

ノート

水道水質検査精度管理用の配布試料の安定性に関する研究 (1) —水銀 (Hg) —

寺内 正裕, 中川 裕將, 井手吉範久, 伊豫 浩司*

Stability of Sample Solution for the Analytical Quality Control (1) —Hg—

MASAHIRO TERAUCHI, HIROYUKI NAKAGAWA, NORIHISA IDEYOSHI and KOUJI IYO*

(Received Sep.29, 2000)

The unstableness of mercury (Hg) in solution is well known. The analytical quality control of Hg in tap water requires its stability in solution.

Various factors, such as container materials, preservation temperature and vibration in transit, which could influence to its stability were examined.

L-cysteine addition to the solution revealed to be effective for Hg stabilization.

Keywords: tap water, analytical quality control, mercury, Stabilization, L-cysteine.

緒 言

外部精度管理を実施する目的は、各検査機関が、分析実施上の問題点を把握し、分析手法の改善、分析技術の向上に努めることにより、分析精度を向上させ、データの信頼性を確保することである。したがって、各検査機関の分析結果を比較・評価するための基となる試料は均一かつ安定なものであることが望ましい。

しかし、昨年度県内の水道水質検査機関を対象に実施した水銀についての各検査機関の分析結果で、回収率が0.4~0.8と低く、各検査機関間での変動係数も22%と大きかった[1]。これらの原因として、配布した試料中の水銀の揮散、吸着等による減衰が疑われた。

そこで、より有効な外部精度管理を実施するため、配布試料中の対象物質（水銀）の安定性と保存方法及び分析法について検討したので報告する。

実験の部

1. 試料

市販の水銀標準液（片山化学工業株式会社製、原子吸光分析用1,000mg/L）を、上水試験法[2]に記載された①硝酸溶液（10mL/L）の他に②蒸留水、③水道水、④硝酸

マグネシウムの2 mL/L硝酸溶液(1g/L)及び⑤L-システインの2 mL/L硝酸溶液(1mg/L)の各溶液でそれぞれ適宜希釈し保存試験用試料液とした。

また、定量の要となる標準溶液の変動を見るため、市販の水銀標準液をガラス製の100mLメスフラスコを用い①、②、⑤及び精度管理において1機関が標準溶液の調製に用いた⑥塩酸溶液(2mL/L)の各溶液で希釈し水銀濃度が0.01mg/Lになるよう調製し、標準原液の保存試験用試料とした。

2. 試薬、器具及び装置

硝酸及び塩酸は有害金属測定用(和光純薬株式会社製)を、L-システインは特級品(和光純薬株式会社製)を用いた。

ガラス瓶(1L)はDURAN耐熱ねじ口瓶(SCHOTT社製)、ポリエチレン瓶(100mL, 1L)はPE細口瓶(株)サンプラテック製の新品を硝酸及び精製水で洗浄後使用した。

装置は水銀測定器:Mercury Detector AMD-F2, Air pump unit AMD-B2 (Jarrell-Ash製)、恒温振倒器:Personal 10 Incubator, Thermo minder Jr-100 (大洋科学工業株式会社製)、冷蔵庫:Chromato chambers (Anthony製)を用いた。

* 広島県福祉保健部環境衛生課: Environmental Sanitation Division, Welfare and Health Affairs Department, Hiroshima Prefectural Government.

3. 定量用標準溶液の調製

市販の水銀標準液 (片山化学工業株式会社製, 原子吸光分析用1,000mg/L)を, 下水道試験法[3]により用時調製した。即ち市販の水銀標準液を1Lにつき硝酸2mL, L-システイン1mgを添加した蒸留水で希釈し, 水銀の濃度が0.00005~0.001mg/Lになるよう調製し, 標準溶液とした。

4. 定量法

水質基準に関する省令 (平成4年12月12日厚生省令第69号)で定める還元気化-原子吸光光度法により, 1試料につき5回の平行試験を実施した。

5. 試料の保存試験

(1) 添加試薬の検討

①~⑤の各溶液で水銀の濃度が0.0003ppmになるよう希釈した保存試験用試料液を, それぞれ1Lのねじ口ガラス瓶及びポリエチレン瓶に全量入れ室温で保存し, それぞれの水銀濃度を経時的に測定した。

(2) 保存及び送付条件の検討

①, ⑤の各溶液で水銀の濃度が0.0003ppm及び0.001ppmになるよう希釈した保存試験用試料液を100mLポリエチレン瓶に i) 全量, ii) 半量入れ, 室温及び冷蔵で保存し水銀濃度を経時的に測定した。

次に, 試料を各機関へ送付する時の振動の影響を見るため, この保存試験用試料液を入れた各ポリエチレン瓶 i, ii を室温中で幅40mm, 速度160/minで振動させ, それぞれの水銀濃度を経時的に測定した。

6. 標準溶液の保存試験

標準原液の変動を見るための標準原液の保存試験用試料はガラス製の100mLメスフラスコのままで室温中に保

存した。これを測定時に水銀濃度が0.0005になるよう希釈し標準溶液の濃度変化を測定した。

結果及び考察

1. 試料溶液の安定性

(1) 添加剤の検討

上水試験法では水銀用試料は硝酸10mL/Lを添加しガラス瓶又はポリエチレン瓶で保存するよう記載されている[2]。また, 富田らは水道水中の残留塩素により水銀が+2価の安定な形になるため, 水銀用試料を水道水を用いて調製した場合22日後も安定だったと報告している[4]。さらに, マグネシウムの添加が水銀の吸着を抑えるのに有効という文献もある[5, 6]。そこで水銀用試料を硝酸溶液10mL/L, 蒸留水, 水道水, 硝酸マグネシウム溶液及びL-システイン溶液を用いてそれぞれ調製し保存試験を行った。その結果TABLE I に示すとおりL-システイン溶液で調製したもの以外は1日目から減衰が見られた。

次に, 保存容器別に見ると, ガラス瓶の方がポリエチレン瓶に比べ減衰の進行は遅い。しかし, いずれの容器でもL-システイン溶液で調製したもの以外は1日目から減衰が見られた。この時の硝酸溶液で調整した試料の5回平行試験の標準偏差はガラス瓶で0.3~5.1, ポリエチレン瓶で4.2~26.2であった。このことから, 水銀濃度の減衰は容器への吸着が原因と予想される。また水銀の容器への吸着はガラス瓶よりポリエチレン瓶の方が強く, さらに傷や製品むら等容器内面の状態による影響も受けやすいと考えられた。

L-システイン溶液で調製したものはいずれの容器でも調製後7日目でもTABLE I に示すとおり水銀の減衰は見られなかった。

TABLE I Change of Hg Concentration in Sample Solution under Various Bottles and Additives

bottle	additives	recovery ratio (%)				
		0	1	2	3	7
glass	water ¹⁾	100	67.0	50.3	43.3	ND
	tap water	100	97.7	95.3	93.0	51.3
	HNO ₃ ²⁾	100	84.7	76.0	68.3	25.3
	Mg(NO ₃) ₂ ³⁾	100	96.0	84.4	67.3	46.7
	L-cysteine ⁴⁾	100	100.4	99.8	100.1	101.0
polyethylene	water	100	58.7	34.5	ND	ND
	tap water	100	95.6	83.1	73.0	50.3
	HNO ₃ ¹⁾	100	67.7	50.1	41.6	7.3
	Mg(NO ₃) ₂ ²⁾	100	88.6	72.2	63.3	41.6
	L-cysteine ³⁾	100	99.8	100.6	100.2	100.1

Hg concentration in sample solution : 0.0003 mg/L

the volume of sample solution in a bottle : full

1) : distilled water, 2) : HNO₃ 10mL/L solution, 3) : Mg(NO₃)₂ 1g/L-HNO₃ 2mL/L solution, 4) : L-cysteine 1mg/L-HNO₃ 2mL/L solution

(2) 保存及び送付条件の検討

試料輸送中の容器の破損を考慮に入れポリエチレン瓶を用いて、保存及び送付条件の検討を行った。

上水試験法記載の硝酸溶液及びL-システイン溶液でそれぞれ調製した保存試験用試料液を入れた各ポリエチレン製瓶 i, ii について室温、冷蔵の各条件下での保存試験を実施した。その結果TABLE IIに示すとおり、硝酸溶液で調製したものは0.001ppmの方が0.0003ppmに比べ幾分遅いものの、いずれの濃度でも容器に全量入れた方が半量入れた方より減衰が早いことがわかった。また、冷蔵保存の場合でも減衰速度は遅くなるが同じような傾向が見られた。

したがって、水銀の吸着は容器内面の接触面積も関係があると考えられる。このことから水銀濃度の減衰の

原因は容器への吸着によるものと推定される。しかし、L-システイン溶液で調製したものは、保存温度、容器への接触面積に関係なく調製後7日目でもTABLE IIに示すとおり水銀の減衰は見られなかった。

次に、試料を車等で輸送する時振動を受ける。この振動により水銀溶液と容器の接触面積は増えることが考えられる。そこで、振動による影響を検討した。その結果TABLE IIIに示すとおりL-システイン溶液で調製したものの以外は、振動開始から1時間後には、いずれの場合も約96%に減衰していた。さらに静置の場合 (TABLE II) に比べ早く減衰した。また、ここでも容器に全量入れた方が半量入れた方より減衰が早いことがわかった。しかしL-システイン溶液で調製したものは、TABLE IIIに示すとおり振動の影響は無かった。

TABLE II Change of Hg Concentration in water under Various Preservation Conditions

preservation condition	concentration (mg/L)	volume ¹⁾	L-cysteine ²⁾	recovery ratio (%)				
				day				
				0	1	2	3	7
room temp.	0.0003	half	no added	100	95.3	76.0	61.4	32.9
			added	100	—	—	99.8	100.3
		full	no added	100	57.6	34.0	17.0	ND
			added	100	—	—	100.4	99.6
	0.001	half	no added	100	100.0	98.4	79.8	72.3
			added	100	—	—	99.4	100.0
		full	no added	100	66.3	45.8	31.1	17.0
			added	100	—	—	100.1	100.4
cold storage	0.0003	half	no added	100	95.6	89.5	83.0	59.0
			added	100	—	—	99.8	99.8
		full	no added	100	72.3	50.7	38.7	34.7
			added	100	—	—	100.4	100.1
	0.001	half	no added	100	100.0	96.9	91.5	77.9
			added	100	—	—	99.4	100.2
		full	no added	100	80.2	71.8	61.7	55.9
			added	100	—	—	100.1	100.1

1) the volume of sample solution in a bottle

2) no added : HNO₃ 10mL/L solution

added : L-cysteine 1mg/L - HNO₃ 2mL/L solution

TABLE III Effect of Vibration

concentration (mg/L)	volume ¹⁾	L-cysteine	recovery ratio (%)			
			time (h)			
			0	1	3	5
0.0003	half	no added	100	96.0	85.3	80.0
		added	100	100.7	99.6	99.8
	full	no added	100	96.0	55.3	45.3
		added	100	99.6	100.1	100.4
0.001	half	no added	100	96.9	95.4	94.4
		added	100	100.2	100.2	99.4
	full	no added	100	95.4	49.1	48.8
		added	100	100.4	99.6	100.1

1) the volume of sample solution in a bottle

2. 標準溶液の安定性

上水試験法では水銀の標準溶液の調製は硝酸の添加のみとなっている。しかし検量線作成時、各標準系列の調製から測定を終了まで時間を要する。もし定量の基準となる標準溶液の濃度が、先に示した結果のように変動した場合、正確な定量は困難である。そこで標準溶液の調製法と保存法を検討した。

保存試験用の各標準原液(0.01mg/L)を測定時に水銀濃度が0.0005mg/Lになるよう調製し測定した。その結果、Fig. 1 及びTABLE IVに示すように、水銀の標準溶液を蒸留水で調製したものは調製1時間後には92.6%、上水試験法に示す硝酸溶液で調製したものや塩酸溶液で調製したものでも1時間後には約99%に減衰していることが

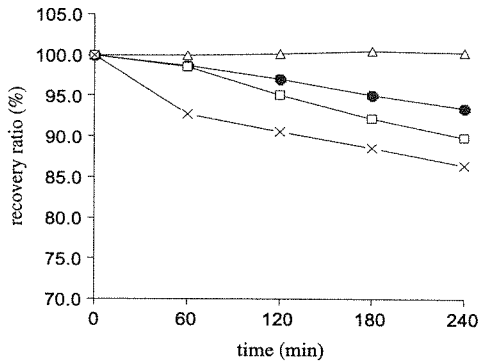


Fig. 1 Change of Hg Concentration in Standard Solution under Various Additives

× : distilled water, ● : HNO₃ 10mL/L solution,
□ : HCl 2mL/L solution,
△ : L-cysteine 1mg/L - HNO₃ 2mL/L solution

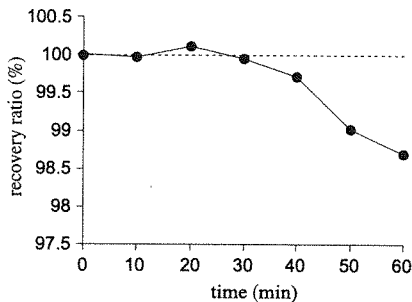


Fig. 2 Change of Hg Concentration in Standard Solution (HNO₃ 10mL/L solution)

TABLE IV Change of Hg Concentration in Standard Solution under Various Additives

Additives	remaining percentage (%)												
	0	10min	20min	30min	40min	50min	1h	2h	3h	4h	8h	24h	7day
water ¹⁾	100.0	—	—	97.1	—	—	92.6	90.6	88.5	86.5	76.5	64.7	26.5
HNO ₃ ²⁾	100.0	100.0	100.1	99.9	99.7	99.0	98.7	97.0	95.1	93.4	88.5	82.0	50.8
HCl ³⁾	100.0	—	—	100.0	—	—	98.6	95.1	92.2	89.9	76.8	65.2	34.8
L-cysteine ⁴⁾	100.0	—	—	100.2	—	—	100.0	100.1	100.4	100.2	100.0	100.3	100.2

1) : distilled water, 2) : HNO₃ 10mL/L solution, 3) : HCl 2mL/L solution, 4) : L-cysteine 1mg/L - HNO₃ 2mL/L solution

明らかになった。また、硝酸溶液中での水銀の濃度の推移を詳細に調べてみるとFig. 2に示すようにはほぼ30分後には減衰が始まることがわかった。しかし、L-システイン溶液で調整したものでは、室温放置で1週間後でもほとんど減衰は見られなかった。

平成11年度に実施した水銀の精度管理において、いずれの機関も標準溶液の調製から測定開始まで1時間から1日くらいかかっている。さらに標準溶液をL-システイン溶液で調製していない機関で回収率が高めの値を示していた[7]。これは標準溶液中の水銀濃度の減衰によるためと考えられる。したがって水銀の分析では試料のみならず標準溶液にもL-システインの添加が望ましいと考える。これは富田らの報告[4]と一致した。

まとめ

均一で安定な水銀の精度管理用試料を調製するため、容器の種類や試料の充填量、添加試薬、保存温度、振動等、種々の条件を設定し保存試験を実施した。その結果いずれの条件下においてもL-システインの2 mL/L硝酸溶液(1 mg/L)から調製した試料が最も安定していた。また、検量線を作成するための標準溶液についてもL-システインの2 mL/L硝酸溶液(1 mg/L)による調製が有効であった。

引用文献

- [1] 寺内正裕, 高田久美代, 日浦盛夫, 井手吉範久: 広島県保健環境センター研究報告, 7, 5-10, 1999.
- [2] 日本水道協会: 上水試験法1993年版, 43-44.
- [3] 日本下水道協会: 下水道試験法 下巻, 259-260, 1997.
- [4] 富田伴一, 川村典久, 第35回全国衛生化学技術協議会年會講演集 140-141, 1998.
- [5] 広島県試験検査マニュアル編集委員会: 試験検査マニュアル環境水質編, 229-236, 1988.
- [6] 水沼博司, 分析化学, 28, 1979.
- [7] 寺内正裕, 中川裕將, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 8, 11-14, 2000.