

パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法による 1,4-ジオキサンと揮発性有機化合物の一斉分析

○佐藤啓太 西村ゆかり

1. はじめに

水質環境基準に係る 1,4-ジオキサンの測定方法に、平成 24 年 5 月 23 日付け環境省告示第 84 号でパージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法が新たに追加された。この方法は、測定前処理のための使い捨ての固相抽出カートリッジや有機溶媒が不要であるばかりでなく、告示付表 7 備考に記載されているように他の揮発性有機化合物（ただし、揮発性の高い塩化ビニルモノマーを除く。）との一斉分析が可能であるため、測定にかかる費用や労力を大幅に節減することができる。しかし、1,4-ジオキサンは水からの揮発性が低いため、この方法によって従来の揮発性有機化合物の測定と同じ条件で測定することは困難であると予想された。そこで、1,4-ジオキサンと他の揮発性有機化合物の一斉分析条件を最適化し、さらには、揮発性の高い塩化ビニルモノマーとの一斉分析が可能かどうか検討した。その結果、揮発性の低い 1,4-ジオキサンを感度良く測定することができ、塩化ビニルモノマーを含む他の揮発性有機化合物との一斉分析も可能であったので報告する。

2. 方法

水質試料は精製水又は環境水に 1,4-ジオキサンと揮発性有機化合物のメタノール溶液を添加して調製した。これに内標準物質のメタノール溶液を添加したものを表 1 に示した条件で分析し、標準物質と内標準物質の濃度比とピーク面積比の関係から作成した検量線により各化合物を定量した。なお、1,4-ジオキサンには 1,4-ジオキサン- d_8 を、塩化ビニルモノマーには塩化ビニル- d_3 を、その他の化合物には 4-ブロモフルオロベンゼンを内標準物質として用いた。

表 1 分析条件

パージ・トラップ装置	Teledyne Tekmar Stratum PTC	ガスクロマトグラフ質量分析計	Varian 450-GC/300-MS
トラップ管	#9 (proprietary)	カラム	AQUATIC (0.25 mm × 60 m, d_i = 1.00 μ m)
パージガス	N ₂	キャリアガス	He
サンプル量	20 mL	注入口温度	200 °C
サンプルプレヒート時間	5 min.	スプリット比	20:1
サンプル温度	60 °C	キャリアガス流量	1.5 mL min. ⁻¹ (コンスタントフロー)
パージ時間	8 min.	カラム温度	40 °C (5 min.) ~ 8 °C min. ⁻¹ ~ 200 °C (0 min.)
パージ流量	40 mL min. ⁻¹	トランスファーライン温度	250 °C
ドライパージ時間	10 min.	イオン源温度	230 °C
ドライパージ流量	100 mL min. ⁻¹	イオン化方式	EI
ディソーププレヒート温度	180 °C	電子加速電圧	70 V
ディソープ時間	1 min.	検出器 (EM) 電圧	Extended Dynamic Range (EDR) を使用.
ディソープ温度	200 °C	検出方式	SIM + Scan (m/z = 50 ~ 200)

3. 結果

3.1 検量線と定量下限値

ガスクロマトグラフ質量分析計の操作条件（昇温条件及びスプリット比）とパージ・トラップ装置の操作条件（加熱脱着条件、サンプル温度、パージ時間及びドライパージ時間）を最適化し、表 2 に示す濃度範囲の検量線用の水質試料を測定し、検量線を作成した。1,4-

ジオキサンを含むほとんどの化合物において決定係数は 0.999 以上となり、検量線は良好な直線性を示した。また、S/N が 10 程度の 1,4-ジオキサンのピークが検出された河川水を繰返し測定 (n = 7) し、実試料における 1,4-ジオキサンの定量下限値を求めたところ、0.12 $\mu\text{g L}^{-1}$ となり、環境基準の 1/100 以下の濃度まで測定が可能であった。

3.2 添加回収試験

最適化した条件で 1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマーを含む揮発性有機化合物との一斉分析が可能かどうかを確認するために、河川水と海水を用いた添加回収試験 (n = 5) を行った。表 3 に示すように各化合物の添加回収率は河川水と海水でそれぞれ 93.0 ~ 106.1 %, 87.3 ~ 109.0 %と良好であった。

また、変動係数は全て 5 %以内となり、繰返し性も非常に良好であり、塩化ビニルモノマーを含む揮発性有機化合物との一斉分析が可能であることが示された。

表 3 添加回収試験結果

化合物名	添加濃度 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	河川水 (n = 5)			海水 (n = 5)		
		Mean ($\mu\text{g L}^{-1}$)	回収率 (%)	C.V. (%)	Mean ($\mu\text{g L}^{-1}$)	回収率 (%)	C.V. (%)
Vinyl chloride	2	2.01	100.6	1.9	2.05	102.3	4.5
1,1-Dichloroethylene	10	9.72	97.2	2.6	9.41	94.1	3.8
Dichloromethane	10	10.00 ^a	100.0	0.9	9.75	97.5	2.1
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	10	9.65	96.5	2.0	9.35	93.5	3.3
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	10	9.93	99.3	1.6	9.54	95.4	2.6
Chloroform	10	9.30	93.0	0.8	8.89	88.9	2.1
1,1,1-Trichloroethane	10	9.41	94.1	1.6	8.73	87.3	1.8
Carbon tetrachloride	10	9.50	95.0	2.2	8.80	88.0	2.2
1,2-Dichloroethane	10	9.99	99.9	0.8	9.62	96.2	1.6
Benzene	10	9.85	98.5	1.2	9.25	92.5	2.4
Trichloroethylene	10	9.80	98.0	2.7	9.28	92.8	2.7
1,2-Dichloropropane	10	9.91	99.1	1.0	9.38	93.8	2.3
Bromodichloromethane	10	9.45	94.5	1.1	9.03	90.3	1.4
1,4-Dioxane	50	51.08	102.2	1.1	54.52	109.0	2.4
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	10	10.18	101.8	1.1	9.40	94.0	1.3
Toluene	10	10.19	101.9	1.4	9.68	96.8	2.1
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	10	10.22	102.2	1.0	9.94	99.4	1.6
1,1,2-Trichloroethane	10	9.92	99.2	1.4	9.83	98.3	1.6
Tetrachloroethylene	10	9.90	99.0	2.9	9.20	92.0	2.7
Dibromochloromethane	10	10.10	101.0	1.3	10.03	100.3	2.3
<i>p</i> -Xylene	20	20.05	100.2	1.6	18.91	94.5	2.0
<i>m</i> -Xylene							
<i>o</i> -Xylene	10	10.50	105.0	1.8	10.11	101.1	3.1
Bromoform	10	10.38	103.8	1.6	10.68 ^b	106.8	3.3
<i>p</i> -Dichlorobenzene	10	10.61	106.1	1.6	10.15	101.5	2.2

a: 無添加の河川水から 0.42 $\mu\text{g L}^{-1}$ 検出されたため、それを差し引いた値。

b: 無添加の海水から 0.23 $\mu\text{g L}^{-1}$ 検出されたため、それを差し引いた値。

表 2 各化合物の検量線の濃度範囲と決定係数等

化合物名	濃度範囲 (点数) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	決定係数	相対感度係数	
			Mean	C.V. (%)
Vinyl chloride	0.2 ~ 2 (4)	0.99982	0.908	2.0
1,1-Dichloroethylene	0.2 ~ 20 (7)	0.999917	0.235	4.9
Dichloromethane	0.2 ~ 20 (7)	0.999964	0.257	15.5
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	0.2 ~ 20 (7)	0.999852	0.275	3.4
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	0.2 ~ 20 (7)	0.999834	0.296	2.7
Chloroform	0.2 ~ 20 (7)	0.999959	0.450	3.3
1,1,1-Trichloroethane	0.2 ~ 20 (7)	0.999952	0.412	4.8
Carbon tetrachloride	0.2 ~ 20 (7)	0.999834	0.255	11.9
1,2-Dichloroethane	0.2 ~ 20 (7)	0.999653	0.142	11.1
Benzene	0.2 ~ 20 (7)	0.999698	1.007	4.0
Trichloroethylene	0.2 ~ 20 (7)	0.999725	0.261	4.0
1,2-Dichloropropane	0.2 ~ 20 (7)	0.998520	0.276	7.7
Bromodichloromethane	0.2 ~ 20 (7)	0.999910	0.354	8.0
1,4-Dioxane	5 ~ 50 (4)	0.999737	1.392	4.3
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	0.2 ~ 20 (7)	0.999058	0.402	11.3
Toluene	0.2 ~ 20 (7)	0.999940	0.792	4.7
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	0.2 ~ 20 (7)	0.998039	0.350	18.2
1,1,2-Trichloroethane	0.2 ~ 20 (7)	0.999951	0.256	2.7
Tetrachloroethylene	0.2 ~ 20 (7)	0.999915	0.378	3.4
Dibromochloromethane	0.2 ~ 20 (7)	0.999546	0.187	16.6
<i>p</i> -Xylene				
<i>m</i> -Xylene	0.4 ~ 40 (7)	0.999546	0.418	10.7
<i>o</i> -Xylene	0.2 ~ 20 (7)	0.999828	0.521	10.8
Bromoform	0.2 ~ 20 (7)	0.999138	0.243	15.5
<i>p</i> -Dichlorobenzene	0.2 ~ 20 (7)	0.999700	0.650	10.9