

ヘッドスペースー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

田口 寛

Determination of Vinyl Chloride Monomer by Headspace Gas Chromatography Mass Spectrometry

Hiroshi TAGUCHI

地下水の水質基準に追加された塩化ビニルモノマーの検査方法として、パージトラップーガスクロマトグラフ質量分析法が指定された。この方法は、高価なパージトラップ試料導入装置を必要とすることから、より汎用されているヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析計を用いた検査方法を検討した。膜厚 3 μm の VOCOL を用いた場合、塩ビモノマー濃度 0.1 $\mu\text{g/L}$ の時の変動係数が 6 %、0.5 $\mu\text{g/L}$ 濃度の添加回収率は 113 % と、基準値の 10 分の 1 である 0.2 $\mu\text{g/L}$ まで検査できることが分かった。

キーワード：塩化ビニルモノマー、ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法

key words：Vinyl Chloride monomer, Headspace-gas chromatography mass spectrometry

はじめに

塩化ビニルモノマーは、工業製品の原料として年間 3,000 千トン生産されており、化学物質排出移動量届出制度に基づく報告義務のある物質である。近年は、大気中への排出が多く、全体で 250 トンが環境へ排出されている*1。しかし、公共用水域での検出事例は、毎年 1 例前後報告*2 されているだけである。一方、地下水では、塩化ビニルモノマーは、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの微生物の分解生成物であることから、これらの汚染地域での検出事例が報告されている*2。その毒性は、世界保健機関の外部組織である国際がん研究機関により、人に対して明らかに発がん性があるとされている。そのため、平成 16 年に公共用水域での監視項目に、平成 21 年に地下水の基準項目として、目標値及び基準値 2 $\mu\text{g/L}$ が設定された。その検査方法は、パージトラップーガスクロマトグラフ質量分析法が規定された。千田ら¹⁾は、この方法を用い、川崎市内の地下水と公共用水域の実態調査を報告している。しかし、この方法には高価なパージトラップ試料導入装置が必要なため、対応に苦慮している機関もある。また、パージトラップ法では、地下水ではよくみられる鉄分等が多く濁り等が生じる場合には検査が困難となる。また、パージ管からガスクロマトグラフまでの配管途中での吸着・脱着による分析障害が発生する場合もある。パージ管に吸着した水分の除去時間を長くすると、揮発しやすい成分の損失が大きくなる。また、パージ管からの脱着を急激な加熱により行うため、パージ管吸着剤成分の混入が避けられない。一方、より簡便で汎用機として、水以外の揮発性有機物の検査にも利用されているヘッドスペース装置を用いた分析法

についての報告は少なく、森ら²⁾が飲料水での絶対検量線法を用いた分析法について報告している。平成 11 年度に環境庁から提示された要調査項目の分析法で目標定量下限値が 0.7 $\mu\text{g/L}$ ³⁾ と、基準値等の 10 分の 1 を満足していないことが、公定法に採用されなかった原因の一つと考えられた。しかし、基準値が同じ 2 $\mu\text{g/L}$ である四塩化炭素や 1,3-ジクロロプロパンについては、ヘッドスペース法も公定法とされている。その公定法である JISK0125 には塩化ビニルモノマーは含まれず、対象とされている項目すべてのヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法の定量範囲は 0.2 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ とされている。また、ヘッドスペース装置を用いないヘッドスペース法による結果では、塩化ビニルモノマーの定量下限値は 0.036 $\mu\text{g/L}$ と試算されている⁴⁾。地下水、事業場排水等が懸濁している場合の検査を考えると、ヘッドスペース法が公定法として採用されることが必要と考えられる。そこで、ヘッドスペース装置を用いたヘッドスペース法による塩化ビニルモノマーの分析方法を検討したところ、有用な知見が得られたので報告する。

方法

1. 試薬

用いた試薬は、すべて和光純薬工業（株）製であり、塩化ビニルモノマー ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) の標準原液は CIL DLM 規格、サロゲート物質として用いたその d3 体（以下、d 体と呼ぶ。）($\text{CD}_2=\text{CDCl}$) の標準原液は ACSM 規格、フルオロベンゼンの標準原液は水質試験用、塩化ナトリウムは残留農薬・PCB 試験用、メタノールはトリハロメタン試験用を用いた。従来検査している揮発性有機物との同時分析の検討のために、和光純薬工業（株）製水質試験用揮発性化合物 23 種混合標準液を用いた。

塩化ナトリウムは、使用前に 500℃ 3 時間加熱後冷却して使用した。精製水は、ADVANTEC 東洋（株）社製 PWE-500 で製造した蒸留水を同社製 PWU-200 で精製し、

(平成23年7月31日受理)

* 1 http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo_H21/7-shukeihyo_1.pdf

* 2 <http://www.env.go.jp/water/impure/kanshi.html>

更に同社製フィルター RE00220 を通したものをを用いた。

2. 装置及び器具

使用した装置、主なカラム及び分析条件は、表1の通りとした。カラムは、結合相構造中にシアノ基を含まないため、水に対する安定性があるとされている VOCOL(シグマ・アルドリッチ社製)を用いた。使用したヘッドスペースバイアル瓶は、容量 22 mL のガラス製のものを、110 °C 1 時間、バイアル用セプタムは 90 °C 1 時間加熱後冷却して使用した。

表 1. 分析条件

ヘッドスペースオートサンプラー	
(株)パーキンエルマー・ジャパン社製 TurboMatrix 40	
サンプル加熱温度	70°C
サンプル平衡時間	30 分
サンプルバイアルサイズ	22mL
試料量	13mL
注入時間	0.2 分
加圧時間	1 分
ニードル温度	100°C
トランスファーライン温度	150°C
HS キャリアガス圧力	62kPa
ガスクロマトグラフ	
島津製作所(株)社製 GC2010	
カラム	VOCOL 0.32mm×3µm×60m
キャリアーガス	ヘリウム (線速度 39mm/秒)
オープン温度	35°C (5分)→8°C/分→180°C (5分)
インターフェイス温度	230°C
質量分析計	
島津製作所(株)社製 QP2010	
イオン化法	E I
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	230°C
イオン源温度	200°C
測定モード	SIM
塩ビモノマーの定量質量数	62
塩ビモノマーの確認質量数	64
同上 d 体の定量質量数	65
同上 d 体の確認質量数	67
フルオロベンゼンの質量数	96

3. 標準溶液の調製

検量線用標準液の調製は、前もって塩化ナトリウム 3.9 g 入れたバイアル瓶に精製水 13 mL を入れ、冷凍庫に保管した塩化ビニルモノマーの標準液 (1 mg/L 又は 10 mg/L) とその d 体の標準液 (50 mg/L) 及びフルオロベンゼン内部標準液 (10 mg/L) を、標準液は検量線濃度に応じて、d 体は 0.6 µL、フルオロベンゼンは 3 µL を添加し、PTFE コートシリコンセプタムでハンドクリンパーを用い密封した。同時分析の時は、23 種混合標準液 (10 mg/L) を塩化ビニルモノマー標準液と同量添加した。

4. 実験方法

メタノールの影響をみるために、500 mL メスフラスコに、塩化ビニルモノマー標準液 (1 mg/L) 50 µL 添加し

た水溶液を調製し、各バイアル瓶に 13mL 分注して、バイアル瓶へのメタノール添加量を 0、5、20、50 µL に変え測定した。

塩化ナトリウムの添加量の違いを、塩化ビニルモノマー標準液 (10 mg/L) 50 µL、d 体標準液 (50 mg/L) 20 µL と、フルオロベンゼン内部標準液 (10mg/L) 100 µL を添加した 500 mL メスフラスコ水溶液からバイアル瓶に 13 mL 分注し、塩化ナトリウム濃度 (添加量 0、0.5、1.5、3.0、3.9 g) を変え測定した。塩化ナトリウムを添加した場合、液量が増加し、気液相の分配が代わり、気相濃度が変わるので、それを校正するため、塩を添加せずに試料量を 12 ~ 16 mL に変化させた場合も測定した。

水溶液中の保存安定性をみるため、上記と同様に調製した 500 mL メスフラスコ水溶液を 44 mL テフロンセプタム付のねじ口瓶に満水にし、室温 (約 25 °C ~ 30 °C) と冷蔵 (約 4 °C) で放置した場合 (0 日から最長 9 日間) の推移をみた。

定量下限値を確認するために、塩化ビニルモノマー濃度が 0.046、0.1、0.4、1 µg/L の時の 4 ~ 6 回の測定値から変動係数を計算した。検出下限値 (以下、「IDL」という。) は、環境省化学物質環境実態調査時に用いられている計算方法⁵⁾に基づき計算した。また、添加回収率は、添加濃度 0.5 µg/L で、5 回測定した。

従来の検査対象の揮発性有機化合物と、塩化ビニルモノマーの同時分析の可能性を確認するために、各標準液に塩化ビニルモノマーと同濃度の揮発性化合物 23 種混合標準液を添加し、検量線を測定した。測定質量数は、JISK0125 に記載の選択イオンとした。

結果と考察

ヘッドスペース法では、気液分配した気相部をガスクロマト質量分析計へ導入するため、気相部に存在する水も導入される。塩化ビニルモノマーのように保持時間が早い物質に対する水分の影響が懸念された。しかし、分析に用いた VOCOL カラムの場合水との分離が図 1 のように良く、水の影響を受けないことが分かった。また、VOCOL カラムの場合、塩化ビニルモノマーと溶媒に用いているメタノールの保持時間が近接していることから、メタノールの影響を検討した。メタノール添加のみの空試験では、塩化ビニルモノマーの定量質量数にピークがみられなかった。標準液に、メタノールを添加すると、図 2 のようになった。標準液の溶媒はメタノールであるため、メタノール量が 0 µL である時との差は分からないが、1.3 µL から 50 µL まででは影響を及ぼさないことが分かった。そのため、標準液を、同一濃度の塩ビモノマー標準液から調製し、少しでも操作時間を短くするために、メタノールの添加を行わず検液中のメタノール総量を同一にしなかった。

ヘッドスペース法の気液平衡における気相への塩効果が知られているため、塩化ナトリウム添加による感度上

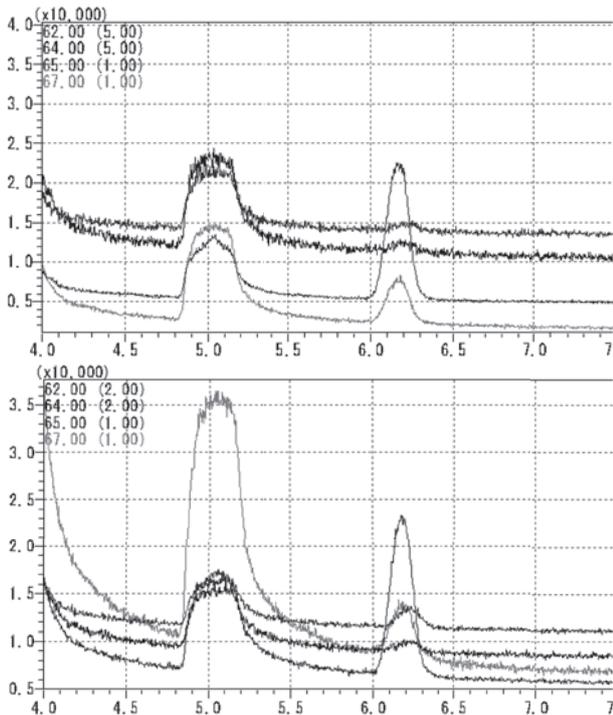


図1. VOCOL 使用時の塩化ビニルモノマーとそのd体のクロマトグラフ

上図は、ブランク、下図は、塩ビモノマーの濃度は、0.1 µg/Lで、両者ともd体の濃度は2.3 µg/Lである。質量数62と64は、塩ビモノマー、65と67はそのd体。保持時間5分のピークは、水分によるピークである。

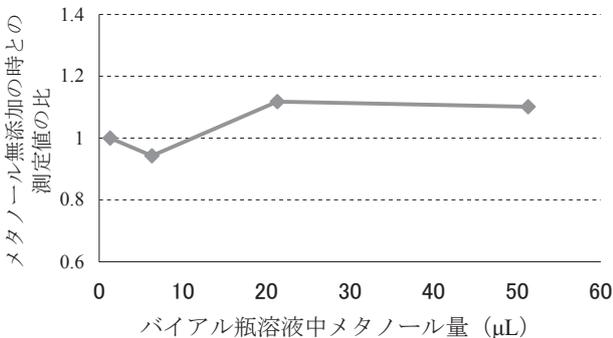


図2. メタノール添加量の違いによる塩化ビニルモノマーの測定値の変化

塩化ビニルモノマーの濃度は0.1 µg/Lで、塩化ナトリウムの添加なし。

昇の効果を確認した。塩化ナトリウム 3.9 g 添加すると、化学便覧の密度データから計算すると、おおよそ 1.5 mL の液容量の増加がみられるので、試料量の違いを調べた結果 (図3) から補正した計算値を図4に示した。一方、定量する場合のd体との比は、塩濃度に依存していないことを確認した。また、1 µg/L 濃度、塩無添加での測定値が 200,000 程度あることから、塩の添加なしでの分析が可能であることを示唆していたが、長野県衛生公害研究所の結果⁴⁾と同じく、より感度のいい条件の、塩添加割合 30 %での検討を行った。

水道水質基準での GC / MS 等を用いた有機物の定量下限値あるいは報告下限値は、変動係数が 20 % 未満であ

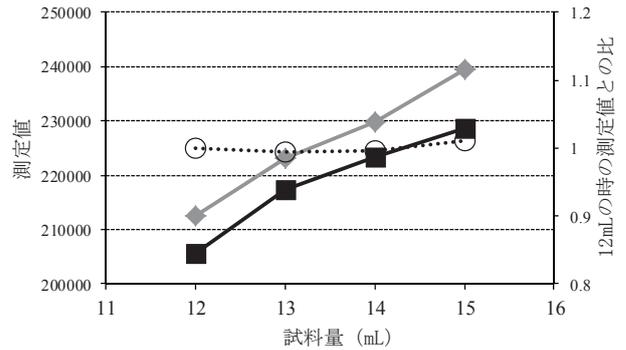


図3. 試料量の違いによる塩化ビニルモノマーとd体の測定値及び両者の比

—◆—は塩化ビニルモノマーの測定値、—■—はd体の測定値、
⋯○⋯は塩化ナトリウム無添加の場合との塩化ビニルモノマーのd体との測定値の比。

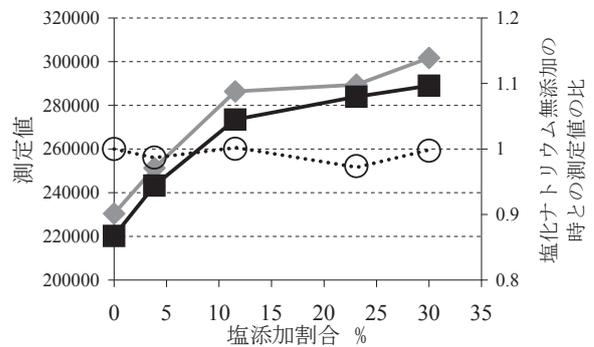


図4. 塩化ナトリウム添加量の違いによる塩化ビニルモノマーとd体の測定値及び塩化ビニルモノマーのd体との測定値の比

—◆—は塩化ビニルモノマーの測定値、—■—はd体の測定値、
⋯○⋯は塩化ナトリウム無添加の場合との塩化ビニルモノマーのd体との測定値の比。

ることが要求されている。図5に示したように、基準値の10分1の半分の0.1 µg/Lで、6 %以下と良好な結果であった。また、0.1 µg/LでのS / N比が9程度と検出IDLの算出に適当⁵⁾であったので、0.1 µg/Lの6回の結果からIDLを求めると0.013 µg/Lとなった。0.1 µg/Lでのヘッドスペース装置を用いない長野県衛生公害研究所の結果の0.0051 µg/L⁴⁾に比べ、約2倍大きな数値であった。測定の不確かさを加味し、通常定量下限値として要求される基準値の10分の1の0.2 µg/Lまでは検査方法として用いることができることを示唆した。

地下水の実試料へ塩化ビニルモノマーを0.5 µg/L添加した回収試験は、113 % (変動係数9.5 %)となり、満足できるものであった。また、検量線は、相関係数で0.998と直線性を示した。

また、塩化ビニルモノマーの沸点は、-13℃と低いため、試料からの揮散等による濃度低下が考えられることから、保存日数による推移を試験した。図6のように、室温、冷蔵とも密封性が良ければ1週間の保存が可能であることが分かった。この保存性が良いことは、21日経過しても減少率が小さいという森ら²⁾の結果とも一致していた。

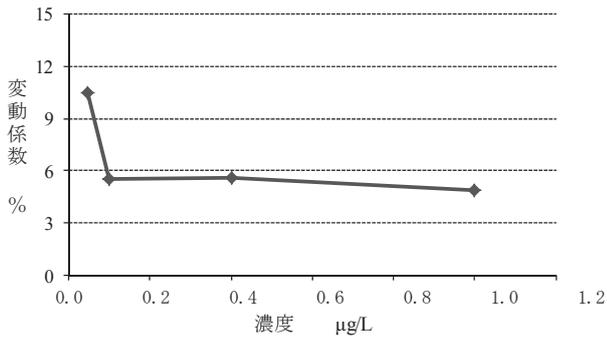


図5. 塩化ビニルモノマーの濃度ごとの変動係数

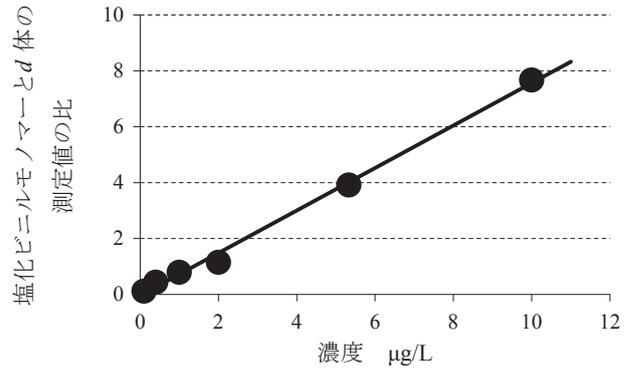


図7. 塩化ビニルモノマーの検量線
 回帰式は、 $y=0.76x-0.040$ 、相関係数は、0.998。

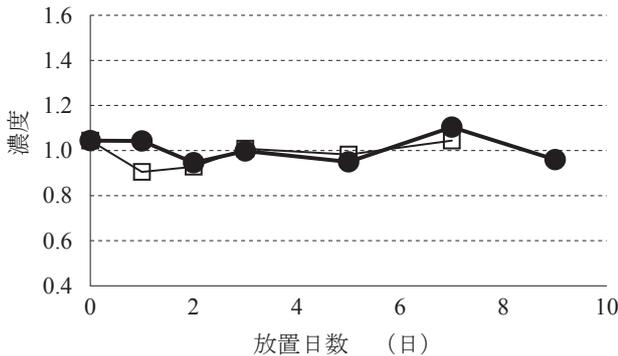


図6. 冷蔵 (4 °C) 及び室温 (20 °C前後) で放置した場合の保存性の試験結果
 ●は、冷蔵、□は室温。塩化ビニルモノマーの濃度は、1 µg/L。

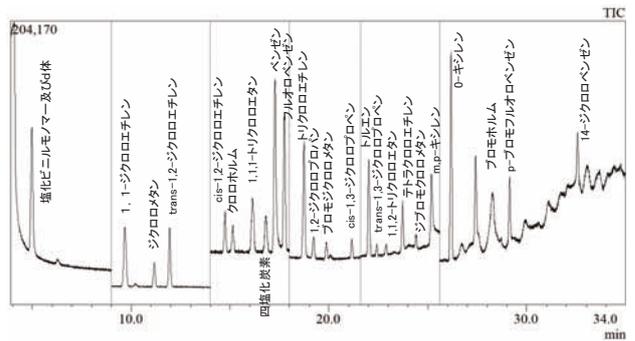


図8. 塩化ビニルモノマーと他の基準項目や監視項目20項目の揮発性化合物との同時分析の時のトータルイオンクロマトグラフ

引用文献

吉野ら⁶⁾は、揮発性有機物の揮散は、気泡がなければごく表面からのみ生じ、有機物の種類には影響しないと報告している。-13 °Cと低い沸点だけを考えると、直ちに揮散していくことが予想されるが、気泡のない密封されている容器中では、溶解度の圧力変化や沸点以外の比重等の要素も作用して濃度の減少が生じなかったと考えられた。

公共用水域や地下水等の基準項目や監視項目の揮発性有機化合物20項目を分析する条件等は既に確立されている。塩化ビニルモノマーはこれらの化合物より早くカラムから溶出するため、これらへの影響がなく同時分析が可能と考えられた。1 µg/Lの結果は、図8に示したようになり、図7と同じ濃度範囲の0.1 ~ 10 µg/Lでの20項目の検量線の相関係数は、いずれも0.998以上あった。同時分析が可能であることが推測できた。

- 1) 千田千代子, 西村和彦, 2005, 川崎市内地下水及び公共用水域におけるエピクロロヒドリン、塩化ビニルモノマー及びp-ジクロロベンゼンの実態調査, 川崎市郊外研究所年報, 32, 92-96.
- 2) 森康則, 小川正彦, 橋爪清, 吉村英基, 前田明, 長谷川圭司, 志村恭子, 2008, 飲料水中のビニルクロライドを含むハロゲン系揮発性有機化合物の一斉分析法, 三重県保健環境研究所報, 53, 31-35.
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課, 1999, 要調査項目等調査マニュアル平成11年度版, 2-13.
- 4) 環境省環境保健部環境安全課, 長野県衛生公害研究所 塩化ビニル, 平成8年度化学物質分析法開発調査報告書, 19-28.
- 5) 環境省環境保健部環境安全課, 2009, 化学物質環境実態調査実施の手引き (平成20年度版), 112-113.
- 6) 吉野秀吉, 田所正晴, 坂本広美, 2000, 水中の低沸点有機ハロゲン化合物の蒸発特性, 神奈川県環境科学センター研究報告, 23, 61-65.