

# 全水銀の自動連続測定

梶山 正三 矢部 禎昭 柴田 富美雄

杉本 光雄

(水質科学研究会)

## 1 はじめに

水銀および水銀化合物はソーダ工業をはじめ医薬品や農薬などに広く利用され、われわれの日常生活と密接な関係を有している。わが国における、ここ数年間の水銀需要は年間約900トンから1,300トンにも達し、このような水銀需要に伴って年々環境中に排出され蓄積される水銀化合物は、河川や海水に重大な汚染をもたらしている。熊本県水俣湾や新潟県阿賀野川流域における水銀中毒事件は、水銀による環境汚染の恐ろしさを示すものである。

水銀および水銀化合物は人体にとってきわめて有害なものであり、また、腎臓中の無機水銀、大脳・小脳中のアルキル水銀は容易に排出されず、ごく微量の水銀化合物を摂取しているだけでも、これらの器官は次第に水銀によっておかされるという事実を考えると、環境中に排出される水銀量を常時測定し、水銀化合物による環境汚染を防止することはきわめて重要なことと考えられる。

ここでは河川水中に存在する水銀量を常時監視するための機器の開発を目的とし、そのための基礎実験を行ない、それによって得られたデータに基づいて機器を試作し、自動連続運転に耐え得るか否かの実験を行なった。基礎実験および試作に際しては、常時連続監視を目的とするため、故障がなく保守の容易なこと、使用する試薬はできるだけ少量で、かつ安定であること、また、1回の測定所要時間は30分程度であることなどを目標とした。水銀の測定には多くの方法が工夫されているが、このような条件にあった方法の選択は容易ではない。最近、還元気化法による水銀測定機器や、水質モニターとしての測定器も市販されはじめたが、いずれも試料の前処理を考慮していない点で共通の欠点を有し、とうてい水銀モニターとして使用できるものではない。ここでは測定方法として還元気化法を採用し、比較的汚染の著し

い河川水に無機水銀またはある種の有機水銀（塩化メチル水銀、塩化エチル水銀、塩化フェニル水銀）を添加し、それを定量するための試料の前処理条件を種々の条件で検討し、あわせて河川水中に含まれる無機水銀、有機水銀の分別定量の可能性を示した。

## 2 実験方法

### (1) 試薬

無機水銀標準溶液；特級塩化第二水銀 66.5mg を水に溶解し、10ml の濃硫酸を加え、500ml に定容し 100 ppm 溶液とした。これを 2ml とり、濃硫酸 6ml、N/10 過マンガン酸カリウム 1ml を加えて水で 200ml に定容し、1ppm Hg 溶液 ( $f=0.98$ ) として使用した。

塩化メチル水銀標準溶液；特級塩化メチル水銀（以下 Me Hg Cl と略す）62.6mg を 15ml のエチルアルコールと 985ml の水に溶解し、これを水で50倍に希釈し、1ppm Hg 溶液 ( $f=0.996$ ) とした。

塩化エチル水銀標準溶液；特級塩化エチル水銀（以下 Et Hg Cl）66.1mg を 15ml のエタノールと 985ml の水に溶解し、これを水で50倍に希釈し、1ppm Hg 溶液 ( $f=0.922$ ) とした。

塩化フェニル水銀標準溶液；特級塩化フェニル水銀（以下 Ph Hg Cl）176mg をピリジン 15ml と蒸留水 1,985ml に溶かし、これを水で50倍に希釈し 1ppm Hg 溶液 ( $f=1.13$ ) とした。

塩化第一スズ溶液；塩化第一スズ ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 3.5% (1N塩酸) を使用した。

硫酸銅溶液；金属銅 1g を熱濃硫酸 10ml に溶解し、水で 1l に定容して 1,000ppm Cu 溶液とした。

### (2) 装置および測定法

水銀測定器には電気化学計器社製の微量水銀分析計を使用した。この装置は還元気化法によるフレームレス原

子吸光法による水銀測定器である。この装置を使い、次のような手順で水銀を測定する。

- A法；1) 計量器に試料を吸引して計量する(50mℓ)。  
 2) 計量した試料を還元気化槽を通して排液する。  
 3) 再び計量器に試料を計量(50mℓ)。  
 4) 計量器中の試料を還元気化槽へ送る。同時に還元剤(3.5%SnCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O, 1N HCl)を注入(10mℓ)。  
 5) エアポンプにより還元気化槽へ空気を送り(3分～5分)水銀イオンを還元気化する。  
 6) 気化した水銀蒸気の 2537Å の吸光度を測定(低圧水銀灯と光電管を使用)。  
 7) 計量器および還元気化槽を水道水で洗滌する。

この1)～7)までの手順は自動、手動のどちらでも行なうことができる。

B法；(アルカリ還元法の場合)

無機または有機の水銀を含む試料 80mℓ をとり、5N NaOH20～40mℓ, 硫酸銅溶液 2～4mℓ, 硫酸第一スズ溶液(10%, 1N.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 2～6mℓを加え一定時間後、A法の1)～3)を行ない、4)試料を還元気化槽へ送り(このとき塩化第一スズは加えない)、以下5)～7)までA法と同じ手順で測定する。このB法の場合はすべて手動で行なう。

(3) 試料の前処理

A 無機水銀を含む試料の前処理

① 硫酸酸性過マンガン酸カリウムによる処理

硫酸および過マンガン酸カリウムを無機水銀を添加した河川水に加え、加熱したのち冷却し、A法により測定する。加熱時間、硫酸および過マンガン酸カリウムの濃度を種々の条件で検討した。

② アルカリ還元法

前項B法による処理を行なう。

③ 塩類および酸による前処理

塩化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、カリ明ばんなどの塩類、塩酸、硝酸、硫酸などの酸を無機水銀を添加した河川水に加え、加熱後冷却し、A法により測定する。

B 有機水銀を含む試料の前処理

① 硫酸酸性過マンガン酸カリウムによる処理

無機水銀の場合と同様にして行なう。ただし加熱する場合、還流冷却器をつけて湯浴上で加熱する。

② アルカリ還元法

前項B法による処理を行なう。

③ 硫酸酸性重クロム酸カリウムによる処理

重クロム酸カリウムおよび硫酸を有機水銀を添加した河川水に種々の濃度で加え、還流冷却器をつけて湯浴上で加熱した後、冷却し、A法により測定する。

④ 塩酸および塩化アンモニウムによる処理

③の場合と同様に塩酸または塩化アンモニウムを加え加熱、冷却したのちA法により測定する。

(4) TOD (総酸素要求量) の測定

Ionics 社の TOD 測定器によって測定した。炉温は 900°C で触媒は白金である。

3 実験結果および考察

(1) 河川水の採水地点および TOD 値

実験に使用した河川水は都内城南河川で毎月 1～2 回

表 1

採水地点	採水日		
	昭和 47.5.24	昭和 47.6.21	昭和 47.7.4
両国橋(隅田川)	55.5 ppm	26.5 ppm	22.0 ppm
千住大橋(隅田川)	62.5	41.0	41.5
小台橋(隅田川)	59.5	55.5	78.0
金杉橋(古川)	74.0	31.5	73.5
太鼓橋(目黒川)	83.0	73.5	109.0
富士見橋(内川)	150.0	93.5	76.0
夫婦橋(呑川)	—	60.0	70.5
大師橋(多摩川)	26.5	13.5	—
中立会橋(立会川)	—	—	127.0
丸子堰上(多摩川)	—	18.0	22.0

表 2

採水地点	added Hg	found Hg	found/added
蒸留水	19.6ppb	19.6ppb	100.0%
両国橋	19.6	0.2	1.0
千住大橋	19.6	0.1	0.5
小台橋	19.6	0.6	3.2
金杉橋	19.6	0.0	0.0
太鼓橋	19.6	0.2	1.0
富士見橋	19.6	0.0	0.0
夫婦橋	19.6	0.2	1.0
大師橋	19.6	18.8	96.0
中立会橋	19.6	0.0	0.0
丸子堰上	19.6	0.2	1.0

表 3

採水地点	KMnO <sub>4</sub> 濃度	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度	加熱時間*	added Hg	found Hg	found/added
富士見橋	0.01N	0.9 N	10 min	19.2 ppb	15.6 ppb	81%
	"	"	20	"	19.4	101
	"	"	30	"	17.9	93
	"	"	40	"	19.2	100
	0.0075	0.09	20	"	16.6	82
	"	0.18	"	"	19.7	103
	"	0.36	"	"	19.0	99
	"	0.90	"	"	18.8	98
"	1.80	"	"	"	19.2	100
太鼓橋	0.0025	0.18	"	"	14.8	77
	0.0050	"	"	"	19.2	100
	0.0075	"	"	"	18.8	98
	0.01	"	"	"	18.4	96
金杉橋	0.0025	"	"	"	0.1	0.5
	0.0050	"	"	"	10.8	56
	0.0075	"	"	"	18.8	98
	0.01	"	"	"	20.2	105
	0.0050	"	5	"	14.4	75
	"	"	10	"	14.2	74
	"	"	15	"	12.5	65
	"	"	20	"	11.1	58
	0.0075	"	5	"	18.4	96
	"	"	10	"	18.4	96
	"	"	15	"	19.0	99
	"	"	20	"	18.6	97
	0.01	"	5	"	17.1	89
"	"	10	"	19.8	103	
千住大橋	0.0025	"	20	"	18.6	97
	0.0050	"	"	"	19.2	100
	0.0075	"	"	"	18.8	98
	0.01	"	"	"	19.2	100
両国橋	0.0025	"	"	"	19.6	103
	0.0050	"	"	"	19.8	103
	0.0075	"	"	"	19.2	100
	0.01	"	"	"	19.2	100
大師橋	0.0025	"	"	"	19.4	101
	0.0050	"	"	"	18.8	98
	0.0075	"	"	"	18.6	97
	0.01	"	"	"	19.2	100

\* 70°C になってからの 300W ヒーター上での加熱時間

採水したものである。表 1 にその採水地点および TOD の測定値の一例を示した。採水の時期により TOD 値にはかなりの変動がみられる。

(2) 前処理をしない場合の無機水銀の測定  
都内各地点より採水した河川水に無機水銀を添加し、室温に 60 分放置したのち、前処理をせずに A 法により水

銀を測定すると、表2のような結果を得た。すなわち、大師橋の場合を除いて添加された無機水銀はほとんど水銀蒸気にならず河川水中の物質による妨害がみられる。これらの妨害の原因は明らかではないが、有機物等による水銀イオンの吸着、 $S^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$  との錯体の形成などが考えられる。現在市販されている還元気化法による水銀測定器は、すべて前処理を行わないものであり、表2の結果はこれらの水銀測定器がそのままでは水銀測定モニターにはなり得ないことを示している。しかし、比較的きれいな河川水、あるいは海水や工場排水等については検討する必要がある。いずれにしても河川水中の無機水銀を測定するには、単なる酸性の第一スズ溶液による還元では不十分であり、なんらかの前処理が必要であると考えられる。

### (3) 前処理をした場合の無機水銀の測定

#### A 硫酸酸性過マンガン酸カリウムによる処理

過マンガン酸カリウムと硫酸による前処理の後、A法により水銀を測定した結果を表3に示した。これによると、もっともTOD値の高い河川水においても、 $H_2SO_4$  0.18N、 $KMnO_4$  0.0075N、加熱時間20分という条件で添加した無機水銀の95~100%以上が還元気化されることが明らかになった。過マンガン酸カリウムによる有機物の分解は、このような条件では過マンガン酸カリウムの作用は有機物の酸化分解だけでなく $S^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $I^-$ などの妨害イオンの酸化にも役立っているものと思われる。

#### B アルカリ還元法

河川水 80ml に無機水銀を添加し、室温に60分放置したのち、5N カセイソーダ溶液 20ml、硫酸銅溶液 2ml、硫酸第一スズ溶液 2ml を加え、ただちにB法により測定する。この結果を表4に示す。これに見られるように、アルカリ還元法では添加水銀のほぼ90%以上が還元気化される。試薬濃度などの条件を検討すれば、ほぼ完全な還元が期待できる。

#### C 塩類および酸による前処理

表4

採水地点	added Hg	found Hg	found/added
蒸留水	19.2ppb	19.2ppb	100%
富士見橋	19.2	18.2	95
中立会橋	19.2	17.1	89

表5

試薬(濃度)	added Hg	found Hg <sup>*</sup>	found Hg <sup>**</sup>
KCl (1.5M)	19.2 ppb	0.8 ppb	18.4 ppb
NH <sub>4</sub> Cl (1.1M)	〃	1.2	18.4
HCl (0.6M)	〃	1.0	19.2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1.0M)	〃	0.0	0.0
HNO <sub>3</sub> (0.7M)	〃	0.0	1.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1.0N)	〃	0.0	0.0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (0.5M)	〃	0.0	0.3
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (0.5M)	〃	0.0	0.0

\* 各試薬を加えたのち、室温に30分放置し、A法により測定

\*\* 各試薬を加えたのち、100°Cで15分加熱、冷却後A法により測定

無機水銀と河川水中の有機物や微生物との吸着、あるいは各種陰イオンとの錯体形成を防ぐためには、試料中のイオン濃度を上げるか、pHを下げることによって $S^{2-}$ や $S_2O_3^{2-}$ などの溶解度を減少させる手段などが考えられる。それで塩および酸による試料の前処理を試みた。表5に示した結果は河川水(富士見橋より採水)に無機水銀を添加し、60分室温に放置後、各試薬によって処理した後の水銀の測定値である。この結果から明らかのように、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩酸による前処理が無機水銀の還元気化に有効であるのに、硫酸、硝酸、硫酸ナトリウムなどによる処理はほとんどなんらの効果を示さない。これは塩素イオンがなんらかの妨害除去の作用をしていることを示すものである。

#### D 塩酸による前処理

各種塩化物による前処理を比較すると、塩酸を使用した場合が溶液も作りやすく、比較的低濃度でも効果がある。それで塩酸による前処理に関してさらに詳細な検討を行なった。表6の結果をまとめると次のようなことがいえる。

- ① 塩酸による処理は室温で行なった場合は、たとえ長時間かけても不完全である。
- ② 加熱した場合、15分程度の加熱時間が必要だと思われる。しかし、この時間は加熱の方法によってかなり変動するものと予測される。
- ③ 塩酸濃度としては0.6N~1.1N程度の濃度が適当であり、それ以上の高濃度では逆に無機水銀の回収率が減少する場合がある。

表 6

採水地点	添加後の時間*	処理温度	HCl 濃度	処理時間	added Hg	found Hg	found/added
太鼓橋	2.5hr	室温	0.6N	5min	19.2ppb	0.2ppb	1%
	2.5	室温	0.6	10	〃	0.2	1
	2.5	100°C	0.6	15	〃	19.2	100
	19.0	室温	0.6	5	〃	0.8	4
	19.0	室温	1.1	30	〃	1.9	10
	19.0	100°C	0.6	15	〃	18.9	98
	19.0	100°C	1.1	15	〃	20.2	105
千住大橋	2.5	室温	0.6	5	〃	9.9	52
	2.5	室温	0.6	10	〃	11.0	57
	2.5	100°C	0.6	15	〃	19.4	101
	19.0	室温	0.6	5	〃	0.5	3
	19.0	室温	1.1	30	〃	1.1	5
	19.0	100°C	0.6	15	〃	19.4	101
	19.0	100°C	1.1	15	〃	19.7	103
夫婦橋	2.5	室温	0.6	5	〃	3.6	19
	2.5	室温	0.6	10	〃	4.3	22
	2.5	100°C	0.6	15	〃	19.0	99
	19.0	室温	0.6	5	〃	3.2	17
	19.0	100°C	0.6	15	〃	18.0	94
	19.0	100°C	1.1	15	〃	19.0	99
富士見橋	19.0	室温	1.1	30	〃	0.7	4
	19.0	100°C	0.6	5	〃	9.8	51
	19.0	100°C	1.1	5	〃	16.6	86
	19.0	100°C	1.7	5	〃	17.3	90
	19.0	100°C	2.2	5	〃	17.7	92
	19.0	100°C	0.6	15	〃	13.3	95
	19.0	100°C	1.1	15	〃	18.8	98
	19.0	100°C	1.7	15	〃	19.4	101
	19.0	100°C	2.2	15	〃	18.8	98
	中立会橋	19.0	室温	1.1	30	〃	0.8
19.0		100°C	0.6	5	〃	8.6	44
19.0		100°C	1.1	5	〃	9.1	47
19.0		100°C	1.7	5	〃	10.0	52
19.0		100°C	2.2	5	〃	11.7	61
19.0		100°C	0.6	15	〃	18.5	96
19.0		100°C	1.1	15	〃	18.5	96
19.0		100°C	1.7	15	〃	18.6	97
19.0		100°C	2.2	15	〃	17.7	92

\* 河川水に無機水銀を添加後、室温に放置し、塩酸による処理をはじめるまでの時間

塩酸のかわりに 1.1M の塩化アンモニウムを使用し、富士見橋、千住大橋より採水した水について15分加熱の条件で検討したところ、それぞれ、添加水銀の96%、99%の水銀が測定された。この方法は、塩酸存在下での加

熱によって分解するような有機水銀を含む試料中の無機水銀を選択的に定量するために有効な手段であると考えられる。

(4) 河川中の有機水銀の測定

表7

採水地点	CuSO <sub>4</sub> 溶液	5N NaOH	SnSO <sub>4</sub> 溶液	時 間*	added Hg	found Hg	found/added
蒸 留 水	2ml	20ml	2ml	0min	19.0 (Me Hg Cl)	19.0ppb	100%
	2	20	2	0	17.6 (Et Hg Cl)	17.6	100
	2	20	2	0	20.5 (Ph Hg Cl)	20.5	100
両 国 橋	2	20	2	0	19.0 (Me Hg Cl)	5.0	29
	2	20	2	3	19.0 (Me Hg Cl)	11.4	60
	4	40	4	5	19.0 (Me Hg Cl)	11.6	61
	2	20	2	2	17.6 (Et Hg Cl)	9.0	51
	4	40	4	2	17.6 (Et Hg Cl)	9.6	55
	2	20	2	2	20.5 (Ph Hg Cl)	17.4	85
	2	40	4	2	20.5 (Ph Hg Cl)	13.7	67
小 台 橋	2	20	2	5	19.0 (Me Hg Cl)	9.3	49
	4	40	4	5	19.0 (Me Hg Cl)	9.3	49
	2	20	2	1	20.5 (Ph Hg Cl)	14.2	69
	4	40	4	0	20.5 (Ph Hg Cl)	13.9	68
大 節 橋	2	20	2	1	19.0 (Me Hg Cl)	5.5	29
	4	40	4	1	19.0 (Me Hg Cl)	12.1	64
	4	40	6	1	19.0 (Me Hg Cl)	13.3	70
	2	20	2	1	17.6 (Et Hg Cl)	9.3	53
	4	40	4	1	17.6 (Et Hg Cl)	9.3	55
	2	20	2	1	20.5 (Ph Hg Cl)	16.3	80
富 士 見 橋	2	20	2	0	19.0 (Me Hg Cl)	12.4	65
	4	40	4	1	19.0 (Me Hg Cl)	10.5	55
	2	20	2	0	17.6 (Et Hg Cl)	11.6	66
	4	40	4	1	17.6 (Et Hg Cl)	9.8	56
	2	20	2	1	20.5 (Ph Hg Cl)	16.6	81
	4	40	4	1	20.5 (Ph Hg Cl)	11.4	56
	4	40	6	3	20.5 (Ph Hg Cl)	10.3	50

\* 試薬添加後、気化するまでの時間

3種の有機水銀（塩化メチル水銀、塩化エチル水銀、塩化フェニル水銀）の約17~20ppb (Hg) を蒸留水に溶解し、A法によって測定しても還元気化される水銀量は0~2%程度である。したがって有機水銀を還元気化法で測定する場合にもなんらかの前処理が必要である。

#### A アルカリ還元法

梅崎・岩本らの報告に従って、まずアルカリ還元法を検討した。試料80mlに、表7に示されるように各種有機水銀を添加し、試薬濃度を変えて測定した。この結果にみられるようにアルカリ還元法では、試薬濃度を高くし、反応時間を長くしても河川水中に添加された有機水銀の還元気化は常に不完全である。蒸留水に添加された有機水銀は完全に還元気化されているので、この現象は

河川中に含まれる物質による妨害によるものと思われる。したがって、この実験で用いたような汚濁の著しい河川水では、アルカリ還元法はそのままでは適用できない。妨害物質の除去、あるいはマスクングなどの操作が必要である。

#### B 硫酸酸性過マンガン酸カリウムによる前処理

過マンガン酸カリウムおよび硫酸による前処理後、A法により測定した結果を表8に示した。これによれば、有機水銀の場合は無機水銀の場合と比較して、過マンガン酸カリウムと硫酸の量もかなり多く必要であるし、分解に要する時間も長い。最近、過マンガン酸カリウムと硫酸による有機水銀の分解速度をはやめるため、過硫酸カリウムの添加が提案されているが、この試薬が水溶液

表 8

採水地点	added Hg ppb	found Hg* ppb	foundHg** ppb
蒸留水	20.0 (Me Hg Cl)	20.0	
	18.5 (Et Hg Cl)	19.2	
	21.6 (Ph Hg Cl)	22.1	
太鼓橋	20.0 (Me Hg Cl)	16.3	20.6
	18.5 (Et Hg Cl)	17.6	18.2
	21.6 (Ph Hg Cl)	22.4	
金杉橋	20.0 (Me Hg Cl)	20.7	
	18.5 (Et Hg Cl)	19.4	
	21.6 (Ph Hg Cl)	21.1	
中立会橋	20.0 (Me Hg Cl)	5.8	18.6
	18.5 (Et Hg Cl)	17.1	19.1
	21.6 (Ph Hg Cl)	17.3	21.4
両国橋	20.0 (Me Hg Cl)	20.5	
	18.5 (Et Hg Cl)	19.2	
	21.6 (Ph Hg Cl)	22.8	

\* 0.0075N KMnO<sub>4</sub>, 0.72N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15分加熱

\*\* 0.01N KMnO<sub>4</sub>, 1.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20分加熱

ではかなり不安定であるということを見ると、水質モニターのために使用する試薬としては適当ではないと思われる。したがってここでは、過硫酸カリウムの添加を行なわなかった。表8の結果によれば汚濁の著しい河川でも、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.1N, KMnO<sub>4</sub> 0.01N, 加熱時間20分という条件で前処理を行えば、これらの有機水銀（メチル塩化水銀，エチル塩化水銀，フェニル塩化水銀）の定量は可能である。

#### C 硫酸酸性重クロム酸カリウムによる前処理

蒸留水中にメチル塩化水銀を添加し、重クロム酸カリウムと硫酸によって前処理したのち冷却し、A法により測定した結果を表9に示す。この表のように、重クロム酸カリウムの濃度が増すと水銀の測定値は次第に低くなる傾向がみられ、しかも、いずれの場合も水銀の測定値

は予期される値よりもきわめて低い。この現象の原因は不明であるが、いずれにしてもこの方法は有機水銀測定のための前処理としては適当ではない。

#### D 塩素イオン存在下での有機水銀の分解

各種有機水銀を、0.6N 塩酸中で100°Cで15分加熱し、冷却後A法により測定すると、塩化メチル水銀で2%、塩化エチル水銀で2%、塩化フェニル水銀で5%、それぞれ水銀蒸気として回収された。これらの有機水銀を前処理をせずにA法で測定したときの値は0~2%であるから、一部が塩酸で加熱中に分解したものと思われる。塩酸による前処理で無機水銀のみを選択的に定量しようとする場合は、この結果をみると、条件によっては有機水銀が一部分解する恐れがある。したがって、より温和な条件での塩素イオンによる処理、たとえば塩化アンモニウムとか塩化カリウムなどを使う方法について、今後検討する必要がある。

#### 4 基礎実験のまとめ

河川水中に無機水銀またはある種の有機水銀を添加し、還元法で測定するための前処理条件を検討した。その結果をまとめると次のようになる。

(1) 河川水中の無機水銀、有機水銀は、両者とも単に酸性の第一スズイオンで還元しただけでは、ほとんど酸化されない。

(2) 無機水銀を測定するための前処理条件としては、

A 0.6N~1.1Nの塩素イオンを加え15分加熱したのち冷却する。この場合、塩酸を使用するのが適当と思われるが、他の塩化物についても検討する必要がある。

B 0.0075Nの過マンガン酸カリウムと0.18Nの硫酸を加え、20分加熱したのち冷却する。

C 1Nのカセイソーダ、20ppmの銅イオンを加え第一スズイオンで還元化する。この方法については、試薬濃度、反応時間などについて検討の余地がある。

表 9

K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 濃度	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度	加熱時間	added Hg	found Hg	found/added
0.005N	2 N	10 min	19.8 ppb	6.4 ppb	32%
0.010	2	20	〃	6.2	31
0.025	4	40	〃	5.0	25
0.050	4	40	〃	4.0	20

(3) 有機水銀を測定するための前処理条件としては、

A 梅崎・岩本らの報告するアルカリ還元法は、河川水に対してはそのままでは使用できない。

B 硫酸酸性重クロム酸カリウムによる処理は、還元気化法のための前処理条件としては適当ではない。

C 塩素イオンによる前処理では、有機水銀はほとんど分解されない。しかし、塩酸を使用して、加熱した場合は、わずかながら有機水銀の分解がみられる。

D 0.01Nの過マンガン酸カリウムと1.1Nの硫酸を加え、20分加熱したのち冷却する。この方法が、前処理条件としてはもっとも適当と思われる。

(4) 有機水銀と無機水銀の両者を含む試料で、これらを分別定量するためには、過マンガン酸カリウムと硫酸による前処理によって、全水銀=無機水銀+有機水銀を求め、塩素イオンによる処理によって無機水銀のみを測定し、全水銀と無機水銀との差から有機水銀を求めるのがよいと思われる。しかし、有機水銀の量が微量の場合、この方法は精度の上で多くの問題があり、今後、検討する必要がある。

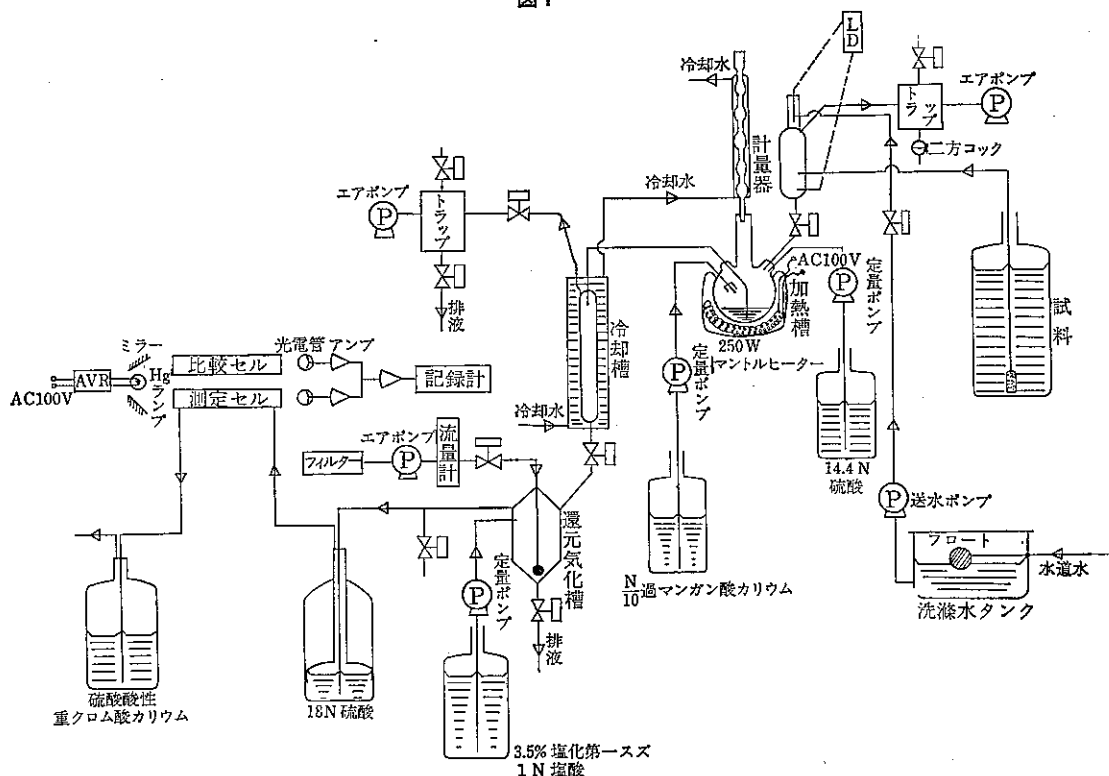
## 5 全水銀測定の自動機器化

### (1) 装置の概要

硫酸と過マンガン酸カリウムによる前処理を行なったのち還元気化することによって、河川中の全水銀の自動連続測定ができるような機器の試作を試みた。図1にその試作器の概要を示した。この試作器により、次のようなプログラムを組んで全水銀の自動測定を行なった。

- ① 計量器に試料を吸引 (50ml)。
- ② 計量器の試料を加熱槽に注入、同時に N/10 過マンガン酸カリウムと 14.4N 硫酸を定量ポンプでそれぞれ 5ml ずつ注入する。
- ③ 250Wマントルヒーターにより15分間加熱する。加熱開始3分後にはふっとうし始める。最初の30秒間はエアポンプによって還元気化槽に通気し、残存する微量水銀を追い出す。(①参照)
- ④ 加熱処理後の試料を冷却槽へ移し、5分間冷却する。同時に、還元気化槽中の洗滌液を排液する。
- ⑤ 冷却した試料を還元気化槽へ移し、塩化第一スズ溶液を定量ポンプで注入する。同時に加熱槽へ洗滌

図1





水を注入する。

- ⑥ エアポンプで還元気化槽へ5分間通気し、測定セルへ送られてきた水銀蒸気の2537Åの吸収を測定する。
- ⑦ 還元気化槽を排液し、加熱槽中の洗滌液を冷却槽から還元気化槽へ送って排液。
- ⑧ エアポンプによって、試料吸入フィルターを逆洗し、2度目の洗滌水を加熱槽へ注入。
- ⑨ 加熱槽中の洗滌水を冷却槽へ移してためる。
- ⑩ 冷却槽中の洗滌水を還元気化槽へ移してためる。
- ⑪ ホーミング(30秒動作なし)。
- ⑫ 再び①の動作を開始。

加熱時間、冷却時間、水銀測定時の通気時間はいずれもタイマーによって設定し、試料によって変えられるものとした。

### (2) 標準試料の測定

この試作器を用い、前項に述べたプログラムに従って自動運転によって蒸留水中の塩化メチル水銀を測定し、硫酸と過マンガン酸カリウムの代わりに4Nの塩酸10mℓを使用して河川水中(丸子堰上より採水)に添加した無機水銀を測定し、それぞれの場合について検量線を求めた。図2のA、Bに示されるように、いずれの場合もかなりよい直線性が得られる。

### (3) 連続運転

都内城南河川より採水した河川水に、15~25ppbの無機水銀を添加し、硫酸と過マンガン酸カリウムを使用して、前記プログラムに従って連続自動運転を行なった。

図2 A 無機水銀検量線 B 塩化メチル水銀検量線

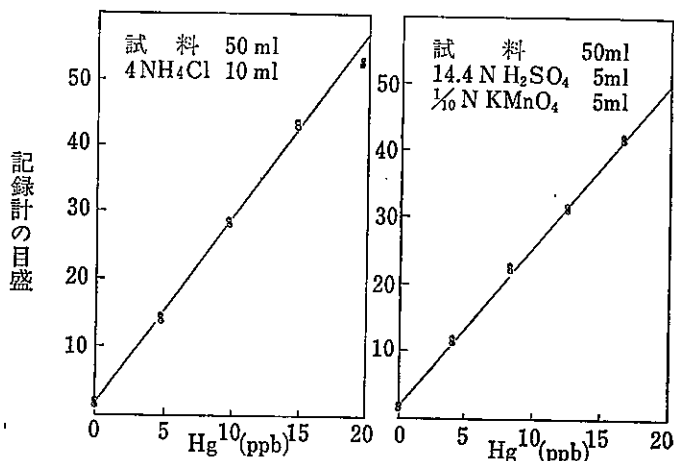


表10に示されるように24時間ごとの測定値の標準偏差はほぼ2%以下であり、水質監視機器としてはこの程度の精度で十分であると考えられる。

### (4) 装置の保守

#### A 故障

本装置については約2か月の連続運転中、試料タンクが空になったための加熱槽の空たきが2度あり、加熱槽が破損するという事故があった。そのため、空たき防止装置として温度検知器を加熱槽につけ、空たきした場合にはすべての電源が切れるようにした。電磁弁、ポンプなど他の部分には故障は見られない。

#### B 試薬

3.5%塩化第一スズ溶液(1N塩酸)は、10ℓ調整後30日間で、還元剤としての力価が42%減少することが認められたが、それによる測定値の変動、あるいは標準偏差の増加は認められなかった。還元気化された水銀蒸気を脱水するための18N硫酸は、調整後約15日間で、次第に水を吸収し $\frac{1}{2}$ 以下の濃度になって脱水能力を失い、その結果、水蒸気のセル窓への付着などの現象によって、ベースラインのドリフトが起こるようになった。したがって塩化第一スズ溶液は1か月以内に、また脱水用の硫酸は15日以内に交換する必要があると思われる。他の試薬は1か月以内の使用では、ほとんど問題がないようである。

#### C 装置の汚れ・その他

連続運転開始2か月後加熱槽にはほとんど汚れは認められないが、冷却槽および還元気化槽にはかなりの汚れ

表10

No.	測定回数(N)	分散(V) (%) <sup>2</sup>	標準偏差 (%)
1	47	10.52	3.28
2	47	5.02	2.24
3	48	4.84	2.20
4	38	4.12	2.03
5	48	2.04	1.43
6	40	2.53	1.59
7	45	2.99	1.73
8	48	2.59	1.61
9	48	3.10	1.76
10	48	2.40	1.55

が認められる。しかし、その汚れによる測定値の変動はないようである。したがって1か月に1度ぐらい、強アルカリまたはしゅう酸などで、冷却槽と還元気化槽を洗滌すれば十分であろう。

この装置に使用した増幅器は、増幅器の温調を行っても零点がドリフトし、少なくとも2日に1度は零点調整をする必要がある。このような増幅器は自動測定用の機器に使用するには不適當であり、零点の自動補償ができるような増幅器を現在準備中である。

## 6 今後の課題および問題点

今回の基礎実験で有機水銀としてとりあげたのは塩化メチル水銀、塩化エチル水銀、塩化フェニル水銀の3種だけであるが、全水銀の測定を目的とするからには、河川中に存在すると思われる多くの有機水銀、たとえば蛋白質のスルフィド基と結合した水銀や生物体内に存在する水銀が、どのような前処理条件で還元気化されるか、興味のある問題であるし、今後検討する必要がある。

今回試作した装置は全水銀の連続測定を目的としたものであるが、図1に示されるように、簡単に無機水銀だけの測定器にもなり得るものである。また、本装置のごく簡単な改造によって、全水銀と無機水銀を交互に測定し、それによって有機水銀と無機水銀を分別定量することも原理的には可能である。しかし、河川水中での水銀原子の挙動を考えると、無機水銀と有機水銀という区別をすることがはたして妥当であるか疑わしい。河川水中の水銀は、たとえ無機水銀を添加したとしても、そのほとんどが河川水中の微生物や種々の有機物・無機物と、イオンの結合や、化学的ないしは物理的吸着を行ない、

時間とともに、あるものは微生物の体内にとりこまれ、あるものは有機物と共有結合さえも作るということはきわめて明白であろう。事実、表2に示したように、河川水中に添加した水銀イオンは、60分後にはすでに単なる還元気化法では気化され得なくなっているのである。このように、河川水中では有機・無機の水銀は相互に変換するものと考えられ、しかも、この両者はいずれも人体にとってきわめて有害なものであるという事情を考えれば、水質監視という立場からは、全水銀の常時測定は重要であるが、両者を別々に測定するような機器の開発はあまり重要なものとは思われない。

本装置を実用化し、実際に河川水や工場排水、海水などの常時監視に使用する場合には、前処理条件の決定に際し、それぞれの特殊事情を考慮した上での検討が必要であろう。基礎実験では都内城南の汚濁の著しい河川を対象にしたが、実際には前処理をもっと簡単にできる場合があると考えられる。たとえば海水の場合には添加された無機水銀は塩酸を加えるだけで、ほとんど加熱することなしに還元気化されるものと推定される。

## 参考文献

- 1 梅崎・岩本 分析化学 173, 20 (1971)  
フレームを用いない原子吸光法による水中微量水銀の定量
- 2 防災指針 有害物分析法Ⅱ 水銀 化学と工業216, 23 No.3 (1971)
- 3 外村・山田 現代化学 17 No.5 8月号 (1971)  
自然界の物質循環からみた微生物によるメチル水銀の生成