

ヘッドスペース-GC/MS 法による塩化ビニルモノマーと VOC 同時分析法の検討

環 境 科 学 部

は じ め に

塩化ビニルモノマー(以下、塩ビモノマー)は揮発性が高く、発がん性が認められており、トリクロロエチレン等から嫌気的な条件下で分解生成される¹⁾が、地下水など閉鎖的環境では揮散しにくい。以上の特徴から、「地下水の水質汚濁に係る環境基準について」²⁾に塩ビモノマーの環境基準(0.002 mg/L)³⁾が追加された。平成 24 年には、従来の公定法(パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法)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法(以下、ヘッドスペース-GC/MS 法)が追加された⁴⁾。

そこで、現在ヘッドスペース-GC/MS 法により分析を行っている揮発性有機化合物(以下、VOC)に、塩ビモノマーとその内部標準物質(以下、内標)として塩ビモノマー-d3 体(以下、d 体)を加え、これらの同時分析法の検討を行った。

方 法

1 分析方法

「地下水の水質汚濁に係る環境基準について」付表²⁾ 塩化ビニルモノマーの測定方法第2ヘッドスペース-GC/MS 法⁴⁾による。

2 試薬

標準液には関東化学製塩化ビニルモノマー標準液(50 μ g/ml), VOC23 種混合標準液(1000 μ g/ml)を使用した。内標には SAJ 製塩化ビニルモノマー-d3 標準液(1000 μ g/ml), 関東化学製フルオロベンゼン標準液(1000 μ g/ml)を使用し、標準液希釈には関東化学製メタノール(水質試験用)を使用した。塩化ナトリウムは関東化学製(特級)を 500℃で 2 時間焼成し、超純水にはメルク(株)製 MILLIPORE 純水装置により精製した MILLI-Q 水を使用した。

3 装置及び器具

装置、カラム等分析条件を表に示す。オープン温度と昇温条件は現在の VOC 測定メソッドと同一とし、検出開始時間を 3 分に設定した。

使用するバイアル、PTFE セプタム付クリンピャップ、ピペット及び採水びんは前日に 140℃で 8 時間加熱した。メスフラスコ、マイクロシリンジは加熱せず、使用直前にメタノールで洗浄した。

表 分析条件

ヘッドスペースサンプラー

パーキンエルマージャパン TurboMatrix40

オープン温度 60℃

サンプル平衡時間 30 分

サンプルバイアル容量 22ml

試料量 10ml

注入時間 0.2 分

加圧時間 0.5 分

ニードル温度 90℃

トランスファーライン温度 110℃

HS キャリアガス圧力 120kPa

ガスクロマトグラフ-質量分析計

島津製作所 GCMS-QP2010 Plus

カラム VOCOL

(膜厚 1.80 μ m, 長さ 60m, 内径 0.32mm)

昇温条件 40℃(1 分)→5℃/分→90℃(0 分)
→12℃/分→220℃(5 分)

インターフェイス温度 230℃

イオン源温度 200℃

塩ビモノマーの定量/確認 質量数 62, 64m/z

d 体の定量/確認 質量数 65, 67m/z

4 標準溶液の調製

最初に保持時間の確認のため、塩ビモノマー 20 μ g/L 溶液を調製し、定性分析を行った。次に、塩ビモノマーと他成分の分離を確認するために、内標の d 体及びフルオロベンゼンと、VOC23 種を加えた混合溶液を調製し、定性分析を行った。混合溶液の調製方法は以下のとおり。

各標準液を混合、メタノールで希釈し 5 段階の混合溶液を調製した。塩化ナトリウム 3.0g, 超純水 10ml を入れたバイアルに混合溶液 2 μ l を加え、キャップで密閉した。検量線濃度は塩ビモノマーと VOC23 種が 0, 0.2, 1, 2, 5 μ g/L, 内標の濃度は d 体 4 μ g/L, フルオロベンゼン 2.4 μ g/L である。

5 MDL と MQL の算出

環境基準の 10 分の 1 である 0.2 μ g/L 標準液を 7 回測定し、その標準偏差 σ から分析方法の検出下限値(以下、MDL), 分析方法の定量下限値(以下、MQL)を求めた。算出方法は化学物質実態調査実施

の手引き⁵⁾に従い、以下のとおりとした。

$$MDL=2\sigma \times t$$

$$MQL=10\sigma$$

$$t=1.943 \text{ (危険率 5\%, 自由度 } n-1=6)$$

$$\text{変動係数}=\sigma/\text{測定濃度} \times 100$$

6 実試料の分析と添加回収試験

広島市を流れる公共用水域環境基準点のうち、水内川河口、吉山川、宇津橋、戸坂上水道取水口にて採水した試料を測定した。

塩化ナトリウム 3.0g を入れたバイアルに試料水 10ml を静かに入れ、内標混合溶液 2μl を加えたのちキャップで密閉した。内標濃度は検量線試料と同一とした。

添加回収試験では、全試料に 1μg/L の標準液を 2μl 添加し、回収率を確認した。さらに、保持時間付近の妨害ピークをクロマトグラフ、マススペクトルにより確認した。

結 果

1 定性分析

図 1 に塩ビモノマー単成分 (20μg/L) のクロマトグラム (拡大) を示す。保持時間 4 分が塩ビモノマーのピークである (マススペクトル類似度: 98%)。保持時間 3 分のピークは溶媒のメタノール、保持時間 4.9 分の大きなピークは塩ビモノマー標準液溶媒のエタノールである。図 2 に混合溶液 (各 20μg/L) のクロマトグラムを示す。解析の結果、全成分の分離が確認できた。なお、d 体は塩ビモノマーと保持時間が重なるが、定量及び確認はイオン質量数で行う。図 3 に塩ビモノマー、d 体のマススペクトルを示す。

2 検量線

塩ビモノマーの濃度が 0~5μg/L の範囲における検量線を図 4 に示す。この濃度範囲での直線性は相関係数 $R=0.999$ と良好であった。

3 MDL と MQL

7 回測定の結果、標準偏差 σ は 0.00603μg/L, MDL は 0.023μg/L, MQL は 0.060μg/L, 変動係数は 3.0% であった。

4 実試料の分析と添加回収試験

実試料 4 地点の分析では、塩ビモノマーと妨害物質のいずれも検出されなかった。同時に行った添加回収試験の回収率は 89~99% で、良好な結果であった。

文 献

- 1) 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて (第 2 次報告), 平成 21 年 9 月
- 2) 環境庁告示第 10 号, 平成 9 年 3 月 13 日
- 3) 環境省告示第 79 号, 平成 21 年 11 月 30 日
- 4) 環境省告示第 85 号, 平成 24 年 5 月 23 日
- 5) 環境省: 化学物質実態調査実施の手引き, 平成 20 年度

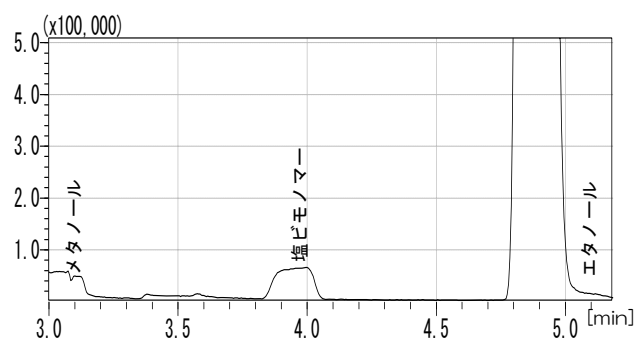


図 1 塩ビモノマー単成分 (20μg/L) のクロマトグラム (拡大)

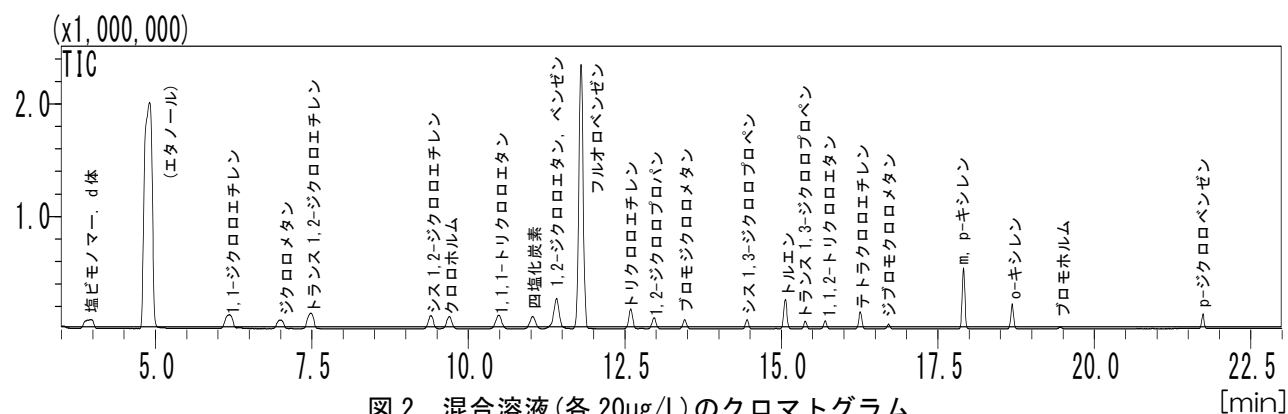


図 2 混合溶液 (各 20μg/L) のクロマトグラム

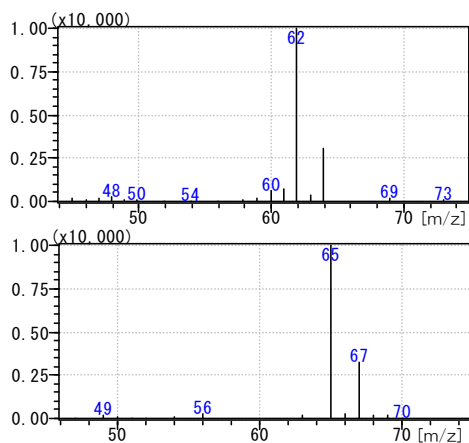


図3 塩ビモノマーのマススペクトル(上)
d体のマススペクトル(下)

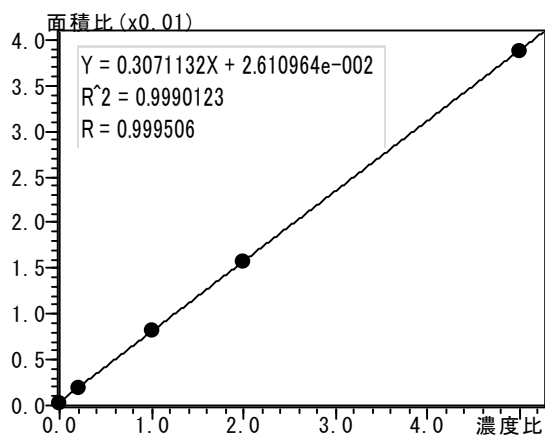


図4 塩ビモノマーの検量線