

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 吸光光度法による天然水中の微量水銀の定量

坂元 隼雄*・鎌田 政明*

(1979年9月29日受理)

Determination of a Trace Amount of Mercury in Natural Waters 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 natural waters by the cold-vapor, reduction-aeration absorption technique, is described.

Determination was performed in the following procedures.

(1) In 0.2N sulfuric acid solution, only inorganic mercury is reduced by tin (II) chloride, otherwise in 0.5N sodium hydroxide solution containing 10 mg/l of cupric ion, both inorganic and organic mercury are reduced by tin (II) chloride in unpolluted fresh waters.

Polluted waters and sea waters are digested with HNO_3 - KMnO_4 solution, in order to decompose organic compounds contained or mercury absorbed on solid suspension, and then reduced in acid solution.

(2) Collect mercury in 1.5N H_2SO_4 -0.05% KMnO_4 solution using impinger.

(3) Transfer this solution to a separating funnel with 0.5 ml of 20% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ and extract by 0.002% dithizone chloroform.

(4) Take a part of dithizone chloroform phase to porcelain boat, evaporate chloroform in room temperature and vaporize mercury in a quartz tube at 700°C.

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

The range of determination is 0.0008~0.2 $\mu\text{g}/200$ ml, and the coefficient of variation is 2.8% at 0.20 $\mu\text{g}/1$ level.

This method has been applied to the analysis of various natural waters.

1. 緒 言

天然水中に含まれる微量の水銀を迅速にかつ精度よく定量する方法は、環境問題とも関連して注目され、数多くの報告がある^{1)~9)}。

従来、水銀の定量法としては、ジチゾン-吸光光度法^{10)~13)}が主に用いられていた。最近、冷原子吸光光度法の発展により、その感度、共存塩の影響、迅速性などの点から、この方法が広く用いられるようになってきた^{14)~16)}。

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

水溶液中の、微量水銀の冷原子吸光光度法による定量法は、水銀が塩化第一スズや、水素化ホウ素ナトリウム¹⁷⁾などの還元剤によって、すみやかに金属水銀に還元される性質を利用したものである。発生する水銀蒸気を測定するには、波長 253.7nm の共鳴線を通した吸収セル内を通過または循環させる方法^{18),19)}が用いられている。しかし、微量水銀の正確な定量には、分離濃縮の操作が必要である。水銀蒸気分離濃縮には、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液^{20)~23)}を用いる方法や金^{17),24),25)}・銀^{26),27)}・銅²⁸⁾等とアマルガムを作らせて、それぞれを還元剤または加熱によって、再び水銀蒸気を発生させ、水銀蒸気密度を高くして、吸収セルに導く方法の二つに大別することができる。

一般に、無機水銀は還元気化冷原子吸光光度法で、有機水銀はベンゼン等で抽出し、ECD ガスクロマトグラフ法で定量する方法が用いられている^{29)~31)}。これらの二つの定量法の併用は時間がかかり、また煩雑であるため、単一の定量法による分別定量が望まれている。この目的のために、梅崎³²⁾、鎌田³³⁾、久富³⁴⁾らは、還元気化冷原子吸光光度法により、酸性側で無機水銀、アルカリ性側〔カドミウムまたは銅(II)イオンの存在下〕で無機水銀と有機水銀の総量を定量している。また Magos³⁵⁾は、生体試料について、同様な操作で分別定量を報告している。

著者らも、同様な方法を用いて、天然水中の微量水銀を定量するための基礎的検討を行なった。

水中に微量水銀を添加して塩化第一スズで還元し、発生する水銀蒸気の捕集剤として、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液を用いた。その結果、無機水銀は、硫酸酸性またはアルカリ性〔銅(II)イオン共存〕で定量的に還元気化できる。有機水銀は、硫酸酸性ではまったく還元気化されなかったが、アルカリ性〔銅(II)イオン共存〕では、再蒸留水や汚染の少ない河川水等からは、定量的に還元気化できる。しかし、汚染のひどい河川水や海水への添加実験の回収率は、メチル水銀の場合、河川水で 40~50%、海水では 30~40% であった。このような試料は、硝酸一過マンガン酸カリウムを加え、有機水銀等を分解し、酸性側で還元気化を行ない総水銀を求める必要がある。

用いた試薬の中で、過マンガン酸カリウム溶液は、実験室大気からの水銀汚染を受け易いものの一つであり、取り扱いには細心の注意を払う必要がある。現在、捕集剤を硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液から、多孔質金に変え、クローズドシステムを用いた実験を行なっている³⁶⁾。詳細については別報する。

また、著者らは、木羽ら³⁷⁾、菅原ら³⁸⁾の水銀を含む銅、亜鉛、カドミウム、鉛等の重金属分析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。

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 165mm の石英角型ガラスセルを用い、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。

エアレーションには、窒素ボンベまたは小型のエアポンプに流量計をつけ、窒素ガスまたは空気は、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液に通気して、水銀を除去して使用した。

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。

反応容器：シバタ科学製の硬質ガラス製の洗気ビン（ドレッセル）（250 ml）を使用し，通気部分は，すべて軟質塩化ビニール管で連結した。

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。

使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。

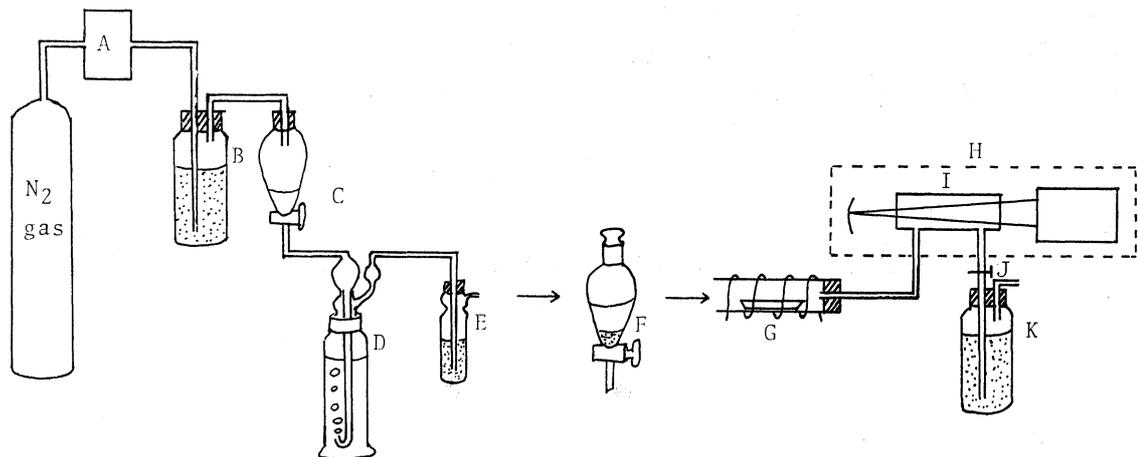


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for the determination of mercury by cold vapor atomic absorption spectrophotometry.

A: Flow meter; B: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ trapping solution; C: SnCl_2 10% solution; D: Reaction vessel; E: Impinger; F: Separating funnel; G: Electric furnace; H: Atomic absorption spectrophotometer; I: Absorption cell; J: Timer; K: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ trapping solution

2.2 試薬

試薬類は，特にことわらない限り，すべて市販の特級品を使用し，水は，銅製の蒸留装置で得られ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。

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，硫酸（和光純薬製の有害金属測定用）を希釈して 10N にしたものを 10 ml 加えて，水で 1,000 ml とし，褐色ビンに入れて保存した。

有機水銀標準溶液 (100 mg/l)：有機水銀は，すべて東京化成工業製のものを使用した。

塩化メチル水銀 (MMC) 0.1252 g を水に溶解し，水で 1,000 ml とし，褐色ビンに入れて保存した。

塩化エチル水銀 (EMC) 0.1322 g をエチルアルコール約 50 ml に溶解し，水で 1,000 ml とし，褐色ビンに入れて保存した。

酢酸フェニル水銀 (PMA) 0.1679 g を水に溶解し，水で 1,000 ml とし，褐色ビンに入れて保存した。

実験には，使用の都度，これらの標準溶液を適宜希釈して，褐色ビンに移して用いた。

塩化第一スズ 10% 溶液：塩化第一スズ 2 水塩 10 g に塩酸（和光純薬製の精密分析用）20 ml を加え，加熱溶解したのち，水を加えて 100 ml とし，窒素ガスを通気して水銀を除去して使用した。

銅 (II) 1,000 mg/l 溶液：結晶硫酸銅 5 水塩 3.93 g を水に溶解して 1,000 ml とした。

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 1,000 ml とした。

10N 水酸化ナトリウム溶液：水酸化ナトリウム（島久薬品製）400 g を水に溶解し，冷却して 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（沈殿した二酸化マンガんに水銀が吸着する）した上澄み液を使用した。

20% 塩酸ヒドロキシアルミン溶液：塩酸ヒドロキシアルミン 100 g を水に溶解し 500 ml にする。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，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³⁹⁾で使用した 0.2% ジチゾンクロロホルム溶液をクロロホルムで 100 倍希釈して使用した。なお，ジチゾンの空気酸化を防止するために，水銀を除去した亜硫酸ナトリウム溶液で表面を覆って，褐色ビンに入れて冷暗所に保存した。

3. 実 験

3.1 標準操作

3.1.1 基礎的検討操作 操作 I（無機水銀）：無機水銀標準溶液 1,000 mg/l を希釈し，10 mg/l（0.1N 硫酸酸性溶液）を標準保存溶液（2~3 ケ月は，ほとんど濃度の変化は認められなかった）とし，実験には，この希釈標準溶液を，さらに 100 倍希釈（0.1 mg/l，0.1N 硫酸酸性溶液）して使用した。

Fig.1 に示す装置を用い，反応容器（容量 250 ml）に水，硫酸（10N）4 ml，水銀 0.1 mg/l 溶液 2 ml（水銀 0.2 μg）を加えて，液量が 200 ml になるようにする。

反応容器は，1.5N 硫酸酸性にした 0.05% 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接続する。一方，10% 塩化第一スズ溶液 5 ml を入れた分液ロートを反応容器に接続する。

水銀溶液の還元は，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を分液ロートに流すと同時に，分液ロートの活栓を開いて塩化第一スズ溶液を反応容器に加えてスタートさせる。窒素ガス流量が 0.5 l/min で 15 分間通気し，発生する水銀蒸気を硫酸酸性の過マンガン酸カリウム（20 ml）を入れたインピンジャーに捕集する。

得られた捕集溶液に 20% 塩酸ヒドロキシアルミン 0.5 ml を加え，過マンガン酸カリウムを還元し，水を加えて定量（50 ml）とする。この溶液を分液ロートに移し，0.002% ジチゾンクロロホルム溶液 3 ml を加えて 3 分間振とうし，クロロホルム相に水銀を抽出する。静置した後，クロロホルム相を試験管に移し，その一部をホールピペット（1 ml）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。室温でクロロホルムを蒸発させてから電気炉（約 700°C）の中に入れ，加熱により発生する水銀蒸気を 30 秒後に吸引ポンプの電磁弁が作動するように設定して，原子吸光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。測定には，ピーク高さを用いた。

なお，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する。

Table 1. Working conditions (by Shimazu-MAF)

Source	Mercury hollow-cathode lamp
Analytical line (nm)	253.7
Current of lamp (mA)	6, 10
Slit width (mm)	0.15
Frequency of pass	2
Recorder (mV)	50, 100
Chart speed (mm/min)	10

操作 II (有機水銀): 有機水銀 (MMC, EMC または PMA) の標準溶液 100 mg/l を順次水で希釈して 0.1 mg/l にした。反応容器 (250 ml) に水, 水酸化ナトリウム (10N) 10 ml, 銅 (II) イオン (1,000 mg/l) 2 ml, 有機水銀 0.1 mg/l 溶液 2 ml (水銀 0.2 μg) を加えて 200 ml にする。以下 3.1.1 の操作 I に従って操作する。

4. 結果と考察

4.1 液性の影響

反応容器中の水銀溶液に、塩化第一スズ溶液を加えて、窒素ガスを通気し、水銀を還元気化する際の液性の影響を 3.1.1 により検討した。その結果を Fig. 2, Fig. 3 に示す。

無機水銀は、硫酸濃度 0.1N 以上、また銅 (II) イオンを 10 mg/l 共存させた水酸化ナトリウム濃度 0.25N 以上で、最大かつ一定の吸光値が得られる。

有機水銀 [MMC, EMC, PMA (図示されていない)] は、硫酸酸性では、まったく還元され

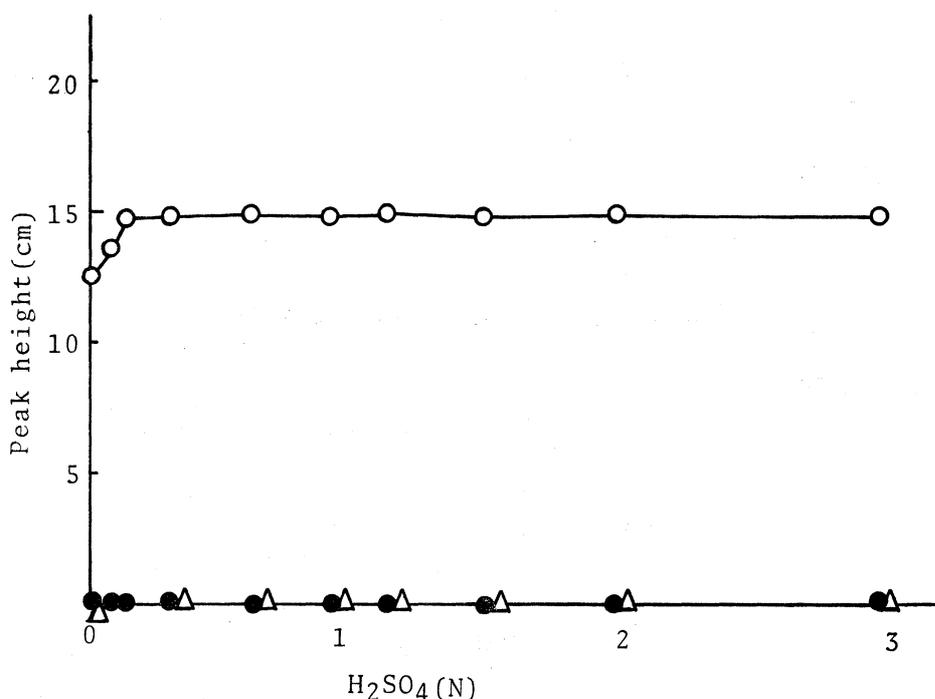


Fig. 2 Effect of sulfuric acid concentration on reduction
Mercury: 0.2 μg/200 ml as Hg; ○ HgCl₂; ● MMC+Cu(II) 2mg; △ EMC+Cu(II) 2 mg

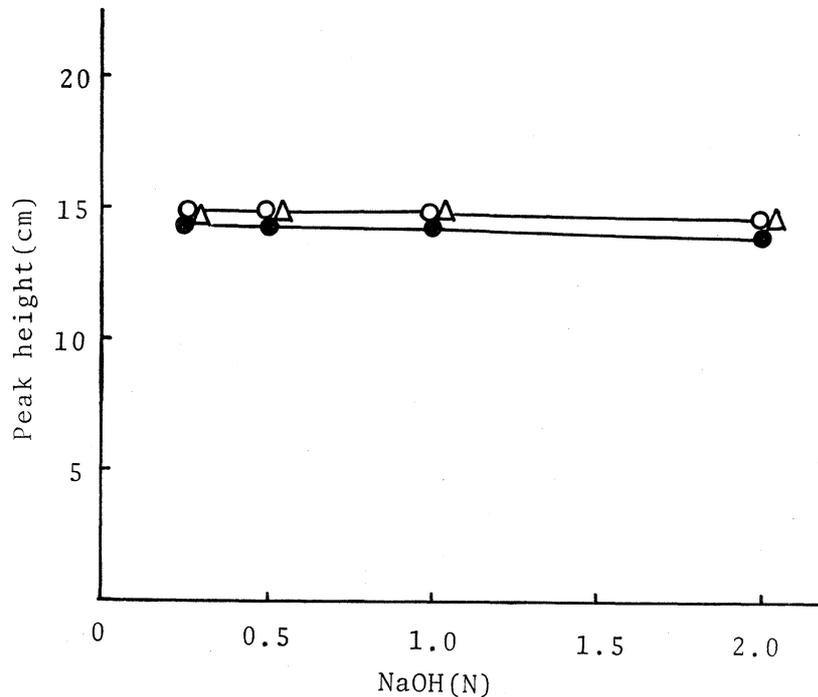


Fig. 3 Effect of sodium hydroxide concentration on reduction

Mercury: 0.2 $\mu\text{g}/200$ ml as Hg; ○ HgCl₂; ● MMC+Cu(II) 2 mg; △ EMC+Cu(II) 2 mg

ない。一方、銅(II)イオン 10 mg/l を共存させた水酸化ナトリウム濃度 0.25N 以上で、最大かつ一定の吸光値が得られる。

以上のことから、無機水銀と有機水銀の還元にあつた液性の影響の差異と銅(II)イオンのアルカリ性での有機水銀に対する触媒作用を利用して、3.1.1の操作I, 操作IIにより、それぞれを分別定量することができる。

4.2 塩化第一スズ添加量の影響

操作3.1.1により、塩化第一スズ添加量を変えて、水銀の還元にあつた影響を検討した。その結果は、Fig.4に示すように、10% 塩化第一スズを 3ml 以上加えれば、最大かつ一定の吸光値が得られる。以後の実験には、10% 塩化第一スズ添加量を 5ml とした。

4.3 通気流量の影響

操作3.1.1により、反応容器中の水銀を塩化第一スズで還元し、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。その結果は、Fig.5に示すように、窒素ガス流量が 0.4~1.0 l/min の範囲で、ほぼ一定の吸光値が得られた。これ以上流すとインピンジャーに入れた捕集液が一部吹きだすこともあり実験できなかった。したがって、以後の実験には、窒素ガス流量を 0.5 l/min に定めた。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が、窒素ガスを流した場合と同一の結果が得られた。

4.4 通気時間の影響

操作3.1.1により、塩化第一スズによる還元で発生する水銀蒸気を反応容器から追い出す通

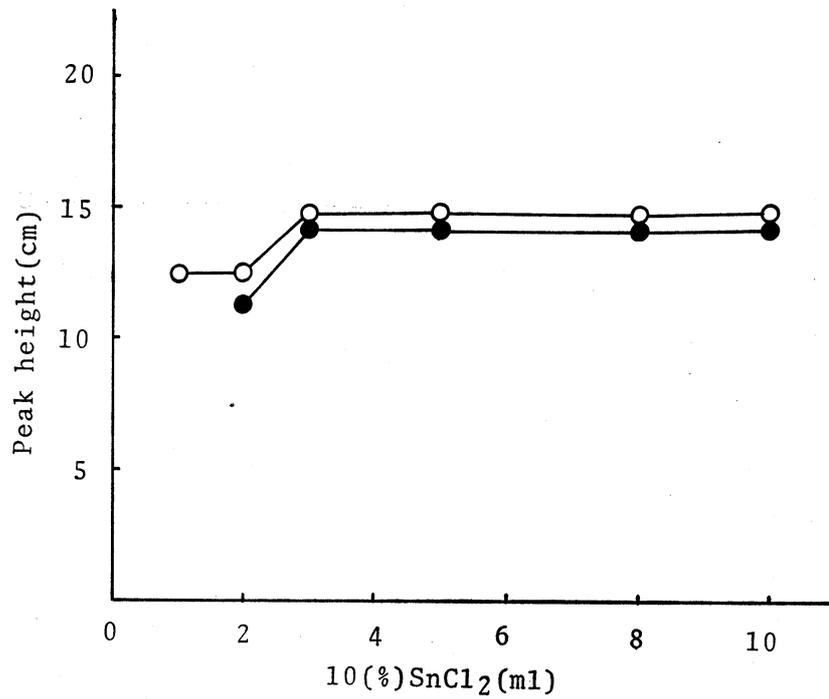


Fig. 4 Effect of tin (II) chloride addition volume on reduction
Mercury: 0.2 $\mu\text{g}/200$ ml as Hg; \circ HgCl₂; \bullet MMC+NaOH (10N)10ml+Cu(II) 2mg

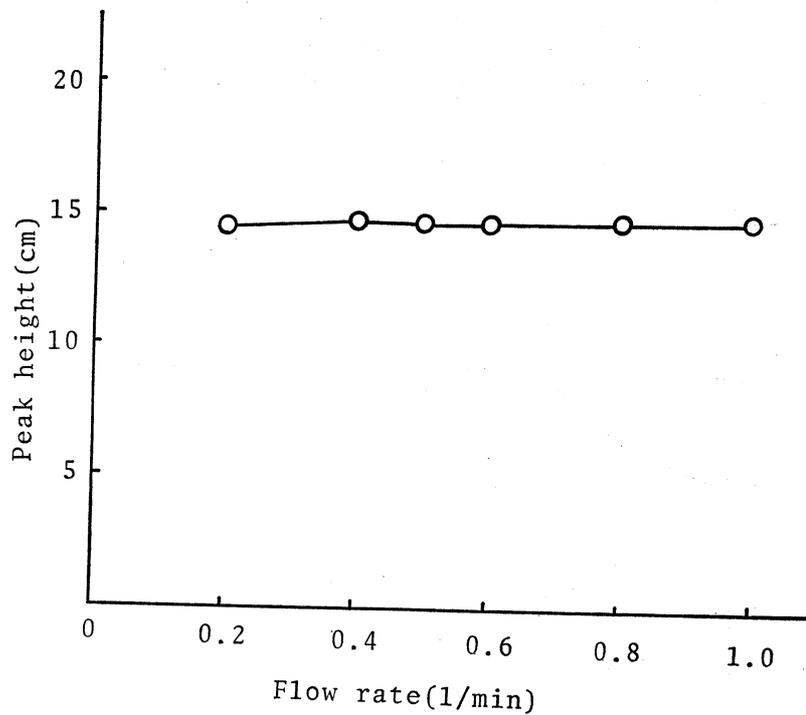


Fig. 5 Effect of nitrogen gas-flow rate

気時間について、窒素ガス流量 0.5 l/min として検討を行なった。その結果は、Fig. 6 に示すように、通気時間 12 分以上で、ほぼ一定の吸光値が得られた。以後の実験では、通気時間 15 分とした。

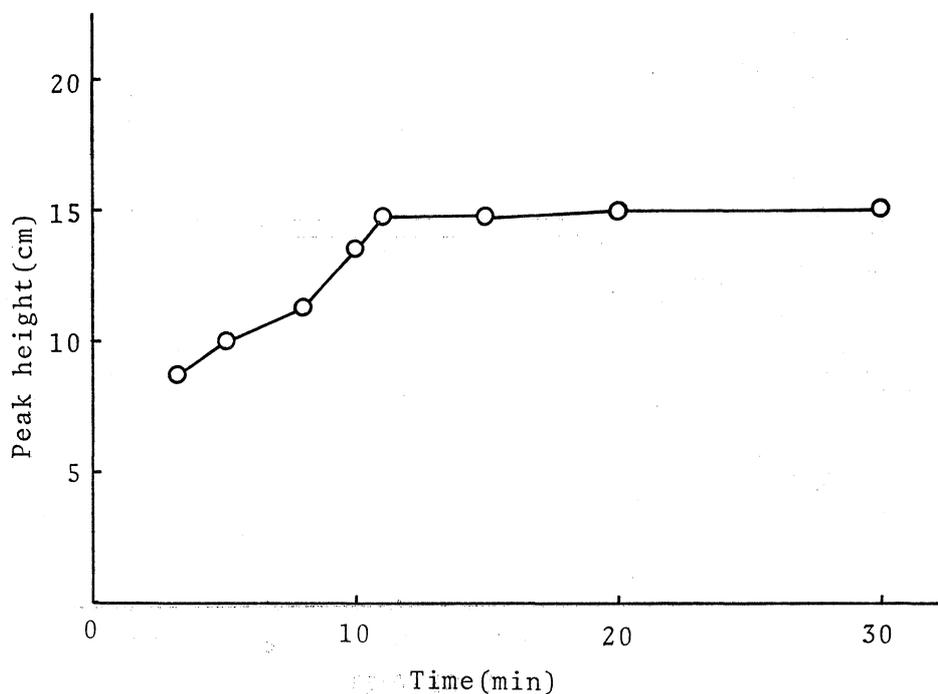


Fig. 6 Effect of aeration time

4.5 有機水銀の還元にあぼす銅(II)イオンの影響

有機水銀をアルカリ性 (0.5N 水酸化ナトリウム) で還元する場合, 銅(II)イオンあるいはカドミウムイオンが水銀への還元反応を促進することが知られている。操作 3.1.1 により銅

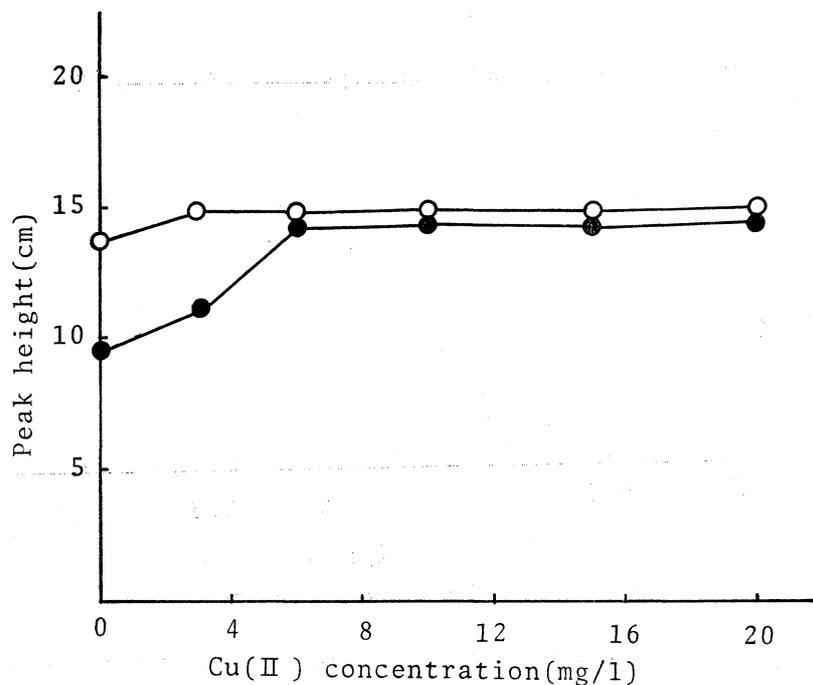


Fig. 7 Effect of copper (II) on reduction

Mercury: 0.2 μ g/200 ml as Hg; \circ HgCl₂; \bullet MMC+NaOH (10N)10 ml+Cu(II)

(II) イオン濃度を種々変えてその影響を検討した。その結果を Fig. 7 に示す。

有機水銀は、水酸化ナトリウム濃度 0.5N で銅 (II) イオン濃度 5mg/l 以上共存すると、無機水銀と同様に還元気化することができる。

4.6 捕集剤

操作 3.1.1 により、反応容器に 0.2 μ g の水銀を入れて、塩化第一スズを加えて通気し、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 20ml に捕集する。この時の硫酸濃度および過マンガン酸カリウム濃度と水銀蒸気の回収率との関係を Table 2 に示す。その結果によると、硫酸濃度 0.75N 以上、過マンガン酸カリウム濃度 0.025% 以上で、95% 以上の回収率が得られる。以後の実験では、次の抽出操作等のことも考慮して、捕集剤は、硫酸濃度 1.5 N、過マンガン酸カリウム濃度 0.05% を使用した。

捕集剤 (20ml) の入ったインピンジャーの数について、インピンジャーを連ねて検討した結果、2 番目のインピンジャーに捕集される水銀は、試薬ブランク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 (20ml 捕集剤を入れたもの) 1 個を使用した。

Table 2. Effect of H₂SO₄-KMnO₄ concentration as a collector to recovery of mercury

		KMnO ₄ concn. (%)				
		0.025	0.05	0.1	0.2	0.3
H ₂ SO ₄ concn. (N)	0	64	65	80	80	82
	0.75	97	98	100	99	99
	1.5	96	99	98	98	98
	3.0	95	98	96	98	97
	4.5	97	97	98	96	95
			Recovery (%)			

4.7 検量線

以上のような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。水銀量 0.2 μ g/200ml 以下で、水銀量とピーク高さの間に良好な直線関係が得られた。その一部を Fig. 8 に示す。

本法による無機および有機水銀の定量範囲は、いずれも 0.0008~0.2 μ g/200ml である。また、本法による水銀 0.04 μ g/200ml の 5 回の繰り返し実験による標準偏差パーセントは 2.8% であった。

4.8 共存イオン影響

天然水および排水中の水銀を定量する場合、妨害することが考えられる 2, 3 の共存イオンの影響について検討を行なった。その結果を Table 3 に示す。

硫酸酸性の場合、硫化物イオン、ヨウ化物イオンおよびチオ硫酸イオンなどの陰イオンが負の誤差を与える。陽イオンでは、銀イオンが還元されて水銀とアマルガムを作るため負の誤差を与えるものと考えられる。

水酸化ナトリウムを加えてアルカリ性にした場合、陰イオンでは、硫化物イオン、ヨウ化物イオンおよびチオ硫酸イオンの妨害が硫酸酸性の場合に比べて小さくなっている。陽イオンで

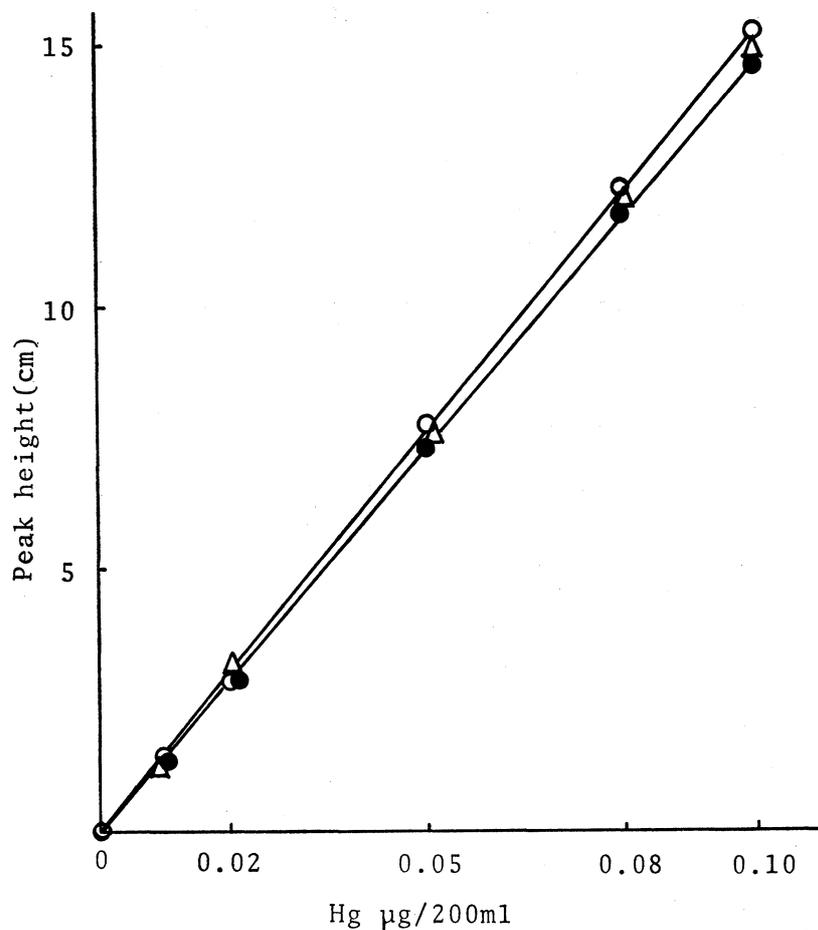


Fig. 8 Calibration curves

○: HgCl₂ ●: MMC+NaOH(10N) 10 ml+Cu(II) 2 mg ▲: EMC+NaOH(10N) 10 ml+Cu(II) 2 mg

Table 3. Tolerable amount of foreign ions

Ion	Inorganic Hg (HgCl ₂)		Organic Hg (MMC)
	Method I (mg)	Method II (mg)	Method II (mg)
I ⁻	0.2	100	100
S ₂ O ₃ ²⁻	0.05	1.0	1.0
S ²⁻	0.0002	1.0	1.0
Cl ⁻	6,000	6,000	6,000
Ag ⁺	0.3	0.002	0.002
Mg ²⁺	400	400	10
Fe ²⁺	100	10	10
Fe ³⁺	100	100	100
Al ³⁺	100	100	100

Hg: 0.2µg/200ml; Method I: In 0.2N H₂SO₄ solution;
Method II: 0.5N NaOH (Cu (II) 2mg) solution

は、銀イオン、第1鉄イオン、マグネシウムイオン（特に有機水銀に対して）が、アルカリ性で負の妨害がきいことが分かった。

4.9 添加実験

試料として、再蒸留水、比較的汚染の少ない河川水、汚染した河川水、海水（外洋水）を用いて、反応容器の中に試料と無機水銀または有機水銀を添加し、3.1.1の操作IおよびIIに

Table 4. Recovery of mercury from spiked samples

Sample	Hg (μg)			
	Added		Found	
	Inorganic Hg	Organic Hg	Inorganic Hg	Organic Hg
Redistilled water (200 ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.20 (HgCl ₂)	0.00	0.20	0.00
	0.00	0.20 (MMC)	0.00	0.19
	0.10 (HgCl ₂)	0.10 (")	0.10	0.10
	0.10 (")	0.10 (EMC)	0.10	0.09
	0.10 (")	0.10 (PMC)	0.10	0.10
Low polluted river water (200 ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.20 (HgCl ₂)	0.00	0.19	0.00
	0.10 (")	0.10 (MMC)	0.09	0.08
	0.00	0.20 (")	0.00	0.18
	0.10 (HgCl ₂)	0.10 (EMC)	0.09	0.09
	0.10 (")	0.10 (PMC)	0.09	0.09
Polluted river water (200 ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.20 (HgCl ₂)	0.00	0.16	0.00
	0.00	0.20 (MMC)	0.00	0.10
	0.10 (HgCl ₂)	0.10 (")	0.08	0.05
	0.10 (")	0.10 (EMC)	0.09	0.03
	0.10 (")	0.10 (PMC)	0.08	0.07
Sea water (open sea) (200 ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.20 (HgCl ₂)	0.00	0.20	0.00
	0.00	0.10 (MMC)	0.00	0.04
	0.10 (HgCl ₂)	0.10 (")	0.10	0.04
	0.10 (")	0.10 (EMC)	0.09	0.03
	0.10 (")	0.10 (PMC)	0.10	0.05

Table 5. Recovery of mercury from spiked samples after wet digestion

Sample	Digestion agent	Hg (μg)	
		Added	Found
Redistilled water (200 ml)	conc. HNO ₃ 5 ml + 2% KMnO ₄ 5ml	0.00	0.00
"	"	0.20 (HgCl ₂)	0.19
"	"	0.20 (MMC)	0.18
"	H ₂ SO ₄ (1:1) 15 ml + conc. HNO ₃ 5 ml	0.00	0.00
"	"	0.20 (HgCl ₂)	0.16
"	"	0.20 (MMC)	0.12
Polluted river water (200 ml)	conc. HNO ₃ 5 ml + 2% KMnO ₄ 5 ml	0.00	0.01
"	"	0.20 (HgCl ₂)	0.19
"	"	0.20 (MMC)	0.19
Sea water (200 ml)	"	0.00	0.00
"	"	0.20 (HgCl ₂)	0.19
"	"	0.20 (MMC)	0.18

従って、それぞれの定量を行なった。その結果を Table 4 に示す。

無機水銀は、再蒸留水、河川水、海水から、ほぼ 100% 回収できる。

有機水銀は、再蒸留水や比較的汚染の少ない河川水では、良好な回収率が得られる。しかし、都市排水で汚染された河川水、海水では、メチル水銀の場合、30% 程度しか回収されない試料もある。このような試料は、前処理を行う必要がある。

再蒸留水、汚染した河川水、海水（外洋水）に無機および有機水銀を添加して、硝酸と過マンガン酸カリウム、硫酸と硝酸の組み合わせを用いて、前処理を行なった結果を Table 5 に示す。

これらの中では、硝酸と過マンガン酸カリウムの組み合わせの方が前処理としてよい結果を得た。以後の実験では、総水銀を求める場合は、試料 200 ml をケルダールフラスコに取り、濃硝酸 5 ml と 2% 過マンガン酸カリウム 5 ml を加えて、電気定温湯煎器を用いて、蒸気浴で 2 時間加熱分解し、酸性側で還元気化を行なった。

4.10 外洋水、湖水、内湾海水のクロスチェック

ここで検討を行なった方法を用いて、菅原ら³⁸⁾の天然水中の水銀分析の相互比較研究のメンバーとして参加し、各研究室が得意とする方法により外洋水、湖水、内湾海水の共通試料のク

Table 6. Results of the intercalibration of mercury analytical methods by using sea and lake laboratories. (After

Sample ¹⁾ Date Location N: " E: Depth (m)	1 Sept. 13, '73 32°54' 137°25' 10	2A Nov. 6, '73 34°58' 140°09' 10	2B Nov. 16, '73 25°56' 149°56' 10	Lake Suwa Nov. 21, '73 0	3A Jul. 19, '74 25°01' 130°00' 10
Laboratory No.	Hg (μg/l)				
2	0.020	0.009	0.010	0.003	0.009
3 (Authors)	—	—	—	—	0.01 ₁
5 ²⁾	—	—	0.09*	0.02	0.010
6	—	—	—	—	<0.001*
7	0.009	0.011	0.013	0.007	0.007
8	0.009	0.007 ₅	0.010	0.005	0.039
9	0.015	0.02 ₂	0.018	0.004	0.009
10	0.15*	0.15*	0.10*	0.10*	0.04
11	—	—	—	—	0.02 ₂
14	12.5*	13.1*	—	—	0.26*
Total range	0.009-12.5	0.007 ₅ -13.1	0.010-0.10	0.003-0.10	0.007-0.26
Range excluding*)	0.009-0.020	0.007 ₅ -0.02 ₂	0.010-0.018	0.003-0.02	0.007-0.04
Number	4	4	4	5	8
Average	0.013	0.012	0.013	0.009	0.018
Std. dev.	0.004 ₆	0.005 ₇	0.003 ₃	0.006 ₈	0.013 ₈
C.V. %	35.4	47.5	25.4	75.6	76.7

1) Sample No. 1: Sea water collected by *Takuyo*, Research Ship of Hydrographic Dept., Safety Agency, Japan.

Sample Nos. 2A, 2B, 3A, 3B and 3C: Sea water collected by *Ryofu-Maru*, Research Ship of Japan Meteorological Agency.

Harima A and B: Sea water collected at Harima-Nada of the Inland Sea of Japan.

Harima B-Cr: Chromic acid and sulfuric acid were added to the Harima-B sample.

ロスチェックを行なった結果を Table 6 に示す。Laboratory No. 3 が著者らの報告したものである。

結果を見ると一研究室の分析値は、それぞれよく一致している。しかし、研究室間の一致は必ずしもよくない。

かなり汚染を受けている共通試料として播摩灘の海水試料に、保存性を高める目的で重クロム酸イオンと硫酸の混合溶液を試料中に Cr_2O_7 : 0.05%, H_2SO_4 : 1% 含まれるように採水直後添加した場合、硫酸のみ添加した試料に比べ、一研究室を除き他は約 2 倍の値が得られた。これは、有機物の多い内湾水に見られる現象なのか、前処理によって海水中に存在する水銀の形態が変わってしまうのか、さらに研究する必要がある。また著者らは、環境庁の主催する外洋水の水銀分析のロスチェックのメンバーとしても参加した⁴⁰⁾。

5. 天然水試料中の水銀の定量

5.1 試料の採取方法と保存

試水を採取する容器としては、ギヤマン製の硬質ガラスビンを使用した。試水と接する栓の部分には、テフロン（厚さ 1mm）を用い、1l 当り濃硝酸 15ml を加えて水でみたし、一週間

water samples in reference to the standard solutions prepared by respective participating K. Sugawara³⁸⁾ et al.)

3B Jul. 19, '74 25°01' 130°00' 1000	3C Jun. 16, '74 10°00' 136°57' 0	Harima A Dec. 9, '74 34°32.3' 134°41.1' 5	Harima B Dec. 9, '74 34°37.2' 134°40.0' 5	Harima B-Cr Dec. 9, '74 34°37.2' 134°40.0' 5	
					Method ³⁾
0.012	0.005	0.006	0.012	0.010	Ag/CVAA
0.017	0.01 ₃	0.02 ₅	0.02 ₁	0.04 ₆	KMnO ₄ /DZ-CHCl ₃ /CVAA
0.014	0.007	0.015	0.011	0.030	Ag/CVAA
0.030	0.015	0.014	0.012	0.080	Au/CVAA
0.017	0.013	0.008	0.011	0.027	Ag/CVAA
0.036	0.032 ₅	0.012	0.012	0.020	CVAA
0.009	0.016	0.005 ₈	0.010	0.025	KMnO ₄ /CVAA
0.03	0.03	0.03	0.02	0.07	CVAA
0.017	0.005	0.015	0.01	—	Au/CVAA
0.15*	0.46*	—	—	—	Activat. Anal.
0.009-0.15 0.009-0.036 9 0.020 0.009 ₄ 47.0	0.005-0.46 0.005-0.032 ₅ 9 0.015 0.012 ₅ 83.3	0.005 ₈ -0.03 9 0.013 0.008 ₀ 61.5	0.010-0.02 9 0.013 0.004 ₂ 32.3	0.010-0.080 8 0.039 0.024 ₈ 63.6	

2) Samples were digested by heating with HNO_3 and KMnO_4 as pretreatment.

3) CVAA: Cold vapor atomic absorption * Excluded from ranges cited.

Ag: Ag trap method

Au: Au trap method

KMnO₄: KMnO₄ trap method

Activat, Anal.: Activation analysis.

Table 7. Analytical results of various natural waters

Station	Date	Tw°C	pH	Inorganic Hg ($\mu\text{g/l}$)	Total Hg ($\mu\text{g/l}$)	Remarks
Shinkawa (Namidabashi)	Feb. 26' 75	12.4	6.5	0.01 ₀	0.02 ₂	River water
Iwayagawa (Iwayabashi)	"	10.0	6.7	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
Kotsukigawa (Tenposanbashi)	"	14.1	6.8	<0.00 ₄	0.01 ₁	"
Inarigawa	"	14.0	6.7	0.03 ₀	0.24 ₀	"
Kotsukigawa (Umegafuchi)	Sept. 12' 79	24.5	7.0 ₀	0.00 ₄	0.00 ₆	"
" (Takenohashi)	"	27.0	6.6 ₆	<0.00 ₄	0.01 ₁	"
Shinkawa (Namidabashi)	"	28.3	6.4 ₅	<0.00 ₄	0.00 ₅	"
Ishigawa (Tabugawabashi)	Jan. 28' 77	5.1	6.5 ₄	0.02 ₀	0.02 ₄	Mine water
" (Fuke Kōsaniriguchi)	"	5.1	6.5 ₀	0.01 ₈	0.02 ₀	"
" (Fuke kōnaisui)	"	17.0	6.9 ₀	0.01 ₈	0.01 ₉	"
Sakurazima-chūgaku	Mar. 8' 75	12.8	6.7 ₀	<0.00 ₄	<0.00 ₄	Drinking water
" (Higashishirahama)	" 7 "	17.4	6.5 ₀	<0.00 ₄	<0.00 ₄	Well water
" (Matsuuraburaku)	" 8 "	16.8	6.5 ₀	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
Satsuma Iwo-Zima	May. 30' 75	35.0	6.0	0.00 ₈	0.01 ₀	"
"	Aug. 29' 76	35.5	6.2	0.00 ₇	0.01 ₀	"
Kagoshimashi	"	—	4.2	0.00 ₄	0.00 ₆	Snow water
(Kagoshima Univ.)	Feb. 21' 75	—	—	—	—	—
Kōriyama chō	" 25 "	—	4.3	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
Kagoshimashi	" 16' 77	—	4.2	0.02 ₀	0.02 ₇	"
(Kagoshima Univ.)	"	—	—	—	—	—
Kōriyama chō	"	—	4.2	0.00 ₄	0.00 ₈	"
Sakurazima (Sakurazimaso)	Nov. 4' 76	50.5	6.1	—	0.01 ₃	Hot spring
" (Kokusaihoteru)	"	47.0	6.5	—	0.01 ₈	"
" (Gurandohoteru)	"	46.3	6.4	—	0.01 ₅	"
" (Yunowansou)	"	42.3	6.0	—	0.01 ₃	"
Satsuma Iwo Zima	Feb. 12' 75	19.1	8.2 ₇	<0.00 ₄	0.00 ₉	Sea water
(Nagahama bay)	"	—	—	—	—	—
" (Off shore)	"	18.9	8.2 ₉	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
" "	"	18.2	8.2 ₉	0.00 ₇	<0.00 ₄	"
" "	"	18.9	8.2 ₈	0.00 ₈	0.00 ₇	"
" "	"	18.8	8.2 ₂	0.00 ₄	<0.00 ₄	"
" "	"	19.0	8.3 ₁	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
" "	"	19.1	8.3 ₁	0.00 ₄	<0.00 ₄	"
" "	"	19.1	8.3 ₀	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
" "	"	19.0	8.3 ₀	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
" "	"	18.9	8.3 ₀	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
" "	"	18.0	8.2 ₇	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
Yamagawa bay	" 13 "	14.5	8.1 ₉	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
Nagasakibana-oki	"	16.3	8.2 ₂	<0.00 ₄	0.00 ₄	"
Satamisaki-oki	"	17.7	8.2 ₄	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
Ōsumi channel	"	18.2	8.2 ₃	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
Takeshima-kita	"	18.9	8.2 ₃	0.00 ₆	<0.00 ₄	"
Shiyowa Iwo Zima	"	18.9	8.1 ₈	<0.00 ₄	<0.00 ₄	"
(Off shore)	"	—	—	—	—	—

以上放置した後、十分に水洗したものを使用した。さらに、採水時には、試水で2~3回すすいで使用した。

微量の水銀溶液の保存に関しては、多くの報告がある^{41)~48)}。

著者らは、採水直後に分析を行わない場合は、器壁への吸着を防ぐ目的で、試料1lにつき有害金属測定用硫酸(1:1)10mlを加えて保存し、出来るだけ早く分析を行なった。

5.2 天然水試料の定量操作

操作1 (無機水銀): 試水 200 ml (水銀として 0.1 μg 以下) を反応容器に入れ, 以下 3.1.1 の操作 I に従って操作する。

操作2 (無機水銀+有機水銀): 試水 200 ml (水銀として 0.1 μg 以下) を反応容器に入れ, 水酸化ナトリウム (10N) 10 ml, 銅 (II) イオン (1,000 mg/l) 2 ml を加える。以下, 操作1 に従って操作する。

操作2 で得られた値から, 操作1 で得られた値を差引いた値が有機水銀ということになる。

操作3 (総水銀): 試水 200 ml (水銀として 0.1 μg 以下) をケルダールフラスコに取り, 濃硝酸 5 ml と 2% 過マンガン酸カリウム 5 ml (いずれも有害金属測定用) を加えて, ケルダールフラスコの首の部分にパイレックスガラスビーカーを逆にしてフタをして, 電気定温湯煎器を用いて, 蒸気浴で2時間加熱分解する。冷却してから, 20% 塩酸ヒドロキシルアミン 0.5 ml を加えて, 反応容器に移し, 操作1 に従って総水銀を測定する。

5.3 定量例

Fig. 1 に示した装置を使用し, 5.2 の操作1, 操作3 に従い, 河川水, 井戸水, 雪水, 温泉水, 海水中の無機および総水銀を分析した結果を Table 7 に示す。

海水試料などのように塩化物イオンの多い試料は, 水銀化合物の酸化分解剤としての過マンガン酸カリウムが塩化物イオンの酸化にも消費される。また, それをもどすための還元剤を加えることによってブランクが大きくなるといった問題がある。特に, ppt レベルの海水中の水銀の分析値は, 多くの試薬を使い, 複雑な操作を繰り返す前処理によってブランクの引きすぎが起り無機水銀と総水銀が逆転してしまうことがある。

6. 結 論

冷原子吸光光度法を用いて, 水中の微量の無機および有機水銀を液性の違いによる塩化第一スズの還元力の違いと銅 (II) イオンのアルカリ性での有機水銀の分解に対する触媒作用を利用して, 無機水銀と有機水銀の分別定量法について検討を行なった。本法は, 比較的汚染の少ない河川水, 井戸水, 雪水等には適用できる。しかし, 汚染の著しい都市河川水, 海水等については, 適当な前処理法と組み合わせて用いる必要がある。

低汚染域の天然水中の水銀の含有量は, n ppt のオーダーであり, 直接定量は困難である。分離濃縮の手段として, 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液を用いた。過マンガン酸カリウムは, 安価に得られる試薬の一つであり, 操作中の実験室環境からの汚染に注意を払えば満足のいく結果が得られる。

最後に本研究に協力された吉村 (旧性新入) 恵子, 財津 (旧性富田) 久美子, 松山百合子の各理学士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) J.D. Burton, T.M. Leatherland, *Nature*, **231**, 440 (1971).
- 2) S.H. Omang, *Anal. Chim. Acta*, **53**, 415 (1971).
- 3) W.F. Fitzgerald, W.B. Lyons, *Nature*, **242**, 452 (1973).
- 4) K. Matsunaga, M. Nishimura and S. Konishi, *Nature*, **258**, 224 (1975).
- 5) K. Matsunaga, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **32**, 48 (1976).

- 6) K. Matsunaga, *Jap. J. Limnol.* **37**, 4, 131 (1976).
- 7) M. Kumagai, H. Nishimura, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **34**, 50 (1978).
- 8) K. Matsunaga, H. Tsujioku, S. Fukasa and K. Hasebe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 3519 (1978).
- 9) M. Kamada, H. Sakamoto, *ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu, Hawaii, Geoc.*, **34** (1979).
- 10) 浜口 博, 黒田六郎, 細原匡一, 日化, **82**, 347 (1961).
- 11) 細原匡一, 上妻博宣, 川崎克彦, 鶴田徳松, 日化, **82**, 1479 (1961).
- 12) E.B. Sandell: "Colorimetric Determination of traces of Metals", p. 621 (1965), Interscience Publishers Inc., New York.
- 13) 太田直一, 寺井 稔, 磯川正教, 日化, **91**, 351 (1970).
- 14) W.R. Hatsh, W.L. Ott, *Anal. Chem.*, **40**, 2085 (1968).
- 15) B.W. Bailey, F.C. Lo, *Anal. Chem.*, **43**, 1525 (1971).
- 16) W.F. Fitzgerald, W.B. Lyons and C.D. Hunt, *Anal. Chem.*, **46**, 1882 (1974).
- 17) 熊丸尚宏, 白木淳雄, 山本勇麓, 第26年会分析化学会講演要旨, 388 (1977).
- 18) JIS K0102 (1971).
- 19) 日本分析化学会北海道支部編: "新版水の分析", p 305 (1971) 化学同人.
- 20) W.L. Miller, L.E. Wachter, *Anal. Chem.*, **22**, 1312 (1950).
- 21) K. Kiba, I. Akaza and O. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **33**, 329 (1960).
- 22) Y. Kimura, Y.L. Miller, *Anal. Chem. Acta*, **27**, 325 (1962).
- 23) 山崎素直, 土器屋由紀子, 林 敏行, 戸田昭三, 不破敬一郎, 日化, 1148 (1977).
- 24) 長沢佳熊, 工業用水, **144**, 36 (1970).
- 25) D.H. Anderson, J.H. Evans, J.J. Murphy and W.W. White, *Anal. Chem.*, **43**, 1511 (1971).
- 26) M.J. Fishman, *Anal. Chem.*, **42**, 1462 (1970).
- 27) 西村雅吉, 松永勝彦, 小西繁樹, 分化, **24**, 655 (1975).
- 28) P.E. Doherty, R.S. Dorsett, *Anal. Chem.*, **43**, 1887 (1971).
- 29) 石倉俊治, 分析機器, **5**, 52 (1967).
- 30) 西 末雄, 分析機器, **9**, 31 (1971).
- 31) 大越純雄, 高橋富樹, 佐藤俊夫, 分化, **22**, 593 (1973).
- 32) 梅崎芳美, 岩本和子, 分化, **20**, 173 (1971).
- 33) 鎌田俊彦, 林 康久, 熊丸尚宏, 山本勇麓, 分化, **22**, 1481 (1973).
- 34) 久富啓次, 宇田敬子, 久下芳生, 水处理技術, **15**, 977 (1974).
- 35) L. Magos, *Analyst*, **96**, 847 (1971).
- 36) 坂元隼雄, 鎌田政明, 第40回分析化学討論会講演要旨, 9 (1979).
- 37) 木羽敏泰ほか, 分化, **26**, T11 (1977).
- 38) K. Sugawara, *Deep-Sea Res.* **25**, 323 (1978).
- 39) 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).
- 40) 環境分析センター, "海水中の水銀分析のクロスチェック報告書" (1979).
- 41) T.Y. Toribara, C.P. Shields and L. Koval, *Talanta*, **17**, 1025 (1970).
- 42) R.V. Coyne, J.A. Collins, *Anal. Chem.*, **44**, 1093 (1972).
- 43) 野村俊明, 伊豆津公佑, 化学, **28**, 359 (1973).
- 44) C. Feldman, *Anal. Chem.*, **46**, 99 (1974).
- 45) M.H. Bothner, D.E. Robertson, *Anal. Chem.*, **47**, 592 (1975).
- 46) M. Ambe, K. Suwabe, *Anal. Chim. Acta*, **92**, 55 (1977).
- 47) J. Carron, H. Agemian, *Anal. Chim. Acta*, **92**, 61 (1977).
- 48) M. Stoepler, W. Sathes, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 389 (1978).