

# アミノカルボン酸型キレート樹脂を用いた 微量水銀の濃縮法の開発

舟越 伸一<sup>1</sup>・中山 真治<sup>2</sup>・松原 英隆<sup>1</sup>

## Concentration of Trace Amounts of Mercury Using Chelating Resin possessing Amino Carboxylic Acid Groups

Shinichi FUNAKOSHI, Shinji NAKAYAMA and  
Hidetaka MATSUBARA

The authors devised a method for the concentration of trace amounts of mercury in water samples using chelating resin possessing amino carboxylic acid groups.

After being adequately washed in 6 N HCl, 2 N NaOH, and distilled water, 1 g of this resin was introduced into a column. Aqueous solution of HgCl<sub>2</sub> adjusted with pH 5 was passed through the column at 5 ml/min.

Mercury (II) was eluted with 25 ml 6 N HCl. By applying this method to 500 ml 0.1 μg Hg/l solution, mercury (II) was recovered at 70 %.

Hydroxyl ammonium chloride was added to each sample after oxidizing metal and alkyl mercury. Either oxidized form was adsorbed the resin at pH 5 and desorption was brought about by application of 25 ml 6 N HCl. Recovery was essentially the same by treating HgCl<sub>2</sub>.

**Key Words :** アミノカルボン酸型キレート樹脂 Chelating Resin Possessing Amino Carboxylic Acid Groups, 塩化第二水銀 mercury (II) chloride, 金属水銀 metal mercury  
アルキル水銀 alkyl mercury  
塩酸ヒドロキシルアミン Hydroxyl ammonium Chloride

### I はじめに

各種の混合金属イオンの中から特定の金属イオンを選択的に吸着するキレート樹脂は、重金属含有廃水処理の分野で活用され発展してきた。現在では多くの樹脂が開発され、廃水及び環境中からの有価金属の分離回収や、工業製品の精製など広範囲に利用されている<sup>1)~4)</sup>。また、分析化学の分野でも、キレート樹脂を用いて重金属を捕集し、濃縮し、定量するための様々な研究が行われてきた<sup>5)~9)</sup>。しかしながら、水銀については、その特異的な物性とイオンを含む水銀吸着用樹脂では一般重金属用と異なり樹脂の再生が難しいことなどから、キレート樹脂を用いた水銀の濃縮・回収に関する報告は少ない。

水銀の定量法としては還元気化原子吸光法<sup>10)</sup>が一般的であるが、本法による定量下限は0.5 μg/lとされ、微量水銀を含む試料を分析するには予備濃縮が必要となる。また、吸光光度法により水銀が検出された場合でも、有機物等による妨害の影響を考慮すると、検出されたものが本当に水銀であるか否かの判断が困難な場合がある。そこで本試験所では、水銀の同定にも利用可能な分析法として、化学修飾(テトラフェニルホウ酸ナトリウムによるフェニル化)した水銀をGC/MSによって測定するという分析法の開発<sup>11)</sup>を行ったところであるが、この際にもフェニル化に伴う前処理として、水銀をより妨害を含まない状態で濃縮することが必要であった。

本研究では、水銀の同定を目的としたGC/MS分析の前処理法としての濃縮、並びに原子吸光光度法を用いた水銀分析における低濃度試料の濃縮に利用できる水銀(II)の吸着・回収による濃縮方法を、一般重金属用の

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

2. 現所属 下水道局管理部水質管理課

アミノカルボン酸型キレート樹脂を用いて検討し、若干の知見を得たので報告する。

## II 装置及び試薬

### 1. キレート樹脂

キレート樹脂は、一般重金属用のキレート樹脂スミキレート MC-75 (住友化学工業社製) を用いた。本樹脂の官能基はアミノカルボン酸であり、粒度範囲は 16 ~ 50 mesh である。

本樹脂は、1 g をプラスチック製カラム (Φ 6 mm × 50 mm) に充填して用いた。

### 2. 試薬

塩酸、硫酸、硝酸、塩酸ヒドロキシルアミンは有害金属測定用を、水酸化ナトリウムは特級試薬を用いた。塩化第二水銀及び塩化メチル水銀水溶液は、1000 mg / l のメタノール溶液を使用の都度希釈し、最終的には水道水で希釈して用いた。金属水銀水溶液は 20 μg / l の水溶液を希釈し、同じく水道水溶液として用いた。

### 3. 水銀の分析

水銀の分析は、水銀分析装置 RA-1 (日本インスツルメンタル社) を用いて、還元気化原子吸光法にて行った。

## III 実験方法

### 1. 樹脂洗浄法の検討

2 N 塩酸、2 N 水酸化ナトリウム、蒸留水で順次洗浄した樹脂 1 g をカラムに充填する。ここに pH 5 に調整した水道水 100 ml を通液し樹脂吸着後、6 N 塩酸 25 ml を用いて溶離させ、得られた溶離液中の水銀量を測定した。また、2 N 塩酸のかわりに 6 N 塩酸を用いて洗浄した樹脂についても同様の試験を行い結果を比較し、樹脂の洗浄条件を設定した。

### 2. 水銀吸着至適 pH の検討

pH を 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 に調整した 200 μg Hg / l の塩化第二水銀水溶液の各々 100 ml を流速 5 ml / min でカラムに通液し樹脂吸着させ、得られた流出液の水銀濃度、すなわちカラムから漏出してきた水銀を測定し、水銀吸着の至適 pH を求めた。

### 3. 水銀溶離条件の検討

pH 5 に調整した 200 μg Hg / l の塩化第二水銀水溶液 100 ml を、流速 5 ml / min でカラムに通液し樹脂吸

着させる。つづいて 2 N, 6 N 及び 10 N 塩酸を用いて各々 25 ml まで溶離させ、得られた溶離液中の水銀量を測定し、最も効果的な水銀溶離条件を求めた。

### 4. 二価水銀の添加回収試験

pH 5 に調整した 1.0 及び 10 μg Hg / l の塩化第二水銀水溶液各々 500 ml を流速 5 ml / min でカラムに通液し樹脂吸着後、6 N 塩酸 25 ml で溶離させ、得られた溶離液、流出液、試料原液中の水銀量を測定し、水銀の回収率を求めた。

また、0.1 及び 0.5 μg Hg / l の試料についても同様の試験を行った。この際の試料量は 1000 ml、樹脂吸着時の流速は 10 ml / min とした。

### 5. 金属水銀、アルキル水銀の酸化分解吸着試験

0.5, 1.0 及び 10 μg Hg / l の金属水銀水溶液 1 l に、硝酸 5 ml、硫酸 2 ml を添加後 15 分間放置する。次に 5 % ペルオキシニ硫酸カリウム 4 ml、0.1 M 酢酸ナトリウム 1 ml を加え 30 分煮沸後室温まで冷却し、10 % 塩酸ヒドロキシルアミン 5 ml<sup>(12)(13)</sup> を添加し更に 15 分間放置する。10 N 及び 1 N の水酸化ナトリウムで pH 5 に調整し、500 ml を流速 5 ml / min で樹脂吸着後 6 N 塩酸 25 ml で溶離させ、得られた溶離液、流出液、試料原液中の水銀量を測定し、水銀の回収率を求めた。

また、同濃度のメチル水銀水溶液についても同様の試験を行った。実験操作のフローを Fig. 1 に示す。

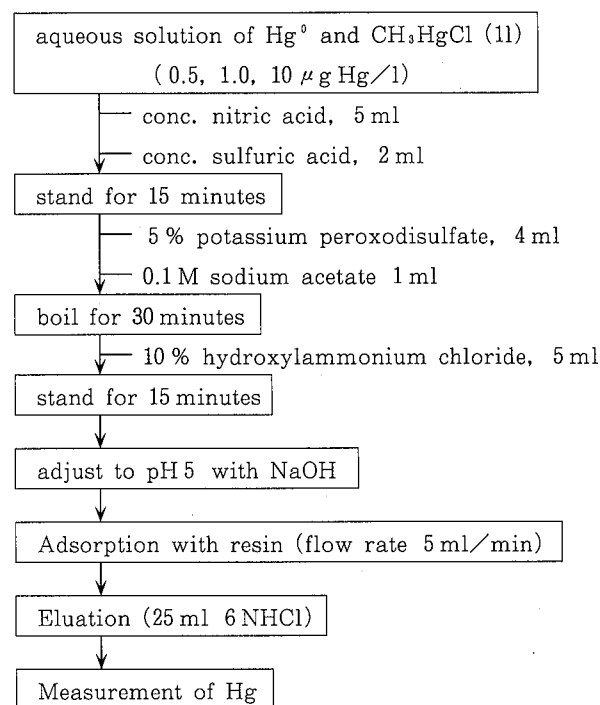


Fig. 1 Analytical procedure for Hg<sup>0</sup> and CH<sub>3</sub>HgCl recovery.

## IV 結果及び考察

### 1. 樹脂洗浄法の検討

Fig. 2 に空試験における水銀の溶離曲線を示す。樹脂の洗浄に 2 N 塩酸, 2 N 水酸化ナトリウム, 蒸留水を用いた場合は, 溶離液 25 ml 中に総量 70 ng にあたる妨害ピークがみられ樹脂洗浄が十分ではないと思われた。一方, 2 N 塩酸のかわりに 6 N 塩酸を用いた場合は, 検出量は 7 ~ 2 ng 相当で定量下限値以下となり, 妨害はほぼ除去されていた。

従って樹脂の洗浄は, 本樹脂 100 ml に対して, 各々 200 ml の 6 N 塩酸, 2 N 水酸化ナトリウム, 蒸留水を用いて行うこととし, 以後の実験ではブランク値による測定値の補正を行うこととした。

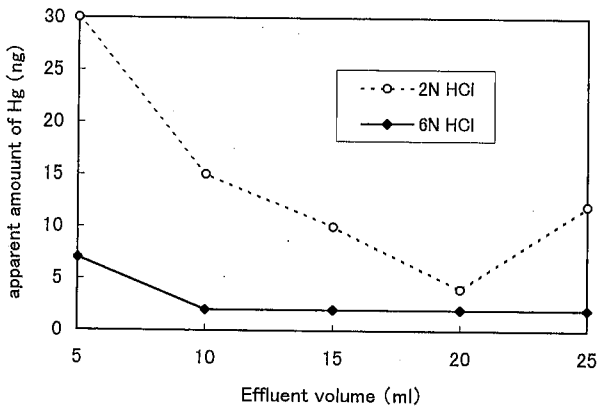


Fig. 2 Cleaning of resin with 2 N HCl and 6 N HCl.

### 2. 水銀吸着至適 pH の検討

水銀の樹脂から流出液中への漏出と試料液の pH との関係を図 3 に示す。pH 1 や 13 とした強酸や強アルカリの条件下では多くの水銀が漏出していることがわかった。一方, pH 3 ~ 7 の範囲では漏出が少なく吸着は良好であると思われた。

従って, 樹脂吸着に際しては, 試料液の pH を 5 に調整することとした。

### 3. 水銀溶離条件の検討

3 種類の濃度の塩酸による水銀の溶離曲線を図 4 に示す。溶離の速やかさは 6 N, 10 N, 2 N 塩酸の順であり, 水銀の回収率でも 6 N 塩酸では 91 % と最も良好な結果であった。

従って, 水銀の溶離には 6 N 塩酸 25 ml を用いることとした。

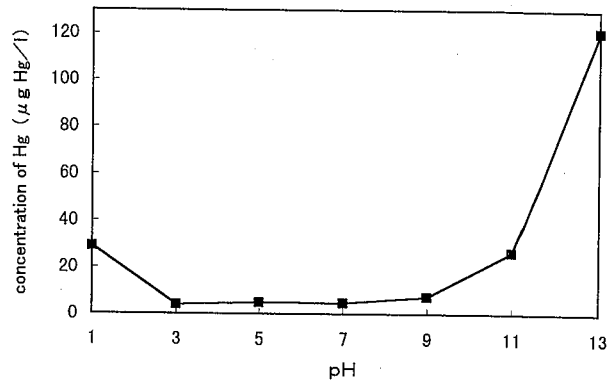


Fig. 3 Breakthrough curve of Hg (II) with change in sample solution

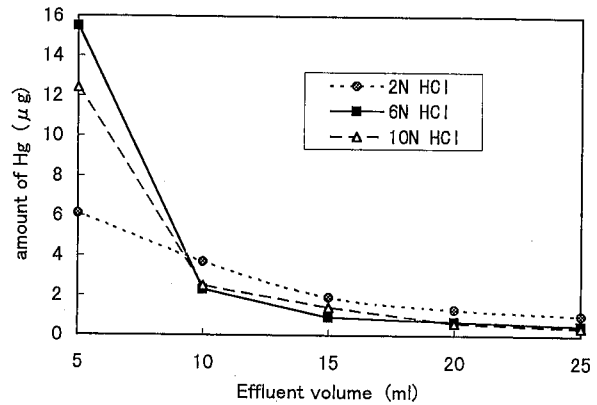


Fig. 4 Elution curve of mercury in 2 N, 6 N, and 10 N HCl solution

なお, 溶離液としては水酸化ナトリウムについても検討したが, その濃度に関わらず水銀の回収率は 30 % 前後と低かった。

### 4. 二価水銀の添加回収試験

検討の結果を Table. 1 に示す。10 μg Hg / l の試料で回収率 96 % と良好であり, 水質汚濁防止法に基づく

Table. 1 Recovery of Hg (II) and relative standard deviation.

Sample solution (μg Hg / l)	Sample volume (ml)	Recovery (%)	relative standard deviation (%)
0.1	1,000	68	11
0.5	1,000	69	4
1.0	500	74	7
10	500	96	2

環境基準値の5分の1の値である0.1  $\mu\text{g Hg/l}$ でも68%の回収率が得られた。また、3回連続測定による変動係数も2~11%と小さく、ばらつきの少ない安定した結果が得られていた。

なお、試料の濃縮率は30倍前後であり、環境基準値の0.5  $\mu\text{g Hg/l}$ の試料では濃縮後の溶離液濃度が13.8  $\mu\text{g Hg/l}$ となり、本濃縮液を用いて行った水銀のフェニル化及びGC/MS分析でも良好な結果が得られた<sup>13)</sup>。

本樹脂は、本来廃液処理用に開発されたものであり<sup>14)</sup>樹脂の吸着許容量はかなり大きいと考えられるため、試料量を増やすことにより更に濃縮率は高くできると思われる。

### 5. 金属水銀、アルキル水銀の酸化分解吸着試験

試料に適量の酸を加え煮沸することにより水銀を酸化分解し<sup>10) 15)</sup>、pH調整後樹脂吸着させる方法を試みたところ、pH調整後という樹脂吸着を行う前の段階で40%前後の水銀量の損失がみられ、最終的な水銀回収率は50%程度の低い値となった(Table. 2)。

Table. 2 Change in Hg concentration following oxidation, pH adjustment, and elution with 6 N HCl.

treatment	Recovery (%)			
	metal mercury		methyl mercury	
	1.0 $\mu\text{g/l}$	10 $\mu\text{g/l}$	1.0 $\mu\text{g/l}$	10 $\mu\text{g/l}$
oxidation	100	100	100	100
pH adjustment (pH 5)	55	68	53	66
elution with HCl	50	58	40	61

これは、酸化分解によってイオン化した水銀イオンが、pHを上げることによってコロイド化、金属化し<sup>16)</sup>、器具壁へ吸着するなどして損失してしまうものと思われた。そこで、水銀の器具壁面への吸着を抑え、かつ樹脂への吸着効果を高めるため、酸化分解後に塩酸ヒドロキシルアミンを試料中の濃度が0.05 W/V%となるよう添加後<sup>12) 13)</sup>、pH調整し、樹脂吸着を行うことを試みた。

検討結果をTable. 3に示す。金属水銀では61~85%、メチル水銀では80%前後の回収率が得られた。環境基準値にあたる0.5  $\mu\text{g Hg/l}$ の試料濃度では、金属水銀で回収率が61%で溶離液濃度は12.2  $\mu\text{g Hg/l}$ と約24倍の濃縮率、メチル水銀では回収率79%で溶離液濃度は15.8  $\mu\text{g Hg/l}$ と約31倍濃縮となり、いずれも二価水銀と同程度の良好な濃縮率が得られていた。

Table. 3 Recovery of  $\text{Hg}^0$  and  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ .

Sample solution ( $\mu\text{g Hg/l}$ )	Recovery (%)	
	$\text{Hg}^0$	$\text{CH}_3\text{HgCl}$
0.5	61	79
1.0	67	72
10	85	81

なお、本濃縮液を用いて行った水銀のフェニル化及びGC/MS分析においても良好な結果が得られた。

## V ま と め

アミノカルボン酸型キレート樹脂を用いて水試料中の微量水銀の濃縮法の開発を行った。二価の水銀を用いた検討では、6 N塩酸、2 N水酸化ナトリウム、蒸留水で順次洗浄した樹脂にpH 5に調整した試料を通液し樹脂吸着後、6 N塩酸25 mlを用いて溶離する方法で、70%前後の安定した回収率と30倍程度の濃縮率を得ることができた。

金属水銀、メチル水銀については、酸化分解後に塩酸ヒドロキシルアミンを添加することにより器具壁面への吸着を抑えpH調整を行った後、二価水銀と同条件で吸着、溶離させる方法で、61~85%の回収率で24~34倍の濃縮率を得た。

また、本濃縮法は、本試験所にて開発した水銀のGC/MSによる同定・定量分析における試料のクリーンアップを兼ねた前処理法として適用可能であり、良好な結果を得ることができた。

以上のことから、水銀化合物を酸化分解処理し樹脂吸着させて濃縮する本法は、水銀の形態にかかわらず、以後の同定・定量分析において十分な感度を確保しうる有用な濃縮法であることが明らかとなった。

## 文 献

- 1) 浦野 紘平, 藤井 信彦: キレート樹脂とその応用 (I), 水処理技術, 22, 2, 1031-1043 (1981)
- 2) 浦野 紘平, 藤井 信彦: キレート樹脂とその応用 (II), 水処理技術, 23, 1, 3-14 (1982)
- 3) 守屋 雅文: キレート高分子による重金属処理の現状と最近の動向, PPM, 1985/5, 49-69, (1985)
- 4) 守屋 雅文, 細田 和夫, 井町 臣男: キレート樹脂による重金属処理の最近の動向, PPM, 1988/8, 33-51 (1988)
- 5) 平野 浩二, 飯田 勝彦, 島田 武憲, 相原 道子,

- 井口 潔, 長崎 義一: 神奈川県公害センター研究報告第3号, 6-14 (1982)
- 6) 佐藤 彰, 及川 友子, 齊藤 憲光: キレート樹脂-無炎原子吸光法による沿岸水中の重金属分析, 分析化学, 24, 584-588 (1975)
- 7) 天野 良子, 小高 伸介, 武井 秀一, 長島 弘三: 環境試料中の微量重金属の定量, 分析化学, 27, T 25-T 29 (1976)
- 8) 河淵 計明, 菅家 惇, 村岡 竜秀, 山内 美和子: キレート樹脂による地球化学的試料中の重金属類の濃縮分離とそれらの原子吸光定量, 分析化学, 25, 213-218 (1976)
- 9) MAHANTI H S, BARNES R M: Determination of major, minor and trace elements in born by inductively-coupled plasma emission spectrometry, Anal Chim Acta, 151, 2, 409-417 (1983)
- 10) 日本工業標準調査会: 工業排水試験法 (JISK 0102, 66. 1. 1), 269-273 (1993)
- 11) 松原 英隆, 中山 真治, 舟越 伸一, 浦野 紘平: 水中全水銀およびアルキル水銀のフェニル化によるGC/MS分析, 水環境学会誌, 19, 7, 557-562 (1996)
- 12) 真島 美智雄, 田口 洋治, 小柳 聡, 大泉 学, 佐藤 祥, 早川 幸秀: 水銀キレート樹脂を用いる水銀排水の再処理法, 水処理技術, 26, 9, 637-641 (1985)
- 13) 真島 美智雄, 田口 洋治, 小柳 聡, 早川 幸秀: 重金属キレート樹脂による水銀の三次処理法, 水質汚濁研究, 8, 11, 737-743 (1985)
- 14) 松田 公昭, 小坂 伊知郎: キレート樹脂の特性と工業プロセスへの応用, 住友化学, 1990-1, 41-49 (1990)
- 15) 小倉 光夫: 底質試料中の水銀分析における試料分解方法の簡便化, 水質汚濁研究, 12, 3, 169-176 (1989)
- 16) E. Schuster: The Behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes-A review of the literature, Water, Air, and Soil Pollution, 56, 667-680 (1991)