

水銀水溶液の保存方法と還元気化原子吸光法の前処理操作の 高精度化についての検討

○中西 輝展 水野 勝 河合 孝枝

1. はじめに

最近の総水銀分析装置は精度、感度の向上も目覚ましく、公定法の定める定量範囲よりはるかに低い定量下限値を達成している。より高感度な分析方法に対応した試料の保存法、損失の少ない試験法の実施が測定者に求められている。このような微量分析に対応するために、総水銀の定量操作を阻害する要因を特定し、可能な限り低減する必要がある。

ここでは、水銀の定量操作を妨害する可能性のある事項について検討した。具体的には、試料の保存方法、検量線用標準液の経時変化、加熱時の過マンガン酸カリウム着色の必要性について検討した。

2. 方法

2.1 水銀測定方法

水銀の測定は、昭和46年12月28日付け環境庁告示第59号付表2に掲げる還元気化原子吸光法で行った。

2.2 分析装置

分析装置として、開放通気型還元気化方式であるRA-5A、SC-5（日本インスツルメンツ製）を用いた。

2.3 検討内容

2.3.1 試料の保存方法の検討

検討条件は、表1のとおりとした。試験期間は23日間とした。

表1 検討した保存条件

番号	保存条件
1	PE瓶に保存し酸を添加しなかったもの
2	PE瓶に硝酸10mL/Lとなるようにしたもの(通常の保存条件)
3	PE瓶に保存し塩酸10mL/Lとなるようにしたもの
4	ガラス瓶に保存し酸を添加しなかったもの
5	ガラス瓶に保存し硝酸10mL/Lとなるようにしたもの
6	ガラス瓶に保存し塩酸10mL/Lとなるようにしたもの

2.3.2 検量線用標準液の経時変化

検量線用標準液は、希薄な水銀溶液であり、溶液中の水銀が容易に散逸しうるため、標準液作成後からの使用可能期間の長短に関して不明な点が多い。この検討では、試料と同様の操作を経て作成した標準液を常温、ガラス容器に一定の期間保存してその経時変化を調べた。

2.3.3 加熱時の過マンガン酸カリウム着色の必要性

試料中に塩化物イオンなどの還元性物質が多い検体では、過マンガン酸カリウム溶液を加えた後の15分経過時点では着色しているが、95℃の水浴加熱をすると過マンガン酸カリウムが消費

され上澄み液が無色となる場合がある。そこで、加熱中に上澄み液は無色となったが、過マンガン酸カリウム溶液を添加しない溶液と、加熱中に着色が消える度に過マンガン酸カリウム溶液を加えた溶液で水銀濃度を比較し、着色の要否を検証した。

3. 結果と考察

3.1 試料の保存方法の検討

図1に保存条件について検討した結果を示した。酸を加えない場合またはPE瓶で硝酸を添加した場合に4日経過した時点で水銀濃度の低下が確認された。塩酸で保存した場合は、23日を経過しても水銀濃度の低下は見られなかった。一方、ガラス瓶で保存した場合は、硝酸と塩酸を添加する両条件で水銀濃度の変化は小さかった。以上から現行のPE瓶で保存し硝酸を加える方法よりも、ガラス瓶に保存し硝酸を加える保存方法のほうが、水銀検体の保存には適しているといえる。

3.2 検量線用標準液の経時変化

結果を表2に示した。検量線の傾きと切片は試験期間を通してほぼ一定であった。試料と同様に処理した標準液は、還元を行っても14日以内では濃度が変化せず、検量線に使用可能であることがわかった。

3.3 加熱時の過マンガン酸カリウム着色の必要性

結果を図2に示した。上澄み液が無色となっても過マンガン酸カリウム溶液を添加せずとも水銀濃度は減少しなかった。一方、溶液が無色となる度に過マンガン酸カリウム溶液を添加した試料は、水銀濃度が過マンガン酸カリウム溶液を添加しない試料より大きくなった。これは、試験を行うために添加した過マンガン酸カリウム溶液のブランク値等が原因であると考えられる。以上から、15分間の過マンガン酸カリウムの着色が続けばその後の加熱中に無色となっても水銀の定量には問題ないことがわかった。

表2 検量線の傾きと切片と決定係数と保存日数

	0日目	7日目	14日目
検量線の傾き	3.10146	3.09848	3.10411
検量線の切片	0.02320	0.01078	0.00693
R ²	0.999946	0.999988	0.999998
St1の平均値 ($\mu\text{g/L}$)	0.2041	0.2028	0.2093
St1の標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.0024	0.0006	0.0021

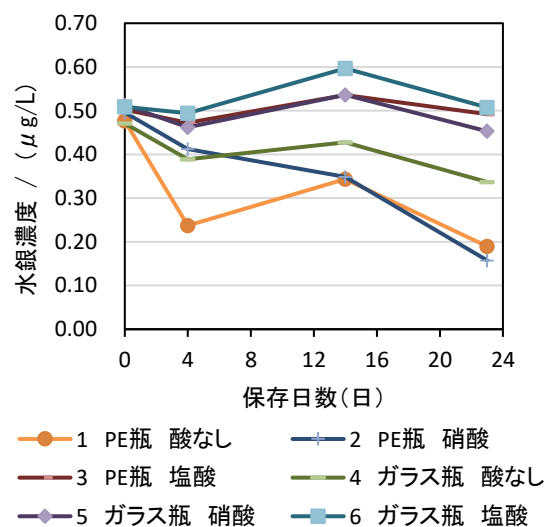


図1 各保存条件と保存日数における水銀濃度

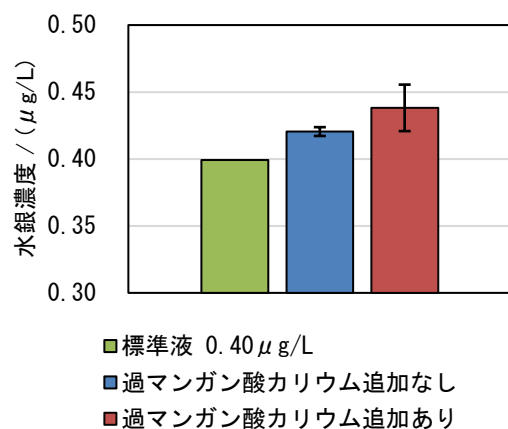


図2 加熱中の過マンガン酸カリウムの着色