

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

水銀の還元気化原子吸光法を用いた定量操作において妨害を与える可能性のある事項について検討を行い、以下の結果を得た。

試料保存の容器についてはポリエチレン瓶よりもガラス瓶で保存するほうが望ましかった。検量線用標準液は前処理を経たものは14日を経過しても安定であった。過マンガン酸カリウムの着色については15分間継続すればその後加熱中に無色となっても問題なかった。塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液による還元時には激しく振り混ぜても影響はなかった。アニオン類による妨害によって正の誤差を与えた。これらのことからより実験誤差の少ない定量操作法の条件を確認した。

キーワード 水銀, 地下水, 原子吸光光度計, 試料保存

1 はじめに

我が国では、大気、水質、土壌の水銀の排出について環境基準や排出基準を設け、対策を行っている。水質については、地下水や公共用水域において維持、達成することが望ましい基準として全国一律の環境基準を設定し、工場・事業場に排水規制、地下浸透規制等を行っている。環境基準値として0.0005mg/Lが定められている。測定法としては還元気化原子吸光法が採用されており、最近の分析装置は精度、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が分析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、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、試料の保存方法の検討、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、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液による還元時の水銀の揮散及び水銀イオンと結合することで定量操作を妨害する可能性のあるアニオンの影響について検討した。

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。以下に測定方法の概略を示す。

- ① 試料20mLを試験管に採る。
- ② 硫酸1mLと硝酸0.5mLを加える。
- ③ 過マンガン酸カリウム溶液(5w/v%)2mLを加えて振り混ぜ、約15分間放置する。この時、過マンガン酸カリウムの紅色が消える場合には、紅色が15分間持続するようになるまで、過マンガン酸カリウムを少量ずつ追加する。
- ④ ペルオキシ二硫酸カリウム溶液(5w/v%)1mLを加え、約95℃の水浴中に浸せきして2時間加熱する。
- ⑤ この溶液を室温に冷却し、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(10w/v%)0.8mLを加えて振り混ぜ、過剰の過マンガン酸カリウムを還元する。
- ⑥ 25mLの刻線まで純水を定容する。
- ⑦ 5mLを測定用試験管に採り、原子吸光分析装置にセットする。オートサンプラーにより(1+1)硫酸0.9mLと硫酸酸性塩化すず(II)溶液(10w/v%)0.5mLが加えられ、通気により水銀蒸気が吸光セルに導入される。
- ⑧ 波長253.7nmの光の吸光度を測定し、ピーク面積を測定する。

なお、検量線の作成を試料操作と同様の方法で行った。図中のグラフについてエラーバーは、その標準偏差を表示した。

2.2 使用試薬

測定には表1に掲げる試薬、標準液を使用した。

表1 使用した試薬一覧

名称	種類, グレード等
純水	Milli-Q 超純水
硝酸	有害金属測定用, 富士フィルム和光純薬
硫酸	有害金属測定用, 富士フィルム和光純薬
塩酸	有害金属測定用, 富士フィルム和光純薬
過マンガン酸カリウム溶液	排水試験用, 富士フィルム和光純薬
ペルオキシ二硫酸カリウム	窒素・りん測定用, 富士フィルム和光純薬
塩化ヒドロキシルアンモニウム	富士フィルム和光純薬
水銀標準液	Hg100, 富士フィルム和光純薬
塩化不溶物(II)二水和物	有害金属測定用, 富士フィルム和光純薬
アニオン標準液 1	Merck, アニオン マルチエレメントスタンダード I, 1000 mg/L: F ⁻ , PO ₄ ³⁻ , Br ⁻ in H ₂ O Certipur
アニオン標準液 2	Merck, アニオン マルチエレメントスタンダード II, 1000 mg/L: Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ in H ₂ O Certipur

2.3 測定装置

水銀測定には RA-5A, SC-5 (日本インスツルメンツ製) を用いた。この装置は開放通気型還元気化方式を採用し、指示値である吸光度は測定時間の積分値を示している。当所で使用した装置の装置検出下限と方法定量下限を表2に示した。装置検出下限と方法定量下限の算出は、JIS K 0121: 2006 原子吸光分析通則附属書(規定)原子吸光分析装置の使用判定項目によった。測定値が環境基準値を下回っても方法定量下限以上である場合に定量可能とした。

表2 測定装置の測定検出限界と方法定量下限

装置名	装置検出下限 (μg/L)	方法定量下限 (μg/L)
RA-5	0.001	0.009

3 結果と考察

3.1 試料の保存方法の検討

試料の保存方法について検討した。当所において、通常の地下水または工場排水の溶液の保存条件は、ポリエチレン製瓶 (PE 瓶) に保存し硝酸 10mL/L としている。今回の実験で、検討した保存条件は、表3のとおりとした。容器については、PE 瓶とガラス瓶とした。酸については、硝酸、塩酸、また酸を加えない

こととした。水銀標準液は、0.500 μg/L となるように各検液に加えた。

表3 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
2	PE 瓶に硝酸 10mL/L となるようにした (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
4	ガラス瓶に保存し酸を添加しなかった
5	ガラス瓶に保存し硝酸 10mL/L となるようにした
6	ガラス瓶に保存し塩酸 10mL/L となるようにした

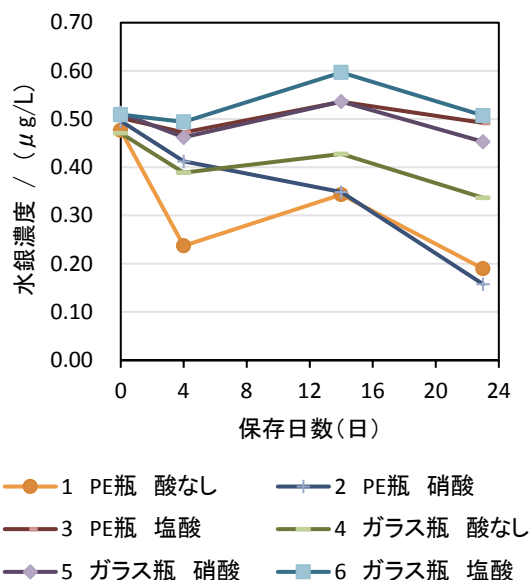


図1 各保存条件と保存日数における水銀濃度変化

図1に保存条件について検討した結果を示した。PE 瓶の保存では、酸を加えない場合及び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。硝酸で保存した場合でも速やかに測定すべきであることを示している。同じPE瓶でも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。PE瓶で水銀溶液を保存する場合には、塩酸で保存すると濃度低下が抑えられることがわかった。ただし、塩酸で保存すると系中に還元物質としての塩化物イオンが多量に存在するため、過マンガン酸カリウムによる酸化反応が妨害され過マンガン酸カリウム溶液の添加量に注意する必要があることから、前処理を考慮すると塩酸よりも硝酸の使用が望ましい。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。また、酸を添加しない条件でも水銀濃度の低下は起こったが、PE 瓶よりも水銀濃度の低下幅は低かった。

このことから現行の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。また、現行のPE 瓶に保存した場合は直ちに分析する必要がある。

3.2 検量線用標準液の経時変化

次に、検量線用標準液の経時変化を調べた。検量線用標準液は、試料と同様の操作により作製し、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を加えて、過剰の過マンガン酸カリウムを還元した状態で常温、ガラス容器に保存した。公定法ではこの程度の希薄な水銀標準液は使用時に調製することとなっている。図 2-1 に 0 日、7 日、14 日目の標準液の検量線を示した。測定 3 回分の検量線を重ね合わせた。表 4 に、図 2-1 で示した検量線の傾きと切片、 R^2 値と検量線の最も低濃度の点 (St1, $0.200 \mu\text{g/L}$) を 5 回繰り返し測定した平均値と標準偏差を示した。図 2-1 では、3 本の検量線はほぼ同じ傾きと切片を持ち、重なって表示されており、 R^2 値も 0.9999 以上と高い値を示した。その平均値は 14 日を経過して変化せず、標準偏差も平均値に比べて十分小さかった。最も低濃度である $0.200 \mu\text{g/L}$ の溶液でも濃度変化はしないことがわかった。さらに水銀分析装置 RA-5 の装置定量下限からはこの濃度の 20 分の 1 の $0.0100 \mu\text{g/L}$ の水銀濃度も定量可能であると予測される。図 2-2 に希薄な水銀溶液を測定した結果を示した。最高濃度の水銀濃度は、 $0.200 \mu\text{g/L}$ であり、最低濃度は $0.00625 \mu\text{g/L}$ である。 R^2 値は、0.9979 と十分な値を示している。このことから、試料と同様に処理した標準液は、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液による還元を行っても 14 日以内では希薄溶液であっても濃度が変化せず、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について

次に、加熱中に過マンガン酸カリウム溶液追加の有無による水銀濃度の変化を調べた。試料中に妨害物質として塩化物イオンが多い検体では、過マンガン酸カリウム溶液を加えた後 15 分で、過マンガン酸カリウムの紅色が消えることがある。その場合は公定法では紅

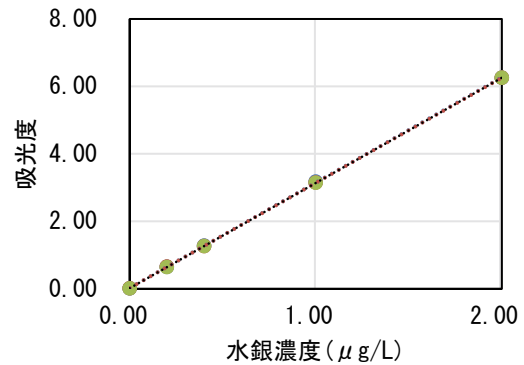


図 2-1 水銀濃度と吸光度の関係

表 4 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 値	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

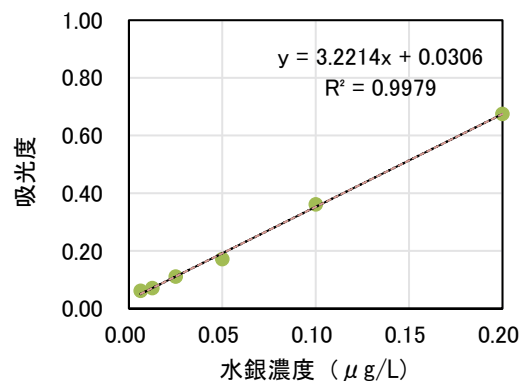


図 2-2 希薄な水銀溶液と吸光度の関係

色が 15 分間継続するまで少量ずつ過マンガン酸カリウム溶液を加えることになる。しかし、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ても 95°C 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。これは、塩化物イオン等の還元物質と過マンガン酸カリウムが反応し、消費されたためである。無色になった場合については、公定法では言及がなく、何もしなくてもよいことになっているが、このまま加熱を続けてもよいのかが分析者の疑問となっていた。

そこで、水銀標準液を添加した検体に塩酸を過マンガン酸カリウムの着色がなくなるまで加えた溶液を 2 グループ用意した。測定操作のフローチャートを図 3-1 に示した。水銀標準溶液の添加量は、 $0.400 \mu\text{g/L}$ となるように添加した。一方には、無色の状態から 15 分間の過マンガン酸カリウムの着色が続くまで過マンガ

ン酸カリウム溶液を加え、2 時間加熱した。加熱中には、上澄み液は無色となるが、操作しなかった。他方には、上記の操作に加え、加熱中に着色が消えるたびに過マンガン酸カリウム溶液を加え続けた。このグループは過マンガン酸カリウム溶液により溶液量が増えたので 25mL に定容するために、さらに 6 時間程度加熱した。

図 3-2 には、過マンガン酸カリウム着色の有無における試験結果を示した。3 検体の並行試験を行った。その結果、過マンガン酸カリウムを追加していない溶液は加熱を始めてすぐに無色となったが、設定濃度 $0.400 \mu\text{g/L}$ に対して測定値は、 $0.420 \mu\text{g/L}$ と水銀濃度は減少せず加熱操作を経ても水銀の損失はなかった。標準偏差は $0.0032 \mu\text{g/L}$ と標準液のそれとほぼ同じ値であった。したがって、加熱中に溶液が無色となっても過マンガン酸カリウム溶液を添加する必要がないことがわかった。一方、過マンガン酸カリウム溶液を追加したグループは、平均値が 4% 程度、標準偏差は 5 倍程度大きな値となった。これは、この試験条件を行うために滴下した塩酸、過マンガン酸カリウム溶液、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液の試薬ブランク値、液量を減らすために行った長時間の加熱等の追加の操作が増えたことが原因と考えられる。

無色となった状態で過マンガン酸カリウム溶液を追加しなくても水銀の損失がない原因を以下に挙げる。

(1) 過マンガン酸カリウムは還元されると二酸化マンガ(IV)となり、溶液中に黒色固体として析出するが、水銀がこれに吸着されたこと。(2) 二酸化マンガ(IV)の酸化還元電位が関係し¹⁾ 水銀が二価から還元を受け 0 価の金属水銀となるよりも、先に二酸化マンガ(IV)が還元を受け二価のマンガイオンとなり、金属水銀となって散逸するのを防いでいることが考えられる。したがって黒色の二酸化マンガ(IV)が視認される場合は、水銀が二酸化マンガ(IV)によって捕捉されているので散逸しないと推測される。

3.4 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液による還元時の水銀の揮散について

次に、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液により還元する時また還元後に、激しく攪拌する実験をした。塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を検体に加えると、過マンガン酸カリウム、二酸化マンガの還元が起こり、捕捉されていた水銀イオンが実験系中に放出される。その時に、塩化ヒドロキシルアンモニウムは過

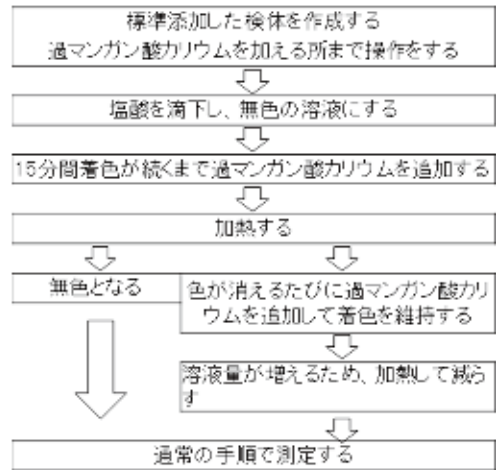


図 3-1 加熱中の過マンガン酸カリウム着色実験の操作フローチャート

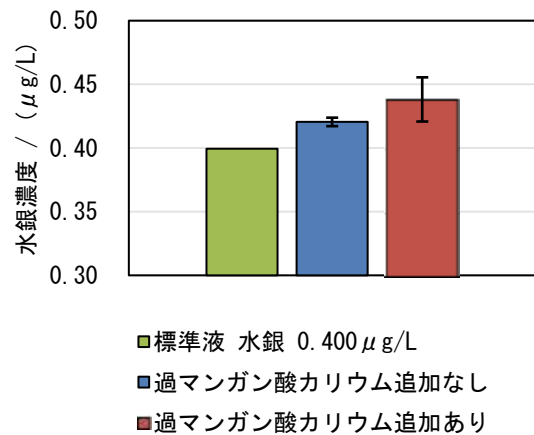


図 3-2 加熱中の過マンガン酸カリウムの着色 2 条件における水銀濃度の測定結果

ン酸カリウムとは素早く反応するが、二酸化マンガとの反応には 30 秒程度要し、また二酸化マンガの固体はすべて溶解させるため良く攪拌する必要がある。同時に、塩化ヒドロキシルアンモニウムはゆっくりではあるが、水銀イオンを還元するとされている²⁾ ため、還元後の操作は素早く、なるべく泡立てず行うとされている。還元時の攪拌の激しさがどの程度の水銀濃度に影響を与えるかは不明であるため検証した。水銀標準液を添加した検体を用意し、激しく振り混ぜて還元した後に測定し、またこの検体を還元してからさらに 1 分間激しく試験管の中で振り混ぜ 30 秒静置してから測定した。

図 4 に振り混ぜ試験の結果を示した。3 検体の並行試験を行った。水銀標準液の添加量は、 $0.200 \mu\text{g/L}$ とした。試験の結果、回収率はほぼ 100%であった。水銀濃度の平均値は、還元時に振り混ぜた時は、 $0.204 \mu\text{g/L}$ 、

さらに1分間振り混ぜた時は、 $0.208 \mu\text{g/L}$ であった。また、振り混ぜを行った両条件でこの水銀濃度の平均値の差が統計的に有意かを確かめるため有意水準5%で両側検定の t 検定を行ったところ、 $t(4)=1.62$, $p=0.16$ となり、両条件の平均値について有意な差はなく、水銀濃度に変化はみられなかった。したがって、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液により還元をする時、また還元後の溶液を激しく振り混ぜても水銀濃度に変化はなく、振り混ぜることで特に問題は生じないことがわかった。ただし、還元反応では塩化ヒドロキシルアンモニウムが酸化され窒素ガスが生じるために内圧に注意する必要がある。

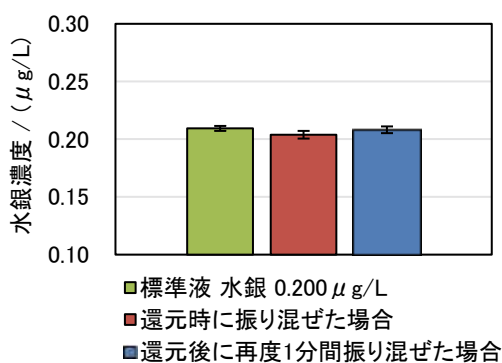


図4 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液による還元を行う時に振り混ぜた場合と還元後にさらに1分間振り混ぜた場合の水銀濃度

3.5 アニオンによる妨害の影響について

次に、アニオンによる水銀定量の妨害の影響を調べた。地下水検体には一定量のアニオンが含まれており、水銀イオンと結合することで定量操作を妨害する可能性がある。検体には水銀を $0.200 \mu\text{g/L}$ となるように水銀標準液を添加した。添加する妨害アニオンの溶液はアニオン標準液1, 2を混合して使用した。このアニオン混合標準液には、フッ化物イオン、リン酸イオン、臭化物イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンが 1000mg/L 含まれている。このアニオン混合標準液を検液に 20mg/L または 100mg/L となるように添加した。その結果を図5に示した。アニオン未添加の検体は、水銀濃度が $0.209 \mu\text{g/L}$ となった。アニオンを 20mg/L 添加した検液は、 $0.230 \mu\text{g/L}$ 、アニオンを 100mg/L 添加した検液は、 $0.251 \mu\text{g/L}$ となり、アニオン 20mg/L の検体よりも大きくなった。また、標準液とアニオン 20mg/L の検体の水銀濃度の平均値の差が統計的に有意かを確かめるため、有意水準5%で両側検定の t 検定を

行ったところ、 $t(6)=4.991$, $p=0.002$ となり、両条件の平均値について有意な差が見られた。よって、アニオンを多量に含んだ検体では吸光度に正の誤差が与えられ定量が僅かに妨害されることがわかった。

アニオンを多量に含んだ地下水検体には、通常、塩化物イオンが多量に含まれている。塩化物イオンが酸化されて生じた塩素ガスが吸光度に正の誤差を与えたことが疑われた。そのため、アニオンを添加した検体にさらに塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を検体 20mL に対して 1mL を添加して、塩素ガスを塩化物イオンに還元してから測定した。その結果、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を加える前後で差は生じなかった。したがって、塩素ガスが吸光度に正の誤差を与える原因ではないことがわかった。また、試験の操作上、硝酸イオン、硫酸イオンが添加量よりも多量に含まれているので、これらも正の誤差の原因ではない。よって、フッ化物イオン、リン酸イオン、臭化物イオンのいずれかが正の誤差の原因であると推測された。アニオン標準液1, 2にはカウンターカチオンとしてナトリウムイオンが含まれている。これが原因である可能性も排除できていないために、今後、追加の実験を行い確認する必要がある。

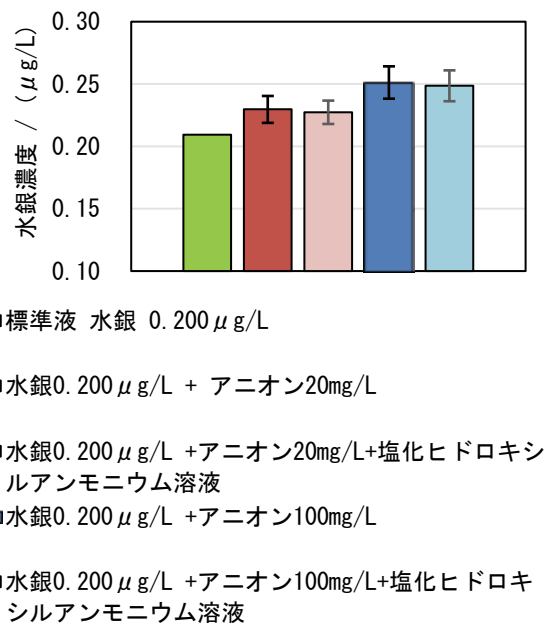


図5 アニオンを添加した時の水銀濃度
上記の溶液に塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を添加した時の水銀濃度

4 ま と め

試験検体は、ガラス瓶に硝酸または塩酸を添加して保存した場合に最も水銀濃度の低下が抑えられ、20日程度は保存できる。PE 瓶に保存した場合は硝酸を添加した場合であっても直ちに試験操作を行うことが望ましい。試験操作と同様の処理をした検量線用標準液は、希薄溶液であっても2週間は使用可能であった。塩化物イオンを多量に含む検体について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かった。塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液により還元する時、還元後に、激しく振り混ぜても定量に影響はないことがわかった。アニオンを多量に含んだ検体では吸光度に正の誤差を与えることがわかった。また、フッ化物イオン、リン酸イオン、臭化物イオンのいずれかが原因であると示唆された。

文 献

- 1) 渡部欣愛, 柏平伸幸, 牧野和夫, 桐田久和子, 西川雅高, 渡辺靖二, 四ノ宮美保: 分析技術者のための新明解環境分析技術手法: しらかば出版, 140(2001)
- 2) 渡部欣愛, 柏平伸幸, 牧野和夫, 桐田久和子, 西川雅高, 渡辺靖二, 四ノ宮美保: 分析技術者のための新明解環境分析技術手法: しらかば出版, 143(2001)