

原子吸光法及び電量滴定法による水銀化合物中の 水銀と酸素の同時定量

大沢 敬子[®], 鈴木 京子, 今枝 一男*

(1980年12月3日受理)

試料中にヒ素, リン, クロムなどを含まない酸素含有の水銀化合物について水銀と酸素の同時定量を行った。

乾燥空気を約 550 °C 多孔質銅層に送り酸素を除去したキャリアーガス中で試料を熱分解する。熱分解生成物を白金炭素触媒と反応させ, 遊離した水銀は多孔質金に金アマルガムとして捕集する。酸素は一酸化炭素となり更に二酸化炭素に酸化し電量滴定法で定量した。水銀については金アマルガムを加熱し気化した水銀蒸気を, 硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液に捕集後希釈し還元気化-原子吸光法で分析する。キャリアーガス流量は 50 ml/min が適当であった。

試料量 (300~400) μg を本法で同時定量したところ水銀は絶対誤差 0.40 % 以内, 酸素は 0.30 % 以内で精度良く定量できた。

1 緒 言

無機, 有機水銀化合物中の水銀の分析^{1)~3)}や, 水銀とハロゲンの同時定量^{4)~6)}について, あるいは水銀, ハロゲン, 炭素の同時定量^{7)~9)}など多くの報告がある。水銀化合物中の酸素の定量¹⁰⁾については, 著者の一人今枝らによってキャリアーガス法で分析する方法が発表されている。

水銀化合物中の水銀含量は一定しない場合もあり, 水銀と酸素の同時分析は組成決定又は純度の確認に有効である。そこで著者らは水銀と酸素の同時定量¹¹⁾として, キャリヤーガス法により熱分解生成ガスを白金炭素触媒で金属水銀とし, 水銀捕集管内の多孔質銀に銀アマルガム¹²⁾¹³⁾として捕集した。酸素は一酸化炭素となり, 更に二酸化炭素に酸化して水酸化ナトリウムに捕集後いずれも重量法により測定する定量法を報告した。

今回は従来用いた約 3 mg の試料量を (300~400) μg と極微量で同時定量することを目的とした。精製部の多孔質銅により空気中の酸素を除いたキャリアーガスを用い¹⁴⁾, 水銀を多孔質金¹⁵⁾に金アマルガムとして捕集し, 次に加熱気化した水銀蒸気を硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液に再捕集希釈後還元気化-原子吸光法で定量する。水銀捕集管を通過した酸素は, 一酸化炭素を経て二酸化炭素として高精度の電量滴定法¹⁶⁾により測定す

る。これらの場合についての諸条件について検討を行い水銀と酸素の同時定量法を確立した。

2 実 験

2.1 試 料

試料は再結晶あるいは乾燥して使用した。無機水銀化合物は酸素分析¹⁰⁾を行ったものを, 又有機水銀化合物については炭素, 水素分析をして分析値からその構成を確認したものをを用いた。

2.2 試 薬

多孔質銅 (12~25) メッシュ, 無水過塩素酸マグネシウム (14~24) メッシュ, 水酸化ナトリウム (10~24) メッシュ及び 50 % 白金炭素 (10~24) メッシュを用いた。多孔質金¹⁵⁾は約 30 メッシュの精製した無機多孔体である軽石表面に金を熱分解析出させて金含有量 30 % のものをを用いた。以上いずれも半井化学製を使用した。

10 % 塩化スズ(II) 溶液: 精密分析用塩化スズ(II) を用い調製した後, 精製窒素を 30 分間通気し水銀を除いた。10 % 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液: 原子吸光分析用塩化ヒドロキシルアンモニウムを用い調製後同様に水銀を除いた。過マンガン酸カリウム溶液: 1 % 過マンガン酸カリウム溶液と 2 N 硫酸を 1:1 に用時混合する。

水銀標準溶液: 特級塩化水銀(II) 1.354 g を水に溶かし 1 l とし原液を調製する。使用の都度希釈して用いた。以上の水銀分析に用いる溶液は活性炭により水銀を除いた水で調製した。

* 星薬科大学薬品分析教室: 東京都品川区荏原2-4-41

2.3 装 置

水銀の捕集部と酸素分析装置を Fig. 1 に示す。

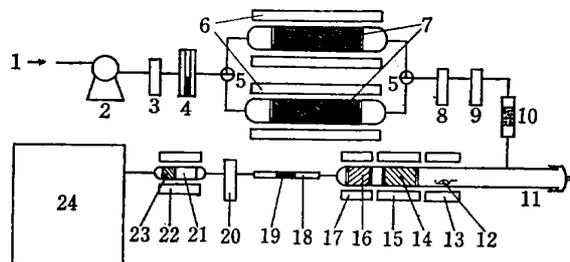


Fig. 1 Diagram of simultaneous mercury and oxygen determination apparatus

1: Carrier gas inlet; 2: Pump; 3: Silica gel drying tube; 4: Flow meter; 5: Three way stop cock; 6: Heating furnace; 7: Porous copper; 8: Sodium hydroxide; 9: Magnesium perchlorate; 10: Porous silver; 11: Pyrolysis tube; 12: Sample boat; 13: Sample heater; 14: Platinized carbon; 15: Combustion furnace; 16: Copper wire; 17: Desulfurizer furnace; 18: Mercury absorption tube; 19: Porous gold (15%); 20: Sodium hydroxide; 21: Iodine pentoxide; 22: Heating furnace; 23: Porous copper; 24: Coulometric analysis system

キャリアーガス精製部は、石英製の精製管(内径 22 mm, 長さ 350 mm)内に多孔質銅約 160 g を層長約 250 mm に充てんし、(500~550)°C に加熱する。乾燥空気を電磁ポンプで多孔質銅層に送り次に多孔質銀層を通して精製する。

水銀捕集管は、石英製管(内径 5 mm, 長さ 200 mm)内に多孔質金を層長約 30 mm に充てんし両端を石英綿で固定して水銀捕集管とする。

電量滴定装置¹⁶⁾は、三田村理研工業株式会社製を使用した。

水銀の測定装置として、水銀捕集剤に捕集した水銀を島津原子吸光度計 AA-610S 型、光源は浜松テレビ L233-80U 水銀中空陰極ランプ、記録計は島津 U-125 MN 型を用い測定した。

2.4 定量操作

後に述べる諸検討の結果次のような定量操作を確立した。

乾燥空気を電磁ポンプでキャリアーガス精製部の多孔質銅層に送り酸素を除去した後、極微量の希ガスを含む窒素を水酸化ナトリウム管、過塩素酸マグネシウム管を経て更に多孔質銀層で水銀を除去精製する。Fig. 1 に示すようにキャリアーガス精製管は、2本を三方活せんによって多孔質銅の活性が落ちた場合速やかに切り替え交互に使用する。精製管1本につき約 45 時間の使用が可能であり、又再生は水素では約 200 °C, 都市ガスで約 400 °C で還元し反復使用する。

キャリアーガス流量を 50 ml/min とし、試料を白金ポートに (300~400)µg 量り取り、装置を逆流状態に通気して熱分解管内にそう入し、3分間逆流追い出しを行う。順流に切り替え 900 °C で熱分解させ、生成物を 900 °C の白金炭素触媒層に送り遊離した水銀蒸気を水銀捕集管内に金アマルガムとして捕集する。

一方酸素は一酸化炭素に転化され、水銀捕集管を通過させ 150 °C の五酸化ヨウ素で二酸化炭素となり、滴定そり内の電解溶液中に導入して電量滴定法で酸素を定量する。硫黄を含む試料については 550 °C に加熱した銅線で除去する。

次に水銀は捕集管を装置から外し 800 °C に加熱して水銀蒸気を 300 ml/min の窒素により、硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液 100 ml 中に再捕集後希釈一定量を採り、塩化スズ(II) 溶液で還元気化-原子吸光法により水銀を定量する。

3 結果及び考察

3.1 水銀定量条件の検討

3.1.1 多孔質金の層長と水銀捕集量 水銀の捕集剤である 30% 多孔質金を内径 5 mm の石英管に(10~50) mm に充てんし水銀の捕集能を検討した。層長を変化させた第一捕集管の後に多孔質金 30 mm を充てんした第二捕集管を連結し、酢酸フェニル水銀 300 µg (水銀として 178.7 µg) を Fig. 1 の装置により加熱分解した。各々の層長の捕集管に捕集した結果を Fig. 2 に示す。層長 10 mm のものは 57.99% となり第二捕集管に多量の水銀の漏れが認められた。30 mm 以上では 100% となり第二捕集管から水銀は検出されないことから、水銀捕集剤は層を 30 mm 充てんしたものをを用いることにした。

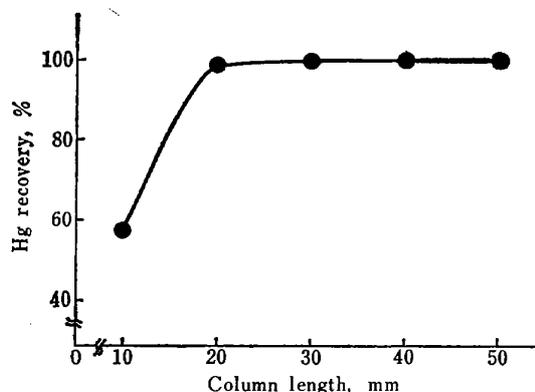


Fig. 2 Effect of column length of mercury collector

Sample: Phenylmercury(II) acetate; Sample taken: 300 µg; Flow rate: 50 ml/min

3.1.2 キャリヤーガス流量の水銀捕集量に及ぼす影響 空気から酸素を除いたキャリヤーガスを (20~70) ml/min に変化させ水銀捕集量を測定し回収率を求めそれを Fig. 3 に示す. 水銀化合物は酢酸フェニル水銀を用い 15 分間熱分解後更に 45 分間キャリヤーガスを送り捕集したものについて測定した. 40 ml/min で 89.83 %, 50 ml/min では 99.80 % と定量的に捕集された. 流量が少ないと低い捕集量となるのは水銀の原子量が 200.59 とかなり大きいため, 50 ml/min 以上でないと水銀の白金炭素触媒層やその他の部分からの移送が完全に行われないためではないかと考えられる. しかし, 同時に行う酸素分析において流量の増加に伴うキャリヤーガスによる空試験値への影響, 並びに酸素の白金炭素触媒との接触時間の短縮からくる酸素分析値の低下などがある. これらを考慮してキャリヤーガス流量は 50 ml/min とした.

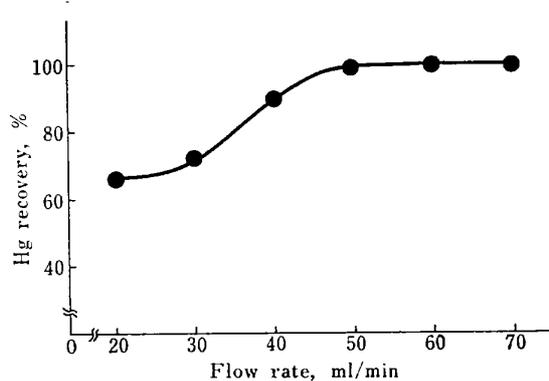


Fig. 3 Effect of nitrogen flow rate on mercury trap

Sample : Phenylmercury(II) acetate; Sample taken : 300 μ g

3.1.3 多孔質金への水銀捕集時間 試料を 15 分間熱分解した後の水銀捕集時間について検討した結果を Fig. 4 に示す. 既報¹²⁾ において水素やヘリウム雰囲気中での水銀蒸発率が窒素や空気の場合に比べて多いことを報告した. このことから空気から酸素を除去したキャリヤーガスを用いた場合と, ヘリウムをキャリヤーガスとしたときの水銀捕集量を測定し比較した. 熱分解が終了直後では, 前者は約 39 %, 後者は約 57 % と多くなり更に時間の経過にはほぼ比例して捕集量が増加することが分かった. これは水銀の蒸発が気体の分子量が小さいほど, 又熱伝導度の大きいほど大きくなるためと考えられる. このようにヘリウムを使うことにより分析時間の短縮が可能であるが, ポンペを必要とせず空気から簡単にキャリヤーガスが得られることから, 以後の実験に

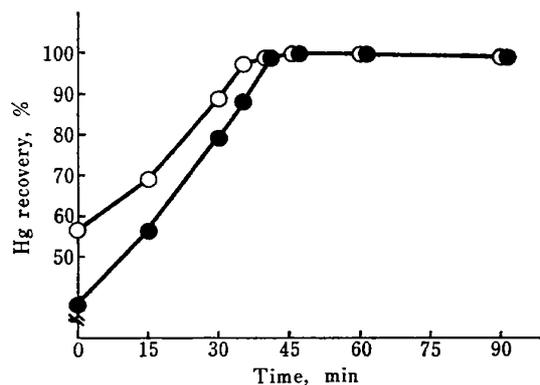


Fig. 4 Effect of trap time on mercury trap

Trap time indicates period after combustion time (15 min); Sample : Phenylmercury(II) acetate; Sample taken : 300 μ g; Flow rate : 50 ml/min; —●— Nitrogen; —○— Helium

は酸素を除去したものを用いることにした.

3.1.4 過マンガン酸カリウム溶液中への水銀の再捕集 水銀捕集管を装置から取り外し金アマルガムから水銀を加熱気化させ, 過マンガン酸カリウム溶液に再捕集させる際のキャリヤーガス流量と加熱時間について Fig. 5 に示す. 流量を (0.1~1) l/min に変化させ 800 °C で 5 分間, 10 分間, 15 分間加熱し, 1 N 硫酸酸性 0.5 % 過マンガン酸カリウム溶液 100 ml の入った捕集びん 2 本を連結したものに捕集する. 流量が多くなれば加熱気化時間は短縮されるが, 1 l/min 以上では第一捕集溶液で完全に捕集されずに第二捕集溶液内に水銀が移動していく傾向がある. 又, 0.1 l/min では水銀蒸気を運びきれず 15 分間加熱しても捕集管内の多孔質金に水銀が残留する. 完全に水銀を第一捕集溶液へ捕集でき移動がみられないので 0.3 l/min の流量とし, 10 分間加熱

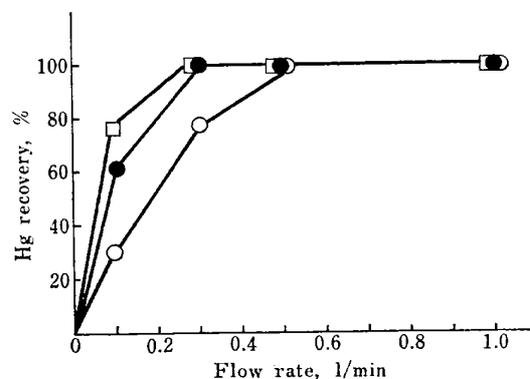


Fig. 5 Mercury recovery depending on nitrogen flow rate and trap time by use of KMnO_4 solution

—○— 5 min; —●— 10 min; —□— 15 min; Sample : Phenylmercury(II) acetate; Sample taken : 300 μ g

Table 1 Simultaneous determination of mercury and oxygen in inorganic mercury compounds

Sample	Sample taken (μg)	Mercury				Oxygen			
		Hg (μg)	Found (%)	Calcd. (%)	$\Delta\%$	O (μg)	Found (%)	Calcd. (%)	$\Delta\%$
Mercury(II) oxide	337	312.6	92.76			24.9	7.39		0.00
	355	329.5	92.82	92.61	+0.21	25.7	7.24	7.39	-0.15
	340	314.3	92.44		-0.17	25.6	7.53		+0.14
Mercury(I) nitrate	352	250.9	71.28		-0.20	80.6	22.90		+0.09
	294	210.1	71.46	71.48	-0.02	66.7	22.69	22.81	-0.12
	321	228.2	71.09		-0.39	73.4	22.87		+0.06
Mercury(II) sulfate	379	257.3	67.89		+0.27	81.5	21.50		-0.07
	334	226.0	67.66	67.62	+0.04	72.0	21.56	21.57	-0.01
	325	219.9	67.66		+0.04	69.5	21.38		-0.19

Flow rate of carrier : 50 ml/min

Table 2 Simultaneous determination of mercury and oxygen in organic mercury compounds

Sample	Sample taken (μg)	Mercury				Oxygen			
		Hg (μg)	Found (%)	Calcd. (%)	$\Delta\%$	O (μg)	Found (%)	Calcd. (%)	$\Delta\%$
2, 5-Bis(acetoxy-mercuri)methyl-1, 4-dioxan	358	226.5	63.27		-0.07	53.9	15.06		-0.10
	383	241.6	63.08	63.34	-0.26	57.7	15.07	15.16	-0.09
	361	229.4	63.55		+0.21	55.0	15.24		+0.08
Mercury(I) acetate	338	260.1	76.95		-0.31	41.9	12.40		+0.08
	323	249.0	77.09	77.26	-0.17	39.9	12.35	12.32	+0.03
	319	246.9	77.40		+0.14	39.2	12.29		-0.03
Mercury(II) acetate	372	234.2	62.96		+0.01	75.2	20.22		+0.14
	381	238.7	62.65	62.95	-0.30	76.3	20.03	20.08	-0.05
	307	194.0	63.19		+0.24	61.7	20.10		+0.02
Phenylmercury(II) acetate	413	247.0	59.81		+0.24	39.3	9.52		+0.02
	397	235.1	59.22	59.57	-0.35	38.3	9.65	9.50	+0.15
	326	193.4	59.33		-0.24	31.0	9.51		+0.01
(O-Carboxyphenylthio)ethylmercury	373	195.9	52.52		+0.12	30.9	8.28		-0.08
	406	213.8	52.66	52.40	+0.26	34.1	8.40	8.36	+0.04
	403	212.2	52.66		+0.26	33.3	8.26		-0.10

Flow rate of carrier : 50 ml/min

気化させることにより良好な水銀回収率が得られた。

で分析できいずれも満足すべきものである。

3.2 酸素の電量滴定法におけるキャリアーガス流量の影響

酸素分析におけるキャリアーガス流量は、重量分析法の場合約 10 ml/min であるが、電量滴定法では電解溶液中に通じるため 15 ml/min 以上の流量とする。標準試料 γ -糖を 20 ml/min 及び 50 ml/min で酸素分析を行ったところ、理論値 51.41% の $\pm 0.30\%$ 以内となった。100 ml/min では 36.39% と -15.02% となり流量が多すぎると分析値の低下がみられる。これは白金炭素触媒と熱分解ガスとの接触時間が短く一部未反応のまま運ばれるためである。先に述べたが水銀の捕集には流量が多いほうが良いが酸素との同時定量には 50 ml/min を用いることにした。

4 結 語

再生反復使用可能な多孔質銅により、空気中の酸素を除いたキャリアーガスを用い、極微量の試料で水銀と酸素を同時分析する方法を確立した。本法によれば、水銀は多孔質金に金アマルガムとして捕集後原子吸光法で、又酸素は (25~80) μg を高感度を有する電量滴定法を用い、これらの二方法を組み合わせることにより定量できた。試料量を (300~400) μg 量り取り、既報¹⁾の重量法と比べ約 1/10 と極微量で同時分析が可能となった。本分析法は絶対誤差水銀で 0.40% 以下、酸素は 0.30% 以下で精度よく定量でき、水銀化合物の純度の確認などへの応用に有効であると思われる。

(1980年4月, 日本薬学会第100年会において一部発表)

文 献

3.3 試料の分析

本法を酸素を含む水銀化合物に適用し、無機水銀化合物の水銀と酸素の同時定量を行った結果を Table 1 に、又有機水銀化合物について Table 2 に示す。水銀及び酸素はそれぞれ絶対誤差 0.40% 以下と 0.30% 以下

- 1) 小野江敏浩: 薬誌, **81**, 968 (1961).
- 2) V. Pechanec, J. Horacek: *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 239 (1962).
- 3) P. Gouverneur, W. Hoedeman: *Anal. Chim.*

- Acta*, **30**, 519 (1964).
- 4) V. Pechanec : *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 2976 (1962).
 - 5) M. Marzadro, J. Zavattiero : *Mikrochim. Acta*, **1969**, 1262.
 - 6) H. Jerie : *Mikrochim. Acta*, **1970**, 1089.
 - 7) V. Pechanec, J. Horacek : *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 232 (1962).
 - 8) V. Pechanec : *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 2009 (1962).
 - 9) N. E. Gel'man : *Talanta*, **14**, 1423 (1967).
 - 10) 今枝一男, 栗木武男 : 薬誌, **94**, 273 (1974).
 - 11) K. Ohsawa, S. Miwa, T. Kuriki, K. Imaeda : *Talanta*, **26**, 149 (1979).
 - 12) 今枝一男, 大沢敬子, 久米基夫, 菊池けい子 : 分化, **23**, 1528 (1974).
 - 13) 今枝一男, 大沢敬子, 和光美智子 : 分化, **26**, 651 (1977).
 - 14) 今枝一男, 大沢敬子 : 分化, **22**, 1573 (1973).
 - 15) 今枝一男, 大沢敬子 : 分化, **28**, 239 (1979).
 - 16) 中島正彦, 桜井兵一郎, 坂井 明, 今枝一男, 大沢敬子, 栗木武男 : 分化, **29**, 744 (1980).

☆

Simultaneous determination of mercury and oxygen in mercury compounds by atomic absorption spectrometry and coulometric titrimetry. Keiko OHSAWA, Kyoko SUZUKI and Kazuo IMAEDA (Hoshi College of Pharmacy, 2-4-41, Ebara, Shinagawa-ku, Tokyo)

Conditions were investigated for simultaneous determination of mercury and oxygen in inorganic and organic mercury compounds. A sample was pyrolyzed in nitrogen which had been obtained by deoxidizing air in porous copper at about 550 °C. The decomposition product was allowed to react with platinized

carbon heated at 900 °C. Mercury in the sample was trapped as gold amalgam in the absorption tube packed with porous gold. On the other hand, oxygen was converted to carbon monoxide and successively to carbon dioxide, and determined by coulometric titration. A mercury absorption tube (quartz; 5 mm i.d. × 200 mm) packed with porous gold in the length of 30 mm trapped mercury completely up to the amount of about 180 µg. When the flow rate of the carrier gas was 50 ml/min, 99.80 % of mercury was quantitatively absorbed. Though mercury absorption proceeded with helium more rapidly than with nitrogen, nitrogen easily available by deoxidation of air was employed as a carrier gas for the present determination. After the termination of pyrolysis, the absorption tube was heated at 800 °C with the carrier gas flowing at 0.3 l/min, and generated mercury vapor was collected in 100 ml of 0.5 % potassium permanganate solution acidified with 1N sulfuric acid. The solution was diluted, reduced with 10 % stannous chloride, and subjected to atomic absorption spectrometry. Mercury and oxygen were accurately determined with absolute errors of within 0.40 % and within 0.30 %, respectively. The present method is available with such a trace sample amount of (300~400)µg which corresponds to 1/10 of the necessary amount for the usual gravimetric method.

(Received Dec. 3, 1980)

Keyword phrases

simultaneous determination of mercury and oxygen in mercury compounds; atomic absorption spectrophotometry; coulometric titrimetry; mercury absorbed in porous gold.