

第6章 大気中の水銀の測定方法

金アマルガム捕集加熱気化冷原子吸光法

1 測定方法の概要

大気中の水銀を、珪藻土粒子等の表面に金を焼き付けした捕集剤を充てんした捕集管を用いて、一定流量で吸引捕集する。大気中の水銀は、金アマルガムとして捕集される。またこの時、その他の妨害ガス等も捕集剤の表面に付着し、測定値に干渉を及ぼす恐れがあるため、捕集管を加熱気化装置に接続して発生した水銀蒸気を、適切な温度に制御された捕集管に再捕集することにより妨害ガスの影響を取り除く。

水銀を再捕集した捕集管を強熱し、発生する原子状水銀を原子吸光分析装置の吸収セルに導き、分析線波長253.7nmにおける原子吸光を測定して水銀を定量する。

本法では、大気中に存在するガス状金属水銀の捕集及び分析が可能である。その他の形態の水銀化合物の捕集効率や測定精度等については不明な部分もあるが、大気中の水銀の存在形態は大部分がガス状金属水銀であることから、本法による測定値は大気中の全水銀の測定値とみなしうる。

本マニュアルによる水銀の測定において測定値の信頼性を確保するためには厳密な測定精度の管理を行う必要がある。精度管理の概要を図1-1-1に示した。

2 試薬

(1) 標準物質

金属水銀 純度99%以上のもの。

(2) 珪藻土粒子

珪藻土等の耐熱性の粒子で粒径500～600 μ mのもの。

(3) 塩化金酸

塩化金(Ⅲ)酸四水和物。

(4) 捕集剤

珪藻土粒子3gをビーカー(50～100ml)に取り、塩化金(Ⅲ)酸1gを水20～30mlに溶かした溶液を加え、攪はんして均一にする。約80℃に加熱し、時々振り混ぜながら乾燥させた後、管状炉に入れ、空気を流しながら約800℃で30分間加熱する(注6-1)。

3 器具及び装置

(1) 試料採取装置

試料採取装置は図6-1に示すとおり、捕集管、流量調整装置、ポンプ、流量測定装置を接続する。

試料は直接捕集管に採取することが望ましい。止むをえず試料採取用の導管等を用いる場合は、試料ガス採取にあたり水銀ガスが付着しにくい清浄なガラス、四ふッ化エチレン又はこれと同等以上の性能を有する材質の器材を用いる。試料採取装置に使用する器具等は十分に洗浄し、汚染を低減する。また、試料採取にあたっては装置を組み立てた後、漏れのないことを確認する。

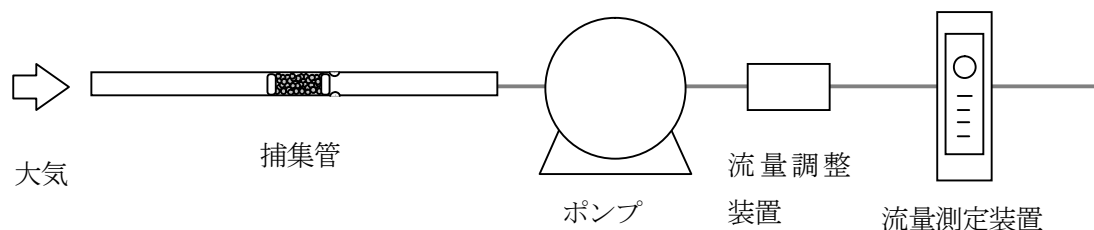


図6-1 水銀採取装置の概要

a) 捕集管

図6-2に例示するようなくぼみを付けた石英ガラス管に石英ウール、捕集剤80mg程度、石英ウールの順に充てんしたもの（注6-1）。

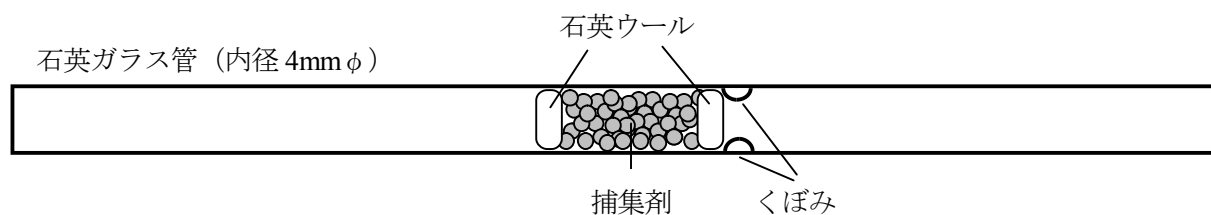


図6-2 水銀捕集管の例

b) 捕集管保存容器

保存容器はガラス製試験管で密栓でき、保存中に水銀汚染の無いもの。

c) ポンプ

ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで0.1~1.0ℓ/min程度の範囲で流量の制御ができ、設定流量において精度よく作動する性能を有するもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

d) 流量調整装置

流量を0.1~1.0ℓ/min程度の範囲で制御でき、設定流量に対して±10%以内の制御精度を有するもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

e) 流量測定部

湿式ガスメータ、乾式ガスメータ、フロート形面積流量計、マスフローメータなどで0.001ℓ/minの桁までの測定が可能で、流量調整装置の制御範囲で精度よく作動する性能を有す

るもの。積算流量の測定が可能なものが望ましい。又はこれと同等以上の能力を持つもの。

(2) 試料の導入装置

a) 加熱気化装置

図6-3に例示する加熱気化装置に採取済みの捕集管を接続し、水銀を含まない空気を流しながら加熱炉（第1）を600～700℃に加熱する。気化した水銀やその他のガスを、ガス洗浄瓶（注6-2）に導入して洗気・除湿したのちに、温度を150℃程度に設定しながら原子吸光分析装置に結合された捕集管（精製用捕集管）に再捕集する。捕集管を通過したガスは外気に排出する。この条件下では捕集管には水銀のみが捕集され、他の妨害ガス等の捕集剤への吸着を抑制できることから、水銀分析における妨害物質の除去ができる。

この再捕集操作終了後バルブを吸収セル側に切り替え、加熱炉（第2）を加熱して気化する原子状水銀を原子吸光光度計の吸収セルに導く。

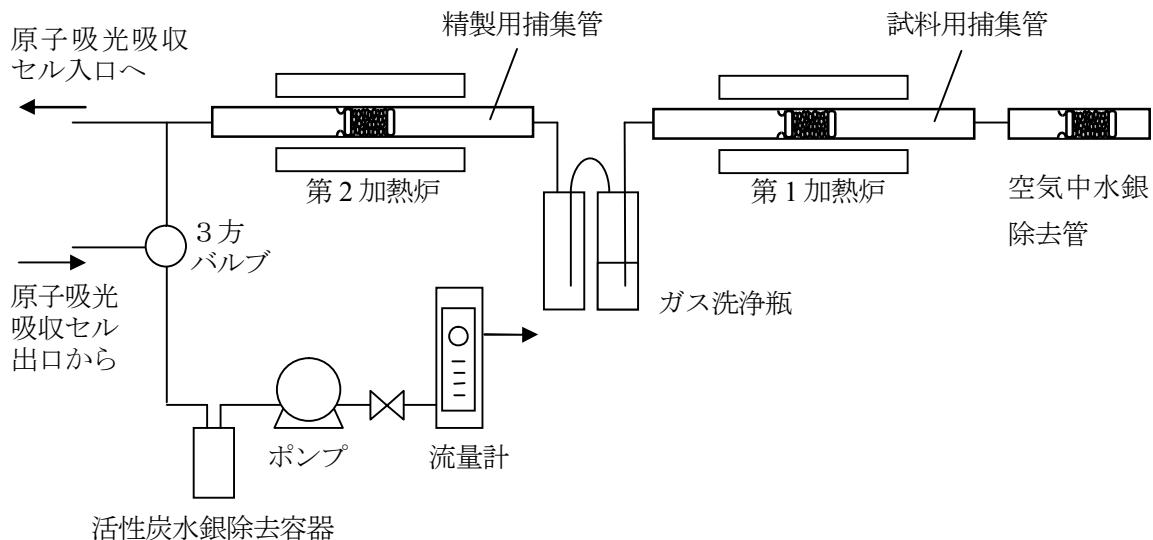


図6-3 水銀分析用加熱気化装置の例

(3) 原子吸光分析装置

水銀分析専用原子吸光分析装置又は原子吸光分析装置を用いる。本装置は、光源部、吸収セル部、波長選択部、測光部からなる。

a) 光源部

低圧水銀ランプ又は水銀中空陰極ランプ。

b) 吸収セル部

長さ100～300mmのガラス又はプラスチック（水銀を吸着しないもの）製の管の両端に石英ガラス窓を付けたもの。

c) 波長選択部

水銀分析専用原子吸光分析装置においては通常、非分散型であるが、回折格子を備えた分光器でもよい。

d) 測光部

検出器は光電管、半導体検出器又は光電子増倍管。

e) キャリヤーガス

水銀を含まない空気、窒素等。

(4) 水銀標準ガス

図6-4に示す水銀蒸気飽和ガス調製装置を用いる。断熱したガラス製容器に金属水銀を数g入れ、密封できる構造のもの。ガラス製容器内の圧を外気圧と平衡させるための調圧孔（ガスタイトシリンジ差込孔）及びガラス製容器内の温度を $1/10^{\circ}\text{C}$ まで測定できる温度計を備えていること。水銀蒸気飽和ガス調製装置内の単位体積に含まれる水銀量を表6-1に示す（注6-3）（注6-4）。

(5) ガスタイトシリンジ

容量 $10\mu\text{l}$ ～ 1ml 程度のもの。

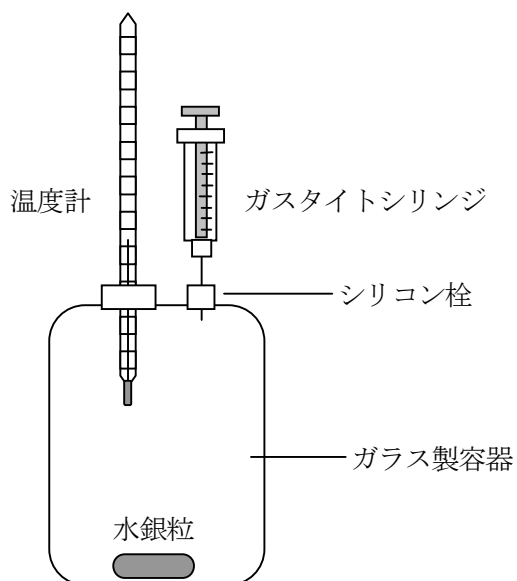


図6-4 水銀蒸気飽和ガス調整装置の概要

表6-1 単位体積に含まれる水銀蒸気飽和ガス中の水銀重量

単位 : ng/ml

温度℃	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0.0	2.179	2.202	2.225	2.248	2.271	2.295	2.319	2.343	2.368	2.392
1.0	2.417	2.441	2.465	2.489	2.514	2.539	2.564	2.589	2.614	2.640
2.0	2.666	2.691	2.716	2.741	2.766	2.792	2.818	2.844	2.871	2.897
3.0	2.924	2.951	2.978	3.005	3.033	3.061	3.089	3.117	3.146	3.175
4.0	3.204	3.234	3.264	3.295	3.325	3.356	3.388	3.419	3.451	3.483
5.0	3.516	3.549	3.583	3.616	3.650	3.685	3.719	3.754	3.789	3.825
6.0	3.861	3.897	3.933	3.970	4.007	4.045	4.083	4.121	4.159	4.198
7.0	4.237	4.276	4.316	4.356	4.396	4.437	4.478	4.519	4.561	4.603
8.0	4.645	4.688	4.731	4.774	4.817	4.861	4.905	4.949	4.994	5.039
9.0	5.085	5.131	5.178	5.225	5.273	5.321	5.369	5.418	5.467	5.517
10.0	5.567	5.616	5.666	5.716	5.767	5.818	5.870	5.921	5.974	6.026
11.0	6.079	6.133	6.187	6.241	6.296	6.351	6.407	6.463	6.519	6.576
12.0	6.633	6.692	6.751	6.810	6.870	6.931	6.992	7.053	7.115	7.177
13.0	7.240	7.304	7.369	7.435	7.501	7.568	7.635	7.703	7.771	7.840
14.0	7.909	7.979	8.049	8.119	8.191	8.262	8.335	8.408	8.481	8.555
15.0	8.630	8.705	8.781	8.858	8.935	9.013	9.092	9.171	9.251	9.331
16.0	9.412	9.493	9.575	9.658	9.742	9.826	9.910	9.995	10.081	10.168
17.0	10.255	10.342	10.429	10.516	10.604	10.693	10.783	10.873	10.964	11.056
18.0	11.148	11.242	11.337	11.433	11.529	11.626	11.724	11.823	11.922	12.022
19.0	12.123	12.225	12.328	12.432	12.536	12.641	12.747	12.854	12.961	13.070
20.0	13.179	13.289	13.400	13.511	13.623	13.737	13.851	13.965	14.081	14.198
21.0	14.315	14.434	14.553	14.674	14.795	14.917	15.040	15.164	15.289	15.415
22.0	15.542	15.670	15.800	15.930	16.061	16.193	16.326	16.461	16.596	16.732
23.0	16.869	17.008	17.148	17.289	17.431	17.574	17.718	17.864	18.010	18.158
24.0	18.306	18.456	18.606	18.758	18.911	19.065	19.220	19.376	19.534	19.693
25.0	19.852	20.012	20.174	20.336	20.500	20.664	20.830	20.998	21.166	21.336
26.0	21.506	21.679	21.853	22.028	22.204	22.382	22.560	22.741	22.922	23.105
27.0	23.289	23.474	23.660	23.847	24.036	24.227	24.418	24.611	24.805	25.001
28.0	25.198	25.397	25.598	25.800	26.003	26.208	26.415	26.622	26.832	27.042
29.0	27.255	27.469	27.685	27.902	28.121	28.342	28.564	28.787	29.012	29.239
30.0	29.467	29.697	29.928	30.160	30.395	30.631	30.868	31.107	31.348	31.591
31.0	31.835	32.081	32.329	32.579	32.830	33.084	33.339	33.595	33.854	34.114
32.0	34.376	34.641	34.908	35.177	35.448	35.720	35.995	36.271	36.549	36.829
33.0	37.111	37.395	37.681	37.969	38.258	38.550	38.843	39.139	39.437	39.736
34.0	40.038	40.341	40.647	40.954	41.264	41.575	41.889	42.205	42.523	42.843
35.0	43.165	43.491	43.819	44.148	44.481	44.815	45.152	45.491	45.832	46.176
36.0	46.522	46.870	47.221	47.575	47.930	48.289	48.649	49.012	49.378	49.745
37.0	50.116	50.488	50.863	51.241	51.621	52.004	52.389	52.777	53.167	53.560
38.0	53.955	54.354	54.755	55.158	55.565	55.974	56.385	56.800	57.217	57.637

4 試料採取

(1) 捕集管の空焼き

捕集管に水銀を含まないガスを0.2~0.5ℓ/minの流速で流しながら800℃に5分間加熱した後、ガスを流しながら捕集管を冷却し、保存容器に入れ、汚染を防ぐため栓を用いて密封し保存する。この操作はなるべく使用直前に行う（注6-5）。

複数の捕集管を一括して空焼きを行った場合、同じ空焼きをしたロットから少なくとも10%以上の割合で所定の操作によりブランク値を測定し、その大気濃度に換算した濃度が、目標定量下限値（表1-1-3参照）以下であることを確認する。目標定量下限値を超える場合には、この捕集管を含めて同一ロットのすべての捕集管を再度空焼き洗浄し直し、再度ブランク値を確認して用いる。

(2) 試料採取

捕集管を保存容器から取り出し、図6-1に示すように、捕集管のくぼみのある側を試料採取装置に取り付け、試料採取の全経路に漏れがないことを確認した後ポンプを作動し、0.1~0.5ℓ/min程度の流量で24時間吸引する。

試料採取終了後の捕集管は、保存容器に入れて密栓し分析時まで保存する。

トラベルブランク試験用の捕集管は、保存容器に保管し、試料採取操作を除いて試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。即ちトラベルブランク用の捕集管については、試料採取準備中（試料採取用の捕集管の栓を外してから試料採取を開始するまでの間）は栓を空けておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している捕集管の側に置いておく。試料採取終了後に再び栓を空け、試料採取用捕集管と同時に密栓し、分析時まで同様に保存する。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上実施する。（注6-6）

2重測定用の捕集管として同一条件で2つ以上の試料を同時に採取する。2重測定のための試料採取は、一連の試料採取において試料数の10%程度の割合で行う。

5 試験操作

(1) 試料導入装置及び原子吸光分析装置の分析条件の設定と機器の調整

試料導入装置及び原子吸光分析装置の分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

試料導入装置

加熱時間	: 2分間
キャリアーガス	: 水銀捕集管を通過させた空気 0.5ℓ/min
洗浄液	: 中性リン酸pH標準液希釈溶液 (1+1)

原子吸光分析装置

光源	: 水銀放電管
波長	: 253.7nm
検出方式	: 非分散二光束式冷原子吸光法

(2) 試料の測定

図6-3に例示した加熱気化装置を使用する場合以下のように操作する。

試料を採取した捕集管を保存容器から取り出し、第1加熱炉に接続する。第2加熱炉にはあらかじめ十分にブランクを低減した専用の精製用捕集管を接続し、炉の温度を150℃程度に保つ。三方バルブを吸引ポンプ側にし、水銀を除いたガスを0.2～0.5ℓ/minの一定流量で流しながら、第1加熱炉を600～800℃に加熱して水銀を気化させ、捕集管（図6-3中の第2加熱炉内の精製用捕集管）に再捕集する。次に三方バルブを吸収セルの位置にし、第2加熱炉を500～800℃に加熱して気化した水銀蒸気を吸収セルに導き、分析線波長253.7nmにおける原子吸光を測定し、ピーク高さ又は面積から、あらかじめ(3)により作成した検量線を用いて試料中の水銀重量 (A_s :ng)を求める。

(3) 検量線の作成

水銀蒸気飽和ガス調製装置から水銀の標準ガスの適量（水銀量として0.1～10ng程度）をガスタイトシリンジで段階的に取り、加熱気化—原子吸光分析装置の捕集管（図6-3中の第1加熱炉内の試料用捕集管）入口から注入し、(2)の操作を行って得られた吸光度と水銀注入量の関係から検量線を作成する。検量線は、標準ガスをゼロを含め5段階以上の水銀注入量で作成する。検量線の作成は測定時に行う（注6-7）（注6-8）。

(4) 操作ブランク試験

試料用の捕集管と同一の洗浄ロットの捕集管について、(2)の操作を行い操作ブランク値を求める（注6-9）。

(5) トラベルブランク試験

4の(2)で持ち運んだトラベルブランク試験用の捕集管について、(2)の操作を行い水銀の重量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 (A_t :ng)とする（注6-10）。

(6) 原子吸光分析装置の感度試験

検量線の間程度程度の重量になるように標準ガスを第1捕集管入口から注入し、(2)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は少なくとも10試料に1回以上行う。この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないこ

とからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。（注6-11）

(7) 2重測定

4の(2)で採取した2重測定用の捕集管について、(2)の操作を行って水銀の重量を測定する。
(注6-12)

6 検出下限値、定量下限値の測定

洗浄済みの捕集管に検量線作成時の最低濃度（定量下限付近）の標準ガスを添加し、5の(2)の操作を行って測定値(A:ng)を求め、式(6-3)の(A_s-A_t)にAを代入して大気濃度を算出する。5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から、式(6-1)及び式(6-2)により水銀の検出下限値及び定量下限値を計算する。ただし、操作ブランク値がある場合には操作ブランク値を測定し、標準ガスと操作ブランク値のうち大きい方の標準偏差を用いて計算する（注6-13）。

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

検出下限値 = 3s (ng/m³)式 (6-1)

定量下限値 = 10s (ng/m³)式 (6-2)

7 濃度の算出

5の(2)で得られた結果から式(6-3)を用いて大気中の水銀の濃度を算出する。

$$C = \frac{A_s - A_t}{V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3} \dots\dots\dots \text{式 (6-3)}$$

- C : 20°Cにおける大気中の水銀濃度 (ng/m³)
- A_s : 試料中の水銀重量 (ng)
- A_t : トラベルブランク値 (ng)
操作ブランク値と同等とみなせる場合は操作ブランク値を用いる。
- V : 流量計で測定した捕集量 (m³)
- t : 試料採取時の平均の気温 (°C) (注6-14)
- P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa) (注6-14)

湿式型積算流量計を使用している時には、tは積算流量計の平均水温(°C)、Pは(P-P_w)を用いて乾燥ガス量を計算した後、相対湿度の補正を行う。ここで、P_wは試料採取時の平均気温tで

の飽和水蒸気圧 (kPa) である。

(注6-1) 市販品として捕集剤、あるいは、これを捕集管に充てんしたものがある。

(注6-2) 洗浄液には水を用いる。ただし捕集物の中に酸性物質が含まれ、洗浄液のpHが低下すると、水銀が洗浄液中に僅かではあるが溶解するおそれがある。このような場合は、水の代わりに中性リン酸pH標準液を水で希釈した溶液を用いるとよい。洗浄液からの水銀汚染がないことを確認したうえで用いる。

(注6-3) 市販されている水銀飽和ガス調製装置もある。

(注6-4) 水銀標準溶液を使用することができる。この場合の水銀標準溶液の調製方法は以下のとおりである。

(1) 水銀希釈溶液：L-システイン10mgを全量フラスコ（1000ml）に入れ、水を加えて振り混ぜて溶かし、硝酸 2mlを加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(2) 水銀標準原液（100 μ gHg/ml）：塩化水銀（II）67.7mgを全量フラスコ（500ml）に入れ、水銀希釈溶液に溶かし、さらに、水銀希釈溶液を標線まで加え、標準原液とする。標準原液は冷蔵庫中に保存する。

(3) 水銀標準溶液（0.001~0.1 μ gHg/ml）：標準原液を所定の濃度になるように採取し、水銀希釈溶液で使用時に希釈する。

(注6-5) 捕集管を約800℃で30分以上加熱して捕集剤のブランクを低減した後に、水銀汚染の無い雰囲気中で放冷し、捕集管保存容器に収納する方法でもよい。

(注6-6) トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(注6-7) 還元気化装置を用いる場合は、捕集管を気化後の経路に接続し、水銀標準溶液を還元し水銀を気化させ捕集することにより検量線を作成できる。また、図6-3の第1加熱炉とガス洗浄瓶の間に加熱分解炉がある装置を用いる場合も、水銀標準溶液を用いて検量線を作成することができる。この場合の検量線の作成方法は以下のとおりである。

水銀標準溶液の標準濃度系列（0.001~0.1 μ gHg/ml）を作成し、その100 μ lを捕集管又は磁性ポートに注入する。これを第1加熱炉に入れ、5の(2)の操作に従って水銀注入量と吸光度の関係から検量線を作成する。この場合、捕集管又は磁性ポートからの汚染に注意しなければならない。

検量線は、ゼロを含め5段階以上の標準濃度系列について作成する。検量線の作成は測定時に行う。

(注6-8) 大気中の水銀濃度に応じて、検量線の作成濃度範囲は適宜変更する。

(注6-9) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値を目標定量下限値（表1-1-3参照）と比較する。ただし実際の大気中の水銀濃度が測定できるようにできる限り操作ブランク値を低減する。

(注6-10) 各測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等以下の場合には、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を算出する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値による標準偏差（ s ）から求めた定量下限値（ $10s$ ：大気濃度への換算値）が目標定量下限値以下の場合、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、5の(2)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を算出する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合には、原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1の精度管理の概要を参照のこと。

(注6-11) 測定時と検量線作成時の吸収の差が $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて感度の変動する場合には、分析装置、測定方法の異常を修正し、検量線を作成し直した後、それ以前の試料を再測定する。

(注6-12) 定量下限値以上の濃度に対して、2つの測定値の差が 30% 以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。差が大きい時には原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料採取を行う。

(注6-13) 定量下限値が目標定量下限値（表1-1-3参照）より大きい場合には、器具、装置等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する（注6-9）。

(注6-14) 最寄りの气象台等、適当な観測機関のデータを用いてもよい。