

微量水銀原子吸光装置

～地質調査所で開発した水銀検出器～

加藤 甲 壬

1. ま え が き

われわれを取りまく自然環境 生活環境の中に占める水銀化合物の功罪が最近大きく認識されるにつれて 社会的な関心もかなり高まってきた。これらについては本誌でもすでに紹介されているが 地質調査所ではすでに1960年以来 微量の水銀が鉱床生成時の鉱化作用に伴って 周辺岩石中に分散分布することに着目していた。このような地球化学的な事実にもとづき これまでに金・銀・銅・鉛・亜鉛などの熱水性鉱床や 接触交代鉱床の探査に水銀を指示元素とすることが 有効なことを実証してきた。

このような地化学探査では一般的に p. p. m. 程度 あるいはそれ以下のきわめて微量の元素を定量しなければならず 処理する試料も多数のため 簡易・迅速・高感度といった目的を満たし得る分析法が要求されている。

他方ここ数年間における機器分析の進歩はめざましいものがあり とりわけ原子吸光分光分析法の登場は 本誌 No. 156 ですでに紹介されているが 微量金属元素定量の分野で その威力をいかに発揮している。

ここに新しく紹介する微量水銀原子吸光装置も 地球化学の研究進展にこれまで以上の感度を得ようとの要望から 日本ジャーレル・アッシュ社と共同研究を行なった成果として開発され 最近地質調査所化学課に設置された機器である。

本装置のおもな特長をあげると

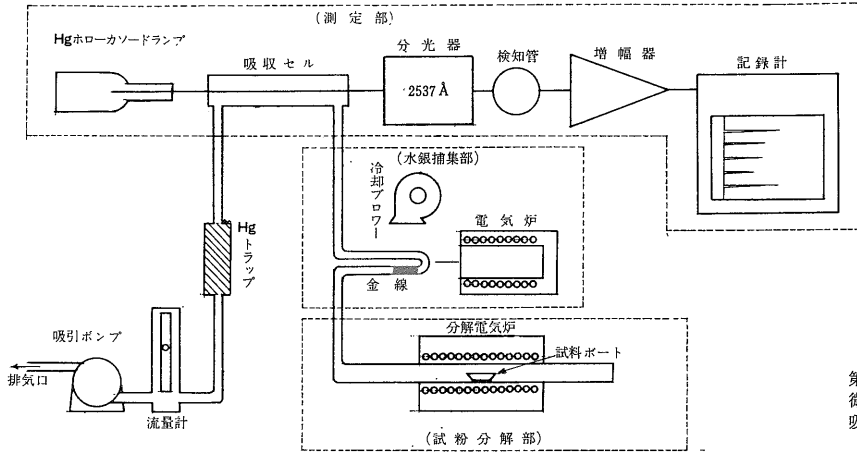
- (1) 試料を酸分解してから炎の中に噴霧する操作を必要とせず 粉末試料をそのまま加熱して直ちに水銀が定量できる。(簡易)
- (2) 試料のはかりとりから水銀値を得るまで 1試料の分析処理は5～6分間で終わる。(迅速)
- (3) 感度切換により $10^{-9}g(1ng)$ 以上 $5 \times 10^{-6}g(5\mu g)$ まで定量できる。(高感度)

以上のように これまでの分析方法では得られなかった優秀な性能を持つ本装置について その開発が要望された情勢を含めて紹介することにした。

第 1 表 微量水銀分析法とその対象

対 象	分 析 方 法	定 量 範 圍 (μg)	発 表 機 関 名
大 排 水	吸収液溶媒抽出法 ジチゾン四塩化炭素混色 500 μ 測定	総水銀1~25	ソーダ工業 協会
	溶媒抽出比色法 " 単色 490 μ 測定	" 1~25	日本工業標準調査会
	" " ジチゾンクロロホルム混色 510 μ 測定	" 1~30	JIS K0102
	" " 1,2-ジクロルエタン 526 μ 測定	" 5~50	東京工業試験所
	" 同位体希釈法 チオジベンゾイルメタン放射能強度測定	" 0.1<	広島大学
	" 薄層クロマトグラフ分離法 Rf 値測定 ジチゾン 490 μ 測定	" 0.1<	京都大学
坑 水・廃 水 泥 (ヘ ド ロ)	溶媒抽出比色法 ジチゾンクロロホルム 単色 490 μ 測定	有機水銀0.1~0.5	経済企画庁
	溶媒抽出比色法 ジチゾン四塩化炭素 単色 490 μ 測定	" 0.001~0.005	昭和43.7.29告示第6号
	薄層クロマトグラフ分離法 ジチゾンクロロホルム 単色 470 μ 測定	総水銀1~25	日本工業標準調査会
	溶媒抽出比色法 ジチゾン四塩化炭素 混色 測定	" 1~25	JIS M0202
	カラムクロマトグラフ分離法 " " "	" 1~4	分析化学研究所
	無炭原子吸光法 2537Å 測定	" 0.1<	"
岩 石・土 壤・植 物	溶媒抽出比色法 ジチゾンクロロホルム 単色 測定	" 0.1~10	野村 鉱業 K.K.
	溶媒抽出比色法 ジチゾン四塩化炭素 単色 490 μ 測定	" 0.005<	地 質 調 査 所
	無炭原子吸光法 2537Å 測定	" 0.001~0.3	"
	" " " " "	" 0.005<	"
	カラムクロマトグラフ分離法 ジチゾンクロロホルム 単色 測定	" 1~30	カナダ・バリンジャー社
	溶媒抽出比色法 ジチゾン四塩化炭素 単色 490 μ 測定	" 1~20	アメリカ地質調査所
尿	燃焼法 ジチゾンクロロホルム 混色 490 μ 測定	" 1<	野村 鉱業 K.K.
	無炭原子吸光法 2537Å 測定	" 1~10	新潟大学
	イオン交換クロマトグラフ法 Rf 値 イオン交換面積 測定	" 0.005~0.05	東京歯科大学
	原子吸光法長吸収管使用 2537Å 測定	有機水銀100<	新潟大学
	無炭原子吸光法 2537Å 測定	無機水銀2<	三共製薬 K.K.
	無炭原子吸光法 2537Å 測定	総水銀2<	神戸大学
頭 髪	燃焼法 ジチゾンクロロホルム 混色 490 μ 測定	" 0.005~0.05	神戸大学
	無炭原子吸光法 2537Å 測定	" 0.005~0.05	大阪市立衛生研究所
動植物・泥・排水	無炭原子吸光法 2537Å 測定	" 0.005~0.05	国立衛生試験所大阪支所
	無炭原子吸光法 2537Å 測定	" 0.005~0.05	神戸大学

(p.p.m=Mg/g)



第1図
微量水銀原子
吸光分析装置

2. 微量水銀定量の現状

微量の水銀存在が問題とされ そのために高感度の分析が要求されている対象は 身近なところに意外と多いものである。これまでの微量水銀分析法と 原子吸光分光分析法の感度を比較する資料を第1表にあげてみた。

この表でみられるように 現在一般に行なわれている水銀の微量分析法としては 有機水銀 (アルキル水銀 アリール水銀) の場合 ガスクロマトグラフ法が最もすぐれた分析法である。特に電子捕獲型検出器 (ECD) を備えたガスクロマトグラフを用いると検出限界がフェニル水銀化合物で $0.00001\mu\text{g}$ メチル水銀化合物では $0.000001\mu\text{g}$ であると報告されている。(KIMIAKI SUMINO・Kobe J. Med. Sei. 14, 115 130 June, 1968)。

有機水銀と無機水銀の含量を 総水銀として第1表にあげたが この場合比色法では $0.1\mu\text{gHg}$ が定量限界である。原子吸光法でも試料液を燃焼炎中に噴霧する通常の方法では せいぜい $2\mu\text{gHg}$ 以上が定量限界で 他の金属元素を原子吸光法で分析する場合に比べて感度が悪く これまでに水銀定量の感度をあげるさまざまな工夫がなされてきた。そのなかで すでに前章で述べた無炎原子吸光法では $0.005\mu\text{g}$ まで 地質調査所の新しい装置で $0.001\mu\text{gHg}$ まで定量することができる。

3. 本装置の原理

通常の原子吸光分光分析法では 燃焼炎の中に試料液を噴霧して水銀の原子蒸気を作り その原子状の蒸気が特定波長の光を吸収することによって 水銀量を求める方法がとられている。本装置では水銀が蒸気になりやすい特長を利用して 粉末試料のまま加熱し 発生した水銀蒸気を水銀共鳴スペクトル線の光路上にみちびき吸光度を測定する。すなわち 炎を用いない原子吸光分光法 (Flameless Atomic Absorption Spectrometry)

によって水銀量を求める方式を採用している。

本装置の概要を第1図の系統図によって説明すると 岩石・土壌などの細粉試料を入れたポートを 加熱した試料分解炉にそう入する。吸引ポンプで一定流量の空気を通しながら試料を加熱し 発生した水銀蒸気を水銀捕集部に送りこむ。水銀捕集部には金の細い線がつけられているので 水銀は金とアマルガムを作り捕集されるが 他の妨害物質は通過排出される。ついで水銀捕集部を加熱すると金から水銀が分離するので その水銀蒸気を一定流量で 100mm または 200mm 長の石英製吸収セルを通過させる。このときホローカソードランプから出て吸収セルを透過している水銀共鳴スペクトル線が吸収セル中の水銀蒸気によって吸収されるので その吸収量を分光器を経て検知管で測定する。検知管からの出力は増幅器で水銀量に比例した信号となり記録計に表示される。

4. 本装置の構造と操作

地質調査所と日本ジャーレル・アッシュ社で共同開発した微量水銀原子吸光装置は つぎの3機構によって成り立っている。

- (1) 試料分解部
- (2) 水銀捕集部
- (3) 測定部

試料分解部

装置全体の入口に当たる部分で 第2図にみられるように 内径 17mm 長さ 200mm の透明石英管と それを加熱する筒型電気炉および自動温度調節器からなってい

る。石英管の一端は開口し 他的一端は水銀捕集部に接続されており 吸引ポンプによって通常1分間に750 mlの空気を流通させておく。石英管の中央部は 試料に最も適した分解温度 たとえば土壌では400℃ 岩石では500℃の一定温度に加熱しておく。磁製ポートにはかりとった細粉試料(0.05~1g)は一定温度に保たれた石英管の中央部にそう入され加熱分解される。試料に含まれる水銀化合物は 2~3分間の加熱でほとんど熱解離し水銀蒸気となる。

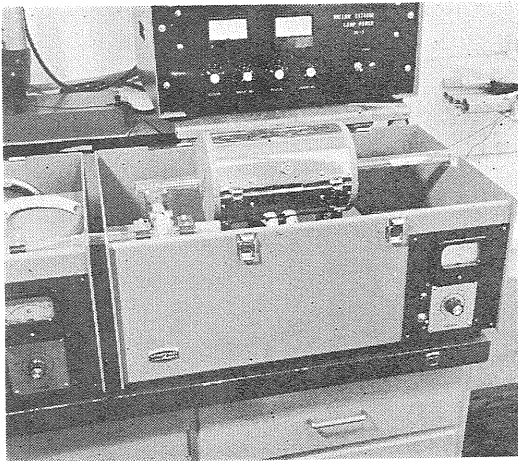
水 銀 捕 集 部

この部分は第3図にみられる石英製U字管2組と これを交互に加熱できる自動温度調節器付筒型電気炉および これと逆に交互に作動する冷却ブローからなっている。U字管の中には太さ80ミクロンの純金線約1.5 gが詰め込まれており 加熱により試料から放出された水銀蒸気は ブローで冷却された金線と接触してアマ

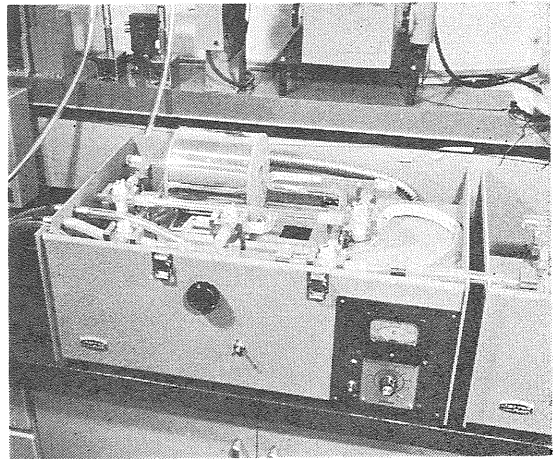
ルガムを作り捕集される。試料を加熱したとき同時に分解放出される他の物質 たとえば硫化物を含む場合のSO₂。有機物質の分解による生成物なども 水銀共鳴スペクトル線を吸収し影響する。しかしこれらの妨害物質は水銀捕集部の金線と反応しないので そのまま通過して装置の外部に排除される。水銀をアマルガムとして捕集したU字管は 妨害物質が通過し排出されたのち空気の流通をやめ 500℃に加熱された電気炉が移動してきて加熱する。U字管を1分間加熱すると水銀は再び蒸気化するので 分解時と同じ750mlの流量で吸収セル中に吸引される。2組のU字管は冷却と加熱を交互に繰り返すことによって 処理の能率をあげることができる。

測 定 部

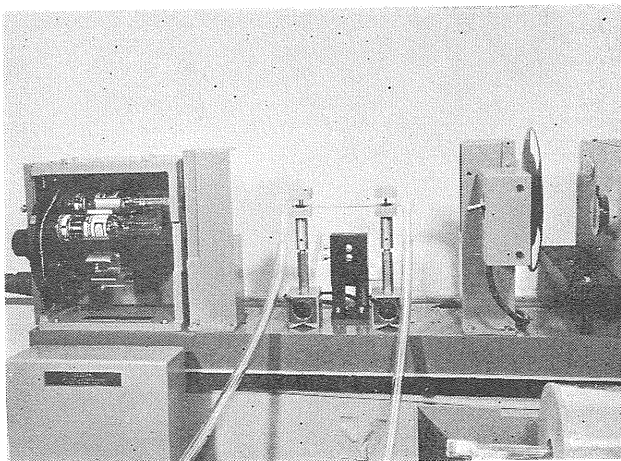
測定を受持つ機構のうち第4図は光源として2537Aの水銀共鳴スペクトル線を出す水銀ホローカソードランプ



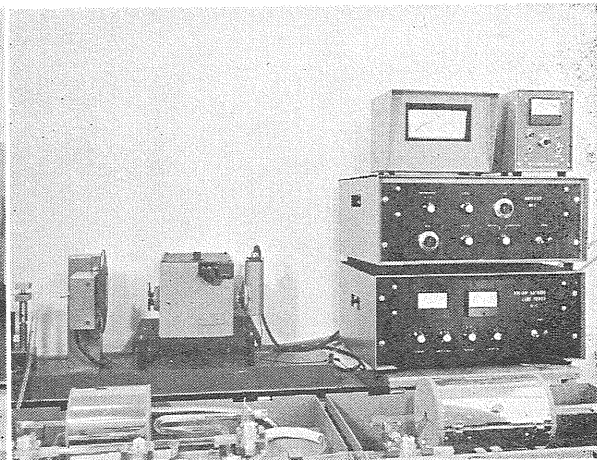
第2図 試 料 分 解 部



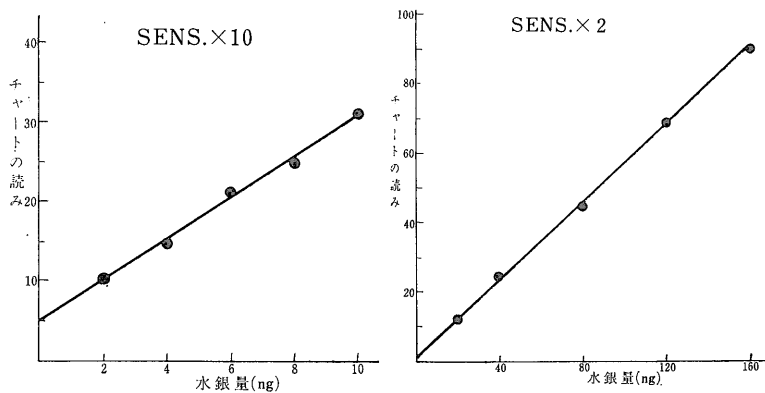
第3図 水 銀 捕 集 部



第4図 測定部 ホローカソードランプと吸収セル



第5図 測定部 分光器と増幅器類



第6図 検量線の一例

と その光路に設定された内径17mm 長さ200mmの石英製吸収セルである。また第5図は水銀共鳴スペクトル線のみを選択する0.25mエバート型モノクロメーター分光器と 吸収の変化を測定する R106 光電子増倍管および増幅器類である。

これまでの操作で吸収セルにみちびかれた水銀蒸気は光源から吸収セルを透過している水銀共鳴スペクトル線を吸収する。吸収セルを通ったスペクトル線は分光器で水銀共鳴線以外の近接線と分離されたのち 検知管として取付けられている光電子増倍管に入射し 光吸収の変化が電気信号として取出される。この電気信号は増幅器で増幅ならびに水銀蒸気の濃度と比例した信号となるように吸光度変換が行なわれ メーターまたは記録計に表示される。なおこの装置にはオートゼロ装置が組

込まれているので ベースラインのゼロ点は自動的に調整されるようになっている。

5. 実際試料の分析

検量線の作成

本装置によって実際に試料を分析する前に 標準試料によって検量線を作成しておかなければならない。

標準試料には現在のところ塩化第二水銀標準溶液を用いて 2~10 ng(1ng=10⁻⁹g)Hg の低濃度用と

160ng までの高濃度用の検量線を作成している。しかし 10⁻⁹~10⁻⁷gHg 程度のきわめて微量の場合 標準試料の作成にはかなり面倒な操作と細心の注意を要する。第6図に検量線の一例を示す。

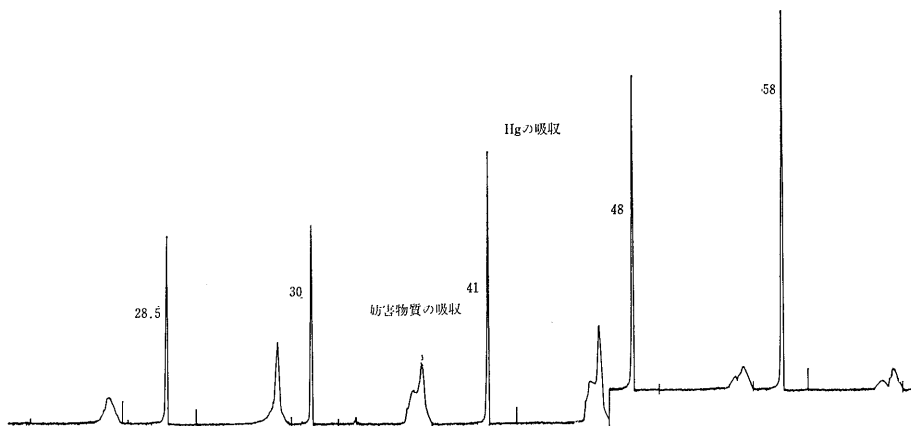
試料の分析

地質調査所で微量水銀を定量する試料としては 鉱石(水銀鉱以外の)・岩石・土壌・河川堆積物・植物などがある。岩石などの場合は粉砕して200メッシュのふるいを通る程度にすりつぶし細粉試料とする。植物など有機質の試料は天日でよく乾燥したのち細断しておく。

細粉試料は検量線の定量範囲を考慮して 0.05~1g を磁製ボートにはかりとり 第4章で述べた手順に従って操作する。結果は記録紙上に第7図のように表示され

水銀原子吸光チャート

LAMP CURRENT 2mA
Damp 1
SENS x1
CELL 20cm
AIR FLOW RATE 750ml/min
CHART SPEED 10mm/min



第7図 水銀原子吸光チャート

るので その高さを読みとり検量線と対応する位置から水銀量を求める。

植物などの細断した試料の場合は 大型磁製ポートにはかりとり第8図の燃焼装置にそう入し 酸素気流中で徐々に燃焼させる。石英製燃焼管の先端は吸収びんに接続され 燃焼したガスが吹き込まれる。吸収びんには過マンガン酸カリウムを稀硫酸に溶解した吸収液を入れておき 燃焼ガス中の水銀蒸気を完全に捕集する。この吸収液からジチゾンクロホルム溶液で水銀を抽出したものを磁製ポートにとり 低温でクロホルムを蒸発させ 以後を岩石試料と同じように操作して水銀量を求める。

6. 問題点と今後の課題

本装置が地質調査所で使用されてからまだ日が浅くこれまで基礎的な処理条件について種々の検討を行ってきたが それらの結果から二、三の問題点をあげると

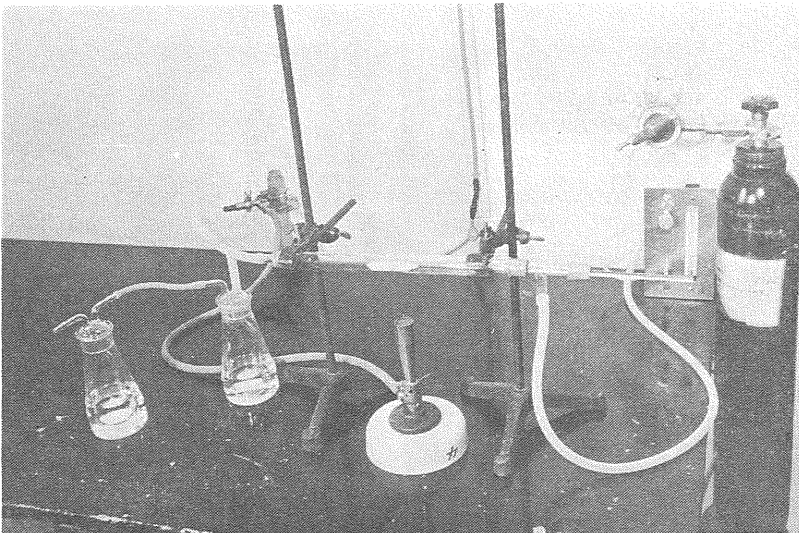
- (1) 試料によってはむしろ感度が良すぎるため処理に困難なものがある。吸収セルを短くしたり 試料採取量を減らすなどの方法があるが それに伴って起こってくる再現性の問題（試料中の水銀偏在とも関連する）がある。
- (2) 試料中に含まれる水分（結晶水）が金線の表面に付着してアマルガムの生成を妨害したり 吸収セル中

でスペクトル線を散乱し偽吸収する。この対策としては光学的に補償する方法と 水銀捕集部の冷却温度を適正にし 空気流通量を早くするなど 水分が滞留しないようにする方法がある。しかし吸収セルの流通量を 750ml/min より速くすると感度が悪くなる。

- (3) 検量線作成や再現性をチェックするためには 粉末の標準試料が便利であるが 既に述べたように微量の水銀はあらゆる物質に存在し かつ添加する水銀化合物が揮散しやすいため一定水銀値の標準試料を作ることはかなりむずかしい。800℃で焼いた珪砂をベースに水銀量既知の試料を添加混合して標準試料を作ることを検討中である。

以上のような今後解決しなければならない問題があるが これらは本装置の持つ幾多の利点から見れば大きな障害とはいえず 地球化学的に水銀の分散分布を追求するには十分な性能を持っているといえよう。本装置の操作が日常的な軌道にのることによって これまでの水銀定量法では手の届かなかった接触交代鉱床や 堆積性鉱床の地化学探査の可能性と 堆積環境の解明による地質層序の分類 あるいは公害対策の研究推進など 今後大いに活用されることが期待されている。

（筆者は 技術部化学課）



第8図
有機試料分解部