

1,4-ジオキサンを含む VOCs の分析条件に関する検討

鈴木 瑞穂、坂元 宏成、平山 雄一

(環境保健研究所 環境科学課)

要 旨 1,4-ジオキサンと他の VOCs を HS-GC/MS 法で同時分析するにあたり、塩析剤の種類や添加量等適した条件について検討を行った。炭酸カリウム及び硫酸ナトリウムを塩析剤として用いることで、他の VOCs と比べ感度の低い 1,4-ジオキサンの感度を上昇させることができた。さらに、硫酸ナトリウムは他の VOCs についても塩化ナトリウムと同程度の感度が得られ、添加回収試験においても良好な結果が得られた。塩析剤として硫酸ナトリウムを用いることは、1,4-ジオキサンと他の VOCs を同時分析するにあたり有効な分析方法である。

Key Words : 1,4-ジオキサン, VOCs, HS-GC/MS 法

1. はじめに

1,4-ジオキサンは IARC (国際がん研究機関) では 2B (ヒトに対して発がん性を示す可能性がある物質) に分類されている。また、平成 21 年 11 月 30 日に公共用水域及び地下水の水質汚濁に係る環境基準に追加された。さらに平成 24 年 5 月には水質汚濁防止法の一般排水基準及び下水道法の下排水排除基準に追加されており、分析の機会が増えている状況である。本市においても、環境水及び事業場排水等の 1,4-ジオキサンの分析を行っているところであるが、感度の違いにより 1,4-ジオキサンと他の VOCs は HS-GC/MS 法により別々に測定している。これを同時分析することで、分析を効率化することを考えた。

1,4-ジオキサンは水との親和性が高く、HS-GC/MS 法では他の VOCs と比べると低感度であるが、特定の塩析剤を用いることで感度向上することが報告されている。^{1),2),3)}そこで、1,4-ジオキサンと他の VOCs を HS-GC/MS 法で同時分析するにあたり、塩析剤の種類や添加量等適した条件について検討を行った。

2. 方法

標準液は関東化学株式会社製の 1,4-ジオキサン標準液及び揮発性有機化合物 23 種混合標準液を使用し、試料水は市販のミネラルウォーター (Volvic) 又は環境水を使用した。

塩析剤として、それぞれ特級の塩化カリウム、塩化カルシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウムを使用した。

20ml のバイアル瓶に塩析剤を入れ、これにミネラルウォーター又は環境水 10ml、1,4-ジオキサン標準液及び揮発性有機化合物 23 種混合標準液をそれぞれ添加した。添加直後ブチルセプタム付きキャップで栓をし、室温で振とうすることで塩析剤を溶解した。分析は島津製 GCMS-QP2010Ultra で行った。

3. 結果及び考察

3. 1 塩析剤の検討

各塩析剤について 20℃での飽和量をミネラルウォーターに添加し測定を行った。塩析剤によるピーク面積を確認したところ、各物質のピーク面積は異なり、特に 1,4-ジオキサンではその差が顕著であった。(表 1)ただし、ピーク面積は、塩化ナトリウム 3g 使用時のピーク面積で割り算した値 (面積比) として示してある。

1,4-ジオキサンのピーク面積に関して塩化ナトリウムで分析した場合と比べると、塩化カリウム及び塩化カルシウムでは概ね同程度、炭酸ナトリウムでは 2 倍程度であった。ただし、炭酸ナトリウムは 1,4-ジオキサン以外の物質で大幅に感度低下するものがあった。一方、炭酸カリウム及び硫酸ナトリウムでは、塩化ナトリウムの場合と比べて 1,4-ジオキサンピーク面積が大幅に増加した。

表 1 各塩析剤のピーク面積比

	KCl	CaCl ₂	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
1,1-ジクロロエチレン	1.19	1.23	1.26	1.93	0.86
ジクロロメタン	0.88	1.64	1.11	1.13	0.86
cis 1,2-ジクロロエチレン	0.90	1.37	0.85	0.99	0.84
1,1,1-トリクロロエタン	0.99	1.05	0.71	0.82	0.87
四塩化炭素	1.01	1.06	0.69	0.82	0.88
1,2-ジクロロエタン	0.77	1.76	1.35	1.24	0.86
ベンゼン	0.93	1.25	0.79	0.92	0.84
トリクロロエチレン	0.96	1.13	0.76	0.85	0.87
cis 1,3-ジクロロプロペン	0.78	1.58	0.54	0.00	0.64
trans 1,3-ジクロロプロペン	0.76	1.64	0.73	0.00	0.58
1,1,2-トリクロロエタン	0.69	1.80	0.46	0.24	0.84
テトラクロロエチレン	0.97	1.04	0.73	0.79	0.89
p-ロモルオロベンゼン(IS)	0.84	1.30	0.86	0.94	0.83
1,4-ジオキサン	0.96	1.00	86.54	2.40	0.97
1,4-ジオキサン-d8(IS)	0.98	0.98	88.91	2.36	0.95

1,4-ジオキサンのピーク面積が大幅に増加した炭酸カリウム及び硫酸ナトリウムの1,4-ジオキサンのクロマトグラムを図1に示す。図1のとおり、塩化ナトリウムの場合と比べて1,4-ジオキサンのピーク面積は大きくなり、定量する上で支障となるピークは見られなかった。また、その他の物質のピーク面積については塩化ナトリウムの場合と概ね同程度であった。

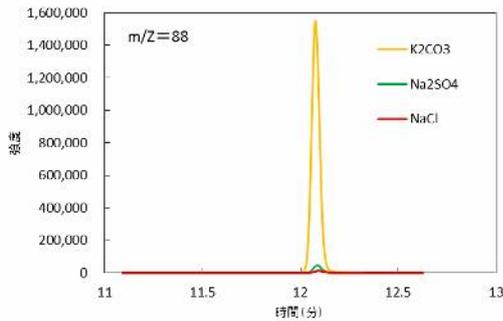


図 1 1,4-ジオキサンのSIMクロマトグラム

3. 2 pHの影響

炭酸カリウムは水に溶解することで強い塩基性を示す。pHの変化による1,4-ジオキサンのピーク面積について、塩析剤として水酸化ナトリウムを添加し確認した。その結果、pH10から14の範囲でピーク面積に変化は見られなかったことから、炭酸カリウムを塩析剤として用いた場合の1,4-ジオキサンの感度の上昇についてはpHの影響では無いと考えられる。

3. 3 塩析剤の添加量

1,4-ジオキサンおよびその他のVOCsのピーク面積において良好な結果が見られた、炭酸カリウム及び硫酸ナトリウムについて、その添加量と1,4-ジオキサンのピーク面積との関係を調べた。その結果を図2に示す。ただし、ピーク面積は、塩化ナトリウム3g使用時のピーク面積で割り算した値(面積比)として示してある。

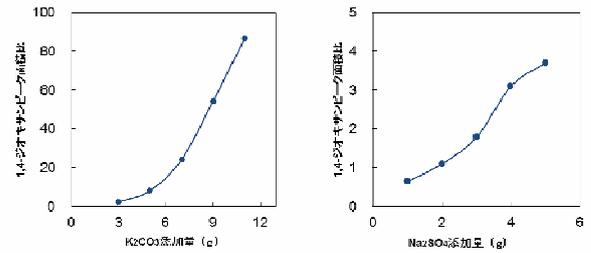


図 2 塩析剤添加量と1,4-ジオキサンピーク面積との関係

図2より、炭酸カリウムは添加量が増加するに従い、ピーク面積が大幅に増加する傾向があった。硫酸ナトリウムも増加率が小幅ながらも同様の傾向があった。炭酸カリウムについては、20℃での飽和溶解量は約11gであるが、測定値のばらつきが大きいので、9gを添加量とした。硫酸ナトリウムについては、バイアルの加熱温度である70℃での飽和溶解量は約4gであることから、4gを添加量とした。

3. 4 検出下限値及び定量下限値

化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)(環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課)に基づきそれぞれの1,4-ジオキサンについての検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)を算出した結果を表2に示す。

表 2 各塩析剤による検出下限値及び定量下限値

	NaCl	K ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
MDL	550	4.2	220
MQL	1,400	11.0	580

1,4-ジオキサンの分析については炭酸カリウム及び硫酸ナトリウムを使用することで、公定法である塩化ナトリウムの場合と比べて定量下限値を引き下げられることがわかった。

3. 5 同時分析

1,4-ジオキサンとその他のVOCsをミネラルウォーターに添加してHS-GC/MS法で同時分析し、各塩析剤を使用した場合のピーク面積を調べた。

炭酸カリウムは、VOCsのピーク面積の変動が大きい結果となった。

硫酸ナトリウムは、塩化ナトリウムの場合と比べて1,4-ジオキサンの感度を上昇させることができ、その他のVOCsについても、同程度の感度が得られた(図3)。

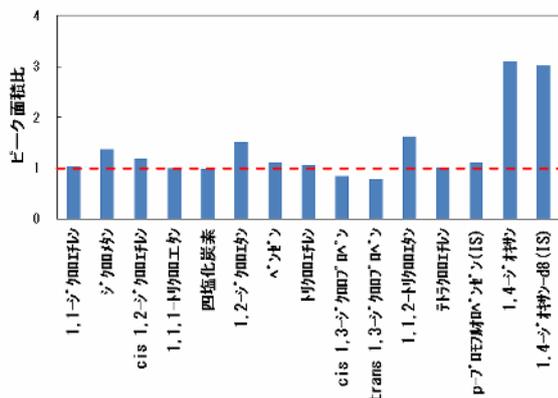


図3 硫酸ナトリウム添加時のピーク面積比

3. 6 検量線及び添加回収試験

塩析剤として硫酸ナトリウムを用い、検量線を作成した。濃度を1,4-ジオキサンについては $2\mu\text{g/L}$ ~ $50\mu\text{g/L}$ 、その他の物質については $0.1\mu\text{g/L}$ ~ $5\mu\text{g/L}$ の範囲とした。すべての物質で R^2 値は0.999以上であり、良好な検量線が得られた。

また、環境水（河川水）を試料として、塩析剤に硫酸ナトリウムを用い、1,4-ジオキサンとその他のVOCsについて添加回収試験を行った。添加濃度を1,4-ジオキサンは、環境基準値の10分の1の濃度である $5\mu\text{g/L}$ 、その他の物質については、環境基準値の10分の1の濃度が $0.2\mu\text{g/L}$ 以上 $1\mu\text{g/L}$ 未満のものについては $0.2\mu\text{g/L}$ 、 $1\mu\text{g/L}$ 以上のものについては $1\mu\text{g/L}$ とした。その結果を表3に示す。回収率は95%~120%であり、化学物質環境実態調査実施の手引きによる精度管理上の基準（70%~120%）を満たす良好な結果が得られた。

表3 添加回収率

物質名	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	分析値 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)
1,1-ジクロロエチレン	1	0.953	95
ジクロロメタン	1	1.087	109
cis 1,2-ジクロロエチレン	1	1.060	106
1,1,1-トリクロロエタン	1	1.017	102
四塩化炭素	0.2	0.200	100
1,2-ジクロロエタン	0.2	0.239	120
ベンゼン	1	1.047	105
トリクロロエチレン	1	1.040	104
cis 1,3-ジクロロプロペン	0.2	0.204	102
trans 1,3-ジクロロプロペン	0.2	0.199	100
1,1,2-トリクロロエタン	0.2	0.240	120
テトラクロロエチレン	1	1.050	105
1,4-ジオキサン	5	5.023	100

4. まとめ

炭酸カリウム及び硫酸ナトリウムを塩析剤として用いることで、1,4-ジオキサンについて塩化ナトリウム使用時よりも高いピーク面積を得ることができた。1,4-ジオキサンその他のVOCsとの同時分析については、炭酸カリウムではその他のVOCsのピーク面積に変動

が大きく、安定した定量については難しい結果となった。硫酸ナトリウムは、塩化ナトリウムの場合と比べて1,4-ジオキサンの感度を上昇させることができ、その他のVOCsについても同程度の感度が得られた。また、添加回収試験においても良好な結果が得られた。以上から、塩析剤として硫酸ナトリウムを用いることは、1,4-ジオキサンと他のVOCsを同時分析するにあたり有効な分析方法である。

文献

- 1) 志水信弘, 鳥羽峰樹, 池浦太荘, 他, ヘッドスペース GC/MS 法による処分場浸出水等の1,4-ジオキサンの高感度分析法, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol. 23, No. 5, 240-249, 2012.
- 2) 中田利明, 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, 千葉県環境研究センター年報, 平成23年度, 2012.
- 3) 高坂真一郎, 佐藤侑介, 中曾根佑, 他, 1,4-ジオキサンの分析法に関する研究について, 平成26年度全国環境研協議会, 日本水環境学会併設研究集要旨集, 2015.