Keywords
Nickel
Spectrophotometry

2-(2-Thiazolylazo)-5-dimethylaminophenol
Triton X-100

海水, 河川水中のセレン(IV), セレン(VI) のけい光定量

由井 収, 平木 敬三, 西川 泰治*, 重松 恒信**

(1976 年 7 月 5 日受理)

海水, 陸水中のセレン(IV) を pH 5 付近より水酸化鉄(III) を担体として完全に捕集すると, セレン(VI) は溶液中に残留する. そこでカプリン酸-クロロホルム抽出法で担体鉄を除去後セレン(IV) を 2,3-ジアミノナフタレン (DAN) けい光法で定量した. 又, 汙液中のセレン(VI) はテルル(IV) を担体として塩酸酸性より硫酸ヒドラジンで還元, 金属テルルに共沈捕集し, DAN けい光法でテルル中のセレンを定量する方法を確立した. その結果, 天然水中のセレン(IV), (VI) を有効に分離定量できた. 又, 浮遊懸濁粒子中の全セレンを定量する方法, 並びに海水中のセレン分析の前処理の条件についても検討考察した. 本法を用いて鴨川, 淀川の河川水及び大阪湾, 和歌山県浦神湾で採取した沿岸水中のセレン(IV) 量として (0.01~0.05) $\mu\text{g/l}$, セレン(VI) 量として (0.03~0.28) $\mu\text{g/l}$ という値を得た.

1 緒 言

海水中のセレンを 2,3-ジアミノナフタレン (DAN) によりけい光定量する方法については既に報告した¹⁾. その方法ではセレン(IV) が定量され, セレン(VI) は定量できない. 一般に, 水溶液中ではセレンはその pH によって HSeO_4^- , SeO_4^{2-} , HSeO_3^- , SeO_3^{2-} などのイオン種として存在し, 中性から弱塩基性溶液中では SeO_4^{2-} , HSeO_3^- が安定な主イオン種であると考えられている²⁾. 海水, 河川水など天然水中のセレンの存在状態としてはセレン(-II), セレン(0), セレン(IV), セレン(VI) の酸化状態の分子種が考えられる. Chau らは海水中のセレンは大部分が亜セレン酸イオンであるとし³⁾, 一方, Sillén はそのほとんどがセレン酸イオンとして溶存すると指摘した⁴⁾. しかし, 水圏特に海水中のセレンの酸化状態を詳細に確かめた研究はほとんど見当たらない. 寺田らは海洋浮遊懸濁粒子, プラクトン中の高酸化種(IV, VI) と低酸化種(0, -II) のセレンの強リソ ン酸分解法による分離定量を行い, 浮遊懸濁粒子

中のセレンは高酸化状態の割合が高いことを指摘したが⁵⁾, この方法は海水中のセレンの状態を明らかにするためには用い難い. そこで先に報告した海水中のセレン(IV) の定量法において, 水酸化鉄によりセレン(IV) のみが完全に捕集され, セレン(VI) が汙液中に残留することに着目し, 汙液中のセレン(VI) をテルル(IV) を担体として添加した後, 塩酸酸性より硫酸ヒドラジンで還元, 灰色状金属テルルに共沈捕集し, DAN けい光法でテルル中のセレンを定量する方法を検討した. その結果, 海水中のセレン(IV), (VI) を有効に分離定量できた. 又, 浮遊懸濁粒子中の全セレン量を定量する方法も確立した. 本法により, 海水, 河川水など天然水中のセレンの酸化状態の解析ができる.

2 装置及び試薬

2.1 装 置

放射能の測定は神戸工業製ウエル型シンチレーションカウンタ {1 $\frac{3}{4}$ " $\times$ 2" NaI(Tl) クリスタル付きシンチレーションプローブ PS 300 トランジスタースケーラー 5A 230} によった.

けい光強度の測定には日立製分光けい光光度計 MPF-2A 型, 並びに同 204 型 (光源はともに 150W キセノンランプ使用) を用いた.

* 近畿大学理工学部化学教室: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

** 京都大学化学研究所: 京都府宇治市五ヶ庄

2.2 試 薬

セレン(IV) 標準溶液：亜セレン酸 H_2SeO_3 0.1633 g を水に溶解し全容を 100 ml とし、1mg Se/ml 溶液を調製した。これを適当に希釈して使用した。

セレン(VI) 標準溶液：セレン酸 H_2SeO_4 0.1836 g を水に溶かし全容を 100 ml とし、1mg Se/ml 溶液を調製した。これを適当に希釈して使用したが、セレン酸中にはセレン(IV) が共存することが多いので水酸化鉄共沈法によりセレン(IV) を除去した後、DAN けい光法により標定した。

テルル溶液：塊状金属テルル（和光純薬KK 製 99.99 %）を一定量採り、濃硝酸に加熱溶解、蒸発濃縮後、過塩素酸の少量を加え蒸発乾固する。不純物として極微量のセレンが存在するので塩酸に溶かした後、共存するセレンを DAN シクロヘキサン抽出法により除去する。水層のテルルを塩酸酸性下で硫酸ヒドラジンにより加熱還元、灰色状金属態とし⁶⁾、グラスフィルター (3G-4) で濾過、乾燥する。このように精製した金属テルルを硝酸に溶解し、1mg/ml 溶液として使用した。精製前のテルル中には約 73 ppm のセレンが存在したが、本処理により 8 ppm 以下に減少した。しかし微量のセレンの定量に際しては使用テルル量に応じテルル中に含まれるセレン量を差し引く必要がある。

^{75}Se 溶液：英国 Amersham の Radiochemical Center より購入した ^{75}Se (5.4 mCi/mg Se, Na_2SeO_3 水溶液) を水でうすめ約 1 $\mu\text{Ci/ml}$ 溶液として使用した。

0.1% 2,3-ジアミノナフタレン溶液：Aldrich 社製 2,3-ジアミノナフタレンを既報¹⁾により精製調製した。

その他の試薬はすべて特級品を、又溶媒類はすべて蒸留法により精製を行った。

3 実験及び結果

3.1 金属テルルを担体とするセレンの共沈濃縮

テルル及びセレン(IV)、(VI) は酸性溶液より硫酸ヒドラジンで還元すると容易に、定量的にそれぞれの単体金属を生成する⁶⁾。そこで微量のセレンを含む塩酸酸性の試料水に担体としてテルル溶液を加え、硫酸ヒドラジンをういて加熱還元し、金属テルルにセレンを共沈凝集する際の条件を ^{75}Se をトレーサーとする方法により検討した。

3.1.1 担体テルル量 ^{75}Se 一定量（キャリアーとしてセレン 5 μg を含む）を人工海水 45 ml 中に加え、これにテルル(IV) を (0.5~20) mg の範囲で変化させて添加する。硫酸ヒドラジン 5 g を加え、ほぼ 1N 塩酸酸性溶液とした後砂ざら上で静かに加熱する。生じた沈殿を熱時、ミリポアフィルター SCWP（平均孔径 8 μ ）を用いて濾過する。ビーカーに付着した沈殿、及びフィルター上の沈殿を熱湯でよく洗浄し、ビーカー壁並びにフィルターホルダーのグラスファネルの部分を新しい SCWP でぬぐい、沈殿とともに小型ビーカーに移す。

これに濃硝酸を加えて加熱し、沈殿を溶解（この操作で SCWP は分解する）、一定量に希釈後その (1~2) ml を採取し放射能強度を測定する。沈殿生成前の溶液の放射能強度よりセレンの沈殿率を求めた結果を Fig. 1 に示す。50 ppm の担体の添加（沈殿の生成が肉眼で認められる程度）で既にセレンの共沈率はほとんど完全であった (99% 以上)。従って DAN けい光法でセレンを定量する際、担体テルル中の不純物としてのセレンが分析結果に影響しないようにできるだけテルルの使用量を少なくすればよい。

Fig. 1 Effect of carrier concentration on coprecipitation of selenium with ash-colored tellurium

Artificial sea water : 45 ml; Se(VI) : 5 μg ; $(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$: 2 g; 1M HCl solution

3.1.2 塩酸濃度の影響 微量のセレンを担体テルルとともに硫酸ヒドラジンで還元する際の塩酸濃度のセレンの共沈率に及ぼす影響を 3.1.1 の方法に準じて調査した。その結果は Fig. 2 に示したように、海水組成の溶液では 0.1M 塩酸酸性で既にセレンの共沈率は 95% 以上となり、4M 塩酸酸性溶液までほぼ一定の最高共沈率を示すが、6M 以上の酸性下では沈殿を生じない。従って海水試料中のセレンの濃縮には (0.5~4)M 塩酸酸性がよい。一方、陸水のように塩類、特に塩素イオン含量の少ない試料に対しては (4~6)M の塩酸濃度が適当であった。

Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration

Artificial sea water : 45 ml; Se(VI) : 5 μg ; Te(IV) : 10 mg; $(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$: 2 g

3.1.3 硫酸ヒドラジン量 還元剤として使用する硫酸ヒドラジン量のセレンの共沈率に及ぼす影響について検討した結果を Fig. 3 に示した. すなわち, 試料水 50 ml 中に 5 μ g セレン及び 10mg のテルルを含む溶液に対して 2 g 以上の硫酸ヒドラジンを使用すると 99% 以上のセレンの共沈率を示す. しかし, 海水中のセレンを定量するには海水 (1~3) l を必要とするので¹⁾, (100~300) g の硫酸ヒドラジンを要する. この場合, 使用硫酸ヒドラジン中には不純物としてのセレンは含有していなかった.

Fig. 3 Effect of hydrazine sulfate concentration
Artificial sea water : 45 ml; Se(VI) : 5 μ g; Te(IV) : 10 mg

3.2 セレン(IV)-セレン(VI) の分離定量

以上のように溶液中の微量のセレン(IV), (VI) は灰色還元体金属 テルルを担体として有効に共沈捕集できた. そこで, 天然水中のセレン(IV) を水酸化鉄で共沈捕集した後, 母液中のセレン(VI) をテルル共沈法で捕集し, セレン(IV)-セレン(VI) の分離定量を試みた.

人工海水 {(50~500) ml} にセレン(IV), (VI) のそれぞれ一定量を添加し, pH を 5~6 に調節し, 十分かき混ぜながら塩化第二鉄溶液 {鉄(III) として (10~30) mg} を加える. (2~3) 時間以上放置した後, SCWP で濾過する. 沈殿を可及的少量の塩酸に溶かして全容を 25 ml, 又は 50 ml の定容とする {セレン(IV) フラクション}. 一方, 母液は 1M 塩酸酸性溶液とした後, テルル溶液 {テルル(IV) として (10~20) mg} を加え, 硫酸ヒドラジンを加えて (80~100) °C で加熱, 還元する. 生じた沈殿を 3.1.1 の操作に従って処理するが, 硝酸による蒸発濃縮の際, 過塩素酸の少量 {(0.5~2) ml} を加えて, 硝酸を完全に揮散除去する. 得られた残さを 6N 塩酸に溶かし, 3 分間沸騰させ, セレン(VI) をセレン(IV) に還元し一定量に希釈する {セレン(VI) フラクション}.

セレン(IV) フラクションの一定量を採り, 1M 酢酸 3 ml を加え, 飽和酢酸ナトリウム溶液で pH を 5 に調

節し, 1M カプリン酸クロロホルム溶液 10 ml で鉄を抽出除去する⁷⁾⁸⁾. 水層をクロロホルムで洗浄した後, ビーカーに移し, 0.1% DAN 溶液を 5 ml 加え, 次いで 0.1M EDTA 溶液, 0.1M フッ化ナトリウム溶液をそれぞれ 0.5 ml 加え, 塩酸で pH を 1 に調節する. 50 °C で 20 分間加熱, 冷却後分液漏斗に移し, シクロヘキサン 10 ml で抽出する. 有機層を脱水し, 0.1 μ g ウラニン/ml 標準溶液を対照に, 375nm 励起による 520 nm のけい光強度を測定する. セレン(VI) フラクションについても, その一定量を採り, DAN 溶液を添加後セレン(IV) フラクションと同様の操作に従ってセレンをけい光定量する. いずれの場合も, 担体として用いた鉄(III), テルル(IV) 溶液中のセレン濃度はあらかじめ定量しておき, 濃度の補正をしておく必要がある.

この操作により, 人工海水中のセレン(IV), (VI) を分離定量した結果を Table 1 に示す. セレン(IV), (VI) いずれも 95% 以上の好回収率で相互の分離定量ができた.

Table 1 Determination of selenium(IV) and selenium(VI) in artificial sea water

No.	Artificial sea water (ml)	Added (μ g)		Found (μ g)		Recovery (%)	
		Se(IV)	Se(VI)	Se(IV)	Se(VI)	Se(IV)	Se(VI)
1	50	5.0	5.0	4.85	4.87	97.0	97.4
2	500	5.0	5.0	4.82	4.80	96.5	96.0
3	50	0.5	0.5	0.49 ₀	0.49 ₂	98.0	98.4
4	500	0.5	0.5	0.49 ₀	0.47 ₀	98.0	94.0
5	500	0.3	0.3	0.29 ₀	0.30 ₅	96.6	101.6
6	500	—	0.1	—	0.10 ₂	—	102.0

3.3 海水, 河川水中のセレン(IV), (VI) の定量

3.3.1 試料の保存と前処理 天然水, 特に海水中の微量金属イオンは鉄, アルミニウムなどの水酸化物を除掃担体として共沈されやすい⁹⁾. 又, このような比較的分子量の大きい水酸化物はポリエチレン容器あるいはガラス容器壁に採取後かなり早期に著しく吸着される傾向がある¹⁰⁾. 特に天然水中のセレン(IV) は水酸化鉄に共沈されやすいので¹⁾, 試料採取後の保存中に器壁に吸着される可能性があり, これが分析結果に大きな影響を及ぼすことが考えられる. そこで, 試料の保存と処理法について検討した.

大阪湾で採取した海水を 20 l のポリエチレン製容器に取り TM-3 (東洋メンブラン フィルター, 平均孔径 0.3 μ) で濾過, 密閉保存し, 一定期間後にその 2 l を採り, 1M 塩酸酸性としてテルル共沈法によりセレンを共沈濃縮し, 3.2 の操作に従って全セレン [(IV)+(VI)] 量を定量した. 結果を Fig. 4 に示す. このように保存

Fig. 4 Effect of storing in polyethylene bottle on selenium determination

時間が長くなるほどセレンの分析値が減少し、セレンが器壁などに吸着され溶液から取り除かれてゆくことを示す。従って試料水は採取後できるだけ速やかに処理することが望ましい。又、セレン(IV)は比較的早期に水酸化物など浮遊懸濁粒子に吸着されるので、採取後あらかじめ各種孔径のフィルターで濾過し、粒子状物質と溶液とに分離しておくことが望ましい。

このような目的で大阪府泉南郡岬町で採取した海水試料について保存中のセレン(IV)の挙動を調べた結果をTable 2に示した。すなわち、同一地点より5 lのポリエチレン容器3個に海水試料をそれぞれ5 lずつ分ち取り、それぞれについて次の処理を施した。i) 濃塩酸100 mlを加え、1週間放置後水酸化鉄共沈法でセレン(IV)を定量した。ii) 採取後直ちにTM-3で濾過し、濾液中のセレンを水酸化鉄共沈濃縮し、セレン(IV)を定量した。又、ポリエチレン容器壁に吸着したセレンは希塩酸で浸出後定量し、TM-3上に保持された浮遊粒子は3.3.2の方法で定量した(3.3.2の方法では粒子中に保持された全セレン量を定量できる)。iii) 採取試料を1週間放置後ii)の操作に準じて処理した。

Table 2より分かるように全セレン量が1 l当たり $0.09 \mu\text{g}$ を示す試料において、 0.3μ 以上の粒子中に保持されたセレン量の占める割合もかなり多く、かつ放置

Table 2 Effect of pretreatment for selenium determination in sea water

No.	Sample taken (l)	Pretreatment	Se(IV) in filtrate ($\mu\text{g/l}$)	Se(IV) in vessel wall (μg)†	Se on filter [TM-3] ($\mu\text{g/l}$)
1	5	Conc. HCl 100 ml added	0.09 ₀	—	—
2	5	Filtered with [TM-3], immediately	0.03 ₂	0.00 ₃	0.03 ₃
3	5	Filtered with [TM-3], after a week	0.01 ₃	0.01 ₆	0.04 ₃

† 5 l polyethylene bottle

中に容器壁への吸着が明らかに認められる。かつ, ii), iii)の各部のセレン量の和がi)の全セレン量より少ないことはセレン(IV)とセレン(VI)の平衡が右に移行する場合もありうることを示唆している。従って採取した海水は直ちに濾過した後、速やかにセレン(IV)とセレン(VI)を3.2の方法で分離し、定量する必要がある。

3.3.2 浮遊懸濁粒子中のセレンの定量

3.3.1で試料水の前処理として濾過法による粒度分画が必要であることを示したが、フィルター上に保持された浮遊懸濁粒子中のセレンの定量法について検討した。東洋メンブランフィルター TM-3, TM-300 はいずれもその成分がニトロセルローズであるため、乾燥状態で灰化すると爆発的に燃焼するので試料が散逸する。そこで次のような操作により灰化を円滑にした。

海水一定量を TM-300, TM-3 で濾過し、フィルターをシリカゲル入り真空デシケーター中で乾燥する。十分乾燥後、東洋濾紙 No. 5A (ϕ 9 cm) で包みこれに飽和炭酸ナトリウム溶液 (0.5~1 ml) を滴下し湿らせる。白金るつぼ中で静かに灰化する(完全灰化後の強熱により熔融状態になる)。融解物を水に溶かし、少量の塩酸を加えて中和した後ビーカーに移し、中和に用いたと同量の濃塩酸で白金るつぼを洗浄しビーカーに加える。(2~3) 分間煮沸しセレンを4価に還元し、25 ml に希釈する。その一定量を採り(浮遊懸濁粒子中に鉄などが多い試料についてはカプリン酸抽出法を適用して鉄などを除去後)、DAN けい光法でセレンを定量する。

メンブランフィルター SC 及び東洋メンブランフィルター TM にセレン(IV)一定量を吸収させ、上記処理法に従ってセレンを分析した結果の1例をTable 3に示す。この方法により海水中の浮遊懸濁粒子に含まれるセレンが効果的に定量できる。

Table 3 Determination of selenium on filter paper with DAN fluorometry

No.	Se(IV) added (μg)	Se(IV) found (μg)	Recovery (%)	Filter paper
1	1.0	0.93 ₅	93.5	MF. SC ϕ 47 mm
2	1.0	0.94 ₇	94.7	TM 300 ϕ 70 mm
3	0.5	0.49 ₂	98.4	TM 3 ϕ 47 mm
4	0.1	0.09 ₉	99.0	TM 3 ϕ 70 mm
5†	^{75}Se 47000 cpm	45300 cpm	96.4	MF. SC ϕ 47 mm

† Radioisotopic method

3.3.3 海水、河川水中のセレン(IV)、セレン(VI)及び浮遊懸濁粒子中のセレンの定量 試料水 (2~3) l を採取し、TM-300, TM-3 を用いて順次濾過し粒子分画する。濾液に塩化第二鉄溶液 [鉄(III)として 30 mg] を

Table 4 Determination of selenium(IV) and selenium(VI) in natural water

No.	Sample	Se $\mu\text{g/l}$			Se(IV)/Se(VI) in filtrate
		Sestone†	Se(IV) in filtrate	Se(VI) in filtrate	
1	River of Kamo, Demachiyana, Kyoto Pref. June, 1974. pH : 6.9	8 μ : 0.01 ₀ 0.3 μ : 0.00 ₆	0.01 ₀	0.08 ₄	0.12
2	River of Yodo, Kema, Oyodo, Osaka Pref. June, 1974. pH : 6.6	3 μ : 0.05 ₀ 0.3 μ : 0.01 ₃	0.01 ₇	0.08 ₇	0.19
3	Mouth of Kanzaki river, Osaka Pref. Oct., 1974. d : 1.016, Cl : 10.8%, pH : 7.5	3 μ : 0.05 ₃ 0.3 μ : 0.05 ₉	0.00 ₆	0.17 ₁	0.04
4	Offshore of Sakai, Osaka Pref. Oct., 1974. d : 1.025, Cl : 17.0%, pH : 8.2	3 μ : 0.01 ₀ 0.3 μ : 0.00 ₆	0.02 ₀	0.10 ₀	0.20
5	Offshore of Misakicho, Osaka Pref. July, 1974. d : 1.025, Cl : 17.9%, pH : 8.2	8 μ : 0.00 ₆ 0.3 μ : 0.04 ₇	0.04 ₇	0.28 ₃	0.17
6	Bay of Urugami, Wakayama Pref. (Surface) July, 1974. d : 1.020, Cl : 16.2%, pH : 8.1	0.3 μ : 0.00 ₄	0.02 ₆	0.10 ₃	0.25
7	Bay of Urugami, Wakayama Pref. (25 m depth) July, 1974. d : 1.023, Cl : 19.1%, pH : 8.1	0.3 μ : 0.00 ₇	0.05 ₅	0.09 ₆	0.57
8	Offshore of Urugami, Wakayama Pref. (Surface) July, 1974. d : 1.019, Cl : 15.5%, pH : 8.1	0.3 μ : 0.00 ₂	0.02 ₆	0.03 ₆	0.72

† Sestone was filtered with Millipore filter (pore size: 8 μ) or Toyo Membrane filter (pore size: 0.3 μ , 3 μ).

かき混ぜながら添加する。このとき溶液の pH が 5 以下にならないように注意し、水酸化鉄を沈殿させる。この操作により沈殿中にセレン(IV) が、又溶液中にセレン(VI) が残留し両者が分離できる。以後 3・2 の操作に従ってセレン(IV), セレン(VI) を定量する。フィルター上に保持されたセストン中のセレンは 3・3・2 の方法に従って定量する。

京都市鴨川, 大阪府淀川の河川水及び大阪湾, 和歌山県浦神湾で採取した海水試料についてセレンを分析した結果を Table 4 に示す。

河川水並びに沿岸海水中のセレン(IV) 量は (0.01~0.05) $\mu\text{g/l}$, セレン(VI) 量は (0.03~0.28) $\mu\text{g/l}$ で, セレン(IV)/セレン(VI) は (0.1~0.7) と大きく変動している。又, セストン中のセレン量の占める割合も試料によって変動が大きい。

4 結 語

海水, 河川水などのセレンの状態分析をするための基礎的条件を詳細に検討し, 粒子分画, セレン(IV), (VI) の分離分析法を確立した。その結果を沿岸海水, 河川水に適用したところ, セレン(IV) 量として (0.01~0.05) $\mu\text{g/l}$, セレン(VI) 量として (0.03~0.28) $\mu\text{g/l}$ という値を得, セレン(IV)/セレン(VI) 比は一定でなくかなり変動して溶存していた。

本研究を遂行するに当たり, 研究費の一部は文部省科学研究費特定研究 I 並びに近畿大学 学内助成金 によった。記して感謝の意を表する。

(1974 年 4 月, 日本化学会第 30 年会において講演)

文 献

- 1) 平木敬三, 由井 収, 平山 宏, 西川泰治, 重松恒信: 本誌, **22**, 712 (1973)。

- 2) G. Charlot 著, 曾根興三, 田中元治訳: “定性分析化学”, II, p. 419 (1964), (共立出版)。
- 3) Y. K. Chau, J. P. Riley: *Anal. Chim. Acta*, **33**, 36 (1965)。
- 4) L. G. Sillén: *Soensk Kem. Tidskr.*, **75**, 161 (1963)。
- 5) K. Terada, T. Ooba, T. Kiba: *Talanta*, **22**, 41 (1975)。
- 6) 分析化学便覧, 日本分析化学会編, p. 227 (1971)。
- 7) M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Goto, in D. Dyrsen, J. O. Liljenzine, J. Rydberg: “*Solvent Extraction Chemistry*”, p. 154 (1967), (North-Holland, Amsterdam)。
- 8) 平木敬三, 由井 収, 平山 宏, 西川泰治: 日本化学会第 28 年会講演予稿集, II, p. 801 (1973)。
- 9) 石橋雅義, 東 慎之介: 日本塩学会誌, **12**, 322 (1958)。
- 10) 西川泰治, 平木敬三, 森重清利, 土山 晃, 重松恒信: 本誌, **17**, 1092 (1968)。

☆

Fluorometric determination of selenium(IV) and selenium(VI) in sea water and river water.
Osamu YOSHII, Keizō HIRAKI, Yasuharu NISHIKAWA* and Tsunenobu SHIGEMATSU** (*Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka; **Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokanoshō, Uji-shi, Kyoto)

A simple and convenient chemical separation procedure for determination of Se(IV) and Se(VI) by spectrofluorometric analysis is proposed and applied to the study of the valence state of Se(IV) and Se(VI) in sea water and river water. Immediately after the collection of water samples, (2~3) l of sample water was filtered through a 3 μ and a 0.3 μ pore-size Membrane filter successively. Thirty milligrams of Fe(III) as FeCl_3 was added to the sample water with continuously stirred and pH of the solution was maintained to 5. After being allowed to stand for (2~3) hrs., the precipitate was filtered. By this time, Se(IV) was coprecipitated with Fe(OH)_3 , and Se(VI) was remained in filtrate completely. The

precipitate was dissolved in (1~2)ml of concentrated hydrochloric acid and diluted to 25 ml with water. To remove Fe(III), an aliquot of the solution was taken, 3 ml of 1 M acetic acid was added to the solution, and pH of the solution was adjusted to 5 by adding saturated sodium acetate solution. The solution was extracted with 10 ml of 1 M capric acid-CHCl₃ solution. The aqueous layer was washed with CHCl₃, and Se(IV) was measured by 2,3-diaminonaphthalene(DAN) fluorometric method [This Journal, **22**, 712 (1973)]. Selenium(VI) in the filtrate was concentrated by tellurium coprecipitation method. The filtrate was acidified to 1 M HCl, and (10~20) mg of Te(IV) solution, (100~300)g of hydrazine sulfate were added to this solution and boiled for 30 minutes at (80~100)°C. The ash-colored metallic tellurium was dissolved with nitric acid and (0.5~2) ml of perchloric acid, and evaporated to dryness.

The residue was dissolved with 5 ml of 6 N HCl and boiled for 3 minutes and diluted to 25 ml with water. An aliquot of this solution was taken, and selenium was measured by DAN fluorometric method. In this procedure, the recovery of Se(IV) and Se(VI) were about up to 95%. Coastal seawater of Japan and river water has been found to contain (0.01~0.05)μg Se(IV)/l and (0.03~0.28)μg Se(VI)/l. The method of determination of particle size distribution of selenium in suspended matter was also proposed.

(Received July 5, 1976)

Keywords

Sea water and river water

Selenium(IV) and selenium(VI)

有機液体レーザー励起けい光測定装置の試作と二、三の 気相分子への応用

今坂藤太郎，小川禎一郎，石橋 信彦*

(1976 年 7 月 26 日受理)

有機液体レーザーを励起光源とするけい光測定装置を試作し、その性能を従来の装置と比較した。けい光の信号を直流増幅し、かつ有機液体レーザーの特性を生かさない低分解能で比較しても、SN 比は従来装置より 3 けた程度向上した。このレーザー励起けい光測定装置を用い気相のピアセチル、アントラセン並びに二酸化窒素のけい光・りん光スペクトルの測定を行った。その結果誤差 5% 程度で再現性の良い結果を得た。本装置を空気中の二酸化窒素の測定に応用し、レーザー励起けい光測定法による大気中の公害物質の測定の可能性を検討した。

1 緒 言

けい光分析法は高感度であり微量分析に適している。けい光強度は励起光の強さに比例するので、光源の輝度を増すことによって感度上昇が期待できる。有機液体レーザーは波長が選択でき、スペクトル純度が良く、光の方向性も良好であるとともに、通常のけい光光度計の励起光源として用いられている水銀ランプやキセノンランプに比較してはるかに高輝度である。例えば 1 kW のキセノンランプの出力が約 $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{\AA}$ であるのに対し、

有機液体レーザーを用いれば $10^4 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{\AA}$ の出力が容易に得られる。更に窒素レーザーで励起する有機液体レーザーは、けい光法で重要な近紫外の波長領域でも容易に発振し^{1,2)}、繰り返し周波数を高くすれば準連続光としても取り扱えるなど種々の長所を持っており高性能けい光分析用光源に期待できる。

ここでは窒素レーザーと有機液体レーザーを試作し、それらの出力、ライン幅、安定性などを測定した。その結果窒素レーザー励起有機液体レーザーがけい光測定法の励起光源として使用できることを確かめたので、これを二、三の分子のけい光・りん光スペクトルの測定に利用した。

* 九州大学工学部工業分析化学講座：福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1