

セレンの分析における干渉効果低減方法の提案

(株) レアックス 正会員 ○三代 雅崇

大成・大林・三井住友特定建設工事共同企業体 正会員 城 まゆみ

(独) 日本原子力研究開発機構 橋本 祐太

1. 背景

日本原子力研究開発機構は、北海道幌延町において、高レベル放射性廃棄物の地層処分技術に関する研究開発を推進するため、深地層の研究施設を平成17年11月から建設している。本研究施設は換気・東・西の3本の立坑ならびに複数深度での水平坑道からなる、地下研究施設の建設を行っている。(図-1)

施工に伴い地下坑道の切羽より、自然由来であるものの、水質汚濁防止法の一律排水基準で定める物質であるアンモニア、ホウ素、重金属物質等が検出されている。そのため、施設内の排水処理設備において水処理を行い、現地分析によって基準値以内であることを確認後、天塩川へ放流している。また、月に一度、計量証明機関の公定分析により、排水基準を満たしている事を確認している。この際、公定分析結果と、現地分析結果の相関を確認すると、重金属類セレンの値にわずかに差が生じている。そこで両者の差が小さくなるように現地分析において、前処理方法と分析条件に着目して検討した。なお公定分析結果は、排水基準値0.1mg/lを満たし、定量下限値0.01mg/l未満となっている。

2. 差異の原因

現在、公定分析をICP質量分析法、現地分析は電気加熱原子吸光法で行っている。ICP質量分析法は多元素同時分析が可能であるが、装置自体の価格が高くなる。一方原子吸光法は、単元素測定であり、目的元素の波長に合わせたランプを使用する必要がある。しかし、装置自体の価格や分析費用がICP質量分析計より安い。現地分析は、測定対象元素が、カドミウム、砒素、セレンの3物質に限られているため多元素同時分析の必要性が低い。そのため、低価格である原子吸光計を使用している。

装置の仕組みにより、原子吸光法はICP質量分析法に比べ、不純物質の干渉を受けやすい。図-2¹⁾に示すように、原子吸光法の仕組みは目的試料を装置に注入し、2000度以上の高温電流を流す事によって基底状態から励起状態となった原子の吸収される光の波長を利用し吸光度を測定する。この時、分析試料に含まれる不純物や塩分濃度が高いと光の吸収が、幅広い波長範囲で起こるため、対象物質セレンの波長と重なると、図-3¹⁾の様

に光の散乱が起き分析結果に誤差が生じる。本施設内の地下湧水は塩化物イオン濃度が約4500(mg/l)、ナトリウム濃度が約3000(mg/l)と比較的高いため、これらが差異の原因になると考えられる。

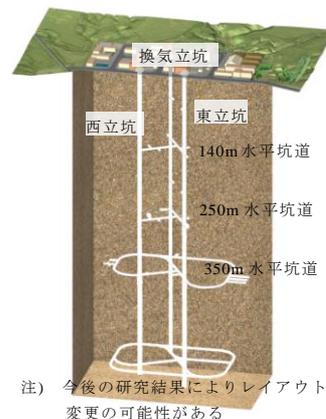


図-1 地下研究施設イメージ図

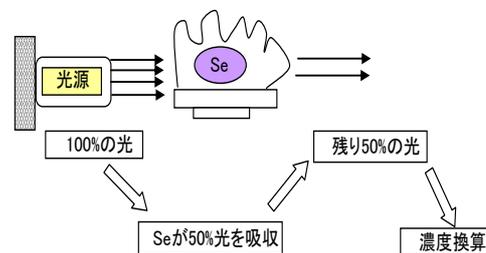


図-2 原子吸光のしくみ¹⁾

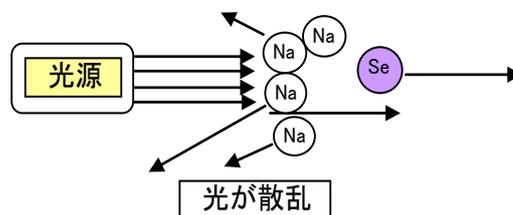


図-3 干渉の原理¹⁾

キーワード 電気加熱原子吸光法, セレン, 現地分析, 水質汚濁防止法

連絡先 〒098-3224 北海道天塩郡幌延町北進 432-2 (独) 日本原子力研究開発機構

3. 試験方法

1)前処理方法の検討 不純物を除去するための前処理として試料に硝酸を加え、煮沸する方法が JIS で決められている。硝酸が酸化剤として働き、不純物を分解し、煮沸する事でその反応を促進させている。現状は、分析試料 20ml に対し硝酸を 0.2ml 加え、約 5 分間煮沸している。不純物をより多く除去し、公定分析の値に近づけるために、現状の添加量と煮沸時間を基準に、添加量を 0ml~2.0ml に、煮沸時間を 3 分、5 分、8 分と変化させた時の分析値の傾向を調べる。

2)分析条件の検討 原子吸光法は、試料を原子化するため、3 段階の過程で加熱を行う²⁾。

第一段階は溶媒を蒸発・揮散させる乾燥過程、第二段階は試料中の不純物の除去や、塩類を揮散させる灰化過程、そして第三過程は原子化である。本検討では灰化する時の温度を上げ、セレンに対して不純物となる塩類の揮散を試みる。

セレンの揮散温度は 685℃である。従来の方はそれより低い 600℃に設定している。しかし、セレンと高融点化合物を作ることにより揮散温度を上げる硝酸パラジウム³⁾を加えることで、不純物の除去に有効とされる灰化温度を 600℃以上にする事が出来る。そのため、灰化温度を 600℃から 1000℃まで 100℃ずつ上げ、セレン濃度の変化を観察する。

4. 試験結果

1)前処理方法の試験結果 硝酸添加濃度を变化させた時の結果を図-4 に示す。硝酸の量が増すに連れてセレンの濃度は低くなり、硝酸を 1.0(mg/l)添加したとき、セレン濃度が 0.015(mg/l)と最小となった。また、1.0(mg/l)以上になると再びセレン濃度が上昇した。

煮沸時間を変化させた時の結果を図-5 に示す。図より煮沸時間と濃度変化に相関がないことが分かる。

2)分析条件の試験結果 図-6 の分析結果より、灰化温度が増すにつれ干渉の原因となる不純物が揮散されセレン濃度が低下することが分かる。灰化温度が 1000℃の時、セレン濃度 0.015(mg/l)と最も公定分析値に近づいた。

5. まとめ

硝酸添加量を 1.0(mg/l)、煮沸時間を 5 分、灰化温度を 1000℃に設定し分析を行った結果、セレン濃度が 0.012(mg/l)となり、公定分析値 0.01(mg/l)以下に一番近い値となった。これより、セレンを対象とした現地分析では、不純物による干渉効果により分析値が高くなる場合は、硝酸添加量を 1.0(mg/l)、灰化温度を 1000℃にして再分析を実施することとした。

6. 課題

試料に含まれている不純物や塩素分子の結合形態が異なれば不純物の揮散温度も異なる。そのため、溶存物質の異なる試料において干渉効果が生じる際には前処理や分析条件を改めて検討する必要がある。

7. 参考文献

- 1) 日立ハイテクノロジーズ HP : http://www.hitachi-hitec.com/science/aa_basic/aa_course3.html
- 2) 島津製作所分析機器事業部：原子吸光分析クックブック第1部 pp.15-16.
- 3) 島津製作所分析機器事業部：原子吸光分析クックブック第1部 p.17

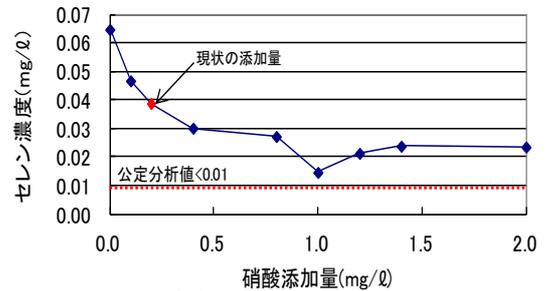


図-4 硝酸添加量とセレン濃度の関係

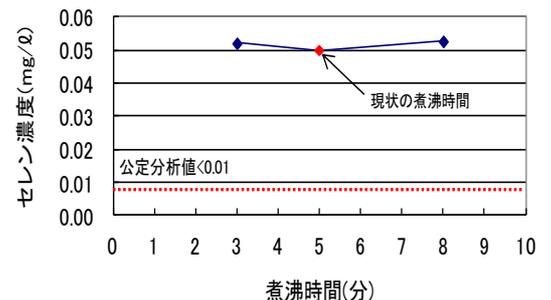


図-5 煮沸時間とセレン濃度の関係

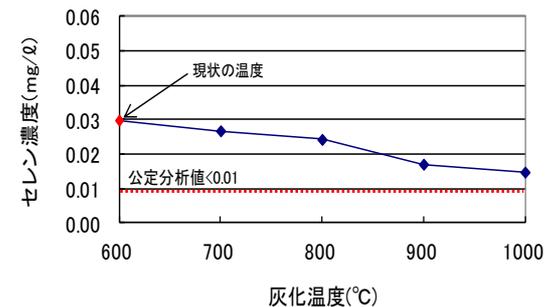


図-6 灰化温度とセレン濃度の関係