

セレン分析法の検討について

土佐林 誠一 辻 貞利 吉田 卓爾 菊地 由生子

要 旨

環境基準項目に追加されたセレンについて、日本工業規格の工場排水試験法により添加回収試験を行ったところほとんど回収されなかったが、試料を加熱分解する過程でビーカー上に時計皿をのせることにより良好な結果が得られた。

また、札幌市内の工場排水、鉱山排水について検査したところ、鉱山排水の一部で $2 \mu\text{g}/\text{l}$ のセレンが検出された。

1. 緒 言

1993年3月における水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の改正により、セレンが環境基準項目に追加された。今回、測定法上の問題点の検討を行ったが、公定法である日本工業規格の工場排水試験法 JIS K 0102 の 67.2 に基づき操作し、添加回収試験を行ったところ、ほとんど回収されなかった。このため、乾固するまで加熱せず、硝酸を含む白煙がおさまった後、数時間加熱するにとどめ、加熱温度についても数段階に設定してみたが、回収率が 32.3~48.5% でありバラツキも大きかった。この原因として蒸気とともにセレンが揮散する可能性が最も高いと考えられたので、これを解消するため、コニカルビーカーの上に時計皿をのせ少し間隙をつくり加熱分解したところ、添加したセレンをほぼ全量回収することができた。

セレン分析に際して、回収率を上げるためには蒸気によるセレンの揮散を防ぐことが必要であることが明らかとなったので報告する。

2. 方 法

2-1 試 薬

硝酸及び硫酸 : 関東化学(株) 有害金属測定用
塩酸 : 関東化学(株) ひ素分析用
セレン標準品 : 和光純薬工業(株) 1000 ppm

2-2 装 置

原子吸光装置 : 日立 Z-8000
水素化物発生装置 : 日立 HFS-2
データ処理装置 : 日立 AA Data Processor
加熱板 : ADVANTEC TP-420

2-3 使用条件

空気圧 : $1.6 \text{ Kg}/\text{cm}^2$
燃料圧 : $2 \text{ Kg}/\text{cm}^2$
波 長 : 196.0 nm
スリット : 1.3 mm

2-4 分析法

(1) 試料 100ml を 200ml コニカルビーカーに取り、硫酸 0.5ml 及び硝酸 2ml を加え、時計皿をのせ少し間隙をつくる。

(2) 加熱板上で、時計皿に水滴がつかなくなり乾くまで加熱する。なお、この時点でコニカルビーカー内には、加えた硫酸約 0.5ml 程度が残っている。また、加熱温度は、15時間程度で時計皿に水滴がつかなくなり乾くのを目安とする。

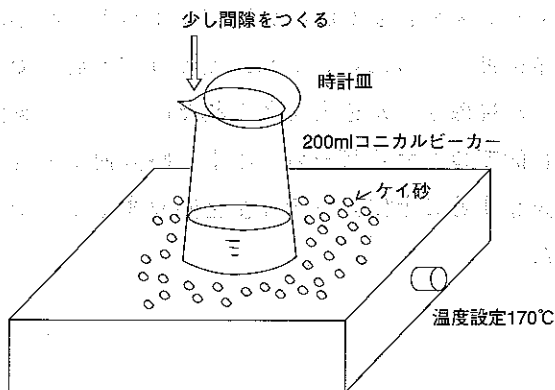
(3) 放冷した後、塩酸 10ml、水 9ml を加え、

100°C水浴で 10分間加熱する。

(4) 放冷した後、水を加えて 20ml とする。

(5) 水素化物発生装置にアルゴンを流し、試験水と塩酸 (1+19)、テトラヒドロほう酸ナトリウム [テトラヒドロほう酸ナトリウム 10 g を水酸化ナトリウム溶液 (1g/ml) 1l に溶かしたもの] を装置に導入し、水素化セレンを発生させる。発生した水素化セレンを加熱吸収セルに導入し、波長 196.0nm の指示値を読む。

(6) 検量線用標準液は、100°Cで 10分間水浴したのち使用する。



加熱板
図 1 加熱分解の概略図

2-5 検量線

検量線の例を図 2 に示す。なお、検量線の直線範囲は 0~4 $\mu\text{g/l}$ である。

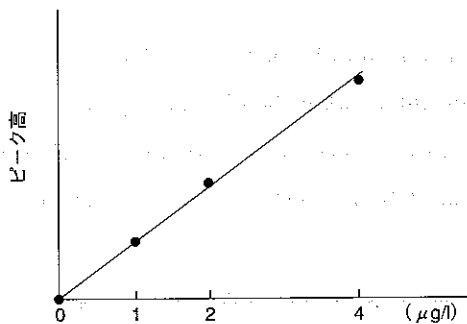


図 2 検量線

3. 結果および考察

3-1 時計皿を使わないで加熱分解を行った場合

日本工業規格では、加熱分解を乾固する直前まですることになっているが、この条件に従ったところ添加回収率が 5% 程度と非常に低かったため、硝酸を含む白煙がおさまった後、数時間加熱することとした。この条件により加熱温度 110°C, 130°C, 150°C, 200°C として各々添加回収試験を行った結果を表 1 に示す。回収率は 32.3~48.5% であり、変動係数は 12.6~46.6% と大きくバラツいていた。

これらの原因としては、硝酸を含む白煙がおさまった後の加熱時間の差、加熱板上の温度のむらなどが考えられる。

表 1 時計皿を使わない場合の加熱温度とセレン回収率及び変動係数 n=3

加熱温度 (°C)	添加濃度 ($\mu\text{g/l}$)	回収率 (%)	変動係数 (%)
110	5	44.2	12.6
130	5	32.3	44.5
150	5	48.5	28.5
200	5	36.0	46.6

3-2 時計皿を使って加熱分解を行った場合

加熱温度を 150°C, 170°C, 200°C として各々添加回収試験を行ったところ、いずれもほぼ回収できたが 150°C に設定した場合加熱分解に要する時間が 60~80 時間程度必要であり、あまり現実的な方法とはいえなかった。加熱温度が 170°C 及び 200°C のときについて、時計皿が乾いた後の加熱継続時間が 0, 2, 5 時間の場合のセレン回収率及び変動係数を表 2 に示す。200°C で加熱した場合、時計皿が乾いた後、さらに加熱を続けると回収率が低下し、回収率のバラツキも大きくなった。170°C で加熱した場合、同様に加熱を続けても、低下の割合は小さく 2 時間程度加熱を続けてもほとんど影響がなかった。

以上のことから、加熱温度は 170°C とすること

にした。なお、加熱板の機種などにより実際の表面温度に違いがあると考えられるので、加熱分解時間が15時間程度になるよう加熱温度を設定すると良い。

表 2 時計皿を使った場合の加熱継続時間とセレン回収率及び変動係数 n=5

加熱温度 (°C)	継続時間* (hr)	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	回収率 (%)	変動係数 (%)
170	0	2	95.3	3.0
	2	2	94.8	3.9
	5	2	56.2	18.5
200	0	2	97.5	3.6
	2	2	89.2	6.6
	5	2	37.2	11.2

* 時計皿が乾いた後の加熱継続時間

3-3 硝酸・硫酸による影響

セレン濃度 $5\mu\text{g}/\text{l}$ の溶液 20ml [(1+1) 塩酸溶液] に硝酸を 1滴添加し、測定したところ、40%ほど高い値を示した。また、硫酸について、同様に 0.5ml 添加し、測定したところ値には影響がなかった。

このことから、加熱分解が終了した時点で硝酸が残っていると正の影響があることが判った。

3-4 札幌市における汚染状況

3-4 札幌市における汚染状況

工場排水、鉱山排水について札幌市の汚染状況を調査したところ、鉱山排水の一部から $2\mu\text{g}/\text{l}$ 程度のセレンが検出されたが、水質汚濁防止法における排水基準の 1/50 であり問題となる値ではなかった。

4. 結 語

セレンを分析する際、公定法によると回収率が非常に低かったが、これは加熱分解の過程でセレンが揮散するためと考えられたので、これを防ぐ目的でコニカルビーカーの上に時計皿をのせる工夫をすることによりほぼ全量回収することができた。

A Fundamental Study Concerning the Analytical Method of Selenium

Seiichi Tosabayashi, Sadatoshi Tuji, Takuji Yoshida and Yuko Kikuchi

The environmental standards were amended and selenium was added to the list of standard items. A test was conducted according to the testing methods for industrial wastewater established by the Japanese Industrial Standard (JIS), and found that the proportion of recovered selenium was very low. As this was probably due to the fact that selenium volatilizes through the process of heat degradation, a dish was placed over the testing unit and it was possible to collect almost all of the selenium.

Industrial and mining effluents in Sapporo were examined and $2\mu\text{g}/\text{l}$ of selenium was found in some of the mining effluents.