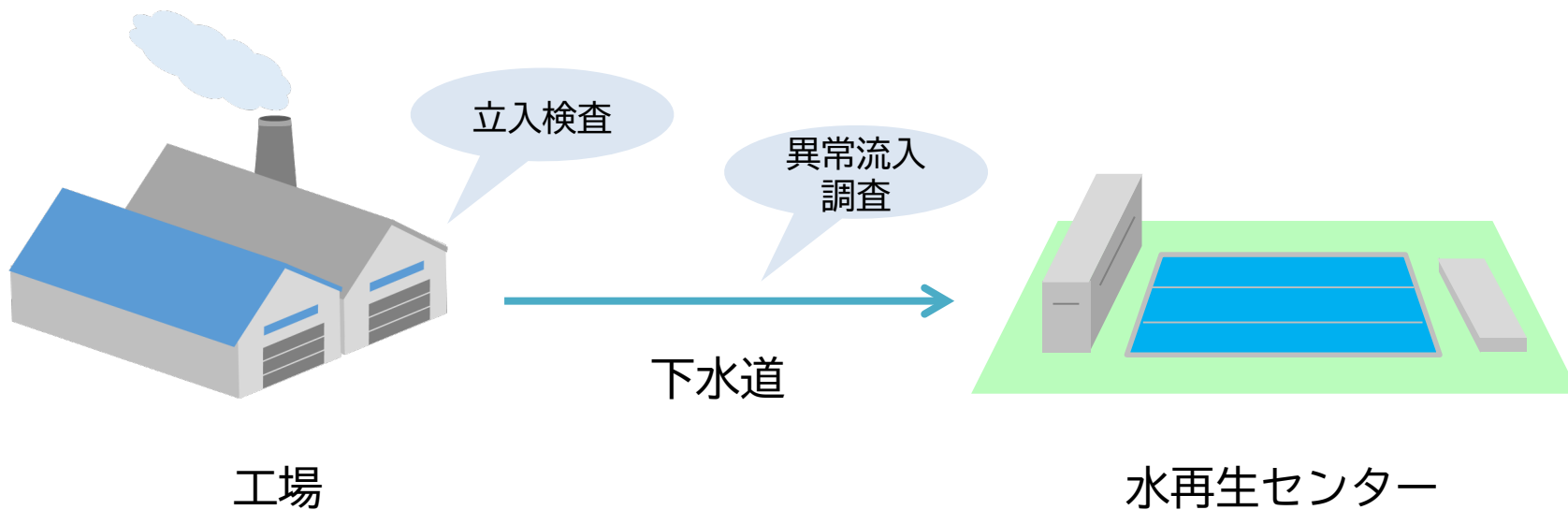
○得られた効果

- ・ 窒素での十分な分析精度
検量線の相関係数 $0.99 \leq$
変動係数、誤差率 $\leq \pm 10\%$
- ・ 分析体制の継続



担当業務について

規制・指導に係る工場排水の水質分析



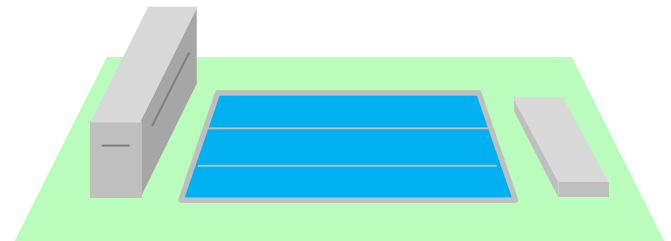
工場排水VOCの規制について

- VOC：揮発性が高く大気中で気体となる有機化合物
- 洗浄剤、溶剤、殺虫剤などに使用されている
- 12物質について排水基準が定められている



下水管内で揮発、充満する
・有害性、引火性があり危険
・臭気による生活環境の悪化

高濃度のVOCが
流入すると・・・



水再生センターの微生物の働きを
阻害し、下水処理機能を低下させる

	規制項目	排水基準
1	トリクロロエチレン	0.1mg/L以下
2	テトラクロロエチレン	0.1mg/L以下
3	ジクロロメタン	0.2mg/L以下
4	四塩化炭素	0.02mg/L以下
5	1,2-ジクロロエタン	0.04mg/L以下
6	1,1-ジクロロエチレン	1mg/L以下
7	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.4mg/L以下
8	1,1,1-トリクロロエタン	3mg/L以下
9	1,1,2-トリクロロエタン	0.06mg/L以下
10	1,3-ジクロロプロペン	0.02mg/L以下
11	ベンゼン	0.1mg/L以下
12	1,4-ジオキサン	0.5mg/L以下

測定装置：HS-GC/MSの概要

VOCはヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析装置 (HS-GC/MS) で測定



質量分析計
(MS)

ガスクロマトグラフ
(GC)

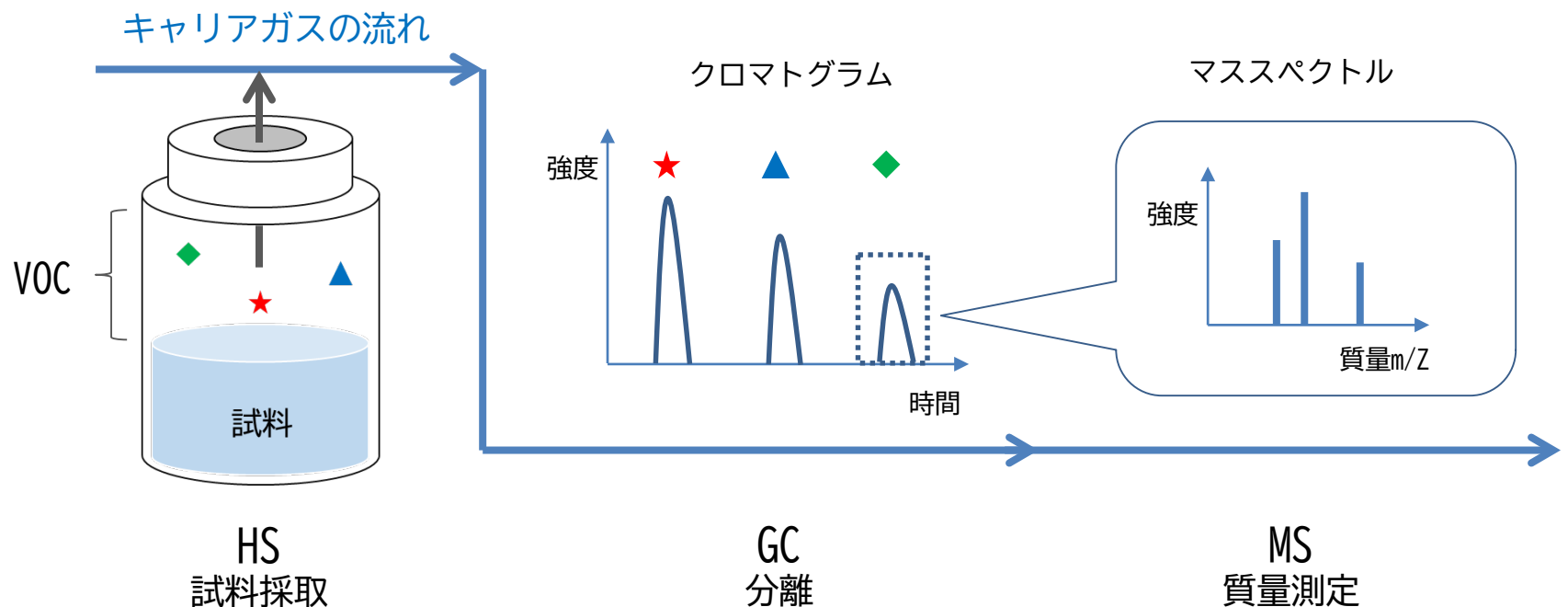
ヘッドスペースサンプラー
(HS)

試料中の揮発性成分を分離し、質量を測定する分析装置
→高精度の分析が可能で、物質の定性や定量に用いられる

測定装置：各機器の役割

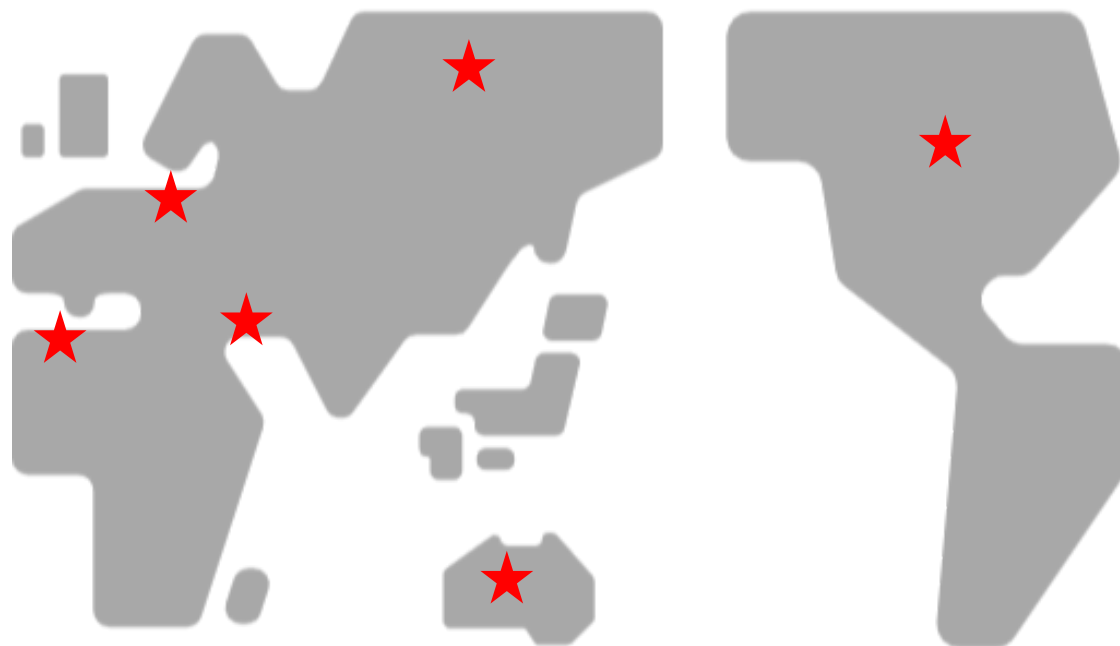
試料に含まれるVOCがHS→GC→MSと運ばれていく
VOCを運ぶキャリアガスにヘリウム等が使用される

└─ 本研究の検討対象、測定データに影響する



背景：ヘリウム供給の不安定性

生産国が限られ、世界情勢の影響等で供給が不安定
→調達が困難な状況が続き、業務継続に支障あり



キャリアガス転換の検討

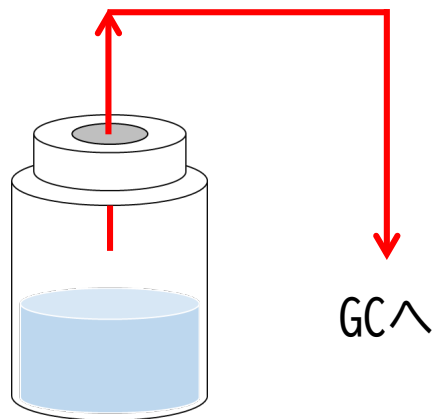
ヘリウムと窒素の比較

	ヘリウム	窒素
分析精度	○	△ 感度：1/5～1/10
測定時間	○ 最適線速度が大	△ 最適線速度が小
価格	× 約65,000円、入手困難	○ 約2,000円
製造方法の持続可能性	△ 枯渇する可能性がある	○ 空気分離で製造可能

分析精度が課題だが、窒素のメリットは多い
→装置の更新に合わせて転換を検討

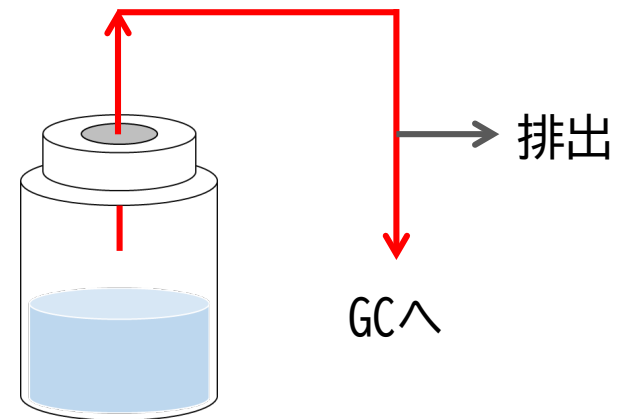
更新のポイント：全量注入法の採用

全量注入法



- ・ VOC全量をGCに導入
- ・ 高感度だがピークの広がりやベースライン変動に懸念あり
- ・ メンテナンス頻度が増加する可能性がある

スプリット法



- ・ VOCの一部をGCに導入
- ・ ピークがシャープで高分離能
- ・ 低濃度試料には不向き

試料の全量注入等で感度不足を補うことが可能

測定条件

HS:S-trap HS(日本電子)

サンプルブロック温度	70 °C
サンプリングモード	トラップ(抽出回数=3)
トラップ管	AQUA TRAP1
加熱・攪拌時間	30 分

GC:8890GC(Agilent)

カラム	InertCap Aquatic-2 60m x ϕ 0.25mm,膜厚1.0 μ m
注入モード	全量注入
カラムオーブン温度	40°C(5分)→ 3°C/分→ 100°C→ 5°C/分→ 220°C(5分)
キャリアガス	窒素(0.6 mL/分)

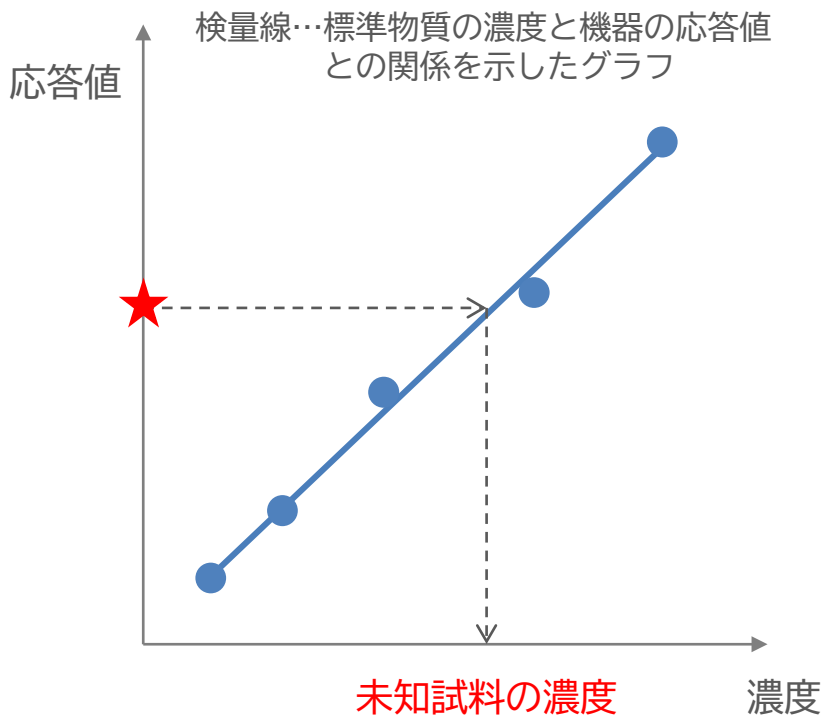
MS:JMS-Q1600(日本電子)

イオン源温度	200 °C
インターフェース温度	200 °C
イオン化エネルギー	70 eV
測定モード	SCAN

最も低い排水基準値の1/10である0.002mg/L
(1,4-ジオキサンのみ0.02mg/L) の分析精度を確認

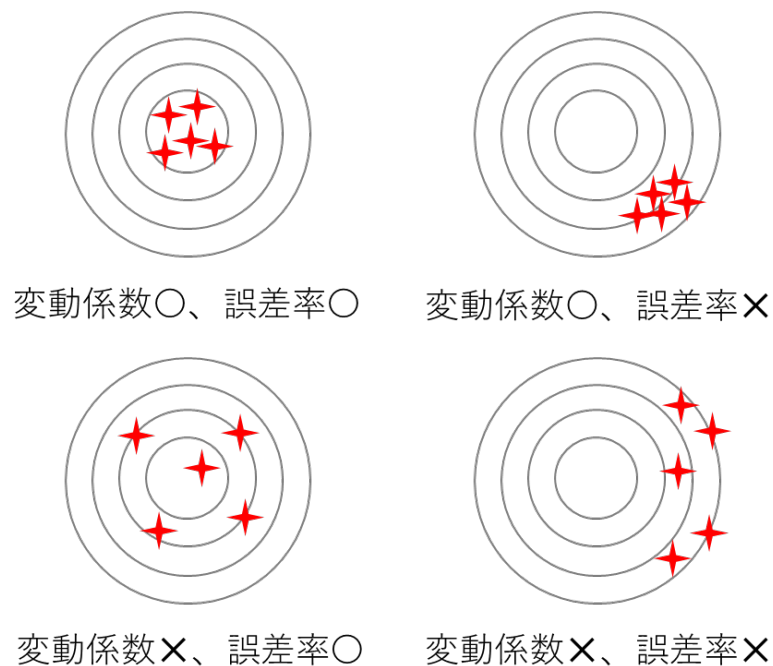
分析精度：評価方法の概要

検量線の直線性



検量線の直線性：相関係数
評価基準： $0.99 \leq$

繰り返し精度、分析値の正確さ

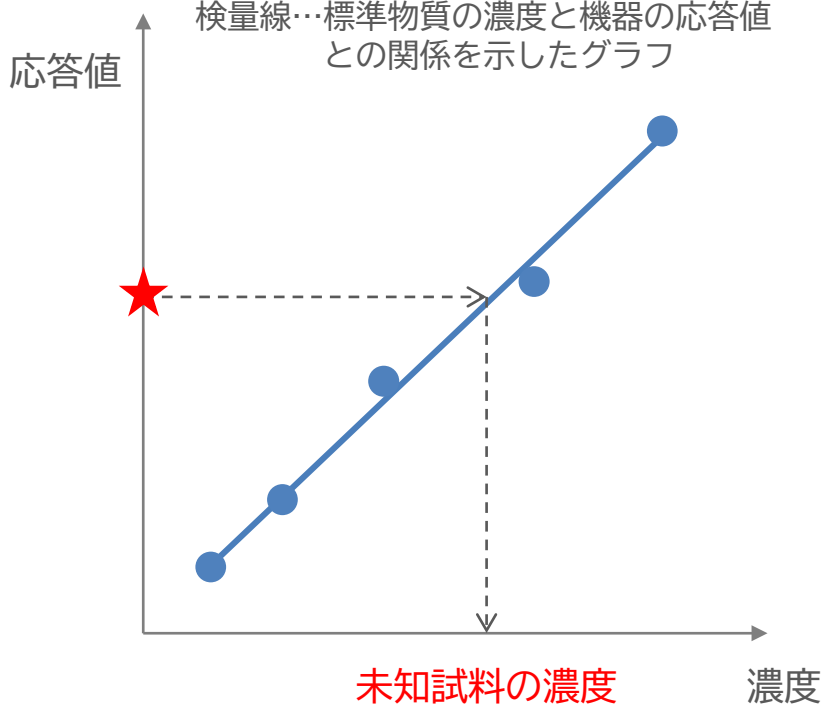


繰り返し精度：変動係数
分析値の正確さ：誤差率
評価基準： $\leq \pm 10\%$

分析精度：評価方法の概要

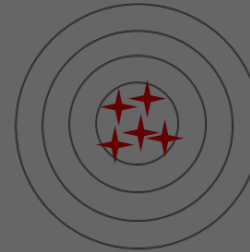
検量線の直線性

検量線…標準物質の濃度と機器の応答値との関係を示したグラフ



検量線の直線性：相関係数
評価基準： $0.99 \leq$

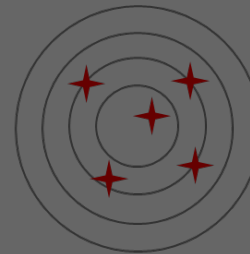
繰り返し精度、分析値の正確さ



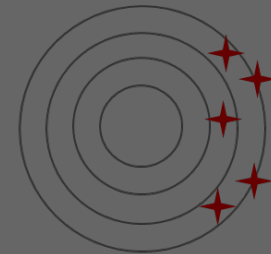
変動係数○、誤差率○



変動係数○、誤差率×



変動係数×、誤差率○



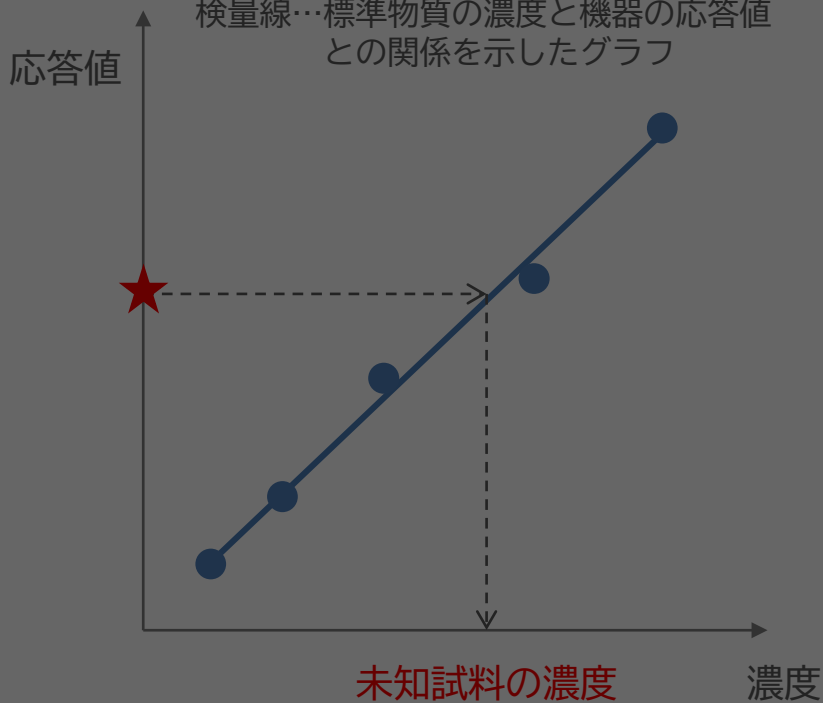
変動係数×、誤差率×

繰り返し精度：変動係数
分析値の正確さ：誤差率
評価基準： $\leq \pm 10\%$

分析精度：評価方法の概要

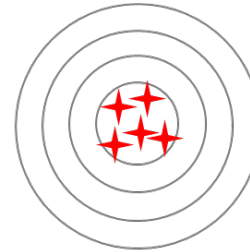
検量線の直線性

検量線…標準物質の濃度と機器の応答値との関係を示したグラフ

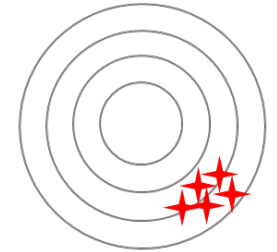


検量線の直線性：相関係数
評価基準： $0.99 \leq$

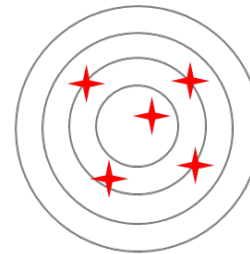
繰り返し精度、分析値の正確さ



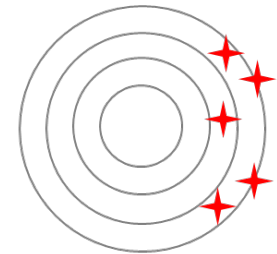
変動係数○、誤差率○



変動係数○、誤差率×



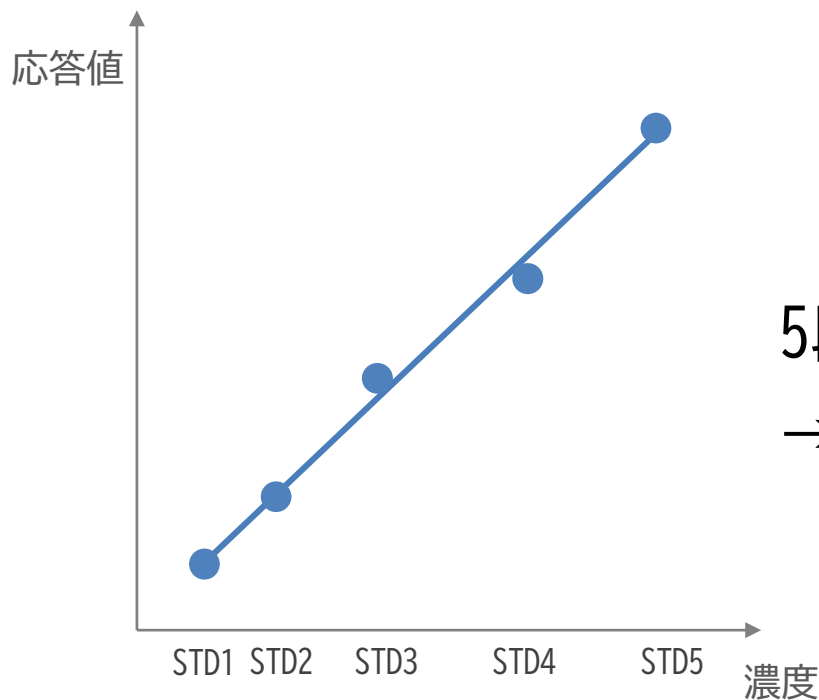
変動係数×、誤差率○



変動係数×、誤差率×

繰り返し精度：変動係数
分析値の正確さ：誤差率
評価基準： $\leq \pm 10\%$

検量線の直線性



5段階の濃度の標準液を測定
→検量線を作成し相関係数を算出

項目	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
VOC	0.002	0.005	0.010	0.020	0.030
1,4-ジオキサン	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30

※内標準物質としてフルオロベンゼン、ブロモフルオロベンゼン、1,4-ジオキサンd8を添加 (mg/L)

項目	相関係数
トリクロロエチレン	0.99995
テトラクロロエチレン	0.99987
ジクロロメタン	0.99999
四塩化炭素	0.99953
1,2-ジクロロエタン	0.99992
1,1-ジクロロエチレン	0.99874
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.99997
1,1,1-トリクロロエタン	0.99977
1,1,2-トリクロロエタン	0.99977
シス-1,3-ジクロロプロペン	0.99949
トランス-1,3-ジクロロプロペン	0.99930
ベンゼン	0.99996
1,4-ジオキサン	0.99749

全項目で
 $0.99 \leq$
 直線性は
 良好だった

繰り返し精度、分析値の正確さ

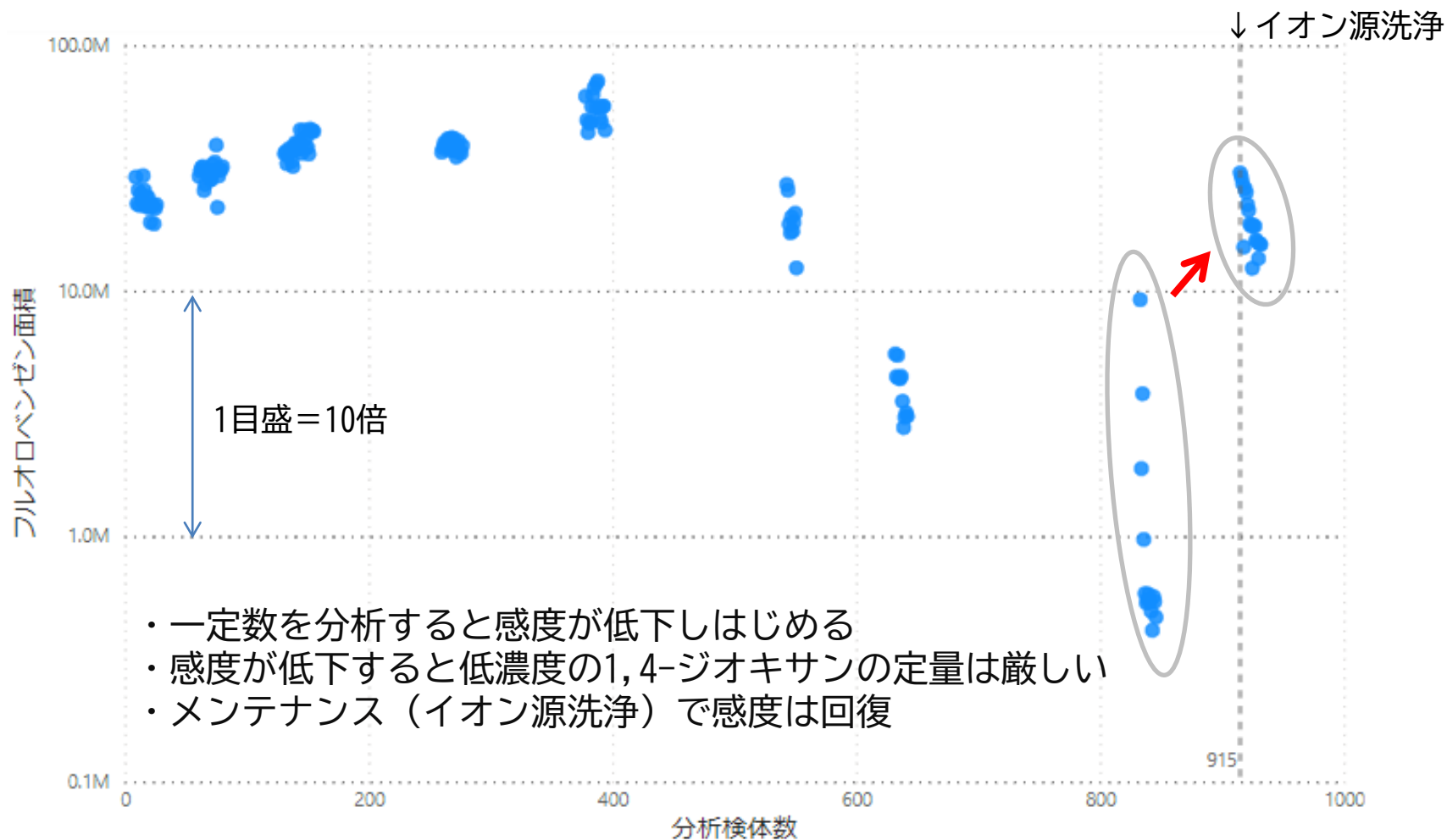
STD1の濃度のVOCを添加した超純水を10回測定した結果から算出

項目	変動係数(%)	誤差率(%)
トリクロロエチレン	5.7	5.5
テトラクロロエチレン	5.6	-9.2
ジクロロメタン	6.4	8.4
四塩化炭素	5.6	3.9
1,2-ジクロロエタン	7.3	2.9
1,1-ジクロロエチレン	4.4	5.9
シス-1,2-ジクロロエチレン	6.9	-3.4
1,1,1-トリクロロエタン	5.5	7.6
1,1,2-トリクロロエタン	7.3	6.5
シス-1,3-ジクロロプロペン	5.8	-7.9
トランス-1,3-ジクロロプロペン	5.5	-7.7
ベンゼン	6.1	-3.2
1,4-ジオキサン	1.9	-7.2

全項目で
≦ ±10%
精度良く
正確に分析可能

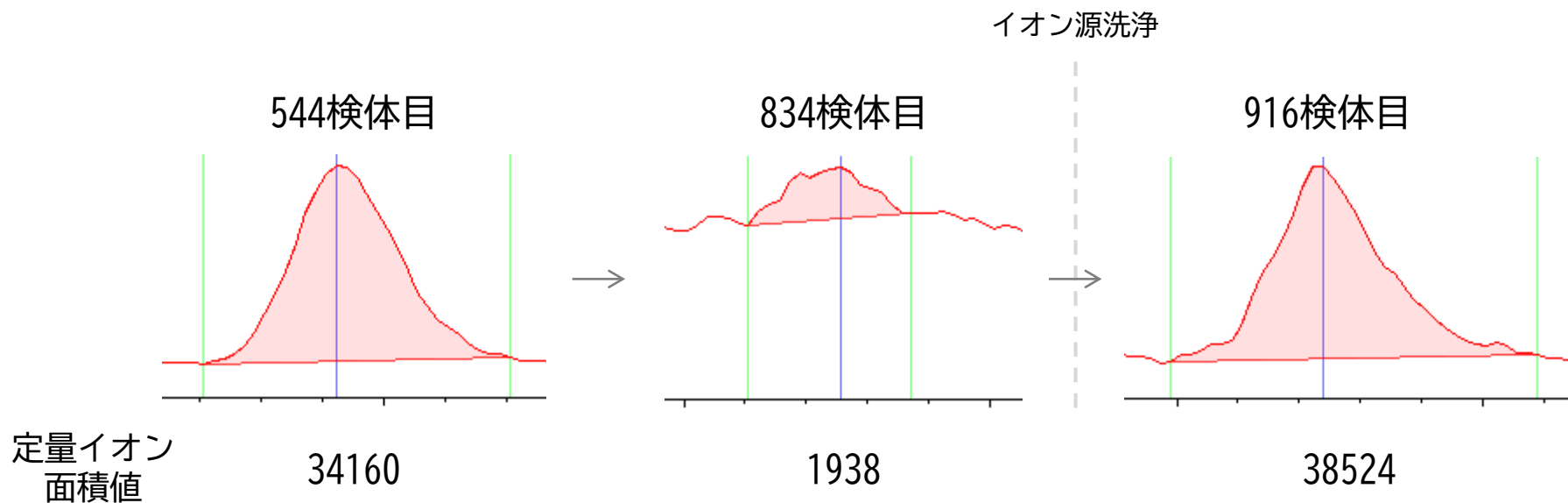
メンテナンスの必要性

低感度の窒素は、汚れの蓄積等により分析精度が低下しやすい？
→装置感度の変化、分析結果への影響を調べた



メンテナンスの必要性

STD1 (0.02mg/L) の1,4-ジオキサン定量イオンピーク形状の変化



1,4-ジオキサンの分析精度を維持するために
定期的なメンテナンスが必要と考えられた

まとめと今後の展望

- * HS-GC/MSで使用するキャリアガスをヘリウムから窒素に転換し、工場排水VOCの分析に必要な分析精度を確保できた→分析体制の継続
- * 分析精度を維持するためには定期的なメンテナンスが必要と考えられた
- * 価格や入手の容易さを活かし、異常流入対策等への積極的な活用を検討したい