技術論文

臭化カリウム還元/水素化物発生原子吸光法による
水試料中のセレンの定量玉利 祐三^{®*}, 小椋 広道^{*}Determination of selenium in water samples by hydride-generation AAS
with the potassium bromide reduction of seleniumYuzo TAMARI and Hiromichi OGURA^{*}^{*}Konan University, 8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658

(Received 24 October 1996, Accepted 20 January 1997)

The concentration of selenium was determined by AAS equipped with a hydrogen selenide generation system in which selenium(VI) was not detected, but selenium(IV) was measured. For a total selenium determination, selenium(VI) should be reduced to selenium(IV) by boiling it for 60 min with a 1.5% potassium bromide solution adjusted to a 0.5 mol/l hydrochloric acid solution. In this method, almost 100% of the selenium(VI) and selenium(IV) were recovered from 50 ml of distilled-water and mineral-water samples. This method was applied to standard reference river-water sample supplied from Japan Society for Analytical Chemistry; our data, 5.0 ± 0.1 ng/ml, agreed well with the certified selenium concentration, 5.2 ± 0.3 ng/ml.

Keywords : determination of total selenium; AAS; hydrogen selenide; potassium bromide reduction; water sample.

1 緒 言

近年、環境中の種々の化学物質の人体に対する影響から、1993年3月水質汚濁に関する環境基準が大幅に強化・改正され、新たにセレンが測定項目に追加されるようになった。又、1993年12月には、水道水の安全性の確保を目的として水道法に基づく飲料水についても新水質基準が施行され、セレンについては10 ppb以下という厳しい基準値¹⁾²⁾が設けられた。すなわち、この基準値では、試水中の全セレンが対象となっている。又、セレンの検査方法についても比較的簡便な水素化物発生原子吸光分析²⁾ (HG-AAS) が記載されている。しかし、HG-AASでは、測定溶液中のセレン(VI)は検出されず、セレン(IV)のみが検出定量^{3)~5)}されるので、試水

中の全セレンを定量するためにはセレン(VI)をセレン(IV)に還元した後、測定する必要がある。

セレン(VI)のセレン(IV)への還元には、一般に6 mol/l以上の塩酸溶液で煮沸処理⁶⁾されているが、この還元法では試料酸分解後の数mlといった小容量試料については有効であるが、水試料を対象とした大容量試料の処理には不向きである。臭化カリウムを用いる還元法は、比較的低塩酸濃度でセレンを還元できる利点から、天然水200~400 ml中のセレン(VI)をセレン(IV)にするために、中口ら⁷⁾は1.3 mol/l塩酸性とした4%臭化カリウム溶液を90~100°Cで25分間加熱した後、試水中のセレン(IV)を2,3-ジアミノナフタレンを用いて蛍光定量した。又、田中ら³⁾は、天然水400 mlを試料溶液として溶存するセレン(VI)を1 mol/l塩酸性とした1.6%臭化カリウム溶液を80°Cで120分間加熱

* 甲南大学理学部: 658 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1

してセレン(IV)とした後、テトラヒドロホウ酸ナトリウムによりセレン化水素とし液体窒素コールドトラップに冷却捕集し、これを再気化して原子吸光法により定量した。しかし、飲料水、地下水、河川水、排水等の実試料中の ppt から ppb レベルの極微量セレンを定量するには、添加する試薬からのセレンの汚染を避けるために、試料溶液に添加する試薬数と試薬量をできる限り少なくする必要がある。これまでの臭化カリウムを還元剤とするセレンの分析法では、これらの点が十分に検討されていなかったため、本研究ではセレン(VI)還元時の塩酸濃度、臭化カリウム添加量、還元処理法等の極微量セレンを定量するための詳細な検討を行い、処理した試料溶液を 3.6 mol/l 塩酸酸性として直接 HG-AAS により試水中の全セレンの定量する方法について検討を行った。

2 実 験

2・1 試 薬

セレン(IV)標準溶液: 金属セレン (和光純薬製, 純度 99.999%) 0.1 g を硝酸 (61%) 2 ml 及び過塩素酸 (60%) 2 ml に溶解し、ホットプレート上で加熱溶解し、過塩素酸白煙が生じてから数分間乾固しないように加熱濃縮した後、セレン(VI)をセレン(IV)に還元するために 11 mol/l 塩酸 5 ml を加えて 3 分間煮沸した。冷却後、水を加えて 100 ml とした (1000 ppm 保存溶液)。セレン(VI)標準溶液: セレン酸ナトリウム (和光純薬製, 純度 97%) 0.2393 g を水に溶解後、硝酸 0.5 ml を加え、水を加えて 100 ml とした (1000 ppm 保存溶液)。

テトラヒドロホウ酸ナトリウム (0.75 w/v%) 溶液: テトラヒドロホウ酸ナトリウム (和光純薬製) 3.75 g 及び水酸化ナトリウム 0.5 g を水に溶解し 500 ml とした。なお、この溶液は実験の直前に調製した。

塩酸、硝酸、過塩素酸は、すべて精密分析用試薬 (和光純薬製) をそのまま用いた。臭化カリウムは特級試薬 (和光純薬製) を、その他の試薬も特級試薬を用いた。

2・2 装 置

原子吸光分光光度計 (同社製 Z-6100 型) 及び加熱石英セル付属水素化物発生装置 (日立製作所製 HFS-2 型) を用いた。なお、セレン分析のための最適測定条件は既報⁴⁾⁵⁾のとおりである。但し、測定溶液及びキャリアー塩酸溶液は共に 3.6 mol/l 塩酸溶液を用いた。この測定条件の下では試料溶液中のセレン(VI)は検出されず、セレン(IV)のみが定量⁴⁾⁵⁾できる。

Fig. 1 Effect of the addition of hydrochloric acid to a standard selenium(VI) solution at room temperature

○: 11 mol/l HCl; ●: 6 mol/l HCl addition to 1 ml of solution containing 500 ng of selenium (VI).

2・3 還元処理

試水 50 ml をビーカー (100 ml) に採り、6 mol/l 塩酸 4.5 ml 及び臭化カリウム 0.75 g を加え溶解する。ビーカーに時計皿をかぶせ、200°C に調節したホットプレート上で 60 分間煮沸する。水冷後、一定容の塩酸を加え、水で全容を 100 ml とし 3.6 mol/l 塩酸溶液を調製し、これを測定溶液とした。

3 結果と考察

3・1 溶液調製に用いる濃塩酸によるセレンの還元

セレン(VI)標準溶液の調製時に 11 mol/l 塩酸を添加することがあれば、Fig. 1 より明らかなように、添加による発熱反応のために、かなりの割合のセレン(VI)がセレン(IV)に還元されることが分かった。従って、試料溶液及びセレン(VI)標準溶液の調製、あるいはセレンの酸化状態分別分析の目的には、11 mol/l 塩酸の添加は避けなければならない。11 mol/l 塩酸の添加と同一の条件で、6 mol/l 塩酸を添加したが、この場合にはセレン(VI)のセレン(IV)への還元は全く見られなかった。

3・2 還元剤の検討

Table 1 に示す 6 種類の還元剤についてセレン(VI)のセレン(IV)への還元効果を検討した。但し、セレン(VI) 500 ppb 標準溶液 1 ml を含む 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.6 mol/l の塩酸溶液を調製し、各還元剤の濃度が

Table 1 Reduction of selenium(VI) with different reducing reagents at room temperature

Reducing reagent ^{a)}	Conc. of HCl/ mol l ⁻¹	Reduction of Se(VI), %
Potassium bromide	0.1~3.6	9~22
Hydroxylamine hydrochloride	0.1~3.6	0~2
Sodium oxalate	0.1~3.6	0~2
Sodium tartrate	0.1~3.6	0~2
Potassium iodide ^{b)}	0.1~3.6	29~33
L-Ascorbic acid ^{b)}	0.1~3.6	0~3

a) Concentrations of all the reducing reagents were prepared to be 12.5% solutions, and 500 ng of selenium(VI) were added. b) Red elemental selenium deposit was found, when a few mg amounts of selenium(VI) were used with potassium iodide and L-ascorbic acid.

12.5% となるようにした。室温で数分間放置後、試料溶液中のセレン(IV)を定量し、セレン(VI)のセレン(IV)への還元率を求めた。その結果、塩酸ヒドロキシルアミン、シュウ酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム及びL-アスコルビン酸では、いずれの酸性度においても還元効果はほとんど見られなかった。ヨウ化カリウムを用いた場合には、調製した溶液の酸性度にかかわらずほぼ一定 29~33% のセレン(IV)への還元率が得られたが、これは後にセレン(VI)数 mg を含む溶液で同様な実験を行った結果、添加したセレン(VI)が赤色状の金属セレンまで還元されていることが分かった。従って、ヨウ化カリウムはセレン(VI)のセレン(IV)への還元には不適當であることが分かった。又、L-アスコルビン酸についても同様に赤色状の金属セレンまで還元されていることが分かった。しかし、臭化カリウムを用いた場合には、0.1~3.6 mol/l 塩酸溶液中でセレン(VI)の 9~22% がセレン(IV)に還元されたので、本研究では臭化カリウムによるセレンの還元について詳細に検討を行うことにした。

3.3 臭化カリウムによる還元

3.3.1 塩酸濃度及び臭化カリウム濃度の影響 セレン(VI) 500 ppb 標準溶液 1 ml を含み、溶液の塩酸濃度をそれぞれ 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 mol/l とした 15 ml 溶液に、臭化カリウム 0.075~0.375 g を加えて 2・3 項の操作に従い、ホットプレート上で 45 分間煮沸処理を行い、塩酸濃度及び臭化カリウム濃度に対するセレン(VI)のセレン(IV)への還元率を求めた。結果を

Fig. 2 Effect of the concentration of hydrochloric acid and potassium bromide on the reduction of selenium(VI)

○: 0.5%; △: 1.0%; □: 1.5%; ●: 2.5% of KBr solutions (15 ml) containing 500 ng of selenium(VI), boiling it covered with a watchglass for 45 min.

Fig. 3 Effect of the reaction time on the reduction of selenium(VI)

Reducing condition: 0.5 mol/l HCl and 1.5% KBr solutions, and then boiling a 50 ml of solution containing 2000 ng of selenium (VI).

Fig. 2 に示す。塩酸濃度が高くなるにつれて、又臭化カリウム濃度が高くなるにつれてセレンの還元率はほぼ 100% となった。陸水、排水など実試料中の全セレンを定量する目的ならば、添加する塩酸量をできる限り少なくし、試薬中の不純物セレンによる汚染の影響をできるだけ少なくするためには添加する還元剤濃度を低くする

Table 2 Recoveries of selenium(IV) and selenium(VI) from the 50 ml of a water sample by the recommended method

Se added/ng		Se found/ng	Recovery of selenium, %
Se(IV)	Se(VI)		
In distilled water			
2000		2000	100
2000		1990	99.5
2000		2040	102
2000		2000	100
			Av. 100 ± 1.1
	2000	2000	100
	2000	2020	101
	2000	2010	100
	2000	2040	102
			Av. 101 ± 1.0
1000	1000	2010	100
1000	1000	2040	102
1000	1000	2050	102
1000	1000	2050	102
			Av. 102 ± 1.0
In mineral water			
0	0	0	
0	0	0	
0	0	0	
		Av. 0	
2000		1980	99.0
2000		2000	100
2000		2010	101
			Av. 100 ± 1.0
	2000	2030	102
	2000	1950	97.5
	2000	1980	99.0
			Av. 100 ± 1.7

Reducing condition: 0.5 mol/l HCl and 1.5% KBr solutions, and then boiling for 60 min in a beaker covered with a watchglass; Mineral water: containing 16.7 ppm of Na, 0.3 ppm of K, 5.4 ppm of Mg and 27.2 ppm of Ca

ことが望まれるので、本研究では 0.5 mol/l 塩酸酸性溶液かつ 1.5% 臭化カリウム濃度でセレンの還元処理を行うことにした。

3・3・2 還元時の反応時間の影響 セレン(VI) 2 ppm 標準溶液 1 ml, 6 mol/l 塩酸 4.5 ml を加え水で 50 ml とし, 0.5 mol/l 塩酸溶液を調製する。臭化カリウム 0.75 g を加え, 2・3 項の操作に従いセレンの還元にあらず煮沸反応時間の影響について検討を行った。Fig. 3 に示すように, 40 分以上の加熱処理でセレン(VI) のほぼ 100% が還元できたので, 本研究では 60 分間の煮沸処

Table 3 Analytical values of total selenium in Japan Society for Analytical Chemistry Standard Reference Materials of Japanese River Water (ng/ml)

This method (KBr reduction)	Fluorometry (HCl reduction)	Certified value/ ng ml ⁻¹
5.15	5.08	
4.89	5.40	
5.06	5.16	
Av. 5.0±0.1	Av. 5.2±0.2	5.2±0.3

Fluorometry: 2,3-diaminonaphthalene (DAN) extraction method

理を行うことにした。

3・3・3 セレン(IV) 及び (VI) の回収率 3・3・1 及び 3・3・2 の結果で得られた最適条件下, すなわち 2・3 項の操作に従いセレンの添加回収実験を行った。結果を Table 2 に示す。蒸留水にセレンを添加し本法の還元処理を行ったところ, セレン四価, 六価及び四価・六価混合体では, それぞれほぼ 100% の還元率が得られた。又, 市販のミネラルウォーターを試料として同様の還元処理を行ったところ, ほぼ 100% の還元率を得ることができ, 実試料への適用が可能であることが分かった。

3・3・4 標準河川水への適用 本法を日本分析化学会より供給されている標準河川水試料に適用した。結果を Table 3 に示す。本法による分析値 5.0±0.1 ng/ml は保証値 5.2±0.3 ng/ml 並びに他法⁶⁾ 5.2±0.2 ng/ml の結果とほぼ一致したことから, 本法は比較的セレン濃度の高い排水, 河川水等の試料への適用が可能であることが分かった。

(1996 年 9 月, 日本分析化学会第 45 年会において一部発表)

文 献

- 1) 安藤正典: ぶんせき (*Bunseki*), **1994**, 696.
- 2) 田口幸夫: ぶんせき (*Bunseki*), **1994**, 824.
- 3) 田中 茂, 中村 優, 横井英夫, 湯村正徳, 橋本芳一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, 116 (1985).
- 4) 玉利祐三, 吉田昌子, 高木 晋, 茶山健二, 辻治雄, 日下 譲: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, T77 (1992).
- 5) Y. Tamari, H. Ogura, K. Fujimori, H. Tsuji: *Mem. Konan Univ., Sci. Ser.*, **43**, 37 (1996).
- 6) 玉利祐三, 茶山健二, 辻 治雄: *Biomed. Res. Trace Elements*, **4**, 263 (1993).
- 7) Y. Nakaguchi, K. Hiraki, Y. Tamari, Y. Fukunaga, Y. Nishikawa, T. Shigematsu: *Anal. Sci.*, **1**, 247 (1985).

要 旨

水素化物発生原子吸光法 (HG-AAS) では, 一定条件下でセレン (VI) が検出されずセレン (IV) のみが検出されるので, 試水中の全セレンを定量するためには, 全セレンをセレン (IV) に還元しなければならない. 種々の還元剤について検討したところ, 低塩酸濃度の溶液では臭化カリウムを用いる還元法が優れており詳細な検討の結果, 0.5 mol/l 塩酸酸性とした 1.5% 臭化カリウム溶液で 60 分間煮沸処理することにより, セレン (VI) がセレン (IV) に定量的に還元できることが分かった. 本法を日本分析化学会より供給されている河川水標準物質に適用したところ, 満足し得る結果が得られた.