

還元気化—原子吸光法による微量水銀分析の一検討

矢 田 公 彦
本 村 昭 治
大 深 悌 佑A Study of the Determination of Mercury by Flameless
Atomic Absorption SpectrophotometryKimihiko Yada
Shoji Motomura
Teisuke Ofuka

Concerning to make up a method of the determination of trace amounts of mercury by the flameless atomic absorption spectrophotometry, influencing factors and the degree of the influence on the measurements were studied.

As a result, the sensitivity was increased up to about $0.01 \mu\text{g}$ (0.0001 ppm as the concentration) of absolute detection limit. Precision of the determination was raised up to $0.015 \mu\text{g}$ ($n=20$) of the standard deviation at $0.5 \mu\text{g}$ level.

1. ま え が き

人間における水銀の安全濃度（これ以下であれば人間に害のない量）はまだ明かになっていないが、米国の水質衛生局などは、飲料水の水銀の基準として 0.005 PPM 以下を提案し、わが国の水銀環境基準はいまのところ検出せず（定量限界 0.02 PPM ）とされている。しかし、いずれにしろそれら基準値を厳守するためには、定常状態を $0.0001 \sim 0.001 \text{ PPM}$ のレベルで管理する必要がある。ところでこのような低い濃度を管理する分析法として、現在まで一般に広く行なわれてきたジチゾン抽出比色法（JISK 2001 の44）は感度的に 0.01 PPM 、精度的には 0.02 PPM が検出限界であった。検出限界を高めるために濃縮手段を使うとしても、トレース量の水銀はマイクロ量の水銀と同様な挙動をするとは限らず、前処理や分析操作の過程で大きな誤差がはいり込む可能性が大きい。したがってどうしても絶対的に感度の高い分析法が必要とされる。

ちょうどこの時期にその要望に答えて、還元気化（あ

るいはフレームレス）原子吸光水銀分析法が登場した。Hatch and Ott (1968) によって初めてその方法が発表されてから各所でその方法に注目したに相異なるが、われわれもいち早くその方法を追試し、検討実験を重ねてその方法を改良し、分析操作を簡易化し、迅速かつ精度の高い、独自の装置および操作条件を確立した。

2. 還元気化原子吸光水銀分析法原理

フレームを用いない原子吸光法による水銀の定量は、室温において還元剤を含む溶液から金属水銀の気化が容易に起り、その水銀蒸気（原子）は水銀特有のスペクトル線（ 2527 \AA ）を強く吸光し、その吸光度が気化水銀の気相中濃度に比例することを利用原理とした高感度で高選択的な方法である。

3. 装 置

(1) 原子吸光光度計

自動記録計を備えた日立 207型原子吸光分光光度計、またはタングステンランプの代りに小さな水銀

ランプを用いた島津 UV-201 型自記分光光度計(ランプ電源供給部を一部改造)も使用することができる。

(2) ランプ

日立一中空陰極水銀ランプ, または島津一水銀ランプ 300

(3) 記録計

フルスケール 10 mV, 記録紙送り速度 10~100 mm/hour

(4) 吸光セル

2つの流入口を備えた分光光度計用石英製円筒形長吸収セル ($\phi 20\text{mm} \times 100\text{mm}$)

(5) 還元およびエアレーション装置

パイレックスガラス製の Fig. 1. に示したもののマグネティックスターラー
ミニエアーポンプ (最大流量約 1l/min)

4. 試 薬

この実験に使用した試薬はすべて試薬特級品である。

(1) 磷酸酸性還元剤溶液

塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 10 g を85%磷酸 600 mlに溶かし, 純水を加えて全量を 1 l とする。

(2) アルカリ性還元剤溶液

固形苛性ソーダ 200 g を純水約 700 ml に溶かしたものに, 塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の10%

(W/V) 水溶液 100mlを加え, 純水にて全量を 1 l とする。

(3) 硫酸一過マンガン酸カリウム溶液

過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 5 g を純水約 500 ml に溶かし, 濃硫酸 15 ml を加え, 純水で全量を 1 l とし, 褐色ビンに貯える。

(4) 無水銀塩酸 (約 6 N)

濃塩酸を煮沸蒸留し, 発生するHClガスを蒸留する濃塩酸と等量の純水に再吸収させ, 蒸留液が適当に残った状態で止める。

(5) 水銀標準原液 ($\text{Hg } 1000 \mu\text{g/ml}$)

塩化第二水銀 (HgCl_2) 1,355 g を無水銀塩酸で作った約0.1Nの塩酸に溶かし, メスフラスコを用いて全量を 1 l とする。

(6) 水銀標準液 ($\text{Hg } 1 \mu\text{g/ml}$)

標準原液 1 ml を 1 l のメスフラスコにとり, 無水銀塩酸で作った約0.1Nの塩酸で標線を合わせる。

5. 実 験

この方法による水銀定量の精度は, 測定系の電気回路および光学回路の安定性を除けば, 2 価あるいは 1 価形の水銀を還元して水銀蒸気として発生させる還元反応系と, その水銀蒸気を吸光セルに導くエアレーション系の要因に依存する。

Hatch & Ott ('68) は酸性溶液中で試料を塩ナ化ト

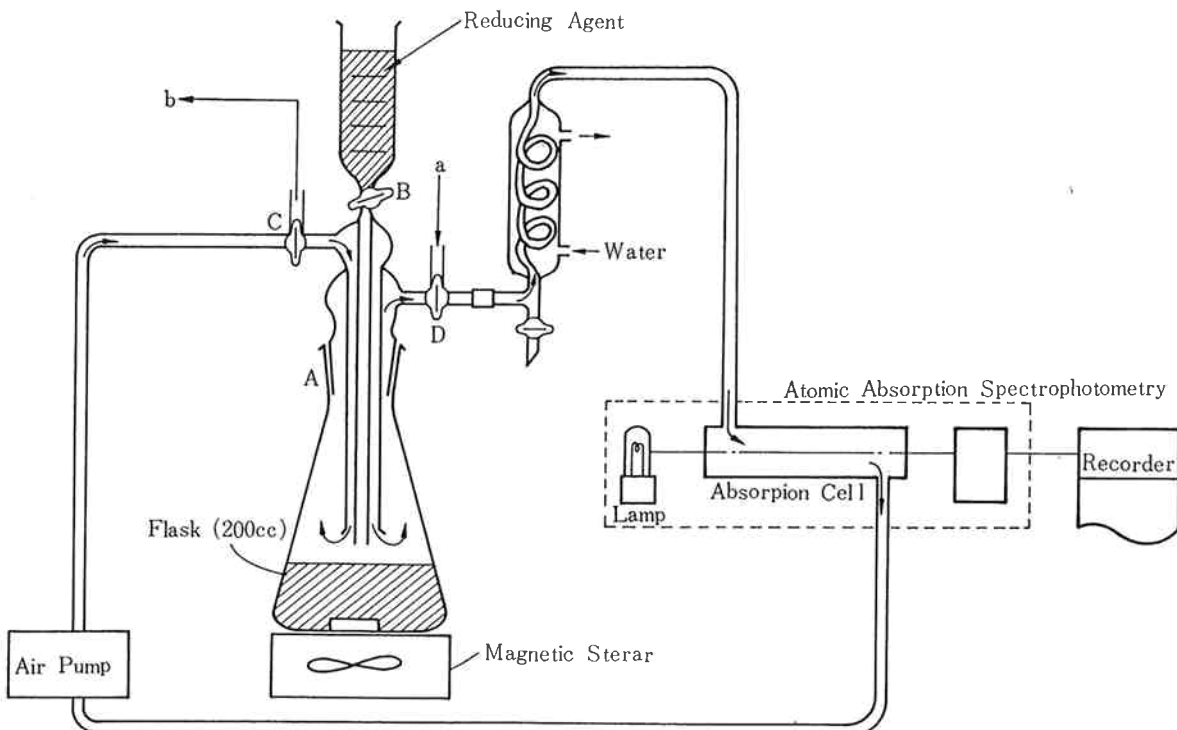


Fig. 1. Apparatus

リウム、硫酸ヒドロキシルアミンおよび硫酸第一スズの混合液と混合して水銀を還元し、空気は反応フラスコ中の反応混合溶液、乾燥剤、吸光セルを通過して反応フラスコに戻る循環方式でエアレーションした。しかし Uthe, Armstrong & Stainton ('70) はエアレーションの方式としては循環方式よりも流通式（空気を反応溶液、乾燥剤、吸光セルを通して系外に出す方式）の方が感度および再現性に優れると報告している。

そこで筆者等はまづこの2つのエアレーション方式について比較検討し、手操作で最もよく再現できる装置および手順を考案した。さらに還元反応系における液性と還元剤の還元力、水銀の形態と定量性について検討した。

6. 検討結果および考察

(1) エアレーション系

エアレーションの方式として前述の通り、循環式と流通式があるが、いずれにしても問題は吸光セル中に導かれる水銀蒸気濃度の安定性（再現性）にある。

Fig. 2, 3 は循環方式および流通方式についての空気流量と感度（ピーク高さ）および最大読みに達するまでに用する時間の関係を示している。この図から、感度については流通方式の方が循環方式より高いが、その感度におよぼすエア流量の影響は循環方式の方が流通方式よりもかなり少ないことがわかる。

Fig. 4, 5 は攪拌の強さおよび時間と感度の関係を循環方式と流通方式について調べたものである。この図から、感度に影響しない攪拌の強さおよび時間域が、流通方式に比べて循環方式の方が広い。したがって循環方式の方はある程度以上の攪拌の強さと時間を保てば、それらが多少変動しても感度にほとんど影響しないのに対して、流通方式はそれらの変動が感度に大きく影響し、測定の再現精度がそれだけ低下することがわかる。

このことは、循環方式では水銀の気—液平衡が全体的に達した時に測定しているのに対して、流通方式は液相とそれに接している気相との間に部分的にしか水銀蒸気の平衡関係が生ぜず、全体としてはまだ非平衡な状態を測定しているためと考えられる。

Fig. 6 は試料溶液と試薬溶液の和の相対容積（系内の空間容積に対する）と感度との関係を示している。この図からわかる通り、液量の感度に及ぼす影響が循環方式に比べて流通方式の方が大きく、液相/気相の容積比が小さくなるに従って感度が大幅に

増加するところからも、水銀蒸気の気—液平衡が流通方式は部分的であり、循環方式は全体的であることが想像される。

以上の結果から、測定の再現性に及ぼす影響要因が流通方式よりも循環方式の方が少なく、手操作で行なう場合循環方式の方が高い分析精度が得られることがわかった。しかし、循環方式を採用するに当たり、Uthe, Armstrong & Stainton が指摘したとおり、あたかも循環系から水銀のロスが起っているよ

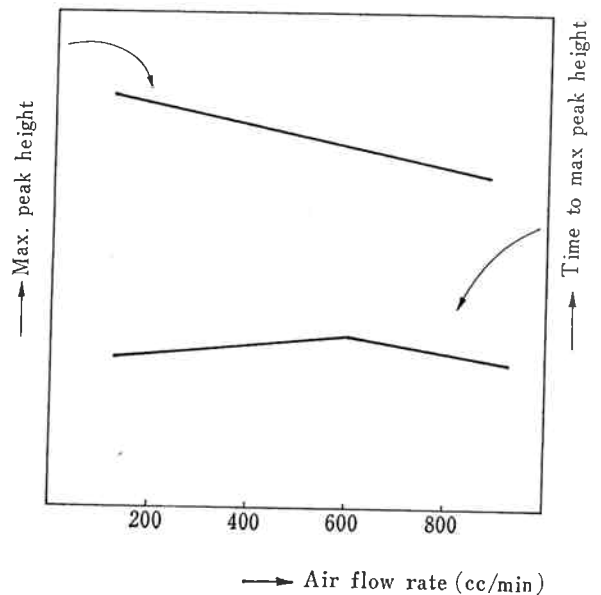


Fig. 2. Effect of air flow rate on the peak height in one pass aeration

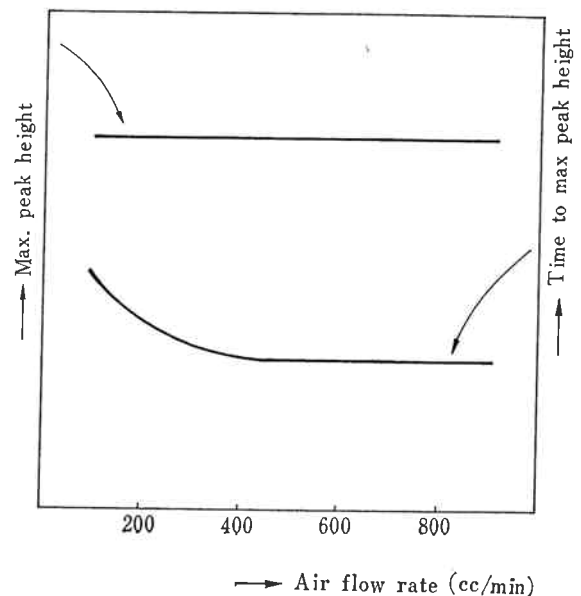


Fig. 3. Effect of air flow rate on the peak height in circulation aeration

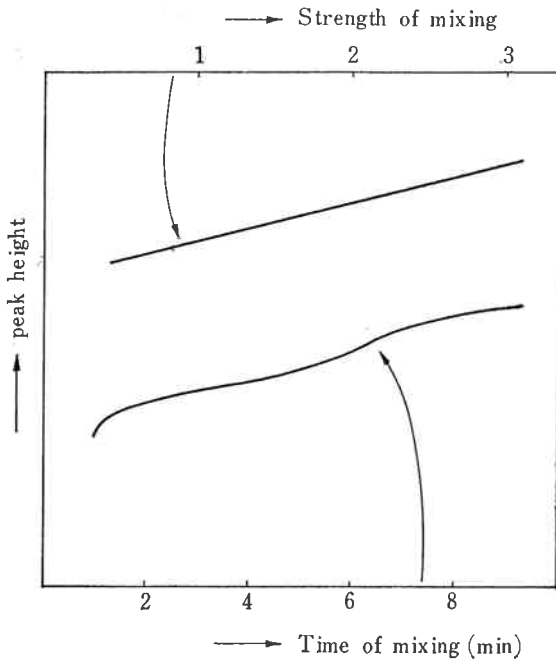


Fig. 4. Effect of time and strength of mixing on the peak height in the on pass aeration

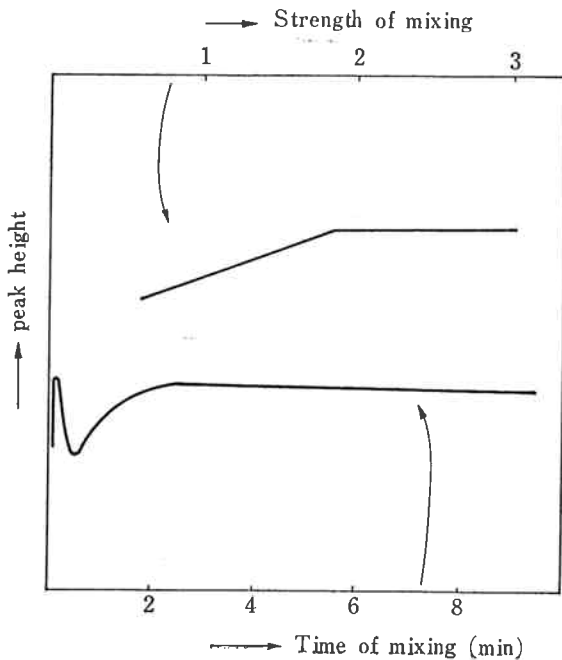


Fig. 5. Effect of time and strength of mixing on the peak height in the circulation aeration

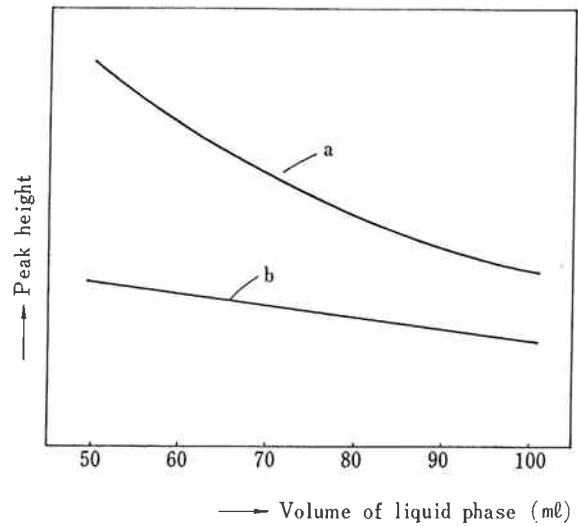


Fig. 6. Effect of volume of liquid phase on the peak height
a One pass aeration
b Circulation aeration

うに急激に吸光度（ピーク高さ）が減少する現象の問題があった。この点について種々検討した結果、以下に示すような処置をすることによって妨ぐことができ、循環方式による測定 of 精度は極めて高くなった。

a) 乾燥剤として過塩素酸マグネシウムはウェットになると少しずつ水銀を吸着するらしいところから、乾燥剤を使用せず Fig. 1 に図示した通りの冷却管に代えたところ、水銀の吸着は起らず、空気の除湿に十分であった。

b) 循環系のコック類や接続部にシリコングリースを使用すると水銀を吸着するためその使用は避け、また循環系を結ぶ接続管にビニール管等を使用すると水銀の吸着が起るためその大部分を細いガラス管にかえたところ水銀の吸着は起らず良好であった。

(2) 還元反応系

水銀イオンを水銀原子にまで還元するのに塩化第一スズの還元力は充分強力のようなのである。しかし、試料溶液あるいはその中の水銀の形態によっては、その還元 of 反応速度が異なるようである。そのトータル水銀としての定量性について以下の通り検討した。

Fig. 7 は強酸性下での塩化第一スズの添加量と見掛けの感度（ピーク高さ）の関係を示している。これから μg オーダーの水銀の還元に対して必要な塩化第一スズの量は 10mg もあれば十分であることがわかる。

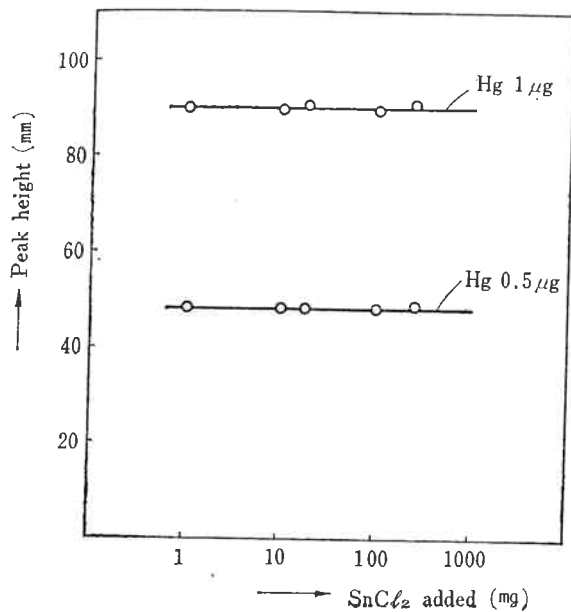
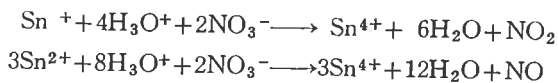


Fig. 7. Effect of quantity of SnCl₂ on the peak height

Table 1. は還元時の液性について、塩酸、硝酸、硫酸、磷酸酸性および苛性ソーダアルカリ性下での見掛けの感度および状態を比べたものである。その結果、塩酸酸性下では極端に低い結果を与え、硝酸酸性下では非常にバラツキの大きい結果を与えた。このことは、塩酸の場合、還元されて水銀蒸気になったものが循環系内で HCl と気相反応を起すものと考えられ、また硝酸の場合は酸性下では塩化第一スズとつぎの反応が起る結果と考えられる。



したがって塩酸、硝酸酸性で行うことは不適当である。

Table 1. Effect of the property of liquid phase on the peak height

Property of Liquid phase	Conc.	Peak height of Hg 1 μg
HCl acid	3 N	0~2 (mm)
HNO ₃ acid	4 N	30~40 (")
H ₂ SO ₄ acid	8 %	40 (")
H ₃ PO ₄ acid	6 %	48 (")
NaOH alkali	4 %	55 (")

Fig. 8 は硫酸、磷酸、および苛性ソーダの濃度と見掛けの感度（ブランク補正したもの）の関係を示

している。これら液性および濃度の違いによってかなりの感度の違いが認められた。しかしこれは還元率が異なるというよりは、水銀蒸気の気—液分配比が異なる結果と思われる。

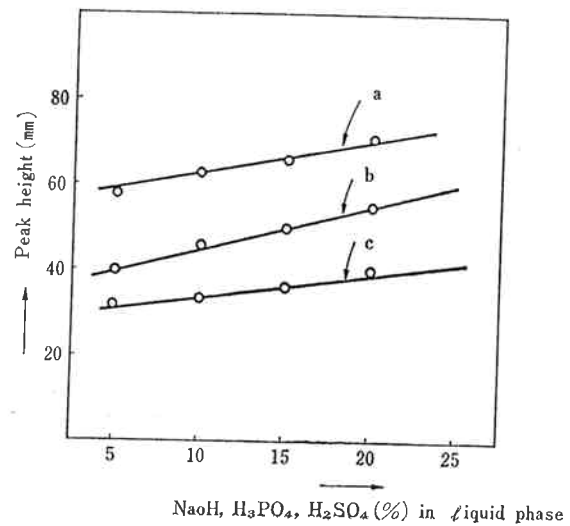


Fig. 8. Effect of concentration of NaOH, H₃PO₄, H₂SO₄ in liquid phase
Hg: 0.5 μg
a: NaOH
b: H₃PO₄
c: H₂SO₄

ところで實際上硫酸は特級試薬といえどもかなりの水銀を含んでおり、高いブランク値を与えることと、添加時の発熱が烈しく循環密封系内では使用しにくいところから、酸としては磷酸が最も使用上都合がよい。磷酸および苛性ソーダ溶液に対する塩化第一スズの溶解度は磷酸および苛性ソーダの濃度を増すにつれて増加し、還元剤溶液として塩化第一スズを濃磷酸あるいは濃厚苛性ソーダ溶液に溶かして使用した。

實際上、無機系水銀においても固体中、水中の存在形態は環境条件によっていろいろ変化するものと考えられる。

Table 2. は水銀化合物の溶解性について実験した結果である。各々試薬の水銀化合物をとり微酸性（塩酸、硝酸、硫酸の混合）にして約5分間加熱した溶液の上澄をこの方法で定量し、全量が溶けたときの計算量と対比して回収率をもとめたものである。これからわかるとおり、1 価の水銀および硫化物水銀が特に溶解性が悪く、もし試料中にこのような形で存在するときは充分な酸化処理が必要である。

Table 2. Solubility of mercuric and mercurous compounds

Sample	Hg taken	Hg found	Percent of Recovery
HgI ₂	35.3(mg)	30.2(mg)	86(%)
HgI	49.0	26.8	55
HgBr ₂	44.5	46.3	104
HgBr	57.2	8.1	14
HgCl ₂	59.1	58.4	99
HgCl	68.0	26.0	38
Hg(CN) ₂	63.5	71.4	112
Hg ₂ SO ₄	32.2	6.7	21
HgSO ₄	54.1	56.8	105
HgS	69.0	1.6	2
HgO	74.1	74.0	99
Hg(NO ₃) ₂	50.4	50.5	100
HgNO ₃	57.2	40.7	71
Hg(SCN) ₂	50.7	69.6	125

一般にトータル水銀を定量するためには、試料をあらかじめ酸化処理しておかなければならないことはこの原子吸光法でも言えることである。その処理法としては硫酸一過マンガン酸カリウム処理が使われる。そこで前記 Table 2. に記した同じ水銀化合物に対してその硫酸一過マンガン酸カリウム処理を短時間(約5分間)行なったときの回収率を求めた結果、HgBr と HgCl が約50%, HgS は約5%を除いて他は90~100%の回収率が得られた。

また、実際の無機試料に対して、磷酸酸性還元剤と苛性ソーダアルカリ性還元剤を使って比較定量したところ、Table 3. に示す通り酸化前処理しない試料についてはアルカリ性還元剤の方が高い値を示し、このことから塩化第一スズの還元力はアルカリ性下において酸性下よりも優ると考えられる。

(3) 妨害物質

筆者等の実験した範囲での、この方法に対する妨害物質は、磷酸酸性還元剤を使用した場合は Na₂S, KMnO₄ (10mg以上), HBr (50mg以上), HCl (0.1モル以上), HNO₃ (0.2モル以上), ClO₄⁻ 等がマイナスの妨害を示したが、苛性ソーダアルカリ性還元剤を使用した場合 Na₂S および KMnO₄ (10mg以上) の他はほとんど妨害を示さなかった。またプラスの妨害としてはベンゼン、四塩化炭素、アセトン等の揮発性有機物を確認した。

Table 3. Analytical results of the real samples

Sample	Contents of Hg		
	Red. Agent		SnCl ₂ -NaOH
	Pre-treatment	SnCl ₂ -H ₃ PO ₄	
	a	b	a
	PPM	PPM	PPM
EK	0.02	0.18	0.09
W	0.000 //	0.005 //	0.005 //
MC	0.000 //	0.048 //	0.039 //

a : with not pre-treatment of sample by KMnO₄-H₂SO₄

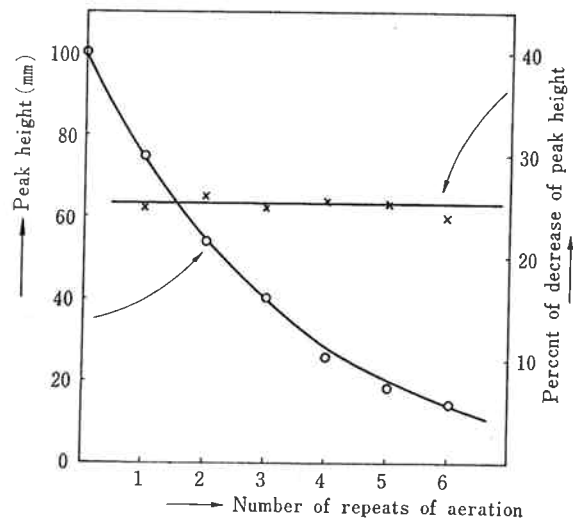
b : with pre-treatment of sample by KMnO₄-H₂SO₄

硫酸酸性下で還元を行なう Poluektov 等の報文には、Na₂S₂O₃ 5 mg以上, Se 100 PPM 以上, Te および Au 0.1 PPM 以上, Pt 1 PPM 以下, Me₂CO 等が妨害すると記されている。

(4) 水銀蒸気の気-液分配比

循環方式で平衡状態に達したときの気相と液相との間の水銀蒸気の分配比がどの程度であるか、測定することを試みた。

循環系全体積が約 250 cc で、水銀 1 μg を含む標準試料と還元剤溶液の液相の和の体積を 100 cc として室温 (21~23°C) において、エアレーション操作をした後、循環系気相中の水銀蒸気を排出して、再びエアレーション操作をすることを繰り返したところ、Fig. 9 に示す通り、エアレーション操作

**Fig. 9.** Relation of repeats of aeration and the peak height

を繰返す毎に、吸光度は、26%の一定の率で減少した。このことから計算すると、気—液平衡に達した気相中の水銀濃度は液相中のその約 $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{5}$ にしかならない。

また、水銀 1 μg について得られる平衡に達したときの吸光度 (A) は 0.41 Abs であったところから、さきの分配比から計算した気相中の水銀濃度 (C mole/l) と吸光セルの長さ (b = 10cm) を代入して 2735 \AA の波長に対する水銀の分子吸光係数 ($\epsilon = \frac{A}{bc}$) を算出した結果 $\epsilon = 4.6 \times 10^6 \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の値を得た。この値は Uthe 等が報告している値 (4.1×10^6) にほぼ一致している。

7. 水銀定量分析法の確立

前述の検討の結果、分析操作手順を以下の通り決定し、定量精度の高い微量水銀定量分析法を確立した。

(1) 試料の前処理

試料中の溶解性水銀を定量する場合は、前処理を必要としないが、トータル水銀を定量する場合はすべての水銀を溶解した形 (2価) にする必要がある。それには硫酸一過マンガン酸カリウム溶液を用いて酸化処理し、過剰の過マンガン酸を塩酸ヒドロキシルアミン溶液で殺したものを試料溶液とする。

(2) 測定操作手順

- 1) 水銀ランプおよび貫流吸光セルを備えた原子吸光度計を、波長2537 \AA 、スリット1.0mmにセットし、ついで最大の光量を得るように波長を調整する。
- 2) エアーポンプを始動させて空気を約 1 l/min の速度で流す (このとき空気は Fig. 1 の a から入り、b から出るようにコック C, D を位置させておく)
- 3) 還元容器 (200 cc の三角フラスコ) に試料溶液を適当量 (Hg として 0.1~1.0 μg) とり、純水を加えて全液量を 80 ml にしてから、装置の A に装着する。
- 4) コック D をまわして還元容器内を循環系外に通じてからコック B を開いて還元剤溶液 20 ml を加え、すばやくコック D を元に戻す。
- 5) マグネティックスターラーを始動させて、コック C, D を循環系に通じて、循環エアレーションを行う。
- 6) 記録紙上に吸光度の変化を記録させて、一定の吸光度がしばらく持続したらスターラーを止めて、すべてのコックを最初の位置に戻す。

7) ついで還元容器を取りはずし、コック C, D を操作して循環系内の水銀蒸気を排出し、つぎの試料の測定準備が完了する。(還元容器として 200 cc の三角フラスコを多数用意しておく と 便利である。)

(3) ブランクテスト

ブランクテストは試料の前処理に使用した試薬類について常に行なう必要がある。ただし、燐酸あるいは固体苛性ソーダの一般の特級試薬を作って作成した還元剤溶液のブランクはほとんど零であるから、前処理を行わずに測定できる試料についてはブランクテストを必要としない。

(4) 検量線

検量線は少なくとも 1 日 1 回 1 点を測定しチェックすることが望ましい。測定条件が変わった時は必ず作成し直す必要がある。検量線を作成するには、200cc の三角フラスコ 6 個を用意し、これに標準水銀溶液をピペットを用いて段階的にとり前記と同様の操作で測定し、水銀量と吸光度 (ピーク高さ) の関係を求める。

ここで注意しなければならないことは、試料分析および検量線作成時において、200 ml の三角フラスコに試料溶液あるいは標準水銀溶液をとってから測定までの間はできるだけ短時間にする必要がある。15分以上放置すると水銀の揮散ロスにより大きな測定誤差を招く。

Fig. 10 に水銀 0 から 2 μg までの検量線を示す。

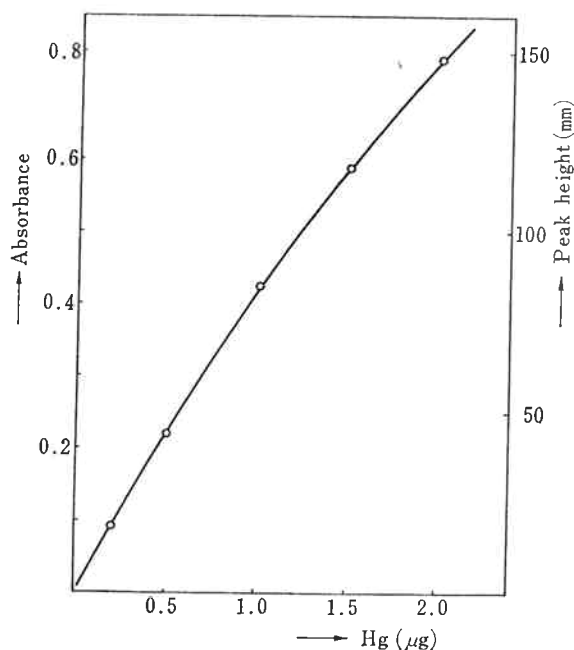


Fig. 10. Calibration curve

8. あとがき

試薬特級苛性ソーダおよび海水について酸化前処理および測定のための添加回収実験を行なった結果は Table 4. に示すとおりであった。

Table 4. Recovery of added mercury to sodium hydroxide reagent and sea water

Sample (taken)	Sodium hydroxide reagent (10 g)			Sea water (50 ml)				
added Hg μg	0.00	0.20	0.40	0.60	0.00	0.20	0.40	0.60
found Hg μg	0.05	0.24	0.46	0.67	0.00	0.21	0.40	0.59
num. of measurement	3			5				

標準水銀溶液による日をかえての20回以上の繰返し測

定の結果では 0.50 μg レベルでの変動係数は0.03程度であり、また実用上の検出限界は試料溶液中の水銀濃度でおよそ 0.0001 PPM であった。

さらにこの方法によって水銀の定量の分析時間は大幅に短縮された。

文 献

- 1) W. Ronald Hatch & Welland L. Ott; *Anal. chem.*, **40**, (1968).
- 2) 曾根, 宇津ら “化学”, **20**, 648 (1969).
- 3) 下村, 西原ら “分析化学”, **18**, 1072 (1969).
- 4) J. F. Uthe, F. A. J. Armstrong & M. P. Stainton; “ソーダ工業技術情報”, **180**, 572 (1970).
- 5) Poluektov, N. S 他; “ソーダ工業技術情報”, **184**, 99 (1971).