

ヘッドスペースGC/MS法による1,4-ジオキサン、塩化ビニルモノマーと揮発性有機化合物の同時分析

片山 哲郎 横田 景 中嶋 智子 山田 一成

Simultaneous Analysis of 1, 4- Dioxane , Vinyl Chloride Monomer and Volatile Organic Compounds by Head- Space GC/ MS Method

Tetsuro KATAYAMA Kei YOKOTA Satoko NAKAJIMA Kazunari YAMADA

ヘッドスペースGC/MS法による1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマー、揮発性有機化合物の同時分析を検討し、揮発性有機化合物の最高加熱温度とされている60℃の条件下GCへの導入のスプリット比1:2.33で、精度良く測定できることを見出した。その結果、1,4-ジオキサンの装置検出下限値は0.35 μg/L、装置定量下限値0.93 μg/L、検出下限値は0.35 μg/Lで、定量下限値は0.90 μg/Lとなり、地下水の報告下限値5 μg/Lを下回った。また、塩化ビニルモノマーの装置検出下限値は0.008 μg/L、装置定量下限値0.020 μg/L、検出下限値は0.010 μg/Lで、定量下限値は0.027 μg/Lとなり、地下水の報告下限値0.2 μg/Lを下回った。産業廃棄物最終処分場の地下水を用いた添加回収試験も1,4-ジオキサンで86%から103%、塩化ビニルモノマーで95%から106%と良好であったことから、同時分析が可能で環境水の検査に適応できることが示された。

キーワード：1,4-ジオキサン、塩化ビニルモノマー、VOC、ヘッドスペースGC/MS同時測定

key words：1, 4- Dioxane, Vinyl Chloride monomer, VOC, Simultaneous Analysis by Headspace GC/ MS

はじめに

平成25年6月1日に「廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行規則等の一部を改正する省令」が施行され、1,4-ジオキサンについて、廃棄物最終処分場からの放流水、地下水等の基準が追加された。測定方法については、平成24年5月23日付け環境省告示第84号で、1,4-ジオキサンの測定方法にヘッドスペースGC/MS法（以下HS-GC/MS法とする）が追加された。

以前は、1,4-ジオキサンの測定を固相抽出後GC/MS法で行っていたが、カートリッジが高価であることや、抽出操作が煩雑で長時間かかる等の欠点があった。測定方法にHS-GC/MS法が追加されたことから、時間・コストの低減を目的に、1,4-ジオキサン、塩化ビニルモノマーと揮発性有機化合物（以下、VOCと記す）の同時分析を検討することとした。

HS-GC/MS法による塩化ビニルモノマーとVOCの同時測定については、田口¹⁾が可能と考えられることを報告し、また1,4-ジオキサンとVOCの同時測定については、公共用水域告示付表7（水質汚濁に係る環境基準について、平成24年8月22日、環境省告示第127号）に掲げる方法に可能であると記載されている。HS-GC/MS法の利点は、固相抽出法のように前処理によるロスを考慮しなくてよく、ヘッドスペースから一定量の気相を直接測定できることである。欠点はヘッドスペースの機構上、多量の水分がGC/MSに導入されるため、カラムやフィラメントの劣化が急速に進むことが

挙げられる。特に1,4-ジオキサンは、VOCと比較して揮発性が低いので、バイアル瓶加熱温度を上げて揮発性を高めなければならず、その温度上昇に比例して水もGC/MSに導入される。また、多量の水分は、溶出が速い塩化ビニルモノマーのピーク形状に影響する。

これらの成分を精度よく同時分析するための対策としては、GC/MSに導入される水分を減らすために、①ヘッドスペースのバイアル瓶加熱温度を1,4-ジオキサンの揮発可能な範囲でできるだけ低く抑える、②十分な感度が確保できる範囲でGC導入部でのスプリット比を大きくする、等が考えられる。

今回、水からの揮発性の低い1,4-ジオキサンと、逆に揮発性の高い塩化ビニルモノマー、VOCの同時分析の最適条件を検討し、環境水の検査に用いることが可能となったことから報告することとした。

方法

1. 試薬

使用した試薬を表1に示す。

表1. 使用した試薬

1,4-ジオキサン標準液	和光純薬工業(株) 水質試験用
1,4-ジオキサン-d8標準液	和光純薬工業(株) 水質試験用
塩化ビニルモノマー標準液	和光純薬工業(株) 水質試験用
塩化ビニルモノマー-d3標準液	関東化学(株) 水質試験用
23種揮発性有機化合物混合標準液	和光純薬工業(株) 水質試験用
4-ブロモフルオロベンゼン、	和光純薬工業(株) 水質試験用
ブロモフルオロベンゼン混合標準液	和光純薬工業(株) アセトン300
アセトン	和光純薬工業(株) トリハロメタン試験用
メタノール	和光純薬工業(株) 残留農薬・PCB試験用
塩化ナトリウム	使用前に450℃2時間加熱後冷却して使用
水	ADVANTEC東洋(株)PWE-500で蒸留したもの
	を同社製PWU-200で精製し、同社製
	フィルターRE00220を通して使用

(平成27年7月31日受理)

2. 装置及び分析条件

使用した装置、主なカラム及び分析条件は表2のとおりである。使用したカラムは、結合相構造中にシアノ基を含まないため耐水性に安定性のあるシグマ・アルドリッチ社のVOCOL® キャピラリーGCカラムを使用した。

3. 試験方法

容量22 mLのガラス製のヘッドスペース用のバイアル瓶は、105℃ 3時間加熱後デシケータ中で冷却して使用した。

検量線用標準液は、バイアル瓶に塩化ナトリウム3.9 gと水13 mLを加え、塩化ビニルモノマー、VOCは0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5, 10 $\mu\text{g/L}$ に、1,4-ジオキサンは2, 5, 10, 50, 100 $\mu\text{g/L}$ になるよう調製した。内部標準液は塩化ビニルモノマー-d3、4-ブロモフルオロベンゼン、フルオロベンゼンを各5 $\mu\text{g/L}$ 、1,4-ジオキサン-d8を50 $\mu\text{g/L}$ になるよう調製した。各検液調製後、直ちに四フッ化エチレン樹脂フィルムコーティングシリコンセプタム/アルミキャップを載せ、アルミニウムキャップ締め器でバイアル瓶とセプタムを固定した。塩化ナトリウムが溶けるまでバイアル瓶を振り混ぜた後、HS-GC/MS分析を行った。

内標準物質は、1,4-ジオキサンには1,4-ジオキサン-d8、塩化ビニルモノマーには塩化ビニル-d3、VOCにはフルオロベンゼン、4-ブロモフルオロベンゼンと測定法²⁾に示された物質を使用した。定量イオンと確認イオンは1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマーについては表2に示し、他の物質についてはJIS K0125²⁾に記載の選択イオンを用いた。

HS-GC/MSへの水分の導入量を抑えるためには、ヘッドスペースでのバイアル瓶加熱温度をできるだけ低く設定する必要がある。事前の検討でバイアル瓶の加熱温度を60℃から70℃に上げると、1,4-ジオキサンのピーク面積は1.45倍となった。温度を上げることで感度は上昇したが、水蒸気量は

表2. 使用した機器と分析条件

ヘッドスペースオートサンブラー (株)ジーエルサイエンス社製	TekmarHT3
バイアル瓶加熱温度	60℃
バイアル瓶平衡時間	30分
バイアル瓶容量	22mL
試料量	13mL
注入時間	2分
加圧時間	2分
ニードル温度	80℃
トランスファーライン温度	120℃
キャリアガス圧力	6psi
スプリットインジェクションシステム (株)ジーエルサイエンス社製	GCI5010
スプリット比	1:2.33 (35℃)
ガスクロマトグラフ 島津製作所(株)製	GC2010Plus
カラム	VOCOL 内径0.32mm×膜厚3 μm ×長さ60m
キャリアガス	ヘリウム
オーブン温度	35℃→8℃/分→200℃
インターフェイス温度	230℃
質量分析計 島津製作所(株)製	QP2010Ultra
イオン化法	EI
エミッション電流	60 μA
イオン化電圧	70V
インターフェイス温度	200℃
イオン源温度	200℃
測定モード	SIM
塩化ビニルモノマーの定量(確認)質量数	62(64)
同上d体の定量(確認)質量数	65(67)
1,4-ジオキサンの定量(確認)質量数	88(58)
同上d体の定量(確認)質量数	96(64)

計算上1.52倍になることから、水分の影響も大きいと考えられたため、VOCの測定において最高加熱温度として示されている²⁾60℃で試験を行うこととした。

各測定対象物の装置検出下限値 (IDL)、装置定量下限値 (IQL)、検出下限値 (MDL)、定量下限値 (MQL) の測定と計算は、化学物質環境実態調査実施の手引き³⁾にしたがい実施した。IDLとIQLの測定には超純水を用いた標準液を使用し、MDL、MQLの測定には、産業廃棄物最終処分場の地下水を用いた。

結果と考察

1. スプリット比

塩化ビニルモノマーと塩化ビニルモノマー-d3は、近接する水のピークの影響を受けやすく、スプリットなしでは図1 (1)、(2) に示したようにブロードなピークとなる。水の影響をできるだけ抑えることを目的にスプリット比を1:2.33にしたところ、図1 (3)、(4) に示すようにシャープなピークとなった。同時に図2に示すように1,4-ジオキサンと1,4-ジオキサン-d8のピークは若干のテーリングがみられるものの、定量が可能なきれいなピークが得られた。

標準液での塩化ビニルモノマー、1,4-ジオキサンとVOCの規制物質のトータルイオンクロマトグラムを図3に示す。

2. 検出下限、定量下限

1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマーの装置検出下限値 (IDL)³⁾と装置定量下限値 (IQL)³⁾を表3に示す。1,4-ジオキサンでは、濃度2 $\mu\text{g/L}$ に調製した水を9回繰り返し測定して求め、IDLは0.35 $\mu\text{g/L}$ 、平均S/N値は13.8、IQLは0.93 $\mu\text{g/L}$ であった。塩化ビニルモノマーは、濃度0.05 $\mu\text{g/L}$ に調製した水を9回繰り返し測定して求め、IDLは 0.008 $\mu\text{g/L}$ で、平均S/N値は25.0、IQLは 0.020 $\mu\text{g/L}$ となった。

MDL³⁾の測定では、1,4-ジオキサンでは濃度5 $\mu\text{g/L}$ 、塩化ビニルモノマーでは濃度0.1 $\mu\text{g/L}$ 、VOC各成分は0.1 $\mu\text{g/L}$ に調製した地下水で7回繰り返し測定を行い、結果を表4に示した。1,4-ジオキサンのMDLは0.35 $\mu\text{g/L}$ 、塩化ビニルモノマーのMDLは、0.010 $\mu\text{g/L}$ となった。

MQL³⁾の測定では、1,4-ジオキサンでは濃度5 $\mu\text{g/L}$ 、塩化ビニルモノマーでは、濃度0.1 $\mu\text{g/L}$ 、VOC各成分は0.1 $\mu\text{g/L}$ に調製した地下水で7回繰り返し測定を行った。1,4-ジオキサンのMQLは0.90 $\mu\text{g/L}$ 、S/N値は31.5となった。塩化ビニルモノマーではMQLは0.027 $\mu\text{g/L}$ で、S/N値は52.3であった。同時に行ったVOC各成分の結果も合わせ、すべての物質で地下水報告下限値を下回る良好な結果となった (表5)。

また、1,4-ジオキサン10 $\mu\text{g/L}$ 、塩化ビニルモノマー、VOCの各成分1.0 $\mu\text{g/L}$ で産業廃棄物最終処分場の地下水を用いて添加回収試験を行い、各成分の回収率を表6に示した。回収率は全ての測定対象物質が1回目、2回目、3回目、4回目それぞれ86%から105%、84%から99%、89%から106%、

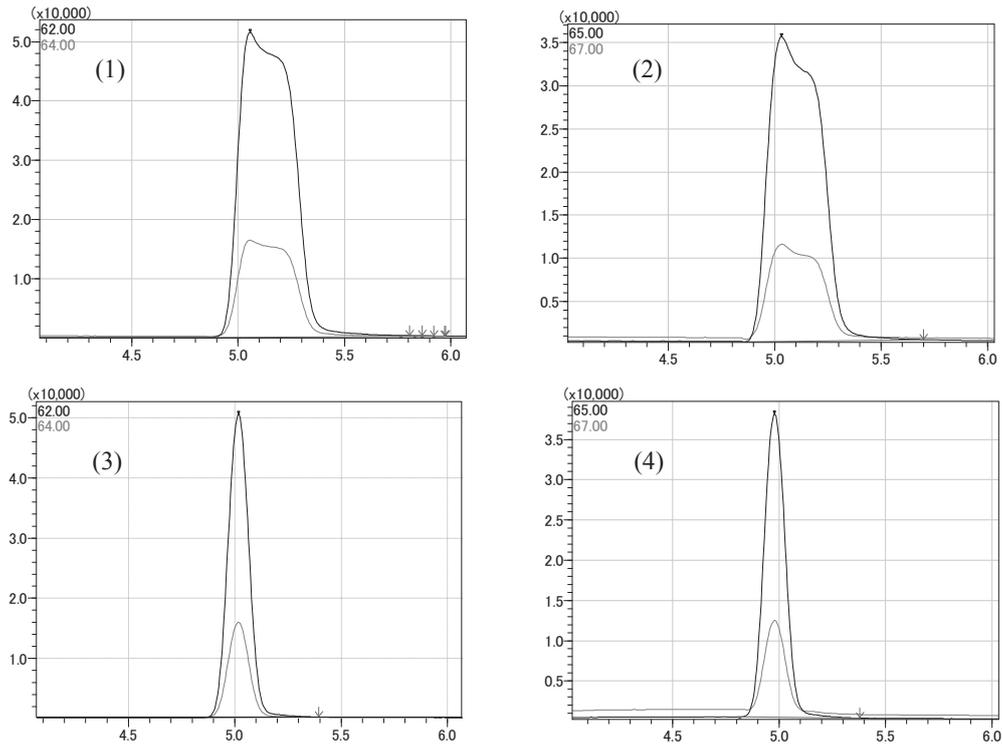


図1. スプリット比を変えた時の塩化ビニルモノマーと塩化ビニルモノマー-d3 のピーク形状の比較
 (1) 塩化ビニルモノマー (スプリットなし) (2) 塩化ビニルモノマー-d3 (スプリットなし)
 (3) 塩化ビニルモノマー (スプリット比1:2.33) (4) 塩化ビニルモノマー-d3 (スプリット比1:2.33)

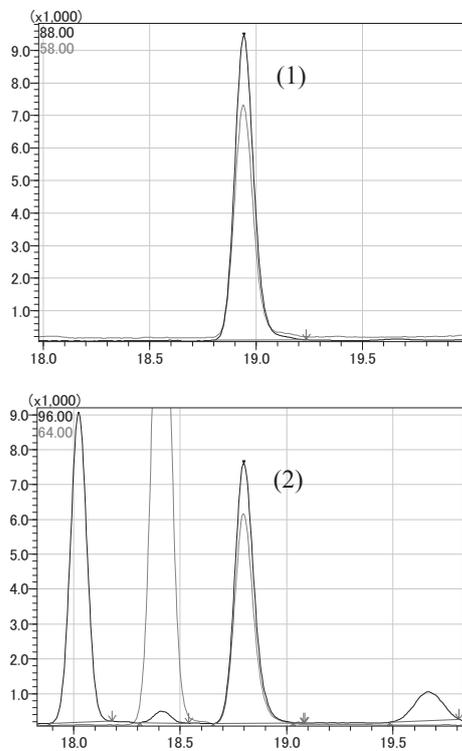


図2. 1, 4-ジオキサンと1, 4-ジオキサン-d体のクロマトグラム
 (1) 1, 4-ジオキサン (2) 1, 4-ジオキサン-d8

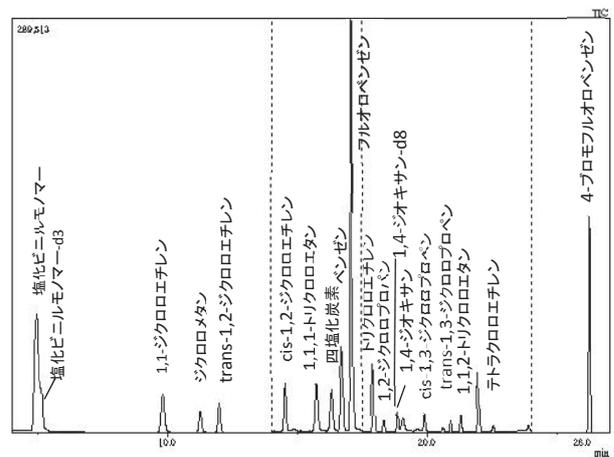


図3. 廃棄物最終処分場地下水の規制物質の
 トータルイオンクロマトグラム
 (純水に1,4-ジオキサンを10 μ g/L、塩化ビニルモノマーとVOCを1 μ g/L添加した。)

表3. 1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマーの装置検出下限値 (IDL) と装置定量下限値 (IQL)

試料番号	1, 4-ジオキサン	塩化ビニルモノマー
	(内標: 1, 4-ジオキサン-d8)	(内標: 塩化ビニルモノマー-d3)
1	2.06	0.047
2	1.88	0.051
3	2.06	0.050
4	2.10	0.048
5	1.96	0.047
6	2.09	0.048
7	1.97	0.053
8	2.02	0.049
9	1.84	0.052
平均値 (µg/L)	2.00	0.049
標準偏差 (µg/L)	0.09	0.0020
変動係数 (%)	4.6	4.1
SN比平均	13.8	25.0
IDL (µg/L)	0.35	0.008
IQL (µg/L)	0.93	0.020

・1,4-ジオキサンは試料濃度 2µg/L、内標準濃度50µg/L
 ・塩化ビニルモノマーは試料濃度 0.05µg/L、内標準濃度5µg/L

表4. 1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマーの装置検出下限値 (MDL) と装置定量下限値 (MQL)

試料番号	1, 4-ジオキサン	塩化ビニルモノマー
	(内標: 1, 4-ジオキサン-d8)	(内標: 塩化ビニルモノマー-d3)
1	5.30	0.108
2	5.14	0.103
3	5.25	0.102
4	5.25	0.105
5	5.41	0.105
6	5.17	0.106
7	5.25	0.100
平均値 (µg/L)	5.26	0.104
標準偏差 (µg/L)	0.090	0.0027
変動係数 (%)	1.7	2.1
SN比平均	31.5	52.3
MDL (µg/L)	0.35	0.010
MQL (µg/L)	0.90	0.027

・1,4-ジオキサンは試料濃度 5µg/L、内標準濃度50µg/L
 ・塩化ビニルモノマーは試料濃度 0.1µg/L、内標準濃度5µg/L

表5. 揮発性有機化合物の検出下限値 (MDL) と定量下限値 (MQL)

番号	化合物名	検出下限値 (MDL)	定量下限値 (MQL)	地下水報告下限値
1	塩化ビニルモノマー*2	0.010	0.027	0.2
2	1,1-ジクロロエチレン	0.016	0.040	10
3	ジクロロメタン	0.015	0.038	2
4	trans-1,2-ジクロロエチレン	0.020	0.052	2
5	cis-1,2-ジクロロエチレン	0.009	0.023	2
6	1,1,1-トリクロロエタン	0.010	0.027	100
7	四塩化炭素	0.011	0.028	0.2
8	ベンゼン	0.000	0.000	1
9	トリクロロエチレン	0.014	0.036	3
10	1,2-ジクロロエタン	0.010	0.025	0.4
11	1,4-ジオキサン*1*2	0.35	0.90	5
12	cis-1,3-ジクロロプロペン	0.030	0.072	
13	trans-1,3-ジクロロプロペン	0.013	0.033	0.2*3
14	1,1,2-トリクロロエタン	0.009	0.023	0.6
15	テトラクロロチレン	0.014	0.037	1

(単位 µg/L)

*1 1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマーのMDLとMQLは表4の再掲
 その他は試料濃度 0.2µg/L、内標準濃度5µg/L

*2 塩化ビニルモノマーの内標は塩化ビニルモノマー-d3、1,4-ジオキサンの内標は1,4-ジオキサン-d8、
 その他の化合物の内標はフルオロベンゼンを使用した

*3 地下水の報告下限値は、cis-1,3-ジクロロプロペンと trans-1,3-ジクロロプロペンの合計となる

表6. 揮発性有機化合物の添加回収試験結果

番号	化合物名	1	2	3	4
1	塩化ビニルモノマー*1	99.1	95.3	105.9	102.0
2	1,1-ジクロロエチレン	93.0	88.0	97.5	91.2
3	ジクロロメタン	98.4	91.7	92.0	100.4
4	trans-1,2-ジクロロエチレン	100.0	89.8	102.3	92.0
5	cis-1,2-ジクロロエチレン	97.7	84.8	104.9	93.7
6	1,1,1-トリクロロエタン	97.0	92.2	99.5	92.3
7	四塩化炭素	96.2	92.7	95.9	90.3
8	ベンゼン	104.6	86.5	101.5	92.6
9	トリクロロエチレン	97.9	86.4	100.6	89.9
10	1,2-ジクロロエタン	97.0	87.7	93.6	99.1
11	1,4-ジオキサン*1	86.2	86.2	103.3	91.8
12	cis-1,3-ジクロロプロペン	92.9	83.9	101.0	91.2
13	trans-1,3-ジクロロプロペン	103.0	89.7	89.3	105.5
14	1,1,2-トリクロロエタン	92.5	89.6	98.5	89.0
15	テトラクロロチレン	96.3	99.2	105.9	105.8

(単位 %)

*1 塩化ビニルモノマーの内標は塩化ビニルモノマー-d3、1,4-ジオキサンの内標は1,4-ジオキサン-d8、その他の化合物の内標はフルオロベンゼンを使用した

89%から106%の範囲に収まり、非常に安定した測定を行えることがわかった。地下水にこれら1,4-ジオキサン、塩化ビニルモノマーとVOCの規制物質を添加したトータルイオンクロマトグラムを図4に示す。

これらの結果から、今回の測定条件を使用すれば環境水で塩化ビニルモノマー、1,4-ジオキサンとVOCのHS-GC/MS法による同時測定が精度良く行えることが示された。

引用文献

- 1) 田口寛. 2011. ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法による塩化ビニルモノマーの分析. 京都府保健環境研究所年報, 56, 86-89.
- 2) 日本規格協会. 1995. 5-2ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法. 用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法.
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課編. 2009. 化学物質環境実態調査実施の手引き, 112-113 & 116-117.

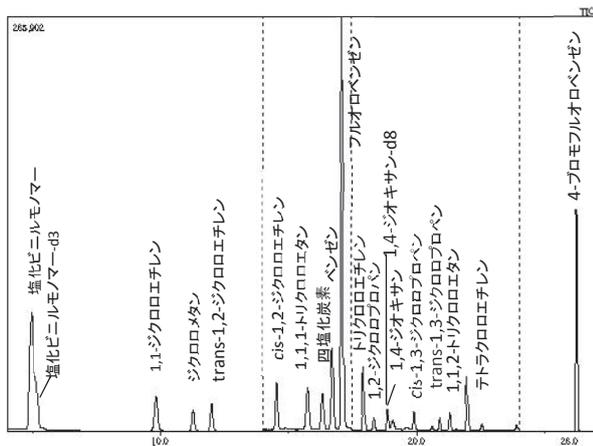


図4. 廃棄物最終処分場地下水の添加回収試験におけるトータルイオンクロマトグラム (地下水に1,4-ジオキサンを10 μg/L、塩化ビニルモノマーとVOCを1 μg/L添加した。)