

空气中微量ヨウ素の捕集法と ICP 発光分光分析

化学技術部 化学評価チーム 石丸 章

空气中の微量ヨウ素を分析するため、この捕集法とICP発光分析によるヨウ素分析法を検討した。ヨウ素の高感度な発光波長の測定で妨害するリンの影響を最小とするため、ヨウ素捕集用の固体捕集剤を試作開発し、この溶出回収法と併せてICP発光分析による分析法を確立した。また、この方法の実態測定への利用を行った。

キーワード：微量ヨウ素、空気汚染、ICP 発光分析、固体捕集、溶出

1 はじめに

製造環境中や病院内などの汚染物質の1つである微量ヨウ素の捕集と分析法を検討した。実態調査において、ヨウ素の捕集に溶液吸収法を用い、イオンクロマトグラフ法やICP発光分析法で定量する場合、感度、定量妨害、操作の煩雑さなど課題があった。そこで $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ レベルの微量ヨウ素を捕集するため、金被覆の固体捕集剤等を試作し、この捕集ヨウ素の溶出回収とICP発光分析法を検討した。

2 実験方法

2.1 ICP 発光分析の測定条件

試験溶液として、ヨウ素のICP発光強度の水酸化ナトリウム濃度による影響、還元剤添加及び共存物質・イオン等による影響を調べた。分析装置には(株)リガク製CIROS Mark IIを使用し、ヨウ素の測定波長は、主に紫外領域の178.276nmと183.038nmを用いた。

2.2 固体捕集剤の作製

捕集管は排気側にガラスフィルターを取り付けた円筒形のミニカラム管(図1、セパコールミニPP、内径9mmφ、全長約80mm)を使用した。これに捕集剤を充填して採気側に約15mgの石英ウール(ファイン仕様)をつめた。

試作した固体捕集剤は、①Au捕集剤：両面に金をスパッタ被覆したシリカ系ウエハの破碎細粒(t:0.1mm,0.25-1.5mm mesh, 金被覆量:6mg·g⁻¹)、②添着Au捕集剤：Au被覆細粒(同上)に0.5%ヒドラジン・1%エチレングリコール・0.04mol·L⁻¹水酸化ナトリウム水溶液(Hyd·EG·NaOH添着液)を重量比2:1で添加し50°Cで乾燥後、常温放置した細粒、③添着シリカ系捕集剤：シリカ系ウエハの破碎細粒(0.25-1.5mm mesh)または石英ウールに添着液を同様に添加し、

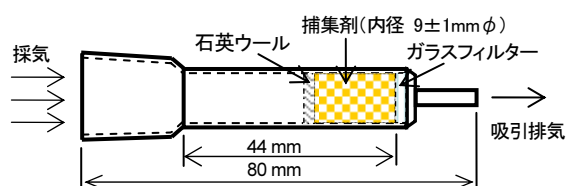


図1 捕集剤を充填した捕集管

乾燥したもの、石英ウールには添着液を重量比1:5で添加した。

2.3 捕集剤からのヨウ素の溶出回収実験

Au捕集剤などについて、希硝酸、NaOH水溶液を用い、加温、溶出時間、Hydの添加、45kHzの超音波処理など、捕集ヨウ素の溶出条件を検討した。

2.4 試作固体捕集剤の通気調整空気中ヨウ素の捕集実験

微量ヨウ素を含む調整空気は、分子状ヨウ素ガスの連続発生装置(未発表)を用い、この発生ガスを清浄空気です約100~2,000倍に希釈し、室温21°C、通気量12~17L·min⁻¹として調製した。これらの空気中のヨウ素濃度は、ガス洗浄ビンで溶液捕集し、ICP発光分析法により分析した。

捕集実験は、ヨウ素ガス発生-希釈混合後の調整空気の通気管を一部分岐させ、これに捕集剤を充填した捕集管を取り付け一定時間定流量で吸引しヨウ素を捕集した。この捕集ヨウ素を溶出するとともに、破過し通過するヨウ素を吸収液で回収し、ヨウ素を分析して捕集率を求めた。

3 結果および考察

3.1 ICP 発光分析における試験溶液と共存物質の影響

ヨウ素濃度1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ で、試験溶液に水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合、図2に示すように、その濃度上昇によりヨウ素の発光強度は低下した。しかし、水希釈液や硝酸溶液中に比べると発光強度比は高く安定した値を示した。

一方、希硝酸溶液では、Hyd添加でも測定30分内の時間経過において不安定な発光強度の上昇が見られた。

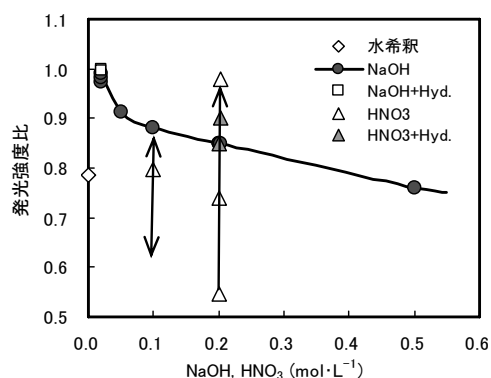


図2 試験溶液の濃度等による発光強度への影響

以後、安定した発光強度が得られ、また後述するヨウ素の溶出条件にも関連して、溶出・試験溶液や吸収液に0.08%Hyd添加0.02 mol・L⁻¹NaOH溶液を用いることとした。

次に、表1に共存物質の影響をその発光強度比で示す。

ヨウ素濃度 1.0 μg・mL⁻¹における塩化物イオンや少量の臭化物イオン、酢酸などの共存はほとんど影響がなかった。

アルカリ性で沈殿を生じヨウ素の共沈影響が考えられる金属イオン、あるいはHyd添加による還元反応が予想される銅イオンの共存はやや低い発光強度比を示した。

また、リンの共存ではヨウ素の最大発光波長 178.276nmの長波長側に大きな分光干渉を示すリンの発光ピーク(178.287nm)が存在するため、この波長測定ではリンの発光波長 177.495nm でリン濃度を求めこの干渉ピークによる影響を除く共存元素補正法、または発光波長 183.038nmを用いてヨウ素濃度を求めることが必要であった。

ケイ素や硫黄の共存も分光干渉があり、波長選択やバックグラウンド補正が必要であった。また、還元剤のシュウ酸添加では発光強度比がやや低くなり、チオ硫酸ナトリウムでは硫黄の分光干渉があり、定量性は不十分であった。

3. 2 捕集剤からのヨウ素の溶出・回収

全ての捕集剤において、希NaOH溶液及びそのHyd添加溶液により捕集ヨウ素を溶出できた。Au捕集剤1gの場合、0.02 mol・L⁻¹NaOH溶液で50-60℃加温、3.5時間の2回溶出、1回目8ml、洗浄を兼ねた2回目4-5ml、この間2分間2回の超音波処理により、捕集ヨウ素をほぼ完全に溶出できることがわかった。水や希硝酸による溶出法は、添着シリカ系捕集剤では溶出可能であるが、Au捕集剤では加温した0.2 mol・L⁻¹硝酸でもほとんど溶出できなかつた。

3. 3 固体捕集剤のヨウ素捕集結果

実態での捕集仕様を想定し、主に捕集剤 1.0 g、採取流量 0.50 L・min⁻¹の条件で一定時間捕集した。その捕集結果を表2、表3、表4に示す。全ての捕集剤で60分採気の場合、通気ヨウ素 0.12mg・m⁻³の低濃度では高い捕集率を示した。この時のヨウ素捕集量は3.6μgである。中濃度ではAu捕集剤や添着シリカ系細粒捕集剤の捕集率は低下し破過が見られた。これは、捕集剤原料のAu被覆材の品質、粒度、あるいは添着処理条件の違いによると考えられた。

Hyd・EG・NaOH添着Au捕集剤は、中濃度の180分の採気あるいは採取流量1.0 L・min⁻¹の60分採気においても98%以上の捕集率を示し、0.50 L・min⁻¹通気では全てのヨウ素濃度域で97.8%以上の捕集率があった。

添着石英ウールは、その形態・容積、添着面積などが異なり、高い捕集率を示し添着効果は明らかであった。

なお、捕集管に充填した石英ウールやシリカ系細粒への吸着はほとんどなかった。

4 おわりに

微量ヨウ素の濃縮捕集法として固体捕集剤を試作開発し、ICP発光分析によるヨウ素の分析法を確立した。

汚染実態調査では、本実験の低濃度ヨウ素調製空気の10~100分の1以下のヨウ素濃度域であり、4~10倍量を通気採取している。そのため、リンなどの妨害元素の影響を最小にできるAu捕集剤を用い、必要に応じてAu捕集剤の2連使用や添着捕集剤あるいは溶液吸収法を利用できる。

現在、このパッシブ捕集法への利用や捕集剤仕様の改良を進めており、さらに低濃度分析への応用も示唆された。

表1 共存物質による発光強度への影響 (I:1.0 μg・mL⁻¹,測定波長:178.276nm, 0.02 mol・L⁻¹NaOHaq)

共存物質・イオン	添加濃度 (μg・mL ⁻¹)	発光強度比	共存物質・イオン	添加濃度 (μg・mL ⁻¹)	発光強度比	共存物質・イオン	添加濃度 (μg・mL ⁻¹)	発光強度比
Cl (NaCl)	606	0.980	Ca	100	0.980	Ni, Zn	100	0.984
Br (NaBr)	20	0.986	Mg	100	0.988	Cr(VI)	20	1.004
	200	0.985	Al	100	0.960	酢酸	0.02mol・L ⁻¹	0.983
P (KH ₂ PO ₄)	0.4	1.27	Fe(III)	100	0.986	シュウ酸	0.01mol・L ⁻¹	0.948
	2.0	2.32	Cu(II)	100	0.713	アスコルビン酸	0.028mol・L ⁻¹	1.036

表2 Au捕集剤のヨウ素捕集率 (流量:0.50L・min⁻¹)

I濃度 (mg・m ⁻³)	捕集剤 (g)	通気量 (L)	捕集率(%)
1.9	1.0	30	51
	2.0	30	85
1.2	2.0	30	98.7
0.54	1.0	30	93
0.12	1.0	30	97.9

表3 添着Au捕集剤のヨウ素捕集率 (捕集剤1.0g,流量:0.50L・min⁻¹)

I濃度 (mg・m ⁻³)	通気量 (L)	捕集率(%)
1.2	30	98.9, 98.6, 99.2
	30	98.9, 99.3
0.54	60*	99.4
	30	99.0
0.31	90	98.3
	30	98.8
0.12	80	97.8
	30	72 *2
1.3	60	68 *2

*1: 流量1.0 L・min⁻¹

*2: Hyd添加なし添着Au捕集剤

表4 添着シリカ系捕集剤のヨウ素捕集率 (流量:0.50L・min⁻¹)

捕集剤 (g)	I濃度 (mg・m ⁻³)	通気量 (L)	捕集率 (%)
添着石英ウール0.11g	1.2	35	98.7
添着シリカ系細粒1.0g	1.3	35	40
	1.2	30	65
	0.12	30	97.1