

トリアジンチオ - ルによる微量水銀の除去

小向 隆志*

トリアジンチオ - ル化合物の有効利用について検討を行ってきた。今回微量水銀の除去を目的にN1 (1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - 4 - 6 トリチオ - ルモノナトリウム) を用い検討した。

その結果、N1と無機水銀が反応し、水銀を97%除去することが可能となった。

キーワード：トリアジンチオ - ル、N1、水銀除去

Removal of Trace Mercury by Triazine Thiol

KOMUKAI Takashi

Utilization of triazine thiol was discussed in a series of studies by authors. In this report, 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol-monosodium salt (N1) was discussed for removal of trace mercury.

Inorganic mercury reacted with N1 and removed at the rate of 97 percent.

keywords: triazine thiol, N1, inorganic mercury

1 緒 言

岩手大学工学部応用化学科 (前 応用分子化学科) では、昭和34年の設立以来、有機硫黄化合物の研究を続けている。当所では、有機化合物一つであるトリアジンチオ - ル化合物を利用する研究を昭和40年代後半から大学の指導のもと断続的に行ってきた。平成2・3年には中小企業庁の補助事業「技術おこし事業」を行い、金属の表面処理剤としての適性について検討した。また、平成5~7年には科学技術庁の補助事業「生活・地域流動研究『トリアジンチオ - ルのス - パ - ファイン化に関する総合的研究』」を行い、色々な機能を持ったトリアジンチオ - ル化合物を合成した。今まで、トリアジンチオ - ル化合物の研究対象は、金属の表面処理剤としての研究が主であったが、今回、無機水銀との反応を応用し¹⁾、微量水銀の除去を目的に検討を行った。その結果、0.01 ppm濃度の無機水銀をpH4以下で20分反応させることによって、N1と97%反応することが可能となった。

2 実験方法

2 - 1 試薬および装置

2 - 1 - 1 試薬

N1は三協化成 (株) 製をメタノ - ルで精製し、 $10^{-3} \text{ M o l} \cdot \text{l}^{-1}$ の濃度で使用した。無機水銀の標準溶液は関東化学社製原子吸光用標準溶液、他の試薬は関東化学社製特級試薬を使用した。

2 - 1 - 2 装置

溶液のpHの測定に、東亜電波工業株式会社製HM - 26 Sを使用し、無機水銀とN1との反応に、株式会社東洋製作所製アドヴァンテックSR 500 d攪拌装置を使用した。また、水溶液中のN1の確認に、株式会社日立製作所製U - 20000 形ダブルビ - ム分光光度計を使用し、水銀の分析には、日本インセツルメンツ株式会社製高感度還元気化水銀分析装置 (マ - キュリ - / R A - 2 A) を使用した。測定波長は253.7 nmを用いた。

2 - 2 実験操作

2 - 2 - 1 N1と水銀の反応

水銀標準溶液を希釈し、濃度 $100 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ 溶液をN1濃度 $10^{-3} \text{ M o l} \cdot \text{l}^{-1}$ の溶液に所定の容量添加し、所定のpHに硫酸 (1 + 20) および水酸化ナトリウム (1 w / v %) を用い調整後、溶液を所定の時間300 rpmで攪拌し反応させた。

2 - 2 - 2 水銀濃度の測定

原子吸光法による還元気化法は、無機水銀を定量する装置である。今回の実験では、N1と反応しない無機水銀を定量することによって、実験の評価とした。そのため、塩化第1錫による還元操作は行わなかった。

N1と無機水銀の反応後、メスフラスコで100 ml定容とし、20 mlを測定試料とした。検量線の濃度は10,40,60,80 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ とした。

* 化学部

3 結果と考察

3-1 無機水銀の飛散

0.2 $\mu\text{g} \cdot 20\text{ml}^{-1}$ の水銀溶液を所定の時間攪拌速度 300 rpm で攪拌した。攪拌後の無機水銀の残存率を図1に示す。

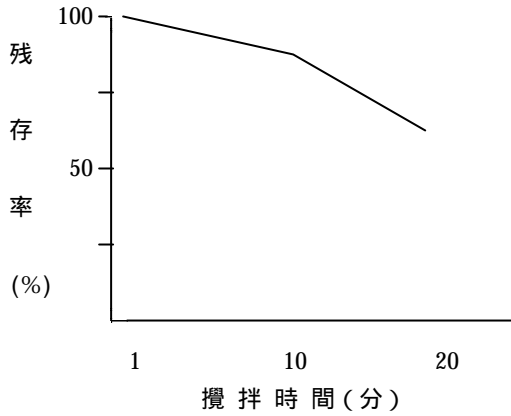


図1 攪拌時間による水銀の飛散

図1より、攪拌によって急激に無機水銀が飛散されることが分かる。

3-2 水銀濃度によるN1の反応

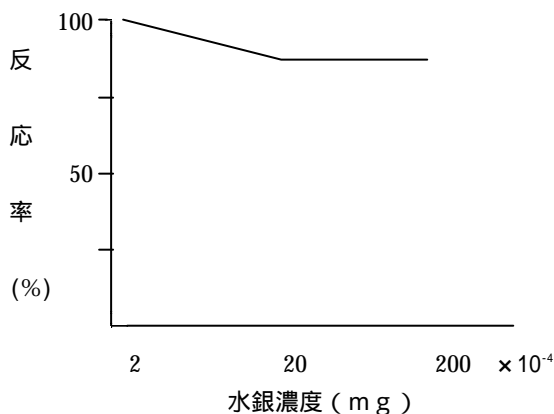


図2 N1濃度、攪拌時間一定による無機水銀とN1との反応

N1濃度($10^{-3}\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$)20 ml、攪拌速度 300 rpm、攪拌時間2分間の条件の下で、種々濃度におけるN1と無機水銀との反応について検討した。その結果を図2に示す。図2より、無機水銀濃度が増加するに従い、N1との反応性が減少する。(水銀 200 ng以下では90%以上の無機水銀がN1と反応することが分かった。)

3-3 pH変化によるN1と水銀との反応

N1($10^{-3}\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$)20 mlに無機水銀 200 ngを添加した後の溶液のpHは5.5である。pH変化によるN1と無機水銀の反応について検討した。pHは硫酸(1+20)および水酸化ナトリウム(1W/V%)を用い所定の値に調整した。攪拌速度 300 rpm、攪拌時間は20分間である。図3にpH変化による無機水銀の飛散の状況を、図4にそのpHによるN1と水銀との反応について示す。

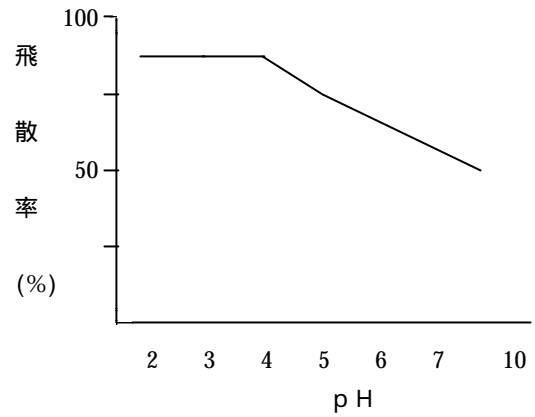


図3 pHによる水銀の飛散

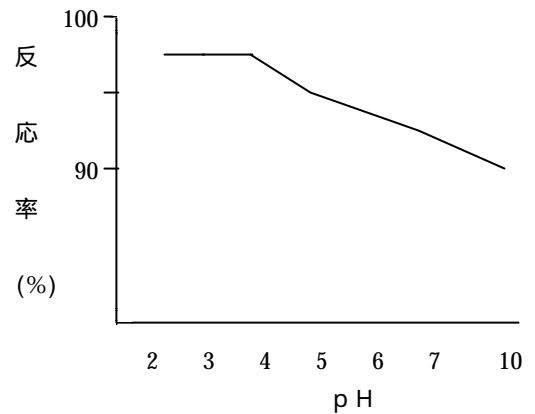


図4 pHによるN1と水銀の反応

図3より、pHの低下と共に無機水銀の飛散量が増加する。図4より、pHの低下と共に無機水銀とN1との反応が促進される。図3,4より、各pHで反応率から飛散率を減じた値を見れば、pHの上昇と共に上昇する。つまり、pHの高い領域(アルカリ側)の方がpHの低い領域(酸性側)より無機水銀とN1が反応する事を意味する。

4 結 言

N1による無機水銀の除去について検討した。実験を通し次の点があった。

1. N1と無機水銀が反応することが分かった。
2. 微量な無機水銀の97%以上と反応し、微量水銀の除去剤として期待できる。
3. 無機水銀は、攪拌により容易に溶液から飛散する。水銀の分析は、試料作成後直ちに実施すべきである。
4. 今後の検討

N1は容易に活性炭に吸着される。トリアジンチオ-ル化合物はトリアジン環に特有な285 nmの吸収を示し、分光光度計で吸光度を測定することによってその存在が確認される。活性炭処理したN1溶液は285 nmの吸収が消滅し、N1が活性炭に吸着されたことが証明される。このことから、N1と反応した無機水銀も活性炭に吸着されると推察される。また、酸性溶液では、N1と無機水銀の反応はアルカリ溶液ほど十分には起こら

トリアジンチオ - ルによる微量水銀の除去

ない事も今回分かった。このことを利用して、活性炭に吸着された水銀（N1と反応している）を活性炭から分離する方法として、酸性溶液で活性炭を処理することによって、酸性溶液に水銀が溶離されるものと思われる。

市販されている単1乾電池の水銀溶出試験²⁾を行った。その結果、無機水銀の溶出量は $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-2}$ であった。水銀溶出量は基準を大巾に下まわっているが、自治体の各行政区ごとにあるゴミ集積所の乾電池保管場所（廃棄場所）を見ると、廃棄乾電池が雨水にさらされている箇所も見受けられる。このような箇所にN1を利用

する水銀除去剤が応用できるのものと期待される。

今回の研究で有機水銀（N1と反応した水銀）の定量分析が必要であったが、分析方法に検討を必要とする問題が生じた。この解明を平成13年度の基盤的・先導的研究で明らかにしたい。

文 献

- 1) 河野隆年, 杉沢恒雄, 中村儀郎, 森邦夫: 公害、Vol.7, No.6, (1972)
- 2) 昭和48年環境庁告示第13号