報 文

4,5-ジメチル-*o*-フェニレンジアミンを用いる
セレンのフローインジェクション分析Flow injection analysis of selenium by using 4,5-dimethyl-*o*-phenylenediamine

西岡 洋*・岡田 泰史*・熊谷 哲*・永広 徹*・上杉 勝弥*

摘 要

水中のセレン (IV) をフローインジェクション法により定量する方法について検討した。

蒸留水はキャリア流としては0.78ml/minの流速で送液され、これに200 μ lの試料溶液を注入する。4,5-ジメチル-*o*-フェニレンジアミン溶液も0.78ml/minの流速で試薬流として送液され、反応コイル(5 m, 80°C)中で4, 5-ジメチルピアセレンオールが生成する。このピアセレンオールの吸光度を340nmで測定する。検量線の直線性は良好で($r=0.9999$)、5 mg/l及び10mg/lのセレンの10回の繰り返し注入における相対標準偏差はそれぞれ0.26及び0.32%であった。本法によって1時間当たり40試料の分析が可能である。本法は感度の点で排水中のセレンを直接定量するのは困難であると思われる。したがって、試料がppmレベル以下のセレンを含む場合や数種の妨害イオンを含む場合には共沈のような適当な予備濃縮操作が必要であると考えられる。

SUMMARY

A flow injection method was studied for the determination of selenium(IV) in water.

A distilled water is pumped as a carrier stream (0.78 ml/min), into which 200 μ l of sample solution is injected. A 4,5-dimethyl-*o*-phenylenediamine solution is also pumped as a reagent stream (0.78ml/min), this allows the formation of 4,5-dimethylpiaselenol in a reaction coil (5m, 85°C). The absorbance of the piaselenol is measured at 340 nm.

The linearity of calibration curve was good($r=0.9999$), and the relative standard deviation in ten determinations of 5 mg/l and 10mg/l of selenium(IV) were 0.26% and 0.32%, respectively. A routine sampling rate of 40 determinations per hour can be achieved with this method.

This method seems hard to apply directly to the determination of selenium in waste water due to the lack of its sensitivity. So, it needs to use suitable preconcentration method such as co-precipitation when the sample solution containing selenium(IV) lower than ppm level, or containing several interfering ions.

1. 緒 言

セレンに関する排水基準値はベンゼンやジクロロメタンなどと同様に新基準として、1993年3月の環境庁告示第16号によって0.1mg/lと新しく設定された。排水中のセレンの分析法には水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分析法および3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法が示されている¹⁾

が、今回新たにセレンの環境基準値や排水基準値が設定されたことにより、セレンを簡便に定量する方法が今後ますます重要な課題になるものと考えられる。3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法²⁾は前述の分析法のうち、感度の面では他の二法に劣るものの、装置本体が比較的廉価で広く普及していること、および付帯設備や消耗品などの面でも経済的であることなどを考慮すると、利用率の高い分析法と考えら

* 兵庫県立姫路工業大学工学部 Hiroshi NISHIOKA, Yasushi OKADA,
Tetsu KUMAGAI, Tohru NAGAHIRO, Katsuya UESUGI

1995年12月11日受理

れる。しかし、その反面ピアセレンール生成時及び抽出時にそれぞれ pH を調整する必要がある、また 3,3'-ジアミノベンジジン溶液自体が不安定であるため、使用毎に調製しなければならない。さらに発色を室温で行うため、40分以上の放置時間も必要である。そこで本法では、これらの操作を簡略化し、ある程度の感度も得られる分析法として 4,5-ジメチル-*o*-フェニレンジアミン（以下 DMPD と略記）を用いるフローインジェクション法について検討した。なお、DMPD を用いた場合の反応を図-1 に示す。

2. 実験

2.1 試薬

セレン標準溶液：原子吸光分析用標準液（1 g/ℓ）を 0.1N の塩酸で適宜希釈して用いた。

キャリアー溶液：イオン交換水をさらに蒸留したものを用いた。

試薬溶液（0.1%）：0.2g の DMPD（東京化成製）を 0.1N の塩酸に溶かし全容を 100ml とし、この溶液と緩衝溶液（酢酸ナトリウム-塩酸：pH 2）を体積比 1 : 1 で混合し、試薬溶液とした。

その他の試薬はいずれも市販の特級品を使用し、水はイオン交換水をさらに蒸留したものを用いた。

2.2 装置

フローインジェクション装置の概略図を図-2 に示す。ポンプ P には日本精密社製のダブルプランジャーポンプ S P-D-2502 型を使用し、キャリアー溶液 CS と試薬溶液 RS はともに 0.78ml/min の流速で送液した。試料注入部 S には Rheodyne 製 5020 型ロータリーバルブを使用し、注入量は 200μl とした。試料注入部から注入されたセレン（IV）はキャリアー溶液によって送液され、反応コイル C 1（5m, 80℃）において反応し、ピアセレンールが生成する。フローセル中での発泡を防ぐ目的で設けた冷却コイル C 2 を通過した後、検出器に到達し、340nm における吸光度を測定する。吸光度は記録計 R にピークとして記録される。検出器 D には 18μl のフローセルを装着した日立 L-4200 型 HPLC 用紫外-可視検出器を

図-1 ジアミノピアセレンールの生成

図-2 フローインジェクション装置図

使用した。本システムの配管には内径 0.5mm の PTFE チューブを使用した。

3. 結果及び考察

3.1 試料注入量の影響

まず、試料注入量の影響について検討した。セレン濃度 10mg/ℓ 及び 5mg/ℓ の試料の注入量を 50~250 μl の範囲で変化させて吸光度を測定した。その結果、図-3 に示すように注入量の増加に伴い吸光度も増加する傾向が見られたが、その増加は次第になだらかになった。本法ではある程度の感度が保証され、かつ迅速性も損なわない 200μl を注入量とした。

3.2 試薬濃度の影響

次に、DMPD 濃度を 0.025~0.3% の範囲で変化させて試薬濃度の影響を調べた。図-4 に示すように、0.025~0.1% の範囲では試薬濃度の増加とともに吸光度も急激に増加したが、それ以上の濃度では吸光度の増加は緩やかなものとなった。これは試薬濃度の増加に伴う試薬ブランクの影響によるものと考えられる。また、0.2% あたりからベースラインが不安定となり、試薬溶液の調製も困難となったため、こ

図-3 吸光度に及ぼす試料注入量の影響

図—4 吸光度に及ぼす DMPD 濃度の影響

図—5 吸光度に及ぼす流速の影響

図—6 吸光度に及ぼす反応温度の影響

これらの点を考慮して試薬濃度は0.1%とした。

3.3 流速の影響

次に、流速の影響について検討した。キャリアー溶液、試薬溶液ともに等しく0.57~0.85ml/minの範囲で変化させたところ、図—5に示すように、流速

の増加に伴い吸光度は徐々に減少した。感度を重視する場合には0.57ml/min程度の流速でも分析可能であるが、本法では迅速性を重視して0.78ml/minとした。

3.4 反応温度の影響

JIS法に示されているバッチ法では、ピアセロールの生成に温度が影響するため、室温で40分以上放置という分析条件であるが、フローインジェクション法では温度を制御しやすいという利点がある。そこで、室温から100°Cまでの範囲で反応コイルの温度を変化させ、その影響について調べた。結果を図—6に示す。反応温度が50°C付近から吸光度は急激に増加し、反応が促進されていることが分かるが、90°C以上ではノイズの発生がしばしば見られた。これは冷却コイルを設けていても、フローセル中で気泡が発生していることによるものと考えられる。そこで、反応温度は80°Cとした。

3.5 試薬溶液の安定性

試薬調製時から48時間後までの範囲で試薬の安定性について調べた。その結果、図—7に示すように48時間後までは一定の吸光度が得られた。したがって、試薬溶液は調製時より2日間は使用できるものと考えられる。

3.6 検量線

以上の設定条件によりセレン2~10mg/lの濃度範囲で検量線を作成した。検量線は良好な直線となり、その相関係数は0.9999であった。吸光度Aとセレン濃度C (mg/l) の関係式を式(1)に示す。

$$A = 0.064C - 0.0045 \quad \text{.....(1)}$$

また、10および5mg/lのセレンを用いた10回の繰り返し注入における変動係数はそれぞれ0.32および

図—7 試薬溶液の安定性