

廃水中の4価セレンと6価セレンの分別定量法

筑波大学実験環境管理室 柏木 保人

1. はじめに

大学、高専、研究機関等をはじめとして多くの事業所に設置されている常温反応を主に用いる廃水処理施設におけるセレン系廃水処理技術は未確立と言われている。現在も、大学等の廃水処理施設において、セレン系廃水は難処理廃水として特別に取り扱われている。このようにセレン系廃水が難処理廃水とされる原因は、無機態セレンが二つの酸化状態つまり4価セレンと6価セレンを有しており、これらのうちの6価セレンの常温における除去性が極めて悪いためである。そこで、セレン系廃水の処理技術を検討するために、また無機系濃厚廃水を日常的に管理するためにも、廃水中に含有する無機態セレンの酸化数別の分別定量法が、必須の廃水分析法となっている。しかし、現在の廃水の公定分析法である JIS K 0102 工場排水試験法におけるセレン分析法として規格する分析操作には、4価セレンと6価セレンの酸化数別分別定量の操作の規格化はなされていない、そこで、筑波大学における日常の廃水管理のために、4価セレンと6価セレンの分別定量法を検討した結果、還元力の異なる還元剤を用いてテルルを担体とする還元共沈殿分離操作によって無機態セレンが価数別に分離されることが分かった。そこで、この無機セレンの酸化数別のテルル共沈殿分離操作と黒鉛炉原子吸光法を組み合わせることで価数別定量できる分析法を確立できた。この分析方法は実際の廃水管理に良好に適用できている。

2. 4価セレンと6価セレンの化学的性質

水中の無機態セレンは、セレンの酸化数が4価の亜セレン酸陰イオン、酸化数が6価のセレン酸陰イオンの二つの化学形態として存在する。図-1に示したように亜セレン酸は、平面的な構造であり、種々の化合物と反応が進行し易い構造となっている。各種の水処理剤とも良好に反応するために、除去性が良好である。他方、6価セレンは、図-1に示したように、正四面体構造の安定な構造となっており、反応性が悪い。

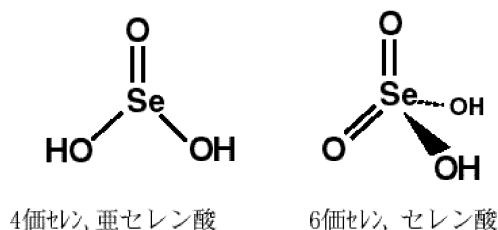


図-1 無機態セレンの化学構造

3. 実験

テルル共沈分離操作 共沈殿担体にはテルル(IV)をマイクログラム量加えた。還元剤には、全セレンの共沈分離のために最も還元力の大きな硫酸ヒドラジニウム、次に4価セレンの選択的共沈分離のためには比較的還元力の弱いL-アスコルビン酸、塩化スズ(II)を用いた。分離操作のフロー図を図-2に示した。

黒鉛炉原子吸光測定操作 日立製 Z-8200 形偏光ゼーマン原子吸光装置に、パイロ化グラファイトチューブを装着し、光源には同社製セレン無電極放電管(EDL, electrodeless discharge lamp)を使用した。日立製 SSC-300 形オートサンプラーを用いて沈殿溶解液を20マイクロリットル注入した。

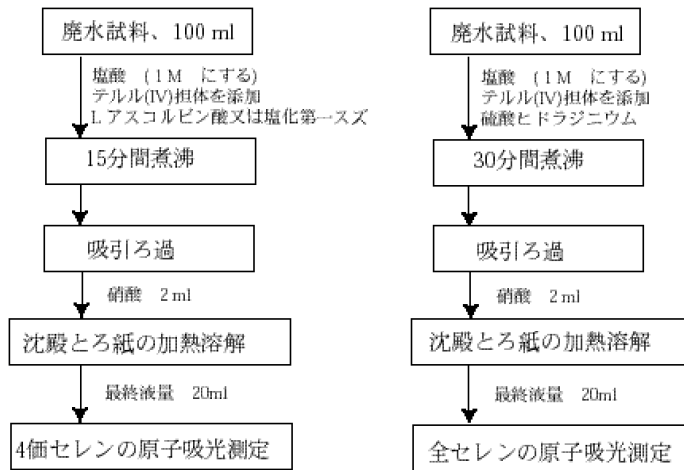
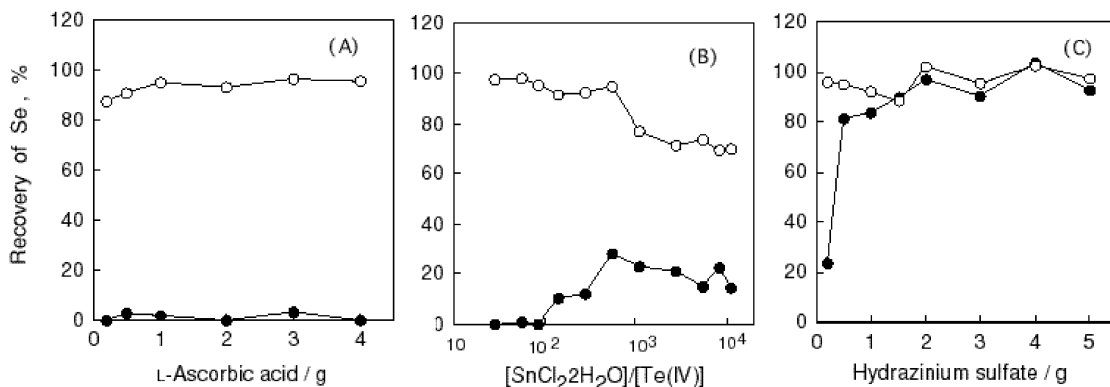


図-2 4価セレンと6価セレンの価数別のテルル共沈殿分離操作フロー図



還元剤: (A) L-アスコルビン酸, (B) 塩化第一スズ, (C) 硫酸ヒドラジニウム
 Se添加量: ○ 0.5 μg Se(IV), ● 0.5 μg Se(VI);
 試料液量: 100 ml (1 M HCl); Te(IV)担体: 200 μg;

図-3 4価セレンと6価セレンのテルル共沈殿分離への還元剤の種類と添加量の効果

4. 結果及び考察

テルル共沈分離に用いる還元剤の種類と添加量を変えて4価セレンと6価セレンの共沈率を調べた。その結果を、図-3に示した。図-3(A), (B)に示すようにL-アスコルビン酸、塩化第一スズを用いるときは4価セレンを選択的に共沈分離できた。全セレンは、図-3(C)に示すように硫酸ヒドラジニウムを用いて分離できた。図-2に示したように、4価セレンの選択的テルル共沈分離と全セレンのテルル共沈分離を組み合わせ、4価セレンと6価セレンを価数別に定量する方法を確立した。表-1に無機系廃液処理施設での廃水分析結果を示す。

表-1 無機系廃液処理施設での分析結果(セレンの添加回収率測定)

廃水試料名	Se(IV)添加	Se(VI)添加	4価セレン濃度(回収率%)	6価セレン濃度(回収率%)
1.無機系処理水	0 ppb	0 ppb	不検出	2.26 ppb
	5 ppb	5 ppb	5.21 ppb (104)	6.66 ppb(88)
2.無機廃液処理発生污泥溶出液	0 ppb	0 ppb	不検出	6.08 ppb
	3 ppb	3 ppb	3.59 ppb (112)	8.44 ppb(79)

還元剤 : L-アスコルビン酸、硫酸ヒドラジニウム