文 献

- 1) V. Lidums, *et al.*: *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2150 (1968).

☆

A study of ashing for the rapid determination of mercury in biological oily materials. Ryuzo TSUJINO, Sadao UEDA* and Takenori MORITA** (*Nippon Jarrell-Ash Co., Ltd., 28, Joshungamae-cho, Shimotoba, Fushimi-ku, Kyoto-shi, Kyoto; **Yanagimoto MFG Co., Ltd., 28, Joshungamae-cho, Shimotoba, Fushimi-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

Total mercury in biological oily materials is rapidly determined by combination of combustion in air, absorption and vaporization of mercury and flameless atomic absorption.

Combustion of oily sample of about 0.1 g in air stream is perfectly carried out in the presence of cobaltic oxide catalyst.

The combustion gases are passed through a potassium permanganate solution where mercury is absorbed. Mercury absorbed is vaporized with stannous sulfate and hydroxylamine hydrochloride, and then lead to flameless atomic absorption spectrophotometer for measurement. One sample is analyzed in about ten minutes with less than 0.06 of standard deviation for 2 ppm of mercury.

(Received Oct. 23, 1972)

GC-MS による 1ppb オーダーの塩化メチル水銀の同定; 蒸発法によるベンゼン溶液試料濃縮

大越純雄, 高橋富樹, 佐藤俊夫*

(1972 年 10 月 31 日受理)

1 緒 言

工場排水などに含まれている極微量の塩化メチル水銀 (MMC) の同定法としては, 現在これを溶媒抽出法により少量のベンゼン溶液に濃縮したのち, ガスクロマトグラフで分離し電子捕獲型検出器 (ECD) で検出して¹⁾, その保持容量を確かめるとともに, イオウ化合物によりピークを消去する方法が多く用いられている。しかし本化合物の有無が社会に及ぼす影響が大きいため, 物質の

最終確認が必要であると考えガスクロマトグラフ直結型質量分析計 (GC-MS) による同定法を検討した。しかし現在の GC-MS 法による MMC の検出限界はマスマススペクトル法で数 ppm, 親イオンフラグメントグラフ法で数百 ppb であり, たとえば 0.1~1 ppb の試料については 5000 倍以上濃縮する必要がある。しかし, 単純にベンゼン溶液試料を加温または室温蒸発させても MMC の回収率は 0 に近く²⁾, 問題が多いので試料濃縮法を中心に研究を行なった。

2 装置および試薬

GC-MS 装置は島津-LKB 9000 型である。GC 用分離カラムとしては 5% ジエチレンジクロールサクシニート-クロモソープ W (60~80 メッシュ) 3 mmφ×2m (ガラスカラム) を用いた。カラム温度は 155°C, キャリヤーガスはヘリウムでその流速を 30 ml/min とした。MS のイオン源温度は 270°C, イオン化電圧 70 eV, イオン加速電圧 3.5 kV, トラップ電流は 60 μ A とした。イオン源出口スリット幅は 0.3 mm, コレクタースリット幅は 0.15 mm, 磁場走査範囲は M/e にして, 0~400, マスマススペクトル測定時間は 5 秒間, 記録には UV オシログラフレコーダーを使用, モレキュラーセパレーター温度を 190°C とした。これとは別に ECD を検出器とする GC 装置として島津 3AE 型を用い, 濃縮前後の MMC 濃度を測定し回収率を求めた。カラムは GC-MS のと同じでキャリヤーガスを窒素ガス, その流速を 60 ml/min とし, カラム温度は 160°C とした。

蒸発濃縮器は 1 ml の試料を 20 μ l までに濃縮するために試作したもので, 内径 9 mm の活せん付き試験管の上部から約 6 cm のところをガスバーナーで加熱して, 内径約 1.5 mm, 長さ 2 cm ぐらいに細く引き延ばし, その先を封じ切って, 1 ml と 20 μ l のところに 2 本目盛を正確に焼きつけたものである。この中に試料を入れこれに 100V, 750W の熱風送風器で熱風を吹きつけて蒸発濃縮した。

MMC は三津和化学製を 100 ppm ベンゼン溶液に調製してから各必要濃度までうすめて用いた。L-システイン, ベンゼン, 塩酸および塩化第二水銀は試薬特級, チオ硫酸ナトリウムは写真用を用いた。

3 実験結果

3.1 予備実験

まず西ら¹⁾の抽出濃縮法により, 0.1, 0.5, 0.75 および 1 ppb の MMC 水溶液各 500 ml を 1 ml ベンゼン溶液にまで濃縮したが, 濃度が低いことと抽出温度が 27°C と高かったためか, 回収率は 30~33% と小さかったが再現性はよかった。次にこの濃縮試料をさらに 20 μ l まで濃縮する方法について二, 三検討した。まずベンゼン溶液試料について冷凍濃縮法を試みたが溶液の

* 工業技術院北海道工業開発試験所: 北海道札幌市豊平区東月寒 41-2

過冷却度が大きく容易に固相が析出しないことがわかった。次に減圧蒸発法を試みた。すなわち 2.5 ppb のベンゼン溶液試料 1 ml を上記濃縮器にとり圧力 700 および 500 mmHg, 蒸発温度 3 ないし 50°C の範囲で MMC の回収率を測定したが、低温では時間が長くなりすぎ（室温では 15 時間で回収率 80%）また高温では回収率が 0 に近く実用的でなかった。さらに蒸発濃縮法として定温湯浴に濃縮器を浸し 50~70°C の一定温度でベンゼン溶液試料をそのままあるいは塩化水素ガスとアンモニアガスをそれぞれ吹き込んでから濃縮することを試みたが、最高でも回収率は 60% 程度であった。

3.2 蒸発濃縮法

濃縮器に MMC 2.5 ppb のベンゼン溶液 1 ml をとり、20 μ l になるまで送風器で熱風を吹きつけて蒸発濃縮を行なった。この場合濃縮器の温度むらを小さくするため濃縮器と送風器の間に直径 12 cm, 長さ 20 cm の亜鉛びき鉄板製円筒を置きその中に約 24 メッシュの金網をはりつけて熱風を通した。蒸発温度は送風器と濃縮器の間隔を変えて調節し、その各温度における濃縮時間と濃縮度を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。測定点はかなりばらつくが、各温度における 4 回の測定値の平均を求めると Fig. 1 のように濃縮度と濃縮時間の間にはよい相関がなりたつ。Fig. 1 から明らかなように、蒸発温度が高ければ濃縮時間は短くなるが濃縮度は小さい。以上の結果は 25 および 50 ppb の試料についても同一である。本報では濃縮時間と所要の濃縮度を考慮して濃縮温度を 70°C $\pm$ 2°C とした。濃縮に要した時間は 3 時間前後、濃縮度は 39 $\pm$ 4 である。

Fig. 1 Concentration efficiency of the present evaporation method

Initial sample volume and concentration: 1 ml, 2.5 ppb; Final sample volume: 20 μ l; ● 76°C $\pm$ 2°C; ▲ 72°C $\pm$ 2°C; ○ 69.5°C $\pm$ 2°C; □ 67°C $\pm$ 2°C; × 62°C $\pm$ 2°C; △ 58°C $\pm$ 2°C; Big marks in the figure refer to the mean values

3.3 抽出法と蒸発法の併用濃縮

実際に抽出法と蒸発法を併用した場合の結果を Table I に示す。抽出法で平均 175 倍、蒸発法で 35 倍、計 5500 倍の濃度が得られた。ここで蒸発法による濃縮度が 3.2 に述べた 39 倍から 35 倍に減少したのは、水溶液濃縮操作における損失のため実際には 0.9 ml $\pm$ 0.05 ml のベンゼン溶液試料しか得られなかったためである。

Table I Concentration of CH₃HgCl by a combined method of solvent extraction with evaporation

Concentration of CH ₃ HgCl		Concentration degree (times)
Initial† (ppb)	Final†† (ppb)	
0.1	520	5200
0.1	560	5600
0.1	590	5900
0.5	2750	5500
0.5	2800	5600
0.5	2650	5300
		Mean 5500

† Aqueous solution of 500 ml; †† Benzene solution of 20 μ l

3.4 GC-MS による同定

1 ppb 水溶液試料を 3.3 の方法により濃縮した 20 μ l の試料から 5 μ l を GC-MS に注入して全イオン検出器により MMC のクロマトグラムを求めようとしたが、検出器の感度不足のためピークの検出はできなかった。そこで 1000 ppm のベンゼン溶液を注入して、あらかじめ MMC のピーク位置を確かめたのち、濃縮試料を注入してピーク位置近傍のマスペクトルを 3~4 回続けて測定した。その結果 0.1 ppb の試料ではその分解生成物である Hg⁺ のピーク（7 本の水銀同位体ピークから構成される）しか観測されないが、0.5 ppb では明りょうな Hg⁺ ピークのほかわずかに MMC 親イオン CH₃HgCl⁺ と HgCl⁺ および CH₃Hg⁺ の各フラグメントピークが現われ、1 ppb ではこれらイオンがすべて明りょうに観測され一見して本化合物であることが確認できた。また親イオンピーク中の M/e 252 ピークについてフラグメントグラムを測定することにより 0.1 ppb の試料についても MMC を確認することができた。

4 結 語

理想的には 25000 倍、実際には平均 5500 倍より濃縮されず回収率では 22% であったが、1 ppb の MMC 水溶液を抽出法と蒸発法を併用することにより、GC-MS でその存在を最終確認できる程度に濃縮できた。この方法により水銀電解法による水酸化ナトリウム製造工

場の処理前排水中に最高 2 ppb 程度の MMC が存在していることを確認した。

(1972 年 1 月、本会冬季研究発表会において講演)

文 献

- 1) 西 末雄, 堀本能之: 本誌, **17**, 1247 (1968).
- 2) 千葉盛人: 昭和 44 年度第 2 回公害対策研究会テキスト, p. 18 (公害研究対策センター).

☆

Identification of methylmercury chloride at the level of 1 ppb by gas chromatography-mass spectrometry; Concentration of benzene sample solution by evaporation. Sumio OHKOSHI, Tomiki TAKAHASHI and Toshio SATO (Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 41-2, Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

A method of final confirmation of methylmercury chloride (MMC) in waste water at the level of 1 ppb has been established by a combination of the concentration technique and the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

First, MMC in water sample of 500 ml was concentrated about 175 times to benzene phase of 1 ml according to a solvent extraction method developed by Nishi. Further concentration was, however, required for the present purpose, because of the still lower sensitivity of the modern GC-MS apparatus.

Various concentration techniques were examined, but the following evaporation method was found to be practical for the purpose: 1 ml of the benzene sample solution was taken in a stoppered test tube of 9 mm i.d.×8 cm tapered at the position of 6 cm from the top to 1.5 mm i.d. and evaporated at 70°C for 3 hours by blowing the tube with air from a hot air blower.

This enables us to prepare a benzene solution of 20 μ l containing MMC concentrated more than 5000 times and identify MMC at the level of 1 and 0.1 ppb by the mass spectrometry and the fragmentgraphy in GC-MS, respectively.

(Received Oct. 31, 1972)

蛍光光度検出器による製剤中の 2, 2-ジクロルビニル-ジメチルホスフェイトの分析*

堀場正雄, 北原 一, 村野 敦**

(1972 年 11 月 1 日受理)

1 緒 言

2, 2-ジクロルビニル-ジメチルホスフェイト (DDVP) は有機リン系殺虫剤の一つで、低毒性で、いね、そ菜、果樹の諸害虫に対して効力があり、乳剤や油剤として広く用いられている。DDVP の分析法には、中和滴定法¹⁾、赤外吸収法²⁾、比色法^{3)~6)}、ガスクロマトグラフ (GC) 法^{7)~11)} などがあるが、GC 法が感度、選択性の点から最もすぐれている。しかし、一般に油剤中には 1% 以下の DDVP が含まれ、他はクロシンなどの溶剤であり、このような油剤中の DDVP を熱伝導度型検出器 (TCD) や水素炎イオン化型検出器 (FID) 付きの GC で分析したところ、油剤中のクロシンなどと DDVP との分離が不完全なため定量できなかった。そこで、検出器に蛍光光度検出器 (FPD) を用いて、含リン化合物を特異的に検出することにより、クロシンの妨害を除き変動係数 1.71% で、0.1~0.6% 処方の油剤を正確に分析できたので報告する。

2 試薬および装置

DDVP 基準品: 公定法¹²⁾ により精製し検定する。

標準試料: DDVP 基準品約 100 mg, 200 mg および 600 mg をそれぞれ精密に量り、クロシン (日石燈油) を加えて溶かしそれぞれ正確に 100 ml とする。これらをそれぞれ 0.1%, 0.2% および 0.6% 処方標準試料とする。

内標準溶液: O, O, S-トリメチルジチオホスフェイト (TMP) 約 150 mg を精密に量り、n-ヘキサンを加えて溶かし正確に 1000 ml とする。

カラム充てん剤: 60~80 メッシュの酸洗いし、シラン処理したクロモソルブ W にポリエチレングリコール 20-M (PEG-20M) を重量で 2% 含浸する。

カラム: 長さ 1.5m, 内径 3mm のガラス製カラム。

* 農薬および関連化合物の分析に関する研究 (第 24 報). 前報は A. Murano: *Agr. Biol. Chem.* (Tokyo), **36**, 2203 (1972)

** 住友化学工業株式会社宝塚研究所: 兵庫県宝塚市高司 4-2-1