

総水銀分析における試験溶液の調整法

衛生化学室 ○ 金城喜栄 山城興博
大山峰吉

I まえがき

総水銀分析の前処理としての試料の分解操作には従来の湿式分解法を始め、燃焼フラスコ法、高圧酸素ポンプ法、酸素気化下石英管燃焼分解吸引法等が行なわれているが、これらの中には特殊な装置を必要とするため高価になったり、分解に長時間を要す等一長一短である。

当衛生化学室では南大東島住民の毛髪中の総水銀検査(約1,000件)を実施するにあたり、当室において唯一の実施可能な分解法(湿式分解法)について、簡便かつ迅速な分解法を目的として検討した結果、従来の硫硝酸還流法に五酸化バナジウムを酸化促進剤として添加することにより、酸化効率を増大し、過マンガン酸カリウム処理を省略できる。したがって従来の硫硝酸還流法に比較して操作が簡便になり、分解時間も大幅に短縮できた。

II 試薬および測定装置

(A) 試薬

- 1 水銀標準原液(100 ppm) 関東化学
- 2 五酸化バナジウム (GR) 純正化学
- 3 硝酸 (SSG) "
- 4 硫酸 (SSG) "
- 5 塩化第一スズ (GR) "

(B) 装置

原子吸光光度計(日立508型水銀還元装置付)

III 実験方法及び考察

(A) 試料(毛髪)の洗浄

試料約1gを共栓三角コルベにとり、薄めた合成洗剤(0.1%)150mlを加え、シーカーで10分間振とう洗浄する。次に水道水(流水)で洗剤を除き、蒸留水で1回洗浄後、アセトン・エタノール(1:1)100mlで洗い風乾してデシケーター中に一夜放置する。

(B) 分解操作

試料(毛髪0.5g、魚肉5g)をはかり、ナス型フラスコに入れ、五酸化バナジウム0.1g及び硝酸20mlを加え、ゆるく振り混ぜた後、還流冷却器(長さ30cm)を付け、石綿上直火で注意して30分加熱する。冷後注意して硫酸20mlを加え、60分加熱する。冷後、装置の内部およびすり合わせの部分を硫酸(1→100)20mlで洗い、洗液をもとのフラスコに合わせ、一定量(250~500ml)とし、試験溶液とする。

(C) 測定

定量は原子吸光法(還元気化開放式)で実施した。即ちIII-(B)で得た試験溶液100mlを還元装置にとり、硫酸(1:1)5mlを加えて酸性とし、塩化第一スズ溶液(10%/0.5N H₂SO₄)10mlを加えてエアレーションを行なう。気化してセルを通過する水銀蒸気の273.7mμにおける吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線から水銀濃度を求める。

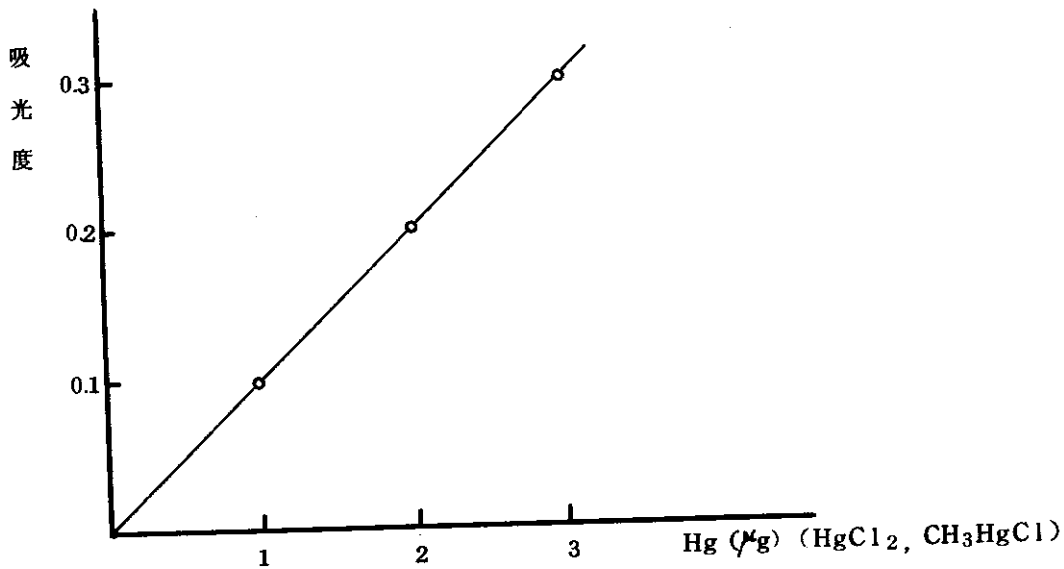
(D) 実験条件および結果の考察

1. 検量曲線と再現性(表1及び図1)

表1 検量曲線と再現性

水銀添加量		吸光度平均値	標準偏差	変動係数
1 μg	HgCl ₂	0.101 ※	0.001	1.0%
	MeHgCl	0.098	0.001	0.5
2 μg	HgCl ₂	0.200	0.006	3.0
	MeHgCl	0.20	0.007	3.6
3 μg	HgCl ₂	0.30		

※ 各5回の平均値



(図 1)

蒸留水 10 ml に HgCl₂ (Hg として) 1 μg 2 μg 3 μg 及び CH₃HgCl (Hg として) 1 μg 2 μg を添加し、Ⅲ-④及び⑤のとおり操作実験して得た結果は HgCl₂, CH₃HgCl とも同一直線を示し、再現性 (各 5 回) もほぼ良好であった。尚回収率は 97% であったので水銀の揮散はないものと考えて良い。

表Ⅱ 加熱時間と回収率

検体＝毛髪 0.5g + CH₃HgCl 2μg

	硝酸加熱	硫酸硝酸加熱	回収率	標準偏差 (%)
1	15分	30分	74.6%	0.018 (7.9)
2	15	60	83.2	0.016 (6.8)
3	30	30	82.3	0.011 (4.7)
4	30	60	96.7	0.006 (2.3)

各5回の平均値

2. 加熱時間と回収率 (表Ⅱ)

毛髪分解に必要な加熱時間を検討するために毛髪 (水銀含有濃度 5 ppm) 0.5g に CH₃HgCl (Hgとして) 2μg を添加した回収実験の結果は表Ⅱのとおりである。

回収率が低いということは毛髪の分解が不十分だと推察されるので、良好な回収率即ち毛髪を完全分解するためには硝酸加熱30分、硫酸硝酸加熱60分を必要とする。

表Ⅲ 硫酸硝酸量と回収率

	硝酸量	硫酸量	硝酸加熱	硫酸硝酸加熱	回収率
1	20 ml	20 ml	30分	60分	95.0%
2	20	20	30	30	87.4
3	10	10	30	60	82.7
4	10	10	10	30	82.7
5	20	—	30	60	59.9

検体＝毛髪 0.5g、濃度 5 ppm

5回の平均値

3. 硫酸硝酸量と回収率 (表Ⅲ)

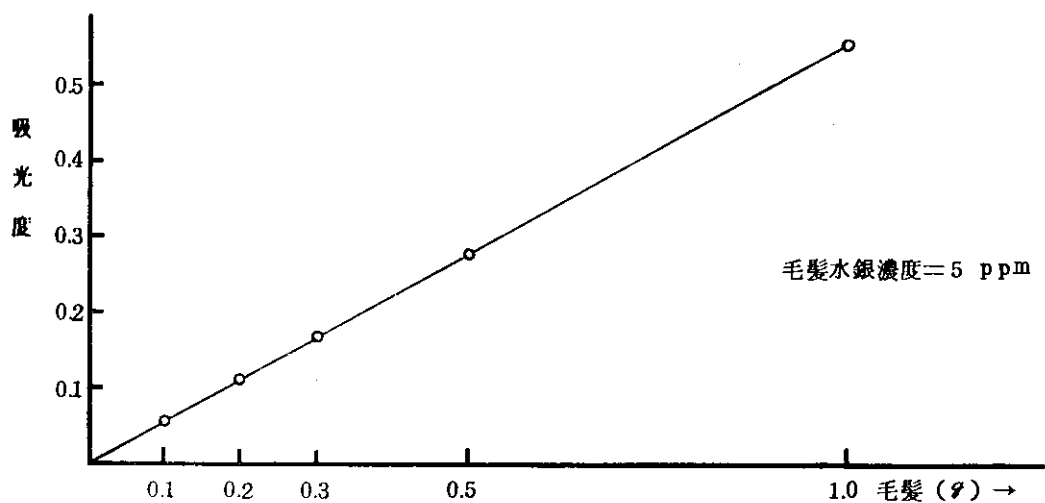
2の結果 (表Ⅱ) から適当な加熱時間がわかったので、次に試薬量 (硝酸及び硫酸) について検討した。

表Ⅲが示すとおり、試薬量を減らすと回収率は低くなり、硝酸、硫酸とも各 20 ml 必要であることがわかった。

表Ⅳ 毛髪採取量と再現性

毛髪量	吸光度平均値	標準偏差	変動係数
0.1 g	0.056※	0.002	2.9%
0.2	0.096	0.003	3.2
0.3	0.154	0.008	5.3
0.5	0.280	0.011	3.8
1.0	0.554	—	—

※ 各5回の平均値



(図 2)

4. 検体採取量 (表Ⅳ及び図Ⅱ)

2、3 (表Ⅱ、Ⅲ)の最適条件で毛髪0.1～1.0 gまで処理して測定した結果は直線を示し、再現性にも差がほとんどなかった。

従って毛髪採取量 (試験に供する量) はサンプルリングさえ慎重に行なえば0.1 gでも支障ないと思われる。

5. 日本薬学会公定法との比較 (表V)

従来の硫酸還元法で試料を分解し、さらに過マンガン酸カリウム処理を行なう薬学会公定法と当室の分解法について魚を検体として実験比較した結果は非常によく一致した。

表V 日本薬学会法との比較
検体二魚5g

検体番号	薬学会法	当室法
I	0.27 ppm	0.26
II	0.51	0.50
III	0.65	0.65
IV	5.2	4.9

IV むすび

今回は総水銀分析における律速段階とも言える試験溶液の調整法について検討した。硫酸分解後、過マンガン酸カリウム処理を行なう従来の湿式分解法と比較して操作も簡便で、分解時間も短かく、かつ再現性、精度も良好であるので、当室同様、燃焼フラスコ法、高圧酸素ポンプ法、石英管燃焼法の設備のない研究室での試験溶液の調整法として実用的である。

V 文 献

1. Frank D. Deitz, Jerry L. Sell, and Douglas Bristol: Rapid, sensitive method for determination of mercury in a variety of biological samples. JAOAC 56, 378-382 (1973).

2. 日本薬学会：有害性元素試験・衛生試験法注解, 269-322 (1973).

3. JIS K0102 工場排水試験方法

4. 環境庁公害保健課：水銀による環境汚染(生物汚染)調査実施要領, 生物汚染, 8, 101-156 (1973).

5. 狐塚寛, 磯野秀夫：毛髪試料洗浄の微量元素含有への影響. 衛生化学, 17, 269-269 (1971).

6. 浮島美之, 永井武, 永野隆夫, 海野忠市, 寺田志保子, 服部智：フラスコ燃焼法および原子吸光法を使用した水銀の迅速定量分析について. 衛生化学, 18, 270-273 (1972).

7. 菅野三郎：総水銀(原子吸光法). 公害分析指針, 7, 食品編1-b, 5-10 (1972).