

## 1 7. 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2報)

アルカリ分解を利用した底質中フェ  
ニルエーテルのガスクロマトグラフ  
ィーによる定量法の検討

### Investigation Report on Enviromental Water Pollution by Diphenyl Derivatives(part 2)

#### Studies on Gaschromatographic Determi- nation of Phenylether in Sediment by using Alkaline Hydrolysis

小塚信一郎 横田 秀幸 市川 修三 高杉 信男

Shin-ichiro Kozuka, Hideyuki Yokota,  
Syuzo Ichikawa and Nobuo Takasugi

A method for gas-liquid chromatographic determination of phenylether in sediment was developed.

The method was based upon the finding that phenylether was stable to potassium hydroxide-ethanol solution.

10 g of sample sediment is mixed with potassium hydroxide-ethanol solution and digested under reflux for 2 hours. After cooling to room temperature, the digestion mixture is extracted by n-heptane.

Interfering substances are eliminated by Florisil column chromatography and phenylether is eluted with n-heptane-ethylether (9:1). Then the eluate is concentrated, and determined for phenylether by GC-FID. Recovery of phenylether from slurry diatomaceous earth was more than 92%.

The detection limit for phenylether was  $0.2 \mu\text{g/g}$  (wet base).

#### 1. 諸 言

前報<sup>1)</sup>において、水質中フェニルエーテルの抽出溶媒としてn-ヘプタンが優れていることを見出し、GC-FIDによるppbレベルの分析法を報告した。

底質中フェニルエーテルの分析法としては先に、アセトン-ソックスレー法<sup>2)</sup>を報告したが、抽出時間が長いなどの欠点があるため、今回再検討を行った。

その結果、フェニルエーテルが水酸化カリウム-エタノール溶液(以下アルカリアルコールと記す)に対し安定性があり、かつ抽出時間が短いことがわかり、これによって底質中PCBの分析に用いられているアルカリ分解法を応用して、底質中のフェニルエーテル定量法を検討したので報告

する。

## 2. 実験方法

### 2-1 試薬、器具及び装置

n-ヘプタン, エタノール, エチルエーテル, フェニルエーテル, フロリジル: 前報<sup>1)</sup>と同様のものを用いた。

アルカリアルコール: 100 ml のエタノールに 7

g の水酸化カリウム (試薬特級) を溶解し, 一夜放置後その上澄液を用いた。

ケイソウ土・和光純薬製

分液ロート付きクロマト管: 内径 10 mm × 300 mm

GC-FID: 日立 073 型ガスクロマトグラフ。

操作条件は前報<sup>1)</sup>通り。

### 2-2 分析方法

分析操作は Fig. 1 に示す通りである。

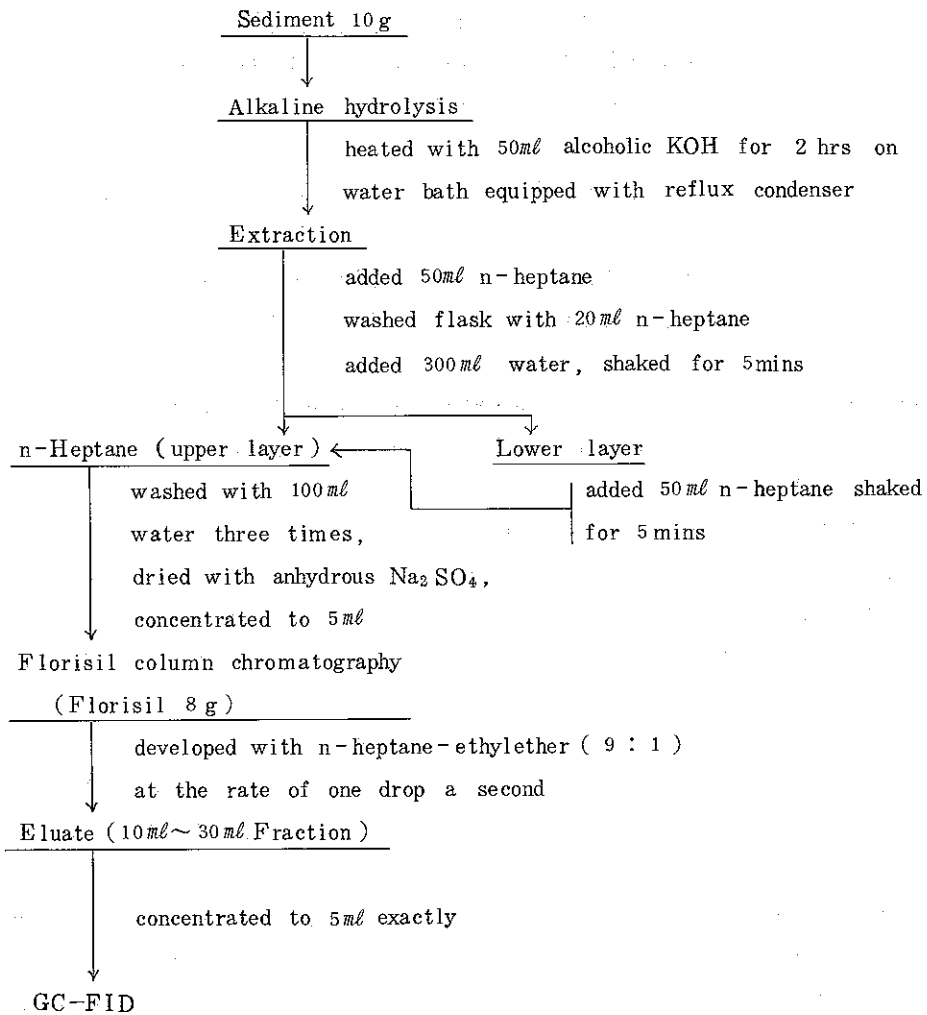


Fig. 1 Flow sheet of phenylether determination in sediment

### 3. 実験結果及び考察

#### 3-1 n-ヘプタン転溶率

アルカリアルコール抽出液から、フェニルエーテルをn-ヘプタンへ転溶する際の水の最適添加量を検討した。25 $\mu$ gのフェニルエーテルを50mlのアルカリアルコールに添加し、n-ヘプタン50mlで2回抽出した。結果はアルカリアルコールの等量以上ではほぼ100%の転溶率を示した (Fig. 2)

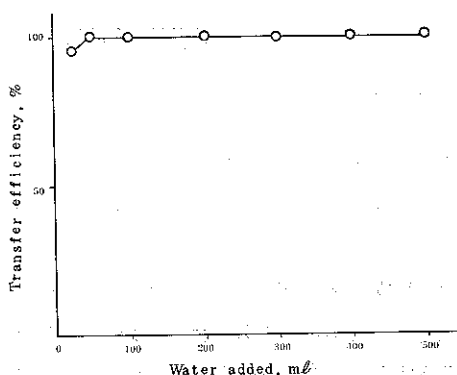


Fig. 2 Variation of transfer efficiency of phenylether from ethanol-water layer to n-heptane layer

phenylether : 25  $\mu$ g  
potassium hydroxide-ethanol : 50 ml  
n-heptane : 50 ml, twice

この結果から、添加水量を一応安全をみて300mlとした。

#### 3-2 アルカリアルコールに対する安定性

アルカリアルコール50mlに対し25 $\mu$ gのフェニルエーテルを添加し、水浴上で加熱還流し、経時的にフェニルエーテルの分解を検討した。アルカリアルコールに対してフェニルエーテルは安定で、水浴上で3時間還流しても分解せず、ほぼ100%残留することがわかった (Fig. 3)

そこでアルカリ分解時間を一応2時間とした。

#### 3-3 カラムクлинаップ

前報<sup>1)</sup>の検討結果から、カラム吸着剤としてフロリジルを用い、溶出溶媒として10%エチルエー

テル含有n-ヘプタンを選んだ。溶出状況をFig. 4に示す。

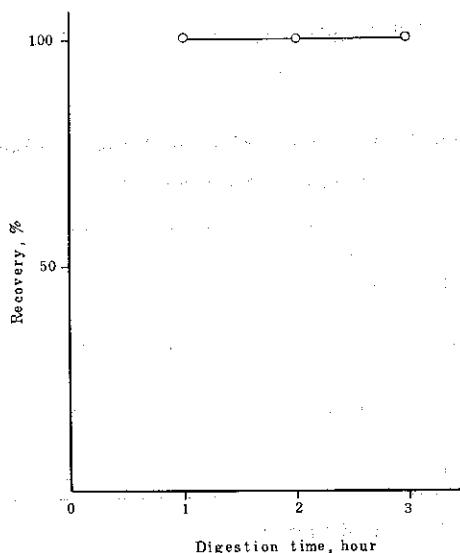


Fig. 3 Thermal stability of phenylether for alkaline digestion

phenylether : 25  $\mu$ g  
potassium hydroxide-ethanol : 50 ml  
digestion on water bath

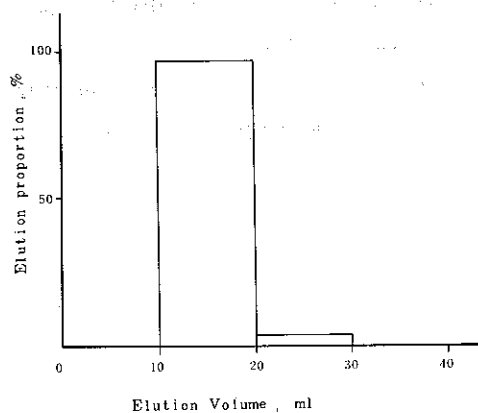


Fig. 4 Florisil column chromatography of phenylether

phenylether : 200  $\mu$ g  
Florisil : 8 g (130 $^{\circ}$ C 16 hrs drying)  
column : 10 mm  $\phi$   $\times$  300 mm  
effluent : N-heptan-ethylether (9 : 1)  
elution rate : one drop/sec

### 3-4 添加回収率実験

底質の模擬試料として、ケイソウ土に水を加え泥状としたものを選び、本法の添加回収率を検討した。結果はTable. 1 に示すように92~97%で、ほぼ満足できる値が得られた。

Table.1 Recovery of phenylether added to slurry diatomaceous earth

Phenylether added ( $\mu\text{g}$ )	25	250
Max-Min (%)	94 - 92	97 - 92
Average (n=4)	93	94
S·D <sup>+</sup>	1	2

+ standard deviation

なお、本法による全行程ブランク試験で、定量の妨害となるようなピークの存在は認められなかった。

底質 10g を使用したとき検出限界は 0.2 ppm (wet base) である。

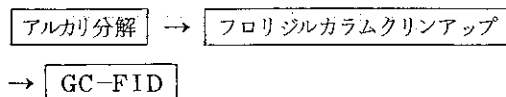
今後、実試料について、アルカリ分解時間などについてさらに検討を加えていくつもりである。

### 4. 結 語

(1) アルカリアルコール溶液にフェニルエーテルを添加し、水浴上で加熱還流し、経時的にフェニルエーテルの分解を検討した。

その結果、フェニルエーテルは水浴上で3時間還流しても安定で、ほぼ100%残留することがわかった。

(2) この結果から、底質中のフェニルエーテル定量法を次のように組み立てた。



(3) 泥状ケイソウ土を模擬試料として添加回収率実験を行ったところ、92~97%の回収率が得られた。

(4) 底質 10g を用いたときの検出限界は 0.2 ppm (wet base) であった。(54年12月、第6回環境保全・公害防止研究発表会において発表)

### 5. 文 献

(1) 小塚信一郎他、札幌市衛生研究所報, 6, 125 (1978)

(2) 環境庁保健調査室監修, 化学物質環境分析手法, 226 (1980), 講談社サイエンティフィック。