<論 文>

底質試料中の水銀定量における試料分解方法の簡便化

小 倉 光 夫*

Simplification of Digestion Procedure for the Determination of Mercury in Sediments

Mitsuo OGURA*

* Kanagawa Prefectural Environmental Center, 1-87-1, Futamatagawa, Asahi-ku, Yokohama, 241 Japan

Abstract

To examine a simplified and rapid determination method for mercury in sediment, three digestion procedures (included official testing method for sediment and two open system methods) were investigated. The recommended procedure was as follows: A 10g of air-dried sediment is digested with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in Erlenmeyer flask at 100°C for 2h, then the mercury is determined by cold vapour AAS.

Recovery of mercury, added as Hg^{2+} , methyl- and ethyl-mercury chloride and phenylmercury acetate to a river sediment, ranged from 100~104%. Analytical results of Pond Sediment (NIES certified reference material) and 13 sediments were well agreed with reference value or results of official method (digestion with $\text{HNO}_3/\text{KMnO}_4$ in flask with reflux condenser).

The coefficient of variation was 1.0% for the reference material and ground river sediment.

In the case of digestion with HNO_3/NaCl in Kjeldhal flask at 100°C for 2h, recovery of mercury was 100% for the various mercury compounds added to a sediment except methylmercury chloride whose recovery was 80%. This procedure was interfered from residual volatile organics in digested solution.

Key words: mercury determination, simplified digestion procedure, sediment, cold vapour AAS

1. 緒 言

水銀の定量法としては、感度が高く妨害の少ない還元原子吸光法が用いられているが、底質試料中の水銀測定の上ではいかにして試料の分解過程で水銀を損失することなく、溶液中に分解・抽出するかによって正確さと精度が決定されるといえる。水銀は常温でも高い蒸気圧を有し揮散しやすいので、底質調査方法¹⁾では還流冷却器付フラスコを用い閉鎖系で分解操作を行うことになっている。しかし、この方法では還流冷却装置を用いるため、一度に多数の試料を分析す

ることの多い底質の分析においては、より簡便な分解方法が望まれる。

環境試料中の水銀の分解方法は前記¹⁾のほか、硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウム-ペルオキシ二硫酸カリウム法^{2)~5)}、これに塩酸を加える方法^{6),7)}、王水分解法^{8)~10)}、硫酸-硝酸法^{8),11)}、硝酸-過酸化水素水法^{12)~14)}やポリ四フッ化エチレン製容器を用いる加圧分解法^{11),15)~17)}、王水分解後過マンガン酸カリウム-ペルオキシ二硫酸カリウム法¹⁸⁾などが用いられている。このうち田口ら¹⁴⁾は海産生物について還流冷却器付分解装置と開放系での首長フラスコを用いた分解方法の比較

* 神奈川県公害センター 〒241 横浜市旭区二俣川 1-87-1

を行い、後者でも閉鎖系と同等の分析値が得られることを報告している。また Caravajal ら¹⁰⁾は NBS SRM-1645を用いて開放系で硝酸-塩酸分解を行い、保証値と一致することを示した。

また環境庁告示法²⁾(以下告示法と略す)では水試料を95°C以上の水浴中で分解を行うこととなっているが、Iskandar ら⁴⁾や Abo-Rady⁵⁾は告示法と同じ分解剤を用いて底質を50~60°Cの水浴中で加熱分解し、その分解には数時間を要している。これに対し Jacobs ら¹⁸⁾は Iskandar ら⁴⁾の方法では水銀が硫化物になっている場合には回収率が10~20%と低いため、予め王水で煮沸後、過マンガン酸カリウム-ペルオキシ二硫酸カリウムを加え16時間静置し分解すれば硫化水銀も96%の回収率となり、王水添加の必要性を示している。

固体試料中の水銀の定量には加熱気化-金アマルガム捕集法も用いられているが、還元気化法に比べ分析値が高くなるとの報告があり^{13), 19)}、またこの方法では試料量が少ないため均一な試料を調製することが不可欠である。

環境試料中の水銀分析方法の検討ではいずれも0.5~2 g程度の試料について行われており、底質調査方法での10g程度の試料に適用できるか否かは不明である。そこで、本報では10g程度の試料量に対して適用可能な、開放系で特殊な器具を用いない簡便な、底質試料に適した分解方法を確立するため、告示法に準拠した方法および衛生試験方法中の簡便な方法²⁰⁾(硝酸-塩化ナトリウム分解法)を用いて、底質調査方法との種々の比較検討したので報告する。

2. 試薬と装置

2.1 試薬

水銀標準溶液 ($0.5\text{mgHg}\cdot\text{l}^{-1}$): 特級塩化水銀 (II) 0.339g を水に溶かし、(1+1)硝酸 5 ml を加えた後 500ml とした。使用時にそのつど希釈して用いた。塩化メチル水銀 (MMC) 標準溶液 ($0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$): 特級塩化メチル水銀 31.3mg を水に溶かし 250ml とした。塩化エチル水銀 (EMC) 標準溶液 ($0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$): 特級塩化エチル水銀 33.0mg を水約 200ml を入れたビーカーに加え、冷蔵庫内で数時間マグネチックスターラーで攪拌して溶かし、250ml とした。酢酸フェニル水銀 (PMA) 標準溶液 ($0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$): 特級酢酸フェニル水銀 42.0mg を 1N 酢酸に溶かし 250ml とした。MMC, EMC および PMA は使用時に水で希釈して用いた。塩化すず (II) 溶液: 精密分析用塩化すず (II) 二水和物 20g を (1+20) 硫酸 120ml に加え、加熱して溶かし放冷後水を加えて 200ml とした。その他の試薬は有害金属分析用または特級試薬をそのまま使用し

た。

2.2 装置

原子吸光光度計は日立製 180-60 型偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いた。加熱気化・金アマルガム捕集法では三陽理化学器械製作所製 SANSTAT Furnace SYK-460-T (試料灰化-加熱気化部) と日本インスツルメンツ製 Mercury/AM-1 (水銀測定部) を接続して測定した。

3. 試料および調製法

底質試料は Fig. 1 に示す地点から採取後、小石や異物を取り除いた後、汚紙上に広げて風乾し、目開き 2 mm のふるいで篩分し、通過したものをを用いた。

5.3, 5.4 および 5.6 の検討では、これを再び風乾して水分含量を低くしたものを攪拌搗潰機 (乳棒と乳ばちはメノウ製) を用いて 30 分間攪拌粉碎後目開き 0.495 mm (32 mesh) のふるいで篩分し通過したものを、またはこの風乾操作を行ってもなお水分含量が高い腐泥質の試料では攪拌粉碎したものをそのまま、使用した。

また 5.1, 5.2 および 5.8 では人為的汚染がほとんどないと思われる山間地の底質を 4. の方法で水銀含有量を測定し、その含有量が十分低く、さらに強熱減量も低い (1.3%) ことを確認し、これを清浄な底質として検討に用いた。

4. 実験方法

4.1 試料の分解

硝酸-過マンガン酸カリウム-還流分解法 (A 法): 底質調査方法¹⁾によった。すなわち、試料 10g (湿重量) をフラスコに秤取し、(1+1) 硝酸 50ml を加え還流冷却管をつけて穏やかに 30 分間分解した後、3 w/v% 過マンガン酸カリウム溶液 20ml を加えて 1 時間加熱

Fig. 1 Sampling points (●) of sediment in Kanagawa prefecture

分解した。

硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウム-ペルオキシ二硫酸カリウム分解法 (B 法): 告示法に準拠し, 試料10g (湿重量) を300ml 三角フラスコに秤取し, 水50ml を加え, 次いで硝酸20ml を少しずつ加え混合した後, (1+1) 硫酸20ml を加えた。フラスコ内の反応が止むまで放置した後 3 w/v% 過マンガン酸カリウム溶液20ml を加えて振り混ぜ, 15分間放置した。次いで 5 w/v% ペルオキシ二硫酸カリウム10ml を加えて, フラスコを沸騰水浴中に浸して 2 時間加熱分解した。加熱中に過マンガン酸カリウムの色または二酸化マンガンの沈殿が消えた時は, 放冷後 3 w/v% 過マンガン酸カリウム溶液10ml ずつ追加して再び加熱した。

硝酸-塩化ナトリウム分解法 (C 法): 衛生試験法²⁰⁾ によった。試料10g (湿重量) を300ml ケルダールフラスコに秤取し, (1+1) 硝酸90ml と 20w/v% 塩化ナトリウム20ml を加え, 沸騰水浴中に浸して 2 時間加熱分解した。

A, B 法では加熱分解終了後放冷し, 液温が約40°C となったら10w/v% 尿素溶液10ml を加えて振り混ぜ, 20w/v% 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を滴加し過マンガン酸および二酸化マンガンを還元した後, グラスウールで濾過し全量フラスコ200ml に入れ, これ

に 3 w/v% 過マンガン酸カリウム溶液を滴加し微紅色として保存した。定量操作に先立って20w/v% 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を 1 ~ 2 滴加えてマンガンを還元後, 水を標線まで加えた。一方, C 法では放冷後液温が約40°C となったら10w/v% 尿素溶液10ml を加えて振り混ぜ, グラスウールで濾過し全量フラスコ200ml に入れ, 水を標線まで加えた。

これらを試験溶液とした。

4.2 定量操作

4.1 で調製した試験溶液の適量を還元容器にとり, 水を加えて160ml とした後, (1+1) 硫酸10ml と塩化スズ (II) 溶液10ml を加えて還元気化原子吸光法²⁾ で水銀量を定量した。

加熱気化・金アマルガム捕集法 (D 法): 3. で調製した微粉碎試料の適量 (水銀として70ng 以下) を磁製ボートに秤取し, 試料灰化-加熱気化部(700°C) に入れ, $0.8\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ で水銀測定部に吸引しながら15分間灰化・水銀気化後, 水銀が捕集されている金アマルガム線を加熱して生じた水銀に対応する指示値を読み, 別に水銀標準溶液を用いて作製した検量線から水銀量を定量した。

分析値は乾燥重量当たりの濃度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) で表示した。

5. 結果と考察

5.1 各種水銀化合物の添加回収率

水銀濃度の十分低い清浄な底質10.0g を秤取し, これに水銀イオン, MMC, EMC または PMA の各種標準溶液を水銀として1.0または10 μg 添加し, 4.1 の A, B および C 法で試験溶液を調製したものについて4.2 で水銀量を定量し, 各種水銀化合物の添加回収率を検討した。その結果を Table 1 に示す。A, B 法ではいずれの形態の水銀もほぼ100%の回収率が得られた。しかし, C 法では水銀イオン, EMC および PMA はほぼ100%であったが, MMC については80%未満であった。C 法での MMC の回収率が80%未満と低い原因としては, 加熱時に揮散したかまたは未分解のまま溶液中に残存していることが考えられる。そこでこれを確認するため以下の検討を行った。先の底質10.0g に

Table 1 Recovery ratio of various Hg compounds added to sediment

Hg compound	Amount of added* (μg)	Digestion procedure**		
		A	B	C
Hg ²⁺	1	102%	104%	101%
	10	102	102	104
MMC	1	99.7	103	79.1
	10	100	102	76.1
EMC	1	100	99.7	101
	10	100	101	102
PMA	1	100	104	100
	10	100	103	100

* : Added to 10g of clean river sediment

** : A : HNO₃/KMnO₄, flask with water cooling condenser

B : HNO₃/H₂SO₄/KMnO₄/K₂S₂O₈, Erlenmeyer flask

C : HNO₃/NaCl, Kjeldahl flask

Table 2 Recovery ratio of MMC (10 μg Hg) added to clean river sediment

digestion at 100°C in Kjeldahl flask		digestion at 70°C in Kjeldahl flask		digestion at 100°C in reflux flask	
HNO ₃ /NaCl	HNO ₃ /KMnO ₄ after HNO ₃ /NaCl	HNO ₃ /NaCl	HNO ₃ /KMnO ₄ after HNO ₃ /NaCl	HNO ₃ /NaCl	HNO ₃ /KMnO ₄ after HNO ₃ /NaCl
77.4%	87.4%	48.2%	95.0%	92.8%	97.9%

MMC10 μ g を添加後, ①C 法通り, ②加熱分解時の水浴の温度を70°C とする, ③C 法の分解を沸騰水浴中で還流冷却器付フラスコを用いる, の3通りでの分解および次いでそれによって得た試験溶液の一部を分取し, 還流冷却器付フラスコに移してさらにA法で加熱

Table 3 Effect of co-existing substances added to river sediment

co-existing substance	Amount of substance*	Recovery (%)		
		A	B	C
Hg ²⁺ 0.25 μ g		100	100	100
" +I ⁻	1 mg	71.8	38.7	38.7
" +S ₂ O ₃ ²⁻	1 mg	97.5	103	99.5
" +S ²⁻	1 mg	96.5	99.4	96.6
" +Ag ⁺	1 mg	94.7	99.5	103
" +Se ⁴⁺	1 mg	99.5	100	96.6
" +Acetone	10 mg	100	98.5	98.5
" +Benzene	1 mg	100	101	100
" +Activated sludge**	1.5 g	94.5	96.3	103

* co-existing substances and Hg²⁺ were added 8-fold amount to river sediment before digestion

** acclimated with synthetic wastewater, (dried at 80°C for 3h, Ignition loss : 82%)

分解した。その結果を **Table 2** に示す。①のC法のみでは **Table 1** とほぼ同じ結果となり, これをさらにA法で分解すると87%と回収率が上がり, ②ではC法の沸騰水浴中での場合より低回収率となるが, これをさらにA法で分解すると95%となった。一方, ③ではC法の分解剤でも93%の回収率となり, これをA法でさらに分解すると98%が得られた。従って, 70°C水浴中ではMMCの約半量は未分解のまま残留し, A法によってさらに分解することによりほとんどが水銀イオンとなり揮散による損失は少ない。一方, 沸騰水浴中ではC法の後A法で分解しても回収率が87%であることから, 13%は揮散により損失したものと考えられる。③ではC法の分解剤でも90%以上が水銀イオンとなり, これをさらにA法で分解すればほぼ100%の回収率となり揮散が生じない。しかし, この方法では本検討が目的としている簡便で特殊な器具を要しないとの点から満足し得ない。

以上の検討結果から, B法はA法と同等の回収率が得られることが判明した。

5.2 共存成分の影響

水銀の還元気化原子吸光法による定量を妨害すると報告されている^{2),3),21)}I⁻, S₂O₃²⁻, S²⁻, Se⁴⁺, Ag⁺およびCu²⁺を, また有機物として活性汚泥, アセトン, ペンゼンを清浄な底質10.0gに別々に添加したものに,

Table 4 Comparison of results for the three procedures and combustion-gold trap-AAS with ground river sediments (<32 mesh)
[mg $\cdot$ kg⁻¹]

sample No.	digestion procedure			Combustion-gold trap-AAS
	A	B	C	
1	N. D	N. D	N. D	N. D
2	0.052	0.055	0.049	0.050
3	0.066	0.071	0.069	0.062
4	0.096	0.100	0.099	0.096
5	0.126	0.133	0.159	0.131
6	0.174	0.181	0.188	0.181
7	0.174	0.180	0.199	0.188
8	0.182	0.186	0.172	-
9	0.205	0.204	0.208	0.197
10	0.257	0.253	0.244	0.244
11	0.348	0.353	0.349	-
12	0.417	0.423	0.410	0.411
13	0.711	0.701	0.728	0.718
Reference Material* (Pond Sediment)	1.27	1.34	1.29	1.31

* Supplied by National Institute for Environmental Studies (NIES)
Reference value Hg: 1.3mg $\cdot$ kg⁻¹

水銀イオン $2.0\mu\text{g}$ を加えて4.1および4.2の操作を行い、それらの共存成分の水銀定量に対する妨害の有無を検討した。各成分の添加量は $\text{S}^{2-}50\text{mg}$ 、活性汚泥 5g （人工下水で馴養したものを 80°C で3時間乾燥させたもので強熱減量 82% ）、アセトン 80mg その他は 8mg とし、還元気化による水銀定量時の共存量はその添加量の $1/8$ となるようにした。その結果をTable 3に示す。これらの成分のうちI-はいずれの分解法でも負の妨害を示し、特にBおよびC法で著しかった。その妨害の程度はI-の共存量の減少と共に減じ、水銀 $2.0\mu\text{g}$ に対し 1.6mg の添加（還元気化時 $0.2\text{mgI}^-/160\text{ml}$ に相当）ではいずれの方法でも影響がみられないことを確認した。I-の妨害については従来から指摘され、その対策も提案されている^{14),22)}。しかし、通常の土壌中のヨウ素の存在量は数~数十 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ といわれており^{23),24)}、底質中でも同程度と考えると、ここで得た $160\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ の許容量から判断して一般の底質では妨害を示すことは少ないと思われる。その他の成分では今回検討した範囲内ではそれぞれ95%以上の回収率が得られ大きな妨害は示さなかった。アセトン、ベンゼンなど揮発性有機物は 253.7nm の光を吸収し、正の誤差を与えるといわれているが²⁾、本実験では加熱分解の過

程でこれらは揮散または分解され試験溶液中には残留しなかったものと考えられる。

5.3 微粉碎試料を用いた分解方法の比較検討

3.で調製した微粉碎試料13試料と国立公害研究所製環境標準試料 Pond Sediment（水銀参考値 $1.3\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）を用いて4.1の分解、4.2定量操作およびD法により得た水銀分析値から、分解方法の比較を行った。D法による定量はA法などの湿式分解法では定量し得ない水銀（例えばJacobsら¹⁸⁾の指摘した硫化水銀、または加熱により簡単に揮散してしまう水銀化合物）の存在を懸念したためである。その結果をTable 4に示す。なお、No.8（鶴見川）およびNo.11（多摩川）試料では感潮域の底質であったため、D法では発生した塩素ガスに由来すると考えられる強い妨害²⁵⁾のため分析値は得られなかった。

各方法による分析値はNo.5試料におけるC法を除いて、いずれもよく一致した。No.5試料ではA、BおよびD法の分析値は一致していたが、C法では高い値を示した。これは試験溶液中に残存した揮発性有機物に由来する妨害が推定された。そこで、この試験溶液について塩化すず（II）溶液を加えずに還元気化操作と同様に行って吸光度を求め、塩化すずを添加した場合の吸光度を補正したところ、その分析値は $0.140\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ となり、他の方法とほぼ一致し、先の推定が正しかったものと考えられる。このことはC法では酸化剤は硝酸のみであり、この条件下では揮発性有機物が共存する試料では分解しきれず、正の妨害を示す場合があり得ることを示している。なお、Pond Sedimentの分析値はいずれの方法も参考値とよく一致した。

5.4 加熱分解時間について

3.の微粉碎したNo.11試料を用いて4.1の加熱時間を変えて分析値に及ぼす加熱時間の影響を検討した。その結果をTable 5に示す。いずれの分解方法でも最初の30分間の加熱で分析値はほぼ最大となり、その後60または150分間加熱分解を続けても分析値に大きな

Table 5 Effect of digestion time on amount of mercury extracted from ground river sediment
[$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

digestion time (min)	digestion procedure		
	A	B	C
30	0.345	0.352	0.352
60	0.331	0.332	0.341
90	0.330	0.358	0.372
120	-	0.358	0.347
180	-	0.345	0.340

Table 6 Comparison of mercury extracted from several sediments with different amount of sample taken
[$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

taken (wet)	method A		method B				method C			
	marine sediment1*	marine sediment2*	marine sediment1	marine sediment2	river sediment1*	river sediment2*	marine sediment1	marine sediment2	river sediment1	river sediment2
1g	5.60	1.75	5.43	1.69	0.714	0.302	5.40	1.59	0.623	0.313
3g	5.82	1.74	6.07	1.66	0.664	0.302	5.36	1.61	0.719	0.328
5g	5.16	1.82	5.27	1.72	0.645	0.292	5.35	1.67	0.701	0.324
10g	5.15	1.79	5.06	1.67	0.630	0.286	5.24	1.72	0.712	0.319

*moisture content

marine sediment 1 : 56.7%

marine sediment 2 : 53.9%

river sediment 1 : 52.8%

river sediment 2 : 11.3%

loss on ignition

18.3%

15.2%

28.7%

2.3%

差は認められなかった。このことは底質中の水銀は比較的短時間に水銀イオンに分解されるものと思われる。

5.5 試料採取量の影響

2 mm 目のふるいを通した海および河川底質各 2 試料ずつを用いて、試料採取量の分析値に与える影響について検討した。その結果を Table 6 に示す。なお、海底質の 2 試料は三浦半島浦賀沖で採取したもので、粒度の細かい底質で濾紙上での風乾操作は行わなかった。試料採取量の影響は水分含量の高い試料で採取量が少ない (1, 3 g) 場合に認められる傾向があるが一定せず、これはむしろ試料の不均一さに由来する要因とも考えられる。全体的にみて試料採取量が多く (10 g) なることによって酸化剤の不足をきたし、分析値が低くなることはないものと考えられる。従って、B, C 法も底質調査法の 10g 程度の試料量に適用可能な分解方法と思われる。

5.6 繰返し分析精度について

4.1, 4.2 の一連の操作を 5 個の分取試料に対して別々に並行して行い、全操作にわたる分析値の繰返し精度を、Pond Sediment と No.11 の微粉碎試料を用いて検討した。繰返し精度は 2 試料とも変動係数 1 ~ 2.5% と良好であったが、A 法でやや高くなった。

5.7 試験溶液中の水銀濃度の経日変化

A, B 法によって調製した試験溶液は定量操作までの間過マンガン酸カリウムを添加してあるため水銀の揮散は少ないと考えられるが、C 法ではその恐れがある。そこで、これを確認するため Pond Sediment と河川底質 1 試料から調製した試験溶液中の水銀イオン濃度の室温下での経日変化を 1 週間にわたって調べた。その結果いずれの試料においても B, C 法の試験溶液中の水銀イオン濃度は 1 週間以内では経日変化は認め

られなかった。

5.8 検量線について

底質試料の試験溶液中には多量の塩類が混入し、水に標準溶液を段階的に加えて作製する検量線とは組成が異なり、還元気化の際に気-液平衡が変化して誤差を生じる恐れがある。そこで清浄な底質 10.0g を秤取し、標準溶液を段階的に加えて 4.1, 4.2 の操作を行い得た標準添加した検量線と、水に標準溶液を加えて作製した検量線を比較した。その結果を Fig. 2 に示したが、A および B 法の検量線は水から作製したそれと比べ、

Fig. 2 Absorbance versus mercury concentration
1: mercury standard calibration curve
2,3: mercury standard addition curve added to clean river sediment obtained by A and B (2), C (3) digestion procedures

Fig. 3 Comparison of results obtained by A and B, A and C digestion procedures with 50 sediments

用いた底質由来の水銀量に対応する切片の上昇が認められたものの、その傾きはよく一致した。一方、C法では切片はA、B法と同じであったが、傾きは10%低い結果となり、気-液平衡での気相への分配が抑制されることが確認された。さらに、C法の検量線の傾きを、試験溶液の分取量を変えて検討したところ、60mlまでは水に標準溶液を添加した場合と同一であったが、それ以上に増すと次第に緩やかになり、100mlで4%、140mlで7%低い傾きとなった。このことから、C法では水銀含量の少ない試料ほど影響は大きく現れることになり、正の誤差を与える恐れがある。従って、定量に当たっては標準溶液にも試験溶液と同量の硝酸-塩化ナトリウムを加えて検量線を作製することが望ましいと思われる。

5.9 河川底質への適用性の検討

河川等底質への各分解方法の適否を多数の試料で検討するため、Fig. 1で示した地点で採取した底質50試料について4.1、4.2の操作（D法は除く）を行って得た分析値の比較を行った。その結果をFig. 3に示す。なお、C法による定量操作では検量線の作製に当たって標準溶液への硝酸-塩化ナトリウムの添加は行わなかった。50試料での比較では、いずれの試料でも各分解法で得られた分析値はよく一致した。従って、従来底質調査方法に定められていた還流冷却器付フラスコを用いるA法にかえて、開放系水浴中で加熱分解するB法およびC法でも同等の分析値が得られ、実用上適用可能な方法であることが判明した。

なお、C法で得た試験溶液を4.2で還元気化する際に一部の試料では発泡し、還元容器からあふれ出る例が見られた。

6. 結 語

底質試料中の水銀の定量を簡便化するため、底質調査方法に定められている還流冷却器付フラスコによる閉鎖系での分解方法にかえて、特殊な器具を用いない開放系水浴中での方法を検討した。

1) 各種水銀化合物で添加回収率を調べたところ、A法（底質調査方法）、B法（開放系での硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウム-ペルオキシ二硫酸カリウム分解方法）では100%程度となった。C法（硝酸-塩化ナトリウム分解方法）ではMMCが80%未満であったが、その他の形態の水銀はA、B法同様100%程度となった。C法でのMMCが低回収率となった原因を検討したところ、揮散による損失が主要因であることが判明した。

2) 各分解方法ともI⁻の多量の共存では負の妨害を示し、Hg²⁺ 0.25μgを還元気化原子吸光法で定量する際の許容共存量はI 0.2mgであった。この許容量から

判断すると、通常の底質では妨害を示すことは少ないものと思われる。

3) C法では試料中の揮発性有機物に由来すると考えられる正の妨害を示す試料が認められた。

4) C法による試験溶液を還元気化原子吸光法で定量すると、吸光度は10%程度低くなることが判明した。

5) 河川等底質50試料を用いた分析値の比較から、1), 3), 4)にもかかわらず、いずれの分解方法による場合もよく一致した。また環境標準試料 Pond Sedimentの分析値もいずれの分解方法でも、その参考値と一致した。

6) 試料採取量の影響を検討したところ、BおよびC法とも底質調査方法の10g程度の試料量にも適用可能な分解方法と思われる。

7) 以上の検討結果から、従来底質調査方法で定められていた還流冷却器付フラスコを用いる閉鎖系での分解方法にかえて、硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウム-ペルオキシ二硫酸カリウムによる開放系沸騰水浴中での分解法が簡便で、正確な分析値が得られる方法であることが明らかになった。

（原稿受理 昭和63年11月5日）

引用文献

- 1) 環境庁水質保全局長通達（昭和50年環水管第120号）底質調査方法。
- 2) 環境庁告示第59号付表3（昭和46年12月28日）。
- 3) Annual Book of ASTM Standard (1981) Part31, 482pp. American Society for Testing and Materials.
- 4) I.K. Iskandar, J.K. Syers, L.W. Jacobs, and J.T. Gilmour (1972) Determination of total mercury in sediments and soils, *Analyst.* **97**, 388-393.
- 5) M.D.K. Abo-Rady (1979) Quecksilberbestimmung in Wasser-, Fisch-, Pflanzen- und Sedimentproben mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektroskopie, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **299**, 187-189.
- 6) Venghout Cheam and Alfred S.Y. Chau (1984) Part IV. Development and certification of the first great lakes sediment reference material for arsenic, selenium and mercury, *Analyst.* **109**, 775-779.
- 7) Haig Agemian and A.S.Y. Chau (1976) An improved digestion method for the extraction of mercury from environmental samples, *Analyst.* **101**, 91-95.
- 8) Haig Agemian, K.I. Aspila and A.S.Y. Chau (1975) A comparison of the extraction of mercury from sediments by using hydrochloric-nitric acid, sulphuric-nitric acid and hydrofluoric acid-aqua regia mixtures, *Analyst.* **100**, 253-258.
- 9) J.W. Hamm and J.W.B. Stewart (1973) A Simplified procedure for the determination of total mercury in soils, *Comm. in Soil Science and Plant Analysis.* **4**, 233-240.
- 10) G.S. Caravajal and K.I. Mahan (1983) Evaluation of methods based on acid extraction and atomic absorption

- spectrometry for multi-element determinations in river sediments, *Analytica Chimica Acta*, **147**, 133-150.
- 11) 安部美津子, 新倉信子 (1980) 冷原子吸光法による環境生物試料中の水銀分析, *分析化学*, **29**, T5-9.
- 12) 田口正, 保田健二, 土器屋由紀子, 清水誠, 戸田昭三 (1977) 無炎原子吸光法による魚肉中の水銀分析, *分析化学*, **26**, 438-441.
- 13) 田口正, 保田健二, 土器屋由紀子, 清水誠, 戸田昭三 (1977) 無炎原子吸光法による魚肉中の水銀分析, *分析化学*, **26**, 496-499.
- 14) 田口正, 保田健二, 橋本征利, 戸田昭三 (1979) 原子吸光法による海産生物中の水銀分析における二, 三の改良, *分析化学*, **28**, T33-38.
- 15) F. Carrillo, M. Bonilla and C. Cámara (1986) Determination of mercury in biological samples by a sensitized cold vapor atomic absorption technique, *Microchemical Journal*, **33**, 2-8.
- 16) Vlasta Korunová and Jiří Dědina (1980) Determination of trace concentrations of mercury in biological materials after digestion under pressure in nitric acid catalysed by vanadium pentoxide, *Analyst*, **105**, 48-51.
- 17) 坂田昌弘, 下田修 (1982) テフロン容器内蔵ポンプを用いた試料分解法によるたい積物中の重金属元素の原子吸光分析, *分析化学*, **31**, T81-86.
- 18) Lee W. Jacobs and Dennis R. Keeney (1974) Aqua regia for quantitative recovery of mercuric sulfide from sediments, *Environmental Science & Technology*, **8**, 267-268.
- 19) 信楽義夫, 高橋淑子, 西井戸敏夫 (1985) 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, 東京都公害研究所年報, 135-141.
- 20) 日本薬学会編 (1980) 衛生試験法・注解949., 金原出版, 東京.
- 21) 岩崎芳美, 岩本和子 (1971) フレームを用いない原子吸光法による水中微量水銀の定量, *分析化学*, **20**, 173-179.
- 22) 伊永隆史, 山田悦, 原由美子, 坂本隼雄, 丁子哲治, 中川千枝, 井勝久喜, 伊沢美代子, 後藤正志 (1987) 還元気化原子吸光法による水銀分析におけるヨウ化物の干渉とその除去一改良法, *分析化学*, **36**, 194-198.
- 23) Brian E. Davies (1980) *Applied Soil Trace Elements*, 204pp., John Wiley & Sons Ltd. Chichester.
- 24) D.C. Whitehead (1984) The distribution and transformations of iodine in the environment, *Environmental International*, **10**, 321-339.
- 25) 渡辺欣愛, 柏平伸幸, 桐田久和子, 牧野和夫 (1987) 環境分析技術手法, 88pp., しらかば出版, 埼玉.

論文要旨

底質試料中の水銀定量における試料分解方法の簡便化

小倉 光夫*

* 神奈川県公害センター

〈水質汚濁研究 Vol.12 No.3 (1989) pp.169~176〉

底質中の水銀を簡便かつ迅速に定量するため三種の分解方法（底質調査方法と2種の開放系での方法；環境庁告示法および衛生試験法に準拠）の検討を行った。その結果、風乾試料10gを三角フラスコ中で100℃ 2時間 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ で分解し、還元気化原子吸光法で定量する方法が優れていることが判明した。河川底質に添加した Hg^{2+} 、塩化メチル水銀、塩化エチル水銀、酢酸フェニル水銀の回収率は100~104%であった。Pond Sediment（NIES 標準試料）および13の底質試料での分析値は参考値または底質調査方法（還流冷却器付フラスコ中で $\text{HNO}_3/\text{KMnO}_4$ 分解法）の結果とよく一致した。標準試料および微粉碎した底質試料での繰返し分析の変動係数は1.0%であった。

ケルダールフラスコ中で100℃ 2時間 HNO_3/NaCl 分解方法では、底質に添加した塩化メチル水銀の回収率は80%であったが、その他の化合物では100%であった。この分解方法では分解溶液中に残存した揮発性有機物の妨害が見られた。

薬液注入工事排水処理水のニジマスに対する溶解性シリカの許容濃度

丸山 俊朗* 隆島 史夫* 吉田多摩夫**

* 東京水産大学 ** 勸化学品検査協会

〈水質汚濁研究 Vol.12 No.3 (1989) pp.177~184〉

水ガラスを用いた薬液注入工事排水に含まれる溶解性シリカ（Soluble Silicate, S. SiO_2 ）の処理目標濃度（処理水の許容濃度）に関する知見を得るため、水ガラスのニジマス稚魚（4~5カ月令）に対する急性毒性試験を実施し、病理組織学的検査ならびにシリカの存在状態に関しても検討した結果、次の知見が得られた。(1) S. SiO_2 のニジマスに対する LC_{50} (48h) 値は初期 S. SiO_2 濃度で $302 \pm 27 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。(2) 試水の初期 S. SiO_2 濃度が約 $300 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上ではゾル化によって残留 S. SiO_2 濃度は約 $160 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで低下した。しかし、初期 S. SiO_2 濃度が約 $230 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下では pH 調整後100時間経過後もゾル化しなかった。(3) 初期 S. SiO_2 濃度が $350 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ という高濃度では中性付近でもゾル化した。(4) ニジマスの死因は主にシリカゾルによる鰓呼吸上皮細胞の破壊によると判断された。(5) 原排水の処理目標濃度（処理水の許容濃度）としては、最大濃度としてゾルが生成されない $150 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、通常の処理においては $100 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度が適当と考えられた。