

環境大気中の水銀測定技術

田口 正

京都電子工業(株) 参事

はじめに

環境大気中の水銀は、ガス状の金属水銀 (Hg^0)、二価水銀 (Hg^{2+})、粒子に吸着あるいは粒子内に取り込まれた粒子状水銀 $\text{Hg}(\text{p})$ の形態で存在しているので、試料によってサンプリング及び測定方法を変える必要がある。

環境大気中の水銀濃度に関して、環境省は近年全国大気環境水銀モニタリング調査を実施している。平成10年度から平成25年度の環境中の水銀及びその化合物中の濃度の年平均の推移をみると、年平均 $2.2 \sim 2.4 \text{ng/m}^3$ と報告されており¹⁾、環境中の有害大気汚染物質による健康リスクの低減を図るための指針となる数値(指針値)である「年平均 40ng/m^3 以下」を大きく下回っている。

したがってこのように環境大気中の水銀は微量であるため、水銀測定には、高感度でより精確な測定技術が要求される。

ガス状の金属水銀は大気中の水銀の大部分を占めていることから、環境省による「有害大気汚染物質の測定法」²⁾では、ガス状の金属水銀に焦点を当てた水銀の乾式サンプリングの有用性が紹介されている。そこで、本稿では環境大気中の金属水銀の測定技術の原理、

特長について、述べる。

1. アマルガム技術を用いたサンプリング

水銀は金にアマルガムを形成する性質を有する。アマルガムとは水銀と他の金属との合金の総称と定義されている。これを利用したのが水銀捕集管を用いた乾式サンプリング法である。水銀とアマルガム反応を起す金属には金以外に銀、スズ、銅、亜鉛等があるが鉄、ニッケルなどの高融点金属はアマルガムを形成しない。

サンプリングでは水銀捕集管をエアポンプの吸引口に取り付け一定時間吸引する。吸引時間は試料中の水銀濃度及び装置の分析感度に依存する。この時、脈流の少ないポンプの選定、積算流量計を付設する。

水銀捕集管の一例及びサンプリングの様子を図1、図2に示す。

図1の水銀捕集管には長さ100～200mm、外形φ6、内径φ4の石英ガラス管に石英ガラスウール、水銀捕集剤80～200mg、石英ガラスウールが、この順に充填されている。サンプリングには図1に示したように水銀捕集管、ポンプ、流量計の順に接続し一定流量で吸引する。



図1 水銀捕集管とエアサンプラー



図2 市販の大気中水銀測定装置(左)とサンプリング装置(右)

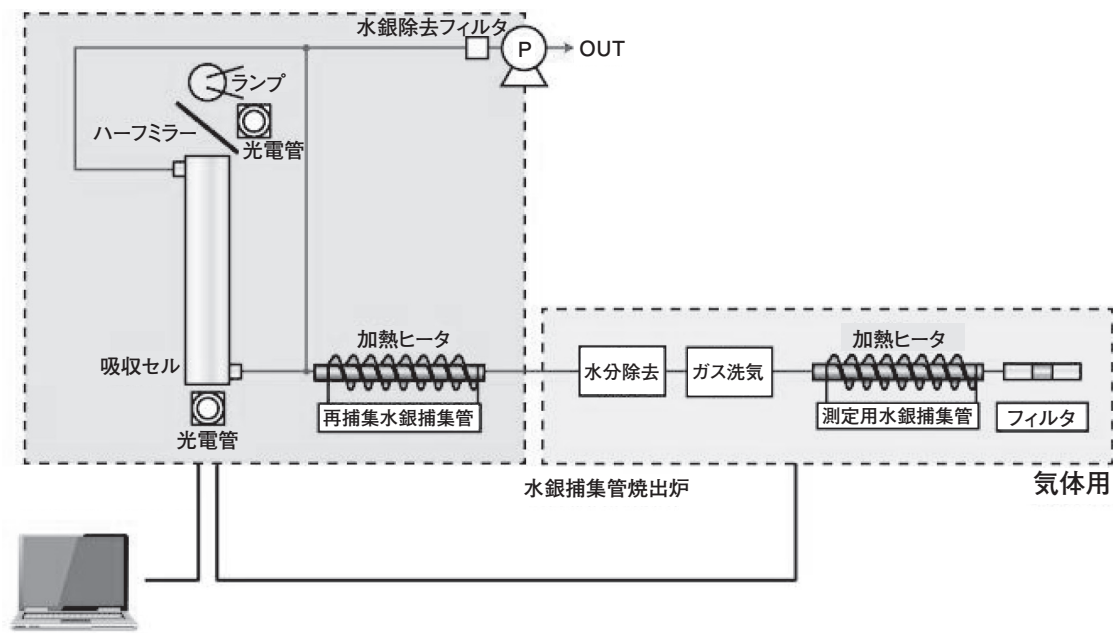


図3 大気中水銀測定装置のフロー図の一例

水銀捕集管を用いるサンプリング法は、操作が簡便で、持ち運びが容易なため現場でサンプリングした水銀捕集管を測定室に運び、後日まとめて分析を行うことができ、使用済みの捕集管の空焼きを行えば再利用できるという大きな利点がある。

また水銀捕集に硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液を用いる湿式捕集法に比べ、試薬を使わず、その管理が不要となるので安全性の面でも優れている。以上の観点から乾式サンプリング方式は、多数地点での情報を必要とする、モニタリング調査には経済的な見地からも有用な方法と言える。

2. 測定技術

現場で得られた水銀捕集管は、外部からの水銀汚染を防ぐためブチルゴム栓付の試験管に入れ測定室まで運ぶ。

水銀測定装置のフロー図を図3に示した。現場でサンプリングを行った水銀捕集管を水銀測定装置の水銀捕集管加熱ヒータ部に装着し、加熱する。加熱された水銀ガスは、ガス洗気部、水分除去部を経て、測定装置本体内の再捕集水銀捕集管に捕集される。捕集後、捕集管の加熱が行われ、原子吸光部の吸収セルに導入され、水銀の吸収波長、253.7nmの吸収が測定される。これらの測定過程では2つの技術が応用されている。

(1) 予熱効果：測定装置内の再捕集水銀捕集管は170℃から200℃で予熱されている。ここでの役割はサンプリングしてきた水銀捕集管から発生する

水銀以外のガスを排気させ、水銀のみを捕集させておくためのものである。この技術により正確に水銀のみの測定が可能となる。

(2) 二段アマルガム捕集（ダブルアマルガム）技術³⁾：水銀捕集管に充填されている水銀捕集剤は量をそろえてもその粒径や充填状態はそれぞれ異なる。これらの捕集管を加熱した時の熱膨張による測定ガスに対する抵抗変化が一定にならないので測定ガスの流量が変化し感度が不安定になる。そのため、図3に示したような水銀の二段捕集技術が必要になる。

3. おわりに

以上述べたように、水銀捕集管を用いた乾式水銀捕集法は、安全に、簡便に使用でき、環境省の公定法や、JISの排ガス測定法に採用されており、環境モニタリングには最適な方法である。今後、モニタリングを必要としている各国のフィールドで用いられることを期待する。なお本稿では手分析による測定方法について述べたが、ここで述べた測定技術を応用した間欠連続測定も行われている²⁾。連続測定に当たっては調査の目的に応じて利用されたい。

参考資料

- 1) 環境省：平成25年度大気汚染状況について（有害大気汚染物質モニタリング調査結果）（平成25年）
- 2) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編：有害大気汚染物質測定の実際（平成9年）
- 3) （一社）日本電気計測器工業会編：環境計測器ガイドブック（第7版）（平成27年）