

## アルカリ還元法と完全閉鎖セル式水銀還元気化法を組み合わせた 水試料中の水銀の簡易分析法の開発

○坪井春樹（高知大理工），奥西瑠志亜（高知大理工），  
渡辺朋亮（(株)日本インスツルメンツ），小崎大輔（高知大理工）

【緒言】 水銀 (Hg) は環境中に広く分布する有害微量元素であり，食物連鎖を通じて水生生物に蓄積され，最終的に人体へと到達する<sup>1)</sup>。そのため，環境中における水銀濃度の把握は，人体への水銀の曝露を未然に防ぐ重要な手段である。また，環境分析分野における屋外調査では，現場でのオンサイト分析により，当該地域における分析対象成分の濃度を把握しつつ，効率的な試料採取を進めることが重要である<sup>2)</sup>。以上の背景から，当研究室では，石英セルを用いた完全閉鎖セル式水銀還元気化法 (EQC-CV-AAS) を開発している<sup>3)</sup>。この方法は水銀の還元反応を石英セル内で完結させることで，ガスボンベや送気装置が不要となり装置の小型化が可能である。一方で，夾雑物を含む試料の分析への応用には酸化剤を用いた加熱処理を要する。また，加熱処理は現場分析において実施が難しいことから，本研究では加熱処理を不要とするアルカリ還元法と EQC-CV-AAS を組み合わせ，オンサイト分析に適用可能な新たな水銀分析法の開発を行った。

【実験】 本法 (EQC-CV-AAS) における測定ではパーキンエルマー製の AAnalyst200 型の原子吸光度計 (MHS モード) を使用した。閉鎖型石英セルはジーエルサイエンス製の S15-UV-10 (光路長 10 mm×光路幅 10 mm，内容積 4.8 cm<sup>3</sup>) を使用した。公定法 (CV-AAS) として日本インスツルメンツ製の RA-3A 型の還元気化水銀測定装置，RD-3 型の試薬分注装置及び SC-3 型のオートサンプラーを使用した。

本法の測定手順を Fig. 1 に示す。最初に石英セル内に水銀標準もしくは実試料を 400  $\mu$ L 導入した (手順 1)。次に試料溶液にアルカリ溶液を加えたのちに，ラバーセプタム付きのキャップで石英セルに蓋をした (手順 2)。続いて還元剤をマイクロシリンジにてセル内に注入した (手順 3)。最後に原子吸光度計のバーナーヘッドに設置したセルガイドに静置し，安定化させたのちに吸光度を測定した (手順 4)。

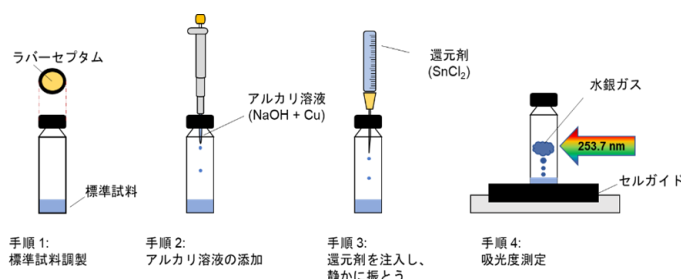


Fig. 1 本法における測定手順

【結果】 本法における測定条件の最適化では，試料溶液量 (200-800  $\mu$ L)，還元剤量 (8.0-80  $\mu$ L)，振とう時間 (0-120 秒)，安定化時間 (0-120 秒)，アルカリ溶液量 (0-120 秒) に関して検討を行った。その結果，試料溶液量が 400  $\mu$ L，還元剤量が 40  $\mu$ L，振とう時間が 60 秒，安定時間が 60 秒，アルカリ溶液量が 60  $\mu$ L の場合において，最も良好な測定が可能であった。

最適条件において，検量線は Fig. 2 (A) に示すように，5.0-20  $\mu$ g/L の範囲で良好な直線性 ( $R^2=0.999$ ) が得られた。加えて，人工海水に水銀標準液を添加した際に得られた水銀の検量線においても，Fig. 2 (B) に示すように，5.0-20  $\mu$ g/L の範囲で良好な直線性 ( $R^2=0.999$ ) が得られ，検量線の傾きについても同様の値が得られた。また，本法の人工海水中での検出下限値 (LOD) は 3.04  $\mu$ g/L，定量下限値 (LOQ) は 9.24  $\mu$ g/L であり，公定法の LOD (0.04  $\mu$ g/L) 及び LOQ (0.12  $\mu$ g/L) には劣るものの，公共水域への排水基準 (5.0  $\mu$ g/L) の測定への応用の可能性が示唆された。

次に，高知県内で採取した河川水試料と海水試料に水銀標準液を添加して測定した結果をそれぞれ Fig. 3 (A)，(B) に示す。その結果，河川水試料に 10  $\mu$ g/L 及び 20  $\mu$ g/L Hg 標準を添加した際に得られた公定法 (108%及び 103%) と本法 (99%及び 97%) の添加回収率はほぼ同様の値であった。また，河川水試料に 10 $\mu$ g/L 及び 20  $\mu$ g/L Hg 標準を添加した際に得られた公定法 (106%及び 101%) と本法 (97%及び 98%) の添加回収率はほぼ同様の値であった。

以上のように，本法は公定法と比較して検出感度に関しては劣るものの，前処理としてアルカリ還

元法を導入することにより、従来の加熱処理を用いた 2 時間と比較して 5 分への短縮に成功し、現場分析での EQC-CV-AAS の応用の可能性が大いに高まったと考えられる。

一方で、検出下限値、定量下限値に関しては、日本の定める一般環境基準値<sup>4)</sup> (0.0005 mg/L) と比較した場合、本法の LOD (0.00304 mg/L) を参照すると、検出は可能であるものの、LOQ (0.00924 mg/L) の観点から不十分であった。以上のことから、今後の研究では装置の受光部及び検出部の位置関係における検出感度への影響を検討し、検出感度の向上を目指していく予定である。

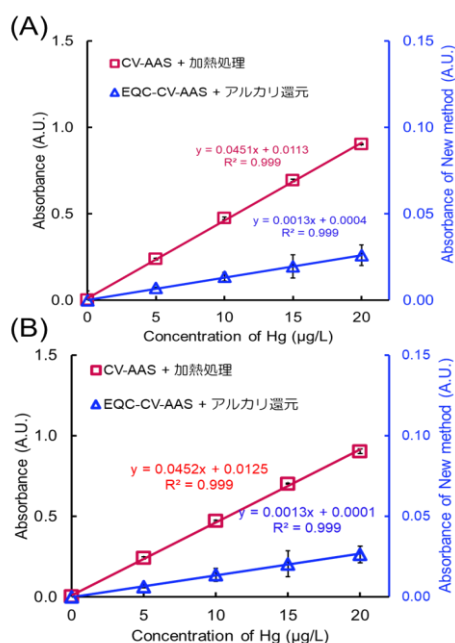


Fig. 2 (A) 超純水での測定結果の比較,  
(B) 人工海水での測定結果の比較

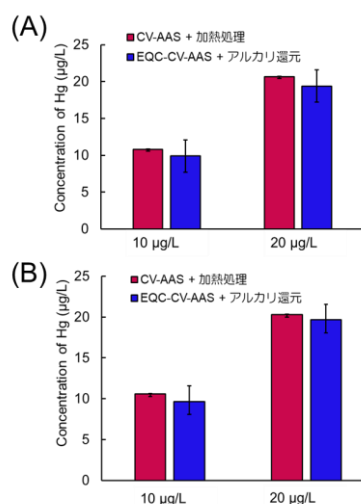


Fig. 3 (A) 水銀標準液を河川水試料に添加して得られた水銀量, (B) 水銀標準液を海水に添加して得られた水銀量

【謝辞】 本研究は JST, A-STEP, JPMJTM20GQ の助成を受けたものです。

【文献】 1) J. D. Blum, et al., *Nat. Geosci.*, 2013, **6**, 879., 2) M. L. Budlayan, et al., *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 2022, **18**, 100736., 3) D. Kozaki, et al., *Analytical Methods*, 2021, **13**, 1106-1109., 4) 環境省: 日本における水銀の規制等の状況 (2008).