

SN841-75-10  
〔技術レポート〕

配布限定

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
2001. 6. -6  
変更する。

〔技術情報室〕

# 排水中の微量元素の分析法

An analytical method of trace amount elements in water

1975年6月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

す

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



実施責任者 堤 健一, 中村 久 (技術部分析課)  
報告者 本山 茂二, 落合 健一 ( # )  
鈴木 猛, 近藤 勲 ( # )  
寺門 茂, 大津 幹男 ( # )  
岡本 文敏, 青木 昌典\*

期 間 1973年7月～1975年1月

目 的 排水中の公害規制物質の水質管理に必要な汚染物質の標準分析法を確立する。

要 旨 環境管理上重要な排水中のヒ素、フッ素および水銀など公害規制物質について精度、感度の点ですぐれかつ簡便な分析方法を確立することを目的に検討を行なった。その結果ヒ素についてはアルシン—原子吸光法、フッ素についてはイオン電極法、水銀については還元気化—原子吸光法により定量する方法を確立した。また現在、東海事業所において排水管理の対象としている汚染物質の標準分析方法についてもまとめた。

# 目 次

I	前がき	1
II	各 論	2
1	アルシナー原子吸光法による微量ヒ素の定量 大津幹男	2
2	イオン電極法による排水中のフッ素の定量 落合健一, 寺門 茂	17
3	フレイムを用いない原子吸光法による排水中の微量水銀の定量 近藤 勲	42
III	分析作業マニュアル	55
1	サンプルの保存	55
2	アルシナー原子吸光法による排水中の微量ヒ素の定量	55
3	イオン電極法による排水中のフッ素の定量	62
4	フレイムを用いない原子吸光法による排水中の微量水銀の定量	65
5	シアンの定量	69
6	原子吸光法によるカドミウム, クロム, 銅の定量	72
IV	規制値と分析法一覧	74

## I 前 が き

近年、我が国においては重化学工業の急激な膨脹經濟の急速な発展にともない公害が相ついで発生し、深刻な状態になりつゝある。そのため、公害防止の対策として、従来の公害関係法規の改正や水質汚濁防止法等の制定により規制が強化され、環境基準および排出基準が設定された。それにともない、工場、事業場等においては、問題となる物質の汚染状態を測定することが環境を保全する上で重要となった。水質汚濁の状況が基準に適合しているかどうかを正確に評価するには、試料の測定データが信頼できるものでなければならない。特に東海事業所で使用されている有害物質のうち、環境基準と排出基準の規制値がもっともきびしいヒ素、フッ素、水銀については、J I S法等既存の方法は、測定精度や感度等の点で問題があるので、水質管理の測定法として満足し得る微量分析法を確立することが強く望まれる。

そこで、ヒ素については、アルシン—原子吸光法、フッ素についてはイオン電極法、水銀については還元気化—原子吸光法で定量する方法を検討した。

排水中におけるヒ素、フッ素、水銀分析に関する試験研究成果のほか、環境汚染防止上、測定対象となっているおもな有害物質ヒ素、フッ素、水銀、シアン、銅、クロム、カドニウムの分析操作法についても記述した。

ヒ素、フッ素、水銀の各成分については、新しく確立した方法を、シアン、銅、クロム、カドミの各成分については、昭和48年6月から昭和49年3月までの期間、技術部分析課で実施された排水試料の定常分析として採用していた方法を記述した。

この報告書が、公害規制物質の分析に現在携わっている者の参考の資となり、また、新たに分析を始める者の指導書として活用されれば幸いである。

## II 各 論

### II-1. アルシン - 原子吸光法による微量ヒ素の定量

試料の塩酸酸性溶液に、ヨウ化カリウム溶液と、塩化第1すず溶液を加えた後、亜鉛末を加え、発生するアルシン（ヒ化水素）を、アルゴン気流でバーナーに導き、アルゴン-水素フレイムで原子化してヒ素を定量した。

この方法を用いて、ヒ素を定量した結果、精度は、0, V, 2.8%, 検出限界は, 0.004 ppm であった。

#### 1. 緒 言

J I S法に規定されている微量ヒ素の定量には、従来ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光々度法が用いられてきた。しかし、この方法は、分析に約2日間と長時間を要し、さらに臭気の強いピリジンを使用することから、原子吸光法での定量が検討された。この原子吸光法での定量は、ヒ素の感度のよい共鳴線が200 nm以下の短波長領域にあり、この領域ではフレイムの吸収が大きく、むずかしいとされていた<sup>(1)</sup>。しかし近年に至って、種々の改善を加えて、感度を高めようとする方法が研究されている。Menisらは、ホロカソードランプにかえて、無電極放電管を光源に用いる方法を報告しているし、Holakは、<sup>(3)</sup>ヒ素(III)を粒状亜鉛を用いて、アルシンに還元し、このアルシン蒸気を液体窒素で捕集したのち、アルゴン-水素フレイムに導入することによって、直接にヒ素を原子吸光定量できることを報告した。この方法は、ヒ素光源を用いて直接にヒ素を高い感度で定量できる点に画期的な価値を有しているが、アルシンの発生に約1時間を要すること、および液体窒素で捕集する点においてかなり煩雑である。<sup>(4)</sup>Chuらは、アルシンを電気炉で、加熱原子化する無炎化法を報告している。最近ヒ素の分離法として、アルシンの発生を利用し、フレイム吸収の対策として、アルゴン-水素フレイムを用いた、原子吸光用ヒ素測定付属装置が市販された。以下にこのヒ素測定付属装置を用いて行なった基礎実験と排水中のヒ素分析の結果を述べる。

#### 2. 試薬および装置

(1) 硫酸：和光純薬製特級

(2) 塩酸：関東化学製特級

(3) 酢酸鉛飽和溶液：関東化学製特級酢酸鉛20gに温水50mlを加える。

(4) ヨウ化カリウム溶液(20w/v%)：関東化学製特級ヨウ化カリウム20gを水に溶解して100mlとした。

(5) 塩化第1すず溶液(20w/v%)：和光純薬製特級塩化第1すず20gを塩酸に溶解

して100mlとした。

(6) 亜鉛末懸濁液：和光純薬製特級亜鉛末50gに水100mlを加えた。

(7) ヒ素標準溶液：関東化学製特級三酸化ヒ素0.133gを、メスフラスコ1ℓに取り、水酸化ナトリウム溶液(4w/v%)2mlに溶かし水でうすめる。硫酸(1+10)で微酸性とし、水を標線まで加える。この溶液のヒ素濃度は100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ である。使用の都度この溶液を水でさらに20倍に希釈し、5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ として使用した。

(8) 原子吸光分析装置：日立-208型

(9) ヒ素測定付属装置：日立-208-0025型

(10) ホロカソードランプ：日立製ヒ素用

(11) 記録計：日立レコーダ QPD-53型

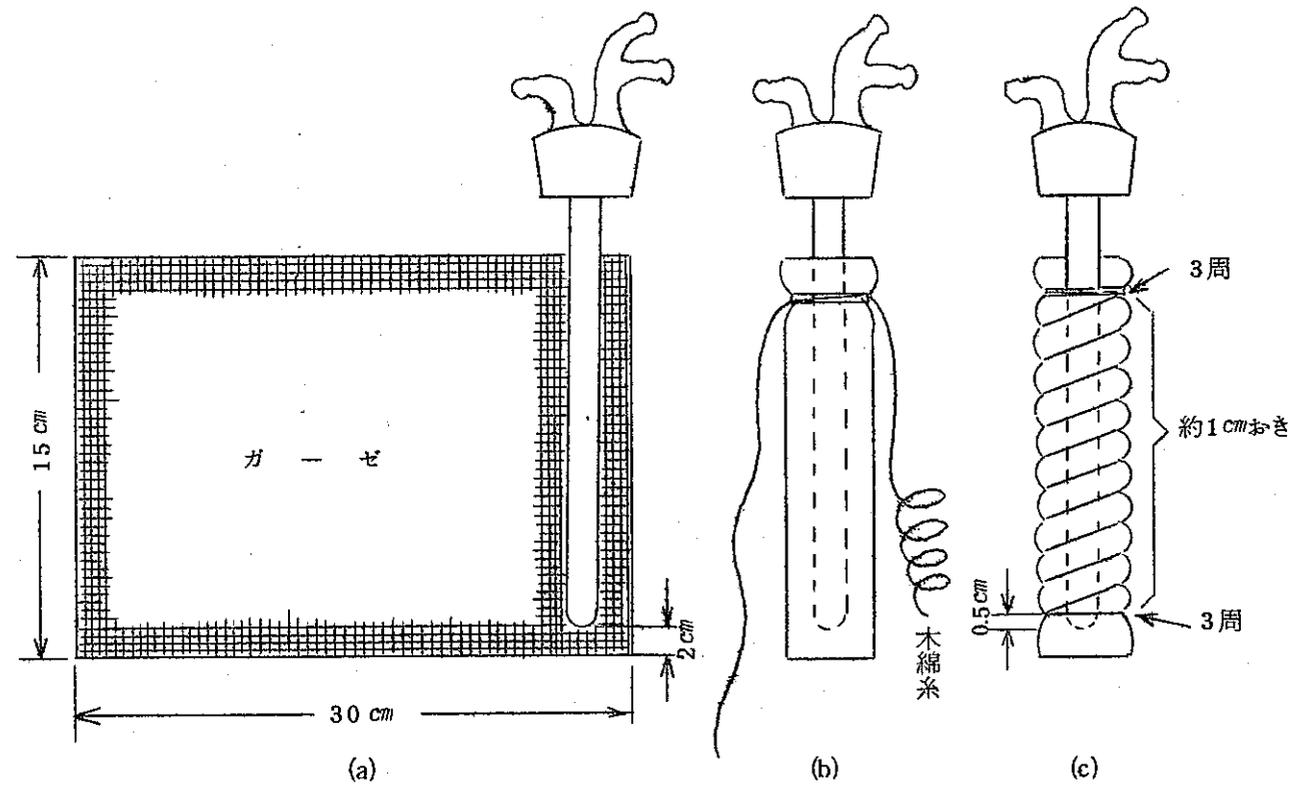
(12) 反応容器：日立-208-1150型

(13) 注入器：日立-208-1151型

(14) マグネチックスターラ：ヤマト科学製 M-21型



図 2 フォーナス



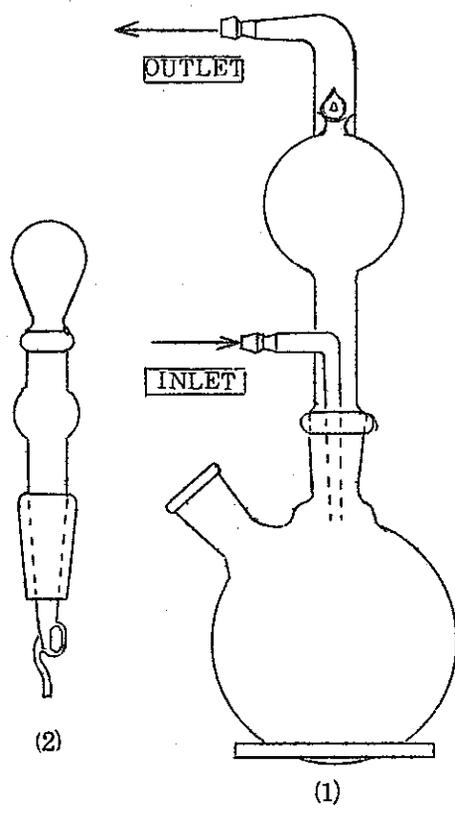


图 - 3      (1) 反 应 容 器  
               (2) 注 入 器

### 3. 分析操作法

検水の 50 ml を反応容器に取り，塩酸 15 ml，硫酸 5 ml を加えたのち，20% ヨウ化カリウム溶液 1 ml，20% 塩化第 1 すず溶液 1 ml を順次加え，良く振り混ぜたのち，10 分間放置する。これにあらかじめ，亜鉛末が沈殿しないようにマグネチックスターラで攪拌させておいた，亜鉛末懸濁液を注入器で一定量を取り，勢い良く加え発生するアルシンを，原子吸光分析装置で測定し，記録紙上よりピークの高さを読み取る。あらかじめ作成してある検量線より，ヒ素含有量を求める。

### 4. 実験結果および考察

#### 1) バーナー高さとの吸光度の関係

バーナー高さの変化による吸光度への影響について検討した。測定方法としては，ヒ素測定付属装置は使用せず，通常の原子吸光測定法で，ヒ素  $10 \mu\text{g}/\text{ml}$  の溶液を吸わせ，ガス流量は，アルゴン， $14 \text{ l}/\text{min}$ ，水素  $4.0 \text{ l}/\text{min}$ ，波長  $197.2 \text{ nm}$  の各条件で測定を行った。

日立 208 型は，バーナー高さ調節つまみに目盛りがないので，フレームを最下の位置から，つまみを半回転ずつ廻し，高さを変えてそれぞれの吸光度を測定した。また逆に，最高の位置から同様にして測定した。その結果を図 - 4 に示す。この結果から見ると，バーナーの高さによる吸光度への影響は，少ない。従って，バーナーヘッドの位置は，洗浄などによって，取り外しても，その都度位置の調整をする必要はない。

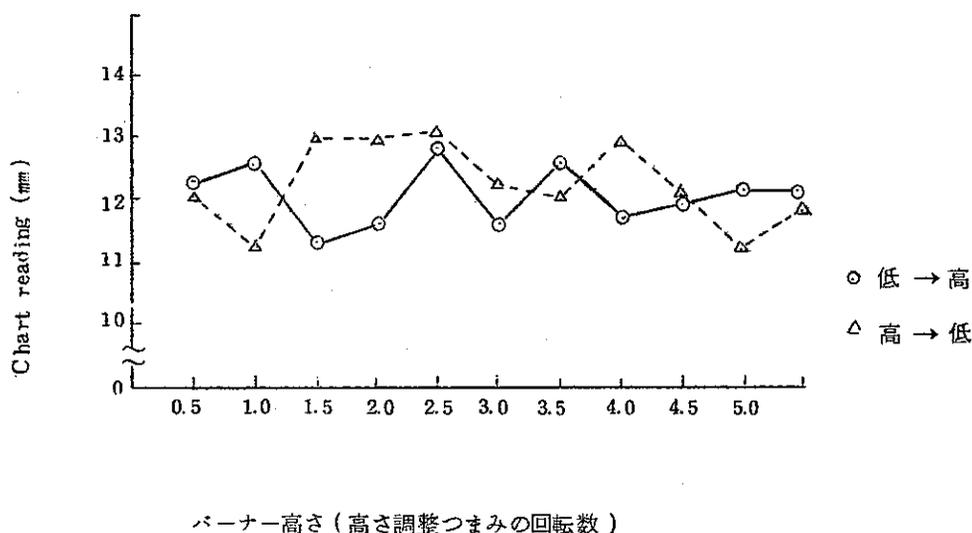


図 - 4 バーナー高さとの吸光度との関係

## 2) アルゴン、水素ガス流量と吸光度との関係

アルゴンはキャリアガスに、また水素は、燃焼ガスとして、それぞれの目的で使用するが、バーナー高さの測定条件と同様、ヒ素測定付属装置を使用せず、アルゴンガスについては、流量 5 ~ 16  $l/min$  の範囲で変え水素ガス流量 4.0  $l/min$  と一定にして吸光度の変化を、また水素ガスについては、流量 2.0 ~ 6.0 の範囲で変えアルゴンガス流量 14  $l/min$  と一定にして吸光度の変化を、それぞれ測定した。その結果を図-5、図-6に示した。アルゴンガス流量の変化による影響については、流量増加に伴って吸光度が増加した。これは、アルゴンガス流量の増加により単位時間にフレーム中に導入される噴霧量が多くなることによるものと思われる。そのため、アルゴンガスについては、ヒ素測定付属装置を使用して、同様に吸光度を測定した。その結果を図-7に示した。流量を増せば、吸光度が低下するという逆の結果が得られた。水素ガスでは、ヒ素が、溶液の状態では原子化されると、ヒ素測定付属装置を使用して、ガス状態で原子化されるのとの違いがあるがこの差は大きくないと思われる。従って、ガスの流量はアルゴン 14  $l/min$ 、水素 4.0  $l/min$  に決定した。

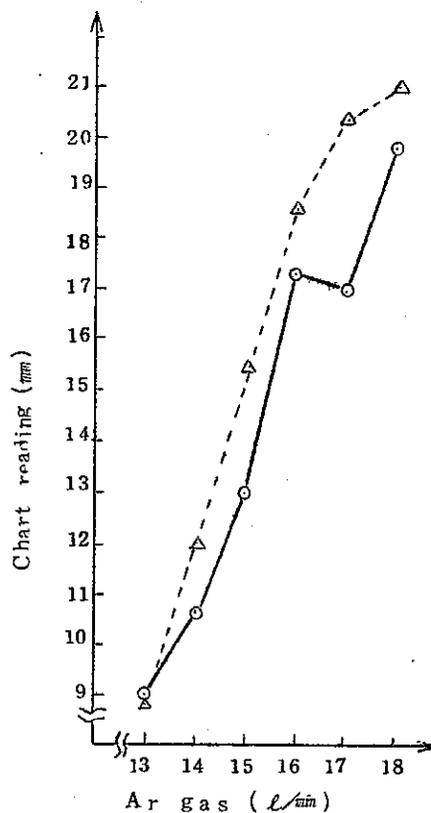
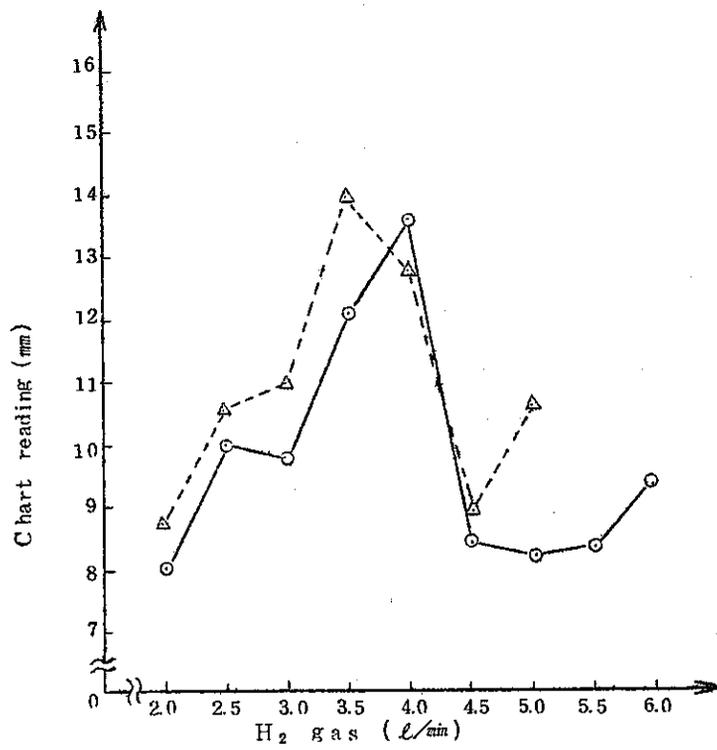
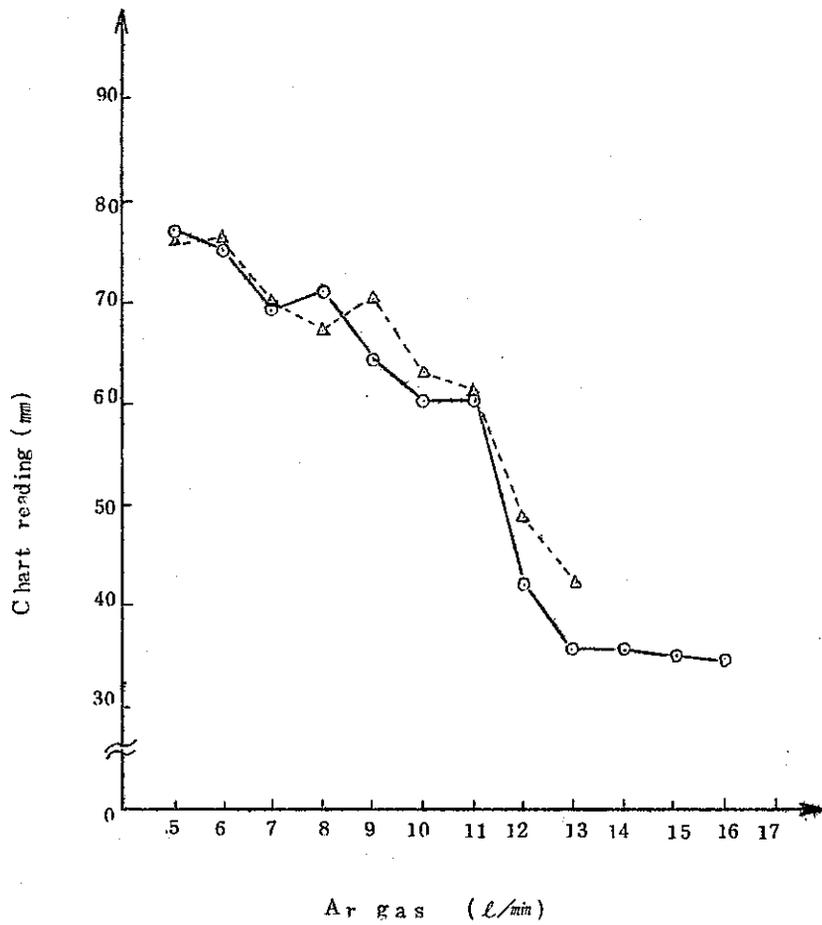


図-5 アルゴンガス流量と吸光度との関係

As. 10  $\mu g/ml$  溶液を使用



図一六 水素ガス流量と吸光度との関係  
As. 10  $\mu$ g/ml 溶液を使用



図一七 アルゴンガス流量と吸光度との関係

### 3) アルシン発生におよぼす塩酸、硫酸濃度の影響

塩酸酸性、および硫酸酸性において、1.5～2.0 Nの濃度で一定の吸光度の値が得られたという報告があるが、ここでは、JIS法に従って、塩酸、硫酸の混酸で検討した。塩酸3, 5, 10, 15, 20, 25 ml, 硫酸1～6 mlの範囲で添加量を変え、アルゴンガス14 l/min, 水素ガス4.0 l/min, ヒ素濃度5 μg, 全液量50 mlの条件でそれぞれの吸光度を測定し、その結果を図-8に示した。この結果から、酸濃度が亜鉛との反応にかなり影響することがわかる。塩酸20 ml, 硫酸6 mlのときがもっとも高い吸光度を示すが、この付近は、硫酸量の影響が大きい。それと比較して塩酸15 mlあたりだと硫酸量の影響が小さい。このあたりだと試薬の量が少なくてすむので、その分、試料が多く採取できそれによって感度も良くなるという利点があるので、塩酸15 ml, 硫酸5 mlで検討をすすめた。

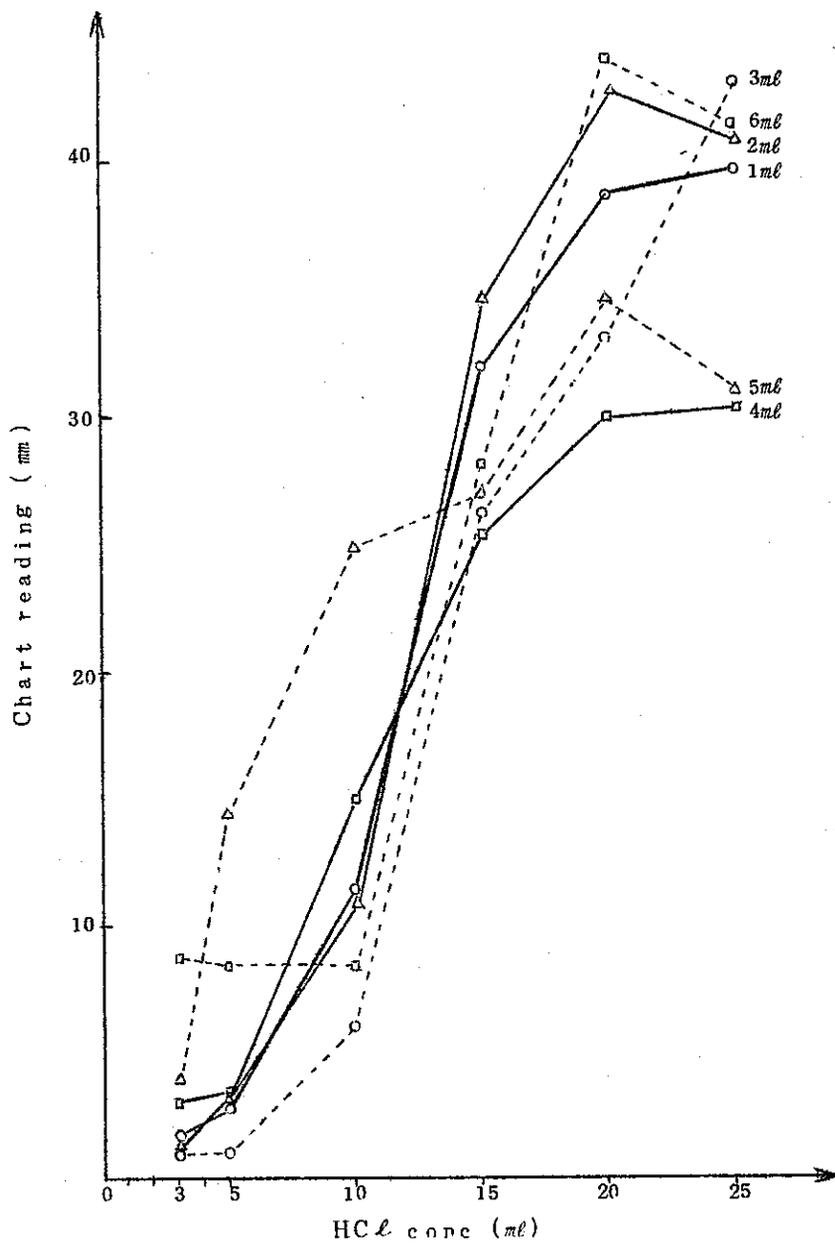


図 一 8 アルシン発生におよぼす塩酸、硫酸濃度の影響

#### 4) 反応容器内の全液量と吸光度の関係

容量 250 ml の反応容器に試料を採取した場合、その採取量が変わってくれば、フレームまでの配管系の内容積も変わって来る。亜鉛末量、硫酸量を一定にして、水素 4.0 l/min, アルゴン 1.4 l/min, ヒ素量 5 μg の条件で、塩酸は濃度が一定となるよう、8 ~ 24 ml, 試料採取量 9 ~ 50 ml の範囲で、全液量の変化と吸光度の関係について検討を行なった。その結果を図-9 に示す。この結果から全液量 45 ~ 60 ml の範囲が安定した高い吸光度を示した。

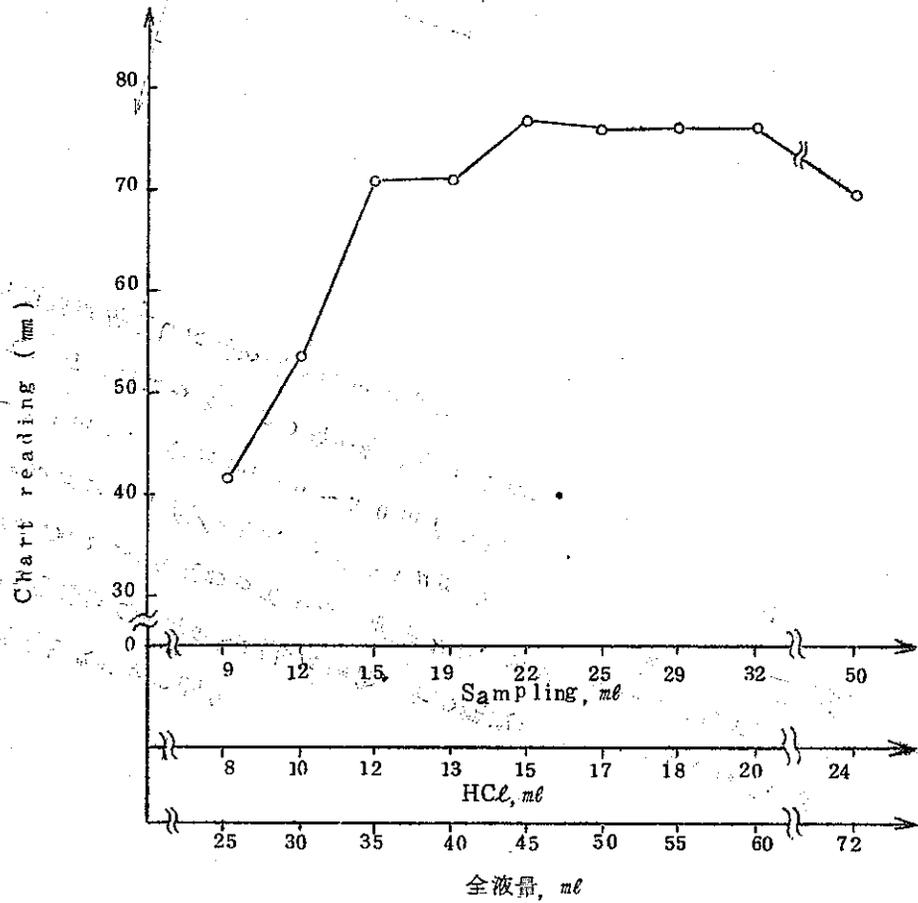


図 - 9 反応容器内の全液量と吸光度の関係

## 5) 検量線

ヒ素1~6  $\mu\text{g}$ を段階的に取り、操作法に従って、吸光度を測定し、検量線を作成した。検量線の1例を図-10に示す。検量線はねる傾向があり、また日間変動があるため、分析のたびに検量線を作成することが望ましい。検量線作成における条件を表-1に示す。

表-1 測定条件

波長	197.2 mm
アルゴンガス流量	14 l/min
水素ガス流量	4.0 l/min
塩酸	15 ml
硫酸	5 ml
全液量	72 ml
レコーダ チャートスピード	20 mm/min
レコーダ チャートレンジ	5 mV

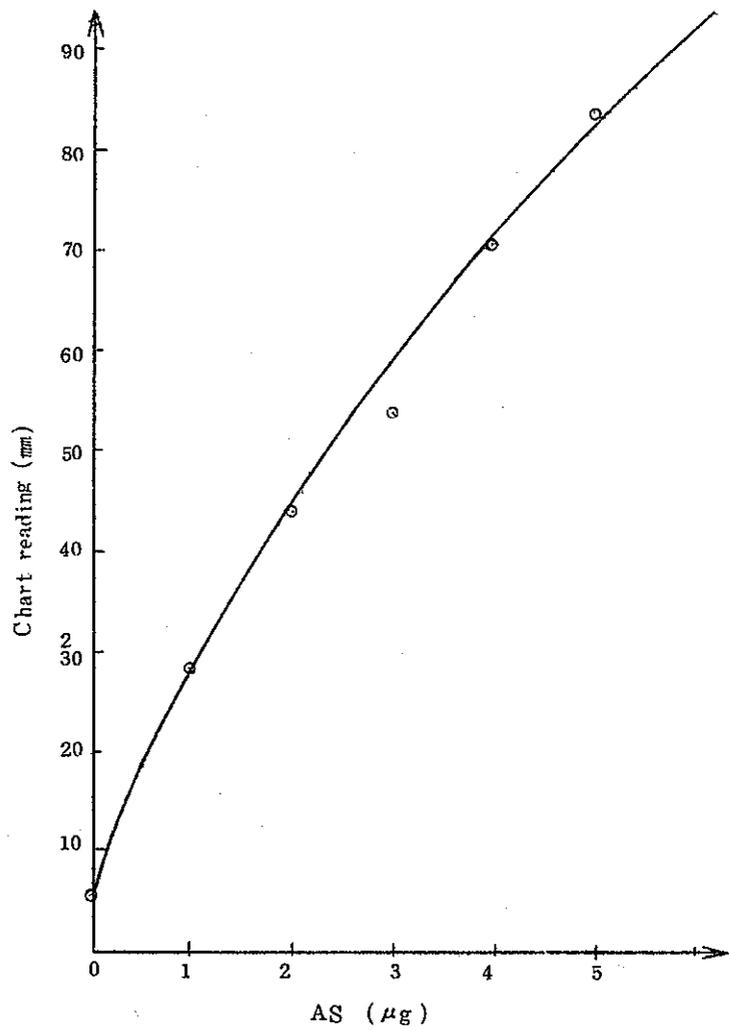


図-10 検量線

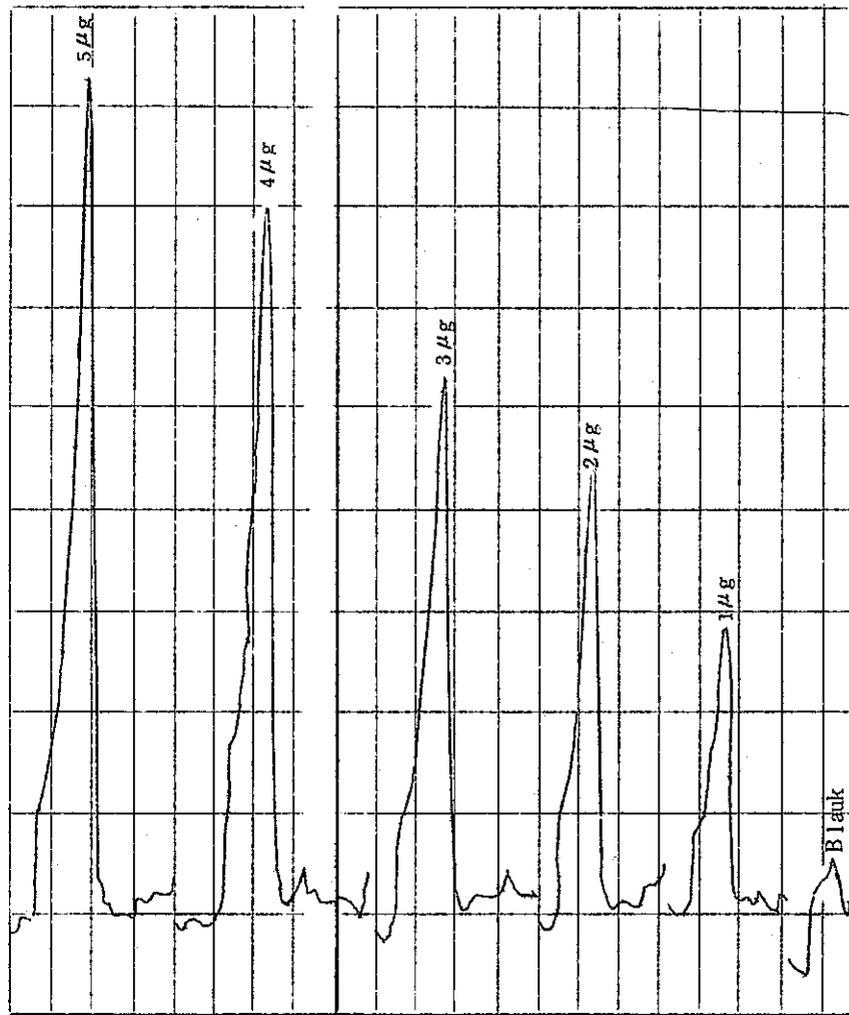


図-11 検量線のレコーダー・ピーク

6) 測定精度

ヒ素  $4 \mu\text{g}$  を，検量線作成と同条件で連続繰り返し測定し，バラツキの測定を行なった。その結果を表-2に示す。

表-2 測定精度

n	チャートピーク (mm)	n	チャートピーク (mm)	精度
1	61.6	5	62.9	$n=8$ $\bar{x}=63.1$ $\sigma=1.74$ $C.V \% = 2.77$
2	64.5	6	61.0	
3	64.1	7	66.0	
4	61.3	8	63.2	

7) 実試料への添加，回収

純水 (A)，実試料 (B) 各  $50 \text{ m}\ell$  にヒ素  $5 \mu\text{g}$  をそれぞれ添加して，操作法に従い分析を行なって，回収率を求めた。その結果を表-3に示す。

表-3 純水，実試料へのヒ素添加回収

	採取量 (ml)	ヒ素添加量 ( $\mu\text{g}$ )	チャートピーク (mm)	ヒ素含有量 ( $\mu\text{g}$ )	回収率 (%)	回収率平均
A	50	5.0	85.2	5.30	106.0	100.1%
	50	5.0	82.5	5.02	100.4	
	50	5.0	79.0	4.69	93.8	
A	50	0	6.3	0.02	5.7 mm (0.17 $\mu\text{g}$ )	
	50	0	5.7	0		
	50	0	5.2	0		
B	50	5.0	84.7	5.23	99.8	99.1%
	50	5.0	84.0	5.18	98.8	
	50	5.0	84.0	5.18	98.8	
B	50	0	11.0	0.20	0.24 $\mu\text{g}$	
	50	0	12.7	0.27		
	50	0	11.8	0.24		

8) 実試料の分析

実試料は、工場排水について操作法に従い分析を行なった。その結果を表-4に示す。

表-4 排水中のヒ素の分析結果

	採取量 (ml)	チャートピーク (mm)	測定値 (μg)	分析値 (ppm)
A	0	6.3	0.02	
	0	5.7	0	
	0	5.2	0	
B	50	11.0	0.20	0.0040
	50	12.7	0.27	0.0054
	50	11.8	0.24	0.0046

5. 結 語

ヒ素測定付属装置を使用して、ヒ素をアルシンとして気化させ、アルゴン気流によってパーナーに導き、原子吸光分析装置で定量する場合の分析条件を検討した。この方法を排水中のヒ素の分析に適用できることを確めた。直接法で行う限り本法はJIS法でのジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法と比べて簡便かつ迅速に分析できるなどの特徴がある。

6. 文 献

- (1) 安藤厚：分化，20，112(1971)。
- (2) O. Menis, T.C. Rains: Anal. Chem., 41, 952(1969)
- (3) W. Holak: Anal. Chem., 41, 1712(1969)。
- (4) R.C. Chu, G.P. Barron, P.A.W. Baumgarner: Anal. Chem., 44, 1476(1972)
- (5) 山本勇麿，巖丸尚宏，林康久，鎌田俊彦：分化，22，877(1973)。

## II-2 イオン電極法による排水中のフッ素の分析

排水中のフッ素を迅速分析する目的でフッ素イオン選択性電極による定量法を検討した。主要な問題は共存する元素、特にアルミニウムの影響を如何にして抑制するかということであり、従ってマスクング剤（緩衝液）の選択に帰着する。そこでTISAB、リン酸、クエン酸ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素アンモニウムの6つの緩衝液についてアルミニウムに対するマスクング効果を比較検討した。その結果リン酸水素二アンモニウムが最もすぐれていることが確認された。この緩衝液について、他の妨害元素の影響を検討した結果、カルシウムがわずかに妨害する以外にほとんど妨害しないことが認められた。この緩衝液を用いてフッ素イオン濃度 $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以上の試料を約5分で定量することが可能であるが、アルミニウム、カルシウム等の主要な妨害元素が大量に含まれている可能性のある試料の場合は、希釈定量法を採用して定量値の確認を行なうことが望ましい。これにより排水中のフッ素濃度を迅速かつ正確に定量することが可能となった。

### 1. 緒言

排水中のフッ素の分析法を大別すると、吸光光度法、イオン電極法にわけられる。一般に吸光光度法は、ランタン-アリザリンコンプレキソン法<sup>(1)</sup>に代表される方法であるが、操作が複雑で、応答性が悪く、共存物質の妨害を受け易い。近年アルフッソソ試薬が開発されて、操作は簡単になったが、依然として応答性、妨害元素の問題は未解決のままである。一方、フッ素イオンの活動度を選択的に応答し、フッ化ランタン単結晶を感応膜としたフッ素イオン選択性電極を利用するイオン電極法は操作が簡単で、迅速に応答する。しかしながら、溶液中にアルミニウムイオンが共存すると、フッ素イオンと強く結合して錯イオンを形成するため、フッ素の定量の際に大きく妨害する。

従来、緩衝液としてTISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)<sup>(2), (3)</sup>が広く利用されてきたが、クエン酸のみを用いた報告や、これに塩酸を加えたもの<sup>(4)</sup>、リン酸二ナトリウムに塩酸を加えたもの<sup>(7)</sup>、リン酸を用いた報告等<sup>(8)</sup>がある。このようにフッ素定量法の主要な問題は緩衝液の選択である。種々の緩衝液のうち、最も広く用いられかつ有効であると認められているTISABでは、アルミニウムが数 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 共存してもフッ素の定量に強く妨害する。クエン酸ナトリウムはアルミニウムに対するマスクングが効果はかなり良いことが認められているが、他の妨害元素についてはまだ十分検討がなされていない。Baumannは、リン酸を緩衝液として、アルミニウム、ウラニル、トリウム等の妨害を検討して良好な結果を得ているが、データが十分でなく、またリン酸濃度が $1.0 \text{ M}$ という高濃度で使用する必要があることから、試薬の消費量、溶液の粘度等使用上問題がある。そこでリン酸塩の中から、溶解性イオン解離等を考慮

してリン酸水素二アンモニウム（二リン安）に着目した。本研究においてはTISAB、リン酸、クエン酸ナトリウムおよびリン酸水素二アンモニウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素アンモニウムの6つの緩衝液について、アルミニウムのマスキング効果を比較検討した。

また、従来フッ素イオン電極によっては応答が遅く、測定に時間を要するということが、特にフッ素濃度が低い場合にしばしば指摘されているので、迅速定量の主旨から、オリオン社製のフッ素イオン電極と電気化学計器社製のデジタル式電位測定メーターを購入して使用した。しかしながら、初期の検討実験においてはベックマン社製の電位測定メーターおよびフッ素イオン電極を用いて実験を行なったので、本文中には使用した機器を明示することにした。

## 2. 試薬および装置

- (1) フッ素標準溶液：特級酸性フッ化カリウム（ $KF \cdot HF$ ）2.053gを純水に溶解し1ℓのメスフラスコに入れ、水で標線まで希釈する。この溶液1mℓはフッ素イオン1mgを含む。これを原液としてポリエチレンびんに移し保存する。この溶液を必要に応じて希釈して使用した。
- (2) アルミニウム標準溶液：アルミニウム箔（99.99%）を塩酸に溶解して5mg/mℓの濃度の溶液を調整した。これを原液として必要に応じて希釈して使用した。
- (3) 緩衝溶液A（TISAB）：氷酢酸57mℓ、塩化ナトリウム58g、クエン酸ナトリウム10gを純水約500mℓに溶解し、水酸化ナトリウム溶液（1+10）でPH5.5に調整したのち水で薄めて1ℓとする。
- (4) 緩衝溶液B：特級リン酸（17M/L）。
- (5) 緩衝溶液C（二リン安）：特級リン酸水素二アンモニウム3.94gを純水に溶解し1ℓとする。この溶液の濃度は3M/Lである。
- (6) 緩衝溶液D：クエン酸ナトリウム294gを純水に溶解し、塩酸（1+1）でPH6に調整したのち水で1ℓとする。この溶液濃度は1M/Lである。
- (7) 緩衝溶液E：リン酸水素二ナトリウム170gを純水に溶解し1ℓとする。この溶液の濃度は0.5M/Lである。
- (8) 緩衝溶液F：リン酸二水素アンモニウム230gを純水に溶解し1ℓとする。この溶液の濃度は2M/Lである。
- (9) 電位測定メーター：(i)ベックマン社製SS-2型 (ii)電気化学計器社製HG-3型（デジタル式）
- (10) フッ素イオン選択性電極：(i)ベックマン社製、部品番号39600、(ii)オリオン社製94-09A型

(1) 比較電極：(i)ベックマン社製，部品番号 39170，(ii)オリオン社製 90-01 型

(2) PHメーター：東亜電波社製 HM-5 A 型

### 3. 分析操作

試料溶液 15 ml をホールピペットでビーカーにとり，緩衝溶液 15 ml を正確に採取して加える。この溶液にフッ素イオン選択性電極を浸して，溶液をマグネチックスターラーで約 5 分間かく拌したのち起電力を測定し，同様な操作によって作成した検量線からフッ素濃度を求める。検量線は試料原液のフッ素濃度を直接読みとれるように，濃度-電位を対応させて作成した。

### 4. 実験結果および考察

#### 1) フッ素イオン選択性電極の構造と原理

フッ素イオン電極は，フッ化ランタン ( $\text{LaF}_3$ ) の単結晶を感応膜に使用した電極で，感応膜の電気抵抗を小さくするためにユーロピウムで処理してある。電極は内部標準液として 0.1 N 塩化ナトリウム液とフッ化ナトリウム液が充填されており，これに銀線が浸されている。フッ化ランタンの結晶の一方は試料溶液に接しており，他方は内部液に接している。内部溶液のフッ素イオン濃度は一定であり，内部と外部を比較電極の対によりフッ素イオンを含む溶液の起電力を測定する。図 1 にフッ素イオン電極の概略図を示す。

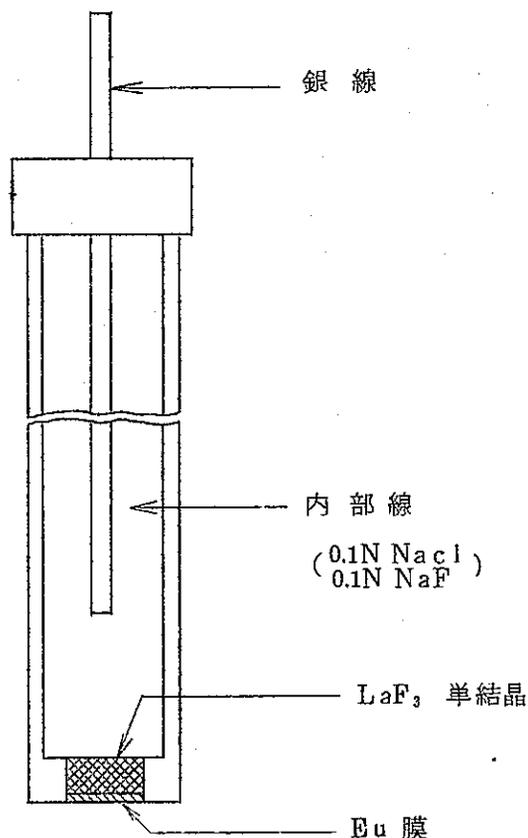


図 1. フッ素イオン選択性電極概略図

フッ素イオン電極の単極電位は次式で表わされる。

$$E = E_r + \frac{2.303 RT}{3 F} \log a_{La^{3+}} \quad (1)$$

E : 比較に対する測定電位

E<sub>r</sub> : 比較電極の選択による系の電位の標準部分

R : 気体定数 ( 8.314 joule · deg<sup>-1</sup> · mole<sup>-1</sup> )

F : ファラデー定数 ( 96,500クーロン )

T : 絶対温度 ( °K )

$$\frac{2.303 RT}{F} : \text{ネルンスト係数}$$

( 25 °C で 59.16 mV )

a<sub>La<sup>3+</sup></sub> : 溶液中の La<sup>3+</sup> イオンの活動度

試料中に La<sup>3+</sup> イオンが存在しない場合、フッ化ランタン膜の溶解度に従って La<sup>3+</sup> イオンが試料溶液中に溶解する。フッ化ランタンの溶解度積を K<sub>sp</sub> とすると、

$$a_{La^{3+}} = \frac{K_{sp}}{(a_{F^-})^3} \quad (2)$$

試料中のフッ素イオン活動度の全電極電位間関係を示すと次式のようになる。

$$E = E_r + \frac{2.303 RT}{3 F} \log K_{sp} - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{F^-} \quad (3)$$

溶解度積 K<sub>sp</sub> は温度により一定であるので定数と見なし得る。

$$E_s = E_r + \frac{2.303 RT}{3 F} \log K_{sp} \quad (4)$$

これから(3)式は

$$E = E_s - \frac{2.303 RT}{3 F} \log a_{F^-} \quad (5)$$

となる。試料中のイオン強度が既知のとき、活動度値は次式により濃度に変換される。

$$C_{F^-} = \frac{a_{F^-}}{r_{F^-}}$$

$C_{F^-}$  : フッ素イオン濃度

$a_{F^-}$  : フッ素イオン活動度

$r_{F^-}$  : フッ素イオン活動度係数

ここで  $r_{F^-} = 1$  とすると (フッ素イオン濃度  $10^{-3} \text{ M/L}$  以下で成立する) 次式が成立する。

$$E = E_s - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{(C_{F^-})_{\text{封入液}}}{(C_{F^-})_{\text{試料液}}} \dots\dots\dots (7)$$

この電位差  $E$  を電位差計で測定すれば、試料中のフッ素イオン濃度を求めることができる。

## 2) 検量線

緩衝溶液 A, B, C, D, E, F の各々について、フッ素イオン濃度が  $0.5 \mu\text{g/ml}$  から  $300 \mu\text{g/ml}$  までの溶液を調整し、3-2 の操作に従って検量線を作成した。これを図 2 と図 3 に示す。

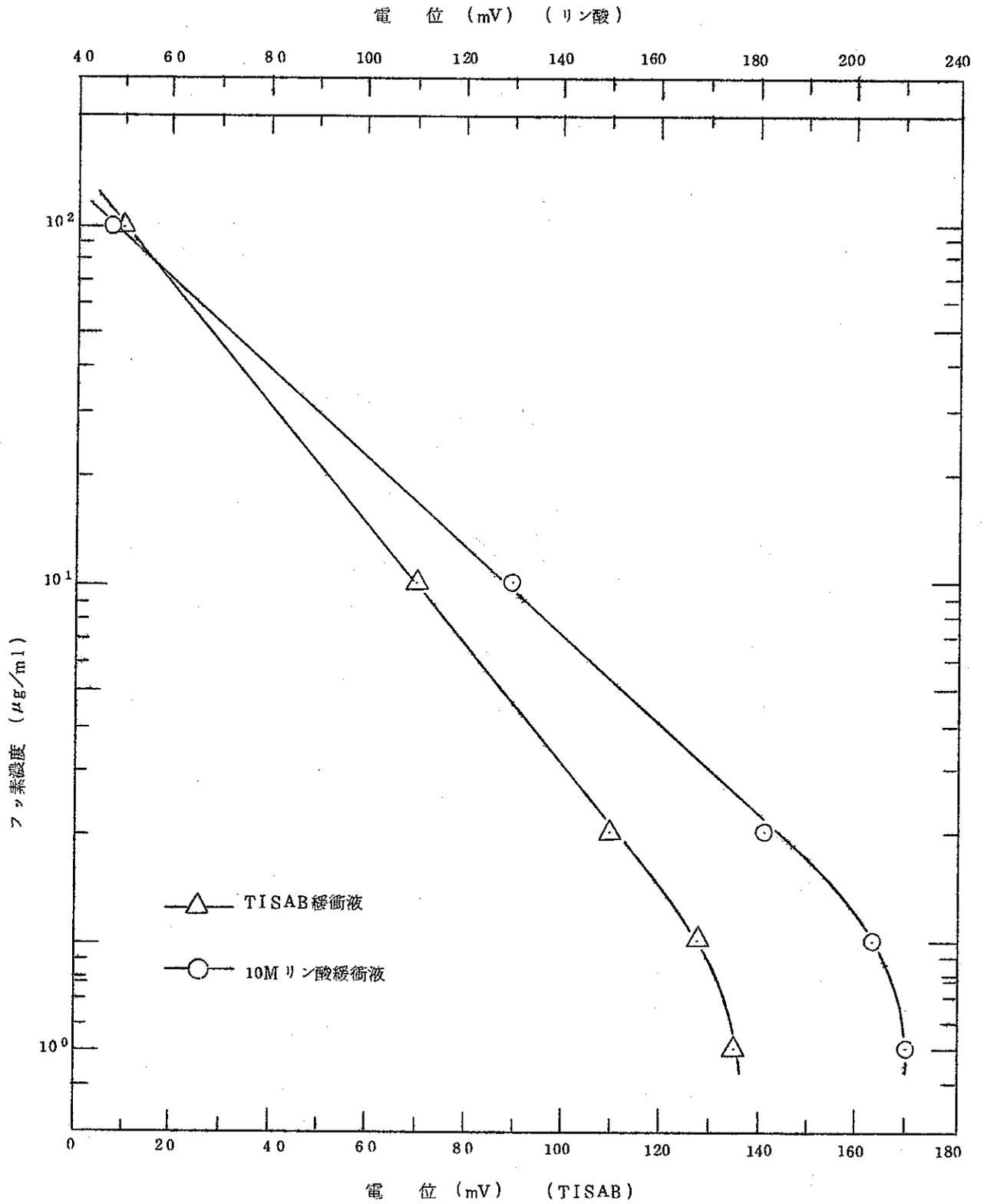


図 2. フッ素濃度 — 電位検量線

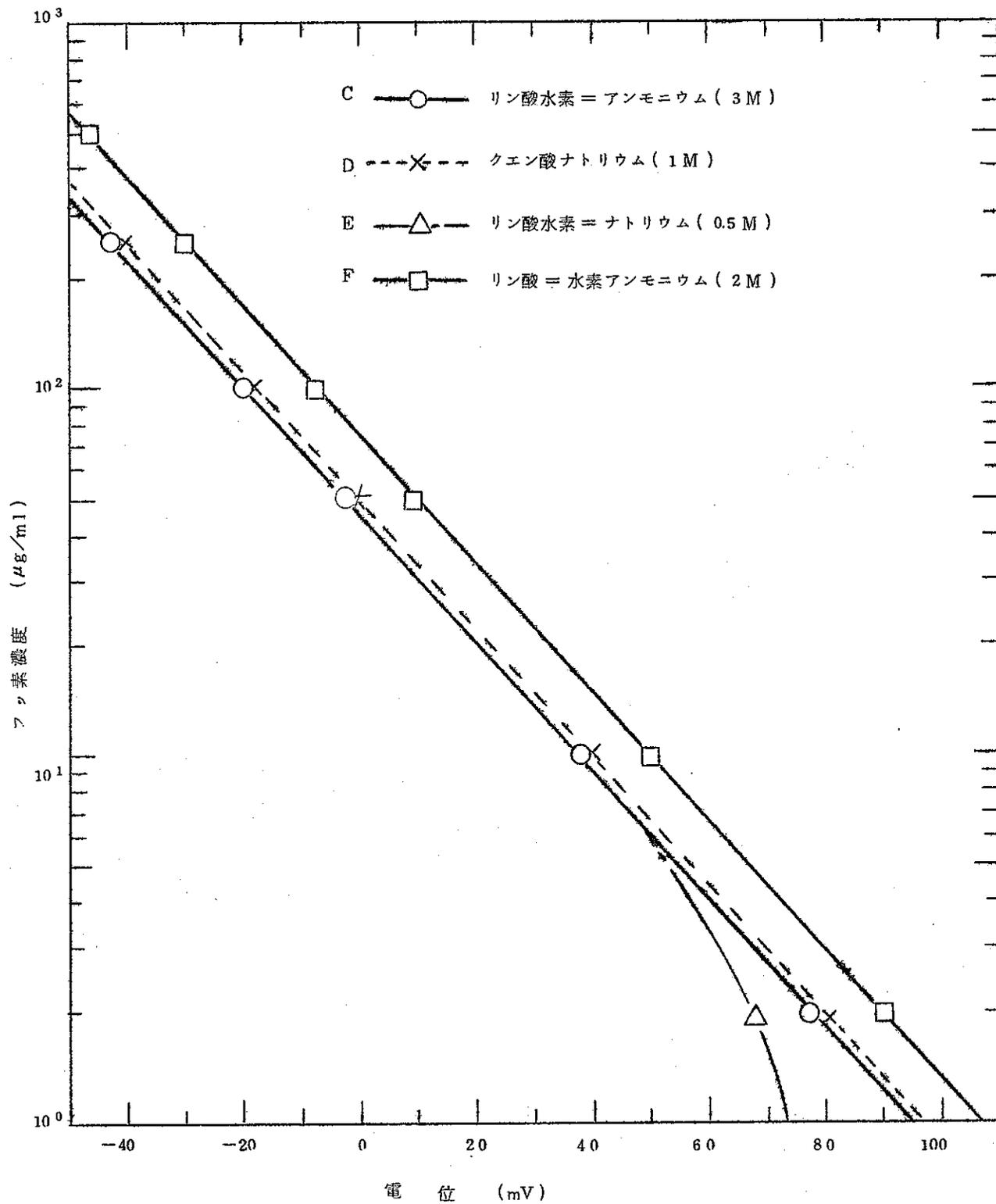


図 3. フッ素濃度 — 電位検量線

この検量線はいずれも試料原液のフッ素イオン濃度—電位の関係を示すものであって、緩衝溶液と混合後のフッ素イオン濃度を示すものではない。以下の検討実験の結果の表示もすべて、これに従うものとする。図から明らかのように、緩衝液 A, B, C, D, F ではフッ素イオン濃度  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  以上で、緩衝液は  $10 \mu\text{g}/\text{ml}$  以上で直線性を示し、ネルンスト係数は緩衝溶液 A, B, C, D, E, F の順にそれぞれ 58, 78, 58, 58, 58, 58 mV であり、B を除いてほぼ理論値と一致する（測定温度はすべて  $20^\circ\text{C}$  であり、このときのネルンスト係数は  $58.17 \text{mV}$  である）。（電気化学計器社—オリオン社製の装置使用）

### 3) 電極の応答性と再現性

ベックマン社製の電位測定メーターとフッ素イオン電極との組み合わせでは応答性が悪く、フッ素イオン濃度が数  $\mu\text{g}/\text{ml}$  以上でも定常に達するのに 5～10 分を要する。特に  $1 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下のフッ素イオン濃度を測定する場合には 15 分以上を要し、時には定常に達しないこともしばしば起こる。また再現性も悪く、たとえば検量線作成において、フッ素イオン濃度の低い方から高い方へ順次測定し、次いで逆に高い方から低い方へ測定していくと、ほとんど一致せず、わずかながらドリフトしてしまう。さらに日間変動が大きい等の欠点がある。一方電気化学計器社製の電位測定メーターとオリオン社製のフッ素イオン電極の組み合わせでは、応答性、再現性ともに良好であった。フッ素イオン濃度が  $1 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下では応答速度はやや遅くなるが、それでも 5 分を越えない。通常は 1～2 分で定常に達する。またフッ素イオン濃度が  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  以上では日間変動はほとんど見られなかった。

フッ素イオン濃度 0.5, 1, 2, 10, 20,  $100 \mu\text{g}/\text{ml}$  の溶液を調整し、これを等量の緩衝溶液 C と混合して、フッ素イオン濃度の低い方から高い方へ、更に反転して高い方から低い方へ順次繰り返し測定を行なって再現精度を求めた。結果を表 1 に示した。

表 1. 繰返し測定の精度（3 M リン酸水素二アンモニウム緩衝液）

(F) n ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	$\bar{x}$	$\sigma$	C.V. %
0.50	107mV	108	108	107	111	109	107	108	109	108	109	109	108	1.15	1.07
1.00	95	94	96	94	96	93	96	94	96	94	96	94	95	1.11	1.18
2.00	79	78	80	78	79	77	80	77	80	78	80	78	79	1.15	1.47
10.0	39	39	40	39	39	38	39	38	39	39	39	39	39	0.51	1.32
20.0	21	21	22	21	21	21	21	20	21	21	21	21	21	0.39	1.87
100	-19	-19	-19	-19	-19	-19	-19	-20	-19	-19	-19	-19	-19	0.28	1.51

(F) : フッ素濃度                       $\sigma$  : 標準偏差  
 $\bar{x}$  : 平均値                              C.V. : 変動係数

再現精度は1σで2%以内であり良好であることが確認された。

4) リン酸水素二アンモニウム緩衝液

4)-(1) リン酸水素二アンモニウムの濃度

リン酸水素二アンモニウム緩衝液のアルミニウムに対するマスクング効果を検討した結果、非常に良好であることがわかった。フッ素イオン濃度  $20 \mu\text{g}/\text{ml}$  に対してアルミニウムは  $500 \mu\text{g}/\text{ml}$  までは妨害しない。しかしながら、新たにカルシウムが妨害することが判明した。むしろカルシウムの方がアルミニウムよりも妨害が大きい。図4にアルミニウムとカルシウムの影響を示した。

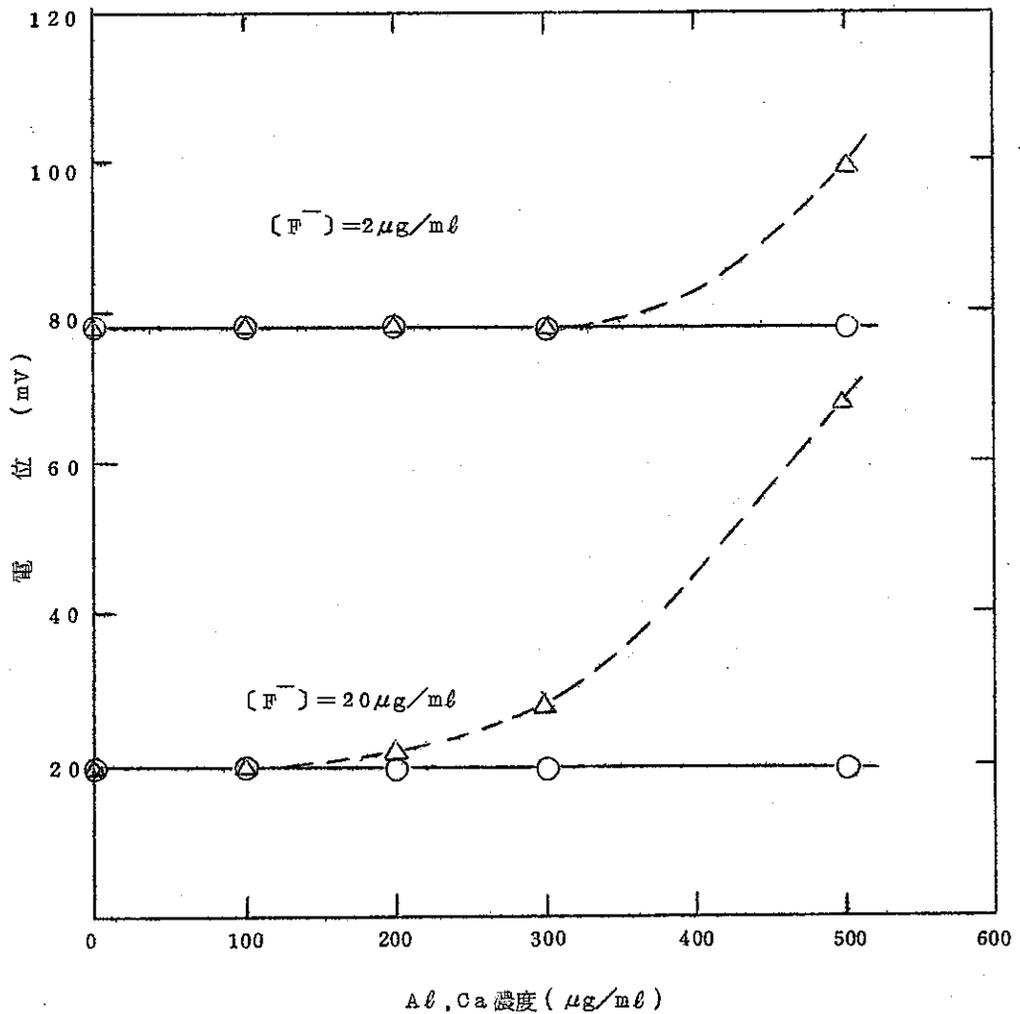


図4. フッ素イオン濃度測定に及ぼすAl, Caの影響

(3Mリン酸水素二アンモニウム緩衝液)

—○— Al  
 -△- Ca

図から明らかなように、フッ素イオン濃度  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  に対してカルシウムが  $350 \mu\text{g}/\text{ml}$  以上、フッ素濃度  $20 \mu\text{g}/\text{ml}$  に対してカルシウムが  $150 \mu\text{g}/\text{ml}$  以上共存すると妨害を無視できない。この場合、白石らが指摘した希釈効果が見られる。(ベックマン社製の装置使用)

次にリン酸水素二アンモニウムの濃度が  $0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4 \text{ M/L}$  の緩衝液を調整して、アルミニウム、カルシウム共存下での溶液の電位を測定した。図 5 に規準溶液からの電位の変動を示す。

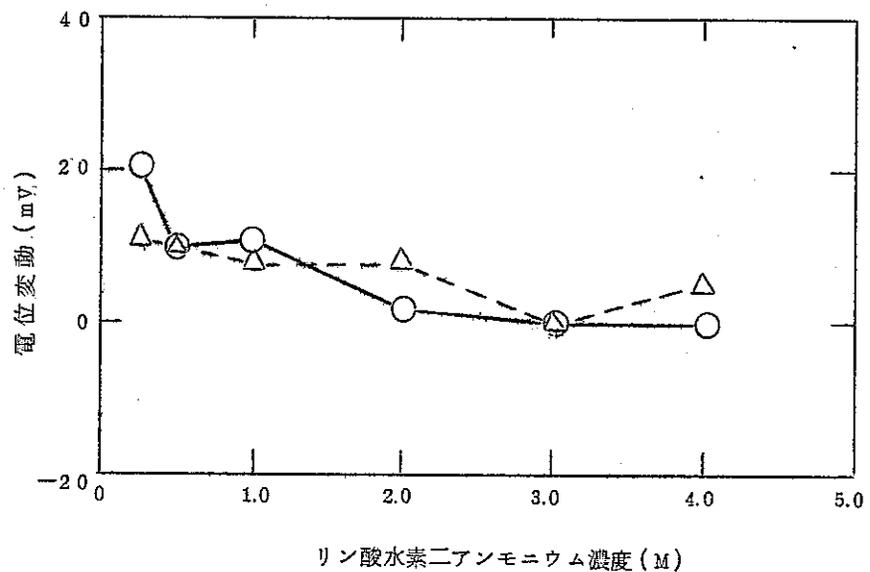


図 5. Al, Ca 共存下におけるリン酸水素二アンモニウム緩衝液の濃度によるフッ素イオン電位の基準値からの偏差

F :  $20 \mu\text{g}/\text{ml}$   
 —○— Al :  $400 \mu\text{g}/\text{ml}$   
 - -△- - Ca :  $200 \mu\text{g}/\text{ml}$

リン酸水素二アンモニウムの濃度を  $3 \text{ M}$  としたのはこの結果に基づいたものである。(電気化学計器社—オリオン社製の装置使用)

またリン酸 (1 + 1) で  $\text{PH} 6$  に調節した。1, 2, 3, 4 M の濃度のリン酸水素二アンモニウム緩衝液を調整し、これとフッ素イオン濃度  $20 \mu\text{g}/\text{ml}$  の溶液を混合して電位を測定した。結果を図 6 に示した。

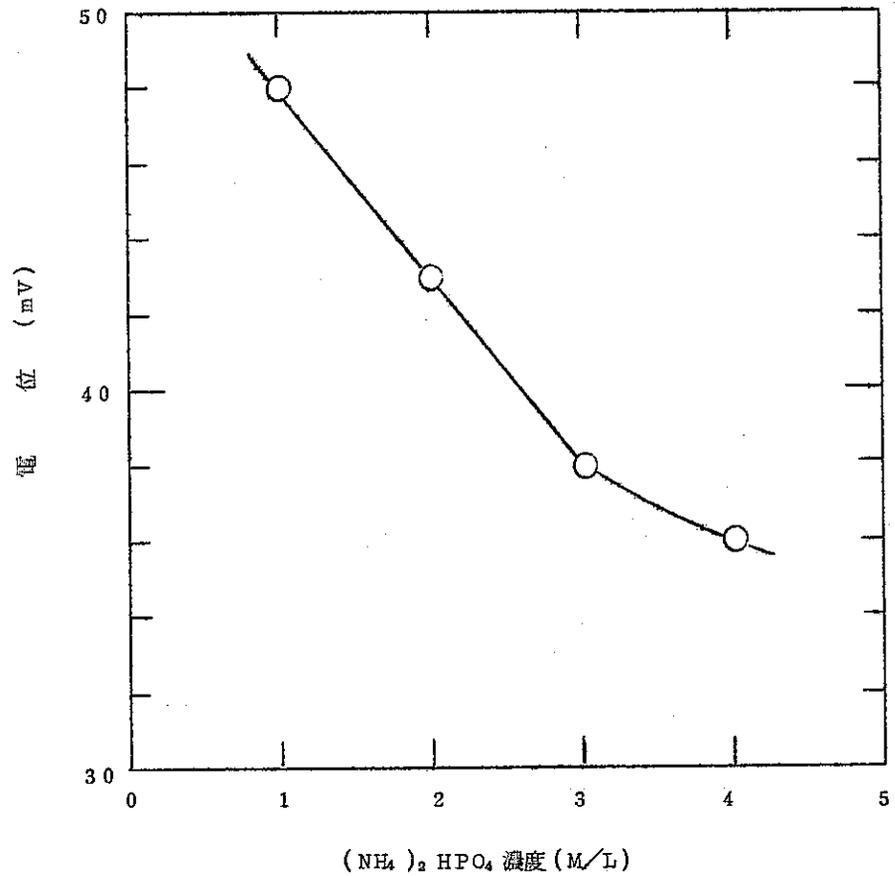


図 6. リン酸水素二アンモニウム緩衝液の濃度によるフッ素イオン電位の変化

[F] = 20  $\mu$ g/ml

緩衝液の PH 6.0

この結果からリン酸水素二アンモニウムの濃度調整は正確に行なう必要があることがわかる。(ベックマン社製の装置使用)

#### 4)-(2) 溶液の PH による影響

ベックマン社製の電位測定メーターとフッ素イオン電極を用いて、リン酸(1+1)およびアンモニア水(1+1)で PH 5, 6, 7, 8, 9.5 に調節した 3 M リン酸水素二アンモニウム緩衝溶液を調整し、これとフッ素イオン濃度 20  $\mu$ g/ml の溶液を混合したのち溶液電位を測定して PH による影響を調べた。結果を図 7 に示した。

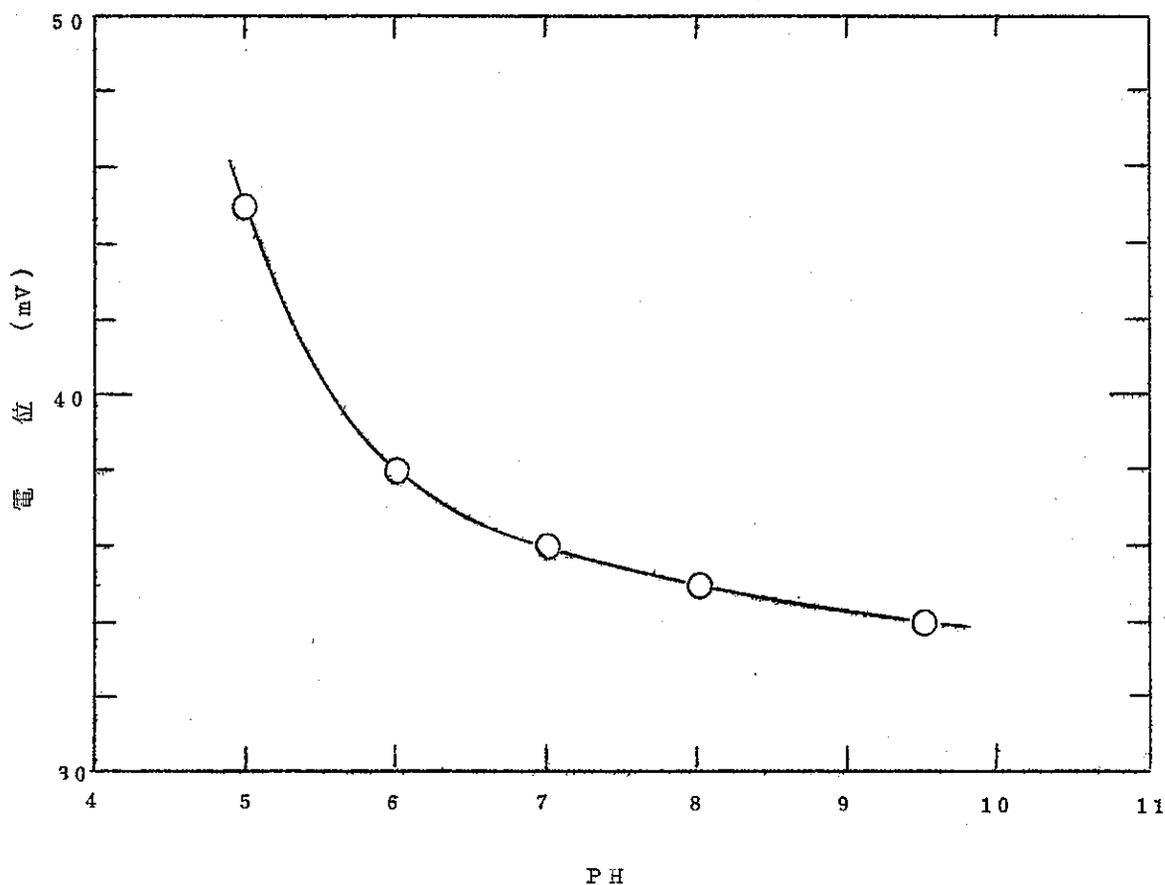


図 7. フッ素電位に及ぼす緩衝液の PH の影響

[F] =  $20 \mu\text{g}/\text{ml}$  , 3 Mリン酸水素二アンモニウム緩衝液

この結果から緩衝溶液の PH の影響は PH 6.5 以上であればそれほど著るしいものではなく、PH調整を厳密に行なうことは必ずしも必要ではない。3 Mリン酸水素二アンモニウム緩衝溶液の PH は 7.8 程度であり、PH調整を行なわないでそのまま使用する。

#### 4)-(3) 検水(試料)の PH調整

リン酸水素二アンモニウム緩衝溶液を用いてフッ素イオン濃度を定量する際に、試料溶液の PH をあらかじめどの程度に調整する必要があるかを検討した。まずフッ素イオン濃度  $0.2$  および  $200 \mu\text{g}/\text{ml}$  の2つの試料を対象として、塩酸(1+1)およびアンモニア水(1+1)を用いて溶液の PH が 1 から 12 までの溶液を調整し、3-2の操作に従って電位を測定した。結果を図 8 に示す。

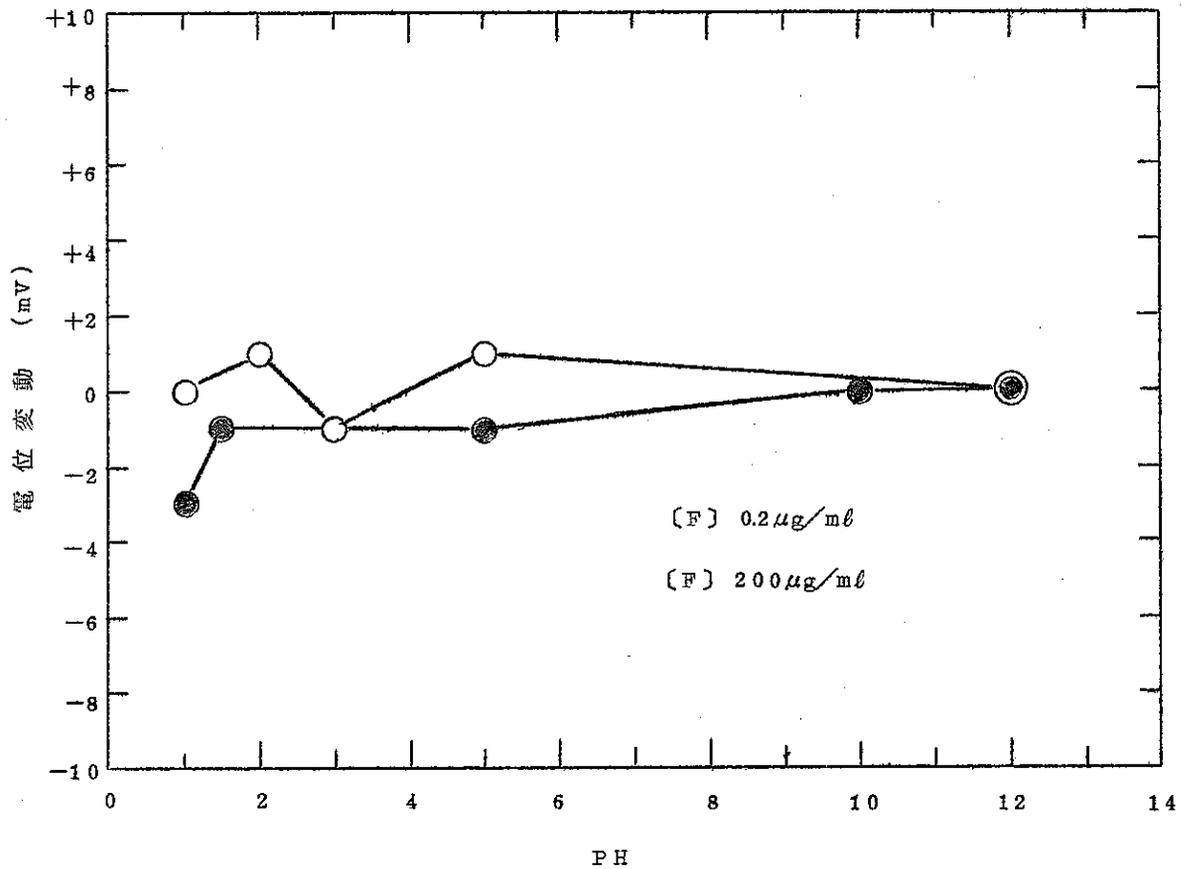


図8. 試料溶液のPHによる測定への影響

緩衝溶液：リン酸水素二アンモニウム (3M)

高濃度のフッ素イオンを含む試料溶液の場合はPH1のときは測定に影響を与える。低フッ素濃度の場合はほとんど影響を与えない。それ故、実際の試料溶液を測定する場合には、あらかじめ溶液のPHを2以上に調整しておくことが望ましい。(ベックマン社製の装置使用)

#### 5) 緩衝溶液の比較

##### 5)-(1) アルミニウムに対するマスクング

フッ素イオン定量の際に最も妨害となるアルミニウムに対して、4つの緩衝溶液のマスクング効果を比較検討した。緩衝溶液AとBについてはベックマン社製の装置を、緩衝溶液CとDについては電気化学社製電位測定メーターとオリオン社製イオン電極を用いて実験を行なった。フッ素イオン濃度は $2.20 \mu\text{g/ml}$ とした。このフッ素濃度は任意に設定したが、従来の排水分析の経験、および高濃度の定量に適用を考慮して妥当な設定値である。共存させるアルミニウムの濃度は

2 ~ 500  $\mu\text{g}/\text{ml}$  とし、電位の変動が基準から  $\pm 2 \text{ mV}$  以上偏った場合には妨害があると認めるものとした。測定操作は 3-2 に従って行なった。ただし緩衝液 B (リン酸) についてのみ、測定時の濃度を 10 M にするため、緩衝液対試料溶液の容積比を 3 : 2 とした。結果を図 9, 10 に示した。

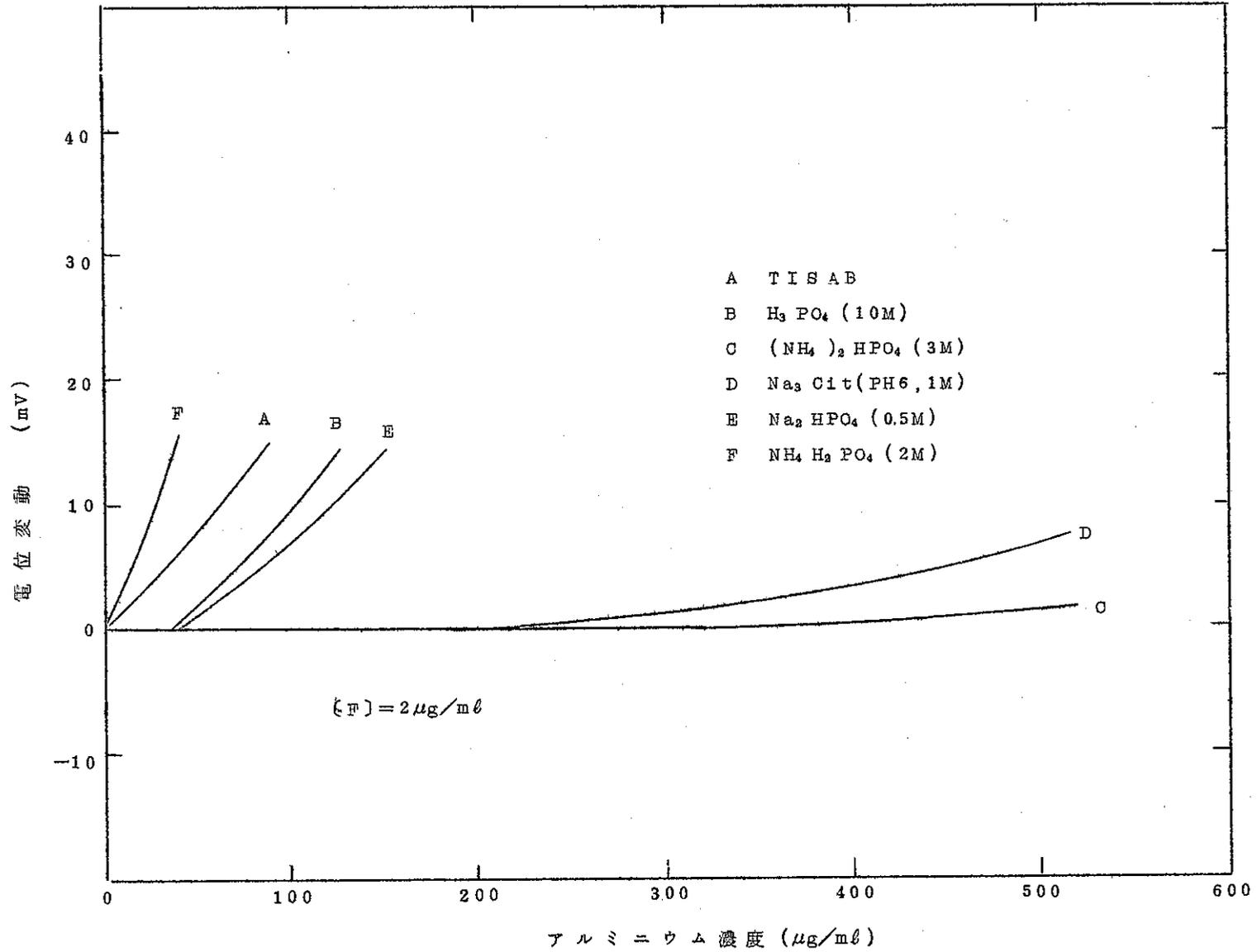


図9. アルミニウムの影響

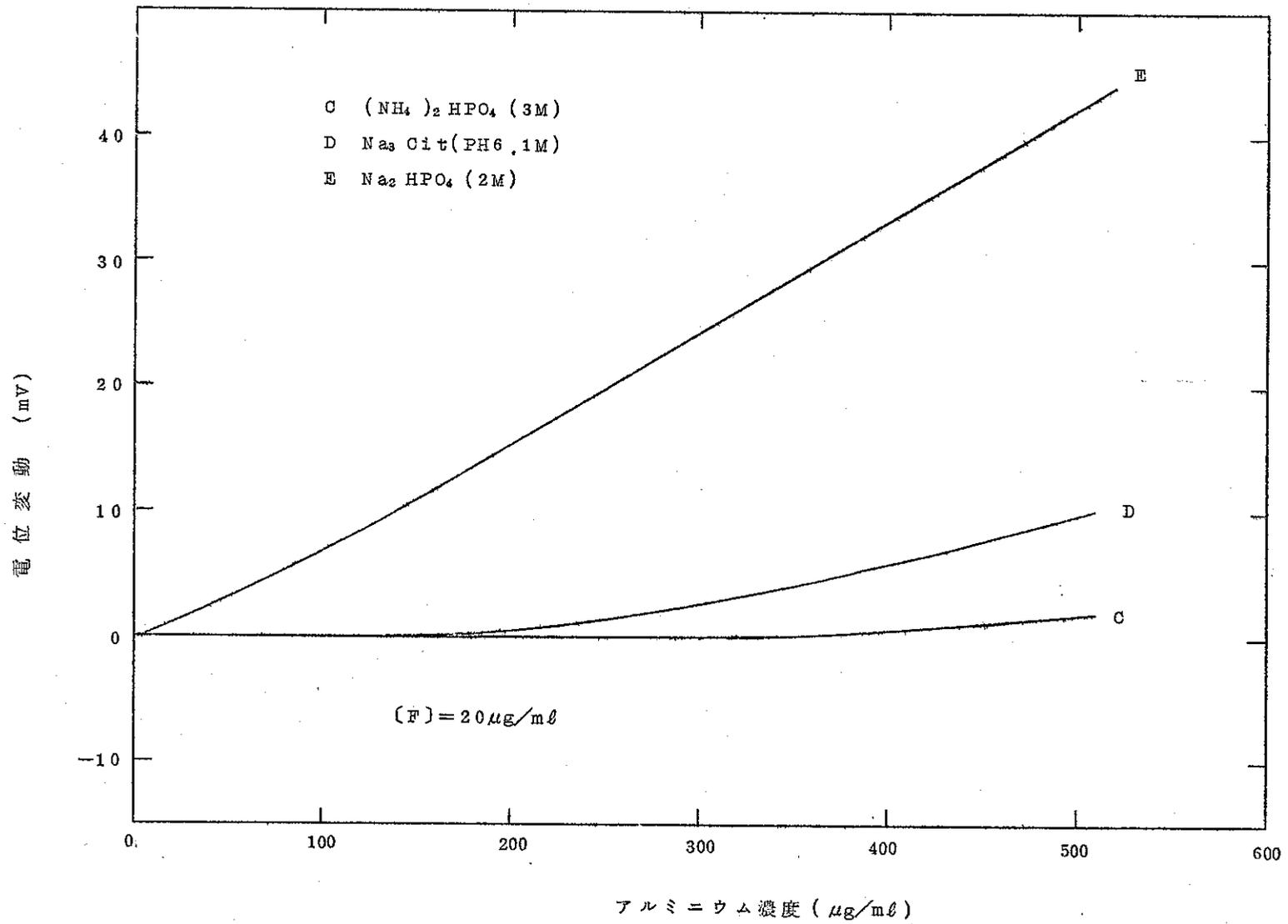


図 10. アルミニウムの影響

フッ素イオン濃度  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  の場合、リン酸二水素アンモニウムはアルミニウムのマスキングはほとんどできない。また、従来広く用いられてきた TISAB は  $5 \mu\text{g}/\text{ml}$  以上のアルミニウムが共存すると妨害を受け、この妨害に対して TISAB 中のクエン酸ナトリウムの量を増してもほとんど効果がない。リン酸は TISAB よりもアルミニウムに対するマスキング効果が大きく  $40 \mu\text{g}/\text{ml}$  までは抑制できるが、まだ十分とは言い難い。この結果は Baumann らの結果と比較して、かなりアルミニウムのマスキング効果が小さい。この理由は明らかでない。

リン酸緩衝液は高濃度で使用するので、操作上不便な点がある。リン酸水素二ナトリウムは、前のリン酸緩衝液とあまり変わりなく、緩衝液 C 及び D つまり、リン酸水素二アンモニウム、クエン酸ナトリウムとは前4つの緩衝液に比較して格段にマスキング効果が大である。クエン酸ナトリウムは  $300 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下の共存は無視でき、リン酸水素二アンモニウムでは  $500 \mu\text{g}/\text{ml}$  でもアルミニウムの妨害を十分に抑制することができる。

又、フッ素イオン濃度が  $20 \mu\text{g}/\text{ml}$  の場合、クエン酸ナトリウム緩衝液では  $200 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下、リン酸水素二アンモニウムでは  $500 \mu\text{g}/\text{ml}$  のアルミニウムの共存は無視できる。

#### 5) (2) クエン酸ナトリウムとリン酸水素二アンモニウムの比較

クエン酸ナトリウムとリン酸水素二アンモニウム緩衝液の性能を比較するために、排水中に多量に含まれる可能性があり、かつフッ素イオンと反応性に富む元素であるアルミニウム、カルシウム、鉄を選び、これら3つの元素に対するマスキング効果を検討した。フッ素イオン濃度  $22 \mu\text{g}/\text{ml}$  と  $20 \mu\text{g}/\text{ml}$  の溶液について、アルミニウム、カルシウム、鉄がそれぞれ  $500 \mu\text{g}/\text{ml}$  含まれるように調整した溶液の電位を測定して、検量線から各々についてフッ素の回収率を求めた。結果を表2に示した。

表2. 緩衝液の比較：アルミニウム、カルシウム、鉄を添加した場合のフッ素の回収率

フッ素濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	添加元素及び濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )			回収率 (%)	
	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	緩衝液 C	緩衝液 D
2.00	500	—	—	100	50
	—	500	—	40	100
	—	—	500	100	100
20.0	500	—	—	100	40
	—	500	—	14.5	40
	—	—	500	100	100

リン酸水素二アンモニウムではカルシウムが妨害し、クエン酸ナトリウムではアルミニウムが妨害する。さらにフッ素イオン濃度が $20 \mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液では、クエン酸ナトリウムでもカルシウムの妨害を除去できない。鉄はほとんど妨害とならない。それ故、リン酸水素二アンモニウムについてはカルシウムの、クエン酸ナトリウムについてはアルミニウムの妨害を除去する方法を見出すことが課題である。(電気化学計器社製—オリオン社製の装置使用)

5) — (3) クエン酸ナトリウム添加によるリン酸水素二アンモニウム緩衝溶液のマスキング効果

リン酸水素二アンモニウムはカルシウムの、クエン酸ナトリウムはアルミニウムのマスキングにそれぞれ問題があるので、これを解決する目的でリン酸水素二ナトリウムを緩衝溶液とし、試料溶液にクエン酸ナトリウムを添加してその効果を調べた。フッ素標準溶液を希釈してフッ素イオン濃度 $20 \mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液を調整し、この溶液 $10 \text{ ml}$ を $100 \text{ ml}$ のメスフラスコにとり、アルミニウム、カルシウムをそれぞれ $500 \mu\text{g}/\text{ml}$ になるように加え、これに $1 \text{ M}$ クエン酸ナトリウム(緩衝溶液D)溶液 $5, 10, 20, 30, 50, 80 \text{ ml}$ をそれぞれ添加して水で標線まで薄める。この溶液と緩衝溶液Cとを等量ずつ混合して電位を測定する。結果を図11に示した。

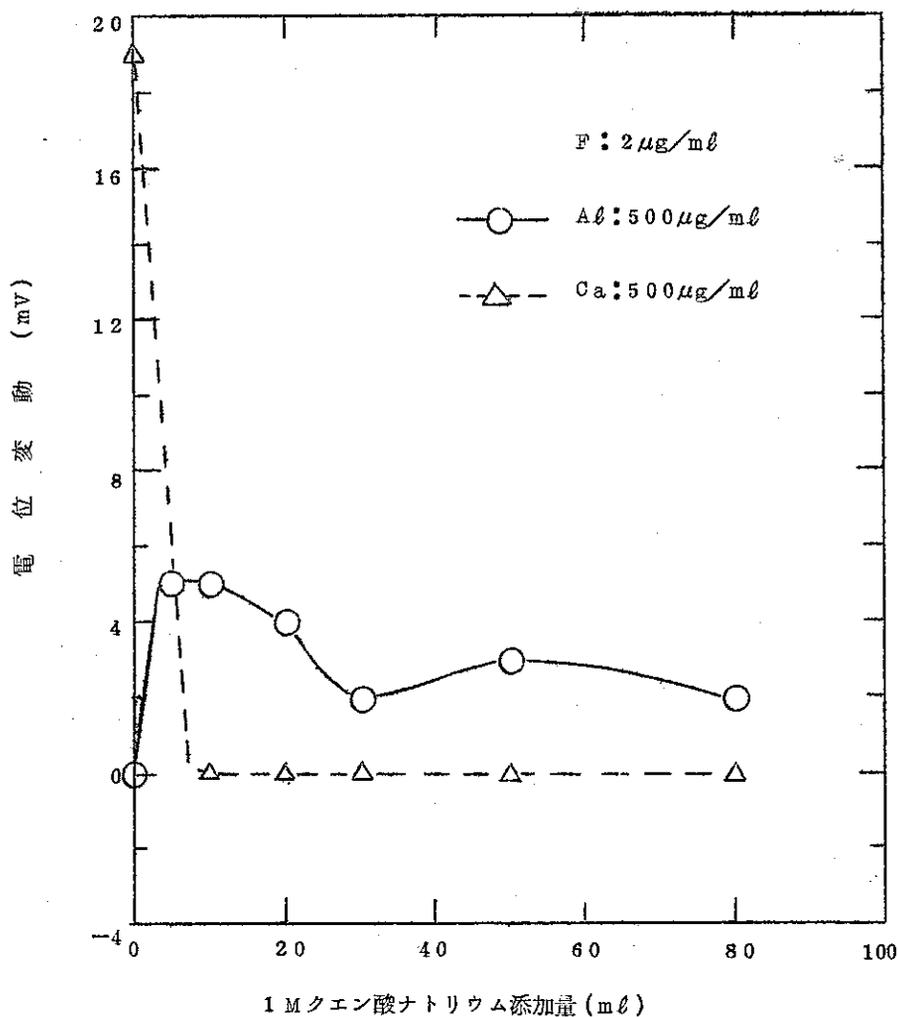


図 11. 試料溶液へクエン酸ナトリウムを添加したことによる Al, Ca マスキング効果 (緩衝液は 3 M リン酸水素二アンモニウム), 全量 100 ml

クエン酸ナトリウムを 10 ml 以上添加することにより 500 μg/ml のカルシウムの妨害は除去できるが, 逆にアルミニウムの妨害を除去できなくなる。従って TISAB の例と同じように, すぐれた性質を有する緩衝溶液を混合しても必ずしも効果が増すとは言い難い。(電気化学計器社-オリオン社製の装置使用)

#### 6) 希釈法によるアルミニウムのマスキング効果

アルミニウムマスキングの希釈効果を緩衝溶液 C と D について検討した。まずフッ素イオン 300 μg/ml, アルミニウム 600 μg/ml を含む溶液を調整し, これをさらに 3, 5, 10, 30, 100 倍に希釈した溶液を調整した。この各々の溶液の電位を 3-2 の操作に従って測定した。これらの溶液はすべて Al/F=20 である。結果を図 12 に示す。

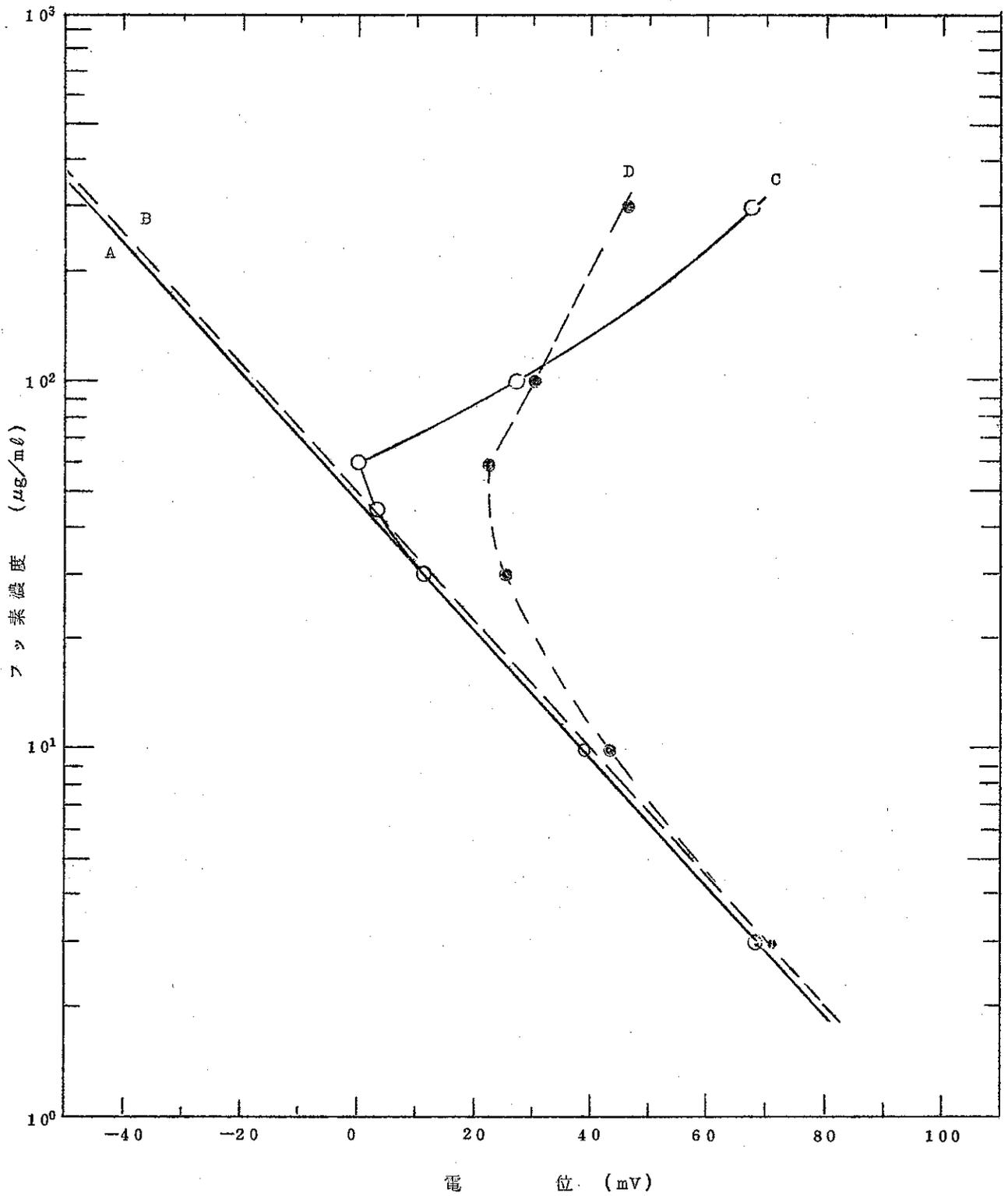


図 1.2. フッ素の希釈定量法におけるクエン酸ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、緩衝液のアルミニウムマスキング効果の比較

- A : フッ素検量線 (リン酸水素二アンモニウム緩衝液)
- B : フッ素検量線 (クエン酸ナトリウム緩衝液)
- C : 希釈曲線 :  $A_0/F = 20$  (リン酸水素二アンモニウム緩衝液)
- D : 希釈曲線 :  $A_0/F = 20$  (クエン酸ナトリウム緩衝液)

リン酸水素二アンモニウムではフッ素濃度  $30 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下で検量線と一致するが、クエン酸ナトリウムでは  $3 \sim 4 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下でしか一致せず、リン酸水素二アンモニウムがアルミニウムのマスキングに非常にすぐれた性質を有することが確認される。次にリン酸水素二アンモニウム緩衝溶液について、アルミニウム対フッ素の混合比が 5, 10, 20 の溶液を調整して緩衝溶液と混合し、電位を測定してフッ素イオンの回収率を求めた。結果を表 3 に示す。

表 3. フッ素定量における希釈効果

(リン酸水素二アンモニウム緩衝液)

フッ素濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	回 収 率 (%)		
	$\text{Al}/\text{F}=5$	$\text{Al}/\text{F}=10$	$\text{Al}/\text{F}=20$
500	10	2	0.4
50.0	100	100	80
5.00	100	100	100
1.00	100	100	100

これから2つの結論が導かれる。第1は数  $100 \mu\text{g}/\text{ml}$  という高濃度のフッ素を含む溶液ではアルミニウムの妨害が著るしく、ほとんど定量不可能であること。第2はアルミニウム対フッ素の存在比が大きくなるほど定量可能なフッ素の濃度限界が小さくなることである。しかしながら、図 12 から明らかなように、アルミニウムを多量に含む排水中のフッ素を定量する場合、排水原液の電位を直接1回のみで濃度を決定することは、たとえば、高濃度のフッ素イオン濃度であっても、測定上は一見非常に低濃度であるかのように現われる場合があるので、その場合測定値を真値と解釈して誤りをおかす危険がある。それ故、希釈測定法を採用することによって定量値の確認を行なうことが必要である。(電気化学計器社—オリオン社製の装置使用)

#### 7) 希釈法によるカルシウムのマスキング効果

カルシウムマスキングの希釈効果をリン酸水素二アンモニウム緩衝溶液を使用して検討した。まずフッ素イオン  $300 \mu\text{g}/\text{ml}$ , アルミニウム  $6000 \mu\text{g}/\text{ml}$  を含む溶液を調整し、これをさらに 3, 5, 10, 30, 100 倍に希釈した溶液を調整した。これらの溶液はすべて  $\text{Al}/\text{F}=20$  である。この各々の試料溶液の電位を 3-2 の操作に従って測定した。結果を図 13 に示す。

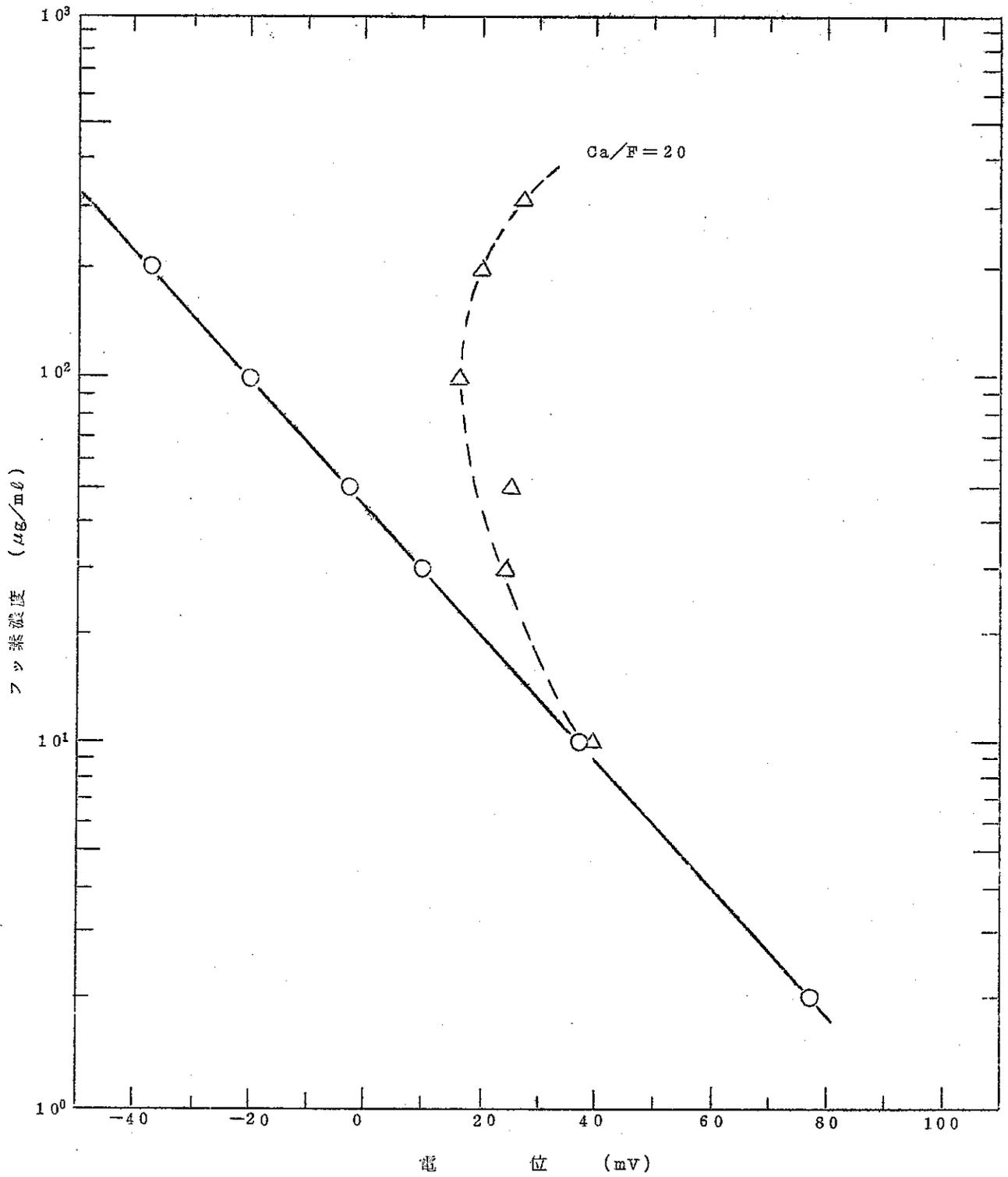


図 13. フッ素の希釈定量法におけるリン酸水素二アンモニウム緩衝液のカルシウムマスキング効果

図から明らかなようにフッ素濃度  $10 \mu\text{g}/\text{ml}$  以上ではカルシウムの共存の影響がはっきり出てくることがわかる。この場合も、4-6で述べたのと同じようにカルシウム共存下の高フッ素濃度では同電位で異なる2つのフッ素濃度が現われることがあるので、希釈効果を利用して、定量値の確認を行なうことが必要であろう。(電気化学計器社-オリオン社製の装置使用)

8) 他元素イオンの影響

排水中に含まれる可能性のあるアルミニウム、カルシウムを除いた他の14元素についてフッ素定量に及ぼす影響を調べた。特に動燃の特殊性を考慮して、ウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) をその中に加えた。結果を表4に示した。

表4. 緩衝液のマスキング効果の比較(アルミニウム、カルシウム以外の妨害元素)

[F] =  $2.00 \mu\text{g}/\text{ml}$

添加元素	化学形態	添加元素 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	回収率 (%)	
			緩衝液 C	緩衝液 D
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdCl}_2$	500	100	85
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	500	100	100
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnSO}_4$	500	100	100
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiCl}_2$	500	100	100
$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	1000	100	85
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	500	90	70
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	500	100	100
$\text{Ti}^{4+}$	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	500	100	70
$\text{Zr}^{4+}$	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	500	100	15
Si(N)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	500	100	—
V(V)	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	500	100	100
B	$\text{H}_3\text{BO}_3$	500	100	100
$\text{Cl}^-$	$\text{NaCl}$	500	100	100
$\text{CO}_3^-$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	500	100	100

これらの元素は、リン酸水素二アンモニウムを使用するとほとんど妨害しないが、クエン酸ナトリウムではかなり妨害となるものもある。ホウ素は妨害するという報告があるが、多量でなければほとんど影響を与えない。(電気化学計器社—オリオン社製の装置使用)

#### 9) 実試料への応用

排水試料として社内の4地点から採取した試料溶液を、イオン電極法及び比色法によって比較検討した。前者はリン酸水素アンモニウム及びクエン酸ナトリウム各緩衝液を用い、比色法はアルフソン法を用いてそれぞれ分析し結果を表5に示した。

表 5. 排水試料の分析結果

サンプリング 地 点	n	フッ素濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )		
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(3\text{H})$	$\text{Na}_2\text{Cit}(\text{PH}6, 1\text{M})$	Alfusone
A	5	443±0.09	448±0.04	480±0.05
B	5	684±0.09	700±0.00	671±0.06
C	5	2.00±0.09	2.00±0.00	2.05±0.03
D	5	11.0 ±0.09 <sup>(a)</sup>	11.0 ±0.00 <sup>(a)</sup>	0.71±0.01 <sup>(a)</sup>
	5	11.8 ±0.45 <sup>(b)</sup>	11.0 ±0.00 <sup>(b)</sup>	12.0 ±0.13 <sup>(c)</sup>

a 試料原液

b 希釈定量(1/5)

c 希釈定量(1/10)

表より3地点での分析結果は非常に一致したが、他の1ヶ所は分析法によって明らかに差異が見られたので、希釈測定法を採用して、試料溶液を5, 10倍に希釈し分析した結果、フッ素濃度が一致した。

これらの結果からも明らかなように、イオン電極法では、分析値は良く一致しているが、比色法はかなり妨害を受け易い。また比色法は分析に要する時間が長いことを考慮すると、イオン電極法がすぐれた分析法であることがわかる。

#### 5. 結 語

フッ素イオン選択性電極を用いて排水中のフッ素を迅速、正確に定量する目的で、4つの緩衝溶液についてアルミニウムに対するマスクング効果を比較検討した結果、クエ

ン酸ナトリウムとリン酸水素二アンモニウムがすぐれた性質を有することが見出された。フッ素イオン濃度  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  に対してクエン酸ナトリウムは  $300 \mu\text{g}/\text{ml}$ , リン酸水素二ナトリウムは  $700 \mu\text{g}/\text{ml}$  のアルミニウムの共存を抑制することができる。この2つの緩衝液を比較すると、アルミニウムのマスキングにおいてはリン酸水素二アンモニウムがすぐれ、カルシウムのマスキングにおいてはクエン酸ナトリウムがすぐれている。またアルミニウム、カルシウム以外の元素の抑制効果はリン酸水素二アンモニウムがすぐれている。総合的にはリン酸水素二アンモニウムが最もすぐれた緩衝溶液であると結論することができるが、目的に応じて使いわけのも一つの方法である。この2つの緩衝溶液を混合して使用すると、かえってマスキング効果を減少させるということが見出された。それ故、緩衝液としてはむしろ単一成分のものであることが望ましい。

フッ素イオン電極は、ベックマン社製、オリオン社製のものを両方を用いて実験を行なったが、応答性、再現性においてオリオン社製のものがすぐれている。理由は明らかでない。電気化学計器社製電位測定メーターとオリオン社製フッ素イオン電極を用いると、検量線  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  以上のフッ素濃度で完全に再現性があり、日間変動もほとんど見られない。この場合応答速度が早く、通常は1~2分で電位が定常に達するので、フッ素イオン濃度が  $1 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下の試料でも1試料あたりの測定時間は5分で十分である。それ故、排水中のフッ素を迅速かつ正確に定量することが可能である。

しかしながら、既に述べたようにアルミニウム、カルシウムを大量に含んでいる試料については、たとえ測定の結果フッ素濃度が低い値が出たとしても、その値が必ずしも真値であるとは言えない場合が起こり得るので、希釈測定法を採用することによって定量値の確認を行なうことが正確を期すために望ましい。

## 6. 参考文献

- (1) JIS K0102-1971 (1971).
- (2) J.W. Ross, Anal. Chem., 40, 1169 (1968).
- (3) 菅野三郎, 第7回公害分析法とその問題点—「公害と分析化学」に関するパネル討論会, 3-16 (1973).
- (4) C.R. Edmond, Anal. Chem., 41, 1327 (1969).
- (5) M.A. Pettess and D.M. Ladd, Talanta, 18, 655 (1971).
- (6) 佐藤均, 大内義房他, N841-72-20 動燃技術レポート, (1972).
- (7) 白石直典他, 分析化学, 23, 176 (1974).
- (8) E.W. Baumann, Anal. Chim. Acta, 42, 127 (1968).
- (9) 穂積啓一郎他, 分析化学, 20, 467 (1971).

### Ⅲ-3. フレームを用いない原子吸光法による排水中の微量水銀の定量

硫酸と過マンガン酸カリウムを加え、還流冷却管付分解フラスコで妨害イオンを加熱酸化し、水溶液中の微量の無機、有機水銀を還元し、循環通気して発生する水銀蒸気を原子吸光光度法で定量する方法について検討した。無機水銀に対しては酸性およびアルカリ性においてスズ(Ⅱ)が最適還元剤である。一方有機水銀は最も強力なスズ(Ⅱ)によっても酸性側ではほとんど還元されないが、アルカリ性側では完全に還元される。またアルカリ性溶液では、銅(Ⅱ)が有効な還元反応触媒として用いられる。このことから両者の分別定量が可能である。

本法による定量測定下限は  $0.01 \mu\text{g}$ 、水銀  $1 \mu\text{g}$  測定で、標準偏差は  $0.0010$ 、変動係数は  $1.07\%$  であった。

#### 1. 緒言

水銀による環境汚染が社会的に重大な問題となりつつあり、微量水銀の迅速かつ精度のよい分析方法の確立が強く望まれている。しかし既存の水銀分析法であるジチゾン-四塩化炭素抽出吸光光度法(定量範囲  $\text{Hg } 0.001 \sim 0.025 \text{ mg}$ )と一般の直接噴霧法による水銀の原子吸光光度法は感度が(定量範囲は  $253.7 \text{ nm}$  の波長を用いた場合  $\text{Hg } 2 \text{ ppm}$  以上)悪く、環境計測で要求される  $\text{ppb}$  レベルの定量が困難である。吸収セルを用い水銀イオンを金属水銀に還元して、水銀の  $253.7 \text{ nm}$  の共鳴線の吸収を利用し、循環法で水銀蒸気の吸収を測定する方法を用いると、感度は従来の直接噴霧法よりもおよそ  $1000$  倍以上高い感度を示すことが、多数報告<sup>1)~3)</sup>されている。著者らはこの方式のすぐれた感度、精度に着目し、排水、河川、水中の微量水銀を定量する目的で定量条件の検討を行なった。

#### 2. 装置、器具および試薬

- 1) 原子吸光分析装置：パーキンエルマー-403型
- 2) 水銀分析付属装置：日立製
- 3) 環流冷却管付分解フラスコ：容量  $1 \ell$  環流冷却管  $30 \text{ cm}$
- 4) マントルヒーター： $100 \text{ V}-2.5 \text{ A}$   $1 \ell$  用
- 5) スライダック： $0 \sim 130 \text{ V}$   $5 \text{ A}$ ,  $20 \text{ A}$
- 6) エアポンプ：イワキ製  $\text{AP}-055$  型
- 7) 石英セル：長さ  $100 \text{ mm}$
- 8) 水銀標準原液：塩化第二水銀  $0.677 \text{ g}$  を水にとかし、水で  $1 \ell$  にうすめる。  
( $0.5 \text{ mg/ml}$ )
- 9) 水銀標準溶液：標準原液  $10 \text{ ml}$  を  $1 \ell$  にうすめ、この  $10 \text{ ml}$  を  $1 \ell$  にうすめる。  
( $0.05 \mu\text{g/ml}$ )
- 10) 水酸化ナトリウム溶液 ( $5 \text{ N}$ )：水酸化ナトリウム  $200 \text{ g}$  を水で溶解し、 $1 \ell$  にする。

- 11) 塩化第一スズ溶液 (10%) : 塩化第一スズ 100g を硫酸 (1+20) 600ml で溶解し、水で 1ℓ にうすめる。
- 12) 硫酸銅溶液 (Cu(II) : 1mg/ml) : 硫酸銅 2.5g を水で溶解し、1ℓ にうすめる。
- 13) 硫酸 (1+1)
- 14) 過マンガン酸カリウム硫酸酸性溶液 : 過マンガン酸カリウム 20g を硫酸 (1+20) で溶解し、1ℓ とする。
- 15) 過マンガン酸カリウム溶液 : 過マンガン酸カリウム 60g を水で溶解し、3時間加熱したのち冷却して、1ℓ にうすめ、48時間放置し、ろ紙 (No. 5A) でろ過をする。
- 16) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (20%) : 塩酸ヒドロキシルアミン 200g を水で 1ℓ にうすめる。
- 17) 過塩素酸マグネシウム : 除湿用

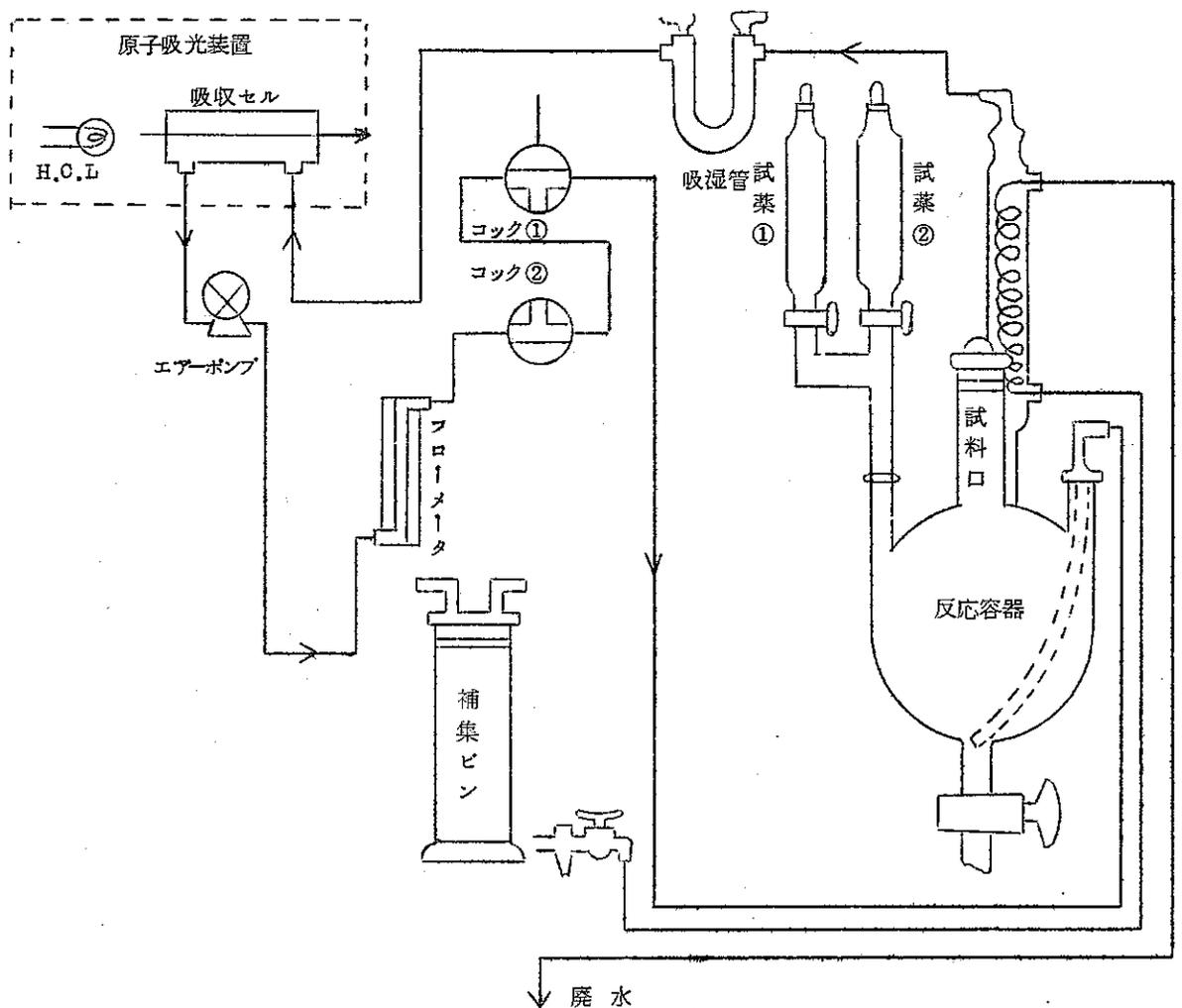


図 - 1 水銀分析付属装置

### 3. 実験方法

#### 1) 分析操作法(循環式)

検水の適量を環流冷却管付分解フラスコで前処理したのち、水銀分析付属装置の反応容器に入れ、水で150mlにし、この溶液にアンモニア水13ml、硫酸銅溶液2ml、水酸化ナトリウム溶液15ml、塩化第一スズ溶液10mlを加える。付属装置のコック①と②をCIRCULATE側にまわし、試料口の栓をする。そしてエアポンプの流量を3.5 l/minにセットし、作動させ、発生した水銀蒸気は塩素ガス抑制用冷却管、除湿用U字管を通り、吸収セルに導びかれ吸光度が最高値で一定になるまで循環して吸光度を測定する。水銀蒸気は硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液を通して排気する。この時コック②を先にOPEN側にまわし、コック①をOPEN側にまわし、吸光度がベースラインにもどるまでエアポンプを作動する。測定終了後試料液はドレンコックを開いて排出し、イオン交換水で反応容器内を洗浄する。3-2の検量線から含有量を求める。

#### 2) 前処理法

検水中に有機化合物あるいは塩化第一スズによる水銀の還元を妨害する物質、その他干渉物質が含まれている場合は次の前処理を行なう。

検水の適量を分解フラスコにとり、硫酸(1+1)を10mlと過マンガン酸カリウム(6%)20mlを加えて静かに振りまぜ、環流冷却管を付けて突沸を避けながら加熱して1時間30分煮沸する。もしこの間に過マンガン酸カリウムの色が消失する場合には、液温を約60℃に下げ過マンガン酸カリウム溶液を2ml加え、再び煮沸し、過マンガン酸カリウムの色が約10分間残るまで繰り返す。溶液を冷却し振りまぜながら塩酸ヒドロキシルアミン溶液を4mlまで滴加して、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。

#### 4. 実験結果および考察

使用する装置によって分析条件の異なることが考えられるので、条件確立のため前処理、還元気化条件について検討を行った。

1) エアーポンプの流量条件の検討

表 1. 循環エアポンプ流量と吸光度, 安定時間の関係

		air pump flow (ℓ/min)				
		2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
1	Abs	0.091	0.094	0.098	0.098	0.098
	Sec	1' 15" ~ 1' 38"	1' 00" ~ 1' 30"	0' 55" ~ 1' 20"	0' 55" ~ 1' 20"	0' 55" ~ 1' 20"
2	Abs	0.093	0.093	0.098	0.098	0.099
	Sec	1' 17" ~ 1' 40"	0' 55" ~ 1' 25"	0' 55" ~ 1' 15"	0' 58" ~ 1' 20"	0' 58" ~ 1' 15"
3	Abs	0.092	0.093	0.096	0.098	0.099
	Sec	1' 10" ~ 1' 40"	1' 00" ~ 1' 30"	1' 00" ~ 1' 30"	0' 53" ~ 1' 15"	0' 50" ~ 1' 20"
av	Abs	0.092	0.093	0.097	0.098	0.099
	Sec	1' 15" ~ 1' 40"	1' 00" ~ 1' 30"	0' 55" ~ 1' 20"	0' 55" ~ 1' 20"	0' 55" ~ 1' 20"
	安定時間	25"	30"	25"	25"	25"

Sec : 吸光度の最高値の安定時間

Abs : 253.7 nm における水銀の吸光度

Hg (0.5 μg/ml)	2 ml
NaOH	20 ml
SnCl <sub>2</sub>	10 ml
CuSO <sub>4</sub>	2 ml
H <sub>2</sub> O	100 ml

表 1 に示すように循環用のエアポンプの流量が増加すると最大吸光度は大きくなるが、3.0 ℓ/min 以上ではパブリック状態になることを考慮し 3.5 ℓ/min が適当と考え、この流量を実験条件として設定することにした。

2) NaOH-SnCl<sub>2</sub> の添加容量条件の検討

塩化第一スズによる水銀の還元に影響を与え、吸光度を高く安定させる水酸化ナトリウムと塩化第一スズの量の関係を求めるため、添加量をそれぞれ変化させ、その影響を検討した。

その結果を表 2 に示す。

表 2. NaOH-SnCl<sub>2</sub> 添加容量の影響

		10% SnCl <sub>2</sub>				
		2 ml	5 ml	10 ml	15 ml	20 ml
5N NaOH	5 ml	0.100	0.095	0.098		
	10 ml	0.099	0.098 0.101	0.101 0.101	0.099 0.101	0.094
	15 ml	0.098	0.100 0.099	0.101 0.101	0.100 0.101	0.098
	20 ml	0.096	0.099 0.099	0.100 0.099	0.099 0.099	0.097
	25 ml	0.100	0.097 0.098	0.097 0.097	0.097 0.098	0.096
	30 ml	0.096	0.094	0.093	0.091	0.090

添加  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Hg} (0.5 \mu\text{g}/\text{ml}) \quad 2\text{ml} \\ \text{CuSO}_4 \quad \quad \quad 2\text{ml} \end{array} \right.$

これより水酸化ナトリウムの量を 15 ml, 塩化第一スズの量 10 ml が適当であることがわかった。

3) 硫酸銅の添加量の影響

表 3. 硫酸銅の添加量の影響

		CuSO <sub>4</sub> (Cu 1mg/ml)					
		0 ml	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml
Abs	1	0.103	0.102	0.101	0.101	0.102	0.101
	2	0.100	0.100	0.102	0.102	0.101	0.099
	3	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101	0.100
	av	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101	0.100

添加  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Hg} (0.5 \mu\text{g}/\text{ml}) \quad 2\text{ml} \\ \text{NaOH} \quad \quad \quad 15\text{ml} \\ \text{SnCl}_2 \quad \quad \quad 10\text{ml} \end{array} \right.$

容量条件は塩化第二水銀を標準溶液として用いて検討したので変化がみられなかったが一般に有機水銀塩の安定性はその還元反応速度の緩慢さによるとされており、銅(II)が還元

反応触媒として作用することが知られているので、2, 1, 3 硫酸銅溶液を 2 ml 加えることにした。

4) 反応フラスコ内の溶液量の影響

表-5

Hg	液 量					
	Abs					
	60ml	90ml	100ml	110ml	140ml	200ml
0.25 μg	0.028	0.025	0.025	0.025	0.024	0.024
0.25 μg			0.028		0.024	0.024
0.25 μg			0.028			0.024
0.25 μg			0.025			0.024
0.25 μg			0.025			0.023

添加  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{NaOH} & 15 \text{ ml} \\ \text{SnCl}_2 & 10 \text{ ml} \\ \text{CuSO}_4 & 2 \text{ ml} \end{array} \right.$

反応フラスコ内の液量は前処理を行なうために多くなり、一定しないためその影響について検討したが、100~200 ml の間では液量に関係なく、ほぼ一定の吸光度が得られたのでこの範囲内なら問題がなかった。その結果を表5に示す。

5) 試薬からの水銀の汚染

前処理及び測定の際に用いる試薬のブランク値を測定した。その結果を表3.6~3.10に示す。

表-6

NaOH-SnCl<sub>2</sub>

n	Abs
1	0.000
2	0.000
3	0.000
4	0.000

添加  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{NaOH} & 15 \text{ ml} \\ \text{SnCl}_2 & 10 \text{ ml} \end{array} \right.$

表-7

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+1) 10 ml

n	Abs
1	0.000
2	0.000
3	0.000
4	0.000

添加  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{NaOH} & 15 \text{ ml} \\ \text{SnCl}_2 & 10 \text{ ml} \end{array} \right.$

表-8 NH<sub>4</sub> OH

		Abs	
	0ml	0.000	0.000
	10ml	0.000	0.000
	13ml	0.000	0.000
	15ml	0.000	0.000
	18ml	0.000	0.000

添加	
NaOH	15ml
SnCl <sub>2</sub>	10ml
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+1)	10ml

表-9

NH<sub>2</sub>OH·HCl (20w/v %)

		Abs	
	0ml	0.000	0.000
	1ml	0.000	0.000
	2ml	0.000	0.000
	3ml	0.000	0.000
	4ml	0.001	0.001
	5ml	0.001	0.001
	7ml	0.001	0.002
	10ml	0.003	0.003

添加	
NaOH	15ml
SnCl <sub>2</sub>	10ml

表-10

KMnO<sub>4</sub> (6w/v %)

		Abs		
	0ml	0.001	0.001	
	13ml	0.009	0.009	
	18ml	0.012	0.011	
	20ml	0.013	0.013	0.011
	25ml	0.018	0.017	0.015

添加	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+1)	10ml
NH <sub>2</sub> OH·HCl	4ml
NH <sub>4</sub> OH	13ml

表-6, 7, 8において使用する試薬の水銀の汚染はまったくみられなかった。表-9の塩酸ヒドロキシルアミンの添加量が4ml以上になると徐々にblank値が高くなっている。過剰の過マンガン酸カリウムを分解するには4ml以上必要なので、一定量の4mlとした。表-10において前処理に用いる過マンガン酸カリウムを水で溶解した時は液量に応じて水銀の汚染がみられ、不安定な吸光度を示した。この結果をみると過マンガン酸カリウムの影響が大きすぎるので、過マンガン酸カリウムを溶解時に加熱すると水銀が逃げることを利用して、水に溶解したあと3時間加熱し、48時間放置し、ろ紙(N<sub>o</sub> 5A)でろ過を行なった。その吸光度を表-11に示す。結果をみると満足いくデータが得られた。

表-11

n	Abs
1	0.002
2	0.001
3	0.002
4	0.002
5	0.001
av	0.0016

添加	
KMnO <sub>4</sub>	20ml
NH <sub>2</sub> OH·HCl	4ml
NaOH	15ml
SnCl <sub>2</sub>	10ml
CuSO <sub>4</sub>	2ml

8) 精度

(1) 使用した試薬のブランク値のパラッキの測定

表-12

n	Abs	n	Abs	n	Abs
1	0.001	6	0.001	11	0.001
2	0.001	7	0.001	12	0.001
3	0.001	8	0.001	13	0.001
4	0.001	9	0.001	14	0.001
5	0.002	10	0.001	15	0.001

添加	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+1)	10ml
NH <sub>2</sub> OH·HCl	4ml
NH <sub>4</sub> OH	13ml
NaOH	15ml
SnCl <sub>2</sub>	10ml
CuSO <sub>4</sub>	2ml

試薬の影響は過マンガン酸カリウムを加熱、口過することによって防ぐことができ、ブランク値も低く、パラッキもなかった。その結果を表12に示す。

(2) 吸光度のパラッキ

表-4

n	Abs
1	0.097
2	0.099
3	0.100
4	0.100
5	0.100
6	0.100
7	0.100
8	0.099
9	0.098
10	0.100

av	0.0993
σ	0.0010
c.v	1.0667%

添加	
Hg (0.5μg/ml)	2ml
NaOH	15ml
SnCl <sub>2</sub>	10ml
CuSO <sub>4</sub>	2ml

吸光度のパラッキは繰り返し測定の結果安定していて、変動係数は1.07%で好結果

が得られた。

(3) 直接法と前処理した方法の吸光度の対比

直接法	
n	Abs
1	0.021
2	0.022
3	0.022
4	0.021
5	0.020
av	0.021

前処理法	
n	Abs
1	0.022
2	0.022
3	0.022
4	0.023
5	0.022
av	0.022

添加	Hg (0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	5 ml
	NaOH	15 ml
	SnCl <sub>2</sub>	10 ml
	CuSO <sub>4</sub>	2 ml

添加	Hg (0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	5 ml
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+1)	10 ml
	NH <sub>2</sub> OH·HCl	4 ml
	NH <sub>4</sub> OH	13 ml
	NaOH	15 ml
	SnCl <sub>2</sub>	10 ml
	CuSO <sub>4</sub>	2 ml

表-12 直接法による吸光度

表-13 前処理法による吸光度

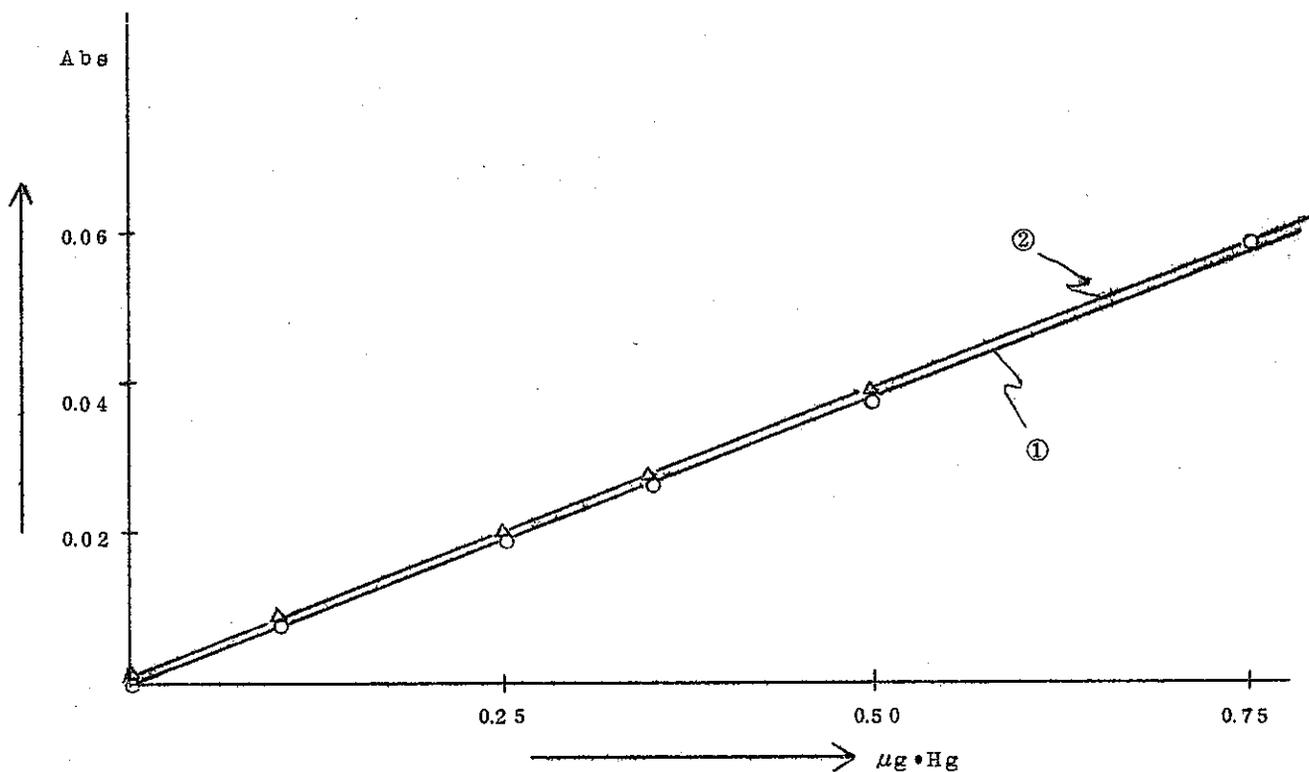
表 12、表 13を比べてみると前処理操作を行なっても水銀が揮散する心配がなく、試薬ブランクの差を差し引くとほぼ同じ値を示した。

7) 検量線

水銀標準溶液を 0 ~ 0.75  $\mu\text{g}$ まで段階的にとり、分解フラスコで前処理したのち、操作法に従い、吸光度を測定し、水銀量と吸光度との関係をしらべた。水銀 0.75  $\mu\text{g}$ まで直線となりベールの法則に従うことが示された。検量線は図-2 に示した。

① 直接法		
	Abs	
0.00 $\mu\text{g}$	0.000	0.000
0.10 $\mu\text{g}$	0.008	0.008
0.25 $\mu\text{g}$	0.019	0.019
0.35 $\mu\text{g}$	0.026	0.027
0.50 $\mu\text{g}$	0.038	0.037
0.75 $\mu\text{g}$	0.059	0.058

② 前処理法		
	Abs	
0.00 $\mu\text{g}$	0.001	0.001
0.10 $\mu\text{g}$	0.009	0.009
0.25 $\mu\text{g}$	0.020	0.020
0.35 $\mu\text{g}$	0.027	0.028
0.50 $\mu\text{g}$	0.039	0.038
0.75 $\mu\text{g}$	0.058	0.058



① ○—○ 直接法

② △—△ 前処理法

図 2. 検量線

8) 排水，河川水など実試料への適用

1) 2)  
(1) 直接法と前処理法の対比

試料採取量 50 ml 標準試料 (Hg : 0.05 μg/ml)

直接法

表-14

実試料		標準試料 (Hg : 0.15 μg)	実試料+標準試料 (Hg : 0.15 μg)
n	Abs	Abs	Abs
1	0.000	0.014	0.005
2	0.001	0.014	0.005
3	0.001	0.015	0.006

NaOH 15 ml

SnCl<sub>2</sub> 10 ml

CuSO<sub>4</sub> 2 ml

前処理法

表-15

実試料		標準試料 (Hg: 0.15 $\mu$ g)	実試料+標準試料 (Hg: 0.15 $\mu$ g)
n	Abs	Abs	Abs
1	0.023	0.015	0.034
2	0.018	0.015	0.035
3	0.020	0.016	0.033

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+1)	10ml
NH <sub>2</sub> OH·HCl	4ml
NH <sub>4</sub> OH	13ml
NaOH	15ml
SnCl <sub>2</sub>	10ml
CuSO <sub>4</sub>	2ml

実試料を直接反応容器にとり分析すると水銀の還元妨害する物質等が含まれているため吸光度が低く、標準試料を添加してみても標準試料の吸光度よりもはるかに低い吸光度が得られた。そこで実試料及び標準試料について前処理した上で定量したところ表-15に示すように満足なデータが得られた。実試料のパラッキは採取の時、溶液の中に不遊物が浮いており、その影響による誤差と思われる。

(2) 実試料の定量

実試料50ml採取し、前処理したのち定量を行なった。検量線も前処理を行ない作成した。昭和48年7月から49年1月の間に5地点より採取された排水、河川水試料について、同一試料2回の分析を行った。その結果を表16に示す。

表-16 排水、河川水の分析結果

	検量線	
	Abs	
	0.003	0.003
0.00 $\mu$ g	0.004	0.003
0.10 $\mu$ g	0.013	0.012
0.25 $\mu$ g	0.026	0.026
0.35 $\mu$ g	0.035	0.036
0.50 $\mu$ g	0.049	0.050
0.75 $\mu$ g	0.070	0.071

$$f = 1.087$$

$$\text{含有量 } (\mu\text{g/ml}) = \frac{1.087 \times (\text{Abs} - \text{Blank})}{50}$$

採取月	n	A地点	B地点	C地点	D地点	E地点
		A b s	A b s	A b s	A b s	A b s
49年1月	1	0.007	0.003	0.005	0.004	0.005
	2	0.007	0.005	0.005	0.004	0.004
月	$\mu\text{g}/\text{ml}$	0.0009	0.0002	0.0004	0.0002	0.0003

採取月	n	A地点	B地点	C地点	D地点	E地点
		A b s	A b s	A b s	A b s	A b s
48年12月	1	0.008	0.007	0.027	0.006	0.007
	2	0.008	0.008	0.033	0.004	0.005
月	$\mu\text{g}/\text{ml}$	0.0008	0.0010	0.0059	0.0004	0.0007

採取月	n	A地点	B地点	C地点	D地点	E地点
		A b s	A b s	A b s	A b s	A b s
48年10月	1	0.007	0.008	0.010	0.005	0.004
	2	0.004	0.005	0.003	0.004	0.004
月	$\mu\text{g}/\text{ml}$	0.0005	0.0008	0.0008	0.0003	0.0002

採取月	n	A地点	B地点	C地点	D地点	E地点
		A b s	A b s	A b s	A b s	A b s
48年	1	0.004	0.005	0.011	0.004	0.005
	2	0.004	0.005	0.014	0.005	0.005
月	$\mu\text{g}/\text{ml}$	0.0002	0.0004	0.0021	0.0003	0.0004

## 5. 結 語

排水中の水銀の定量法を検討し、次のような結果を得た。フレームを用いない原子吸光法による水銀の定量に際し、水銀の還元妨害を避けるために試料を過マンガン酸カリウムを加えて前処理操作を行なうことにより、妨害成分は酸化され、よい結果が得られることがわかった。また微量水銀を定量する場合には試薬のブランクには特に注意する必要がある。

循環法、通気法いずれの方法を採用するかは試料中の水銀濃度によって選択されるが、比較的汚染の少ない通常の河川水には問題なく循環法が適用できる。

## 6. 文 献

1. 松永勝彦；分析機器 10571~576 (1972)
2. 梅崎芳美, 岩本和子；分化 20, 173 (1971)

3. G.F.Kirkbright, T.S.West and P.J.wilson;Analyst,Vol  
98,49~52(1973)
4. Thomas,R.Gilbert and David.N.Hume;Anal.chem.acta.65 461  
~465(1973)
5. S.H.Omang;Anal.chem. Acta 53 415~420(1971)
6. G.Topping and J.M.Pirie;Anal.chem,Acta 62 200~203(1972)
7. Donald.Voyce and Harry Zeitlin;Anal,chem.Acta69(1974)
8. Robert.V.coyne and James.A.collins;Anal chem Vol44(1972)
9. M.J.Fishman;Anal.chem.Vol42(1970)
10. W.R.Hatsch,W.L.Ott;Anal chem Vol40.2085(1968)
11. G.Lindstedt;Analyst 95.264(1970)
12. J.W. Robinson,P.J. Slevin, G.D. Hind man and D.K.Wolcott;  
Anal.chem.acta 61(1972)
13. 鎌田俊彦, 林康久, 熊丸尚宏, 山本勇麗:分化22.1481(1973)

### Ⅲ 分析作業マニュアル

#### Ⅲ-1. サンプルの保存

排水の分析は、サンプリングの後ただちに行うのが原則であるが、すぐ分析できない場合、試薬ビンへの吸着、揮散を防止するため、目的成分ごとに次のような処置をして、保存する。

##### 1. 銅，カドミウム，ひ素，クロム，水銀

試料1ℓにつき塩酸約10mlを加えよくふりまぜる。アルカリ性の強い試料については、塩酸で中和したのち、PHを約1とする。なお水銀測定用試料の場合は塩酸のかわりに硝酸を用いる。

##### 2. シアンイオン

試料採取直後に水酸化ナトリウム溶液でPHを約12として5～10℃の低温で保存する。

#### Ⅲ-2. アルシン - 原子吸光法による排水中の微量ヒ素の定量

##### 1. 要 旨

試料の塩酸酸性溶液に、ヨウ化カリウム溶液と、塩化第1すず溶液を加えた後、亜鉛末を加え発生するアルシン（ひ化水素）を、アルゴン気流でバーナーに導き、ひ素を測定する。

##### 適用範囲

本法は、排水中のひ素含有率0.004PPm以上の試料に適用する。

##### 2. 試薬および装置

###### 2-1 試 薬

(1)硫酸：特級

(2)塩酸：特級

(3)酢酸鉛飽和溶液：特級酢酸鉛20gに温水50mlを加える。

(4)ヨウ化カリウム溶液（20%）：特級ヨウ化カリウム20gを水で溶かし全量100mlとする。

(5)塩化第1すず溶液（20%）：特級塩化第1すず20gに塩酸を加えて全量を100mlとする。

(6)亜鉛末懸濁液：特級亜鉛末50gに水100mlを加える。

(7)ひ素標準溶液：特級三酸化ひ素0.133gをメスフラスコ1ℓに取り、水酸化ナトリウ

ム溶液(4%) 2 ml に溶かし水でうすめる。硫酸(1+10)で微酸性とし水を標線まで加える。この溶液のひ素濃度は100 μg/ml である。使用の都度、この原液を水で希釈して使用する。

3. 操作

操 作 手 順	備 考
<p>(1) 試料 50 ml を反応容器に正確にはかり取る。</p> <p>(2) 塩酸 15 ml, 硫酸 5 ml を順次正しく加える。</p> <p>(3) ヨウ化カリウム溶液(20%), 塩化第1すず溶液(20%)を, それぞれ 1 ml 加える。</p> <p>(4) 良く振り混ぜたのち, 10 分間放置する。</p> <p>(5) 反応容器を連結管に, すき間ができないよう, きつちりと差し込む。</p> <p>(6) 反応容器ホルダを, 反応容器の底部に当て固定する。</p> <p>(7) 注入器の標線まで, 亜鉛末懸濁液を, 吸い上げ, 反応容器の側管に装着する。</p> <p>(8) 注入器のゴムキャップをつまみ, 勢い良く, 亜鉛末懸濁液を注入する。</p> <p>(9) しばらくすると, レコーダに吸収が記</p>	<p>(2) 硫酸は発熱があるため試料を良く振り混ぜながら, ゆっくりと少しずつ加える。</p> <p>(3) - 1 塩化第1すず溶液は, 時間がたつと, 黄色に変色するが, 測定には影響ない。</p> <p>(3) - 2 反応容器が熱を持っているうちに, 装置へ装着すると, 連結管上部のフローに水滴がつき, 作動しない時があるので, 反応容器が冷えてから, 装置に装着する。</p> <p>(6) - 1 ホールダの移動により, アルゴンガスは, 反応容器側に切り変わる。</p> <p>(6) - 2 切り変わった時リミットスイッチの音を確認する。</p> <p>(7) - 1 連結部にもれがないように, 良く差し込む。</p> <p>(7) - 2 亜鉛末懸濁液の量が測定値に影響するので, 懸濁液は, よく攪拌しておき, なるべく正しく一定量を取る。</p> <p>(9) 吸収は, 時間的に変化するので, ピーク値</p>

操 作 手 順	備 考
<p>録される。</p> <p>(10)あらかじめ作成した検量線を用いて、ひ素の含有量を求める。</p> <p>(11)測定が終了したら、流量計のバルブを閉めて、水素、アルゴンを止める。</p>	<p>で読み取る。</p> <p>(10-1) 測定を終了したら反応容器の内容物を洗い流す。この時連結部のグリースに金属カスが付着したら、その部分をガーゼでふき取りグリースを塗りなおす。そのままにしておくとガス漏れの原因となる。</p> <p>(10-2) 反応容器のホルダを外す時は、左手で、反応容器をささえ右手でホルダを操作する。</p>

#### 4. 備 考

##### 1) 検量線の作り方

ひ素標準溶液を希釈して、それぞれ1, 2, 3, 4, 5  $\mu\text{g}$ を反応容器にとり、水を加え約50 mlとする。以下(2)から(10)の操作に従い、ひ素を測定し、検量線を作成する。

(図-1)

2) ひ素濃度が定量下限以下の場合は、試料1  $\ell$ をビーカーに取り、過マンガン酸カリウム(3%)を滴下して着色する。この溶液を煮沸して過マンガン酸カリウムが脱色されなくなるまで加える。過酸化水素(1+30)のできるだけ少量で過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。塩化第2鉄溶液(5%)1 mlを加え液温が80℃になってからメタクレゾールパープル(0.05%)を0.5 ml加え、攪拌しながらアンモニア水(1+2)で紫色になるまで中和する。小形ろ紙でろ過する。沈殿を反応容器に移し、ろ紙は塩酸(1+1)30 mlで洗い沈殿を溶かし、反応容器に入れ、水50 ml、硫酸5 mlを入れる。以後操作(3)以降を行ない定量する。以上の濃縮操作により、約20倍に濃縮することができる。(JIS-0102-1971参照)

##### 3) 保 守

(1) 洗浄びんのガーゼ(酢酸鉛)がうす茶色に変色すると、効果がなくなるので、中管を抜き出し、蒸留水で良く洗い新しい酢酸鉛溶液(飽和)をしみ込ませる。この時、ガラス管から、ガーゼを抜き取る必要はない。連結管内部が著しく汚れた場合は、取り外して内部を洗浄する。(図-2, 図-3参照)

- (2) 反応容器および注入器を保管する場合、アルコールをしめしたガーゼで、グリースをふき取る。
- (3) ガラス器具の洗浄は、次の順序で洗浄を行なった後、乾燥する。この時、注入器のゴムつまみだけは、(i)(ii)は省略し、室温で乾燥させる。
- (i) 水道水 (1回)
  - (ii) クロム酸混液 (1回)
  - (iii) 水道水 (2回)
  - (iv) 蒸留水 (3回)
- (4) 内部配管は、1年毎に新しいものと取り換える。
- (5) アドゾーバの組立て
- (i) 幅30 cmのガーゼを50 cmの長さに用意する。
  - (ii) 洗浄びんの中管をぬき出し、これにガーゼをまき付ける。(図-3(a), (b))
  - (iii) 木綿糸をきっちりとまきつける。(図-3, (c))
  - (iv) 酢酸鉛溶液(飽和)を約30 mlしみ込ませる。

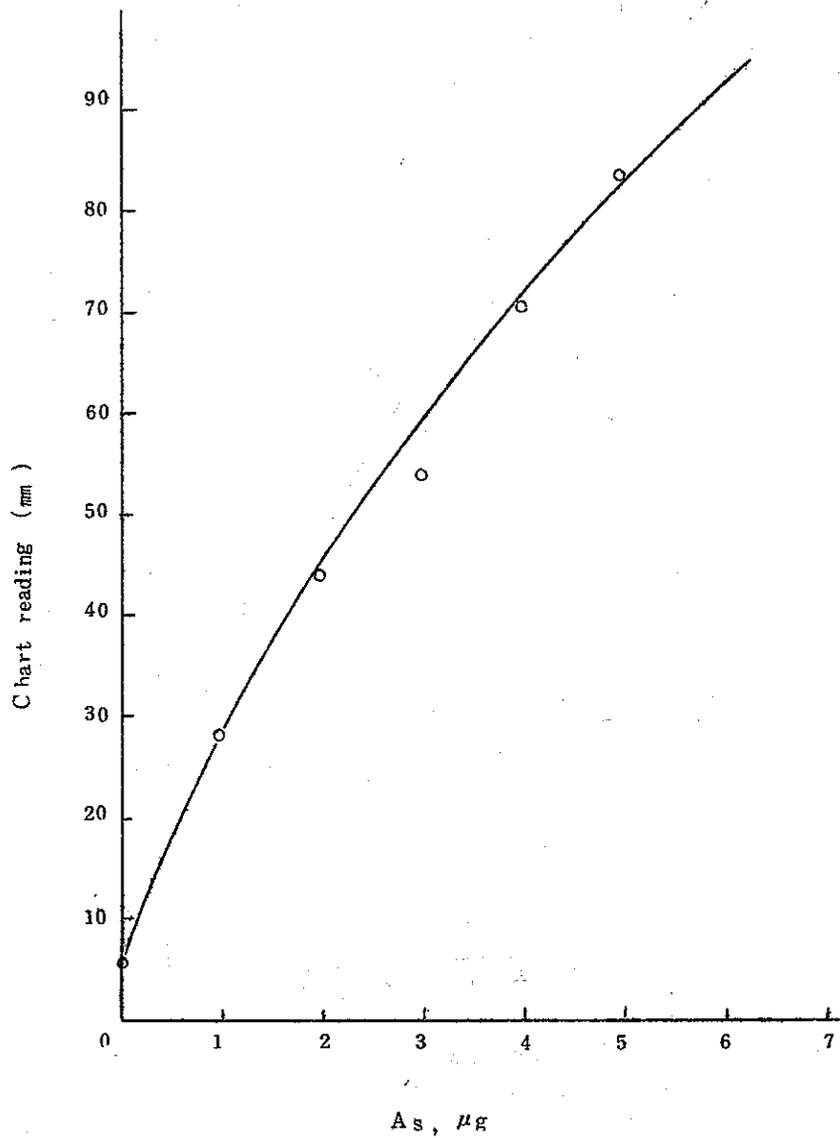
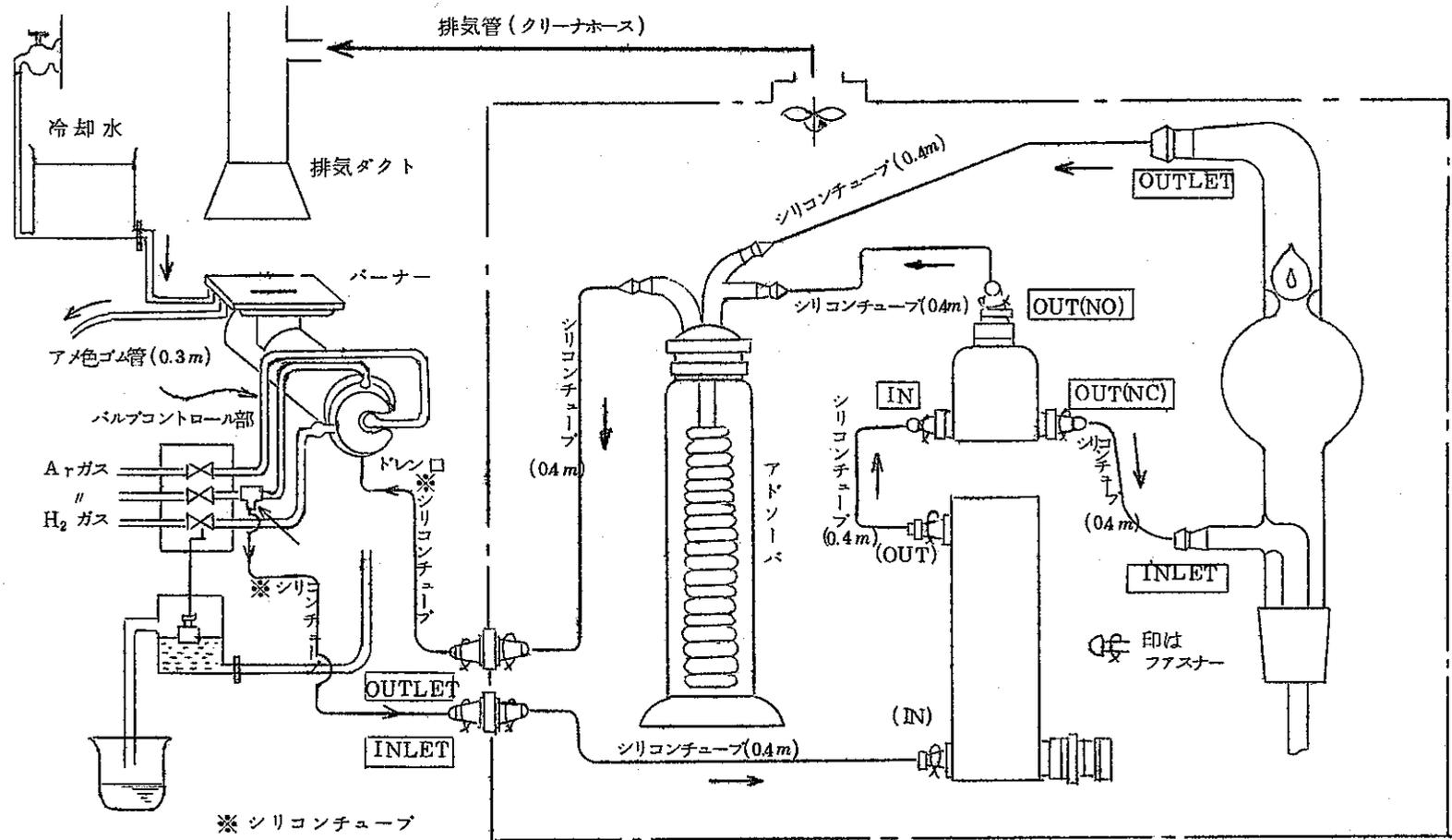


図 - 1 検量線の一例

図 1-2 配管図



※ シリコンチューブ  
装置をなるべく近い所に  
設置し、必要以外に長く  
しない。

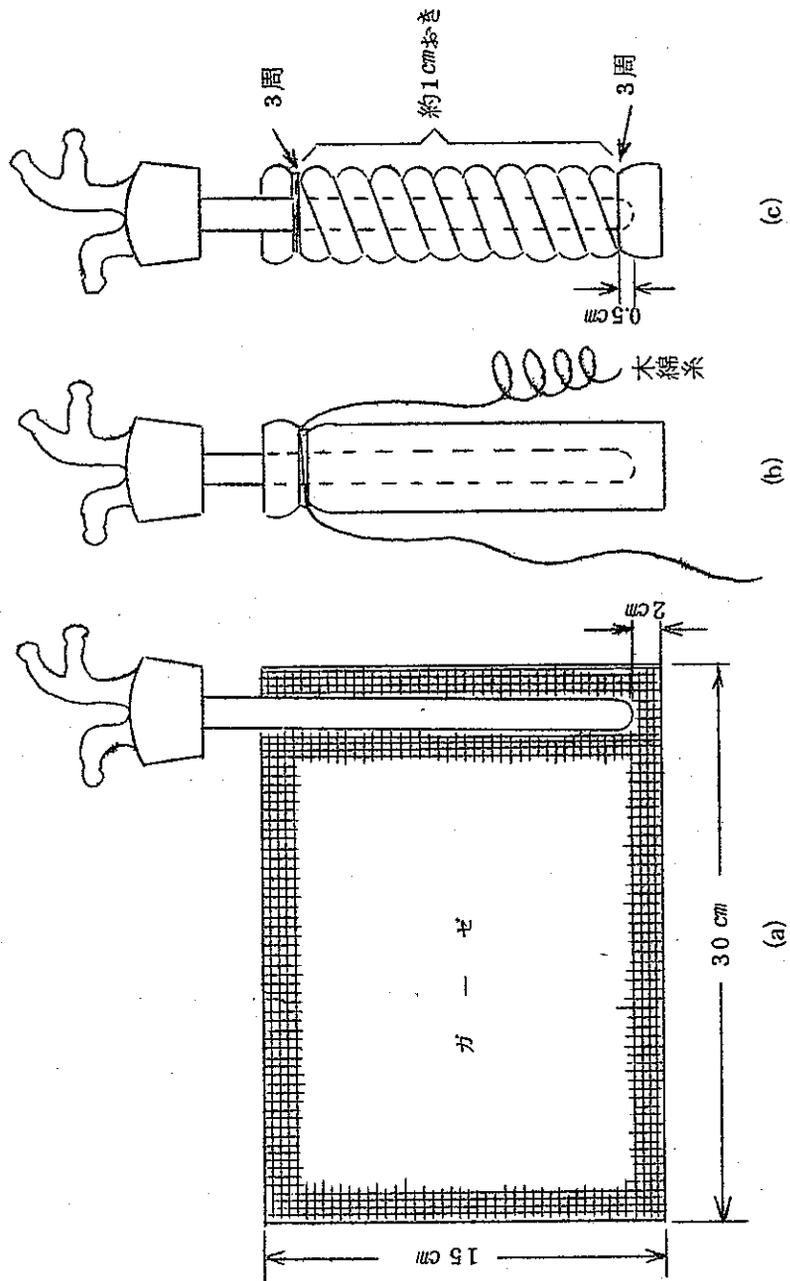


図 - 3      ア   ド   ソ   ー   バ

### III-3. イオン電極法による排水中フッ素の定量

#### 1. 要 旨

フッ素イオンを含む排水と緩衝溶液を容積比1:1で混合し、イオン選択性電極で電位を測定して定量する方法である。

この方法は、操作が簡単で迅速に分析でき、しかも妨害イオンが少ないので正確に定量できる。

この方法は0.1  $\mu\text{m}\ell$ 以上の試料に適用できる。

#### 2. 試薬および装置

(1) フッ素イオン標準溶液：特級酸性フッ化カリウム ( $\text{KF}\cdot\text{HF}$ ) 2.053gを正確にはかり取り、純水に溶解したのち1  $\ell$ のメスフラスコに移し、水で標線まで希釈する。この溶液1  $\text{m}\ell$ はフッ素イオン1  $\text{m}\mu\text{g}$ を含む。これを原液としてポリエチレンびんに移し保存する。必要に応じて原液を希釈して使用する。

(2) 緩衝溶液 (3 Mリン酸水素二アンモニウム)：特級リン酸水素二アンモニウム 39.4gを正しくはかり取り、水に溶解して1  $\ell$ とする。

(3) 電位測定メーター：電気化学計器社製HG-3型 (デジタル式)。

(4) フッ素イオン選択性電極：オリオン社製94-09A型。

(5) 比較電極：オリオン社製90-01型

#### 3. 分析操作

操 作 手 順	備 考
1) フッ素イオン選択性電極および比較電極を電位測定メーターに接続し、電極を水に浸したのち、スイッチ“ON”にする。	1) スイッチ“ON”ののち、装置が安定するまで約20分間放置してから測定を行なう。メーターの調整は必要ない。
2) ビーカー (50 $\text{m}\ell$ ) に試料溶液15 $\text{m}\ell$ をホールピペットで正しくはかりとる。	2) あらかじめ試料溶液のPHを2~10に調節しておく。
3) 緩衝溶液15 $\text{m}\ell$ をホールピペットで正しくはかりとり、試料溶液に加えて回転子で約5分間かき混ぜたのち電位を測定する。	
4) 同様の操作であらかじめ作成しておいた検量線よりフッ素イオン濃度を求	4) アルミニウム、カルシウムが多量に含まれている可能性のある試料については、試

操 作 手 順	備 考
める。	料溶液を2～10倍に希釈して電位を測定し定量値が一致することを確認する。(希釈定量法)

#### 4. 備 考

##### 1) 検量線の作り方

フッ素イオン標準溶液を希釈して0.2, 0.5, 1, 2, 10, 20  $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度の溶液を  
注1)  
調整し、4-1-4の(1)～(3)に従って溶液の電位を測定し、フッ素イオン濃度—電位の  
注2)  
対応関係をプロットして検量線を作成する。

注1) フッ素イオン濃度が2  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上では、電位は再現性があるが、2  $\mu\text{g}/\text{ml}$   
未満の濃度ではドリフトがあるので、この濃度範囲では分析のつど検量線を作成  
する。

注2) 検量線は試料溶液のフッ素イオン濃度に対して目盛っておくと直接読みとりが  
できて便利である。

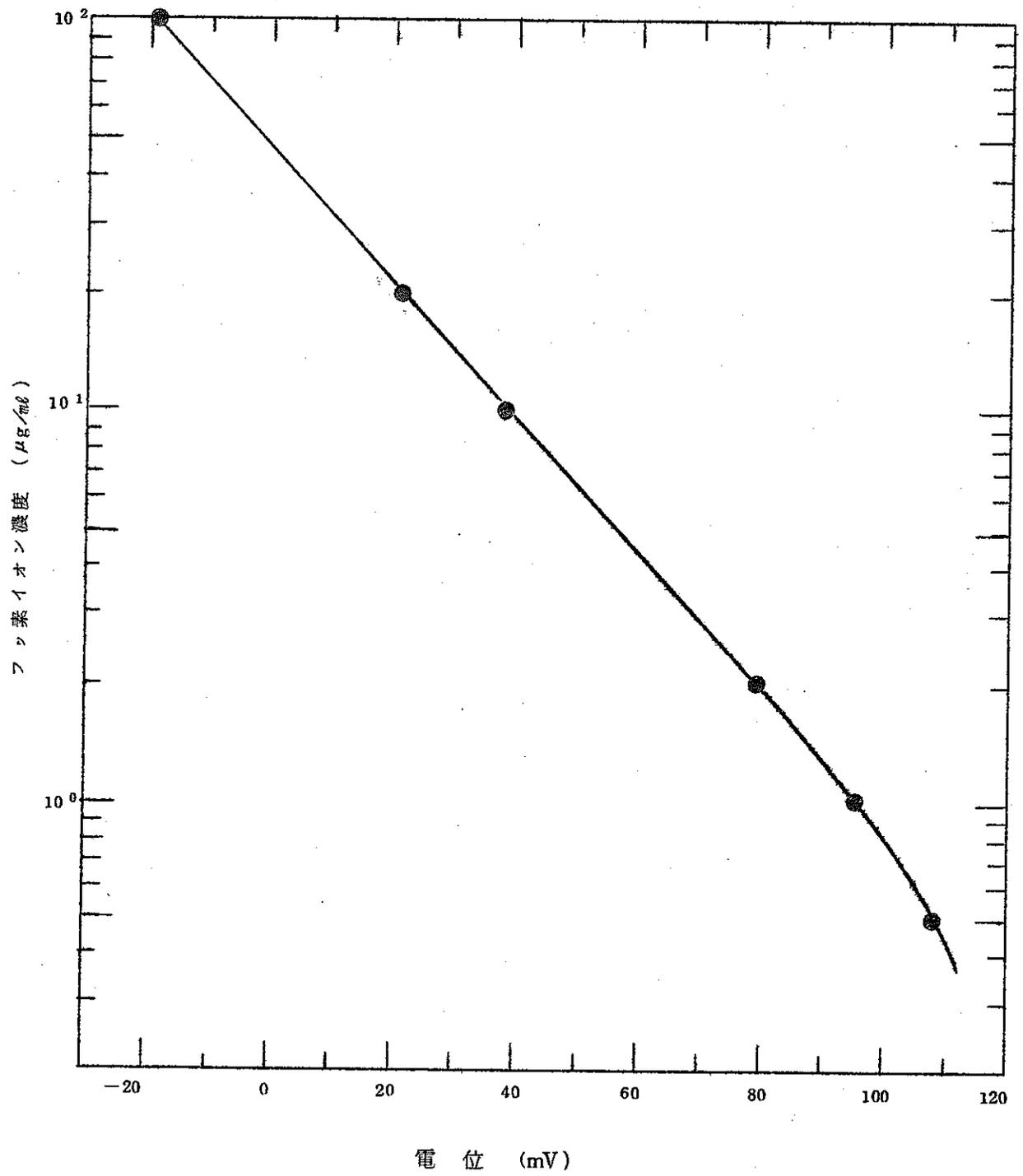


図 — 1 フッ素イオン濃度 — 電位検量線

### III-4. フレームを用いない原子吸光法による排水中の微量水銀の定量

#### 1. 要 旨

試料を前処理したのち、水銀分析付属装置で水銀を還元して水銀蒸気としてから吸収セルに導びき水銀を測定する。

#### 適用範囲

本法は排水中の水銀  $0.0002 \text{ mg/l}$  以上の試料に適用する。

#### 2. 装置, 実験器具および試薬

##### 装 置

- 1) 原子吸光分析装置: パーキンエルマー 403 型
- 2) 水銀分析付属装置: 日立製

##### 実験器具

- 3) 環流冷却管付分解フラスコ: 容量  $1 \text{ l}$  環流冷却管  $30 \text{ cm}$
- 4) マントルヒーター:  $100 \text{ V}-2.5 \text{ A}$   $1 \text{ l}$  用
- 5) スライダック:  $0 \sim 130 \text{ V}$   $5 \text{ A}$ ,  $20 \text{ A}$
- 6) エアーポンプ: イワキ製 AP-055 型
- 7) 石英セル: 長さ  $100 \text{ mm}$

##### 試 薬

- 8) 水銀標準原液: 塩化第二水銀  $0.677 \text{ g}$  を水にとかし, 水で  $1 \text{ l}$  にうすめる。  
( $0.5 \text{ mg/ml}$ )
- 9) 水銀標準溶液: 標準原液  $10 \text{ ml}$  を  $1 \text{ l}$  にうすめ, この  $10 \text{ ml}$  を  $1 \text{ l}$  にうすめる。  
( $0.05 \mu\text{g/ml}$ )
- 10) 水酸化ナトリウム溶液 (5 N): 水酸化ナトリウム  $200 \text{ g}$  を水で溶解し,  $1 \text{ l}$  にする。
- 11) 塩化第一スズ溶液 (10 %): 塩化第一スズ  $100 \text{ g}$  を硫酸 (1+20)  $600 \text{ ml}$  で溶解し, 水で  $1 \text{ l}$  にうすめる。
- 12) 硫酸銅溶液 (Cu II:  $1 \text{ mg/ml}$ ): 硫酸銅  $2.5 \text{ g}$  を水で溶解し,  $1 \text{ l}$  にうすめる。
- 13) 硫酸 (1+1)
- 14) 過マンガン酸カリウム硫酸酸性溶液: 過マンガン酸カリウム  $20 \text{ g}$  を硫酸 (1+20) に溶解し,  $1 \text{ l}$  にうすめる。
- 15) 過マンガン酸カリウム溶液: 過マンガン酸カリウム  $60 \text{ g}$  を水で溶解し, 加熱を3時間続け, 冷却して,  $1 \text{ l}$  にうすめ, 48時間放置し, 口紙 (No. 5 A) で口過をする。
- 16) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (20 %): 塩酸ヒドロキシルアミン  $200 \text{ g}$  を水で  $1$

ℓにうすめる。

17) 過塩素酸マグネシウム 除湿用

3. 操作

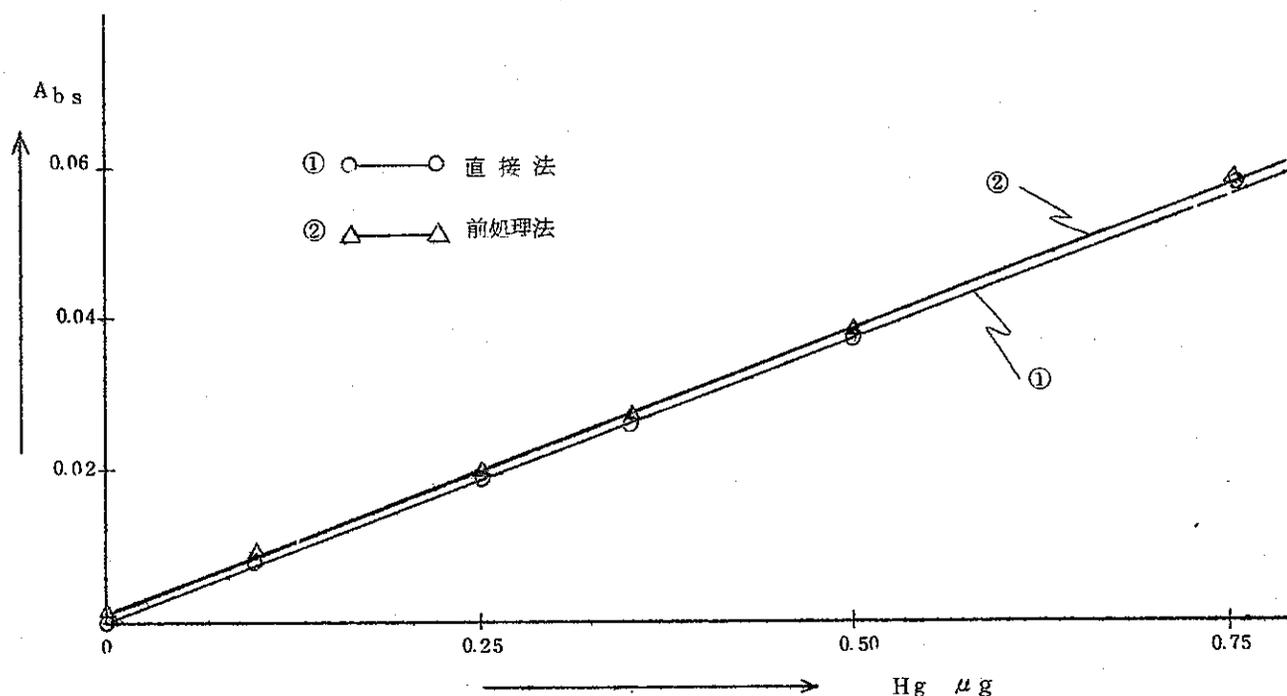
操 作 手 順	備 考
1.) 試料を攪拌したのち、50 ml を正確にはかりとり、環流冷却管付分解フラスコに入れる。	
2.) 硫酸(1+1)を10 ml と過マンガン酸カリウム(6%) 20 ml を加え静かに振りまぜ、突沸をさけながら加熱する。	2.) 加熱は1時間30分煮沸する。もしこの間に過マンガン酸カリウムの色が消失する場合には、液温を約60℃に下げ、過マンガン酸カリウム溶液を2 ml 加え、再び煮沸し、過マンガン酸カリウムの色が約10分間残るまで、繰り返す。
3.) 試料液を放冷したのち、振りまぜながら塩酸ヒドロキシルアミン溶液を滴加して4 ml まで加え過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。	
4.) 前処理した溶液を水銀分析付属装置の反応フラスコに入れ、容量を約150 ml とする。	4.) 原子吸光装置の取扱は、分析機器取扱法。 分析課編集 1973年によって行う。
5.) 反応フラスコにアンモニア水を13 ml, 硫酸銅溶液 2 ml, 水酸化ナトリウム 15 ml, 塩化第一スズ 10 ml を加える。	5.) アルカリ性にすることにより全水銀を測定することができる。
6.) 付属装置のコック①と②をCIRCULATE 側にまわし、試料口の栓をする。	
7.) エアポンプの流量を3.5 l/minにセットし、作動させ、水銀蒸気を吸収セルに導び吸光度が最高値で一定になるまで循環させ、吸光度を測定する。	7.) 塩素抑制用冷却管、除湿用U字管を通したあと吸収セルに導びく、また連結ホースはできるだけ短かくする必要がある。
8.) 測定後水銀蒸気は硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液を通して排気する。この	

操 作 手 順	備 考
<p>時付属装置のコック②を先にOPEN側にまわしてからコック①をOPEN側にまわし、吸光度がベースラインにもどるまでエアープンプを作動する。</p> <p>9.) ベースラインまでもどった後試料溶液は反応フラスコのドレンコックを開いて排出し、イオン交換水で容器内を洗浄する。</p> <p>10.) あらかじめ作成した検量線を用いて全水銀の含有量を求め、次の式を用いて含有率を算出する。</p> $\text{水銀}(\mu\text{g}/\text{ml}) = \frac{f \times \text{Abs}}{W(\text{ml})}$ <p>f : 吸光度1当りの含有量 Abs : 測定吸光度 W : 試料採取量 (ml)</p>	

#### 4. 備 考

##### 1) 検量線

水銀標準溶液を0～0.75 μgまで段階的にとり、分解フラスコで前処理したのち、操作法に基づき吸光度を測定し、水銀量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。



## 2) 保 守

水銀蒸気吸収セルの内壁が汚れた時、クロム酸混液で内壁を洗った後蒸留水で5回程洗い、次にアルコールで2回洗いポンプの減圧口に接続して新鮮な空気を送り込んで内壁を乾燥する。

## 3) 系全体が水銀で汚れた時

0.05mg以上の水銀を含む試料を測定した場合は水銀が残ることがある。この場合は反応容器にアンモニア水(1+20)を100ml入れ、コック①および②をCIRCULATE側にし、ポンプを約5分間まわし、次に①および②をOPEN側にして30分間ポンプをまわして洗浄する。

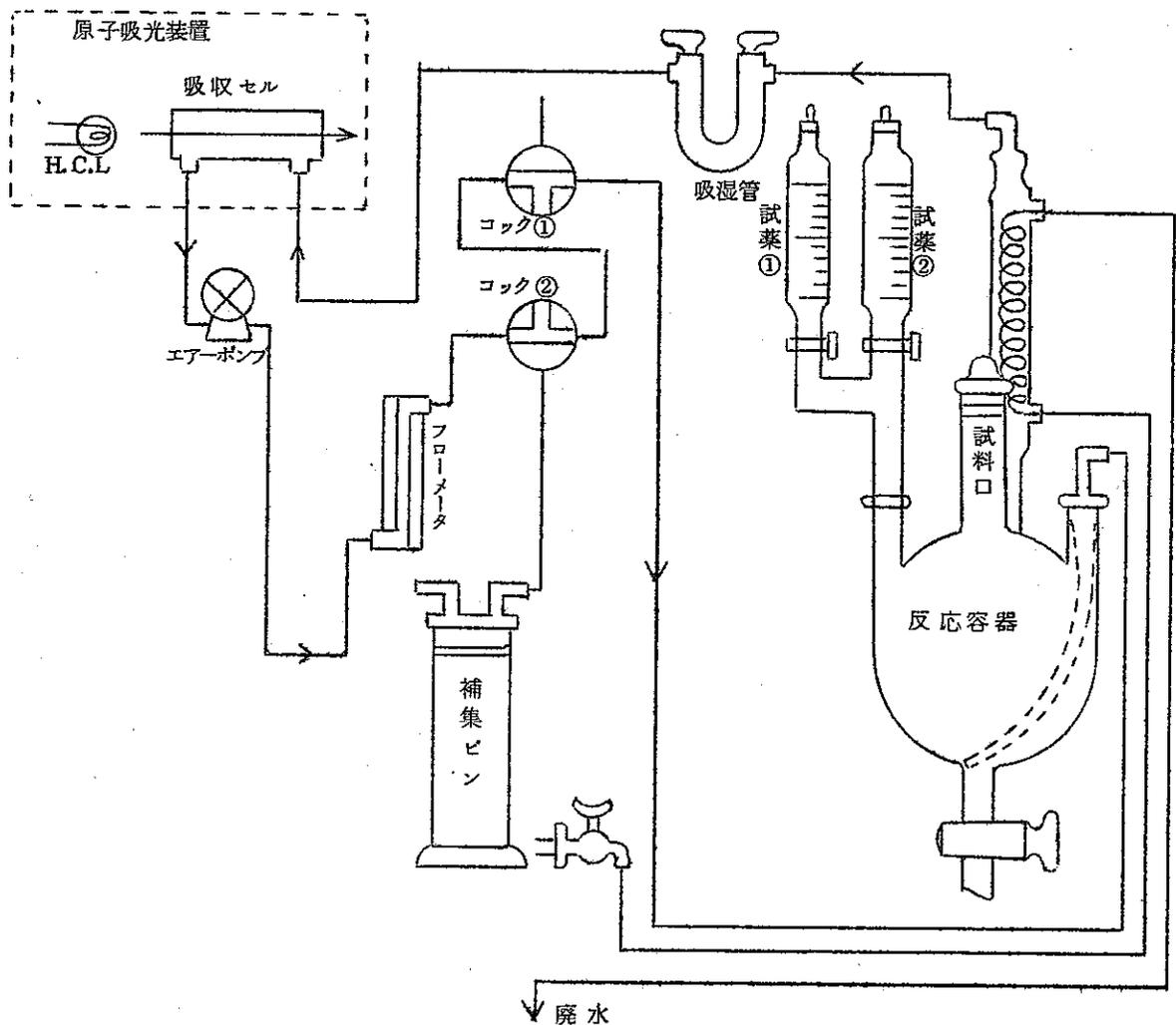


図 - 1 水銀分析付属装置

### III-5. シアンの定量—ピリジンピラゾロン光度法

#### 1. 要旨

試料を一定量とり、酢酸または水酸化ナトリウム溶液で中和したのち蒸留フラスコに入れる。次にEDTA溶液とリン酸を加えPHを2.5以下として加熱蒸留する。留出液を水酸化ナトリウム溶液にトラップし、酢酸で中和する。一定量に希釈したのちメスフラスコに分取する。緩衝溶液、およびクロラミンT溶液を加え混和する。ピリジンピラゾロン溶液を加えたのち約25℃の水浴中に浸し30分放置する。20nmセルにとり波長620nmでの吸光度を測定してシアンを定量する。

本法は0.002mg/l以上のシアンの分析に適用できる。

#### 2. 試薬および器具

- (1)EDTA溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム10gを水にとかし、水酸化ナトリウム溶液で中和し、微アルカリ性として、水で100mlにする。
- (2)水酸化ナトリウム溶液、(1N)、(0.1N)
- (3)酢酸(1+10)
- (4)リン酸
- (5)フェノールフタレイン—アルコール溶液、(0.5%)
- (6)緩衝溶液(PH6.8)：リン酸—カリウム( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )3.40gとリン酸水素二ナトリウム( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )3.55gを蒸留水にとかし1ℓとする。
- (7)クロラミンT溶液：クロラミンT0.2gを蒸留水にとかして100mlとする。この溶液は使用日ごとに調製する。
- (8)ピリジン・ピラゾロン溶液：1—フェニル・3—メチル・5—ピラゾロン0.1gを水浴上で65~70℃にあたためた蒸留水で溶解し、室温まで放冷する。別にビス(1—フェニル・3—メチル・5—ピラゾロン)0.02gをピリジン20mlに溶かし、この溶液を前の溶液に加えて混和する。1—フェニル・3—メチル・5—ピラゾロンが完全に溶けない場合はろ紙でろ過する。この溶液は使用日ごとに調製する。
- (9)P—ジメチルアミノベンジリデンローダニン指示薬  
P—ジメチルアミノベンジリデンローダニン0.02gをアセトン100mlに溶解する。
- (10)N/10硝酸銀溶液：硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )17gをかつ色メスフラスコ(1ℓ)にとり、蒸留水にとかし1ℓとする。本溶液の力価を求めるにはビューレットを用い、N/10塩化ナトリウム溶液25mlを白磁皿にとり、これにクロム酸カリウム溶液0.2mlを加えかくはんしながら、ビューレットから上記の硝酸銀溶液を

滴下して淡黄かっ色を呈するまで滴定する。要した硝酸銀溶液の  $m\ell$  数(a)を求め、次式によってその力価を算定する。

$$\text{力価}(F) = \frac{25}{a}$$

(11) N/10 塩化ナトリウム溶液 : あらかじめ  $500 \sim 650^\circ\text{C}$  で約1時間乾燥し、デシケーター中で放冷した塩化ナトリウム標準試薬  $5.8443g$  をメスフラスコ ( $1\ell$ ) にとり、蒸留水に溶かして全量を  $1\ell$  とする。

(12) クロム酸カリウム : クロム酸カリウム ( $K_2CrO_4$ )  $50g$  を少量の蒸留水にとかした後、これにわずかに赤色の沈殿が生ずるまで硝酸銀 ( $10\%$ ) を加えて過し、そのろ液に蒸留水を加えて  $1\ell$  とする。

(13) シアン標準原液 : シアン化カリウム ( $KCN$ )  $2.51g$  をメスフラスコ  $1\ell$  にとり蒸留水にとかし  $1\ell$  とする。

この溶液の濃度は、次の方法で求める。

本溶液  $100m\ell$  をピペットを用いビーカーにとり P-ジメチルアミノベンジリデンローダニン指示薬  $0.5m\ell$  を加え、これを N/10 硝酸銀溶液でだいたい赤色を呈するまで滴定し、これに要した硝酸銀溶液の  $m\ell$  数(a)を求め、本溶液  $1m\ell$  中に含まれるシアンイオンの  $mg$  数(x)を算定する

$$x = aF \times 5.204 \times \frac{1}{100}$$

F : N/10 硝酸銀の力価

(14) シアンイオン標準溶液 : 原液  $10m\ell$  を正しくとりメスフラスコ ( $1\ell$ ) に移し、これに水酸化ナトリウム溶液 ( $0.1N$ )  $50m\ell$  を加え、蒸留水を用いて  $1\ell$  とする、さらにこの  $10m\ell$  を正しくとり、メスフラスコ ( $100m\ell$ ) に移し、蒸留水を用いて  $100m\ell$  とする。この溶液  $1m\ell$  はシアンイオン  $CN^-$  約  $0.001mg$  を含む。

(15) 蒸留装置 : 蒸留フラスコの内容  $500m\ell$ 、または  $1\ell$  とする。

(16) マントルヒーター :  $400W$

(17) スライダック :  $10A$  用

(18) ガラスビーズ

(19) 分光光度計

### 3. 操作手順

操 作 手 順	備 考
1) 検水の適量を取り、フェノールフタレ	1) $100 \sim 500m\ell$ とする。東海周辺は

操 作 手 順	備 考
<p>イン指示薬を2～3滴加え酢酸(1+10)または水酸化ナトリウムで中和する。</p> <p>2) この溶液をガラスビーズ数個を入れた蒸留フラスコに移し入れ, さらにEDTA溶液(10%)10ml, リン酸10mlを加えふりませ, 冷却管をとりつける。</p> <p>3) 水酸化ナトリウム(1N)20mlの入ったメスシリンダー(100ml)を冷却管の先端におき, その先端が水酸化ナトリウム溶液に浸るようセットする。</p> <p>4) マントルヒーターで加熱して毎分2～3mlの留出速度で約100mlまで蒸留する。</p> <p>5) 留出液にフェノールフタレイン指示薬を数滴加え, 酢酸(1+10)で中和して, メスフラスコ(200ml)に移し入れ, 蒸留水で200mlとする。</p> <p>6) この溶液20～25mlをメスフラスコ(50ml)に正しく分液し, 緩衝溶液10ml, クロラミンT溶液1mlを加えて混和して, 2～3分間放置する。</p> <p>7) ビリジン・ピラゾロン溶液10mlを加え, 蒸留水で50mlにし混和する。約25℃の水浴中に30分間静置する。</p> <p>8) 20mmセル, 波長620nmでの吸光度を測定し, あらかじめ作成してある検量線よりシアン量を求める。</p>	<p>500mlを採取する。</p> <p>4) スライダック電圧は約70Vである。</p>

#### 4. 備 考

##### 1. 検量線の作り方

シアン標準溶液, 0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0mlをメスフラスコ(50ml)にとり緩衝溶液10ml, クロラミンT溶液1mlを加えて混和し, 2～3分間放置する。以

後、操作手順7)以降を行い作成する。

2. 検水中に油脂類が含まれる場合は、酢酸でPH値を6~7にして試料の2%量のn-ヘキサンまたは、クロロホルムで短時間に抽出除去した後、蒸留する。

### 3. 文 献

- 1) 厚生省衛生検査指針, 上水試験方法, 1965
- 2) 日本規格協会, 工場排水試験方法 JIS .K0102-1964 JIS .K0102-1971
- 3) 日本下水道協会, 下水試験方法, 1967
- 4) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, published by the American Public Health Association (1965) P455~457

## Ⅲ-6. 原子吸光法によるカドミウム、クロム、銅の定量

### 1. 要 旨

試料中の有機物を硫酸, 硝酸で加熱分解し, 乾固して, 塩酸で溶解する。定容にした後, 吸光度を測定し, 同時に測定して作成した検量線より, 含有量を求める。この方法は0.002 mg/l以上のカドミウム 0.01 mg/l以上のクロム, 0.005 mg/l以上の銅に適用できる。

### 2. 試薬および器具

- 1) 硫 酸 ( 1 + 1 )
- 2) 硝 酸
- 3) 塩 酸 ( 1 + 1 )
- 4) カドミウム, クロム, 銅, 原子吸光用 標準溶液
- 5) 原子吸光装置

### 3. 操作手順

操 作 手 順	備 考
1) 試料1 lをビーカーにとり硫酸(1+1) 10 ml, 硝酸10 mlを加えて加熱乾固する。	
2) 放冷後, 塩酸(1+1) 20 mlを加え加熱溶解する。	
3) No. 2 ろ紙を用いてろ過し, ろ紙を水で3回洗浄する, ろ液はメスフラスコ(100ml)に受け標線まで水を加えてふりまぜる。	
4) アセチレン-空気フレイムを用い, 吸	4) 分析機器取扱法,

操 作 手 順	備 考
光度を測定し、同時に作成した検量線より濃度を計算する。	分析課編集，1973年によって測定する。

測定条件                      パーキンエルマー 403 型

	Cr	Cu	Cd
波 長 (nm)	357.9	324.7	228.8
スリット	3	4	4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 流量目盛	31	37.5	37.5
AIR 流量目盛	60	60	60

4. 備 考

1) 検量線の作り方

メスフラスコ (100ml) 6個を用意し、クロムを0, 50, 100, 200, 500, 1000 $\mu$ g, 銅を0, 100, 500, 1000, 3000, 5000 $\mu$ g, カドミウム0, 10, 20, 50, 100, 200 $\mu$ gをそれぞれ段階的に加える。さらに塩酸(1+1)10mlを加え蒸留水で100mlとする。それぞれの測定条件で吸光度を測定して、濃度と吸光度の関係線を作り検量線とする。

#### Ⅳ 排水の規制値および分析方法

排水の汚濁規制は、公害対策基本法に定められている環境基準を確保するために、水質汚濁防止法によって排水基準を定めることが決められ、これを受けた総理府令によって排水の許容限度が示めされている。また水質汚濁防止法では、各都道府県条令によって、さらにきびしい規制ができるようになっており、茨城県においては、溶解性マンガン、クロム、フッ素などがさらにきびしく規制されている。

またこれら規制物質の検定法は総理府令を受けた、経済企画庁告示によって指定されている。

○総理府令：排水基準を定める総理府令、

昭和46年6月

○県条令：茨城県公害防止条令

排水の規制値および分析方法

項目	規制値		分析方法			
	総理府令	県条令	指定・検定法		その他	
			方法	定量下限	方法	定量下限
Cdその化合物	mg/l 0.1	mg/l 0.1	JISK-0102,401 ジチゾン吸光々度法	サンプル 100ml-0.01mg/l	原子吸光法 ポーラログラフ法	100ml-0.01mg/l 100-0.02
CN化合物	1	1	※29.3 チオシアン酸第二水銀法	500-0.02	硝酸銀法 ビリジニピラゾン法 イオン電極法	500-1 500-0.01 500-0.02
有機リン化合物	1	1	23 クロマト分離	アベレルーノリス法 P-ニトロフェノール法	100-0.1 100-0.4	
Pbその化合物	1	1	39.1 ジチゾン吸光々度法		原子吸光法 ポーラログラフ法	100-0.04 100-0.02
6価クロム化合物	0.5	0.5	51.2.1 ジフェニルカルバジッド吸光々度法	100-0.02	原子吸光法 滴定法	100-0.02 2mg
As化合物	0.5	0.5	48 モリブデン青法 ジエチルジチオカルバミン酸銀法	500-0.002 500-0.004	原子吸光法	50-0.006
Hg化合物	不検出 (0.02)	不検出 (0.02)	※-1 ジチゾン吸光々度法	50-0.02	原子吸光法	50-0.0002
アルキル水銀	不検出 (0.001)	不検出 (0.001)	※-1 ガスクロマトグラフ法 薄層クロマトグラフ分離ジチゾン法	100-0.001 100-0.001	原子吸光法	50-0.0002
Zn	5	5	38.1 ジチゾン法 ジコン法	100-0.05 100-0.02	原子吸光法 ポーラログラフ法	100-0.02 100-0.4
Cu	3	3	37.1 DDTC吸光々度法	100-0.02	原子吸光法 ポーラログラフ法	100-0.01 100-0.3
溶解性鉄	10	10	47.1 O-フェナントロリン吸光々度法	100-0.05	原子吸光法	100-0.02
溶解性マンガン	10	1	46 過ヨウ素酸カリウム酸化法 ホルムアルドキシム法 原子吸光法	100-0.1 100-0.1 100-0.02		
Cr	2	1	51.1.1 ジフェニルカルバジッド吸光々度法	100-0.02	原子吸光法	100-0.02
F	15	8	28 La-アリザリンコンプレクソン 吸光々度法	100-0.03	イオン電極法	
PH	海域 5.0~9.0 海域外 5.8~8.6	5.8~8.6	ガラス電極法			
BOD	160 (日間平均120)	60	16 ウインクラアジ化ナトリウム変法			
SS(浮遊物質)	200 (日間平均150)	90	10.2.1 ろ過法			
n-ヘキサン抽出物 鉱物油	5	5	※-1 n-ヘキサン抽出重量法			
n-ヘキサン抽出物 植物油	30	10	※-1 n-ヘキサン抽出重量法			
フェノール類	5	1	20.4 アミノアンチピリン法			
大腸菌群数	日間平均 3000	日間平均 3000	※-2			

※ 工場排水試験方法 JISK-0102,1971

※-1 排水を定める総理府令第3条の規定に基づき、経済企画庁長官が定める方法、告示46.6 附表の1, 2, 3, 4

※-2 下水の水質の検定方法に関する省令に規定する方法、37年、建設省、厚生省令第1号