

# ISO20552:2007 (ダブルアマルガム法) における再測定 - 冷蒸気原子吸光計からの水銀蒸気の回収 -

鷹屋光俊<sup>\*1</sup>

金アマルガムによる水銀捕集-熱脱着によって空気中の水銀分析を行う ISO20552:2007 (ダブルアマルガム法) は、高感度、簡便な操作、有害な分析試薬を使用しないという数々の利点がある反面、捕集した試料の全量を一回の測定で使用するため、分析値を後から検証できない欠点が指摘されている。本研究では、測定装置の排気部分に、試料捕集管を取り付け、測定後の水銀蒸気を回収することにより、単一試料を複数回測定可能とすることを試み、標準試料を用いた検証実験を行った。

その結果、作業環境測定に対応するのに必要だと考えられる捕集水銀量 1ng から 25ng の範囲内で回収率が 101 ~ 95% ± 2% 程度となり、水銀回収・再測定に用いる捕集管の流路抵抗の個体差バラツキに起因する誤差も実用上問題ない範囲であり、ISO20552:2007 法での再測定が可能であることが分かった。

キーワード: ISO20552:2007, 水銀, ダブルアマルガム, 熱脱着, 試料の回収, 冷蒸気原子吸光

## 1 はじめに

水銀は、古くからその毒性が知られている。我が国においても、第二類特定化学物質<sup>1)</sup> の一つに指定され、「水銀及びその無機化合物 (硫化水銀を除く)」について、水銀として 0.025mg/m<sup>3</sup> の管理濃度が設定されている<sup>2)</sup>。

作業環境測定基準では、水銀の分析法は液体捕集-吸光光度法又は原子吸光法、固体捕集-原子吸光法で分析することとされている。この基準に合致する分析法として、以下の方法が用いられている。

(1) 硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液を用いて液体捕集したのち、酸化スズで還元し、水銀蒸気を発生させ原子吸光 (還元気化冷蒸気原子吸光) 測定を行う方法<sup>3)</sup>。

(2) 空気酸化触媒を用いた固体捕集管に捕集した後、捕集した水銀を捕集剤ごと王水で分解した溶液を、還元気化冷蒸気原子吸光で分析する方法 (ISO17733:2004)<sup>3,5)</sup>。

(3) 金添着捕集剤で、水銀をアマルガムとして捕集した後、捕集管を加熱して水銀を熱脱着させ、冷蒸気原子吸光測定を行う方法 (ISO20552:2007, ダブルアマルガム法)<sup>3,6,7)</sup>。

このうち、(3) のダブルアマルガム法は、一般環境測定に用いられていた方法を著者らが評価<sup>8-10)</sup> し、労働環境管理においても有効な方法であることを示した結果、国内で作業環境測定に使用されるとともに、国際的にも ISO 規格となった方法である。この方法は、他の方法と比較して、操作が簡便で、過マンガン酸カリウムや王水といった危険な薬品が不要であるという利点を持つ。一方、ダブルアマルガム法に限らず、固体捕集-熱脱着を利用する方法は、捕集してきた試料全量を一回の測定で使い切ってしまうため、再測定ができないという問題がある。ダブルアマルガム法では、機械が自動的に、不純物の除去とそれに引き続く測定を実行するため、操作上の失敗の可能性は低いが、分析値を後から検証できない方法は採用できないという実務者の意見も強く、ダブル

アマルガム法普及の障害になっていることは否定できない。本来なら、同時に複数の捕集を行い、予備の捕集管を保管する方法をとるべきだが、採気ポンプをはじめとした、捕集機器を複数用意する必要があり、コストの問題から実際に行われることは少ないと予想される。

この問題の解決法として著者は、水銀濃度を測定するために用いられる冷蒸気原子吸光測定が非破壊測定であることに着目した。すなわち、測定後の水銀蒸気を再度回収することにより、再測定が行えるのではないかと考えた。本論文では標準試料を用いた実験により、ダブルアマルガム法での再測定の可能性を評価したので報告する。

## 2 ダブルアマルガム法の原理と再測定の方法

図1は、ダブルアマルガム法による気中水銀濃度測定装置のブロック図である。空気中の水銀は、珪藻土を担体とし、金の微粒子を添着した捕集剤中の金に合金 (アマルガム) として捕集される。測定時は、捕集管を図1の3の位置にセットし、加熱による水銀の脱着を行う。捕集時に存在する空気中の有機溶剤蒸気等は、捕集管に併せて捕集され、原子吸光測定時に妨害物質となりうる。水銀と金の親和性は高いため、妨害物質より高い温度で水銀は脱着されるが、脱着温度の差を捕集管の加熱の一段階だけ利用したのでは、水銀と妨害物質の分離が不十分である。そこで、捕集管と同じ吸着剤を用いた第2水銀捕集室 (図1の6) を用いる。第2水銀捕集室の初期温度は約 100℃ に保たれている。この温度下では、水銀は捕集剤と結びつくが、有機溶剤は捕集されない。ここに、捕集管から熱脱着した水銀と妨害物質の混合蒸気を通すと、水銀だけが捕集される<sup>7)</sup>。その後、第2水銀捕集室の捕集剤を 700℃ まで加熱し水銀を熱脱着させることにより、冷蒸気原子吸光の測定セルへ水銀蒸気だけを導入することができる。この方法は金アマルガムによる水銀捕集を2回行うのでダブルアマルガム法と呼ばれる。

\*1 環境計測管理研究グループ。

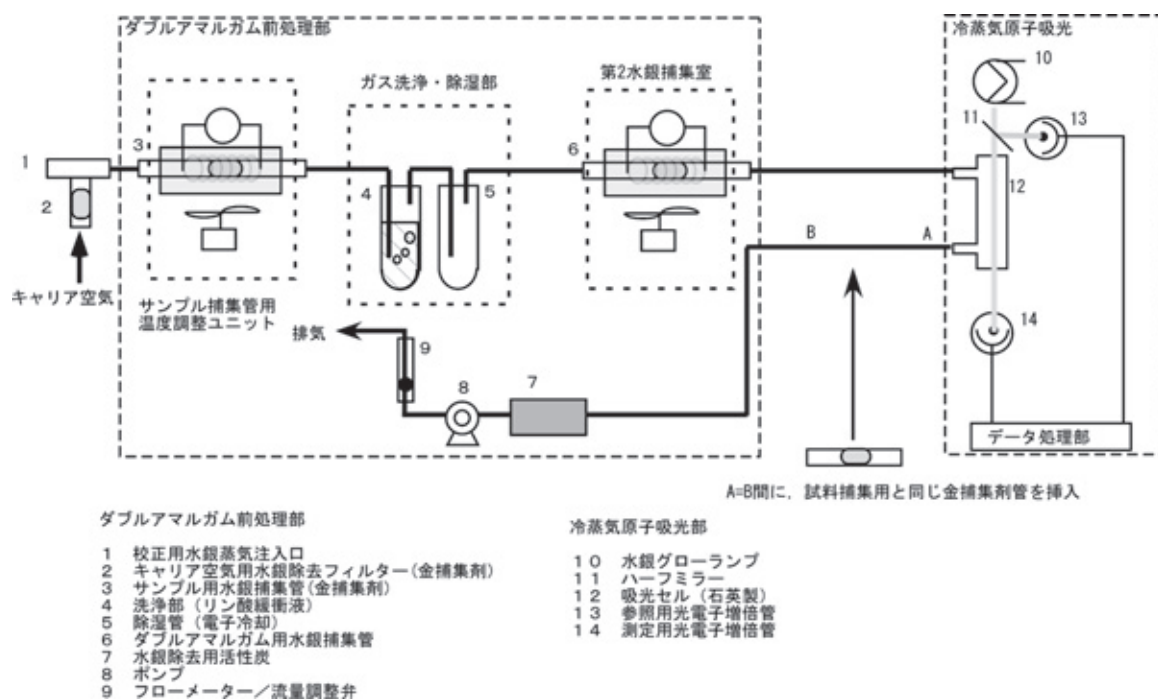


図1 ダブルアマルガム水銀測定装置のブロック図

図1の右半分が冷蒸気原子吸光測定装置である。原子吸光は、測定対象元素をアセチレン炎、黒鉛炉などで、原子蒸気に変え、その蒸気が元素固有の波長の光を吸収することを利用して元素濃度を測定するが、水銀については、常温で蒸気圧を持つため、水銀の吸収波長(254nm)の紫外線を吸収しない石英ガラス製のセルを通すだけで、原子吸光測定が行える。このような冷蒸気原子吸光測定では、測定装置に導入した水銀蒸気を含む試料空気が非破壊で装置から排出される。通常の測定では、室内空気を水銀で汚染するのを防止するために、活性炭(図1の7)を通して排気されるが、冷蒸気原子吸光測定計の排気と吸収用活性炭の間に、試料空気の捕集に使うものと同じ捕集管を用いることにより再測定が行えると考え、実験で検証した。

### 3 実験

#### 1) 装置及び実験材料

実験に用いた装置、捕集管は全て日本インスツルメント製を用いた。ダブルアマルガム水銀測定装置は、SP-3D 水銀前処理装置と、MA-2 冷蒸気原子吸光計を組み合わせたものを用い、MA-2の排気口とSP-3D内の排気処理装置を結ぶテフロンチューブに、テフロン製のスウェジロック式ジョイントを取り付け、水銀捕集管を取り付けできるように改造した。水銀の捕集には、M-160型捕集管、試料の水銀蒸気発生には機器校正用標準水銀蒸気発生ボックス MB-1を用いた。

#### 2) 実験方法

実験により、以下の2点について確認を行った。

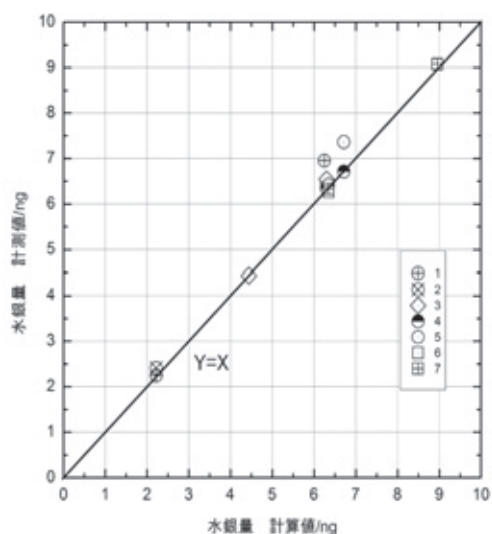


図2 再捕集管装着による測定値への影響

- ① 回収率(最初の測定値に対する再捕集管の水銀測定値の比)
  - ② 再捕集管を付けることによる最初の測定値への影響
- ①の具体的手順として以下の実験を行った。
- (1) MB-1内にある飽和水銀蒸気を一定量ガスタイトシリンジで採取。
  - (2) 校正用ポートより、(1)で採取した既知量の水銀蒸気を水銀吸収管に送り水銀を吸着。

(3) 回収-再測定用の水銀捕集管を取り付けた後、SP-3Dの標準加熱プログラムにより水銀量を測定。

(4) (3) で使用した、回収-再測定水銀捕集管をSP-3Dの測定用加熱炉に取り付け、再度水銀量を測定。

(1) から (4) の手順を、水銀濃度 1ng ~ 25ng の範囲で繰り返し行った。ここで、1ng ~ 25ng の濃度範囲は、M-160 捕集管の推奨捕集速度である 0.1L/min で 10 分採気した際に、気中水銀濃度として管理濃度である 0.025mg/m<sup>3</sup> からその 1/20 の濃度範囲に相当する。

また、②については、1ng ~ 10ng の範囲について、上記 (1) - (3) と同じ手順で既知量の水銀に関する測定を行った。その際、再捕集管の ID を記録し、特定の再捕集管を用いたときに、系統的に正あるいは負の測定誤差が生じるかどうかを調べた。

#### 4 結果

##### 1) 繰り返し捕集による回収率

表 1 に繰り返し測定の結果を示す。管理濃度の 1/20 に相当する水銀量 1.3ng をのぞき、回収率は、ほぼ 95% であった。

表 1 再捕集管の回収率 (n=4)

水銀量 /ng	回収率 (標準偏差) %
1.3	101 (1.5)
2.5	96.5 (0.7)
13	95.3 (0.9)
25	95.2 (1.1)

##### 2) 再捕集管を付けることによる最初の測定値への影響

図 2 に、水銀量の計算値と実測値を、再捕集管の ID (1-7) とともにプロットしたものを示す。全ての測定値は、Y=X (計算値と測定値が同じ) 直線の近傍にあり、また、特定の再捕集管が特に大きな誤差をもたらすこともなかった。

#### 5 考察

今回の方法による再測定の際に、回収率に関する誤差の原因として考えられるのは、管路管壁への吸着による水銀のロス、通常の捕集では一定流速で捕集管内を試料空気が流れるが、機器に取り付けた条件では、機器の運転条件であるパルス状の気流で水銀蒸気を流すことになり、この条件で捕集が正常に行われるかどうかの 2 点である。また、再捕集ではなく、再捕集管を付けた状態での 1 回目の測定に関して、再捕集管の流路抵抗の個体差に起因する問題が考えられる。

表 1 に示したように、再測定での回収率は 95% 以上あり、管壁内の水銀吸着による水銀量の減量は問題とはならない。気中水銀蒸気捕集時は定流量で捕集が行われるが、回収-再測定水銀捕集管へは、ダブルアマルガムの測定手順に沿って、流量が変化するとともに、高感度を得るために、1 分間で一気に水銀蒸気の脱着、冷蒸気

原子吸光計への導入が行われるため、一時的なオーバーフローによる水銀捕集率の低下の可能性が考えられたが、再測定時の水銀回収率が概ね 95% であることから、測定は問題なく行われると考えている。むしろ、水銀量が少ない 1.3ng で、回収率が高い結果が得られており、一度高濃度の試料を測定した後に低濃度の試料を測定する際に、残存試料が正の誤差をもたらす所謂メモリー効果の影響について、本測定法を用いる際に考慮する必要がある。但し、水銀は元々機器内でのメモリー効果が大きい物質であり、通常の測定でもメモリー効果については細心の注意を払う必要がある。再捕集管をつけたことにより、特にメモリー効果の影響が大きくなるわけではない。

再捕集管をつけた事による本来の測定への誤差については、10ng 以下の少ない水銀量でのみ実験を行った。これは、以下の理由による。

再捕集管の流路抵抗の個体差に伴い、第 2 水銀捕集室の熱脱着条件をそろえても冷蒸気原子吸光計測定セル内の水銀濃度の時間変化形状 (ピークプロファイル) が変わってくる可能性がある。本実験で用いた MA-2 の場合、10ng を超える水銀量を測定する場合は、原子吸光の吸光度信号の時間変化を積分して水銀量を測定するため、ピークプロファイルの変化が測定値に与える影響は少ない。しかし作業環境測定で捕集される水銀量は 10ng に満たないことが多く、MA-2 はこの濃度領域でピーク高さと水銀量を測定するため、ピークプロファイルの変化は誤差要因となる。したがって、今回は積分法を利用しない 10ng 以下の水銀試料量について検証を行ったが、測定値への影響はほとんど見られなかった。Y=X の線上にないデータも存在するが (たとえば捕集管 1,3)。その捕集管を用いれば常に測定値に正ないし負の系統的な誤差を伴うと言うことでなく、通常のバラツキの範囲ではないかと考えている。

#### 6 結論

作業環境測定に必要な濃度範囲において、今回検証実験に用いた日本インスツルメンツ製の装置・捕集管では、再吸収-再測定が可能であった。他社製の装置に関するデータは無いものの、ISO20552:2007 に従った装置であれば、構造・仕様は類似のものであり、再測定は十分に可能であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 政令・労働安全衛生法施行令 (昭和四十七年八月十九日政令第三百十八号)、最終改正:平成二〇年十一月二日政令第三、四九号;2008.
- 2) 厚生労働省. 作業環境評価基準 別表, 昭和六三・九・一 労働省告示第七九号, 最終改正 平成二一・三・三一 厚生労働省告示第一九五号;2009
- 3) 作業環境委員会. 水銀, 作業環境測定ガイドブック 3 金属類, 作業環境測定協会編:2008, 22-33
- 4) 国際標準化機構 .ISO17733:2004, Workplace air -

- Determination of mercury and inorganic mercury compounds – Method by cold vapour atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry; 2004.
- 5) NIOSH (米国労働安全衛生研究所). Mercury, NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM) 6009 issue 2, 1994.
  - 6) 国際標準化機構 .ISO20552 : 2007 Workplace air – Determination of mercury vapour – Method using gold-amalgam collection and analysis by atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry, 2007.
  - 7) 田口正 . 水銀 . 有害大気汚染物測定の実際編集委員会編 . 有害大気汚染物測定の実際 . 日本環境衛生センター ; 1997, 381-394
  - 8) 鷹屋光俊, 石原信夫, 上嶋桂太朗, 芹田富実雄, 神山宣彦 . 作業環境における水銀捕集法の評価 (I) . 作業環境, 2002, **23** (5) , 62-68
  - 9) Takaya M, Kohyama N. Analytical performance criteria: an improved gold amalgam method for measurement of mercury vapor in the workplace. J. Occup. Environ. Hyg. 2004 **1** (7) , D75-79
  - 10) Takaya M, Joeng JJ, Ishihara N, Serita F, Kohyama N. Field Evaluation of Mercury Vapor Analytical Methods: Comparison of the "Double Amalgam Method" and ISO 17733. Ind. Health, 2006, **44** (2) ,287-290.

(平成 22 年 9 月 10 日受理)