ノ ー ト

ローダミン B とのイオン会合体のポリ塩化ビニル
フィルム吸着による水銀(II) の吸光光度定量李 捍 東*, 長 沼 健^{®**}Spectrophotometric determination of mercury(II) by its adsorption
on polyvinyl chloride film as ion associate with Rhodamine BHongton Li* and Takeshi NAGANUMA^{®**}*Department of Architecture and Civil Engineering, Toyohashi University of Technology,
1-1, Hibarigaoka, Tenpaku, Toyohashi-shi, Aichi 441;^{®**}Department of Chemistry, Aichi University of Education, 1, Hirosawa, Igaya, Kariya-shi,
Aichi 448

(Received 13 September 1995, Accepted 30 October 1995)

Cationic dyes formed ion-association complexes with tribromo mercury(II) in aqueous solution. The complexes formed were adsorbed on a polyvinyl chloride sheet (soft type), and the colored species adsorbed were used for the measurement of mercury. The optimum concentrations of KBr, H₂SO₄ and Rhodamine B were 1×10^{-2} M (M = mol dm⁻³), 0.3 M and 1×10^{-4} M, respectively. The detection limit of Hg was 0.04 ppm at shaking time of 10 min. and 35°C. The proposed method is similar to ion pair solvent extraction but is simple and is more desirable than solvent extraction because it does not need any organic solvents.

Keywords : colorimetric determination of mercury; adsorption on polyvinyl chloride film; ion associate; Rhodamine B.

1 緒 言

陽イオン色素が陰イオン界面活性剤とイオン会合体を形成し、有機溶媒に抽出されることを利用する多くの分析法が知られている。日色ら¹⁾や Kaneko ら²⁾は有機溶媒の代わりに軟質ポリ塩化ビニル (PVC) を用い、陰イオン界面活性剤やアルミニウム、鉄などの吸着・目視

法などの簡便な分析法を提案している。著者らも陰イオン界面活性剤の簡易分析法として、環境教育の面で利用している³⁾。

今回は、イオン会合抽出系として既に報告した水銀⁴⁾について、陽イオン色素としてローダミン B を用い、イオン会合抽出系の条件と比較して検討した。PVC は透明なフィルムであることから吸光度測定も簡便であり、目視法でも可能である。更にフィルムの浸出という容易な操作で行える特徴を持っている。

* 豊橋技術科学大学総合エネルギー工学専攻: 441 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

^{®**} 愛知教育大学化学教室: 448 愛知県刈谷市井ヶ谷町広沢 1

2 実 験

2.1 試 薬

水銀(II)の標準溶液は塩化水銀(II)(和光純薬製特級) 0.1353 g をひょう量し、温水で溶解、全量を 100 ml とし、1000 ppm の溶液を調製した。

ローダミン B 溶液はローダミン B (片山化学製特級) $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ 0.0479 g を温水に溶解して 100 ml とし、 10^{-3} M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) の水溶液を調製した。他の色素も同様に調製した。

PVC フィルムの作製は塩化ビニルポリマー (片山化学製・1100) とフタル酸ジオクチル (以下 DOP と略す) をテトラヒドロフランに溶解後、蒸発させた。

2.2 装 置

吸光度測定には日本分光製 UVIDIC-340 型を用い、セルホルダーにフィルムを張り付けた。恒温振り混ぜ機は大洋化学工業製 Minder Mini を使用した。

2.3 基本操作

試験管に水銀(II)を含む溶液を採り、これに 0.1 M 臭化カリウム、6 M 硫酸、 10^{-3} M ローダミン B を、それぞれ一定量加え全量 7 ml とする。DOP を含む軟質 PVC フィルム片 (1×2 cm) を入れ、恒温振り混ぜ機で 10 分振り混ぜる。PVC フィルムを取り出し、水分を取り除く。吸光度の測定はフィルムを挟む自作のホルダーを用いて行った。目視法は、標準溶液の場合との比色で測定する。

3 結果及び考察

3.1 PVC 中の可塑剤濃度の影響

PVC は硬質と軟質があり、可塑剤の量により軟らかさが異なる。本実験では可塑剤 DOP の濃度と水銀の吸着量の関係を検討した。DOP 含有量の増加に対しフィルムへの吸着は水銀、試薬空試験液ともに大きくなるが、DOP 30% 以上で差が大きくなった。目視法では、30% が良好であった。なお、DOP 含有率 40% 以上で 45°C の水浴中におけるフィルムの形状変化が見られたので、30% を用いた。市販のテーブルクロス用 PVC フィルムは安定剤等の他の物質を含有しているが、実験結果では水銀の吸着量は自作のものと変わらなかった。

3.2 臭化カリウム濃度の影響

0.1 M 臭化カリウム溶液の量の影響について調べた結果を Fig. 1 に示した。水銀(II) 10 μg に対して 1 ml の

Fig. 1 Effect of KBr concentration

Aqueous phase: 0.2 M H_2SO_4 , 1×10^{-4} M Rhodamine B; ●: Hg 1.42 ppm (Ref. reagent blank); ○: reagent blank (Ref. PVC film)

添加で十分である。臭化カリウムが存在しない場合はほとんど吸着がなく、わずかな存在で吸着が起こることは水銀(II)が臭化カリウムと反応し、プロモ錯陰イオンを形成し、陽イオン色素とイオン会合体を作り、水に難溶性となり PVC フィルムに吸着されるためである。

下付きの“w”, “PVC”はそれぞれ水相, PVC 相を示す。

3.3 硫酸濃度の影響

溶液の硫酸濃度の影響について検討した結果を Fig. 2 に示す。吸収極大を示した硫酸濃度は、ローダミン B では 0.3 M³であった。

又、試薬空試験値は水素イオン濃度の大きいところで小さくなる傾向が一般的にある。これは一価の陽イオンであるザンセン色素がプロトン化されて二価イオンとなり、吸着性が小さくなるためと考えられる。

3.4 振り混ぜ温度の影響

恒温振り混ぜ機内の水浴温度を変化させた結果を Fig. 3 に示した。温度上昇とともに水銀の吸着値は多くなるが、試薬空試験値も著しく大きくなる。従って、再現性がよく、設定の容易な 35°C で行うこととした。

又、振り混ぜ時間の影響については、時間とともに吸着量も多くなるが、10 分と定めた。

Fig. 2 Effect of H_2SO_4 concentration

Aqueous phase: 0.01 M KBr, 1×10^{-4} M Rhodamine B; ●: Hg 1.42 ppm (Ref. reagent blank); ○: reagent blank (Ref. PVC film)

3・5 水銀(II)の検量線

上記のそれぞれの設定条件を用いて水銀(II)の検量線を作成した。

本法での感度はSN比1で1.3 ppmとなる。これは試薬空試験値が大きいためであるが、吸光度測定では0.04 ppmとなる。又、精度は抽出系に比べるとかなり下がり、水銀1 ppmに対し相対標準偏差3%程度であった。

他の陽イオン色素についても検討したが、ローダミンS、マラカイトグリーンなどは感度でローダミンBに及ばなかった。

3・6 共存イオンの影響

検量線作成の条件で、100倍量の共存イオン存在下で

Fig. 3 Effect of temperature of solution

Aqueous phase: 0.2 M H_2SO_4 , 1×10^{-4} M Rhodamine B, 0.01 M KBr; ●: Hg 2.0 ppm (Ref. reagent blank); ○: Reagent blank (Ref. PVC film)

誤差を与えたものは、金(III)と陰イオン界面活性剤であった。

最後に、本研究に協力いただいた久保昭彦氏に謝意を表します。

(1991年11月、日本分析化学会)
(第40年会において一部発表)

文 献

- 1) 田中 孝, 日色和夫, 川原昭宣: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **23**, 650 (1974).
- 2) E. Kaneko, H. Tanno, T. Yotsuyanagi: *Mikrochim. Acta* [Wien], **III**, 333 (1988).
- 3) 長沼 健, 加藤弘子, 石川宗雄: 化学と教育, **38**, 103 (1990).
- 4) 長沼 健: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **27**, 641 (1978).