報 文

DDTC 錯体共沈法を用いる 水中のセレンの蛍光 X 線分析

Fluorescent X-ray analysis of selenium in water by using
DDTC complex coprecipitation enrichment method

西 岡 洋 *・梅 本 諭 **・深 田 哲 右 **

SUMMARY

A simple method was studied for determination of selenium in water. Fifteen ml of nickel ammonium sulfate solution (100mg/l) as coprecipitant was added to sample solution. Then 10ml of potassium hydrogen phthalate buffer solution (5%) was added to the sample water, and pH of the solution was adjusted to 4 with hydrochloric acid. Five ml of sodium diethyldithiocarbamate solution (2%) as precipitant was added to the sample water. The sample water was allowed to stand for 30 minutes for aging the precipitation. The precipitate was collected on a membrane filter paper ($0.45\mu\text{m}$), air-dried and the fluorescent X-ray analysis was carried out. The recovery of selenium with the proposed method was higher than 97%. The lower limit of determination of the method was $1.9\mu\text{g/l}$ when 1000ml of sample water was used. This method was applied to the analysis of selenium in waste water, and the obtained result agreed with that of JIS method. (Proposed ; $5.1\mu\text{g/l}$, JIS ; $5.0\mu\text{g/l}$)

摘 要

水中のセレン (IV) をニッケル-DDTC 錯体に共沈捕集し、これを蛍光 X 線分析により定量する方法について検討した。セレンを含む検水に 100mg/l のニッケル共沈剤溶液 15ml 及び 5% フタル酸水素カリウム緩衝剤溶液 10ml を加える。検水の pH を 4 に調整した後、 2% DDTC 沈澱剤溶液 5ml を添加し、30 分間放置して沈澱を熟成させる。沈澱を $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルター上に捕集し、風乾後蛍光 X 線分析を行った。本法による水中のセレンの共沈率は 97% 以上であった。 $0\sim 10\mu\text{g/l}$ の濃度範囲で測定した検量線は良好な直線性を示し、検水 $1,000\text{ml}$ を用いた場合の本法の定量下限は $1.9\mu\text{g/l}$ であった。本法をガラス工場の排水分析に適用した結果、 $5.1\mu\text{g/l}$ のセレンが検出され、JIS 法による結果 $5.0\mu\text{g/l}$ とよく一致した。

1. 緒 言

セレンはその電気化学的特性から、光電池、整流器、ゼログラフィー用感光材料などの使用を初めとし、着色ガラス、プラスチック、インク、塗料のほか、合金、ゴム工業、殺虫剤などの薬剤や有機合成化学の酸化剤、触媒など各種工業部門に広く利用されている¹⁾。生体

においてはカドミウムやヒ素及び水銀による中毒に対して拮抗作用を有することが知られており、グルタチオン酸化酵素 (Glutathion peroxidase) の構成成分として多くの動物種にとって必須の元素である反面、過剰の摂取による急性、慢性中毒や発癌性なども数多く報告されている²⁾。

世界保健機関 (WHO) では水道水質基準に関して

* 兵庫県立姫路工業大学 Hiroshi NISHIOKA

** 兵庫県立公害研究所 Satoshi UMEMOTO, Tetsuo FUKADA

0.05mg/l, アメリカ, ソ連などでは0.01mg/lの基準値を設けており, 厚生省でも環境衛生局水道環境部長通知により水道水中のセレン濃度を0.01mg/l以下とするよう指導されている。現在は, セレンに係る排水基準は定められていないが, ハイテク産業などの発展により, その使用量の増加が予想されるため, 今後規制を検討すべき物質の一つであると考えられる。そこで, 環境分析としては簡易で高感度な分析法が望まれる。

セレンの分析法には, 蛍光光度法³⁾⁴⁾, ガスクロマトグラフ法⁵⁾⁶⁾, 原子吸光法^{7)~11)}, 中性子放射化分析法¹²⁾, 吸光光度法¹³⁾, ポーラログラフ法¹⁴⁾及び蛍光X線分析法¹⁵⁾等があるが, いずれの分析法を用いても, 微量のセレンを分析する場合には共存物質から分離濃縮する必要がある。さらに, 著者らは^{16)~19)}水中の微量金属を蛍光X線分析法で定量する際の予備濃縮として有機沈澱剤のジエチルジチオカルバミン酸塩 (DDTC) を用いて共沈濃縮する方法について検討し, 微量の重金属が精度よく定量できることを認めた。そこで, DDTC沈澱剤を用いて水中の微量のセレンを共沈濃縮し, 蛍光X線分析法により定量する方法について検討した。

2. 実 験

2. 1 試 薬

セレン標準液 (1 g-Se/l) : 粒状セレン (99.999%) 0.5 g を硝酸10mlに溶解し, 水で全量を500mlとした。実験に際してはこれを適宜希釈して用いた。

ニッケル共沈剤溶液 (100mg-Ni/l) : 試薬特級硫酸ニッケル (II) アンモニウム六水和物3.362 g を水に溶解し, 500mlとした後, これを水で10倍に希釈して用いた。

DDTC沈澱剤溶液 (2 W/V%) : 試薬特級ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水合物13.15 g を水に溶解して500mlとした。

鉄 (III) 溶液 (100mg-Fe/l) : 試薬特級硫酸鉄 (III) アンモニウム二十四水和物8.63 g を硝酸 (1 + 6) 10mlに溶解し, 水で全量を1000mlとした後, これに硝酸 (1 + 6) 10mlを含む水で10倍に希釈して用いた。

フタル酸水素カリウム緩衝剤溶液 (5 W/V%) : 試薬特級フタル酸水素カリウム 5 g を水に溶解して100mlとした。

その他の試薬は市販の特級品を使用した。

表1 蛍光X線分析装置使用条件

X線管球	モリブデン	分光結晶	LiF
管強度	45kV-40mA	検出器	SC
モード	定時計数方式	計数時間	40秒

2. 2 装 置

蛍光X線分析装置には理学電機社製ガイガーフレックスKG-X型を使用した。測定条件を表1に示す。

ピーク角度にはセレンのK α 線の31.88°を, バックグラウンド角には32.38°を用いて測定した。蛍光X線強度 I (cps) は式(1)を用いてピーク角度におけるX線強度 P (c) とバックグラウンド角度におけるX線強度 B (c) から算出した。なお, 各X線強度は40秒間ずつ3回計測し, 平均値を使用した。

$$I = (P - B) / 40 \quad \cdots \cdots (1)$$

2. 3 分析操作

標準操作としては, 検水1000mlにニッケル共沈剤溶液 (100mg-Ni/l) 15ml及びフタル酸水素カリウム緩衝剤溶液 (5 W/V%) 10mlを加え, pHを4に調整する。DDTC沈澱剤溶液 (2 W/V%) 5 mlを添加した後30分間放置して沈澱を熟成させる。これを孔径0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過し, 捕集した沈澱を風乾後, 蛍光X線分析を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 水酸化物共沈法

水中のセレンを濃縮する方法としてJ I S法¹³⁾では水酸化鉄による共沈法が採用されているため, まず, 水酸化鉄 (III) による共沈について検討した。10 μ gのセレンを含む検水100mlに鉄 (III) 溶液 (100mg/l) 10mlを添加し, pHを3~10と変化させて30分間放置した。生成した水酸化物沈澱をメンブランフィルター上に捕集し, セレンのX線強度を測定した結果, セレンの共沈pHとX線強度との関係は図-1に示すようにpH 5~6の範囲で一定最大のX線強度を示し, このpH範囲でセレンは定量的に共沈するものと推察される。一方, 鉄 (III) 共沈剤の代わりにチタン (IV) 共沈剤¹⁸⁾ 1 mgを用いた場合はpH 3~4の範囲で一定最大のX線強度を示した。しかし, いずれの共沈剤もセレンを共沈させる最適pH範囲が狭く, 実際の使用には不便であることが分かった。また, アルミニウムとジルコニウム (IV) についても同様に検討したが, セレンに対する共沈効果は全く認められなかった。

● : 鉄(Ⅲ)共沈剤 ○ : チタン共沈剤

図-1 セレンの金属水酸化物共沈に及ぼすpHの影響

3.2 DDT C錯体沈澱法

セレン-DDTC錯体の沈澱生成に及ぼすpHの影響を調べた。10 μ gのセレンを含む検水100mlのpHを変化させた後、2 W/V% DDT C沈澱剤溶液を5 ml添加して30分間放置して得られた沈澱をメンブランフィルター上に捕集し、セレンのX線強度を測定した。その結果、図-2に示すように、pH 3~6の範囲で一定最大のX線強度を示した。そこで、沈澱pHを4とし、検水量の影響について調べた。100~1000mlの検水に10 μ gのセレンを添加し、2 W/V% DDT C沈澱剤溶液を5 ml添加した後、30分間放置して得られた沈澱のX線強度を測定した。その結果、図-3に示すように、検水量が400ml以上になるとX線強度は徐々に低下する傾向が認められ、検水量が多い場合には定量的に沈澱しないことが分かった。

3.3 DDT C錯体共沈法

DDTCと無機共沈剤の併用の効果を調べるためにコバルト、ニッケル及び銅の重金属イオンを1 mg添加し、同様にして検水量の影響を調べた。その結果、図-4に示すように、コバルトや銅共沈剤を用いても共沈

図-2 セレンのDDTC錯体沈澱に及ぼすpHの影響

図-3 セレンのDDTC錯体沈澱に及ぼす検水量の影響

○ : ニッケル共沈剤 △ : 銅共沈剤
□ : コバルト共沈剤

図-4 セレンのDDTC錯体共沈に及ぼす検水量の影響

効果はほとんど認められなかったが、ニッケル共沈剤の場合は1000mlまで検水量が増加してもX線強度の低下は認められず、セレンの共沈剤としてはニッケルイオンの併用が最も効果的であることが分かった。そこで、ニッケル共沈剤を用いた時の沈澱pHの影響について調べた。その結果、図-5に示すように、pH 3~6の範囲で一定のX線強度を示したので、標準操作としては共沈時のpHを4とした。

次に、セレンの共沈に及ぼすニッケル共沈剤添加量

図-5 セレンのニッケル-DDTC錯体共沈に及ぼすpHの影響

の影響について調べるために、5 μg のセレンを含む検水1000mlにニッケル共沈剤溶液の添加量を0~20ml (0~2 mg) と変化させ、以下は標準操作に従って測定した。その結果、図-6に示すように、100mg/lニッケル共沈剤溶液を10ml (1 mg) 以上添加すれば一定最大のX線強度を示すことが分かった。そこで、標準操作としては100mg/lのニッケル共沈剤溶液を15ml (1.5mg) 添加することとした。

また、セレンの共沈に及ぼすDDTC沈澱剤の添加量の影響について調べるために、5及び10 μg のセレンを含む検水1000mlについて標準操作を行い、2%DDTC沈澱剤の添加量を変化させて測定した。その結果、図-7に示すように、2%のDDTC沈澱剤溶液を2ml以上添加すれば、一定のX線強度を示すことが分かった。そこで、標準操作としては2%DDTC沈澱剤溶液の添加量を5mlとした。

さらに、沈澱の熟成に及ぼす放置時間の影響について検討した。5および10 μg のセレンを含む検水1000mlについて標準操作を行い、放置時間を0~60分と変化させてセレンのX線強度を測定した結果、図-8に

図-6 セレンのニッケル-DDTC錯体共沈に及ぼすニッケル共沈剤溶液添加量の影響

図-7 セレンのニッケル-DDTC錯体共沈に及ぼすDDTC沈澱剤溶液添加量の影響

図-8 セレンのニッケル-DDTC錯体共沈に及ぼす放置時間の影響

示すように、セレンの共沈は速やかに完了し、10分以上放置すれば一定最大のX線強度を示すことが分かった。また、60分経過した場合でもX線強度の低下は認められず、セレンは再溶解することなく捕捉されていることが分かった。そこで、標準操作としては放置時間を30分とした。なお、攪拌熟成を行なった場合には攪拌子に沈澱が付着し、負の誤差を生じるため沈澱の熟成は放置することにより行うことが好ましい。

3.4 共沈率

本濃縮操作によって水中のセレンがどの程度共沈しているかを調べるため、共沈率について検討した。まず、標準操作によって得られた沈澱の蛍光X線強度を測定し、これをXとする。この沈澱に硝酸(1+9)50mlを加え、セレンの揮発を防ぐために密封容器中で30分間加熱して沈澱を溶解し、この溶液を1000mlにした後、標準操作を繰り返して、再び蛍光X線強度の測定を行い、これをYとする。ただし、ニッケルは既に沈澱物中に残存しているので、再添加しなかった。共沈率は式(2)に従って算出した。

$$\text{共沈率}(\%) = (Y - Y_B) / (X - X_B) \times 100 \quad \cdots(2)$$

ここで、 X_B 及び Y_B はそれぞれ分解前と分解後の空試験値である。その結果、セレンが10及び5 μg における共沈率はそれぞれ97.0及び99.9%であり、微量のセレンもほぼ定量的に共沈していることが分かった。

3.5 検量線の作成

次に、検水1000mlを用いて標準操作により、0~10 μg /lの濃度範囲でセレンの検量線を作成した。検量線は空試験値を通る良好な直線となり、検量線式は式(3)で示される。

$$I = 26.5\text{Se} (\mu\text{g}) + 15.5 \quad \cdots(3)$$

また、空試験値の標準偏差の3倍より求めた検出限

界は $0.6\mu\text{g}/\text{l}$ であり、標準偏差の10倍から求めた定量下限は $1.9\mu\text{g}/\text{l}$ で、微量のセレンが精度よく定量できることが分かった。

3. 6 共存物質の影響

次に、セレンの共沈濃縮に及ぼす共存物質の影響について検討した。まず、無機共存物質の影響を調べるために、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過した海水にセレンを標準添加して検量線を作成した結果、検量線式は式(4)に示すように蒸留水を用いた場合と変わらず、海水中に存在する程度の無機イオンでは全く影響を受けないことが分かった。

$$I = 27.4\text{Se} (\mu\text{g}) + 16.1 \quad \cdots\cdots(4)$$

しかし、セレン(IV)は酸性性があるため、共存物に還元性のあるものはセレンの共沈に影響を与えると予想される。

一方、セレンやニッケルと可溶性の錯体を生成し易いものも、DDTC錯体の沈澱生成を妨害することが予想される。そこで、 $10\mu\text{g}$ のセレンを含む検水 1000ml に 100mg の共存物を添加し、セレンの共沈に及ぼす共存物質の影響について調べた。同時にニッケルの共沈量も蛍光X線分析法で測定した。その結果、著しい妨害を示したものを表2に示す。L-システイン、メルカプト酢酸、亜硫酸ナトリウム及びヒドロキシルアミンはニッケルの沈澱生成を8~13%低下させるのみであるが、セレンの共沈を著しく妨害した。セレンは酸化数が4価の場合にDDTCと錯体を生成するので、これらの共存物により還元されて、DDTC錯体の生成が妨害されたためと考えられる。EDTAはニッケルと可溶性錯体を形成するため、Ni-DDTC錯体の沈澱はほとんど生成せず、ニッケルの共沈率は5%程度であった。その結果、セレンに対する共沈効果が減少したためと考えられる。また、通常ではメンブラ

ンフィルターでろ過した場合に、ろ液は透明なのに対してラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びラウリル硫酸ナトリウムが共存した場合には、ろ液がNi-DDTC錯体の緑黄色を呈していたことより、沈澱の凝集が阻害されて、ニッケル、セレンの両者が完全に捕集されなかったためと考えられる。

実試料では、前述のような有機化合物の共存も予想されるので、分析に先だって有機共存物質を分解する必要がある。試料の前処理としては硝酸と過塩素酸による分解法²⁰⁾を用いるとセレンの損失なく有機物を分解できるので、実試料に妨害有機物が含まれているときにはこのような前処理が望ましい。この前処理法を用いてガラス工場の排水を処理した後、JIS法と本分析法によりそれぞれセレンの定量を試みた。その結果、本法では $5.1\mu\text{g}/\text{l}$ となり、JIS法¹³⁾による結果の $5.0\mu\text{g}/\text{l}$ とよく一致した。従って、前処理として硝酸と過塩素酸による分解を行えば、本法もJIS法と同じ結果を与えることが分かった。

4. 結 語

水中のセレンを蛍光X線分析する方法について検討し、次の結果を得た。

- (1) 水中のセレン(IV)はpH4においてDDTC沈澱剤とニッケル共沈剤を併用することにより、定量的に共沈する。
- (2) 検量線は良好な直線性を示し、検出限界は $0.6\mu\text{g}$ 、定量下限は $1.9\mu\text{g}$ である。
- (3) 本法はJISの吸光光度法による測定値ともよく一致し、簡便な操作で公害分析に十分利用できることが分かった。

(1989年3月、第23回水質汚濁学会〔立命館大学〕において一部発表)

謝 辞

本実験を進めるにあたり、御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました兵庫県立公害研究所所長小林稔氏に深甚の謝意を表します。

引 用 文 献

- 1) 衛生試験法・注解, p.54 (1980).
- 2) 荒木峻, 沼田真, 和田攻編: 環境科学辞典, p.462 (1985), (東京化学同人).
- 3) 平木敬三, 由井収, 平山宏, 西川泰治, 重松恒信: 分化, 22, 712 (1973).
- 4) 伊藤和男: 名古屋市公害研究所報, 第14号, 45 (1984).
- 5) H. Uchida, Y. Shimoishi and K. Toei: Environ. Sci.

表2 セレンの共沈に及ぼす共存物質の影響

共存物質 (100mg/l)	セレン 添加量 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	セレン 定量値 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	相対誤差 (%)
L-システイン	10	1.6	-84
メルカプト酢酸	10	1.2	-88
亜硫酸ナトリウム	10	3.2	-68
ヒドロキシルアミン	10	7.1	-29
EDTA	10	8.6	-14
ラウリルベンゼン			
スルホン酸ナトリウム	10	2.8	-72
ラウリル硫酸ナトリウム	10	2.6	-74

- Technol., 14, 541 (1980).
- 6) K. W. M. Siu, S. S. Berman : Anal. Chem., 56, 1806 (1984).
- 7) R. E. Sturgeon, S. N. Willie and S. S. Berman : Anal. Chem., 57, 6 (1985).
- 8) E. H. DeCarlo, H. Zeitlin : Anal. Chem., 53, 1104 (1981).
- 9) S. Nakashima : Anal. Chem., 51, 654 (1979).
- 10) W. Reichel, B. G. Bleakley : Anal. Chem., 46, 59 (1974).
- 11) P. D. Goulden, P. Brooksbank : Anal. Chem., 46, 1431 (1974).
- 12) A. J. Blotcky, G. T. Hansen, N. Borkar, A. Ebrahim and E. P. Rack : Anal. Chem., 59, 2063 (1987).
- 13) JIS K0102, 工場排水試験方法 (1981).
- 14) 永長幸雄, 小野正人 : 分化, 36, 735 (1987).
- 15) H. J. Robberecht, R. E. Van Grieken : Anal. Chem., 52, 449 (1980).
- 16) 西岡洋, 前田嘉道, 米田昭夫, 安積敬嗣 : 分化, 34, 351 (1985).
- 17) 西岡洋, 前田嘉道, 安積敬嗣 : 水処理技術, 27, 469 (1986).
- 18) 西岡洋, 田中睦彦, 前田嘉道, 安積敬嗣 : 環境技術, 15, 58 (1986).
- 19) 西岡洋, 前田嘉道, 安積敬嗣 : 姫路工業大学研究報告, 39A, 56 (1986).
- 20) 並木博 他 : 詳解工場排水試験方法, p.23 (1986).

海外環境情報

大西洋のイルカを殺す有毒な藻類

Poisonous algae killed the Atlantic dolphins

H23040508

北大西洋でイルカの大量死が発生しているが、その謎がほぼ解明された。イルカの死はイヌのジステンパーウイルスで死亡しているアザラシと類似していることから、そのウイルスが原因ではないかとも疑われた。1988年1月になって、カナダ沖のクジラを観察していたオンタリオのGuelph大学獣医学部のJ. Geraciは、大西洋北東部水域でよく見られる藻類の一種が原因でクジラが死亡していたことを突きとめた。

原因となった藻類は、赤潮の原因ともなる *ptycho-discus brevis* で、それが産生するブレベトキシンがイルカを死に追いやる物質であると断定した。この藻類はニシンの仲間が摂取するが、それには害を及ぼさず、レベトキシンが魚体の腸管内に蓄積した。人間はその腸管を食べることがなかったので、被害は出ていないが、イルカは魚全体を食べてしまうのでレベトキシンの毒作用が出現し、死亡したという。ある場合には、このニシンの一種をサバが食べ、それをイルカが摂取することによって被害を受けることがある。

JOYCE C

H420A New Sci 121 [1651] 31 (Feb. 11, '89)

クリーン・カー燃料の問題点

Clean' car fuels run into trouble

H23040509

エタノール、メタノールなどの酸素化燃料は前評判ほどクリーンな燃料ではなさそうである。米国、ブラジル研究者グループのリオデジャネイロでの調査によると、酸素化燃料はガソリンに比べてCOの発生量が少なく、酸性雨、オゾンスモッグへの寄与も少ないが、その半面、有害副生物を発生することが判明した。すなわち、大気中の汚染物質濃度の日変化が著しく、アセトアルデヒド、過酸化硝酸アセチル(PAN)濃度が増加している。

いずれも温室効果ガスであり、眼、肺を刺激する有害物質である。ホルムアルデヒドの環境濃度は通常5~60ppbであり、そのうち約60%がアセトアルデヒドであるが、リオデジャネイロではホルムアルデヒド21

~35ppbアセトアルデヒド23~54ppbであって、後者の方が高い。EPAでは、デンバーでのエタノール混合ガソリン車の試験結果から、CO排出量が平均10%減少すること、エタノールの燃焼に伴うアルデヒド、PANの発生は1981年以前の車ではやむをえないこと、酸素化燃料車よりもガソリン車の方がアルデヒド類の排出量が多いことを認めている。

しかし、エタノールの場合には燃焼によって直接アルデヒド類が発生し、ガソリンの場合には排ガスと大気中の化学物質との反応の副生物としてアルデヒド類が発生する点に差異がある。アルデヒド類、PANは触媒コンバーターで除去できるが、まだそれほど普及していない点、および高温触媒を使用するため、アルデヒド類を150~200℃まで加熱する必要がある点に問題がある。

MILGROM L

H420A New Sci 122 [1659] 30 (Apr. 8, '89)

(日本科学技術情報センター許可第文0124号)