プラズマアークによる水中微量水銀の定量

宮崎 章，梅崎 芳美*

(1975 年 1 月 16 日受理)

水中の微量水銀を還元気化し，D. C. プラズマアーク発光分光分析法により定量する方法を検討した。その結果， $0.02 \mu\text{g Hg}/100 \text{ ml}$ から $1.0 \mu\text{g Hg}/100 \text{ ml}$ の範囲で直線の検量線が得られた。又，繰り返しの精度は，標準偏差パーセントで 2% ($0.5 \mu\text{g Hg}/100 \text{ ml}$) 及び 4% ($0.02 \mu\text{g Hg}/100 \text{ ml}$)，検出下限 ($S/N=2$) は 1.6 ng であった。

共存イオンの影響は，原子吸光法で既に数多く報告されている結果と，ほとんど同じであった。有機溶媒の影響については，ベンゼン，トルエン，キシレンなどは問題ないが，クロロホルム，四塩化炭素が大量に存在すると，若干の正の誤差が生じた。

実際の工場排水試料を分析した結果は，原子吸光法によるものとよい一致を示した。

1 緒 言

超微量水銀の定量に対して各種の原子吸光分析法をはじめとして活発な研究が行われている。一方，近年，プラズマを励起源としたプラズマ発光分光分析法も水中の微量元素の定量に用いられるようになってきた。プラズマ発光分光分析法は，高周波電場を用いる高周波プラズマ発光分光分析法と，直流電場を用いるプラズマジェット，又はプラズマアーク発光分光分析法とに大別することができる。このうち高周波プラズマによる水中微量水銀の定量については，既に，April and Hume¹⁾，Lichte and Skogerboe²⁾ らが，少量の試料をマイクロシリジなどで還元気化装置に注入し，水銀蒸気として測定する方法を報告している。しかしながら，プラズマジェット発光分光分析法による水中微量水銀の定量についての報告は，まだないというのが現状である。

本研究では，比較的多量の試料でも水銀を還元気化できる装置を用い，D. C. プラズマアーク発光分光分析法により，水中超微量水銀を定量する方法について検討した。その結果，感度及び精度が優れ，有機溶媒の影響も少ないなど，良好な結果が得られたので，ここに報告する。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

本研究で使った水銀の還元気化装置を Fig. 1 に示した。Fig. 1 中の三方コックは，テフロンコックを，各

Fig. 1 Apparatus for evolution of mercury vapor

①, ②, ③ Stop cocks; (a) Flow meter; (b) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; (c) Modified 150 ml separatory funnel

部の連結管には，軟質塩化ビニル管を用いた。D. C. プラズマアークは，高温ではあるが熱容量が小さく，大きな水滴が入るとプラズマの状態が変化しやすいので，本研究では，過塩素酸マグネシウムを充てんした乾燥管 2 本を用いて水蒸気を除去した。

D. C. プラズマアーク発光分光分析装置は，Spectra Metrics 社の Spectra Span 101 型を使用した。本装置は，互いに直交するように配列したタングステンの陽極と陰極を用いてアーク放電を行い，石英レンズにより，その像を入口スリットに結像し，エシエル格子で分光し，光度定量する方式を用いている。

又，光電子増倍管は，浜松テレビ R 456 を，記録計は，日本電子科学 U-125M 型を使用した。

2.2 試 薬

無機水銀標準溶液：特級塩化第二水銀を水に溶解し，

* 公害資源研究所：東京都北区浮間 4-26-10

水銀として 1000mg/l の水銀標準溶液を調製した。この標準溶液を使用の都度、適宜、水で希釈した。

塩化第一スズ溶液：特級試薬を 1N 硫酸に溶解し、10% 溶液とした。

硫酸：特級試薬のうち、ブランク値の低いロット番号のものを使用した。

3 測定方法

Fig. 1 のコック 1, 2, 3 を図の位置にして、三つ口フラスコに一定量の試料と硫酸 (1+1) 5 ml を入れ、水で全体を約 100 ml とする。次にコック 2 を回して、S→S₁ の流路にアルゴンを流して系中の空気を置換する。これは、空気中の酸素によるバックグラウンドの増加や電極の酸化を防ぐためである。コック 2 を図の位置にもどし、塩化第一スズ 10% 溶液 5 ml を添加し、コック 2 を S の側に、コック 1 を S₂ の側を開いて水銀蒸気を発生させて、プラズマへ導入する。得られた水銀の波長 253.7nm での信号を、100 秒間積分し、デジタル及びアナログ記録計で記録する。測定終了後、三つ口フラスコのコックを開いて試料溶液を排出し、水でフラスコ内を洗浄する。

4 実験結果及び考察

4.1 アルゴンガス流量の影響

本研究で用いた Spectra Span 101 型では、アルゴンガスを陽極部、陰極部、試料導入部の 3 系統に用いている。そこで、最適ガス流量値を求めるために、アルゴンガスの放出圧を 2.5 kg/cm² で一定とし、上の 3 系統のガス流量を変化させた場合、水銀の分析線強度がどのように変化するかを検討した。用いた水銀溶液の濃度は、0.5 µg/100 ml であった。

その結果、陽極ガス流量は (0.5~1.2) l/min、陰極ガス流量は (0.2~0.7) l/min の範囲でほとんど分析線強度に影響を与えなかったため、以後の測定では、それぞれ 0.9 l/min、0.5 l/min とした。

又、Fig. 2 に、試料導入用ガス流量と分析線強度との関係を示した。Fig. 2 から分かるように、3.7 l/min まではガス流量とともに分析線強度も増加するが、3.7 l/min 以上では、ほぼ一定の値となった。しかし、ガス流量が大きすぎると、試料溶液をアルゴンガスでバブリングする際の試料の飛散や、プラズマのゆらぎが激しくなるので、以下の実験では、試料導入用ガス流量を 3.5 l/min とした。

4.2 アーク電流と分析線強度との関係

アーク電流を種々の値に変化させて、水銀の分析線強

Fig. 2 Effect of gas flow rate on mercury emission intensity

度と、アーク電流との関係を検討した。本研究で用いた装置では、最大で 10A のアーク電流が得られるが、長時間連続使用の場合には、8.5A 程度が限度であった。電流値を、6.5A から 8.5A まで変化させて検討したところ、分析線強度はほとんど一定の値を示した。従って本法による水銀分析の際の最適電流値を、7.0A と決定した。

4.3 プラズマの位置と分析線強度との関係

本装置のプラズマアークの概観を Fig. 3 に示した。0.5 µg/100 ml の水銀試料を用いて 4 に述べたガス流量並びに電流条件で、プラズマの位置と水銀分析線強度の関係を検討したところ、最高の分析線強度は、Fig. 3 の A の部分であった。従って以下の実験では、A の部分が入口スリットにくるように、プラズマ位置を調整した。この場合の、装置についている目盛は、水平方向 1.5 から 2.5、垂直方向 3 から 4 であった。

4.4 積分時間の検討

3 の測定方法の項で述べた方法で水銀を定量する場合、ピーク高さで読み取るよりも、ピーク面積で読み取るほうが、感度、精度に関して良好な結果が得られた。ピーク面積を求める場合の積分時間を、1 µg Hg/100 ml の試料を用いて検討した結果、試料導入用ガス流量 3.5 l/min では、90 秒間で十分であることが分かった。しかし、更に完全を期すために、以下の実験では積分時間を 100 秒間とした。

以上述べた検討結果から、本法により水銀を定量する際の最適測定条件として、Table 1 に示す条件を決定した。

Fig. 3 Profile of the plasma flame³⁾

(a) Plume; (b) Alumina bead; (c) Cathode; (d) Graphite ring; (e) Argon plasma; (A) Area for maximum emission intensity

Table 1 Working condition

Plasma current	7 A
Flow rate of carrier gas	3.5 l/min
Flow rate of anode gas	0.9 l/min
Flow rate of cathode gas	0.5 l/min
Entrance slit width	200 × 400 μm
Exit slit width	200 × 400 μm
Integration time	100 s
Recorder range	100 mV
Photomultiplier	Hamamatsu TV
	R456
High voltage	600 V
Analytical line	253.65 nm

4.5 共存元素の影響

0.5 μg/100 ml の水銀を測定する場合の共存元素の影響を、Table 2 に示した。Kirkbright⁴⁾ らによると、水銀の水溶液を直接噴霧する場合には、鉄(III)、コバルト(II)、モリブデン(VI)、ニッケル(II)、マンガン(II)、リンは、隣接線の影響を示すという。しかし、還元気化法を用いる本法では、水銀のみを分離しているので、Table 2 に示すように、これらの元素を 1 mg/100 ml (重量で水銀の 2000 倍) 共存させても分光学的な影響は全く見られなかった。Table 2 中の他の元素の影響は、還元気化原子吸光法の場合とほとんど同じである。すなわち、セレン(IV) や銀(I) のように還元されやすい金属イオン及びヨウ素イオン、チオ硫酸イオン、硫黄イオン、亜硝酸イオンのように、水銀と難解離性の化学種を生成する陰イオンが負の干渉を示すのは、水銀蒸気の生成が妨害されるためと考えられる。

Table 2 Effect of diverse ions

Diverse ion	Added as	Interference (%)†	
		0.1 mg/100 ml	1 mg/100 ml
Fe(III)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·24H ₂ O	0	0
Co(II)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0	0
Mo(VI)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0	0
Ni(II)	NiSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	0	0
Mn(II)	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0	0
Ag(I)	AgNO ₃	-15	—
Se(IV)	metal in HNO ₃	0	-20
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄	0	0
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	0	-15
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	0	0
Cl ⁻	NaCl	0	0
I ⁻	KI	0	-10
S ²⁻	Na ₂ S·9H ₂ O	-17	—
S ₂ O ₃ ²⁻	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	-17	—

† Hg : 5 ppb

4.6 有機溶媒の影響

各種の有機溶媒をマイクロシリンジで還元気化装置の三つ口フラスコ中の 0.5 μg Hg/100 ml 溶液に添加し、水銀の分析線強度に与える有機溶媒の影響を検討した。Fig. 4 に 1 例を示したように、ベンゼンは 200 μg/ml、トルエン、キシレン、ニトロベンゼンは 100 μg/ml、又水に対する溶解度の高いエタノール、メタノール、フェノール、アセトンは 500 μg/ml 存在してもほとんど影響しなかった。しかし、クロロホルムは 70 μg/ml で 15%、140 μg/ml で 30% 程度の正の誤差を与えた。更に、四塩化炭素も 300 μg/ml まで影響がなかったが、500 μg/ml では 10% 程度の正の誤差を示した。この原

Fig. 4 Effect of organic solvents on mercury emission intensity

● CHCl₃; ○ C₆H₆ etc

因についてはまだ検討の余地が多いが, 水銀 253.65nm の波長で, 200 μ m のスリットを用いると, 波長にして 0.14 $\text{\AA}$ 程度のスリット幅になるから, クロロホルムや四塩化炭素から生じた塩素により電極部が侵され, タングステン253.66nm のスペクトル線が水銀の分析線に影響することも考えられる. 事実, 水銀を入れずにクロロホルムのみを添加して還元気化し写真測光した結果では, タングステン 253.66nm のスペクトル線と思われる線が, 水銀の分析線とほとんど同じ位置に観察された.

還元気化法を用いて, 原子吸光法によって水銀を分析する場合には, ベンゼン, トルエン, キシレン, アセトンなどが水銀の吸収線に影響し, 正の誤差を与える⁵⁾⁶⁾. これらの有機溶媒の影響を除去するためには, 適切な前処理を行わなければならない. ところが, プラズマ発光分光法では, クロロホルム, 四塩化炭素が多量に含まれている場合以外は, これらの溶媒はほとんど影響しないから, 前処理が容易になるという長所がある. 又, クロロホルムや四塩化炭素などの影響を除くために, 水銀の分析に影響を与えない他の溶媒でクロロホルムなどを抽出除去する方法なども考えられる⁶⁾. しかしながら, 一般の工場排水, 河川水などで, 多量のクロロホルム, 四塩化炭素が含まれる場合は少ないから, 実用上はあまり問題ないと思われる.

4.7 検量線及び精度

3で述べた方法で, 水銀(II) 標準液を用いて検討した結果, 0.02 μ g/100 ml~1.0 μ g/100 ml の範囲で直線の検量線が得られた. 1.0 μ g/100 ml を越えると, やや検量線が曲がる. この原因として, i) 試料濃度が高いために自己吸収が起こる. ii) 100 秒間では, この濃度になると完全に還元が終わらないなどが考えられる. しかし, 積分を行わずに, ピークを記録計にそのまま記録し(この場合はピーク幅が広く, 精度は若干低くなる), ピーク面積を求めて検討した結果では, 検量線がほぼ直線になることから, おそらく ii) が主な原因であろうと推察した.

繰り返しの精度は標準偏差パーセントで 2% (0.5 μ g Hg/100 ml) 及び 4% (0.02 μ g Hg/100 ml) であった.

又, S/N 比を 2 とした時の検出下限は, 1.6 ng であった.

4.8 実際の工場排水試料の分析

Table 3 に, 工場排水試料に一定量の水銀を添加して得た回収率実験の結果を示した. これらは, いずれも廃水処理後の, 銅, 鉛, 亜鉛精練工場排水試料であるが,

2 μ g/l レベルでいずれも100%に近い回収率が得られた.

又, Table 4 には, 別の銅精練工場排水試料について, 標準添加法を用いて, 本法で定量した値と, 原子吸光法で定量した値とを比較して示した. これらは, いずれも海水試料であるが, 両方の結果はよい一致を示している.

Table 3 Determination of mercury in waste water

Sample	Hg (μ g)	
	Added	Found
No. 1	0	0
	0.20	0.21
No. 2	0	0
	0.20	0.20

Table 4 Analytical results for mercury in waste water

Sample	Concentration (μ g/l)	
	Plasma arc	Atom. abs.
A	0.6	0.7
B	0.2	0.2
C	0.2	0.2

5 結 言

D. C. プラズマアーク発光分光法による水中微量水銀の定量について述べた.

本法の一つの特長は, 還元気化法を用いて水銀を原子吸光法で定量する際問題となりやすい有機溶媒の影響が比較的少ないことである.

又, 各種工場排水に対する回収率実験, 海水試料についての分析結果などから見ても, 本法は十分実用性があるものと考えられる.

更に, 本報告では還元気化法に限定したが, 試料を加熱あるいは燃焼して分離した水銀を D. C. プラズマアーク発光分光法で定量する方法も, 十分可能であろう.

終わりに, 原子吸光法による水銀の分析をしていただいた公害資源研究所, 矢内昭夫氏及び木村 明氏に深謝する.

(1974 年 4 月 4 日, 日本化学会第 30 春季年会において一部発表)

文 献

- 1) R. W. April, D. N. Hume: *Science*, **170**, 849 (1970).
- 2) F. E. Lichte, R. K. Skogerboe: *Anal. Chem.*, **44**, 1321 (1972).
- 3) W. G. Elliott: *American Laboratory*, Aug., 45 (1971).

- 4) G. F. Kirkbright, A. F. Ward, T. S. West: *Anal. Chim. Acta*, **64**, 353 (1973).
- 5) G. Lindstedt: *Analyst*, **95**, 264 (1970).
- 6) 近藤雅臣: PPM, **4**, No. 11, 44 (1973).

☆

Determination of submicrogram amounts of mercury in water by D. C. plasma arc. Akira MIYAZAKI and Yoshimi UMEZAKI (National Research Institute for Pollution and Resources, 4-26-10, Ukima, Kita-ku, Tokyo)

The atomic mercury generated by reduction with stannous chloride was swept into a D.C. plasma arc (Spectra Span 101, Spectra Metrics Co. Ltd.) with argon carrier gas. The 253.7 nm Hg emission line intensity was recorded during the period of mercury evolution (about 100 seconds). Peak area was measured to obtain relative emission intensity of various amounts of mercury.

The range of determination is (0.02~1.0) $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ and the coefficient of variation was found to be 2% and 5% at 0.5 $\mu\text{g Hg}/100\text{ ml}$ and 0.02 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$, re-

spectively. The limit of detection is 1.6 ng when the signal to noise ratio is 2.

No interferences were observed in the emission process itself. But large amounts of silver(I), selenium (IV), nitrite ion, iodide ion, sulfide ion and thiosulfate ion inhibited the evolution of mercury vapor.

Organic solvents such as benzene, toluene, xylene, phenol, methanol, ethanol and acetone showed no significant interference. Chloroform and carbon tetrachloride caused a positive interference when the concentrations in water exceeded 40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ and 300 $\mu\text{g}/\text{ml}$, respectively.

This method was applied to the analysis of waste waters. The results were in good agreement with those obtained by atomic absorption spectrometry.

(Received Jan. 10, 1975)

Keywords

Mercury in water

Plasma-arc emission spectrography

2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノフェノール (TAM) によるビスマスの吸光光度定量

鶴見 近夫*, 古谷 圭一**

(1975 年 3 月 24 日受理)

2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノフェノール (TAM) とビスマスの 1,3-ジフェニルグアニジン (DPG) 共存下における吸光光度定量に関する基礎的条件を検討した。TAM とビスマスは青紫色の錯体を生成し、pH 4.3~5.0 の範囲で一定の吸光度を示し、この錯体は極めて安定である。この錯体の極大吸収波長は 585nm 付近にあり、見掛けのモル吸光係数は $4.6 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ で、ビスマス 1.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ までは直線関係が認められた。

錯体組成は連続変化法により、ビスマス : TAM = 1 : 1 と推定される。

陽イオンのチタン(IV)、セリウム(IV)、鉄(III)、鉄(II)、バナジウム(V)、ジルコニウム(IV)、ニッケル(II) 及びコバルト(II) は正の誤差、陰イオンの酒石酸及びクエン酸は負の誤差として本法を妨害する。

又、鉛中のビスマスの定量は亜鉛-ジベンジルジチオカルバミン酸 (Zn-DBDTC)-四塩化炭素溶液を用いてビスマスを分離後、塩酸溶液により逆抽出した後、水相を分離し、水浴上で加熱乾固した後、希硝酸溶液として本法に応用した。

1 緒 言

ビスマスの吸光光度定量に関しては各種の発色試薬に

よる多くの報告^{1)~13)} がなされている。ジチゾン法¹⁴⁾ の感度は高いが、他のいずれも比較的定量感度が低い。

最近、数種の金属の定量に 1,3-ジフェニルグアニジン (DPG) が錯体の安定性及び感度の増大に有効であるという報告^{15)~17)} がある。又、DPG 共存下におけるメチルチモールブルー (MTB)¹⁸⁾ 及び 3,4,5,6-テトラクロ

* 芝浦工業大学工業化学科：東京都港区芝浦 3-9-14

** 東京理科大学理学部応用化学科：東京都新宿区神楽坂 1-3