技術論文

インクジェットを用いる迅速平衡ヘッドスペース法の開発と水中揮発性有機化合物分析への適用

清野 信子^{®1,2}, 金子 裕司¹, 中 嶋 秀¹, 内山 一美¹

ヘッドスペース (HS) 法は、揮発性有機化合物 (VOCs) のガスクロマトグラフィー (GC) 分析の前処理として知られている。静的 HS 法は簡便な装置で実現可能であるが、平衡到達までに長時間を要する。そこで静的 HS 法において、気液平衡を迅速に達成するため、インクジェットによる迅速平衡 HS 法を考案し、その特性について検討した。すなわちインクジェットを利用して、試料溶液を微細液滴として密閉容器内に吐出することで気液界面の面積を大幅に拡大した。これにより迅速な気液平衡達成が期待される。本法を水中の VOCs モデル試料の測定に適用し、従来の静的 HS 法と比較したところ、平衡到達時間を半分に短縮できることを確認した。RSDs は 3.0~14%, 0.01~1 ppm の VOCs の相関係数は 0.992~0.999 が得られ、再現性及び直線性ともに良好であった。更に本法を水道水と排水中の VOCs の測定に適用し、VOCs を検出できることを確認した。

1 緒 言

液体試料中の揮発性有機化合物 (VOCs)^{1)~3)} をガスクロマトグラフィー (GC) で分析する場合、ヘッドスペース (HS) 法^{4)~6)} が広く利用されている。HS 法は、液体試料中から気相中に移行した試料成分を採取し GC へ導入する手法である。HS 法には、動的 HS 法^{7)~9)} であるパージ&トラップ (P&T) 法^{10)~11)} や、静的 HS 法^{12)~14)} などがある。P&T 法は、液体試料に大量の不活性パージガスを通気し、液相中の VOCs を強制的に気相へ追い出す手法である。追い出された VOCs は、トラップ管で捕集・凝集された後、GC へ導入される。本手法は、マトリックスと試料成分との分離や、微量成分での定量分析に優れた手法である。しかし、高純度パージガスを多量に消費し、装置が大掛かりなため、用途は限定される。

一方、静的 HS 法は密閉容器中での気液平衡の原理に基づいた手法である。密閉容器内に液体試料を入れ、一定時間静置させることで試料中の VOCs が揮発し、気液間で平衡状態となる。この状態の気相を採取し GC へ導入する。静的 HS 法は前述の手法と異なり、パージガスや特別な装置を必要としないこと、操作が簡便であること、また、使用試料量が少量でよいことなどから、オンサイトでの環境分析への適用が期待できる。しかし、オンサイトでの分析を実現するためには、気液平衡状態に到達するまでに要す

る時間の長さが障害となる。

そこで本研究では、気液平衡への到達時間を短縮するために、インクジェットの利用を考えた。インクジェットは、家庭用プリンタだけでなく、回路基板製造やディスプレイ装置など、様々な分野にまで用途が広がっている。インクジェットは、1878 年に Rayleigh が噴流の粒子化理論を確立した¹⁵⁾ ことを起源とし、その後、ピエゾ式^{16)~18)} やサーマル式^{19)~21)} のインクジェットが登場し現在に至る。インクジェットでは、pL~nL の微少液滴を再現性良く吐出することが可能²²⁾ である。

本研究においては、インクジェットを利用して多数の微少液滴を形成することで、単位体積当りの表面積を増大させた。これにより、気液間での VOCs の移行が促進され、気液平衡への迅速到達が期待できる。本研究では、平衡到達時間の検討を行い、導出した条件を水道水と排水中の VOCs の測定に適用して評価した。

2 実 験

2.1 試 薬

モデル試料として、環境水中で規制されている VOCs の中から 1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、*cis*-1,3-ジクロロプロペン、テトラクロロエチレンの標準試薬 (関東化学製, 1000 ppm) を使用した。溶媒にはメタノール (純正化学製, 試薬特級) を水で 10 倍希釈した 10% (v/v) メタノール水溶液を使用し、水は日本ミリポア製 Milli-Q システムにより精製した超純水を用いた。試料はそれぞれ 0.01 ppm, 0.1 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm に調製して

¹ 首都大学東京都市環境科学研究科環境調和・材料化学専攻: 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

² 富士電機システムズ株式会社: 191-8502 東京都日野市富士町 1

Fig. 1 Schematic-diagram of ink-jet device

使用した。実サンプルには実験室の水道水と、首都大学東京の排水処理施設から採取した排水原水を用い、その日のうちに分析を行った。

2・2 GC 分析

GC は島津製作所製の GC-2014 を使用した。カラムは直径 76 mm のシリコン基板の上にドライエッチングを行い、その上にパイレックスガラスをかぶせ、内壁に固定相 (5% フェニル 95% ジメチルシロキサン) をコーティングしたチップカラム (長さ 8.56 m, 幅 0.2 mm × 深さ 0.1 mm, 島津製作所製)²³⁾ を使用した。試料導入はスプリット導入法により行った。試料導入にはガスタイトシリンジ (Valco Instruments Company Inc., 100 μ L) を用いた。試料導入量は 0.1 mL とし、スプリット比 1 : 100 でカラムに導入した。検出器には電子捕獲型検出器 (ECD) (島津製作所製) を用い、電流値を 0.1 mA とした。キャリアーガスに窒素を使用し、キャリアーガス流量 0.64 mL/min, 試料導入部温度: 200 $^{\circ}$ C, 検出部温度 250 $^{\circ}$ C で行い、昇温条件はカラム温度 40 $^{\circ}$ C (2 min), 30 $^{\circ}$ C/min, 130 $^{\circ}$ C (1 min) とした。

2・3 インクジェットを用いる平衡 HS 法

インクジェットは印刷用のインクジェットデバイス (富士電機システムズ製) を用いた (Fig. 1)。本デバイスは、シリコン基板 ($t = 1.0$ mm) 上にエッチングにより流路及び圧力室を形成し、ITO (Indium Tin Oxide) 膜付きのガラス ($t = 0.2$ mm) で蓋をした後に加圧室上面に圧電素子 (2.3 mm 角, $t = 0.15$ mm) を貼り付け、目詰まり防止フィルタ (メッシュ 0.02 mm) 内臓のチップホルダを介して液体供給チューブを接続したものであり、圧電素子に電圧を印加して変形させると、ノズル (幅 0.08 mm, 深さ 0.04 mm) から液滴が吐出する機構となっている。本インクジェットを市販のヘッドスペースバイアルと組み合わせて、Fig. 2 のような装置を製作した。

まず、バイアルの蓋のセプタム部をインクジェットデバ

Fig. 2 Block diagram of the apparatus of a proposed system

1 : Silicon substrate, 2 : Glass plate, 3 : Micro-channel, 4 : Cavity, 5 : Piezoelectric, 6 : Microchip holder, 7 : Liquid feeder tube, 8 : Nozzle, 9 : Droplet, 10 : Vial, 11 : Cap, 12 : Silicon layer, 13 : Teflon layer, 14 : Septum, 15 : Adhesive, 16 : Pipe, 17 : Liquid supply bottle, 18 : Liquid sample, 19 : Ink-jet driver, 20 : Electric cable

イスが挿入できる大きさに切り込みを入れ、そこにインクジェットデバイスを貫通させ、接着剤で密閉・固定した。この時、ノズル先端に接着剤が入り込まないように注意した。液体供給チューブ 4 本中 3 本を試料供給源であるサンプル管と接続し、残り 1 本は開放した。これは、バイアル内圧上昇によるインクジェット逆流防止のために、バイアル内圧を一定に保つ試行の 1 つであり、同目的で、ステンレス製パイプをセプタムに貫通した場合についても試行した。本パイプ内径は 0.18 mm 及び 0.41 mm の 2 条件を供試した。バイアルの蓋を共通として、バイアル本体は体積が等しく長さの異なる 2 種 (SUPELCO, 80 mm and 98 mm, 40 mL, Hole Cap with PTFE/Silicone Septum) を供試した。体積を同等とすることを優先したため、バイアル長さが長い (98 mm) 方のバイアルの胴径は他方のバイアルより一回り小さくなっている。インクジェットデバイスの圧電素子、及びガラス表面は、駆動回路からの電気信号を供給するためのフレキシブルケーブルを接触させた。ガラス表面の ITO 膜コーティングをグラウンド電極として用いた。

Fig. 3 Comparison of extraction time

(a) conventional static HS method, (b) proposed system, ◇ 1,1,1-trichloroethane, □ Trichloroethylene, △ *cis*-1,3-dichloropropene, ○ Tetrachloroethylene, Length of vial : 80 mm

印加電圧 : 80 V, パルス幅 : 50 μ s, 周波数 : 4 kHz にて 3 ノズル同時に駆動し, 総計 2496000 滴の試料液滴をバイアルへ導入した. この時の所要時間は 3.5 分であり, 導入量は 0.7 mL で, 1 滴あたり約 0.28 nL であった. 一定時間静置した後, ガスタイトシリンジを用いて気相部分を 0.1 mL 採取し GC へ導入し分析を行った.

2・4 静的 HS 法

インクジェットを用いる平衡 HS 法の性能を検証するため, 通常の静的 HS 法と比較した. 試料 0.7 mL を, 2・3 項に示した 80 mm のヘッドスペースバイアルへ導入し, 蓋を閉めバイアルを密閉させた. 一定時間静置し, その後, ガスタイトシリンジを用いて気相部分を 0.1 mL 採取し GC へ導入した.

3 結果・考察

3・1 インクジェット逆流防止の検討

バイアル内圧上昇によるインクジェット逆流防止のために, インクジェット流路の内の 1 本を開放した場合 (開口面積 0.002 mm²), 更に, セプタムに内径 0.18 mm パイプを貫通した場合 (開口面積 0.03 mm²), 及び内径 0.41 mm パイプを貫通した場合 (開口面積 0.13 mm²) の 3 通りについて検討した. 各条件において, バイアル内にインクジェットにて液滴を連続吐出させ, 逆流の有無を観測した. 連続吐出の時間は 3.5 分とした. その結果, 逆流せずに連続吐出できた条件は, 内径 0.41 mm パイプ貫通時のみであったため, 本条件を次項以降の試験に適用することにした.

3・2 気液平衡到達時間の比較

従来の静的 HS 法とインクジェット平衡 HS 法における

気相中の VOCs 濃度の経時変化を検討した. 試料は各 VOCs を各 1 ppm に調製したものを使用し, バイアルは長さ 80 mm を用い, 試行回数は 3 回とした. 結果を Fig. 3 に示す. 本図は, バイアル内へ試料を導入した後に, 所定の放置時間ごとに採取した気相試料を GC 分析して得られたピーク面積を時間ごとにプロットしたものである. インクジェット平衡 HS 法については, 液滴吐出完了直後を放置時間 0 分と定義した. 従来の静的 HS 法では, 試料をバイアルへ導入した直後の気相の VOCs 濃度は低く, 徐々にサンプル中の試料成分が揮発し, 30 分後に気液平衡状態に到達していることが分かる.

一方, インクジェット平衡 HS 法においては, 試料をバイアルに導入した直後でも従来の静的 HS 法と比べ気相中の VOCs 濃度は高く, 15 分後には気液平衡状態に到達した. 平衡到達後に緩やかな減少を示す要因としては, ステンレス製パイプ貫通による開口部からの気相の漏れや, バイアル内部に曝^{さら}されているインクジェットチップへの目的成分の吸着が疑われる. しかし, 静的 HS 法においても放置時間 30 分後以降で同様の減少傾向を示すことから, これらの影響は無視できる程少ないと考えられ, 平衡到達後のピーク面積の減少は, 目的成分の分解やバイアル内壁への吸着によるものと推定される.

気液平衡到達時間は試料中の試料成分の拡散が律速であり, 液滴中の試料成分の三次元拡散時間は次式より求められる.

$$T_d = \frac{r^2}{6D} \quad (1)$$

ここで T_d は拡散時間, r は液滴の半径, D は物質固有の

Fig. 4 Effect of vial length on equilibrium time

◇ 1,1,1-trichloroethane, □ Trichloroethylene, △ *cis*-1,3-dichloropropene, ○ Tetrachloroethylene, (a) 80 mm vial, (b) 98 mm vial

Table 1 Precisions expressed as RSDs, %

Kind of VOCs	Length of vial/mm	Extraction time		
		0 min	15 min	30 min
1,1,1-trichloroethane	98	4.7	3.0	5.1
	80	8.3	13	3.2
Trichloroethylene	98	6.8	6.5	6.8
	80	14	17	8.1
<i>cis</i> -1,3-dichloropropene	98	14	12	10
	80	12	17	5.6
Tetrachloroethylene	98	9.4	8.6	8.7
	80	19	23	11

$n = 3$

拡散係数を表す。この式より、液滴が小さいほどその液滴中の試料成分がより早く揮発することが分かる。したがって、インクジェット平衡 HS 法の方が速やかに気液平衡に到達するのは、試料を多数の微小液滴とすることにより、試料中の VOCs 成分が効率良く揮発するためと考えられる。

3.3 バイアル長の比較

インクジェット平衡 HS 法について、バイアル長が 80 mm と 98 mm の 2 つのバイアルを用いて検討を行った。放置時間は 30 分までとした。他の条件は前項と同様とした。結果を Fig. 4 に示す。インクジェット平衡 HS 法において、バイアル長を変えることによる経時変化の大きな違いは見られず、ともに試料を吐出・導入した直後に気液平衡状態に近い状態にあり、15 分後に気液平衡状態に到達した。一方、再現性については、98 mm のバイアルの方が優れていた。Table 1 に相対標準偏差を示す。80 mm のバイアルで

は RSD が 3.2 ~ 22% だったのに対し、98 mm のバイアルでは RSD が 3.0 ~ 14% だった。これは、98 mm のバイアルを用いた場合では、試料が微小液滴として存在する時間が 80 mm のバイアルよりも長いために、VOCs 成分が揮発する機会を確保しやすいと考えられる。そのため、次項以降の実験では、すべて 98 mm 高さのバイアルを使用することとした。

ここで、試料が微小液滴として存在する時間を計算した。微小液滴の質量を m 、密度を ρ_p とし、その形状を球体と仮定し、周囲の空間を密度 ρ_f の静止流体と仮定した。この静止流体中を、微小液滴が重力加速度 g にて、速度 u で運動する時、運動開始からの経過時間 t 後の粒子の運動方程式は次式となる。

$$m \left(\frac{du}{dt} \right) = mg - mg \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right) - R_f \quad (2)$$

m は粒子径 d_p にて式 (3) で表される。また、式 (2) の右辺各項はそれぞれ重力、浮力、抵抗力である。 R_f は抵抗力であり、式 (4) で表される。

$$m = \frac{\pi d_p^3 \rho_p}{6} \quad (3)$$

$$R_f = C_R \cdot \left(\frac{\rho_f u^2}{2} \right) \times \left(\frac{\pi d_p^2}{4} \right) \quad (4)$$

式 (4) の右辺の 1 つ目の括弧は液滴の運動エネルギーの代表量であり、2 つ目の括弧は球の投影面積を表している。 C_R は、レイノルズ数 Re の関数で表される抵抗係数であり、その関数式は Re の数値に応じて異なる。 C_R の関数

Fig. 5 Monitoring image for divided droplet into two pieces

式を選定するため, Re を式 (5) により計算し, 13.80 を得た. μ は空気粘性率である. $1 < Re < 10^4$ の場合, C_R は式 (6) で表される. 式 (3) ~ (6) を用いて式 (2) を整理し, 式 (7) を得た.

$$Re = \frac{u d_p \rho_f}{\mu} \quad (5)$$

$$C_R = \left(0.55 + \frac{4.8}{\sqrt{Re}} \right)^2 \quad (6)$$

$$\left(\frac{du}{dt} \right) = \frac{g(\rho_p - \rho_f)}{\rho_p} - \frac{3\rho_f}{4\rho_p d_p} \times C_R u^2 \quad (7)$$

ここで右辺の第 1 項は重力と浮力の差を示しており, 第 2 項は, 流体抵抗を示している. 第 1 項と第 2 項の値が等しくなった時に加速度はゼロとなり, 液滴は一定速度となる. この時の速度を終末速度といい, u_t とすると, 左辺 = 0 より, 次式で表される.

$$u_t = \sqrt{\frac{4gd_p(\rho_p - \rho_f)}{3\rho_f C_R}} \quad (8)$$

式 (8) を用いて, 吐出量の実測値に基づき終末速度を算出した. インクジェットから吐出された液滴は, Fig. 5 に示すようにほぼ等分に 2 つの液滴に分断されたため, 2・3 項に示した吐出量 0.28 nL の半分の値を液滴体積として適用し, 終末速度 0.45 m/s を得た. 吐出直後の速度は 3.2 m/s であったのでこれを式 (2) に適用し, 終末速度到達時の時間を算出したところ, 0.037 sec であった. この時の飛翔距離は 28 mm であった. 以上の数値を用いて, 液滴がバイアル底面に到達するまでの時間を計算すると, 80 mm バイ

Table 2 Regression coefficients for proposed method

Kind of VOCs	Extraction time		
	0 min	15 min	30 min
1,1,1-trichloroethane	0.9948	0.9982	0.9856
Trichloroethylene	0.9993	0.9996	0.9996
cis-1,3-dichloropropene	0.9923	0.9997	0.9997
Tetrachloroethylene	0.9992	0.9915	0.9996

$n = 3$, Length of vial : 98 mm

アルでは 0.151 秒となり, 98 mm バイアルでは, 0.190 秒であった. 一方, 拡散係数を $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ として式 (1) から拡散時間 T_d を計算すると 0.173 秒であった. このことから, 80 mm バイアルでは拡散終了前に液滴が底面に到達していると考えられ, 実験結果の傾向と一致した.

3・4 検量線

バイアル長が 98 mm のバイアルを用いて, VOCs のモデル試料について検量線を作成した. 他の条件は前項と同様とした. 試料濃度は, 0.01 ppm, 0.1 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm に調製した. 結果を Table 2 に示す. 放置時間 0 分, 15 分, 30 分について, それぞれ $R^2 = 0.992 \sim 0.999$, $0.992 \sim 0.999$, $0.986 \sim 0.999$ の相関係数が得られ, 良好な直線関係を示した. これらの結果から, 短い放置時間であっても測定が可能であることが確認できた. そこで, 次項の検討では, 放置時間 0 分を適用した.

3・5 実サンプル測定

実サンプルの分析を行った. 実サンプルには実験室の水道と排水処理施設から採取した排水原水を用いた. それぞれの採取水に, メタノールを 10% 添加したものをサンプルとし, インクジェットを用いてバイアルへ吐出・導入した直後の気相をガスタイトシリンジで採取し, GC 分析した. 得られたクロマトグラムを Fig. 6 に示す. 両サンプルとも, モデル試料の 4 種の VOCs 成分は検出されなかったが, 未知の成分が検出された. そこで, 未知成分の同定のために, 水道水中の VOCs として周知のトリハロメタン (THMs) 4 種 (クロロホルム, ブロモジクロロメタン, クロロジブロモメタン, ブロモホルム) の標準試薬について HS-GC 分析を行い, 検量線を作成した. すべての条件は前項と同様とした. 相関係数の結果を Table 3 に示す. 前項のモデル試料と同様に検量線は良好な直線関係を示した. これらの結果から, 未知成分を同定し, 水道水中には規制値以下のクロロホルム, ブロモジクロロメタン及びクロロジブロモメタンが含まれていることを確認した. 保持時間 2.9 分のピークは同定できなかった. 一方, 排水原水中には規制値の約 2 倍のクロロホルムが含まれていることを確認した.

Fig. 6 Chromatograms for tap water and wastewater

(a) tap water, (b) wastewater, A : Chloroform, B : Bromodichloromethane, C : Chlorodibromomethane

Table 3 Regression coefficients for proposed method

Kind of THMs	Extraction time		
	0 min	15 min	30 min
Chloroform	0.9940	0.9951	0.9935
Bromodichloromethane	0.9929	0.9925	0.9925
Chlorodibromomethane	0.9949	0.9926	0.9926
Bromoform	0.9973	0.9925	0.9925

$n = 3$, Length of vial : 98 mm

4 結 語

静的 HS 法にインクジェットを応用した迅速平衡 HS 法の検討を行った。モデル試料を用いて分析を行ったところ、作製した装置を用いることで気液平衡到達時間を短縮することができ、迅速平衡 HS 法の可能性を示せた。再現性・直線性についても $RSD = 3.0 \sim 14\%$, $R^2 = 0.986 \sim 0.999$ と、良好な結果が得られた。インクジェット平衡 HS 法は、短時間での分析が可能で装置全体も小型であるため、オンサイト環境分析への応用が期待できる。

文 献

- 1) 川田邦明, 植村達夫, 金子正史: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, 279 (1988).
- 2) 日野隆信, 中西成子: 千葉衛研報告, **18**, 48 (1994).
- 3) 保母敏行, 古野正浩: “ガスクロ自由自在 Q&A 準備・試料導入編”, 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編, p. 99 (2007), (丸善).
- 4) S. Özeris, R. Bassette: *Anal. Chemistry*, **35**, 1091 (1963).
- 5) C. George: “*Analysis of foods and beverages : Head-space techniques*”, p. 23 (1978), (Academic Press, New York).
- 6) 井原俊英, 植木真琴, 荻野 博, 栗田信二, 佐藤元昭, 斎藤 寿, 竹内正博, 竹田一郎, 長谷川光夫, 古野正浩, 保母敏行, 前田恒昭, 山下 暁, 渡辺征夫, 渡辺忠一: “キャピラリーガスクロマトグラフィー”, 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編, p. 66 (1997), (朝倉書店).
- 7) O. Rein, W. T. David, B. D. Peter: *Environmental Science & Technology*, **13**, 936 (1979).
- 8) B. Kolb: *Journal of Chromatography A*, **842**, 163 (1999).
- 9) T. C. Volce: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 709 (1993).
- 10) 日野隆信, 中西成子, 保母敏行: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 55 (1995).
- 11) M. L. Lee, F. J. Yang, K. D. Bartle: “*Open tubular col-*

- umn gas chromatography: Theory and Practice*, p. 122 (1984), (Wiley-Interscience, New York).
- 12) R. J. Steichen: *Anal. Chem.*, **48**, 1398 (1976).
 - 13) R. Bassette, S. Özeris, C. H. Whitnah: *Anal. Chem.*, **34**, 1540 (1962).
 - 14) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会訳: “CGCにおける試料導入技術ガイドブック”, p. 12 (1999), (丸善); G. Konrad: “*Einspritztechniken in der Kapillar Gaschromatographie*”, (1995), (Hüthning Verlag, Heidelberg).
 - 15) 高野陸男, 木村広文: 精密機械, **43**, 112 (1977).
 - 16) 山口恭弘, 水口 衛: テレビジョン学会誌, **33**, 876 (1979).
 - 17) 小藤治彦: 日本機械学会誌, **90**, 880 (1987).
 - 18) 甘利武司: “インクジェットプリンター”, p. 101 (2005), (シーエムシー出版).
 - 19) 白戸義章: テレビジョン学会誌, **37**, 118 (1983).
 - 20) 太田徳也: 信学技法, **MR98-105**, (CPM98-188), 39 (1999).
 - 21) 小門 宏: “記録・記憶技術ハンドブック”, p. 353 (1992), (丸善).
 - 22) Y. Kudo, M. Nishiwaki, Y. Inoue, N. Seino, T. Nakagama, K. Uchiyama: *Chem. Lett.*, **37**, 536 (2008).
 - 23) M. Nishino, Y. Takemori, S. Matsuoaka, M. Kanai, T. Nishimoto, M. Ueda, K. Komori: *IEEJ transactions on electrical and electronic engineering*, **4**, 358 (2009).

Development of Head Space Method Based on Rapid Vapor-Liquid Equilibrium with Ink-Jet and Its Application to On-Line Analysis for Volatile Organic Compounds in Water

Nobuko SEINO^{1,2}, Yuji KANEKO¹, Hizuru NAKAJIMA¹ and Katsumi UCHIYAMA¹

¹ Tokyo Metropolitan University, 1-1, Minamiohsawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397

² Fuji Electric Systems Co., Ltd., 1, Fuji-machi, Hino-shi, Tokyo 191-8502

(Received 6 January 2010, Accepted 12 April 2010)

Head space (HS) extraction is known as a sample-preparation method of gas chromatography (GC) for volatile organic compounds (VOCs). It is classified into a static HS method and dynamic HS method, such as the purge-and-trap method. Though the purge-and-trap method accelerates sample evaporation, it has drawbacks, such as a poor reproducibility and a need for large equipment. The static HS method is based on the vapor-liquid equilibrium. Though the static HS method is very easy to perform, it takes a long time to attain an equilibrium state. In this work, a compact and rapid vapor-liquid equilibrium system was developed. To attain the acceleration of vapor-liquid equilibrium, an ink-jet was used to generate ultra-small sample liquid droplets. The ink-jet is a well-known technology for printers. It can eject many small liquid droplets in a short time with good reproducibility, and it is expected to increase the area of the vapor-liquid interface of unit volume of the liquid. An ink-jet microchip was fitted on the cap of an extraction vial with epoxy glue. The proposed system with the ink-jet was compared with the conventional static HS method by applying it to the extraction of VOCs in water. The vapor-liquid equilibrium for both methods was evaluated by ECD-GC with the peak area. The results showed that the proposed method accelerated the vapor-liquid equilibrium. The length of the vial was effective in reproducibility. When the length was changed from 80 mm to 98 mm, RSDs were improved from 3.2 ~ 22% to 3.0 ~ 14%. Considering the flight time of the droplet from ejection to touchdown to the bottom of vial, and the diffusion time of the target ingredients, the vaporizing efficiency would be thought to depend on the droplet flight time. The proposed system showed good linearity for 0.01 ~ 1 ppm VOCs in a short equilibrium time. The regression coefficients for an extraction time of 0 min were 0.992 ~ 0.999. It was applied to tap water and wastewater, then demonstrated to be useful for the detection of VOCs.

Keywords : preparation ; extraction ; ink-jet ; droplet ; vapor-liquid equilibrium.