

(20) 水中水銀の分析精度に関する考察

鹿児島大学理学部 鎌 田 政 明 ・ 坂 元 隼 雄
 教養部 大 西 富 雄

本報告は、ppt レベルの天然水中の水銀（汚水の場合はかなり高いが）を浄水操作の過程の検討の指標とする試みの序論と思われる。われわれは永年天然水の低レベルの水銀濃度の正確な分析値をうることに努力し、困難さを自覚しているので、その立場から二、三コメントしたい。

[1] 天然水中の微量ないし超微量重金属成分の分析値の信頼度：国際的に信頼性と経験のある研究機関相互でおこなわれた海水、地下水などの共通試料を用いた相互比較分析の結果、また、国内の研究機関でおこなわれた海水あるいは淡水などを用いた微量重金属成分の相互比較分析の結果によれば、ppb レベル、特に ppt レベルの重金属成分の分析値の信頼度は意外に低く、数 ppt～数十 ppt の場合は数十％以上のくい違いがあることはよく知られている。同一成分の分析値でも、その含有量が低くなればなるほど ④分析値のバラツキが大きくなる、⑤ 試料採取後、適正な処理をしなければその成分の濃度変化がいちじるしい、⑥ 標準溶液の作製、安定な保存も困難である、⑦ 実験室の環境の影響が大きい、ことなどがわかっている。原因として考えられることは、(1) 揮発（水銀の場合）、器壁、浮遊物への吸着による溶液中からの重金属成分の除去、(2) 溶液中での重金属成分の存在形態の関係したその不安定さ、などがあげられよう。（例えば文部省特定研究、環境汚染の検知と制御、50 年度報告書、第 37 回分析化学討論会要旨集、など）。

今問題になっている水中の水銀の分析にしても、以上の一般の問題のいずれにもかかわりがあり、この問題にたずさわる多くの分析化学者、海洋学者、地球化学者は「いかにして分析値のバラツキを小さくするか、標準溶液の作製、保存の方法（純水の作製、保存をも含めて）、試薬の精製法、極低濃度の水銀から前段処理として水銀を濃縮する方法（還元気化金アマルガム捕集、溶媒抽出など）、実験室の環境を水銀分析のために適正に維持する方法」について多くの努力を重ねている。そして「究極的には、ppt レベルの水銀を分析するために完全なクリーンラボラトリーを用意し、その中で純水の製造、しかもサブボイルリングによる製造と保存、試薬の精製、できればサブボイルリングによる精製と保存、冷原子吸光光度法そのものの実施が必要である」との認識が定着しつつある。ただクリーンラボラトリーはきわめて高価で普及がはかばかしている。

特に淡水中の超微量水銀を正確に分析することはきわめて困難な作業である。それは ① 含有量のレベルが低く ppt レベルである ② 海水のように多量の塩化物イオン（ Cl^- ）が共存することなく、水銀の存在形態が不安定であること、③ 水銀には揮発性があること、④ 浮遊物があれば水銀の存在形態に影響を及ぼしやすいこと、⑤ 含有量のレベルが低いので普通の化学実験室の環境からの水銀の汚染が大きく影響する可能性が大きい（及川紀久雄らおよび鎌田によって化学実験室中大気の水銀含有量がかなり大きいことがたしかめられている）。⑥ 同じ理由によって試薬、純水などの中の水銀の含有量を極小化しなければならない、などの事情による。そのためか淡水試料を用いた共通試料の相互比較分析はほとんど試みられたこともなく、また困難も多い。最近安部ら（相模中央化学研究所）はこのような困難にもかかわらず、あらためて淡水の水銀含有量を調べている（昭和 53 年度地球化学討論会、函館）。このように淡水一般の水銀含有量を正確に定量することは依然第 1 級の困難な課題であり、単に冷原子吸光光度法の定量限界の低さだけの問題ではないと思われる（この項、鎌田政明、坂元隼雄、一部、大西富雄）。

[2] 2～3 のコメント：(a) 表 1 の reliability, precision の有効数字 2～3 ケタの表示は無理であろう。例えば、 8 ± 4 ppt ぐらいにしたらどうであろうか。(b) 無機水銀を含有する泥を入れて検討する意味が理解しがたい。SS 100 ppm 程度のサンプルの分取は homogeneity がよくないから困難と思われるが、(c) 図 1 のインピンジャー I、II の説明（本文中）はミスプリントと思われる（大西富雄）。