

還元気化原子吸光法による水銀分析における ヨウ化物の干渉とその除去—改良法*1

伊永隆史^{Ⓢ*2}, 山田 悦^{*3}, 原由美子^{*4}, 坂元隼雄^{*5}, 丁子哲治,
中川千枝^{*6}, 井勝久喜, 伊沢美代子^{*2}, 後藤正志^{*7}

(1986年10月20日受理)

公定法の還元気化 AAS による全水銀分析で問題のあったヨウ化物イオンの干渉を除去し、複雑な組成の環境試料への適用を目的に、シアン化亜鉛カリウムをマスクング剤として添加、アルカリ性でスズ(II)と銅(II)とを作用させ還元気化して水銀定量を行う改良法を確立した。本法は微量水銀に対し多量のヨウ化物イオンや銀イオンが共存するような従来予測しえなかった多成分混合廃水中の水銀定量法として極めて有効である。本法の定量下限値は $0.5 \mu\text{g/l}$ 、精度は相対標準偏差で約 3% であった。実試料として大学などの実験室から排出される無機廃液へ応用し、好結果を得た。

1 緒 言

近年、廃蛍光灯、廃乾電池などの水銀含有廃棄物による環境汚染が認められ、その処理法が新たな社会問題となっている。その問題解決のためにも、微量水銀の簡便かつ精度の高い定量法の確立は非常に重要である。

環境中の全水銀分析法としては、JIS 法に定められている還元気化 AAS¹⁾²⁾ 及び加熱気化 AAS¹⁾²⁾ が、又最近では多孔質金捕集³⁾⁴⁾ による 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⁵⁾” 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。公定法におけるヨウ化物などの共存イオンの干渉は、既に梅

崎ら⁶⁾や Omang⁷⁾ によって報告されている。又、田口ら⁸⁾も海草中の水銀測定において、海草中に多量に含まれるヨウ化物が負の干渉を示すことを報告している。しかし、通常の河川水、湖水、排水などの水銀分析では、ヨウ化物などの共存イオンの干渉はほとんど問題がないとされてきた。

著者らはこの点に疑問を抱き、詳細な検討を行ったところ、公定法ではヨウ化物イオンの干渉が非常に大きく、それに加えて銀の干渉も大きいため、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、これらが共存するような複雑な組成の廃液では、水銀を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いだした。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。本研究では、このような干渉イオンが共存する試料をも考慮したはん用性のある分析法の確立を目的として、まず公定法によるヨウ化物などの影響を明らかにし、更にヨウ化物の妨害を除去する方法として、梅崎ら⁶⁾及び Magos⁹⁾ が報告している塩化スズ(II)を用いアルカリ性で還元気化を行う方法(以下アルカリ法と略記)を検討した。アルカリ法では、ヨウ化物の妨害は除去できるが、水銀とヨウ化物の共存系へ更に銀(I)イオンが添加された場合には、大きな負の干渉があるという結果を得た。そのため、ヨウ化物と銀が同時に存在する場合のマスクング剤について検討し、シアン化合物が有効であることを見いだした。ここでは、こ

*1 複雑組成廃棄物の分析技術開発に関する研究(第1報)

*2 岡山大学環境管理センター: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

*3 京都工芸繊維大学工芸学部廃液処理施設: 600 京都府京都市左京区松ヶ崎

*4 長崎大学環境保全センター: 852 長崎県長崎市文教町 1-14

*5 鹿児島大学理学部化学科: 890 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-35

*6 金沢大学環境保全センター: 920 石川県金沢市小立野 2-40-20

*7 名古屋大学省資源エネルギー研究センター: 464 愛知県名古屋市千種区不老町

これらのイオンのマスキング剤としてシアン化亜鉛カリウムを用いた, 従来のアルカリ法を改良した方法 (以下改良法と略記) を検討し, 大学の無機廃液など実試料にも適用し良好な結果を得た.

2 装置及び試薬

2.1 装置

原子吸光分光光度計は, 平沼製 HG-1 型 (密閉循環方式), 日立製 308 型, 島津製 620 型, 日本ジャーレル・アッシュ製 8500 MARK II 型及び日本インストルメンツ製マーキュリー/RA-1 (以上開放送気方式) を用いた. 光源は浜松ホトニクス製水銀中空陰極ランプ, セルは石英製を使用した.

2.2 試薬

無機水銀標準溶液: 和光純薬工業製 AAS 用 1000 ppm 水銀標準溶液を用いた.

有機水銀標準溶液: 和光純薬工業製特級塩化メチル第二水銀 (MMC), 塩化エチル第二水銀 (EMC), 及び東京化成工業製特級硝酸フェニル第二水銀 (PMN) を使用時に調製した.

硝酸, 硫酸, 過マンガン酸カリウム, ペルオキシ二硫酸カリウム, 塩酸ヒドロキシルアミン及び塩化スズ(II) はいずれも和光純薬工業製有害金属測定用を使用した. その他の試薬は市販の試薬特級を使用した.

3 改良法の操作

水銀 1.0 µg 以下を含む試料溶液 100 ml を反応器に採り, 硫酸酸性でペルオキシ二硫酸カリウムを添加し加熱して前処理した後室温に冷却し, 蒸留水で 100 ml とする. 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, 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. この操作のフローチャートを Fig. 1 に示す. 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.

4 実験結果及び考察

4.1 公定法におけるヨウ化物などの影響

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, 密閉循環方式と開放送気方式の原子吸光分光光度計を用いて検討した. 0.5 µg の水銀を含有する標準液 100 ml に種々の量 (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 Table 1 に示す. 公定法では, 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, I^- イ

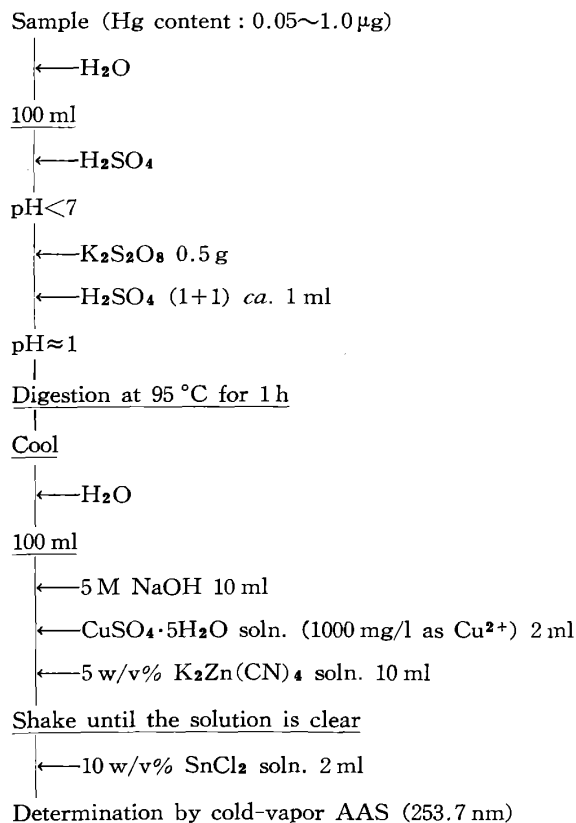


Fig. 1 Flow chart of the improved method for mercury determination

オンが 1 mg 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. I^- イオンは水銀の還元を妨害するばかりでなく還元時間も遅らすため, I^- 添加量の増加に伴いピーク幅の広がりが見られた. 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 (IO_3^-) まで酸化される. 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 (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. HgI_4^{2-} の標準酸化還元電位は -0.038 V, 酸性でのスズ(II) のそれは 0.15 V である¹⁰⁾. 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.

4.2 アルカリ法におけるヨウ化物イオンの影響

スズ(II) の標準酸化還元電位¹⁰⁾は,

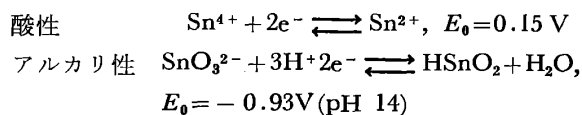


Table 1 Effect of iodide-containing compounds on the recovery of mercury by the official method

Compound added as I ⁻ /mg	Recovery of mercury, %								
	KI		KIO ₃		KIO ₄		I ₂		
	C	O	C	O	C	O	C	O	
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0.05	100	100	100	98	98	83	84	100	100
0.1	97	92	90	81	98	71	55	100	100
0.5	43	20	21	10	19	10	5	68	68
1.0	11	2	5	0	5	0	0	45	45

C : Closed-circulation type; O : Open-blast type; 0.5 µg of Hg is added.

であり、アルカリ側のほうがスズ(II)の還元力は強い。0.5 µgの水銀を含有する標準液 100 ml に 0~5000 mgのヨウ化物イオンを添加し、5 M 水酸化ナトリウム溶液 10 ml 及び硫酸銅溶液(1000 ppmCu²⁺) 2 ml を加え、10% 塩化スズ(II) 溶液 2 ml で水銀を還元し測定してアルカリ法でのヨウ化物イオンの影響を調べた。この方法では I⁻ 500 mg 以下の添加では水銀の測定には全く影響がなかった。5000 mg 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)の還元力が強いいため、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。

4.3 アルカリ法におけるヨウ化物以外の共存物質の影響

アルカリ性で水酸化物を生成し、水銀を共沈する可能性のある鉄(III)イオン、有機化合物として EDTA、L-システイン、チオグリコール酸及び銀(I)イオンの影響を、ヨウ化物イオンの場合と同様に検討した。その結果、鉄(III)イオンや EDTA などは 100 mg の添加まで全く影響がなかったが、銀(I)イオンの場合は、ヨウ化物イオンが存在する場合 0.05 mg の添加でも負の大きな干渉があることが分かった。

そこで、銀のマスク剤として種々の化合物を検討した。その結果、ヨウ化物との共存系に対しては Table 2 に示すようにシアン化合物が有効であることが分かった。ここでは毒性と有効性を考慮し、シアン化亜鉛カリウム {K₂Zn(CN)₄} をマスク剤として用いることとした。

4.4 水銀の還元気化における試薬添加量の検討

ヨウ化物イオンと銀イオンが共存するような複雑な組成の試料中の水銀定量が可能な方法として、梅崎ら⁶⁾の報告しているアルカリ法を改良し、マスク剤としてシ

Table 2 Effect of masking agent for silver(I) ion on the determination of mercury coexisted with iodide by using an alkaline tin(II) solution

Ag ⁺ added/ mg	Masking agent		Hg recovery [†] , %
	Added as	Amount added/mg	
0.05	None	—	14
0.05	KCN	1	94
0.05		10	100
5.0		10	86
5.0		100	100
0.05	K ₄ Fe(CN) ₆	10	12
0.05	K ₃ Fe(CN) ₆	10	46
0.05		100	74
0.05		500	70
0.05	CuCN	50	90
0.05		100	95
0.05	K ₂ Ni(CN) ₄ ·H ₂ O	10	86
0.05	K ₃ Co(CN) ₆ ·3H ₂ O	10	12
0.05	K ₂ Zn(CN) ₄	10	100

[†] 0.5 µg-Hg/100 ml and 1 mg-I⁻/100 ml were contained. NaCl, CaCl₂·2H₂O, MnCl₂·4H₂O, BaCl₂·2H₂O, PbCl₂, FeCl₃·6H₂O, NH₄Cl, NaBr, NaF, BaSO₄, NiSO₄·6H₂O, (NH₄)₂SO₄ and NaSCN were tested but not effected.

アン化亜鉛カリウムを用いた方法、すなわち本改良法での水銀還元時での試薬添加量について検討した。0.5 µgの水銀、100 mg のヨウ化物イオン及び 10 mg の銀イオンを含有する標準液を用い、添加する 5 M 水酸化ナトリウム溶液の量を 0~20 ml まで変化させ、それ以外の操作はすべて 3 の改良法の操作に従い水銀の定量を行った。水銀の測定値は 5 M 水酸化ナトリウムの添加量 5 ml 以上で一定となったので、本法では添加量 10 ml とした。次に、シアン化亜鉛カリウムの添加量について検討を行ったところ、シアンイオン(CN⁻)と等量の銀(I)イオンの影響が除去できることが分かった。5(w/v)%シアン化亜鉛カリウム 1 ml の添加で、20 mg までの銀

(I) イオンの影響が除去できた. 更に共存する銀(I) イオンの量を増加して検討を行ったところ, シアン化亜鉛カリウムの添加量 10 ml では, 100 mg までの銀(I) イオンの影響を除去できたので, シアン化亜鉛カリウムの添加量を 10 ml と設定した.

4.5 前処理法の検討

前処理の際, 酸性が強ければ強いほど水酸化ナトリウムの添加量を多くしなければならず, 又アルカリ性でのスズ(II) の還元力は酸性でのそれよりも強力であることを考え, 3の改良法の操作に示したように, 改良法では公定法の酸化分解条件と比較するとやや弱い分解条件を設定した. この分解条件が適当であるかを確認するため, 有機水銀 (MMC, EMC, PMN) をそれぞれ含有した試料 100 ml を用いて改良法及び公定法に従い測定値を求め, Table 3 に示す. MMC 及び EMC の場合は両法での測定結果は良く一致し, 水銀の回収率はほぼ 100% となることより, 改良法の分解条件で完全に分解できることが分かった. PMN では, 両法より求めた測定値は共に 0.5 µg より高い値となった. これは主に分解生成したベンゼン様化合物に起因すると考えているが, 用いた PMN の純度にも問題があるのではないかとと思われるので今後検討する必要がある.

Table 3 Recovery of mercury with the official and improved methods after digestion of organic-mercury compounds

Organic Hg compound	Hg found† (Hg recovery)	
	Official method	Improved method
MMC	0.504 µg (101%)	0.523 µg (105%)
EMC	0.494 µg (99%)	0.517 µg (103%)
PMN	0.665 µg (133%)	0.713 µg (143%)

† 0.5 µg Hg was contained.

4.6 検量線及び分析精度

以上設定した条件で, 3の改良法の操作に従い検量線を作成した. 改良法に従い作成した検量線は水銀 0.05~1.0 µg の濃度範囲で原点を通る直線となり, これはシアン化亜鉛カリウムを添加せずに求めた検量線と一致した. 本法の分析精度を求めめるため, 3の改良法の操作に従い 0.5 µg の水銀について検討したところ, 相対標準偏差として約 3% であることが分かった.

4.7 実試料への適用

実試料として, 大学などの実験室から排出される無機

Table 4 Analytical results for waste waters from university laboratories with the official and improved methods

Sample	Coexisting substance			Hg content/mg l ⁻¹	
	I ⁻ /mg l ⁻¹	COD _{Mn} /mg l ⁻¹	Fe ⁻¹ /mg l ⁻¹	Present methon	Official method
A	N.D.	4000	81	0.47	0.59
B	N.D.	3500	2200	3.4	3.0
C	0.1	1040	1470	7.1	5.7
D	0.1	2400	230	11.9	9.7
E	N.D.	820	550	4.6	4.6
F	88	140	0.01	N.D.	N.D.
G	86	140	N.D.	0.0008	N.D.
H	95	106	0.01	0.0015	N.D.
I	85	270	0.01	0.0149	N.D.

N.D. : not detected

廃液を用い改良法に適用した. 公定法でも測定を行い, これらの結果を Table 4 に示す. 測定に際して水銀濃度の高い廃液は, 1.0 µg/100 ml 以下の濃度になるように希釈して分析した. 両法の結果は良く一致したが, 試料 C 及び D では改良法のほうがかなり高い値となった. 又, 試料 G~I では改良法のみが測定値を与えた. これは公定法のほうが改良法より共存物質の影響が大となるためと推定される. そこで, これらの廃液に既知量の水銀イオンを添加して両法での回収率を求めたところ, 公定法での回収率 93~102% に対し改良法では 84~108% となり, 後者のほうがやや変動が大きいことを認めた. 更に, これらの廃液に 10 mg のヨウ化物イオンを添加して両法での測定値を求めたところ, 予想どおり酸性下での還元気化を行う公定法では水銀がほとんど検出されないのに対し, アルカリ性下での改良法ではヨウ化物イオンの干渉を受けることなしに水銀定量が可能であることが分かった.

以上, シアン化亜鉛カリウムをマスキング剤として添加し, アルカリ性でスズ(II) と銅(II) とを用いて還元気化し水銀定量を行う改良法を確立した. 本法は, 公定法では測定結果に問題が生じることが明らかになった, ヨウ化物イオンや銀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定量法として極めて有効である. しかし, 本実験中に前処理時の酸濃度や加熱条件によっては, 水銀測定値に低値を与える現象も認められたので, 今後更に深く検討を進める必要があらうと思われる. なお確立した改良法を用い, ヨウ化物イオンなどを含む複雑な組成の水銀含有廃液の処理技術開発の研究も進めていることを付記しておく.

本研究は, 国立大学などで組織する大学等廃棄物処理

施設協議会に発足した分析計測部会において、数大学での共同研究成果を取りまとめたものである。

(1986年10月, 日本分析化学会)
(第35年会において一部発表)

文 献

- 1) JIS K0102, 工場排水試験方法 (1986).
- 2) JIS M 0202, 坑水・廃水試験方法 (1974).
- 3) 今枝一男, 大沢敬子: 分析化学, **28**, 239 (1979).
- 4) 坂元隼雄, 鎌田政明: 日化, **1981**, 32.
- 5) 環境庁告示第28号, 付表3 (1985).
- 6) 梅崎芳美, 岩本和子: 分析化学, **20**, 173 (1971).
- 7) S. H. Omang: *Anal. Chim. Acta*, **63**, 247 (1973).
- 8) 田口 正, 保田健二, 橋本征利, 戸田昭三: 分析化学, **28**, T33 (1979).
- 9) L. Magos: *Analyst* (London), **96**, 847 (1971).
- 10) 曾根興三, 田中元治訳: “定性分析化学”, II (1973), (共立出版); {G. Charlot: “*Les Reactions Chimiques en Solution l'Analyse Qualitative Minérale*”, (Masson, Paris)}.

☆

Elimination of interference by iodide in determination of mercury by cold-vapor AAS. Takashi KORENAGA*¹, Etsu YAMADA*², Yumiko HARA*³, Hayao SAKAMOTO*⁴, Tetsuji CHOJI, Chie NAKAGAWA*⁵, Hisayoshi IKATSU, Miyoko IZAWA*¹ and Masashi GOTO*⁶ (*¹Center for Environmental Science and Technology, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700; *²Center for Waste Water Treatment, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606; *³Analysis and Treatment Center for Environmental Protection, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi, Nagasaki 852; *⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, Kagoshima University, 1-21-35, Koorimoto, Kagoshima-shi, Kagoshima 890; *⁵Environment Protection Center, Kanazawa University, 2-40-

20, Kodatsuno, Kanazawa-shi, Ishikawa 920; *⁶Research Center for Resource and Energy Conservation, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464)

The improved method is developed for the usual mercury determination by cold-vapor AAS with acidic tin(II) after digestion of the sample. In the Japanese official method, iodide and its related compounds interfered with the trace mercury determination. Hence, the improvement of the official method is necessary for complicated environmental samples such as waste waters from university laboratories. The determination procedures are as follows: An aliquot (less than 100 ml) of sample solution is taken into a reaction vessel after digestion with potassium peroxodisulfate in a diluted sulfuric acid solution heated at 95 °C for 1 h. To the solution, 10 ml of 5 M sodium hydroxide, 2 ml of 1000 mg/l Cu²⁺ solution, 10 ml of 5% potassium zinc cyanide solution, and 2 ml of 10% tin(II) chloride solution are added, and the evolved mercury is measured with an atomic absorption spectrometer at 253.7 nm. The reducing power of tin(II) in alkaline solution is stronger than that in acidic solution because the standard redox potential for tin(II) is -0.93 V vs. NHE at pH 14 (0.15 V vs. NHE in acidic). However, potassium zinc cyanide is added as a masking agent for silver(I) ion because it interferes with the improved alkaline method. The detection limit and precision of the improved method are 0.5 µg/l and 3%, respectively. The method was applied to the determination of mercury in waste water samples containing iodide with satisfactory results.

(Received October 20, 1986)

Keyword phrases

cold-vapor AAS; mercury determination; complexed environmental sample; interference of iodide; improvement of official method; potassium zinc cyanide as masking agent.