

水中溶存VOCの簡易モニタリング (ヘッドスペース測定法の応用)

平成30年5月

有限会社 オー・エス・ピー

ヘッドスペース法とその適用

- 気液平衡を利用した水中VOC成分の高感度測定方法
 - 試料水を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
 - 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
 - このヘッドスペースの気体をサンプリングして検出するという測定手段
 - 公定法(ガスクロマトグラフィー等)でも利用されている
- このヘッドスペース法をハンディVOCセンサーに適用
 - 土壌・水中に混入する微量の石油分・VOC類(ガソリン・灯油、ベンゼン、トリクロロエチレン等)を現場で簡易迅速、高感度でチェック可能
 - 1回の測定操作: 前処理含めて3~5分程度
 - トータルVOCを検出(個々の成分の定量は不可)

ヘッドスペース測定(操作手順)



①ゼロ水でゼロ点校正



②サンプル容器に試料 300mL 採水
(土壌溶出試験の場合は土 30g 計量)



③手で約 1 分間振とう



⑦ゼロ水で洗浄
(→測定終了、又は①に戻る)



⑥サンプル水の
温度を測定

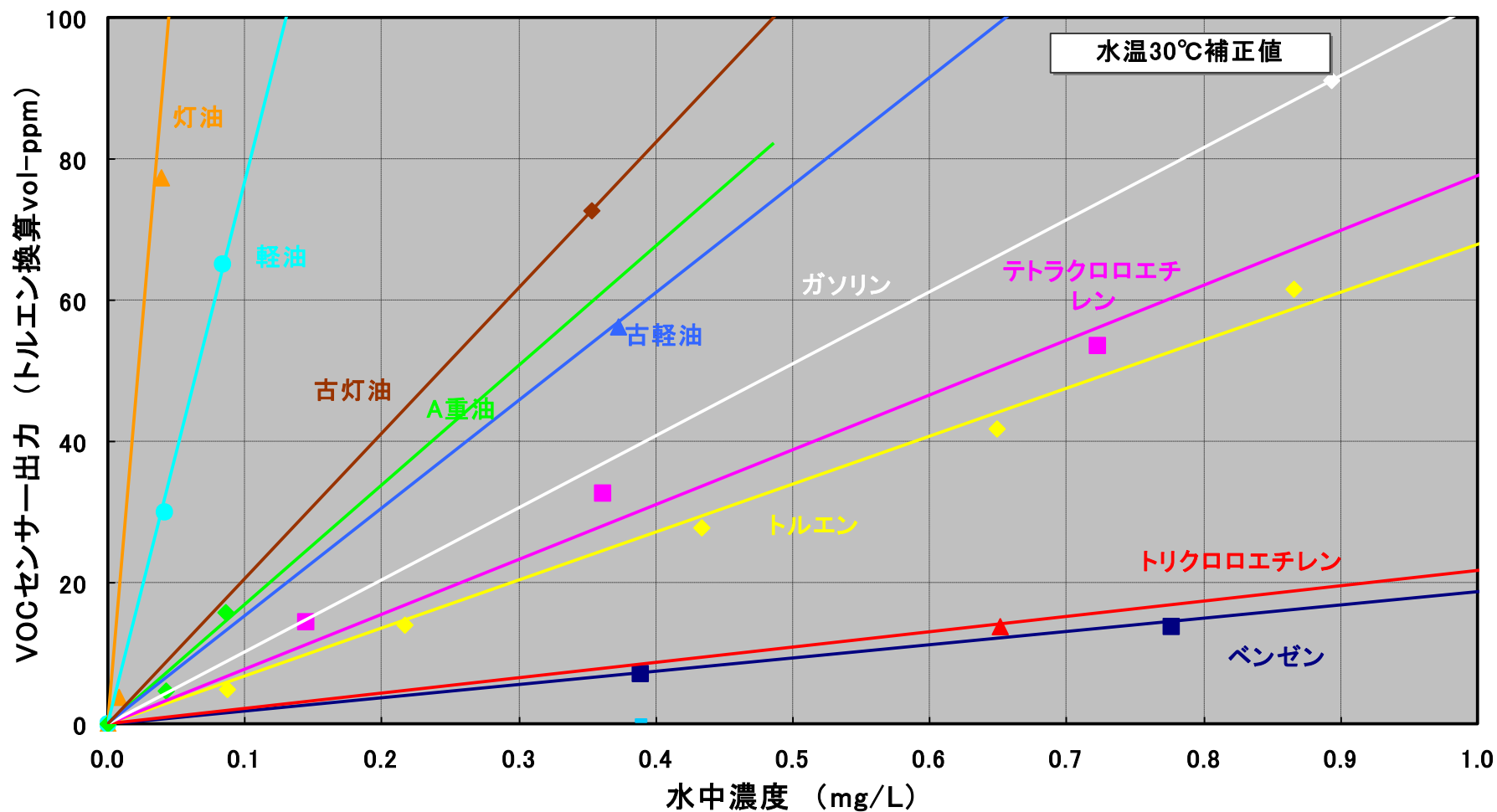


⑤チューブを差込み吸引測定
(約 10~20 秒間)

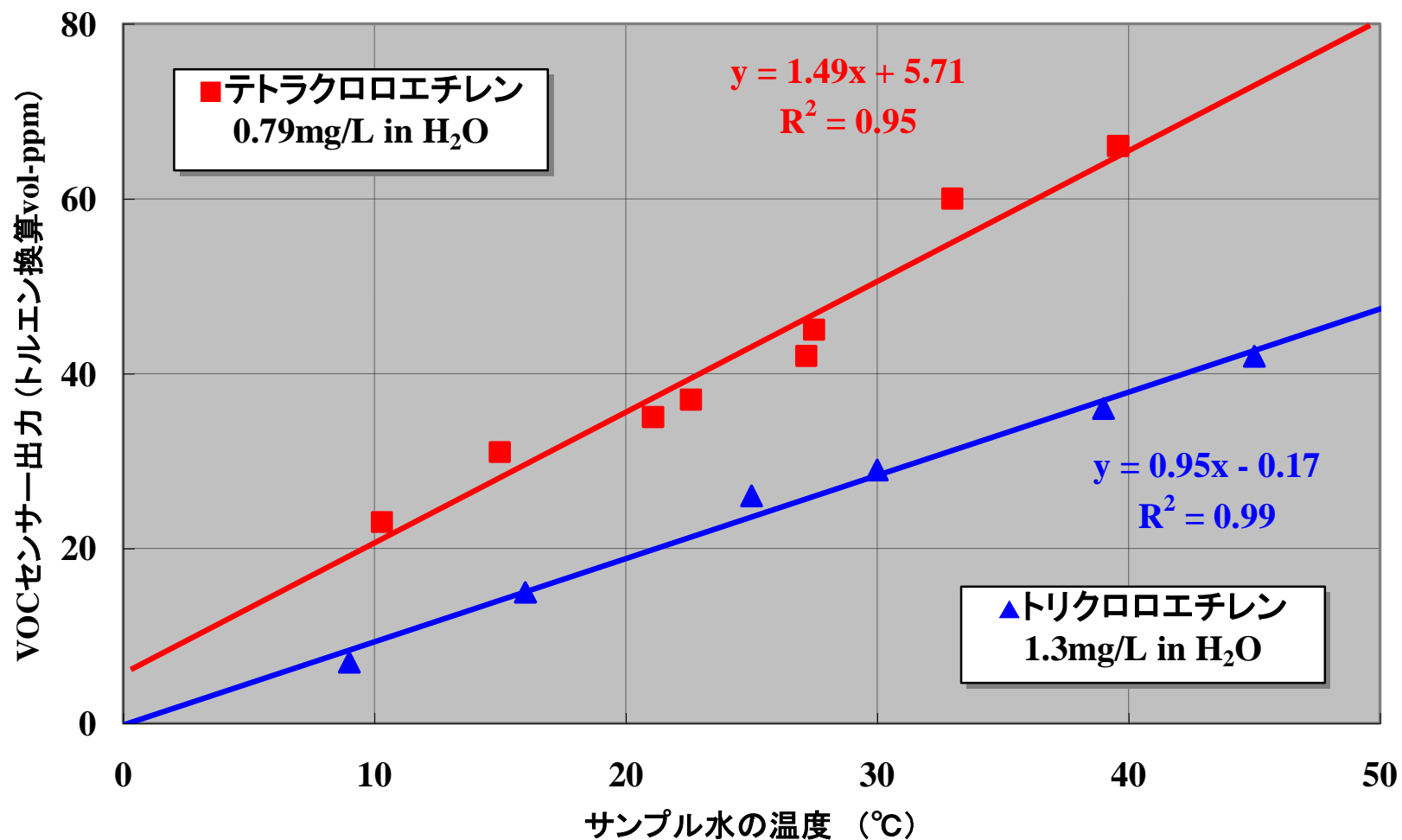


④約 1 分間静置

ヘッドスペース測定：水中濃度と出力の関係



ヘッドスペース法における水温の影響



土壌／水中VOC測定キット

- 土壌・地下水、河川、上下水の現場調査等に
 - サンプルング&ヘッドスペース測定：3～5分程度で水中VOC濃度の判定が可能



ヘッドスペース測定用キット(オプション)

VOC成分	排水基準 (mg/L)	検知下限濃度* (mg/L)
トリクロロエチレン	0.3	0.05
テトラクロロエチレン	0.1	0.025
ジクロロメタン	0.2	1.10
四塩化炭素	0.02	0.05
1,2-ジクロロエタン	0.04	0.45
1,1-ジクロロエチレン	0.2	0.32
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.4	0.25
1,1,1-トリクロロエタン	3	0.07
1,1,2-トリクロロエタン	0.06	0.07
1,3-ジクロロプロペン	0.02	0.09
ベンゼン	0.1	0.06
トルエン	-	0.03
m-キシレン	-	0.01
ガソリン	-	0.02
灯油	-	0.001
軽油	-	0.003
A重油	-	0.013

* 水温30℃、VOC値2ppm出力する濃度

* 個々の物質の成分特定はできません

* 塩析効果測定法により、さらに1/5～1/10低濃度を検出することも可能です

水中VOC測定データ:まとめ

VOC成分	検知下限濃度 (mg/L)	水質基準* (mg/L)	水への溶解度 (g/L)@20-25°C	分子量	比重	沸点 (b.p. °C)
クロロホルム	0.1	0.06	7.95	119	1.486	61.2
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	90.1
ブromホルム	0.06	0.09	3.19	252.7	2.894	149.6
		排水基準** (mg/L)				
トリクロロエチレン	0.09	0.3	1.1	131.39	1.463	86.7
テトラクロロエチレン	0.03	0.1	0.15	165.83	1.623	121.2
ジクロロメタン	1.10	0.2	13	84.93	1.325	40
四塩化炭素	0.05	0.02	0.8	153.82	1.594	76.5
1,2-ジクロロエタン	0.45	0.04	8.7	98.96	1.256	83
1,1-ジクロロエチレン	0.32	0.2	2.5	96.94	1.213	31
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.25	0.4	6.4	96.94	1.284	60
1,1,1-トリクロロエタン	0.07	3	1.15	133.41	1.338	75
1,1,2-トリクロロエタン	0.07	0.06				
1,3-ジクロロプロペン	0.09	0.02	2	110.97	1.198	108
ベンゼン	0.1	0.1	1.8	78.11	0.874	80.1
トルエン	0.03	-	0.54	92.1	0.866	110.6
m-キシレン	0.01	-	0.13	106.2	0.868	139.4
灯油	0.005	-			0.79	150-
軽油	0.01	-			0.84	200-
A重油(LSA)	0.050	-			0.86	300-

* 水道法第4条に基づく水質基準(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

検知下限濃度:水温30°Cの場合にVOC値2ppm出力する水中濃度

塩析効果測定法により、さらに1/5~1/10低濃度を検出することも可能です

塩析効果による高感度測定例

- 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する
- 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
- 結果として分析感度が向上することを利用したもの

表 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
ブロモジクロロメタン	0.08	0.027	0.03
ジクロロメタン	1.10	0.200	0.02
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	-

使用例・導入事例の概要

- 国交省河川事務所：油汚染事故対策
- 水道局・自治体水質検査センター：油臭
- 下水道局のマンホール調査：排水
- 工場排水・プラント冷却水：漏洩事故
- 受託分析会社：土壌汚染調査
- ゼネコン：土壌改良現場での評価・モニタリング
- 土壌改良事業者：浄化プロセスの管理
- 品質管理：水系塗料の脱溶剤プロセス管理
- 各種研究開発用途：吸着剤、麻醉液

オンラインモニタリングへの応用

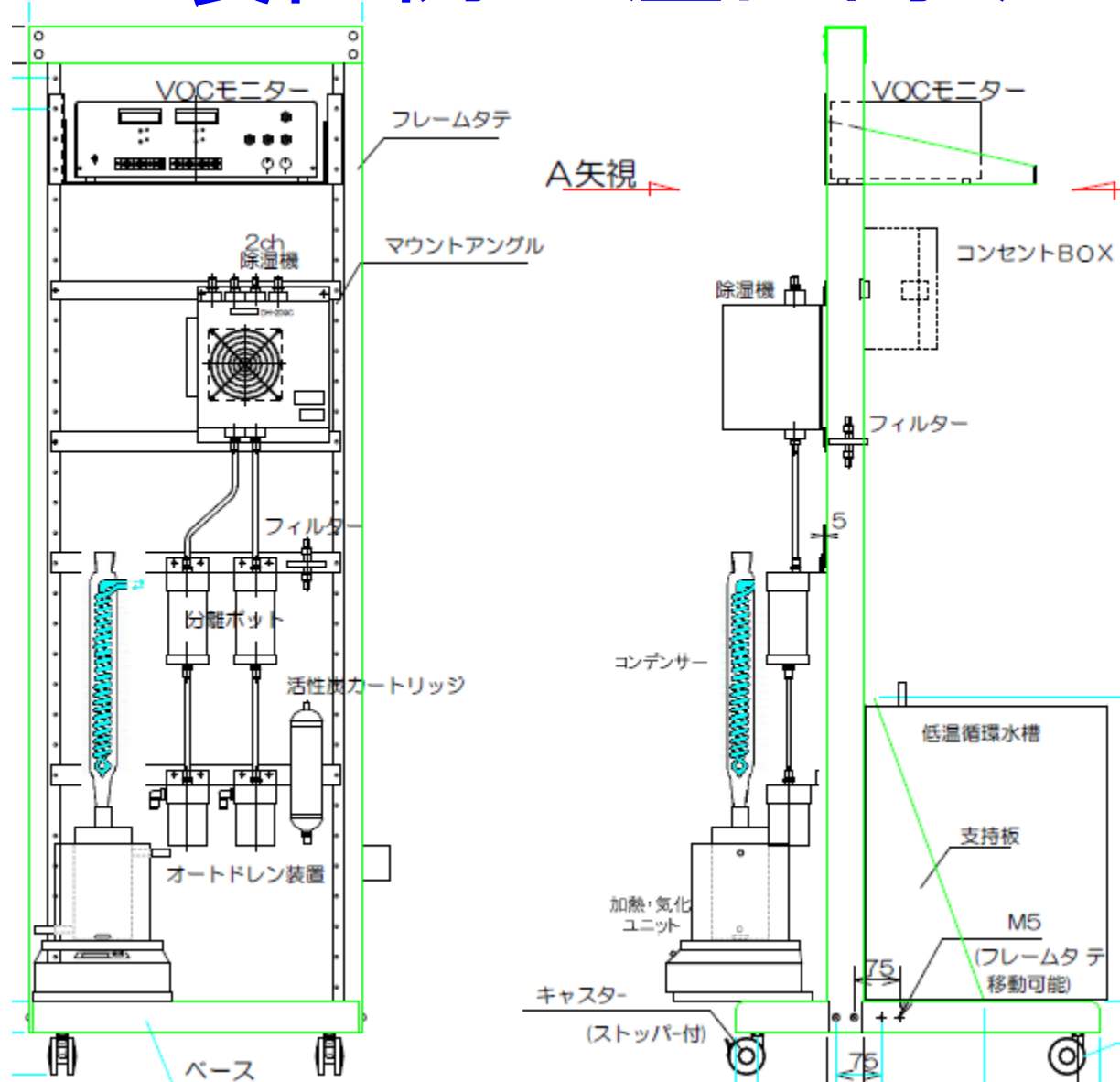
水中溶存VOCモニタリングの概要

- ① 水のサンプリング(オーバーフロー、又はバッチ式)
- ② 前処理: 加温・バブリング・攪拌等
- ③ 除湿: クーラー・冷却塔等
- ④ 計測: VOCセンサー(保温・間欠連続・恒湿)
- ⑤ 結果出力: LCD表示・4~20mA・0~2.5V等

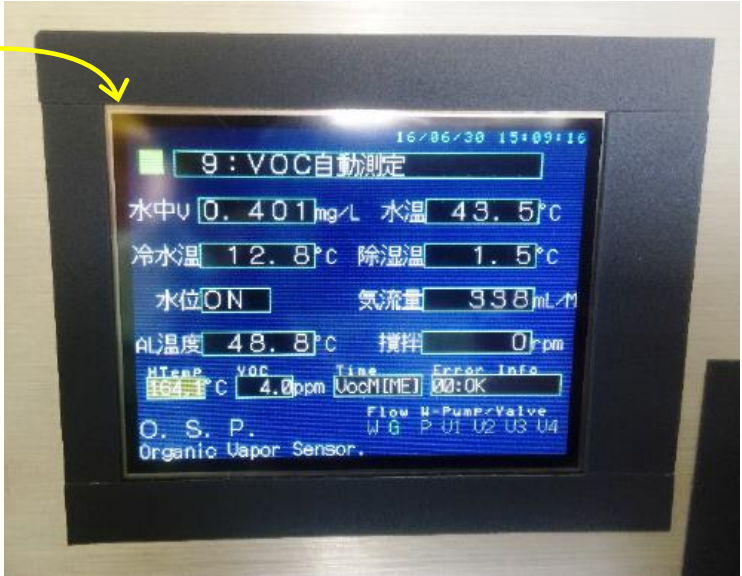
■ 設置時の注意点

- 振動、衝撃が少なく平坦な場所
- 直射日光、輻射熱の当たらないところ
- 塵、埃、腐食性ガスの少ないところ
- 換気の良いところ

装置例1: 屋内向け



装置例2: 屋内 & 屋外向け



装置参考フロー図

