

No. 23

## 鉱石中の水銀分析法

地質調査所技術部化学課

昭和37年12月

# 鉱石中の水銀分析法

加藤甲壬

地質調査所技術部化学課

昭和37年12月

## 目 次

|                     | 頁  |
|---------------------|----|
| 1. 総 論 .....        | 1  |
| 2. 分析法 .....        | 1  |
| 2.1 金板アマルガム法 .....  | 1  |
| 2.1.1 要 旨 .....     | 1  |
| 2.1.2 試薬および器具 ..... | 1  |
| 2.1.3 操 作 .....     | 3  |
| 2.2 ジチゾン比色法 .....   | 4  |
| 2.2.1 要 旨 .....     | 4  |
| 2.2.2 試 薬 .....     | 4  |
| 2.2.3 操 作 .....     | 5  |
| 3. 研究資料 .....       | 6  |
| 4. 参考文献 .....       | 14 |

## 1. 総 論

鉱石中の水銀分析法として当所では、金板に水銀をアマルガムとして、定量する乾式法を用いている。本法は通常の水銀鉱は勿論、複雑な鉱石中の水銀でも特別な操作を必要とせず比較的単純簡易な方法で、迅速に結果を知ることができることと、水銀含有量がかなり微量な鉱石でも、試料採取量を増すことが操作に影響を及ぼさないので0.00 n%までは充分精度よく定量し得る利点がある。しかし反面高価で、しかも本法のみに使用が限定されている純金のフタを使用しなければならないが、反復使用してもほとんど消耗しないので、分析に要する費用はそれほど高くはない。

上記乾式法の定量限界以下の水銀含有量を知る必要のあるのは特殊の場合たとえば微量水銀の鉱床学研究への利用、鉱床探査の手段として水銀拡散分布の解析などであるが、筆者が地化学探査の指示元素として、土壤中の微量水銀を知るために研究した分析法が鉱石にも適用することができるので併記した。本法はジチゾンの溶媒抽出による比色法で0.0000 n%まで検出可能であるが、地化学探査の指示元素としての使用目的から、多数の試料を迅速簡易に分析することを主眼としているので厳密な正確度を求めるることはできない。

## 2. 分析法

### 2.1 金板アマルガム法

#### 2.1.1 要旨

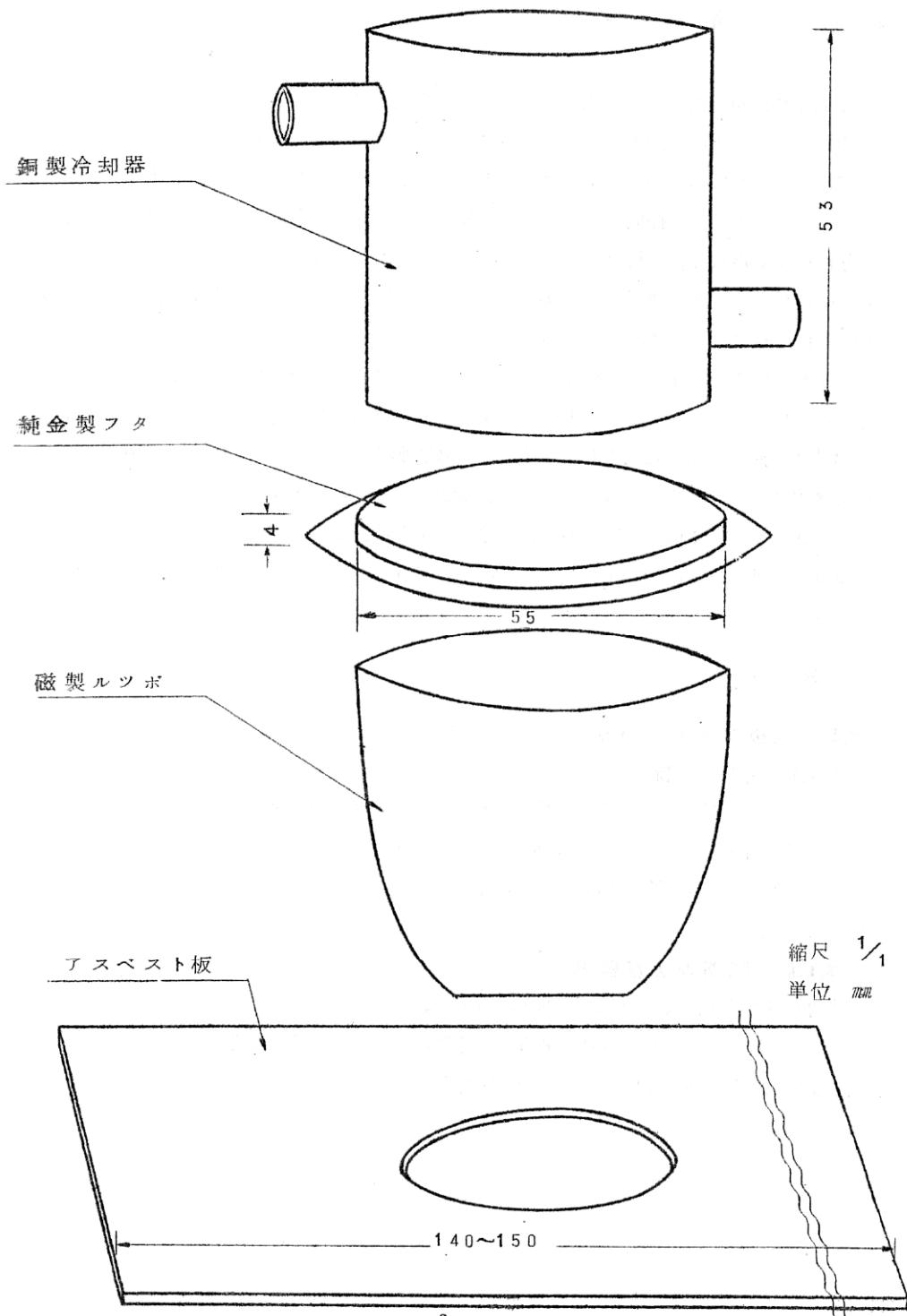
磁製ルツボに試料と鉄粉の混合物を入れ、あらかじめヒヨウ量した純金板製のフタで磁製ルツボを密閉し、金のフタを冷却しながらルツボを加熱すると水銀は遊離して上部の金のフタにアマルガムを作り捕集される。冷却後金のフタをヒヨウ量し、その增量より水銀量を求める。

#### 2.1.2 試薬および器具

鉄粉(還元鉄)。酸化亜鉛。無水アルコール。

磁製ルツボ(容量50~60 ml)。純金製ルツボフタ(重量15~20 g)。冷却器(銅板製)。アスベスト板。器具は第1図参照

第 1 図



### 2.1.5 操作

注<sup>1)</sup> 試料<sup>注<sup>1)</sup></sup>

を磁製ルツボ(容量50~60ml)にはかりとり、試料はかりとり量と同じ重量の注<sup>2)</sup>鉄粉を加えてよくかきませる。その上部に鉄粉を約5mmの厚さに散布し、さらにその上部に酸化亜鉛を3mm程度注<sup>3)</sup>の厚さに散布したのち、ルツボの上部に附着した鉄粉、酸化亜鉛などをハケで落し、あらかじめヒヨウ量した金製のフタをルツボにかぶせて、スキ間のないように密閉する。

このルツボをアスペスト板の穴にハメ込み、ルツボの底部のみ加熱できるようとする。金のフタの上に冷却器を置き水を還流させて冷却しながら、ルツボの底部をガスバーナーのごく弱い火で徐々に約5分間加熱したのち、弱火で15~20分間加熱する注<sup>4)</sup>。

加熱後約20分間冷却したのち、冷却水の還流をやめ金のフタを静かにとりはずす注<sup>5)</sup>。ルツボの上部とフチをルーペで良く観察して水銀が付着していないか確かめ、もし付着している場合は水で湿した口紙片で、その水銀を拭き取り金のフタに落して加える。

金のフタはビーカーまたは蒸発皿に入れた水の中で静かに水洗し、つぎにアルコール中に浸して水分を除き；もう一度別の新しいアルコール中に浸して完全に水分を除く。金のフタを取り出して、よくアルコールを落し6.0°Cに調節した電気乾燥器に入れて3分間注<sup>6)</sup>乾燥させたのち、デシケーター内で放冷後ヒヨウ量し、その增量をもつて水銀量としつきの式によつて水銀含有量を算出する。

$$\text{水銀} (\%) = \frac{\text{ヒヨウ量前後の金フタ重量差}(\text{g})}{\text{試料} (\text{g})} \times 100$$

注<sup>1)</sup> 試料はつきの表を標準としてはかりとる。

| 水銀含有量(%) | 試料はかりとり量(g) |
|----------|-------------|
| 1以下      | 10          |
| 1~8      | 5           |
| 8~15     | 2           |
| 15~30    | 1           |
| 30以上     | 0.5         |

注<sup>2)</sup> 水銀1%以上の高品位鉱または水銀以外の硫化鉱を多量に含有する時は、試料は

かりとり量の倍量またはそれ以上の鉄粉を加える。

注3) 有機物またはヒ素化合物を含む試料の場合は5~10mm程度の厚さに散布する。

注4) この際ルツボの上半分が加熱されないように注意し、ルツボの底がわずかに赤熱する程度とする。特に金のフタは常温に冷却されていなければならない。強熱は低値の原因となるので、特に注意しなければならない。

注5) 水分の多い試料の場合、金のフタに水分が凝縮して水銀の捕集を妨害したり、シズクが落下してルツボ内容物を飛散させたりするので、このような試料には加熱前にアルコール4~5滴を加えておくと水分の凝縮を少なくすることができる。

注6) 時間が長くなると水銀が揮散し、低値の原因となるので注意を要する。

(研究資料実験2参照)

備考1. 鉄粉(還元鉄)は日本薬局方、酸化亜鉛は特級が望ましいが、それ以外の品で不純物を含有する場合は使用前に磁興ルツボ中で軽く焙焼する。この際鉄粉は強熱すると焼結して使用に支障があるので注意を要する。

備考2. 分析後の金のフタは、アマルガム量が0.1%以下の場合にはドラフト内で徐々に加熱して水銀を揮散させて除く。

アマルガム量が0.1%以上の場合は直接加熱すると、金フタの表面がスポンジ状になつて金が剥脱し損失する恐れがあるので、まず硝酸に浸して大部分の水銀を溶解し、水洗したのち加熱して水銀を完全に除く。加熱は100°C以下で行なう。それ以上では金フタが融ける(融点1063°C)ので電熱器上で加熱するのが安全である。

金フタ表面がはなはだしくスポンジ状になつた場合は、先端が平滑な棒などで裏面から軽くおさえるようにこすると金フタ表面は平滑になる。

## 2.2 ジチゾン比色法

### 2.2.1 要旨

試料を王水で分解し、不溶解残渣を口別したのち pHを5に調節し、EDTA(エチレンジアミン四酢酸塩)またはCYDTA(シクロヘキサン・ジアミンテトラ酢酸)を加えて銅などをマスキングする。これに還元剤を加えて王水の影響を除きジチゾン四塩化炭素溶液を加え、水銀塩をジチゾン錯塩として四塩化炭素相に抽出し比色定量する。

### 2.2.2 試薬

クエン酸ナトリウム溶液(40%)。

酢酸ナトリウム緩衝液(50%)：酢酸を加え pH 5に調節する。

EDTA溶液(5%)

CyDTA溶液(2%)：CyDTA 5gを水酸化ナトリウム溶液(0.5%)250mℓに溶解する。

酸性亜硫酸ナトリウム溶液：水酸化ナトリウム溶液(5%)に亜硫酸ガスを通じ飽和させる。

ジチゾン四塩化炭素溶液：再蒸留した四塩化炭素(0.0005%)の精製ジチゾンを溶解する。

水銀標準溶液：塩化第二水銀0.2707gを正確にはかりとり水に溶解し、メスフラスコ(容量200mℓ)で定容とする。この標準溶液は $\frac{1\text{mg}}{\text{ml}}$ の $\text{Hg}^{2+}$ を含むので比色にはこれを500倍にうすめ pHを5に調節したもの( $\frac{2\mu\text{g}}{\text{ml}} \text{Hg}^{2+}$ )を使用する。

### 2.2.3 操作

試料をビーカー(容量50mℓ)にはかりとり<sup>注1)</sup>王水2mℓを加えて1時間以上放置したのち砂浴上で徐熱分解する。液面が皮膜状を呈したとき<sup>注2)</sup>加熱をやめ水5mℓを加えて可溶性塩を溶解する。これを比色管(容量30mℓ刻度、共栓付)に小型ロート(径45mm)を用いて口過し、热水で3回洗浄<sup>注3)</sup>したのち、クエン酸ナトリウム溶液(40%)2mℓ、メチルオレンジ<sup>(0.5%)</sup>1滴を加え、アンモニア水を滴下し、メチルオレンジが黄変するまで中和する<sup>注4)</sup>。つぎに酢酸ナトリウム緩衝液(50%, pH 5)2mℓ、EDTA溶液(5%)2mℓ<sup>注5)</sup>、酸性亜硫酸ナトリウム溶液1mℓを順次加え、ふりませたのちジチゾン四塩化炭素溶液(0.0005%)0.25mℓを加えて、激しく3分間振とうし、 $\text{Hg}^{2+}$ をジチゾン錯塩として四塩化炭素相に抽出し<sup>注6)</sup>、同一条件で操作した白試験溶液に標準溶液を加えたものと比色し水銀量を算出する。

注1) 水銀量が0.5~5μg程度となるように試料はかりとり量を増減する。

注2) 過熱は $\text{Hg}^{2+}$ の揮散をまねくことと、可溶性塩が溶解し難くなり、低値の原因となるから充分注意する。

注3) 液量の増加は好ましくないので、なるべく少量で洗浄する。微量の $\text{Hg}^{2+}$ なのでこの程度の洗浄で充分である。

注4) アンモニア水を過剰に加え pHをあまり高くすると、緩衝液の規定量で pH 5にならないので注意して中和する。また中和したのち長時間放置すると低値となるから中和後は速やかに定量する必要がある。

注5) EDTA溶液で妨害元素のマスキングが不充分の場合は、ジチゾン四塩化炭素溶液で抽出した四塩化炭素相が赤紫色を呈し定量できない。そのような妨害元素の多い試料にはあらかじめEDTA溶液と共にCyclon TA溶液(2%)を0.5~1mℓ加えれば完全にマスキングできる。

注6.)  $Hg^{2+}$ 量が多く赤カッ色が濃い場合は、逐次ジチゾン四塩化炭素溶液を増し再び3分間激しく振とうし同様操作した標準の色と比較する。

### 3. 研究資料

#### 実験1) 金板アマルガム法による水銀定量法の誤差

金属水銀をルツボにはかりとり、鉄粉5~10gをその上にふりかけ、さらにその上部に酸化亜鉛を10~15mmの厚さに散布し、以下本文(2.1.3)により操作した。

第 1 表

| 水銀採取量 (mg)       | アマルガム生成量 (mg)    | 誤差 (mg)          | 相対誤差 (%)                   |
|------------------|------------------|------------------|----------------------------|
| 3.75             | 3.81             | + 0.06           | 1.60                       |
| 146.0            | 145.5            | - 0.05           | 0.34                       |
| 369.8            | 366.6            | - 0.32           | 0.87                       |
| 714.0<br>660.7   | 712.0<br>654.5   | - 0.20<br>- 0.62 | 0.28 > 0.61<br>0.94 > 0.61 |
| 983.4<br>952.6   | 97.83<br>94.98   | - 0.51<br>- 0.28 | 0.52 > 0.41<br>0.29 > 0.41 |
| 1429.5<br>149.88 | 14200<br>149.52  | - 0.95<br>- 0.36 | 0.66 > 0.45<br>0.24 > 0.45 |
| 2059.1<br>1944.9 | 2044.5<br>194.17 | - 0.96<br>- 0.32 | 0.47 > 0.32<br>0.16 > 0.32 |
| 3198.0<br>3097.6 | 319.27<br>308.60 | - 0.53<br>- 1.16 | 0.17 > 0.27<br>0.37 > 0.27 |

文献に記された古い方法では、かなりの誤差が避けられないとされているが、本法は第1表に見られるごとく良好な分析精度を得ることができる。

### 実験2) 金板アマルガムの乾燥温度と時間

金板アマルガムの水銀は揮散し易く、水洗後の乾燥温度と乾燥時間は分析値に大きく影響するので検討した。第2表の(A)は水銀を14.55mg、(B)は水銀36.66mgがアマルガムとなつてゐる金プロタで、水ーアルコールI液ーアルコールII液の順に浸したのち、それぞれの条件に調節した恒温乾燥器により乾燥後、デシケーター中に15分間放置してからヒヨウ量した。

第 2 表

| 乾燥条件       | (A) 水銀損失量(mg)                  | (B) 水銀損失量(mg)                  |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 90 °C 3min | - 0.21 - 0.20<br>- 0.16 - 0.16 | - 0.10 - 0.09<br>- 0.16 - 0.06 |
| 70 °C 3min | - 0.08 - 0.00<br>- 0.12 - 0.10 | - 0.07 - 0.00<br>- 0.13 - 0.12 |
| 60 °C 3min | - 0.04 - 0.02<br>- 0.02        | - 0.04 - 0.03<br>- 0.01        |
| 60 °C 5min | - 0.04                         | - 0.00                         |
| 50 °C 5min | + 0.05                         | + 0.10                         |

上記の結果から本文(2.1.3)では60 °C 3分間で乾燥することとした。

### 実験3) 金板アマルガム法の塩化水銀鉱物に対する適応性

本邦および外国における水銀鉱物としては辰砂(Hg S), 自然水銀(Hg)が多く、少數の鉱山で黒辰砂(Hg S), 角水銀鉱(Hg Cl)その他がわずかに発見されているに過ぎない。したがつて分析の対象はほとんど辰砂, 自然水銀と考えられるが、それ以外の水銀鉱物たとえば塩化水銀鉱物についても一応の検討を行なつた。

実験は塩化第二水銀の特級試薬をルツボにはかりとり、鉄粉約5gを混ぜ、その上に鉄粉約10gをふりかけ、以下本文(2.1.3)により操作した。

第 3 表

|   | HgCl <sub>2</sub><br>採取量(mg) | Hg 换算量<br>(mg) | アマルガム<br>生成量(mg) | 誤差(mg) | 相対誤差(%) |
|---|------------------------------|----------------|------------------|--------|---------|
| 1 | 27.07                        | 20.00          | 19.34            | -0.66  | 3.30    |
| 2 | 54.14                        | 40.00          | 37.33            | -2.67  | 6.68    |
| 3 | 26.54                        | 19.61          | 19.24            | -0.37  | 1.89    |
| 4 | 59.62                        | 44.05          | 43.56            | -0.49  | 1.11    |
| 5 | 27.62                        | 20.41          | 20.24            | -0.17  | 0.83    |
| 6 | 56.32                        | 41.61          | 41.60            | -0.01  | 0.02    |
| 7 | 136.10                       | 100.56         | 100.44           | -0.12  | 0.12    |
| 8 | 278.31                       | 205.63         | 204.99           | -0.64  | 0.31    |

N0.1, 2は塩化第二水銀を結晶のまま、N0.3～8は粉末として用いた。

N0.1～4は鉄粉との混合を充分に行なわなかつたため塩化第二水銀の還元が完全に行なわれず、低値の原因をなしているものと考えられる。充分に混合したN0.5～8では良好な精度を得ることができた。

したがつて硫化鉱以外の水銀鉱物を含む試料の場合でも細粉試料と鉄粉との混合を充分に行ない、かつ加熱温度を急激に高くしないように注意すれば正確に定量し得る。

#### 実験4) ジチゾン比色法による水銀検出限度

Hg<sup>2+</sup>を含む試験液を共栓付比色管にとり、マスキング剤としてC<sub>Y</sub>DTA溶液(2%)を加えたのち、ジチゾン濃度の異なる四塩化炭素溶液を加えて、一定時間振とうし、四塩化炭素相に抽出された赤カツ色のHg<sup>2+</sup>錯塩をそのまま比色した。これによつてどの程度までHg<sup>2+</sup>を検出定量できるかを検討したのが第4表である。

第 4 表

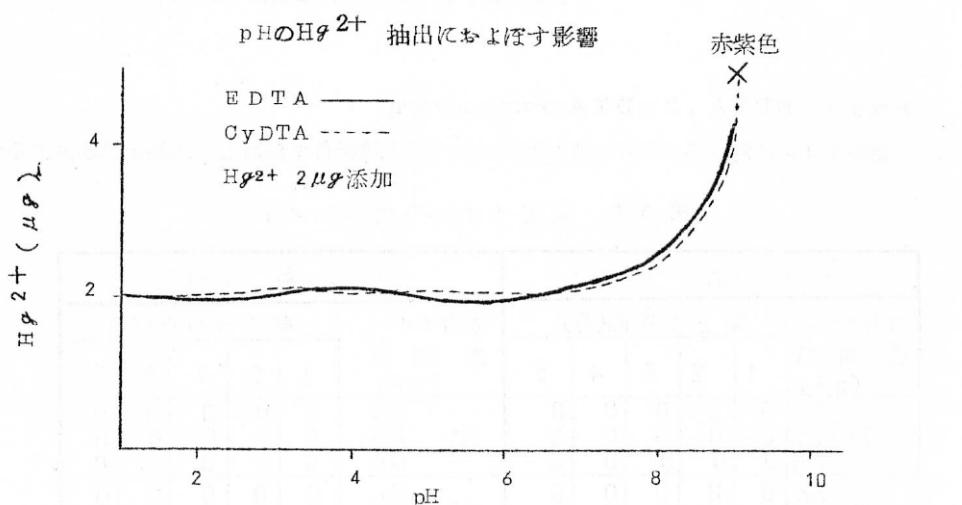
| Hg <sup>2+</sup> 添加量(μg) | ジチゾン濃度(%) | ジチゾンCCl <sub>4</sub> 使用量(mL) | 比 色 結 果 |
|--------------------------|-----------|------------------------------|---------|
| 0.1                      | 0.0020    | 0.25                         | 検出不可能   |
| 0.1                      | 0.0010    | 0.25                         | 検出不可能   |
| 0.1                      | 0.0005    | 0.25                         | 検出やや可能  |
| 0.1                      | 0.00025   | 0.25                         | 検出可能    |

上記の結果から濃度0.0005%のジチゾン四塩化炭素溶液0.25mℓにより、0.1μgの $Hg^{2+}$ まで比色できることが判つた。

#### 実験5) 水銀の抽出とPHの関係

一定量の $Hg^{2+}$ を含む試験液のpHを種々変えて、ジチゾン四塩化炭素溶液(0.0005%)により抽出し、比色したのが第2図である。

第 2 図



この結果によればpHが7より高い場合赤紫色を呈してプラスの誤差を招くのでpH1~7で抽出する必要がある。しかしpHが低い場合振とうする時間をかなり長くしないと第2図の値に達しないが、反面第5表に示すようにマスキング剤として使用するEDTA、CyDTAと $Hg^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ のキレート生成定数が近いため、振とう時間が長くなると水銀と共に銅が抽出される可能性もあるので、一応抽出はpH5で行なうように、酢酸ナトリウム+酢酸緩衝液で調節することとした。

第 5 表

EDTA, CyDTAのキレート生成定数

20°C イオン強度  $\mu = 0.1$

| 金属イオン            | log K |       |
|------------------|-------|-------|
|                  | EDTA  | CyDTA |
| Hg <sup>2+</sup> | 21.80 | 24.30 |
| Cu <sup>2+</sup> | 18.80 | 21.30 |
| Pb <sup>2+</sup> | 18.04 | 19.60 |
| Zn <sup>2+</sup> | 16.50 | 18.68 |

(上野景平：“キレート滴定法”より引用)

#### 実験6) EDTA, CyDTAのマスキング効果

妨害イオンに対するマスキング効果について、各種条件で検討した結果を第6表に示す。

第6表 妨害イオンのマスキング

| 妨害イオン | マスキング剤 EDTA |     |     |     |     | 妨害イオン | マスキング剤 CyDTA |     |     |     |     |     |
|-------|-------------|-----|-----|-----|-----|-------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|       | 添加量<br>(mg) | 1   | 2   | 3   | 4   | 5     | 添加量<br>(mg)  | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   |
| Zn    | 0           | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   |     |
| 0.1   | Pb          | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 0.1          | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Cu    | 0           | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Zn    | 0           | 0   | 0   | 0   | 0   | 0.5   | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 0.5   | Pb          | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 0.5          | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Cu    | 0           | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Zn    | 0           | 0   | 0   | 0   | 0   | 1.0   | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 1.0   | Pb          | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 1.0          | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Cu    | 0           | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Zn    | 0           | 0   | 0   | 0   | 0   | 5.0   | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 5.0   | Pb          | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 5.0          | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Cu    | 0           | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0     | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Zn    | 0           | 0   | 0   | 0   | 0   | 10.0  | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 10.0  | Pb          | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 10.0         | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Cu    | 0.1         | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.6 | 0     | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Zn    | 0           | 0   | 0   | 0   | 0   | 50.0  | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 50.0  | Pb          | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 50.0         | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Cu    | 0.2         | 0.5 | 0.8 | 1.0 | 1.2 | 0     | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Zn    | 0           | 0   | 0   | 0   | 0   | 100.0 | 0            | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| 100.0 | Pb          | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 100.0        | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Cu    | 0.4         | 0.8 | 0.9 | 1.5 | 2.5 | 0     | 0.2          | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

注 表中の数字は便宜的に  $Hg^{2+}$  ( $\mu g$ ) で表示した。

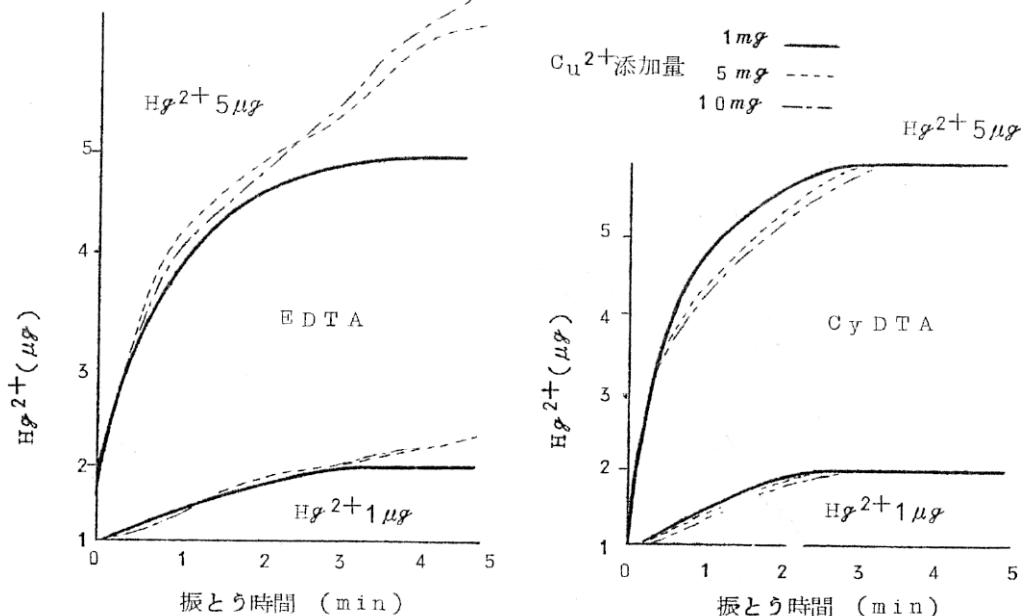
EDTAをマスキング剤とした場合、妨害イオンの増大に伴い、特に  $Cu^{2+}$  の影響が認められる。

CyDTAによりマスキングを行なえば、EDTAより安定度が高いため上記の欠かんもなく好都合であるが、CyDTAは高価であることから試料中に妨害元素の少ない場合は、なるべく EDTAによつてマスキングを行なうこととする。

#### 実験7) 振とう抽出時間

pH 約5に調節した場合  $Hg^{2+}$  1  $\mu g$  と 5  $\mu g$  の試験液に、第6表で見られるように、一番問題となる  $Cu^{2+}$  を 1. 5. 10 mg 添加し、EDTA, CyDTAを使用する場合、振とう抽出する時間について実験を行なつたのが第3図である。

第3図 振とう時間の抽出にもよぼす影響



EDTAによるマスキング効果は、 $Cu^{2+}$  が 1 mg 以下では問題ないが、妨害イオンが多くなるにしたがい、振とう時間に比例してプラス誤差が増大する。CyDTAを使用した場合妨害イオンの増加と、振とう時間による影響は認められず、3分間振とうするこ

により、ほぼ完全に抽出されることが判つた。土壤では特殊の場合を除き、それ程多量の妨害元素は含まれないから、一応 EDTA でマスキングし得るものと考えるが、妨害イオンの多い鉱石などの場合は CyDTA を使用すれば完全である。

#### 実験 8) 土壤の分解法

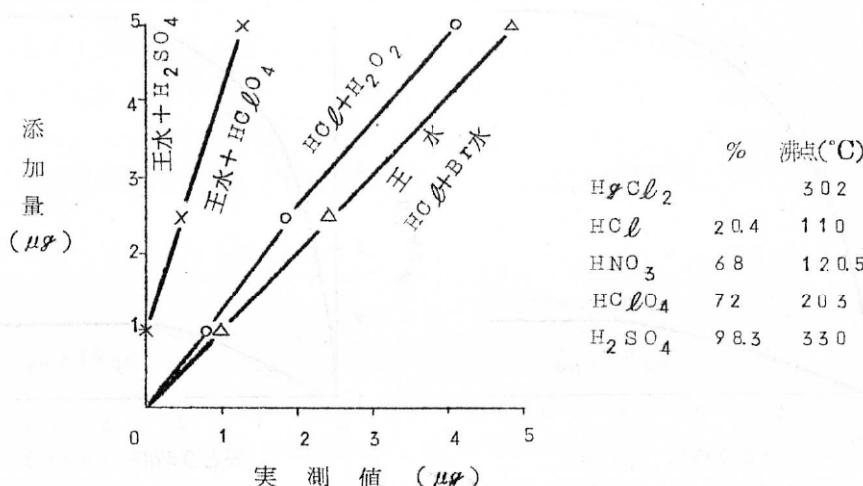
実際の土壤を処理する場合の分解法について検討したのが第7表および第4図である。

第7表 HgS の分解試薬

| 完全分解                                | 不完全分解   | 分解しない  |
|-------------------------------------|---|--|
| HCl + HNO <sub>3</sub>              | HClO <sub>4</sub> + Br 水                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Br 水                          |
| HCl + Br 水                          | HClO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |   |  |

第 4 図

#### 分解試薬による Hg<sup>2+</sup> の損失



土壤中に存在する水銀化合物を一応 HgS として実験を行なつたが、王水または塩酸＋臭素水による分解が損失も少なく良好であつた。塩酸と臭素水で分解した場合、抽出に際し

ジチゾンを酸化せず都合が良いが、他に硫化物が多量に存在する場合、完全に分解し得ない欠点がある。王水では分解に難点はないが、そのままではジチゾンを酸化し、プラスの誤差をあたえるため適当な還元剤の添加が必要である。

#### 実験9) ジチゾンの酸化防止

王水使用の場合にジチゾンの酸化を防ぐための還元剤として、酸性亜硫酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウムについて検討した結果を第8表に示す。

第8表 (試験液に王水3 ml を加えたもの)

| No. | 添加量<br>$Hg^{2+}$<br>( $\mu g$ ) | 飽和<br>$NaHSO_3$<br>(ml) | 測定値<br>$Hg^{2+}$<br>( $\mu g$ ) | No. | 添加量<br>$Hg^{2+}$<br>( $\mu g$ ) | 飽和<br>$Na_2SO_3$<br>(ml) | 測定値<br>$Hg^{2+}$<br>( $\mu g$ ) |
|-----|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-----|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 1   | 0.2                             | 1                       | 0.25                            | 7   | 0.2                             | 1                        | 0.20                            |
| 2   | 0.2                             | 2                       | 0.20                            | 8   | 0.2                             | 2                        | 0.20                            |
| 3   | 0.5                             | 1                       | 0.50                            | 9   | 0.5                             | 1                        | 0.45                            |
| 4   | 0.5                             | 2                       | 0.50                            | 10  | 0.5                             | 2                        | 0.45                            |
| 5   | 1.0                             | 1                       | 0.95                            | 11  | 1.0                             | 1                        | 0.85                            |
| 6   | 1.0                             | 2                       | 0.90                            | 12  | 1.0                             | 2                        | 0.80                            |

No.1～6は酸性亜硫酸ナトリウム(水酸化ナトリウム溶液に亜硫酸ガスを通じたもの)により還元し、No.7～12は亜硫酸ナトリウムを還元剤として使用したが、No.7～12では水銀量の増加に伴い低値を示す。これは $Hg^{2+}$ が $Hg^+$ にまで還元されるため、ジチゾンの酸化を防ぐには酸性亜硫酸ナトリウム溶液を使用することが適している。

#### 実験10) ジチゾン比色法による分析値の再現性について

実験4～9による検討の結果、本文2.2に記載した分析法により微量水銀を定量することとしたが、本法による分析値がどの程度の再現性を有するか、実際の試料について繰り返し実験を行なつた。ここでは北海道輝州鉱山において採取した土壤試料30個について本文2.2.3により、同一試料について3回分析した結果を第9表に示した。

第 9 表

| 試料番号 | 実験値 ( $Hg^{2+} \mu g$ ) |     |     | 試料番号 | 実験値 ( $Hg^{2+} \mu g$ ) |     |     |
|------|-------------------------|-----|-----|------|-------------------------|-----|-----|
|      | 1回目                     | 2回目 | 3回目 |      | 第1回                     | 第2回 | 第3回 |
| 1    | 0.3                     | 0.4 | 0.4 | 16   | 0.8                     | 0.8 | 0.8 |
| 2    | 0.3                     | 0.4 | 0.3 | 17   | 0.8                     | 0.7 | 0.8 |
| 3    | 0.3                     | 0.4 | 0.4 | 18   | 0.9                     | 0.9 | 0.9 |
| 4    | 0.4                     | 0.5 | 0.4 | 19   | 0.7                     | 0.7 | 0.7 |
| 5    | 0.5                     | 0.5 | 0.5 | 20   | 0.8                     | 0.7 | 0.7 |
| 6    | 0.5                     | 0.5 | 0.5 | 21   | 0.8                     | 0.7 | 0.7 |
| 7    | 0.6                     | 0.6 | 0.6 | 22   | 0.4                     | 0.5 | 0.4 |
| 8    | 0.5                     | 0.5 | 0.5 | 23   | 0.5                     | 0.5 | 0.5 |
| 9    | 0.4                     | 0.5 | 0.5 | 24   | 0.8                     | 0.7 | 0.8 |
| 10   | 0.3                     | 0.4 | 0.3 | 25   | 0.9                     | 0.8 | 0.8 |
| 11   | 0.3                     | 0.4 | 0.4 | 26   | 1.4                     | 1.3 | 1.4 |
| 12   | 0.5                     | 0.5 | 0.5 | 27   | 1.4                     | 1.3 | 1.4 |
| 13   | 0.5                     | 0.5 | 0.5 | 28   | 1.3                     | 1.2 | 1.2 |
| 14   | 0.6                     | 0.6 | 0.6 | 29   | 1.1                     | 1.0 | 1.0 |
| 15   | 0.6                     | 0.6 | 0.6 | 30   | 1.0                     | 0.9 | 1.0 |

上記第9表にみられるように良好な再現性を有することが判つた。しかし本法は揮散し易い水銀の微量を含む試料を処理するため、注意事項（本文2.2.3注1～6）については細心の注意を要し、これを怠ると正しい値を得ることができない。

#### 4. 参 考 文 献

- 加藤虎郎 標準定量分析法 丸善 (1932)  
 上野景平 キレート滴定法(第8版) 南江堂 (1960)  
 加藤多喜雄  
 武井信興 } 分析化学 5, 689, (1956)  
 岡上明雄 }

栗屋 裕 分析化学 9, 305, (1960)

岸本文男 } 鉱山地質 7, (1963) 掲載予定  
加藤甲王他 }

堀 純郎 本邦の水銀鉱床 地調報 №154 (1953)

F.Snell. } Colorimetric Methods of Analysis Vol.  
C.Snell. } I. II. IIIA D. Von Nostrand Co. (1959)

E.B.Sandell. Colorimetric Determination of Traces of  
Metals. Interscience publishers. Inc. (1953)

地質調査所化学課資料として分析法の集録を昭和34年から行っているが、今後は、発行順に番号を付けると共に、三桁の数字でもって分類を行い、その最初の一桁は次の項目を示すことにする。

最初の一桁

○ 通則、分光分析、地化学探鉱など一般的な項目

1 金属元素

2 非金属元素

3 ケイ酸塩、ヨウ素原料

4 鉱 物

5 水(工業用水、温泉、ガス水など)

6 石炭、ガス

昭和37年12月

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町135

