ノート

大気中の積算水銀量の測定法

福崎 紀夫[®], 田村 良三*

(1982 年 11 月 9 日受理)

1 緒言

大気中の水銀の測定方法には硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液を吸収液として用いる湿式捕集法¹⁾と水銀を金属アマルガムとして捕集する乾式捕集法がある。後者は今枝らの報告²⁾をはじめ、多数の報告があり実際の大气調査にも用いられている。しかし、比較的長期間にわたる積算値を簡単な手法で多地点測定することにより発生源周辺の水銀による大気汚染度を積算的に把握し、汚染の広がりの状況を知ることのできる積算水銀量の測定法については報告されていない。大気中の硫酸酸化物、窒素酸化物及びフッ化物測定のためのそれぞれ、酸化鉛(IV)法³⁾、アルカリ濾紙法³⁾及び石灰濾紙法⁴⁾などと同様な方法として金ばく、金線などを用いる大気中の積算水銀量の測定法を検討したので報告する。

2 装置及び試薬

2.1 装置

水銀分析装置：島津製作所製 MVU-2 形金アマルガム水銀気化装置に東芝ベックマン社製 MV-253 形水銀分析計を接続して用いた。

屋外暴露用円筒シェルター：酸化鉛(IV)法に使用するシェルター⁵⁾(外部鉄板、ラッカー仕上げ)を用いた。

2.2 試薬

水銀標準液 (1 µg/ml)：和光純薬社製原子吸光分析用水銀標準液 (1000 µg/ml) から、使用時に水で希釈して調製した。

テトラクロロ金(III)酸：和光純薬社製特級。

標準試料：分析値の管理に NBS 標準試料 SRM-1633a Coal fly ash {水銀保証値 (0.16±0.01) µg/g} を用いた。

2.3 捕集材

金ばく：徳力本店社製純金ばく (長さ 10 cm, 幅 1 cm, 厚さ 0.1 mm, 表面積 20 cm²)。

金線：徳力本店社製純金線 (長さ 10 cm, 直径 1 mm,

表面積約 3 cm²)。

捕集管：西らの方法⁵⁾を参考として、捕集剤中の金含量が 15% となるようにテトラクロロ金(III)酸 12.8 g を約 100 ml の純水に溶解し、Chromosorb P AW {(30~60) メッシュ} 34.7 g にかき混ぜながら添加して混合し、100 °C で乾燥した捕集剤 50 mg を石英管 (内径 4 mm, 外径 6 mm, 長さ 4 cm) に詰め、両端を少量の石英ウールで押えて作製した。

これらの捕集材は、800 °C で 1 時間加熱し、水銀をあらかじめ気化させた後に使用した。

3 実験及び結果

3.1 捕集された水銀の加熱回収

2.1 の水銀分析装置を用いて金ばくなどに捕集された水銀を加熱気化-金アマルガム捕集-加熱気化原子吸光分析法により定量するとき、捕集材から水銀を回収するための加熱時間を検討したところ、金ばく及び金線では 2.5 分、捕集管では 3 分の加熱時間で捕集された水銀は 100 % 気化することが分かった。実試料では余裕をみて金ばく、金線では 4 分、捕集管では 5 分の加熱時間とした。加熱温度は約 800 °C である。

検量線は水銀標準液から (5~40) µl を石英ボート中に入れた石英繊維濾紙上に滴下し、加熱時間 5 分 (温度約 1800 °C) で作製した。水銀の定量の度ごとに標準試料を分析し分析値が保証値の範囲内にあることを確かめた。

3.2 保存方法

捕集前あるいは捕集後の捕集材を保存する際、室内空気から遮断する方法を検討した。実験には金ばくを用い、(1) 1 枚のポリ袋に入れ折りたたんだだけのもの、(2) 2 枚のポリ袋に入れ輪ゴムでとめたもの、(3) 試験管に入れゴム栓をしたものの三つの条件で水銀蒸気に 4 時間暴露し、捕集された水銀を定量した。結果は、条件 1 : 34 ng, 27 ng ; 条件 2 : 13 ng, 14 ng ; 条件 3 : 0.0 ng, 0.0 ng であり、保存には、試験管に入れてゴム栓をする必要のあることが分かった。この条件では実験室中に置いても少なくとも 2 週間は空試験値の増加は認められなかった。

3.3 捕集される水銀量とその変動

3.3.1 室内実験 金ばく、金線、捕集管を実験室内空気 {水銀濃度は水銀マノメーターを使用するので (0.03~0.07) µg/m³ と少し高い} に暴露したとき捕集される水銀量とその相対標準偏差を調べた。結果を Table 1 に示したが、金ばく、金線、捕集管に捕集される水銀量は 1 日でそれぞれ約 12 ng, 1.5 ng, 0.2 ng でありそ

* 新潟県公害研究所：新潟県新潟市首和 314-1

の相対標準偏差は金ばく、捕集管で約 10%，金線では (20~28)% と大きかった。捕集管は捕集水銀量が少なく積算水銀量測定には実用的ではないが、これは空気の流通が悪いためと考えられる。金ばくと金線の捕集水銀量の違いは表面積の違いによるものと考えられる。

Table 1 Mercury collected on devices exposed to air in laboratory

	Time of exposure (d)	Number of samples	Mercury found† (ng)	Relative standard deviation (%)
Gold foil	1	5	12.1	9.6
	3	5	40.5	10.7
Gold wire	1	4	1.85	28.0
	14	5	14.2	20.5
Collection tube	3	3	0.55	10.5
	14	3	2.6	9.6

† Average

3.3.2 屋外実験 金ばく、金線を暴露用シェルター内につるして屋外空気に暴露したとき捕集される水銀量とその変動を調べた。結果を Table 2 に示したが、捕集される水銀量は金ばくで 1.64 ng (1 日), 3.32 ng (3 日), 金線で 0.68 ng (3 日), 0.83 ng (10 日) であり、その相対標準偏差は (8.4~9.9)% であった。金線は 10 日間の暴露でも捕集水銀量は 1 ng 程度と少なく、又 3.3.1 で述べたように大きいので、通常の大気中の水銀の測定には表面積の大きな金ばくのほうが優れていることが分かった。

Table 2 Mercury collected on devices exposed to open air

	Time of exposure (d)	Number of samples	Mercury found† (ng)	Relative standard deviation (%)
Gold foil	1	5	1.64	9.1
	3	5	3.32	9.9
Gold wire	3	5	0.68	8.4
	10	5	0.83	9.8

† Average

3.4 暴露日数と捕集水銀量

3.3 でも金ばくに捕集される水銀量はほぼ暴露日数に比例することが分かるが、この点についての確認を試みた。(1~12) 日間暴露した範囲内ではほぼ直線関係 $\{x$ を暴露日数, y を捕集水銀量とすると, $y=0.976x-0.149$, ($n=5$, $r=0.985$)} のあることが分かった。従って積算水銀量の表示単位を他の手法と同様な $\text{ng}/\text{cm}^2 \text{ d}$ とすることが可能と考えられる。

3.5 耐用回数

同一の金ばく、金線を用いて実験室内暴露と加熱気化の繰り返し実験を行ったところ、実験を行った少なくとも 20 回までは、捕集能及び加熱気化への影響はないことを確かめた。金ばくでは変形などにより表面積に変化の生じないように十分注意を払って取り扱う必要がある。

3.6 応用

石炭燃焼、セメント焼成などで大気への水銀の排出の考えられる工場の立地する新潟県内の O 町で、金ばくを用いた大気中水銀の測定を実施した。結果を Table 3 に示したが、工場排ガスの影響を受けやすい A, C 地点は、対照地点として選定した D 地点よりも (4.5~10) 倍高値を示した。

Table 3 Results of measurement of accumulative amounts of mercury in air by gold foil in O-town

Location	Time of exposure (d)	Mercury found	
		ng	$\text{ng}/\text{cm}^2 \text{ d}$
A	7.05	14.1	0.10
B	7.04	5.8	0.041
C	7.05	31.0	0.22
D	7.04	3.1	0.022

4 結 言

大気中の積算水銀量を測定するために金ばく、金線、捕集管を捕集材として検討し、金ばくが適当であることが分かった。金ばくに捕集される水銀量は暴露日数とはほぼ直線関係があり、測定の相対標準偏差は約 10% である。本法は大気への水銀排出源周辺などでの大気中水銀の測定に有用と考えられる。今後は、大気中水銀濃度の値と積算水銀量との対応関係、及び、目的と適切な暴露日数などについて検討したいと考えている。

文 献

- 1) 藤井正美, 守屋公一, 西原 力, 南純三郎, 近藤雅臣: 日本公衆衛生雑誌, **23**, 421 (1976).
- 2) 今枝一男, 大沢敦子: 分化, **28**, 239 (1979).
- 3) 日本薬学会: “衛生試験法注解”, p. 991, 992 (1965), (金原出版).
- 4) 大喜多敏一, 森 正樹, 金田和子: “ハロゲン”, 環境汚染分析法 11, 山縣 登, 大喜多敏一編, p. 65 (1973), (大日本図書).
- 5) 西 末雄, 堀本能之, 中野信雄: 分化, **23**, 386 (1974).

Method for the measurement of accumulative amounts of mercury in air. Norio FUKUZAKI and Ryoza TAMURA (Environmental Pollution Control Laboratory, Niigata Prefecture, 314-1, Sowa, Niigata-shi, Niigata)

A method for the measurement of accumulative amounts of atomic mercury vapor in air is described. Devices used for experiments were gold foil (10 cm long, 1 cm wide, 0.1 mm thick), gold wire (10 cm long, 1 mm d.), and quartz tube (4 cm long, 4 mm i. d.) packed with 50 mg of gold coated Chromosorb P. Mercury vapor was collected by simply exposing these devices to air. Mercury collected as amalgam on devices was determined by thermal desorption-flameless atomic absorption spectrometry. Results indicated that the gold foil was the best among these devices for the measurement of accumulative amounts of mercury in air. Mercury collected on a gold foil had a linear relationship with the time of exposure and its relative standard deviation was about 10 %. This method was applied to the measurement of mercury in air near a cement firing plant.

(Received Nov. 9, 1982)

Keyword phrases

measurement of accumulative amounts of mercury in air; exposure of gold foil; gold wire; amalgamation on gold; flameless atomic absorption spectrometry.

石油ピッチの低温プラズマ灰化

三輪智夫®, 米谷俊則, 水池 敦*

(1982 年 10 月 27 日受理)

1 緒 言

重質油から熱分解, 重縮合して得られる石油ピッチは, 近年強じんな新材料として航空宇宙工業や自動車工業で注目されている。炭素繊維の原料として関心が高まり, 研究開発が進められている。それに伴い原料中に含まれている ppm レベルの微量不純物金属元素が炭素繊維の強度に大きな影響を及ぼすことが分かり, その定量方法を確立することが望まれている。著者らは試料の分解方法として低温プラズマ灰化法^{1)~3)}を検討し, 鉄とアルミニウムの黒鉛炉原子吸光定量に応用した。

* 名古屋大学工学部: 愛知県名古屋市千種区不老町

2 実 験

2.1 装 置

低温プラズマ灰化装置の概略を Fig. 1 に示す。マイクロ波発生装置は伊藤超短波製 MR-IIIS, 2450 MHz, 最大出力 200 W, キャビティーはく形型, 放電管は石英ガラス管 (内径 12.2 mm, 外径 14.4 mm, 長さ 280 mm), 真空ポンプは排気速度 150 l min⁻¹ を用いた。原子吸光分析装置は日本ジャーレル・アッシュ製 AA-1 MK II 及びフレイムレスアトマイザー FLA-10 を用いた。

Fig. 1 Apparatus

1: Oxygen cylinder; 2: Flowmeter; 3: Discharge tube; 4: Cavity; 5: Microwave generator; 6: Cup; 7: Sample; 8: Manometer; 9: Three-way stopcock; 10: Rotary pump

2.2 実験操作

試料 10.0 mg を石英ガラス製カップ (内径 6.3 mm, 長さ 15 mm) の底に量り採り, キャビティーの端から 15 mm 下流に Fig. 1 のように挿入する。酸素流速を 200 ml min⁻¹, 真空度を 3 Torr とした後, マイクロ波出力を 80 W にシテスラコイルで放電を開始させる。灰化後カップを取り出し, 6 M 塩酸 100 μl を加えて灰化物を溶解した後蒸発乾固する。残留物を 1.4 M 硝酸 50 μl に溶解して, 鉄及びアルミニウムを原子吸光定量する。

3 実験結果及び考察

プラズマ内での灰化は反応が激しすぎたので, プラズマの外で灰化を行うことにした。従来の形の灰化ポートでは融解試料が発泡して, 試料の一部がポート外に飛散した。この損失が認められない位置での灰化には約 8 時間を要した。飛散損失を防ぎ, かつ灰化時間を短縮するために試料をガラス管 (内径 6.3 mm, 長さ 40 mm) の中央に置いて灰化を行った。試料をプラズマから約 10