調査資料

米国標準局 (NBS) 製生物標準試料を用いた総水銀定量
のための石英管燃焼条件の検討

(昭和 57 年 6 月 11 日受理)

白井文雄^{*1} 藤田昌彦^{*2} 岩島 清^{*2}A Study of Quartz Tube Combustion for Total Mercury
Determination Using Biological Standards Prepared
by National Bureau of Standards (NBS)Fumio SHIRAI^{*1}, Masahiko FUJITA^{*2} and Kiyoshi IWASHIMA^{*2}(*¹Public Health Laboratory, Niigata Prefecture: 314-1, Furukawa, Sowa, Niigata-shi, Japan;*²The Institute of Public Health: 4-6-1, Shirokanedai, Minato-ku, Tokyo, Japan)

Key words: 生物標準試料, NBS 製 biological standards prepared by NBS; 総水銀 total mercury; 至適燃焼条件 optimum combustion condition; 水分 moisture; フレームレス原子吸光法 flameless atomic absorption spectrophotometry

緒 言

環境汚染物質として水銀が取り上げられてから久しく、数多くの測定値が報告されている。しかし、それらの値がどの程度の信頼性で比較し得るかという観点から、最近精度管理調査が各分野で行われている^{1)~3)}。

Horwitz ら²⁾によれば食品中微量成分の分析における室間変動係数は、ppm オーダーでは 16% 程度と報告している。これに対してオーストラリアとニュージーランドの 48 機関によって行われた精度管理調査結果³⁾では、Bovine Liver の水銀の分析値は他の金属に比較して室間変動係数が 30% とかなり大きく、この原因の一つは試料の前処理を含めた分析法にあると考えられる。

例えば、試料の前処理を簡便化した方法として、試料を加熱し水銀を気化させ、金⁴⁾あるいは過マンガン酸カリウム-硫酸溶液^{5), 6)}で捕集する方法が一般に行われている。これらの方法は多数の検体を単時間に処理することができる反面、燃焼条件によっては低い測定値を得ると指摘されている^{5), 7), *3)}。

再現性のある定量値を得るためには、試料を完全に燃焼することが必要であるが、燃焼速度を支配する試料の乾燥状態、燃焼温度はその種類と量に応じて若干変える必要があるとはいえ、様々な条件で行われている。例えば酸素気流中燃焼法における加熱温度は 550^{°8)}, 750~800^{°9)}, 他方、空気気流中では 600~700[°], 700^{°10)}, 800^{°6)}である。このような条件設定にあたっての定量的検討についての詳細な報告は見られない。

ここでは、酸素気流中で試料を灰化し、水銀を過マンガン酸カリウム-硫酸溶液に捕集する方法について、燃焼温度と酸素流量、燃焼時間、試料の乾燥状態など完全燃焼に必要な基本的な条件について、NBS 製標準試料を用いて検討し、その条件の許容範囲を明らかにしたので報告する。

実験方法

1. 試料、試薬及び装置

(1) 試料

1) NBS (米国標準局) 製生物標準試料及び research material: albacore tuna (Research Material 50; RM 50), orchard leaves (Standard Reference Material 1571; SRM 1571), oyster tissue (SRM 1566), bovine liver (SRM 1577)。

*1 新潟県衛生研究所: 新潟市首和字古川 314-1

*2 国立公衆衛生院: 東京都港区白金台 4-6-1

*3 及川紀久雄, 他: 分析化学講演要旨集, 日本分析化学会第 29 年会, p. 809 (1980)。

2) shark muscle powder (RS 0011)¹¹⁾

なお, NBS 製の albacore tuna, bovine liver は -50° , 0.2 mmHg で 24 時間凍結乾燥, orchard leaves は 85° , 5 時間乾燥しそれぞれ水分含量を求め供試した量を乾重量に補正し用いた. oyster tissue は開封後直ちに実験に供した, また, shark muscle powder は 110° , 24 時間乾燥し水分含量を求め供試した量を乾重量に補正し用いた.

(2) 試薬

1) 水銀標準溶液: 塩化第二水銀 (試薬特級) 0.1353 g を少量の水で溶解し, 硝酸 8.3 ml を加え水で 100 ml とし水銀標準原液とした. 用時, 標準原液を水で 1000 倍に希釈し, この 10 ml に 0.5% 重クロム酸カリウム溶液 10 ml と硝酸 1 ml を加え水で 100 ml としたもの ($0.1 \mu\text{gHg/ml}$) 及びこの 10 倍希釈液を水銀標準溶液として用いた.

2) 水銀捕集溶液: 過マンガン酸カリウム (精密分析用) 2.0 g を水で溶解し, 硫酸 (精密分析用) 42 ml を加え, のち水で 1,000 ml としたものをを用いた.

3) 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 (原子吸光用) 20 g を水で 100 ml としたものをを用いた.

4) 塩化第一スズ溶液: 塩化第一スズ, 二水和物 (試薬特級) 10 g を水で溶解し, 硫酸 (精密分析用) 5 ml を加え水で 100 ml としたものをを用いた.

5) その他の試薬: すべて市販特級品を用いた.

(3) 装置

水銀分析装置は次の各ユニットを用い, 燃焼装置を Fig. 1 に, 水銀測定装置を Fig. 2 に示した.

1) 電気管状炉: 炉長 20 cm, 炉内径 3 cm, いすゞ製作所.

2) 石英管: 長さ 45 cm, 内径 2.5 cm, 東芝セラミ

Fig. 1. Combustion assembly

1, electric tubular furnace; 2, quartz tube; 3, combustion boat; 4, impinger; 5, slidac; 6, thermocouple; 7, silicone stopper; 8, flow meter; 9, oxygen cylinder; 10, polyvinyl chloride tube

Fig. 2. Mercury measurement assembly

1, mercury detector; 2, impinger; 3, by-blow air pump; 4, three-way stopcock; 5, desiccant tube containing magnesium perchlorate; 6, mercury collector; 7, recorder

ック製.

3) 熱電対温度計: $0 \sim 1,200^{\circ}$, 東洋科学産業.

4) 磁製燃焼ポート: 長さ 85 mm, 幅 17 mm, 高さ 8 mm, 日本化学陶業製 CB-5A, 使用直前に 900° で 3 時間加熱処理した.

5) 水銀捕集管: インピンジャー容器の高さ 13 cm, 内径 2.7 cm, 発泡部がガラス製ボールフィルター G_1, G_2 .

6) 通気装置: バイプロエアーポンプ NS-1 型, 2 L/min, 入江商会.

7) 水銀分析計: 東芝ベックマン MV 253 形.

2. 実験操作

実験操作は以下の通り既報¹²⁾に従って行った.

すなわち, 試料 (乾重量 $0.03 \sim 0.2 \text{ g}$) を磁製燃焼ポートにとり秤量し, 蒸留水を乾燥試料 0.03 g につき 0.2 ml を加え試料を十分に浸潤させる. 次に, この燃焼ポートを電気管状炉石英管内 (酸素気流 1.0 L/min) の赤熱部 ($700 \sim 800^{\circ}$) に挿入し水分の蒸発とともに着火させ完全に燃焼させた後, 石英管を移動させ燃焼ポートを炉中心部 (900°) で 5 分間加熱し, 発生した水銀蒸気をインピンジャーの水銀捕集溶液 20 ml に捕集する.

インピンジャーを燃焼系よりはらずし 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml を加えよく振り混ぜ, 塩化第一スズ溶液 0.5 ml を加え, 30 秒間循環通気した後, 発生した水銀蒸気を水銀分析計に導き 253.7 nm の吸光度を測定する.

3. 検量線

水銀捕集溶液に水銀標準溶液の $0 \sim 0.05 \mu\text{gHg}$ を段階的に加え, 後 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を加え, 以下 2. 実験操作におけると同様に操作し検量線を作成した.

実験結果及び考察

1. 定量条件の検討

1) 燃焼温度と酸素流量の影響

試料を燃焼させる加熱温度については公定法¹³⁾では温度の規定はなく、田口⁵⁾、皆川ら⁹⁾は $700\sim 800^{\circ}$ を推奨している。田口⁵⁾ は水銀ジチゾン錯体の加熱気化-冷原子吸光において 700° より温度が低くなると水銀の測定値が低くなり、再現性が悪くなると報告している。これに対し、浅見ら⁸⁾ は 550° を、また微量水銀測定装置メーカーの使用説明書で生物試料は $600\sim 700^{\circ}$ に設定することが指示されている。しかし、それらの報告では定量的な検討結果は明記されておらず、至適加熱温度が定まっていないのが現状である。

そこで、炉内石英管中心部の内壁温度（以下燃焼温度と称す）を 600° , 700° , 800° 及び 900° に設定し、それぞれの温度における酸素流量を 0.5, 1.0, 1.5 L/min と変化させ NBS 製 albacore tuna (マグロ) 30 mg を燃焼させ水銀量を測定した (Fig. 3)。

試料のマグロは燃焼温度 $700\sim 900^{\circ}$ ではいずれの酸素流量でも着火、燃焼したが、 900° では酸素流量にあまり関係なく安定した分析値 ($0.92\pm 0.02 \mu\text{g/g}$: 平均±標準偏差; $n=9$) が得られた。この値は NBS マグロ参考値 $0.95\pm 0.1 \mu\text{g/g}$ にほぼ等しい値を示した。

一方、 600° では試料は着火せず、生成したススが配管系を汚染し、かつ、酸素流量が 1.0 L/min 以上になると水銀捕集溶液が一層泡立ち、インピンジャーよりあ

Fig. 3. Effect of the electric furnace temperature and oxygen flow rate on mercury recovery

O₂ flow rate (L/min): Δ , 0.5; $\circ$, 1.0; $\square$, 1.5

Heating time: 5 min

Sample: NBS-albacore tuna

Fig. 4. Effect of heating time
Electric furnace temperature: 900°C , O₂ flow rate: 1.0 L/min
Sample: NBS-albacore tuna

ふれ出し定量できなかった。なお、 600° , 0.5 L/min では $0.87\pm 0.01 \mu\text{g/g}$ ($n=3$) と低い測定値を得た。

以上の結果から、酸素流量は 1.0 L/min の場合、 $700\sim 900^{\circ}$ が至適加熱温度といえる。

2) 燃焼時間による影響

皆川ら⁹⁾ は酸素流量 $600\sim 650 \text{ ml/min}$, 加熱温度 $750\sim 800^{\circ}$ で生物試料を完全燃焼させるのに 3~4 分間を必要とすると報告している。公定法¹³⁾では明確な燃焼時間の規定はないが、著者らは燃焼温度 900° , 酸素流量 1.0 L/min に設定し、完全燃焼に要する時間を検討し、結果を Fig. 4 に示した。

30 秒の燃焼時間でマグロの測定値は $0.90\pm 0.02 \mu\text{g/g}$ となり、NBS 参考値 ($0.95\pm 0.1 \mu\text{g/g}$) と誤差の範囲で一致した。更に長時間加熱してもほとんど測定値に変化はみられなかった。2 分以下では再現性が悪いので、再現性の点から安全度を考え約 3 分間の加熱が適当であった。

3) インピンジャー発泡部の形態と水銀捕集効率

水銀捕集溶液中のインピンジャー発泡部が水銀の捕集効率に及ぼす影響を検討し、その結果を Table 1 に示した。

吹出し管において若干の紫色白煙がインピンジャーより排気されたが、各種の発泡部の形態による水銀捕集率に大差はみられなかった。

4) 水分の影響

燃焼時における試料の乾燥状態については、これまで定量的な検討はなされておらず、十分乾燥した方が良いというもの、乾燥しない方が良いという相反する指摘が

ある¹⁴⁾。そこで水銀測定値に対する水分の影響を検討した。

Table 1. Effect of Types of Impinger Bubbler on Recovery

Types	n	Total mercury ($\mu\text{g/g dry}$)	
		Range	Ave. $\pm$ S.D.
Open blowing type	5	0.93—1.01	0.96 ± 0.031
Foam glass filter G_1	5	0.93—0.98	0.96 ± 0.017
Foam glass filter G_2	5	0.90—0.96	0.93 ± 0.023

Sample: NBS-albacore tuna 30 mg

Condition for combustion: O_2 flow rate (L/min), 1.0; electric furnace temperature, 900°C , heating time, 5 min

Fig. 5 に示したように十分乾燥した試料の場合、試料 30 mg では定量的な測定値が得られたが、試料の増加に伴い測定値は低下し、100 mg でもススの発生がみられ、200 mg では 84.2%, 300 mg では 28.9% と低い測定値が得られた。

一方、試料に蒸留水 (乾燥試料 30 mg につき 0.2 ml) を添加し浸潤させた場合、試料を増加しても 200 mg までは定量的な値が得られた。これは、水の添加により燃焼、灰化が徐々に進行し完全燃焼が行われたためと考えられる。試料 300 mg では蒸留水を添加しても測定値は 88.4% と低く、また変動率も大きかった。従って、水分を添加した場合でも試料の採取量は 200 mg 以下が適当と考えられる。

5) 検量線の作成

水銀標準溶液の $0.005 \sim 0.09 \mu\text{gHg}$ をとり実験方法 3 により検量線を作成し Fig. 6 に示した。水銀分析計

Fig. 5. Effect of moisture on recovery

Sample: NBS-albacore tuna without (●) or with (O) distilled water

Table 2. Analytical Results for Mercury in Standard Materials

Sample	Number of run	Range of sample size (g)	Hg found ($\mu\text{g/g dry}$) Ave. $\pm$ S.D.	Certified value ($\mu\text{g/g dry}$) and analytical methods* by NBS etc.
Orchard leaves (SRM 1571)	5	0.0561—0.0585	0.156 ± 0.005	0.155 ± 0.015 AAS, NA, IDMS
Oyster tissue (SRM 1566)	5	0.1068—0.2086	0.051 ± 0.006	0.057 ± 0.015 AAS, NA
Bovine liver (SRM 1577)	5	0.1989—0.2179	0.017 ± 0.001	0.016 ± 0.002 AAS, NA
Shark muscle powder ¹¹⁾ (RS0011)	5	0.0428—0.0447	9.1 ± 0.4	$9.1 \pm 0.3^{**}$ AAS $9.5 \pm 0.8^{**}$ NA

* AAS, atomic absorption spectroscopy; NA, neutron activation; IDMS, isotope dilution spark source mass spectrometry

** Reference value

Fig. 6. Calibration curves of mercury

(1): ○, 0.01–0.09 μg ; gain $\times 5$

(2): △, 0.005–0.04 μg ; gain $\times 10$

gain $\times 5$ で 0.05 μg , $\times 10$ で 0.025 μg まで原点を通る直線性が得られた。また、本検量線を用いて水銀標準溶液の 0.03 μg を燃焼ボートにとり 2. 実験操作に従い水銀の回収率 $\pm \text{S.D.}$ を求めると、 $96.9 \pm 4.3\%$ ($n=10$) となり、検量線は水銀標準溶液を水銀捕集溶液に加えて作成したもので十分であることがわかった。

2. 分析精度の検討

NBS 製生物標準試料及び shark muscle powder のそれぞれを 40–200 mg とり、これに蒸留水を添加し酸素流量 1.0 L/min, 燃焼温度 900° で灰化し総水銀を測定し分析精度の検討を行った (Table 2)。

本法による測定値は NBS 保証値あるいは参考値とはほぼ一致した値を示し、変動率も 3.2–11.8% と小さく良好な結果が得られた。

まとめ

生物試料中総水銀の分析に用いられる酸素気流中石英管燃焼法における燃焼条件を NBS 製 RM 50 albacore tuna を用いて検討した結果、酸素流量 1.0 L/min, 加

熱温度 700–900°, 燃焼時間 3 分間で再現性の良い測定値が得られることが明らかにされた。この燃焼条件で乾燥試料を燃焼した場合、試料 30 mg では定量的な値が得られたが、それ以上では測定値はばらつき、かつ低値となった。

これに対し、乾燥試料 30 mg につき蒸留水を 0.2 ml を添加すれば、試料 200 mg までは定量的な値が得られた。

謝 辞

稿を終えるに臨み、サメ粉末試料をご提供下さった国立公衆衛生院放射線衛生学部田口 正氏、多くの御助言を載しました新潟県衛生研究所長上村 桂博士はじめ関係各位に対し深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Fukai, R., Oregioni, B., Vas, D.: *Oceanol. Acta* **1**, 391–396 (1978).
- 2) Horwitz, W., Kamps, L., Boyer, K.: *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* **63**, 1344–1354 (1980).
- 3) Koh, T.S., Benson, T.H., Judson, G.J.: *ibid.* **63**, 809–813 (1980).
- 4) Lidums, V., Ulfvarson, U.: *Acta Chem. Scand.* **22**, 2150–2156 (1968).
- 5) 田口良雄: 日衛誌, **25**, 553–562 (1971).
- 6) 辻野隆三, 上田貞夫, 森田武憲: 分析化学 **22**, 591–593 (1973).
- 7) 安部美津子, 新倉信子: 同上 **29**, $T_0 \sim T_9$ (1980).
- 8) 浅見輝男, 三瓶英敏: 土肥誌, **48**, 8–14 (1977).
- 9) 皆川興榮, 平沢富士子, 穂積 慧, 莊 国実, 滝沢行雄: 秋田医学 **5**, 263–271 (1979).
- 10) 田中之雄, 池辺克彦, 田中涼一, 国田信治: 食衛誌, **15**, 386–389 (1974).
- 11) Taguchi, M., Takagi, H., Iwashima, K., Yamagata, N.: *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* **64**, 260–264 (1981).
- 12) 白井文雄: 日本公衛誌, **28**, 547–551 (1981).
- 13) 水産庁研究開発部: 魚介類等の重金属類, BHC の分析について (1974.6).
- 14) 田辺弘也: 食品衛生研究 **23**, 999–1012 (1973).