

これを1 ppm水銀標準溶液とする。なお、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

⑥ 0.05 ppm水銀標準溶液

1 ppm水銀標準溶液 5 ml および過マンガン酸溶液 1 滴をメスフラスコにとり、水を加えて 100 ml とし、これを 0.05 ppm 水銀標準溶液とする。なおこの 0.05 ppm 水銀標準溶液は、使用のつど調製する。

0.05 ppm水銀標準溶液 1 ml = 0.05 μg Hg

〔器具および装置〕

装置：第7-3図の還元気化・金アマルガム法装置を用いる。

〔試験操作〕

① 試料 V ml (通常 1~2 ml) を石英ボートにとり、これに粉末水酸化カルシウム 0.5 g を加えたのち、第7-3図の装置の燃焼炉に入れ、流量 1 l/分の酸素気流中で 800°C に加熱して約 10 分間燃焼させる。あらかじめ 50~100 ml のインピンジャーに過マンガン酸溶液 25 ml を入れておき、燃焼ガスをこの中に吸収させる。次に、この過マンガン酸溶液中に塩化第一スズ溶液 10 ml を加え還元再気化し (流量 1 l/分、通気時間 10 分間以上) 気化した水銀を捕集剤上に金アマルガムとして捕集する。次に、捕集剤の温度を約 700°C に加熱し、アマルガムを分解して、水銀蒸気を吸収セルに送り、ピーク高を測定してこれを A とする。

② 0.05 ppm水銀標準溶液 1 ml および水 1 ml ずつをそれぞれ石英ボートにとり、これに粉末水酸化カルシウム 0.5 g を加え、以下①と同様に操作し、得られたピーク高を  $A_s$  および  $A_o$  とする。

〔計算式〕

$$\text{Hg}(\text{mg}/\text{l}) = 0.05 \times \frac{A - A_o}{A_s - A_o} \times \frac{1}{V}$$

V : 試料採取量 (ml)

A : 試料からの吸光度

$A_o$  : 水からの吸光度

$A_s$  : 水銀標準溶液からの吸光度

## 7-19 重金属 (鉛・銅・鉄およびマンガン) の一斉分析

〔現地処理〕

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

## (1) DDTc・MIBK 抽出原子吸光法による定量

〔原 理〕

試料中に含まれる塩類の干渉を抑制し、かつ、各元素の感度を上昇させる目手でジエチルジチオカルバミン酸の鉛、銅、鉄およびマンガンキレートにメチルイソブチルケトンで抽出濃縮し、1 回の前処理で数種類の金属元素を迅速簡易に原子吸光により定量する方法である。

〔試 薬〕

① 鉛標準原液

硝酸鉛 0.160 g に 10%硝酸 (10.5→100) 10 ml を加えて溶かす。これをメスフラスコに移し、水を加えて 1 l とし、これを鉛標準原液とする。

鉛標準原液 1 ml = 100 μg Pb

② 鉛標準溶液

鉛標準原液 100 ml をメスフラスコにとり、水を加えて 1 l とし、これを鉛標準溶液とする。

なお、この鉛標準溶液は、使用のつど調製する。

鉛標準溶液 1 ml = 10 μg Pb

③ 銅標準原液

硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0.394 g に水約 200 ml および 10%硫酸 (5.7→100) 10 ml を加えて溶かす。これをメスフラスコに移し、水を加えて 1 l とし、これを銅標準原液とする。

銅標準原液 1 ml = 100 μg Cu

④ 銅標準溶液

銅標準原液 10 ml をメスフラスコにとり、水を加えて 100 ml とし、これを銅標準溶液とする。なお、この銅標準溶液は、使用のつど調製する。

銅標準溶液 1 ml = 10 μg Cu

⑤ 鉄標準原液

硫酸第二鉄アンモニウム ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ) 8.634 g に 2 N 硫酸 (3→50) 5 ml および水約 100 ml を加えて溶かす。これをメスフラスコに移し、水を加えて 1 l とし、これを鉄標準原液とする。

鉄標準原液 1 ml = 1,000 μg Fe

⑥ 鉄標準溶液

鉄標準原液 10 ml をメスフラスコにとり、0.2 N 硫酸 (3→500) を加えて 1 l とし、これを鉄標準溶液とする。なお、この鉄標準溶液は、使用のつど調製する。

鉄標準溶液 1 ml = 10 μg Fe

⑦ マンガン標準原液

過マンガン酸カリウム 0.290 g に水約 100 ml および硫酸 1 ml を加えて溶かす。これに亜硫酸水素ナトリウム 0.5 g を加えて還元し、加熱して二酸化硫黄を

追い出す。次にこれを冷やした後、メスフラスコに移し、水を加えて 1 l とし、これをマンガン標準原液とする。

マンガン標準原液 1 ml = 100 μg Mn

#### ⑧ マンガン標準溶液

マンガン標準原液 10 ml をメスフラスコにとり、水を加えて 100 ml とし、これをマンガン標準溶液とする。なお、このマンガン標準溶液は、使用のつど調製する。

マンガン標準溶液 1 ml = 10 μg Mn

#### ⑨ 25%クエン酸二アンモニウム溶液

#### ⑩ ブロームチモールブルー試液

ブロームチモールブルー（特）0.1 g をエタノール（95%）50 ml に溶かし、水でうすめて 100 ml とする。

#### ⑪ アンモニア水

#### ⑫ 硫酸アンモニウム溶液

硫酸アンモニウム 40 g をとり水でうすめて 100 ml とする。

#### ⑬ 1%ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液

[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N·CS<sub>2</sub>Na·3H<sub>2</sub>O] 使用のつど調製する。

#### ⑭ メチルイソブチルケトン

[CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

#### [器具および装置]

原子吸光分光光度計（予混バーナー）一式

#### [試験操作]

① 現地処理した試料  $V$  ml（50～200 ml とする）および空試験溶液として水  $V$  ml ずつをそれぞれ分液ロートにとり、これに 25%クエン酸二アンモニウム溶液 10 ml を加える。これにブロームチモールブルー試液 2 滴を加えて溶液の色が黄色から緑色になるまでアンモニア水で中和する。これに硫酸アンモニウム溶液 10 ml および水を加えて 100～250 ml の間の一定量とする。これに 1%ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液（DDTC 溶液、用時調製）10 ml を加えて数分間放置した後、メチルイソブチルケトン（MIBK）20 ml を加えて 1 分間激しく振りまぜる。MIBK 層の分離後 MIBK 層を分取し、この液について原子吸光光度法を行い、吸光度を測定して、それぞれ  $A$  および  $Ab$  とする。

この際、測定波長は金属ごとに次のとおりとする。

Pb : 283.3 nm                  Fe : 248.3 nm

Cu : 324.7 nm                  Mn : 279.5 nm

なお、同一の MIBK 層を用いて、鉄およびマンガンと同時に定量する場合は、鉄およびマンガンの DDTC キレートは不安定なので、他の金属を測定す

る前に、次のようにして鉄およびマンガンの測定を行う。すなわち、MIBK と振りまぜたならば、MIBK 層の分離後、直ちに鉄についての測定を行う。

一連の試料についての鉄の測定が終了したならば、一試料ごとに再び抽出びんを振りまぜ、MIBK 層の分離後直ちにマンガンについての測定を行う。

鉄およびマンガンの測定が終了したならば、他の金属の測定を行う。

② 各金属標準溶液および水  $v$  ml ずつをそれぞれ抽出びんにとり、以下①と同様に操作して吸光度を測定し、それぞれ  $As$  および  $Ao$  とする。

#### [計算式]

鉛・銅・鉄およびマンガンの場合

$$\begin{aligned} & \text{Pb}^{2+} \cdot \text{Cu}^{2+} \cdot \text{Mn}^{2+} \text{ または総鉄(II+III) (mg/l)} \\ & = 10 \times v \times \frac{A - Ab}{As - Ao} \times \frac{\text{試験溶液全量(ml)}}{\text{試験溶液採取量}} \\ & \quad \times \frac{1}{V} \end{aligned}$$

$V$  : 試料採取量 (ml)

$v$  : 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

$As$  : 標準溶液からの吸光度

$Ao$  : 水からの吸光度

#### (2) ジルコニウム共沈・原子吸光法による定量

#### [原理]

水酸化ジルコニウムの共沈特性を応用して、試料中に含まれる鉛、銅、鉄およびマンガンを分離濃縮し、炭素管原子吸光法により定量する方法である。

#### [試薬]

① 鉛、銅、鉄およびマンガン標準溶液の調製法は DDTC・MIBK 抽出原子吸光法に準ずるが鉛、銅、鉄は 1 ppm、マンガンは 0.1 ppm とする。

② ジルコニウム溶液（3.5%）：特級オキシ塩化ジルコニウム（ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O=322.24）3.5 g を水で 100 ml とする。本溶液 1 ml はジルコニウムの 10 mg に相当する。

③ 塩酸溶液（2 N）：特級塩酸より調製する。

④ アンモニア水（10%）：特級アンモニア水より新製する。

⑤ メタクレゾールパープル溶液（0.1w/v, %）：メタクレゾールパープル（特）0.1 g をエタノール（95%）50 ml に溶かし、水を加えて 100 ml とする。

### 〔器具および装置〕

炭素管原子吸光分光光度計一式

### 〔試験操作〕

① 試料（50～500 ml）および空試験溶液をそれぞれコニカルビーカーにとり、塩酸を加えて酸性（pH1付近）とし、ジルコニウム溶液 1.0 ml を加える。これにメタクレゾールパープル溶液 2～3 滴を加えて、溶液の色が紅～黄色をへて紫色になるまでアンモニア水を滴加してアルカリ性（pH 9）とする。よく攪拌して水酸化ジルコニウムを沈降させる。

② ついで沈殿をろ紙 5 種 A を用いてろ過し、温水中で洗浄する。沈殿は 2N 熱塩酸約 20～30 ml で溶かしメスフラスコに洗い込み、冷後水を加えて 50 ml とする。

③ 各元素の中空陰極ランプを点灯し安定したのち鉛 283.3 nm、銅 324.7 nm、鉄 248.3 nm およびマンガン 279.5 nm の波長で吸光度を測定し、検量線から各元素量を求める。全操作にわたって空試験を行い結果を補正する。

④ 検量線の作製：鉛、銅（5～20 ppb）、鉄（10～100 ppb）、マンガン（1～5 ppb）を段階的につくり、試験操作と同様に操作して最終液量を 50 ml とし各元素量と吸光度と関係線を作製して次式より試料中各金属濃度を求める。

### 〔計算式〕

$$\text{Pb}^{2+} \cdot \text{Cu}^{2+} \cdot \text{Mn}^{2+} \text{ または 総鉄 (II + III) (mg/l)} \\ = St \times 50 \times \frac{A - Ab}{As - Ao} \frac{1}{\text{試料採取量 (ml)}}$$

St：標準溶液中の元素濃度（mg/l）

A：試験溶液中の吸光度

As：標準溶液の吸光度

Ab：空試験溶液の吸光度

Ao：水からの吸光度

## 7-20 フッ化物イオンの定量

### (1) イオン電極法による定量

#### 〔原理〕

フッ化物イオン電極を用いて行う方法である。

#### 〔試薬〕

##### ① TISAB—(1)

塩化ナトリウム 58g、クエン酸ナトリウム 1.0 g および酢酸 50 ml に水約 500 ml を加えて溶かした後、これに 5 N 水酸化ナトリウム液（20→100）を加え、pH メーターを用いて pH を 5.2 に調整し、さらに水を加えて 1 l とし、これを TISAB—(1) とする。

##### ② TISAB—(10)

塩化ナトリウム 58 g、クエン酸ナトリウム 10.0 g および酢酸 50 ml に水約 500 ml を加えて溶かした後、以下、TISAB—(1) と同様に調製し、これを TISAB—(10) とする。

##### ③ フッ化物イオン標準原液

乾燥したフッ化ナトリウム 0.221 g に水を加えて溶かし、1 l とし、これをフッ化物イオン標準原液とする。なお、このフッ化物イオン標準原液は、プラスチック製容器に入れ、2 週間ごとに新しく調製する。

フッ化物イオン標準原液 1 ml = 100 μg F<sup>-</sup>

##### ④ 10 ppm フッ化物イオン標準溶液

フッ化物イオン標準原液 10 ml をとり、水を加えて 100 ml とし、これを 10 ppm フッ化物イオン標準溶液とする。なお、この 10 ppm フッ化物イオン標準溶液は、使用のつど調製する。

10 ppm フッ化物イオン標準溶液 1 ml = 10 μg F<sup>-</sup>

##### ⑤ 1 ppm フッ化物イオン標準溶液

10 ppm フッ化物イオン標準溶液 10 ml をとり、水を加えて 100 ml とし、これを 1 ppm フッ化物イオン標準溶液とする。なお、この 1 ppm フッ化物イオン標準溶液は、使用のつど調製する。

1 ppm フッ化物イオン標準溶液 1 ml = 1 μg F<sup>-</sup>

##### ⑥ 0.1 ppm フッ化物イオン標準溶液

1 ppm フッ化物イオン標準溶液 10 ml をとり、水を加えて 100 ml とし、これを 0.1 ppm フッ化物イオン標準溶液とする。なお、この 0.1 ppm フッ化物イオン標準溶液は、使用のつど調製する。

0.1 ppm フッ化物イオン標準溶液 1 ml = 0.1 μg F<sup>-</sup>

### 〔器具および装置〕

水蒸気蒸留装置一式

装置：この測定方法に使用する装置は、1mV 単位まで読むことができる高入力抵抗ミリボルト計およびフッ化物イオン電極とする。

### 〔試験操作〕

① 0.1 ppm フッ化物イオン標準溶液、1 ppm フッ化物イオン標準溶液、10 ppm フッ化物イオン標準溶液およびフッ化物イオン標準原液 50 ml ずつをそれぞれのビーカーにとり、これらに TISAB—(10) 50 ml ずつを加えた後、電極（フッ化物イオン電極および比較電極）を浸し、溶液をかきまぜながら、電位を読みとる。

片対数方眼紙の対数軸にフッ化物イオン濃度をととり、均等軸に電位をとって、その方眼紙の上にフッ化物イオン標準液およびフッ化物イオン標準原液のそれぞれの濃度を読みとった電位との関係をプロットし、この