

固相抽出-GC/MS 法における 1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリン一斉分析法の検討

(財) 島根県環境保健公社
岡本仁志 ○石原正彦 小村雅男

1. はじめに

1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリンはヒトでの発ガン性が示唆されている物質であり、2004年2月の答申で要監視項目に追加された。示された公定法では1,4-ジオキサンは固相抽出-GC/MS法、エピクロロヒドリンはパージトラップGC/MS法とされている。

公定法ではそれぞれ個別分析とされているが、1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリンは物理化学的性状が類似しており、一斉分析も可能であると考えられる。

パージトラップGC/MS法での一斉分析の場合、煩雑な前処理等がなく容易に測定できるが、エピクロロヒドリンの指針値は0.0004mg/Lと低くGC/MSにおける感度も1,4-ジオキサンとほぼ同等であることから、感度においてパージトラップGC/MSでの測定は困難であると考えられる。

そこで今回、固相抽出-GC/MS法における1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリン一斉分析法を検討したので報告する。

2. 試薬・装置

試薬

有機溶媒	: 残留農薬試験用 (和光純薬)
1,4-ジオキサン	: 水質試験用 1mg/ml (和光純薬)
1,4-ジオキサン-d8	: 水質試験用 1mg/ml (和光純薬)
エピクロロヒドリン	: 水質試験用 1mg/ml (関東化学)
エピクロロヒドリン-d5	: Aldrich

装置

GC	: 5890 series II (HEWLETT PACKARD)
MS	: 5971A (HEWLETT PACKARD)

3. 測定条件

カラム	: DB-5MS (30m-0.25mm-1 μ m)		
オーブン温度	: 40°C (10.5min) \rightarrow 20°C/min, 260°C		
注入口温度	: 250°C		
注入口圧力	: 6psi (constant flow)	注入量	: 2 μ l (splitless)
インターフェイス温度	: 280°C	EM	: \pm 0

4. 結果と考察

装置内における定量下限値の検討

上述の分析条件で分析した場合、定量限界値は 0.08ng (装置内濃度 40ppb) であったため、1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリン各 0.08ng における装置内再現性を検証した。結果を Table. 1 に示す。また、検量線範囲 0.08~1.6ng (40~800ppb) における直線性も良好な結果が得られた ($r^2=0.999\sim 1.000$)。

Table 1. 1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリンの装置内における再現性

成分名	RT(min)	Monitor Ion (m/z)		CV(%)	
		TI	QI	40ppb	400ppb
1,4-ジオキサン-d8	9.52	96	64	2.1	0.7
1,4-ジオキサン	9.73	88	58	1.3	0.9
エピクロロヒドリン-d5	9.89	62	65	1.5	1.2
エピクロロヒドリン	10.06	57	49	1.9	0.4

抽出溶媒の検討

1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリンは沸点が低く、通気乾燥時及び濃縮操作時に揮発する恐れがある。また、1,4-ジオキサンの測定では水分混入によりピーク形状が悪化するため、通気乾燥による水分の除去が重要となる。そこで、抽出溶媒として公定法で用いられているアセトンに加え、疎水性溶媒であるジクロロメタン、ジエチルエーテル、酢酸エチル及び MTBE について検討を行った。検討は以下に示す方法で行った。各溶媒 2ml に混合標準液を添加し、40℃以下で約 0.8ml まで濃縮し 1ml 定容した溶液を上述の条件で測定した。その結果、ジエチルエーテル及び酢酸エチルでは測定時の溶媒ピークの影響によりピークの確認が困難であったが、アセトン、ジクロロメタン及び MTBE ではピーク形状は良好であった。結果を Table. 2 に示す。

MTBE 及びアセトンでは回収率が低下していることから、濃縮時において揮散していると考えられる。これに対し、ジクロロメタンを溶媒として用いた場合、濃縮時の揮散はなく定量的な回収が得られた。

Table 2. 濃縮による回収率への影響

成分名	回収率(%)		
	アセトン	ジクロロメタン	MTBE
1,4-ジオキサン-d8	79	100	68
1,4-ジオキサン	79	101	68
エピクロロヒドリン-d5	86	101	78
エピクロロヒドリン	88	99	83

溶出量の検討

上記の検討で濃縮による影響の少なかったアセトン及びジクロロメタンにおける溶出量の検討を行った。検討では、活性炭カートリッジに標準混合液を添加し、純水 40ml を通水、

窒素ガスを5分間吹き付けた後、各溶媒で溶出し比較した。結果を figure.1, 2 に示す。アセトン及びジクロロメタンのいずれにおいても 2ml で全ての成分がほぼ溶出していることが明らかとなった。このことより本検討における溶出量は2ml とした。

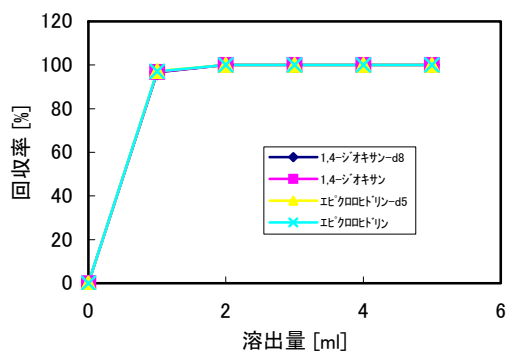


Figure.1 溶出プロファイル (ジクロロメタン)

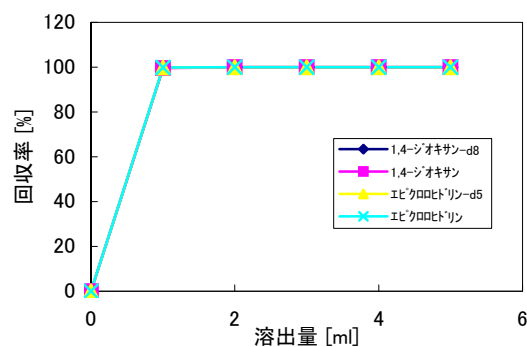


Figure.2 溶出プロファイル (アセトン)

パージ時間の検討

1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリンは、水分の混入によりピーク形状が悪化しやすいことから、通気乾燥が重要となる。そこで、水分の影響を受けにくいジクロロメタンを溶出溶媒として用い、パージ時間の検討を行った。その結果、パージ時間が30分以上では1,4-ジオキサンの回収率は変動していないが、エピクロロヒドリンの回収率が低下する傾向が認められた (Figure. 3, 4)。そのため、パージ時間を15分とし、同条件でアセトンを用い溶出を行ったところ、水分の除去が不十分であったためか、ピーク形状が悪く定量困難であった。このことから、本検討では溶出溶媒をジクロロメタン、パージ時間を15分とした。

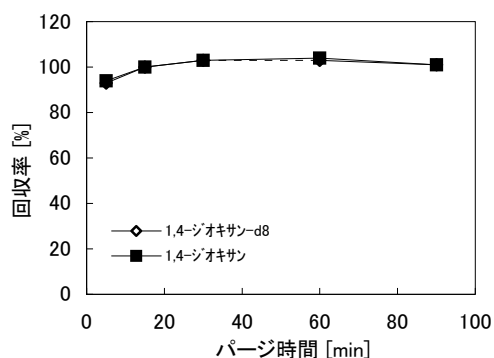


Figure.3 パージ時間と1,4-ジオキサンの回収率

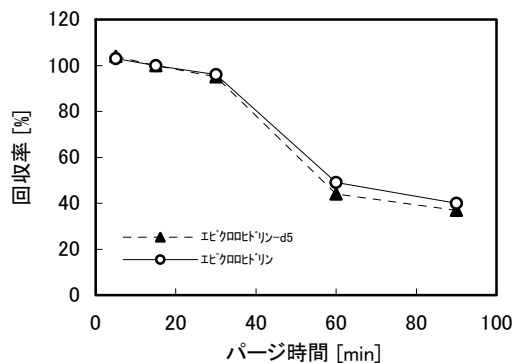


Figure.4 パージ時間とエピクロロヒドリンの回収率

pH による影響

エピクロロヒドリンはエポキシ環を有するため開環等の分解も予想されることから pH による回収率への影響を確認した。前処理は純水に標準溶液を添加し、pH3、pH7 及び pH11 に調整、pH 調整後 24 時間放置し、以降は Figure. 5 に示す方法で行った。結果を Figure. 6 に示す。この結果 pH による回収率への影響はほとんど無く、予期された開環分解等によるエピクロロヒドリンの回収率低下も認められなかった。

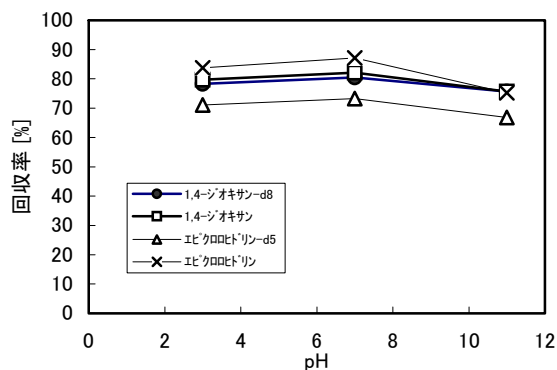


Figure.6 pHによる回収率への影響

添加回収試験

上記の検討を踏まえ、純水 1L に標準液を添加し、Figure. 5 に示す方法で添加回収試験を行った。結果を Table. 3 に示す。

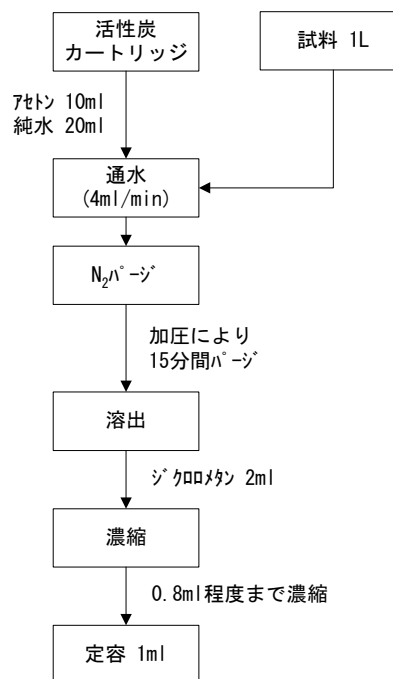


Figure.5 抽出操作

5. まとめ

1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリンは沸点が低く、揮発しやすいため、濃縮時において揮散し易い。しかし、これら2成分より揮発性が高く、沸点の低い溶媒であるジクロロメタンを溶出溶媒として用いることで濃縮時における揮散の影響を軽減し、さらに溶出量を 2ml とすることで濃縮時における揮散を抑制でき、回収率が向上した。

通気乾燥については、窒素パージを 60 分以上行った場合、エピクロロヒドリンの揮散が認められた。また、30 分間パージを行った場合には水分の除去が不十分であり、水分の影響を受けやすいアセトン溶出ではピーク形状が悪く定量困難であったが、ジクロロメタン溶出では、水分の影響を受けることなく良好な結果が得られた。

エピクロロヒドリンはエポキシ環を有することから、pH により開環分解等も予期されたが、pH3~11 の範囲では回収率の顕著な変化は認められなかった。

純水における添加回収試験では、いずれの成分においても回収率 70%以上であり、また変動係数も 10%未満と良好な結果が得られた。更に河川水での添加回収試験においても、全ての成分で良好な回収 (回収率 70%以上) が得られた。

以上の通り、本検討により 1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリンの固相抽出-GC/MS 法による一斉分析が可能となった。