

5. 有害成分

5.1 水銀

5.1.a 還元気化原子吸光法

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料を除く肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.1.a-2017 又は Hg.a-1 とする。

分析試料を硝酸－過塩素酸で前処理した後、溶液中の水銀(II)を塩化すず(II)で還元する。この溶液に通気し、発生する水銀蒸気による原子吸光を波長 253.7 nm で測定し、分析試料中の水銀(Hg)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 塩化すず(II)溶液: JIS K 8136 に規定する塩化すず(II)二水和物⁽¹⁾ 10 g に硫酸(1+20) 60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。冷却した後、水を加えて 100 mL とする。
- f) L-システイン溶液: 純度 98.0 % (質量分率) 以上の L-システイン($\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) 10 mg に水 100 mL 及び硝酸 2 mL を加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- g) リン酸トリ-*n*-ブチル⁽²⁾: 純度 98.0 % (質量分率) 以上の試薬。
- h) 水銀標準液(Hg 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 100 µg/mL)。
- i) 水銀標準液(Hg 10 µg/mL)⁽³⁾⁽⁴⁾: 水銀標準液(Hg 100 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで L-システイン溶液を加える。
- j) 水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL)⁽³⁾⁽⁵⁾: 水銀標準液(Hg 10 µg/mL) の一定量を L-システイン溶液で希釈し、水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL)を調製する。

注(1) 水銀分析用、有害金属測定用等水銀含有量の少ない試薬を用いる。

(2) 消泡剤として用いる。

(3) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 4 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(5) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の水銀標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用水銀標準液を調製することもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 水銀専用原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する還元気化方式の水銀専用原子吸光分析装置。
 - 1) 光源部: 低圧水銀ランプ
 - b) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい

砂の量を調整し、砂浴温度を 180 °C～200 °C にできるようにしたもの。

c) **試料分解フラスコ**⁽⁶⁾: 100 mL ほうけい酸ガラス製全量フラスコ(全高 180 mm、口径 13 mm)

注(6) 分解に使用する全量フラスコは試料分解フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、試料分解フラスコに入れる。
- b) 硝酸約 10 mL を加え、ホットプレート又は砂浴上で少時加熱する⁽⁷⁾。
- c) 放冷後、過塩素酸約 10 mL を加え、180 °C～200 °C のホットプレート又は砂浴上で約 30 分間～1 時間加熱して分解する⁽⁸⁾。
- d) 放冷後、水を加えて 100 mL に定容し、試料溶液とする。
- e) 空試験として、別の試料分解フラスコを用いて b)～d) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(7) 泡の発生が激しい場合は、一夜放置する。

(8) 試料溶液及び空試験溶液の保存は(4.1)c)の操作の後、放冷した時点で行う。試料溶液及び空試験溶液を水で定容した後は直ちに(4.2)の操作を実施する。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 に規定する冷蒸気方式原子吸光法により行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。水銀専用原子吸光分析装置を用いた測定の一例を次に示す。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長: 253.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL) 1 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。この液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、検量線用水銀標準液とする。
- 2) 別の還元容器に水 5 mL を入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、検量線用空試験液とする。
- 3) 還元容器を水銀専用原子吸光分析装置に連結し、硫酸(1+1)及び塩化すず(II)溶液を導入し、空気を循環させる。
- 4) 波長 253.7 nm の指示値を読み取る。
- 5) 検量線用水銀標準液及び検量線用空試験液の水銀量(µg)と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、b)3)～4)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液 5 mL を還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、b)3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から水銀量(µg)を求め、分析試料中の水銀(Hg)を算出する。

注(9) りん酸トリ-*n*-ブチルを必要としない場合は加えなくてもよい。

備考 2. c)2)の補正方法に換え、空試験における水銀量を求めて分析試料中の水銀(Hg)を補正してもよい。

備考 3. 真度の評価のため、工業汚泥肥料(1点)、汚泥発酵肥料(3点)及びし尿汚泥肥料(1点)を用いて回収試験を実施した結果、水銀(Hg)として 2 mg/kg 及び 0.2 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 98.7 %～101.6 %及び 100.7 %～105.4 %であった。また、大豆油かす、なたね油かす、化成肥料(2点)及び配合肥料を用いて回収試験結果を実施した結果、水銀(Hg)として 40 mg/kg 及び 0.5 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 98.5 %～101.5 %及び 100.4 %～103.3 %であった。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.01 mg/kg 程度と推定された。

表1 水銀試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
し尿汚泥肥料A	11(0)	0.651	5.3	11.6
し尿汚泥肥料B	11(0)	1.10	6.3	10.2
汚泥発酵肥料A	11(0)	0.489	6.8	10.2
汚泥発酵肥料B	11(0)	0.822	8.1	13.1
汚泥発酵肥料C	9(2)	0.182	10.6	10.6

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

3) 併行相対標準偏差

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

4) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 阿部文浩, 橋本健志, 杉村 靖: 汚泥肥料中の水銀測定 ―分解方法の改良―, 肥料研究報告, **1**, 60~66 (2008)
- 2) 阿部文浩, 橋本健志, 引地典雄: 汚泥肥料中の水銀測定 ―共同試験成績―, 肥料研究報告, **1**, 67~73 (2008)
- 3) 清水 昭, 岡田かおり, 橋本健志, 井手康人, 廣井利明: 肥料中の水銀測定 ―改良分解法の適用範囲拡大―, 肥料研究報告, **2**, 12~17 (2009)

(5) 水銀試験法フローシート 肥料中の水銀試験法のフローシートを次に示す。

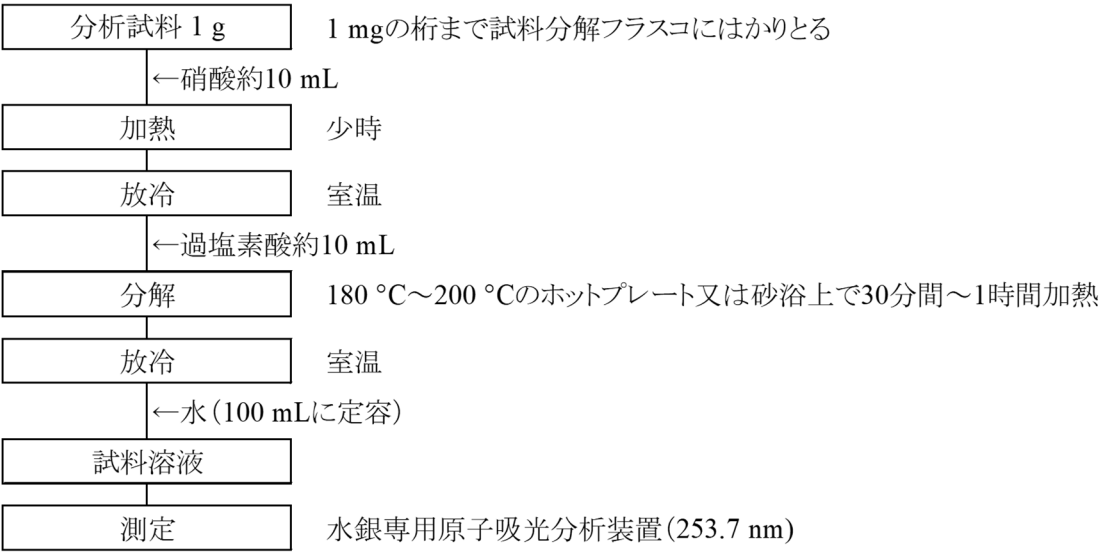


図 肥料中の水銀試験法フローシート