

水銀法電解による苛性ソーダ製造工程における 水銀の挙動 (第1報)

KI法による水銀の定量, およびジチゾン法との比較

高 木 利 治
出 原 道 生
沖 村 一 三

Movement of Mercury in Chlorine-Caustic Electrolysis by Mercury Cell Process [I]

New Method for Determining Mercury (II) Using KI and Its Comparison
with Dithizone Method

Toshiharu Takagi
Michio Izuhara
Ichizo Okimura

The loss of mercury is one of the main factors affecting the cost of chlorine production by the mercury cell process. To minimize the loss of mercury, its movement in the process must be investigated. For this purpose, we developed a new method for the determination of Hg (II) in brine and other solutions, which was found to be superior to the dithizone method.

The dithizone method has been a conventional procedure for determining trace amounts of mercury. It uses solvent-extraction with a dithizone-carbon tetrachloride solution, followed by spectrophotometric determination. However, it has the fault that, in the presence of oxidant, dithizone is easily oxidized to exhibit tautomerism between keto and enol forms. The relative proportions of the two forms vary with acidity of the solution, so the method is ill suited to the micro-analysis of mercury.

In our KI method, mercury in aqueous sodium chloride solution is adsorbed on Dowex IX 8 anion exchanger as HgCl_4^{2-} , and then eluted with 0.1 mol/l thiourea-0.01N-hydrochloric acid solution. Transfer 35 ml of the eluent to a 50 ml measuring-flask, add 1 mol/l potassium iodide solution, dilute to 50 ml with pure water, and measure the maximum absorption of HgI_4^{2-} at $323 \text{ m}\mu$. This method has better recovery and is more favorable for microanalysis of mercury than the dithizone method, especially in the presence of a large amount of sodium chloride.

1. ま え が き

水銀法電解による苛性ソーダ製造工程において、水銀の損失は苛性ソーダ製造コスト中の水銀の原単位の占める割合を大きくしている。また、電解工程、あるいは操作の途中で系外に流出した水銀は海洋などに溶解、ある

いは沈着し、公害の要因となる。したがって、水銀の損失を最小限に押えることは、苛性ソーダ製造における重要な問題となると同時に公害防止にも役立つ。

現在、水銀の微量定量にジチゾン—四塩化炭素による溶媒抽出比色法が用いられている。この方法の欠点とするところはジチゾンが酸化されやすく、また、ケト—エ

ノール互変異性を示すことにあり、ケト-エノールの溶液中における存在比は酸性度により変化し、おのおの水銀(II)と錯体を生成する。したがって、ジチゾン法は再現性に難点があり、極微量の定量には不適である。

従来より、イオン交換樹脂を用いての水銀の分離濃縮については Werg¹⁾らが行なっている。われわれはアニオン交換樹脂を用いて、水銀を塩素イオンとの錯体を生成させ、これに吸着させて、チオ尿素-塩酸溶液にて溶離し、溶出した水銀(II)溶液にヨウ化カリウムを加えて HgI_4^{2-} 錯体として紫外領域で分光光度定量する方法を検討したので報告する。

2. 実 験

[1] 試薬調製, および使用機器

ジチゾン-四塩化炭素溶液 特級ジチゾンから常法⁽²⁾により原液を作り、使用時に、これを四塩化炭素で希釈し、波長 600 m μ , 10.0mm セルで、四塩化炭素対照にて 0.7~1.0 の吸光度を示すように調製し、褐色瓶にて冷暗所に保存する。空気酸化を防止するために上部を 10%亜硫酸ソーダ溶液でおおった。

水銀標準溶液 特級塩化第二水銀 2.7165g を270g/l 塩化ナトリウム溶液に溶解し、全量 1l としたものを貯蔵溶液として、ポリエチレン瓶に貯え、使用の都度これを 100~800 倍に希釈した。力価標定はキレート滴定法⁽³⁾によった。

チオ尿素-塩酸溶液 チオ尿素 7.6g を約 500ml の純水に溶解し、1N 塩酸 10ml を加え、全量 1l とする。

ヨウ化カリウム溶液 ヨウ化カリウム 166g を溶解し全量 1l としたものを褐色瓶に入れ冷暗所に保存する。

アニオン交換樹脂 アニオン交換樹脂 Dowex 1 \times 8 の 100~200mesh のものを 0.5N 塩酸で処理、水洗して Cl 型として使用した。

使用機器 吸光光度測定には島津社製 QR-50 型光電分光光度計、同社製 SP-20 型の光電分光光度計をセルはそれぞれ 10.0mm石英セル、および 1/2inch 管を使用した。

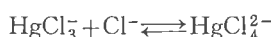
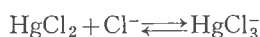
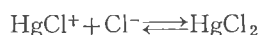
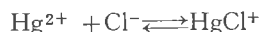
[2] アニオン交換樹脂 Dowex 1 \times 8 への水銀の吸着および溶出条件

(1) 吸着条件

Dowex 1 \times 8 の水銀の溶出について E. W. Berg 等の行なった実験についてさらに検討し、水銀吸着時における塩濃度の影響、および pH についてその条件を求めた。

水銀(II)と塩素イオンとの錯体は、塩素イオン濃度により $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$ として存在する。それぞれの錯体の間には平衡が成立し、それぞれの錯体

の生成定数を k_1, k_2, k_3, k_4 とすれば



$$[HgCl^+] / [Hg^{2+}] [Cl^-] = k_1 = 10^{7.46}$$

$$[HgCl_2] / [HgCl^+] [Cl^-] = k_2 = 10^{6.54}$$

$$[HgCl_3^-] / [HgCl_2] [Cl^-] = k_3 = 10^{1.06}$$

$$[HgCl_4^{2-}] / [HgCl_3^-] [Cl^-] = k_4 = 10^{0.89}$$

で k_1, k_2, k_3, k_4 の値は上記のとおりである⁴⁾。この k_1, k_2, k_3, k_4 の値から水銀(II)の濃度が $10^{-4} M/l$ の時、それぞれの錯体の存在比を各塩素イオン濃度について求めると Table 1 のとおりである。Table 1 より $[Cl^-] / [Hg^{2+}]$ が 10^4 以上であれば 98%以上が $HgCl_4^{2-}$ であり約 2%が $HgCl_3^-$ となり、 $Hg^{2+}, HgCl^+, HgCl_2$ はほとんど存在しないことが予想される。このことは Table 2 に示した実験結果ともよく一致している。すなわち、水銀濃度が $10^{-5} M/l$ のとき塩素イオン濃度の増大とともに吸光度が増加し、 $[Cl^-] / [Hg^{2+}] = 10^4$ 以上では最大一定の吸光度を示している。

Table 1 The ratio of various complexes to total mercury (II) at $10^{-4} M Hg^{2+}/l$

$[Cl^-]/[Hg^{2+}]$	Hg^{2+}	$HgCl^+$	$HgCl_2$	$HgCl_3^-$	$HgCl_4^{2-}$
10^{-3}	99.9%	0.1%	0	0	0
10^{-2}	99.0%	1.0%	0	0	0
10^{-1}	89.8%	10.0%	0.2%	0	0
1	19.3%	59.0%	21.7%	0	0
10	0	0	91.0%	8.5%	0.5%
10^2	0	0	33.1%	37.8%	29.1%
10^3	0	0	0.9%	10.8%	88.3%
10^4	0	0	0	1.3%	98.7%

Table 2 The effect of the concentration of NaCl on the adsorption ($Hg: 5 \times 10^{-5} M/l$)

Concn. of NaCl	Absorbance at 323m μ
0	0.045
$1 \times 10^{-4} M/l$	0.126
$1 \times 10^{-2} M/l$	0.253
$1 \times 10^{-1} M/l$	0.282
4 M/l	0.283

以上のことより水銀(II)をアニオン交換樹脂に吸着させず場合、水銀に対して塩素イオン濃度を 10^4 倍以上にすれば水銀のほぼ100%が HgCl_4^{2-} 、 HgCl_3^- として吸着されるはずである。

pHの影響 水銀(II)のテトラクロロ錯体はpH 1~9の範囲で安定で、この間のpH領域では完全に吸着される。

(2) 水銀(II)の溶離条件

Dowex 1×8など、アニオン交換樹脂に吸着させた水銀を溶離させる方法として一般にチオ尿素、L-システイン、硫化水素など、塩素イオンよりより安定な錯体を生成する配位子となりうる試薬が用いられる。水銀と塩素イオンの錯体の生成定数は先に述べたとおり $10^{15.95}$ ($k_1 k_2 k_3 k_4 = K$)、チオ尿素のそれは $10^{26.8}$ 、L-システインは 10^{44} である。溶離剤として用いるにあたって、ヨウ素イオンと水銀との錯体として $323\text{m}\mu$ で比色定量するためこの波長領域で吸収の少ないものを選ぶ必要がある。この点、後に述べるようにチオ尿素がこの要求を満足し、かつ安定度も塩素イオンの生成定数と比較してかなり大きいので溶離剤としてチオ尿素を用いた。溶離におよぼすチオ尿素、pHの影響をTable 3に示す。これより溶出条件をチオ尿素濃度 $0.1\text{M}/\ell$ 、 $\text{pH}=2$ (塩酸濃度 $0.01\text{M}/\ell$)とした。

Table 3 The effect of pH and the concentration of thiourea ($\text{Hg } 5 \times 10^{-5} \text{ M}/\ell$)

Concn. of Thiourea	Absorbance	pH	Absorbance
0	0.285	1	0.284
10^{-2}	0.283	3	0.286
10^{-1}	0.280	6	0.282
0.5	0.141	9	0.277
		11	0.153

次に溶出液量と水銀の溶離量、および樹脂量の関係をFig. 1に示す。この結果Dowex 1×8樹脂量を10ml (Cl^- 型膨潤体積)とし、[4]に述べる理由もあって比色を行う液量を溶出液量の10~45ml間の35mlとした。

[3] 吸収曲線

純水を対照として、水銀(II)―ヨウ化カリウム溶液、水銀(II)―ヨウ化カリウム―チオ尿素溶液、水銀(II)―塩化ナトリウム溶液の吸収を波長280~350 $\text{m}\mu$ で測定した。それぞれの吸収曲線はFig. 2に示すとおりであ

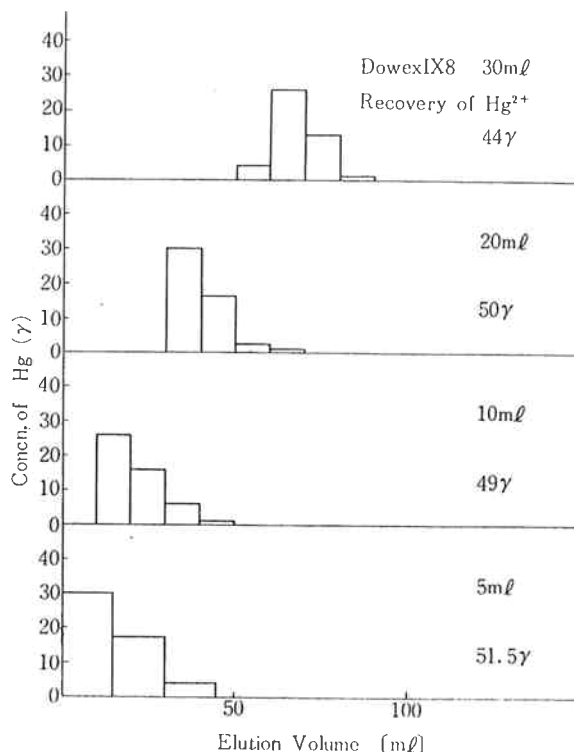


Fig. 1 The Relation between elute and elution volume as to Resin volume

る。Fig. 2より水銀(II)ヨウ素イオン錯体の極大吸収波長は $323\text{m}\mu$ であり、チオ尿素が多量に存在する場合にはこの波長がいくぶん短波長側に轉移し、水銀(II)―ヨウ素イオン―チオ尿素の混合配位錯体の生成していることを示している。水銀の塩素イオン錯体はこの波長領域ではほとんど吸収を示さない。したがって定量にさいして吸光度測定は $323\text{m}\mu$ で行なった。

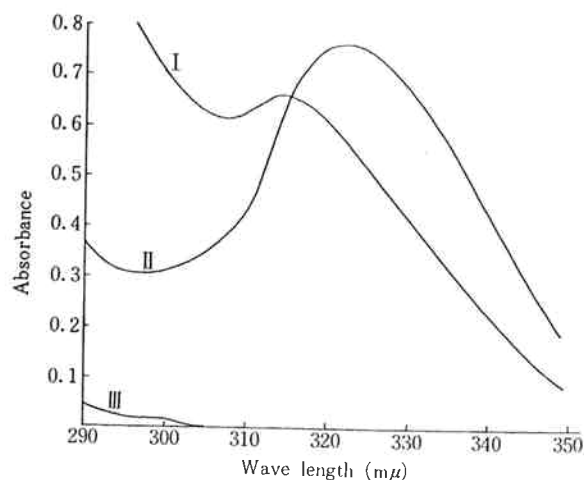


Fig. 2 Absorption Spectra

- (I) $\text{Hg(II)} 4 \times 10^{-5} \text{ M}/\ell$ $\text{KI } 5 \times 10^{-2} \text{ M}/\ell$
- (II) $\text{Hg(II)} 4 \times 10^{-5} \text{ M}/\ell$ $\text{KI } 5 \times 10^{-2} \text{ M}/\ell$
 $\text{Thiourea } 2 \times 10^{-1} \text{ M}/\ell$
- (III) $\text{Hg(II)} 4 \times 10^{-5} \text{ M}/\ell$ $\text{NaCl } 270\text{g}/\ell$

〔4〕 比色定量条件

水銀(II)とヨウ素イオンは HgI_4^{2-} の錯体を生成する。水銀濃度 $4 \times 10^{-5} \text{M/l}$ のとき、ヨウ化カリウム、チオ尿素の影響について検討しその結果を Fig. 3・4 に示す。Fig. 3 よりヨウ化カリウム濃度が $5 \times 10^{-2} \text{M/l}$ 以上で最大一定の吸光度を示す。これより以下の実験では吸光度測定時のヨウ化カリウム濃度を $2 \times 10^{-1} \text{M/l}$ とした。

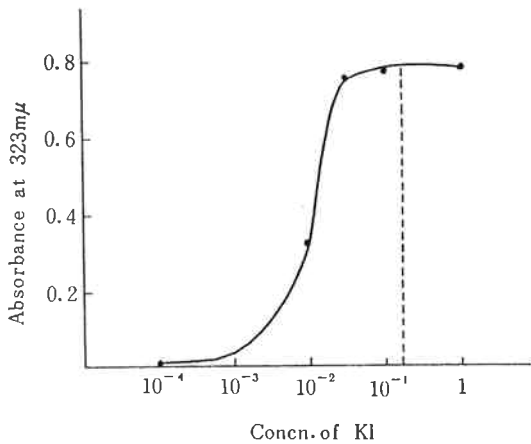


Fig. 3 Effect of concentration of KI
Hg(II) $4 \times 10^{-5} \text{M/l}$

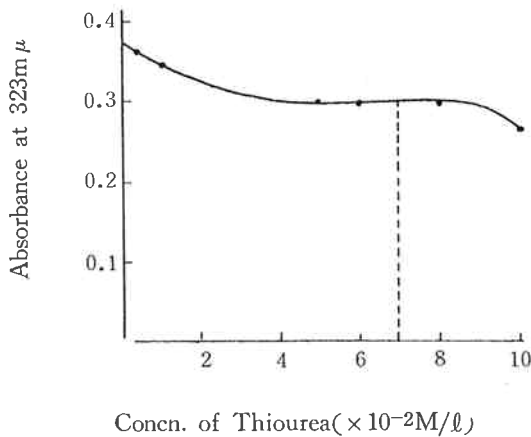


Fig. 4 Effect of concentration of thiourea
Hg(II) $4 \times 10^{-5} \text{M/l}$
KI $2 \times 10^{-1} \text{M/l}$

チオ尿素濃度の影響について Fig. 4 より $5 \times 10^{-2} \sim 9 \times 10^{-2} \text{M/l}$ で一定の吸光度を示す。従って、定量操作ではチオ尿素濃度をこの範囲内にしなければならない。また、Fig. 1 より樹脂量、および水銀の補集量、溶出液の関係から樹脂量 10ml、溶出液量を前述のように 35ml とし、50ml メスフラスコに入れ、1M/l KI 溶液 10ml

を加え、液量 50ml とすればチオ尿素濃度は $7 \times 10^{-2} \text{M/l}$ となり、しかも水銀の補集量は 99% 以上で一定で上記の条件を満すこととなる。

塩化ナトリウム濃度の影響について、Fig. 5 より吸光度測定時に 1M/l まではほとんど吸光度は一定である

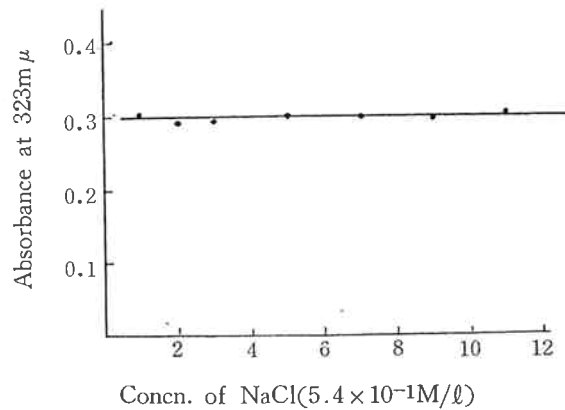


Fig. 5 Effect of concentration of NaCl
Hg(II) $4 \times 10^{-5} \text{M/l}$
KI $2 \times 10^{-1} \text{M/l}$

〔5〕 検量線

以上の基礎的実験より Dowex 1 \times 8, 100~200 mesh で Cl^- 型のもの 10ml をカラムに充填し、270g/l 塩化ナトリウム—水銀(II) 溶液をこれに通して吸着後 0.1M/l チオ尿素—0.01N 塩酸混合溶液で溶出、10~45ml 間の 35ml を 50ml メスフラスコに入れ、1M/l ヨウ化カリウム溶液 10ml を加え標線まで水で希釈する。この溶液について試薬ブランク対照で 323mμ における吸光度を測定する。検量線は Fig. 6 に示すとおりである。

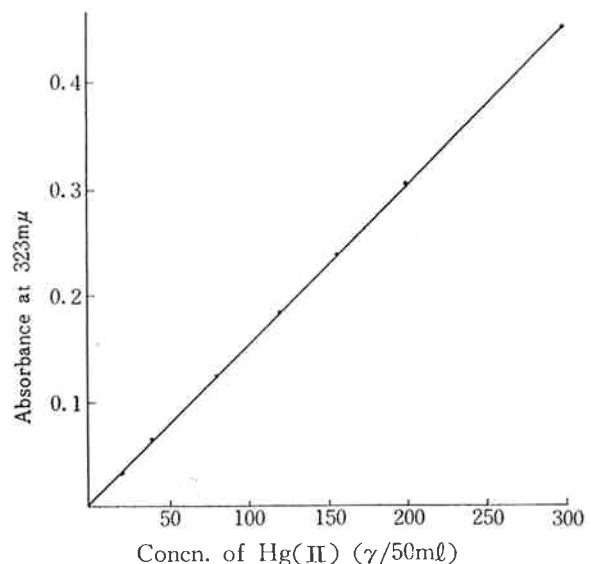


Fig. 6 Calibration Curve of Hg

〔6〕 共存イオンの影響

試料溶液をアニオン交換樹脂で分離濃縮するためほとんどの陽イオンはこの段階で多量に含まれていないかぎり除去しうる。陽イオンで妨害するものは Fe (III) など塩素イオン存在下で Fe Cl₄⁻として樹脂に吸着されるもののみである。Fe(III)の妨害は、水銀濃度に比べ10²倍までが 0.1 N 塩酸溶液で溶離前に洗浄することにより除去できる。陰イオンの妨害について Table. 4 に示すように IO₄⁻, NO₃⁻, VO₃⁻などは 10⁻³ M/l でかなり妨害する。このうち NO₃⁻の妨害は試料処理の段階で加熱し、過酸化水素で処理することにより多量でも除去できる。

Table 4 Effect of Diverse ion

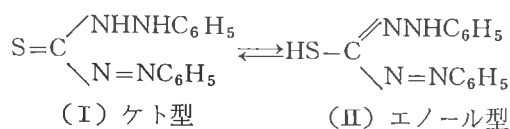
Ion	Concn. of ion	Absorbance	Difference
IO ₄ ⁻	1.5 × 10 ⁻² M/l	0.320	+0.012
Cl ⁻	1.2 × 10 ⁻² M/l	0.308	0
NO ₃ ⁻	2 × 10 ⁻³ M/l	0.312	+0.004
B ⁻	2 × 10 ⁻³ M/l	0.317	+0.009
VO ₃ ⁻	2.4 × 10 ⁻⁵ M/l	0.356	+0.048
HgI ₄ ²⁻	4 × 10 ⁻⁵ M/l	0.308	—

〔7〕 定量操作

試料の一定量をはかり取り三角フラスコに入れる。もし多量の酸、アルカリを含む試料についてはあらかじめ塩酸、苛性ソーダで中和しておく。これに濃硝酸10~30 ml (必要に応じて多くてもよい)を加え逆流冷却管を付け加熱還流する。約1時間加熱還流を続けた後30%過酸化水素 10ml を数回に分けて加え過剰の硝酸イオンを分解する。室温まで冷却後純水で一定量に希釈し 50~70γの水銀を含むようにピペットアウトしDowex 1 × 8 アニオン交換樹脂を充填したカラムを通す。溶出液 35ml を 50 ml メスフラスコに入れ以下の(5)の検量線の操作に順ずる。

3. ジチゾン法との比較

ジチゾン法において、ジチゾン自体酸化されてジフェニルチオカルボジアゾンとなる。また、次のような互変異性を示す。



金属イオンと錯体を生成するのは一般に (I) のケト型で、弱酸性では 1 : 2 の褐緑色錯体を、アルカリ性では (II) のエノール型と 1 : 1 の紫赤色錯体を生成し、

酸性度によりケト-エノールの比が変化して溶液中で二種の錯体が生じている。

これに比べヨウ素イオンとの錯体として比色定量する場合 K I の酸化が問題となるが、直射日光、強酸性、酸化剤が存在しないかぎり変化しない。また、K I 濃度がある一定以上であれば測定の見誤差の原因とならないので新たに作りかえることも可能である。

定量限界について、本法では検量線で水銀濃度 10~300γ/50 ml でよい直線性が得られるが、ジチゾン法においては Fig. 7 より 10~50γ でかなり良い直線性を示してはいる。しかし、定量可能範囲が狭く、EDTA 等で共存イオンの妨害を除去できるが、K I 法に比べるとまだ分析値が共存イオンに支配される。

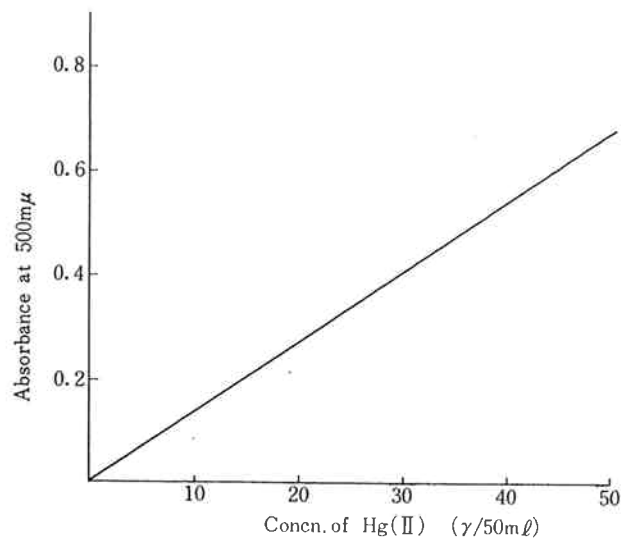


Fig. 7 Calibration Curve of Dithizone Method

試料処理について本法では金属イオン、アニオンが等量あるいは 10³ 倍以上存在してもそれら金属イオンがハロゲンイオンとアニオン錯体を生成しなければほとんど妨害しない。試料の酸化過程で時間が少しかかりすぎるが操作はいたって簡単である。

再現性について、ジチゾン法では標準偏差 0.005 で時により 0.01 以上となりうることもあるが本法では 0.002 以下でジチゾン法より良好である。また、ジチゾン法のように検量線を作りなおす必要もない。

4. ま と め

水銀法電解において系外に流出する水銀が製品コスト中の原単位の占める割合を大きくしている。水銀の損失をモニタリングするためにまず定量法の確立を試みた。本法は試料中に 0.1ppm 以上の水銀を含むものについてそのまま応用できる。ただし、試料中に 10⁻²~10⁻³

M/l 以上の鉄を含む場合にはあらかじめ何らかの除鉄操作を行う必要がある。

Dowex 1 × 8 を使用しての Hg (II) の分離濃縮で、Hg²⁺ の回収率は98%以上で再現性もよい。水銀の吸着時において Fe³⁺ が存在すると FeCl₄⁻ となり樹脂に吸着される。クラウジウスの表から理論的には低い酸性度ではほとんど吸着されないはずである。この点試料中に Fe(III) を多く含む、例えば水銀マツドの分析にあたっては除鉄を行なった後で本法を適用しなければならない難点がある。

吸光度測定の際の溶液組成は、KI 0.2 M/l, チオ尿素 0.07 M/l, 塩酸 7 × 10⁻³ M/l である。Hg I₄²⁻ の生成定数が 10^{29.8}, Hg とチオ尿素の錯体の生成定数が 10^{26.8} であるから、水銀 (III) 濃度が 10⁻⁵ M/l の時の反応完結度は、

$$[\text{Hg I}_4^{2-}] / [\text{Hg}^{2+}] [\text{I}_4^-]^4 = 10^{29.8} \quad (1)$$

$$[\text{Hg}(\text{Thiourea})_2] / [\text{Hg}] [\text{Thiourea}]^2 = 10^{26.8} \quad (2)$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-5} \quad (3)$$

(1), (2), (3) 式より 99.7% すなわち比色時の溶液中で Hg(II) はほぼ100% Hg I₄²⁻ となっている。

文 献

- 1) E. W. Berg. and J. T. Truemper; *Anal. Chem.*, **30**, 1827, (1958).
- 2) Anil K. De et al.; *Z. Anal. Chem.*, **184**, 356, (1961).
- 3) 上野景平; “キレート滴定法”, 269, (1964), 丸善.
- 4) H. Morse; *Z. Phys. Chem.*, **30**, 193, (1899).
- 5) E. C. Olson and J. W. Shell; *Anal. Chem. Acta*, **23**, 219, (1960).
- 6) E. B. Sandell; “Colorimetric Determination of Traces of Metals”, 227, (1956), Interscience Publishers.
- 7) R. G. Milky; *Anal. Chem.*, **24**, 1675, (1956).
- 8) René Truhaut et al.; *Bull. Soc. Chem. France*, **1959**, No 11-12, 1850.
- 9) 日本放射性同位元素協会編; “ラジオアイソトープ便覧”, 164, (昭 37), 丸善.
- 10) 加藤多喜雄・武井信典・岡上明雄; “分析化学”, **5**, 689, (1956).