

飲料水中の水銀の定性法について

秋田県厚生研究所 児玉 栄一郎

〔I〕 い と ぐ ち

厚生省の飲料水判定標準には「シアン及び水銀を検出してはならない」という1項があるが、これは当然のこと、食物や、殊に飲料水中にシアンや水銀を相当量に含有するということは常識として考え難いことである。しかし河川水を飲用している場合、またはそれを上水道などの水源としている場合などには問題となって来る。というのは工業廃液放出ということがあり、また皮革や木材の防腐に、或いはまた種子の殺菌にPhenyl mercury系、Alkyl mercury系の各種薬剤が使用せられている今日私共はこれらの事情に対して無関心で在り得ない。まず飲料水や種々果実、蔬菜、また主食品の中に水銀の有無を検査し、次に陽性ならばその量を測定し、国民の食生活を中毒から守るべきではないかと考えた。

〔II〕 方 法

日本水道協会発行の「飲料水の制定標準とその試験方法」、1955年版によると、水銀の定性法として次記の方法が挙げられている。

(1)ジフェニルカルバゾン法 (感度約0.1ppm)

(2)エーテル浸出法

そしてこの(2)の中には (i)還元法、塩化第一スズ法、(ii)銅片法、(iii)赤色ヨウ化水銀法の3方法が含まれている。

以上の他に定性法としてアルミニウム片法、沃化銅法などがあり、また定量法から定性にも応用せられるジチゾン法、EDTA法も考えられるが、被検物の水銀含有の態度によってその定性方法も自ら吟味しなければならぬと思う。今回はまず以上挙げた方法から3、4抽出しそれらが水銀検出法としていくばくの価値を有つものであるかについて検討を加えた。

被 検 体……各種濃度の昇汞水溶液

定性方法……(1)赤色ヨウ化水銀法 (2)塩化第一スズ法
(3)ヨウ化銅法 (4)Mg—EDTA法 (5)ジフェニルカルバゾン法 (6)ジチゾン法
以上6種

〔III〕 成 績

(1)赤色ヨウ化水銀法—水道協会法に従って実施すると水銀検出濃度限界は50mg %程度であり、検査方法6種のうち感度が最も悪い。しかしF、Feigl(2)は“Spot Test”

の中で、硫酸銅と亜硫酸ソーダを補助剤としている。私はその趣旨を汲み、試験に当り、水銀液10mℓを試験管に採り、次に硫酸銅液(5g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を1N HCl液100mℓに溶解)を1.0mℓ加え、次にヨウ化加里液(5g KIと20g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ とを水100mℓに溶解)を1滴ずつ滴下した。この方法でもあまり鋭敏ではないが、青色(朱色)が鮮明で、単にヨウ化カリ液を使用するよりやゝ感度が良く、2.5mg %程度である。

(2)ヨウ化銅法—本法は被検液に直接ヨウ化銅末を添加する方法で、産出されたヨウ化水銀の朱色を見るのであるが、前法と比較して感度が非常によく、限界は0.6mg %であった。

(3)塩化第一スズ法—本法は塩化第一スズ液を加えることによって生じた白濁が目標であり、また加温することによって灰色の金属水銀の析出を見る方法であるが、感度は1.25mg %程度であった。

(4)Mg—EDTA法—本法は被検液中の水銀をEDTA (=エチレンジアミン四酢酸)と結合させる方法で、アルカリで中和した後緩衝液(PH 10、 NH_4Cl と NH_4OH)を加え、その後BT指示薬(エリオクローム・ブラックT)を加えると赤色を呈する。定量ではこれをEDTA液で滴定して行くのであるが、しかしこの場合、Mn、CO、Ni、Cu、Zn、Cd、In、Pbなどが同じく反応に与かる故にMg液による逆滴定を必要とする。但し今回はこれら諸種金属の混在を考へる必要がないので、対照よりも赤色を帯びたものを陽性とした。この方法による感度は0.6mg %であった。

(5)ジフェニルカルバゾン法—本法はかなり敏感である。また本法実施に当っては酢酸ソーダを加えることになっているが、実際酢酸ソーダを加えないと感度が落ちる。酢酸ソーダを加えて行った場合の水銀の陽性限界は0.05~0.06mg %程度である。

(6)ジチゾン法—ジチゾンはdiphenyl-thiocarbazone ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$)で、化学的に前者に類し、また共にキレート指薬でもある。本法はまた水銀などの重金属定量にも使用せられている方法であるが、感度が非常に高い。市販クロロホルム中にはジチゾンと反応する物質があるので、過量のジチゾンを加えて蒸溜したクロロホルムを使用すべきである。私の試験では本法による昇汞濃度の限界は0.0125~0.001mg %で

あった。

〔Ⅲ〕 結 論

水銀（昇汞）水溶液を被検体とし、6種の方法について定性上の感度を試験して次のような結果を得た。水銀液の濃度を mg % で現わすと、(1)赤色ヨウ化水銀法では 50mg %、補助剤（硫酸銅、亜硫酸ソーダ）を使用した場合は 2.5mg % であった。(2)ヨウ化銅法では 0.6mg % で(3)塩化第一スズ法では 1.25mg % であった。また、(4) Mg—EDTA 法では 0.6mg % で、ヨウ化銅法と同程度であった。また(5)ジフェニールカルバゾン法では 0.05~0.06mg % で、非常に検出度が高くなり、(6)ジチゾン（ジフェニ

ルチオカルバゾン）法では 0.0125mg % ~ 0.001mg % で、6種の方法中最も敏感であるが、操作がやや複雑である。

従ってこれ等の方法は被検体の状態によって選択すべきものと思われる。

従って水銀の定性にはヨウ化銅法、ジフェニールカルバゾン法などが適当というべきである。

文 献

- (1) 日本水道協会、ニ 飲料水の判定標準とその試験方法 ニ 1955年版
- (2) F. Feigl, "Spot Tests" I Inorganic Applications 1954