(日本化学会誌, 1974, (11), p. 2205~2210)

メルカプト型捕収剤による水溶液中の塩化メチル水銀の除去に関する基礎的研究

(1974 年 4 月 23 日 受理)

南条 道夫*・臼井 進之助*・下飯坂 潤三**

メルカプト型捕収剤によるメチル水銀除去法の基礎的研究として、アルキルキサントゲン酸カリウム (KRX), ジアルキルジチオリン酸カリウム (KRP) と塩化メチル水銀との反応を、ポーラログラフ法および電位差滴定法により検討した。メチル水銀は KRX と反応して 1:1 組成の比較的難溶性の沈殿を生成するが、同時に可溶性錯体も生成する。この場合、アルキル基の炭素数の増加とともに沈殿の溶解度積は減少するが、錯体の生成定数は増加する。KRP も KRX と同様の傾向を示すが、KRX 系に比較して沈殿の溶解度積は大きい。アミルキサントゲン酸カリウムを用い、沈殿濾過法によってメチル水銀を除去した場合、残留水銀濃度を数 mg/l 以下に低下させることはできなかった。これは可溶性錯体に基づく不可避的なものと考えられ、メチル水銀のメルカプト型捕収剤による除去においては、無機水銀に対する場合と比較して本質的相違点のあることに注意する必要がある。

1 緒 言

近年アルキルキサントゲン酸カリウム (ROCSSK, R: アルキル基, 以下 KRX と略記する), ジアルキルジチオリン酸カリウム ((RO)₂PSSK, 以下 KRP と略記する) など、いわゆるメルカプト型捕収剤を用いるイオン浮選法によって廃水中の Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} イオンなど有害重金属イオンの除去法が開発され、これに関していくつかの報告がある^{1)~9)}。著者らは無機水銀イオンとアルキルキサントゲン酸イオン (RX^-) およびジアルキルジチオリン酸イオン (RP^-) との反応を検討し、イオン浮選の適用によって 1 および 10 mg/l の Hg^{2+} イオンの除去試験を行ない、共存イオンとして Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} イオンを含む廃水中からでも Hg^{2+} イオンをかなりの程度選択的に除去しうることを明らかにした⁷⁾⁸⁾。

一方、有機水銀に対する処理法としては活性炭吸着法⁹⁾、生物学的処理法⁹⁾、硫化亜鉛を用いる方法¹⁰⁾、塩素ガスにより無機水

銀化した後処理する方法¹¹⁾ などに関する研究がなされている。またメチル水銀の分析法に関連して、KRX と陽イオン界面活性剤を使用し泡沫分離法によってメチル水銀を濃縮する方法についての研究も報告されている¹²⁾¹³⁾。

本研究においては、メルカプト型捕収剤を用いるイオン浮選法によって廃水中の有機水銀を除去する研究の基礎的段階として、メチル水銀と KRX および KRP との反応を、ポーラログラフ法および電位差滴定法を用いて検討した結果について報告する。

2 実験方法

ポーラログラフ法による実験はつぎの組成を有する電解液について行なった。塩化メチル水銀 (CH_3HgCl): 5.06×10^{-4} mol/l, KNO_3 : 2.0 mol/l, pH: 7.2 (Britton-Robinson 緩衝液使用), ゼラチン: 0.02%。この溶液 50 ml を電解セルに採取し、ビュレットより捕収剤水溶液 (CH_3HgCl , ゼラチンを含まないポーラログラフ基礎液で調製) を所定量添加し、窒素ガスを 15 分間通気後、水銀柱の高さ 70 cm においてポーラログラムを島津 RP-2 型自記ポーラレコーダーによって記録した。参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。滴下水銀電極の条件は、 CH_3HgCl , ゼラチンを含まないポーラログラフ基礎液中で、水銀柱の高さ 70 cm, 閉回路 -0.5 V vs. SCE において $m=2.22$ mg/sec, $t=4.04$ sec であった。液温は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ にたった。

電位差滴定法はつぎのように行なった。ゼラチンを含まないポーラログラフ電解液に捕収剤水溶液 (pH, 支持電解質は被滴定液

* 東北大学選鉱製錬研究所, 980 仙台市片平

** 東北大学工学部資源工学科, 980 仙台市荒巻字青葉

1) 下飯坂潤三, 長谷部 茂, 松岡 功, 高橋知行, 山本和正, 日鉱, 86, 549(1970)。

2) T. Takahashi, I. Matsuoka, J. Shimoiizaka, *Tech. Rep. Tohoku Univ.*, 36, 203(1971)。

3) 高橋知行, 長谷部 茂, 下飯坂潤三, 日鉱, 88, 91(1972)。

4) 佐々木 弘, 臼井進之助, 下飯坂潤三, 日鉱, 88, 203(1972)。

5) 下飯坂潤三, 松岡 功, 植野晏生, 南条道夫, 臼井進之助, 日鉱, 88, 539(1972)。

6) 下飯坂潤三, 松岡 功, 南条道夫, 日鉱昭和 47 年度春季大会講演要旨集, p. 82(1972)。

7) 南条道夫, 臼井進之助, 下飯坂潤三, 日鉱, 87, 755(1971)。

8) 南条道夫, 臼井進之助, 下飯坂潤三, 日鉱, 88, 95(1972)。

9) 産業公害防止協会編, “公害防止の技術と法規, 水質編”, 丸善(1972) p. 229。

10) 下飯坂潤三, 南条道夫, 臼井進之助, 日鉱, 88, 545(1972)。

11) 向井 滋, 中広吉孝, 日鉱, 89, 461(1973)。

12) 小倉 孝, 保田敏行, 荒木 峻, 日本化学会第 26 春季年会講演要旨集, II, p. 890(1972)。

13) 保田敏行, 分析化学, 22, 471(1973)。

と同一)を滴下しながら、白金線に銀メッキした銀電極と SCE により起電力を測定した。起電力測定には東亜電波 HM 5 A pH メーターを用いた。

KRX は常法¹⁴⁾にしたがいアルコールと水酸化カリウム (あるいは金属カリウム) および二硫化炭素とから合成した。KRP も常法¹⁵⁾により五硫化リンとアルコールを反応させ、生成するジアルキルジチオリン酸を炭酸カリウムで中和しカリウム塩とした。いずれの合成物もエチルアルコールとエーテルから3回再結晶した。ヨウ素滴定による純度は KRX および KRP とも 98~99% であった。塩化メチル水銀および無機試薬は市販特級試薬をそのまま使用した。

3 実験結果および考察

3.1 ポーラログラフ法による検討

CH_3HgCl は比較的水に溶けやすい白色粉末で、水中ではつぎの反応式にしたがって解離することが知られている¹⁶⁾。

ただし添字 (s) は沈殿, (aq) は可溶性分子を表わす。 K_{cl} は $10^{4.25}$ と求められている¹⁶⁾。また pH を高くするとつぎの反応が起こり水酸化物錯体が生成する。

K_{OH} は $10^{9.37}$ ¹⁶⁾ と大きく、pH 4.6 以上では水酸化物錯体の生成が主反応となる。

3.1.1 メチル水銀と KRX との反応: 図1はエチルキサントゲン酸カリウム (以下 KEX と略記する) の種々添加量における CH_3HgCl 水溶液のポーラログラムの数例を示したものである。使用した KEX 原液濃度は 2.1×10^{-3} mol/l である。KEX を含まない CH_3HgCl 水溶液の場合、ポーラログラムは2段の還元波を示している。 CH_3HgCl 水溶液のポーラログラムについてはすでに研究されており電極反応が明らかにされている¹⁷⁾¹⁸⁾。それらによれば -0.33 V vs. SCE に半波電位を示す第1波はメチル水銀の一電子還元によりメチル水銀ラジカルを生じる反応であり、電極反応はつぎのように考えられている。

第2波は -1.0 V vs. SCE 付近から立ち上がり、半波電位は -1.20 V vs. SCE である。第2波はメチル水銀ラジカルがさらに一電子還元を受け金属水銀にまで還元される反応とされている。すなわち

Fig. 1 Polarograms of CH_3HgCl with varying concentrations of KEX

Concentration of CH_3HgCl : 5.06×10^{-4} mol/l, Supporting electrolyte: KNO_3 2 mol/l, pH: 7.2, Total ionic strength (μ): 2.7, Gelatin: 0.02%.

Equivalence of KEX to CH_3HgCl —

0:0, 1:0.21, 2:0.41, 3:0.62, 4:0.83, 5:1.03, 6:1.55, 7:2.07, 8:2.5

本実験においてもいろいろの CH_3HgCl 濃度におけるこれら還元波の波高を調べた結果、第1波、第2波とも濃度比例性が認められ、第1波の拡散電流を与える -0.6 V vs. SCE における電流値は CH_3HgCl 1 mmol/l につきポーラログラム感度 1/1 において $3.9 \mu\text{A}$ 、同感度のとき第2波 (-1.4 V vs. SCE) では CH_3HgCl 1 mmol/l につき第1波電流を含めて $7.7 \mu\text{A}$ と求められた。なお、これら拡散電流値は水銀柱の高さの平方根に比例し、第1波、第2波とも拡散支配であることが本研究の予備実験において確かめられた。

KEX を添加すると、第1波の波高は減少したが、 -0.6 V vs. SCE 付近から新たなポーラログラム波が現われた。これを第1'波と呼ぶことにした。 -0.85 V vs. SCE 付近にも小さい新たな波が見られたがこの理由は明らかでない。第2波の波高は KEX の増加とともに減少した。なお、KEX の添加により電解セル中には白色の沈殿生成が認められた。KEX 1.03 当量以上では第1波はほとんど消失したが、第1'波および第2波が残存し、また -0.4 V より陽電位側に酸化波が見られるようになった。

以上の結果から、 -0.5 V vs. SCE (第1波)、 -0.95 V vs. SCE (第1'波) および -1.4 V vs. SCE (第2波) における電流値を KEX 当量数との関係、すなわち電流滴定曲線にまとめて示すと図2のようになる。同図には酸化波を与える -0.1 V vs. SCE における相対的電流値も併記されている。図2の電流値は、KEX 添加にともなう体積増加ならびに支持電解質のみに基づく残余電流が補正された値である。KEX 1.0 当量で各波とも明確な折点を示しており、生成物 (沈殿) の組成は 1:1 であることを物語っている。当量点において第1波 (曲線1) の電流値は0となるが、第1'波 (曲線1') および第2波 (曲線2) の電流値は0とならず、可溶性の被還元物質の存在が考えられる。すなわち、 CH_3HgCl -KEX 系での主反応は測定 pH を考慮すると次式

14) E. E. Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", Chemical Publishing Co., Inc., New York (1962) Vol. 4, p. 141.

15) 山崎太郎, 東北大学選研彙報, 7, 117(1951).

16) G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta*, 48, 28(1965).

17) R. Benesh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 3391(1951).

18) 浜本義夫, 小竹森正人, 農化, 35, 48(1961).

Fig. 2 Amperometric titration curves of CH_3HgCl with KEX

Concentration of CH_3HgCl : $5.06 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, pH: 7.2, μ : 2.7

E (V vs. SCE) —

1: -0.5, 1': -0.95, 2: -1.4, 3: -0.1

で表わされる。

同時に第1'波, 第2波を与える可溶性の中性錯体 $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{EX})_{(\text{aq})}$ がつぎの反応によって生成するものと推定される。

第1'波が第1波より負電位に現われるのは, $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{EX})_{(\text{aq})}$ が $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH})_{(\text{aq})}$ よりも安定であるためと考えられる。すなわち電極反応は, 当量点以前では(4)式にしたがい第1波を与え, つぎに(8)式にしたがって第1'波を与える。

さらに引きつづいて第2波では(5)式にしたがって金属水銀とメタンが生成する。KEX 当量点以上で見られる酸化電流は $\text{Hg} \cdot (\text{EX})_2$ 生成ともなる水銀の溶出波であり, 過剰 EX^- に対し濃度比例性がある。図2曲線3の結果から, 添加した KEX は当量点以前ではすべて CH_3Hg^+ によって消費されていることがわかる。

以上, 図1および図2の結果から, 生成している沈殿の溶解度積はかなり小さいが, 同時に生成する可溶性錯体の安定度定数も比較的大きいことが予想される。

KEX のほかに, アミル (KAX), オクテル (KOX) およびドデシルキサンテンゲン酸カリウム (KDX) を用いて同様の実験を行なったが, 1:1 沈殿の生成と可溶性錯体の生成に関しては KEX の場合と同様の挙動が認められた。また, ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムおよびジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いても, KEX の場合と同様なポーログラムおよび電流滴定曲線が得られた。

3.1.2 メチル水銀と KRP との反応: CH_3HgCl -ジエチルジチオリン酸カリウム (以下 KEP と略記する) 系のポーログラムの教例を図3に示す。この場合は CH_3HgCl -KEX 系と若干異なり, 第1波と第1'波との区別が明瞭でない。これは第1波およ

Fig. 3 Polarograms of CH_3HgCl with varying concentrations of KEP

Concentration of CH_3HgCl : $5.06 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, Supporting electrolyte: KNO_3 2 mol/l, pH: 7.2, μ : 2.7, Gelatin: 0.02%

Equivalence of KEP to CH_3HgCl —

0: 0, 1: 0.20, 2: 0.41, 3: 0.61, 4: 0.82, 5: 1.02, 6: 1.53, 7: 2.56

Fig. 4 Amperometric titration curves of CH_3HgCl with KEP

Concentration of CH_3HgCl : $5.06 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, pH: 7.2, μ : 2.7

E (V vs. SCE) —

1': -0.8, 2: -1.4, 3: 0

び第1'波の半波電位が接近しているためと考えられる。KEP 1.02 当量以上で見られるポーログラム波は第1'波に基づくものと考えられる。そこで -0.8 V vs. SCE (第1'波), -1.4 V vs. SCE (第2波) および 0 V vs. SCE (酸化波) における電流値をとって電流滴定曲線を求めると図4を得る。これは CH_3HgCl -KEX 系と同様のパターンを示すが, KEX の場合に比較して第1'波 (曲線 1') および第2波 (曲線 2) の当量点における屈折が顕著でなく, かつ電流値が大き。図4の屈折点は 1:1 組成の生成物の存在を示しているが, 沈殿生成は肉眼的には認めら

Table 1 Limiting currents at equivalence points of collectors to CH_3HgCl

Collector	Limiting current (μA)				Residual fraction of Hg (%)
	$E = -0.5 \text{ V}$	$E = -0.8 \text{ V}$	$E = -0.95 \text{ V}$	$E = -1.4 \text{ V}$	
KEX	0		0.40 (1.02×10^{-4})	0.80 (1.03×10^{-4})	21
KAX	0		0.16 (0.41×10^{-4})	0.30 (0.39×10^{-4})	8
KOX	0		0.10 (0.26×10^{-4})	0.18 (0.23×10^{-4})	5
KEP		1.56 (3.99×10^{-4})		2.96 (3.82×10^{-4})	27
KBP		0.20 (0.51×10^{-4})		0.46 (0.59×10^{-4})	12

E is referred to SCE.

() Represents the concentration of soluble complex, mol/l.

れなかった。KEP のかわりにジブチルジチオリン酸カリウム (KBP) を用いた場合には沈殿生成が肉眼的に認められた。

以上ポーラログラフ法より、メチル水銀とメルカプト型捕収剤とによる 1:1 組成の沈殿ならびに可溶性錯体の生成が明らかである。可溶性錯体の拡散係数を塩化メチル水銀のそれと等しいものと仮定すると、第 1' 波あるいは第 2 波の波高値から可溶性錯体の濃度を求めることができる。表 1 は各捕収剤 1 当量添加の場合の、それぞれの電位における限界電流値と、上記仮定に基づいて求めた可溶性錯体の濃度を示したもので、同表には -1.4 V vs. SCE (第 2 波) の結果から計算したメチル水銀の残留率も付記されている。同表に見られるように、いずれの捕収剤もアルキル基中の炭素数の増加にともないメチル水銀残留率が減少する。

3.1.3 メチル水銀と硫化ナトリウムとの反応: Hg^{2+} イオンは S^{2-} イオンときわめて難溶性の沈殿を生成するので、 KRX や KRP との比較の意味において CH_3HgCl と Na_2S との反応を検討してみた。そのポーラログラムを図 5 に示す。 Na_2S 添加によるポーラログラムの変化は KEX 系で見られると同様の傾向を示し、第 1' 波が -0.9 V vs. SCE 付近に現われる。第 1 波は Na_2S 濃度の増加にともなって減少し、 Na_2S 1 当量以上においては S^{2-} イオンの酸化波が見られるようになる。第 1' 波 (-1.0 V vs. SCE)、第 2 波 (-1.4 V vs. SCE) とともに Na_2S の添加によって若干減少するが、 Na_2S 1 当量以上においてもかなりの波高値を示し、可溶性錯体の生成が明らかである。第 2 波の波高値から、 Na_2S 1 当量添加におけるメチル水銀の残留率を求めると

Fig. 5 Polarograms of CH_3HgCl with varying concentrations of Na_2S

Concentration of CH_3HgCl : $3.01 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, Supporting electrolyte: KNO_3 2 mol/l, μ : 2.7, pH: 7.2, Gelatin: 0.02%

Equivalence of Na_2S to CH_3HgCl —

0:0, 1:0.27, 2:0.64, 3:1.32, 4:1.9, 5:2.6

86% であり、メチル水銀を Na_2S によって除去することは事実上不可能であることがわかる。

3.2 電位差滴定法による検討

メチル水銀と捕収剤とによって生成する沈殿および可溶性錯体の組成をいずれも 1:1 とすると、溶解度積 K_{sp} および安定定数 K_1 は次式で与えられる。

$$K_{sp} = [\text{CH}_3\text{Hg}^+][\text{L}^-] \quad (9)$$

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{HgL}(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{Hg}^+][\text{L}^-]} \quad (10)$$

ただし、 L^- は RX^- あるいは RP^- を表わす。沈殿と可溶性錯体が共存している系では次式が成立する。

$$K_1 = [\text{CH}_3\text{HgL}(\text{aq})]/K_{sp} \quad (11)$$

K_{sp} を求めるためには L^- イオンのきわめて低い濃度を知る必要がある。ポーラログラフ法によって L^- イオンの定量を行なうことも可能であるが、その適用濃度範囲には限度がある。このため銀電極を用い、起電力測定法によって L^- イオン濃度を求めた。

銀イオンと難溶性沈殿を生成する捕収剤イオン (L^-) を含む水溶液中における銀電極の電位は 25°C において次式で表わされる。

$$E = E^\circ - 0.059 \log [\text{L}^-] \quad (12)$$

ただし、 E° は式量電位で、活量と濃度との差を無視すると

$$E^\circ = E_{\text{Ag}}^\circ + 0.059 \log K_{sp}^{\text{AgL}} \quad (13)$$

で表わされる。ここに E_{Ag}° は銀電極の標準電極電位、 K_{sp}^{AgL} は AgL の溶解度積である。 E° は $[\text{L}^-]$ 既知の溶液における E の測定値から実験的にも求められ、 E° が決定されれば起電力測定により (12) 式から問題とする溶液の $[\text{L}^-]$ を求めることができる。 K_{sp} を求めるに必要な $[\text{CH}_3\text{Hg}^+]$ は $\text{CH}_3\text{HgCl}(\text{aq})$ および $\text{CH}_3\text{HgOH}(\text{aq})$ の生成を考慮し (14) 式によって求められる。

$$[\text{CH}_3\text{Hg}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{HgCl}]_t}{1 + K_{\text{Cl}}[\text{Cl}^-] + K_{\text{OH}}[\text{OH}^-]} \quad (14)$$

ただし、 $[\text{CH}_3\text{HgCl}]_t$ はメチル水銀種の全濃度であり、

$$[\text{CH}_3\text{HgCl}]_t = [\text{CH}_3\text{HgCl}]_{\text{add}} - \{[\text{KL}]_{\text{add}} - [\text{L}^-]\} \quad (15)$$

によって算出される。ただし、 $[\text{CH}_3\text{HgCl}]_{\text{add}}$ 、 $[\text{KL}]_{\text{add}}$ はそれぞれ塩化メチル水銀および捕収剤の添加濃度である。

3.2.1 メチル水銀と KRX との反応: CH_3HgCl 溶液 ($5.06 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) 50 ml に KEX ($2.77 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) 溶液を滴下しながら得られた電位差滴定曲線を図 6 に示す。KEX 無添加における電位は Cl^- イオンによって規定されているものであり、当量点以上でゆるやかに変化している負の電位は EX^- イオンによ

Fig. 6 Potentiometric titration curves of CH_3HgCl with collectors

Concentration of CH_3HgCl : $5.06 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (50 ml),
pH: 7.2, μ : 2.7

Concentration of titrants—

KEX: $2.77 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, KEP: $2.71 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,

KBP: $2.09 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Arrows denote the equivalence points.

って規定されるものである。メチル水銀に対する捕収剤の当量点は矢印で示されている。KEX は CH_3Hg^+ イオンにより組成 1:1 の沈殿および可溶性錯体生成にだけ消費されるものと考え、KEX 1 当量以上の添加濃度数点を選び E' を求めた結果 E' の平均値として -0.54 V vs. SCE を得た。この値と $E'_{\text{Ag}} = 0.799 \text{ V vs. NHE}^{(19)} (= 0.553 \text{ V vs. SCE})$ を用い (13) 式から AgEX の溶解度積 $K_{\text{sp}}^{\text{AgEX}}$ を求めると 3.2×10^{-10} を得る。この値は文献値⁽²⁰⁾ 5×10^{-10} と比較してよい一致とみなされる。

上記の E' の値を用い、当量点以前の KEX 添加量 3 点を選び、(12), (14), (15) および (9) 式から $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{EX})$ の K_{sp} を求めた結果、KEX 添加量 3 ml (0.33 当量), 7 ml (0.76 当量) および 8.8 ml (0.96 当量) でそれぞれ 7.7×10^{-16} , 5.5×10^{-16} および 1.0×10^{-14} であり、平均値として 3.8×10^{-15} を得た。この値が表 2 に示されている。

上に得られた K_{sp} の値を用い (11) 式から K_1 を求めることができる。この場合 $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{EX})_{(\text{aq})}]$ は表 1 の -0.95 V vs. SCE および -1.4 V vs. SCE における可溶性錯体濃度の平均値を用いた。結果は表 2 の右欄に記載してある。

KAX, KOX についても電位差滴定曲線の挙動は KEX の場合と同様であった。上述と同様の方法によって求められた K_{sp} , K_1

Table 2 Solubility products (K_{sp}) of precipitates ($\text{CH}_3\text{HgL}_{(\text{s})}$) and stability constants (K_1) of complexes ($\text{CH}_3\text{HgL}_{(\text{aq})}$) at 25°C and $\mu=2.7$

L	K_{sp}	K_1
EX	3.8×10^{-15}	2.7×10^{10}
AX	4.3×10^{-17}	1.0×10^{13}
OX	2.4×10^{-18}	1.0×10^{13}
EP	—	—
BP	3.9×10^{-14}	1.4×10^9

19) 玉虫倫太, “電気化学”, 東京化学同人 (1967) p. 306.

20) J. A. Kakovsky, “2nd Intern. Congr. Surface Activity”, Butterworths Sci. Pub., London (1957) IV, p. 225.

の値は表 2 に示されている。

3.2.2 メチル水銀と KRP との反応：図 6 に見られるように、 CH_3HgCl -KEP 系の電位差滴定曲線は KEX 系の場合と若干異なり、当量点付近における電位の急激な変化が見られず、電位は KEP の添加とともに徐々に負に移行する。これは KEP の場合、 CH_3Hg^+ イオンとの沈殿生成あるいは錯体生成が、KEX の場合のように十分進行せず、遊離の EP^- イオンが当量点以前においてもかなりの量溶存していることに対応づけられる。

KBP になると電位差滴定曲線は KEX 系のそれと類似した形状を示すようになる。KBP について KEX と同様な解析により得られた K_{sp} および K_1 の値を表 2 に示してある。KEP に対しては沈殿生成が明らかでないので計算からは除外した。

表 2 の結果から、 K_{sp} はアルキル基の炭素数の増加にともなって小さくなり、 K_1 は逆に大きくなる傾向が見られる。また KRX は同じ炭素数の KRP よりも、より難溶性の沈殿を生成し、かつ錯体の安定度定数も大きいものと考えられる。これらの結果は、すでに報告した⁽²¹⁾ Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} イオンなどと KRX, KRP による 1:1 錯体の安定度と、その 1:2 難溶性沈殿の溶解度積との関係と同一の傾向であり、難溶性沈殿を生成する捕収剤ほど可溶性錯体も生成しやすいことがわかる。

3.3 KAX によるメチル水銀の除去

イオン浮選法を用いて実際の除去試験を行なう基礎段階として、KAX を用い比較的高濃度の CH_3HgCl (1.33 mmol/l , Hg にして 266 mg/l) に対して浮過法による沈殿除去試験を行なった。試験は 200 ml ビーカーに CH_3HgCl 水溶液を採取し、所定量の KAX 水溶液を加えマグネチックスターラーによりかきまぜ放置し、所定時間後 (100 分および 16 時間) に浮過し、浮液を原子吸光分析により水銀を定量した。ここで比較的高濃度の CH_3HgCl 濃度が高くまた放置時間が長いのは、この方法による除去可能限界を知る目的によるものである。KAX 添加量 (CH_3HgCl に対する当量) と水銀除去率および残留水銀濃度との関係を表 3 に示す。かきまぜ放置時間 100 分の場合除去率が低いのは、コロイド状沈殿の生成に由来するのではないと思われる。16 時間放置すると除去率は上昇するが、浮液中には依然として水銀が検出され、KAX 1 当量で 8 mg/l , 2 当量で 5 mg/l , 3 当量で 6 mg/l を示した。一方、表 1 に見られる KAX 1 当量において溶液中に存在する可溶性錯体濃度は $4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ すなわち水銀にして 8 mg/l であり、除去試験における実験条件の相違や水銀の分析誤差などを考慮すると、両実験における水銀濃度はほぼ等しいと考えることができる。すなわち、KAX によりメチル水銀はかなりの程度除去

Table 3 Removal of CH_3HgCl with KAX after stirring 16 hrs

Equivalence of KAX to CH_3HgCl	Per cent removal	Residual concentration of Hg (mg/l)
1	(77) 97	(60) 8
2	(72) 98	(75) 5
3	(68) 98	(85) 6

Initial concentration of CH_3HgCl : 1.33 mmol/l (266 mg/l Hg).
() Represents the results after 100 min stirring.

21) 南条道夫, 山崎太郎, 東北大学選研集報, 24, 61 (1967).

されるが、KAX を当量以上使用しても「検出されない」という水銀の排出規準を満足する結果を得ることはできず、この理由は可溶性錯体の生成に基づくものと判断される。

メルカプト型捕収剤による無機水銀イオンの除去においては、生成する難溶性沈殿の溶解度積は十分小さく²²⁾、また可溶性錯体の生成は捕収剤の高濃度 (0.1~1 mol/l) において起こるため、廃水処理のような低濃度の水銀を処理する場合には事実上問題にする必要がなく、残留水銀として検出されるものはコロイド状沈殿に原因することについてはすでに報告した⁷⁾。この点、メチル水銀の除去においては、無機水銀の場合と本質的に異なる点であり、有機水銀の除去にさいして留意すべき問題点と考えられる。

4 結 論

メルカプト型捕収剤によるメチル水銀除去の基礎的研究として、アルキルキサントゲン酸カリウム (KRX)、ジアルキルジチオリン

22) $\text{Hg}(\text{EX})_2$: $K_{sp}=3.1 \times 10^{-40}$, $\text{Hg}(\text{EP})_2$: $K_{sp}=1.6 \times 10^{-34}$, 25°C, $\mu=1$ (KNO_3)⁷⁾.

酸カリウム (KRP) と塩化メチル水銀との反応を、ポーラログラフ法および電位差滴定法により検討し、つぎのような結論が得られた。

(1) メチル水銀は KRX と反応して比較的難溶性沈殿を生成するが、同時に可溶性錯体を生成する。

(2) KRX のアルキル基の炭素数の増加とともに沈殿の溶解度積は減少するが、一方、錯体の安定度定数は増加する。

(3) KRP とメチル水銀との反応は KRX の場合と同様の挙動を示すが、KRX に比較して沈殿の溶解度積は大きい。

(4) アミルキサントゲン酸カリウムを用い塩化メチル水銀を沈殿除去した結果、残留水銀濃度 (数 mg/l) は可溶性錯体生成量とはば対応した。

以上のことから、メチル水銀のメルカプト型捕収剤による除去においては、無機水銀の場合と異なり、可溶性錯体生成に基づく残留水銀が不可避的に存在することに注意しなければならないことがわかる。

Fundamental Study on the Removal of Methylmercuric Chloride from Aqueous Solution by Mercapto Collectors

Michio NANJO*, Shinnosuke USUI* and Junzo SHIMOIZAKA**

* Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University; Katahira, Sendai-shi 980 Japan

** Department of Mining and Mineral Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University; Aoba, Aramaki, Sendai-shi 980, Japan

The reaction between methylmercuric chloride and mercapto collector, such as alkylxanthates (KRX) and dialkyldithiophosphates (KRP), has been studied by means of polarography and potentiometric titration in relation to the removal of methylmercuric ion in aqueous solution.

Although methylmercuric chloride gave sparingly soluble precipitate with xanthates, the composition of which was 1:1, water soluble complex was also formed. The solubility products of the precipitates decreased, while the stability constants of the complexes increased, with increasing the number of carbon atoms in alkyl radical (Table 2). Similar behavior was noted in the case of dialkyldithiophosphates, though larger solubility products were given as compared to the xanthate system. The test to remove methylmercuric chloride by precipitation with amylxanthate showed the limited success; the residual concentration of mercury (several mg/l) was inevitable (Table 3). This residual concentration of mercury was in fairly good agreement with that of the complex formed, indicating that it is difficult to remove methylmercuric chloride by mercapto collectors to the level of "not detectable", differing from the case of inorganic mercuric ion where the formation of soluble complex can virtually be ignored.