

水素化物発生 I C P 同時分析法 におけるセレンの検討

横浜市

○米本 豊

長楽 陽子

下水道法施行令等の改正が行われて4年が経過し、新規規制項目の追加により分析に費やす時間も多くなった。また、サンプルも多様な条件となり、多量のサンプルの分析処理と精度の向上が望まれるようになってきた。横浜市ではセレンの分析は、当初、吸光光度法であったが分析処理や妨害物質による問題等があり、より良い分析法を検討していた。そこで、水素化物発生 I C P 法（以下「I C P 法」という）で行えばヒ素も同時に測定でき、分析の効率化・省力化が可能なことから、I C P 法の導入を図った。

前回報告（第34回下水道研究発表会）の高濃度の重金属・塩類を含有するサンプルの測定は、ヒ素については十分な結果が得られたが、セレンについては回収率・変動係数で十分な結果が得られなかった。今回は公定法の50℃で50分の予備還元の短縮とマスキング剤等の添加による効果について検討し、ヒ素の測定には影響を与えずセレンについてI C P 法で若干の改善ができたので報告する。

1. I C P 装置の仕様及び測定条件

I C P の基本仕様は検出方法がシーケンシャル型、分光器はツェルニターナ型、焦点距離1m、回折格子数3600本/mm、電源の周波数27.12MHz、出力1.8kwの測定器である。ヒ素・セレンの同時測定条件等は表-1に示した。

水素化発生装置は1%水素化ホウ素ナトリウム・塩酸・サンプルの量が等量混合されるタイプの

表-1 測定条件、検出限界

	ヒ 素	セ レ ン
測定波長 (nm)	193.759	196.088
検出限界 (ppb)	0.4	0.4
共通条件		
出力	1.0 (kw)	
プラズマガス流量	16.0 (l/min)	
補助ガス流量	0.5 (l/min)	
測定高さ	14 (mm)	
測定時間	5 sec	
測定回数	3 回	
検出回数	3 回	

装置である。測定時の標準溶液は原子吸光測定用を使用した。水素化ホウ素ナトリウムは化学用、酸試薬は有害金属測定用及びその他の薬品は全て特級以上のものを使用した。

2. 予備還元の見直し

最初に予備還元温度は文献等から100℃とし、予備還元時間を検討した。サンプルは汚泥焼却灰で、沸騰した水に入れて時間を変えた。その結果を表-2に示す。ヒ素・セレンとも100℃としたことで公定法と同等以上の結果が得られ、6分が良いことが分かった。

表-2 加熱時間の検討

加熱時間 (min)	ヒ 素 (mg/kg-w)	セ レ ン (mg/kg-w)
公 定 法	9.80	3.40
0	9.72	3.26
3	10.5	3.50
6	10.3	3.68
10	10.4	3.53
20	10.4	3.32

セレンについては、加熱時間20分で測定値が低くなるのは、塩化セレン・酸化セレンとして飛散してしまうためと思われる。加熱時間0分の場合でも測定できており、高濃度の重金属・塩類のサンプルでなければ予備還元時間無しでも測定できることが確認されている。しかし、ヒ素・セレンの同時分析に於いては、予備還元しないとサンプルによっては低値となる場合がある。これは、標準液では現れないが、実サンプルでは確認された。したがって、検討法では100℃で6分の予備還元を行うことにした。

3. 公定法と検討法の比較

次に公定法と検討法の検量線の比較を行った。繰返しは5回とした。結果を表-3・4に示した。この結果を分散分析した結果、高濃度・低濃度ともにヒ素・セレンで差が見られなかった。検量線では標準液のみで行っているため、ヒ素は3価・セレンは4価となっていて予備還元の違いは無いためであると思われる。

そこで実サンプルを使用しての比較を試みた。同様に繰返しは5回として行った。サンプルへの添加濃度としては排水基準の0.1mg/l(5 μ g/50ml)と最低分析値の0.02mg/l(1 μ g/50ml)とした。サンプルとしては、1 μ gの方には工場排水の特殊サンプル、5 μ gの方には焼却灰の汚泥サンプルとした。

この結果を表-5・6に示した。分散分析したところ、有意水準5%で焼却灰に5 μ g添加した方に差が見られた。これは、表-6の結果から検討法の方が平均濃度が高く添加濃度に近いため、良い結果が得られたためである。このことから検討法の方が高濃度重金属・塩類のサンプルに適していることが分かった。

4. マスキング剤等の効果

次に公定法などに記載されているマスキング剤とEDTAそして臭化カリウムの三倍量の添加による効果を検討した。

添加量としては、臭化カリウム(36%)8ml・酒石酸(50%)5ml・蔞酸カリウム(30%)5ml・EDTA(10%)5mlである。添加するサンプルは、セレン0.32 μ g・ヒ素1.3 μ gを含有している。この結果を表-7・8に示した。

この検討から、蔞酸カリウムと臭化カリウムの三倍量の添加で若干、回収率の改善が見られた。蔞酸カリウムは鉄・銅のマスキング剤であり、臭化カリウムは過塩素酸がサンプル中に残存していると沈殿が生じ、臭化カリウムが消費されている可能性があるため三倍量で添加している。

ヒ素については、どのマスキング剤の場合も良い結果が得られたが、セレンでは若干の回収率の改善となった。また、マスキング剤等の添加濃度が高いので、塩析効果による影響も考えられるが、詳細な確認はまだ行ってない。

表-3 検量線の比較

添加濃度0.5 μ g

		公定法		検討法	
		ヒ素	セレン	ヒ素	セレン
標準液	平均濃度(μ g)	0.493	0.476	0.504	0.483
	変動係数	2.61	4.20	3.91	2.77

表-4 検量線の比較

添加濃度5 μ g

		公定法		検討法	
		ヒ素	セレン	ヒ素	セレン
標準液	平均濃度(μ g)	4.98	4.87	5.04	4.98
	変動係数	0.82	3.57	1.00	1.89

表-5 公定法と検討法の比較 1 μ g

		公定法		検討法	
		ヒ素	セレン	ヒ素	セレン
標準液	平均濃度(μ g)	0.991	0.973	0.982	0.976
	回収率(%)	99.1	97.3	98.2	97.6
	変動係数	2.0	2.5	1.2	1.0
サンプル	平均濃度(μ g)	1.04	2.62	1.07	2.79
	回収率(%)	97.9	97.4	100	101
	変動係数	2.1	2.3	1.7	3.5

表-6 公定法と検討法の比較 5 μ g

		公定法		検討法	
		ヒ素	セレン	ヒ素	セレン
標準液	平均濃度(μ g)	4.99	4.95	5.17	4.97
	回収率(%)	99.8	99.1	103	99.5
	変動係数	1.2	1.9	1.3	2.3
サンプル	平均濃度(μ g)	6.10	4.88	6.21	5.08
	回収率(%)	96.9	91.0	99.2	95.0
	変動係数	3.4	2.4	1.9	2.0

表-7 マスキング剤等の効果 As

	公定法	KBr	酒石酸	蔞酸カリウム	EDTA
濃度(μ g)	5.04	4.97	4.94	4.88	4.92
回収率(%)	100	99.5	98.9	97.6	98.4

表-8 マスキング剤等の効果 Se

	公定法	KBr	酒石酸	蔞酸カリウム	EDTA
濃度(μ g)	4.37	4.44	4.37	4.52	4.09
回収率(%)	87.4	88.8	87.4	90.5	81.9

KBr 三倍量のKBr

最後に、検討法でマスキング剤を添加した場合を検討した。マスキング剤としては、三倍量の臭化カリウムと硫酸カリウムの混合とした。汚泥実サンプルに、ヒ素・セレンをそれぞれ5 μ g 添加して回収率を検討してみた。この結果を表-9・10に示した。分散分析の結果、セレンで公定法と検討法に有意水準5%で差が見られた。検討法の方が平均濃度が高く測定されるためである。マスキング剤等の添加の場合でも差が見られ、効果があることが確認された。

これらの結果から、検討法でマスキング剤等を添加した場合が最良の結果が得られた。追加結果として前回報告したセレンの回収率と再度比べてみた結果を表-11・12に示した。この結果、公定法でマスキング剤を添加しないと40%の変動率であったが、検討法では14%まで下がり高濃度の重金属・塩類のサンプルでも測定可能な結果となった。

5. 考察

高濃度の重金属・塩類を含むサンプルの測定では、一般に変動率・回収率が悪くなる。その対応として希釈・マスキング剤の添加が考えられる。希釈の場合、目的物質の濃度が低いと測定できなくなる。そのため、マスキング剤等の添加を検討した。検討の結果、ヒ素は十分測定されるのに、セレンに影響がでるためセレンの水素化を妨害していると思われる。セレン化水素の発生は、セレンを6価から4価への還元が十分できないと低くなり、この場合の妨害も考えられる。今回、より良い予備還元状態であると考えられる100℃で6分の条件とマスキング剤等の添加により、ある程度の改善が可能となったと思われる。

6. まとめ

前報では、ICP法によるヒ素・セレンの同時分析を行った結果、高濃度の重金属・塩類を含有したサンプルは、セレンが十分に測定できなかった。今回、予備還元時間の短縮とマスキング剤等の添加の検討で、ある程度測定可能な結果が得られるようになった。セレンの分析はヒ素に比べて問題点も多いが、誤差を見込んで分析結果を判断し、今後、ICP法をルーチンの方法として導入して行きたい。

(参考文献)

- 1) 蟻川 芳子ほか：酸素高圧燃焼法—水素化物生成原子吸光法による生体試料中のセレンの定量，日本化学会誌（1991）
- 2) 坂本 俊彦：水素化発生原子吸光法によるセレン分析の下水試料への適応について，第32回下水道研究発表会講演集
- 3) 玉利 祐三ほか：水素化物生成原子吸光法による生物試料中のセレンの定量，分析化学（1992）

表-9 公定法と検討法 サンプル+5 μ g As

	公定法	検討法	公定法マスキ剤	検討法マスキ剤
平均濃度 (μ g)	6.03	6.09	6.03	6.05
回収率 (%)	98.2	99.4	98.2	98.6
変動係数	1.18	0.83	1.70	1.64

表-10 公定法と検討法 サンプル+5 μ g Se

	公定法	検討法	公定法マスキ剤	検討法マスキ剤
平均濃度 (μ g)	4.47	4.77	4.80	4.92
回収率 (%)	83.6	90.0	90.3	92.6
変動係数	2.53	1.48	1.09	1.68

表-11 Se の各測定法による回収率

	原子吸光法	吸光光度法	ICP法	ICP検討法
回収率 (%)	82.3	131	118	101

n=6 汚泥サンプル2+工場排水サンプル4
ICP検討法 検討法でマスキング剤等を添加

表-12 回収率の比較

	ICP法	ICP検討法
回収率 (%)	104	95.8
変動率	40	14

n=10 汚泥サンプル5+工場排水サンプル5
変動率 回収率の変動率