

冷原子吸光水銀測定による微量シアンの間接定量

末 長 三 雄
 矢 田 公 彦
 本 村 昭 治
 大 深 悌 佑

An Indirect Estimation of Cyanide through the Determination of Mercury by Flame-less Atomic Absorption Spectrophotometry

Mitsuo Suenaga
 Kimihiko Yada
 Shoji Motomura
 Teisuke Ofuka

The use of thiothenoyltrifluoroacetone (STTA) for the spectrophotometric determination of cyanide at microgram concentration is suggested. STTA forms 2:1 complex with mercuric ion, and its formation is specifically prevented by cyanide ion. The reaction can be utilized for the determination of cyanide in trace quantity.

An aqueous solution containing cyanide ion was shaken thoroughly with (STTA)₂-Hg complex in carbon tetrachloride at pH 11.0-11.5. Mercury transferred to aqueous layer as Hg(CN)₄²⁻ was then measured at 253.7 nm with a flame-less atomic absorption spectrophotometer.

The present method allowed to determine 0.01 to 5 μg/100 ml of cyanide, and the results were accurate to within ±8.8% (σ=0.01) for 0.25 μg of cyanide ion. Sulfide and some heavy metal ions showed interferences, which could be overcome partly by the combined use of EDTA and perchlorate as masking agent.

1. 緒 言

チオテノイルトリフルオロアセトン(1, 1, 1-trifluoro-4-(2-thienyl)-4-mercaptobut-3-en-2-one) は Berg¹⁾ によって合成され、その後このキレート試薬は抽出吸光度定量試薬として水銀、銅、コバルトなどへの適用が発表された。それら報文の中で、橋谷²⁾らは、STTA-水銀錯体の抽出性、安定性について論じ、水銀の抽出吸光度定量試薬としてSTTAのジチゾンに勝る選択性を報告した。また齋³⁾らはこのSTTAを使用して、特に一般排水中の微量水銀の定量法を検討し共存元素の影響などについて報告した。その報告の中で、シアンイオンがSTTA-水銀錯体の生成を強く妨害することが

述べられ、屋敷⁴⁾らはその妨害性に着目してSTTA-水銀錯体のシアンによる退色度を測定したシアンイオンの吸光光度定量法を発表した。しかしその方法は繁用されているピリジン-ピラゾロン法に比べて選択性には優れるが感度的に劣った。そこで筆者らはSTTA-水銀錯体を溶解させた四塩化炭素とシアンイオンを含む水溶液を接触振とうし、そのシアンイオンによってSTTAとの結合を解かれて有機層から水層に移出(ストリップング)する水銀を冷原子吸光光度法⁵⁾によって測定し、シアンを高感度の間接定量する方法を検討した。

2. 試薬および装置

(STTA)₂Hg/CCl₄ (Hg500μg/200 ml) : ドータイト

STTA 3 mg と四塩化炭素 200 ml を分液ロートに取り、そこに水銀(II) 500 μg を含む水銀標準液と緩衝溶液 20 ml を加えて2分間振とうした後、水層を捨て、新たに緩衝溶液 20 ml づつを加えて数回洗浄して過剰のSTTAを除き、褐色ビンに貯えた。

シアン標準溶液 (CN 1.0, 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$) : 乾燥したシアン化カリウム 0.250 g を純水に溶かし、メスフラスコを用いて 1 l とし、更にその溶液をピペットとメスフラスコを用いて 1/100 又は 1/1000 に希釈した。

水銀標準溶液 (Hg 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) : 塩化第二水銀 0.135 g を無水銀塩酸 (約6N) 100 ml に溶かし、メスフラスコを用いて純水で 1 l にした。

緩衝溶液 (pH 11.5): 0.1M ほう砂溶液と 6 N 水酸化ナトリウム溶液を混合して pH 11.5 に調整した。

希硫酸溶液 (1+40) : 濃硫酸 1 容に対し純水 40 容を加えて希釈した。

希薄苛性ソーダ溶液 (1%) : 水酸化ナトリウム 1 g を純水に溶かして 100 ml にした。

マスキング剤溶液 : EDTA 1 g と過塩素酸ナトリウム 10 g を純水に溶かして全量を 100 ml にした。

装置 : 冷原子吸光水銀測定には自作の湿式還元一循環方式の装置⁵⁾と、水銀ランプ、吸光セルを備えた島津 UV 201 型分光光度計および記録計を使用した。

3. 実験定量操作

シアン標準液の適量を 100 ml の分液ロートに採り、緩衝溶液 10 ml を加え、純水で全量を 50 ml にし、 $(\text{STTA})_2 \text{Hg}/\text{CCl}_4$ 10 ml を加えて、2分間激しく振とうした。静置後四塩化炭素層を分液除去し、残った水層の 25 ml を水銀測定用の還元容器に取り、装置にセットし、操作して、波長 2537 Å の分析線の水銀原子吸光度を測定した。

4. 検討実験

[1] $(\text{STTA})_2 \text{Hg}/\text{CCl}_4$ 中の STTA 過剰量の影響

STTA と水銀とは 2 : 1 のモル比で錯体を形成すると言われるが、 $(\text{STTA})_2 \text{Hg}/\text{CCl}_4$ を作製する時 STTA と水銀を丁度当量づつ加えることはむづかしい。水銀に対して約10倍と2倍の過剰のSTTAを加えて作製した $(\text{STTA})_2 \text{Hg}/\text{CCl}_4$ と、過剰のSTTAを pH 11.5 の緩衝溶液で洗浄除去した $(\text{STTA})_2 \text{Hg}/\text{CCl}_4$ を使用して、上記操作によるシアンと水銀の定量的関係を調べたところ、Fig. 1 に示した通り過剰のSTTAはその定量的関係を強く妨害した。

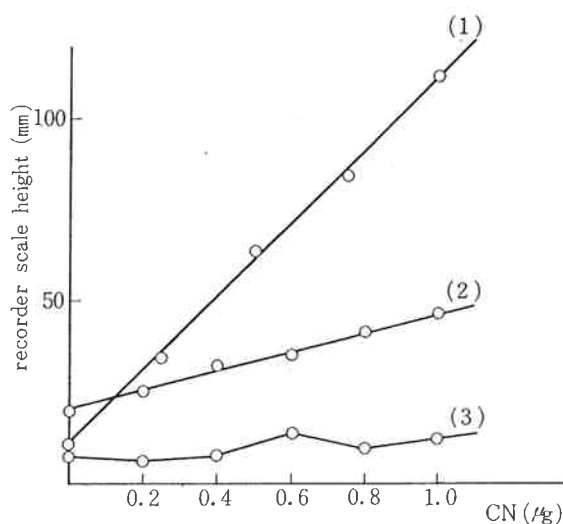


Fig. 1 Effect of excess STTA in $(\text{STTA})_2 \text{Hg}/\text{CCl}_4$ on the quantitative relation between CN and Hg.
STTA : Hg = (1) 1 : 1, (2) 2 : 1, (3) 10 : 1 equivalent in CCl_4

[2] 水層/四塩化炭素層の液量比の影響

$(\text{STTA})_2 \text{Hg}/\text{CCl}_4$ の使用量を 10 ml の一定にして、シアンイオンを含む水層の全液量を変化させ、水層/四塩化炭素層の液量比とみかけの感度との関係を調べた。その結果は Fig. 2 に示した通り、水層液量を増す程みかけの感度は高まるが、1 : 10 (四塩化炭素対水) 以下の液量比では水銀のストリッピングが完全でないとして解釈された。しかし水層の液量を多くすることはブランク値をも高め、また直接感度にも影響するので、ストリッピング率は約90%と推定されたが、水層 50 ml / 四塩化炭素 10 ml で以下の実験を進めた。

[3] 振とう時間の影響

$(\text{STTA})_2 \text{Hg}$ のシアンによる充分なストリッピング時間を調べる目的で、一定量のシアンについて振とう時間を変えてみかけの感度を比較した。Table 1 にその結果を示した通り、1~15分の振とう時間に対して測定値は

Table 1 Effect of shaking time on the stripping of Hg by CN.

Shaking time	recorder scale height for CN 0.5 μg
0.5 (min)	68.5 (mm)
1	62.0
2	64.5
5	61.5
15	63.5

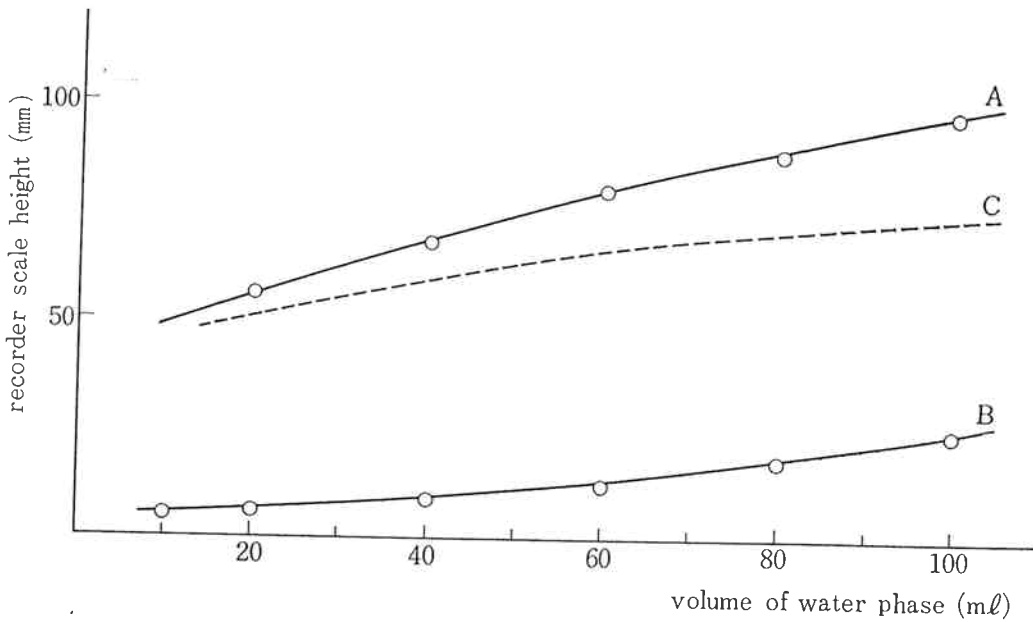


Fig. 2 Effect of volume ratio of water to CCl_4 on the stripping of Hg by CN ($\text{STTA})_2 \text{Hg}/\text{CCl}_4$ 10 ml.
 A : CN 0.5 μg
 B : blank
 C : appearance sensitivity (A-B)

安定していた。

[4] pH の影響

この方法はSTTA-水銀錯体とシアン-水銀錯体の安定度の差を利用しており、それら錯体の安定度に対して当然 pH が影響するであろうから、本法において水層の pH の設定は重要な部分であると想像された。屋敷ら⁴⁾の報文から 適当と見られる pH 11.5 の前後で

pH と感度の関係を調べた。但し pH は緩衝溶液に希硫酸あるいは希薄苛性ソーダ溶液を加えて変化させた。その結果 (Fig. 3), 感度は pH 11.0~11.5 の間において最高一定であった。pH がその範囲以下ではシアン-水銀錯体の安定度が低下し、以上ではSTTA-水銀錯体の安定度が低下すると解釈した。

[5] ストリッピング時の水銀の形態

シアン採取量を変化させて、水層に移出する各々の水

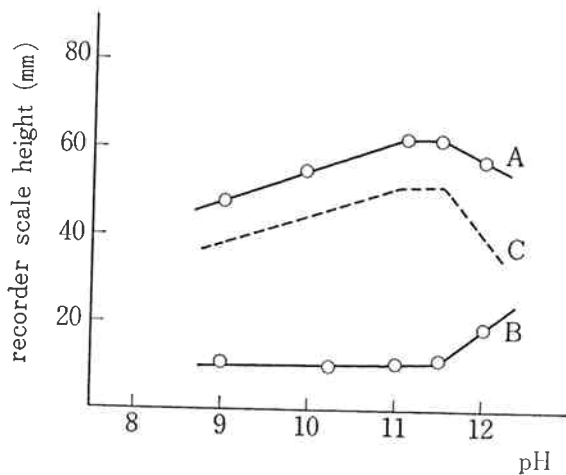


Fig. 3 Effect of pH on the stripping of Hg by CN.
 A : CN 0.5 μg
 B : blank
 C : (A-B)

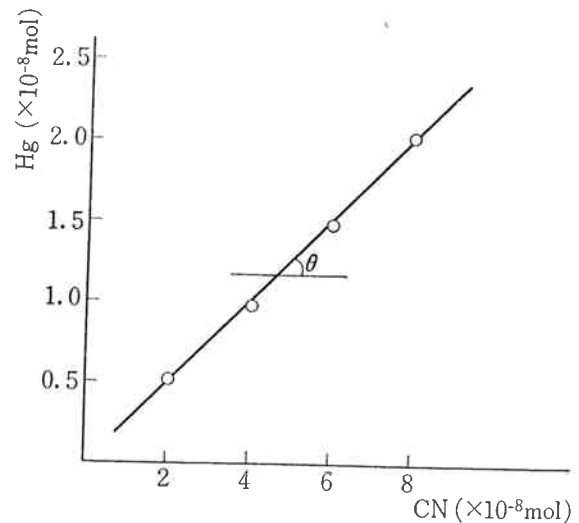


Fig. 4 The molar relation between CN and Hg
 $\tan \theta = 1/4$.

銀量を正確に求め、ストリッピング時のシアンと水銀のモル関係を調べた。Fig. 4 にその結果を示した通り、 $\text{Hg}:\text{CN}=1:4$ であった。この量的関係から水層中へ移出する水銀の形態は $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ の錯イオンと推定された。

[6] 妨害イオンの確認

本法に対して陰イオンの妨害は屋敷⁴⁾らのデータからイオウイオンを除けばほとんどないことが類推されたが、確認の意味で、多くの陰イオンをナトリウム塩の形でシアンと共存させて測定してみた結果は、 Cl^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ,

EDTA はそれがシアンの 10000~100000 倍モル存在しても影響はなかったが、確かに S^{2-} だけは当モル存在しても大きな負の妨害を示した。一方陽イオンについては類推できるデータはないがシアンは多くの金属と安定な錯体を形成するところから、大きな妨害を示すことが予想された。多くの陽イオンを塩化物の形でシアンと共存させて測定した結果、Fig. 5 に示した通り、重金属類は微量の存在で妨害した。この妨害はシアンがそれらの陽イオンによって事実上マスクされた形になることに由来すると解釈した。グラフに示した以外の陽イオンで NH_4^+ は多量の存在でも妨害しなかった。

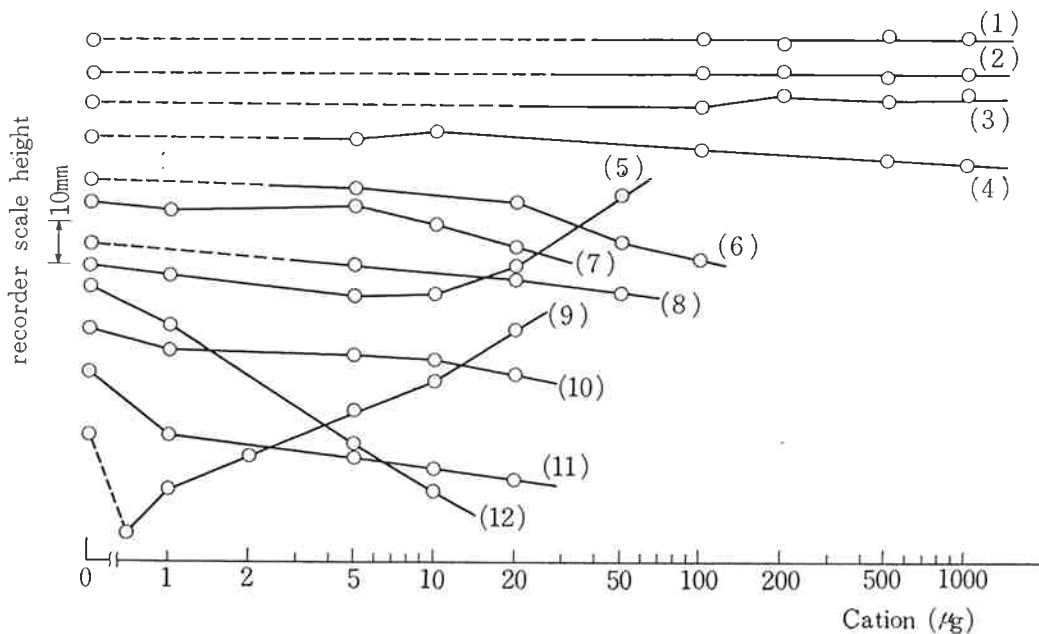


Fig. 5 Effect of co-existing cations with CN.

Cation: (1) Al (2) Si (3) Ca (4) Mg (5) Cd (6) Fe

(7) Co (8) Zn (9) Cu (10) Cr (11) Ni (12) Ag

CN 0.5 μg

[7] 重金属イオンの妨害の抑制

前述の通り重金属イオンの妨害は、それら重金属イオンがシアンの錯体を形成してしまう結果であると推定し、そこで水銀以外の重金属イオンと選択的に結合する陰イオンを加えることによってそれら妨害の抑制の可能性を調べた結果、EDTAと過塩素酸イオンを同時に加えることによってかなり多くの重金属イオンの妨害が抑制された。(Fig. 6) しかしそれらマスクング剤を使用しても Cu^{2+} , Cd^{2+} は正の妨害、 Ag^+ は負の妨害を示した。

3. 実際試料の分析操作の決定

試料の適量 (シアンとして 0.1~5 μg) を目盛付 100 ml の容器に採り、緩衝溶液 10 ml を加えて pH 11.0

~11.5にし (場合によっては希硫酸溶液または希薄苛性ソーダ溶液を加えて調整する) マスキング剤溶液 10 ml を加え、更に純水を加えて全量を正確に 50 ml にする。その溶液全量を 100 ml の分液ロートに移し、そこに $(\text{STTA})_2\text{Hg}/\text{CCl}_4$ 10 ml を加えて 2 分間振とうする。静置後四塩化炭素層を分液除去し、残った水層の 25 ml (CN 1 μg 以上の場合は 5 ml) を水銀測定用の還元容器にピペットアウトし、純水を加えて液量を調節した後、冷原子吸光装置にセットし、操作して波長 2537 Å の分析線の吸光度を測定し、あらかじめ作成しておいた検量線から定量する。

但し、試料中に重金属類 (特に銅、カドミウム、銀、水銀) およびイオウイオンが含まれている場合は「工場排水 JIS 試験法」⁶⁾ に試験されている蒸留前処理をし

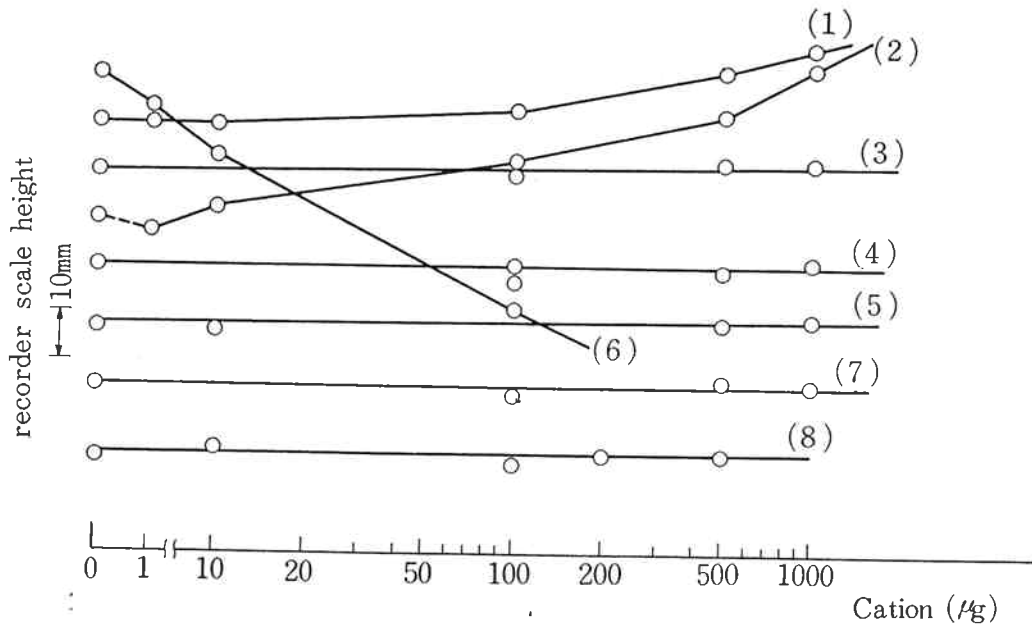


Fig. 6 The masking effect of EDTA and ClO_4^- on the interference by cations CN 0.5 μg .
Cations : (1) Cd (2) Cu (3) Fe (4) Zn (5) Ni (6) Ag (7) Cr (8) Co

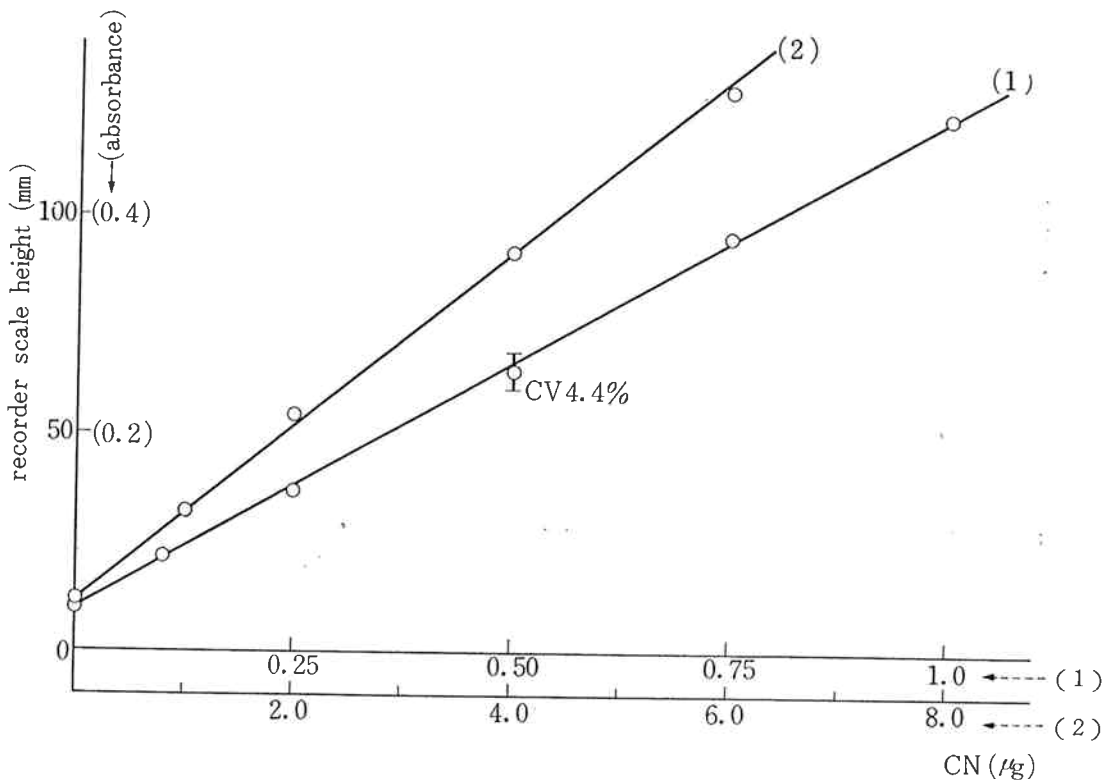


Fig. 7 Calibration curve and precision.
(1) CN 0.1~1.0 μg (25 ml stripping soln. taken to A. A. S. measurement)
(2) CN 1.0~10.0 μg (5 ml ")

た溶液について行なう。

4. 検量線と繰り返し精度

前記操作に従って検量線を作成した結果、Fig. 7 に示した通り、シアン 0.1~5 μg の範囲できれいな直線を示し、シアン 0.5 μg についての繰り返し精度は変動係数で 4.4% であった。

5. 海水への添加回収実験と海水中の全シアン定量結果

一定量の海水に既知量のシアンを段階的に加え蒸留前処理を行ない、本法に従ってその回収率をもとめた。Table 2 にその結果を示した。回収率はシアンの添加量が多くなる程やや低下する傾向を示したが、いずれもおよそ 90% 以上回収率が得られた。

Table 2 Recovery of added CN and determination of CN in sea water (distillation pretreatment combined).

Sample (taken)	CN added (μg)	CN found (μg)	Recovery (%)	CN contained (ppb)
Sea water A (100ml)	0	0.28	—	2.8
	2.0	2.24	98	
	4.0	4.06	94	
Sea water B (100ml)	0	0.25	—	2.5
	2.0	2.18	97	
	4.0	3.98	92	

6. 結 言

四塩化炭素中の $(\text{STTA})_2\text{Hg}$ 錯体は非常に安定であり、この錯体中の STTA とシアンとの置換反応は速く、定量的に進んだ。この反応を利用してシアンを水銀の測定によって間接的に定量する本法は感度的には水銀測定の高感度に匹敵し、検出限界はおおよそ CN 0.01 μg であり、再現性は CN 0.5 μg について変動係数 4.4% であった。また陰イオンに対してイオウイオンを除けば選択性が極めて高く、銅、カドミウム、銀、水銀等の妨害陽イオンが含まれる試料でも蒸留前処理を行なうことによってあらゆる試料に適用でき、分析所用時間も短かく、実用性の高いシアンの分析方法と言える。

文 献

- 1) E. W. Berg, K. P. Reed; *Anal. Chim. Acta*, **36**, 372 (1966).
- 2) 橋谷博, 勝山和夫; “分析化学”, **19**, 355 (1970).
- 3) 齊加実彦, 小屋秀夫; “分析化学”, **19**, 1214 (1970).
- 4) 屋敷幹雄, 出口正一; “分析化学”, **20**, 1192 (1971).
- 5) 矢田公彦, 本村昭治, 大深悌佑; “東洋曹達研究報告”, **16**, 3 (1972).
- 6) JIS; K0102 [29]—1971