

1,4-ジオキサンの分析法

・活性炭抽出法 - GC / MS 法

1 分析法の概要

試料にサロゲート物質を添加して活性炭カートリッジカラムに通水吸着後、アセトンで抽出する。次に、抽出液に内標準を加え、キャピラリーGC/MS で定量する。

2 検出下限値及び定量下限値

本分析法の検出下限値は $2\mu\text{g/L}$ 、定量下限値は、 $5\mu\text{g/L}$ である。

3 試薬・器具・装置

(1) 試薬

- ・1,4-ジオキサン：特級試薬
- ・サロゲート物質 (1,4-ジオキサン- d_8): 市販標準試薬
- ・内標準物質 (4-ブロモフルオロベンゼン): VOC 用標準液
- ・アセトン：残留農薬試験用 (注1)
- ・メタノール：残留農薬試験用 (注1)
- ・活性炭カートリッジカラム：市販の活性炭カートリッジカラム (注1)
- ・精製水：市販のミネラルウォーター (注1)
- ・無水硫酸ナトリウム：特級試薬を 700 で 8 時間焼いたもの。または、残留農薬分析用 (注1)
- ・ODS 又はポリスチレン樹脂充填カートリッジカラム (注2): 市販カートリッジカラム

(2) 器具及び装置

- ・活性炭カートリッジカラム：アセトン 20 ml 及び精製水 40 ml を順に通水してコンディショニングしたもの。
- ・ODS 又はポリスチレン樹脂充填カートリッジカラム：使用前にアセトン 10 ml と精製水 20 ml で洗浄したもの。
- ・固相抽出装置：市販の固相抽出装置 (注3)
- ・GC/MS：キャピラリーカラム対応 GC に四重極型、磁場型またはイオントラップ型

MS を連結したもの

4 試料の採取・運搬

試料 500 ml 以上（2 回分析ができるよう）をガラス瓶にいれ、冷蔵状態で梱包して送付する。

5 試験操作

（1）前処理

試料水 200 ml（注 4）にサロゲートを $8\mu\text{g}$ 添加して十分混合後、活性炭カートリッジカラムを直列に 2 本接続（注 5）したものに、毎分 10 ml 以下で通過させる（注 6）。次に、精製水 10 ml でカートリッジを洗浄後、アスピレーターで数分間吸引して脱水する（注 7）。溶出は、通水と逆方向にアセトン 5 ml を 1 ml/min で流して行き、得られた溶出液を試料処理液とする（注 8）。

（2）試料液の調製

試料処理液に内標準物質の 4-ブロモフルオロベンゼンを $8\mu\text{g}$ 加えて試料液とする。

（3）空試験液の調製

少量の精製水にサロゲート物質を $8\mu\text{g}$ 添加して「前処理」及び「試料液の調製」と同様に操作して得られる液を空試料液とする。

（4）添加回収試験液の調製

任意の試料水 200 ml に所定量の対象物質及びサロゲート物質 $8\mu\text{g}$ を添加して十分混合後、60 分放置して「前処理」及び「試料液の調整」に従って操作を行い、得られた試料液を添加回収試験液とする（注 9）。

（5）標準液の調製

・対象物質及びサロゲート物質

標準物質を正確に 100 mg 秤り取り、メタノールを加えて正確に 100 ml として標準原液とする（1000 mg/L）（注 10）。試料添加用サロゲート標準液は、標準原液を精製水で希釈して作成する。

・内標準溶液

市販の VOC 用の 4-ブロモフルオロベンゼン（1000 mg/L メタノール溶液）を標準原液とする。

なお、メタノールで調整した標準原液は暗所 - 20 以下、精製水で調製した標準液は暗所 4 で保存する。

・検量線用標準液

検量線作成用の標準液は、対象物質を 0~数十 μg の範囲で、またサロゲート物質を 0~10 μg の範囲で 5 段階以上とり、それらに 4-ブロモフルオロベンゼンの一定量を添加し、アセトンで 5 ml に希釈する。検量線用標準液は、用時調整する。

(6) 測定

(ア) GC/MS 測定条件

- ・カラム：化学結合型溶融シリカキャピラリーカラム 30 m \times 0.25 mm i.d.
- ・液相：ポリエチレングリコール 0.5 μm (例 Supelco-Wax 10) (注 11)
- ・カラム温度：40 (1 min) ~ 150、5 /min
- ・注入法：スプリットレス パージオフ時間：2 分
- ・注入口温度：200
- ・キャリアーガス：He 流量：1.0 ml
- ・測定モード：選択イオン検出法、またはスキャンニング法 (注 12)
- ・測定イオン：表 1 参照

表 1 測定イオン

物質名	定量イオン (確認イオン)
1,4-ジオキサン	88 (58)
1,4-ジオキサン- d_8	96 (64)
4-ブロモフルオロベンゼン	174 (95)

(イ) 検量線

標準液 1~2 μl をガスクロマトグラフに注入し、対象物質及びサロゲート物質と内標準物質 (4-ブロモフルオロベンゼン) のピーク面積の比により検量線を作成する。

(ウ) 試験液の測定

検量線作成後、空試験液、測定用試料液及び添加回収試験液を注入して測定を行う。なお、一定時間毎に検量線の間濃度の標準液を測定し、期待値の 20% 以内の変動であることを確認する。もし、20% を超えていれば、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

6 同定、定量及び計算

(ア) 同定

選択イオン検出法では、対象物質（サロゲート物質）の定量イオン及び確認イオンのピークが、予想保持時間の ± 5 秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と $\pm 20\%$ 以内で一致した場合、物質が存在していると思なす。(注13)

スキャンニング法では、対象物質（サロゲート物質）のピークが、予想保持時間の ± 5 秒以内に出現し、マススペクトルが標準物質のスペクトルと一致した場合、物質が存在していると思なす。

(イ) 定量

得られた対象物質及びサロゲート物質と内標準物質とのピーク面積から検量線によりそれぞれの検出量を求める。次に、検出量や分析試料量等から、次式により試料中の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度} (\mu\text{g/L}) = (\text{検出量} (\mu\text{g}) / \text{試料量} (\text{L})) / \text{サロゲートの回収率}$$

7 注意事項

(注1) 1,4-ジオキサンを含まないことを確認しておく。

(注2) 疎水性物質による妨害が認められた場合は、活性炭カラムの上部に装着することにより妨害を取り除くことができる。また、浮遊物質による目詰まり防止に有効である。

(注3) 吸引通水式ではなく、加圧通水式のものを使用する。

(注4) 装置検出限界が低い場合は、試料量を減らしても良い。その場合、それに比例してサロゲート及び内標準の添加量を変えること。

(注5) 1本でサロゲート物質の回収率が50%を超える場合は、1本でも良い。

(注6) 通水速度が遅いほど、回収率は向上する。毎分5mlと10mlでは、5mlの回収率が10~20%良い。

(注7) 窒素ガスでのパーズや遠心分離などにより水を除いても良い。いずれの方法でも、水分除去が不十分だと、ピーク形状が不良になることがある。

(注8) 装置の感度が不十分な場合は、窒素気流を穏やかに吹き付けて1mlまで濃縮する。

(注9) 実試料を分析する前に添加回収試験を行い、1,4-ジオキサンの回収率が70~120%

であり、かつサロゲートの回収率が 50～120%であることを確認する。

(注 10) 標準原液はアセトンで調製してもよいが、試料に添加するアセトン標準液量は、試料体積の 0.005%以下とする(200ml の試料では 10 μ l 以下)。これを超えると急に回収率が低下し、0.1%では回収率が 30%程度となる。

(注 11) 1,4-ジオキサンの測定には、高極性・高膜厚のカラムが適している。

(注 12) スキャンニング法で測定できる場合は、選択イオン検出法に代えてスキャンニング法による測定を行う。

(注 13) 最終試料液の濃縮などにより、マススペクトルが測定できる場合は、マススペクトルによる確認が望ましい。

(備考 1) ここに示す商品は、一般に入手可能な製品を便宜上掲げたものであり、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能を用いるものを用いてもよい。

・固相マイクロ抽出 - GC / MS 法

1 分析法の概要

試料にサロゲート物質及び食塩を飽和量加えて溶解後、固相マイクロ抽出を行い、キャピラリーGC/MS で定量する。

2 検出下限値及び定量下限値

本分析法の検出下限値は $2\mu\text{g/L}$ 、定量下限値は、 $5\mu\text{g/L}$ である。

3 試薬・器具・装置

(1) 試薬

- ・1,4-ジオキサン：特級試薬
- ・1,4-ジオキサン- d_8 ：市販標準試薬
- ・メタノール：残留農薬試験用（注1）
- ・精製水：市販のミネラルウォーター（例 Volvic など）（注1）
- ・塩化ナトリウム：特級試薬を 700 で 8 時間焼いたもの。または、残留農薬分析用（注1）

(2) 器具及び装置

- ・GC/MS：キャピラリーカラム対応 GC に四重極型、磁場型またはイオントラップ型 MS を連結したもの
- ・SPME ユニット：シグマアルドリッチジャパン社製 SPME ユニット。使用法の詳細は、シグマアルドリッチジャパン社のマニュアルを参照すること。
- ・ファイバー（注2）：シグマアルドリッチジャパン社製 Carboxen/ポリジメチルシロキサン（ $75\mu\text{m}$ ）ファイバー、購入後は GC インジェクションポートに挿入して、280 で 30 分加熱してコンディショニングし、GC/MS 測定において妨害ピークがないことを確認して使用する。空気中に放置するときは、セプタムに突き刺して空気からの汚染を防止する。使用法の詳細は、シグマアルドリッチジャパン社のマニュアルを参照すること。
- ・ブレドリル型 GC セプタム（注3）：シグマアルドリッチジャパン社製のサーモグリーンセプタム

- ・ SPME 用 GC インサート (注 4): 使用する GC 機種用にシグマアルドリッチジャパン社から販売されているインサート
- ・ バイアル瓶: テフロン/シリコン製薄型セプタム付きバイアル (容量 40 ml)
- ・ ODS 又はポリスチレン樹脂充填カートリッジカラム: 使用前にアセトン 10 ml と精製水 20 ml で洗浄したもの。

4 試料の採取・運搬

試料 500 ml をガラス瓶にいれ、冷蔵状態で梱包して送付する。または、現場で SPME 用バイアル瓶に試料 35 ml を取り (注 5)、冷蔵状態で梱包して送付する。

5 試験操作

(1) 前処理

試料 35 ml (注 6) をセプタム付きバイアル瓶 (40 ml) に取り、サロゲート物質 1.4 µg 及び所定量の食塩 (注 7) を添加してスターラーで十分混合溶解する (注 8)。次に、SPME ファイバー (Carboxen/ポリジメチルシロキサン 75 µm タイプ) をバイアル瓶に差し込み、試料中にファイバーを露出させて (注 9) スターラーで攪拌しながら 1 時間抽出する (注 10)。抽出後、バイアル瓶からファイバーを抜き精製水で軽く洗浄後、速やかに GC/MS に導入して加熱脱着する。

(2) 空試験液の調製

精製水 35 ml を用いて試料の前処理に従って操作し、得られた試料を空試料液とする。

(3) 標準液の調製

標準物質を正確に 100 mg 秤り取り、メタノールを加えて正確に 100 ml として標準原液とする (1000 mg/L)。検量線作成用標準液及び試料添加用サロゲート標準液は、各標準原液を精製水で希釈して用時調整する。なお、メタノールで調整した標準原液は暗所 - 20 以下、精製水で調製した標準液は暗所 4 で保存する。

(4) 測定

(ア) GC/MS 測定条件

- ・ カラム: 化学結合型溶融シリカキャピラリーカラム 60 m×0.32 mm i.d. (注 11)
- ・ 液相: ポリエチレングリコール 1.0 µm (注 12)
- ・ カラム温度: 35 (5min) 160 ,10 /min 200 ,25 /min

- ・ 注入法：スプリットレス パージオフ時間：2 分
- ・ 注入口温度：240
- ・ キャリヤーガス：He 流量：1.3 ml
- ・ 測定イオン（注 13）：表 1 参照

表 1 測定イオン

物質名	定量イオン (確認イオン)
1,4-ジオキサン	88 (58)
1,4-ジオキサン-d ₈	96 (64)

(イ) 検量線

精製水にサロゲート物質 1.4 μg と対象物質の標準液を段階的に加えて全量を 35 ml とし、以下試料と同様に操作して得られた対象物質とサロゲート物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

(ウ) 試験液の測定

検量線作成後、空試験液及び測定用試料液を SPME 抽出して測定を行う。なお、一定時間毎に検量線の間濃度の標準液を測定し、期待値の 20% 以内の変動であることを確認する。もし、20% を超えていれば、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

6 同定、定量及び計算

(ア) 同定

対象物質（またはサロゲート物質）の定量イオン及び確認イオンのピークが、予想保持時間の ±5 秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と ±20% 以内で一致した場合、物質が存在していると見なす。（注 14）

(イ) 定量

得られた対象物質とサロゲート物質とのピーク面積から検量線により検出量を求める。次に、検出量や分析試料量等から、次式により試料中の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度 (} \mu\text{g/L)} = \text{検出量 (} \mu\text{g)} / \text{試料量 (35 ml)} \times 1000$$

7 注意事項

- (注1) 1,4-ジオキサンを含まないことを確認しておく。
- (注2) ファイバーの使用可能回数は、数十回である。サロゲート物質のピーク強度を確認しておき、ピーク強度が大きく低下し出したらファイバーを交換する。
- (注3) SPMEの針をGC注入口に挿入する時に、セプタムくずが針穴に巻き込まれないよう予め下穴を開けたセプタム。穴からキャリアーガスが漏れることがあるので注意が必要である。
- (注4) SPME法において、シャープなピークが得られるよう内径をせばめたインサート。
- (注5) 予め所定量の食塩をバイアル瓶に塩を入れておく。また、トラベルブランクを取る。
- (注6) 通常はODSカートリッジカラム等に通水する必要はないが、疎水性物質等が大量に含まれている場合などは、通水して除去するとよい。無機質の懸濁物質が多い試料では、ガラス繊維フィルターでろ過しても良い。
- (注7) 20 における淡水 35 ml の飽和食塩量は 9.2 g、海水では 8.2 g である。
- (注8) スターラーの回転数は、抽出量に影響を与えるため、検量線を含め回転数を同一にする。
- (注9) ファイバーホルダーが試料に浸からないようにする。試料に浸かった場合は、塩が析出してファイバーを破損することがある。
- (注10) 抽出量は抽出時間に比例するため、濃度が高いことが予想される場合は、抽出時間を短縮してもよい。その場合は、検量線も同一抽出時間で作成する。
- (注11) SPME法では溶媒効果が期待できないため、リテンションギャップにより分離カラム先端に 1,4-ジオキサンを濃縮してシャープなピークを得る。分離カラムの前に無極性不活性処理した溶融シリカカラム (1m×0.25 mm i.d.) を接続して、リテンションギャップを行う。
- (注12) 1,4-ジオキサンの測定には、高極性・高膜厚のカラムが適している。
- (注13) スキャンニング法で測定できる場合は、選択イオン検出法に代えてスキャンニング法による測定を行う。
- (注14) スキャンニング法では、対象物質(サロゲート物質)のピークが、予想保持時間の±5秒以内に出現し、マススペクトルが標準物質のスペクトルと一致した場合、物質が存在していると思なす。

(備考 1) ここに示す商品は、SPME に関するものを除き、一般に入手できるものとして
便宜上掲げたものであり、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、
性能を用いるものを用いてもよい。