

1, 4-ジオキサン分析法の検討

環境科学部

はじめに

1, 4-ジオキサンは、抽出・精製・反应用溶剤として広く使用されている無色透明の有機化合物で、公共用水域への排出量も多い。水へ混合しやすい性質を持ち、大気への揮発性は低い。また、水環境中での分解性は低く除去は困難である。そのため、一度排出された場合には大気への揮発や水環境での分解による濃度低減は生じにくい。また、毒性については、国際がん研究機関(IARC)の評価では2B(ヒトに対して発がん性があるかもしれない)に分類されている。

環境省は、平成21年11月30日、公共用水域の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の改正を行った¹⁾。今回の改正で、公共用水域においては、新たに健康保護に係る水質環境基準項目として、1, 4-ジオキサンが追加された。

広島市も、公共用水域等についてモニタリング調査を開始することとなり、固相抽出-GC/MS法による分析について検討した。また、揮発性有機化合物との同時分析が可能なヘッドスペース-GC/MS法についても同時に検討を行った。

方 法

1 固相抽出-GC/MS 法

(1) 試薬

標準液: 1, 4-ジオキサン, 1, 4-ジオキサン-d8(サロゲート), 4-ブロモフルオロベンゼン(内部標準物質)

その他の試薬: アセトン(残農用 5000 倍濃縮検定品), メタノール(残農用 5000 倍濃縮検定品), 超純水(Milli-Q)

固相カラム: Waters Sep-Pak Plus AC2

(2) 装置

GC: Agilent 6890 series GC system

MS: JEOL Automass SUN200

(3) 測定条件

カラム: AQUATIC 60m×0.32mm×1.4μm

キャリアガス: He 流量 1.5ml/min

昇温条件:

40℃(1min)-5℃/min-150℃(0min)-15℃/min-200℃(4min)

注入口温度: 200℃

インターフェース温度: 250℃

イオン源温度: 250℃

注入方法: Splitless

測定モード: SIM

モニターイオン	定量イオン	確認イオン
1, 4-ジオキサン	88	58
1, 4-ジオキサン-d8	94	64
4-ブロモフルオロベンゼン	174	95

(4) 試験溶液の調製

分析は、水質汚濁に係る環境基準付表 7¹⁾に掲げる方法に準拠して行った。

河川水試料 200ml にサロゲート(100mg/L)をマイクロシリンジを用いて 50μl 添加し、活性炭カートリッジ AC2 は、アセトン 20ml, 超純水 40ml の順でコンディショニングを行った。

固相抽出は、流速 10ml/min の通水速度で行い、固相抽出後、活性炭カートリッジ AC2 を真空ポンプで 15 分間吸引し、20 分間窒素吹きつけにより乾燥させた。

この後、通水とは逆方向にアセトンを 1ml/min で 5 分間流して溶出を行った。この溶出液に内部標準物質(100mg/L)を 50μl 添加し、アセトンで 5ml としたものを試験溶液とした。

(5) 検量線の作製

標準液をメタノールで希釈して 100mg/L 標準液を調製した。この標準液を、アセトンで適宜希釈して検量線標準液とし、ピーク面積法により検量線を作成した。

2 ヘッドスペース-GC/MS 法

(1) 試薬

標準液: 1, 4-ジオキサン, 4-ブロモフルオロベンゼン(内部標準物質)

その他の試薬: メタノール(VOC 用), 塩化ナトリウム, 超純水(Milli-Q)

(2) 装置

Shimadzu GCMS-QP2010Plus

Perkin Elmer Turbo Matrix 40

(3) 測定条件

カラム：VOCOL 60m×0.32mm×1.8 μ m

キャリアガス：He 流量 2.3ml/min

昇温条件：

40℃(1min)-5℃/min-90℃(0min)-12℃/min-
220℃(5min)

注入口温度：150℃

インターフェイス温度：230℃

イオン源温度：200℃

ヘッドスペースサンプラー

オープン温度：60℃

保温時間：20min

検出モード SIM 法

モニターイオン：固相抽出-GC/MS 法と同じ

(4) 試験溶液の調製

分析は、上水試験方法 2001 年版-追補版のヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法²⁾に準じて行った。

試料の汚染を防ぐため、バイアルビン等の器具はすべて 140℃で 8 時間以上加熱したものを使用した。

河川水および地下水試料 11ml を、塩化ナトリウム 3g を入れたヘッドスペース用バイアルビンに入れ、内部標準物質 1ml (15 μ g/L) を添加し、揮発を防ぐため、ただちにアルミキャップを閉めた。

(5) 検量線の作製

超純水にマイクロシリンジで標準液を注入したものを検量線用標準液とし、これをピーク面積法により検量線を作成した。

結 果 と 考 察

1 固相抽出-GC/MS 法

公定法においては、1ml/min で 5 分間溶出後、窒素吹きつけにより 1ml に濃縮を行うようになっているが、この操作を省略しても十分なピークの感度、分離を得られたため、濃縮は行わないこととした。

検量線は 200 μ g/L～2000 μ g/L の濃度となるよう標準液を添加し作成した。この濃度範囲での直線性は良好であった。

河川水試料に標準品を 5 μ g/L の濃度となるように添加し 7 回繰り返し測定を行った。結果は、表 1 のとおり、回収率、変動係数ともに良好であった。

表 1 固相抽出-GC/MS 法による添加回収結果

	回収率	変動係数	標準偏差
河川水+5 μ g/L	82～109%	9.3%	0.481

1,4-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,4-ジオキサンの固相抽出 GC/MS 法による分析法を検討したところ、標準物質・サロゲート・内部標準物質の十分な分離・感度を得られた。

河川水試料 12 検体、地下水試料 9 検体について測定したところ、すべての地点において検出されなかった。また、同時に行った添加回収試験の回収率は 97～101%であった。

2 ヘッドスペース-GC/MS 法

試料の前処理が不必要で、操作が簡略なため分析時間が短縮できるヘッドスペース-GC/MS 法について検討した。

検量線は 5 μ g/L～125 μ g/L の濃度となるよう標準液を添加し作成した。この濃度範囲での直線性は良好であった。

河川水試料に標準品を 5 μ g/L および 25 μ g/L となるよう添加し 8 回繰り返し測定を行った。結果は表 2 のとおりである。

表 2 ヘッドスペース-GC/MS 法による
添加回収結果

	回収率	変動係数	標準偏差
河川水+5 μ g/L	97～120%	7.1%	0.366
河川水+25 μ g/L	97～103%	1.9%	0.481

ヘッドスペース-GC/MS 法による分析結果では、5 μ g/L 添加した場合の変動係数は高めだが、25 μ g/L 添加した場合の回収率、変動係数ともに良好であった。

河川水試料 12 検体および地下水試料 20 検体について測定したところ、すべての地点において検出されなかった。同時に行った添加回収試験の回収率は、95%～135%であった。

文 献

- 1) 環境省告示第 78 号, 79 号, 平成 21 年 11 月 30 日
- 2) 上水試験方法 2001 年版-追補版