

# 複雑組成廃液の分析技術 に関する研究

## I. 還元気化原子吸光法によるヨウ化物 イオン共存下での水銀分析

廃液処理施設 山田 悦

### 1. はじめに

大学等からの廃棄物処理は、少量で多成分の混合系を取り扱わなければならないため、従来予測しえなかった処理及び分析上の諸問題が生じている。なかでも、水銀・重金属・シアン・フッ素などを含有した無機廃液は、主に凝集沈澱やフェライト化によって処理されているが、廃液組成が極めて複雑なため処理水分析や工程分析においては、分解、蒸留、抽出などの前処理を行ってもなお従来の方法では分析できない場合がある。

水銀は極めて毒性の高い元素であり、中でもメチル水銀は水俣病の原因物質として知られている。そのため下水道法に定められている総水銀の排出基準は5 ppbと、カドミウム、鉛など他の有害物質と比較しても非常に厳しいものである。環境中の総水銀分析法としては、JIS法に定められている還元気化原子吸光法（以下AASと略記）及び加熱気化AASなどが用いられている。我が国では、硫酸酸性で還元剤としてスズ（Ⅱ）を用いた還元気化AAS（以下公定法と略記）が、“環境庁長官が定める排水基準に係わる検定法”として排水分析の公定法に決められ、現在最も使用されている。しかしながら、公定法ではヨウ化物イオンの干渉が非常に大きく、大学、研究所、病院などから排出される無機廃液やごみ焼却場の洗煙廃水など、ヨウ化物イオンが共存するような複雑な組成の廃液では、水銀が含有していても水銀が検出されないという現象が生じることを見出した。このことは、単に分析上のみでなく、このような廃液の水銀処理に関しても非常に重要な問題である。本学では無機廃液処理の際に、有機廃液焼却処理で生じた洗煙廃水を希釈水として共に処理を行っているが、昭和59年頃からこの洗煙廃水に高濃度のヨウ化物イオンが含まれるようになった。そのため無機廃液の処理水中にもヨウ化物イオンがかなり含有し、このような干渉イオンが共存する試料に適用できる分析法の確立が急務となった。

本研究では、まず公定法によるヨウ化物などの影響を明らかにし、アルカリ性でシアン化亜鉛カリウムを銀イオンのマスク剤として用い、スズ（Ⅱ）を作用させる分析法（アルカリ法と略記）を開発した。<sup>1)</sup>しかし、水銀の前処理である酸化分解は酸性で行い、試薬からの汚染等を防ぐためにも試薬の添加量は少ないほうが良いので、酸性下での水銀の分析法について研究を進め、スズ（Ⅱ）に水素化ホウ素ナトリウム（ $\text{NaBH}_4$ ）を併用する水銀の還元気化原子吸光法（以下水素化ホウ素ナトリウム法と略記）を開発した。<sup>2)</sup>これらの分析法を大学の無機廃液、無機廃液の処理水など実試料に適用し良好な結果を得た。

## 2. 定量操作

水銀の前処理は、硫酸酸性で過マンガン酸カリウムとペルオキソ二硫酸カリウムを添加し、JIS法の操作に従って行った。公定法では、水銀0.2 μg以下を含む前処理後の試料溶液20mlを反応容器にとり、10%塩化スズ(II)溶液を加え、直ちにこの溶液に通気して発生する水銀蒸気による原子吸光を波長253.7 nmで測定し、水銀を定量する。アルカリ法では、前処理した試料溶液20mlに水酸化ナトリウム溶液、硫酸銅溶液、シアン化亜鉛カリウム溶液及び塩化スズ(II)溶液を加え、通気して測定する。このとき、シアン化合物を添加するので、試薬添加の順序には十分注意が必要である。水素化ホウ素ナトリウム法では、前処理した試料溶液20mlを反応容器にとり、10%塩化スズ(II)溶液1mlを加え、よく混ぜる。さらに1%水素化ホウ素ナトリウム100μlを添加すると、直ちにこの溶液に通気して測定する。このとき、硫酸濃度が1N以上でない試料については、スズを添加する前に硫酸を添加して1N以上とする。これらの操作のフローチャートを図1に示す。

原子吸光分光光度計は、日本インスツルメンツ製マーキュリー/RA-1を用いた。

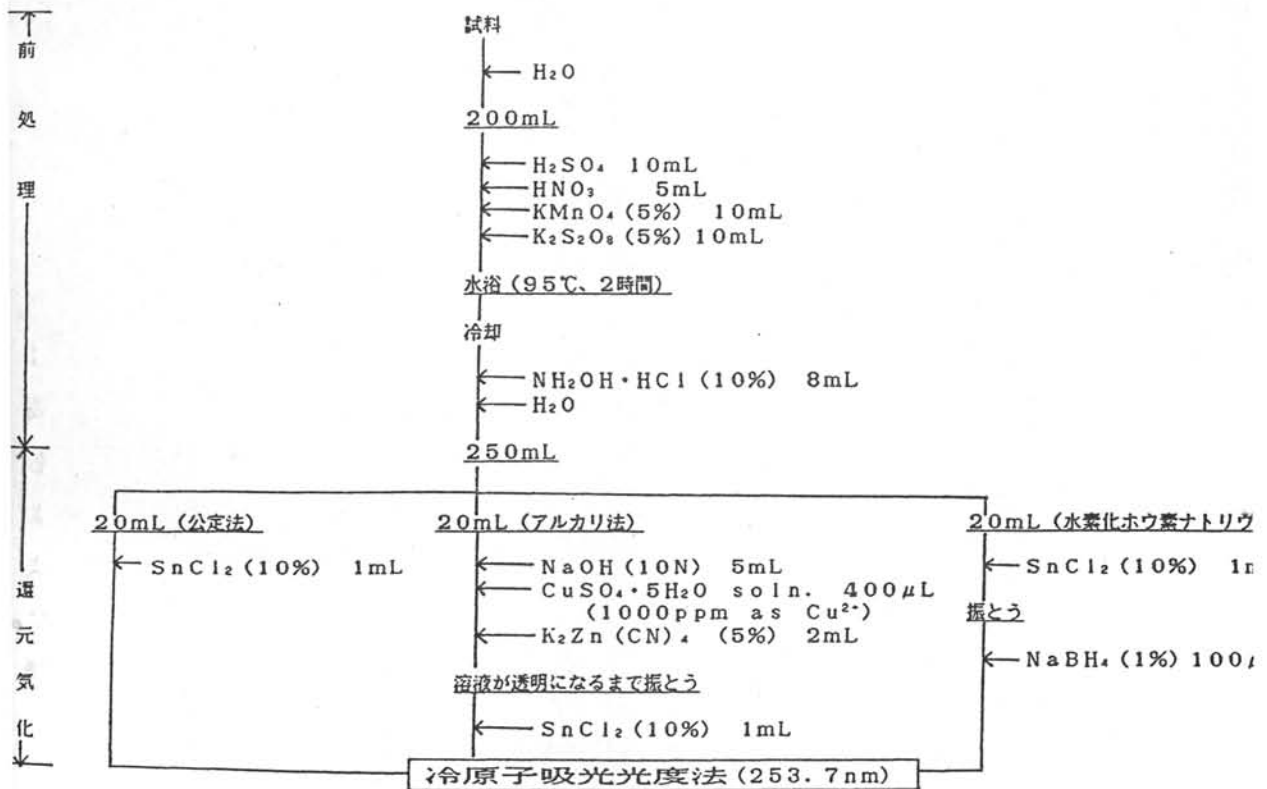


図1. 公定法、アルカリ法及び水素化ホウ素ナトリウム法のフローチャート

## 3. 公定法におけるヨウ化物などの干渉とその機構

硫酸酸性で還元剤としてスズ(II)を用いた還元気化AASである公定法において、ヨウ化物などの影響を、ヨウ化カリウム、ヨウ素酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム及びヨウ

素の4種類について検討した。0.1  $\mu\text{g}$ の水銀を含有する標準液20mlに種々の量( $\text{I}^-$ として表示)のヨウ化物などを加え、公定法に従って測定した結果を図2に示す。公定法で

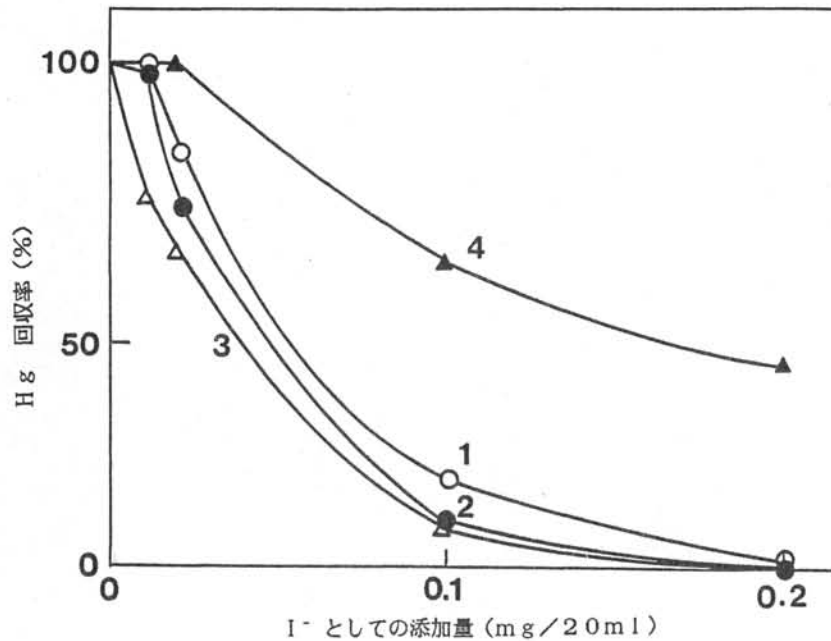


図2. 水銀の還元気化(公定法)に及ぼすヨウ化物類の影響  
1. KI 2. KIO<sub>3</sub> 3. KIO<sub>4</sub> 4. I<sub>2</sub>

は、酸化分解後の試料においても、ヨウ化物により大きな妨害を受け、 $\text{I}^-$ イオンが10 ppm以上含有した場合には水銀はほとんど検出されなかった。

公定法の硫酸酸性過マンガン酸カリウムによる湿式加熱分解では、過マンガン酸カリウムの酸化力が強いために、ヨウ素は更にヨウ素酸( $\text{IO}_3^-$ )まで酸化されるか、あるいはヨウ化物イオンの濃度が高いとイオン対( $\text{I}_3^-$ )を生成し、ヨウ化物イオンは20%未満しか除去できない。還元気化の際のヨウ化物による妨害は、このように前処理によっても完全には除去されないヨウ化物イオンが水銀とテトラヨード水銀イオン( $\text{HgI}_4^{2-}$ )のような錯体を形成し、その標準酸化還元電位が負側に移動し、酸性でのスズ(II)のそれよりも低くなるため生じると考えられる。このことは電気化学的解析によっても証明された。これらの標準酸化還元電位を図3に示した。 $\text{HgI}_4^{2-}$ の標準酸化還元電位は-0.038V,

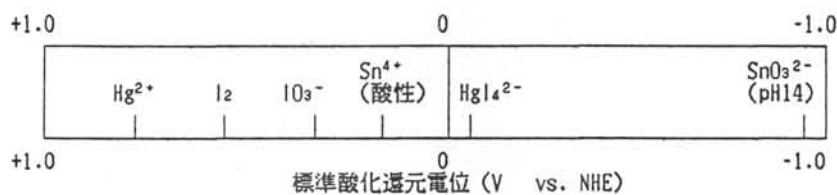


図3. 関連化学物質の標準酸化還元電位

酸性でのスズ(Ⅱ)のそれは0.15Vである。更に銀イオンの影響についても検討したが、銀イオンの場合も顕著な負の干渉が認められた。有機化合物及び硫化物イオンの妨害は、酸化分解することにより除去できた。

#### 4. アルカリ法による水銀分析

ヨウ化物イオン共存下でのスズ(Ⅱ)による水銀の還元にあつたpHの影響を検討し、図4に示した。水銀のみの場合は、すべてのpH領域で水銀の回収率は100%となった。

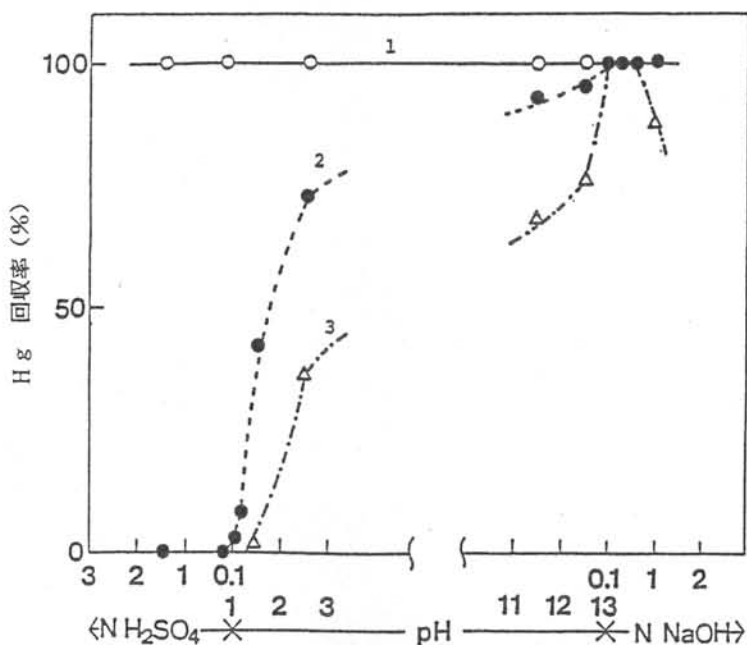
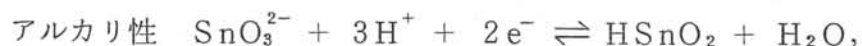
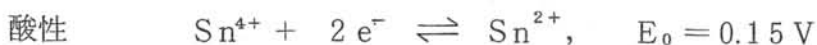


図4. スズ(Ⅱ)による水銀の還元気化にあつたpHの影響

1. Hg    2. Hg + I<sup>-</sup> + Cu<sup>2+</sup>    3. Hg + I<sup>-</sup>  
I<sup>-</sup>: 20mg/20ml

20mg (1000ppm)のヨウ化物イオンが共存する場合は、酸性側では水銀は還元されにくく、公定法では約1.5Nの硫酸酸性であるので全く還元されなかった。ヨウ化物イオンが共存する場合はpH13以上で水銀が定量的に還元されることがわかった。

スズ(Ⅱ)の標準酸化還元電位は、



$E_0 = -0.93 \text{ V (pH 14)}$

であり、アルカリ側のほうがスズ(Ⅱ)の還元力は強い。

アルカリ法でのヨウ化物イオンの影響を調べたが、I<sup>-</sup>100mg (5000ppm)以下の添加では水銀の測定には全く影響がなかった。100mgの添加でも水銀の回収率は95%であった。このようにアルカリ法でヨウ化物の妨害が除去できるのは、酸性よりもアルカリ側のほうがスズ(Ⅱ)の還元力が強いから、ヨウ化物イオンが水銀と錯形成していても

容易に金属水銀に還元されるためと考えられる。

しかしながら、アルカリ側ではこのようにスズ(Ⅱ)の還元力が強いため、公定法と比較すると銀イオンの干渉が極めて強くなった。ヨウ化物イオンが共存しない場合と共存する場合の銀イオンの干渉について検討した。公定法とアルカリ法とで銀イオンの干渉を比較し、表1に示した。ヨウ化物イオンが共存しない場合、銀イオンの干渉は公定法よりも

表 1. 共存する銀イオンの許容量

共存物質	公定法	アルカリ法
なし	0.01mg	0.0005mg
I <sup>-</sup> 2mg	-	0.002 mg
I <sup>-</sup> 20mg	-	0.01 mg
I <sup>-</sup> 50mg	-	0.1 mg
NaCl 0.5M	0.1mg	

アルカリ法の方が大となった。アルカリ法で20mgのヨウ化物イオンを共存した場合と、公定法(ヨウ化物イオンを含まない)との銀イオンの干渉がほぼ一致した。さらにアルカリ法で50mgのヨウ化物イオンを添加すれば、梅崎ら<sup>3)</sup>が報告している酸性で0.5Mの塩化ナトリウムを添加するのと同程度の銀の干渉を抑制できることがわかった。さらに、銀

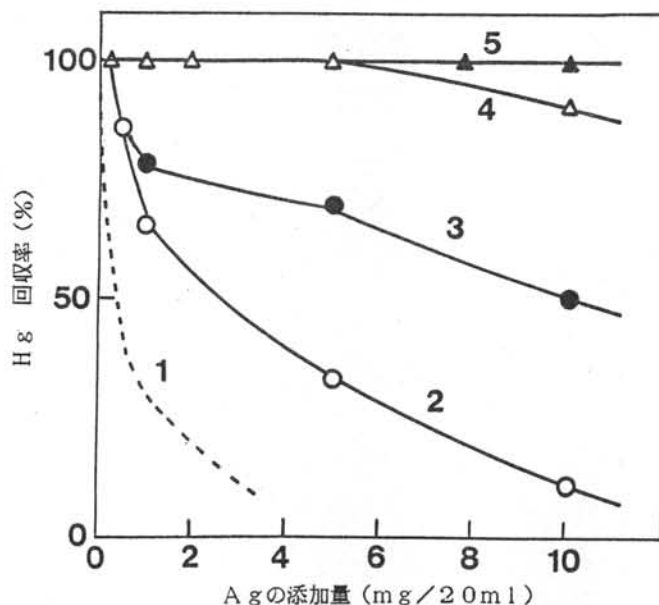


図 5. シアン化亜鉛カリウムの銀イオンに対するマスキング効果

- 1. 無添加, 5%K<sub>2</sub>Zn(CN)<sub>4</sub> 1.0ml
- 2. 0.4ml 3. 1ml 4. 2ml,
- 5. I<sup>-</sup> 20mg/20ml, 5%K<sub>2</sub>Zn(CN)<sub>4</sub> 1ml

のマスクング剤として種々の化合物を検討した。その結果、シアン化合物が有効であることが分かったので、ここでは毒性と有効性を考慮し、シアン化亜鉛カリウム  $\{K_2Zn(CN)_4\}$  をマスクング剤として用いることとした。シアン化亜鉛カリウムの銀イオンに対するマスクング効果を検討し、図5に示した。ヨウ化物イオンが含まれていない場合は、5%シアン化亜鉛カリウム溶液2mlを添加しても、銀イオンが5mgを越えると水銀の回収率が低下した。ヨウ化物イオンが20mg(1000ppm)含まれている場合は、20mg(1000ppm)までの銀イオンの影響を除去できた。ヨウ化物イオンとシアン化物イオンは、銀イオンをマスクングするために相乗効果的な働きをすることが分かった。

### 5. 水素化ホウ素ナトリウム法による水銀分析

水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として用いる水銀の分析法としては、下村ら<sup>4,5)</sup>の水素化ホウ素ナトリウムと鉄(III)を併用する分析法があるが、反応時間に5~10分を要し、密閉容器を用いるなど還元させ方にテクニックを必要とする。そこで種々検討を行い、スズ(II)に水素化ホウ素ナトリウムを少量添加すると、スズ(II)のみでは水銀が還元されないヨウ化物イオン共存下でも、水銀が容易に還元され、下村らの方法のような反応時間は必要ではなく、試薬添加後直ちに通気して、1試料約3分と短時間で測定できることを見いだした。

ヨウ化物イオンを含む実廃液を用いて水素化ホウ素ナトリウムの添加効果を調べた結果を図6に示した。スズ(II)のみを添加して通気しても水銀は全く還元されなかった。この溶液に水素化ホウ素ナトリウムを添加すると水銀は還元され、その吸光度は最初からスズ(II)と水素化ホウ素ナトリウムを併用した場合の96%であった。この結果は、スズ(II)のみの還元では、水銀はほぼ完全に反応容器中に残っていることを示しており、既に3の項で述べた還元気化法による水銀分析をヨウ化物イオンが妨害する機構は、ヨウ化物イオンが水銀と錯体を形成するためであるという考察を裏付けるものとなった。

水銀還元時の試薬添加量について検討した。1%水素化ホウ素ナトリウム溶液の添加量は、50 $\mu$ l以上で水銀の測定値

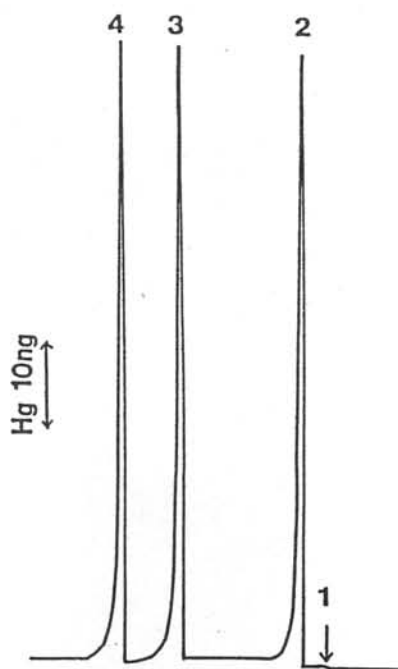


図6. 水素化ホウ素ナトリウム添加の効果

1. Sn(II)のみで水銀を還元 ( $I^-$  85ppm)
2. 1にさらにNaBH<sub>4</sub>を添加
3. Sn(II) + NaBH<sub>4</sub>で還元

が一定となったので、本法では添加量100 $\mu$ lとした。酸濃度は、1N未満だとスズ(II)に水素化ホウ素ナトリウムを添加した時、黄変し還元力も低下するので、1N以上の硫酸酸性とした。

0.1 $\mu$ gの水銀を含有する1.5N硫酸酸性の標準液20mlにヨウ化物イオンを添加し、10%スズ(II)溶液1ml、1%水素化ホウ素ナトリウム溶液100 $\mu$ lで水銀を還元し測定して本法でのヨウ化物イオンの影響を調べた。この方法では、I<sup>-</sup>20mg(1000ppm)以下の添加では水銀の測定に影響がなかった。I<sup>-</sup>100mgの添加でも回収率は85%であった。ヨウ化物イオン以外の共存物質の影響も検討し、表2に示した。銀イオンは、水素化ホウ素ナトリウム法でも公定法と同程度妨害するが、ヨウ化物イオンを添加することにより干渉を抑制できる。

表2. 水素化ホウ素ナトリウム法における共存イオンの影響

共存イオン及び化合物	水銀の回収率(%)
Cu(II) 5mg	100
Cu(II) 10mg	104
Fe(III) 10mg	98
Pb(II) 10mg	99
Zn(II) 5mg	95
Ni(II) 5mg	100
Cu(II) 5mg + Fe(III) 10mg	99
Cu(II) 5mg + Pb(II) 5mg	100
Cu(II) 5mg + Pb(II) 10mg	89
Cu(II) 5mg + Zn(II) 5mg	84
Cu(II) 5mg + Ni(II) 5mg	95
Ag(I) 0.0001mg	82
Ag(I) 0.01mg*	96
Ag(I) 0.05mg*	86
L-Cysteine 1mg	99
L-Cysteine 2mg	87

\* ヨウ化物イオンを20mg添加

## 6. 実試料への適用

アルカリ法及び水素化ホウ素ナトリウム法を大学の構内排水及び研究室から排出された無機廃液、無機廃液の処理水等の実試料に適用し、公定法との比較を行った結果を表3及び表4に示した。

ヨウ化物イオンを含有しない構内排水の場合は、表3に示したようにアルカリ法及び水



表 3. 公定法、アルカリ法及び水素化ホウ素ナトリウム法による  
大学構内排水中の水銀の分析結果

試料	水銀濃度( $\mu\text{g/l}$ )			$\text{I}^-$ ( $\text{mg/l}$ )
	公定法	アルカリ法	$\text{NaBH}_4$ 法	
1	0.44	-	0.49	N.D.
2	0.61	-	0.59	N.D.
3	0.33	-	0.35	N.D.
4	6.74	-	6.58	N.D.
5	1.69(1.66)	-	1.58(1.66)	N.D.
6	0.73(0.72)	-	0.60(0.72)	N.D.
7	0.65(0.65)	0.62(0.65)	0.66(0.65)	N.D.
8	0.68(0.63)	0.74(0.63)	0.60(0.63)	N.D.

( ) 内の値は標準添加法により求めた値

表 4. 三法による大学から排出された無機廃液中の水銀の分析結果

試料	水銀濃度( $\mu\text{g/l}$ )			$\text{I}^-$ ( $\text{mg/l}$ )
	公定法	アルカリ法	$\text{NaBH}_4$ 法	
A	N.D.	4.58(4.50)	4.49(4.50)	85
B	N.D.	1.39(1.26)	1.20(1.22)	50
C	N.D.	7.23(6.89)	6.93(6.93)	14
D	N.D.	14.85(14.50)	14.30(14.56)	127
E	N.D.	22.40(19.95)	19.80(19.90)	98
F	N.D.	9.08(8.61)	8.54(8.60)	89
G	N.D.	9.82	11.63(11.75)	120
H	536.9		546.9	N.D.

( ) 内の値は標準添加法により求めた値

素化ホウ素ナトリウム法の結果は、公定法と良い一致を得た。またヨウ化物イオンを含む廃液試料の場合は、公定法では全く水銀が検出されず、水銀を添加しても回収率は0%であった。一方、水素化ホウ素ナトリウム法では水銀が検出され、検量線法で得た値は( )内に示した標準添加法の値とも良い一致を得た。さらに既知量の水銀を添加しての回収率も、94~102%と非常に良い値となった。アルカリ法でもほぼ良い結果を得たが、水素化ホウ素ナトリウム法の値と比較すると、やや変動が大きいことを認めた。

さらに、水素化ホウ素ナトリウム法を無機廃液の処理工程の分析に用い、反応槽では水



銀濃度が低下していたのに、濾過塔および重金属樹脂塔が水銀で汚染していたため、濾過塔、重金属樹脂塔を通ると逆に水銀濃度が高くなるという現象が生じていることを見いだした。そのため直ちに対策をとり問題なく水銀処理を行うことができたが、公定法で水銀分析を行っているはこの重大事に気づかないところであった。

## 7. 終わりに

酸性下でスズ(Ⅱ)に水素化ホウ素ナトリウムを併用する還元気化原子吸光法は、操作が簡便で再現性もよく、公定法では問題が生じることが明かとなったヨウ化物イオンが共存するような複雑な組成の環境試料中の水銀の精密分析法として極めて有効である。アルカリ法では、水素化ホウ素ナトリウム法と比較すると値の変動がやや大きく、また試料によっては低値を与える場合があるなど検討しなければならない課題もあるが、還元力が強く有機水銀でも前処理せずに還元できるという利点もある。

このように複雑な組成の試料では、従来の分析法では対応できず気づかずに有害物質を流してしまう危険も十分考えられ、本研究では水銀について検討したが、類似の還元気化反応機構でAASを行うヒ素、アンチモン、ガリウム、インジウム、セレンなどでも同様の問題が内在すると考えられる。従って、IC産業をはじめとする先端産業分野において多用されているⅢ-Ⅳ化合物の使用・廃棄に伴う複雑組成廃棄物の分析技術開発にも多くの示唆を与えるものと期待される。

## 参考文献

- 1) 伊永隆史, 山田 悦, 原由美子, 坂元隼雄, 丁子哲治, 中川千枝, 井勝久喜, 伊沢美代子, 後藤正志, 分析化学, **36**, 194 (1987)
- 2) 山田 悦他, 大学等廃棄物処理施設協議会会報, **6**, 印刷中
- 3) 梅崎芳美, 岩本和子, 分析化学, **20**, 173 (1971)
- 4) 三橋隆夫, 森田秀芳, 下村 滋, 分析化学, **27**, 666 (1978)
- 5) 水沼博司, 森田秀芳, 桜井 弘, 下村 滋, 分析化学, **28**, 695 (1979)