

## 水 銀

## 加熱気化原子吸光法の分析法と妥当性の確認試験の結果

&lt;JFFIA 3-Hg&gt;

## 【分析法】

## 1. 概要

この分析は液状の汚泥肥料を除く肥料に適用する。この分析法の識別記番号は JFFIA 3-Hg。

加熱気化水銀測定装置は、分析試料を高温で加熱することで試料中の水銀を気化し、水銀捕集管に金アマルガムとして濃縮する。その後、水銀捕集管を再加熱し、気化した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) の量を求める。

## 2. 装置・器具

1) 加熱気化水銀測定装置： JIS K 0121 に規定する加熱気化—金アマルガム—冷蒸気方式の原子吸光分析装置（光源部：低圧水銀ランプ）。

## 3. 試薬等

- 1) 水：水道水を水精製装置で精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水を用いる。
- 2) 添加剤（注 1）： 使用に際して 750 °C で 3 時間以上加熱する。
- 3) 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<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH）100 mg および硝酸 2mL に水 100 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。
- 4) 水銀標準液（Hg 0.1 mg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液（Hg 0.1 mg/mL）。
- 5) 水銀標準液（Hg 10 µg/mL）： 水銀標準液（Hg 0.1 mg/mL）10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで L-システイン溶液を加える。
- 6) 水銀標準液（Hg 0.2 µg/mL）： 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 0.2 µg/mL）を調製する。
- 7) 水銀標準液（Hg 0.1 µg/mL）： 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） 硫黄、ハロゲン化合物などを含む試料で、加熱時に SO<sub>2</sub>、ハロゲンガスなど干渉成分の発生が考えられる場合に添加する。活性アルミナ、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム等を主成分とし、単独または混合して使用する。また液体試料の場合、燃焼効率の向上並びに突沸防止の為、添加剤の使用を推奨する。

## 4. 測定

測定は JIS K0121 に規定する加熱気化原子吸光法により行う。具体的な測定操作は、使用する水銀専用原子吸光分析装置の操作方法に従う。これを用いた測定の一例を以下に示す。

**(4.1) 加熱気化水銀測定装置の測定条件**

使用する加熱気化水銀測定装置の仕様及び操作方法による。

分析線波長：253.7 nm

**(4.2) 検量線の作成**

- 1) 検量線用標準液 (0.1 µg/mL, 0.2 µg/mL) を 20～200 µL (Hg として 2～30 ng) マイクロピペットを用いて段階的に試料容器に採取する。
- 2) 試料容器を加熱気化水銀測定装置に挿入し、指示値を読み取る。
- 3) 別の空試験用の試料容器について、2) の操作を行い、指示値を読み取る。
- 4) 検量線用標準液及び検量線用空試験の水銀量と指示値との検量線を作成する。

**(4.3) 試料の測定**

- 1) 分析試料の一定量 (注 2) を 0.1 mg の桁まで試料容器 (注 3) にはかりとる。
- 2) 分析試料の入った試料容器を加熱気化水銀測定装置に挿入し、指示値を読み取る。
- 3) 検量線から水銀量を求め、分析試料中の水銀量 (Hg) を算出する。

(注 2) 分析試料中の水銀量や水銀測定装置の測定範囲を考慮して分析試料の採取量を定める。高濃度が予想される場合は希釈を行うか、採取量を減らす。

(注 3) 液体試料や加熱時に SO<sub>2</sub>、ハロゲンガスなど干渉成分の発生が考えられる場合は、あらかじめ添加剤を試料容器に添加した上に試料をはかりとる。

**5. 参考文献**

農林水産省農業環境技術研究所 1992. 肥料分析法 1992 年版, p.104-105. 日本肥糧検定協会

越野正義 1988. 第二改訂詳解肥料分析法, p.231-234. 養賢堂

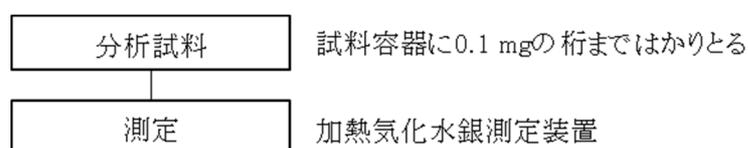


図 1 分析法のフローシート

## 【妥当性の確認試験の結果】

### 1. 適用範囲

本分析法の適用範囲は表 1 のとおりである。妥当性の確認試験は、肥料等試験法 (2019) 別添 試験法の妥当性確認の手順によって行った。

以下、分析装置として日本インスツルメンツ社製 MA-3000 を用いた結果を示す。

表 1 適用範囲

成分名	適用試料	濃度範囲 (mg/kg)	妥当性を確認 した試験室	試験方法
水 銀	液状の汚泥肥料 を除く肥料	定量下限～1.5 程度	当協会 本部	加熱気化 原子吸光法

### 2. 選択性

本試験で用いた試料ならびに採取量 10～100 mg 程度において誤差要因となる妨害は認められなかった。

### 3. 検量線

検量線用標準液および空試験の測定結果から吸光度を求めて検量線を作成した。

その結果、水銀 (Hg) は 0～30 ng において直線性が確認でき、高い決定係数 ( $r^2$ ) が得られた (図 2、3)。なお、本装置では Hg 10 ng 付近を境に低濃度用セル (図 2) と高濃度用セル (図 3) に分かれて測定される。

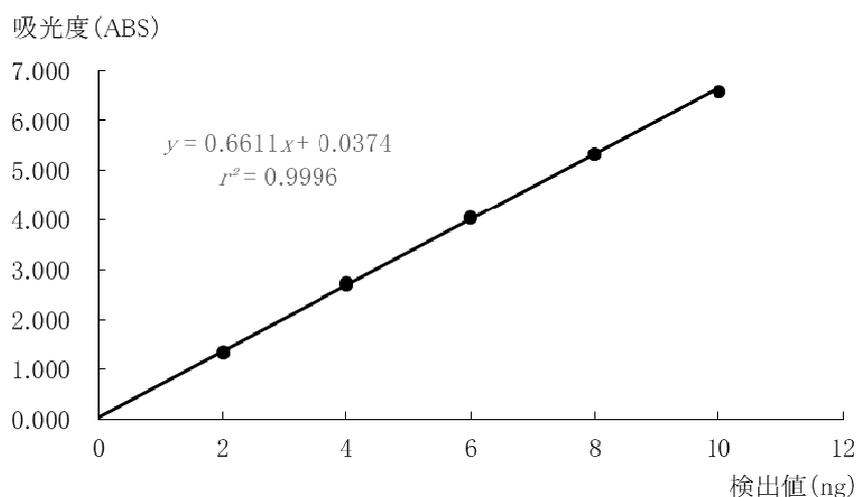


図 2 低濃度用セル (適用範囲 0～10 ng 程度) を用いた水銀 (Hg) の検量線の結果

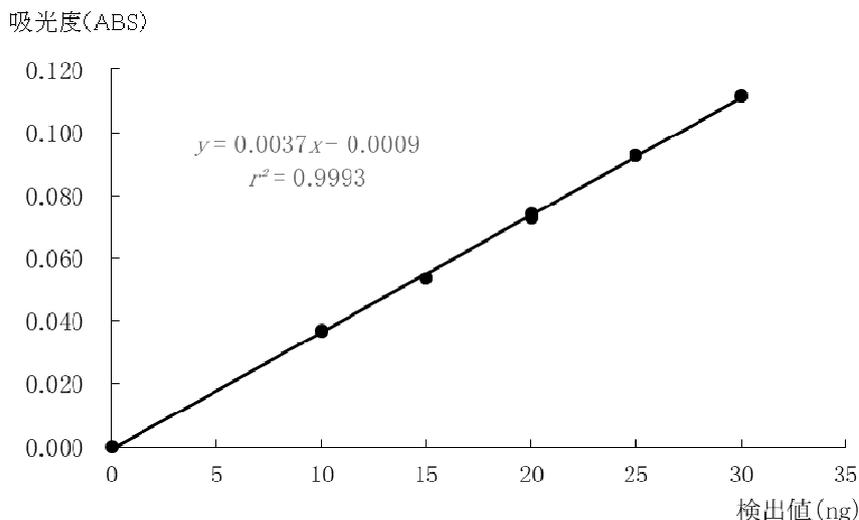


図3 高濃度用セル（適用範囲 10～30 ng）を用いた水銀（Hg）の検量線の結果

#### 4. 真度

化成肥料 4 点、工業汚泥肥料 2 点、配合肥料 2 点、汚泥発酵肥料 2 点、液状複合肥料 2 点を用いて、本分析法と肥料等試験法に掲載されている還元気化原子吸光法との間で測定結果の比較をし、95 %予測区間による相関図（図 4）に表した。

肥料等試験法（2019）における妥当性確認方法の基準では、傾き（*b*）の 95 %信頼区間に 1 が含まれ、切片（*a*）は同区間に原点（0）が含まれ、かつ相関係数（*r*）は 0.99 以上を推奨しているが、いずれもこれを満たすことが確認された（表 2）。

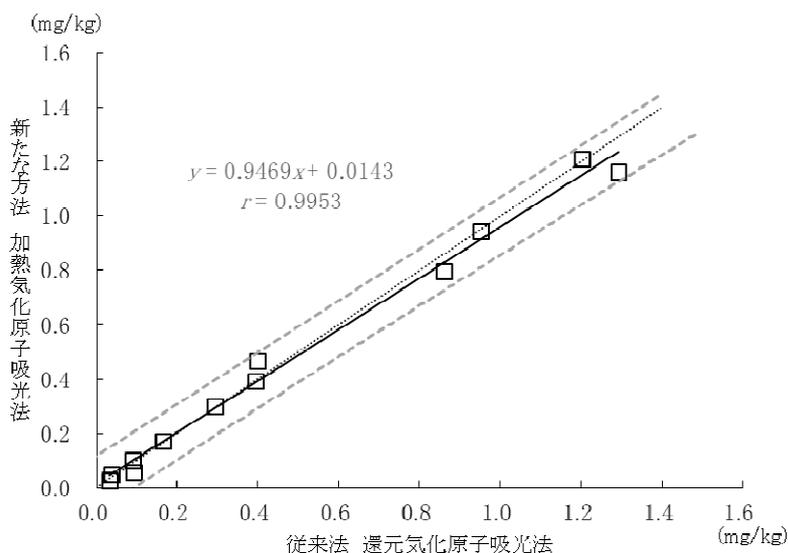


図 4 水銀における新たな方法と従来法の比較

注) 太線：回帰直線 細線： $y = x$  破線：95 %予測区間

新たな方法：加熱気化原子吸光法

従来法：還元気化原子吸光法

表 2 方法間比較による回帰直線の傾き、切片及び相関係数

成分名	方法	95 %信頼区間		回帰直線の相 関係数( <i>r</i> )
		傾き( <i>b</i> )	切片( <i>a</i> )	
水銀	加熱気化原子吸光法	0.878~1.016	-0.033~0.062	0.9953

### 5. 精度

併行精度および中間精度を確認するために、化成肥料 1 点、液状複合肥料 1 点および汚泥発酵肥料 1 点を用いて、2 点併行で日を変えて 5 回の分析を行った。

分析結果を基に一元配置分散分析を行い得られた併行精度（併行相対標準偏差）および中間精度（中間相対標準偏差）は、肥料等試験法（2019）に示される目安以内であったことから、本法は十分な精度を有していることが確認された。

表 3 日を変えての中間精度の評価の結果

成分名	試料	平均値 <sup>1)</sup> (mg/kg)	併行精度			中間精度		
			<i>S<sub>r</sub></i> <sup>2)</sup> (mg/kg)	<i>RSD<sub>r</sub></i> <sup>3)</sup> (%)	<i>CRSD<sub>r</sub></i> <sup>4)</sup> (%)	<i>S<sub>I(T)</sub></i> <sup>5)</sup> (mg/kg)	<i>RSD<sub>I(T)</sub></i> <sup>6)</sup> (%)	<i>CRSD<sub>I(T)</sub></i> <sup>7)</sup> (%)
水銀	化成肥料	0.09	0.004	4.6	11.0	0.007	7.7	18.0
	液状複合肥料	0.17	0.009	5.5	11.0	0.012	6.9	18.0
	汚泥発酵肥料	0.75	0.060	7.9	11.0	0.071	9.4	18.0

1) n=10(2点併行×試験5回)

5) 中間標準偏差

2) 併行標準偏差

6) 中間相対標準偏差

3) 併行相対標準偏差

7) 中間相対標準偏差の目安

4) 併行相対標準偏差の目安

### 6. 定量下限・検出下限の推定

定量下限および検出下限を推定するために、水銀を 0.02 mg/kg 程度を含有する化成肥料 1 点と、水銀を 0.01 mg/kg 相当量添加した家庭園芸用複合肥料 1 点を用いて、7 点併行で分析を行った。

なお、定量下限は(標準偏差)×10、検出下限は(標準偏差)×2×*t*(*n*-1,0.05)として算出した。

定量下限および検出下限は表 4 の通り推定され、公定規格における規格適合性の評価をし得るのに十分な定量下限を有していることが確認された。

表 4 定量下限ならびに検出下限の推定

成分名	試料	添加濃度 (mg/kg)	平均値 <sup>1)</sup> (mg/kg)	回収率 <sup>2)</sup> (%)	<i>S<sub>r</sub></i> <sup>3)</sup> (mg/kg)	<i>LOQ</i> <sup>4)</sup> (mg/kg)	<i>LOD</i> <sup>5)</sup> (mg/kg)
水銀	化成肥料		0.03		0.0010	0.010	0.004
	家庭園芸用複合肥料	0.01	0.01	99.9	0.0003	0.003	0.001

1) 7点併行

4) 定量下限(*LOQ*=*S<sub>r</sub>*×10)

2) (平均値/添加濃度)×100

5) 検出下限(*LOD*=*S<sub>r</sub>*×2×*t*(*n*-1,0.05))

3) 標準偏差

## 7. 頑健性

1回の測定における試料量が少ないことから、試料の均質化および測定を反復することを推奨する。

また、加熱直前まで水銀標準液を安定的に保持するために、L-システイン溶液の濃度は100 mg/Lとする。

## 8. 結果の公表

本分析法ならびに妥当性の確認試験の結果の一部は、下記に公表されている。

肥料中の水銀の加熱気化原子吸光法における妥当性の確認について

徳盛 麻生, 檜山 紗英, 引地 典雄, 今川 俊明

日本土壌肥料学会岡山大会講演要旨集 (2020)

以上