

ml (1.0~5.0 ml : 吸光度 A_s が 0.4~0.7 程度になるよう、光度計の機種に合わせて選ぶこと) および水 v ml をとり、それぞれ試料の場合と同様に操作して吸光度 A_s および水を用いた空標準溶液の吸光度 A_o を測定し、Zn 含量を計算する。

〔計 算 式〕

$$\text{Zn}^{2+}(\text{mg/l}) = 5 \times v \times \frac{A - A_b}{A_s - A_o} \times \frac{1}{V}$$

V : 試料採取量 (ml)

v : 亜鉛標準溶液の採取量 (ml)

A : 試料からの吸光度

A_b : 空試験溶液からの吸光度

A_s : 亜鉛標準溶液からの吸光度

A_o : 水からの吸光度

7-18 総水銀の定量

〔現地処理〕

試料適当量に溶液の色が淡赤紫色を呈するまで過マンガン酸カリウム溶液 (0.1 N 硫酸溶液) を滴加したのち、試験室に送る。

(1) 還元気化法による定量

〔原 理〕

試料を硫酸酸性過マンガン酸カリウムによって湿式酸化し、得られた分解液に塩化第一スズ溶液を加えて還元する。発生する還元水銀蒸気を原子吸光吸収管中

に循環させ、波長 253.7 nm の吸光度を測定する方法である。

〔試 薬〕

① 塩化第一スズ溶液

塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 10 g に 0.5 N 硫酸 (15 → 1,000) を加えて溶かし、100 ml とし、これを塩化第一スズ溶液とする。

② 100 ppm 水銀標準原液

塩化第二水銀 0.135 g に 10%硫酸 (5.7 → 100) 10 ml および水を加えて溶かす。これをメスフラスコに移し、過マンガン酸カリウム溶液 (1 → 300) を液が紅色を呈するまで滴加したのち、水を加えて、1 l とし、これを 100 ppm 水銀標準原液とする。

100 ppm 水銀標準原液 1 ml = 100 μg Hg

③ 1 ppm 水銀標準溶液

100 ppm 水銀標準溶液 10 ml をメスフラスコにとり、水を加えて 1,000 ml とし、これを 1 ppm 水銀標準溶液とする。この 1 ppm 水銀標準溶液は使用のつど調製する。

1 ppm 水銀標準溶液 1 ml = 1 μg Hg

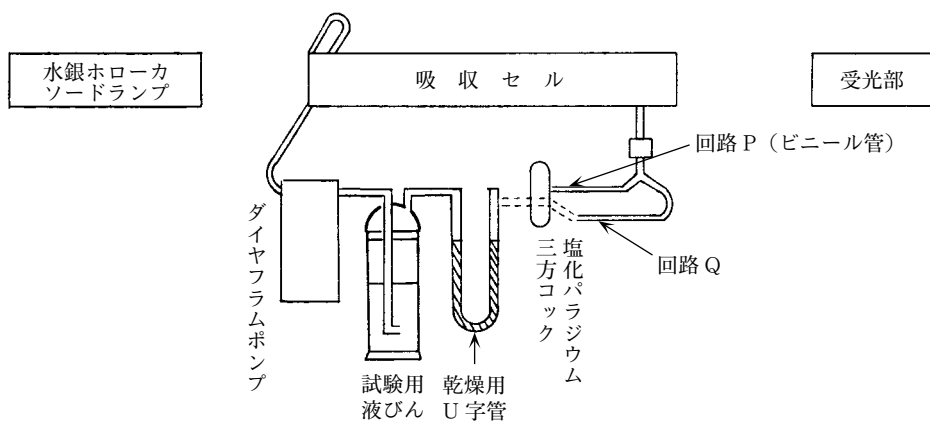
④ 0.1 ppm 水銀標準溶液

1 ppm 水銀標準溶液 10 ml をメスフラスコにとり水を加えて 100 ml とし、これを 0.1 ppm 水銀標準溶液とする。0.1 ppm 水銀標準溶液 1 ml = 0.1 μg Hg

〔器具および装置〕

器具：還流冷却器

装置：この測定方法に使用する装置は、次の第 7-2



第 7-2 図 還元気化法装置

- 注 (1) 受光部の波長調整部は、253.7 nm に調整する。
 (2) 吸収セルは、内径 20~30 mm、長さ 100~300 mm の石英ガラス管で作られたものまたは塩化ビニール管の両端に石英ガラスを接着して作られたものによる。
 (3) ダイヤラムポンプは、毎分 1.5 l 以上の空気を循環することができるポンプで、試料ガスに接する金属部分には、コロジオンを塗っておくものとする。
 (4) 接続管は、内径 8 mm の軟質塩化ビニール管とする。
 (5) 乾燥用 U 字管には、過塩素酸マグネシウムの顆粒を入れる。
 (6) 試験溶液びんは、内容量 250 ml のガラスろ過板付洗気びんとする。
 (7) 塩化パラジウム管は径 6 mm、長さ数 cm のガラス管で、内部に 1%塩化パラジウム溶液に浸したのち風乾したガラスウール適量を充てんする。水銀除去能力が低下すれば新しいものと交換する。

図のように組む。

〔試験操作〕

試験溶液および空試験溶液の調製

① 試料が有機物および硫化物を含まない場合

(1) 試験溶液

試料を直ちに試験溶液とする。ただし現地において、試料に過マンガン酸カリウム液(1→300)を液の色が紅色を呈するまで滴加したものをを用いる。

(2) 空試験溶液

水を空試験溶液とする。

② 試料が有機物または硫化物を含む場合

(1) 試験溶液

試料 200 ml を丸底フラスコにとり、硫酸 10 ml を加えた後、過マンガン酸カリウム 1g を加える。これに還流冷却器を付けて加熱する。この場合において、過マンガン酸カリウムの赤紫色が消えたときは、冷却してさらに過マンガン酸カリウム 1g を加え加熱し、過マンガン酸カリウムの赤紫色が約 30 分間加熱しても消えないようになるまでこの操作を繰り返す。次にこれを冷却した後、過マンガン酸カリウムの赤紫色が消えるまで 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を加える。これに水を加えて 300 ml とし、これを試験溶液とする。

(2) 空試験溶液

水 200 ml を丸底フラスコにとり(1)と同様に操作してできた溶液を試験溶液とする。

吸光度の測定

(1) 試験溶液および空試験溶液各 V ml (100 ml 以下とする)にそれぞれ水を加えて 100 ml としたものをそれぞれ試験溶液びんにとり、これに 10 N 硫酸 10 ml を加え、これをそれぞれ第 7-2 図の装置に連結する。次にこの試験溶液びんに塩化第一スズ溶液 10 ml を加えて直ちに栓をする。

三方コックを回路 P の方に開き、ダイアフラムポンプにより、空気を循環させ、記録計の指度が上昇して一定値を示したときの吸光度を測定し、それぞれ A_1 およ Ab_1 とする。次に三方コックを回路 Q に切り換えて通気を続け、吸光度を測定して A_2 およ Ab_2 とし、 $A_1 - A_2$ を A 、 $Ab_1 - Ab_2$ を Ab とする。ついで第 7-2 図の装置の一部の連結をはずして通気を続け、記録計の指度が原点にもどるまで水銀を追い出す。

(2) 0.1ppm 水銀標準溶液 v ml に水を加えて 100 ml としたものと水 100 ml をそれぞれ試験溶液びんにとり、(1)と同様に操作して吸光度を測定し、それぞれ As およ Ao とする。

〔計算式〕

$$\text{Hg}(\text{mg}/l) = 0.1 \times v \times \frac{A - Ab}{As - Ao} \\ \times \frac{\text{試験溶液全量}(ml)}{\text{試験溶液採取量}(ml)} \\ \times \frac{1}{\text{試料採取量}(ml)}$$

v : 水銀標準溶液採取量 (ml)

A : 試験溶液からの吸光度

Ab : 空試験溶液からの吸光度

As : 水銀標準溶液からの吸光度

Ao : 水からの吸光度

(2) 還元気化・金アマルガム法 (原子吸光法) による定量

〔現地処理〕

試料 1 l につき、硝酸 10 ml を加え (pH が約 1 になるように硝酸を加える)、試験室に送る。

〔原理〕

試料を酸素気流中で燃焼させ、気化した水銀蒸気を過マンガン酸溶液に吸収させたのち、塩化第一スズ溶液を用いて還元再気化し、気化した水銀を金アマルガムとして捕集し、捕集剤を高温に加熱してアマルガムを分解し、気化した水銀を吸収セルに送り、原子吸光法で測定する方法である。

〔試薬〕

① 粉末水酸化カルシウム

市販試薬特級の適量を約 500°C の電気炉に約 3 時間入れ、試薬中に含まれている水銀を取り除く。

② 過マンガン酸溶液

三角フラスコに 1 N 硫酸 1 l およ 過マンガン酸カリウム 1g とを入れ、ロートをかぶせ、約 1 時間静かに煮沸し、冷後ろ過する。

③ 塩化第一スズ溶液

塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 100 g に 1 N 硫酸 (30→1,000) 1 l を加えて溶かし、ろ過する。

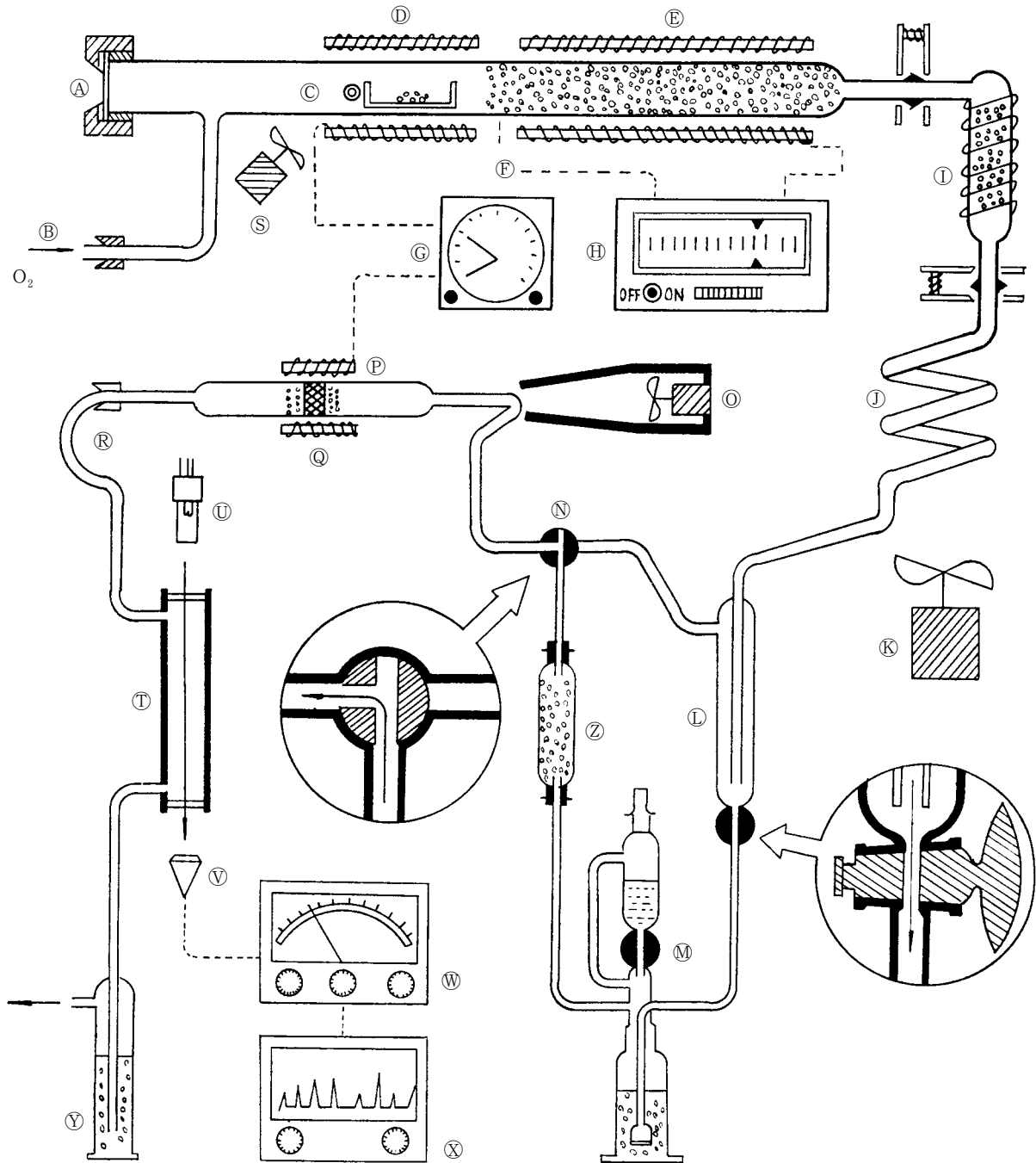
④ 100 ppm 水銀標準原液

塩化第二水銀 0.135 g に 1 N 硫酸 (30→1,000) 20 ml およ 水を加えて溶かす 。これをメスフラスコに移し、過マンガン酸溶液を液が紅色を呈するまで滴加したのち、水を加えて 1 l とし、これを 100 ppm 水銀標準原液とする。

$$100 \text{ ppm 水銀標準原液 } 1 \text{ ml} = 100 \mu\text{g Hg}$$

⑤ 1 ppm 水銀標準溶液

100 ppm 水銀標準原液 10 ml およ $\text{過マンガン酸溶液 1 滴をメスフラスコにとり、水を加えて 1 l とし}$ 、



第 7-3 図 還元気化・金アマルガム法装置

- | | | |
|---|---|---|
| ① 中和剤 (炭酸ナトリウム) | ④ 試料燃焼炉 | ⑦ ファン |
| ② 酸素流入口 | ⑤ 燃焼炉 | ⑧ セル |
| ③ 石英ボート | ⑥ 熱電対 | ⑨ UVランプ |
| ④ 試料燃焼炉 | ⑦ 熱電対 | ⑩ 増幅器 |
| ⑤ 燃焼炉 | ⑧ プログラマー | ⑪ 水銀検出計 |
| ⑥ 熱電対 | ⑨ プログラマー | ⑫ 記録計 |
| ⑦ 熱電対 | ⑩ 温度調節器 | ⑬ 水銀吸収びん |
| ⑧ プログラマー | ⑪ 温度調節器 | ⑭ 水銀吸収びん |
| ⑨ 温度調節器 | ⑫ 中和剤 (炭酸ナトリウム) | ⑮ 空気冷却器 |
| ⑩ 中和剤 (炭酸ナトリウム) | ⑬ 空気冷却器 | ⑯ ファン |
| ⑪ 空気冷却器 | ⑭ ファン | ⑰ 水分凝縮器 |
| ⑫ ファン | ⑮ 水分凝縮器 | ⑱ 水銀吸収ユニット |
| ⑬ 水分凝縮器 | ⑯ 水銀吸収ユニット | ⑲ 三方バルブ |
| ⑭ 水銀吸収ユニット | ⑰ 三方バルブ | ⑳ 水銀捕集部 |
| ⑮ 三方バルブ | ⑱ 水銀捕集部 | ㉑ 水銀放出ヒーター |
| ⑯ 水銀捕集部 | ㉑ 水銀放出ヒーター | ㉒ 乾燥剤 [Mg(ClO ₄) ₂] |
| ⑰ 水銀放出ヒーター | ㉒ 乾燥剤 [Mg(ClO ₄) ₂] | |
| ⑱ 乾燥剤 [Mg(ClO ₄) ₂] | | |