The Japan Society for Analytical Chemistry

結晶の外に CdQ_2 の針状（もしくは柱状）結晶があり (Fig. 4a)，次に CdQ_2 針状結晶のみとなり (Fig. 4b)，約 30 分後 PbQ_2 針状結晶が再び析出する (Fig. 4c)．ところが長時間反応させても CdQ_2 の形態は針状結晶のままであり，単独の場合に見られるような大きな六角形板状結晶には変化しない (Fig. 4d)．沈殿粒子をX線回折分析すると CdQ_2 の正方晶系に相当する回折線は全く見られず，板状結晶の構造である単斜晶系の回折線と PbQ_2 針状結晶の回折線が得られた (Fig. 2i)．

4 考　　察

前回の報告[1]では共沈殿反応を pH 6.0, 8.4, 10.4 及び 12.0 で行っているが，今回はほぼその中間であり，かつ緩衝液が容易に作製できる pH 9 を選んだ．PFHS 法で生成した単独の CdQ_2 の沈殿粒子の形態的性質は一部既報[2]のように pH 7～12 の範囲では同様で，まず正方晶系の針状結晶を発生し，母液中で熟成すると単斜晶系の板状結晶へ転移する．今回の共沈殿の実験では CdQ_2 の針状結晶の転移が PbQ_2 の針状結晶の存在によって抑制されることが分かった．次に沈殿を生成するときあらかじめ別の沈殿を反応系中に共存させておくと，これが種子となって後から生成する沈殿に影響を与えることがある．PbQ_2 が存在する懸濁液中で CdQ_2 が生成すると，鉛とカドミウムの置換によって生成する場合でも，CdQ_2 は PbQ_2 の針状結晶に強く影響されて安定な針状結晶として析出する．しかしこの場合形態は針状結晶であるが，結晶構造は板状結晶に特有な単斜晶系である．PbQ_2 の種子作用が CdQ_2 の形態にのみ作用してその結晶構造まで変える効果はないものと考えられる．

(1976 年 10 月，本会第 25 年会において一部発表)

文　　献

1) 滝山一善，山田ゆきえ：本誌，**18**, 722 (1969).
2) 滝山一善，幸前照美：同上，**22**, 291 (1973).
3) 滝山一善，谷川八千代，幸前照美：同上，**22**, 533 (1973).
4) 滝山一善，幸前照美，植木康代，石田啓美：同上，**25**, 422 (1976).

☆

Coprecipitation of lead with cadmium 8-hydroxyquinolate from homogeneous solution. Kazuyoshi TAKIYAMA and Hiroko SAKAI (Department of Home Science, Mukogawa Women's University, 6-46, Ikebiraki-cho, Nishinomiya-shi, Hyogo)

An 8-acetoxyquinoline solution was added to the solution of pH 9 containing cadmium and lead ions to precipitate the 8-hydroxyquinolate from homogeneous solution. The crystal habit of the precipitates was studied from the viewpoint of crystal chemistry. Cadmium 8-hydroxyquinolate appeared initially in the needle form accompanied with a slight amount of lead. The precipitation of most of cadmium was followed by the precipitation of lead 8-hydroxyquinolate crystals in the long needle form. The needle crystals of cadmium 8-hydroxyquinolate belonging to the tetragonal system transform easily to the hexagonal plate crystals belonging to the monoclinic system. But the transformation was restrained by the presence of stable needle crystals of lead 8-hydroxyquinolate. When cadmium and 8-acetoxyquinoline solutions were added to the suspended solution of the needle crystals of lead 8-hydroxyquinolate at pH 9, lead was replaced so rapidly with cadmium that cadmium 8-hydroxyquinolate formed as the needle crystals, and then the appearance of the long needle crystals of lead 8-hydroxyquinolate was followed. Cadmium 8-hydroxyquinolate crystals formed were of needle shape, differing from the hexagonal plate in the stable form, but it was found that their crystal structure belonged to the monoclinic system. The shape of cadmium 8-hydroquinolate crystals was affected by the presence of the needle crystals of lead 8-hydroxyquinolate and they kept the needle shape.

(Received Nov. 19, 1976)

Keywords
Cadmium 8-hydroxyquinolate
Coprecipitation
Lead 8-hydroxyquinolate
Precipitation from homogeneous solution

無炎原子吸光法による魚肉中の水銀分析

——金アマルガム捕集法と還元気化法の比較——

田口　正，保田健二，土器屋由紀子，
清水　誠，戸田昭三*

(1976 年 12 月 27 日受理)

1 緒　　言

現在，原子吸光法による水銀分析法は，主として還元気化法と加熱気化法が用いられている．著者らは既報[1]において還元気化法を用いるための湿式分解法を比較した結果，試薬からの汚染などの点から硝酸-過酸化水素水による分解法が良いことを報告した．

* 東京大学農学部：東京都文京区弥生 1-1-1

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

一方加熱気化法について，西ら[2]及び田中ら[3]は，金アマルガムを用いる方法で良好な回収率を報告している．この方法は迅速，簡便であるという特長を持っており，1回の測定に必要な試料量が少ないため，少量しか入手できない貴重な試料については，有効である．しかし均一化されていない試料を扱う場合，試料によるばらつきが問題となる．

そこで今回，測定に及ぼす諸条件を検討するとともに，既報[1]同様フトツノザメの筋肉を用い，両分析法の比較を行った．更に硝酸-過酸化水素水による水銀測定用試料分解溶液を用いて，他金属の定量を行ったので併せて報告する．

2　装置及び試薬

2•1　装　置

還元気化法は，既報[1]同様の装置を用いた．石英管燃焼-金アマルガム法（以下金アマルガム法と略記する）は，杉山元 MV-250 水銀分析用試料分解装置に島津水銀分析計 UV-201，又は東芝ベックマン MV-253 を組み合わせて用いた*．水銀以外の金属の定量には，第二精工舎製 SAS-721 型原子吸光装置及び Varian Tectron AA-1000 にカーボンロッドアトマイザー 63 型を付設し用いた．

2•2　試　薬

試薬，標準溶液は既報[1]と同様である．金アマルガム法の加熱分解に用いる中和剤は，田中[3]らの報告に準じて水酸化カルシウムを使用した．この水酸化カルシウムは，特級試薬を 500°C の電気炉で約3時間加熱して水銀を除去したものを用いた．

3　試　　料

既報[1]同様，フトツノザメ (*Squalus mitsukurii*) を用いた．採取部位は，魚体左側面の第一背びれから，しりびれの間の筋肉である．

4　実験操作

湿式分解還元気化法は，既報同様に行った．金アマルガム法での試料量は，オーチャードリーブス (NBS SRM-1157)，オイスターパウダー[4]で約 50 mg，魚肉は湿重量で (5～100) mg 使用した．試料は石英ボートに採り，中和剤として水酸化カルシウム約 0.2 g を全体にふりかけ，試料分解装置にそう入し分析に供した．標準溶液，試薬ブランクについても同様の操作を行った．

水銀以外の金属の定量には，フレーム法，及びフレームレス法を用いた．測定条件は Table 1 に示す．

Table 1　Experimental conditions for flame emission and atomic absorption spectrometry

	K	Na	Mg	Ca	Zn	Cu†
Mode	FE	FE	AA	FE	AA	Flameless AA
Anal. line (nm)	766.5	589.0	285.2	422.7	213.9	324.8
S. B. W. (nm)	0.4	0.4	1.0	0.4	1.0	0.5
Lamp current (mA)	—	—	6	—	6	12
Flame						
Air (l/min)	15	15	15	15	15	—
Acetylene (l/min)	2.9	2.5	2.9	3	2	—
Position	18 mm above the burner					

† Dry : 0.5 V, 40 s; Ash : 1.4 V, 20 s; Atomize : 6.6 V, 3 s

5　実験結果と考察

5•1　金アマルガム法における測定条件の検討

水銀の測定値に影響を与える因子としては，試料の燃焼時間，燃焼温度，酸素流量が考えられるので，標準溶液，オーチャードリーブスを用い測定条件を検討した．結果は，Fig. 1 に示したとおりである．標準溶液及び実試料とも燃焼時間，燃焼温度による影響は，ほとんど認められなかった．酸素流量の変化による影響は，標準溶液及び実試料で異なり，流量の変化が実試料の水銀測定に影響することを示していると考えられる．

測定条件は，装置の安定性などの点も考えて燃焼時間 8 分，燃焼温度 800°C，酸素流量を 1 l / min として実試料の測定を行った．

5•2　実試料における還元気化法と金アマルガム法との比較

オーチャードリーブス，オイスターパウダー[4]，フトツノザメの筋肉を用いて還元気化法と金アマルガム法との比較検討を行った．結果を Table 2 に示す．標準試料及び魚肉における還元気化法の値は，既報[1]と同様である．金アマルガム法の値は，異なる研究室に設置してある同型機種を3台用いて測定した．金アマルガム法はこれらの試料について，還元気化法よりもやや高い値を与えるが，その傾向は試料の種類により異なり，特に魚肉試料では顕著であった．このように金アマルガム法が高い値を示した原因としては，試料や標準溶液の急速な分解，試料の不完全燃焼，干渉性ガスの除去が不十分なため吸着剤に捕集された水銀以外の成分が誤差を与える

* 試料-燃焼ガスは，15 cm の燃焼管を通り，無水炭酸ナトリウム層を経て室温に冷却，除湿後，塩化金酸処理の 50 メッシュ付近のクロムソルブで水銀を捕集する．この捕集剤を急激に加熱し，水銀を酸素ガスにより測定セルへ導入するようになっている．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

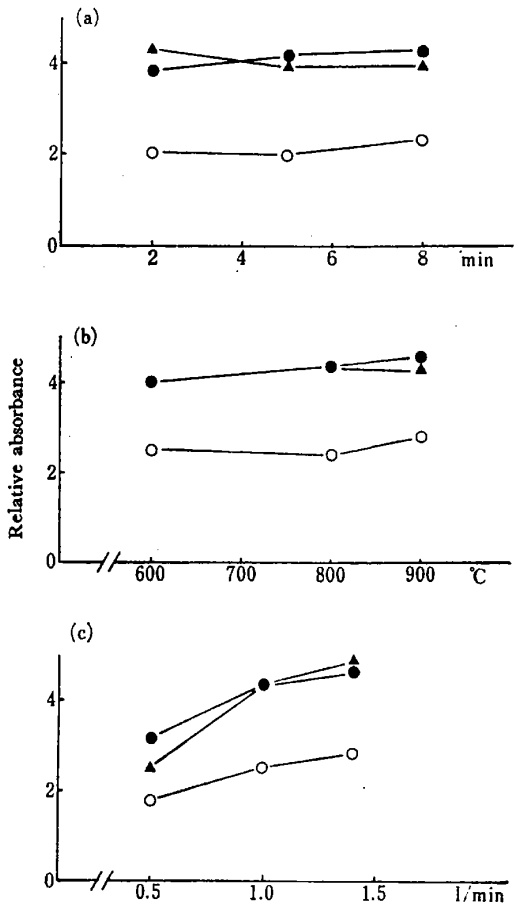

Fig. 1 Experimental conditions for combustion gold trap method

(a) Effect of combustion time on the absorbance, O_2 flow rate 1 l/min, combustion temp. 800°C; (b) Effect of combustion temperature on the absorbance, O_2 flow rate 1 l/min, combustion time 8 min; (c) Effect of oxygen flow rate on the absorbance, combustion temp. 800°C, combustion time 8 min; —○— $HgCl_2$ (Hg : 5 ng); —▲— Orchard leaves (50 mg); —●— $HgCl_2$ (Hg : 10 ng)

Table 2 Comparison of two methods of mercury determination by AAS

Sample	Acid digestion-reduction-AAS	Combustion-gold trap-AAS
Orchard leaves (μg/g dry matter)	0.151 0.159 av. 0.155†	0.174 0.180 0.170 av. 0.175[a)]
Certified value 0.155±0.015	0.139 0.135 0.139 av. 0.138††	0.213 0.206 0.191 av. 0.203[b)]
		0.260 0.220 av. 0.240[c)]
		0.156 0.168 0.164 av. 0.163[a)]
Oyster powder[4)] (μg/g dry matter)	0.165 0.172 0.169 av. 0.169††	0.203 0.212 av. 0.208[a)]
Shark muscle (μg/g wet matter)	1.45 1.53 1.43 1.57 1.51 av. 1.50††	1.90 2.28 2.16 2.95 1.81 2.18 av. 2.21[a)]
		2.21 2.92 2.36 2.25 2.29 2.08 2.66 2.42 av. 2.40[b)]

† H_2SO_4-HNO_3+$KMnO_4$ digestion; †† HNO_3-H_2O_2 digestion; a), b), c) The same type of apparatus at three different laboratories

Table 3 Elementary composition of shark muscle†

	K	Na	Mg	Ca	Zn	Cu
μg/g wet matter	4200	820	280	60	8	0.5
μg/g dry matter	18000	3500	1200	270	34	2

(average of triplicate)
† *S. mitsukurii*, T. L. 854 mm, B. W. 3.4 kg, mercury content : 1.12 μg/g (wet matter)

ことなどが考えられる．一般に金アマルガム法は，迅速，簡便で短時間に多数の試料を分析できるなどの特色を有する．しかし本実験で用いた装置では，正確さ，及び精度が劣るように思われる．このため常時他の分析法と比較し，標準試料などによる検討を行う必要があると考えられる．

5•3 魚肉分解試料溶液中の他金属測定

水銀分析に用いた硝酸-過酸化水素水分解溶液中の各金属の定量を試みた．結果を Table 3 に示す．なおオーチャードリーブス，オイスターパウダーについても，同じ分解溶液について同上の金属の測定を行ったところ保証値あるいは平均の値に良く一致した．

Stevens, Brown[5)] らは，ヨシキリザメ筋肉について，銅 4.4 μg/g（乾燥重量），亜鉛 35 μg/g（乾燥重量）と報告しており，本研究のフトツノザメの値と同じ傾向を示している．

このように分解溶液を水銀測定だけでなく，他金属測定に利用できることは，酸分解還元気化法の一つの利点といえるであろう．

終わりに本研究に当たり，金アマルガム法測定装置一式を使わせていただいた国立公害研究所生物環境部，畠山成久氏，国立公衆衛生院衛生薬学部，藤田昌彦氏，杉山元医理器，中野信雄氏に厚く感謝致します．

（1976 年 10 月，本会 25 年会及び第 12 回応用スペクトロメトリー東京討論会において一部発表）

文　献

1) 田口　正，保田健二，土器屋由紀子，清水　誠，戸田昭三：本誌，**26**，438 (1977).

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

2) 西　末雄，堀本能之，中野信雄：本誌，**23**，386 (1974).
3) 田中克彦，深谷勝久，福井昭三，管野三郎：衛生化学，**20**，344 (1974).
4) R. Fukai : *Progress Report* No. 13, IAEA-Monaco (1976).
5) J. D. Stevens, B. E. Brown : *Mar. Biol.*, **26**, 287 (1974).

☆

Mercury determination in fish samples by flameless atomic absorption spectrometry; Comparison between combustion-gold trap method and wet digestion-reduction method.

Masashi TAGUCHI, Kenji YASUDA, Yukiko DOKIYA, Makoto SHIMIZU and Shozo TODA (Faculty of Agriculture, the University of Tokyo, 1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo)

The determination of mercury in shark muscle, oyster powder and Orchard Leaves (NBS-SRM, 1571) by using the combustion-gold trap-flameless atomic absorption method was compared with that of acid digestion-reduction-flameless atomic absorption method. The former method appeared to have a tendency to give a higher value of mercury, especially in fish sample. The influence of the oxygen flow rate, the temperature of the furnace for the combustion of the sample, and the time of combustion on the measurement of mercury in standard solution and in Orchard Leaves were examined. The variation of oxygen flow rate caused a different influence on the mercury determination of standard solution and that of Orchard Leaves. From these results it is suggested that the combustion-gold trap method should be utilized with much care. The concentration of K, Na, Mg, Ca, Cu and Zn in shark muscle were determined by flame emission and atomic absorption spectrometry utilizing the same solution with the acid digestion solution used for mercury determination.

(Received Dec. 27, 1976)

Keywords

Combustion-gold trap method
Mercury determination
Shark muscle

薄層及びガスクロマトグラフィーによる殺虫剤の迅速な同定のための分族法

庄山　正敏*

(1977 年 1 月 21 日受理)

1　緒　　論

農薬のスクリーニング法は残留分析の進歩に伴い多数の報告がなされ，鈴木らの一連の研究[1)~5)]，裁判化学的な立場からの報告[6)7)]があるが，毒性の高い農薬が禁止になって以来，裁判化学的にも転換期を迎え，多種類の農薬へ拡大する傾向を示しているため，毒性の強弱とは関係なく農薬全体のスクリーニング法を必要としている．しかし殺虫剤，殺菌剤，除草剤を一括するのはぼう大な数にのぼるため困難と考え，裁判化学においてほとんどを占める殺虫剤に限定し，その迅速な同定を目的とした分族法について薄層クロマトグラフィー (TLC) 及びガスクロマトグラフィー (GC) を用いて検討したので報告する．

2　試薬及び装置

全 58 種類の殺虫剤はいずれも原体又は製剤より TLC，又はカラムクロマトグラフィーにより精製し（結晶化できるものは再結晶して使用），第 I 族パラチオン系，第 II 族カーバメート系，第 III 族カーバメート-有機リン剤混合系，第 IV 族有機塩素系，第 V 族ビス-(*p*-クロルフェニル) カルビノール系，第 VI 族含ハロゲン不含硫黄有機リン系，第 VII 族含ハロゲン含硫黄有機リン系及び第 VIII 族不含ハロゲン含硫黄有機リン系 (a, b 亜族) とした (Table 1).

TLC：担体，Wako-B-10, 0.25 mm，展開溶媒，1. ベンゼン：酢酸エチル＝4：1，2. *n*-ヘキサン：ベンゼン＝4：1，3. *n*-ヘキサン：アセトン＝4：1，4. 石油エーテル：アセトン＝9：1，発色剤，1. 20% 炭酸ナトリウム溶液，2. 0.1% 2,6-ジブロモキノンクロルイミド溶液（メタノール），3. 0.05% 塩化パラジウム溶液 (0.5N 塩酸)，4. 0.5% *o*-トリジン溶液(エタノール)[8)]，5. 10% 硫酸，6. (a) 0.2% テトラブロモフェノールフタレインエチルエステルカリウム塩溶液（アセトン），(b) 0.5% 硝酸銀溶液（水 10 ml で溶解，アセトンで 100 ml），(c) 5% クエン酸溶液（25 ml の水に溶解，アセトンで 50 ml)[9)]．発色剤 6 は (a)，(b) を重ねて噴霧，2 分後に (c) を噴霧する．

* 愛知県警察本部犯罪科学研究所：愛知県名古屋市中区三ノ丸 2-1-1

NII-Electronic Library Service