

## 報 文

銀-ジエチルジチオカルバミン酸錯体を用いる  
微量塩化物イオンの間接紫外吸光光度定量内海 諭, 松野 茂雄, 磯崎 昭徳<sup>®\*</sup>

(1990年12月26日受理)

銀はジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC) と 1:1 との安定なキレートを生じ、pH 8~10 において四塩化炭素に抽出される。このキレートの紫外部の測定に基づいて、微量塩化物イオンを間接的に定量する方法を検討した。塩化物として  $5 \times 10^{-4}$  M (17.8 ppm) 以下の酸性試料溶液に硝酸銀溶液を加えて塩化銀を生成させ、メンブランフィルターにより濾過する。濾液中の銀イオンを銀-DDTC キレートとして四塩化炭素で抽出し、吸光度 (340 nm) を測定する (濾液法)。妨害イオンが予想されるときは、フィルター上に捕集された塩化銀を純水で洗浄して、アンモニア水で溶解してから銀イオンとし、以下同様にして銀-DDTC キレートの吸光度 (340 nm) を測定する。この際、塩化物イオンが  $1 \times 10^{-4}$  M 以下のときは、キレートの吸収極大波長 (280 nm) で測定する (沈殿法)。本法を河川水に適用したところ、濾液法による 10 回の定量結果の平均値は 5.3 ppm、相対標準偏差は 0.83% であった。

## 1 緒 言

微量塩化物イオンの吸光光度定量法として、チオシアン酸水銀 (II) 法<sup>1)2)</sup>は簡易で再現性が良いため、工業用水試験法<sup>3)</sup>などに採用されている。この方法に対し検量線の直線性の向上などが提案<sup>4)</sup>され、最近では改良法<sup>5)</sup>も報告されている。そのほか、クロラニル酸水銀法<sup>6)</sup>や 1 ppm 以下の定量を目的とした硝酸銀-ジフェニルカルバゾン-ベンゼン抽出法<sup>7)</sup>などが提案されている。これらの定量法は、反応試薬として有害物質である水銀化合物を使用しており、あまり好ましくない。又、クロム酸銀<sup>8)</sup>やヨウ素酸銀<sup>9)</sup>の固体試薬を用いて、間接的に塩化物イオンを定量する方法などもあるが、共存イオンの影響を受けやすいなどの難点がある。

一方、Ag-DDTC キレートの抽出に基づく銀の吸光光度定量<sup>10)</sup>については、既に報告されている。又、DDTC に対するキレート生成定数の大小により、銅-DDTC キレート-ベンゼン溶液を用いて銀と銅を置換抽出し、吸光度の減少から銀を定量する方法<sup>11)</sup>もある。この方法を応用して、微量塩化物イオンに銀の一定量を加えて過剰の銀を銅-DDTC-ベンゼン溶液に置換抽出し、435 nm の吸光度を測定する塩化物イオンの定量法<sup>12)</sup>が報告されている。

本論文においては、これらの方法を種々検討し、酸性とした試料溶液に一定量の硝酸銀溶液を加えて塩化銀を生成させ、吸引濾過してから濾液中の銀イオンを銀-DDTC キレートとして四塩化炭素で抽出し、紫外部の吸光度を測定する方法を確立した。又、共存イオンの影響の少ない方法として、生成させた塩化銀を溶解して利用する方法なども検討したので報告する。

## 2 試薬及び器具

## 2.1 試 薬

塩化物イオン標準溶液 ( $10^{-2}$  M): 500~600°C で 1 時間加熱乾燥した試薬特級塩化ナトリウム 0.2922 g を精ひょうし、純水に溶解し 500 ml とする。使用に際しては適宜この溶液を希釈した。

硝酸銀溶液 ( $10^{-2}$  M): 110°C で 1 時間乾燥した試薬特級硝酸銀 0.8494 g を精ひょうし、純水に溶解して 500 ml とする。使用に際しては適宜この溶液を純水で希釈した。

DDTC·Na 溶液 (0.2% w/v): 和光純薬工業製原子吸光分析用の *N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム 0.2 g を採り、純水に溶解し 100 ml とした。冷暗所に保存した。

四塩化炭素: 和光純薬工業製の精密分析用のものを用いた。

その他の試薬はいずれも市販特級品を用いた。

\* 日本大学理工学部工業化学科: 101 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

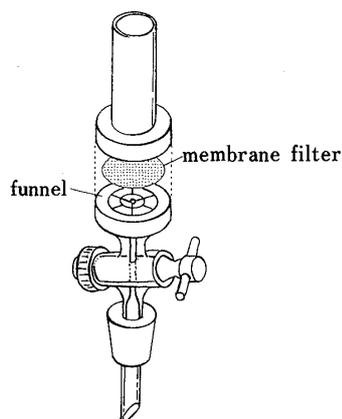


Fig. 1 Apparatus for suction filtration

水は柴田科学器械工業製の逆浸透純水装置 RD-10 MT 型で精製したものを用いた。

## 2・2 器具及び装置

比色管：ガラス栓付き容量 15 ml のもの。

吸引濾過器：東和サイエンス製容量約 15 ml のもので、上部（円筒型、内径 1.5 cm）と漏斗部分の外周はすり合わせとし、その間にメンブランフィルター（セルロース混合エステル、 $0.45\ \mu\text{m}$ ）を挟み込み、使用時に金具ばさみで固定した。漏斗部分の脚は短くしておく。

Fig. 1 に吸引濾過器の略図を示す。

分光光度計：日立製 U-3200 型を用いた。

pH 計：東亜電波工業製 HM-20E 型を用いた。

振り混ぜ機：イワキ製 KM-シェーカー（V-DN）型を用いた。

## 3 結果と考察

### 3・1 定量操作と検量線

**3・1・1 定量操作(I)：濾液法** 塩化物イオンとして  $5 \times 10^{-4}\ \text{M}$  (17.8 ppm) 以下の試料溶液 10 ml を比色管に採り、10% (w/v) クエン酸溶液 1 ml 及び  $5 \times 10^{-3}\ \text{M}$  硝酸銀溶液 1 ml を加えて混合し、10 分間放置する。メンブランフィルター（孔径  $0.45\ \mu\text{m}$ ）を用いて吸引濾過してから、濾液 10 ml を分液漏斗（容量 50 ml）に分取する。次に 2 M アンモニア水 1 ml を加え pH を約 9 としてから、0.2% DDTC 溶液 1 ml 及び四塩化炭素 10 ml を加え、2 分間激しく振り混ぜて抽出する。有機相を 1 cm の石英セルに入れ、水を対照液として波長 340 nm で吸光度を測定する。標準溶液を用いて得られた検量線を Fig. 2(I) に示す。

**3・1・2 定量操作(II)：塩化銀沈殿法** 試料溶液中

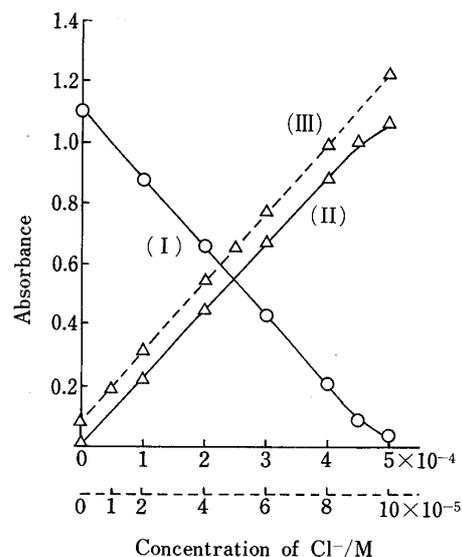


Fig. 2 Calibration curves of chloride ion

(I) Filtrate method: absorbance was measured at 340 nm. (II) AgCl-precipitate method: at 340 nm. (III) AgCl-precipitate method: at 280 nm.

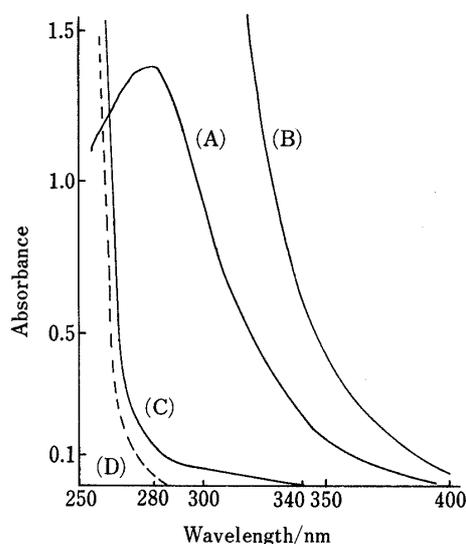
に妨害イオンが予想されるときは、生成した塩化銀沈殿中の銀を測定する。定量操作(I)によるメンブランフィルター上の塩化銀を、純水 2 ml を用いて 2 回吸引しながら洗浄し、洗液は捨てる。次に 1 M アンモニア水 2 ml を 2 回用いて完全に溶解する。更に純水 8 ml を用いて濾過器を洗浄し全容を 12 ml とする。10 ml を分液漏斗に分取し、10% クエン酸溶液 1.5 ml を加え pH を約 9 とする。0.2% DDTC 溶液 1 ml 及び四塩化炭素 10 ml を加え、2 分間激しく振り混ぜて抽出する。有機相を 1 cm の石英セルに入れ、水を対照液として波長 340 nm で吸光度を測定する。得られた検量線を Fig. 2 (II) に示す。

なお、塩化物イオンの濃度が低く  $1 \times 10^{-4}\ \text{M}$  (3.6 ppm) 以下の場合、測定波長を 280 nm に変えて吸光度を測定する。得られた検量線を Fig. 2(III) に示す。

Fig. 2 の検量線(I) 及び(II) は、ほぼ化学量論的に塩化銀が生成していることを示し、再現性も良く又温度の影響もあまりなかった。 $5 \times 10^{-4}\ \text{M}$  付近で湾曲しているが、これは塩化物イオンが銀イオンと等モル近くになると、塩化銀の溶解度が抑えられなくなったためと考えられる。検量線(III) は、多少の試薬から試験値があるものの  $10 \times 10^{-5}\ \text{M}$  まで直線性のものが得られた。

### 3・2 Ag-DDTC キレート抽出

**3・2・1 Ag-DDTC の吸収曲線** 基礎実験とし



**Fig. 3** Absorption spectra of Ag-DDTC chelate in  $\text{CCl}_4$

(A) Ag-DDTC in  $\text{CCl}_4$  (Ag:  $1 \times 10^{-4}$  M) vs.  $\text{CCl}_4$  (reagent blank); (B) Ag-DDTC in  $\text{CCl}_4$  (Ag:  $3 \times 10^{-4}$  M) vs.  $\text{CCl}_4$  (reagent blank); (C)  $\text{CCl}_4$  (reagent blank) vs.  $\text{H}_2\text{O}$ ; (D)  $\text{CCl}_4$  vs.  $\text{H}_2\text{O}$

て、吸収曲線を作成し測定波長について検討した。銀イオンとして  $1 \times 10^{-4}$  M の試料溶液 10 ml を分液漏斗に採り、10% クエン酸溶液 1 ml 及び 2 M アンモニア水 1 ml を加えて pH を約 9 とする。0.2% DDTC 溶液 1 ml 及び四塩化炭素 10 ml を加え、2 分間激しく振り混ぜて抽出し、有機相を 1 cm のセルに入れる。同様に操作したから試験の四塩化炭素相（試薬から試験液）を対照にして、得られた吸収曲線を Fig. 3 の (A) に示す。又、純水を対照にして得られたから試験値及び四塩化炭素のみの吸収曲線を Fig. 3 の (C) 及び (D) に示す。この結果から、 $1 \times 10^{-4}$  M 以下を測定するときには、から試験値が多少あるが吸収極大波長の 280 nm を使用することにした。定量範囲を広げて  $5 \times 10^{-4}$  M 以下の濃度においては、感度は悪いものから試験値がほとんどない 340 nm を測定波長とした。Fig. 3 の (B) は、銀イオンとして  $3 \times 10^{-4}$  M の濃度を使用した場合の吸収曲線である。

なお、抽出溶媒として四塩化炭素、ベンゼン、3-メチル-4-ペンタノン (MIBK) などを検討したが、感度及び実験操作のしやすさなどを考えて四塩化炭素<sup>10)</sup>を使用した。又、抽出における振り混ぜ時間は 1 分でもよいが 2 分とし、抽出回数は 1 回でも十分であった。更に溶媒 10 ml に対し、試料の水溶液量が 10~20 ml で

は Ag-DDTC は定量的に抽出される。

**3.2.2 Ag-DDTC 抽出における pH の影響** 銀イオンとして  $1 \times 10^{-4}$  M 及び  $3 \times 10^{-4}$  M の試料溶液 10 ml を分液漏斗に採り pH を変化させて、DDTC 及び四塩化炭素を前のように加え抽出時における pH の影響を検討した。吸光度は波長 340 nm で測定した。pH が 5 以下では、酸性になるほどキレートの生成が不十分で吸光度が低くなるが、pH 8~10 の範囲で一定かつ再現性の良い値が得られた。本実験では、共存イオンの影響を考慮してクエン酸及びアンモニア水を用いることとし、pH は約 9 で行うことにした。

**3.2.3 DDTC の濃度の影響** Ag-DDTC キレートの生成に必要な DDTC の量を求めた。銀イオンとして測定上限である  $5 \times 10^{-4}$  M を用い、DDTC 溶液の添加量を 1 ml と定め、その濃度を 0.05% (w/v) から 0.5% と変えて実験した。その結果、0.10% 以下では吸光度が著しく減少して、銀イオンに対しキレート試薬が不足していることを示した。0.12% から 0.5% で一定の吸光度が得られたので、0.2% DDTC を用いることにした。なお、この実験から Ag-DDTC キレートの結合モル比は約 1:1 となった。

以上のような銀イオンに対する定量条件で、銀イオン  $5 \times 10^{-4}$  M 以下 (340 nm) 及び  $1 \times 10^{-4}$  M (280 nm) 以下について吸光度を測定したところ、いずれも検量線は直線になった。

### 3.3 塩化物イオンの定量

**3.3.1 塩化銀生成における放置時間の影響** 塩化物イオンの定量操作(I)において、放置時間による影響を検討した。塩化物イオンとして  $3 \times 10^{-4}$  M の試料溶液 10 ml を採り、液温  $20^\circ\text{C}$  において放置時間を 30 秒、1 分、3 分、5 分、10 分及び 30 分と変え、以下定量操作に従って 340 nm の吸光度を測定した。その結果、1 分でほぼ満足すべき値が得られたが、再現性を考慮すると 5 分以上が必要であり、念のため 10 分放置することにした。又、塩化銀沈殿を利用する定量操作(II)についても同様な結果であった。なお、室内でこの程度の時間放置したとき、塩化銀沈殿の感光の影響は無視できた。

**3.3.2 塩化銀生成における温度の影響** 塩化銀生成時の液温を  $15^\circ\text{C}$  又は  $25^\circ\text{C}$  とし、塩化物イオンの検量線を作成した。誤差範囲内で一致した検量線が得られたので、室温で行う場合温度の影響は無視できる。定量操作(II)についても同様な結果が得られた。

**3.3.3 硝酸銀溶液の添加量**  $1 \times 10^{-4}$  M 以下の

塩化物イオン (10 ml) を定量するとき、硝酸銀溶液は等量関係から  $1 \times 10^{-3}$  M 溶液を 1 ml 加え、定量操作 (I) により波長 280 nm で吸光度を測定する方法も考えられる。液温 5°C, 15°C 及び 25°C で操作して検量線を作成したところ、いずれも  $7 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-5}$  M の範囲でわずかに湾曲し、その程度は沈殿生成時の温度が高いほど大きかった。又、この範囲で温度が高くなると沈殿の溶解度が増加し、吸光度は大きくなった。なお、塩化銀の沈殿を利用する方法でも、 $1 \times 10^{-3}$  M 硝酸銀溶液 1 ml を用いて、 $1 \times 10^{-4}$  M 以下の塩化物イオンを定量すると、同様に温度の影響を受けた。そこで添加する硝酸銀溶液の濃度を  $5 \times 10^{-3}$  M とし、過剰の銀イオンによる共通イオン効果で塩化銀の溶解度を抑え、温度の影響も小さくなるようにした。この場合、濾液を利用して 280 nm で吸光度を測定して、 $1 \times 10^{-4}$  M 以下の塩化物イオンを定量することはできないが、塩化銀の沈殿を利用する定量操作 (II) において、波長 340 nm で測定したとき  $1 \times 10^{-4}$  M 以下の値を示した場合は波長を 280 nm に変えて測定すれば、Fig. 2 の (III) のように感度よくしかも温度の影響をあまり受けずに定量することが可能であった。

**3.3.4 吸引濾過** 微細な塩化銀沈殿を捕そくするため、メンブランフィルターを用いて濾過する方法について検討した。吸引濾過に用いる漏斗について、沈殿の洗浄・溶解を少量の液で行うため、漏斗の中心に向かって溝が数本掘ってあり、中心に一つの穴を開け、その上にメンブランフィルターをのせた。そして、上部と漏斗部分の外周部をすり合わせにより接合させ、使用時に金属ばさみで固定した。メンブランフィルターの孔径を 0.1~8.0  $\mu\text{m}$  と変えて実験した。孔径 0.1~2.0  $\mu\text{m}$  において一定かつ再現性の良い結果が得られたが、細孔になるほど濾過に時間がかかるので、一般的に使用されている 0.45  $\mu\text{m}$  のものを用いた。

**3.3.5 塩化銀の洗浄と溶解** 生成した塩化銀沈殿を定量に利用するとき、定量操作 (II) のように沈殿の洗浄と溶解操作をする。吸引濾過に用いた漏斗の壁面や沈殿には過剰の銀イオンが付着しているため洗浄操作は必要である。洗液が多いと沈殿を一部溶解するおそれがある。種々検討した結果、純水 2 ml で 2 回洗浄すればよいことが分かった。水のかわりに 0.1 M 硝酸水溶液で洗浄しても同じ結果が得られた。なお、比色管中の塩化銀を漏斗に移す際、沈殿がわずかに比色管内壁に付着することがあるので、この溶液は一度比色管に入れてからフィルター上に移すようにした。なお、塩化銀の溶解にはアンモニア水を用いることとしたが、検討した結果

1 M アンモニア水 2 ml を 2 回用いることで十分であった。このアンモニア水も一度比色管に入れてから、漏斗に注ぐのがよい。

### 3.4 共存イオンの影響

普通の天然水を対象として、共存イオンの影響を濾液法及び塩化銀沈殿法の両者について実験した。結果を Table 1 に示す。濾液法においては、DDTC とキレー

Table 1 Effect of foreign ion

| Ion (ppm)  | Absorbance |       |       |
|--|------------|-------|-------|
|  | I          | II    | III   |
| —  | 0.444      | 0.691 | 0.662 |
| Na <sup>+</sup> (1000)                           | 0.431      | 0.687 | 0.688 |
| K <sup>+</sup> (1000)                            | 0.437      | 0.683 | 0.646 |
| Mg <sup>2+</sup> (100)                           | 0.432      | 0.686 | 0.652 |
| Ca <sup>2+</sup> (100)                           | 0.435      | 0.679 | 0.640 |
| Al <sup>3+</sup> (10)                            | 0.444      | 0.674 | 0.664 |
| Fe <sup>3+</sup> (10)                            | 0.448      | 0.664 | 0.658 |
| Cu <sup>2+</sup> (10)                            | 0.753      | 0.690 | 0.667 |
| (1)  | 0.627      |       |       |
| Zn <sup>2+</sup> (10)                            | 0.458      | 0.656 | 0.653 |
| Hg <sup>2+</sup> (1)                             | 0.607      | 0.665 | 0.624 |
| Pb <sup>2+</sup> (10)                            | 0.695      | 0.688 | 0.688 |
| (1)  | 0.598      |       |       |
| Mn <sup>2+</sup> (10)                            | 0.441      | 0.661 | 0.646 |
| Co <sup>2+</sup> (10)                            | 2.340      | 0.668 | 0.655 |
| (1)  | 0.797      |       |       |
| Ni <sup>2+</sup> (10)                            | 3.830      | 0.668 | 0.642 |
| (1)  | 0.928      |       |       |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (10)                | 0.443      | 0.655 | 0.656 |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (10)               | 0.443      | 0.654 | 0.648 |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (10)               | 0.443      | 0.677 | 0.651 |
| S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (10) | 0.249      | 0.685 | 0.662 |
| (1)  | 0.450      |       |       |
| Br <sup>-</sup> (10)                             | 0.157      | 0.975 | 2.238 |
| (1)  | 0.429      | 0.687 | 0.862 |
| (0.1)  |            |       | 0.698 |
| I <sup>-</sup> (10)                              | 0.283      | 0.688 | 0.752 |
| (1)  | 0.437      |       | 0.664 |
| F <sup>-</sup> (10)                              | 0.454      | 0.662 | 0.661 |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (100)              | 0.454      | 0.673 | 0.662 |
| S <sup>2-</sup> (10)                             | 0.006      | 0.006 | 0.094 |
| (1)  | 0.316      | 0.650 | 0.649 |
| CN <sup>-</sup> (1)                              | 0.428      | 0.683 | 0.880 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1000)              | 0.436      | 0.672 | 0.657 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1000)             | 0.439      | 0.675 | 0.647 |

Pretreatment : I, filtrate method; II & III, AgCl-precipitate method; Measured wavelength : I & II, 340 nm for  $3 \times 10^{-4}$  M Cl<sup>-</sup>; III, 280 nm for  $5 \times 10^{-5}$  M Cl<sup>-</sup>

Table 2 Determination of chloride ion in natural water samples

| Sample  | Cl <sup>-</sup> , ppm    |                                  |          | Mercury (II) thiocyanate method <sup>†</sup> |
|---|--------------------------|----------------------------------|----------|--|
|   | Filtrate method (340 nm) | AgCl-precipitate method (340 nm) | (280 nm) |  |
| River water; Sagami-river<br>(July 14, 1989)    | 5.2                      | 5.1                              |          | 5.3  |
|   | 5.3                      | 5.0                              |          |  |
|   | 5.2                      | 5.2                              |          |  |
| Underground water; Tanzawa<br>(July 14, 1989)   | 2.1                      |                                  | 2.0      | 2.2  |
|   | 2.1                      |                                  | 2.1      |  |
|   | 2.2                      |                                  | 2.2      |  |
| Rain water; Chlyoda-ku, Tokyo<br>(July 6, 1989) | 1.5                      |                                  | 1.5      | 1.6  |
|   | 1.6                      |                                  | 1.5      |  |
|   | 1.4                      |                                  | 1.6      |  |

† Analytical results obtained from the procedure of ref. 4)

トを生成し本法の測定波長 (340 nm) に吸収を持つ銅 (II), 水銀(II), 鉛, コバルト及びニッケルイオンは 1 ppm でも誤差を与える。銀イオンと反応して難溶性沈殿を生ずる臭化物, ヨウ化物及びチオ硫酸イオンも影響し, 特に硫化物イオンは 1 ppm でも妨害する。しかし, 塩化銀沈殿法を用いた場合, これら金属イオンの妨害をほとんどなくすることができる。又, この場合, 銀イオンと沈殿を生成し, その沈殿がアンモニア水に溶解し難いヨウ化物イオン等は微量のときは妨害しなくなる。本法を河川水などの天然水中の塩化物イオンの定量に適用するとき, 妨害を与えるほどこれらの妨害イオンが共存することはまれであると考えられるので, 多くの場合定量操作の簡易な濾液法で定量すればよい。

### 3.5 実試料への適用

本定量法を河川水, 雨水及び地下水に適用した。結果を Table 2 に示す。濾液法及び沈殿法による分析結果を併記した。両法の定量値がほぼ一致し, 又チオシアン酸水銀(II)法と比較しても満足のいく結果が得られた。本法の相対標準偏差は, 河川水について 10 回の繰

り返し分析から, 濾液法では 0.83%, 沈殿溶解法では 2.3% 又, 地下水を用い高感度で定量したときは 3.2% となった。

(1988 年 10 月, 日本分析化学会)  
第 37 年会において一部発表)

### 文 献

- 1) I. Iwasaki, S. Utsumi, T. Ozawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **25**, 226 (1952).
- 2) 内海 諭: 日化, **73**, 835 (1952).
- 3) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1986).
- 4) 友成明久: 日化, **83**, 693 (1962).
- 5) T. Yoshinaga, K. Ohta: *Anal. Sci.*, **6**, 57 (1990).
- 6) R. T. Bertolacini, J. E. Barney: *Anal. Chem.*, **30**, 202 (1958).
- 7) 内海 諭, 奥谷忠雄: 日化, **85**, 543 (1964).
- 8) M. Q. Al-Abachi, E. S. Salih: *Analyst (London)*, **112**, 485 (1987).
- 9) 内海 諭, 横田純一郎, 磯崎昭徳: 分析化学, **29**, 703 (1980).
- 10) 須藤恵美子: 日化, **79**, 627 (1952).
- 11) 服部只雄, 黒羽敏明: 分析化学, **11**, 723 (1962).
- 12) 服部只雄, 黒羽敏明: 分析化学, **13**, 750 (1964).



**Indirect ultraviolet spectrophotometric determination of small amounts of chloride ion with silver-diethyldithiocarbamate complex.** Satori UTSUMI, Shigeo MATSUNO and Akinori ISOZAKI (Department of Industrial Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101)

Diethyldithiocarbamate (DDTC) reacts with silver ion to form a stable chelate. The present paper deals with a method for the indirect determination of chloride ion based on

the measurement of Ag-DDTC chelate extracted into carbon tetrachloride. The procedure is as follows: a 10 ml aliquot of a sample solution containing less than  $5 \times 10^{-4}$  M (17.8 ppm) chloride ion is placed in a glass tube with a stopper. One milliliter of 10% (w/v) citric acid solution and 1 ml of  $5 \times 10^{-3}$  M silver nitrate are added, and mixed. After standing for 10 min, the resulting AgCl-precipitate is filtered with suction through a 0.45  $\mu$ m membrane filter. A 10 ml portion of the filtrate is transferred into a separatory funnel. One milliliter of 2 M aqueous ammonia, 1 ml of 0.2% (w/v) DDTC·Na solution and 10 ml of carbon tetrachloride are added. The mixture is then shaken for 2 min. After the phase separation, the absorbance of the organic phase is measured at 340 nm with a 1 cm quartz cell using water as a blank. If some interfering ions exist in the sample solution, the resulting AgCl-precipitate collected on the membrane filter can be used for the determination of chloride ion. The precipitate is washed with water and dissolved completely in aqueous ammonia. The subsequent procedure is similar to that for the filtrate as described above. When chloride content is less than  $1 \times 10^{-4}$  M (3.8 ppm), the absorbance measurement of AgCl-precipitate is performed at 280 nm on an absorption maximum. The relative standard deviation obtained by the filtrate method for the determination of 5.3 ppm chloride ion in a river water sample was 0.83% ( $n=10$ ).

(Received December 26, 1990)

***Keyword phrases***

indirect spectrophotometric determination of chloride ions; silver-diethyldithiocarbamate chelate; extraction with carbon tetrachloride; UV absorption

---