

ground ratio at 45° was larger than that at 90°. When high energy electrons were detected with the flow of Q gas, asymmetric peaks appeared in CEM spectrum due to the count loss of electrons. The phenomenon was explained by the space charge effect coupled with the scanning speed of time scaler of multichannel pulse height analyzer.

(Received March 15, 1984)

Keyword phrases

working characteristics of gas flow proportional counters; detector for conversion electron Mössbauer spectroscopy; energy distribution of resonant electrons; asymmetric peaks of CEM spectra; angular dependent CEM spectra;

ガスクロマトグラフ質量分析による低濃度塩化メチル水銀の定量

藤原 和夫*, 玉浦 裕[®], 桂 敬**

(1983年12月2日受理)

ガスクロマトグラフ質量分析による低濃度塩化メチル水銀の迅速定量法として, カラム中で捕集濃縮する方法を検討した. 20% ジエチレングリコールコハク酸-水銀, Chromosorb W を充てんしたガラスカラムを用い, カラム温度 40°C で試料 200 μ l を注入し, 塩化メチル水銀を捕集濃縮した. その後, 70°C までカラム温度を昇温させ, 1分間その温度に保ち溶媒を流出させ, 次いで 160°C まで急激に平均 30°C/min で昇温し, 塩化メチル水銀を流出させた. 5 μ g/l 以上の濃度であれば, イオン質量 m/z 202 (水銀), 252 (塩化メチル水銀) のピークについて同時にマスフラグメントグラムを測定することにより, 定量及び定性分析が簡便に行えることが分かった.

1 はじめに

水質汚濁防止法では, アルキル水銀化合物の測定を, 環境庁告示第 64 号 (公定法) により行うことが規定されている¹⁾. この方法は, 電子捕獲型検出器 (ECD) 付きガスクロマトグラフ法及び薄層クロマトグラフ法の両方²⁾ により行うが, 試験操作が煩雑で時間を要する. これに対し, ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) を用いれば簡便に行うことができると考えられる. GC/MS を用いた塩化メチル水銀の測定に関しては, 既に報告がなされているが³⁾, 公定法の定量限界付近で簡便に行う実際的な方法については, 報告が見当たらない. 本研究では, GC/MS による低濃度塩化メチル水銀の簡便かつ迅速な分析法を検討し, マスフラグメントグラフにおける測定条件を調べた.

2 実験方法

2.1 試薬及び装置

ベンゼンは和光純薬工業製の残留農薬試験用のもの, 塩化メチル水銀標準試薬は西尾工業製のものを用いた. カラムは 20% ジエチレングリコールコハク酸 (DEGS)-水銀, Chromosorb W (80~100 メッシュ) を充てんした 1m \times 3.4mm ϕ のガラスカラムを使用した. GC/MS 装置は, 島津製作所製 LKB-9000 型ガスクロマトグラフ質量分析計を使用し, GCMS PAC90 によりデータを解析し, 最終的にピーク面積を半値幅法により求め定量した. 塩化メチル水銀標準液は, 標準試薬をベンゼンに溶かし適宜希釈し調製した.

2.2 GC/MS 操作法

試料注入口温度及びカラム温度を 40°C, キャリヤーガス (ヘリウム) の流量を 60 ml/min とし, 塩化メチル水銀標準液 200 μ l を注入し, 塩化メチル水銀をカラムに捕集濃縮した. その後, 10°C/min で 70°C までカラム温度を昇温し, 1分間その温度に保って溶媒

* 現在 日本電気環境エンジニアリング株式会社: 108 東京都港区三田 1-4-28

** 東京工業大学理学部: 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

を流出させた。次いでデュアルバルブを開け、70°C から 160°C まで急激に平均 30°C/min で昇温し、塩化メチル水銀を流出させた。マスフラグメントグラフィーによる測定は、セパレーター温度 180°C、トラップ電流 60 μ A、イオン源 250°C で、 m/z 202 (水銀) 及び 252 (塩化メチル水銀) について行った。

3 結果及び考察

3.1 感度及び定量限界

塩化メチル水銀濃度が 10 μ g/l のときに得られたフラグメントグラム { m/z 202 (水銀)} を Fig. 1 A に示す。又 Fig. 1 B は、塩化メチル水銀標準液 (550 μ g/l) 4 μ l を注入したときのフラグメントグラムである。これらのピークはいずれもテイリングがほとんどなく、ピークの形もほぼ同一形状である。更に、塩化メチル水銀標準液 10 μ g/l を 50 μ l ずつ 4 回に分けて (合計 200 μ l) カラムに注入した場合にも、同様の結果が得られた。このように、低濃度で多量注入した場合、高濃度で少量注入した場合、数回に分けて注入した場合、いずれも塩化メチル水銀は 40°C でカラムに捕集濃縮され、上述の昇温方法により、定量に適したピークの得られることが分かった。

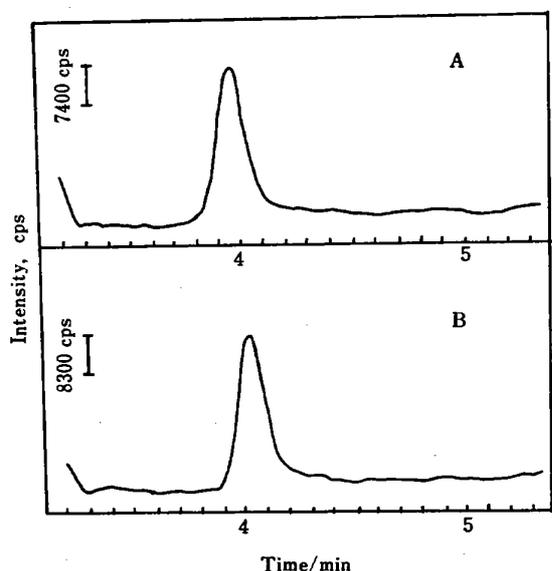


Fig. 1 Mass fragmentogram

A: m/z 202 (Hg), 10 μ g/l methyl mercuric chloride 200 μ l, B: m/z 202 (Hg), 550 μ g/l methyl mercuric chloride 4 μ l; Electron energy: 70 eV, Trap current: 60 μ A, Separator temp.: 180°C, Ionization source temp.: 250°C

40°C で捕集濃縮した後、カラム温度を 50~80°C に上げると、溶媒であるベンゼンが先に流出するが、50°C では完全に流出させるのに数十分を要し、70°C で

は、わずか 1 分で完全に流出できることが分かった。更に高い温度では、塩化メチル水銀が流出すると同時に、急激な溶媒の流出により装置内の真空度が急激に低下し、測定に影響が見られた。これらのことを考慮し、カラム温度を 70°C に 1 分間保持しベンゼンを流出させることにした。捕集濃縮された塩化メチル水銀を流出させるための昇温操作では、昇温速度が 20°C/min 以下では、ピークの幅が広がり、30°C/min が最適であった。この昇温速度では、ピークは昇温開始後約 4 分で検出される。このように、わずか 1 分で溶媒を流出させ 4~5 分でピークが検出できるので、迅速に測定を行うことができる。又、本操作法では、分離用カラムを捕集用のカラムとして共用できるので、特別な捕集濃縮装置を必要としないで簡便に捕集濃縮ができる。なお、試料は 400 μ l まで注入できたが、溶媒の流出に要する時間を考えると 200 μ l が最適である。更に、塩化メチル水銀の分離に利用できる他の充てん剤として、Silar-5CP について検討した。しかし、この充てん剤では m/z 202 (水銀) に、液相に由来すると思われる影響が現れ、本研究で使用した DEGS-水銀のほうが優れていた。

環境あるいは生体試料中の塩化メチル水銀の分析には、ECD 付き GC が一般に用いられる⁴⁾⁵⁾。これは、ECD が塩化メチル水銀に対して極めて高い感度 (0.05 ng) を示すことによる。これに対し、Johansson ら⁶⁾ は GC/MS で塩化メチル水銀の定量を行っているが、その感度は 1 ng と報告している。本研究で使用した GC/MS の感度も、同様にほぼ 1 ng 付近であった。この程度の感度では、一般に行われている ECD を用いる測定法の代わりとして用いることはできない。しかし、本操作法では 10~20 倍の濃縮操作を行うので、その分だけ高感度の測定ができ、ECD と同程度の定量限界で GC/MS による測定が可能である。本研究における濃縮操作法を ECD 付き GC に適用すると、大量の溶媒が流出する際に ECD 検出器が汚染される問題があり、又、昇温に伴うベースラインの著しい変動が問題となり、実際には適用できないと考えられる。GC/MS では、セパレーターがあるためこのような問題はない。1 ng 以上の感度を有する GC/MS 装置であれば、ECD 付き GC で研究されている塩化メチル水銀濃度よりも、更に低濃度域での研究に利用することができる。Fig. 2 は 5 μ g/l, 1 μ g/l, 0.5 μ g/l のそれぞれの塩化メチル水銀標準液を注入したときのマスフラグメントグラムである。これから、5 μ g/l 以上であれば定量可能であり、公定法の定量限界を十分に上回る感度で測定できることが分かる。

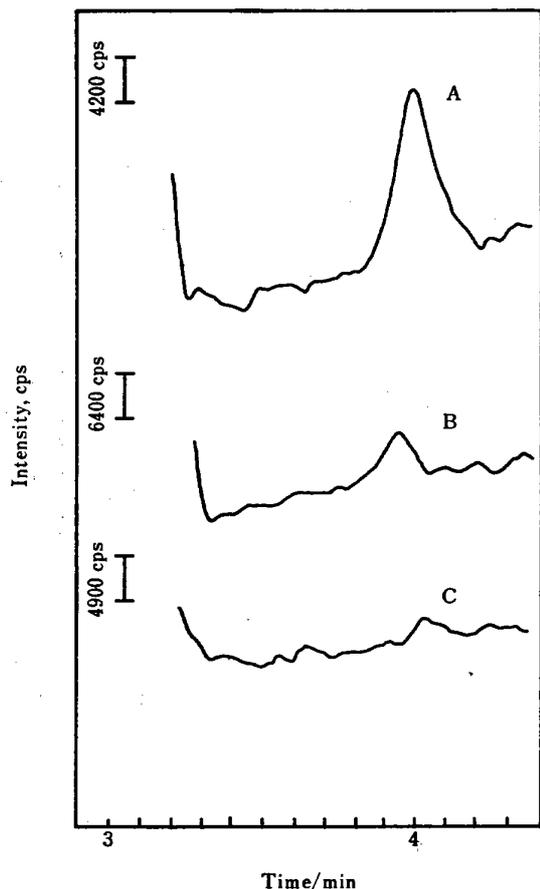


Fig. 2 Mass fragmentogram

A: m/z 202 (Hg), 5 $\mu\text{g/l}$ methyl mercuric chloride 200 μl , B: m/z 202 (Hg), 1 $\mu\text{g/l}$ methyl mercuric chloride 200 μl , C: m/z 202 (Hg), 0.5 $\mu\text{g/l}$ methyl mercuric chloride 200 μl ; Conditions are same as in Fig. 1.

3.2 検量線及び精度

Fig. 3 に 5~20 $\mu\text{g/l}$ の範囲における塩化メチル水銀の検量線を示す。原点を通る直線となった。公定法では、ベンゼン抽出液の塩化メチル水銀濃度が 20 $\mu\text{g/l}$ 付近を定量限界と定めているが、今回の方法ではそれ以下の濃度において、十分に定量できることが分かる。又、精度を 6.5 $\mu\text{g/l}$ の塩化メチル水銀標準液を用いて調べた。その結果を Table 1 に示す。平均が 2.84×10^4 cps cm, 標準偏差は 0.14×10^4 cps cm であった。

3.3 マスフラグメントグラフィー

マスフラグメントグラフィーは、幾つかのイオンについてマスフラグメントグラムを測定し、定量・定性分析を行う方法である⁶⁾⁷⁾。Fig. 4 に塩化メチル水銀の質量スペクトルを示す。特徴的なピークとして m/z 202, 252, 217, 237 が見られる。ここでは、塩化メチル水銀の親ピークである m/z 252 と、フラグメントピーク m/z 202 の二つのピークを選び、マスフラグメントグラフ

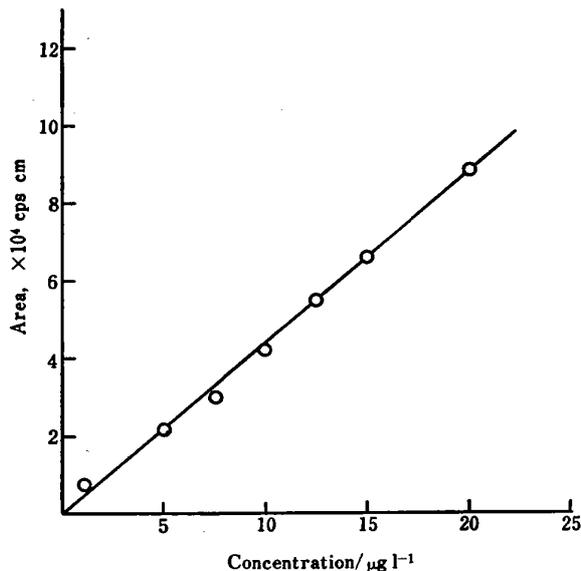
Fig. 3 Calibration curve for m/z 202 (mercury)

Table 1 Reproducibility of peak area

No.	Peak area, $\times 10^4$ cps cm
1	2.92
2	2.78
3	2.85
4	2.86
5	3.09
6	2.69
7	2.69
$\bar{x} = 2.84 \times 10^4$	
$\sigma = 0.140 \times 10^4$	

Methyl mercuric chloride : 6.5 $\mu\text{g/l}$; Injection volume : 200 μl

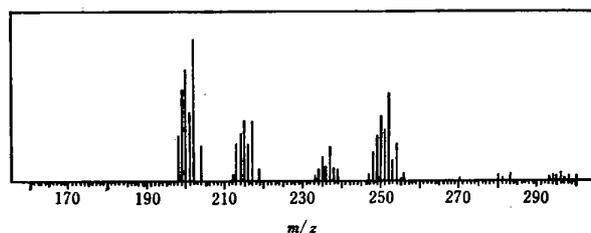


Fig. 4 Mass spectrum of methyl mercuric chloride

による定量・定性分析を検討した。Fig. 5 にその結果を示す。両者のピークの保持時間は一致し、又、面積比は 1.0 : 3.5 であった。5~20 $\mu\text{g/l}$ の範囲の塩化メチル水銀標準液についても、ほぼ同様の比率が得られた。このピーク的面積比が、試料と標準試料とで一致すれば干渉を受けていないものとして定量できる。更に、塩化メチル水銀であることが確認できる。 m/z 252 と 202 のピークの強度比は、セパレーター及びイオン源温度、並びにトラップ電流により変化するが、その結果を Figs. 6, 7, 8 に示す。セパレーター温度 (Fig. 6) については、 m/z 202 のピークは高温になるほど大きくな

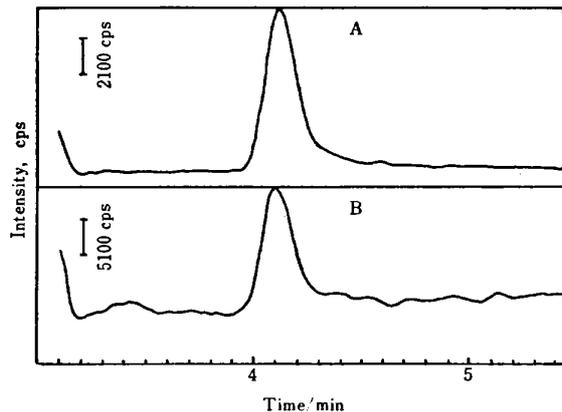


Fig. 5 Mass fragmentogram of methyl mercuric chloride

A: m/z 252 (CH_3HgCl), B: m/z 202 (Hg); Methyl mercuric chloride: $6.5 \mu\text{g/l}$, Injection volume: $200 \mu\text{l}$; Other conditions are same as in Fig. 1.

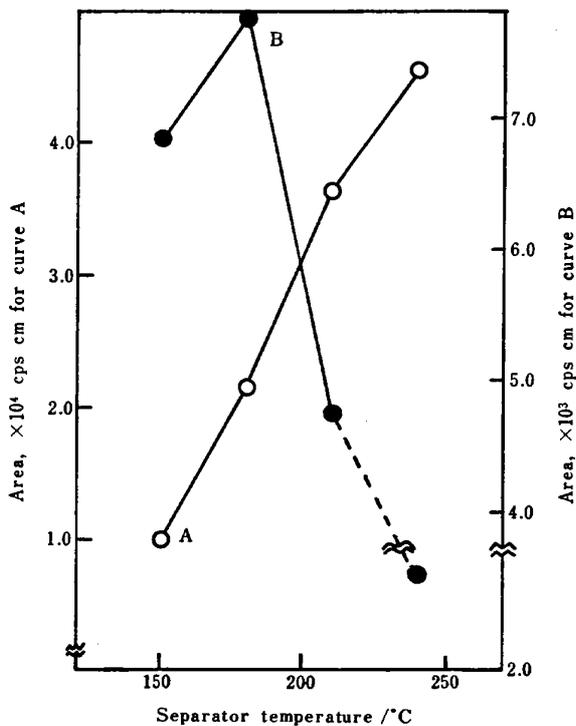


Fig. 6 Effect of separator temperature on peak area

A: m/z 202 (Hg), B: m/z 252 (CH_3HgCl)

り, m/z 252 のピークは 180°C が最大で, それ以上では減少する. トラップ電流 (Fig. 7) については, m/z 202 のピークは, 高電流になるほど大きくなり, m/z 252 のピークは $60 \mu\text{A}$ で最大となる. イオン源温度 (Fig. 8) については, m/z 202 のピークは 250°C で最小となり, m/z 252 のピークでは 250°C で最大となる. これらのピークを用いて定量及び定性を行うには,

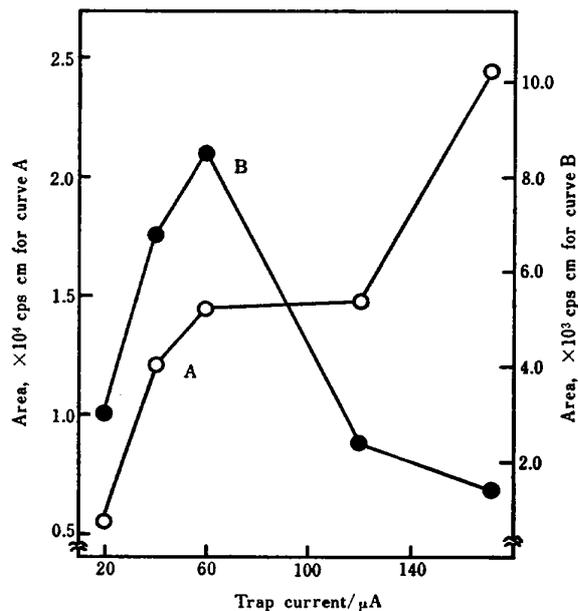


Fig. 7 Effect of trap current on peak area

A: m/z 202 (Hg), B: m/z 252 (CH_3HgCl)

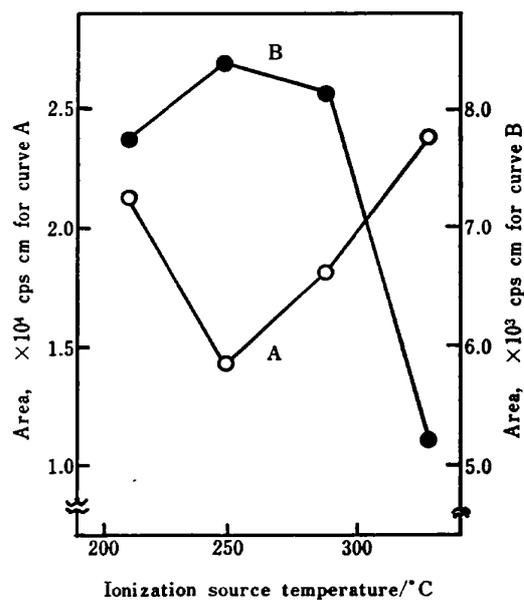


Fig. 8 Effect of ionization source temperature on peak area

A: m/z 202 (Hg), B: m/z 252 (CH_3HgCl)

これら二つのピークがほぼ同じ強度になる条件を選ぶことが最も好ましい. 又, できるだけピーク面積が大きくなるような条件を選ぶ必要がある. これらを満足する条件として, セパレーター温度 180°C , トラップ電流 $60 \mu\text{A}$, イオン源温度 250°C を選ぶことができる. そのときのピーク面積比は, m/z 252 と 202 について $1.0:3.5$ となる. 又, イオン化電圧の影響について $10\sim 90$

eV の範囲で調べたが, 70 eV で両ピークの面積が最大となった。

一方 Singl ion フラグメントグラフィーにより, 感度のみを考慮して定量を行うのであれば, m/z 202 の場合, セパレーター温度を 240 °C, トラップ電流を 170 μ A, イオン源温度を 330 °C とすることにより, 最高の感度が得られる。又, m/z 252 の場合は, セパレーター温度, トラップ電流, イオン源温度をそれぞれ 180 °C, 60 μ A, 250 °C とすればよい。

文 献

- 1) 排水基準を定める総理府令の規定に基づく環境庁長官が定める排水基準に係る検定方法 (昭 49.9.30 環告 64)。
- 2) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1981)。
- 3) B. Johansson, R. Ryhage: *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2349 (1970)。
- 4) L. Goolvard, H. Smith: *Analyst* (London), **105**, 726 (1980)。
- 5) 保母敏行, 小倉 孝, 鈴木繁喬, 荒木 峻: 分化, **24**, 288 (1975)。
- 6) B. A. Karlhuber, W. D. Hörmann, K. A. Ramsteiner: *Anal. Chem.*, **47**, 2450 (1975)。
- 7) B. Hedfjäll, R. Ryhage: *Anal. Chem.*, **47**, 666 (1975)。

☆

Determination of methyl mercuric chloride at low concentration by gas chromatography-mass spectrometry. Kazuo FUJIWARA*, Yutaka TAMAURA, and Takashi KATSURA** (*Present address NEC Environment Engineering, Ltd., 1-4-28, Mita, Minato-ku, Tokyo, 108; **Department of Chemistry, Toyko Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152)

A rapid and sensitive method for determination of methyl mercuric chloride at a low concentration (5 μ g/l) has been developed by gas chromatography-mass spectrometry. An extracted benzene solution (200 μ l) was injected into the GC/MS system. Methyl mercuric chloride was trapped and concentrated on the inlet part of a glass column packed with 20 % DEGS-Hg on Chromosorb W at 40 °C (a helium carrier gas flow rate: 60 ml/min). The benzene solvent was first desorbed by increasing the column temperature to 70 °C and holding that temperature for 1 min. Then the methyl mercuric chloride was desorbed by increasing the column temperature to 160 °C at a rate of 30 °C/min. Quantitative and qualitative analysis was achieved by the selected ion monitoring set at m/z 202 (Hg) and m/z 252 (CH_3HgCl). The determination limit in the present method was 5 μ g/l in the case of 200 μ l injection.

(Received December 2, 1983)

Keyword phrases

gas chromatography-mass spectrometry; determination of trace amount of methyl mercuric chloride.

誘導結合プラズマ発光分析法によるニオブ・タンタルを含む多成分系酸化鉱物の全分析

長島 弘三^{Ⓞ*}, 矢野 良子^{**}, 浜田 美穂*

(1984 年 5 月 11 日受理)

ニオブ, タンタル, ウラン, カルシウム, 鉄, 希土類元素などを主成分とする鉱物の主成分 17 元素の誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) を検討し, 化学式決定のために十分な精度で定量分析ができることを示した。共存元素の干渉は, 分析元素の測定波長における全発光強度から, 共存元素のその波長における発光強度 (近接線, 迷光など各種の原因に基づく) の計算値を差し引く方法によった。

* 筑波大学化学系: 305 茨城県新治郡桜村天王台 1-1-1

** 現在 和洋女子大学文家政学部: 272 千葉県市川市国府台 2-3-1