

standard solutions stored in the soft glass containers. The decreases after about two and a half years were about 97 and 12% in M/1000 and M/200 solutions, respectively. The acidity of M/1000 solution in Pyrex bottle also decreased during long storage (about 3%/2.5 y). The main source of these decreases is attributed to neutralization of some alkaline materials from the glass containers. Teflon and quartz are advisable as the best container materials. Polyethylene bottle is also suitable for the storage of dilute standard solution of nitric acid. Amount of carbon dioxide, which permeated through the plastic containers and was absorbed by the solution, was also measured and was nearly the same as that of the equilibrium concentration of the dioxide in water or dilute acid solution exposed in air.

(Received Apr. 20, 1978)

Keywords

Container

Dilute standard solution

Nitric acid solution

Solution preservation

鉄(III) と水素化ホウ素ナトリウムを用いた総水銀の原子吸光定量法

三橋隆夫, 森田秀芳, 下村 滋*

(1978 年 4 月 3 日受理)

1 緒 言

還元気化原子吸光法による水銀の定量法としては、原理的に吸引法¹⁾²⁾と循環法³⁾⁴⁾の2法が知られている。ここでは、以前報告した閉鎖型セル⁵⁾を改良したものを用い、バックグラウンド補正を行って還元気化による水銀の定量法を検討した。この方法によれば、発生してくる水銀蒸気の時間的変化を追跡することができ、又、気液平衡に達するまでの時間を知ることができる。この装置を用いた水銀の定量の研究中に還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを用い、鉄(III)を添加することにより有機水銀が直接還元気化により定量できることを見いだした。

* 徳島大学薬学部：徳島県徳島市庄町 1-78

2 装置及び試薬

2.1 装 置

日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-8500 型 2 チャンネル原子吸光光度計を使用し、浜松テレビ社製水銀中空陰極ランプ及び重水素ランプを取り付けた。Fig. 1 に水銀蒸気の発生装置の概略を示した。セルの窓板は石英、他の部分はバイレックスガラス製。

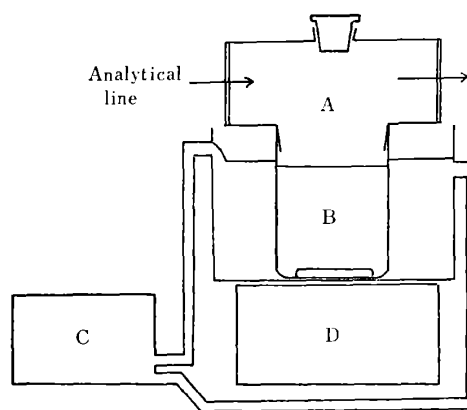


Fig. 1 Diagram of mercury generation

A : Absorption cell (light path length : 10 cm); B : Reaction vessel; C : Constant temperature bath; D : Magnetic stirrer

2.2 試 薬

無機水銀標準溶液：関東化学製原子吸光分析用 1000 ppm Hg 標準溶液（塩化第二水銀）を用いた。

有機水銀標準溶液：塩化メチル水銀（MMC）及び酢酸フェニル水銀（PMA）は和光純薬製品を水に溶解し水銀として 50 ppm に調製した。

これらの水銀標準溶液はいずれも使用時に適宜希釈した。なお、日立 501 型ゼーマン水銀分析計を用いて水銀濃度の確認を行った。

鉄(II) 標準溶液：硫酸第一鉄アンモニウム（和光純薬特級）を 0.1 M 硝酸溶液に溶解し鉄として 1.00×10^3 ppm に調製した。

鉄(III) 標準溶液：硫酸第二鉄アンモニウム（和光純薬特級）を 0.1 M 硝酸溶液に溶解し、鉄として 1.00×10^4 ppm に調製した。

水素化ホウ素ナトリウム溶液：水素化ホウ素ナトリウム（和光純薬）を水に溶解し、1% (w/v) になるように調製した。又、溶液は調製後 2 時間以内に使用した。

3 操 作

水銀溶液 150 ml を反応容器に採り、吸収セルに装着した。次に、上部の口から標準溶液より調製した各種濃度の鉄(II) 又は鉄(III) 溶液 1.5 ml と水素化ホウ素ナトリウム溶液 1 ml を添加し、せんをした後、溶液をかくはんしながら、還元気化した水銀蒸気の 253.7nm に

おける吸光度を測定した。又、水蒸気によるバックグラウンドは重水素ランプ (254.0nm) を用いて補正した。液温が水銀の吸収に対して影響を及ぼすので恒温そうを用いて一定 (20°C) に保った。この際の液性は pH 約 3 であり、これより酸性が強くなれば、この方法では水素の発生が激しくなり測定が困難であった。

4 結果及び考察

4.1 水銀蒸気による吸光度の経時変化

鉄(II) 又は鉄(III) 溶液 (1.00×10^3 ppm) と水素化ホウ素ナトリウム溶液の添加後、溶液をかくはんすると水銀蒸気による吸光度は時間とともに高くなり約 4 分後に一定となった。鉄(III) の場合を Fig. 2 に示した。

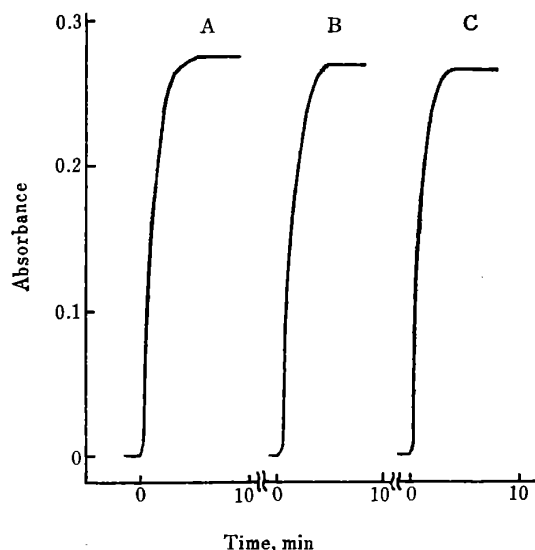


Fig. 2 Variation in absorbance of mercury compounds with time

Sample solution : 150 ml (5 ppb as mercury); Added Fe(III) and NaBH₄ solutions are 1.00×10^3 ppm, 1.5 ml and 1% (w/v), 1 ml, respectively; A : HgCl₂; B : MMC; C : PMA

4.2 鉄(II) 及び鉄(III) の影響

MMC 溶液 (5 ppb Hg) を還元気化する場合に、各種濃度の鉄(II) 又は鉄(III) 溶液を添加して測定を行った。その結果を Fig. 3 に示した。鉄イオンを添加しない場合は吸光度は低い値を示し、鉄イオン濃度が高くなるにつれて吸光度も高い値を示した。又、同濃度の鉄(II) と鉄(III) 溶液においては、鉄(III) を添加するほうが鉄(II) よりも高い吸光度が得られた。

次に水銀化合物 {塩化水銀(II), MMC, PMA} を含む溶液に各種濃度の鉄(III) 溶液を添加して測定を行っ

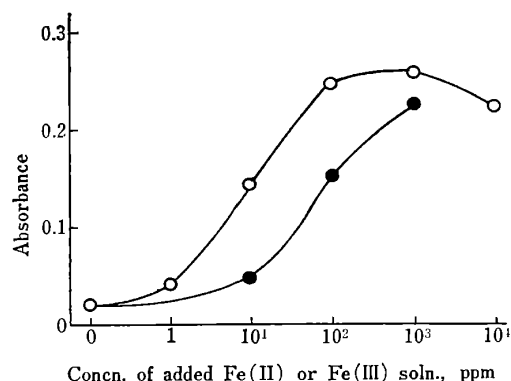


Fig. 3 Effect of Fe(II) or Fe(III) addition on the absorbance of MMC (5 ppb as mercury)

—●— Fe(II); —○— Fe(III)

た。その結果を Fig. 4 に示した。鉄(III) 濃度が 0~ 1.00×10^3 ppm の範囲では、塩化水銀(II) については吸光度の変化は見られず、PMA の場合は MMC と同様に鉄(III) 濃度が高くなるにつれて高い吸光度を示した。 1.00×10^4 ppm においては、すべての水銀化合物について吸光度の低下が見られた。これは鉄(III) 自体が酸化力を持つので多量に添加すると水素化ホウ素ナトリウムの還元力を弱めるためと考えられる。又、鉄(III) として塩化鉄(III) を用いた場合も同様の結果が得られた。一方、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムの代わりに塩化スズ(II)を用いた場合は鉄イオンによる効果は見られなかった。これは塩化スズ(II) に対して鉄(III) が単に酸化するにとどまるのに対し、水素化ホウ素ナトリウムは鉄の存在下で複雑な酸化還元機構をとるためと考えられる。

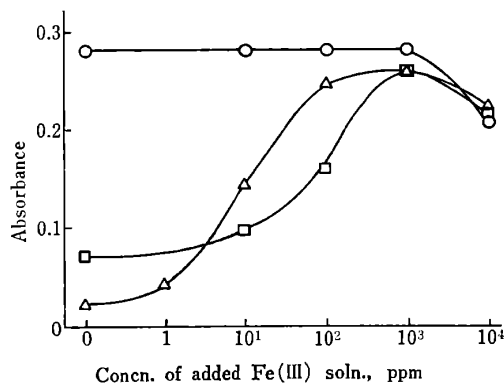


Fig. 4 Effect of Fe(III) addition on the absorbance of various mercury compounds (5 ppb as mercury)

—○— HgCl₂; —□— MMC; —△— PMA

4.3 検量線

以上の結果から、水銀化合物を含む溶液を還元気化により定量するには 1.00×10^3 ppm 鉄(III) 溶液を添加することが最適であり、この条件下で各種水銀化合物の検量線を作成した。水銀濃度 (1~7) ppb の範囲で3種の水銀化合物 {塩化水銀(II), MMC, PMA} はほぼ等しい吸光度を示し、いずれも直線性を持つ検量線が得られた。この方法での検出限界 ($S/N=2$) は 0.1 ng/ml であった。

4.4 総水銀の定量

ここで述べた方法を用いて溶液中の総水銀の定量を試みた。その1例を Table 1 に示した。

Table 1 Recovery efficiency of the total mercury analysis

Sample volume (ml)	True mercury concentration (ppb)		Found (ppb)	Recovery (%)
	HgCl ₂	MMC		
150	3.00	0.00	3.00	100.0
150	0.00	3.00	2.93	97.6
150	3.00	3.00	5.97	99.5

5 結 言

以上の結果から、鉄(III) を添加し、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを用いれば、前処理なしに総水銀が定量できる。なお、この方法を用いての実試料の分析並びに無機水銀と有機水銀の分別定量への応用が期待される。

(1977 年 10 月, 本会 26 年会において一部発表)

文 献

- 1) C. Ling: *Anal. Chem.*, **40**, 1876 (1968).
- 2) G. Lindstedt: *Analyst*, **95**, 264 (1970).
- 3) W. R. Hatch, W. L. Ott: *Anal. Chem.*, **40**, 2085 (1968).
- 4) 梅崎芳美, 岩本和子: 本誌, **20**, 173 (1971).
- 5) 下村 滋, 服部禎一: 同上, **19**, 847 (1970).

☆

Atomic absorption determination of total mercury by a combined iron(III)-sodium borohydride reduction reagent. Takao MITSUHASHI, Hideyoshi MORITA and Shigeru SHIMOMURA (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima University, 1-78, Shomachi, Tokushima-shi, Tokushima)

Organic mercury compounds such as methylmercury (II) chloride (MMC) and phenylmercury(II) acetate (PMA) were decomposed and reduced by a combined Fe(II)- or Fe(III)-NaBH₄ reagent. A new method utilizing this phenomenon for the determination of

mercury in solution by a cold vapor atomic absorption technique is described. A closed type cell (light path length: 10 cm) equipped with a reaction vessel was used for a device. The procedure is as follows. 150 ml of sample solution containing (0.15~1.05) μg as mercury was taken into a reaction vessel. After the vessel was connected with the closed type cell, 1.5 ml of Fe(II) or Fe(III) (1.00×10^3 ppm) and 1 ml of NaBH₄ {1% (w/v)} solutions were added to the vessel through an upward inlet of the cell, and then the inlet was closed immediately with a stopcock. Then the absorbance due to vaporized mercury atoms was measured until the highest absorption peak was obtained. The addition of Fe(III) was more effective for the determination of organic mercury than that of Fe(II). The linear standard curves for MMC and PMA (as well as HgCl₂) were obtained by the method using a combined Fe(III)-NaBH₄ reagent. The detection limit ($S/N=2$) for mercury was down to 0.1 ng/ml. The application of this method is expected for the determination of total mercury and for the selective determination of inorganic and organic mercury in natural water samples.

(Received Apr. 3, 1978)

Keywords

Atomic absorption spectrometry

Iron(III)

Mercury

Sodium borohydride

2-ニトロソ-5-ジエチルアミノフェノールを用いるパラジウム(II)の吸光光度定量

桐栄恭二, 本水昌二, 浜田正一*

(1978 年 4 月 24 日受理)

1 緒 言

ニトロソフェノール, ニトロソナフトール類はパラジウム(II) イオンと反応し、鋭敏に発色することが古くから知られており¹⁾²⁾, この種の試薬を用いる吸光光度定量法も報告されている^{3)~5)}。2-ニトロソ-5-ジエチルアミノフェノール (以下ニトロソ-DEAP と省略) もパラジウム(II) と反応し、有機溶媒に抽出され吸光光度定量されることは既に報告した⁶⁾。ニトロソ-DEAP 及びそのパラジウム錯体は強酸性 (約 4.5N) 水溶液中に

* 岡山大学理学部: 岡山県岡山市津島中 3-1-1