

資料

還元気化原子吸光光度法を用いた水銀分析の操作ブランク低減に関する検討

古賀敬興

還元気化原子吸光光度法を用いた水銀分析について、操作ブランクの低減方法について検討した。作業環境への暴露、分解試薬の添加、加熱及び放冷操作の 3 つの条件が揃った際に正の誤差が生じることが確認できた。加熱及び放冷時において試験管に蓋をすることで操作ブランクが低減できることが確認でき、これによってより安定した信頼性の高い分析結果を得ることができると期待される。

[キーワード：水銀、還元気化原子吸光光度法、コンタミネーション]

1 はじめに

当所では還元気化原子吸光光度法を用いた水道水中の水銀分析を行っている。水銀は水道水質基準項目 (51項目) に設定されており、その基準は 0.5 µg/L 以下である。定量下限値は原則基準値の 1/10 以下とされていることから、定量下限 (検量線下限値) は 0.05 µg/L としている。分析操作は、公定法である告示¹⁾の別表第 7 に従い、検水に分解試薬として酸を添加し、加熱分解後塩化スズ (II) を添加することで水銀を還元気化させ原子吸光光度計で測定するというものである。本測定において操作ブランクは機器ブランク (分解操作を行っていない超純水を測定したもの) に比べて大きな吸光度が測定されており、サンプル調製及び測定日によってその大きさにばらつきが見られていた。このことから、操作の過程に正の誤差要因が存在することが示唆された。そこで、より安定した信頼性の高い分析結果を得ることを目的として操作ブランク低減方法について検討したので報告する。

2 試験方法

2・1 検討項目

正の誤差要因として、分解処理時のコンタミネーションと、添加試薬のコンタミネーションが疑われたため、この 2 つについて検討した。送液及び送気ラインの汚れも正の誤差要因となり得るが、その影響は検体処理方法によらず一定であると考えられること、定期的な洗浄及び部品交換を行っていること、機器ブランクの測定では定量値に影響を与えるほどの吸光度は測定されていないことから検討項目とはしなかった。

JIS K 0102 (2019) 66.1 全水銀において原子吸光光度法を用いた水銀測定ではベンゼンやアセトンが 253.7 nm の

波長の光を吸収することで正の誤差を生むことが指摘されている²⁾。加熱操作を行う実験室ではアセトンなどの有機溶剤を使用することがあるため、これら有機溶剤が測定サンプルに混入した可能性が考えられた。また、過マンガン酸カリウム溶液は空気中の水銀を吸収しやすいことが指摘されており³⁾、大気汚染防止法施行規則に基づく排ガス中のガス状水銀の分析³⁾においては、ガス状水銀の吸収液として硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液が採用されている。当所における水道水中の全水銀測定のための分解処理は、試験管に検体と過マンガン酸カリウム溶液等の酸を添加した後、蓋をせずに加熱操作を 2 時間行い放冷するものである。これには 2.5 時間程度の時間を要しており、この間にコンタミネーションの影響を受けた可能性が考えられた。

試薬のコンタミネーションについては、前述のとおり特に過マンガン酸カリウム溶液のコンタミネーションについて確認する必要があると考えられた。

2・2 試薬等

水銀標準溶液は 100 mg/L 水銀標準液 (JCSS) を 1 % 塩酸 (有害金属測定用)、1 % 硝酸 (有害金属測定用) となるように段階的に希釈して 2.5 µg/L となるように調製したものをを用いた。硫酸 (1+1) は硫酸 (有害金属測定用) を超純水で希釈したものをを用いた。塩化スズ (II) 溶液は塩化スズ (II) 二水和物 (有害金属測定用) 10 g を超純水 60 mL に加え、更に硫酸 3 mL を加えて加熱溶解させ、冷後、超純水を加えて 100 mL に定容したものをを用いた。5 % 過マンガン酸カリウム溶液は排水試験用を用いた。10 % 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液は超純水 100 mL に対して塩化ヒドロキシルアンモニウム (有害金属測定用) を 10 g 溶解させたものをを用いた。アセトン及びヘキサンは残留農薬・PCB 試験用 (濃縮 5000) をを用いた。これらの試薬は富士フィルム和光純薬 (株) 製のものである。超

純水は超純水製造装置 RFU665DA (アドバンテック東洋(株)) で製造したものを用いた。検体には超純水を用いた。

還元気化原子吸光光度計には RA-3A (日本インスツルメンツ(株)) を用いた。

2・3 試験条件

試験は告示の別表第 7 に従い実施した。検体 5 mL を 15 mL 試験管に採り、硫酸 (1+1) 0.5 mL、硝酸 0.2 mL 及び 5% 過マンガン酸カリウム溶液 0.5 mL を加えた (分解試薬添加)。その後、試験管に蓋をせずにウォーターバスを用いて 95°C の条件で 2 時間加熱した。30 分間放冷し常温まで冷却した後、10% 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 0.2 mL を加えよく攪拌したものを測定サンプルとした。これに塩化スズ (II) 溶液 0.3 mL を加えた後直ちに通気装置に連結してバブリングし、波長 253.7 nm で吸光度を測定した。この条件 (従来法) を標準条件とし、2・4 及び 2・5 に示す検討試験を併せて実施した。検量線用標準系列は、0.05, 0.1, 0.3, 0.5 µg/L となるように 2.5 µg/L 水銀標準溶液を段階的に超純水で希釈して 5 mL としたものを測定サンプルとした。定量には測定から得られた吸光度のピーク面積を用いた。

2・4 有機溶剤の影響確認

水銀分析作業を行う試験室で定常的に用いている有機溶剤について、混入した際の影響を確認した。用いた有機溶剤はアセトンとヘキサンであり、これらは主に有機分析に使用する器具の洗浄に用いている。アセトンとヘキサンそれぞれについて、以下の 2 条件で測定サンプルを調製

し測定 (n=4) を行った (図1 (a) 及び (b))。

(a) 超純水 5 mL にアセトン又はヘキサン 10 µL を加え、分解試薬添加、加熱及び放冷操作 (蓋無し)、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液添加を行ったもの (アセトン、ヘキサン 加熱有り)

(b) 超純水 5 mL にアセトン又はヘキサン 10 µL を加え、分解試薬添加、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液添加を行ったもの (アセトン、ヘキサン 直前調製)

また、比較のため 2.5 µg/L 水銀標準溶液 0.6 mL を超純水で希釈し 5 mL としたもの (0.3 µg/L) を標準条件で分解処理したサンプルを調製した。

2・5 誤差要因の検討

加熱時におけるコンタミネーション及び試薬のコンタミネーションの影響を確認するため、以下の (c)~(j) の 8 条件で測定サンプルを調製し測定 (n=5) を行った (図 1 (c)~(j))。実際の分析業務においては (c) 及び (d) の結果は操作ブランク、(i) の結果は機器ブランクに当たる。

(c) 加熱及び放冷時において試験管に蓋をつけずに処理したもの (蓋無し、標準条件)

(d) 加熱及び放冷時において試験管に蓋をつけて処理したもの (蓋有り)

(e) 分解試薬を添加せず、蓋をつけずに加熱及び放冷したもの (試薬添加無し)

(f) 加熱操作を行わず 2.5 時間蓋をつけずに室温で静置したもの (蓋無し・加熱無し)

(g) 加熱操作を行わず 2.5 時間蓋をつけて室温で静置

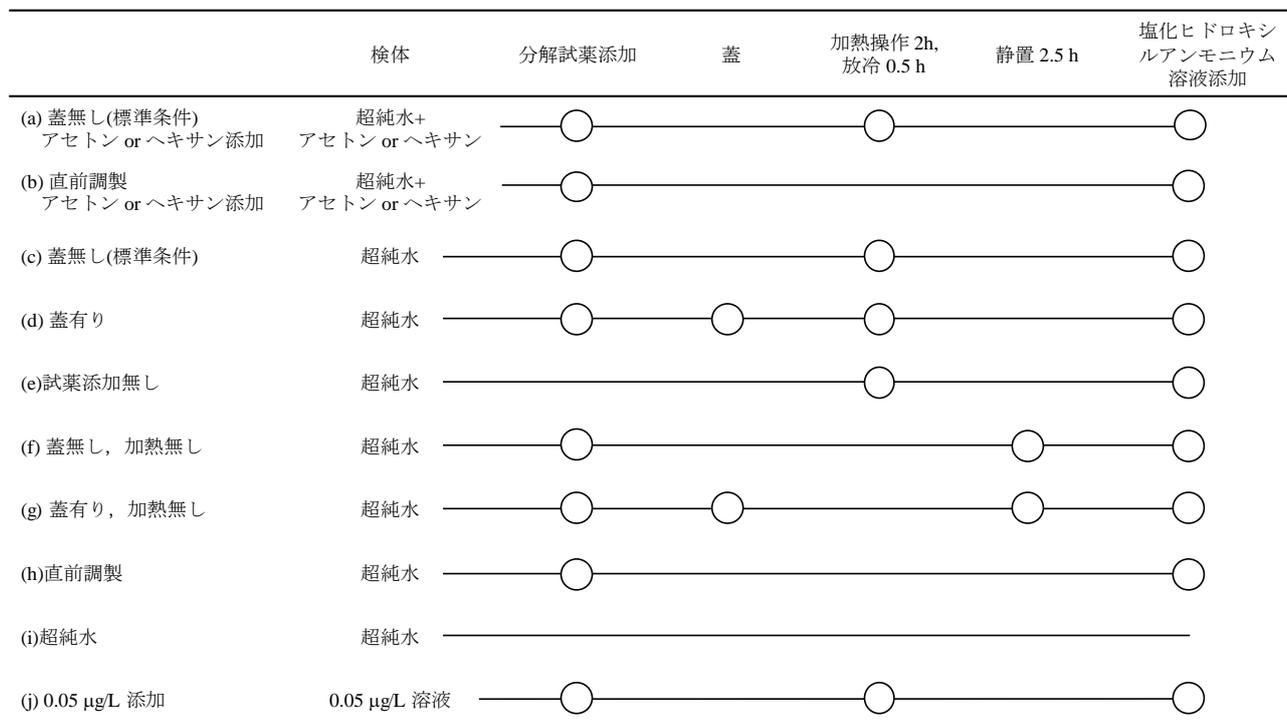


図 1 各サンプルの処理条件 (a), (b) は n=4, (c)~(j) は n=5

したもの (蓋有り・加熱無し)

(h) 分解試薬添加後、直ちに塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を添加したもの (直前調製)

(i) 超純水を測定サンプルとしたもの (超純水)

(j) 検体として 2.5 µg/L 水銀標準溶液 0.1 mL を超純水で 5 mL に希釈したもの (0.05 µg/L) を用い (c) と同様に処理したもの (0.05 µg/L 添加)

用いた蓋は、試験管に被せるものであり、密閉性はない。各サンプルのピーク面積は (i) 超純水サンプルのピーク面積との差とした。

また、(c) 及び (d) の調製方法によって検量線用標準系列を 3 併行それぞれ調製し測定を行った。標準系列の濃度は 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 µg/L とした。測定の結果から妥当性評価ガイドライン⁴⁾に従い検量線の真度及び併行精度を評価した。

3 結果

3・1 有機溶剤の影響

各条件で測定されたピーク面積を表 1 (a), (b) に示す。

(a) アセトン添加 (0.31)、(a) ヘキサン添加 (0.14)、(b) ヘキサン添加 (0.05) で測定されたピーク面積は、水銀濃度換算で < 0.05 µg/L であり正の誤差は確認できなかった。一方 (b) アセトン添加 では水銀濃度換算で 0.3 µg/L に相当するピーク面積が測定され、正の誤差が確認できた。アセトン添加のサンプルについて、加熱操作の有無で異なる結果になったことから、95°C の加熱操作でアセトン (沸点 56°C) が揮発したことが考えられた。

図 2 に標準溶液 (0.3 µg/L) と (b) アセトン及びヘキサン添加サンプルの吸光度プロファイルを示す。標準溶液 (0.3 µg/L) と (b) アセトン (0.3 µg/L 相当) のピーク形状を比較すると、標準溶液はピークの立ち上がりが鋭く、その後は指数関数的に吸光度が低下していたのに対し、アセトンによる吸光は、立ち上がり及びその後の吸光度低下が緩やかであった。このピーク形状から、標準溶液では塩化スズ (II) 溶液添加及びバブリング開始後に溶液中の水銀が短時間で還元気化されるのに対し、アセトンはバブリングによって緩やかに気化していることが推測された。水銀の測定において図 1 (b) アセトンに見られるようなピーク形状が確認された場合は、水銀ではない物質の混入によって正の誤差が生じた可能性があり、誤差要因の検討や他の分析方法による確認等を行うことが望ましいと言える。

3・2 誤差要因の検討結果

加熱時におけるコンタミネーション及び試薬のコンタミネーションの影響を確認した結果を表 1 に示す。(c) 蓋無し (標準条件) ではピーク面積 0.48、(d) 蓋有りではピ

表 1 各サンプルの測定結果

((a), (b) n = 4、(c)~(j) n = 5 の平均と標準偏差)

	ピーク面積	標準偏差
(a) 蓋無し(標準条件)		
アセトン添加	0.31	0.10
ヘキサン添加	0.14	0.04
(b) 直前調製		
アセトン添加	4.2	0.47
ヘキサン添加	0.05	0.02
(c) 蓋無し(標準条件)	0.48	0.03
(d) 蓋有り	0.14	0.06
(e) 試薬添加無し	0.01	0.01
(f) 蓋無し、加熱無し	0.06	0.02
(g) 蓋有り、加熱無し	0.04	0.02
(h) 直前調製	0.04	0.02
(i) 超純水	0.00	0.01
(j) 0.05 µg/L 添加	1.42	0.10

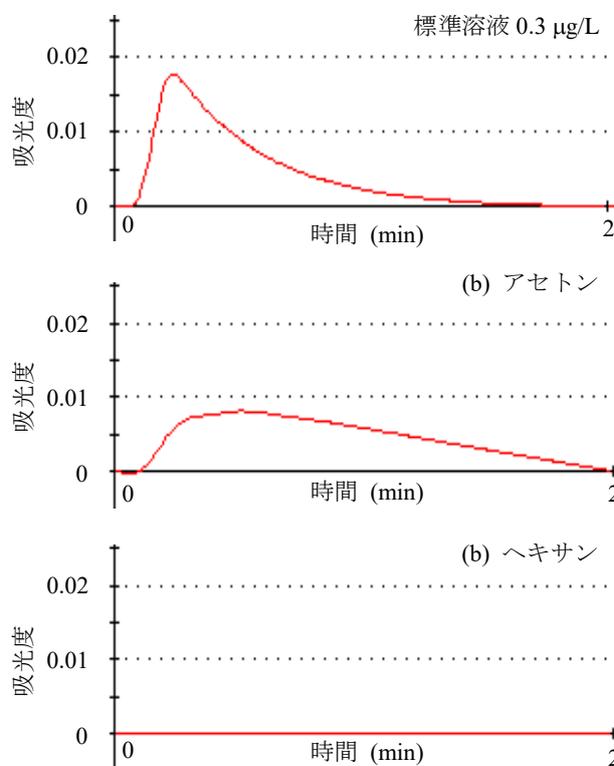


図 2 水銀標準溶液、アセトン及びヘキサン添加サンプルの吸光度プロファイルの比較

ーク面積 0.14 であり、加熱及び放冷時に試験管に蓋をすることで正の誤差を低減できることが確認できた。

(e) 蓋無し (標準条件) の条件から、分解試薬を添加しない条件としたものが (e) 試薬添加無し (ピーク面積 0.01)、加熱及び放冷をしない条件としたものが (f) 蓋無し・加熱無し (ピーク面積 0.06) であり、どちらも正の誤差が確認できない程度までピーク面積が小さくなった。前述の蓋の有無の結果と併せて、作業環境への暴露、分解試薬の添加、加熱及び放冷操作の 3 つの条件が揃った際に正の誤差が生じることが確認できた。

また、(h) 直前調製 (ピーク面積 0.04) と (i) 超純水においても有意な差は無く、添加試薬のコンタミネーションは確認できなかった。

この正の誤差について考察するため、(c) 蓋無し (標準条件) で得られたピーク形状 (図 3) を確認した。ピーク形状は図 1 で示した標準溶液のものと類似しており、この正の誤差は、塩化スズ (II) 溶液添加及びバブリング時に短時間で気化する物質に起因するものであると考えられた。作業環境中からの水銀混入が最も疑われたが、硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液は液温が低いほど水銀の吸収効率が高くなるとされており³⁾、(c) 蓋無し (標準条件) と (f) 蓋無し・加熱無しの結果と整合しないため、作業環境中からの水銀の混入以外の要因が疑われた。

次に (c) 蓋無し (標準条件) 及び (d) 蓋有りの条件で調製した検量線用標準系列の試験結果を表 2 及び図 4 に示す。図 4 の作図には 3 併行で実施した試験の平均値を用いた。表 2 及び図 4 に示すとおり、(d) 蓋有りでは (c) 蓋無し (標準条件) と比較して、各性能パラメータは同等以上であり、各濃度でピーク面積は小さかった。

以上のように、我々の分析環境では試薬由来のコンタミネーションの影響は小さく、分解試薬を添加し作業環境へ暴露させた状態で加熱及び放冷操作を行うことで正の誤差が生じることが確認できた。正の誤差要因の特定及びその機構の考察は十分ではないが、作業環境中からコンタミネーションに繋がる物質が混入したことが考えられ、加熱及び放冷中に試験管に蓋をすることでその影響の緩和が可能であることが確認できた。これによってより安定した信頼性の高い分析結果を得ることができると期待される。

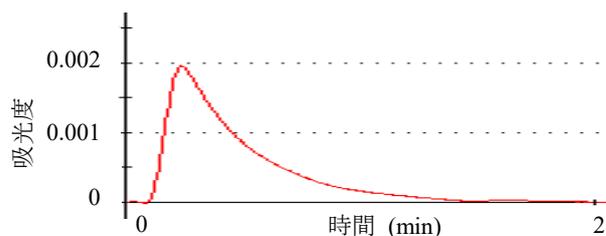


図 3 (c) 蓋なし (標準条件) の吸光度プロファイル

表 2 標準系列の性能パラメータ (3 併行)

	R ² 値平均 (-)	各濃度の真度の範囲 (%)	各濃度の併行精度の範囲 (RSD%)
(c) 蓋無し (標準条件)	0.9998	98.5 ~ 107.6	0.20 ~ 6.92
(d) 蓋有り	0.9999	99.0 ~ 104.6	0.32 ~ 2.92

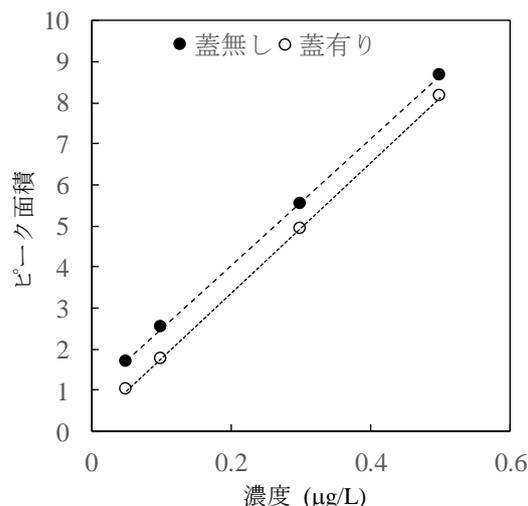


図 4 検量線評価結果 (3 併行)

文献

- 1) 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法 (平成15 年厚生労働省告示第 261 号 最終改正令和 2 年 3 月 25 日厚生労働省告示第95号)
- 2) 並木博ら: 詳解 工場排水試験方法 改定 4 版, 第 1 版, p. 510, 2008, (財団法人日本規格協会, 東京)
- 3) 排出ガス中の水銀測定法 (環境省告示第 94 号 平成 28 年 9 月 26 日)
- 4) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン (平成 24 年 9 月 6 日付け健水発 0906 第 1 号別添 (最終改正: 平成 29 年 10 月 18 日付け薬生水発 1018 第 1 号))