

捕集剤として過マンガン酸カリウム溶液を用いた冷原子吸光光度法による固体試料中の微量水銀の定量

著者	坂元 隼雄, 鎌田 政明
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	13
ページ	63-76
別言語のタイトル	Determination of a Trace Amount of Mercury in Solid Samples using Permanganate Solution as a Collector by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry
URL	http://hdl.handle.net/10232/00012462

捕集剤として過マンガン酸カリウム溶液を用いた冷原子 吸光光度法による固体試料中の微量水銀の定量

坂元 隼雄*・鎌田 政明*

(1980年9月30日受理)

Determination of Trace Amounts of Mercury in Solid Samples using
Permanganate Solution as a Collector by Cold Vapor Atomic
Absorption Spectrophotometry

Hayao SAKAMOTO and Masaakira KAMADA

Abstract

A method for the determination of mercury in solid samples by cold vapor atomic absorption spectrophotometry is described.

Procedure is as follows:

(1) The separation and concentration of mercury from the solid samples are carried out by heating the sample at high temperature (ca. 700°C) to avoid any contamination of mercury from chemicals, and mercury evolved is trapped into 20 ml of 0.04% potassium permanganate solution in 1.5N sulfuric acid.

(2) Introduce 0.5 ml of 20% hydroxylamine hydrochloride solution into the trapping solution and adjust the volume to 50 ml with water.

(3) Transfer the solution to a separating funnel and extract with exactly 3 ml of 0.002% dithizone chloroform.

(4) Take a definite volume of the chloroform phase to a porcelain boat, evaporate chloroform at room temperature and finally vaporize mercury in a quartz tube at ca. 700°C.

(5) Determine the mercury evolved by cold vapor atomic absorption spectrophotometry.

The calibration curve was linear over the range 0.001–0.06 μg of mercury, and the coefficients of variation were 3.9% and 2.9% for 0.01 μg and 0.04 μg of mercury level, respectively.

This method has been applied to the determination of mercury in various solid samples with satisfactory results.

1. 緒 言

固体試料(岩石, 土壌, 底質, 魚貝類, 動植物等)に含まれる微量の水銀を迅速にかつ正確に定量する方法は, 水銀のもつ毒性ゆえに注目され, 数多くの報告がある^{1)~9)}。

固体試料中の水銀を正確に測定するには, 前処理が必要である。従来, 前処理法としては,

* 鹿児島大学理学部化学教室 (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kagoshima University, Kagoshima, Japan.)

試料を硫酸一硝酸⁷⁾、硝酸一過マンガン酸カリウム¹⁰⁾、硝酸一過酸化水素水等^{11)~13)}で化学的に灰化する湿式酸化分解法や処理中の水銀の揮散、実験室大気からの汚染を少なくし、分解時間を短縮する目的で酸素ポンプ法^{14),15)}も用いられている。また、L. Magos¹⁶⁾は、灰化や抽出操作を行わずに、生体試料中の無機水銀と有機水銀を迅速に分別定量する方法を報告している。

近年、試料を物理的に加熱することにより水銀が容易に気化する性質を利用した乾式分解法は、使用する試薬、器具、操作中の水銀による汚染を極めて小さくすることができる。このような加熱分解法を用いると、水銀蒸気の発生から吸収セルによる冷原子吸光測定までをセミクロードシステムにすることができ、超微量の水銀の定量ができる^{24),25)}。

著者らは、固体試料中の水銀の定量の前処理は、乾式分解法を用いた。発生する水銀蒸気の捕集剤には、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液を用いて、固体試料中の微量水銀を定量するための基礎的検討を行なった。

用いた試薬の中で、過マンガン酸カリウム溶液は、実験室環境大気等からの水銀汚染を受け易い。しかし、取り扱いに細心の注意を払えば、一般に用いられている金^{17)~19)}、銀²⁰⁾、多孔質金²¹⁾、活性炭²²⁾などの捕集剤に劣らない捕集能力がある。しかし、操作が煩雑なこともあり、現在は、捕集剤として硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液から、クロモソルブの表面に塩化金酸を焼きつけた多孔質金を用い、セミクロードシステムを作成して実験を行なっている。詳細については別報した^{24),25)}。

著者らは、ここで検討した方法を用いて、木羽らの特定研究「環境分析における標準物質と分析値の精度に関する研究」、「環境分析データの記載法の標準化の研究」ならびに堀部らの特定研究「鹿児島湾魚類の水銀濃縮の機構に関する研究」の分析値の相互比較研究のメンバーとして参加し、共通試料によるクロスチェックを行ない、ここで検討した方法でも満足すべき結果を得ることを確かめた²⁶⁾。

本法では、総水銀の定量に主眼をおき、各種の標準物質の水銀を定量し良好な結果を得た。また、海底底質、河川底質、土壌、岩石、生体試料中の水銀を定量した結果を報告する。

2. 装置および試薬

2.1 装置

原子吸光分析装置：島津マルチチャンネル原子吸光光度計 (MAF) を使用した。吸収セルは、長さ 165 mm の石英角型ガラスセルを使用した。光源は、ウエスティングハウス社製または浜松テレビ社製の L223 型水銀ホローカソードランプを使用した。

記録計は、日本電子科学社製ユニコーダ U-100 型を使用した。

振とう器：イワキ製 KM 式万能シェーカー V-D 型を使用した。

インピンジャー：パイレックスガラス製 (容量 20 ml) のものを使用した。

電気炉：磁製管にカンタル線を巻き、その外側の磁製管との間に耐火レンガをつめて電気炉を試作した。温度の調節はスライダックを用い、温度の測定には熱電対を使用した。

使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。

2.2 試薬

試薬は、特記しない限り、すべて市販の特級品を使用し、水は、スズでメッキした銅製の蒸留装置で得た蒸留水をパイレックスガラス製の蒸留器で再蒸留して使用した。

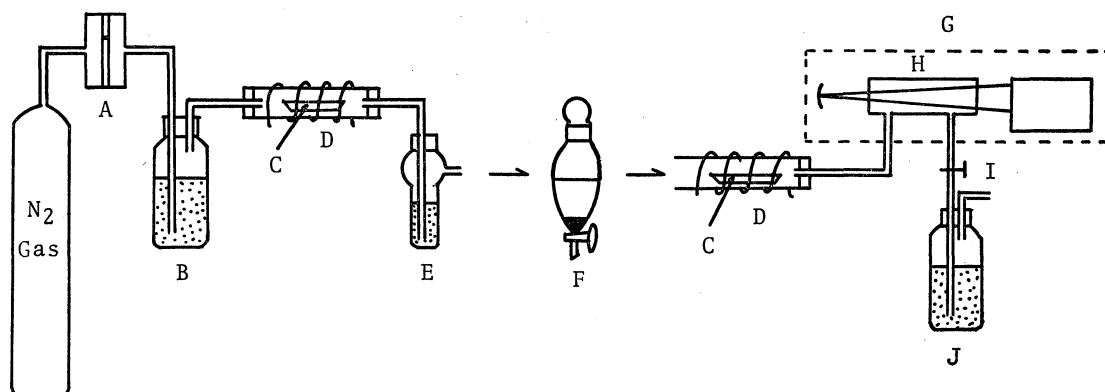


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for the determination of mercury by cold vapor atomic absorption spectrophotometry. A: Flow meter; B: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ trapping solution; C: Porcelain boat; D: Electric furnace; E: Impinger ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ trapping solution); F: Separating funnel; G: Atomic absorption spectrophotometer; H: Absorption cell; I: Timer; J: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ trapping solution

無機水銀標準溶液 (1,000 mg/l): 塩化第二水銀 (半井化学製) 1.3535 g を水に溶解し, 10N 硫酸 (和光純薬製の有害金属測定用) 10 ml を加えて, 水で 1,000 ml とし, 褐色ビンに入れて保存した。

実験には, 上記の水銀標準溶液を希釈 (0.1N 硫酸酸性にする) し, 水銀 10 mg/l の標準溶液とする。この溶液を 3 ヶ月間程度の Stock Solution とし, 使用の都度, この標準溶液を適宜希釈 (0.1N 硫酸酸性) して使用した。

10N 硫酸溶液: 硫酸 (和光純薬製の有害金属測定用) 300 ml を水に攪拌しながら加え, 冷却して水で 1,000 ml とした。

2% 過マンガン酸カリウム溶液: 過マンガン酸カリウム (和光純薬製の有害金属測定用) 20 g を水に溶解し, 水で 1,000 ml とした。実験には, 3 週間以上放置 (生成した二酸化マンガンの沈殿に水銀が吸着する) した上澄み液を使用した。

20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液: 塩酸ヒドロキシルアミン 100 g を水に溶解し, 500 ml とした。この溶液を分液ロートに移し, ジチゾンクロロホルム溶液を加えて振とうし, クロロホルム相を分離する。さらに, 水相にクロロホルムを加えて抽出する操作を繰り返して水銀を除去して使用した。

20% 尿素溶液: 尿素 200 g を水に溶解し, 1,000 ml とした。この溶液を分液ロートに移し, ジチゾンクロロホルム溶液を加えて振とうし, 以下, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液と同様に操作し, 水銀を除去して使用した。

0.002% ジチゾンクロロホルム溶液: 別報²⁷⁾ で使用した 0.2% ジチゾンクロロホルム溶液を精製して蒸留したクロロホルムで 100 倍希釈して使用した。なお, ジチゾンクロロホルム溶液の空気酸化を防止するために, 水銀を除去した亜硫酸水素ナトリウム溶液で表面を被って, 褐色ビンに入れて冷暗所に保存して使用した。

3. 実 験

3.1 標準操作

3.1.1 無機水銀標準溶液を希釈し, 10 mg/l (0.1N 硫酸酸性) を標準保存溶液 (3 ヶ月間は,

ほとんど濃度の変化は認められない)とし、実験には、使用の都度この希釈標準溶液を、さらに100倍希釈(水銀 0.1 mg/l, 0.1N 硫酸酸性)して使用した。この希釈水銀標準溶液の採取には、デジタルピペットを用いた。試料の採取容器には、約 800°C の電気炉中で2時間焼いて水銀を除去した磁製ボートに焼いて水銀を除去した無水ケイ酸 (SiO₂) (沈降製) 約 0.5 g を入れたものを使用した。

試料を入れた磁製ボートを電気炉(または、テクルバーナー)で約 700°C に加熱しながら、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液で洗浄して水銀を除去した窒素ガス (0.5 l/min) を流して、発生する水銀蒸気を硫酸濃度 1.5N にした 0.04% 過マンガン酸カリウム溶液 (20 ml) を入れたインピンジャーに捕集する。

この捕集溶液に 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 0.5 ml を加え、過マンガン酸カリウムを還元し、水を加えて一定量 (50 ml) にする。このようにした溶液を分液ロートに移し、0.002% ジチゾンクロホルム溶液 3 ml を加えて3分間振とうし、クロホルム相に水銀を抽出する。静置した後、クロホルム相を試験管に移し、その一定量 (1 ml) をホールピペットで取り、あらかじめ電気炉で焼いて水銀を除去した磁製ボートに入れる。さらに、室温でクロホルムを蒸発させてから電気炉(約 700°C)中の石英管に入れ、発生する水銀蒸気を加熱を開始して30秒後に吸引ポンプの電磁弁が作動するようにタイマーを設定して、原子吸光測定用のフローセルを空気流量 (1.5 l/min) で通し、波長 253.7 nm における吸光値を Table 1 の条件のもとで測定する。測定は、ピーク高さを用いた。

Table 1 Working conditions (by Shimadzu-MAF)

Source	Mercury hollow-cathode lamp
Analytical line (nm)	253.7
Current of lamp (mA)	10
Slit width (mm)	0.15
Absorption cell (mm)	165
Frequency of pass	2
Recorder (mV)	100
Chart speed (mm/min)	10

フローセルを通った水銀蒸気は、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液または活性炭に吸収させ、実験室大気中に放出されないようにした。

3.1.2 定量操作 約 800°C に焼いて水銀を除去して室温にした磁製ボートに約 0.02~1.0 g の固体試料を正しく量り取る。この磁製ボートに入れた試料を Fig. 1 の約 700°C に設定された電気炉中の石英管に挿入し、キャリアガス(窒素または空気、流量はいずれも 0.5 l/min)を流しながら5分間加熱分解を行ない、発生する水銀蒸気を硫酸 (1.5N) の 0.04% 過マンガン酸カリウム溶液 (20 ml) に捕集する。以後、標準操作 3.1.1 に従って定量操作を行なう。キャリアガスは、有機物の少ない試料には窒素ガスまたは空気いずれもよい。しかし、有機物の多い試料は、窒素を用いると石英管の温度の低くなる所にタール状のススがつき一部水銀のロスが認められる。酸素を用いると試料によっては、一瞬の着火により試料が吹き飛んでしまうこともあるので、むしろ空気を用いる方がよい。

4. 結果と考察

4.1 試料の加熱時間の影響

約 800°C の電気炉で焼いて水銀を除去した無水ケイ酸 (SiO_2) (沈降製) を同様に水銀を除去した磁製ボートに取り、デジタルピペットを用いて水銀標準溶液を添加し、少量の無水ケイ酸 (沈降製) で被って約 700°C の電気炉に入れ、水銀を除去した窒素ガス (0.5 l/min) を流して硫酸酸性 (1.5N) の 0.04% 過マンガン酸カリウム溶液 (20 ml) に捕集する際の試料の加熱時間の影響を調べた結果を Fig. 2 に示す。また、実際の底質試料として鹿児島湾海底底質試料を上記と同一条件で加熱分解して得られた結果を Table 2 に示す。

水銀標準溶液では、4 分以上、海底底質試料では、3 分以上加熱分解すると、ほぼ一定のピーク値または定量値が得られることが分かった。また、生体試料についても同様な実験を行ない、4 分以上の加熱によって水銀が放出されることを確かめた。そこで、加熱時間は、以後の実験には、5 分とした。

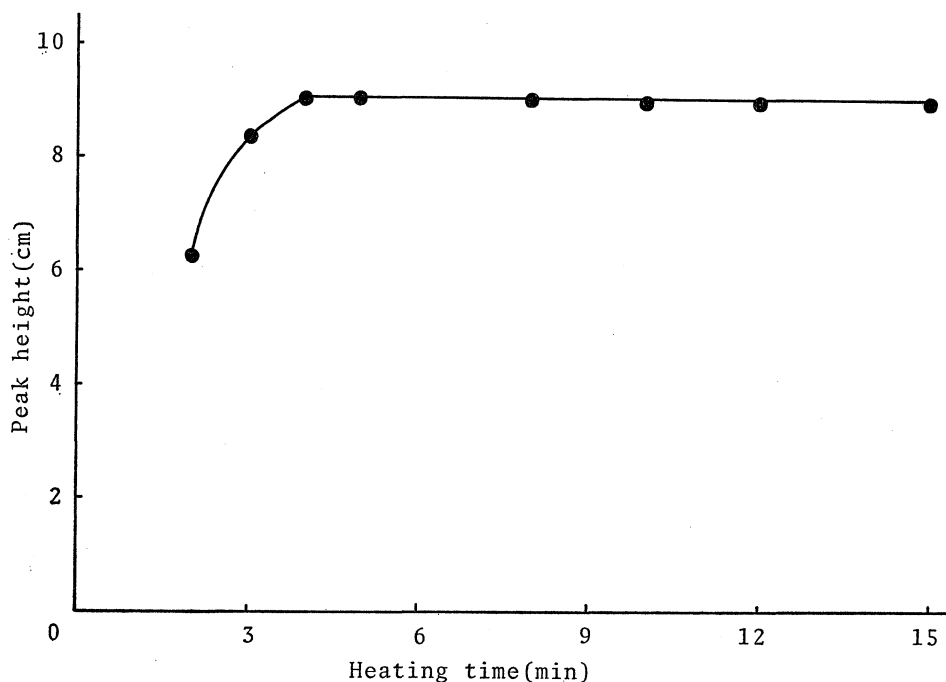


Fig. 2 Effect of heating time

Hg: 0.04 μg ; Nitrogen gas flow rate: 0.5 l/min; Heating temperature: ca. 700°C

Table 2 Effect of heating time on the determination of mercury in marine sediment

Heating time (min)	Sample taken (g)	Mercury found ($\mu\text{g/kg}$)
3	0.4362	37
5	0.5000	35
8	0.4398	35
10	0.4146	34
15	0.4420	36

4.2 試料の加熱温度

試料を加熱することにより水銀を気化させる温度について種々の水銀化合物 (Hg , Hg_2Cl_2 , HgS , HgO) の気化温度について Koksy, P.M.D. Bradshaw 等による報告がある²⁸⁾。彼らによると、これらの水銀化合物は、 500°C に加熱することによって、ほぼ 100% 水銀蒸気化している。また、脇田、浜口²⁹⁾ は、中性子放射化した岩石試料から段階的加熱により水銀を分別揮発させた。その結果、 580°C 以上で残留する水銀量は、無視できるほどの少量であったと報告している。

著者らは、4.1 の条件で種々の試料を加熱分解したのち、捕集溶液を取り替えて改めて 5 分間加熱を繰り返す実験を行なった。その結果からは空試験値との差異は、ほとんど認められなかった。そこで、加熱温度は約 700°C に定めて以後の実験を行なった。

4.3 試料加熱時の窒素ガス流量の影響

標準操作 3.1.1 により、試料を約 700°C に 5 分間加熱分解し、発生する水銀蒸気を硫酸酸性 (1.5N) の 0.04% 過マンガン酸カリウム溶液 (20 ml) に捕集する際の窒素ガスの流量の影響を検討した。その結果を Fig. 3 に示す。窒素ガス流量 0.4~1.0 l/min の範囲で、ほぼ一定のピーク高さが得られた。以後の実験には、窒素ガス流量を 0.5 l/min に定めた。キャリアとして流す窒素ガスを空気または酸素にかえて同様の実験を行なった。しかし、これらの 3 者における差異は、みとめられなかった。以後の実験には、酸素は 3.1.2 に示したこともあるので、窒素または空気をを用いることにした。

4.4 捕集剤

標準操作 3.1.1 により、試薬ブランク (A) と水銀 $0.04\mu\text{g}$ (B) をそれぞれ加熱気化し、硫

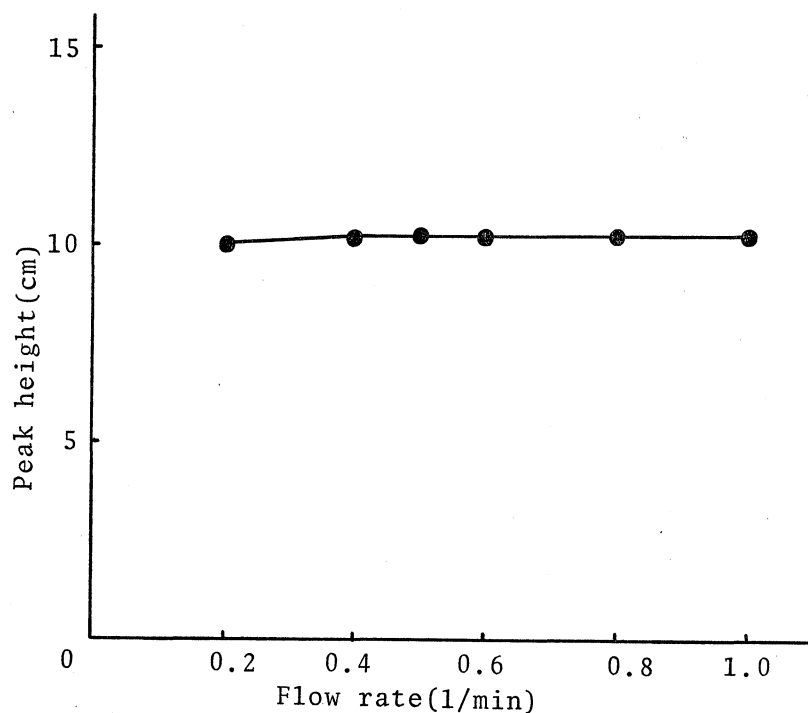


Fig. 3 Effect of nitrogen gas flow rate

酸酸性 (1.5N) の 0.04% 過マンガン酸カリウム溶液 (20 ml) を入れた 3 コのインピンジャーを直列に連結して水銀を捕集した。それぞれのインピンジャーに捕集された水銀を定量したチャートを Fig. 4 に示す。(B) のインピンジャーの 2 番目, 3 番目のピーク値と試薬ブランク値 (A) のピーク高さとの差異は, 認められなかった。以後の実験には, インピンジャーは, 1 個使用して実験した。捕集溶液の硫酸, 過マンガン酸カリウム濃度は, 別報²³⁾ で検討したものを使用した。

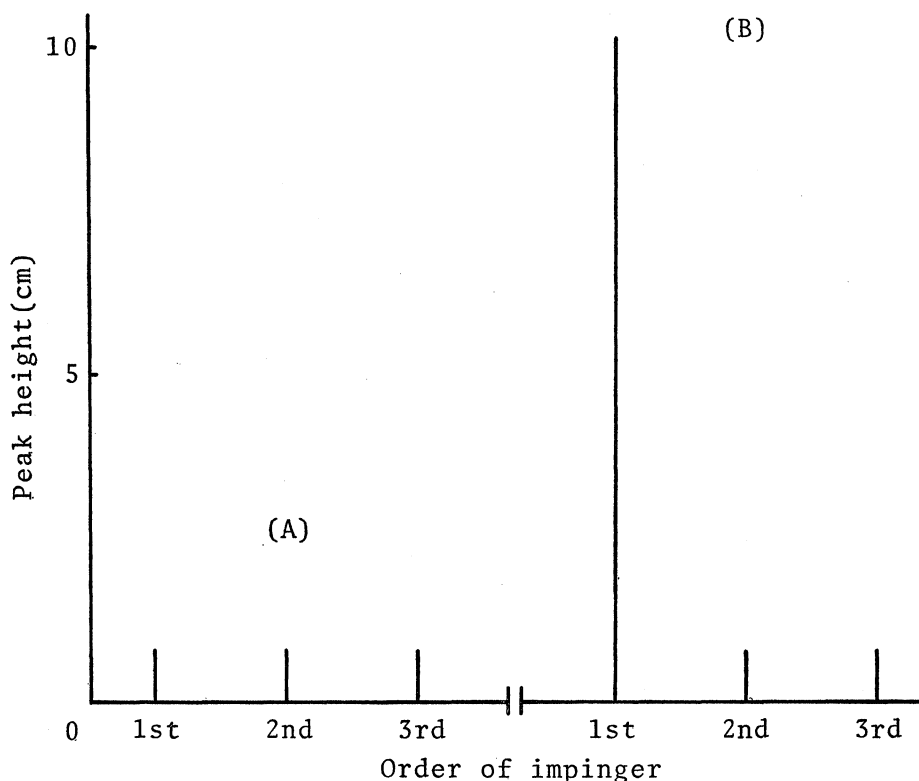


Fig. 4 Examples of recorder tracing

4.5 検量線

以上の検討結果を基にして標準操作 3.1.1 により検量線を作成した。水銀の絶対量 0~0.06 μg の範囲で, 水銀の絶対量とピーク高さとの間には, 良好な直線関係が得られた。その結果を Fig. 5 に示す。

また, 無機水銀を有機水銀 (メチル水銀, エチル水銀, 酢酸フェニル水銀) に替えて実験を行なった。その結果は, 無機水銀とほぼ同一の結果が得られた。加熱分解法によって総水銀が測定できる。

本法により水銀の絶対量が 0.01 μg , 0.04 μg の 5 回の繰り返し実験によるそれぞれの標準偏差パーセントは, 3.9%, 2.9% であった。

4.6 海底底質試料による前処理法の比較

鹿児島湾で採取した海底底質試料を用いて, 試料の分解方法の比較検討を行なった。湿式分解法 (A) としては, 環境庁による底質調査法に準じた方法を用いた。

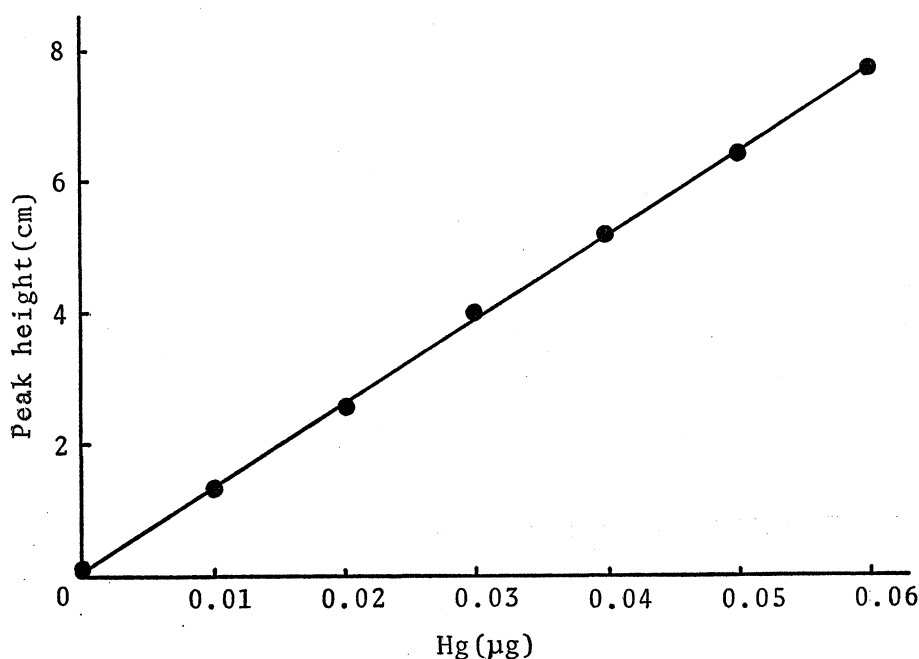


Fig. 5 Calibration curve for the determination of mercury.

Table 3 Determination of mercury in marine sediment by different ashing methods

Method	A	B
Sample taken (g)	0.4-0.7	0.4-0.7
Number of determinations	5	5
Mercury found (μg/kg)		
Range	20-26	43-49
Average	23.0	46.6
S.D.	2.2	3.8
C.V. %	9.6	8.2

A: Wet-decomposition method; B: Drying-ashing method

湿潤試料約 0.4~0.7 g を正しく量りとり、容積 100 ml のケルダールフラスコに入れ、濃硝酸 5 ml と 2% 過マンガン酸カリウム 10 ml を加えてウォーターバス上で 1 時間加熱分解する。もし、過マンガン酸カリウムの赤紫色が消失したら追加する。また、操作中に実験室大気からの水銀の汚染を防ぐためにケルダールフラスコの首の部分に小型ビーカーを逆さにしてフタをする。

次に、加熱分解した試料溶液を室温に冷やし、20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を加えて残っている過マンガン酸カリウムを還元してから、20% 尿素溶液 10 ml を加え、遠心分離した後、得られた試料溶液を一定量 (100 ml) にして 0.002% ジチゾンクロロホルム溶液 (3 ml) で抽出し、加熱気化法により水銀を定量する。

また、乾式分解法 (B) は、ここで著者らが検討した方法である。湿式分解法とほぼ同量の試料を磁製ボートに取り、加熱分解—硫酸酸性 (1.5N) の 0.04% 過マンガン酸カリウム溶液 (20 ml) 捕集—0.002% ジチゾンクロロホルム溶液 (3 ml) 抽出—加熱気化法による結果を合わ

せて Table 3 に示す。湿式分解法による水銀の定量値は、乾式分解法の値に比べて約 50% 低い。湿式分解法では、試料の分解が不完全なためにこのような結果が得られたと推察される。

4.7 再現性

鹿児島湾海底底質試料（湿潤試料 0.4~0.7 g）を加熱分解し、発生する水銀蒸気を硫酸酸性（1.5N）の 0.04% 過マンガン酸カリウム溶液（20 ml）に捕集した繰り返し実験の結果を Table 4 に示す。

Table 4 Reproducibility of mercury determination in marine sediment

Sample	Mercury content ($\mu\text{g/kg}$)	Av. ($\mu\text{g/kg}$)	C.V. %
Marine sediment A	$\left\{ \begin{array}{c} 120 \\ 130 \\ 110 \\ 110 \\ 110 \end{array} \right.$	116	7.7
Marine sediment B	$\left\{ \begin{array}{c} 39 \\ 36 \\ 30 \\ 31 \\ 32 \end{array} \right.$	33.6	11.3

これらの海底底質試料については、よい再現性が得られた。

一般に、底質、土壌等の固体試料は、他の環境物質である水や大気等に比べて不均一である。そこで、試料の採取、試料の調整に細心の注意を払う必要がある。

4.8 加熱分解—過マンガン酸カリウム捕集法による標準試料等中の水銀の定量

Fig. 1 の装置を用い、定量操作 3.1.2 により River sediment (NBS-SRM 1645)、山形大学の松尾研究室において作成された“ササ”の葉の試料および鹿児島県の水産試験場で作成された鹿児島湾産の“まあなご”のペレット試料を分析した結果を Table 5 に示す。

試料の採取量 20~100 mg キャリヤーガスは、River sediment 試料には窒素ガス、“ササ”と“まあなご”のペレット試料には空気を用いた。

NBS の River sediment 標準試料の分析結果からは、加熱分解法による値は、Certified value および日本国内の水銀分析において定評のある研究室で報告された値と比較して良好な値が得られた。

“ササ”試料は、報告された値は少ないが 1 研究室を除くとほぼオーダーはよく合っていると見て良い。

“まあなご”のペレット試料は、他の研究室の報告よりも小さな値が得られた。この原因として次のようなことが考えられる。“まあなご”のペレット試料には、脂肪分が多く、石英管の少し温度の低くなる所に生成する油状のものの中に水銀の付着がみられる。また、捕集溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えても不溶物が残る。これらが水銀の定量値を低くしている原因になっているものと考えられる。そこで、別法として試料に添加剤を加えて加熱分解し、生成する有機ガス等を酸化銅の酸化促進炉を通して多孔質金に捕集する方法を用いると 5 回の測

Table 5 Mercury contents in NBS-River sediment, Bamboo grass and Maanago-pellet

Sample	Hg content $\mu\text{g/kg}$	Aver. value Hg $\mu\text{g/kg}$	Ref. value Hg $\mu\text{g/kg}$	Remarks
River sediment (NBS-SRM 1645)	930	930	$1,100 \pm 500$ (1,010, 720, 930, 910)* ¹	Air dry basis
	900			"
	910			"
	980			"
	950			"
Bamboo grass [Sasa 77-1 (After T. Matsuo)]	72	73	(190, 77, 53)* ²	Dried for 10 days
	75			over silicagel
	73			desiccator
	71			"
Maanago-pellet [Fish-meat pellet (Kagoshima bay)]	780	760	(900, 1,080, 1,300, 1,420, 1,630)* ³	Air dry basis
	890			"
	630			"
	780			"
	710			"

*¹, *², *³: After other members

定値の平均値は $1,220 \mu\text{g/kg}$ を得た。このような、有機物、脂肪の多い試料の場合、加熱分解法によって処理できる試料の量に制限がある。特に、水銀含有量の低い有機物の多い試料を取り扱う場合には、試料の採取量に注意する必要がある²⁴⁾。

5. 固体試料中の水銀の定量

5.1 試料の採取方法と保存

底質試料を採取する用具としては、海底底質には、内径 3.3 cm のプラスチックの内管をそなえたフレガー式重力柱状採泥器を用いた。また、表層泥の採取には、スミス・マツキンタイヤー式グラブ採泥器を使用した。試料採取後、プラスチック容器に入れて実験室に持ち帰り、 0.45μ のミリポアフィルターで吸引口過し、しずくが落ちない程度（湿潤状態）にして分析に供した。もしくは、このような操作をした後、汚染に十分注意して風乾してからメノウ乳鉢ですりつぶし、均一な試料にして水銀の定量を行なった。一般に、試料は、湿潤状態では、保存中に変質しやすいので、風乾あるいは冷凍保存し、使用前に解凍して分析に用いた。

河川底質試料、土壌等の採取には、ステンレス製の移植ごてを使用し、表層から 15 cm 以内の試料を採取し、水分含有量の多い試料は、海底底質と同様に処理した。

火山灰試料の採取には、プラスチック製のケースを用い、濡れていない試料を分析に使用した。特に、汚染には、十分注意した。

生体試料は、風乾した後、粉碎し乾燥粉末試料とした。しかし、魚肉試料等のように風乾の困難なものは、 60°C の定温乾燥器で乾燥した後、粉碎し乾燥粉末試料とするか魚肉試料等をそのままホモジナイザーで均質化し、分析試料とした。

5.2 固体試料中の水銀の定量

湿潤状態または風乾して、できる限り均一にした試料を調整し、試料中の水銀の絶対量が $0.001 \sim 0.06 \mu\text{g}$ 程度になるように磁製ボート（焼いて水銀を除去）に量り取り、Fig. 1 の装置を用い、定量操作 3.1.2 によって定量する。

Table 6 Mercury contents in several solid samples

Sample	Station	Date	Hg content μg/kg	Remarks
Marine sediment (Kagoshima bay)	St. 1 (144 m)	Sept. 21. '76	34	110°C, 6 hrs dry basis
"	2 (150 m)	" " "	30	"
"	3 (226 m)	" " "	110	"
"	4 (160 m)	" " "	17	"
"	5 (217 m)	Oct. 12. "	63	"
"	6 (110 m)	Mar. 10. '77	40	"
"	7 (200 m)	" 11. "	30	"
"	8 (140 m)	Oct. 12. '76	110	"
"	9 (25 m)	" 29. "	140	"
"	10 (38 m)	" 30. "	30	"
"	11 (190 m)	" " "	92	"
"	12 (202 m)	Jan. 21. '77	370	"
"	13 (210 m)	Apr. 17. "	240	"
"	14 (115 m)	Oct. 29. "	60	"
"	15 (200 m)	Aug. 26. '78	960	"
River sediment				
Omoigawa (Omoigawa-kakō)	16	Nov. 4-5. '76	4.0	"
Beppugawa (Airabashi)	17	" " "	13	"
Amikakegawa (Amikakegawa-kakō)	18	" " "	11	"
Amorigawa (Shinkawabashi)	19	" " "	33	"
Kenkōgawa (Kenkōgawa-kakō)	20	" " "	7.1	"
A rice field (Kōriyamachō)	21	Feb. 10. '78	73	"
" (")	22	" 11. "	24	"
" (")	23	" " "	46	"
" (")	24	" " "	53	"
A field (")	25	" " "	26	"
" (")	26	" " "	54	"
Pyroclastic flow deposit	27	Feb. 10. '78	2.5	"
(Kōriyamachō)	28	" " "	11	"
" (")	29	" " "	5.2	"
" (")	30	" 11. "	4.6	"
" (Kagoshimashi)	31	" " "	2.6	"
Volcanic ashes of Sakurazima volcano				
Kagoshimashi	32	Jul. 1. '76	2.4	"
(Kagoshima University)	"	May. 23. '77	9.5	"
"	"	Jul. 29. "	3.8	"
"	"	Apr. 22. '78	5.5	"
"	"	May. 23. "	2.3	"
Plankton (Kagoshima bay)	33	Oct. 30. '77	240	Collected by plankton net in surface layer (110°C, 6 hrs dry basis)
"	"	" " "	3,290	Collected by plankton net in middle layer (110°C, 6 hrs dry basis)
"	34	Nov. 3. "	160	Collected by plankton net in surface layer (110°C, 6 hrs dry basis)
"	35	" " "	100	"

水銀を定量した試料の中には、 110°C の乾燥により、一部の水銀のロスが認められた。そこで、湿潤試料あるいは風乾試料を用いて分析し、別に試料の一部を取り、 110°C 、6 時間当たりの乾燥減量を求めて水銀の定量値は、 110°C 、6 時間乾燥ベースに換算を行なった。

5.3 定量例

Fig. 1 に示した装置を使用し、5.2 に従い、試料としては、海底底質、河川底質、土壌、火

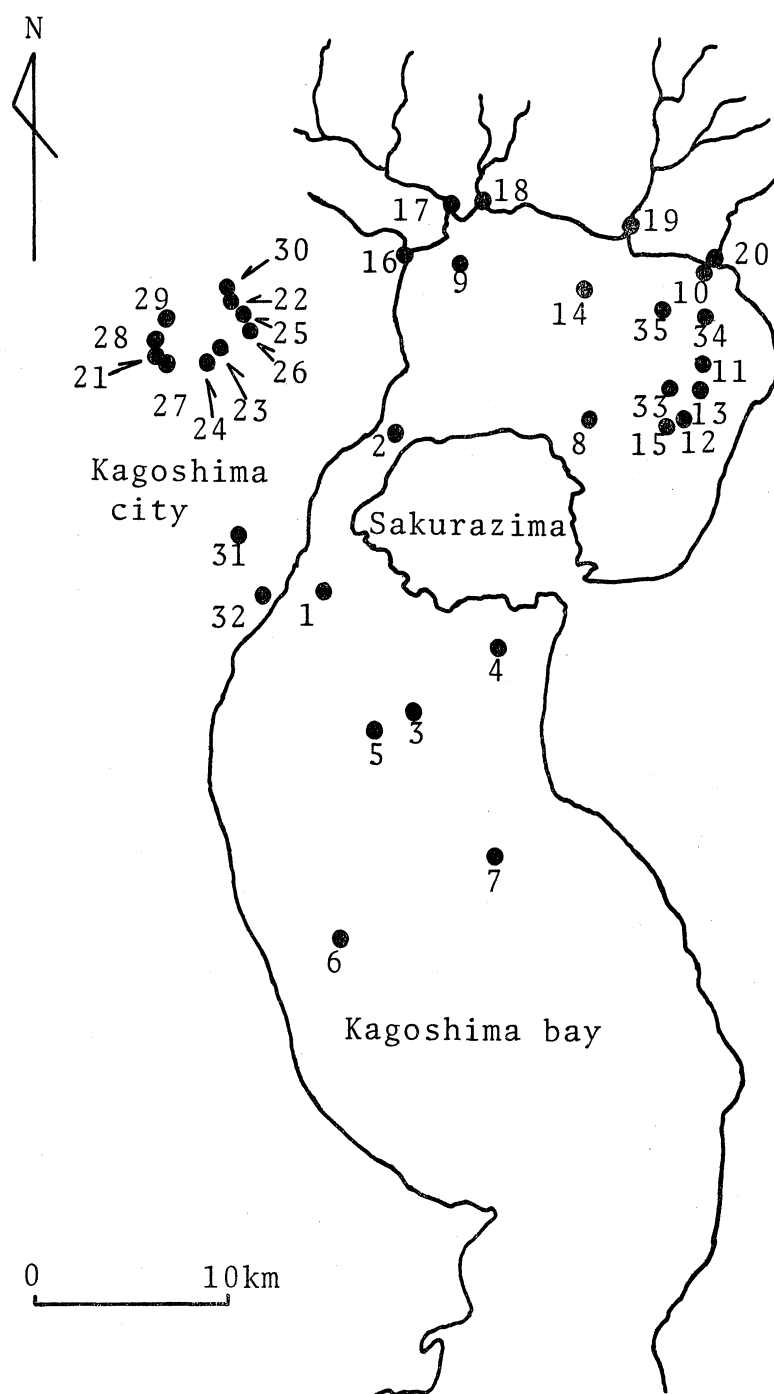


Fig. 6 Sampling stations

山灰、生体等に含まれる水銀を定量した結果を Table 6 に示す。また、それらの試料の採取地点を Fig. 6 に示す。

これらの分析結果の中で、鹿児島湾の海底底質中の水銀含有量は、一般に報告されている⁷⁾海底底質中の水銀含有量に比べていくらか高いことが分かった^{30)~32)}。

特に、鹿児島湾北部の海底噴気活動のみられる噴気孔付近の海底底質中には、ヒ素、アンチモン、水銀が局所的に異常に濃縮している事実が 1977 年、1978 年の潜水調査により明らかにされた^{33)~36)}。

6. 結 論

固体試料を約 700°C の電気炉中に入れ、キャリアガスとして水銀を除去した窒素ガスまたは空気を流しながら加熱分解し、発生する水銀蒸気を硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液に捕集する。捕集溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加え、過マンガン酸カリウムを還元し、水で一定量にしてからジチゾン-クロロホルム溶液で抽出する。この抽出液の一定量を磁製ポートに取り、クロロホルムを揮散させてから加熱気化-冷原子吸光光度法により総水銀の定量を行なった。

一般には、加熱分解によって、発生する水銀蒸気の捕集剤としては、金、銀、活性炭等が広く用いられている。しかし、本法によっても実験室環境、試薬、器具等に十分気を配れば金、銀、活性炭を捕集剤に用いたものとほぼ同一の結果が得られる。

市販されている装置の中には、加熱分解炉から捕集剤に捕集、焼き出して測定までを自動化したものがある。このような装置に一時的に高濃度の試料を入れると、その後に履歴が残り、低濃度の試料中の水銀の正確な定量が困難である。

ここで検討した方法は操作は煩雑である。しかし、試料の加熱により種々の燃焼ガスが発生するが試料を取り替えるごとに捕集容器等を含めて取り替えることができるので、上記のような問題からは、避けることができる。

Fig. 1 の装置を用い、操作 5.2 により岩石、土壌、海底底質、河川底質、生体等に含まれる総水銀が試料を加熱分解することにより容易に原子化する水銀の特性を利用し、前処理に要する時間を短くし、試薬等からの汚染を少なくして定量できる。また、酸化銅の酸化促進炉を用いると有機物の多い試料中の総水銀が試料採取量を調節することにより、正確に精度よく定量できる。

最後に、本研究に協力された松山百合子、山本千代子の両理学士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) S.R. Aston and J.P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **59**, 349 (1972).
- 2) V.I. Muscat, T.J. Vickers and Anders Andren, *Anal. Chem.*, **44**, 218 (1972).
- 3) 加藤甲王, 安藤 厚, 岸本俊彦, 分化, **21**, 1057 (1972).
- 4) 松永勝彦, 高橋孝宜, 西村雅吉, 水処理技術, **15**, 1053 (1974).
- 5) Pekka Kivalo, Asko Visapää and Runar Bäckman, *Anal. Chem.*, **46**, 1814 (1974).
- 6) 山崎素直, 土器屋由紀子, 林 敏行, 戸田昭三, 不破敬一郎, 日化, No. 8, 1148 (1977).
- 7) K. Matsunaga, S. Montani, R. Kobayashi, Y. Maita, S. Fukase and J. Ishii, *Geochem. J.*, **12**, 287 (1978).
- 8) Andrea M. Jirka and Mark J. Carter, *Anal. Chem.*, **50**, 91 (1978).
- 9) 安部美津子, 新倉信子, 分化, **29**, T5 (1980).

- 10) 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”, p. 10 (1977).
- 11) 田口 正, 保田健二, 土器屋由紀子, 清水 誠, 戸田昭三, 分化, **26**, 438 (1977).
- 12) 田口 正, 保田健二, 橋本征利, 戸田昭三, 分化, **28**, T33 (1979).
- 13) D. Gardner and G. Dalpont, *Anal. Chim. Acta.*, **108**, 13 (1979).
- 14) 浮田忠之進, 大沢利明, 井村伸正, 外村正治, 佐谷戸安好, 外7名, 衛生化学, **16**, 258 (1970).
- 15) Erich W. Bretthauer, A. Alan Moghissi, Susan S. Snyder and Neil W. Mathews, *Anal. Chem.*, **46**, 445 (1974).
- 16) L. Magos, *Analyst*, **96**, 847 (1971).
- 17) V. Lidums and U. Ulfvarson, *Acta Chem. Scand.* No. 7, 22 (1968).
- 18) D.H. Anderson, J.H. Evans, J.J. Murphy and W.W. White, *Anal. Chem.*, **43**, 1511 (1971).
- 19) 西 末雄, 堀本能之, 中野信雄, 分化, **23**, 386 (1974).
- 20) 堀本能之, 西 末雄, 分化, **27**, 69 (1978).
- 21) 今枝一男, 大沢敬子, 分化, **28**, 239 (1979).
- 22) 蟻川芳子, 出崎知子, 中野春美, 日本分析化学会第27年会, p. 458 (1978).
- 23) 坂元隼雄, 鎌田政明, 鹿児島大学理学部紀要(数学, 物理学, 化学) No. 12, 69 (1979).
- 24) 坂元隼雄, 鎌田政明, 第40回分析化学討論会講演要旨, p. 9 (1979).
- 25) 坂元隼雄, 鎌田政明, 日化, 32 (1981).
- 26) M. Kamada, H. Sakamoto, *Special Project Research on Detection and Control of Environmental Pollution*, **1**, 156 (1979).
- 27) 坂元隼雄, 鎌田政明, 鹿児島大学理学部紀要(数学, 物理学, 化学) No. 10, 43 (1977).
- 28) M. Koksoy, P.M.D., Bradshaw, J.S. Tooms, *Inst. Mining Metall. Bull.*, **726**, B121 (1964).
- 29) 脇田 宏, 浜口 博, シンポジウム「親銅元素の地表付近における行動に関する化学的研究」要旨集, p. 28 (1973).
- 30) 小坂丈予, 平林順一, 小沢竹二郎, 大西富雄, 坂元隼雄, 文部省総合研究報告書, p. 48 (1977).
- 31) 鎌田政明, “水汚染の機構と解析”, p. 191 (1978).
- 32) M. Kamada, H. Sakamoto, *ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu, Hawaii, Geoc.*, **34** (1979).
- 33) 小坂丈予, 平林順一, 鎌田政明, 坂元隼雄, 小沢竹二郎, 岩井清明, 日本火山学会1978年春季大会講演要旨, p. 159 (1978).
- 34) 小坂丈予, 平林順一, 鎌田政明, 坂元隼雄, 小沢竹二郎, 日本地球化学会年会講演要旨集, p. 209 (1978).
- 35) 鹿児島県, “鹿児島湾の水銀に係る環境調査報告書”(1978).
- 36) 坂元隼雄, 鎌田政明, 片岡卓, 日本地球化学会年会講演要旨集, p. 274 (1980).