

ヘッドスペース-GC/MSを用いた1,4-ジオキサンの分析方法の検討

Examination of Analysis Method of 1,4-Dioxane using HS-GC/MS

砂古口博文 白坂涼子 鈴木佳代子 石川英樹 香川静則
Hirofumi SAKOGUCHI Ryoko SHIRASAKA Kayoko SUZUKI Hideki ISHIKAWA Shizunori KAGAWA

要旨

ヘッドスペース-GC/MS法を用いた1,4-ジオキサンの分析方法を検討したところ、感度不足から指針値の1/10である0.005mg/lの検出は不可能であった。しかしながら、0.01mg/l以上は精度よく測定できることが分かり、検量線は、10mg/lを越えても直線性があることが分かった。1,4-ジオキサンの性質から考えると、通常の揮発性有機化合物と異なり、室内汚染はまず考えられず、また、前処理操作中に、水試料から揮発することも考えられないため、汚染地区における大量の検体をスクリーニングするには適しているといえる。

キーワード：要監視項目 1,4-ジオキサン ヘッドスペース GC/MS スクリーニング

I はじめに

平成16年3月、塩化ビニルモノマー、エピクロロヒドリン、1,4-ジオキサン、全マンガン、ウランの5物質が、人の健康の保護に関する物質として要監視項目に追加された¹⁾。このうち、1,4-ジオキサンは水道水質基準値(0.05mg/l)が定められ、平成16年4月から施行されている。

水環境における1,4-ジオキサンは、平成14年に東京都及び大阪府の水道水源井戸から高濃度に検出された事例がある²⁾だけでなく、河川からも0.1mg/Lを超過して検出された事例も存在する²⁾。また、環境省は化学物質環境実態調査において、水系における化学物質の流域動態を実測調査によって把握し、流域における汚濁負荷量を把握すると同時に、水系予測モデルの確立に資することを目的とした暴露量推計支援事業で1,4-ジオキサンを対象物質の1つとして選定しているなど注目が集まっている。

1,4-ジオキサンは、大気中でこそ、光酸化により比較的速やかに分解されるが、水中では、加水分解や微生物分解等を受けにくく比較的安定とされる。また、いかなる割合でも混ざり合うため、いったん汚染が生ずれば、広範囲に汚染される可能性がある²⁾。

1,4-ジオキサンの公定法は、固相抽出(活性炭)-GC/MS法であり、前処理に手間がかかるため、大量の検体を処理するには向いていない。そのうえ、濃度によっては固相のキャパシティの問題から、破過し、過小評価に結びつくため、濃度未知の検体に対しては、数段階、希釈したものについても、前処理を行う必要がある。

水溶解性が高く、水中から大気中への移行速度は極めて遅い²⁾という1,4-ジオキサンの性状と、室内空気からの汚染はまず考えられないことを考えると、感度は相当悪いと考えられるが、ヘッドスペース-GC/MS法が適していると考えられるため、本方法を検討することにした。

II 方法

1 試薬

1,4-ジオキサン：和光純薬製インフィニティピュア
1,4-ジオキサン-d8：CIL製
メタノール：和光純薬製トリハロメタン測定用
塩化ナトリウム：和光純薬製特級試薬
ブランク水：市販のミネラルウォーター(ヴォルビック)

2 測定条件

使用機器：HS部；パーキンエルマー製HS-40
GC部；島津製作所製GC-17A
MS部；島津製作所製QP-5000

HS条件

サンプル加熱温度：60°C(30min)
ニードル加熱温度：110°C
トランスファーチューブ温度：150°C
キャリアーガス圧：150kPa(He)
サンプル加圧時間：3min
サンプル注入時間：0.2min

GC条件

カラム：関東化学製ENV-624MS
(内径0.32mm、長さ60m、膜厚1.8μm)

昇温条件：40°C(4min)→10°C/min→200°C(2min)

注入口温度：150°C

MS 条件

インターフェイス温度：230°C

イオン化方式：EI

イオン化電圧：70eV

イオン化電流：60 μA

測定イオン

1,4-ジオキサン：88, 58

1,4-ジオキサン-d8：96, 64

3 試料調製方法

分析用試料の調製は、通常のVOCと同様な方法とした。すなわち、標準試料の場合は、専用バイアルビンに塩化ナトリウム3gとブランク水10mlをとり、所定濃度に調製した1,4-ジオキサンと1,4-ジオキサン-d8の混合メタノール溶液を10μl加え、ふたをし、中の塩化ナトリウムを完全に溶解させた。未知試料の場合は、ブランク水の代わりに試料水10mlをとり、所定濃度に調製した1,4-ジオキサン-d8のメタノール溶液を10μl加えることとした。1,4-ジオキサン-d8メタノール溶液の濃度は、100mg/lとした。

III 結果及び考察

1 装置検出下限値(IDL)の算出

IDLは、化学物質環境実態調査実施の手引き³⁾のつとりに、表1のとおり算出した。

表1 装置検出下限(IDL)の算出

測定濃度(μg/l)	10	S/N
結果(1回目)	9.96	11.9
結果(2回目)	9.68	8.3
結果(3回目)	8.58	9.0
結果(4回目)	9.80	8.2
結果(5回目)	9.79	6.8
結果(6回目)	8.26	10.5
結果(7回目)	8.92	11.3
平均(μg/l)	9.37	
標準偏差(μg/l)	0.638	
IDL(μg/l)	2.48	
IDL試料換算濃度(μg/l)	2.48	
CV(%)	6.81	
S/N平均	9.43	

なお、指針値の1/10である5μg/lでは、ピーク形状がはっきりしなかったため、10μg/lを目標定量下限として検討を進めることとした。

2 検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)の算出

MDL及びMQLは、化学物質環境実態調査実施の手引き³⁾のつとりに、表2のとおり算出した。

表2 測定方法のMDL及びMQLの算出

測定濃度(μg/l)	10	S/N
操作ブランク平均(μg/l)	0	
無添加平均(μg/l)	0	
結果1(μg/l)	8.96	7.9
結果2(μg/l)	9.22	9.6
結果3(μg/l)	9.73	6.9
結果4(μg/l)	10.1	9.9
結果5(μg/l)	9.29	8.7
結果6(μg/l)	8.93	12.0
結果7(μg/l)	8.26	11.0
平均値(μg/l)	9.21	
標準偏差(μg/l)	0.593	
MDL(μg/l)	2.31	
MQL(μg/l)	5.93	
CV(%)	6.44	
S./N平均	9.4	

定量下限(MQL)は、5.93μg/lと算定され、目標定量下限を下回った。

3 検量線

図1に検量線例を示す。

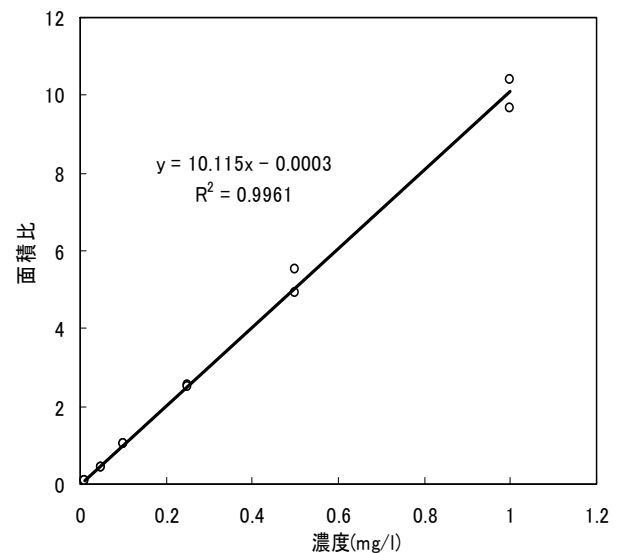


図1 検量線例

なお、10mg/l を超えても直線性があった。

IV まとめ

ヘッドスペース-GC/MS 法を用いた 1,4-ジオキサンの分析方法を検討したところ、感度不足から指針値の 1/10 である 0.005mg/l の検出は不可能であった。しかしながら、0.01mg/l 以上は精度よく測定できることが分かり、検量線は、10mg/l を越えても直線性があることが分かった。1,4-ジオキサンの性質から考えると、通常の揮発性有機化合物と異なり、室内汚染はまず考えられず、また、前処理操作中に、水試料から揮発し、ロスが発生することも考えられないため、1,4-ジオキサンに汚染されていると考えられる試料を大量に分析するには適しているといえる。

文献

- 1) 環境省水環境部長通知：水質汚濁に係る人の健康保護に関する環境基準等の施行について(通知)，環水企発第 040331003 号，環水土発第 040331005 号，平成 16 年 3 月 31 日。
- 2) 中西準子，牧野良次，川崎一，岸本充生，蒲生昌志：詳細リスク評価書シリーズ2 1,4-ジオキサン，丸善，(2005)
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査の手引き，平成 17 年 3 月 (2005)