

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（第2報）

(正) 大岡幸裕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

クレハ環境ウエ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。処理品目として、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、水銀含有ばいじん等の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。前報では、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ため、連続測定装置の測定法を酸性還元気化法からアルカリ性還元気化法へ換装したところ、ヨウ化物イオンの妨害を受けることなく測定できたことを報告した。しかし、この分析法は、公定法準拠ではないこと、劇物である水酸化ナトリウム溶液の使用に加え、水銀の定量値が安定しないなどの理由から新たな酸性還元気化法への換装が求められていた。本稿では、ヨウ化物イオン存在下での酸性還元法準拠による水銀分析について報告する。

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、公定法に準拠した酸性還元気化法(図1)を標準採用しているが、現在クレハ環境では、アルカリ性還元気化法(図2)へ換装し、連続測定を行っている。分析手順は、図1、図2の通り、前処理方法は異なるが、水銀イオン(Hg^{2+})を塩化スズ(還元剤)で水銀(Hg^0)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。また、図1、図2の図中にヨウ化物イオンを含んだ試料を分析した際の工程におけるヨウ素の形態を示した。

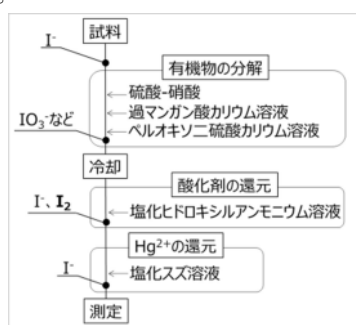


図1 酸性還元気化法

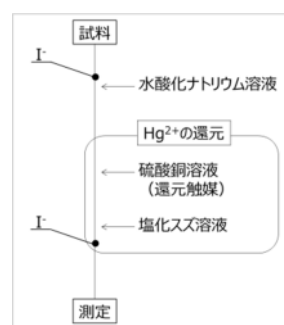


図2 アルカリ性還元気化

3. ヨウ化物イオンを含んだ試料における塩化スズ増量酸性還元気化法の検証

前報では、ヨウ化物イオンを含んだ試料の水銀分析の際、酸性還元気化法による前処理ではヨウ化物イオンは除去されず、生成したヨウ素分子が水銀イオンの還元を妨害することが示唆された。ヨウ化物イオンを含んだ試料の場合、「酸化剤の還元」過程における酸化反応でヨウ素が生成する。生成したヨウ素が水銀イオンの還元に必要な塩化スズを消費してしまうことから、水銀イオンの還元が不完全な可能性がある。そのため、水銀イオン還元剤である塩化スズの添加量を増量した条件での酸性還元気化法の検証を行った。

(1) ラボ試験での塩化スズ増量時における酸性還元気化法

超純水に塩化水銀、ヨウ化カリウムを添加し、水銀濃度 0.005 mg/L、ヨウ化物イオンが 50 mg/L となるように調製した。その後、希硫酸、水酸化ナトリウム溶液を用いて、酸またはアルカリ条件とし、30 %塩化スズ溶液を 1~5 mL 添加し、還元気化を行った。

(2) 連続測定装置での塩化スズ増量時における酸性還元気化法

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 mg/L 程度、ヨウ化物イオンが 50 mg/L 程度となるように調製した。連続測定装置は塩化スズ増量条件とし、酸性還元気化法で調製試料を測定した。その他の分析試薬およびその量に関しては、公定法とほぼ同量となっている。また、公定法とのクロスチェックと再現性確認を同時に行った。

【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、酸性還元気化法、産業廃棄物焼却施設、連続測定装置、ヨウ素

4. 検証結果と考察

(1) ラボ試験での塩化スズを増量した効果について

塩化スズを増量した際の還元気化結果について表1、図3に示す。表1より酸性還元気化法では、ヨウ化物イオン濃度が高くなるにつれ、水銀の測定濃度が減少し始め、ヨウ化物イオン濃度 50 mg/L (④) の際には、設定水銀濃度の約 1/4 程度となった。また、前報で報告したアルカリ性還元気化法においては、ヨウ化物イオン濃度 50 mg/L (⑥) の条件でも、良好な水銀濃度結果が得られた。アルカリ性還元気化法では、試料中にヨウ化物イオンとして存在しているため、被還元成分が存在せず、水酸化ナトリウムによる pH の上昇によって還元力が高まった結果、十分な還元が成されたと考えられる。

	I ⁻ [mg/L]	30%SnCl ₂ [ml]	酸/アルカリ	Hg測定濃度 [mg/L]	回収率 [%]
①	0	1	酸	0.00505	100
②	5	1	酸	0.00488	97
③	25	1	酸	0.00377	75
④	50	1	酸	0.00135	27
⑤	50	5	酸	0.00494	98
⑥	50	1	アルカリ	0.00487	96

②、⑤、⑥については、ピークのテーリングが確認されなかった。

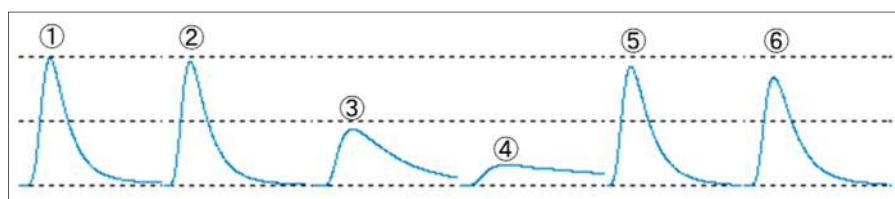


図3 ラボ試験でのピーク形状

⑤では、酸性還元気化法にて、塩化スズ溶液添加量を 1 ml から 5 ml に増量したところ、良好な水銀濃度結果が得られた。硫酸による酸性条件のためヨウ化物イオンがヨウ素へと酸化したことで、添加した塩化スズを消費したが、ヨウ素に対して塩化スズの量が過剰であったために、水銀イオンまで還元できたと考えられる。図3の③、④については水銀の検出ピークのテーリングが確認された。これは、還元剤と還元力の不足による挙動と考えられる。また、①、

(2) 連続測定装置での塩化スズの効果について

塩化スズを増量した際の連続測定装置による還元気化結果について表2、図4に示す。メーカー初期設定添加量である 0.3 mL では、水銀ピークが小さく、回収率が 33.1 %であった。しかし、塩化スズ添加量を増量することで、ピーク強度が上昇し、それに伴い水銀濃度も増加する傾向が確認された。塩化スズを 3 mL 添加した際には、回収率が 101.2 %と公定法とほぼ同等な結果が得られた。次に、公定法と塩化スズを増量した酸性還元気化法のクロスチェック結果を図5に示す。ヨウ化物イオンの濃度によらず、公定法と酸性還元気化法とで相関性が良好なことが確認された。また、全ての試料においてCV 10 %以下という結果が得られた。この結果は、アルカリ性還元気化法と同等であり、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適正であると考えられる。

表2 連続測定装置水銀分析結果

	I ⁻ [mg/L]	10%SnCl ₂ [ml]	Hg測定濃度 [mg/L]	回収率 [%]
公定法	-	-	0.00169	100
I	50	0.3	0.00056	33
II	50	0.9	0.00083	49
III	50	1.5	0.00123	73
IV	50	3.0	0.00171	101

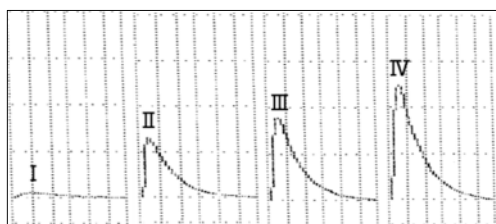


図4 連続測定装置でのピーク形状

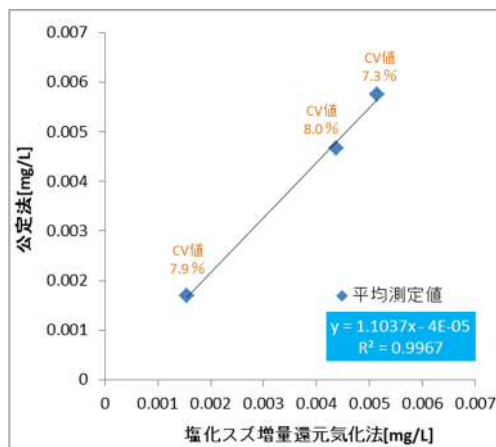


図5 公定法と連続測定装置のクロスチェック結果

5. まとめと今後の取り組みについて

酸性還元気化法において、ヨウ化物イオン濃度に応じた塩化スズの量を添加することで、ヨウ化物イオンによる水銀測定値の減衰妨害を解消することが可能となった。この挙動は、硫酸酸性によって生じたヨウ素 (I₂) に対して、過剰量の塩化スズを添加したために水銀 (Hg⁰) まで還元した結果と考えられる。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。この塩化スズ増量条件での酸性還元気化法は、公定法に準拠しており、劇物である水酸化ナトリウム溶液を使用しない。また、水銀測定値も安定していることから、当社の連続測定装置をアルカリ性還元気化法から塩化スズを増量した酸性還元気化法へ換装し、実運転への検証を行っていききたい。