GC/MS による環境試料中のN, N-ジメチルホルムアミドの定量法

岡本 寛, 大橋 則雄, 笹野 英雄

東京都立衛生研究所

(〒169 新宿区百人町 3-24-1)

[平成 4 年 1 月 20 日受理]

Determination of Trace *N, N*-Dimethylformamide in Environmental Sample by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Yutaka OKAMOTO, Norio OHASHI and Hideo SASANO

The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health

(3-24-1 Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, 169)

[Received January, 20, 1992]

Summary

Determination of trace *N, N*-dimethylformamide (DMF) in environmental samples was investigated. A water sample was passed through an activated carbon column. DMF adsorbed on the activated carbon was eluted with dichloromethane. The eluate was concentrated, and then diluted with hexane. For elimination of other contaminants, DMF was extracted with water from the hexane layer and was extracted with dichloromethane from the water layer. The extract was concentrated and determined by capillary gas chromatography-selected-ion-monitoring.

DMF in a sediment sample was extracted with water. The subsequent procedure was the same as above.

The detection limits were $0.055 \mu\text{g/l}$ in water samples and $1.7 \mu\text{g/kg}$ in sediment samples. The recoveries from purified water and sediment were 102% with coefficient of variation 3.1% and 105% with coefficient of variation 3.1%, respectively.

Key Words: *N, N*-dimethylformamide, determination, water, sediment, activated carbon

1. 緒 言

N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) は高分子化学合成の溶剤あるいは中間原料として利用されており、昭和62年度の生産量は34,014tであった。高濃度の吸入毒性として、肺、肝、腎臓の障害によって死亡することが知られている。¹⁾

DMFの定量法としては大気、工場排水及び尿を対象としたものが²⁻⁴⁾主であり、分析感度等の観点から環境試料(水質及び底質試料)に適用することは困難である。環境試料を対象とした分析法に山本らの方法⁵⁾がある

が、この方法はDMFを溶媒により抽出する方法であるため、試料の量を多くすることが出来ないこと、及びパックドカラムGCで測定しているために分析感度が低い(水質試料で $10 \mu\text{g/l}$)。

今回、筆者らは環境試料からのDMFの抽出法、クリーンアップ法を検討し、キャピラリーカラムGC/MSによる微量分析法を確立した。又、実試料として東京湾の海水及び底質について分析したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

N,N-ジメチルホルムアミド：和光純薬特級を用いた。

N,N-ジメチルホルムアミドd₇：アルドリッチ社製を用いた。

水：超純水を活性炭カラムに通し精製して用いた。

ヘキサン、酢酸エチル、ジクロロメタン、メタノール：残留農薬試験用試薬を蒸留して用いた。

塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム：500°で4時間加熱して用いた。

活性炭：ジーエルサイエンス製 Active Carbon Beads-M を用いた。

2. 2 装 置

ガスクロマトグラフはHP社製5890型を用いた。質量分析計はHp社製5970型を用いた。

2. 3 分析操作

2. 3. 1 水質試料

試料1 lにN,N-ジメチルホルムアミド-d₇ 2 μg (2ppmメタノール溶液1 ml)を添加し、グラスウールでろ過後、活性炭カラム(1×10cm、水を用いて湿式充填したもの)に20ml/minで通過させる。その後、カラムにジクロロメタン70 mlを加え溶出を行い、同時に溶出されてくる水と共に、共栓三角フラスコに受ける。共栓三角フラスコを10分間振とうし、抽出を行い、分液ロートに移しジクロロメタン層を分取する。水層に再びジクロロメタン60 mlを加え、10分間振とう抽出し、ジクロロメタン層を合わせる。ジクロロメタン層は無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮フラスコに移し、無水硫酸ナトリウム及び容器は5 mlの酢酸エチル及び少量のジクロロメタンで洗い、洗液も濃縮フラスコに合わせ、常圧KD濃縮装置で5～7 ml迄濃縮する。

濃縮液を分液ロートに移し、ヘキサン100 mlを加え、水10 ml及び5 mlで2回逆抽出を行う。水層を合わせ、塩化ナトリウム4.5 gを加え、ジクロロメタン50 mlずつで2回抽出を行う。ジクロロメタン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、上記と同様の方法で濃縮して2

mlとし、GC/MS-SIMで定量する。

2. 3. 2 底質試料

試料20 gを200 ml共栓付遠沈管に取り、N,N-ジメチルホルムアミド-d₇ 2 μg (2 ppmメタノール溶液1 ml)を添加し、水100 mlを加え、15分間振とう抽出後、2500rpmで遠心分離を行って水層を分取する。残差に再び水100 mlを加えて同様な抽出操作を行う。水層を合わせ、以下水質試料と同様に操作する。

2. 4 GC/MS測定条件

カラム	DB-WAX 0.25mm×30m 膜厚0.25 μm
カラム温度	40° (1分保持) ~5°/min~90° (3分保持) 注入口、トランスファライン温度 200°C, 150°C
注入法	スプリットレス
キャリアーガス	ヘリウム (線速度38.0 cm/sec, カラム入口圧12 psi)
イオン源温度	200°C
イオン化電圧, 電流	70V, 220 μA
モニターイオン	m/z 73 (N,N-ジメチルホルムアミド) m/z 44 (N,N-ジメチルホルムアミドの確認イオン) m/z 80 (内標準：N,N-ジメチルホルムアミド-d ₇)

図1及び2にN,N-ジメチルホルムアミド及びN,N-ジメチルホルムアミド-d₇のマスペクトルを示す。

3. 結果及び考察

3. 1 抽出法の検討

DMFの各種の溶媒と30 (w/v) %塩化ナトリウム水溶液での分配係数K=((Cs, o/Cs, w)は表1の通りであり、大容量の水質試料からの溶媒抽出法は適当でない。

Fig.1 Mass spectrum of N,N-dimethylformamide

Fig.2 Mass spectrum of N,N-dimethylformamide-d7

Table 1. Partition coefficient between 30(w/v) sodium chloride solution and various organic solvent

Solvent	Hexane	Benzene	Dichloromethane	Chloroform	Diethyl ether	Ethyl acetate
K	0.03	0.20	1.93	2.51	0.09	0.27

液固抽出法で吸着剤として XAD- 2, XAD- 4, XAD- 7, XAD- 8 及び活性炭（原料：石油ピッチ系）を試みた結果，XAD 樹脂には全く吸着されなかったが，活性炭には吸着された。

3. 2 活性炭カラムの通水速度の検討

水 1 l に DMF 1 mg を加え，流速を変えて活性炭カラムに流し，吸着率を調べた。表 2 に示す様に 23.6 ml/min までは 100% 吸着した。

3. 3 活性炭カラムの通水量の検討

DMF の 1 ppm 水溶液を活性炭カラムに 20 ml/min の流速で通水したところ，2 l 迄は破過しなかった。

3. 4 活性炭カラムからの抽出曲線

活性炭カラムに DMF 100 μ g をのせ，ジクロロメタンで溶出を行ったところ，表 3 に示す様に 30 ml で溶出した。

3. 5 KD 濃縮の検討

DMF のジクロロメタン溶液を常圧で KD 濃縮すると，ガラス壁に DMF が吸着して回収率が低くなる。酢酸エチルを加えて濃縮したところ，吸着が起きず回収率は 100% であった。

Table 2. Relationship between flow rate and adsorption on activated carbon

Flow rate(ml/min)	Adsorption efficiency(%)
6.7	100
11.6	100
17.1	100
23.6	100
37.0	98.8
50.0	96.9

Table 3. Elution pattern of DMF eluted from activated carbon with dichloromethane

Elution volume	Recovery(%)
0~10ml	85.3
10~20ml	12.1
20~30ml	2.4
30~40ml	0

3. 6 検量線

N,N-ジメチルホルムアミド-d₇を1 ppm含む, N,N-ジメチルホルムアミド0.1 ppm～1 ppmの酢酸エチル溶液を作製し, その1 μ lをGC/MSに注入し, DMFと内標準の濃度比及びDMFと内標準のピーク面積比より検量線を作ると原点を通る直線となった。

3. 7 添加回収と検出限界

水質試料については精製水及び東京湾海水1 lにDMFをそれぞれ0.3 μ g, 0.5 μ gを添加し, 底質試料については東京湾の底質20 gにDMFを0.3 μ g添加し冷暗所に一夜放置後, 本分析法に従って操作し回収率を求めた。表4に示す様に回収率及びそのCV共に良好な結果が得られた。

また, 環境庁の定めた方法により検出限界を求めた結果, 表5に示す様に水質試料で0.055 μ g/l, 底質試料で1.7 μ g/kgであった。

3. 8 実試料への適用

本分析法を用いて, 空試験, 東京湾の海水及び底質を分析した。標準液, 空試験, 海水及び底質のクロマトグ

ラムを図3～6に示す。東京湾の海水より0.47ppb, 底質より2.4ppb検出された。m/z44で東京湾の海水を定量した値(0.50ppb)はm/z73で定量した値とほぼ一致しており, 試料のクリーンアップは充分行われていると考えられる。

4. まとめ

本分析法は試料のクリーンアップが充分に行われていると考えられること, 同位体希釈法を用いていること, 及び検出限界も水質試料で55ppt, 底質試料で1.7ppbであるため, 正確かつ精度のよい環境分析が可能である。(この研究は平成2年度環境庁環境保健部保健調査室の委託によって行ったものである)

文 献

- 1) 多田 治: ジメチルホルムアミド, pp150, 「有害物管理のための測定法」, 労働科学研究所, 東京, (1970)
- 2) Figge, K., Dommroese, A.M., Rabel, W., and Zerhau, W.: Collecting and analyzing system for the determination of organic trace substances in the atmos-

Table 4. Recovery from purified water, sea water and sediment

Sample	Sample volume	added	n	Recovery (%)	CV (%)
Purified					
water	1 ι	0.3 μ g	4	102.4	3.1
Sea water	1 ι	0.5 μ g	2	89.1	
Sediment	20 g	0.3 μ g	7	105.4	3.1

Table 5. Detection limit and determination limit

Sample	Sample volume	Detection limit	Determination limit
Water	1 ι	0.055 μ g/ ι	0.18 μ g/ ι
Sediment	20 g	1.7 μ g/kg

Fig. 3 SIM chromatograms of standard mixture

- (A) N,N-dimethylformamide (0.15ppm) m/z 73
 (B) N,N-dimethylformamide (0.15ppm) m/z 44
 (C) N,N-dimethylformamide-d₇ (I.S.) (1ppm) m/z 80

Fig.4 SIM chromatograms of overall blank

- (A) m/z 73
 (B) m/z 44
 (C) m/z 80

Fig.5 SIM chromatograms of sea water from Tokyo Bay

(A) m/z 73

(B) m/z 44

(C) m/z 80

Fig.6 SIM chromatograms of sediment from Tokyo Bay

(A) m/z 73

(B) m/z 44

(C) m/z 80

- phere. *Fresenius'Z. Anal. Chem.*, Vol. **327**, 279-292, (1987)
- 3) Leudi, H., Garn, M., Ghisalba, O., and Schaer, H.P., : Enzymatic determination of dimethylformamide in waste water using flow injection analysis. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. **33**, 131-139, (1988)
- 4) Mraz, J.: Gas chromatographic method for the determination of N-acetyl-S-(N-methylcarbamoyl) cysteine, a metabolite of N, N-dimethylformamide and N-methylformamide, in human urine. *J. Chromatogr.*, Vol. **431**, 361-368, (1988)
- 5) 山本 武, 加藤敬香: N,N-ジメチルホルムアミド, 「化学物質分析法開発調査報告書」, 日本環境協会, 東京, (1977)