

加熱気化・金アマルガム法による土壌中の水銀濃度定量法の検討

信 楽 義 夫 高 橋 淑 子 西 井 戸 敏 夫
(東京都研究員)

1. はじめに

水銀は常温で液体の唯一の金属である。したがって揮発性も他の金属に比べて極めて高く、20℃における蒸気圧は 1.20×10^{-3} mmHgであり、水の場合の1/20に達する。また環境中での濃度も非常に小さい。そのため、分析過程における水銀の揮散や容器への吸着、あるいは外部からの汚染が問題となり、分析上取り扱いの難しい元素の一つである。しかし環境汚染の進行に伴い水銀の環境中での挙動の解明が重視されるようになるにつれて、環境試料中の水銀の前処理方法の単純化や分析感度の向上は極めて現実的な課題となってきた。

環境試料中の水銀の分析は当初ジチゾン・比色分析法を用いて行なわれてきたが、この方法の検出限界は0.1 ppm程度にすぎず、環境中の微量水銀の定量法としては感度をはじめ多くの点で問題があった。Hatchら¹⁾によって還元気化・冷原子吸光分析法が開発されて検出限界が改善されると、環境分析にたずさわる機関を中心に急速に普及し、現在では還元気化法は環境試料中の水銀分析法の主流になっている。しかし、この方法でも前処理方法の複雑さは依然として解消されておらず、1回の測定にも長時間を要する。

このような欠点を補うものとして、近年、加熱気化・金アマルガム法が注目されている。この分析法は500～800℃で加熱・気化した水銀を金アマルガムとして捕集し、これを加熱して吸収セルに導くものである。この方法は操作が簡単で測定時間が短かくてすむかわりに妨害物質の影響の除去が課題であった。しかし、最近ではこの点での改良も進み、²⁾³⁾環境試料の分析にも加熱気化法が広く用いられるようになってきた。⁴⁾

そこで今回は、加熱気化・金アマルガム法による水銀測定専用の市販機を用いて、土壌試料を分析する場合の

精度や問題点について検討した。また、都内と山梨県から採取した土壌試料中の水銀濃度を加熱気化法と還元気化法で定量し、定量値の比較もあわせて行なった。

2. 土壌中の採取と調整

土壌試料の採取は、都内の北区飛鳥山公園、大田区萩中公園、三鷹市東京天文台の3地点と、対照地点として選んだ山梨県塩山市一之瀬で、1983年10月～11月にかけて行なった。各地点からは場所(a点、b点、c点)と深さ(表層土壌：地表面から1ないし2 cm程度までの土壌；次層土壌：地下30～40 cmの深さの土壌)を変えて、合計24試料を採取した。

試料は異物を取り除いたのち、乾燥器内において室温で風を送りながら風乾した。水銀の分析には風乾土壌をさらにステンレス製の標準フルイ(10メッシュ)で細礫などを除去し、西独アルフレッドフリッシュ社の実験用遠心式ボールミル「Pulverisette 6」で50メッシュ以下に粉砕したものをを用いた。

3. 試 薬

標準試料：原子吸光分析用1000 ppm標準溶液(和光純薬製)100 μ lを1 lのメスフラスコに採り、L-システイン10 mg、濃硝酸2 mlを加え、純水で定容にした。

その他の試薬は全て特級あるいは精密分析用を用いた。

4. 定 量 法

(1) 加熱気化・金アマルガム法

測定には水銀測定専用装置リガクマーキュリーSP(日本インスツルメンツ社製)を用いた。

ア. 土壌試料

検体数10 mg～100 mgを、底に活性アルミナを敷いた試

料ポートに量りとり、その上を活性アルミナで完全に覆ったのち、炭酸ナトリウムと水酸化カルシウムの混合物（体積比で1:1）を試料ポートが一杯になるまで加えた。これを試料加熱炉の所定の位置まで入れ、波長253.7 nmの冷原子吸光法で定量した。

装置の作動条件は、第1段階の試料加熱時間4分、炉内温度400℃、および第2段階の加熱時間6分、炉内温度700℃で、酸化促進炉内温度は900℃であった。

1. 検量線

5 ng レンジの場合は 0.02 μg/ml の水銀標準溶液を段階的に 50, 100, 150, 200 μl とって試料ポートに添加し、第1段階の加熱時間1分、炉内温度500℃、第2段階の加熱時間3分、炉内温度900℃に設定し、その他は土壤試料測定時の条件に準じて行なった。

20 ng レンジの場合は 0.1 μg/ml の水銀標準溶液を段階的に 40, 80, 120, 160 μl とって試料ポートに添加し、以下同様に行なった。

(2) 湿式分解・還元気化法

検体 2 g を底質調査法⁵⁾に準拠して前処理し、島津 AA 640-13 型原子吸光分析装置を用いて波長 253.7 nm の冷原子吸光法で定量した。

5. 結果と考察

(1) 検出限界

Kaiser⁶⁾は検出限界の値としてブランク値の標準偏差の3倍の値を用いることを提唱しており、IUPACの勧告⁷⁾もこれを推奨している。そこで本報告でもこの考え方にに基づき、ブランクの値から検出限界を求めた。

ブランクテストは、添加剤のみを満した試料ポートを用いて検量線作成時と同じ加熱条件で行なった。また、ブランクの値は装置の調子や分析室内の水銀汚染の状態で微妙に変化することが予想されるので、これらの影響を考慮して日を置いて5日間にわたり、合計14回の測定を行なった。

その結果、ブランク値は 0.10 ng で標準偏差は 0.03 ng であった。これから計算すると検出限界は 0.09 ng となる。

土壌中の水銀濃度は母岩によってかなりの開きがあるが、平均すると 0.06 ppm 程度である。⁸⁾しかし、砂質土壌には 1 ppm 程度の水銀濃度のものも存在する。⁹⁾このような低濃度の土壌を分析する場合には 100 mg の検体を

用いても検出限界ぎりぎりである。しかし、通常の測定ではより高濃度の土壌を取り扱う場合が多いので、0.09 ng という検出限界は土壌の分析感度としては十分であると思われる。

(2) 検体量と水銀の定量値および再現性

粉体試料を取り扱う場合は試料の均一性が問題になる。特に今回の分析法のように少量を取り扱う場合には十分注意して均一にした試料から分取する場合でも常に同質の検体を得ることは困難であり、検体量の多少が水銀の定量値の再現性に影響を及ぼす可能性がある。また、検体量が変化すると共存物質からの影響や加熱炉内での水銀の気化効率などが変化し、定量値自体に影響を与える可能性がある。そこで天文台の a 点表層土壌を用いて、検体量と定量値ならびにその再現性との関係について検討し、表1に結果をまとめた。

表1 検体量と水銀の定量値および再現性 (ng/g)

回数	検体量* (mg)	12.6	25.2	50.6	75.4	100.6
1		144	153	143	143	141
2		170	165	156	142	138
3		149	164	140	150	134
4		150	154	140	149	139
5		143	161	151	145	139
6		148	154	133	139	135
7		143	149	152	134	134
8		141	144	146	142	145
9		177	142	144	152	147
10		162	152	145	142	147
平均値		153	154	145	144	140
標準偏差		13	8	7	5	5
変動係数(%)		8.5	5.2	4.8	3.5	3.6

* 検体量は 10 回の平均値である。

表1によると、検体量が少なくなると定量値の変動も大きくなることがわかる。特に検体量が 12.6 mg の場合には変動係数が 8.5%にもなった。しかし、検体量を 25 mg 用いれば変動係数もほぼ 5%以内におさまるので、検体量と再現性の関係は実用上ほとんど問題にならない。

それよりも問題なのは、検体量が定量値に影響を与えることである。すなわち検体量が 100.6 mg の時は水銀の定量値は 140 ng/g であったが、12.6 mg の場合は 153

ng/gであり、10%程度高濃度として測定された。

このような現象が起こる原因としては、①検体量の増加にともなう未気化水銀量の増加、②装置内への水銀の残留によるブランク値の増加、③共存物質の影響、④その他、が考えられる。そこでこれらの影響の中で①と②の効果を調べるために、1度加熱測定した検体を炉内に入れたまま、再度同じ条件で加熱気化し、残留している水銀の量を求めた。

表2 同一検体の加熱回数と水銀の定量値

回数	土 壤 (mg)	水 銀 添加量 (ng)	水銀の定量値(ng)		(2回目/ 1回目) ×100 (%)
			1回目の 加 熱	2回目の 加 熱	
1	100.0	0	12.4	0.03	0.2
2	99.8	0	11.9	0.02	0.2
3	100.1	0	12.9	0.04	0.3
4	99.5	0	13.8	0.05	0.4
5	100.1	0	12.4	0.06	0.5
6	99.6	0	5.54	0.03	0.5
7	110.7	0	18.1	0.00	0.0
8	12.5	0	1.58	0.00	0.0
9	0	6.40	6.40	0.00	0.0
10	0	16.0	16.0	0.07	0.4
11	0	20.0	20.0	0.05	0.3

＊ 2回目の加熱は、1回目の加熱・定量の後、そのままの状態再度加熱と定量を行なったものである。

表2によると2回目の加熱で定量される水銀の量は最大でも0.07ngにすぎず、中には検出されない場合もある。

表2から検体量100mg前後のものだけの平均値を求めると0.03ngである。この値は土壌のかわりに水銀標準溶液を一定量添加して求めた3回の平均値0.04ngと比べても高くはない。2回目の加熱で測定された値は1度の加熱では気化されずに検体中に残留していた未気化の水銀量と、分析系内にトラップされていた水銀量の合計量と考えられるが、標準溶液と土壌試料の2回目の加熱後の水銀量に差がないことから、後者の寄与の方が大きいと考えられる。しかし、2回目の加熱後の水銀量の全てが系内にトラップされたものであると仮定して補正を

行なっても、検体量12.5mgの場合ですら最大4%程度の上乗せにすぎない。しかもこの値は、12.5mgの検体を分析する前に100mgの検体を測定することを前提にしているが、表1を求める際には検体量の少ないものから段階的に測定しているの、ブランク値の増加の影響も考えにくい。

以上の結果から検体量の増加にともなう定量値の低下は、③共存物質や④その他の原因によるものであると考えられるが、原因の特定はできなかった。

以上の点を考慮した場合、実際の測定においては相対誤差を防ぐために検体量はできるだけ一定した方が良いと思われる。

(3) 土壌試料の粒度と再現性

試料の粒度も検体の均一性に関係し、定量値の再現性に影響する。

表3に天文台a点表層土壌と塩山b点表層土壌を風乾し、10メッシュのフルイを通しただけの検体の定量値と標準偏差を示した。塩山の土壌を選んだ理由は、試料中に粒度の大きい雲母が混在しているために、他の試料よりも再現性が悪いと考えたからである。

表3 未粉碎の土壌試料による水銀の定量値

回数	天文台 a 点表層		塩山 b 点表層	
	検体量 (mg)	水 銀 定量値 (ng/g)	検体量 (mg)	水 銀 定量値 (ng/g)
1	100.0	139	99.6	57
2	99.8	143	100.3	67
3	100.1	145	99.9	59
4	99.5	155	99.9	69
5	100.1	140	100.0	71
平均値		144		65
標準偏差		6		6
変動係数(%)		4.4		9.6

表3によると天文台a点上層土壌の平均濃度は144ng/g、標準偏差は6ng/g、変動係数が4.4%であるが、この値は50メッシュに粉碎した同じ試料の値(表1)とほとんど違わなかった。しかし、雲母のように粗大な粒子を含む塩山b点表層土壌の場合は平均値が64.5ng

／g、標準偏差が6.2 ng／g、変動係数が9.6％であり、天文台a点表層土壌の場合よりも明らかに変動が大きかった。

この結果から判断すると、100 mgの土壌を用いる場合はかなり不均質な土壌でも10％程度の変動係数を認めれば未粉碎土壌を用いることも可能であるが、通常は精度を期するために50メッシュ以下に粉碎した土壌を用いる方が良好であろう。

(4) 標準添加法による共存物質からの干渉の検討

共存物質からの干渉効果を調べるために、塩山b点次層土壌、天文台a点表層土壌、飛鳥山c点表層土壌を用いて標準添加法による検討を行った。用いた検体量は100 mg、各検体に添加した水銀の量は0, 4, 8, 12 ngで、各々2回ずつ測定した。

図1は、横軸に検体に添加した水銀 C_x 、縦軸にピーク高さから求めた検体中の水銀含量（土壌中の水銀と添加した水銀の合計量）の実測値 C_y を配し、結果をプロッ

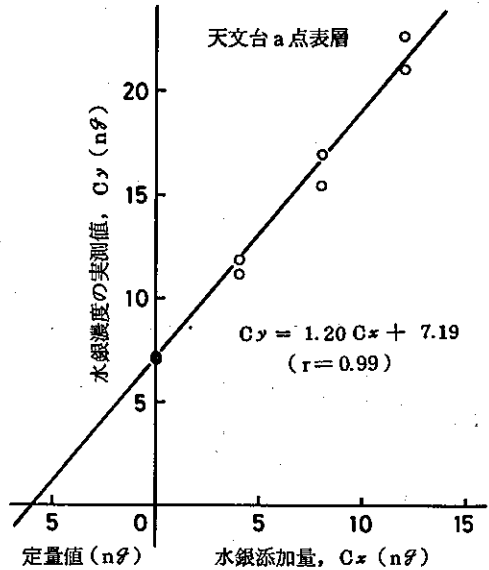


図1-2 標準添加法による定量値の検討

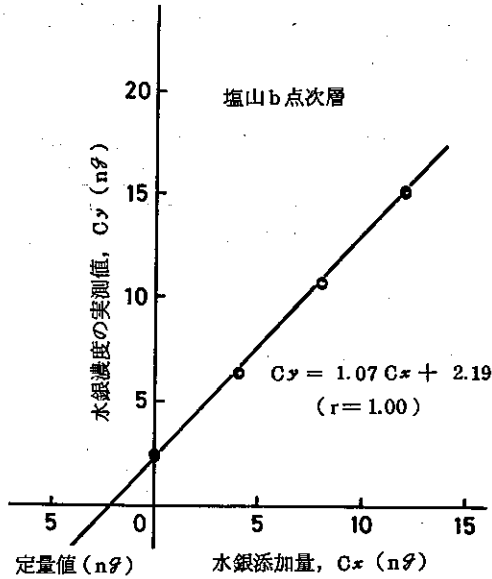


図1-1 標準添加法による定量値の検討

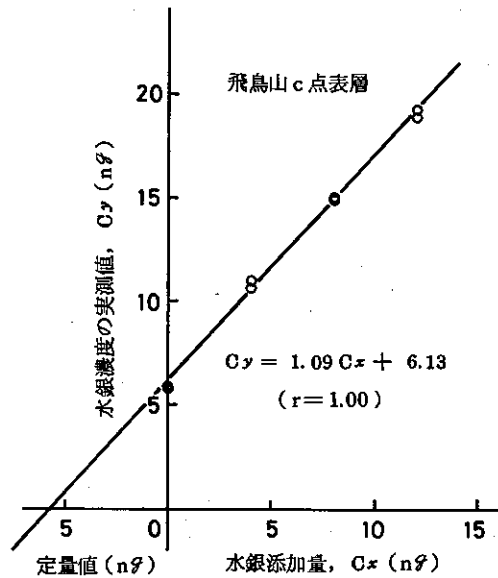


図1-3 標準添加法による定量値の検討

トしたものである。

最小二乗法により C_y に対する C_x の関係を求めると

- 塩山: $C_y = 1.07 C_x + 2.19$
- 天文台: $C_y = 1.20 C_x + 7.19$
- 飛鳥山: $C_y = 1.09 C_x + 6.13$

となった。

この式の傾きは、水銀量の期待値に対する実測された水銀量の割合を表わしており、3種の土壌試料は共に1を超えている。すなわちこの結果は、土壌中の水銀の定量値が土壌成分から正の干渉をうけて7~20％程度高い

値として測定されることを意味するものである。

このような正の干渉がどのような物質によるものかは現在までの検討では明らかではないが、加熱気化法では水銀を気化する過程で試料の加熱が行なわれるので、その段階で発生するガスの影響についての検討が行なわれ、対策も考えられてきた。

以下にその代表的なものを挙げると、まず、検体を加熱することにより発生する亜硫酸ガスなどの酸性ガスは水銀の定量値を低下させるので、水酸化カルシウムを検体上に添加してこの影響を除いた。²⁾ また、有機物の燃焼で生ずる窒素酸化物、イオウ酸化物などの影響も炭酸ナトリウムの検体上への添加で抑制できる。²⁾ 本法でもこれらの試薬を添加剤に用いているので、酸性ガスや窒素酸化物、イオウ酸化物からの影響は考えなくてよいであろう。

ヒ素も加熱気化法による定量値に影響を与えるといわれ、今回の測定に用いたものと同一機種による検討も行なわれている¹⁰⁾が、試料数も少なく、定量的な関係は述べられていない。しかし、今回用いた土壌試料中のヒ素の濃度は1.3 μg/gから9.7 μg/gの範囲であり、これは水銀量の10倍量から85倍量含まれていることになる。これだけのヒ素がどの程度の影響を与えるかは今後検討しなければならない。

(5) 加熱気化・金アマルガム法と湿式分解・還元気化法による水銀定量値の比較

同一試料を加熱気化法と還元気化法とで分析し、定量値の比較を行なった。

図2にみられるように、加熱気化法による定量値は還元気化法で得られた値よりも平均して10%程度大きくなっている。試料によっては還元気化法による定量値の方が大きい場合も存在するが、この現象が特にある地域に限定されているわけではない。また、加熱気化法による定量値の方が30%以上も大きい場合もあるが、これも地域的な関係は見られない。したがって、このような定量値の開きは分析法の違いを反映していると考えられるよりも、単なる定量誤差と考えた方が妥当と思われる。

加熱気化法の値の方が10%程度高い原因の1つとして考えられるのは、加熱気化法による定量値が実際の水銀量よりも高く求まることにある。(4)で述べたように、標準添加法で実測値と期待値を比較すると、実測値の方が7~12%程度高くなる傾向が得られている。この値は

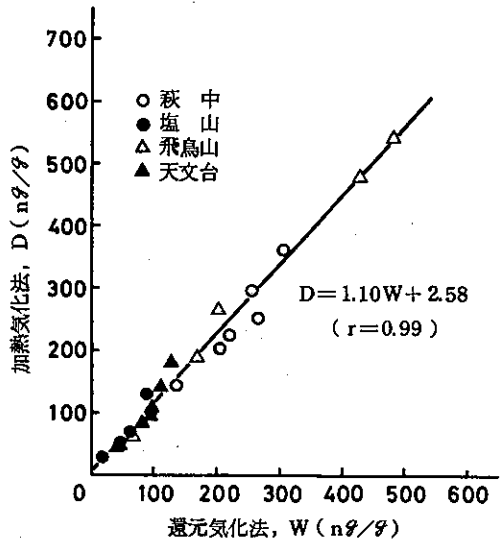


図2 加熱気化法と還元気化法による土壌中の水銀濃度の比較

三種類の試料から得た値なので、全試料の場合とは異なると思われるが、傾向自体には変化がないと考えられる。

その他に還元気化法による回収率も還元気化法の定量値が小さい事の要因になり得る。還元気化法による回収率の検討は今回行っていないが、1982年の本報で、高橋・西井戸¹¹⁾が、国立公害研究所作成の標準試料NE-18 No.2 (湖沼堆積物)を用いて本法と同様の方法で行なった結果は1.31 ± 0.03 ng/gであり、国立公害研究所が示した参考値とほぼ一致している。今回の分析でもそれに準ずるものと考え、還元気化法による回収率の問題はそれ程影響しないように思われる。

以上の結果から考えて、両分析方法による定量値の違いの原因はどちらかといえば加熱気化法に求めることが出来ると思われる。

(6) 加熱気化・金アマルガム法による土壌中の水銀濃度の定量

都内および山梨県内で採取した土壌24検体中の水銀濃度の定量値を表4に示した。

土壌中の水銀濃度の平均値は、表層で163 ng/g、次

表4 加熱気化法による土壌中の水銀濃度の定量値

試料名	検体量 (mg)	含水率 (%)	水銀濃度 (ng/g・ 乾土)		
塩山 a点	表層	115.0	5.52	104	
	次層	113.1	4.91	130	
	b点	表層	105.4	2.93	68
		次層	105.6	1.36	29
	c点	表層	110.4	2.49	55
		次層	103.1	2.96	54
天文台 a点	表層	103.7	11.04	141	
	次層	113.4	9.98	83	
	b点	表層	105.4	9.54	95
		次層	101.7	9.41	109
	c点	表層	110.7	9.39	180
		次層	109.0	10.86	50
飛鳥山 a点	表層	33.7	10.45	479	
	次層	37.7	10.50	540	
	b点	表層	110.7	9.97	52
		次層	57.9	12.56	169
	c点	表層	104.8	12.36	60
		次層	64.3	11.62	266
萩中 a点	表層	55.2	6.32	222	
	次層	65.8	7.70	143	
	b点	表層	54.8	5.32	201
		次層	49.8	7.04	361
	c点	表層	41.1	6.32	295
		次層	52.0	6.24	252
平均値	表層			163 ± 126	
	次層			182 ± 150	

層で182ng/gであった。表層と次層土壌中の水銀濃度の大小関係は、同一採取点でも場所によって異なり一概には言えないが、飛鳥山の土壌のみは全ての検体において次層土壌中の濃度の方が高い値を示した。これは、この前年度の調査でも観察された。飛鳥山公園は古くより花見の場所として知られ、管理事務所が設置されてからも盛土の記録はない。この地域は以前から住宅地であるが、昭和40年代までは北方から東方にかけて工場が多数存在していた。このような経過が次層土壌中の水銀濃度

を高くしている原因となっている可能性もある。

次に水銀濃度を地域毎に比較すると、塩山土壌中の水銀濃度が最も小さく、順次、天文台、萩中公園、飛鳥山公園と大きくなる。飛鳥山公園土壌の場合はa点の土壌中の水銀濃度が極端に大きかったために萩中公園の平均値を上回ったが、これを除けば萩中公園の方が高濃度である。萩中公園は城南工業地帯の一画、飛鳥山公園は城北住宅地、東京天文台は郊外の住宅地、塩山は汚染の少ない対照地として選定したのであるが、水銀濃度の地域差は、この関係をよく反映している。

また、同一地点内のa, b, c3点の値を比較すると、場所により2倍から9倍もの開きが見られた。特に都市活動の影響を受けていると思われる飛鳥山や萩中公園の土壌のばらつきが大きい。このことは、汚染の激しい地域での土壌試料の採取には、試料の採取にあたって試料の代表性を常に念頭に置く必要があることを示唆するものである。

6. まとめ

(1) 加熱気化・金アマルガム法(リガクマーキュリーSP)による水銀の検出限界は0.09ngであり、土壌試料を分析する目的には十分な感度であった。

(2) 検体量は定量値の再現性に影響し、検体量が少なくなるほど再現性は低下した。検体量を25mg以上用いると変動係数が5%以内におさまるので、土壌の測定には通常25mg以上を用いた方が良いと思われる。

(3) 検体量が減少すると水銀の定量値の増加が見られた。この原因として①検体量の増加にともなう未気化水銀量の増加と②装置内への水銀の残留によるブランク値の増加、の2点を考えて検討したが、いずれも決定的な要因とは考えられなかった。

(4) 土壌の粒度も試料によっては再現性に影響するので、土壌試料の分析には50メッシュ以下に粉碎した試料を用いる事が望ましい。

(5) 標準添加法により検討した結果によると共存物質からの正の干渉が認められ、実際の濃度より7~20%高い値として定量されるが原因は明らかではない。

(6) 加熱気化法は還元気化法より平均10%程度高い値を示した。この原因の一つは、前記のように加熱気化法の定量値が正の干渉を受けて実際よりも高く測定されるためと考えられる。

(7) 土壤試料の分析結果によると都心に近い方が高い濃度であった。同一地域でも採取場所が異なれば水銀の定量値に2倍から9倍の違いが見られた。この違いは都市活動の大きな地域ほど大きいので、都市域の土壤を採取する場合には、採取場所のその地域における代表性を十分検討する必要がある。

加熱気化法で土壤試料を分析する場合、共存物質からの正の干渉や検体量による定量値の変化という、今後解決しなければならない問題点も存在するが、湿式法に比べて操作が簡単で誰にでも迅速に高感度で分析できるという点が大きな利点である。

参 考 文 献

- 1) W.R.Hatch, W.L.Ott : Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry, *Anal. Chem.*, 40, 2085-2087, (1968).
- 2) 西末雄ほか：燃焼法による有機物中の微量水銀分析法の改良, *分析化学*, 23, 386-391, (1974).
- 3) 大川時夫ほか：アルミナ管燃焼, 乾式熱分解法による超微量水銀の分析, *衛生化学*, 23, 13-22, (1977).
- 4) 安田憲二ほか：廃棄物の燃焼に伴う重金属の排出挙動(I)——都市ごみ焼却炉からの水銀の排出——, *大気汚染学会誌*, 18, 221-225, (1983).
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課編：底質調査方法とその解説, *日本環境測定分析協会*, 10-14, (1979).
- 6) H. Kaiser: Guiding Concepts Relating to Trace Analysis, *Pure Appl. Chem.*, 34, 35, (1973).
- 7) IUPAC: Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical analysis II, Data interpretation, *Pure Appl. Chem.*, 45, 99-103, (1976).
- 8) H.J.M. Bowen: Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, 68, (1979).
- 9) 山県登：微量元素——環境科学特論——, *産業図書*, 221, (1977).
- 10) 中島秀治, 越野正義：農業技術研究所肥料科学課資料, 239, 14-55, (1982).
- 11) 高橋淑子, 西井戸敏夫：土壤中の重金属分析方法の比較検討(第2報)——カドミウム, 総水銀について——, *東京都公害研究年報*, 150-157, (1982).