

## 水銀分析の話

黒田俊夫\*

近年における分析技術の向上は目ざましいものがある。現在当協会においては天然水中の PPT (1 PPT とは  $10^{-6}$  のさらに  $10^{-6}$  すなわち 1兆分の 1 の比率である) レベルの水銀の分析を可能としている。従来の方法では感度が低く天然水、特に沿岸海水中の詳しい水銀の挙動がつかめず、より高感度の分析法が望まれていたため約 2 年かかって検討した結果完成したものであり、これは世界的にもトップレベルにある。

20~30 年前は重金属類の分析といえば吸光度法が主流であった。例えば、当時の分析化学関係の報文をみると海水中の水銀の分析を行う場合には、いかに大量の海水からジチゾンへ濃縮し分析感度を増大させるかということが述べてあり、そして海洋中の総水銀値は  $100 \sim 1,000 \text{ PPT}$  であろうと結論づけられている。当時は、分析に使用する試薬の品質も今日ほど良くなくて分析操作中における水銀の混入等の問題も十分な検討がなされていなかったのである。しかしながら、約 20 年前から重金属に対する分析法として原子吸光度法が登場し、特に水銀の場合は常温で測定できる無炎原子吸光度法が実用化されるによよんで分析感度が飛躍的に増大して今日の主流となってきた。また、近年のエレクトロニクスの発展により低ノイズ高感度アンプを使用するだけでも、少なくとも分析感度上では前段濃縮なしに  $20 \text{ PPT}$  程度までは可能であろう。しかし、高感度化の研究は止まるところを知らず、ここ 10 年位前から金アマルガム化による前段濃縮を行うことによって始めて PPT レベルの分析感度が得られるようになってきた。ここで分析感度上ではとあえて述べたのは、水銀分析に限らず分析感度が増大すると目的物質の混入、分析試料の保存による変化等が無視し得なくなり、分析過程における目的物質の挙動を十分検討しておかないと、とんでもないことになりかねないことがわかつてきたからである。水銀は吸着しやすい物質として知られているが、一般の重金属のように酸性にしておくだけではだめで、強力な酸化剤または塩化物等のハロゲンの共存が必要である。これで器壁への吸着は防げるが、吸着を防ぐということは一方では器壁にもともとあった水銀を溶出させる結果となる。水銀は低温で蒸気圧が大きいので大気中に気体状で存在し、これがあらゆる所で吸着することになる。したがって PPT レベルの分析となると、あらゆる器具を洗浄後ただちに使用しなければならず、1 日空気中に放置した器具を使用するなどは論外となる。つぎに、試薬の水銀が問題となるが、酸類は市販の最高級品質のものを使用してもほとんど使いものにならず改めて特別に精製しなければならない。硫酸、塩酸

\* 当協会技術部分析課 課長代理

硝酸中の水銀の挙動はそれぞれ異なるが、最終的には硫酸と塩化ナトリウムの組合せが最も良く、海水の場合はそれ自体に塩化ナトリウムを含んでいるので硫酸を加えるだけで良いわけである。

分析を行う場合プランクを対照とするが、前述のような関係を知らないと、サンプルとプランクの性質の差による誤差を補正できなくなる。例えば、プランクに硫酸溶液、サンプルに硫酸を加えた海水を使用し酸化剤を加えないで放置すると、分析値が簡単に数 10 P.P.t も異なることがある。また、酸化剤を使用して加熱分解する場合に例えれば塩素イオンがあると、発生した塩素ガスが還流冷却器の内壁に吸着した水銀を一部洗いおとして誤差を生ずる。そこで結局、水銀汚染の少ない実験室で、なるべく口の小さな容器を使って、外の空気の影響が少ないようにかるく栓をするというのが結論であり、今回の研究の結果到達したレベルは、クリーンラボラトリーとする直前の一般的実験室の限界を示す結果でもあった。

〔水銀禍事始〕

東大寺の大仏は、銅449トン、すず8.5トン、金440kg、水銀2.5トンで造られている。この大仏の表面に金メッキを行うには、まず金を水銀に溶かして得られたアマルガムをふきつける。そして加熱して水銀を蒸発させれば表面に金メッキが残るわけである。問題となるのはこの水銀を蒸発させるための加熱の方法である。どのような作業の実態であったのか、とにかく記録によると、当時多くの作業者が苦しみを訴ったえた為に、唐から朝廷へ輸入されていた高価な薬を与えたとされている。水銀蒸気の吸入であったとすればわが国における水銀禍の最初であろう。