魚肉粉末乾燥試料中総水銀の分析方法の検討

宮沢雄太，田村良三，笠原貢

Study on the Analysis of Total Mercury in the Cod Fish Tissue

Yuta Miyazawa, Ryozo Tamura and Mitsugu Kasahara

Keywords：認証標準物質，総水銀，還元気化原子吸光法

1　はじめに

本県では過去に，阿賀野川水系において新潟水俣病が発生しており，その原因物質である水銀について継続調査を行っている．また関川水系においても自然由来水銀による汚染が問題になっており，汚染状況を継続的に監視し，水銀汚染の防止対策に資するため，魚類を指標とした水銀の調査を実施している．当所では，魚肉に含まれる総水銀の測定には電気加熱石英管燃焼－還元気化原子吸光法を常用しているが，計量標準総合センター（NMIJ）の認証標準物質であるタラ魚肉粉末乾燥試料を測定すると認証値の 75～80％程度の回収率しか得られなかった．そこで本方法による水銀回収率を改善するため，分析方法の改良を検討した．通常，還元気化原子吸光法による水銀測定では，塩化第一スズ（$SnCl_2$）を還元剤として使用しているが，$SnCl_2$ は測定溶液中の Hg^{2+} は還元できるものの，CH_3Hg^+ のような有機水銀化合物のイオンは還元できないことが報告されている[1，2]．一方で，今回使用している標準試料 NMIJ CRM 7402-a に含まれる水銀は，その約 95％がメチル水銀の形で存在していることから，石英管燃焼後の吸収液中にも有機化合物型の水銀が残っており，そのため測定値が低くなっている可能性が考えられた．そこで有機物を十分に分解するために，試料へのアルカリ添加及び水銀吸収液の加熱を行うことにより，良好な回収率を得ることができたので報告する．

2　実験方法

2.1　試料

標準物質として，NMIJ CRM 7402-a タラ魚肉粉末（微量元素・アルセノベタイン・メチル水銀分析用）を使用した．本標準物質の水銀認証値は 0.61mg/kg± 5％（うちメチル水銀として 0.58mg/kg± 5％）である．

2.2　使用試薬

以下の試薬を使用して実験を行った．

・塩化ヒドロキシルアンモニウム（和光純薬，原子吸光分析用），塩化第一スズ･二水和物（和光純薬，有害金属測定用），硫酸（関東化学，有害金属測定用），硝酸（関東化学，有害金属測定用），水銀標準液（1 mg Hg/mL，関東化学，化学分析用）

また，水銀吸収液（以下，吸収液）は下記のように作製した．

・吸収液（0.2％ 過マンガン酸カリウム－硫酸酸性溶液）
過マンガン酸カリウム（和光純薬，有害金属測定用） 2 g を水で溶解し，硫酸（関東化学，有害金属測定用）50mL を加え，さらに水で 1,000mL としたもの．

2.3　装置

電気管状炉は，いすゞ製作所製 EKRO-11K を使用した．これを用いた加熱装置の構造を図１に示す．水銀分析計は日本インスツルメンツ株式会社製マーキュリー/RA-１を使用した．装置の構成を図２に示す．

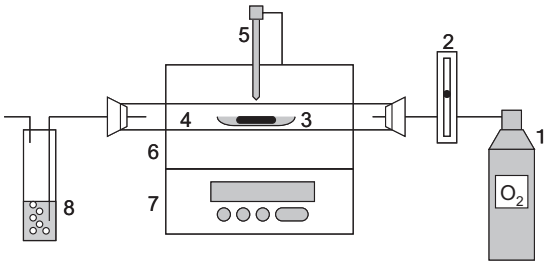

図１　電気管状炉による加熱装置の構成
１，酸素ボンベ；２，流量計；３，燃焼ボート
４，石英ガラス管；５，温度計；６，電気管状炉
７，温度調節装置；８，水銀捕集管

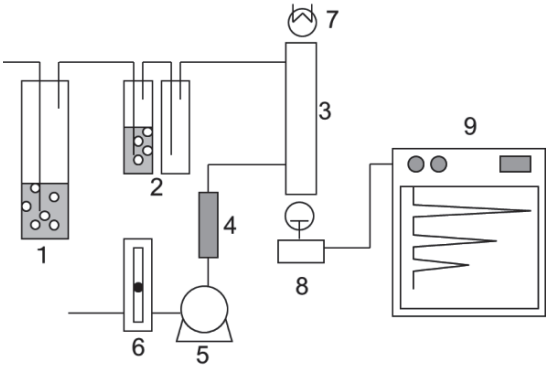

図２　水銀分析計
１，還元気化槽；２，水分除去槽；３，吸収セル；
４，活性炭フィルター；５，エアーポンプ；６，流量計；
７，定圧水銀放電管；８，検出器；９，レコーダー

2.4　分析操作

総水銀の分析は文献[3,4,5]を参考に図３のとおり行った．操作の詳細は(1)～(5)に示す．

(1)試料を，事前に 850℃で３時間焼き冷却保管した燃焼ボートに精秤する．

(2)吸収液 20mL を水銀捕集管に入れて石英ガラス管に接続し，電気管状炉を温度 900℃，酸素流量 1 L/min に設定する．

(3)石英ガラス管内で試料を約 10 分加熱する．この時，まず燃焼ボートを電気管状炉入り口付近に置き，試料に着火させ，全体が炭化したところで燃焼ボートを炉の中心に移動させて残りを完全に燃焼させる．

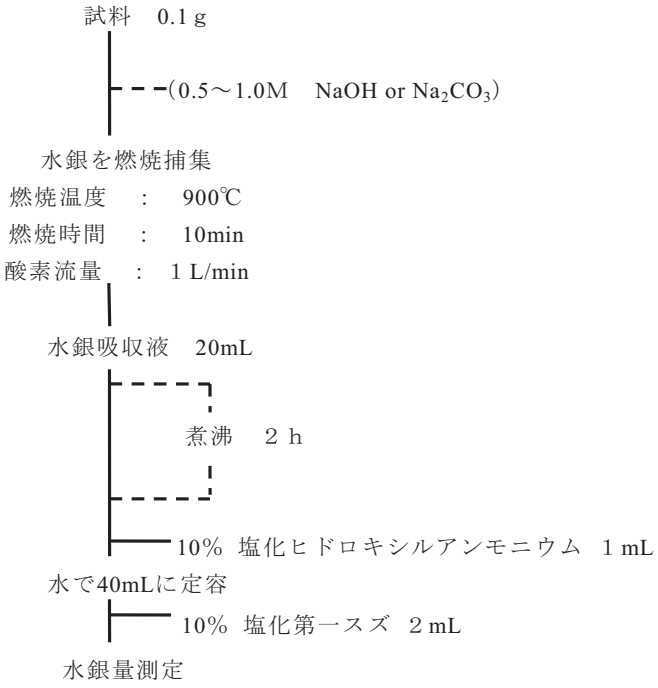

図 3 分析操作フロー

(4)水銀を捕集した吸収液に 10%塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 1 mL を加え，赤褐色が消失するまで静かに振り混ぜ，その後水を加えて 40mL とする．

(5)10%塩化第一スズ溶液 2 mL を加えて通気した後，水銀分析計にて発生した水銀蒸気の 253.7nm 吸光度を測定する．

2.5　定量方法

0.1 ppb に希釈した水銀標準液 0 ～2,000 μL を吸収液に５点，段階的に加え，操作 2.4(4)以降と同様に操作し，検量線を作成した．

３　結果と考察

3.1 アルカリ添加による水銀回収率の向上

有機水銀を含む試料から燃焼捕集を行う場合，試料にアルカリ溶液を添加すると，水銀の回収率が上昇することが報告されている[6]．そこで試料に 0.5Mもしくは 1.0Mの水酸化ナトリウム溶液を添加し，水銀測定を行った．結果を表１に示す．測定当日にアルカリ添加した場合では，水を添加した場合との大きな差は見られなかったが，測定前日に添加した場合では水銀回収率の上昇が見られた．このことから，アルカリ溶液の添加による回収率向上には一昼夜程度の反応時間が必要であることが示唆された為，以降のアルカリ添加は測定の前日に行うこととした．

アルカリ溶液の種類について，各濃度の炭酸ナトリウムを添加した場合も試験した．結果を表１に示す．どのアルカリ溶液でも添加による水銀回収率の向上が見られたが，特に 0.5M 水酸化ナトリウム溶液の添加で最も良好な回収率が得られた．

表１　アルカリ溶液添加による回収率の変化

添加溶液		水銀回収率（%）	n	CV%
-		77.6	6	10.9
H_2O	**	79.1	4	10.9
0.5M NaOH	*	78.9	3	11.4
1.0M NaOH	*	81.8(73.0, 90.6)	2	-
0.5M NaOH	**	90.0	6	11.6
1.0M NaOH	**	86.6	4	7.4
0.5M Na_2CO_3	**	86.8	4	5.3
1.0M Na_2CO_3	**	83.7	3	6.1

注）標準試料 0.1 g，溶液添加量各 1 mL
*：アルカリ当日添加，**：アルカリ前日添加

3.2 水銀捕集液の煮沸による回収率の向上

JIS に規定される水試料の総水銀測定では，前処理として，調製した試料の加熱を行っている[7]．そこで水銀捕集後の吸収液を水浴にて２時間煮沸し，放冷後，測定を行った．結果を表２に示す．水銀捕集後に吸収液を加熱した検体では，添加するアルカリ溶液の種類に関係無く，加熱しない場合（表 1）と比べて高い回収率が得られ，アルカリ添加を行わ

ない場合においても回収率が向上していた．このことから，吸収液中に残っている有機水銀が，過マンガン酸カリウム－硫酸酸性溶液中で加熱されることで十分に酸化分解されて無機水銀になった為，回収率が改善されたと考えられる．

しかしながら本方法でも回収率 94.8%が最大で，認証保証範囲の 95%にわずかに届かなかった．試料燃焼時，酸素流量 1 L/min，水銀捕集管 1 本では気化した水銀が吸収液に完全には捕集しきれない場合もあることが報告されている[3)]．そこで酸素流量の減少や水銀捕集管の増設など，試験方法の更なる改善が必要と考えられる．

表 2　水銀捕集液の煮沸の効果

添加溶液	水銀回収率（%）		n
-	88.9	(82.9,94.6,89.3)	3
H_2O	92.7	(97.4 , 88.0)	2
0.5M NaOH	91.0	(95.9 , 86.2)	2
1.0M NaOH	94.8	(96.1 , 93.4)	2

注）標準試料 0.1 g，溶液添加量各 1 mL，
測定前日に試料を量り取り，アルカリ溶液を添加

4　まとめ

魚肉粉末乾燥試料を電気加熱石英管燃焼－還元気化原子吸光法で総水銀の分析を行う場合，通常の操作に，

1．測定の前日に試料を量り取り，0.5M水酸化ナトリウム溶液を添加する．
2．水銀捕集後の吸収液を水浴中で煮沸する．

以上２点の操作を加えることで，水銀回収率が大きく改善されることが分かった．

しかしながら，測定値は認証保証範囲にわずかに届かず，今後も試験方法の更なる改善が必要である．

文献

1）C.E.Oda and J.D.Ingle Jr. : Anal.Chem., **53**, 2305(1981).
2）吉村悦郎，田口正：地球環境，**13**，219(2008).
3）田口良雄：日衛誌，**25**，553(1971).
4）白井文雄，藤田昌彦，岩島清：食衛誌，**24**，52(1983).
5）環境省：水銀分析マニュアル（平成 16 年）．
6）田中克彦，深谷勝久，福井昭三，菅野三郎：衛生化学，**20**，349(1974).
7）日本規格協会：JIS ハンドブック 環境測定Ⅱ 水質，p876(2012).