

技術論文

硫化亜鉛(II) 吸着濃縮/加熱気化原子吸光分析による
雨水中溶存水銀(II) の定量加賀谷重浩^{®1}, 北森 一範¹, 遠田 浩司¹

降水中溶存水銀(II) の簡便な濃縮法を開発することを目的とし、金属硫化物吸着濃縮法について検討した。試薬として市販されている数種の金属硫化物の水銀(II) 捕集能を評価したところ、硫化亜鉛(II) が最も優れており、その捕集能は磁性乳鉢で粉碎することにより向上した。この粉碎硫化亜鉛(II) 100 mg を直径 47 mm のメンブレンフィルター上に積層させ、降水試料 500 mL を流量 10 mL min⁻¹ 以下で通過させることにより、溶存水銀(II) を定量的に捕集可能であった。捕集された水銀は、フィルターごと硫化亜鉛(II) を加熱気化原子吸光分析に供することにより、容易に定量可能であった。本法の検出限界は 0.9 ng L⁻¹ (3 σ , $n = 6$) であり、本法は降水中溶存水銀(II) の定量に応用可能であった。

1 緒 言

大陸における石炭燃焼などにより大気放出された汚染物質の沈着が指摘されている日本海沿岸地域において、同時に放出される水銀の沈着が懸念されている¹⁾。水銀沈着においては湿性沈着の寄与が大きいとされ²⁾、降水には溶存水銀(II) 及び粒子状水銀が含まれることが報告されている³⁾⁴⁾。日本海沿岸地域における水銀沈着の現状を把握し、大陸からの水銀の長距離輸送の寄与を検証するためには、多くの地点で降水を採取し、溶存水銀(II) 及び粒子状水銀を定量する、いわゆる多点観測が有効であると考えられる。

我が国においては、水中水銀の定量には還元気化原子吸光分析が広く用いられている⁵⁾。この方法で降水中溶存水銀(II) を定量する場合、その濃度が極めて低いことから相当量の試料液量が必要となる。しかし、降水中水銀の多点観測においては、各地点で採取した試料の輸送が困難となることが予想されることから、採取地点などでも実施可能な、簡便な水銀(II) 濃縮法があれば極めて便利である。

このような背景を受け、著者らは特殊な器具や高価な試薬を必要としない水銀(II) 濃縮法を提案してきている⁴⁾。これは、降水に亜鉛(II) イオンと少量の硫化物イオンを添加し、水酸化ナトリウム溶液を用いて沈殿を生成させることにより水銀(II) を定量的に捕集するものであるが、この濃縮法を試料採取地点などで実施する際に、沈殿を生成させる操作が若干煩雑である点が問題であった。

水銀(II) は、幾つかの金属硫化物に吸着することが知

られており、水中水銀(II) の濃縮・定量にも利用されている^{6)~8)}。この方法は、金属硫化物をフィルター上に積層させ、試料溶液を通過させることにより溶存する水銀(II) を捕集できるため、汎用の汎用器具があれば濃縮操作が可能である点に特長がある。この金属硫化物吸着濃縮法を中性子放射化分析⁶⁾や蛍光 X 線分析⁷⁾⁸⁾と組み合わせることでサブ $\mu\text{g L}^{-1}$ レベルの、また黒鉛炉原子吸光分析⁸⁾と組み合わせることで ng L⁻¹ レベルの水銀(II) の検出あるいは定量が可能である。しかし、これらの方法において、使用する金属硫化物は濃縮操作に先立ち沈殿法により調製して積層させる必要があり、降水採取地点などでの適用には問題が残る。加えて、蛍光 X 線分析⁷⁾⁸⁾では降水中溶存水銀(II) 定量のためには感度が不十分であり、黒鉛炉原子吸光分析⁸⁾では濃縮後の溶液化操作が煩雑である点も問題となる。

そこで本研究では、降水採取地点などでも実施することができる簡便な溶存水銀(II) 濃縮法を確立することを目的とし、上述した金属硫化物吸着濃縮法の改良について検討した。各試薬メーカーより入手可能な数種の金属硫化物の利用について検討したところ、市販硫化亜鉛(II) が水銀(II) 捕集能力に優れ、降水中濃度レベルの水銀(II) も定量的に捕集可能であることを認めた。また、水銀(II) 捕集後の硫化亜鉛(II) を加熱気化原子吸光分析に供することにより、水銀(II) を容易に定量可能であることを認めた。以下、その詳細について報告する。

2 実 験

2.1 装 置

硫化亜鉛(II) に捕集した水銀の定量並びに溶液中水銀

¹ 富山大学大学院理工学研究部 (工学): 930-8555 富山県富山市五福 3190

Table 1 Operating conditions for heat-vaporization atomic absorption spectrometer

Wavelength	253.7 nm
Measurement mode	High
Heating temperature	850°C
Heating time	15 min
Measuring time	2 min
Cooling time	1 min

濃度の定量には、日本インスツルメンツ製 MA-2 水銀分析装置（加熱気化/金アマルガム捕集/原子吸光分析）を使用した。測定条件を Table 1 に示す。また、Perkin Elmer 製 FIMS-400 フローインジェクション水銀分析装置（還元気化原子吸光分析）も溶液中水銀濃度測定に使用した。硫化亜鉛(II)の粒度分布は、Honeywell 製 Microtrac HRA 9320-X100 粒度分布測定装置（レーザー回折散乱法）にて測定した。pH は、堀場製 F-22 pH メーターを使用し測定した。流通方式での水銀(II)濃縮においては、東京理化学器械製 NVC-2000 真空制御ユニットを装着した東京理化学器械製 DIVAC1.2L ダイアフラム型真空ポンプを用いて試料溶液を吸引した。

2.2 試薬

本検討においては、日本ミリポア製 Milli-Q Labo により精製した超純水を使用した。金属硫化物として、市販の硫化亜鉛(II)（ナカライテスク, 99.9%）、硫化銅(II)（和光純薬, >90%）、硫化モリブデン(IV)（関東化学, 98%）及び硫化タングステン(IV)（ナカライテスク, 一級）を使用した。水銀(II)標準液は関東化学製水銀精密分析用 (50 mg L^{-1}) を適時超純水で希釈して使用した。加熱気化原子吸光分析においては、日本インスツルメンツ製添加剤 B 及び添加剤 M を使用した。その他の試薬は、有害金属測定用あるいは特級品を使用した。

2.3 操作

2.3.1 市販金属硫化物による水銀(II)の捕集 種々の濃度の水銀(II)を含む水溶液 100 mL あるいは 500 mL に硝酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を調整した。この溶液に金属硫化物を粉末で添加し、マグネティックスターラーを用いて溶液をかくはんした。一定時間ごとに懸濁液をガラス製シリンジで採取し、ディスポーザブルフィルター（日本ミリポア製 Millex-LG, 孔径 $0.2 \mu\text{m}$ ）を用いて加圧ろ過した。得られたろ液の適量を分取し、5% w/v 過マンガン酸カリウム溶液 $20 \mu\text{L}$ と濃塩酸 0.1 mL とを加えた後、超純水で 10 mL とした。この溶液中の水銀(II)を還元気化原子吸光分析により定量した。

2.3.2 降水中水銀(II)の濃縮・定量 硫化亜鉛(II)

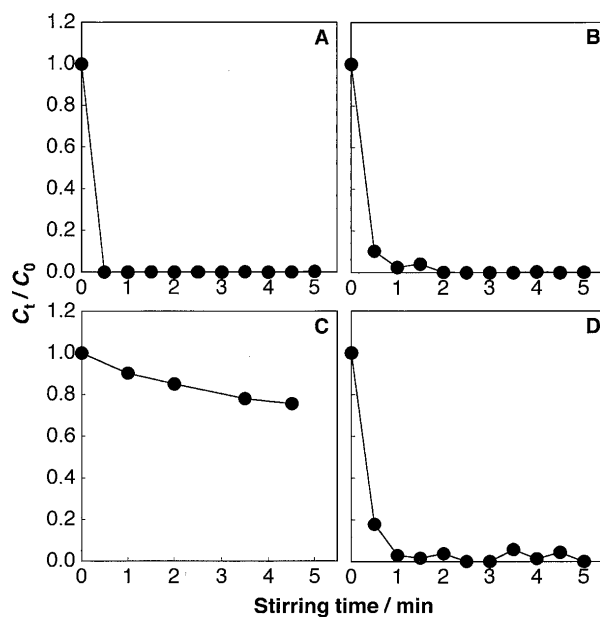


Fig. 1 Effect of stirring time on the collection of mercury(II) with some metal sulfides

Sample volume: 100 mL ; Hg(II) : 0.5 mg L^{-1} ; Each metal sulfide: 100 mg ; Initial pH: *ca.* 3.5; A: ZnS; B: CuS; C: MoS_2 ; D: WS_2 ; C_0 , C_t : Concentration of Hg(II) before and after stirring for $t \text{ min}$ (mg L^{-1}).

をガラス製サンプル瓶にはかり取り、超純水 10 mL を加え、懸濁させた。この懸濁液をアドバンテック製 KGS-04（直径 25 mm フィルター用）あるいは KG-47（直径 47 mm フィルター用）吸引ろ過器に装着したメンブレンフィルター（日本ミリポア製オムニポアメンブレン, 孔径 $0.2 \mu\text{m}$ ）を用いてろ過し、硫化亜鉛(II)層を形成させた。次いで試料溶液（ $50 \sim 500 \text{ mL}$ ）を一定流量で通液し、水銀(II)を捕集した。通液後、あらかじめ添加剤 M 1 g を均一に乗せたセラミックボートに硫化亜鉛(II)をフィルターごとに乗せ、その上に添加剤 M 1 g 、添加剤 B 1 g 、そして添加剤 M 1 g を順次添加して加熱気化原子吸光分析に供し、水銀(II)を定量した。

3 結果と考察

3.1 市販金属硫化物による水銀(II)の捕集

初めに市販金属硫化物の水銀(II)捕集能力を評価するため、高濃度水銀(II)溶液を用いた回分方式による水銀(II)捕集を行った。水銀(II)濃度を 0.5 mg L^{-1} とした溶液 100 mL を試料溶液として用い、各金属硫化物 100 mg を添加して 5 分間かくはんしたときの溶液中水銀(II)濃度の変化を Fig. 1 に示す。硫化モリブデン(IV)を除き、いずれも水銀(II)をほぼ定量的に捕集可能であった。中でも硫化亜鉛(II)は捕集能力に優れており、わずか 0.5 分間のかくはんでも水銀(II)をほぼ定量的に捕集した。

この市販硫化亜鉛(II) を用い、水銀(II) 捕集に及ぼす pH の影響について検討したところ、少なくとも pH 1.1~11.7 の範囲ではほとんど影響を受けないことを認めた。更に、水銀(II) 濃度を 11.1 mg L^{-1} まで段階的に変化させて水銀(II) 捕集を行った結果を Fig. 2 に示す。これより、硫化亜鉛(II) 100 mg は、30 分間のかくはんにおいて少なくとも 1 mg、0.5 分間のかくはんにおいても 0.4 mg 程度の水銀(II) を捕集できる能力を有するといえる。

次いで、市販硫化亜鉛(II) を用い、微量水銀(II) の捕集について同様の操作で検討した。降水中水銀の原子吸光分析による定量では、500 mL 程度の試料量からの水銀(II) 捕集が必要となる場合がある⁴⁾。そこで、超純水あるいはあらかじめメンブレンフィルターで濾過した降水 500 mL に水銀(II) 10 ng を添加し、水銀(II) の捕集を行った。超純水を用いた場合、水銀(II) は硫化亜鉛(II) 10 mg の添加と 10 分間のかくはんにより定量的に捕集されたが、降水を用いた場合においてはこの条件では水銀(II) 捕集率は不十分であった。これは、試料溶液に共存する成分などが水銀(II) 捕集に影響を及ぼすためであると考えられる。しかし、添加する硫化亜鉛(II) 量を 30 mg まで増加させることにより、降水に添加した水銀(II) を定量的に捕集することが可能であった。3 回繰り返し実験による降水からの水銀(II) 捕集率は、 $103 \pm 1\%$ (平均値 \pm 標準偏差) であった。

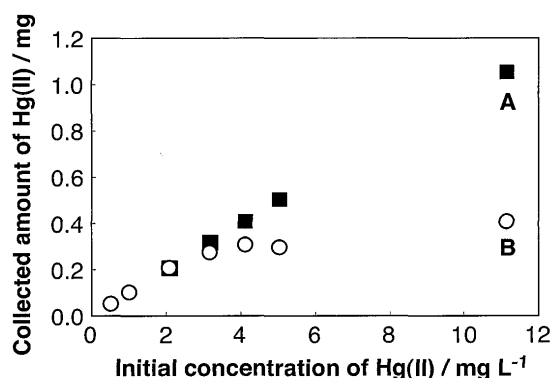


Fig. 2 Effect of initial concentration of mercury(II) on the collection of mercury(II) with zinc(II) sulfide

Sample volume: 100 mL; ZnS: 100 mg; Initial pH: 3.3; Stirring time: 30 min (A) or 0.5 min (B)

以上のことから、市販の硫化亜鉛(II) は、水銀(II) 捕集に有用であることが明らかとなった。

3.2 硫化亜鉛(II) による水銀(II) 捕集条件の最適化

次に、操作の簡便化を目的とし、流通方式による水銀(II) 捕集について検討した。ここでは、降水採取地点などでの濃縮操作の実施を想定し、市販の吸引濾過器を用いることとし、フィルター直径は一般的な 25 mm (有効濾過面積 2.0 cm^2) あるいは 47 mm (9.6 cm^2) を用いることにした。

まず、回分方式において微量水銀(II) を捕集可能であった硫化亜鉛(II) 30 mg をフィルター上に積層させ、 $2 \mu\text{g L}^{-1}$ の水銀(II) 溶液 50 mL を流量約 7 mL min^{-1} で通液したところ、水銀(II) 捕集率は 84% (直径 25 mm) 及び 88% (47 mm) と若干低い値を示した。しかし、硫化亜鉛(II) 量を 100 mg に増加させることにより、ほぼ同じ流量で捕集率は 97% (25 mm) 及び 103% (47 mm) まで改善したことから、以後は硫化亜鉛(II) 100 mg を用いて積層させることにした。なお、硫化亜鉛(II) を 100 mg とした場合においても捕集された水銀(II) は干渉を受けることなく定量可能であった。直径 25 mm のフィルターを用い、通液流量を変化させたところ、水銀(II) 捕集率は、 29 mL min^{-1} までは 90% 以上を示したが、それ以上では減少する傾向にあった。直径 47 mm のフィルターを用いた場合、少なくとも 10 mL min^{-1} まではほぼ定量的な水銀(II) 捕集が達成できることを認めた。

これらの結果を踏まえ、微量水銀(II) の捕集について検討した。3.5~4.9 ng の水銀(II) を添加した溶液 50 mL を流量約 7 mL min^{-1} で通液したところ、Table 2 に示すように、水銀(II) 捕集率は不十分であった。そこで、硫化亜鉛(II) を磁性乳鉢で約 2 分間粉碎した後積層したところ、90% 以上の捕集率を得ることができた。粉碎前後の硫化亜鉛(II) の粒度分布を Fig. 3 に示す。粉碎により $1.0 \mu\text{m}$ 付近の粒子の存在割合が増加していることから、硫化亜鉛(II) 表面積の増大などが捕集率の改善に寄与していると推測される。なお、粉碎時間を増加させることにより $1.0 \mu\text{m}$ 付近の粒子を更に増加させることも可能であったが、今回は操作の簡便性を考慮し、約 2 分間粉碎したものを使用することとした。また、水銀(II) 濃度約 20

Table 2 Collection of Hg(II) from solution spiked with Hg(II)

Filter diameter/mm	ZnS added/mg	Hg(II)/ng	Collection, %
25	100	4.1	66
25	100 (ground)	4.9	93
47	100 (ground)	3.5	93

Solution volume: 50 mL; flow rate: ca. 7 mL min^{-1}

ng L⁻¹とした溶液の通液量を変化させたところ、直径 25 mm のフィルターを用いた場合には 200 mL までは定量的な水銀(II) 捕集が達成できたが、直径 47 mm を用いた場合には少なくとも 500 mL までは 90% 以上の捕集率を得ることが可能であった。ここで、直径 47 mm 及び直径 25 mm のフィルターにおいて、通液した溶液に含まれる水銀(II) 量と捕集された水銀(II) 量との関係を Fig. 4 に示す。回分方式に比べ、流通方式での水銀(II) 捕集能力は極めて劣るが、少なくとも 20 ng 程度までの水銀(II) 量であればほぼ定量的に捕集可能であることが分かる。なお、流量が同じ場合、直径 25 mm のフィルターにおける線速度は、直径 47 mm におけるそれに比べ約 5 倍大きい。この違いが約 20 ng L⁻¹ と極めて低い水銀(II) 濃度溶液からの水銀(II) 捕集率に影響を及ぼす一因であると考えられる。

以上の結果から、微量水銀(II) の捕集には、あらかじめ粉碎した硫化亜鉛(II) 100 mg を積層させた直径 47 mm のフィルターの使用が有用であり、500 mL までの試料溶液を流量 10 mL min⁻¹ 程度で通液することで水銀(II) を捕集可能であった。

3.3 検量線及び検出下限

超純水 500 mL を空試験溶液とし、これを流通式操作に

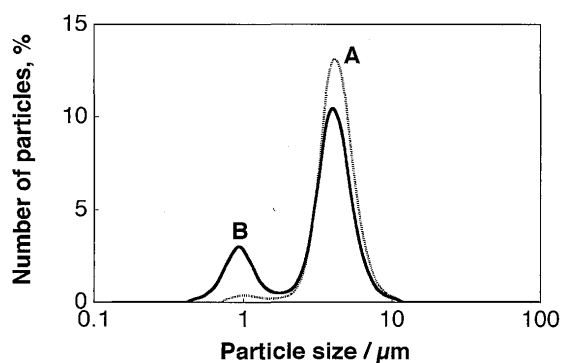


Fig. 3 Particle size distribution of commercially available zinc(II) sulfide before (A) and after (B) grinding

より 6 回繰り返し定量したところ、空試験値は 1.1 ± 0.2 ng であった。得られた空試験値をもとに求めた検出下限 (3σ) 及び定量下限 (10σ) は、試料溶液 500 mL 中の水銀(II) 濃度としてそれぞれ 0.9 ng L^{-1} 及び 3.2 ng L^{-1} であった。また、超純水 500 mL に水銀(II) を添加し、2・3・2 の操作に従って水銀(II) を濃縮して加熱気化原子吸光分析に供し、濃縮前水銀(II) 濃度と吸光度との関係について検討したところ、定量下限濃度から少なくとも 40 ng L^{-1} までの範囲では良好な直線関係が得られた。

3.4 降水中水銀(II) 定量への適用

採取後直ちに孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過した降水試料 500 mL を、粉碎硫化亜鉛(II) 100 mg を積層させた直径 47 mm のメンブレンフィルターに流量約 10 mL min^{-1} で通過させて水銀(II) を濃縮し、定量した。得られた結果を Table 3 に示す。水銀(II) 定量値から求められた降水中水銀(II) 濃度 5.5 ng L^{-1} は、既報⁴⁾ とほぼ同等の値であった。また、この降水試料に 10.2 ~ 11.4 ng の水銀(II) を添加し定量したところ、回収率は

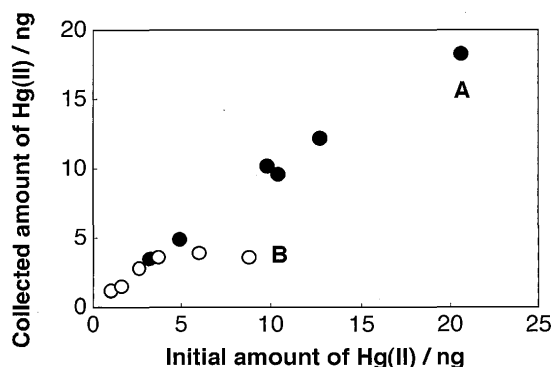


Fig. 4 Relationship between initial amount of mercury(II) in the solution and collected amount of mercury(II)

Solution volume: 50 ~ 500 mL; Hg(II): ca. 20 ng L^{-1} ; Flow rate: ca. 10 min L^{-1} ; Filter diameter: 47 mm (A) or 25 mm (B)

Table 3 Result for determination of mercury(II) in rainwater

Run No.	Hg(II) added/ng	Hg(II) found/ng	Recovery, %
1	—	2.9	
2	—	2.8	
3	—	2.6	
		$2.8 \pm 0.2^{\text{a}}$	
4	11.4	15.2	109
5	10.2	12.2	92
6	10.5	12.3	91
			$97 \pm 10^{\text{a}}$

a) Mean \pm standard deviation; Sample volume: 500 mL; Flow rate: ca. 10 mL min^{-1}

97 ± 10% であったことから, 本法では共存成分などの影響をほとんど受けることなく溶存水銀(II) を定量可能であると考えられる。これらより, 市販硫化亜鉛(II) を粉碎して用いる本法は, 降水中水銀(II) 定量に十分適用可能であることが確認された。なお, 今回の検討では溶存水銀(II) のみを定量したが, 事前の汙過なしで降水試料を本法に供した場合, 粒子状水銀と溶存水銀(II) との含量を定量可能であると考えられる。

本法における試料溶液の通液には吸引が必要であるが, これには市販の手動式真空ポンプなどの利用が可能である。本法は, 降水採取地点付近でも実施可能であり, 水銀湿性沈着の多点観測のための水銀(II) 濃縮法として有用であると考えられる。

硫化亜鉛(II) の粒度分布測定にご協力いただいた富山県工業技術センター機械電子研究所の坂井雄一氏に深謝する。また, 本研

究の一部は独立行政法人日本学術振興会科学研究費補助金(19510006) を受けて行われた。

文 献

- 1) 丸本幸治, 坂田昌弘: 環境科学会誌, **20**, 47 (2007).
- 2) M. Sakata, K. Marumoto: *Atom. Environ.*, **39**, 3139 (2005).
- 3) 丸本幸治, 坂田昌弘: 地球化学, **34**, 59 (2000).
- 4) S. Kagaya, Y. Serikawa, R. Yashima, T. Tanaka, K. Hasegawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1719 (2006).
- 5) 環境庁告示第 59 号; 水質汚濁に係る環境基準について 付表 1 総水銀の測定方法, 昭和 46 年 12 月 28 日.
- 6) S. Alexandrov: *Talanta*, **23**, 684 (1976).
- 7) A. Disam, P. Tschöpel, G. Tölg: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **285**, 97 (1979).
- 8) R. Sitko, B. Zawisza, Z. Mzyk: *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**, 13 (2006).

Determination of Dissolved Mercury(II) in Rainwater by Heat-Vaporization Atomic Absorption Spectrometry after Sorption with Zinc(II) Sulfide

Shigehiro KAGAYA¹, Kazunori KITAMORI¹ and Koji TOHDA¹

¹ Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, 3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555

(Received 3 July 2007, Accepted 29 August 2007)

A simple preconcentration method based on the sorption on zinc(II) sulfide has been developed for the determination of dissolved mercury(II) in rainwater. Commercially available zinc(II) sulfide (100 mg) was layered on a membrane filter (47 mm of diameter, 0.2 μm of pore size) after grinding in a mortar for approximately 2 min. When up to 500 mL of sample solutions passed through the zinc(II) sulfide-layered filter at a flow rate of 10 mL min⁻¹ or less, ng levels of mercury(II) in the solutions could be quantitatively collected on the filter. By heating the layered zinc(II) sulfide on a ceramic boat together with the filter, the collected mercury(II) could be vaporized as mercury(0) vapor and determined by atomic absorption spectrometry. The detection limit was 0.9 ng L⁻¹ (3σ, n = 6) when 500 mL of the sample solution was used. The proposed preconcentration method was applicable to the determination of dissolved mercury(II) in rainwater.

Keywords : determination; dissolved mercury(II); rainwater; sorption on zinc(II) sulfide; heat-vaporization atomic absorption spectrometry.