

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用について

横浜市 小座間 国雄

○坂本 俊彦

小野 勝義

1. はじめに

平成6年2月1日の水質汚濁防止法の一部改正により、新規規制物質及びその排水基準が追加指定され、既設の下水処理場に対しては平成6年8月1日より二次処理水の測定義務が生じた。さらに、平成6年9月26日、廃棄物の最終処分に関する基準が一部改正され、平成7年4月1日から施行されることとなった。追加指定された規制項目のうち、セレン又はその化合物の測定については水素化合物発生原子吸光法が分析方法の一つに指定されており、現有の分析機器で対応が可能な測定方法である。

従って、水素化合物発生原子吸光法によるセレン又はその化合物の分析の下水試料、汚泥試料への適用について検討を行ったので報告する。

2. 装置概略及び操作方法

(1) 装置概略

使用した装置は原子吸光度計本体（日本ジャーナルアプティクス AA-8500）、水素化合物発生装置（同、HYD-1）、水素化合物原子化装置（同、HYD-2）から構成され、試料、試薬を連続的に送液、混合し、発生するセレン化水素を加熱吸収セルに導き、吸光度を測定するものである。HYD-1の構成図、及びHYD-2の外観図を図-1、図-2に示す。

(2) 操作方法及び試薬、試料

検討で行った操作フローシートを図-3に示す。

セレン等の金属の標準溶液は市販の原子吸光分析用試薬を希釈して使用した。水素化ホウ素ナトリウムは和光純薬工業製化学用、酸試薬は有害金属測定用及びその他は特級を用いた。試料は本市11か所の下水処理場の流入下水、二次処理水、調整汚泥（輸送汚泥）、2か所の汚泥処理センターの焼却灰及び湿式酸化処理脱水ケーキ、汚泥肥料を用いた。

3. 検討内容

(1) 測定条件、操作条件について

測定条件ではベースライン、ピーク頂点でのハンチング、ドリフトを改善するためにフラッシング流量、キャリアー流量、炉温度、試薬量等について検討し、その結果をもとに検量線の直線性、検出限界値を求めた。

検量線については5～30 $\mu\text{gSe}/100\text{ml}$ で検討し、最終的には1, 2, 3 $\mu\text{gSe}/100\text{ml}$ で検討、作成した。

操作条件では分解方法（王水分解、硫酸・硝酸分解、硫酸・硝酸・過塩素酸分解）、予備還元操作の必要性について、実試料に標準添加したSeの回収率を求めることにより検討した。

(2) 妨害物質について

Se標準液に分解に用いる酸及び金属（Cu, As, Cr, Fe, Cd, Pb, Zn, Ni, Al, Mg, Mn, Ca）の12元素）を段階的に添加し、測定値に及ぼす影響を検討し、さらに実試料に標準添

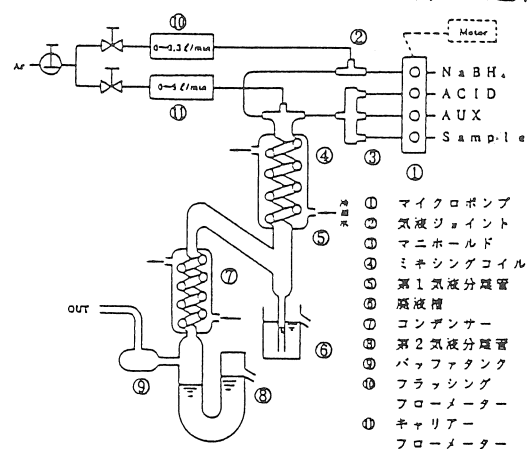


図-1 HYD-1 構成図

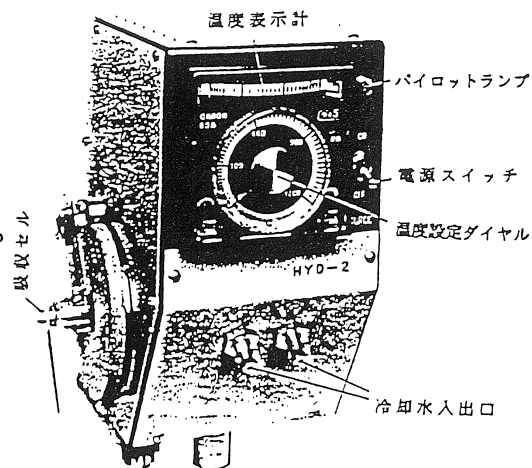


図-2 HYD-2 外観図

加したSeの回収率を求めることにより、共存物質の妨害の有無を検討した。

4. 結果 及び 考察

(1) 測定条件について

ベースライン、ピーク頂点でのハンチング、ドリフトに対しては、原子吸光本体のDamp設定を3→4に変更した。又、送液ポンプの脈流が原因の一つに考えられたため、流量コントロールを最大に設定(9.4ml/min)し、試料流量を自由に変更できるように、別ポンプで送液できるようにした。

フラッシング流量(旋廻0~0.3l/min)はNaBH₄溶液を試料に霧状に吹き付けて反応効率を上げる役目をすると考えられ、従って高めの設定のほうが良いと考え、0.1~0.3l/minについてピーク頂点の形状を検討した結果、フラッシング流量設定を0.3l/minとした。

キャリアー流量(旋廻0~5l/min)についても0.75~2l/minの範囲で同様に検討した結果、低めに設定したほうが指示値が安定する傾向が見られ、かつピーク高さも高くなるため、キャリアー流量については0.75~1.0l/minが適当と考えられた。

炉温度(HYD-2の旋廻)についてはセレン化水素の解離エネルギーは低く、比較的低温度(1000℃ 以下)で原子化状態になるため、標準設定温度は1000℃となっている。この炉温度について900~1060℃、20℃間隔でピーク高さ、形状を調べた結果、1020℃以上の設定でピーク高さがほぼ一定となり、ピーク形状も良好であったので、炉温度は1020~1040℃が適当であろうと考えられた。

NaBH₄の試薬量とピーク高さの変化について検討した結果を図-4に示す。図より試薬量が多くなるに従ってピーク高さ(レスポンス)が低くなっているが、これは試薬量が多い程、発生水素ガス量が増え、全ガス量(アルゴンガス+水素ガス)が増えるため、レスポンスが低くなっていると考えられる。図の結果をもとにNaBH₄溶液の調整は5.0~7.5g/lで良いと考えられた。

試薬の送液量に対する試料の送液量については、試料の送液量を上げすぎるとピークが下がり始める直前にピークが一度上昇して、下がるという現象が見られるようになるため、試薬の送液量より多くならない範囲での設定が望ましいと考えられた。以上の検討の結果をもとに決定した測定条件を下記に示す。

(測定条件)

測定波長: 196nm, ランプ電流: 8mA, Sens: 1.0, Damp: 4, 炉温度: 1040℃
フラッシング流量: 0.3l/min, キャリアー流量: 0.75l/min, 試料流量: 8ml/min
HCl: (1+1) (9.4ml/min), NaBH₄ aq(NaOH3g/l): 7.5g/l (9.4ml/min)

(2) 検量線及び検出限界について

検量線は1~3μg/100mlで作成した。
3μgでのレスポンスは100mVフルスケールの40%弱である。

検出限界についてはS/N=3より
0.2μgSe/100mlと決定した。

(3) 操作条件について

分解方法についての結果を表-1に示す。

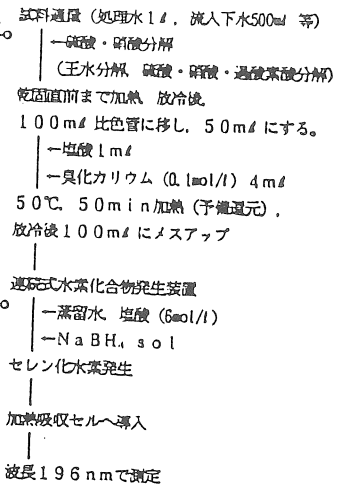


図-3 操作フローシート

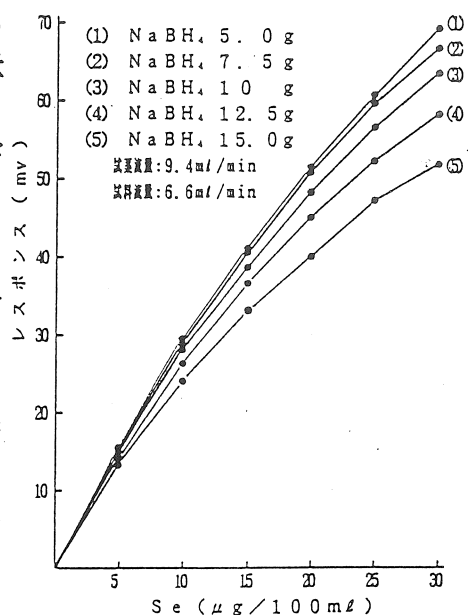


図-4 NaBH₄ 試薬量とピーク高さ

表-1 分解方法による回収率 n=5の平均値, 単位: %

操作方法	王水分解		硫酸・硝酸分解		硫酸・硝酸・過硫酸分解		調整汚泥	液相吸出液
	流入下水	処理水	流入下水	処理水	流入下水	処理水		
(1)	92	93	90	100	74	99	43	88
(2)	99	99	98	100	99	98	97	99

(1): 試料+Se+分解試薬 → 蒸留水煮沸 → 60mlにメスアップ

(2): 試料+Se+分解試薬 → 塩酸+蒸留水煮沸 → 60mlにメスアップ

表より分解後、塩酸+蒸留水で少時煮沸したほうが、回収率が良いことがわかる。

予備還元操作の必要性について検討した結果を表-2に示す。両操作方法には差が見られず、予備還元操作は必要ないと考えられる。

(4) 妨害物質について

分解で使用する酸（硫酸、硝酸、過塩素酸）について（1）：予備還元操作有り（2）：予備還元操作無しは、0.5～2.0mlまで段階的に共存させ、Seの回収率を求めた結果、影響はないことがわかった。

金属の妨害については、妨害が認められた金属について、その結果を表-3に示す。

妨害が認められた金属はAs, Cu, Cr, Feであった。Niについては妨害が有るといわれているが1mg/100mlまででは妨害が認められなかった。これは、試薬の塩酸濃度が高いとNiの妨害抑制効果があるといわれており、本測定では6Nの塩酸を使用しているため、妨害が抑制されていると考えられる。

流入下水、二次処理水中のこれらの金属濃度（mg/l）は過去のデータよりAs 0.003ppm, Cu 0.01ppm, Cr 0.02ppm, Fe 0.1ppmであり、流入下水、二次処理水に対しては妨害は非常に少ないと考えられ、全下水処理場の流入下水（56ppm）二次処理水（96ppm）に対して、Seを標準添加し、回収率を求めたところ、平均回収率は各々、98.8、100.3%であった。

調整汚泥（11ppm）では試料量5～100mlについて検討した結果、20～30mlまでは妨害は認められなかった。

焼却灰、ケーキ、汚泥肥料の溶出液についても試料量50～200mlについて同様に検討した結果、妨害は認められなかった。焼却灰、ケーキ、汚泥肥料の含有量では試料量1gでも回収率は50%程度（汚泥肥料：80%）と妨害が大きく、これについては干渉抑制剤添加も含め、検討中である。

現在までの検討で得られた各試料の最大試料採取量及び定量限界濃度を表-4に示す。二次処理水的环境基準値、排水基準値は各々0.01、0.1mg/lであることから、試料採取量50mlでも十分、環境基準値以下まで測定が可能である。また、溶出液では試料採取量100mlでも、産業廃棄物等の埋立処分の判定基準値0.3mg/lの1/10以下が測定可能である。ただ、試料量は多く採取、分解し、分取して、測定を行う方が実用的であろうと考えられる。

実試料の測定結果では、流入下水、二次処理水で0.5μg/l以下、調整汚泥で20～100μg/l、焼却灰、汚泥肥料の溶出液では10μg/l以下であったが、高分子系流動焼却灰（細粉：3dry-w/v%）の値が高い（駄170μg/l）傾向を示していた。

5. ま と め

連続式水素化合物発生原子吸光光度法によるセレン及びその化合物分析の下水試料及び汚泥試料への適用について検討した結果、流入下水、二次処理水、調整汚泥、焼却灰等溶出液については妨害もなく、低濃度まで測定できることがわかった。今後は、焼却灰等の含有量測定での金属の妨害に対して、干渉抑制剤添加、標準添加法等について検討を行っていく予定である。

表-2 予備還元操作の有無の結果 単位：μg/100ml

操作方法	(A) 実試料+標準添加			(B) 実試料のみ	
	流入下水	処理水	調整汚泥	全処理場流入下水	全処理場調整汚泥
(1)	0.997	1.736	1.321	0.310	0.964
(2)	0.965	1.747	1.334	0.323	0.955

(A): n=5の平均値 (B): 流入下水n=14, 調整汚泥n=11の平均値

表-3 金属の共存量が測定に及ぼす影響

As	添加量	0.0025	0.005	0.01	0.05	0.1
	回収率	98.0	95.6	93.6	74.4	66.4
Cu	添加量	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
	回収率	98.8	94.9	89.4	33.5	25.2
Cr	添加量	0.01	0.05	0.01	0.5	1.0
	回収率	97.2	88.5	83.3	78.6	78.6
Fe	添加量	5.0	10	25	50	100
	回収率	84.9	80.6	71.0	79.0	81.3

添加量：mg/100ml 回収率：%

表-4 各試料の最大試料採取量と定量限界濃度

試料	最大試料採取量	定量限界濃度
流入下水	500 ml	0.0004 mg/l
二次処理水	1000 ml	0.0002 mg/l
調整汚泥	20 ml	0.01 mg/l
溶出液	200 ml	0.001 mg/l
焼却灰等含有	0.1 g	2 mg/wetkg

※ 焼却灰等含有については暫定値である