等吸収波長を用いたジチゾンによる水銀 (II) の定量

赤岩 英夫, 川 本 博*

銅共存下で水銀を酸性溶液からジチゾンで直接抽出し比色定量する方法を検討した。ジチゾンと銅ジチゾン塩の等吸収波長が $480\text{ m}\mu$ と $573\text{ m}\mu$ にあるので、この波長を用いれば銅が有機相に移行しても水銀の定量を妨害しない。 $480\text{ m}\mu$ での水銀ジチゾン塩の推定分子吸光係数は 6.6×10^4 で最高感度を示す $490\text{ m}\mu$ での 6.9×10^4 に比較して感度の損失は大きくなかった。また、干渉フィルター ($470\text{ m}\mu$ および $570\text{ m}\mu$) を用いた場合も検討し、満足する結果を得た。

1 緒 言

現在行なわれている水銀の定量法のうちで代表的なものはジチゾンによる抽出法であるが、この方法は銅や銀などの妨害をうける。このため特に妨害の顕著な銅については EDTA あるいは CyDTA によるいんぺい法¹⁾²⁾、水銀をジチゾンで抽出したのち臭化カリウム³⁾⁴⁾、チオ硫酸ナトリウム⁵⁾ あるいはヨウ化カリウム⁶⁾ 溶液中に逆抽出して精製する方法、多量の銅が共存する場合の水銀と銅ジチゾン塩の混色法⁷⁾、酸濃度を高くして銅と水銀との抽出反応の速度の差を利用する方法⁸⁾ あるいはジチゾンクロマトグラフによる方法⁹⁾ などが報告されている。

著者らは、水銀をジチゾン塩として抽出するとき有機相に混入してくる銅の存在を許容できる方法として、ジチゾンと銅ジチゾン塩の等吸収波長を用いる方法について検討し銅の妨害をうけず、広く一般的な試料にも応用できることを見いだした。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

水銀標準溶液：塩化第二水銀 1.354 g を水で 1 l とし ($\text{Hg } 1\text{ mg/ml}$)、これを原液として使用のつど 1 N 硫酸で適当濃度に希釈して使用した。

ジチゾン溶液：精製したジチゾン²⁾ の 0.02% 四塩化炭素溶液を亜硫酸ナトリウム溶液でおおって保存し、使用時に四塩化炭素で希釈して 0.001% 溶液として用いた。

その他：四塩化炭素は蒸留して精製し、その他の試薬は市販の特級品を用いた。

2.2 装 置

自記分光光度計：日立 EPS-2U 型 (1 cm ガラスセ

ル)。

光電比色計：日立 EPO-B 型 (1 cm ガラスセル、干渉フィルター)。

振り混ぜ機：イワキ KM 式シェーカー ($200 \sim 400\text{ rpm}$)。

3 実 験

3.1 波長の選定

一般に水銀の定量は銅の共存下で行なう機会が多く、酸性溶液からジチゾンで水銀を抽出するとき混入してくる銅の存在を無視するわけにはいかない。

50 ml の 0.1 N 硫酸酸性溶液から 5.00 ml のジチゾン四塩化炭素溶液中に水銀または銅を抽出し (振り混ぜ時間 3 分)、自記分光光度計で四塩化炭素を対照として測定した吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。この結果が

Fig. 1 Absorption curves

- ① Dithizone in carbon tetrachloride, $1.4 \times 10^{-5}\text{ mol/l}$
- ② $1\text{ }\mu\text{g}$ of Cu(II) ③ $2\text{ }\mu\text{g}$ of Cu(II)
- ④ $5\text{ }\mu\text{g}$ of Cu(II) ⑤ $10\text{ }\mu\text{g}$ of Cu(II)
- ⑥ $20\text{ }\mu\text{g}$ of Cu(II) ⑦ $20\text{ }\mu\text{g}$ of Hg(II)

* 群馬大学工学部応用化学科：群馬県桐生市天神町

ら、ジチゾンと銅ジチゾン塩との等吸収波長は $480 \text{ m}\mu$ と $573 \text{ m}\mu$ にあり、ジチゾンおよび銅ジチゾン塩の分子吸収係数が一定である限り、ジチゾンの濃度による等吸収波長の変化はない。これらの波長での吸光度は銅の濃度に変化しても影響をうけず、水銀含量によってのみ変化することがわかった。

3.2 分子吸収係数

四塩化炭素溶液中でのジチゾンの極大吸収波長 $620 \text{ m}\mu$ における分子吸収係数 3.3×10^4 ¹⁾ を基準にしてジチゾン濃度を求め、ジチゾンおよび水銀ジチゾン塩の各波長における分子吸収係数を推定し Table I に示した。水銀ジチゾン塩の分子吸収係数を α 、ジチゾンの分子吸収係数を β とすれば、混合法で測定される水銀ジチゾン塩のみかけの分子吸収係数は $(\alpha - 2\beta)$ で表わされ**、Table I から水銀ジチゾン塩のみかけの分子吸収係数は最高感度を示す波長 $490 \text{ m}\mu$ での 4.3×10^4 に対して等吸収波長 $480 \text{ m}\mu$ では $3.4_5 \times 10^4$ になって低下するが、この値は銅と水銀ジチゾン塩による混合法の場合²⁾とほとんど同じであり、等吸収波長を用いても感度の点で大きな損失はない。

Table I Estimation of molecular extinction coefficient

		450 $\text{m}\mu$	480 $\text{m}\mu$	490 $\text{m}\mu$	573 $\text{m}\mu$
H_2Dz	1	2.1×10^4	1.6×10^4	1.3×10^4	2.0×10^4
	2	2.0×10^4			
$\text{Hg}(\text{HDz})_2$	1		$6.6_5 \times 10^4$	6.9×10^4	$< 3 \times 10^3$
	2			$6.8_5 \times 10^4$	

1: Estimated from dithizone concentration

2: Reported by T. Kato, *et al*¹⁾.

3.3 検量線

1N 硫酸酸性溶液 50 ml から抽出した水銀量と吸光度との関係を Fig. 2 に示した。ここで示した吸光度は同様に操作して得たから試験の吸光度との差の絶対値であり、573 $\text{m}\mu$ の場合には測定される吸光度はジチゾンによる吸収がほとんどである。光電比色計を用いた場合の検量線も Fig. 2 にまとめて示した。どの検量線も直線性を示しておりベールの法則に従うことがわかる。定量下限は 0.01 の吸光度に相当する水銀量として 480 $\text{m}\mu$ および 573 $\text{m}\mu$ でそれぞれ 0.3 μg , 0.25 μg であり、光電比色計では 470 $\text{m}\mu$ と 570 $\text{m}\mu$ でそれぞれ 0.75 μg , 0.6 μg であった。

** 混合法の吸光度は $A = \alpha[\text{Hg}(\text{HDz})_2] + \beta[\text{H}_2\text{Dz}]$ で、試薬濃度 $C_D = 2[\text{Hg}(\text{HDz})_2] + [\text{H}_2\text{Dz}]$ を代入して $A = (\alpha - 2\beta)[\text{Hg}(\text{HDz})_2] + \beta C_D$ が得られる。

Fig. 2 Calibration curves

① 490 $\text{m}\mu$ ② 573 $\text{m}\mu$ ③ 480 $\text{m}\mu$

Using spectrophotometry

④ 570 $\text{m}\mu$ ⑤ 470 $\text{m}\mu$

Using photoelectric photometer

Abscissa taken as difference in absorbance between mercury dithizonate and blank

3.4 吸光度に与える諸条件

すでに芦沢の報告^{7,8)}にもあるように、水銀の抽出率に及ぼす硫酸濃度の影響はなく、3.6N 硫酸までは振り混ぜ時間 30 秒で一定の吸光度が得られた。一方、銅の抽出率は酸度が高くなると低下し、抽出速度が小さくなるので、銅量による吸光度の変化の少ない波長 470 $\text{m}\mu$ あるいは 570 $\text{m}\mu$ の干渉フィルターを用いても簡易な光電比色計で水銀を定量できる可能性がある。そこで、一般試料への応用という点をも考慮して酸度を Sandell 記載²⁾の 1N 硫酸とし、銅の影響を光電比色計により検討した結果を Table II に示した。この結果、干渉フィル

Table II Determination of Hg(II) in the presence of Cu(II)

Hg ²⁺ added (μg)	Cu ²⁺ added (μg)	Hg found (μg)† shaking time	
		2 min.	30 sec.
5.0	5	4.8	
5.0	10	5.3	
5.0	20	5.0	
5.0	50	5.0	
5.0	100	4.8	
5.0	500	4.3	4.9
5.0	1000	4.3	4.8
5.0	2000		5.0
5.0	3000		5.0

† Extracted from 50 ml of 1N H_2SO_4 into 5.00 ml of 0.001% dithizone in CCl_4

ターを用いても水銀の定量が可能であることがわかった。

ジチゾン塩の安定性について一柳ら⁹⁾は安定化物質を加えなくても 30 分間は安定であると報告しているが、この安定性について検討し酢酸処理をした場合には少なくとも 1 時間以上、処理しないときでも 20 分間は安定であることを確かめた。

硫酸以外の硝酸や塩酸濃度による影響などについてもすでに検討されている^{9,10)}のでここで検討しなかったが、報告された条件で水銀を抽出した場合にも等吸収波長を利用した本法に適用できる。

3.5 共存元素の影響

水銀 5.0 μg と種々の濃度の共存元素を含む 1*N* 硫酸溶液 50 ml から、0.001% ジチゾン-四塩化炭素溶液 5.00 ml を用いて 30 秒間振り混ぜて水銀を抽出した結果を Table III に示した。水相中で錯体を生成して水銀の抽出を妨害するものとしてヨウ素イオンによる影響が大きい。また、ジチゾンと反応して有機相に移行する銅以外の元素のうち銀は塩化銀としていんべいできたが、パラジウムは一柳ら⁹⁾や芦沢¹⁰⁾の報告から明らかに妨害すると思われる。しかし、通常の試料の場合にはパラジウムの含有量が低いので取り上げなかった。鉄(III)はジチゾンを酸化して妨害するといわれているが²⁾、実験結果から明らかなように妨害は認められなかった。

Table III Effect of diverse ions

Diverse ions	Diverse ions added as	Diverse ions taken (mg)	Hg taken (μg)	Hg found (μg)	Differences (μg)
Fe^{3+}	$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	200	5.0	5.0	—
		500	5.0	5.2	+0.2
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1	5.0	4.9 ₅	-0.0 ₅
Ni^{2+}	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	500	5.0	5.1	+0.1
Zn^{2+}	ZnSO_4	500	5.0	4.9 ₅	-0.0 ₅
Bi^{3+}	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.1	5.0	5.1	+0.1
Pt^{4+}	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.5	5.0	5.0	—
Ag^+	AgNO_3	0.1	5.0	4.9†	-0.1
		0.2	5.0	4.3†	-0.7
		1	5.0	4.0†	-1.0
Cl^-	KCl	200	5.0	5.0	—
		1000	5.0	3.5	-1.5
Br^-	KBr	0.5	5.0	5.0	—
I^-	KI	0.005	5.0	5.0	—
		0.02	5.0	4.7	-0.3
		0.05	5.0	3.7	-1.3

† 20 mg of KCl added

4 応 用 例

渡良瀬川より採取した試料を 5*C* 濾紙で濾過し、濾液

の 500 ml を 1 l のビーカーにとり、約 100 ml まで濃縮したのち 1*N* 硫酸酸性にして約 80°C に加温し、3% 過マンガン酸カリウムで酸化分解処理をした。50% 塩酸ヒドロキシルアミンで過剰の酸化剤を分解し、分液漏斗に移して 20% 塩化カリウム 1 ml を加え、0.001% ジチゾン-四塩化炭素溶液 10 ml を用いて水銀を抽出し、四塩化炭素を対照に波長 470 m μ で光電比色計により吸光度を測定した。水銀を抽出するときの振り混ぜ時間は 1 分間で十分であり、検量線を上記の操作に準じて作成したところよい直線性を示した。

本法による定量値と、試水を酸化分解したのち浜口ら¹⁰⁾の方法を適用して得た定量値との比較および添加試験の結果をまとめて、それぞれ Table IV および Table V に示した。

Table IV Analytical results

Sample† No.	Present method (single extraction) Hg ($\mu\text{g/l}$)	Method†† by Hamaguchi et al. ¹⁰⁾ Hg ($\mu\text{g/l}$)
1	6.5	5.6
2	5.0	4.5
3	2.8	3.0
4	4.6	4.4

† Samples taken from the Watarase River

†† Applied after pretreatment with KMnO_4

Table V Recovery test by addition method

Sample† No.	Hg present ($\mu\text{g/l}$)	Hg added ($\mu\text{g/l}$)	Hg found ($\mu\text{g/l}$)
5	2.4	6.0	8.0
6	4.2	6.0	9.8
7	4.0	2.0	6.2
8	1.5	1.0	2.3

† Samples taken from the Watarase River

Table VI Effect of pretreatment with KMnO_4

Sample† No.	Treated sample Hg ($\mu\text{g/l}$)	Untreated sample Hg ($\mu\text{g/l}$)
9	2.6	1.2
10	4.0	2.5
11	4.2	2.5

† Samples taken from the Watarase River

試水の酸化処理についてはすでに細原ら¹¹⁾の報告もあるが、Table VI に示したように、酸化分解処理をした試水は未分解試料より水銀の定量値が高い。これは水銀が有機物などに吸着しているためと考えられるので、分解処理をして得た定量値が全水銀量に相当すると思われる。

これらの試料に関する定量結果は満足できる値であったが、特に分光光度計で等吸収波長を利用する場合には銅の有機相への移行が許容でき、逆抽出による精製操作を省略した簡易で迅速な水銀の定量が広く一般の試料についても可能である。

(昭和 40 年 4 月 3 日, 日本化
学会第 18 年会において講演)

文 献

- 1) 加藤多喜雄, 武井信典, 岡山明雄: 本誌, **5**, 689 (1956).
- 2) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., (1959), (Interscience Publishers, New York).
- 3) The Joint Mercury Residues Panel: *Analyst*, **86**, 608 (1961).
- 4) U. D. Yablochkin: *Farmatsevt. Zh.*, **18**, 68 (1963); *Chem. Abstr.*, **60**, 5874 (1964).
A. Loffer, M. Putinarn: *Rev. Chim.*, **13**, 374 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 4803 (1963).
- 5) 一柳昭成, 沢田敏男: 本誌, **12**, 429 (1963).
- 6) H. Barnes: *Analyst*, **72**, 469 (1947).

- 7) 芦沢 峻: 本誌, **10**, 443 (1961).
- 8) 芦沢 峻: 同上, **10**, 688 (1961).
- 9) 芦沢 峻: 同上, **10**, 449 (1961).
- 10) 浜口 博, 黒田六郎, 細原匡一: 日化, **82**, 347 (1961).
- 11) 細原匡一, 上妻博宣, 川崎克彦, 鶴田徳松: 同上, **82**, 1479 (1961).

☆

The determination of mercury(II) with dithizone using isobestic point. Hideo AKAIWA and Hiroshi KAWAMOTO (Department of Applied Chemistry, Kiriu College of Technology, Gunma University, Kiriu, Gunma)

A direct extraction of mercury(II) into dithizone- CCl_4 solution was investigated for the purpose of determining this element in the presence of copper(II). Interference caused by copper(II) was eliminated by measuring the absorbance of extracted solution at an isobestic point which exists $480 \text{ m}\mu$ or $573 \text{ m}\mu$ in dithizone and cupric dithizonate system. A method of determination based on this principle was developed. An alternative use of interfering filters also gave a good result.

(Received Oct. 4, 1965)

発光分光分析法による高純度黒鉛中の微量サマリウム, ユーロピウムの定量

大 沢 久 男*

高純度黒鉛中の微量サマリウム, ユーロピウムの定量のための実験条件を見いだした。標準試料は, 高純度酸化サマリウムに内部標準元素として銀を混入し, 酸化ユーロピウムには金を用い, 基体黒鉛粉末と $10^6:0.2$ の割合で混合した。さらに, 担体としてフッ化ナトリウム 2% を加えて調製した。発光条件は次のとおりである。アルゴン気流中で, D.C. 280V, 21A, 電極間げき 5 mm, 露光時間はサマリウムの場合 60 秒, ユーロピウムは 90 秒, 分析線対 Sm: $3306.35 \text{ \AA}/\text{Ag}$: $3280.68 \text{ \AA}$, Eu: $2813.94 \text{ \AA}/\text{Au}$: $2675.95 \text{ \AA}$ を用いて定量を行なった。この方法による定量範囲は, サマリウム 0.10~0.90ppm, ユーロピウム 0.06~0.24 ppm であり, 偏差は 14% 以下である。

1 緒 言

原子炉材料用の高純度黒鉛(以下, 単に黒鉛と略記)中の微量不純物, 特にそのなかでも熱中性子吸収断面積の大きいランタニド元素の定量が問題になった。そのため前報に引き続き, 発光法でサマリウム, ユーロピウムを定量する場合の感度, 精度の検討を行なった。

サマリウム, ユーロピウムの吸収断面積はガドリニウムについて大きく, それぞれ $5600 \pm 200 \text{ mb}^{1)}$, $4300 \pm 100 \text{ mb}^{1)}$ で, 許容含有量は黒鉛の熱中性子吸収断面積を 10^{-1} mb におさえるとすれば, 両者とも 0.4 ppm 以下でなければならない。そのため少なくとも 0.4 ppm の検出を目的とした。微量サマリウムの定量法としては, 八木ら²⁾によりトリウム化合物中のサマリウムの定量が報告されている。オキシソクロロホルム抽出, TTA-ベンゼン抽出などでサマリウムを分離, 濃縮後,

* 富士電気製造株式会社中央研究所: 横須賀市長坂字前耕地