

[ノート]

ヘッドスペース - GC / MS 法による 1, 4 - ジオキサン の分析 について

中越 章博¹ 岡田 泰史¹ 松村 千里¹
竹峰 秀祐¹ 種田 あずさ¹ 英保 次郎¹

¹兵庫県環境研究センター 安全科学科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

Analysis of 1,4-Dioxane by Head-Space GC/MS Method

Akihiro NAKAGOSHI¹, Yasushi OKADA¹, Chisato MATSUMURA¹
Shusuke TAKEMINE¹, Azusa OITA¹ and Jiro EIHO¹

¹ Environmental Safety Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

1,4-ジオキサンは、平成21年11月に水質汚濁及び地下水の水質汚濁に係る環境基準(ともに0.05mg/l)が設定された。そのため今後、水環境中における1,4-ジオキサンの測定頻度の増加が予想される。

しかし、1,4-ジオキサン測定の公定法では、固相抽出 - GC/MS法を用いるが、前処理に時間と費用を要するため、多量の検体を分析には不向きである。

そこで、前処理が簡便であるヘッドスペース(HS) - GC/MS法を用いた分析の可否について検討した。その結果、環境省報告下限値である0.005mg/Lを下回る定量下限値で測定できることを確認した。

はじめに

1,4-ジオキサンは、有機化合物を製造する際の反応溶剤として使われるほか、トランジスター、合成皮革や塗料などの溶剤に、また、洗浄剤の調整用溶剤、繊維処理・染色・印刷時の分散剤や潤滑剤などにも使用されている。¹⁾²⁾そして、日本における1,4-ジオキサンの生産量は、全世界における生産量の約半分を占めており³⁾、我が国での汚染リスクは他国に比べ、高いと考えられる。

1,4-ジオキサンについては、平成21年11月に水質汚濁及び地下水の水質汚濁に係る環境基準(ともに0.05mg/l)が設定された。⁴⁾⁵⁾そのため、都道府県は水環境中での同物質の監視を行う義務が生じ、今後分析頻度の増加が予想される。

1,4-ジオキサンは、大気中では化学反応により1~2日で半分の濃度になると予想されているが、水中に入った場合は、加水分解されず、また微生物によっても分解されにくい²⁾⁶⁾性質がある。ま

た、水と無制限に混和し土壌に吸着されにくい⁶⁾、いったん水環境中に汚染が生じれば広範囲に汚染が広がる可能性がある。

環境水中1,4-ジオキサン測定の公定法⁴⁾⁵⁾では、固相抽出 - GC/MS法のみが指定されているが、前処理に時間と費用を要するため、多量の検体を分析には不向きである。一方、水道水中の公定法⁷⁾では、固相抽出 - GC/MS法の他にHS - GC/MS法等が指定されている。砂古口らは⁸⁾、HS - GC/MS法を用いた環境水への適用性の検討を実施したところ、感度が環境省報告下限値を達成できなかったと報告している。そこで、環境水中の揮発性有機化合物分析で通常使用し、前処理が簡便であるHS - GC/MS法の環境水への適用性について、環境省報告下限値の達成を目標に検討したので報告する。

方 法

1. 試料及び試薬

結果および考察

分析法の検討に使用した河川水は、神戸市内の二級河川で採水したもので、海水は、神戸市内の漁港で採水したものを使用した。採取方法については、化学物質環境実態調査実施の手引き⁹⁾における「試料の採取方法」に従った。

1,4-ジオキサン標準品及び内標準として使用した1,4-ジオキサン-d8は、和光純薬工業(株)製水質試験用を用いた。

標準品の希釈及びマイクロシリンジ等器具の洗浄には、和光純薬工業(株)製残留農薬・PCB測定用(300倍濃縮)を、塩化ナトリウムは、和光純薬工業(株)製試薬特級を用い、ブランク水には市販のミネラルウォーター(VoIVic®)を用いた。また、これらの試薬が、1,4-ジオキサンの測定を妨害しないことを確認した。

2. 試薬調整

1,4-ジオキサン標準メタノール溶液(6mg/L~600mg/L)及び1,4-ジオキサン-d8標準メタノール溶液(200mg/L)を調整した。

専用バイアル瓶に塩化ナトリウム3g及びブランク水または試料水(河川水または海水)10mLをとり、上記のメタノール標準液をそれぞれ5µL添加した。それらのバイアル瓶を密栓、振とうし、塩化ナトリウムを混和させた。

3. 測定方法

GC/MSは、GCMS-QP2010((株)島津製作所製)を、HSは、Turbo Matrix40(Perkin Elmer製)を使用し、SIMモードで測定した。カラムは、SUPELCO製VOCOL(長さ60m×内径0.32mm×膜厚3µm)を用いた。

測定条件の詳細をTable 1に示す。

Table1 Operational conditions of HS-GC/MS

HS part	
HS temp.	60 ,30min
Needle temp.	90
Transfer line temp.	100
Injection time	0.16min
GC/MS part	
Temp. program	
40 (2min)	5 /min 90 10 /min
200	
Ion source temp.	200
Ionization method	EI
Interface temp.	220
Selected monitor ion	1,4-dioxane 88
	1,4-dioxane-d8 96

1,4-ジオキサンのSIMクロマトグラムについて定量に用いるモニターイオンを決定するために、高濃度(10mg/L)の1,4-ジオキサン及び1,4-ジオキサン-d8水溶液をScanモードにて、測定を行った。

それらのマススペクトル(Fig.1a,1b)より、定量に用いるモニターイオンを、1,4-ジオキサンでは88、1,4-ジオキサン-d8では96とした。

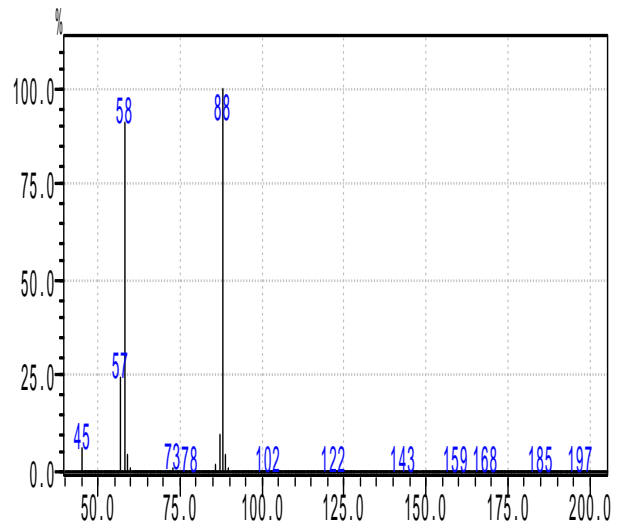


Fig.1a Mass Spectrum of 1,4-dioxane

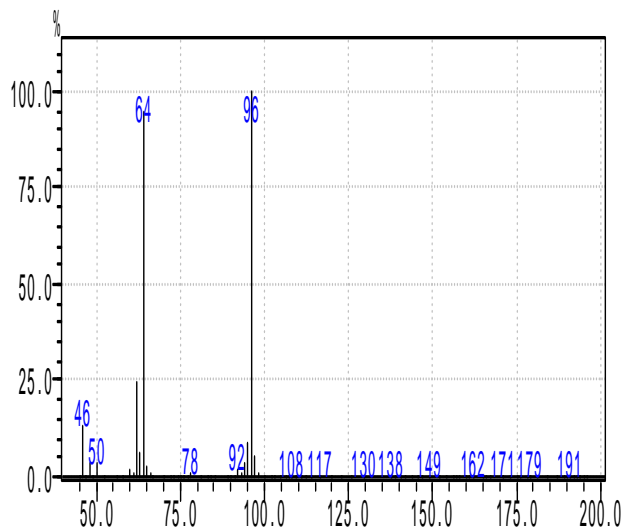


Fig.1b Mass Spectrum of 1,4-dioxane-d8

1,4-ジオキサン及び1,4-ジオキサン-d8のSIMクロマトグラムをFig.2に示す。

17.2分付近のピークが1,4-ジオキサン及び1,4-ジオキサン-d8によるものであり、Table1で示した条件で測定可能であることを確認した。

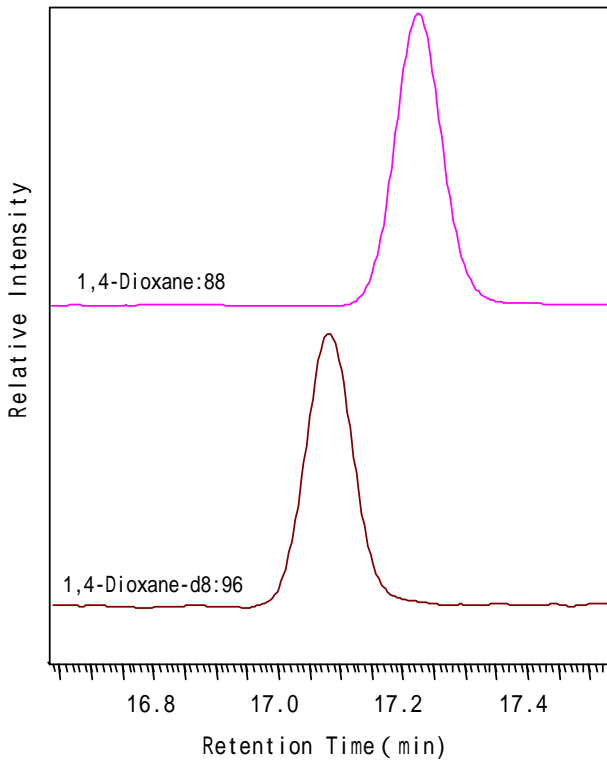


Fig.2 SIM chromatogram of standard(10 µg/L)

2. 装置検出下限値 (IDL) について

化学物質環境実態調査実施の手引き¹⁰⁾の手順に従い、3 µg/Lに調整された1,4-ジオキサン水溶液を7回測定することによって、IDLをTable2のとおり算出した。

Table2 IDL

Concentration (µg/L)	
Result(1st time)	3.11
Result(2nd time)	3.13
Result(3rd time)	2.90
Result(4th time)	3.27
Result(5th time)	3.27
Result(6th time)	3.10
Result(7th time)	3.18
Average (µg/L)	3.14
Standard deviation (µg/L)	0.13
IDL (µg/L)	0.49
Variation coefficient (%)	4.0
Average of S/N ratio	10.6

3. 検出限界値 (MDL) と定量下限値 (MQL) について

Fig.3に1,4-ジオキサンを3 µg/Lに調整した海水の1,4-ジオキサンのSIMクロマトグラムを示す。測定に当たって妨害となるピークは検出されず、17.2分付近のピークが定量に用いることができることを確認した。

化学物質環境実態調査実施の手引き¹⁰⁾の手順に従い、1,4-ジオキサンを3 µg/Lに調整された海水

を7回測定することによって、MDL及びMQLをTable3のとおり算出した。MQLが環境省報告下限値である0.005mg/Lを下回ることを確認した。

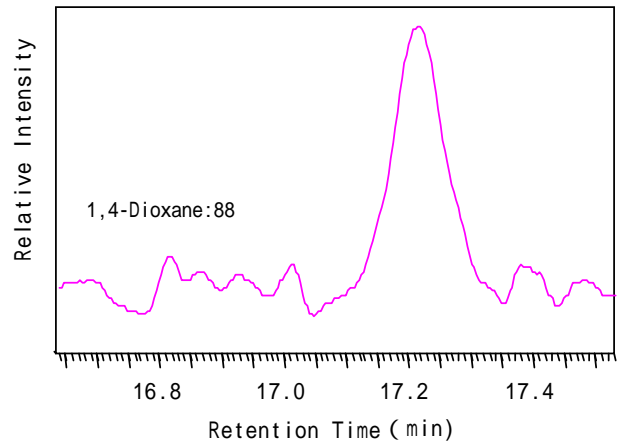


Fig.3 SIM chromatogram of Sea Water(3 µg/L)

Table3 MDL & MQL

Concentration (µg/L)	
Result(1st time)	3.01
Result(2nd time)	3.31
Result(3rd time)	3.05
Result(4th time)	3.53
Result(5th time)	3.22
Result(6th time)	3.16
Result(7th time)	3.07
Average (µg/L)	3.19
Standard deviation (µg/L)	0.18
MDL (µg/L)	0.70
MQL (µg/L)	1.81
Variation coefficient (%)	5.7
Average of S/N ratio	9.3

4. 検量線について

Fig.4に検量線の例を示す。検量線に直線性があることを確認した。

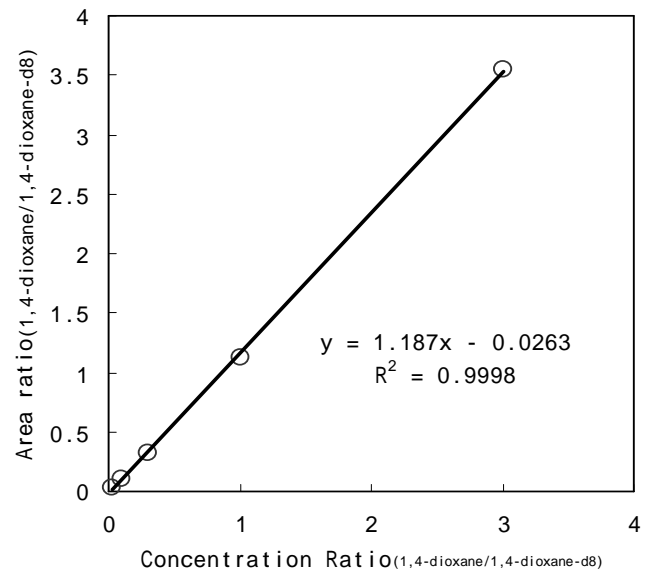


Fig.4 Standard curve of 1,4-dioxane

5. 添加回収試験について

MDLの約30倍の濃度である0.020mg/Lになるよう調整された河川水及び海水を用いて、化学物質環境実態調査実施の手引き¹⁰⁾の手順に従い添加回収試験を行った。結果は、海水では100.6%、河川水では103.1%の回収率を得た。

結 論

HS-GC/MS法による1,4-ジオキサン分析方法を検討した結果、環境省報告下限値である0.005mg/Lを下回る約0.002mg/Lが定量下限値であることが確認できた。検量線には直線性があり、添加回収試験も概ね100%と良好な結果を得た。

ヘンリー定数が低く²⁾⁶⁾水中から大気への移行速度が遅いため、感度が悪くなる可能性はあるが、1,4-ジオキサンは大気中で不安定性であるため、室内大気からの汚染の懸念が低いことから、1,4-ジオキサンの測定にHS-GC/MS法を用いることは適当であるといえる。

文 献

- 1) 環境保健部環境安全課：リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート，<http://www.env.go.jp/chemi/communication/factsheet.html> (参照2010.11.1)
- 2) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan), AIST Risk Assessment Document Series No.9 1,4-Dioxane,p13-16
- 3) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan), AIST Risk Assessment Document Series No.9 1,4-Dioxane,p17-18
- 4) 環境省告示78号:水質汚濁に係る環境基準について(平成21年11月30日)
- 5) 環境省告示79号:地下水の水質汚濁に係る環境基準について(平成21年11月30日)
- 6) National Library of Medicine : Hazardous Substances Data Bank (2001) , http://www.safe.nite.go.jp/japan/prtrmsds/PRMS_db_index.html (参照2010.11.1)
- 7) 厚生労働省告示第48号:水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(平成22年2月17日)

8) 砂古口博文,白坂涼子,鈴木佳代子,石川英樹,香川静則: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.香川県環境保健研究センター所報,5,76-78(2006)

9) 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, p.19-22,(2009)

10) 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, p.101-125,(2009)

Abstract

1,4-Dioxane was added to water and groundwater environmental quality standards in 2009. So the measurement frequency of 1,4-Dioxane will increase in water and groundwater.

The solid phase extraction of 1,4-Dioxane measurement is used in the official method, and then we spend too much time and expense on this preparation.

So we considered the measurement by Head Space (HS)-GC/MS method that is easy in the preparation and proved the method can detect under 0.005mg/L Ministry of the Environment demands.