

報 文

イオン交換分離と加熱セル-原子吸光光度法を用いた
大気粉じん中のセレンの定量

山 重 隆, 大本 幸達*, 重富 康正**

(1978 年 1 月 30 日受理)

大気粉じん中のセレンの定量法が確立された。すなわち、一定量の粉じん試料を過酸化水素を含む濃硝酸で溶かし、抽出液を陽イオン交換樹脂カラムに流し、共存イオンを除去する。溶出液中の硝酸を追い出した後、3.5N 塩酸に溶かしこれに亜鉛末錠剤を加えてセレン化水素とし、石英セル中で原子化させ定量する。セルの温度は 950°C がよく、又セレン化水素の導入速度は 2.5 l/min が最も感度が高かった。又、抽出液に直接亜鉛末錠剤を加え還元気化する方法とイオン交換分離を併用して還元気化する際の共存イオンの影響を調べた。その結果、直接法では鉄(III)、ニッケル(II)、コバルト(II)は水素の発生を促進し正又は負の誤差を、銅(II)、クロム(III)、マンガン(II)は負の誤差を与えるが、イオン交換分離を行うとこのような誤差を除くことができた。又、本法の感度は 1% 吸収で 5 ng/25 ml で従来の方法より数倍高感度で定量できた。

1 緒 言

微量セレンの定量法としては、3,3'-ジアミノベンジン、*o*-フェニレンジアミン、2,3-ジアミノナフタリンを用いる比色法¹⁾²⁾及びけい光光度法³⁾⁴⁾あるいは還元気化-水素炎⁵⁾又は炭素炉⁶⁾⁷⁾による原子吸光光度法などが一般的である。比色法は大気粉じんの分析法としては感度的に十分とはいえない。又、けい光光度法は生物試料への応用がその主流で、多量の金属イオンを含む大気粉じんへの適用には多少の疑問が残る。炭素炉を用いる原子吸光光度法は高感度ではあるが種々イオンによる妨害が大きいので、ジエチルジチオカルバミン酸キレートとして抽出定量する方法もあるが、銅との分離が困難であるといわれている⁸⁾。

著者らは、従来の還元気化-水素炎原子吸光光度法において、亜鉛末単独還元気化法がヨウ化カリウム-塩化第一スズ-亜鉛末還元気化法よりも高感度でしかもヒ素などによる影響が少ないということに着目し、この亜鉛末単独還元気化法を加熱石英セル原子化法と組み合わせることを考えた。そしてこの組み合わせによってセレン

を定量する場合の諸条件を検討するとともにイオン交換分離法を併用して共存する多量の金属イオンを除去する方法も併せて検討し、大気粉じん中の微量セレンの定量に応用した。その結果、高感度で妨害もほとんどなく、フレイムを用いないためノイズも小さく良好な結果が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

原子吸光光度計：日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-8200 型 (2 チャンネル方式) を用いた。なお光源としては、浜松テレビ社製のセレン、重水素中空陰極ランプを使用した。

セレン化水素発生原子化装置：日本ジャーレル・アッシュ社製のセレン化水素発生捕集装置 (ASD-1A)、加熱石英セル装置 (ASD-100-01) 及びセル温度・流量調節装置 (ASD-100-02) を Fig. 1 のように連結した。

分離カラム：内径 0.8 cm、長さ 12 cm の硬質ガラス製カラムに H 型強酸性陽イオン交換樹脂 [Dowex 50 W X8 {(50~100)メッシュ}] をベッド厚さ 7 cm に詰めたものを溶出液速度 (1~2) ml/min の状態で使用した。

セレン標準液 (1000 ppm)：和光純薬製の特級二酸化セレン 1.405 g を水で溶解して 1 l とした。使用に当たっては水で希釈して用いた。

亜鉛末錠剤：メルク社製の分析用亜鉛末 20 g と和光純薬製の酸処理カオリン末 2 g を少量の水でペースト状

* 広島県環境センター：広島県広島市皆実町 1

** 岡山理科大学理学部化学科：岡山県岡山市 理大町 1-1

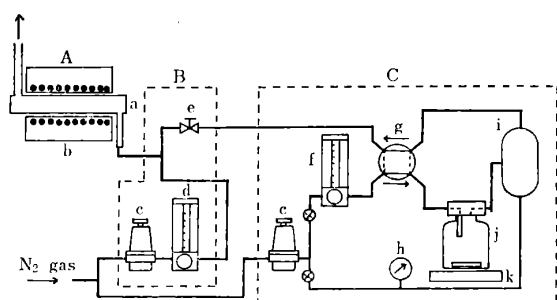


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus used for hydrogen selenide generation and atomization

A: Heated quartz cell unit; B: Cell temperature and gas flow control unit; C: Hydrogen selenide generation and collection unit; a: Quartz cell (ϕ 17 mm $\times$ 240 mm); b: Electric furnace; c: Pressure controller; d: Carrier gas flow meter; e: Anal. gas flow controller; f: Anal. gas flow meter; g: Flow-way change cock; h: Pressure gauge; i: Buffer tank; j: Hydrogen selenide generator; k: Magnetic stirrer

とし、日本ジャーレル・アッシュ社製の錠剤成型器に塗り込めホットプレートを用いて乾燥し作製した。錠剤 1 個の乾燥重量は約 0.8 g である。

キャリアーガス：日本酸素社製の特級窒素をそのまま用いた。

塩酸、硝酸：和光純薬製の有害金属測定用を使用した。

その他の試薬：すべて市販特級品をそのまま用いた。

2.2 分析方法

2.2.1 前処理 試料の一定量（ハイボリュームエアサンプラーによる 24 時間試料採取用紙は 1/4 程度）を冷却器付きフラスコに採り、硝酸 30 ml と過酸化水素水 10 ml を加えて沸騰水浴中で約 4 時間（2 時間後に過酸化水素水 10 ml を追加する）分解抽出する。冷後目ざら漏斗などを用いて抽出液を分離採取し、蒸発乾固する（沸騰水浴上）。固形分を少量の 0.05 N 硝酸で溶解し、イオン交換カラム（溶出液は 0.05 N 硝酸）に通す。この時のカラム流出液を 100 ml のメスフラスコに約 70 ml まで分取し、0.05 N 硝酸を加えて正確に 100 ml とし、これを分析用試料液とする。

2.2.2 定量 分析用試料液の一定量（セレンとして 0.7 μ g 以下を含む）をビーカーに採り、硝酸 5 ml を加えて蒸発乾固する（最後は沸騰水浴上で行う）。これに 3.5 N 塩酸 5 ml を加えて数分間沸騰水浴上で加温後 100 ml の反応びんへ入れ 3.5 N 塩酸で全量を 25 ml とし、回転子を入れてセレン化水素発生捕集装置にセットする。ガス切り替えコックをバイパスから反応系に切り替え、系内を窒素で置換する。約 1 分後にコックをバイ

パスに切り替えて亜鉛錠剤 1 個を反応びんに投入し、1 分後又は圧力が 0.5 kg/cm² になったときコックを反応系に切り替えて分析定量する。なお、分析装置の標準セットは次のようにした。

原子吸光度計

セレン中空陰極ランプ	20 mA
重水素中空陰極ランプ	25 mA
分析波長	196.0 nm

セレン化水素発生原子化装置

キャリアーガス	窒素	1 l/min
分析ガス	窒素	2.5 l/min
原子化セル温度		950°C

3 結果及び考察

3.1 測定条件の検討

3.1.1 塩酸濃度と反応（還元）時間 亜鉛末還元気化法によるセレン化水素の発生速度は、亜鉛量と塩酸濃度すなわち有効原子状水素濃度に支配されるものと考えられる。そこで本装置を用いてセレンを定量する場合の最適反応時間と塩酸濃度を調べる目的で、反応時間を 30, 60, 90 秒の 3 段階に設定し、塩酸濃度を (1~6) N まで変化させた場合の吸光度を調べた。

結果は Fig. 2 のとおりで、反応時間を 60 秒に設定した場合、塩酸濃度 (2.5~4) N の範囲で安定した高い吸光度が得られた。次に 30 秒のものについてみると、4 N 未満では反応時間不足による吸光度低下が、又 4 N 以上では同時に生成する水素による希釈現象と思われる

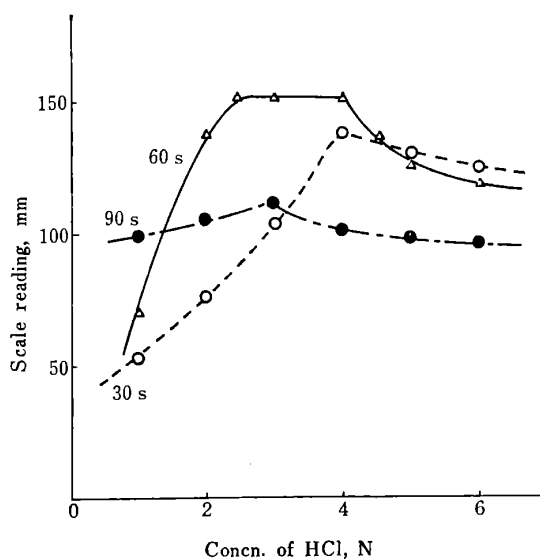


Fig. 2 Effect of concentration of hydrochloric acid on absorbance

Se: 0.5 μ g

吸光度低下が起こる。一方 90 秒では, 上記現象の外に生成したセレン化水素の分解が同時に起こり全体的に低い吸光度となったのではないと思われる。

以上の結果から, セレン定量に当たっての反応系の条件は塩酸濃度 3.5N, 反応時間 60 秒とすることにした。

3.1.2 原子化セル温度 本法は, 従来水素炎中でセレンを原子化させていたものを加熱石英セル内で原子化させる方法であり, セル温度が吸光度に与える影響は大きい。従って, セル温度を段階的に変化させた場合の吸光度とセル温度の関係を Fig. 3 に示した。

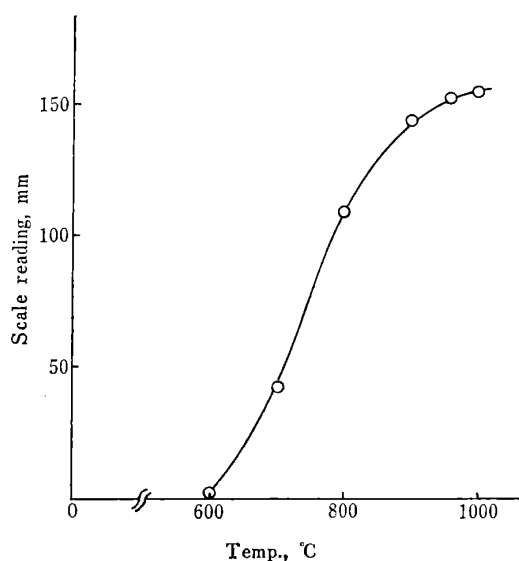


Fig. 3 Effect of cell temperature on absorbance

Se: 0.5 μ g

定量に当たっては, セル温度を 950°C とすることにした。

3.1.3 分析ガス流量 分析ガス流量が吸光度に与える影響を調べるため, キャリヤガスを 1 l/min に設定して分析ガス流量を変化させた。

結果は Fig. 4 のとおりで, (2~3) l/min が最も高く, 3 l/min 以上では低下現象が認められた。これは多量のガスがセルに導入されるためセル内温度が低下することにより起こったものと考えられる。以上のことから, 分析ガス流量は 2.5 l/min とすることにした。

3.2 イオン交換分離

亜セレン酸を硝酸処理してカラムに通した場合, 水で溶出しても流出液 50 ml 以内にほぼ全量が溶出してくるが, 実際の試料中には鉄などの金属イオンが多量に含まれており, 水を溶出液とした場合これらがカラム内でコ

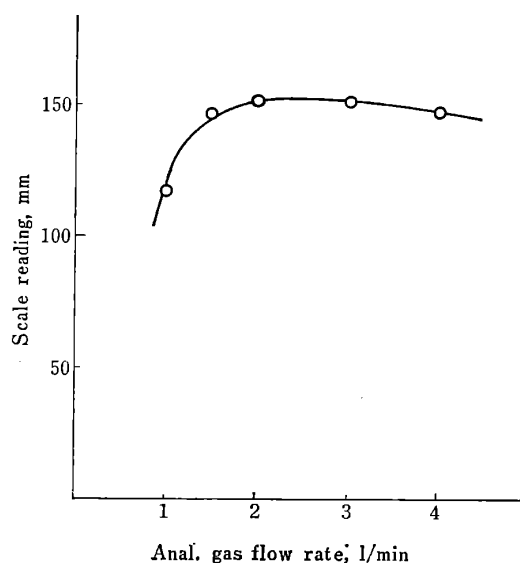


Fig. 4 Effect of analytical gas flow rate on absorbance

Se: 0.5 μ g

ロイド化し, セレンの溶出を不完全にすることも考えられる。そこで 0.05N 硝酸を溶出液として用いるとともに回収率を確認するため, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 μ g のセレンをカラムに通し初流から 70 ml までの流出液を分取し, 2.2.2 の方法で定量した結果, いずれの試料も (100 $\pm$ 3)% の回収率が得られた。

3.3 共存元素の影響

イオン交換分離を併用して還元気化する方法(本法)と直接還元気化する方法でセレンを定量する場合の共存イオンの影響を Table 1 に示した。

直接還元気化する方法では, 鉄(III), ニッケル(II), コバルト(II) は水素の発生を促進させるため正又は負の誤差を, 又銅(II), クロム(III), 水銀(II) はセレン化水素の生成を妨害し負の誤差を与える。しかしイオン交換分離を併用する方法では水銀(II) 以外はほとんど妨害とはならなかった。ヒ素(V), アンチモン(V) は Table 1 から分かるように少量であれば妨害とはならないが, これらの3価は強く妨害することが水素炎を用いる原子吸光光度法で確認されている。本分析法では前処理段階で硝酸-過酸化水素水を用いているため, これらの元素は5価になっているものと考えられる。

3.4 粉じん試料分析結果

ハイボリュームエアサンプラーを用いてガラス繊維製ろ紙(東洋ろ紙社製 GB-100R)上に採取した大気粉じんとビル屋上にある空調用外気取入口ろ過器から採取し

Table 1 Effect of diverse elements

Element	Added as	Added (μg)	Se found (μg)	
			Ion-exchange separated	Not separated
Fe	FeCl_3	10000	0.53	0.56
		5000	0.53	0.49
		1000	0.53	0.56
Mn	MnCl_2	1000	0.49	0.37
Cu	CuCl_2	1000	0.49	0.13
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1000	0.52	0.57
Ni	NiCl_2	1000	0.51	0.45
Mg	MgCl_2	1000	0.49	0.51
Co	CoCl_2	1000	0.51	0.58
Al	AlCl_3	1000	0.49	0.50
Hg	HgCl_2	1000	0.35	0.04
		100	0.47	0.20
Ba	BaCl_2	500	0.52	0.49
Cr	CrCl_3	1000	0.48	0.37
Mo	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1000	0.48	0.48
V	NH_4VO_3	1000	0.51	0.51
K	KCl	1000	0.51	0.51
Na	NaCl	10000	0.52	0.52
		1000	0.51	0.51
As	K_3AsO_4	100	0.51	0.53
		50	0.51	0.52
Sb	SbCl_3	50	0.51	0.52
		10	0.51	0.51
SO_4^{2-}	H_2SO_4	5000	0.51	0.52

Se added : 0.50 μg

Table 2 Determination of selenium in ambient particulates

Sample	Se added	Se found
H. V.-1 (1/4 filter)	0	4.7 ppm
2 (")	0	1.1 "
3 (")	0	5.9 "
4 (")	0	14.3 "
5 (")	0	6.4 "
6 (")	0	18.9 "
A. F. D. (0.5 g)	0	0.95 μg
(")	0.5 μg	1.55 "
(")	1.0 "	1.89 "

H. V. : High volume air sampler; A. F. D. : Air filter dust

た粉じん (A. F. D.) について、2.2 の方法で分析定量した結果を Table 2 に示した。

A. F. D. を用いてセレンを添加した結果は、相対誤差 10% 以内であった。なお、この誤差は分析上の問題よりも粉体試料の不均一性によるところが大きいものと思われる。

4 結 語

陽イオン交換分離と亜鉛末還元気化を併用した加熱石英セル-原子吸光度法による大気粉じん中の微量セレンの定量法について検討した。その結果、検量線は 1 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ まで直線性を示した。又 1% 吸収による感度

は 5 ng/25 ml であり、0.5 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ の標準液による 10 回繰り返しの誤差は $\pm 2.5\%$ 以内であった。陽イオン交換樹脂 カラム 分離法を併用することにより、水銀(II) 以外の鉄(III)、マンガン(II)、銅(II)、クロム(III)、ニッケル(II)、コバルト(II) の影響は完全に除かれた。一方ヒ素、アンチモンは前処理で硝酸-過酸化水素水分解を行っているため 5 価となり、少量であればほとんど影響しない。実試料での影響確認のため重水素中空陰極ランプによるバックグラウンドと標準添加法を行ったが、バックグラウンドはほとんどなく、標準添加による傾きも検量線とほぼ同一であり、大気粉じん中の微量セレンの定量法として有効であった。

本分析法は、鉄、ニッケル、コバルト、銅、クロム、水銀などの金属イオンによる妨害が除かれるため、これらの金属イオンを含むことが予想される工場排水、岩石、ヘドロ、金属材料などの微量セレンの分析法としても有効なものと思われる。

文 献

- 1) K. L. Cheng : *Anal. Chem.*, **28**, 11, 1738(1959).
- 2) JIS K 0102 (1974).
- 3) J. H. Watkinson : *Anal. Chem.*, **32**, 8, 981(1960).
- 4) J. H. Watkinson : *ibid.*, **38**, 1, 92 (1966).
- 5) Y. Yamamoto, T. Kumamaru : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **281**, 353 (1976).
- 6) R. B. Baird, S. Pourion, S. M. Gabriellian : *Anal. Chem.*, **44**, 11, 1887 (1972).
- 7) 鎌田俊彦, 熊丸尚宏, 山本勇麓 : 本誌, **24**, 89 (1975).
- 8) 保田健二, 田口 正, 田村正平, 戸田昭三 : 同上, **26**, 442 (1977).

☆

Ion-exchange separation and determination of selenium in ambient particulates by heated quartz cell-atomic absorption spectrophotometry. Takashi YAMASHIGE, Yukisato OHMOTO* and Yasumasa SHIGETOMI** (*Hiroshima Prefectural Research Center for Environmental Science, Minami-machi, Hiroshima-shi, Hiroshima; **Department of Chemistry, Okayama College of Science, 1-1, Ridai-cho, Okayama-shi, Okayama)

This method consisted of the consecutive three stages of procedure, i.e., the separation of selenium with a column of cation exchange resin, the conversion of selenium(IV) to hydrogen selenide with a pellet of zinc powder and binder, and the sweeping of selenide into a quartz cell of atomic absorption spectrophotometer. A given amount of particulate samples was gently heated in concentrated nitric acid together with a small amount of hydrogen peroxide in a water bath. After removing the insoluble residue, the solution was evaporated to dryness. The residue was taken up into 0.05 mol/l nitric acid, and introduced into a column $\phi 0.8 \times 12\text{ cm}$, packed with Dowex 50WX8 {(50~

100)mesh} in the hydrogen form. The effluent was evaporated to remove nitric acid and the residue was dissolved in 25 ml of 3.5 mol/l hydrochloric acid. The solution containing less than 1 μg of selenium was put into a reaction vessel, a pellet of zinc was added and the solution was covered tightly with the plunger. When the pressure guage reached 0.5 kg/cm², hydrogen selenide evolved was carried away into the cell with nitrogen carrier. Selenium ranging from 0.1 to 5 μg was determined in this way with a error of 3 %. Without the separation by ion exchange, copper, and

chromium much interfered with the determination.
(Received Jan. 30, 1978)

Keywords

Ambient particulate
Atomic absorption spectrometry
Ion exchange separation
Selenium (IV)

低温灰化法における元素の損失

今井 佐金吾*

(1977 年 12 月 7 日受理)

有機物試料を低温灰化する際に、これに含まれる元素群の揮発損失について放射化分析法により検討した。

メンブラン・フィルター又は天然セルロースろ紙上に 25 種の元素を各々 100 μg ずつ個別に添加し、更に灰分増量剤及び共存物質として硝酸マグネシウム又は塩化鉄(III)を 2mg 添加した試料、更に高揮発性の塩化アンモニウム、又は低揮発性の塩化カドミムを 0.1 mmol 程度共存させた試料を調製した。これらの試料はすべて 2 試料 1 組として調製し、その一つを低温灰化し、もう一方は対照用試料として、それぞれ中性子放射化分析した。

その結果、硝酸マグネシウムを灰分増量剤とした場合にヒ素(III)、セレン(IV)、セレン(VI)が 74% から 89% の間の回収率を示し、又、塩化鉄(III)を灰分増量剤とした場合、又は、これに塩化カリウムを共存させた場合、ヒ素(III)、ヒ素(V)、カルシウム、セレン(IV)、セレン(VI)が 55% から 94% であった。この他の元素群については 95% 以上の回収率が得られた。塩化鉄(III)に塩化アンモニウムが共存する場合は、一般に回収率が若干低下する傾向が認められた。炭素微粉末を主成分とし、比較的多量の鉄を含む大気浮遊じんの灰化を想定して、これに類似の系として塩化鉄(III)に黒鉛粉末を共存させた試料では塩化鉄(III)のみの場合と、その回収率に有意な差は認められなかった。

1 緒 言

近年、動物組織、植物組織などの生体試料¹⁾²⁾、食品試料³⁾⁴⁾、そして大気浮遊粒子状物質などの環境試料⁵⁾、その他の元素分析の前処理法として、低温灰化法がしばしば用いられている。低温灰化法の原理、反応機構、燃焼速度、灰化温度などの物理的諸条件については、既に多くの検討がなされている^{6)~9)}。しかし、その際の元素損失についての報告は比較的少ない¹⁾⁵⁾¹⁰⁾。

本研究では、ろ紙上で灰分増量剤としての硝酸マグネ

シウム、及び塩化鉄(III)の存在下で、25 種の元素について放射化分析法による検討実験を行った。更に塩化鉄(III)を増量剤とする場合に塩化カリウム、又は塩化アンモニウムなどの無機塩、そして炭素微粉末を主成分とし、鉄を比較的多量含む大気浮遊じんに類似の系として、黒鉛粉末を、それぞれ共存させた場合の回収率も併せて得られたので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

中性子照射施設：京都大学原子炉実験所，KUR (5 MW)，圧気輸送管 Pn-3 (中性子束 $2.3 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2}$)

* 神戸市環境保健研究所：兵庫県神戸市生田区加納町 1-5