

金アマルガム—冷原子吸光法による排ガス中の水銀測定に関する検討

Studies on Determination of Mercury in Stack Gas by Gold Amalgam-Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry

大気科 須藤 勉 長田泰宣*

要 旨

金アマルガム—冷原子吸光法による排ガス中の水銀測定法に関する検討を行った。その結果、本法は JIS 法に比べて分析操作が簡単であり、精度が良く、高濃度の水銀ガスも十分捕集可能であり、また、排ガス中に含まれる代表的な汚染ガスである二酸化硫黄、一酸化窒素は、金アマルガム捕集に影響を及ぼさないが、塩化水素は著しい影響を及ぼすことがわかった。したがって、塩化水素の存在しない排ガス中の水銀は、本法により測定可能であると考えられる。

1 はじめに

水銀による環境問題を契機として、水質、底質、魚介類および土壌等を中心に、水銀に関する多くの科学的調査結果が集積されてきた。

しかし、大気質、特に排ガス中における水銀の調査結果はあまり数多く報告されてはいない。これは気体中の水銀測定法、特に捕集法に関する検討が十分に行われていなかったためと考えられる。

最近になって大気中の水銀捕集法として、常法の硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液捕集法（湿式法）に代り、銀アマルガム捕集法^{1)~3)}あるいは金アマルガム捕集法^{4), 5)}が採用され、大気中の水銀濃度が測定されてきた。特に、金アマルガム法についてはその有用性が報告されており^{5)~7)}、最近では大気中水銀の自動測定機も市販されている。

一方、排ガス中の水銀捕集法にあつては、湿式法のみが公定法として JIS K 0222 に採用されている。排ガス中の水銀測定に金アマルガムを使用した例として、C.M.Baldek ら⁸⁾は排ガスを蒸留水の入ったインピンジャーに通過させた後、金線チップを使用して金アマルガム捕集をしている。そして、捕集した水銀を加熱気化し、硝酸酸性過マンガン酸カリウムを吸収液として、それに吸収させ、排ガスを通過させた蒸留水及び吸収

液中の水銀を還元気化法により測定している。このため、JIS 法に比べて分析手順がより煩雑になっている。また、R. Dumarey ら⁹⁾は廃棄物焼却炉の排ガス中の水銀測定において、硝酸酸性重クロム酸カリウム溶液の入ったインピンジャーの後に、金アマルガム捕集管を置いて水銀を捕集している。

よって、これらはいずれも大気中の水銀測定に使用している金アマルガム—冷原子吸光法とは異なっており、現在までに、排ガス中の水銀測定に金アマルガム—冷原子吸光法を単独で使用した報告は見られない。そこで、金アマルガム—冷原子吸光法による排ガス中の水銀測定法について、室内実験で検討した結果、若干の知見を得たので報告する。

2 実験方法

2・1 水銀捕集管の作製

特級塩化金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1 g を適量の蒸留水に溶解し、これにクロモソルブ P (AW 30~60メッシュ) 6 g をとり含浸させる。その後、乾燥させ、さらに電気炉で 800℃ に加熱し、クロモソルブ P の表面に金を付着させたものを捕集剤とした。この捕集剤 100 mg を内径 4 mm、長さ 10 cm のパイレックス製ガラス管に入れ、その両端を石英ウールで詰めて捕集管とした。

2・2 水銀ガスの発生方法

高濃度の水銀蒸気を発生させ、これを空気で希釈し、任意の濃度の水銀ガスを調製するため、図 1 に示す装

*昭和58年4月1日 衛生部川越保健所へ転出

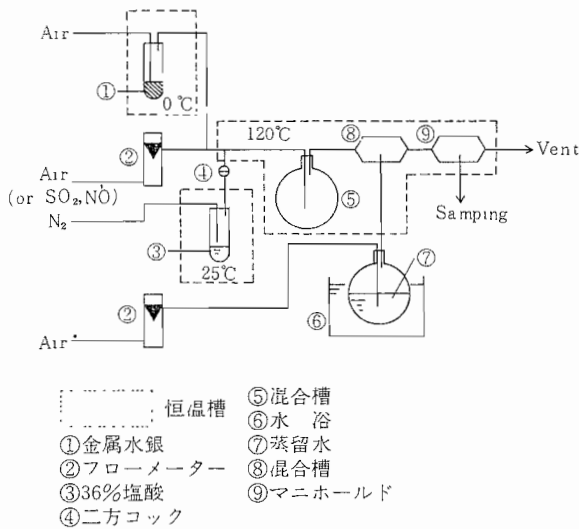


図1 水銀ガス発生装置の概略図

置を作製した。

水銀蒸気と空気との流量比を変化させることにより、必要な水銀濃度を調整した。

また、ガスを加熱、加湿した結果、温度110℃、水分12%となり、実際の排ガスの条件に近い状態となった。

さらに共存ガスの影響を見るため、希釈空気の代わりに、SO₂、NOの標準ガスを使用した。また、塩化水素については36%塩酸の蒸気を水銀と同様に空気て希釈し調製した。

2・3 水銀捕集方法

水銀の捕集は、図2に示すとおり、捕集管、水分除去管(シリカゲル)、フローメーター、ポンプ、ガスマーターの順に接続した装置で行った。捕集管部分は、120℃に加熱し、水蒸気の捕集管内での凝縮を防いだ。サンプルガスは、0.2 l/min の速度で吸引した。

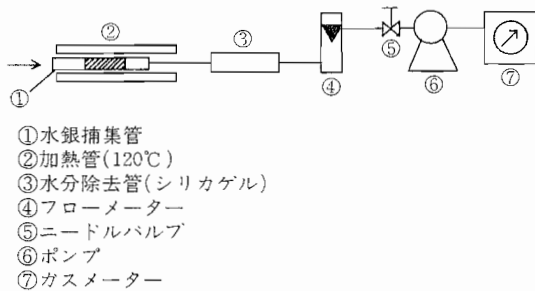


図2 水銀採取装置の構成

2・4 分析方法

図3に示すとおり、捕集管を加熱(500℃, 90秒)し、気化した水銀を0.5 l/min の流速で原子吸光装置(日立208型)の吸収セルに導き、253.7nm 波長での吸光度を測定した。

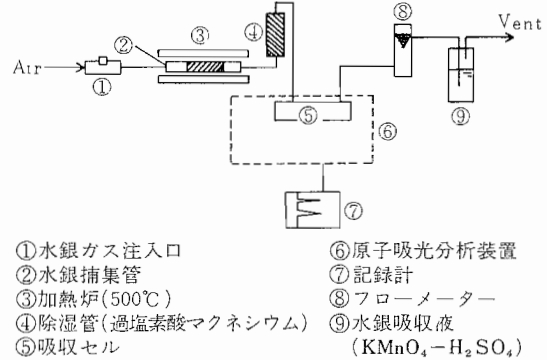


図3 分析装置の概略図

検量線は、以下のようにして作成した。密封容器内に金属水銀を入れ、発生した飽和蒸気をガスタイトシリンジで必要量を採取し、これを捕集管に導入し、上記と同様の方法で測定した。採取した時のガス温度における水銀の飽和蒸気圧から求めた水銀量と記録計の指示値(ピークの高さ)との関係から検量線を作成した。

3 結果および考察

3・1

水銀の化合物は数多く存在するか、排ガス中の水銀の形態は金属水銀と考えるとよい^{10), 11)}ので、本実験にはすべて金属水銀を使用した。

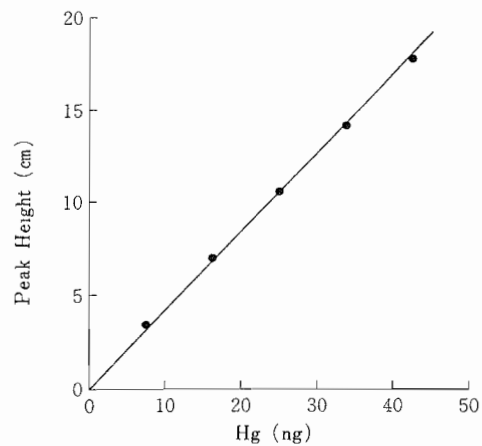


図4 水銀の検量線

図4に、得られた検量線を示す。水銀量として0～43ngの範囲で原点を通る直線が得られた。また、分析精度はガス状水銀11.7ngでの変動係数として3.6%(n=8)であった。筆者らが行ったJIS K 0222に採用されている分析法(還元気化-冷原子吸光法)の分析精度は、水溶液中の水銀量0.2μgでの変動係数として5.4%(n=8)であった。したがって、金アマルガム法がJIS法に比べてやや分析精度が良い事がわかった。定量限界は、S/N=3とすると、0.25ngであった。

3・2 捕集率

捕集率を求める前に、まず、捕集管の破過量を測定した。これには図3に示す装置を使用した。一度加熱し水銀かない事を確認した捕集管を、加熱せずに図3に示すとおりに接続した状態にする。この状態で、水銀の飽和蒸気をガスタイトシリンジで注入口から導入後、記録計に水銀のピークが現れるまで、この操作を繰り返す。破過量は、ピークが現れるまでに注入した水銀量として求めた。測定の結果、本実験に使用した捕集管の破過量は、2.5μgであった。

焼却炉に関して、現在までに発表されている排ガス中の水銀濃度は、汚泥焼却炉で4～420μg/m³N、ごみ焼却炉で16～320μg/m³Nであり^{9),11)-15)}施設により大きな差が見られる。本実験では上記の濃度域に入る30μg/m³N程度までの水銀ガスを発生させた。

前に述べたように、水銀の捕集条件は、水銀捕集剤100mg、捕集管温度120℃、ガス吸引速度0.2l/minであった。この条件で捕集管を3本直列に接続して、水銀ガスを捕集した結果、3本目はブランク値を示したため、2本の捕集管でほぼ100%捕集が可能である事を確認した。その結果を表1に示す。

表1 水銀の捕集率

実験回数	捕集管の水銀量(ng)		1本目の捕集率(%)
	1本目	2本目	
1	15.1	0.33	97.9
2	14.8	0.26	98.2
3	15.5	0.59	96.3
4	16.0	0.33	98.0

この結果から、1本目で大部分が捕集され、2本目は残り数%が捕集される事がわかった。星野⁷⁾は環境大気濃度の水銀は、類似の捕集条件で99%以上の捕集率が得られたと報告しているが、本実験のような高濃

度の水銀ガスを120℃に加熱した状態で捕集すると、破過量よりもはるかに低い水銀量にもかかわらず、やや捕集率が低下することがわかった。したがって、排ガス中の水銀測定には、今回使用した捕集管は2本直列に接続して使用する必要がある。

3・3 共存ガスの影響

排ガス中にはSO₂、NO等のガスが含まれているため、これらのガスの影響について検討する必要がある。図1に示した装置で希釈空気の代わりに、SO₂、NOの標準ガスを同流量で流し、空気希釈した場合とSO₂あるいはNOで希釈した場合について、捕集された水銀量を測定した。使用したガス濃度は焼却炉の排ガスを想定して、SO₂107ppm、NO254ppmとした。

その結果を図5、6に示す。図から明らかなように、

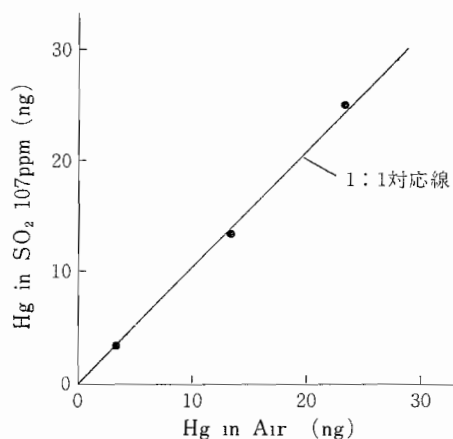


図5 SO₂の金アマルガム捕集への影響

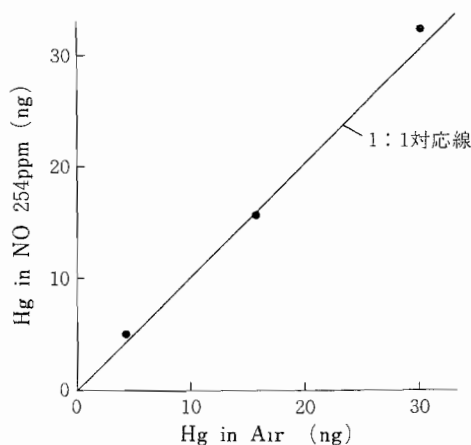


図6 NOの金アマルガム捕集への影響

SO₂, NOはいずれも金アマルガム捕集には、影響を及ぼさないことがわかった。SO₂については松本ら⁵⁾が10ppmで、斉藤ら¹⁶⁾が100ppmで影響がないことを報告しており、今回の実験結果はこれらの結果と一致している。

都市ごみ焼却炉等からは高濃度の塩化水素(1000mg/m³Nを超えることもある)も排出される。そこで塩化水素1000mg/m³Nを発生させ、水銀捕集への影響を調査した。その結果を図7に示す。

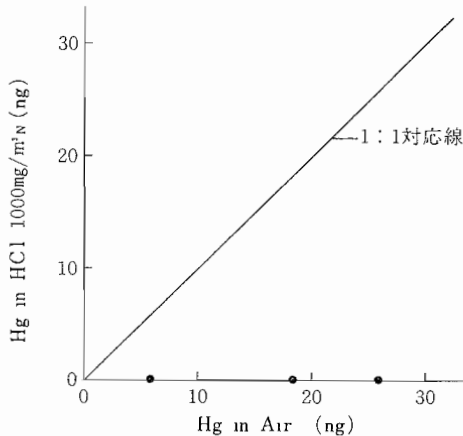


図7 塩化水素の金アマルガム捕集への影響

すでに報告されている結果^{16), 17)}と同様に、水銀の金アマルガム捕集は塩化水素により著しく妨害されることがわかった。このため、塩化水素濃度の高い都市ごみ焼却炉等の排ガス中の水銀測定を行う場合には、塩化水素除去剤の検討が必要となってくる。環境大気中の水銀捕集については、いくつかの除去剤が検討されている。^{1), 2), 16)}しかし、高濃度の塩化水素をほぼ完全に除去できる手法については、実用化された報告がまだ見られない。

したがって、塩化水素がほとんど存在しない排ガス中の水銀測定には、金アマルガム捕集法が適用できると考えられる。

4 まとめ

金アマルガム-冷原子吸光法による排ガス中の水銀測定に関する検討を室内実験により行った。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 現在使用している分析計では、金アマルガム-冷原子吸光法は、JIS法(湿式法)に比べて分析精度が良く、しかも分析操作が簡単である。

- (2) 水銀捕集管を120℃に加熱し、水分の凝縮を防いだ状態で、高濃度の水銀ガスのサンプリングを行った結果、2本の捕集管でほぼ100%捕集できることがわかった。

- (3) 共存ガスの金アマルガム捕集への影響を調査した結果、SO₂, NOとも排ガス中に存在する程度の濃度においても、影響は見られなかった。しかし、塩化水素は金アマルガム捕集に著しい妨害を及ぼすことが確認された。このため、塩化水素濃度のきわめて低い排ガス中の水銀であれば、本法により測定可能であると考えられる。

今後、水銀の金アマルガム捕集を妨害する共存ガスの除去について検討を加えた後、実際の排ガス測定を行う予定である。

文 献

- 1) 及川紀久雄, 河部安男, 滝沢行雄, 鎌田政明, 中川良三, 大八木義彦: 人間環境における水銀の挙動に関する研究(第2報), 日本公衛誌, 23, 659 (1976)
- 2) 河辺安男, 及川紀久雄, 滝沢行雄, 中川良三, 大八木義彦: 日本における大気中水銀分布量調査, 日本環境衛生センター所報, 3, 62 (1976)
- 3) Y. Takizawa, K. Minagawa and M. Fujii: A practical and simple method in fractional determination of ambient forms of mercury in air, Chemosphere, 10, 801 (1981)
- 4) J. E. Scott and J. M. Ottaway: Determination of mercury vapor in air using a passive gold wire sampler, Analyst, 106, 1076 (1981)
- 5) 松本光弘, 市川博, 市村國俊, 上田栄次, 板野龍光: 金アマルガム法による大気中の水銀測定, 全国公害研究会誌, 7, 27 (1982)
- 6) R. Dumarey, R. Heindryckx, R. Dams and J. Hoste: Determination of volatile mercury compounds in air with the coleman mercury analyzer system, Anal. Chim. Acta, 107, 159 (1979)
- 7) 星野宗弘: 金アマルガム-冷原子吸光法による気中水銀連続測定法, 第22回大気汚染学会講演要旨集, p. 545 (1981)
- 8) C. M. Baldeck, G. M. Kalb and H. L. Crist: Determination of elemental mercury in an emission source having a high sulfur dioxide concentration by amalgamation with gold and

- ultraviolet spectrophotometry, *Anal. chem.*,
46, 1500 (1974)
- 9) R. Dumarey, R. Heindryckx and R. Dams :
Determination of mercury emission from a
municipal incinerator, *Environ. Sci. Technol.*,
15, 206 (1981)
 - 10) 藤井正美, 喜田村正次, 近藤雅臣: 水銀の分布と
大気中の水銀について, 環境保健レポート, No26,
5 (1973)
 - 11) 安田憲二: 汚泥焼却炉にともなう重金属の排出,
第18回大気汚染学会講演要旨集, P. 283 (1977)
(1981)
 - 12) 松井三郎, 平岡正勝: 下水汚泥焼却処理によって
発生する大気汚染の諸問題(I), 下水道協会誌,
11 (124), 13 (1974)
 - 13) 佐藤民雄, 栗田秀実: 固定発生源から排出される
ばいじんの中の金属成分, 長野県衛生公害研究所
研究報告, 1, 70 (1979)
 - 14) 安田憲二, 大塚幸雄, 金子幹宏: 都市ごみ焼却に
伴う重金属の排出挙動, 大気汚染学会誌, 16, 333
(1981)
 - 15) 松下敦男, 伊藤泰治, 伊藤 俊, 兒玉 學: 廃棄物
焼却炉から排出される重金属について, 第23回大
気汚染学会講演要旨集, p. 238 (1982)
 - 16) 齊藤浩子, 及川紀久雄, 滝沢行雄: 金アマルガム
-冷原子吸光法による気中水銀分析に関する検討,
第22回大気汚染学会講演要旨集, P 546 (1981)
 - 17) 田中克彦, 深谷勝久, 福井昭三, 菅野三郎: 石英
管燃焼・金アマルガム法による魚肉および底質中
の総水銀の定量条件の設定, 衛生化学, 20, 344
(1974)