

12. ジフェニル系化合物による水域環境汚染 に関する調査研究 (第1報)

水中のフェニルエーテル、ジフェニルア
ミンのFID-ガスクロマトグラフィー
による分析法の検討

Investigation Report on Environmental Water Pollution by Diphenyl Derivatives (Part 1) Studies on Analytical Method of Phenyl ether and Diphenylamine in Water with FID-Gaschromatography

小塚信一郎 横田 秀幸 田坂 克明

Shinichiro Kozuka, Hideyuki Yokota,
and Katsuaki Tasaka.

1 緒 言

PCBによる環境汚染の経験は、広汎に使用され消費される有害な化学物質の環境汚染がひとたび顕在化したとき、それは既に地球レベルで進行しており、その回復には長期間の年月と膨大な代償が人類に課せられるということを立証した。

わが国においては、PCB問題を契機として、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」が昭和48年に制定され、環境庁は化学物質による環境汚染を防止するため既存化学物質を総点検し、その中から環境汚染の危険性があると思われる約2,000種類について化学物質環境調査を進めている。

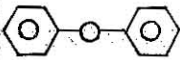
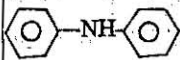
我々は昭和51年度の化学物質環境汚染調査において、フェニルエーテルとジフェニルアミンの¹⁾FID-ガスクロマトグラフィーによる分析法を当面の方法として確立し、あわせてこれらによる札幌市内の河川水について汚染調査²⁾を行った。

しかし、この分析法はFIDにベンゼンを使用する点から分析法として満足すべきものでなく、

今回他の有機溶媒によるフェニルエーテルとジフェニルアミンの同時分析法を確立すべく検討を行った。さらに溶媒による感度差についても若干の検討を行ったのであわせて報告する。

フェニルエーテルとジフェニルアミンの構造式、毒性等を表1に示す。

表1 フェニルエーテルとジフェニルアミンについて²⁾

物質名	フェニルエーテル	ジフェニルアミン
構造式		
用途	石けん用香料 熱媒	有機ゴム薬料 染料安定剤
生産量	700トン(1972)	3,290トン(1974)
毒性等	経口ラット LD ₅₀ : 3,370mg/kg (法規) ACGIH	(法規) ACGIH

(注) ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienistsの有害物質許容濃度(1974)に定められている化学物質

2 実験方法

2.1 試 験

○ *n*-ヘプタン：和光純薬製特級 *n*-ヘプタンを全ガラス製蒸留装置で蒸留し97℃～99℃留分のものを使用した。

○ エチルアルコール，エチルエーテル，無水硫酸ナトリウム：和光純薬製残農用を用いた。

○ フロリジル：和光純薬製フロリジル（60～100メッシュ）を130℃で16時間加熱活性化し，デシケーター中で30分間放冷したものを直ちに使用した。

○ フェニルエーテル：和光純薬製

○ ジフェニルアミン：東京化成工業製

○ フェニルエーテル，ジフェニルアミン標準混合液：フェニルエーテル及びジフェニルアミンを各々100mgずつ精秤し，*n*-ヘプタンに溶かし100

mlとし，1,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準混合原液とする。

ついで順次 *n*-ヘプタンで希釈し，標準混合液（1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ～20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）をつくる。

○ 添加回収率試験用標準混合液：フェニルエーテル及びジフェニルアミンを各々100mgずつ精秤し，エチルアルコールに溶かし100mlとし，1,000

$\mu\text{g}/\text{ml}$ の混合原液とする。ついで順次エチルアルコールで希釈し，添加用標準混合液（1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ～20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）をつくる。

○ エチルアルコールで希釈し，添加用標準混合液（1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ～20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）をつくる。

2.2 装置および器具

○ ガスクロマトグラフ：日立 073型ガスクロマトグラフ（FID付き）

○ カラムクロマト用ガラス管（クロマト管）：内径10mm長さ300mmのガラスコック付ガラス管

○ 濃縮器：クデルナダニッシュ濃縮器（キャピラリー使用）（K-D濃縮器）

2.3 分析操作

分析操作は *n*-ヘプタンによる抽出，フロリジルカラムによるクリーン・アップおよびガスクロマトグラフによる定量の以上3操作からなる。

2.3.1 *n*-ヘプタンによる抽出

試水約1 ℓ を正確にはかり，*n*-ヘプタン50ml

を加え5分間振り混ぜ静置分離したのち，水層をさらに *n*-ヘプタン50mlで5分間抽出，*n*-ヘプタン層を合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水後，

K-D濃縮器で浴温45℃以下で5mlに濃縮する。

2.3.2 クリーン・アップ

100mlのビーカーにフロリジル8gを手早く採取し *n*-ヘプタン約50mlを加えガラス棒でゆるやかに攪拌して気泡を除いたのち，クロマト管に充填する。フロリジルの上部に約1cmの高さに無水

硫酸ナトリウムをのせ，*n*-ヘプタンを無水硫酸ナトリウム上部まで流下させる。このクロマト管

に上記2.3.1の濃縮液5mlを注入し，*n*-ヘプタンを無水硫酸ナトリウム上部まで流下させる。2

ml前後の *n*-ヘプタンで2回クロマト管の壁面を洗ったのち，1%エチルエーテル含有 *n*-ヘプタンを1滴/秒で流下させ，その40ml～70ml画分を

とり，K-D濃縮器で浴温45℃以下で約3mlまで濃縮する。つぎに窒素ガスを吹き付けて1mlに濃縮し，ガスクロ試料とする。

2.3.3 ガスクロマトグラフによる定量分析

測定条件は次の通りである。

カラム：3mm×2mのガラスカラム
充填剤：2%DC-200 Chromosorb-W AW-DMCS（80～100メッシュ）

カラム温度：150℃

試料注入口および検出器温度：180℃

キャリアガス： N_2 50ml/min

イオン化用水素ガス：0.6kg/cm²

空気：1.4kg/cm²

アンプ増巾度：1×5

チャート速度：5mm/min

3 実験結果および考察

3.1 ガスクロカラム充填剤について

我々は以前の報告¹⁾でカラム充填剤として2%OV-17を使用した¹⁾が，フェニルエーテルとジフェニルアミンとの相対保持値が大きい¹⁾ため，昇温

装置を用いずに同時定量する場合、望ましくない。

フェニルエーテルとジフェニルアミンを同時にガスクロマトグラフにかけた例はなく、フェニルエーテルについてはKazinik⁸⁾が5%、SKT silicone elastmerで、Sanchez⁴⁾が5% silicone fluid 704を用いており、ジフェニルアミンについてはSweeting⁵⁾らがReoplex 400とApiezon Lを用いている。

我々は2%DC-200、2%QF-1等を用いてガスクロマトグラムをとってみたが、その内2%DC-200を用いれば昇温装置を用いずに、また相対保持値も比較的小さく溶媒のテーリングも少ない結果が得られたので、2%DC-200をガスクロカラム充填剤として用いることにした。

3.2 検量線について

2%DC-200を用いた場合のガスクロマトグラムと検量線を図1、図2にそれぞれ示す。

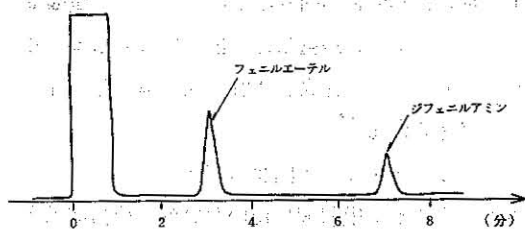


図1 フェニルエーテルとジフェニルアミンのガスクロマトグラム例

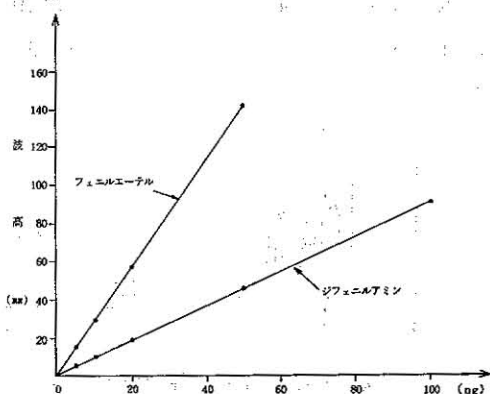


図2 フェニルエーテルとジフェニルアミンの絶対検量線

3.3 抽出溶媒について

抽出溶媒についてはWieslawa⁶⁾が大気中のフェニルエーテルをベンゼンで抽出しており、ジフェニルアミンではPiorr⁷⁾が果物の外皮の抽出にシクロヘキサンを用い、Gutermann⁸⁾はリンゴの分析にアセトン・n-ヘキサン系で抽出、また奥村⁹⁾は水中の一連の芳香族アミンをエチルエーテルで抽出している。

我々はn-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼンについて蒸留水中からの回収率実験を行った。その結果を表2に示す。

表2 種々の溶媒による抽出効果について

溶媒名	回収率(%)	
	フェニルエーテル	ジフェニルアミン
n-ヘキサン	70	80
n-ヘプタン	98	95
ベンゼン	100	100

・添加量：共に5 μ g

・抽出条件：2.3.1に準ずる
(50ml 5分間2回抽出)

n-ヘプタンとベンゼンが抽出溶媒として良好な結果を示した。しかしFID検出器にベンゼンを用いると黒煙が発生し検出器を汚すことがあるので好ましくない。一方n-ヘプタンはベンゼンと違いFID-ガスクロマトグラフに注入しても黒煙を発生することなく、また回収率も良好であったので抽出溶媒としてn-ヘプタンを用いることにした。

n-ヘプタンを用いた場合の添加回収率実験結果を表3に示す。

表3 蒸留水中のフェニルエーテルとジフェニルアミンの添加回収率

物質名	フェニルエーテル		ジフェニルアミン	
添加量	5 μ g	50 μ g	5 μ g	50 μ g
平均回収率	98%	106%	100%	104%
変動係数	3.5%	0.0%	3.4%	1.9%

・実験回数：3回

・抽出溶媒：n-ヘプタン

3.4 クリーン・アップについて

媒を種々変えて溶出画分と回収率を検討した。結

果を表4に示す。

表4 種々の溶出溶媒による溶出画分と回収率

溶出溶媒	フェニルエーテル		ジフェニルアミン	
	溶出画分(ml)	回収率(%)	溶出画分(ml)	回収率(%)
n-ヘプタン	100 mlまで溶出せず	—	100 mlまで溶出せず	—
1%クロロホルム含有n-ヘプタン	〃	—	〃	—
1%アセトン含有n-ヘプタン	50~70	71	50~70	63
1%エチルエーテル含有n-ヘプタン	40~60	100	40~70	65

- ・カラム吸着剤：フロリジル 8 g
- ・添加量：共に 25 μg (n-ヘプタン溶液)
- ・溶出条件：2.3.2に準ずる

4種の溶出溶媒のうち1%エチルエーテル含有n-ヘプタンを用いた場合に一番良い結果が得られることがわかった。

エチルエーテルの含有量を1%、5%、10%と変えた場合の溶出画分と回収率を表5-1および表5-2に示す。

表5-1 フェニルエーテルのエチルエーテル含有n-ヘプタンによるクリーン・アップ溶出画分と回収率

エチルエーテル含有量(%)	溶出画分(ml)	回収率(%)	
		25 μg添加	100 μg添加
1	40~60	100	100
5	10~40	94	94
10	10~30	98	99

表5-2 ジフェニルアミンのエチルエーテル含有n-ヘプタンによるクリーン・アップ溶出画分と回収率

エチルエーテル含有量(%)	溶出画分(ml)	回収率(%)	
		25 μg添加	100 μg添加
1	40~70	65	91
5	10~40	67	98
10	10~30	67	97

表5-1および表5-2の結果よりフェニルエー

テルの場合はすべて90%以上の回収率が得られた。一方、ジフェニルアミンの場合、100 μg添加した時は90%以上の回収率であったが、25 μg添加の場合は60%台の回収率となった。この原因はジフェニルアミンが塩基性の極性物質であるためにフロリジルに一部吸着され、回収率が悪くなったと考えられる¹⁰⁾。

ジフェニルアミンの回収率が悪いが、一応フロリジルをカラム吸着剤に用いた場合、溶出溶媒として1%エチルエーテル含有n-ヘプタンを用いることにした。

1%エチルエーテル含有n-ヘプタンを溶出溶媒として用いた場合のクリーン・アップ効果例を図3に示す。

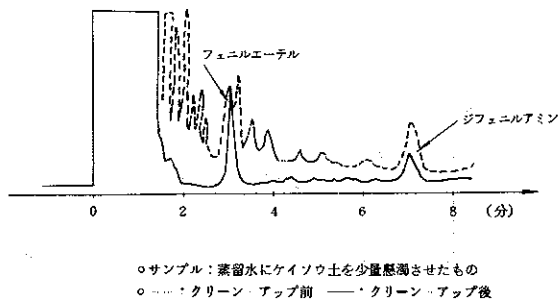


図3 フロリジルカラムによるクリーン・アップ効果例

なお、PCB分析に用いられるアルカリ分解法^{*}について検討した結果、フェニルエーテルおよびジフェニルアミン共に5 μ g添加した場合、回収率は80～90%であった。今後再検討が必要と思われる。

3.5 河川水への応用

札幌市内河川水を用いてフェニルエーテルの添加回収率実験を行った。結果を表6に示す。

表6 河川水中のフェニルエーテルの添加回収率

試料水	添加量 (μ g)	回収量 (μ g)	回収率 (%)
河川水(A) 透視度: 30以上 BOD: 1.7mg/l	0	0	—
	5	4.7	94
河川水(B) 透視度: 10 BOD: 9.3mg/l	0	0	—
	5	5.1	102

サンプル数が少ないが、河川水(A),(B)ともに満足すべき回収率が得られた。

3.6 濃縮操作について

濃縮時のフェニルエーテルおよびジフェニルアミンの損失について検討した。浴温45 $^{\circ}$ C以上でK-D濃縮した場合にはフェニルエーテル、ジフェニルアミン共に回収率は80%台となった。また45 $^{\circ}$ C以下でも1mlに濃縮すると回収率は80%台となり、乾固した場合にはフェニルエーテルの回収率は0%となり、ジフェニルアミンでは70%台となった。2.3.2に示したように浴温を45 $^{\circ}$ C以下に保ち、約3mlに濃縮後、窒素ガスで濃縮した場合表3に示すような良い回収率が得られる。

そこで、K-D濃縮を行う時は、浴温を45 $^{\circ}$ C以下に保ち、約3mlまで濃縮し、ついで室温で窒素ガ

スを吹きつけ1mlまで濃縮することにした。

3.7 溶媒による波高差について

標準液、添加回収率試験用標準液およびn-ヘプタン標準原液からエチルアルコールで順次希釈した標準液について、それぞれの波高によるフェニルエーテルとジフェニルアミンの絶対検量線を図4に示し、それらのクロマトグラム例を図5に示す。

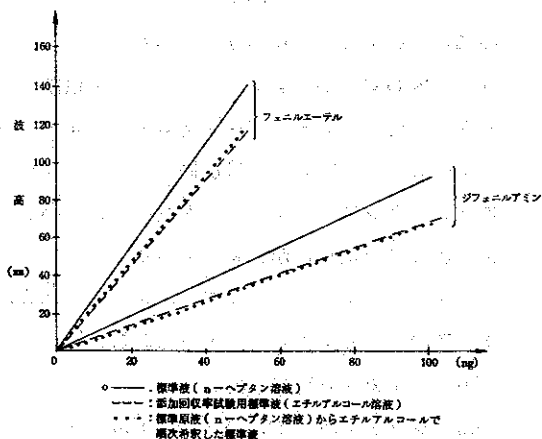


図4 溶媒を変えた場合のフェニルエーテルとジフェニルアミンの絶対検量線

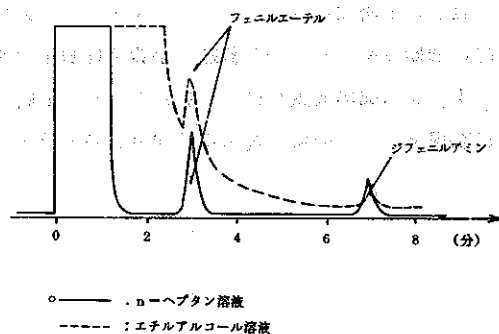


図5 溶媒を変えた場合の各標準液のクロマトグラム例

図4、図5より、n-ヘプタン標準液のクロマトグラムは溶媒のテーリングが他にくらべて少なく、注入絶対量が同じでも溶媒の種類によって波

^{*}アルカリ分解法：KOHのエチルアルコール溶液(1M)で水浴上1時間煮沸後、水を加えてn-ヘプタン50mlで2回抽出する方法をいう。

高がちがうのではないかと考えられる。今後さらに検討する予定である。

4 結 語

(1) 水中のフェニルエーテルの分析は、*n*-ヘプタン抽出→フロリジルカラムクロマトグラフィー→FID-ガスクロマトグラフィー、でPPbレベルの分析が可能である。

(2) ジフェニルアミンのクリーン・アップ法は今回満足いく方法が見出せなかった。

(3) 2% DC-200 をガスクロカラム充填剤として用いた場合、*n*-ヘプタン溶液とエチルアルコール溶液とでは絶対注入量が同じでも、フェニルエーテルとジフェニルアミンそれぞれについて波高が違うのではないかと考えられる。

(4) フェニルエーテルとジフェニルアミンの分析法の課題として次のものが上げられる。

(a) アルカリ分解法の検討

(b) ジフェニルアミンのトリメチルシリル化の¹⁰⁾検討

(c) 底質分析法の開発

終りに本研究に際し、ジフェニルアミンの分析法に御助言をいただいた愛媛大学農学部脇本忠明先生、また関係文献を送っていただいた大阪府公害監視センターの奥村為男氏に謝意を表します。

5 参考文献

- 1) 環境庁監修：「化学物質環境分析手法第一集」(1978)、講談社サイエンティフィック(印刷中)
- 2) 環境庁：「環境における化学性物質の存在」、11, 106, (1977)
- 3) Kazinik, E.M : Anal Khim. 25, 10, 970, (1970) (C.A. 74 82830k)
- 4) L. Gasco Sanchez : Anales Real Soc Espan Fis Quim, 61, 4, 661, (1965) (C.A. 64 8b)
- 5) J.W. Sweeting et al : J. Chromatog. 6, 385, (1961) (C.A. 56 12293d)
- 6) Jaraczewska Wieslawa : Med Pracy. 19, 3, 290, (1968) (C.A. 69 109594x)
- 7) W. Piorr and L. Toth : Z Lebensm-Unters Forsch. 135, 5, 260, (1967) (C.A. 68 72209b)
- 8) Walter H. Gutermam et al : J Agr Food Chem. 11, 6, 468, (1963) (C.A. 59 15852e)
- 9) 奥村為男, 永井勉夫 : 大阪府公害監視センター報. 93, (1976)
- 10) 脇本忠明 : 私信