the case of the combined method with the anion-exchange, the same procedure is also carried out at 5 min of the reaction time using another sample solution. If the absorbance at 20 and 5 min of the reaction time is denoted as A_{20} and A_5 , respectively, iodide is determined from the calibration curve of the $\log A_{20}$ and $\log(A_5/A_{20})$ vs. iodide concentration. The calibration curve is prepared as follows: An adequate amount of an iodide standard solution and the same amount as the sample solution of perchloric acid and

sodium chloride solutions are taken into several test tubes, respectively. After that, the same procedures as described above are followed.

The effect of decomposed substances of the resin on a single measurement of the absorbance was eliminated by a couple of measurements at two reaction times. The effects of the experimental conditions and coexisting ions are also described.

(Received Feb. 26, 1972)

置換反応を利用した水銀の間接原子吸光分析

深町 和美, 森本 昌宏, 徳永 隆司*

(1972 年 2 月 29 日受理)

酢酸ブチル中のカドミウム(II)-DDTC 錯体は非常に安定で, この錯体中のカドミウムと水銀との置換反応は定量的に進む。これを利用して微量有機および無機水銀の原子吸光分析法を検討した。

pH 5.5~9.5 で水銀を含む水溶液とカドミウム(II)-DDTC 錯体の酢酸ブチル溶液とを振り混ぜてカドミウムと水銀とを置換させ有機相のカドミウム量を空気-アセチレンフレイムの原子吸光で定量することにより相当する水銀の定量が可能である。0.5 μg -カドミウム/ml カドミウム(II)-DDTC 錯体の酢酸ブチル溶液 10.0 ml を用いた場合, 検量線は 0~5.0 μg -水銀(II) (有機水銀: 0~10.0 μg 水銀) の範囲で直線となり, その傾きは有機水銀 1 に対して無機水銀(II) は 2 であった。1% 吸収の水銀濃度は有機水銀で 0.05 μg 水銀/ml (有機相), 無機水銀(II) で 0.025 μg 水銀/ml (有機相) である。また, くりかえし定量における標準偏差パーセントは有機水銀で 1.4%, 無機水銀(II) で 3.0% であった。Cd(DDTC)₂ 錯体中のカドミウムと水銀との置換反応を利用して, 連続変化法により水銀(II)-DDTC, メチル水銀-DDTC 錯体の組成を検討した。その結果, 水銀(II) と DDTC およびメチル水銀と DDTC の結合モル比はそれぞれ 1:2 および 1:1 であった。

1 緒 言

水銀は通常の原子吸光分析法ではきわめて分析感度の低い元素の一つである。そこで山本ら¹⁾は 2,2'-ジピリジル-亜鉛の陽イオン錯体と水銀(II) の臭素陰イオン錯体とのイオン 会合体を 1,2-ジクロロエタンに抽出し, 有機相の亜鉛を空気-アセチレンフレイムの原子吸光で定量することにより水銀の高感度間接定量法を報告している。この方法では無機水銀のみで有機水銀化合物はそのままでは定量不可能である。また, 共存イオンの影響も大きいようである。一方無炎原子吸光法^{2)~6)}では水銀の気化法や有機物, 硫化物, 水分あるいは紫外線を吸収するガスおよび共存イオンなどの妨害があり, また, 分析精度にもまだ問題があるように思われる。

* 福岡県衛生研究所: 福岡市中央区天神 1 丁目

著者らは有機および無機水銀と有機溶媒に溶解したカドミウム(II)-ジエチルジチオカルバミン酸錯体のカドミウムとを置換させ, 有機相のカドミウム量あるいは水溶液相に遊離したカドミウム量を空気-アセチレンフレイムの原子吸光で求めることにより有機および無機水銀を高感度に定量する方法を検討したので報告する。

2 実 験 法

2.1 装 置

日本ジャーナルアッシュ社製 AA-1-S 型原子吸光炎光兼光度計を用いて吸光度を測定した。光源にはウェスティングハウス社製多元素 (カドミウム-亜鉛-銅-鉛) 中空陰極ランプを, バーナーは光路長 10 cm の水冷スロット型を使用した。

pH は東亜電波製 HM-5A 型ガラス電極 pH メーターによって測定した。

2.2 試薬

無機水銀標準溶液：和光純薬製特級塩化第二水銀を硫酸デシケーター中で乾燥させ、その一定量を純水に溶解して $1000 \mu\text{g}$ 水銀/ml とし、実験に際してこれを適当に希釈して用いた。

有機水銀標準溶液：キシダ化学製特級塩化メチル水銀 (MMC) を純水に溶解して $1000 \mu\text{g}$ 水銀/ml とし、実験に際してこれを適当に希釈して用いた。

カドミウム(II)-DDTC 錯体の酢酸ブチル溶液：水溶液相においてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC-Na) 1 モルに対してカドミウム(II) 3 モルの割合に加え、アンモニア水と塩酸で pH を約 8 に調整し純水を加えて一定容にする。次に水溶液量と同容量の酢酸ブチルを加えて約 5 分間激しく振り混ぜ錯体を有機相に抽出する。有機相を分離後無水硫酸ナトリウムで脱水し、ろ過して原液とする。実験に際してこの原液を適当に希釈し $0.5 \mu\text{g}$ カドミウム/ml カドミウム(II)-DDTC 錯体の酢酸ブチル溶液にして使用した。なお、原液のカドミウム含有量はあらかじめ作成した検量線より求める。検量線⁷⁾は既知量のカドミウム(II)を含む水溶液に過剰の DDTC-Na (1% DDTC-Na 2.0 ml) を加え、アンモニア水と塩酸で pH 8 としたのち、生成したカドミウム(II)-DDTC 錯体を酢酸ブチルで抽出し原子吸光により有機相のカドミウムの吸光度を測定して作成する。

その他の試薬はすべて市販特級品をそのまま使用した。

2.3 分析操作

A 法：抽出管 (20 ϕ × 250 mm のせん付き試験管) に $5.0 \mu\text{g}$ (有機水銀の場合 $10 \mu\text{g}$ 水銀) までの水銀(II)を含む試料溶液をとり、pH メーターで pH を約 5.6 とし、さらに pH 5.6 の緩衝溶液 (0.5M 酢酸-酢酸ナトリウム系) 5.0 ml を添加して純水で 30 ml とする。次に $0.5 \mu\text{g}$ カドミウム/ml カドミウム(II)-DDTC 錯体の酢酸ブチル溶液 10.0 ml を加えて約 5 分間激しく振り混ぜてカドミウム(II)と水銀を置換させる。から試験を同様な操作で行ない、この両者の有機相を原子吸光測定用試料として、3.1 で得られた Table I の測定条件によりカドミウムの吸光度を酢酸ブチルを対照として測定し、その吸光度の差から水銀を定量する。

B 法：カドミウム(II)と水銀を置換させるところまで A 法と同様に行なう。次に水溶液相を分離して水相に 1% DDTC-Na 溶液 2.0 ml 加え、遊離したカドミウム(II)と DDTC との錯体を形成させ、これに酢酸ブチル 10.0 ml を加えて約 5 分間激しく振り混ぜて錯体を有機相に抽出する。から試験も同様に行なう。以下 A 法と同じ操作を行ない水銀を定量する。

3 実験結果および考察

3.1 測定条件の検討

カドミウムの定量には波長 $2288 \text{ \AA}$ 、スリット幅 100μ とし、中空陰極ランプ作動電流、空気-アセチレン流量およびバーナー位置などと吸光度との関係を調べ、測定用最適条件を検討した。

3.1.1 ランプ電流および空気-アセチレン流量

ランプ電流あるいは空気-アセチレン流量とカドミウムの吸光度との関係を $0.5 \mu\text{g}$ カドミウム/ml カドミウム(II)-DDTC 錯体の酢酸ブチル溶液について調べた。ランプ電流 $5 \sim 11 \text{ mA}$ の範囲で変化させたとところカドミウムの吸光度に及ぼす影響はあまり認められなかった。また、アセチレン流量を 0.2 l/min とし、空気流量を $6.0 \sim 8.0 \text{ l/min}$ の範囲で変化させたとところカドミウムの吸光度は一定であった。一方、空気流量を 7.2 l/min (1.2 kg/cm^2) とし、アセチレン流量を $0.1 \sim 0.4 \text{ l/min}$ の範囲で調べたが、カドミウムの吸光度への影響は認められなかった。以上の結果からランプ電流を 9 mA 、空気流量を 7.2 l/min (1.2 kg/cm^2) およびアセチレン流量を 0.2 l/min として測定することにした。

3.1.2 バーナー位置

3.1.1 で求めた測定条件に設定して $0.5 \mu\text{g}$ カドミウム/ml カドミウム(II)-DDTC 錯体の酢酸ブチル溶液を用いてカドミウムの吸光度とバーナーの高さとの関係を検討した。その結果は Fig. 1 に示すとおりで、 5.0 mm のところで極大値を示しているが、本実験では吸光度の変化の少ない 7.5 mm の位置を使用することにした。なお、バーナーの位置については光束の中心とバーナーヘッドとの間隔 (mm) によって示した。

以上、検討した原子吸光の測定条件をまとめると Table I のとおりである。

3.2 カドミウムの吸光度に及ぼす有機溶媒の影響

カドミウム(II)-DDTC 錯体を種々の有機溶媒に溶かし ($0.5 \mu\text{g}$ カドミウム/ml)、カドミウムの吸光度が有機溶媒の種類によってどのように異なるかを調べた。その結果、酢酸エチルを用いた場合が最も大きな吸光度を示したが (酢酸ブチルの 1.5 倍)、溶媒の水に対する溶解度 (15°C で $7.9 \text{ wt}\%$) が大きく本実験では不適当である。また、MIBK と酢酸ブチルはほぼ同程度の吸光度を示した。しかし、MIBK 中のカドミウム(II)-DDTC 錯体の安定性について垣山⁷⁾は抽出後 5 時間でカドミウムの吸光度が 10% 減少することを指摘しているが、著者らが追試した結果、抽出後室温において 7

Fig. 1 Effect between burner height and the absorption of cadmium in *n*-butyl acetate

Air flowmeter setting : 7.2 l/min (1.2 kg/cm²); Acetylene flowmeter setting : 0.2 l/min; Lamp current : 9 mA; Concentration of cadmium(II)-DDTC complex in *n*-butyl acetate : 0.5 μ g-Cd/ml; Expansion scale setting : 0

Table I Instrumental conditions for determination of cadmium

Absorption line	2288 Å
Lamp current	9 mA
Slit width	100
Air flowmeter setting	7.2 l/min (1.2 kg/cm ²)
Acetylene flowmeter setting	0.2 l/min
Burner height	7.5 mm

時間で約 10% の吸光度の減少がみられた。一方、酢酸ブチルの場合は抽出後室温において 72 時間放置しても吸光度になら変化は認められなかった。ブタノール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールなどは酢酸ブチルの 40% 程度の吸光度しか得られなかった。

3.3 カドミウム(II)-DDTC 錯体のカドミウムと水銀との置換反応に及ぼす諸条件の検討

3.3.1 pH の影響 3.0 μ g の水銀を含む溶液をアンモニア水と塩酸で種々の pH に調整したのち 2.3 の A 法の操作に従ってそれぞれの pH における有機相のカドミウムの吸光度の減少量を測定して pH の影響を調べた。その結果, Fig. 2 に示すように, pH 4.5~10.0 の範囲においてカドミウムと水銀を置換させると一定吸光度が得られる。しかし, pH の低い側や高い側では有機相中のカドミウム(II)-DDTC 錯体が不安定となり不適

当である。したがって最適 pH 範囲は 5.5~9.5 である。

Fig. 2 Effect of pH on the replacement reactions of cadmium(II) in cadmium(II)-DDTC complex by mercury

Mercury : 3.0 μ g; Concentration of the complex in *n*-butyl acetate : 0.5 μ g-Cd/ml; Org. phase : 10.0 ml; Aq. phase : 30.0 ml; Expansion scale setting : $\times 5$; —○— Inorganic mercury(II); —●— Methyl mercury

3.3.2 有機溶媒中のカドミウム(II)-DDTC 錯体濃度の影響 3.0 μ g 水銀溶液を pH 5.6 に調整後, 純水で 30 ml とする。次に種々のカドミウム(II)-DDTC 錯体濃度の酢酸ブチル溶液 10.0 ml を加え約 5 分間激しく振り混ぜてカドミウムと水銀を置換させる。以下, 2.3 の B 法の操作に従ってカドミウムの吸光度を測定した。その結果, Fig. 3 に示すとおり, 3.0 μ g 水銀では酢酸ブチル中の錯体濃度がカドミウムで 0.2 μ g/ml 以上のとき一定吸光度が得られた。

3.4 水銀濃度と有機溶媒中カドミウムの吸光度との関係

以上, 検討した結果をもとにして水銀の定量操作を 2.3 のように定め, 水銀濃度と酢酸ブチル中カドミウムの吸光度との関係を 2.3 の A 法に従って調べた。この結果を Fig. 4 に示す。これから明かなように, 無機水銀の検量線の傾きは有機水銀のその 2 倍である。また, 1% 吸収を示す水銀濃度は無機水銀で 0.025 μ g 水銀/ml (有機相), 有機水銀で 0.05 μ g 水銀/ml (有機相) であった。一方 3.0 μ g 水銀について 10 回のくりかえ

Fig. 3 Influence of the amount of cadmium(II)-DDTC complex in *n*-butyl acetate

pH: 6.5; Mercury: 3.0 μ g; Expansion scale setting: $\times 5$; —○— Inorganic mercury(II); —●— Methyl mercury

Fig. 4 Calibration curves for mercury

pH: 6.5; Concentration of cadmium(II)-DDTC complex in *n*-butyl acetate: 0.5 μ g-Cd/ml; Org. phase: 10.0 ml; Aq. phase: 30.0 ml; Expansion scale setting: $\times 5$; —○— Inorganic mercury(II); —●— Methyl mercury

し定量を行なったところ、標準偏差パーセントとして無機水銀で 3.0%, 有機水銀で 1.4% を得た。他の有機水

銀 (たとえば塩化エチル水銀, 酢酸フェニル水銀など) も塩化メチル水銀の場合と同様に反応する。

3.5 共存イオンおよび硫化物の影響

5 μ g 水銀の有機水銀溶液に種々の硫化物やイオンを共存させ村上ら⁸⁾の方法によって有機水銀を塩酸性でクロロホルムに抽出したのちアンモニア水相に逆抽出して分離を行ない *p*-ニトロフェノールを指示薬として塩酸で中和する。以下の操作は 2.3 に従って行なった。この結果を Table II に示す。相対誤差 $\pm 2.5\%$ 以内で測定する場合、硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、チオセミカルバジド、チオ尿素、シアン化カリウムおよびチオシアン酸カリウムなどは妨害しない。

Table II Effect of foreign compounds on determination of methyl mercury

Compounds	Amount added (mg)	CH ₃ HgCl found (g-Hg)	Error (%)
Sodium sulfide	10.0	4.88	-2.4
Sodium thiosulfate	10.0	4.97	-0.5
Thioglycolic acid	10.0	5.00	0
Thiosemicarbazide	10.0	4.92	-1.8
Cystine	10.0	5.19	+3.8
Thiourea	10.0	5.04	+0.8
Potassium cyanide	10.0	5.00	0
Potassium thiocyanate	10.0	5.12	+2.4

Methyl mercury chloride taken: 5.00 μ g-Hg

また、無機水銀(II) 3.0 μ g 水銀を含む溶液に種々のイオンを共存させ JIS の前処理法⁹⁾に準じて水銀(II)-ジチゾン錯体を硫酸酸性で生成させ四塩化炭素に抽出したのち、水銀を塩酸相に逆抽出して分離を行ない、アンモニア水で中和する。以下の操作は 2.3 に従って行なった。この結果を Table III に示す。相対誤差 $\pm 3.0\%$

Table III Effect of diverse ions on determination of inorganic mercury(II)

Ions	Amount added (g)	Hg(II) found (μ g-Hg)	Error (%)
Ag(I)	300	3.00	0
Mn(II)	500	2.91	-3.0
Co(II)	500	3.00	0
Ni(II)	500	3.04	+1.3
Cu(II)	100	3.00	0
Zn(II)	500	3.00	0
Pb(II)	500	3.09	+3.0
Al(III)	500	2.97	-1.0
Cr(III)	1000	3.00	0
Fe(III)	500	3.00	0

Inorganic mercury(II) taken: 3.00 μ g-Hg

以内に測定する場合, 銀(I), マンガン(II), コバルト(II), ニッケル(II), 銅(II), 亜鉛(II), 鉛(II), アルミニウム(III), クロム(III) および鉄(III) などは妨害しない. なお, これらの前処理を行なったときの 3.0 μg 水銀(II) (有機水銀: 5.0 μg 水銀) に対するくりかえし定量の標準偏差パーセントは有機水銀で 2.54%, 無機水銀(II) で 3.12% であった.

3.6 錯体の組成

酢酸ブチルに抽出されたカドミウム(II)-DDTC 錯体の組成を原子吸光光度計を用い連続変化法により検討した. その結果, Fig. 5 に示すように, カドミウム(II) イオンと DDTC との結合モル比は 1:2 である. 次にこの錯体の組成をもとにしてメチル水銀および無機水銀(II) と DDTC との錯体の組成を次のように置換反応を利用した連続変化法によって求めた. 水銀を含む水溶液と $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ 錯体の酢酸ブチル溶液を激しく振り混ぜて $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ 錯体中のカドミウムと水銀とを置換させ, その結果, 水相に遊離したカドミウム(II) イオンを過剰の DDTC によってカドミウム(II)-DDTC 錯体とし, 酢酸ブチル 10.0 ml 加えてこの錯体を有機相に抽出する. この有機相中のカドミウム量を Table I

Fig. 5 Determination of the composition of cadmium(II)-DDTC complex by the continuous variation method

Total concentration: $2.4 \times 10^{-6} M$; Expansion scale setting: 0

の原子吸光条件で定量して組成を検討した. 結果は Fig. 6 に示すように, 無機水銀(II) とカドミウム(II) が 1:1 の割合で置換されている. このことより無機水銀(II) と DDTC との結合モル比は 1:2 である. 一方, メチル水銀とカドミウムが 2:1 の割合で置換されているからメチル水銀と DDTC との結合モル比は 1:1 である. 化学反応式で示すと次のようになると推定される.

Fig. 6 Estimation of molar ratio of cadmium(II)-mercury replacement in the complex

$[\text{Cd}(\text{DDTC})_2] + [\text{Hg}(\text{II})]: 1.8 \times 10^{-6} M$; $[\text{Cd}(\text{DDTC})_2] + [\text{MMC}]: 2.7 \times 10^{-6} M$; Expansion scale setting: 0; —○— Inorganic mercury(II); —●— Methyl mercury

4 結 言

酢酸ブチル中のカドミウム(II)-DDTC 錯体は非常に安定であり, この錯体中のカドミウムと水銀との置換反応は定量的に進む. これを利用してカドミウム光源による微量水銀の原子吸光分析法を検討した. 同一操作で有機および無機水銀の定量が可能で, 1% 吸収の水銀濃度は有機水銀で 0.05 μg 水銀/ml (有機相), 無機水銀(II) で 0.025 μg 水銀/ml (有機相) であった. また, 3.0

μg 水銀についてのくりかえし定量における標準偏差パーセントは有機水銀で 1.4%, 無機水銀(II)で 3.0%であった。Cd(DDTC)₂ 錯体中のカドミウムと水銀との置換反応を利用してメチル水銀-DDTC, 水銀(II)-DDTC 錯体の組成を検討したところ, 前者で 1:1, 後者で 1:2 の結合モル比であった。河川水や工場排水への適用は適当な前処理法を併用することにより可能である。

終わりに、有益な意見および校閲を賜った九州大学工学部工業分析化学教室石橋信彦教授に厚くお礼を申し上げる。また、激励をいただいた当衛生研究所真子憲治所長および実験に一部協力された山内一夫氏に感謝する。

(1971 年 10 月, 日本化学会, 日本分析化学会九州・中国四国支部合同熊本大会において一部講演)

文 献

- 1) Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Hayashi, Y. Otani: *Anal. Let.*, **1**, 955 (1968).
- 2) W. R. Hatch, W. L. Ott: *Anal. Chem.*, **40**, 2085 (1968).
- 3) 梅崎芳美, 岩本和子: 本誌, **20**, 173 (1971).
- 4) G. Lindstedt: *Analyst*, **95**, 264 (1970).
- 5) S. H. Omang: *Anal. Chim. Acta*, **53**, 415 (1971).
- 6) 中川雅直, 伊藤整一, 甲斐田泰彦: 九州工技誌, **6**, 295 (1971).
- 7) 安田誠二, 垣山仁夫: 同上, **5**, 253 (1971).
- 8) 村上徹朗, 吉永俊明: 本誌, **20**, 878 (1971).
- 9) JIS K 0102, 124 (1971).

☆

Indirect determination of microamounts of mercury by atomic absorption spectrophotometry using replacement reaction. Kazumi FUKAMACHI, Masahiro MORIMOTO and Takashi TOKUNAGA (The Fukuoka Prefectural Institute of Public Health, Tenjin, Fukuoka-shi)

An indirect atomic absorption spectrophotometric method for organic and inorganic mercury has been developed on the basis of the replacement of cadmium(II) in cadmium(II)-diethyldithiocarbamate{Cd(II)-DDTC complex} by mercury. By procedure of shaking an aqueous solution containing mercury with Cd(II)-DDTC complex-*n*-butyl acetate solution, the

cadmium(II) in the complex was replaced by mercury. The amounts of mercury in aqueous phase were able to be determined from the amounts of replaced cadmium. The sensitivity for the determination of mercury could be enhanced to the sensitivity level of cadmium determination by the proposed method, and both organic and inorganic mercury could be determined by the same procedure.

The atomic absorption measurements were made with a Japan Jarrel-Ash atomic absorption spectrophotometer (Model AA-1-S) equipped with multi-element(cadmium-zinc-copper-lead) hollow cathode lamp supplied by Westing-House Company. An air-acetylene flame from a 10 cm water-cooled slot burner was used throughout the work.

The recommended procedures are as follows; A sample of organic or inorganic mercury containing 0~5.0 μg as mercury was taken in 50 ml extractive tube (20 ϕ ×250 mm test tube with stopper) and pH of the solution was adjusted to 5.5~9.5 by the addition of acetate buffer, and the volume of an aqueous phase was adjusted to 30 ml with water. After 10 ml of Cd(II)-DDTC complex-*n*-butyl acetate solution (containing 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ as cadmium) had been poured in to the extractive tube, the tube was shaken for 5 minutes. The absorption at 2288 Å due to the remaining cadmium in the organic phase was then determined with the atomic absorption spectrophotometer against a *n*-butyl acetate blank.

Linear calibration curve was obtained for 0~5.0 μg -Hg of inorganic mercury(II) and for 0~10 μg -Hg of organic mercury. The sensitivity of inorganic mercury(II) was just twice as much as that of organic mercury, for the amount of the replaced cadmium owing to inorganic mercury(II) was twice that in the case of organic mercury. The mercury concentrations in organic phase for the one percent absorbance corresponded to 0.025 μg -Hg/ml in the case of inorganic mercury(II) and 0.05 μg -Hg/ml in the case of methyl mercury. The percent standard deviation for the analytical value on repeated runs was 1.4 in the case of methyl mercury and 3.0 in the case of inorganic mercury(II). The compositions of inorganic mercury(II)-DDTC and methyl mercury-DDTC complexes were studied using the replacement reaction in the complex. The molar ratio of mercury to DDTC in complex was estimated to be 1:2 in the case of inorganic mercury(II)-DDTC complex and 1:1 in the case of methyl mercury-DDTC complex for organic phase.

(Received Feb. 29, 1972)

☆

☆