

水素化物発生－無炎原子吸光法によるセレンの定量

加 藤 賢 二

A Study of Selenium Quantitative Analyses through Continuous Hydride Generation Flameless Atomic Absorption Spectrometry (FLA)

Kenji KATOU

Abstract

We attempted to study of selenium quantitative analyses through flameless atomic absorption spectrometry in the water.

Examining a series of analyses on the interfering material and pre-treatment standard, we decided to choose prepared samples use the perchloric acid.

The results were positive. The method became available for selenium analyses in the water.

1 はじめに

公共用水域および工場排水中のセレンの分析法は、1993年1月 JIS K 0102 の改正に伴い67.1法（3, 3'-ジアミノベンジジン吸光光度法）に加えて67.2法（水素化物発生原子吸光法）が採用され、67.2の備考2.において連続式水素化物発生装置の使用が公定法化された。

しかし、67.2の備考2.法のアルゴン－水素フレイム炎による原子吸光法は、マトリックス等の影響は少ないが十分な感度を得られない。また、公定法化はされていないがカーボンチューブによる無炎原子吸光法は感度も良く操作も簡単であるが海水や有機物を多く含む試料ではマトリックス等の影響により良好な結果が得られない。

そこで、マトリックス等の影響が少なく操作の簡単な連続式水素化物発生装置を用いた無炎原子吸光法¹⁾について検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 装置および試薬

2.1.1 装置

原子吸光分析装置は、日本ジャーレル・アッシュ(株)製AA-890型を用い、水素化物発生装置は同社製HYD-1型、水素化物加熱原子化装置は同社製HYD-2型を用いた。

水素化物発生装置の概略図を図1に示した。

2.1.2 試薬

酸は和光純薬(株)製有害金属測定用を用いた。

セレン標準溶液は同社製原子吸光分析用（1000mg/ℓ）を適宜希釈して用いた。

還元溶液は和光純薬(株)製化学用水素化ホウ素ナトリウムを0.5% NaOH溶液に溶かして用いた。

その他の試薬は市販特級品を用いた。

水は、脱イオン蒸留水を用いた。

2.2 試験操作

2.2.1 試料の前処理

試料の前処理法としてJIS K0102 67.2備考2.法および、

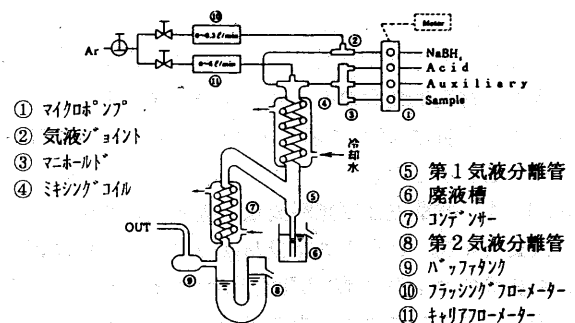
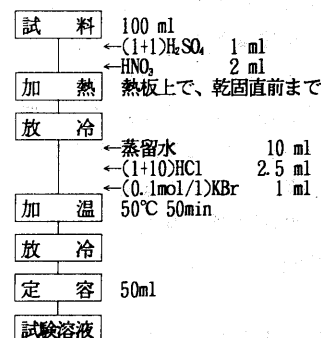


図1 水素化物発生装置概略図

JIS K0102 67.2 備考2 法



過塩素酸分解法

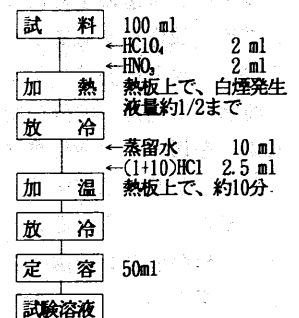


図2 試験操作

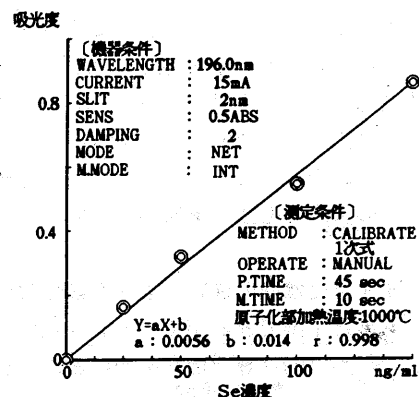


図3 Se検量線および分析条件

前処理検討後の過塩素酸分解法の概略を図2に示した。

2.2.2 原子吸光分析条件

最適原子吸光分析条件を検量線とともに図3に示した。連続式水素化物発生装置の条件は、検討結果後の最適条件を表1に示した。

3 結果および考察

3.1 連続式水素化物発生装置の条件

3.1.1 塩酸濃度と吸光度の関係

水素化物発生装置のマイクロポンプから吸入する塩酸濃度は、図4に示すように4~6N HCl時に吸光度がピーク値を示した。

3.1.2 NaBH₄濃度と吸光度の関係

水素化物発生装置のマイクロポンプから吸入するNaBH₄濃度は、図5に示すように0.5% NaBH₄時に吸光度がピーク値を示したが、試薬の保存性および分析の安定性を考慮して1.0% NaBH₄とした。

3.1.3 アルゴンガス流量と吸光度の関係

水素化物発生装置のキャリアフローメーターに流すアルゴンガス流量は、図6に示すように1.0 l/min時に吸光度がピーク値を示した。

3.1.4 試薬および試料流量と吸光度の関係

試薬(4N HClおよびH₂O)および試料は水素化物発生装置のマイクロポンプによりマニホールドに送られ混合後、ミキシングコイル中でNaBH₄と反応する。

コントロールダイヤル値と流量との関係およびコントロールダイヤル値と吸光度の関係を図7に示した。コントロールダイヤル値の上昇に伴い吸光度も上昇するが、定量ポンプ等の操作性を考慮しダイヤル値は8とした。

3.2 水素化物発生時における共存イオンの影響

海水、工場排水の分析で想定されるマトリックス(一般元素)を選んで水素化物発生時(吸光度)に及ぼす影響を検討した。なお、添加する元素は陽イオンのみならず陰イオンの影響も考えられることから添加試薬の濃度で示した。また、標準のセレン濃度は100ng/mlで統一した。図8にその結果を示した。

さらに、水素化物発生原子吸光法で測定できる元素5種類とJISで妨害を示唆しているニッケル(水素化物発生元素としては対象外)についても検討し図9に結果を示した。

図8から、一般的に存在する元素K、Na、Ca、Mg、Fe、Mnの影響は全く見られず特にK、Naにおいては海水濃度でも十分測定可能であることがわかった。

工場排水に含まれやすいZn、Cuで、Znは影響無いもののCuは3mg/lの濃度でも回収率約50%に低下することがわかった。

図9では、イオン化傾向の違いにより水素化物発生速度に影響がでるものと予測できるが特にSb、AsがSeに対し10倍量、Ge、Snが100倍量で影響を受けることがわかった。

表1 連続式水素化物発生装置条件

項 目	条 件
NaBH ₄	1.0% (0.5% NaOHaq)
Acid	4N HCl
Auxiliary	H ₂ O
Carrier 1	0.2 l/min
Carrier 2	1.0 l/min
Control	8

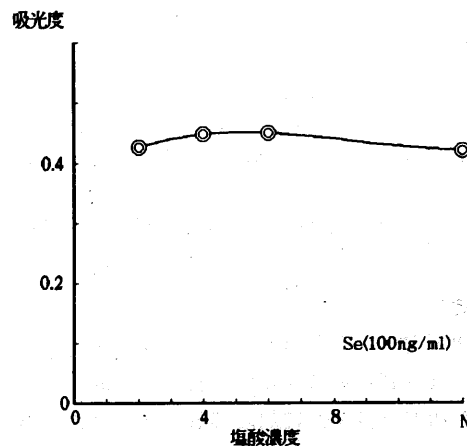


図4 塩酸濃度と吸光度の関係

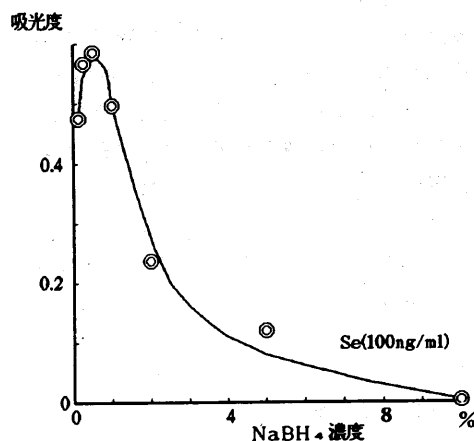


図5 NaBH₄濃度と吸光度の関係

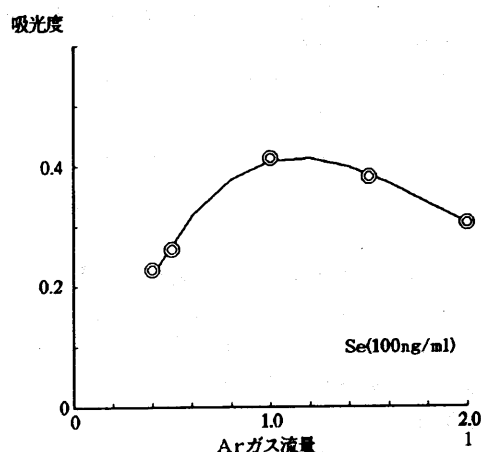


図6 Arガス流量と吸光度の関係

Niは100倍量、Pbは1000倍量で若干の影響が確認できた。

3.3 前処理条件の影響

JIS法におけるセレンの前処理は、図2に示すように硫酸、硝酸による金属の溶解と有機物の分解を実施し、乾固直前まで処理することとしている。

しかしながら、硫酸、硝酸中でセレンはセレン酸として存在していると考えられ、セレン酸の沸点が硫酸より低いことから前処理時にセレンの飛散が考えられる。

そこで、硫酸白煙直後から乾固直前までのセレンの回収率を時間を追って検討し、結果を図10に示した。図10からセレンは比較的短時間で飛散し分析値に大きな影響を与えることがわかった。

セレンの飛散を防止し、かつ、有機物の分解を促す処理として図2中、過塩素酸分解法について検討した。結果を図11に示す。図10と比較して乾固直前まで処理しても回収率の低下は見られなかった。水素化物発生法は還元反応であるため上記過塩素酸分解法を用いることにより試料中に酸化剤が残留しその影響が懸念される。そこで、水素化物発生装置に導入する試料中に硝酸および過塩素酸を添加し、酸化剤の影響を検討した。結果を図12に示した。図12から少量の酸化剤の残留は、分析値に影響ないものと考えられた。

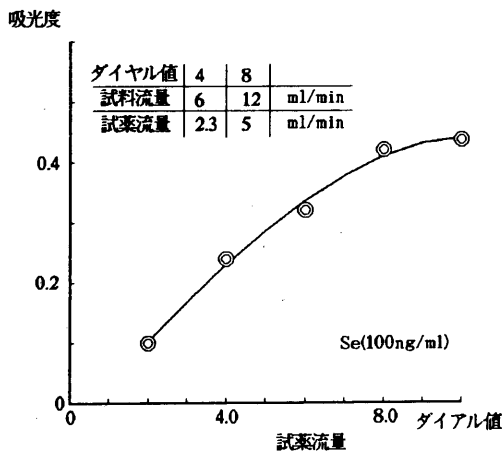


図7 試薬流量と吸光度の関係

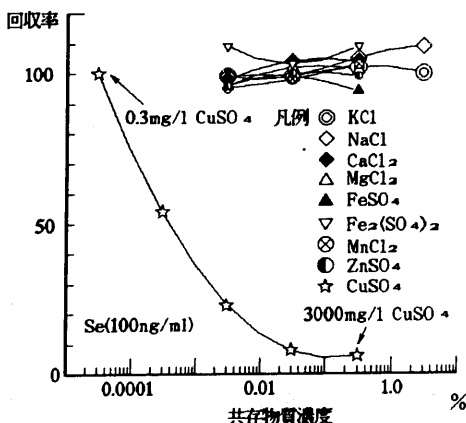


図8 共存物質の影響(一般元素)

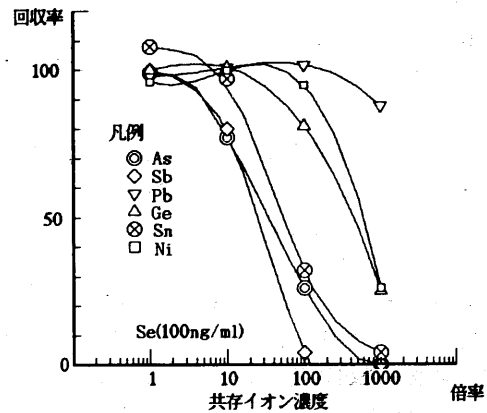


図9 共存イオンの影響(水素化物生成元素)

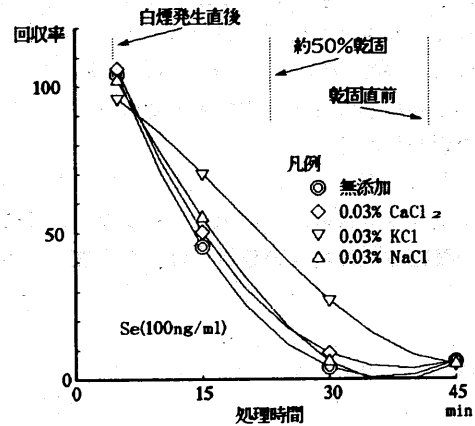


図10 前処理条件の影響(JIS法)

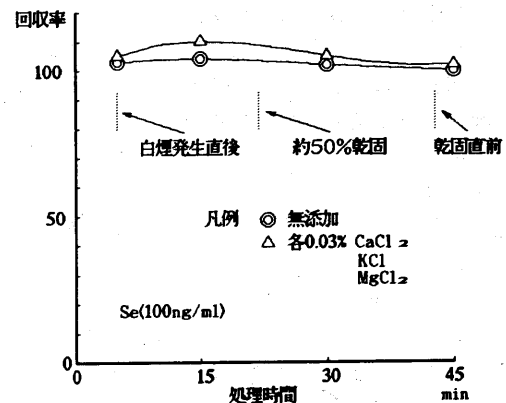


図11 前処理条件の影響(HClO₄法)

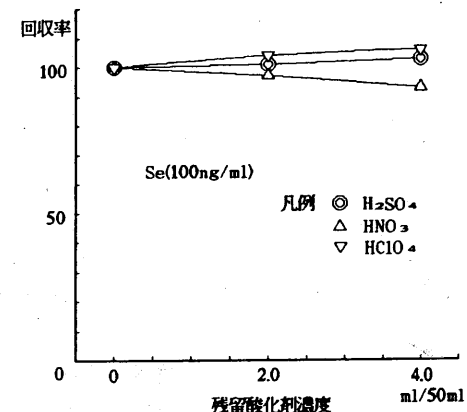


図12 前処理時における残留酸化剤の影響

4 ま と め

セレンの定量法について検討した結果、以下の知見が得られた。

- ① 連続式水素化物発生装置を用いた還元気化無炎原子吸光法を用いることにより簡単な操作で、しかも高感度測定することが確認できた。(濃縮操作なしで、検出限界約 1.8ng/ml)
- ② JIS K 0102 67.2法の前処理法は、硫酸-硝酸灰化時においてセレンの飛散が懸念されたが、灰化時の酸化剤を過塩素酸-硝酸に変えることにより良好な結果を得ることが出来た。
- ③ 妨害元素の検討の結果、水素化物発生原子吸光法で測定できる5元素は影響度の違いはあるものの妨害する。(特に、ひ素、アンチモンといった元素が大きい)さらに、工場排水に含まれやすい銅はセレンの分析に大きな影響を与える。

以上の結果から、銅、ひ素、アンチモンといった元素の共存によりマトリックスの影響が懸念されるため、これら元素の共存が確認された場合の分析には標準添加法を用い

るなどの注意が必要である。

今後の課題としては、マスキング等による妨害元素の処理法についての検討、および、前処理方法において硫酸、硝酸処理から過塩素酸処理に変更したことによる有機物分解過程の状況を実試料を含めて検討する必要がある。

参考文献

- 1)加藤賢二：水素化物発生-無炎原子吸光法によるひ素の定量, 福井県環境センター年報, 21, p. p. 61-64, 1991.
- 2)山本 淳：河川中ヒ素・セレンの高感度・高精度分析, 第20回環境保全・公害防止研究発表会講演集, P. 54, 1993.
- 3)高橋洋子：水素化物発生-原子吸光法による地熱熱水中のひ素(Ⅲ, V)の分別定量, 地熱, Vol. 24, No. 4, p. p. 69-75 (Ser. 99), 1987.
- 4)高塚英男：水酸化鉄(Ⅲ)共沈分離-水素化物発生による天然水中のSe(Ⅳ), Se(Ⅵ)の分離定量, 福井県衛生研究所報, 23, P. P. 46-51, 1985.