

高選択性樹脂を用いた分離濃縮による非鉄金属中極微量水銀の定量

Determination of trace amounts of mercury in non-ferrous metal compounds by a separation and concentration technique using a metal-selective resin

松本 紋奈
指導教員 上本 道久

明星大学理工学部総合理工学科環境科学系環境分析化学研究室

キーワード: 極微量水銀, 高選択性樹脂, ICP 質量分析, 非鉄金属, 地球環境

1. 緒言

1.1 水銀の環境中動態とその特徴

水銀とは常温で液体である唯一の金属元素で毒性がある。環境中で有機化した水銀は、生物に蓄積した場合人や野生生物、特に発達途上である子供の神経系に有害な影響を及ぼす。

また揮発性が高く様々な排出源から大気中に排出されたのちに、錯イオンとして雨に溶けて海や陸に降るため全世界を循環している。国連環境計画 (UNEP) の報告によると水銀は火山活動や岩石の風化等の自然現象、化石燃料の燃焼、小規模な金の採掘、塩化ビニル・苛性ソーダの製造、歯科充填や廃棄物の燃却等の様々な人間の活動により排出されている。そして環境残留性及び長距離移動性の特徴から上記以外にも土壌、水域及び植物に蓄積されたものからの再排出等により環境に排出されている。

地球環境を循環している水銀の推定量は図1にあるように、大気中への排出総量が4400トン、自然からの水銀排出及び放出が年間で500トンに対し、人為的な水銀の排出及び放出は年間で2500トンと見積もられ、大気中への排出の約57%を占めている。その中で、非鉄金属の製錬が人為的な水銀排出の主な原因となっている。

1.2 非鉄金属中水銀を分析する意義と本研究の目的

前述の通り、非鉄金属の製錬において極微量の

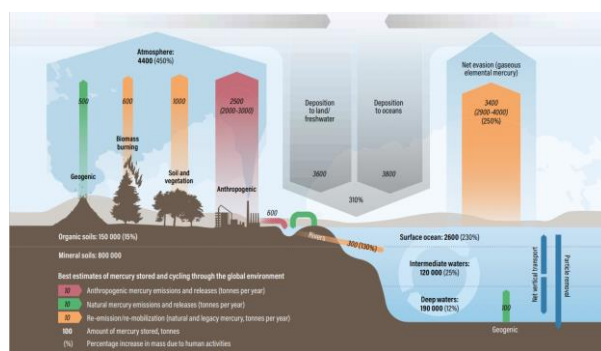


図1. 地球環境を循環する水銀の推定量(2018)¹⁾

水銀が排出されている。地球化学的プロセスを考察するために重要なゴルトシュミット分類²⁾によれば、水銀は融点・沸点が低く硫化物を作り易く、銅、亜鉛、鉛、金などと同じ親銅元素に分類されているため、これら非鉄金属の製錬過程で不純物として産出する。一般に製錬後の非鉄金属化合物には水銀が大部分取り除かれているものと推測されるがその実態は明らかではない。本研究では市販の試薬としての非鉄金属化合物を対象として水銀含有量を調べる実験を行うことを試みた。

1.3 水銀分析の手法と問題点

微量水銀の定量にはいくつかの方法があり、還元気化原子吸光分析法、加熱気化原子吸光分析法や誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)が考えられる。

しかし、還元気化原子吸光分析法では還元気化に及ぼす主成分金属元素の影響、加熱気化原子吸光分

析法では試料容器に入れる試料量の制約があること、が懸念される。極微量水銀の定量においては、その含有量に応じて水銀だけを主成分から分離して捕捉し、溶液として脱離後に測定する操作が最もシンプルで応用しやすいと考えられる。

そのため本研究では、試料溶解後に分離濃縮を行って誘導結合プラズマ質量分析法に導入して測定を行うことにした。

2. 研究内容

2.1. 試料

研究室にある以下の1級～特級の市販薬を選んだ。

硝酸亜鉛六水和物 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

塩化ニッケル六水和物 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$

塩化鉄(III) $FeCl_3$

硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$

硝酸銅(II)三水和物 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

硝酸カドミウム四水和物 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

2.2. 研究方法

本研究では固相抽出という分離濃縮手段を用いている。これは、溶液に含まれる分析対象物質とそれ以外の物質とを固相担体を充填したカートリッジに通すことで固相カートリッジに対象物質を保持させて濃縮し、それ以外は流出させることで分離を行う方法である。

固相カートリッジの中の充填剤として、金属元素の分離にはキレート樹脂を用いることが多い。しかし、本研究で分析対象物質としている水銀はキレート錯体の安定度が極めて大きいため樹脂から溶出させることは容易ではない。加熱気化原子吸光分析法であれば捕捉したキレート樹脂をそのまま測定できる可能性があるが、溶液試料としての調製には不向きといえる。本研究で用いた充填剤は、空間構造を有するカリックスアレーン型大環状化合物にシリカゲルを母体とした官能基を修飾した樹脂であり、特定の金属イオンに対して高い選択性を持っているとされる。先行研究の結果から、水銀を特異的に捕捉する MetaSEP AnaLig Hg-01 (IBC Advanced

Technologies)が有効であることが分かった³⁾ため、本研究でもこの樹脂を用いることにした。

3. 現在の研究の進行状況

分離濃縮をする際に分析対象物と不純物が分離されていて、さらに分析対象物が濃縮されていることを確認するため、予備実験の準備を行っている。

4. 今後の研究計画

高純度金属および水銀標準液を用いて、各試料について主成分元素が捕捉されないこと、水銀が捕捉されることを確認するための予備実験を行う。

その後、実試料を用いて分離濃縮による極微量水銀の定量実験を行って、金属や塩の種類による水銀含有量の違いを考察する。

どちらも主成分元素については誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)、水銀については誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)にて測定を行う。

5. 参考文献

- 1) UNEP: GLOBAL MERCURY ASSESSMENT, United Nations Environmental Programme, Kenya (2018).
- 2) 鈴木、賞雅、渡慶次: 高圧力の科学と技術、27(4), 246 (2017).
- 3) 谷直哉: 修士論文、明星大学大学院理工学研究科 (2021).