

3074/02
日本分析化学会関東支部編

公害分析指針

5

水・土壌編 2-b

土壌中のNi, Hg, Cr,
Mn, As, CN, 硫化物

千葉盛人・渡部欣愛

江苏工业学院图书馆
藏书章

共立出版株式会社

70-90

目 次

ニッケル, 水銀, クロム, マンガン, ヒ素,

シアン, 硫化物	1
1. 概 要	1
2. ニッケル	2
吸光光度法—2 原子吸光光度法—9	
3. 水 銀	13
全水銀の定量—13 (吸光光度法—13 原子吸光光度法—20) アルキル水 銀化合物の定量—24 (ガスクロマトグラフ法—24 薄層クロマトグラフ分 離-吸光光度法—31)	
4. クロム	35
吸光光度法—36 容量法—43 原子吸光光度法—47	
5. マンガン	51
吸光光度法—51 原子吸光光度法—56	
6. ヒ 素	59
吸光光度法—61 容量法—65	
7. シアン	70
吸光光度法—71	
8. 硫化物	80
容量法—80	

索引

ア行

アルキル水銀化合物定量法概略……………25

カ行

活性アルミナ……………32
還元気化循環法……………20
クロムの吸収曲線……………42
クロムの検量線……………42
クロムの試験操作(原子吸光度法)……………48
クロムの試験操作(容量法)……………44
クロモソルプW……………25
コハク酸ジエチレングリコール……………25

サ行

シアソ蒸留装置……………73
シアソの検量線(ピリジン-ピラゾロン法) ……79
JIS R 5202 ポルトランドセメント
の分析法……………84
JIS M 0202 水中のシアソイオンの分析法 70
JIS M 0202 坑水、廃水試験方法 ……69
JIS M 8126 鉱石中のニッケルの分析方法 12
JIS M 8132 鉱石中のヒ素分析方法 ……69
JIS M 8215 鉄鉱石のマンガン分析法 ……58
JIS M 8224 鉄鉱石のクロム分析法 ……47, 50
JIS M 8226 鉄鉱石のヒ素分析方法 ……69
JIS K 0102 水中のシアソイオンの分析法 70
JIS K 0102 工場排水試験方法 ……12, 34
JIS G 1225 鉄および鋼中のヒ素定量方法 69
ジメチルグリオキシム……………2
ジメチルクロロシラン……………25
水銀検量線……………26
水銀ジチゾン錯塩の吸収曲線……………20
水銀標準原液……………16
全水銀の試験操作……………14
送気ポンプ……………21

タ行

脱クロム硫酸第2鉄溶液……………36
電子捕獲型検出器……………25, 30

ナ行

ニッケルの吸収曲線……………8, 9
ニッケルの原子吸光度法概略……………10
ニッケルの検量線……………8
ニッケルの試験操作(吸光度法A法) ……3
ニッケルの試験操作(吸光度法B法) ……4
ニッケル標準原液……………5

ハ行

ヒ化水素発生器および吸水管……………61
ピーク消去法……………30
ヒ素吸収曲線(Ag-DDC-ブルシン・クロロホルム法) ……65
ヒ素の検量線……………65
ヒ素の試験操作(Ag-DDC-ブルシン・クロロホルム法) ……60
ヒ素の試験操作概略(容量法)……………66
ヒ素標準液……………62
標準クロム溶液……………38
ピリジン-ピラゾロン法……………71

マ行

マンガンの原子吸光度法概略(DDTC法)……………56
マンガンの検量線(過硫酸アンモニウム法)……………55
マンガンの試験操作……………52
マンガン標準液……………53

ラ行

硫化物イオウの定量……………81

ニッケル, 水銀, クロム, マンガン, ヒ素, シアン, 硫化物

1. 概 要

底質や土壌中には産業廃水, ばいじんなどの影響を受けない自然の状態でもある種の金属は相当量存在しているものであるが, 工場や鉱山などの種類によってはその影響により特有の金属が異常に高濃度で蓄積することがある。特に海水域の場合には微量金属が底質中に集まる可能性が高く, これらの金属は時として農作物や底棲生物を経て人間に害を及ぼし, 大きな社会問題となった例がある。工場または鉱山の種類によって, 問題となりうる金属の種類も多くのもが考えられるが, ここでは, Ni, Hg, Cr, Mn, As および底質でこれらの金属とむすびついている CN, 硫化物についてその分析法を述べる。

2. ニ ッ ケ ル

2.1 概

要

土壌中の微量のニッケルの定量には、弱アンモニアアルカリ性溶液でジメチルグリオキシムに反応させ、生ずるニッケル錯塩を適当な溶媒で抽出分離してから吸光光度法、または原子吸光法で測定する方法と、クエン酸を加えた弱アンモニア性溶液から、Cd, Zn, Pb, Cu などとともに、ジエチルジチオカルバミン酸錯塩を生成させ、メチルイソブチルケトンを用いて抽出し原子吸光法で測定する方法が一般的である。

後者については、土壌中の Cd, Zn, Pb, Cu の項（水・土壌編 1-b）を参照していただくこととし、ここでは、ニッケルを選択的に分離して測定する方法について述べることにする。

2.2 吸 光 光 度 法

A. 原 理

王水-過塩素酸分解法により調製した試料溶液を用い、クエン酸二アンモニウムを加えアンモニア水で pH を 8.5~9.5 に調節し、ジメチルグリオキシムに反応させ、生ずるニッケル錯塩をクロロホルムで抽出し、これを希塩酸で逆抽出する。つぎに臭素水、アンモニア水、ジメチルグリオキシムを加え、生じるだいたい色ないし赤色のニッケル錯塩の吸光度を吸収極大 445 または 540

4 ニッケル

nm で測定する。

定量範囲は 2~50 μg が操作しやすいが、ニッケルが 50~500 μg を含む量を操作する場合も考慮し、発色時のニッケル量に応じてA法またはB法のいずれかを選択して行なう。

試験操作の概略を図 2.1 と図 2.2 に示す。

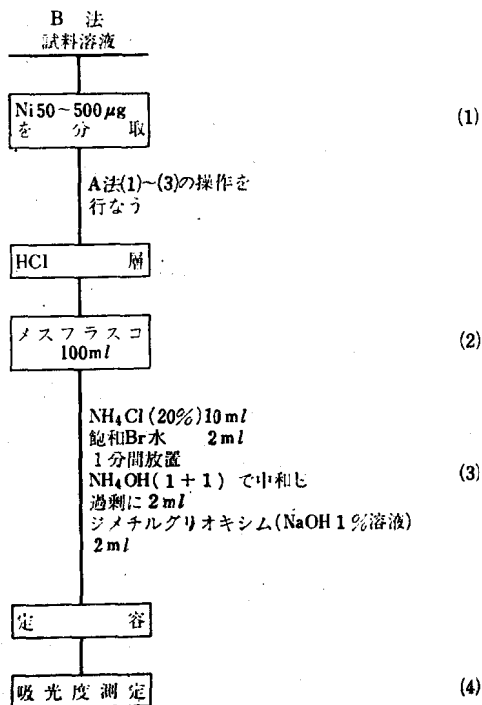


図 2.2 ニッケルの試験操作 (吸光度法 B法)

B. 試薬

塩酸 (1+20)

アンモニア水 (1+1) および (1+5)

塩化アンモニウム溶液 (20 $\text{w/v}\%$) 塩化アンモニウム 20 g を水に溶かして 100 ml とする。

臭素水 (飽和)

クエン酸二アンモニウム溶液 (50 $\text{w/v}\%$) クエン酸二アンモニウム 50 g
を水に溶かして 100 ml とする。

フェノールフタレインのエチルアルコール溶液 (0.5 $\text{w/v}\%$)

ジメチルグリオキシムのエチルアルコール溶液 (1 $\text{w/v}\%$) ジメチルグリ
オキシム 1 g をエチルアルコール (95 $\text{v/v}\%$) 100 ml に溶かし、不溶物があ
ればろ過する。

ジメチルグリオキシムの水酸化ナトリウム溶液 (1 $\text{w/v}\%$) ジメチルグリ
オキシム 1 g を水酸化ナトリウム溶液 (1 $\text{w/v}\%$) 100 ml に溶かし、不溶物が
あればろ過する。

クロロホルム

ニッケル標準原液 金属ニッケル (純度 99.9% 以上)* の 1 g を正確には
かりとり硫酸 (1+1) 20 ml に注意して加熱溶解し、室温に冷却後 1 l のメス
フラスコに入れ水で標線までうすめる。この溶液 1 ml は、ニッケル 1 mg を
含む。

ニッケル標準液 (100 $\mu\text{g Ni/ml}$) ニッケル標準原液 10 ml を正確にメス
フラスコ 100 ml にとり、水で標線までうすめる。

ニッケル標準液 (10 $\mu\text{g Ni/ml}$) ニッケル標準原液 10 ml を正確にメスフ
ラスコ 1 l にとり、水で標線までうすめる。

C. 器具および装置

分液漏斗 50~150 ml

光度計 光電光度計または光電分光光度計

D. 試験操作

試料溶液の調製 (王水-過塩素酸分解)

(1) 試料 5 g** をコニカルビーカー (200 ml) にはかり取る。これに硝酸
5 ml と塩酸 15 ml を加え、時計ざらでふたをして砂ざら上で静かに加熱分解す

* 金属ニッケルの代わりにつぎのように調製してもよい。すなわち硫酸ニッケルアンモニウム
(6水塩) 0.673 g を水と硫酸数滴に溶かしメスフラスコ 100 ml に入れて水で標線までう
すめる。

** 分析に供する試料の調製法および試料分解法については「水・土壌編 1-b (土壌中の Cd, Zn,
Pb, Cu) の 3. 試料調製法・4. 試料分解法」を参照のこと。

る。急激な反応がやんだら過塩素酸 20 ml を加え、再び砂ざら上で加熱分解する。加熱は内容物がシラップ状になるまで続けたのち、ビーカーを砂ざら上からおろして冷却する。

(2) ビーカーの壁を少量の水で洗ったのち、砂ざら上にのせ加熱し、過塩素酸の白煙が発生したらさらに 10 分間加熱を続ける。白煙が十分発生したら、コニカルビーカーを砂ざらからおろし室温まで冷却する。

(3) うすい塩酸 (1+10) 30 ml と温水 50 ml を加えて静かに加熱し、溶解する。

(4) 沈殿が沈降するのをまって、ろ紙 (5 種 B) でろ過する。ろ液は 200 ml のメスフラスコに受ける。ビーカーの中の残留物およびろ紙を少量の温塩酸 (1+10) で数回洗い、つぎに熱水を用いて数回洗浄する。この際ビーカーに残っている残留物を完全にろ紙上に移す必要はない。

(5) ろ液は室温まで冷却後、水を加えて標線までうすめる。これを試料溶液とする。

A 法

(1) 試料溶液から Ni として 50 μg 以下を含む量*を分取し、分液漏斗にとり、クエン酸二アンモニウム溶液 (50 % w/v) 10 ml を加え、これにアンモニア水 (1+1) を滴加し**リトマス試験紙を用いて中和し、なお過剰に 1 ml を加えてアルカリ性とする。中和により発熱した時は流水中で室温以下に冷却する。

(2) ジメチルグリオキシムのエチルアルコール溶液 (1 % w/v) 2 ml とクロロホルム 10 ml を加えて 1 分間激しく振る。静置後クロロホルム層を分液漏斗 50 ml に移す。水層にさらにクロロホルム 5 ml を加え、1 分間激しく振って抽出する。この操作をさらにもう一度繰り返し、クロロホルム層は全部を合わせる。これにアンモニア水 (1+50) 10~20 ml を加え、30 秒間激しく振

* 200 ml から 40 ml (試料 1 g 相当) を分取したときの定量範囲は 0~50 ppm である。

** アンモニア水の滴加を始めたとき、水酸化物の沈殿を生ずるようであれば滴加をただちに中止し、さらに 10 ml のクエン酸二アンモニウム溶液を加えたのち、アンモニア水の滴加を続ける。

り、しばらく静置してクロロホルム層を別の分液漏斗 50 ml に移す。

(3) これに塩酸 (1+20) 10 ml を加えて1分間激しく振り、しばらく静置後クロロホルム層は別の分液漏斗に移す。これに再び塩酸 (1+20) 5 ml を加えて同様の操作を行なってクロロホルム層を分離する。

(4) 逆抽出した塩酸溶液はメスフラスコ 25 ml に入れ、液量を水で約 15 ml とし、臭素水 (飽和) 2 ml を加えて振り混ぜ、1分間放置してニッケルを完全に酸化する。

(5) つぎにアンモニア水 (1+1) で中和し、過剰に 2 ml を加え、流水中で室温以下に冷却したのち、ジメチルグリオキシムの水酸化ナトリウム溶液 (1 w/v %) 2 ml を加え、水を標線まで加えてよく振り混ぜる。

(6) その一部を吸収セル 10 mm にとり、波長 450 nm 付近でその吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線からニッケル量を求め、試料中ニッケルの ppm を算出する。

(7) 全操作にわたって空試験を行ない、結果を補正する。

検量線の作成 ニッケル標準液 (10 $\mu\text{g Ni/ml}$) 0~5 ml をメスフラスコ 25 ml に段階的にとり、水を加えて液量を約 15 ml にしたのち、臭素水 (飽和) 2 ml を加える。ついでアンモニア水 (1+1) で中和し、過剰に 2 ml とジメチルグリオキシムの水酸化ナトリウム溶液 (1 w/v %) 2 ml を加え、水を標線まで加える。以下、本文と同様に操作してニッケル量と吸光度との関係線を作成する。

B法

(1) 試料溶液から Ni として 50~500 μg を含む量*を分取し、分液漏斗にとりA法の(1)から(3)の操作を行なう。

(2) 逆抽出した塩酸溶液はメスフラスコ 100 ml に入れ水で約 70 ml とし、つぎに塩化アンモニウム溶液 (20 w/v %) 10 ml** と臭素水 (飽和) 2 ml を加

* 試料溶液 200 ml から 40 ml (試料 1 g 相当) を分取したときの定量範囲は 50~500 ppm である。

** 塩化アンモニウムの添加は、ニッケルジメチルグリオキシムが沈殿するおそれがあるので、これを防ぐためである。

8 ニ ッ ケ ル

えて振り混ぜ、1分間放置する。

(3) アンモニア水 (1+1) で中和し、過剰に 2 mL を加え、流水中で室温以下に冷却したのち、ジメチルグリオキシムの水酸化ナトリウム溶液 (1^{w/v}%) 2 mL を加え、水を標線まで加えてよく振り混ぜる。

(4) 以下A法と同様に操作し、あらかじめ作成した検量線からニッケル量を求め、ニッケルの ppm を算出する。ただし検量線の作成には、ニッケル標準液 (100 $\mu\text{g Ni/mL}$) 0~5 mL を用いる。

E. 備 考

(1) 主に妨害する元素は、銅、マンガン、コバルト、クロムであるが、これらの元素が単独にニッケルと共存する場合は比較的影響が少なく、銅 10 mg、マンガン 20 mg、コバルト 2 mg、クロム 10 mg まで共存しても、ニッケルの吸光度に影響をおよぼさない。銅が多量に含まれるときは、クロロホルムの抽出で一部の銅錯塩が混入してくる。このときはジメチルグリオキシムの少量を溶かした希アンモニア (1+50) でクロロホルム層を洗浄することにより分離除去できる。

(2) ニッケルジメチルグリオキシムのクロロホルムによる抽出は pH 8~11 であり、最適は 8.5~9.5 である。

(3) ニッケルジメチルグリオキシム錯塩には 450 nm と 540 nm に極大吸

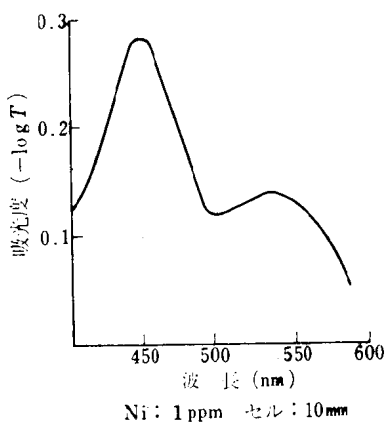


図 2.3 ニッケルの吸収曲線

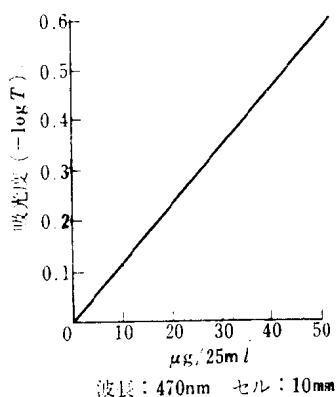


図 2.4 ニッケルの検量線

収があり、時間の経過とともに極大吸収波長が変化するが約 20 分近くまでは安定である。その後徐々に変化し約 90 分後には 470 nm に極大吸収波長のあ
る錯塩となる。吸光度の測定は発色後約 20 分以内に行なう。

(4) ニッケルの抽出にはジメチルグリオキシムのアルコール溶液を用いる
が発色時にはジメチルグリオキシムの水酸化ナトリウム溶液を用いるほうが錯
塩の安定性がよい。

酸化剤は臭素水のかわりにヨウ素溶液を用いてもよい。

(5) 検量線の一例をつぎに示す。

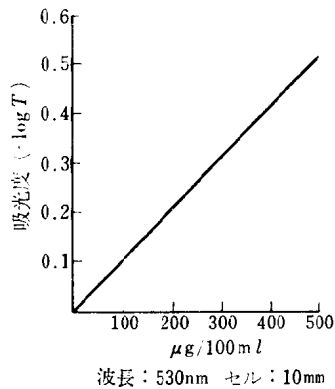


図 2.5 ニッケルの検量線

2.3 原 子 吸 光 光 度 法

A. 原 理

ニッケルをジメチルグリオキシムに反応させ、生ずるニッケル錯塩をクロロホルムで抽出し、これを希塩酸で逆抽出したのち一定容量とし、原子吸光光度法により 232.0 nm の波長を用いて吸光度を測定し定量する方法である。測定溶液中のニッケル濃度範囲は、使用する装置、バーナー、可燃性ガス、支燃性ガス、測定条件により異なるが、0.1~20 ppm が適当である。試験操作の概略を図 2.6 に示す。

B. 試薬

2.2Bに準じて調製する。

C. 装置

原子吸光分析装置一式、ニッケル中空陰極ランプ

D. 試験操作

(1) 2.2Dによって調製した試料溶液から Ni として 500 μg 以下を分取し、2.2D のA法(1)~(3)の操作を行ないニッケルジメチルグリオキシム錯塩のクロロホルム抽出層からニッケルを塩酸 (1+20) 10 ml で逆抽出する。

(2) 塩酸 (1+20) 5 ml で逆抽出をさらに2回繰り返したのち、塩酸層を合わせる。

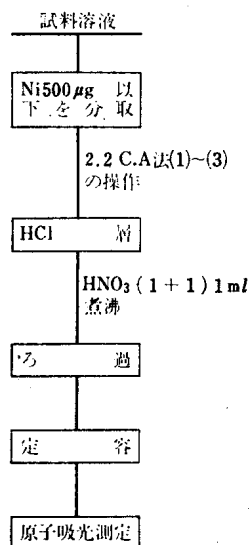


図 2.6 原子吸光度法概略

(3) 塩酸層*は 100 ml のビーカーに移し、硝酸 (1+1) 1 ml を加えて加熱し、1 分間煮沸する。

(4) 室温に冷却したのち、濁りがあれば No.5B のろ紙を用いてろ過し、ニッケルが 0.1~20 ppm の濃度になるように適当な容量のメスフラスコに移し水で正確に標線までうすめる**。

(5) ニッケル中空陰極ランプを点燈し安定させたのち、232.0 nm の波長で吸収パーセント、または吸光度を測定し、同時に作成した検量線から測定溶液のニッケル濃度を求める。全操作にわた

って空試験を行ない結果を補正する。

検量線の作成 2.2 B で調製したニッケル標準液を用いる。測定する試料溶

* Ni が多量に含まれていた場合、この塩酸溶液には遊離したジメチルグリオキシムによる濁りを生ずるので硝酸を加えて加熱分解するとともに、クロロホルムの微粒を揮散させる。

** 試料溶液から 2 g 相当量 (200 ml から 80 ml) を分取し、この測定試料溶液を 25 ml に調製した場合には、試料中のニッケル濃度はほぼ 1~250 ppm が定量できる。

液中のニッケル予想濃度に合わせて、4～5段階の濃度の溶液を調製する。すなわちニッケル標準液から 0～5 ml を 25 ml のメスフラスコに分取し、塩酸 (1+20) 15 ml を加え水で標線までうすめる。

検量線の作成は試料の測定と同時にしない吸収パーセント、または吸光度を求めて作成する。

試料中ニッケル濃度を次式にしたがって算出する。

$$\text{試料中ニッケル濃度 (ppm)} = A \times V_s \times \frac{V_m}{V_n} \times \frac{1}{W}$$

ここに A：測定溶液のニッケル濃度 (ppm：空試験値を補正した値)

V_s ：測定溶液の容量 (ml)

V_m ：調製した試料溶液の容量 (ml)

V_n ： V_m から分取した量 (ml)

W：はじめにはかり取った試料の重量 (g)

E. 備 考

(1) 本法ではニッケルを選択的に分離して測定するため、原子吸光度で測定上の妨害成分はない。

(2) 一般の土壌中ではニッケル含量は微量であるが、汚染土壌（特に底質の場合）ではかなり高濃度存在することもあるので、このような試料では抽出が不完全にならないよう注意が必要である。

(3) 弱アルカリ性溶液にジメチルグリオキシム溶液を加えたとき、ニッケルが多いために赤色の沈殿が多量に生じた場合は、試料溶液からの分取量を少なくして抽出をやりなおす必要がある。

(4) ニッケルを多量に含む場合は次のように操作してもよい。

試料溶液を 300 ml のビーカーに分取し、本文に従ってジメチルグリオキシム溶液を加える。このときジメチルグリオキシムのアルコール溶液の添加量を 10 ml とする。

沈殿が生じたら液温を 50～80°C に約 30 分加温して沈殿を熟成させる。

沈殿はろ紙を用いてこしわけ、温水で洗浄する。ろ紙上の沈殿はもとのビーカーに洗い落とし、硝酸 (1+1) 10 ml を加え加熱溶解後、もとのろ紙を通し

てビーカーにろ過し、温水でろ紙を洗浄する。ろ液および洗液は煮沸してジメチルグリオキシムを分解したのち室温に冷却する。適当な濃度になるようにメスフラスコに移し水で標線までうすめ、原子吸光法で測定する。

(5) 高濃度にニッケルを含む試料については、(4)の操作で得られたニッケルジメチルグリオキシムの沈殿を硝酸に溶かし加熱分解後、酒石酸を加えてアンモニアアルカリ性とし、EDTA 滴定法で定量する方法と、ニッケルジメチルグリオキシムの沈殿 ($C_6H_{14}N_4O_4Ni$) をこしわけ、温水で洗浄後、110~120°C で乾燥し重量を測定して定量することもできる。この場合は、JIS M 8126「鉍石中のニッケル分析方法」に準じて行なうとよい。

(6) 原子吸光光度法については、本シリーズの「水・土壌編 1-b (土壌中の Cd, Zn, Pb, Cu)」9.2 原子吸光光度法解説を参照。

文 献

E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed. 665 (1965)

JIS M 8126 鉍石中のニッケルの分析方法

工業用水, 102号, 38 (1967)

JIS K 0102 工場排水試験方法 (1961)

3. 水 銀

3.1 概 要

水銀は、全水銀と有機水銀を別々に分析する。全水銀の定量はジチゾンによる吸光光度法または原子吸光光度法を用いる。有機水銀の定量は、毒性の高い低級アルキル水銀化合物として、メチル水銀およびエチル水銀を対象とし、ガスクロマトグラフ法または薄層クロマトグラフ法を用いる。

また水銀は揮発性であるため、他の重金属と異なり、試料の分解は密封系で行なう必要があり、通常は単独に別試料を用いて試験を行なう。

3.2 全 水 銀 の 定 量

A. 吸光光度法

a. 原 理 試料を還流冷却器をつけた分解フラスコにとり、硫酸および過酸化水素水を加えて加熱分解し、さらに硝酸と過マンガン酸カリウムで酸化したのち、過剰の過マンガン酸を塩酸ヒドロキシルアミンで還元し、不溶物をろ過して除き、一定容量とし、水銀量として $25\text{ }\mu\text{g}$ 以下を分取し、ジチゾン四塩化炭素で水銀を抽出する。つぎに塩酸で逆抽出したのち EDTA 溶液と CyDTA 溶液を加えて銅など妨害する重金属イオンをマスクし、アンモニア水で中和して、再びジチゾン四塩化炭素で抽出する。アンモニア水で洗浄して過剰のジチゾンを除いたのち、その吸光度を測定して水銀を定量する。定量範囲