

水銀分析法の一検討

高	木	利	治
生	重	哲	男
桑	野	忠	純
辻		博	美

An Investigation of Microanalysis of Mercury

Toshiharu Takagi
Tetsuo Ikushige
Tadayoshi Kuwano
Hiromi Tsuji

Until now, no reliable method has been established for determining trace amounts of mercury. The dithizone method has been a conventional procedure because of its high sensitivity for mercury analysis. However, it has the fault that dithizone reacts with many kinds of metal ions and therefore is low in selectivity.

In the present work, studies were made of modified methods by using the conventional dithizone method after quantitatively back-extracting the mercury present in the organic phase into another aqueous phase.

The current JIS method of dithizone procedure, using a back-extraction with hydrochloric acid, gave unsatisfactory results.

We therefore investigated a new method in which a back-extraction was carried out after decomposing the dithizone-mercury complex in the organic phase, with oxidizing agents such as sodium nitrite, potassium permanganate, and sodium hypochlorite. This new method gave a good accuracy and recovery.

Cupric ion is completely masked by CyDTA. Carbon tetrachloride and benzene were used as extracting solvents for the pre-extraction and re-extraction, respectively, which resulted in more convenient operation. This new back-extraction method is capable of treating large quantities of sample and determining trace mercury. The limit of determination for a sample of 500 ml. was about 0.01 ppm.

1. ま え が き

極微量の水銀を検出する確固たる分析法が現在のところ確立されていない。現在行なわれている水銀分析法としてジチゾンによる比色分析法がその感度の高いことから繁用されているが、ジチゾンは多くの金属と反応し、

その選択性の乏しいことが欠点である。そこで有機層へ抽出した水銀を水層へ逆抽出する方法を種々検討し、精度、再現性のよい分析法を確立した。現在 J I S 法等で用いられている方法は塩酸により有機層の水銀を錯イオンとして水層へ逆抽出し、pH を上げてジチゾンで再抽出する方法であるが、この方法は再現性の悪い実験結果

* 日本化学会, 日本分析化学会, 高分子学会共催各中国四国支部松山大会に発表 (1969年10月 於愛媛大学教育学部)
第46回西部地区電解ソーダ技術懇談会に発表 (1969年10月 於延岡旭化成K.K)

を与えた。これに対し一度生成した水銀—ジチゾン錯塩を亜硝酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤で酸化分解する方法を検討したが、これらの方法は有機層への再抽出も定量的に行なわれよりよい再現性を与えた。妨害顕著な Cu^{2+} も Cy D TA を添加することで隠蔽可能である。

粗抽出の際の溶媒としては四塩化炭素溶液を用い、再抽出を行なう場合の溶媒としてはベンゼンを使用した。アンモニア洗浄のたびに分液ロートを代える必要がなく操作が簡便であり感度もよく検量線もよい直線性を示した。

2. 実験および結果

[1] 調製試薬および使用機器

ジチゾン—四塩化炭素溶液：特級ジチゾンで常法¹⁾により原液を作り褐色ビンにいれ冷暗所に保存し、使用時に純四塩化炭素でうすめ使用した。

ジチゾン—ベンゼン溶液：ジチゾン—四塩化炭素溶液と同様にして原液を調製した。

水銀標準溶液：特級塩化第二水銀 2.6538g を 270g/l 塩化ナトリウム溶液に溶解し、1 l メスフラスコで全量 1 l にしたものを貯蔵液とし、使用の都度 500 倍に純水で希釈した。力価標定はキレート滴定法²⁾によった。

緩衝溶液：4 N 酢酸および 1 N 酢酸ナトリウムの等混合溶液を作り、これを上記ジチゾン溶液でふり、共存する重金属を除去し、ポリエチレンビンに貯えた。

0.1M EDTA 溶液：ドータイト 2 Na の 3.7g を 100ml の純水にとかし、ジチゾン溶液でふり、EDTA と反応している水銀を除去したものを使用した。

0.1N 塩酸溶液：特級塩酸を蒸留精製し希釈した。

20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液：ジチゾン溶液でふり重金属を除去したものを使用した。

5% 亜硝酸ナトリウム溶液：Dowx—A—1 Na 型イオン交換樹脂を通したものを使用した。

6% 過マンガン酸カリウム溶液：使用の都度調製した。

5% 次亜塩素酸ナトリウム溶液：使用の都度調整した
チオ硫酸ナトリウム溶液：1.5g を純水 100ml にとかしたものを使用の都度調製した。

アンモニア洗浄液：アンモニア水 (1 + 100) 1 l に 0.1 M EDTA 溶液 5 ml を加えた。

口紙：アセトン：塩酸 (9 : 1) 混合溶液で展開し、十分水洗し乾燥したものを使用した。

使用機器：吸光度測定には島津製 SV—50A 型自記式光電分光光度計、同社製 SP—20 型光電分光光度計をセ

ルは 10.0mm 石英セル、および 1/2 inch 管を使用した。

[2] 吸収曲線

水銀標準溶液の一定量およびその他溶液の一定量を分液ロートにとり、ジチゾン—四塩化炭素溶液、ジチゾン—ベンゼン溶液をそれぞれ、20ml, 10ml 加えて 3 分間ふりまぜ二層を分離し、ジチゾン—ベンゼン溶液はアンモニア洗浄後、有機層を乾いた精製口紙を通して水分除去後、それぞれの溶媒を対照としてジチゾン—四塩化炭素溶液、水銀—ジチゾン錯塩の吸収曲線を 400~700m μ で測定した。結果は Fig. 1 に示すとおりで、ジチゾン—四塩化炭素溶液は 450m μ , 615m μ に最大吸収があり、水銀—ジチゾンの混色の場合は 450m μ の吸収が長波長側へ移行し、水銀—ジチゾン錯塩のみの吸収は 490m μ に最大吸収が存在する。したがって定量にさいして吸光度測定は 490m μ で行なった。

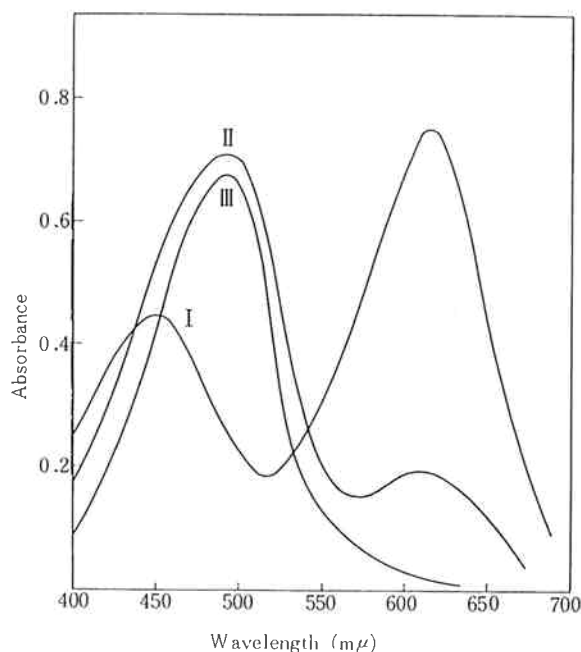


Fig. 1 Absorption spectra of dithizone and Hg^{2+} -dithizone complex in CCl_4 solution and C_6H_6 solution.

I : dithizone vs. CCl_4

II : Hg^{2+} -dithizone vs. CCl_4 (mixed color)

III : Hg^{2+} -dithizone vs. C_6H_6 (monocolour)

[3] ふりまぜ時間および水銀錯塩の安定性

金属錯塩の呈色は長時間放置すると退色するものが多い。水銀—ジチゾン錯塩の場合、抽出前に酢酸を加えると安定するという報告³⁾があるが、酢酸—酢酸ナトリウム緩衝溶液を加えると Table 1 に示すように安定がよい。また抽出に要する時間を Table 2 に示したが、ほぼ 1 分間程度で抽出が完了するが念のため 3 分間とした。

Table 1 Color stability of Hg-dithizone complex $Hg^{2+}20\gamma$

Time (min)	0	3	5	10	15	20	30	45	60
Absorbance	0.485	0.483	0.482	—	—	—	—	—	0.482

Table 2 Effect of shaking time on the extraction $Hg^{2+}15.6\gamma$

Time (min)	1	3	5	8
Absorbance	0.422	0.413	0.413	0.413

〔4〕 分解法の検討

工場排水その他有機物などで非常に汚染されている試料を一度の抽出操作で定量することは誤差の原因となり、正確な結果が得られないことになる。そこで一度有機層に粗抽出した水銀を水層に逆抽出したのち、再度有機層へ抽出し、比色定量する方法を種々検討した。

(1) 亜硝酸ナトリウム分解法⁴⁾

水銀標準液の一定量をピペットで取り、全体を 50ml 程度になるように純水を加え、これに緩衝溶液 5 ml, 0.1M EDTA 1 ml を加えて、0.005% ジチゾン—四塩化炭素溶液 20ml を加えて 3 分間ふりまぜる。静置後、四塩化炭素層を新しい分液ロートに分取し、水層に新しい純四塩化炭素溶液数 ml を加えて水層を洗い、静置後、四塩化炭素層を先の保存している四塩化炭素層と合一する。分離した有機層に 0.1N 塩酸溶液 20ml, 5% 亜硝酸ナトリウム溶液 2 ml を加え、3 分間ふりまぜ完全にジチゾン—水銀錯塩を分解し、静置後四塩化炭素層は別の分液ロートに分取し、水溶液層は保存する。四塩化炭素層に純水 10ml を加えてふりまぜ、静置後四塩化

炭素層はすてる。水層に 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml を加え、5 分間ふりまぜた後、10% 尿素溶液 2 ml を加えて 3 分間ふりまぜ過剰の酸化剤を完全に分解する。ついで緩衝溶液を 5 ml, 0.1M EDTA 1 ml, 0.002% 程度のジチゾン—四塩化炭素溶液 20ml を加え、3 分間ふりまぜたのち、有機層を乾いた精製口紙を通し、懸濁している水分を除去後吸光度を測定する。

0.1N 塩酸溶液 20ml に一定量の水銀をピペットでとり、緩衝溶液 5 ml, 0.1M EDTA 1 ml, 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml を加え、ジチゾン—四塩化炭素溶液 20ml を加えて、3 分間ふりまぜたのち、逆抽出せずに吸光度を測定し標準操作として、逆抽出法と結果を比較し Table 3 に示す。

(2) 過マンガン酸カリウム分解法⁵⁾

亜硝酸ナトリウム分解法と同様な操作で粗抽出した有機層に 0.1N 塩酸溶液 20ml, 6% 過マンガン酸カリウム溶液 5 ml を加え 5 分間ふりまぜて水銀を水層に移す。水層に 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 2 ml を加え、10 分間ふりまぜる。さらに緩衝溶液、EDTA 溶液、ジ

Table 3 Decomposition method with sodium nitrite

Mercury added (γ)	Absorbance	
	Standard method	Decomposition method
10.40	0.252	0.249
		0.249
		0.249
		0.252
20.80	0.383	0.377
		0.376
		0.377
		0.376

Table 4 Decomposition method with potassium permanganate

Mercury added (γ)	Absorbance	
	Standard method	Decomposition method
10.40	0.280	0.276
		0.274
		0.274
		0.275
20.80	0.399	0.395
		0.406
		0.397
		0.397

チゾン—四塩化炭素溶液 20ml を加え, [3]—(1)と同様に操作し, 1回で行なった標準操作との結果を比較し Table 4 に示す。

(3) 次亜塩素酸ナトリウム分解法

亜硝酸ナトリウム分解法と同様な操作で粗抽出した有機層に, 0.1N塩酸溶液 20ml, 5%次亜塩素酸ナトリウム溶液 4ml を加え 3分間ふりまぜて水銀を水層に移す。水層に20%塩酸ヒドロキシルアミン溶液 7ml を加え, 10分間ふりまぜる。以下 [3]—(1)と同様に操作し標準操作との結果を比較し Table 5 に示す。

Table 5 Decomposition method with sodium hypochlorite solution

Mercury added (γ)	Absorbance	
	Standard method	Decomposition method
10.40	0.283	0.282
		0.282
		0.284
		0.284
20.80	0.439	0.439
		0.437
		0.440
		0.439

(4) チオ硫酸ナトリウム逆抽出法⁶⁾

この方法はジチゾンを用いる水銀分析法で一番妨害顕著な Cu^{2+} は水層へ移行せず有機層に残り, 水銀のみを水層へ逆抽出する方法で, 亜硝酸ナトリウム分解法と同様な操作で粗抽出した有機層に0.1N塩酸溶液 20ml, チオ硫酸ナトリウム溶液 2ml を加えて 3分間ふりまぜ水銀のみを水層に逆抽出する。水層に6%過マンガン酸カリウム溶液 4ml を加え 5分間ふりまぜた後, 20%塩酸

Table 6 Back extraction method with sodium thiosulfate

Mercury added (γ)	Absorbance	
	Standard method	Back-extraction method
10.40	0.244	0.241
		0.242
		0.241
		0.241
20.80	0.338	0.325
		0.325
		0.313
		0.328

ヒドロキシルアミン溶液 5ml を加え過剰の過マンガン酸カリウムを分解後, [3]—(1)と同様な操作で標準操作との結果を比較し Table 6 に示す。

また Cu^{2+} の影響をみるため Hg^{2+} 8.24 γ に Cu^{2+} を 0~12.8 γ を加えそのまま吸光度を測定したものと, 上記操作にしたがって吸光度を測定したものを比較した結果を Fig 2 に示す。図から明らかなように大部分の Cu^{2+} は水層に逆抽出されず有機層に残るが一部は水銀と共に水層に移行する。

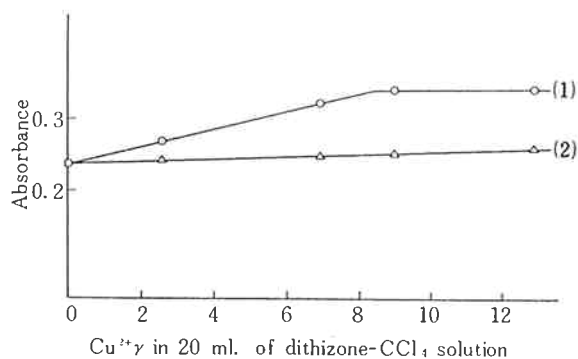


Fig. 2 Influence of Cu^{2+}

(1) Hg^{2+} 8.24 + Cu^{2+} 0~12.8 γ
: by the ordinary method
(2) "
: by the back extraction method

(5) 塩酸逆抽出法⁷⁾

この方法は現在 J I S 法等で採用されている方法で, 操作方法は亜硝酸ナトリウム分解法と同様粗抽出した有機層に, (1+1) 塩酸溶液 10ml を加えて 30秒間ふりまぜて, 水銀を錯イオンとして水層に逆抽出する。水層に (1+1) アンモニア水を滴加して中和し, pH を約 5.5 とし, 以下 [3]—(1)と同様な操作で標準操作との結果を比較し Table 7 に示す。

Table 7 Back extraction method with hydrochloric acid

Mercury added (γ)	Absorbance	
	Standard method	Back-extraction method
8.10	0.446	0.377
		0.348
		0.352
		0.371
12.15	0.557	0.432
		0.452
		0.426
		0.432

塩酸と同様、水銀と特異な錯イオンを形成する臭化カリウムによる逆抽出法⁸⁾もあるがやはり再現性の悪い分析結果を与えた。(結果省略)

[5] 銅イオンの隠蔽

ジチゾン法による水銀定量に際し一番妨害となる Cu^{2+} の隠蔽について EDTA および Cy DTA の添加効果を調べた⁹⁾。

(1) ふりませ時間に対する銅の影響

Cu^{2+} 3mg に対して過剰の EDTA, Cy DTA を加えた水溶液にジチゾン—四塩化炭素溶液20mlを加えて、ふりませ時間に対する Cu^{2+} の有機層への移行状態を調べた結果を Fig 3 に示す。Cy DTA は2倍量で完全に隠蔽できているが、EDTA では大過剰でもふりませ時間に比例して有機層への移行がみられる。

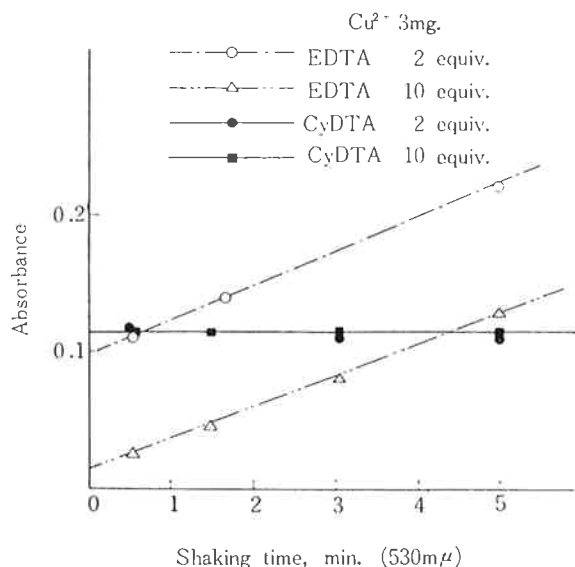


Fig. 3 Effect of shaking time on the extraction.

(2) 隠蔽効果

酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液における EDTA, Cy DTA の Cu^{2+} に対する隠蔽力を検討した結果が Table 8 で EDTA による Cu^{2+} の隠蔽は 500 γ を越えると不完全になるが、Cy DTA では完全に隠蔽できるので Cu^{2+} 含有量の多い試料については粗抽出の際 Cy DTA を用いるとよい。

[6] 単色法の検討

ジチゾン比色法で未反応のジチゾンをアンモニア洗浄液で洗浄し、ジチゾン—水銀錯塩のみの呈色による単色法と、一般に行なわれている混色法の場合の感度を比較したのが Table 9 で単色法の方が感度が高いことがわかる。なお単色法を行なう場合、ベンゼン溶媒を用いるとアンモニア洗浄のたびに新しい分液ロートを必要とせず

Table 8 Masking effect

Copper added (γ)	Absorbance *	
	Cy DTA	EDTA
0	0.117	0.143
65	0.117	0.143
260	0.117	0.143
518	0.129	0.155
776	0.117	0.158
1294	0.117	0.173
2588	0.117	0.181

*) Difference between the two results is due to the difference in dithizone-carbon tetrachloride's concentrations.

Table 9 Comparison between monocolor method and mixed color method

Mercury added (γ)	Absorbance	
	Monocolor method	Mixed color method
0.00	0.008	0.150
4.05	0.150	0.240
8.10	0.295	0.340
12.15	0.438	0.445
16.20	0.585	0.558

操作が簡便であり、検量線もよい直線性を示すので再抽出の際にベンゼン溶媒を用いる方法を採用した。

[7] 試薬中の水銀含有量

極微量の水銀を分析する場合に試薬を精製しないとブランク値の高くなる原因となると共に、正確な実験値が得られないことにもなる。そこで代表的試薬として塩酸、硫酸、硝酸の蒸留残渣の水銀含有量を調べた結果を Table 10 に示す。硝酸中の水銀含有量は少ないが、塩酸、硫酸中にはかなり多くの水銀が含まれていることがわかる。

[8] 検量線の作成

以上の基礎実験をもとにして次のような操作で検量線を求めた。純水 20ml に水銀標準液の一定量を加え、緩衝溶液 5 ml, 0.1M EDTA 溶液 1 ml, 20%塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml, 0.005% ジチゾン—四塩化炭素溶液 20ml を加えて、3分間ふりませる。静置後四塩化炭素層を別の分液ロートに分取する。水層を純四塩化

Table 10 Mercury content in the reagents⁵⁾
Hg²⁺/100cc

Reagents (analytical grade)	A. Stock	K. Sugihara	Authors
hydrochloric acid	0.03	—	12
sulfuric acid	3.6	2	7.8
nitric acid	0.1	under 1	0.1

炭素溶液数 ml で洗い、四塩化炭素溶液は合一する。有機層に0.1N塩酸溶液20mlを加え、5%亜硝酸ナトリウム溶液 2mlを加え3分間ふりまぜ、静置後四塩化炭素層をすてる。水層に20%塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1mlを加え5分間ふりまぜ、さらに10%尿素溶液 2mlを加え3分間ふりまぜる。緩衝溶液 5ml, 0.01M EDTA 溶液 1ml, 0.002%ジチゾン—ベンゼン溶液 10mlを加え3分間ふりまぜる。静置後ベンゼン溶液層を分離する。これにアンモニア洗浄液 10mlを加え、30秒間激しくふりまぜ、静置後水溶液層をすてる。この操作を洗浄

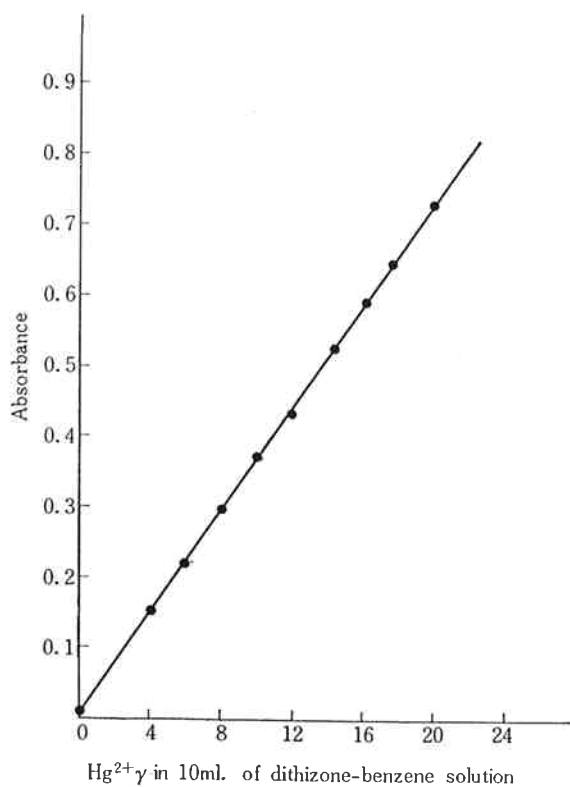


Fig. 4 Calibration curve of Hg²⁺

液が無色になるまでくり返す。ベンゼン層は乾いた精製口紙でこしわけ、水分を除いたのち、波長 490m μ で吸光度を測定し、検量線を作成した結果を Fig 4 に示す。

[9] 定量操作

試料 500ml を冷却管付 1l 丸底フラスコにとり、濃硫酸50mlおよび濃硝酸50mlを加え、3時間加熱還流する。つぎに冷却しながらアンモニア水で中和する。緩衝溶液 50ml, 20%塩酸ヒドロキシルアミン溶液 10ml, 0.1M EDTA 溶液*1) 5mlを加え、3時間以上放置する。この水溶液を500mlの分液ロートに 200ml程度とり、0.005%ジチゾン—四塩化炭素溶液を 20ml 加え3分間ふりまぜる。この操作をくりかえし全部の試料を処理する*2)。四塩化炭素層を分離後、検量線の操作にしたがって処理し、あらかじめ作成した検量線から水銀量を求める。

3. ま と め

ジチゾンを用いる水銀分析法として水層への逆抽出方法を種々検討した。現在 J I S 法などで一般に行なわれている塩酸逆抽出法は塩素イオンが最後まで影響するためか pH 調整の少しのくるいで値が変わり、再現性が悪い。これに反し酸化剤を用いてジチゾン—水銀錯塩を分解する方法は非常によい再現性を与え、他の妨害金属も EDTA 又は Cy DTA を使用することで十分隠蔽できる。

ジチゾン法は一般に四塩化炭素またはクロロホルムを溶媒として用いる混色法が行なわれているが、単色法を行なう場合には、便利のよいベンゼン溶媒を用いた。粗抽出の際にはベンゼンは水に対する溶解度が四塩化炭素にくらべて大きいことと、実試料が汚染されていると水溶液との分離が非常に悪いため、従来どおり粗抽出においては四塩化炭素溶媒を、再抽出にはベンゼン溶媒を使用した。

逆抽出法を用いれば処理試料を多くすることができ、それだけ微量の水銀分析が可能となる。試料量を 500ml としたときの推定定量限界は 0.01ppm である。

文 献

- 1) 吉森考良, 平野四蔵; “分析化学” 3, 470, (1954).
- 2) 上野景平; “キレート滴定法”, 269, 南江堂,

* 1) Cu²⁺ 含有の高い試料については Cy DTA を使用

* 2) ジチゾン—四塩化炭素溶液の緑色が残っていないときは、さらにジチゾン—四塩化炭素溶液を加え、緑がわずかに残るようにする。

- (1964).
- 3) E. B. Sandell "Colorimetric Determination of Traces of Metals," 91, Interscience Publishers, (1950).
 - 4) Analytical Methods Committee; *Analyst*, **90**, 515, (1965).
 - 5) 杉原健; "日化誌", **73**, 188, (1952).
 - 6) The Joint Mercury Residues Panel; *Analyst*, **86**, 608, (1961).
 - 7) JIS K0102 (1964).
 - 8) 浜口博, 細原匡一, 黒田六郎; "日化誌", **82**, 347, (1961).
 - 9) 加藤多喜雄, 武井信典, 岡上明雄, "分析化学", **5**, 689, (1956).