

# 微量金属の吸光光度法による定量分析 (第6報)

## 水銀法食塩電解液中の水銀の定量

高 木 利 治  
井 本 博

### Spectrophotometric Determination of Traces of Metals (6)

#### Determination of Mercury in Brine

Toshiharu Takagi  
Hiroshi Imoto

For the purpose of investigating the material balance in the loss of mercury at the chlorine-caustic electrolysis by the mercury cell process, a spectrophotometric determination of  $Hg^{2+}$  by dithizone mixed color method in brine has been studied. It was found that present method was characteristic and sensitive for  $Hg^{2+}$  when chelating agent, such as EDTA, was used to mask the other ion. Results were more rapid and accurate than monocolour method, attaining the determination limiting errors to within about 1.4 percent.

#### 1. まえがき

水銀法電解によるカセイソーダの製造において陰極として用いる水銀は高価であり、その損失は製造原価の4%をしめるといわれる。このため各製造工程における水銀の損失状況を調査するのを目的としてジチゾン試薬による抽出比色定量法(混色法)を検討したので報告する。

#### 2. 実 験

##### 〔1〕調製試薬および機器

##### (1) ジチゾン-四塩化炭素溶液

和光純薬特級品ジチゾンから常法<sup>1)</sup>により原液を作り、使用時にこれを四塩化炭素でうすめ波長 620m $\mu$ 、セル 10-mm のときの吸光度が純四塩化炭素に対して 0.7~1.0 を示すように調製した。この原液、使用液は褐色瓶に貯え冷暗所に保存し、また空気酸化を受け易いから上部を亜硫酸水でおほい直接空気にふれるのをふせぐようにした。

##### (2) 水銀標準溶液

和光純薬特級品塩化第二水銀をデシケーター内で長期間乾燥し、その 0.1354g を水にとかして 1l にうすめたもの(1ml=100 $\gamma$ Hg<sup>2+</sup>)を貯蔵液としてかっ色瓶に貯え、使用の都度これを10倍にうすめて用いた。1cc=10 $\gamma$  Hg<sup>2+</sup>。この希釈液は力価が変化するため長期の保存は出来ない。

##### (3) 緩衝溶液

4 N酢酸および1 N酢酸ソーダの等混合液を作り、これを(1)のジチゾン溶液で振り共存する重金属を除去しポリエチレンビンに貯えた。

##### (4) EDTA 溶液

ドータイト 2 Na を用いて 3.7g/100cc の 0.1 M 溶液を作った。

##### (5) 亜硫酸ソーダ

和光純薬一級品を粉末のまま使用した。

##### (6) 機 器

吸光度測定には島津製 QB-50 型光電分光光度計(10-mm ガラスセル)を用い、また pH 測定には堀場製 ME 型ガラス電極 pH メーターを用いた。抽出操作は長円錐形の容量約 200ml (約 100ml の目盛のつけたもの)の分液漏斗で行った。

(注) ジチゾンによる微量金属の定量においては使用する試薬を精製する必要があったが本法では水銀を含みぬ限り、隠蔽力の大きな EDTA を使用するため従来程精製する必要はないようである。

##### 〔2〕実験操作

水銀標準溶液、またはその他溶液の一定量を分液漏斗にとり、必要な試薬をそれぞれ添加してから約 100 ml に水でうすめジチゾン-四塩化炭素溶液を正確に 20ml 加えて 2 分間振りまぜ、二層に分離後抽出液を

乾いた口紙を通して水分を除去し、その一部を 10-m m ガラスセルにとり吸光度測定を行う。基準液にはブランクを用いた。

〔3〕 吸収曲線

純四塩化炭素を基準にしてジチゾン-四塩化炭素溶液を、またジチゾン-四塩化炭素溶液を基準にして水銀-ジチゾン錯塩を 400~650m $\mu$  の波長範囲で測定した吸収曲線は図1の通りである。ジチゾン-四塩化炭素溶液は 450, 620m $\mu$  に最大吸収があり、水銀-ジチゾン錯塩はジチゾン-四塩化炭素溶液の吸収の少い500 m $\mu$  に最大吸収がある。よって混色法の吸収特性<sup>2)</sup> から 500m $\mu$  で水銀-ジチゾン錯塩の測定を行えばよい。

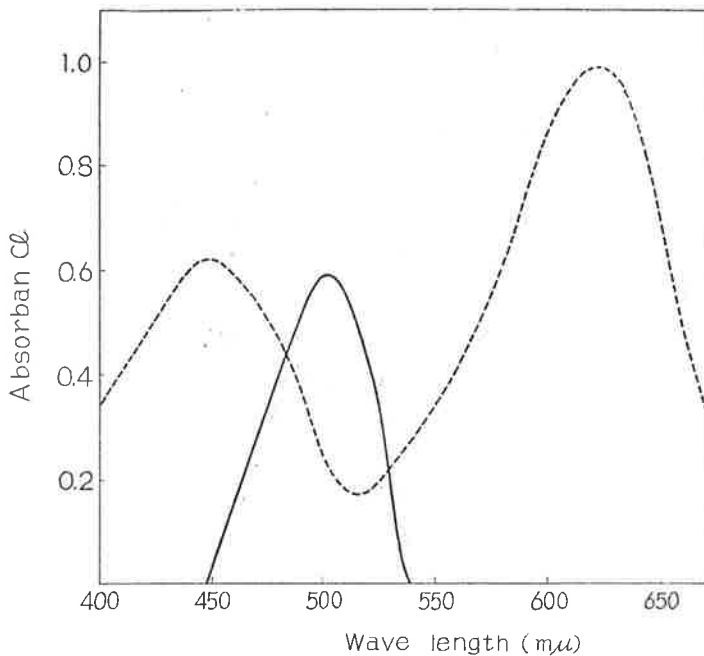


Fig. 1 Absorption spectrum for dithizone and Hg-dithizonate complex both in CCl<sub>4</sub> solution  
 — Hg-dithizonate complex vs. dithizone  
 ..... dithizone vs. CCl<sub>4</sub>

〔4〕 抽出最適 pH および食塩濃度の影響

抽出操作は酸性で定量的に進行するといわれるので、最適 pH を測定した。表1の如く pH は別に設定しなくてもよいので以下の実験では緩衝溶液を用い pH4 で行った。

Table 1 Effect of pH on extraction

Hg <sup>2+</sup> taken	pH	absorbance
30 $\gamma$	1.3	0.387
//	2.0	0.387
//	3.0	0.387
//	4.0	0.389
//	4.5	0.393
//	5.0	0.395

次に食塩濃度の影響を検討するため、飽和食塩液を作り、これをジチゾン-四塩化炭素溶液で振って重金属を除去してからこれを種々量添加して抽出してみた。この結果は表2の通りで、食塩濃度が最終被抽出溶液中に約15%位まで存在しても影響ないが、これ以上になると影響をあたえる。しかし試料を分析の際は縮分するから食塩濃度は15%以下になりこの影響は無視出来る。

〔5〕 他イオンの影響

ジチゾンは種々の金属と反応し、このうち錯塩を生成するものは17金属もある<sup>3)</sup> から水銀の特殊試薬として用いるには反応条件 (pH 調節、隠蔽剤添加等) を

Table 2 Effect of NaCl concentration

Hg <sup>2+</sup> taken	NaCl concentration	absorbance
30 $\gamma$	—%	0.444
//	7.5	0.444
//	15.0	0.446
//	22.5	0.454
//	30.0	0.468
//	30.0	0.470

選択して妨害作用の除去に注意する必要がある。しかし食塩電解液中の水銀以外の反応金属は 2, 3 に限定されるので特殊試薬として用い得る。最近 EDTA などのキレート試薬を隠蔽剤として用いて好結果を得ている例<sup>4) 5)</sup> が多い。すなわち EDTA の添加は鉛、亜鉛、ビスマス、カドミウム、ニッケル、コバルト、テルル等のジチゾンによる抽出をふせぎ、また水銀、銀は酸性溶液でこれの共存下でも抽出されるが、銅はその含有量が多すぎると抽出されない。このため銅についてのみその影響を調べたところ表3の如く 0.1M-EDTA 1ml 添加で約 1mg の銅を完全に隠蔽することが出来た。EDTA よりも CyDTA の方がキレート生成定数が高くキレート能力が強いため銅に対する隠蔽力の強いことが報告されている<sup>5) 6)</sup> が、EDTA で十分であった。

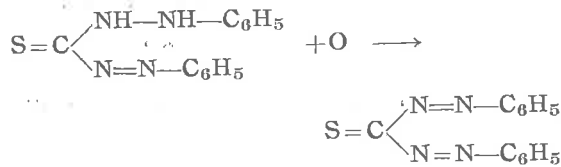
また銀についてはこれが試料中に存在することは考えられないが、もし使用試薬から混入しても多量の塩化物の共存下ではジチゾンで抽出されない。<sup>3) 4)</sup>

次に試料中に共存する塩素イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオンなどの酸化性物質の影響を検討した。ジチゾンは非常に酸化されやすい試薬であるためこれらの酸化性物質の多量存在ではジフェニールチオカル

Table 3 Effect of Cu<sup>2+</sup>

Hg <sup>2+</sup> taken	Cu <sup>2+</sup> added	absorbance
30γ	—mg	0.393
〃	0.2	0.393
〃	0.4	0.393
〃	0.6	0.393
〃	0.8	0.395
〃	1.0	0.393

ボジアゾンに酸化される。



この化合物は酸、アルカリ水溶液に不溶であるが四塩化炭素、クロロフォルムに溶解して黄色又はかつ色を呈する。こうなると金属と反応しない。よって酸化性物質の除去が必要となる。除去法としては操作が簡単な亜硫酸塩法<sup>5)</sup>を採用して検討したところ表4の通り良好であった。塩素イオンは試料を酸性で煮沸して除去する事にした。

Table 4 Effect of oxidizing matter

Hg <sup>2+</sup> taken	NaClO <sub>3</sub> added	NaClO added	absorbance
30γ	—mg	—	0.420
〃	5.0	1.0	0.430
〃	10.0	2.0	0.430
〃	15.0	3.0	0.425
〃	20.0	4.0	0.430
〃	25.0	5.0	0.430

(注) Table 4の実験は食塩濃度約15%において亜硫酸ソーダ約0.2g加えて行ったものである。

Table 5 Color stability of Hg-dithizonate complex

Stand time (min.)		0	5	10	15	20	30	40	50	60
No. 1	Hg <sup>2+</sup> 30γ	0.420	0.421	0.419	0.420	0.421	0.421	0.421	0.421	0.421
No. 2	Hg <sup>2+</sup> 30γ	0.420	—	—	—	—	—	—	—	0.450

### 〔8〕精 度

水銀標準溶液 10, 20, 30γ をそれぞれ6回とり、緩衝溶液で pH4 にし 0.1 M-EDTA 1ml, 亜硫酸ソーダ 0.2g を加えて全量を約 100ml に水でうすめてから前述【2】の実験操作通りに実験して精度を調べた。この結果は表6の通りで平均誤差は1.38%であ

亜硫酸ソーダの過剰は定量に影響せず、またこれが水銀を還元する (Hg<sup>+</sup> に対してジチゾン は黄色を呈す) ことも考えられるがアルカリ性以外ではこの様なことはない。しかしあまり強酸性であると還元も起り得るから pH3~5 で添加したらよいようである。この際 EDTA は亜硫酸ソーダの添加に先立つて加えた方が妥当であるという。<sup>5)</sup>

### 〔6〕安定性

水銀ジチゾン錯塩の色調は光によって変色し、暗所では元に戻るが一部分解するので直射日光や極度に明るい場所で操作することを避けるべきである。光に対して安定ならしめるため抽出前に酢酸を加える方法<sup>6)</sup>もあるが本法では緩衝液中にこれを含有しているので表5のごとき好結果を得た。表5のNo.1は直射日光をさけ、溶媒の蒸発を少くするため吸収セルにフタをして放置し測定した結果でNo.2はNo.1の一部を冷暗所に1時間放置したもので吸光度の増加は抽出時に光の影響を受けたためと四塩化炭素の一部が蒸発したためと推定される。(四塩化炭素の蒸気は測定機器をさびらせるから注意する必要がある)

### 〔7〕検量線

以上の基礎実験をもとにして水銀量に対する吸光度との関係をプロットして検量線を作った。この一例は Fig.2の通りで図中A, B, Cはそれぞれ620mμにおいて1, 20, 0.96, 0.65の吸光度を示すジチゾン-四塩化炭素溶液を用いて得たものである。水銀量が一定でもジチゾンの濃度が変われば混色法であるため検量線も異なるからジチゾン-四塩化炭素溶液を原液から調製する都度検量線は作り直さなければならない。この不便のため常に一定濃度のジチゾン-四塩化炭素溶液の作り方<sup>7)</sup>もあるが濃度が変わっても検量線の傾斜はすべて同じであるからその都度検量線を作ることは容易である。この検量線の傾斜や計算法についてはまとまった論文<sup>8)</sup>が発表されている。

つた。

### 〔9〕定量操作法

(1) 試料の一定量をメスシリンダーでピーカーにとり、多量の酸、アルカリを含む試料はあらかじめ中和しておく。これに濃硝酸を約 1ml 加えて加熱し過剰の塩素を含む試料の場合は臭のなくなるまで加熱を続

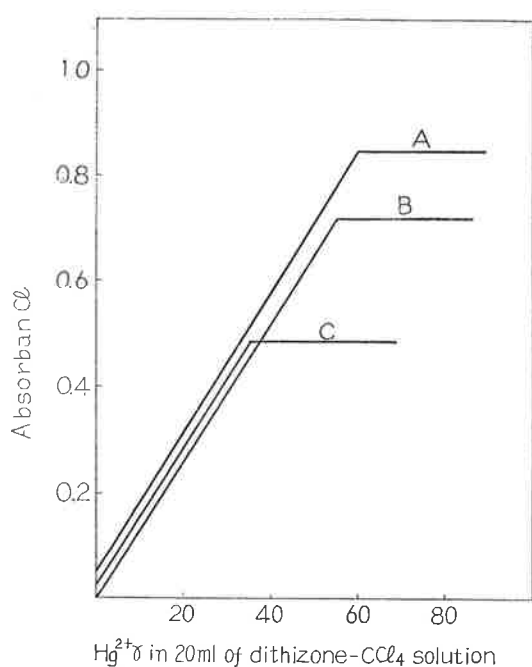


Fig. 2 Typical calibration curves at different dithizone solutions.

ける。

(2) 冷後一定量に水でうすめ、この中から 10~50 $\gamma$ の水銀を含むようにピペットで一定量を分液漏斗にとる。これに緩衝溶液 5 ml, 0.1 M-EDTA 1 ml, 亜硫酸ソーダー約 0.2g をそれぞれ加え全量の水で約 100 ml にうすめて振り酸化性物質を分解し、他イオンを隠蔽しておく。

(3) 次にジチゾン-四塩化炭素溶液 20.0ml をピペットに加え、2 分間振りませ二層に分離したら下層の抽出液を乾燥した口紙、漏斗を通して口過し水分を除去してから乾燥した小ビーカーにとる。

(4) これを 10mm ガラスセルにとり、フタをしてから 500m $\mu$  でブランクを基準液として吸光度を測定する。水銀標準液を同様に操作してえた検量線から水銀量を算出する。

### 3. むすび

水銀法電解ソーダ工業における水銀の損失状況を調査する目的で各種工程液中の水銀を定量した。この結

Table 6 Repeatability at three concentrations

	10 $\gamma$ Hg <sup>2+</sup>		20 $\gamma$ Hg <sup>2+</sup>		30 $\gamma$ Hg <sup>2+</sup>	
	absorbance vs. blank	dev. from av. absorbance	absorbance vs. blank	dev. from av. absorbance	absorbance vs. blank	dev. from av. absorbance
	0.143	0.003	0.269	0.007	0.410	0.001
	0.144	0.002	0.269	0.007	0.409	0.000
	0.146	0.000	0.275	0.001	0.411	0.002
	0.146	0.000	0.275	0.001	0.403	0.006
	0.148	0.002	0.283	0.007	0.403	0.006
	0.150	0.004	0.284	0.008	0.419	0.010
	absorbance	Hg <sup>2+</sup> $\gamma$	absorbance	Hg <sup>2+</sup> $\gamma$	absorbance	Hg <sup>2+</sup> $\gamma$
Range	0.143~0.150	9.8~10.3	0.269~0.284	19.4~20.5	0.403~0.419	29.6~30.7
Average	0.146	10.0	0.276	19.9	0.409	30.0
Av. dev.	0.0018	0.1333	0.5001	0.3833	0.0041	0.3000
Std. dev.	0.0023	0.173	0.0059	0.433	0.0054	0.378
Av. relative dev.	1.23%	1.32%	1.84%	1.92%	1.00%	1.00%

果四塩化炭素で溶解したジチゾン溶液を用いた混色法は EDTA のごときキレート試薬を隠蔽剤として用いた時は水銀に対して特殊性があり、感度も高く満足な結果を得た。本法は単色法より迅速正確であり、約 1.4% の誤差で定量しえた。

最後に文書で御教示を賜った東北大学工学部武井信典先生に対し深謝する。

### 4. 参考文献

1) 吉森孝良, 平野四蔵: 分析化学, 3, 470 (1954).

2) R. G. Milkey: Anal. Chem., 24, 1675 (1952).

3) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 91 (1950).

4) H. Friedeberg: Anal. Chem., 27, 305 (1955).

5) 加藤多喜雄, 武井信典, 岡上明雄: 分析化学, 5, 689 (1956).

6) 上野景平, "キレート滴定法" p. 227 (1956).

7) A. S. Landry, S. F. Redondo: Anal. Chem., 26, 732 (1954).

8) R. G. Milkey: ibid. 24, 1675 (1952)