## 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($HSCH_2CH(NH_2)COOH$) 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) りん酸トリ-*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 ℃～200 ℃ 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 ℃～200 ℃ 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)
2) 平均値($n$=試験室数×試料数(2))
3) 併行相対標準偏差
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 －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。

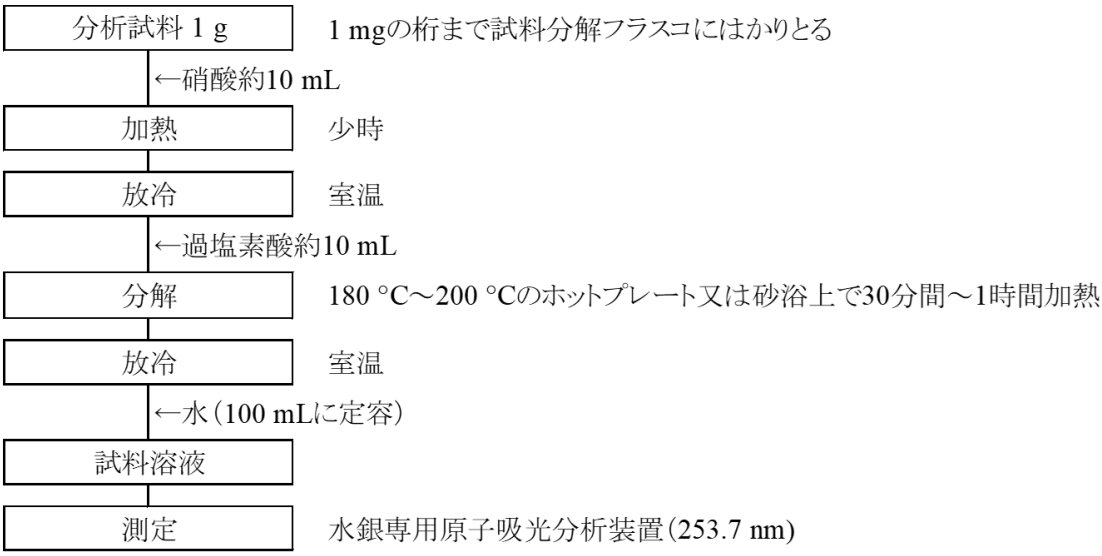



図　肥料中の水銀試験法フローシート