

<報 文>

金アマルガム捕集—冷原子吸光法による 大気中水銀測定値のマイナス誤差要因とその対策*

鹿 角 孝 男**

キーワード ①有害大気汚染物質 ②水銀 ③金アマルガム ④冷原子吸光法

要 旨

金アマルガム捕集—冷原子吸光法による大気中の水銀分析において、繰返し使用した捕集管の中に、水銀標準ガスの測定を行ったときの回収率が低い値を示すものがあることがわかった。このような捕集管は、2重測定による比較から一般環境大気の測定においても低い測定値を与えることを確認した。これらの捕集管では、捕集剤の後方の石英管部分に水銀の付着が見られたことから、捕集剤から離したごく微量の金が捕集部の後方に付着し、そこに水銀の一部が吸着して回収率の低下をもたらしたものと推定された。これらの捕集管は両端を洗浄することによって回収率が回復した。大気中水銀のモニタリングに金アマルガム捕集管を使用する場合は、捕集管の回収率のチェックと洗浄を行う必要がある。

An analytical error on the measurement of mercury in the air has been studied. Low recovery values appeared during the measurements of standard gas when reused amalgam type collecting tubes were used. These tubes have been checked to give lower mercury concentrations in the ambient air by the parallel measurements with new tubes. Since the stuck of mercury inside the reused tubes was confirmed, it is likely that trace amount of gold, which separated from collecting reagent, has accreted on the tube and absorbed a part of mercury gas. Cleaning of both side of reused tubes brought back the recovery of mercury so recovery test and cleaning of tubes are recommended.

1. はじめに

平成8年5月に大気汚染防止法の一部が改正され、9年度から大気汚染防止法第18条の23の規定により、地方公共団体において有害大気汚染物質のモニタリングが開始され、水銀の測定は金アマルガム捕集加熱気化冷原子吸光法¹⁾によって行われている。この方法の概要是次のとおりである。

- ① 大気中の水銀を、金を焼付けした捕集剤を充填した捕集管を用いて24時間吸引捕集する。水銀は金アマルガムとして捕集される。
- ② 捕集管を強熱し、発生する水銀蒸気（原子状水銀）を原子吸光分析装置の吸収セルに導き、分析線253.7nmにおける原子吸光を測定して水銀を定量する。

*Minus Error on Mercury Measurement in the Air by Amalgam-collected Cold Atomic Absorption Spectrometry and its Recovering

**Takao KATSUNO（長野県衛生公害研究所）Nagano Research Institute for Health and Pollution

この方法による測定を繰り返し行った結果、2重測定において、使用過程の捕集管を用いた測定値の一部が使用回数の少ない捕集管を用いた場合に比べて低めの値を示し、2重測定の値が30%近くばらつくケースがあった。このため、測定値の下要因と対策について検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 水銀測定装置

大気中水銀の測定装置は、冷原子吸光法専用装置（日本インスツルメンツ製、WA-3型）を使用した。この装置はダブルアマルガム方式を採用しており、捕集管を強熱して追い出した水銀を予熱した捕集管に再度捕集し、紫外部に吸収を示す有機溶剤を分離する構造になっている。水銀の捕集管は石英管に金で被覆した珪藻土を充填し、両端を石英ウールで固定したもの（Fig. 1、日本インスツルメンツ製、M-160型、外径6mm、長さ160mm）を用いた。

測定時の捕集管の加熱は捕集剤が充填されている中心部のみであり、両端の石英管は加熱されない。捕集管の再生はマッフル炉を使用して行い、捕集管を800°Cで30分間加熱し、炉の温度が400°C以下に低下したところでデシケーターに移して放冷し、常温になってから専用試験管に保存した。捕集管に大気を吸引するためのポンプは、大気捕集装置（ガステック製、GSP-2 LFT型）を使用した。

2.2 水銀回収率の測定

水銀回収率は注入量に対する測定値の割合と定義し、次式によって算出した。

$$\text{回収率}(\%) = \frac{\text{測定値}}{\text{注入量}} \times 100$$

各捕集管の水銀回収率の測定は検量線の作成と同様に行い、それぞれの捕集管を加熱気化装置に

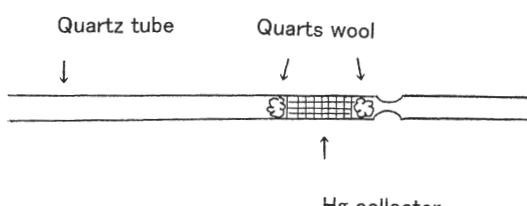


Fig. 1 Mercury collecting tube

装着し、ブランクの測定操作によって空焼きを行ってから既知量の水銀標準ガスを注入して測定した。水銀注入量は、一般環境大気を24時間吸引した場合に捕集される量と同程度の2~3ngとした。

2.3 2重測定

2重測定のサンプリングは、衛生公害研究所敷地内の庁舎外側（地上0.5m）で行った。2本の捕集管はまとめて中心部を輪ゴムで束ね、外気に露出した状態で設置した。大気試料は24時間採取し、2.1の装置で水銀捕集量を測定し、大気中濃度を算出した。

3. 結果および考察

3.1 2重測定による測定値の比較

一般環境大気の測定に10~20回使用し、回収率が77~92%、平均84%の低い値を示した捕集管（Aグループ5本）と、使用回数が少なく捕集管内部を清掃して回収率が96~100%、平均98%の高い値を示した捕集管（Bグループ5本）を用いて2重測定を行い、測定値を比較した。吸引装置は器差が測定値に影響することを避けるため、2台を交互にA、Bグループの捕集管に接続し、0.5l/minの吸引量で24時間大気を吸引した。2重測定の結

Table 1 Parallel measurements with low and high recovery tubes

Tube	Hg conc. ng m ⁻³	Ratio A/B (%)	Stuck in the tube (ng)
A1	2.45	89.4	0
B1	2.74		0
A2	2.94	88.3	0.04
B2	3.33		0
A3	2.25	90.7	0
B3	2.48		0
A4	4.02	90.7	0.01
B4	4.43		0
A5	2.49	87.4	0.02
B5	2.85		0
Ave.			89.3

A : Low recovery (84%) tube

B : High recovery (98%) tube

果を **Table 1** に示す。

5回の2重測定の結果、大気中水銀の測定値はAによる測定値がBによる測定値よりも9~13%低い値を示し、回収率の値が低い捕集管ではマイナスの測定誤差を生じることがわかった。

3.2 捕集管の空間部分への水銀付着

回収率の低下した捕集管は、メーカーによる捕集管の洗浄と捕集剤の詰め戻しによって回収率が回復した。このことから、回収率の低下現象は捕集管内部に水銀の一部が付着して起こるものと推定し、確認実験を行った。

捕集剤は数千回の使用に耐えることが確認されており²⁾、劣化による回収率の低下は起こりにくいと思われる。捕集管は測定の際に捕集剤を充填した部分が加熱されるが、前後の空間の部分は加熱されない。したがって、この部分に水銀が付着した場合（付着水銀と呼ぶ）、水銀はそのまま残留して測定部に送り込まれない可能性があり、測定値の低下や2重測定のばらつきの原因となる。

一方、水銀捕集管をボートにのせて捕集管全体を加熱するタイプの測定装置では、捕集時に付着水銀が生じた場合でも測定時にはその全量が測定部に送られるため誤差要因とはならない。実際、2重測定のばらつきに関しては2.5%ときわめて少ない測定例³⁾が報告されている。

付着水銀の存在を確認するため、回収率の測定を行ったあとの捕集管に3cm長の延長ガラス管を接続して測定装置に取りつけ、空間部分を加熱し、そこからの水銀発生量を測定した。その結果、2~3ngの水銀を注入して回収率を測定した後の捕集管について、Bグループからは0.01ng以下の付着水銀しか出されなかつたが、Aグループからは0.09~0.22ngの付着水銀が検出された。また、付着水銀は注入量が多くなるにつれて増加する傾向を示し、2~5ngの水銀を注入した場合0.1~0.5ngが検出された（Fig. 2）。これらの結果から、捕集管に標準ガスを注入した場合、その空間部分に水銀の一部が付着して回収率の低下をきたすケースのあることが判明した。

しかし、一般環境大気の2重測定を行った後は、Aグループの測定値がBグループの測定値よりも明らかに低いにもかかわらず付着水銀はほとんど検出されず、最大で0.04ngに過ぎなかつた

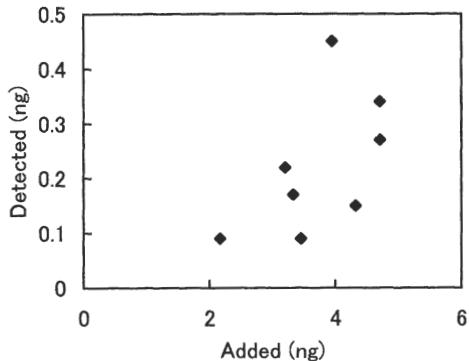


Fig. 2 Stuck mercury on the space of the collecting tube

（Table 1）。したがって、濃厚な水銀蒸気を一気に注入する回収率の測定と、希薄な水銀蒸気を長時間かけて捕集する一般環境大気の測定とでは、捕集管内部での捕集と加熱気化の過程において何らかの違いがあるものと考えられる。

3.3 水銀回収率の低下要因

水銀回収率が低下した捕集管は、長野県内4カ所の合同庁舎で毎月1回サンプリングを行い、それらを長野市の衛生公害研究所まで宅配便で送付して測定を行っている。このため、輸送中の振動で捕集剤が緩む場合があり、このとき金の微粒子が発生し、それがサンプリングや測定の際に吸引されて吐出側の内壁に付着し、そこに水銀の一部が吸着したものではないかと推定した。そこで、回収率の低下した捕集管を清掃した綿棒の脱脂綿を王水で酸分解し、ICP-MS法により金を定量したところ0.16μgの金を検出した。したがって、捕集剤からはく離した微量の金が回収率の低下を引き起こしたものと考えられる。

また、大気中にはさまざまなガスや粒子状物質が存在しており、これらの物質が捕集管内壁に付着した場合も、金と同様に水銀を吸着する可能性が考えられる⁴⁾。

3.4 捕集管内部の清掃と水銀回収率の回復

捕集管内部への水銀付着は、金や大気中の汚染物質による捕集管内壁の汚れが原因であると推定されたため、その清掃方法について検討した。もっとも効果的な方法は、捕集剤を抜き取って石英管を洗剤と硝酸で洗浄する方法であるが、この方法は日常的に行える方法ではない。したがって、捕

Table 2 Improvement of Hg recovery by the tube cleaning

Tube	Before cleaning (%)	After cleaning (%)	
		Suction side	Discharge side
1	85.5	84.1	98.4
2	75.3	79.1	99.0

集剤はそのままで捕集管の空間部分を洗浄する方法の効果について検討した。

回収率の低いAグループの捕集管2本について、初めに吸引側を乾拭きして回収率を測定したところ、清掃前とほとんど変わらなかった。次に、吐出側を清掃したところ回収率はほぼ100%に回復した（Table 2）。したがって、主として吐出側の汚れが回収率の低下要因になっており、その汚れは強固なものではないと判断した。

清掃方法は綿棒による乾拭きだけでも一定の効果はあるが、捕集管内部に付着した石英纖維によって管の内部が傷つくおそれがあるため、中性洗剤を用いて洗浄する方法について検討した。その結果、次のような洗浄を行えば、回収率の回復に有効なことがわかった。

洗浄には液体の理化学器具用中性洗剤を20倍に希釈して使用した。洗剤を入れたビーカーに捕集管を浸し、液面が捕集剤の約1cm下になるよう液量を調節した。約1時間放置し、洗剤を含ませた綿棒で捕集管内部をこすり、純水を入れたビーカー内で捕集管を上下に動かして洗剤を洗い流し、乾いた綿棒で捕集管内部の水分を拭き取り、外側の水分をペーパーワイパーで拭き取った。

超音波洗浄は短時間で洗浄を行うことが可能であるが、捕集剤から金の微粉が発生して捕集管内部を汚染する可能性があると思われたため採用しなかった。

3.5 清掃後の捕集管による2重測定

回収率の測定を行う場合は、濃厚な水銀蒸気を短時間で注入して測定する。一方、環境大気中の水銀を捕集する場合は、きわめて希薄な水銀蒸気を24時間かけて捕集し、水銀に比べて多量のガスやエアロゾルが共存する。このような違いが測定値に影響を及ぼすものと思われ、回収率の回復した捕集管であっても2重測定において低い値を示すものがあった。このような傾向は乾拭きをした捕集管に見られた。このため、捕集管の性能評価

Table 3 Parallel measurements after the tube cleaning

Tube	Hg conc. ng m ⁻³	Ratio A/B (%)
A1	2.99	102.4
B1	2.92	
A2	2.50	99.2
B2	2.52	
A3	2.53	97.7
B3	2.59	
A4	3.48	100.6
B4	3.46	
A5	3.57	105.0
B5	3.40	
Ave.		101.0

A : Cleaned low recovery tube

B : High recovery tube

は2重測定によって行った。

回収率が84%の低い値であった捕集管の内部を洗剤で洗浄し、回収率が99%に回復した捕集管と、初めから回収率が100%であった捕集管とを用いて2重測定を行い、洗浄の効果について検証した。サンプリングは3.1と同様の方法で行った。結果をTable 3に示す。表から、2重測定の値はよく一致していることがわかり、洗剤による洗浄の効果が確認された。

水銀捕集管を繰り返し使用する場合は、時々捕集管の内部を洗浄し、回収率を確認してから再使用すると測定精度の確保に有効であることが明らかとなった。

4. まとめ

金アマルガム捕集—冷原子吸光法による大気中の水銀分析において、繰り返し使用した捕集管の中に、水銀標準ガスの測定を行ったときの回収率が低い値を示すものがあり、このような捕集管は一般環境大気の測定においても低い測定値を与えることがわかった。これら捕集管の内壁を中性洗剤と綿棒で洗浄したところ回収率が回復し、一般環境大気の測定において2重測定の精度が向上した。

大気中水銀のモニタリングに金アマルガム捕集

管を使用する場合は、捕集管の回収率のチェックと内壁の清掃を行う必要がある。

謝辞 貴重なアドバイスをいただいた日本インスツルメンツ(株)の谷田幸次氏、神奈川県環境科学センターの相原敬次氏の両氏に感謝します。

—参考文献—

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（水銀），H11年3月，1999
- 2) 谷田幸次、福田洋之、星野宗弘：金アマルガム冷原子吸光法による気中水銀の連続測定、分析化学、**32**，352–356，1982
- 3) 加藤雅士、相原敬次、阿相敏明、小山恒人、武田麻由子、加藤陽一、片桐佳典：有害大気汚染物質モニタリング調査に係る神奈川県における標準作業手順、神奈川県環境科学センター研究報告、**22**，47–53，1999
- 4) Hssett, D. J., Eylands, K. E.: Mercury capture on coal combustion fly ash, *Fuel*, **78**, 243–248, 1999
- 5) Seigneur, C., Abeck, H., Chia, G., Reinhard, M., Bloom, N.S., Prestbo, E., Saxena, P.: Mercury adsorption to elemental carbon (soot) particles and atmospheric particulate matter, *Atmos. Environ.*, **32**, 2649–2657, 1998