

ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法による

1, 4 - ジオキサンの分析方法に関する検討

中田利明

1 はじめに

1,4-ジオキサンは、油脂の抽出や有機合成反応溶剤としての使用のほか、洗浄用の溶剤や 1,1,1-トリクロロエタンの安定剤(1995年まで)等にも使用されている。また、工業用途以外の発生としては、界面活性剤製造における副生成や、廃棄物の浸出水における検出などがある。1,4-ジオキサンの生体影響については、国際がん研究機関(IARC)では「ヒトに対する発ガン性の可能性あり(グループ 2B)」,アメリカ環境保護庁(U.S.EPA)では「おそらくヒト発ガン性物質(グループ B2)」としている。¹⁾

1,4-ジオキサンは、2009年11月に水質汚濁防止法及び地下水の水質汚濁に係る環境基準(0.05mg/L)が設定された。この時の分析法としては、固相抽出後に濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計(以下、「GC/MS」と略す。)で分析する方法が示された。²⁾³⁾

その後、2012年3月の中央環境審議会による排水基準等に関する答申(排水基準 0.5mg/L)において、従来の分析法に加え新たにヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析(以下、「HS-GC/MS」と略す。)法等が採用された。(以下、「答申公定法」と略す。)⁴⁾

このうち HS-GC/MS 法は前処理がなく簡便ではあるものの、蒸気圧が低いが水と任意に混和する 1,4-ジオキサンの性質¹⁾により、過去には分析感度を確保することが難しいとの報告も出ている。⁵⁾

当センターでは水質試験用の GC/MS は、主に揮発性有機化合物を分析している HS-GC/MS が 1 台あるのみである。

そこで、カラムなどの装置条件を大きく変更しないで答申公定法により 1,4-ジオキサンを分析するため、その分析条件の検討を行った。

さらに、1,4-ジオキサンの定量下限値を下げるため

塩析効果を用いた前処理についてもあわせて検討した。

2 実験方法

2・1 試薬

検量線等に使用した 1,4-ジオキサン標準原液(1mg/mL メタノール溶液)及びサロゲートに使用した 1,4-ジオキサン-d8 標準原液(1mg/mL メタノール溶液)は関東化学株式会社製を用いた。検量線作成にはこれを和光純薬製のメタノール(残留農薬試験・PCB 測定用(5000 倍濃縮))で希釈して用いた。塩析として用いた塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウム(無水)は和光純薬製一級試薬を 110 で 3 時間以上加熱して用いた。検量線等で使用した水は市販のミネラルウォーター(Volvic[®])を用いた。

2・2 器具

分析で使用したバイアル(20mL), アルミニウムクリンプトップキャップ(テフロンコートされたブチルゴム付き)は、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製を用いた。

2・3 装置及び測定条件

GC/MS は、サーモフィッシャーサイエンティフィック製 TRACE GC ultra 及び TSQ Quantum XLS, ヘッドスペースサンプラーは、サーモフィッシャーサイエンティフィック製 TriPlus HS を使用した。装置条件を表 1 に示す。

表 1 装置条件

ヘッドスペース部	
ニードル加熱温度	: 120
加温時間	: 30min
注入量	: 2mL
ガスクロマトグラフ質量分析計	
カラム	: GLサイエンス製 AQATIC2 (内径0.25mm 長さ60m 膜厚1.4µm)
昇温条件	: 40 (1min) 3 /min 80 (5min) 20 /min 200 (2min)
注入口	: 200 (スプリット比10)
キャリアーガス	: He 2.2mL/min
インターフェイス温度	: 230
イオン化方式	: EI
イオン化電圧	: 70eV

2・4 試料の前処理

試料は塩化ナトリウムを 3g 入れたバイアルに 10mL 入れ密封し、塩化ナトリウムが溶解するまで常温で軽く振とうして、ヘッドスペースにセットした。

3 結果及び考察

3・1 1,4-ジオキサン-88 のマススペクトル

1,4-ジオキサン-88 のマススペクトルを得るため、0.2mg/L の濃度の 1,4-ジオキサン水溶液及び 1,4-ジオキサン-d8 水溶液の SCAN 測定を行った。

1,4-ジオキサン及び 1,4-ジオキサン-d8 のクロマトグラム上のピークは 15 分付近に見られ、各マススペクトルは図 1 及び 2 のとおりであった。

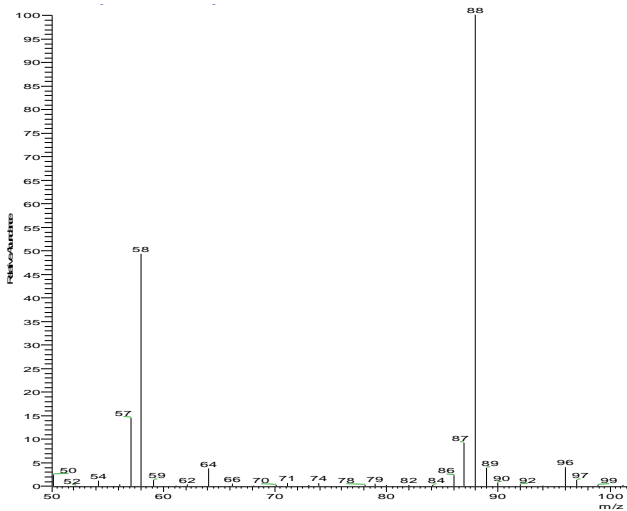


図 1 1,4-ジオキサン-88 のマススペクトル

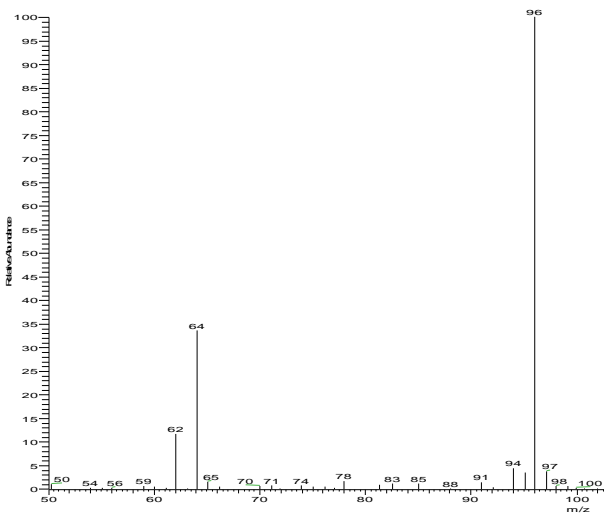


図 2 1,4-ジオキサン-d8 のマススペクトル

図 1・2 より、定量用のモニターイオンとして 1,4-ジオキサンは 88、1,4-ジオキサン-d8 は 96 とした。

1,4-ジオキサンの SIM クロマトグラムを図 3 に示す。

なお、m/z=88 において 16.4 分付近にみられるピークはブランクでも確認されたことから水由来と考えられた。

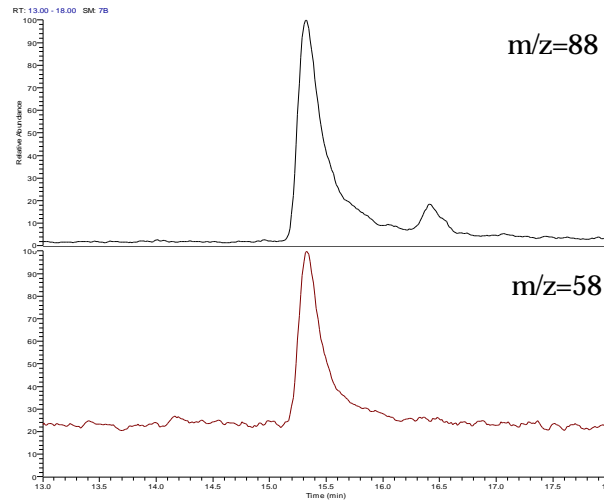


図 3 1,4-ジオキサンの SIM クロマトグラム

3・2 加温温度の検討

加温温度と 1,4-ジオキサンのピーク強度について検討した。(n=2)

加温の温度を 60、70、80 としたときの 1,4-ジオキサンの SIM クロマトグラムを図 4 に示す。

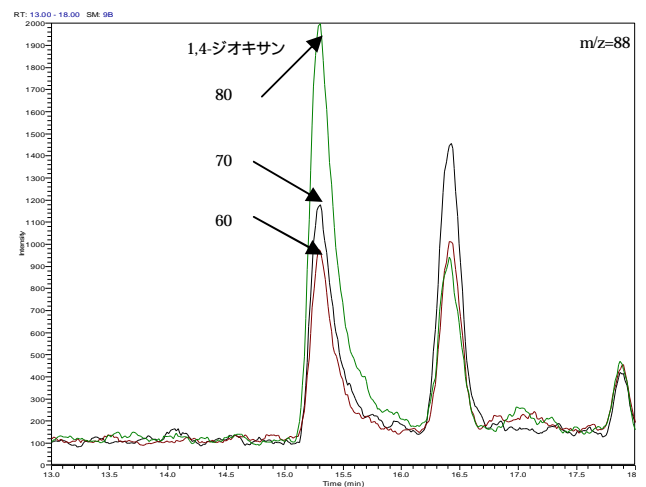


図 4 各恒温槽の温度における SIM クロマトグラム

結果は，図4のとおりであり加温温度とともに，ピークの高さも大きくなっていった。そこで，答申公定法では70までであるが，S/N比がより良好な80を分析条件とすることとした，

3・3 検出下限値及び定量下限値について

化学物質環境実態調査実施の手引き⁶⁾の手順を参考に，1,4-ジオキサンの5 $\mu\text{g/L}$ (S/N比が10程度)水溶液を7回測定し，当該分析条件における検出下限値及び定量下限値を求めた。1,4-ジオキサンのスペクトルを図5に分析結果を表2に示す。

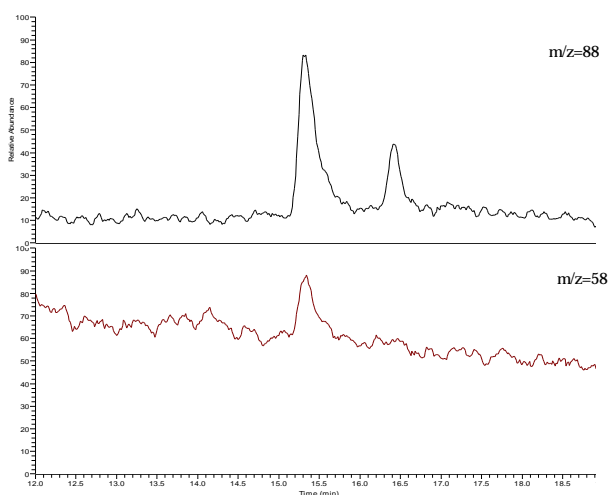


図5 1,4-ジオキサンSIMクロマトグラフ(5 $\mu\text{g/L}$)

表2 下限値分析結果

検体数(n)	7
平均濃度($\mu\text{g/L}$)	5.09
標準偏差($\mu\text{g/L}$)	0.26
相対標準偏差	5.1
検出下限値	1.0
定量下限値	2.6

表2のとおり当該分析法での検出下限は1 $\mu\text{g/L}$ ，定量下限は2.6 $\mu\text{g/L}$ と答申公定法の条件(定量下限値5 $\mu\text{g/L}$)を満たしていた。

3・4 検量線について

1,4-ジオキサンの濃度が5 $\mu\text{g/L}$ ~50 $\mu\text{g/L}$ の範囲における検量線の例を図6に示す。

図6のとおり，この濃度範囲での検量線の直線性は良好であった。

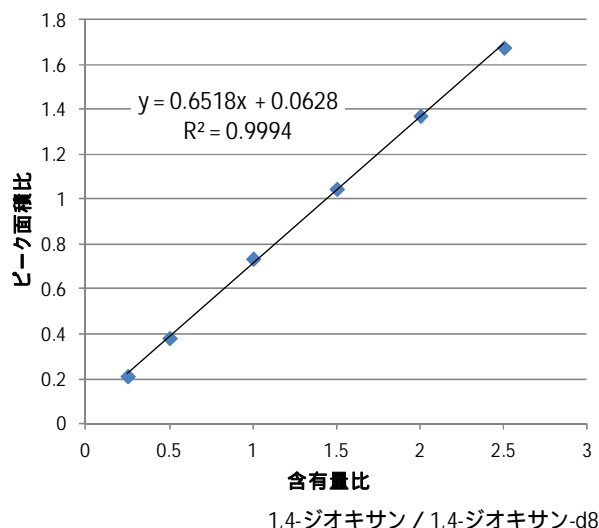


図6 1,4-ジオキサン検量線(5 $\mu\text{g/L}$ ~50 $\mu\text{g/L}$)

3・5 添加回収試験について

化学物質環境実態調査実施の手引き⁷⁾を参考に添加回収試験を行った。1,4-ジオキサンが検出下限値以下である河川水及び海水に，1,4-ジオキサンを30 $\mu\text{g/L}$ (検出下限値の約30倍)となるように添加して分析した。

結果は，河川水で110%，海水で106%の回収率であり，答申公定法の条件(70~120%の範囲内)を満たしていた。

3・6 塩析効果の検討

前項までの分析法では，環境基準の1/10程度まで分析すること可能であった。しかし，従来から使用されていた固相抽出-GC/MS法は，0.1 $\mu\text{g/L}$ 程度までの定量下限値であること。環境中の動態調査などでは定量下限値が低い方が有効であること。等から，費用をかけずに検出感度をあげる方法の一つとして前処理における塩析効果について検討した。

HS-GC/MSにおける塩析効果の検討は，道辻ら⁸⁾が医薬品等において検討している。

水質調査分野では入手が容易である硫酸ナトリウムを用いて塩析効果を検討した。

3・6・1 塩化ナトリウムとの比較

10 $\mu\text{g/L}$ の1,4-ジオキサン水溶液10mLに，塩化ナトリウム3g又は硫酸ナトリウム3gを入れて分析した時のSIMクロマトグラフを図7に示す。

図7のように，塩化ナトリウムよりも硫酸ナトリ

ウムを入れた方が、明らかにピークが高くなり塩析効果が大きいことが見られた。

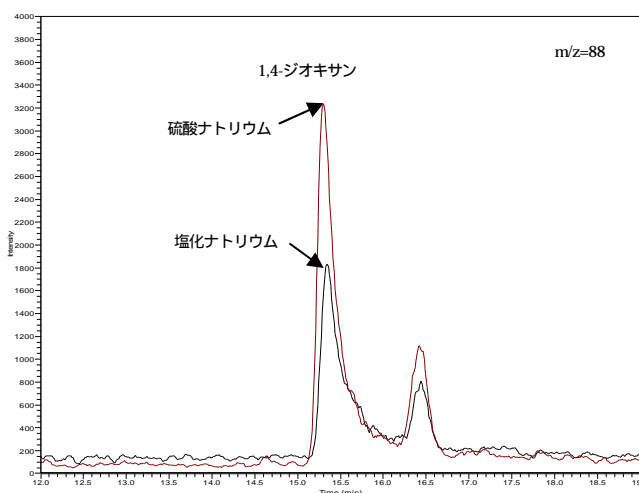


図7 各塩析におけるSIMクロマトグラフ

3・6・2 硫酸ナトリウムの添加量について

硫酸ナトリウムの添加量と1,4-ジオキサンのSIMクロマトグラフにおけるピーク面積比との関係 (n=1) を調べた結果を図8に示す。

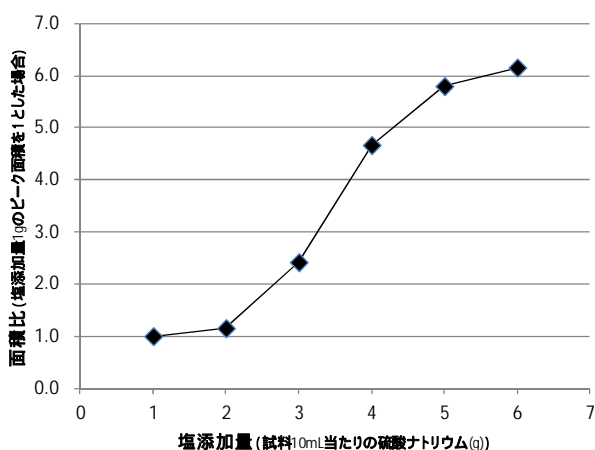


図8 硫酸ナトリウム添加量とピーク面積比

図8のとおり、硫酸ナトリウムが増加するとピーク面積も上昇することがわかる。実験では、硫酸ナトリウムの添加量が5g以上となると常温では振とうしても溶解しなかった。

硫酸ナトリウムは、水に対する溶解度が30で29.2wt% (硫酸ナトリウム10水和物)⁸⁾であり、

10mLの水には約4g溶解することとなる。

そこで、硫酸ナトリウムの溶解が確認できた最大の4gを塩析の添加量とした。

3・6・3 検出下限値及び定量下限値について

塩析を硫酸ナトリウムとした場合の検出下限値及び定量下限値を、化学物質環境実態調査実施の手引き⁶⁾の手順を参考に、1,4-ジオキサンを3µg/L (S/N比約10程度)の水溶液を7回測定して求めた。結果を表3に示す。

表3 下限値分析結果(硫酸ナトリウム使用)

検体数 (n)	7
平均濃度 (µg/L)	3.01
標準偏差 (µg/L)	0.06
相対標準偏差	2.1
検出下限値	0.3
定量下限値	0.6

表3より硫酸ナトリウムを使用した分析法では検出下限値が0.3µg/L、定量下限値が0.6µg/Lと、塩化ナトリウムの半分以下の下限値が得られた。

3・6・4 検量線について

塩析を硫酸ナトリウムにした場合の、1,4-ジオキサン濃度が1µg/L~50µg/Lにおける検量線の例を図9に示す。

図9のとおり塩化ナトリウムと同様にこの濃度範囲の検量線の直線性は良好であった。

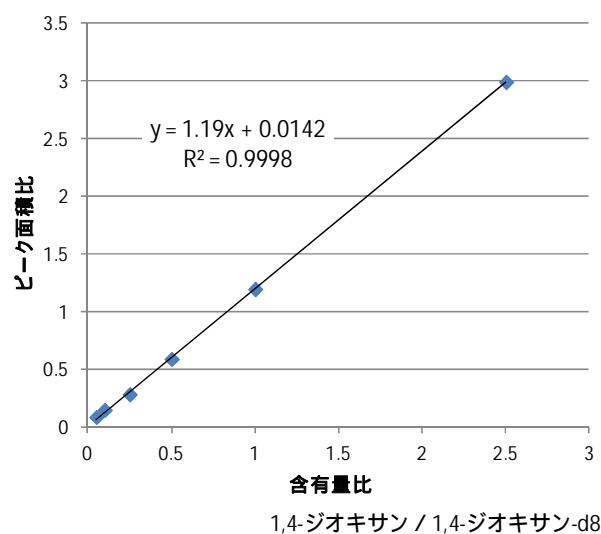


図9 1,4-ジオキサン検量線 (1µg/L~50µg/L) (硫酸ナトリウム使用)

3・6・5 添加回収試験について

塩化ナトリウム使用時と同様に河川水及び海水に、10 µg/L (検出下限値の約 30 倍) となるように 1,4-ジオキサンを添加して分析した。

結果は、河川水で 92%、海水で 98%の回収率であり答申公定法の条件 (70~120%の範囲内) を満たしていた。

4 まとめ

答申公定法に示された 1,4-ジオキサンの分析法について、当センターの HS-GC/MS での分析条件を検討した。また、定量下限値を下げる方法の一つとして塩析効果を検討したところ、次のことがわかった。

- (1)当センターの HS-GC/MS による、答申公定法の分析感度を満たした分析条件が設定できた。ただし、安定的な分析感度を得るために、恒温槽の温度は 80 が適していた。
- (2)定量下限値をより下げるための一つの手法として硫酸ナトリウムによる塩析効果を検討したところ、塩化ナトリウムに比べ定量下限値が半分以下になった。
- (3)塩析効果として硫酸ナトリウムを使用した場合でも、検量線の直線性、添加回収試験で答申公定法の条件を満たしていた。
- (4)一般的に分析感度の向上は、濃縮方法の変更や、分析カラムの変更など費用等がかかる。今回、塩析効果に着目して検討したところ、良好な感度の向上が見られた。今後の新規物質の分析等において、塩析効果の検討は有効な手法の一つであると考えられた。

5 参考文献

- 1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構・産総研 化学物質リスク管理研究センター：詳細リスク評価書シリーズ2 1,4-ジオキサン，丸善株式会社，184P (2005)
- 2) 環境省：水質汚濁に係る環境基準について，平成 21 年 11 月 30 日付け，環境省告示 78 号
- 3) 環境省：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 日付け，環境省告示 79 号
- 4) 中央環境審議会：水質汚濁防止法に基づく排出水の排出，地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について (第 2 次答申)，平成 24 年 3 月 7 日付け，中環審第 649 号
- 5) 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)
- 6) 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実施の手引き，76-82(2009)
- 7) 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実施の手引き，86(2009)
- 8) 道辻広美，大原昭男，福田昌宏，中山邦夫，山口恭平，藤木幸雄：ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ (HS/GC) 報による尿中アセトン，メタノール，およびメチルエチルケトンの定量．産業医学，34，243-252 (1992)
- 9) 改訂 2 版 化学便覧 基礎編，日本化学会編，丸善，788 (1975)

A Study of Analysis Method of 1,4-Dioxane by HS-GC/MS

Toshiaki Nakata

1,4-ジオキサンについて、当センターで主に揮発性有機化合物の分析に使用しているヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析計 (以下、「HS-GC/MS」と略す。) を用いて、カラムなどの装置条件を大きく変更せずに使用するための分析条件を検討した。また、定量下限値を下げるために塩析効果についても検討を行った。

その結果、現在使用している HS-GC/MS において定量下限値が 2.6 µg/L となる分析条件が設定できた。

また、塩析効果に着目して検討したところ、塩化ナトリウムの代わりに硫酸ナトリウムを使用することで定量下限値を半分以下に下げることができた。今後の新規物質の分析等においても塩析効果の検討は有効な手法の一つであると考えられた。

キーワード : 1,4-ジオキサン，HS-GC/MS，塩析効果