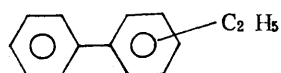


エチルビフェニール

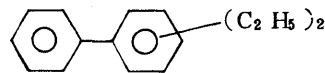
Ethylbiphenyl



分子式 $C_{14}H_{14}$
分子量 182

ジエチルビフェニール

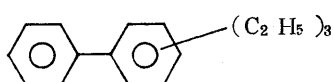
Diethylbiphenyl



分子式 $C_{16}H_{18}$
分子量 210

トリエチルビフェニール

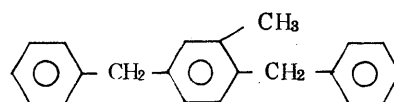
Triethylbiphenyl



分子式 $C_{18}H_{22}$
分子量 238

ジベンジルトルエン

Dibenzyltoluene



分子式 $C_{21}H_{20}$
分子量 272

§ 1 分 析 法

本分析法は、水質資料については *n*-ヘキサンで抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ後 GC-MS にて測定する。底質試料については循環式水蒸気蒸留を行ない、以下水質試料と同様に処理する。また、生物試料については、アルカリ分解後、以下水質試料と同様に処理する。

試験法

【試料の前処理】

<水質試料>

試料 1 ℓ を分液ロートにとり、塩化ナトリウム 100 g, *n*-ヘキサン 100 ml を加え 15 分間振とう抽出する。この操作を 2 回くり返し、*n*-ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水したのち、ロータリーエバポレーターで約 5 ml に濃縮する。

<底質試料>

試料 20 g を 500 ml の循環式水蒸気蒸留フラスコにとり、精製水 200 ml, *n*-ヘキサン 10 ml を加え、約 1 時間蒸留を行なう。冷却後、蒸留液を分液ロートに移し、*n*-ヘキサン層を分離する。つぎに、*n*-ヘキサン層に濃硫酸 10 ml を加え、かるく振とうする。硫酸層に色がつかなくなるまでこの操作をくり返し、ついでロータリーエバポレーターで約 5 ml になるまで濃縮する。

<生物試料>

試料 20 g を 300 ml の丸底フラスコにとり、1N-KOH-エタノール溶液 100 ml を加え、約 1 時間還流する。還流後、液が冷めきらないうちに、*n*-ヘキサン 50 ml を加え 200 ml の分液ロートに移し、水を 50 ml 加え 5 分間振とうする。ついで *n*-ヘキサンを分離後、精製水で *n*-ヘキサン層を洗い、濃硫酸 20 ml を加えかるく振とうする。硫酸層に色がつかなくなるまで硫酸処理を行ない、ロータリーエバポレーターで 5 ml になるまで濃縮する。

【試料液の調製】

濃縮液をあらかじめ調製したシリカゲルカラム（130℃で4時間活性化，3g，高さ300mm，内径10mm）に流入する。n-ヘキサン100mlで展開し，次に20%ジクロロメタン-ヘキサン50mlで展開する。20%ジクロロメタン-ヘキサンのフラクションをロータリーエバポレーターで5mlまで濃縮し試料液とする。

【空試験液の調製】

試料と同量の精製水を用いて，〔試料の前処理〕及び〔試料液の調製〕と同様にして得られる液を空試験液とする。

【標準液の調製】

エチルビフェニール，ジエチルビフェニール，トリエチルビフェニール，ジベンジルトルエン各100mg秤とり，n-ヘキサンを加えて溶かし100mlとし，標準原液を作成する。標準原液をn-ヘキサンで順次希釈し1ppmの標準液を調製する。

【測定】

<GC/MS-MFの条件>

カラム：2% Dexsil 300 GC Gos chrom Q 80~100 mesh 1m

カラム温度：エチルビフェニール 160℃

ジエチルビフェニール 170℃

トリエチルビフェニール 190℃

ジベンジルトルエン 200℃

注入口温度：250℃

エンリッチャー温度：250℃

イオン源温度：240℃

イオン化電圧：70 eV

キャリアーガス：He 60 ml/min

モニターイオン：^{注1)}エチルビフェニール ($m/z = 167^*, 182$)

ジエチルビフェニール ($m/z = 195^*, 210$)

トリエチルビフェニール ($m/z = 238$)^{注2)}

ジベンジルトルエン ($m/z = 181^*, 272$)

※確認イオン

<検量線>

標準液（1μg/ml）を1，2，3，4，5μlずつGC-MSに注入し，そのピークの面積より検量線を作成する。

<定量>

試料液5μlをGC-MSに注入し，得られた面積から検量線により定量する。

<計算>

計算値（μg/ml又はμg/g）

$$= \text{検出量 (mg)} \times \frac{\text{最終液量 (ml)}}{\text{GC-MS 注入量 (μl)}} \times \frac{1}{\text{試料量 (ml 又は g)}}$$

〔3〕
 <検出限界>

本分析法に基づく検出限界を下記に示す。

物 質 名	試料名	試料量	検 出 限 界
エチルビフェニール	水質試料	1 ℓ	1.3 μg / ℓ
	底質試料	20 g	63 μg / kg
	生物試料	20 g	63 μg / kg
ジエチルビフェニール	水質試料	1 ℓ	1.4 μg / ℓ
	底質試料	20 g	70 μg / kg
	生物試料	20 g	70 μg / kg
トリエチルビフェニール	水質試料	1 ℓ	1.1 μg / ℓ
	底質試料	20 g	55 μg / kg
	生物試料	20 g	55 μg / kg
ジベンジルトルエン	水質試料	1 ℓ	1.0 μg / ℓ
	底質試料	20 g	52 μg / kg
	生物試料	20 g	52 μg / kg

〔注3〕
 <定量限界>

本分析法に基づく定量限界を下記に示す。

物 質 名	試料名	試料量	定 量 限 界
エチルビフェニール	水質試料	1 ℓ	4.2 μg / ℓ
ジエチルビフェニール	水質試料	1 ℓ	4.6 μg / ℓ
トリエチルビフェニール	水質試料	1 ℓ	3.6 μg / ℓ
ジベンジルトルエン	水質試料	1 ℓ	3.5 μg / ℓ

試 薬 ・ 器 具

【試 薬】

エチルビフェニール：サームエス 600 新日鉄化学
 ジエチルビフェニール：サームエス 700 “
 トリエチルビフェニール：サームエス 800 “
 ジベンジルトルエン：Neo SK-OIL 綜研化学
 n-ヘキサン：残留農薬試験用
 塩化ナトリウム：特級
 無水硫酸ナトリウム：PCB分析用
 硫酸：特級
 水酸化カリウム：特級
 シクロロメタン：残留農薬試験用
 シリカゲル：ワコーゲル S-1

【器具】

分液ロート：2ℓ，100ml

カラムクロマト管（300mm×10mmφ）

三角フラスコ：300ml

循環式水蒸気蒸留装置

ナス型フラスコ 200ml

エバポレーター

注 解

1) エチルビフェニール，ジエチルビフェニール，トリエチルビフェニール及びジベンジルトルエンの標準品として用いたサームエス600，700，800及びNeo SK-OIL 1400のFIDによるガスクロマトグラムを図-1に示す。また，各ピークの同定はGC-MSによりおこない，純度は，FIDのガスクロマトグラムの面積より算出した。各標準品の物性及び純度は下記のとおりである。

また，エチルビフェニール類及びジベンジルトルエンの主要なピークのFIDに対するMFの相対感度を下記に示した。相対感度の数値はピークNo.1のMF/FID値を1.0として表わした。

この結果よりそれぞれの定量値はエチルビフェニールで90～110%，ジエチルビフェニールで60～170%，トリエチルビフェニールで60～160%，ジベンジルトルエンで45～220%の誤差をもっている。

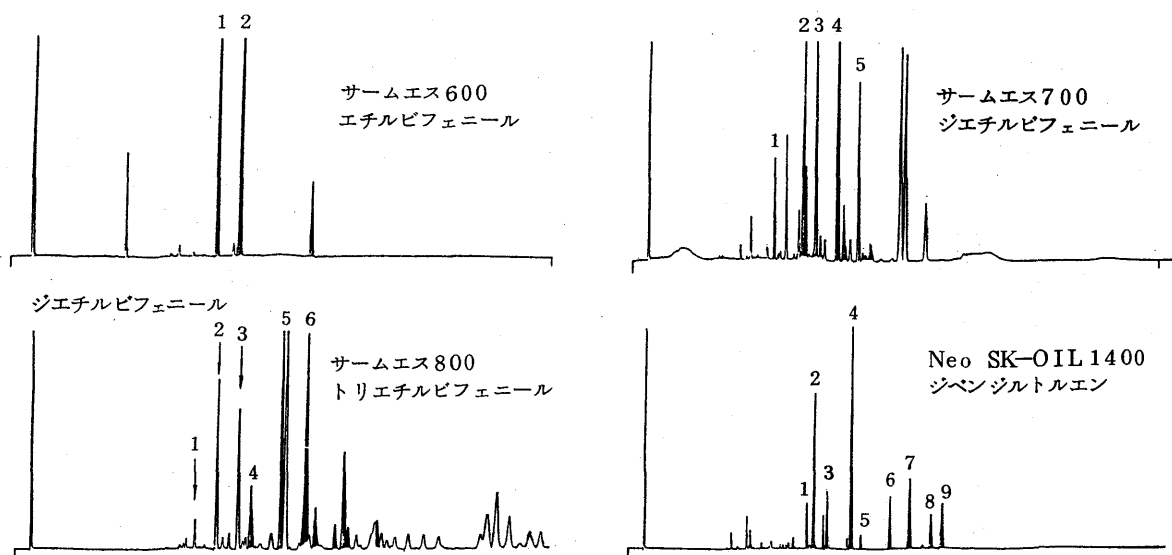


図-1 標準品（サームエス600，サームエス700，サームエス800 Neo SK-OIL 1400）のガスクロマトグラム（Supelcowax10 0.32mm×60m）

		比 重	沸 点	純 度 (%)	
サームエス	600	1.00	286℃	エチルビフェニール	94.9
	700	0.999	315℃	ジエチルビフェニール	66.7
	800	0.988	340℃	ジエチルビフェニール	11.8
Neo SK-OIL1400		1.04	391℃	ジベンジルトルエン	93.3
				トリエチルビフェニール	41.0

サームエス 600

No. MF/FID M/Z=182

1 1.0

2 1.1

サームエス 700

No. MF/FID M/Z=210

1 1.0

2 1.0

3 0.6

4 0.8

5 0.7

サームエス 800

No. MF/FID M/Z=210

1 1.0

2 0.7

3 0.9

No. MF/FID M/Z=238

4 1.0

5 1.6

6 1.3

Neo SK-OIL 1400

No. MF/FID M/Z=272

1 1.0

2 1.2

3 0.6

4 0.9

5 1.3

6 0.9

7 0.9

8 0.9

9 1.1

2) トリエチルビフェニールの確認 イオンM/Z=223はバックグラウンドに妨害ピークがあり使用することができなかった。

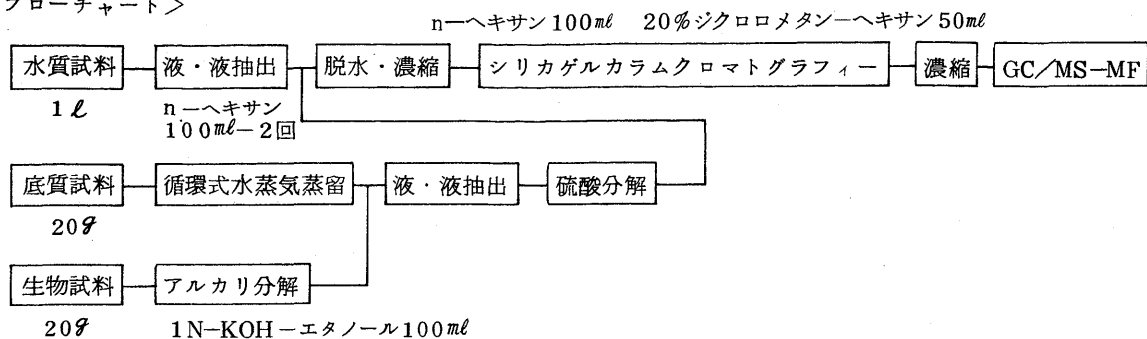
3)

物質名	濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	$\bar{R}$	SD	D	$\bar{D}$	検出限界 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	定量限界 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
エチルビフェニール	1.0	24.0	3.73	0.248			
	2.0	44.2	3.91	0.283	0.415	1.3	4.2
	5.0	118	10.6	0.715			
ジエチルビフェニール	1.0	23.4	1.57	0.107			
	2.0	39.6	4.32	0.347	0.464	1.4	4.6
	5.0	131	15.5	0.939			
トリエチルビフェニール	1.0	23.8	2.09	0.140			
	2.0	37.4	2.54	0.216	0.365	1.1	3.7
	5.0	108	10.0	0.740			
ジペンシトルエン	1.0	19.8	1.76	0.141			
	2.0	37.8	3.18	0.268	0.343	1.0	3.5
	5.0	86.2	6.72	0.620			

§ 2 解 説

【分析法】

<フローチャート>



<分析法の検討>

1. 検量線 図-2に代表的検量線を示す。

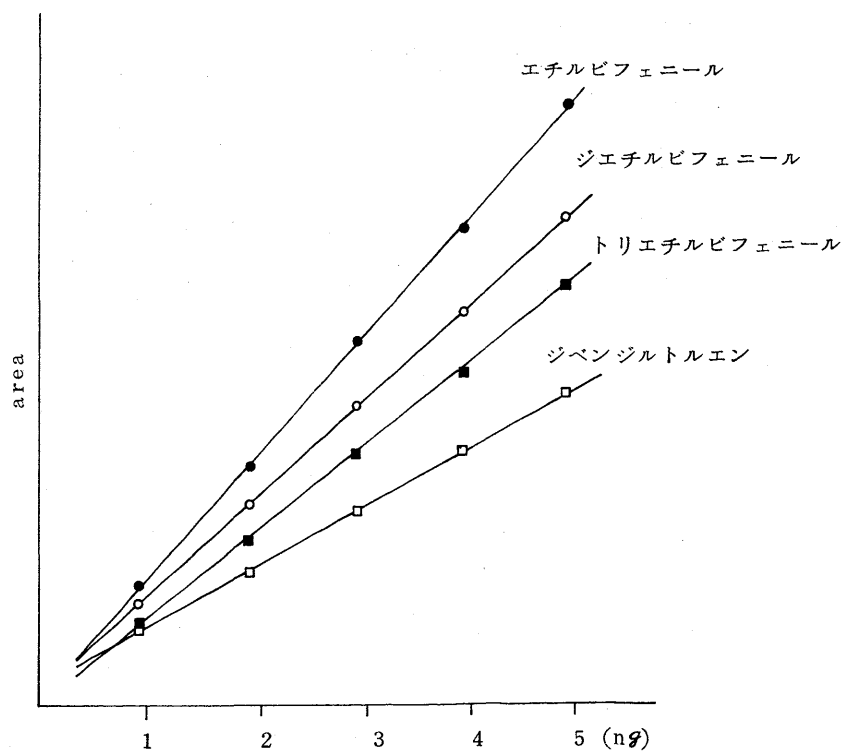


図-2 検量線

2. 添加回収実験

エチルピフェニール

	添加量	n	試料量	回収率 (%)			C V (%)		
				mono	di	tri	mono	di	tri
精製水	1 μ g	4	1 l	75	90	108	15.6	6.7	8.8
	2 μ g	4	1 l	69	76	85	8.9	10.9	6.8
	5 μ g	4	1 l	87	102	98	7.8 7.0	11.8	9.3
海水	5 μ g	2	1 l	109	121	115	—	—	—
底質	5 μ g	7	20 g	62	95	86	10.3	15.6	18.2
生物	5 μ g	7	20 g	83	89	100	20.3	19.3	16.8

ジベンジルトルエン

	添加量	n	試料量	回収率 (%)	C V (%)
精製水	1 μ g	4	1 l	99	8.9
	2 μ g	4	1 l	105	8.4
	5 μ g	4	1 l	105	7.8 7.8
海水	5 μ g	2	1 l	95	—
底質	5 μ g	7	20	88	18.6
生物	5 μ g	7	20	110	20.4

3. シリカゲルカラムクロマトグラフィー

エチルピフェニール類及びジベンジルトルエンは共にヘキサン100mlでは溶出しなかった。

10%ジクロロメタン-ヘキサンではエチルピフェニール類は20~30mlに溶出した。

また、20%ジクロロメタン-ヘキサンでは、ジベンジルトルエンは20~30mlに溶出した。

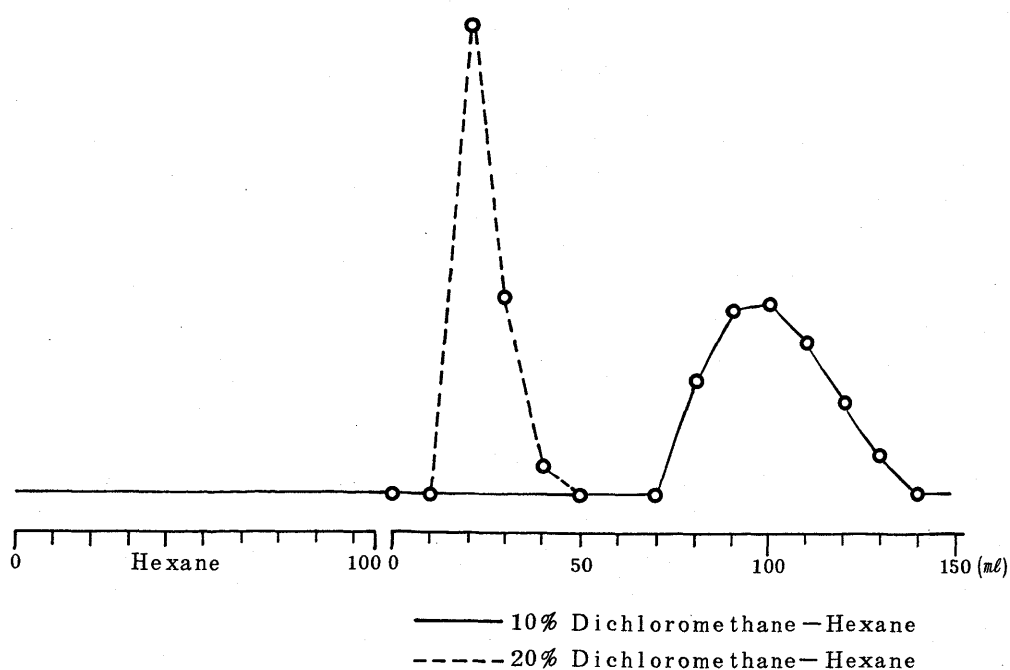
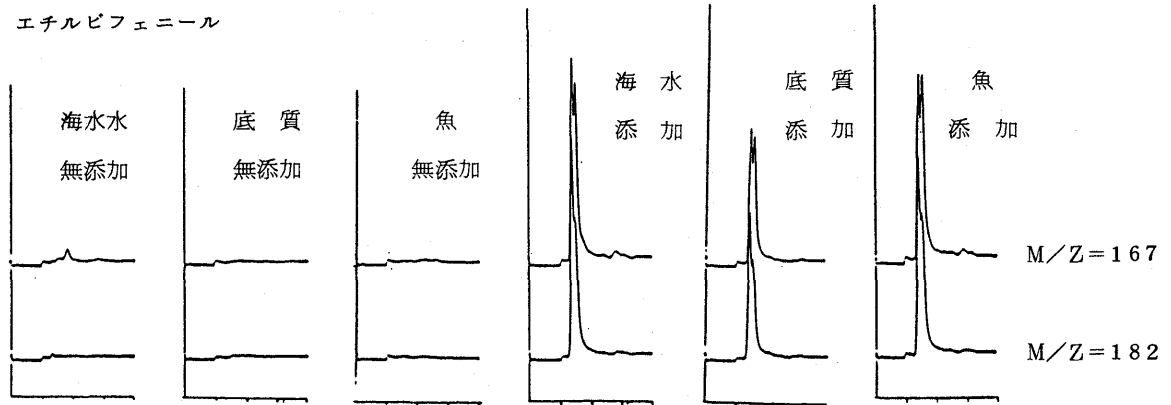
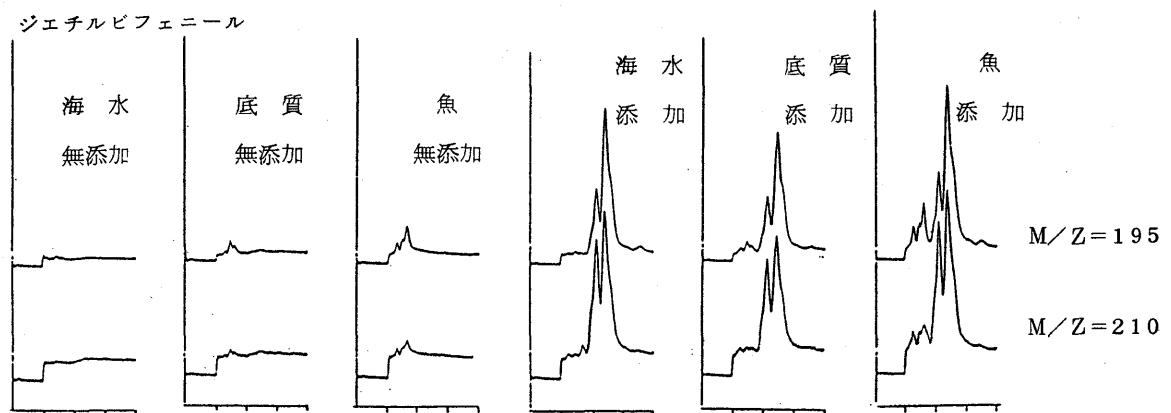


図-3 ジベンジルトルエンのシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる溶出曲線

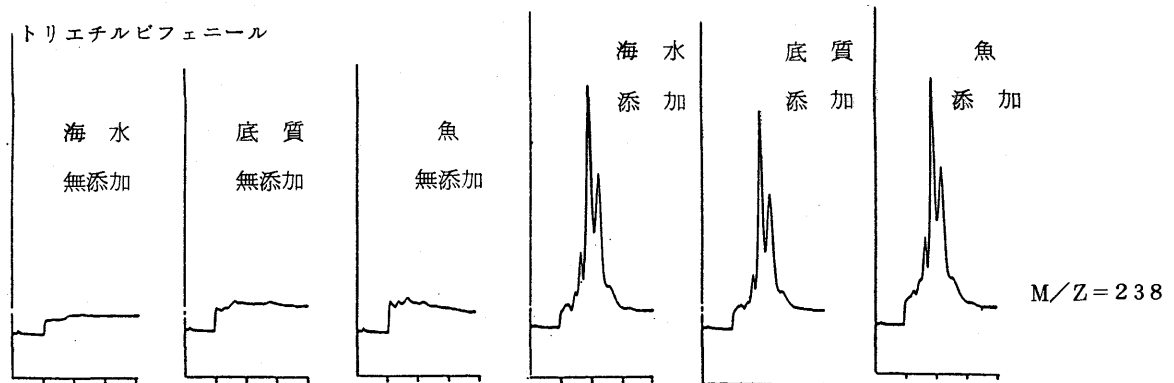
エチルビフェニール



ジエチルビフェニール



トリエチルビフェニール



ジベンジルトルエン

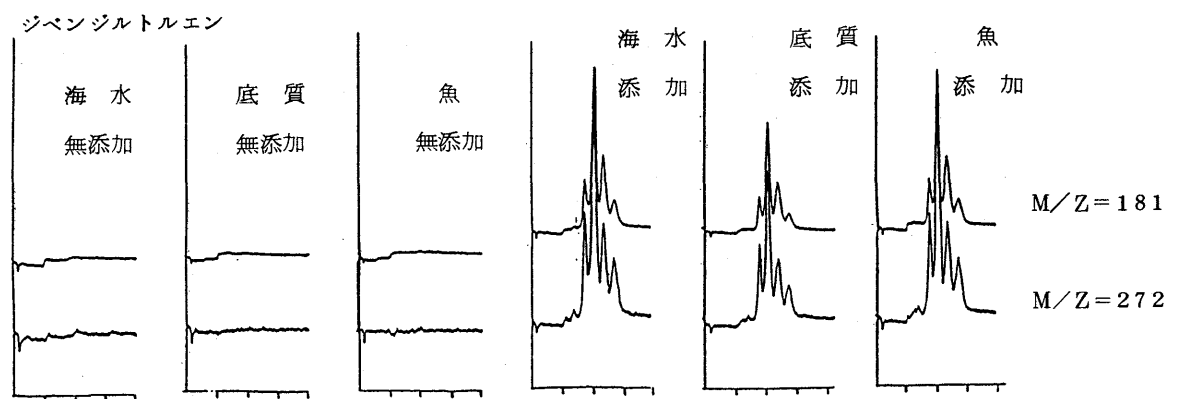


図-4 海水、底質及び魚のマスフラグメントグラム

4. 分解性スクリーニング検討結果

物質名	pH	初期濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	1 時間 (%)	5 日間 (%)	
				暗 所	光 照 射
エチルビフェニール	5	0.01	102	88	—
	7	0.01	100	98	99
	9	0.01	99	102	—
ジエチルビフェニール	5	0.01	98	94	—
	7	0.01	101	98	100
	9	0.01	97	103	—
トリエチルビフェニール	5	0.01	103	100	—
	7	0.01	99	101	96
	9	0.01	96	98	—
ジベンジルトルエン	5	0.01	96	96	—
	7	0.01	102	98	97
	9	0.01	98	99	—

5. クロマトグラム

<環境試料分析>

海水、底質及び生物（魚）試料について分析を行ったが、いずれも不検出であった。図-4に海水、底質及び魚のマスフラグメントを示す。

【評価】

本法により、PPb オーダーの環境試料の分析が可能である。

中 川 順 一, 岡 本 寛, 土 屋 悦 輝, 笹 野 英 雄

参 考 文 献

5 1 年度分析法開発調査報告書：北海道公害防止研究所

5 2 年度分析法開発調査報告書：兵庫県公害研究所