

ヨウ化物イオンによる連続水銀分析の妨害と対処について

(正) 大岡幸裕¹⁾、(賛) 小野綾子¹⁾、○ (賛) 緑川拓也¹⁾ (賛) 加藤正敏¹⁾

1) 株式会社クレハ環境

1. はじめに

クレハ環境ウェステックいわきでは、産業廃棄物の焼却処理を行っている。処理品目には特定有害物質を含む特別管理産業廃棄物の取り扱いを行っており、水銀を含む廃棄物も対象品目の一つである。当該施設では、特定有害物質やハロゲン・硫黄等を含む多様な廃棄物を混焼処理している。焼却形式はロータリーキルン式、排ガス洗浄形式は湿式の急冷塔、洗浄塔、電気集塵機で構成しており、排ガス洗浄にて生じた洗煙水は、排水処理による水銀等の重金属類の不溶化処理などを行い排出している。排水水は、水質汚濁防止法に定められている総水銀排水基準 0.005mg/L 以下を確認するために連続測定装置による監視と「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(以下、「公定法」という。)による、定期的な監視を行っているが、連続測定装置を使用した水銀分析において、排水中に共存するヨウ化物イオンによる妨害が見られた。

本稿では、排水中の水銀分析におけるヨウ化物イオンの妨害と対処について報告する。

2. 連続測定装置の水銀分析法について

連続測定装置は水銀分析方法として、公定法(図1)に準拠した酸性還元気化法(図2)を標準採用しているが、現在クレハ環境では、後述するヨウ化物イオンの妨害を受けないアルカリ性還元気化法^{1, 2)}(図3)へ換装し、連続測定を行っている。分析手順は、図2、図3の通り、前処理方法は異なるが、水銀イオンを塩化スズ(還元剤)で水銀とし、原子吸光光度計を用いての検出は共通となっている。尚、連続測定装置の水銀分析値減衰は、酸性還元気化法で測定した際に確認された。

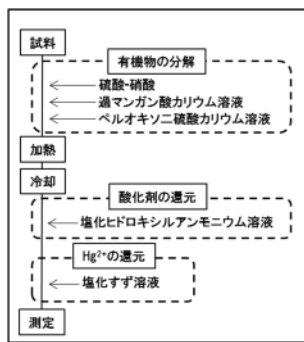


図1 公定法

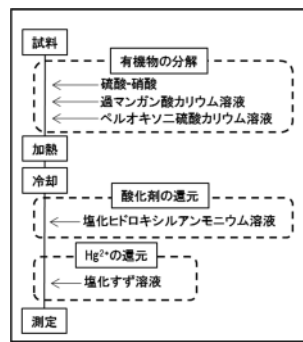


図2 連続測定装置
酸性還元気化法

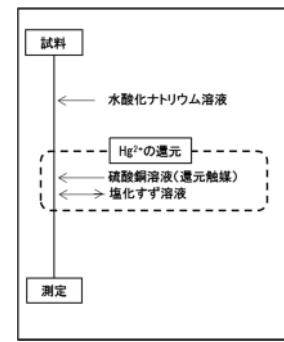


図3 連続測定装置
アルカリ性還元気化法

3. ヨウ化物イオンによる妨害と対処の検証方法

検証に用いた試料の水銀濃度は、排水基準許容限度 0.005mg/L を想定し設定した。

(1) ヨウ化物イオンによる水銀分析の妨害挙動の確認

超純水に塩化水銀、ヨウ化カリウムを添加し、水銀濃度約 0.01mg/L、ヨウ化物イオン濃度 5~50mg/L となるように調製した試料を用意し、水銀計を用いて原子吸光測定を行った。また、公定法でのヨウ化物イオンの影響を確認するため、公定法と「有機物の分解」「酸化剤の還元」を行わず「Hg²⁺の還元」を行う方法(以下、「前処理無し」という。)の2条件で検証した。

(2) 水銀分析におけるアルカリ性還元気化法の有効性確認

超純水に塩化水銀、ヨウ化カリウムを添加し、水銀濃度約 1.0mg/L、ヨウ化物イオンが 5~5,000mg/L となるように調製した試料を、(1)同様、水銀計を用いて原子吸光測定を行った。また、還元を行う際、硫酸・水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 調製を行い、前処理無し条件でアルカリ性還元気化法の有効性を検証した。

(3) 公定法とアルカリ性還元気化法によるクロスチェック

超純水に塩化水銀、ヨウ化カリウムを添加し、水銀濃度 0.002~0.007mg/L、ヨウ化物イオンが 10mg/L、20mg/L となるように調製した試料を、水銀計を用いた公定法、連続測定装置によるアルカリ性還元気化法で分析し、クロスチェックによる分析値の確認を行った。

4. 検証結果と考察

(1) ヨウ化物イオンによる水銀分析妨害について

ヨウ化物イオンによる水銀分析妨害についての検証結果を図4に示す。公定法では、ヨウ化物イオン 0~50mg/L の範囲で水銀濃度 0.010~0.011mg/L と定量値に大きな変動が見られず、ヨウ化物イオンの影響は確認されな

【連絡先】 〒974-8232 福島県いわき市錦町四反田 30 番地 株式会社クレハ環境

緑川 拓也 TEL:0246-63-1231 FAX:0246-63-1380 E-mail:takuya_midorikawa@kurekan.co.jp

【キーワード】 水銀分析、アルカリ性還元気化法、産業廃棄物焼却施設、連続測定装置、ヨウ化物イオン

った。前処理無し条件では、ヨウ化物イオン濃度 50mg/L で定量値が公定法の値よりも減衰した。これは、前処理無し条件において、硫酸酸性によりヨウ化物イオンが空気酸化を受け、生成したヨウ素が還元剤を消費したことで、水銀イオンが十分に還元されず、蒸気水銀量が減衰したと示唆される。実際に、ヨウ化物イオン濃度 50mg/L に調製した試料は硫酸を添加した際にヨウ素特有の黄色を呈した。

(2) 水銀分析におけるアルカリ性還元気化法の有効性

酸性及びアルカリ性による還元気化結果を図5に示す。酸性条件下では、ヨウ化物イオン 1,000~5,000mg/L での水銀定量値が設定濃度よりも減衰する挙動が見られた。一方、アルカリ性条件下では、ヨウ化物イオン 5,000mg/L においても設定濃度に近い定量値が得られた。これは、アルカリ性条件で操作することで、ヨウ化物イオンが空気酸化されず、被還元物質であるヨウ素が生成されなかった結果、水銀イオンが十分に還元され、設定濃度に近い定量値が得られたと考えられる。

(3) 公定法とアルカリ性還元気化法のクロスチェック

公定法とアルカリ性還元気化法のクロスチェック結果を図6に示す。ヨウ化物イオンの濃度によらず、公定法とアルカリ性還元気化法とで相関性が良好であることが確認された。全ての試料においてCV 1~5%程度であり、再現性が良好であることから十分に連続測定装置として使用可能であると考えられる。

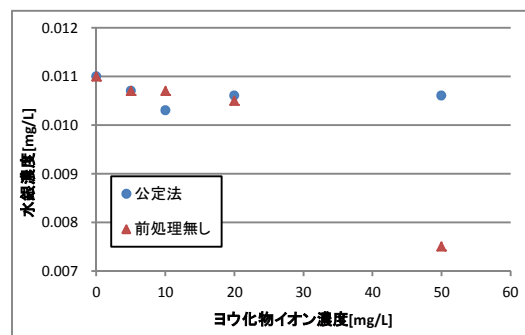


図4 ヨウ化物イオンによる水銀定量値減衰

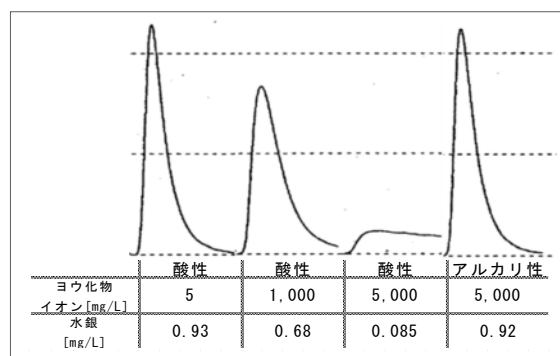


図5 測定時の水銀ピーク

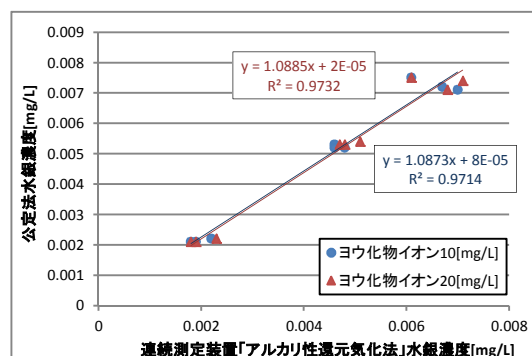


図6 クロスチェック結果

5. まとめ

酸性還元気化法において、ヨウ化物イオンが水銀定量値の減衰を生じさせることが確認された。この挙動は、硫酸酸性によってヨウ化物イオンがヨウ素へと酸化し、還元剤を消費したために生じたと考えられる。アルカリ性での還元気化では、ヨウ化物イオン存在下においても設定した水銀濃度と同等の定量値を得ることができた。また、アルカリ性還元気化法は、排水中のヨウ化物イオン濃度が数mg/L~数千mg/Lと大きく変動する試料について有効であることが確認できた。これを受けて、当社の連続測定装置を酸性還元気化法からアルカリ性還元気化法へ換装し、公定法とのクロスチェックを行った結果、相関性が良好であることが確認され、排水中のヨウ化物イオン濃度によらず安定した分析が可能となった。

6. 今後の取り組みについて

酸性条件での前処理における「酸化剤の還元」は、残留した酸化剤を塩化ヒドロキシルアンモニウムで還元する工程であり、連続測定装置における酸性還元気化法では塩化ヒドロキシルアンモニウム添加量が常に一定となる。一方で、公定法では塩化ヒドロキシルアンモニウムを規定量添加した後に、目視で追添加を行う場合があり、試料ごとに添加量の変動する。そのため、両分析法では、塩化ヒドロキシルアンモニウムの添加量が異なり、ヨウ化物イオンを含んだ試料の場合、「有機物の分解」で生成したヨウ素を還元する塩化ヒドロキシルアンモニウムが不足し、塩化スズによる水銀還元の際に定量差が生じる可能性がある。以上のことから、今後は各薬剤添加量を増量した条件での連続測定装置における酸性還元気化法の検証を行っていきたい。

—参考文献—

- 1) 梅崎芳美, 岩本和子(1971) フレームを用いない原子吸光法による水中微量水銀の定量, 分析化学 20, 173.
- 2) 伊永隆史, 山田悦, 原由美子, 坂本隼雄, 丁子哲治, 中川千枝, 井勝久喜, 伊沢美代子, 後藤正志(1987) 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, 分析化学, 36, 194-198.

—謝辞—

本稿を作成するにあたり、ヨウ素による水銀還元妨害における知見等様々な情報の提供やARA-6 アルカリ性還元気化法への換装に係る検討と対応を頂いた日本インスツルメンツ株式会社の皆様に感謝申し上げます。