

ICP 質量分析法によるマグネシウム合金中微量水銀の定量

Determination of trace mercury in magnesium alloys by ICP mass spectrometry

谷 直哉¹⁾

指導教員 上本 道久¹⁾

1) 明星大学大学院 理工学研究科 環境システム学専攻 環境分析化学研究室

キーワード：水銀、マグネシウム材料、ICP 質量分析法、国際標準（ISO）規格

1. 緒言

金属材料は循環利用しやすいが故に地球規模での監視が必要な素材と言える。中でもマグネシウムは実用金属の中で最も軽量であり、比強度及び比剛性がアルミニウムや鉄よりも高いため、自動車や航空機などの輸送機器やカメラやノートパソコンなどの可搬型電子機器を中心に近年使途も使用量も増加している。しかし、マグネシウム材料を造る際に水銀が不純物として混入してしまう。マグネシウム材料中の水銀については溶湯からの鋳造プロセスで気化しているものと考えられていたが、ごく微量の水銀が残留している可能性が出てきた。地球規模での水銀汚染の拡散を防止する「水銀に関する水俣条約」の施行に伴い、2020 年から水銀が含まれている製品の輸出入が制限される。マグネシウム材料中水銀の定量法は本年 7 月に国際標準（ISO）規格化された¹⁾ばかりであり、まだ正しい評価は行われていない。また、水銀以外の不純物の残存量の把握も循環利用や環境放出の観点から急務と言える。そこで、本研究では ISO 規格化された方法での定量は正しく再現できるのか評価すること及び水銀以外の微量成分元素を含めた一斉定量を行えるか検証することを目的とした。

2. 方法

2 種類のマグネシウム合金認証標準物質 65X MGA15 及び 65X MGA16 (MBH Analytical Ltd.) に含まれている微量水銀を、アジレント・テクノロジー・インターナショナル株式会社にて ICP 質量分

析装置 Agilent 7900 proto type (Agilent Technologies Inc.) を用いて測定した。本研究では天然水銀同位体存在度の一番大きい ^{202}Hg と、その次に大きい ^{200}Hg を測定対象とした。水銀を含む試料溶液を装置に導入した際に試料導入系であるチューブ内壁に水銀が吸着してしまうのを防ぐために、錯化剤として L-システイン及びチオシアニ酸カリウムを用いた。マグネシウム合金の酸溶解時に生じる発生期の水素による水銀の還元揮散を抑制するために、酸化剤として過マンガン酸カリウム及び二クロム酸カリウムを用いた。錯化剤や酸化剤による効果を調べ、同時にそれらの添加量についての最適化を行った。また、水銀の回収率が最も高かった際に使用したのと同じ試料溶液を用いて水銀以外の微量成分元素を含めた一斉定量も行った。今回一斉定量を行った水銀以外の微量成分元素はカルシウム (^{42}Ca 、 ^{43}Ca)、鉄 (^{54}Fe 、 ^{57}Fe)、ニッケル (^{60}Ni 、 ^{62}Ni)、カドミウム (^{110}Cd 、 ^{111}Cd 、 ^{112}Cd)、鉛 (^{206}Pb 、 ^{208}Pb) である。水銀の定量は本年 1 月及び本年 9 月の 2 回行い、水銀以外の微量成分元素の一斉定量は本年 9 月に 1 回行った。

3. 結果及び考察

装置に試料溶液を噴霧導入する際に使用する錯化剤には L-システインを用いる方が良好であった (図 1)。また、高濃度水銀標準液を装置へ導入し、その後 4 種類の濃度の L-システインをそれぞれ装置に導入したところ図 2 のようになり、時間と共に ^{202}Hg のイオンカウント数が減少したことから、

チューブ内壁に吸着していた水銀が脱離したことが窺えた。4種類のL-システイン濃度の違いによるイオンカウント数の減少の仕方に差はほとんど無かったため、使用するL-システインの濃度は4種類の中で一番濃度が低い0.01%に決定した。

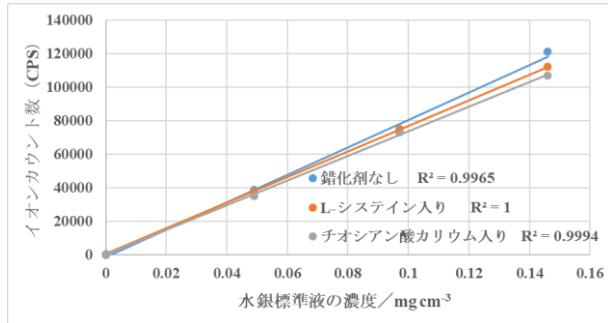


図1. 錫化剤比較のための検量線

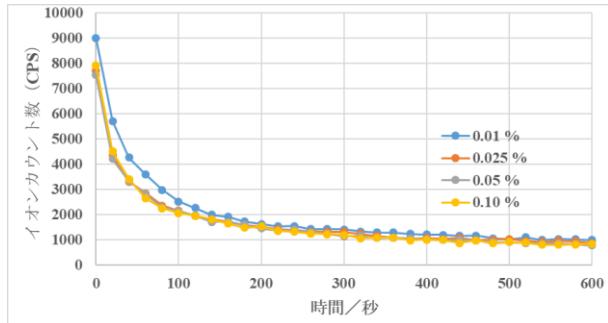


図2. 4種の濃度のL-システインをそれぞれ導入した際の²⁰²Hgイオンカウント数

酸化剤比較のために²⁰²Hg回収率を図3に示す。本年1月に行った測定結果を見ると、マグネシウム合金の酸溶解時には酸化剤として過マンガン酸カリウムを用いる方が良好であり、その最適な添加量は試料0.05gに対し50g dm⁻³の濃度で2.5cm³であった。この条件での水銀の回収率は93%以上となった。本年9月に行った測定結果でも、試料0.05gに対し50g dm⁻³過マンガン酸カリウムを2.5cm³添加することが最も良好であるという結果になったが、その回収率は本年1月の測定結果と比べると約6割程度となっていた。原因として考えられるのは、本年9月に行った測定に用いた試料溶液は、調製してから測定するまでに約1ヶ月の期間が空いてしまったため、何らかの干渉を受けた可能性があると考えられる。また、²⁰⁰Hgの回収率は²⁰²Hgの回収率と同様の結果となった。

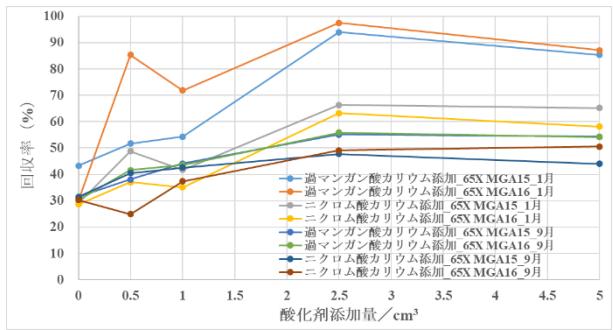


図3. ²⁰²Hgの回収率

水銀の回収率が最も高かった際に使用したのと同じ試料溶液を用いての水銀以外の微量成分元素(⁶⁰Ni, ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pb)の一斉定量の結果を図4に示す。⁶⁰Niおよび¹¹¹Cdは約100%の回収率を示したが、²⁰⁸Pbの回収率は約80%と少し低かった。同時に⁶²Ni, ¹¹⁰Cd, ²⁰⁶Pbの一斉定量も行ったが、これらの回収率は図4で示した同じ種類の元素の回収率と同様の結果となった。⁴²Ca, ⁴³Ca, ⁵⁴Fe, ⁵⁷Fe, ¹¹²Cdに関しては干渉が大きすぎたため、正しく定量を行うことが出来なかった。

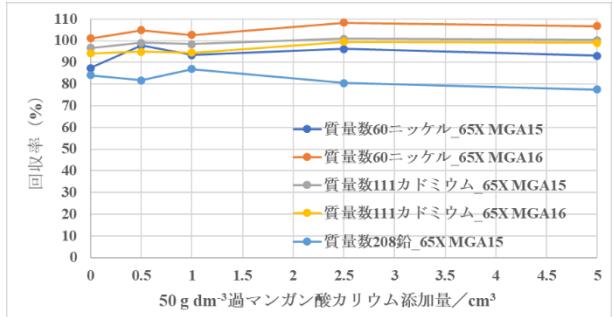


図4. ⁶⁰Ni, ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pbの回収率

4. 今後の展望

この一連の測定を繰り返し行い、再現性の評価を行う。それと同時に、酸化剤(過マンガン酸カリウム)の添加量については具体的な指標が無いため、更なる添加条件の最適化を行う。

また、市販の汎用マグネシウム合金中微量水銀はとても低濃度であるため、カラムを用いた試料溶液中水銀の濃縮を行い、その後定量を試みる。

参考文献

- ISO 20260 : 2019, Magnesium and magnesium alloys—Determination of mercury.