

ディスク固相抽出／蛍光X線法を用いた水中セレンの化学形態別分析

メタデータ	言語: jpn 出版者: 明治大学理工学部 公開日: 2016-06-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 萩原, 健太, 小池, 裕也, 相澤, 守, 中村, 利廣 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/17920

IV-7 ディスク固相抽出/蛍光 X 線法を用いた 水中セレンの化学形態別分析

萩原健太*¹, 小池裕也*², 相澤 守*², 中村利廣*²

Speciation of selenium in water by disk solid-phase extraction/X-ray fluorescence spectrometry

Kenta Hagiwara, Yuya Koike, Mamoru Aizawa, Toshihiro Nakamura

Abstract

A rapid and simple method using wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after on-site concentration with disk solid-phase extraction was developed for the speciation and evaluation of the concentration of inorganic Se in drinking water. A 50 mL aqueous sample was adjusted to pH 3 with hydrochloric acid, and then ammonium pyrrolidine dithiocarbamate solution was added. The solution was passed through a hydrophilic polytetrafluoroethylene filter placed on an anion-exchange disk to separate Se (IV)-pyrrolidine dithiocarbamate complex and Se (VI). Each solid-phase extraction disk was affixed to an acrylic plate using adhesive cellophane tape, and then examined by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. The detection limits of Se (IV) and Se (VI) were 0.4 and 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. Spike tests with 1 μg (20 $\mu\text{g L}^{-1}$) of Se (IV) and Se (VI) in 50 mL of natural mineral water showed good recoveries and reproducibility.

Key Words: Selenium, disk solid-phase extraction, X-ray fluorescence spectrometry, drinking water

1. 緒言

Se (セレン) は生物にとって必須微量元素であるが、数百 μg の摂取で強い毒性を示すため、WHO (世界保健機関) は飲料水中 Se に 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ のガイドライン値を定めている¹⁾。環境水中で Se は主に無機態の Se (IV) (亜セレン酸) と Se (VI) (セレン酸) の形態で溶存し、水環境によりこれらの濃度及び存在割合は様々に変化する。また、Se の毒性はその化学形態に依存しており、Se (IV) の方が Se (VI) より毒性が強いことが報告されている²⁾。飲料水中の Se は元素としての濃度だけではなく、化学形態別の濃度を知ることも重要と考えられている。

これまでに水中微量 Se の化学形態別定量法としてフロー分離法と湿式機器分析法を組み合わせたオンライン分析法、例えば、高速液体クロマトグラフィー-誘導結合プラズマ質量分析法^{3,4)} やキャピラリー電気泳動-黒鉛炉原子吸光分析法⁵⁾、フローインジェクション固相抽出-誘導結合プラズマ発光分光分析法⁶⁾ などが開発され

ている。これらの方法は化学種の分離から定量まで自動で行われるため、多試料の分析やルーチン分析に適した方法である。しかし、試験所への試料水の輸送中に Se (IV) の酸化や保存容器表面への吸着が起こる可能性があり、正確に定量を行うには試料採取後直ちに分析を行う、または酸の添加や懸濁物質の除去、低温度管理などの安定化処理を行わなければならない^{7,8)}。この問題は試料採取現場で分析を行う、もしくは Se (IV) と Se (VI) の分離を行うことで解消できると考えられる。

ボルタンメトリー⁹⁾ や比色分析法¹⁰⁾ は大型の分析装置を用いないため、現場での分析が可能であり、Se 濃度が変化する前に定量することができる。また、機器導入コスト及びランニングコストが低く、操作も比較的簡便である。しかし、電源や校正用の Se 標準溶液が必要であり、電源の確保や毒劇物の漏えい対策が課題であった。特に、Se (VI) の定量には加熱を伴う化学還元を行う必要があり、ホットプレートで加熱する場合は数十 kg の発電機が、コンロなどで行う場合は可燃性燃料が必要であった。

一方、固相抽出法は試料処理の際に有機溶媒や酸塩基

*¹ 明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻

*² 明治大学理工学部応用化学科

溶液をごく少量しか使用せず、電源も不要なことから現場での使用に適した分離濃縮方法である。これまでにイオン交換樹脂を詰めたシリンジカラムでSeを化学形態別に濃縮する方法が報告されている^{11,12)}。また、水中のSe(IV)のみをキレート剤で有機化した後、疎水性固相抽出剤カラムで捕集する方法も開発されている¹³⁾。しかし、これらの方法は試料を通液後、Seの溶離操作を経えてから湿式機器分析に供するため多試料の分析には適していなかった。一方、試料採取から分析まで形状を保てるメンブレンディスク型固相抽出剤(以下、固相抽出ディスク)は湿式分析¹⁴⁻¹⁶⁾だけでなく、蛍光X線分析法によるディスク上に固定された成分元素の直接分析が可能である。これまでにディスク固相抽出と蛍光X線分析法を組み合わせて、水中の重金属の同時定量法¹⁷⁾や、Cr¹⁸⁾やAs¹⁹⁾の化学形態別簡易定量法などが開発されている。しかし、この技術を用いて水中Se(IV)及びSe(VI)の同時分離定量法を開発したという報告はない。

本研究では直径13 mmの小型固相抽出ディスクを用いて飲料水中のSe(IV)とSe(VI)を試料現場で分離捕集し、試験所に持ち帰った後、波長分散型蛍光X線分析装置により定量する方法を開発した。水中のSe(IV)とSe(VI)はPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)フィルターと陰イオン交換ディスクを用い同時分離捕集した。開発した方法は $\mu\text{g L}^{-1}$ レベルの飲料水中微量Seの化学形態別定量に適用可能であった。

2. 実験

2.1. 装置

波長分散型蛍光X線分析装置にはリガク RIX3100を用いた。X線管球はエンドウィンドウ型Rh管球(4 kW)を用い、管電圧50kV、管電流80mAで動作させた。測定は真空雰囲気で行い、測定径は20 mmとした。その他、詳細な測定条件を表1に示す。

黒鉛炉原子吸光分析装置にはAnalytik Jena AG ZEE nit 600sを用いた。光源には中空陰極ランプを使用し、分析線196.0 nmで積分吸光度を測定した。試料溶

表1 Se定量のための蛍光X線分析条件

装置	リガク RIX3100
分析線	K α
スリット	Coarse
分光結晶	LiF(200)
検出器	シンチレーションカウンター
ビームフィルター	Cuフィルター
ピーク角度, 2 θ / °	31.870
測定時間 / s	100
バックグラウンド角度, 2 θ / °	31.000, 32.500
測定時間 / s	100

液10 μL は乾燥段階90-110 $^{\circ}\text{C}$ (72s), 灰化段階500 $^{\circ}\text{C}$ (48s), 原子化段階2500 $^{\circ}\text{C}$ (3 s)で原子化した。また、測定の際、マトリックスモディファイヤーとして1000 mg L^{-1} Rh水溶液1 μL を滴下した。

脱イオン水の調製には栗田工業DX-15型デミエースを用いた。試料のpH調整には堀場製作所F-52型pHメーターを使用し、固相抽出ディスクの乾燥にはアドバンテックFS-320型電気乾燥機を用いた。

2.2. 試薬と試料

1000 mg L^{-1} Se(IV)標準溶液及び1000 mg L^{-1} Se(VI)標準溶液は二酸化セレン(和光純薬, 一級)とセレン酸ナトリウム(和光純薬, 特級)をそれぞれ脱イオン水に溶解し調製した。0.1 mol L^{-1} APDC(ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム)水溶液は原子吸光分析用試薬(和光純薬)を脱イオン水で溶解し調製した。その他の試薬は全て特級のものを使用した。

固相抽出ディスクには陰イオン交換ディスク(3M EmporeTM Anion-SR; 直径47mm, 厚さ0.5 mm)と親水性PTFEフィルター(アドバンテックH050A047A; 直径47 mm, 厚さ35 μm)を直径13 mmに切り取ったものを用いた。試料溶液はフィルターホルダー(メルクミリポアスウィネクス; フィルター直径13 mm)を付けたプラスチックシリンジ(テルモロック付50 mLシリンジ)を用いて固相抽出ディスクに加圧通液した。

試料のナチュラルミネラルウォーター(鉱水)は神奈川県川崎市で入手したものを使用した。

2.3. 固相抽出ディスクのコンディショニング

陰イオン交換ディスクは使用前にメタノール(1 min), 脱イオン水(1 min), 0.1 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液(30 min), 脱イオン水(1 min)に順に浸し、コンディショニングした。PTFEフィルターはコンディショニングを行わなかった。

2.4. 現場ディスク固相抽出の手順

水中のSe(IV)及びSe(VI)の分離濃縮手法を図1に示す。0.1 mol L^{-1} 塩酸でpHを3に調整した試料溶液50mLに0.1 mol L^{-1} APDC水溶液0.5 mLを加え、2 min攪拌することで水中のSe(IV)をSe(IV)-PDC錯体にした。この溶液をPTFEフィルターと陰イオン交換ディスクを重ねた固相に25 mL min^{-1} 以下で通液し、PTFEフィルターにSe(IV)-PDCを、陰イオン交換ディスクにSe(VI)をそれぞれ捕集した。固相抽出ディスクはアクリル円板(直径47 mm, 厚さ10 mm)上にセロハ

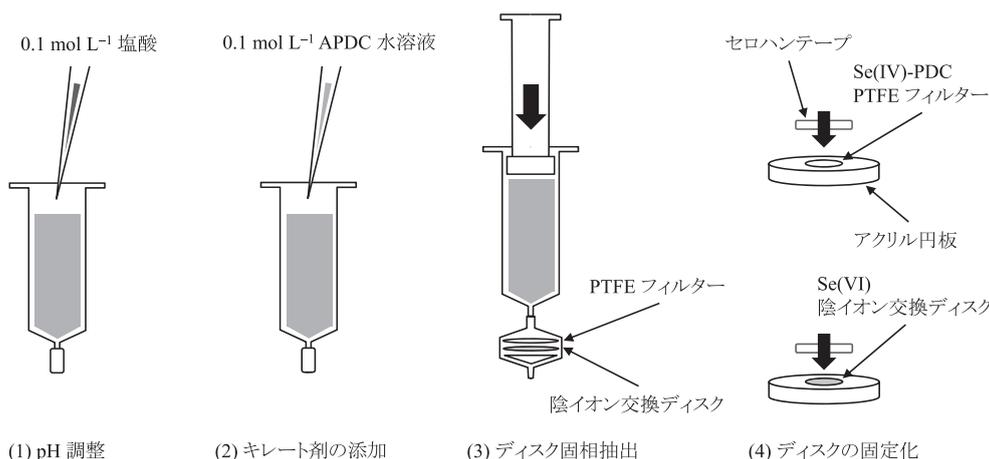


図1 水中 Se の化学形態別定量のための現場固相抽出手順

ンテープ（幅15mm，厚さ50μm）で固定した。

2.5. 定量分析の手順

アクリル円板上に固定した固相抽出ディスクは100℃の乾燥機中で15 min 乾燥した。その後，試料ホルダー（直径50mm）に固定し，蛍光 X 線分析に供した。水中の Se (IV) 及び Se (VI) 濃度は，予め作製していた検量用固相抽出ディスクを用いて描いた検量線で定量した。

3. 結果と考察

3.1. 試料 pH の影響

固相抽出において試料 pH は化学種の吸着に影響を及ぼす重要なパラメーターである。そこで Se (IV) 及び Se (VI) が PTFE フィルターと陰イオン交換ディスクに定量的に吸着する試料 pH を調査した。試料には APDC を 25μmol と Se (IV) または Se (VI) を 5 μg 添加した脱イオン水 25mL を用い，固相抽出ディスクに 5 mL min⁻¹ で通液した。試料 pH は 0.1 mol L⁻¹ 塩酸または 0.1 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム水溶液を用いて 2-8 に調整した。固相抽出ディスクへの Se の吸着率は，通液前の濃度からろ液の濃度（黒鉛炉原子吸光分析により定量）を差し引くことで算出した。各固相抽出ディスクへの Se の吸着率と pH の関係を図 2 に示す。Se (IV)-PDC は pH 2-3 で PTFE フィルターに全量吸着したが，Se (VI) は pH 2-8 で全く吸着しなかった。つまり，PTFE フィルターは pH 2-3 で Se (IV)-PDC を Se (VI) を含む溶液から分離することが可能であると言える。Se (IV) の PTFE フィルターへの吸着における pH 依存性は Se (IV)-PDC の錯形成に依存している²⁰⁾。また，Se (IV)-PDC は PTFE フィルターに無極性相互作用で吸着している¹⁹⁾と考えられる。一方，Se (VI) は陰イオン交換ディスクに pH 3-8 で 100% 吸着した。試料

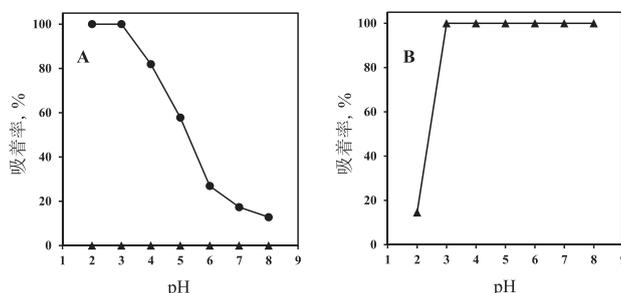


図2 PTFE フィルター(A)と陰イオン交換ディスク(B)への Se(IV)-PDC(●)及び Se(VI) (▲) の吸着率と pH の関係

pH を 3 に調整した試料を PTFE フィルターと陰イオン交換ディスクを重ねた固相に通液することで Se (IV)-PDC と Se (VI) を同時分離捕集できることがわかった。

3.2. 試料通液速度の影響

試料通液速度が大きすぎた場合，水中 Se の一部が固相抽出剤に吸着せず定量値にマイナスの誤差を及ぼす恐れがある。そこで固相抽出ディスクへの Se の吸着率と通液速度の関係を調べた。試料溶液および吸着率の測定方法は前節と同様であるが，試料 pH は 3 に固定し，試料通液速度は 5, 10, 15, 20, 25 mL min⁻¹ とした。検討した試料通液速度の全範囲で Se (IV) 及び Se (VI) は PTFE フィルター及び陰イオン交換ディスクのそれぞれに 100% 吸着し，吸着率の低下はなかった。そのため，以降の試料通液は 25 mL min⁻¹ 以下で行った。

3.3. 試料通液量の影響

固相抽出/蛍光 X 線分析法では，分析感度は試料溶液量に比例する。しかし，試料通液量が多すぎた場合，捕集物質の破過につながる恐れもある。そこで，固相抽出ディスクへの Se の吸着率と試料通液量の影響を調べ

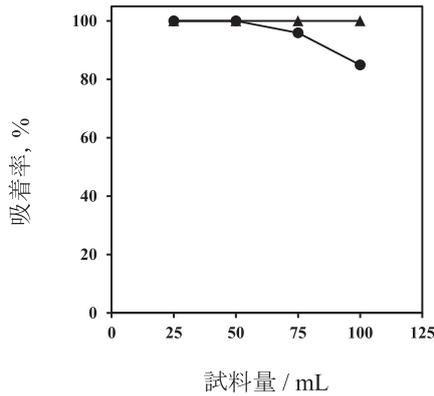


図3 Se(IV)-PDC(●)及びSe(VI)(▲)の吸着率と試料通液量の関係

た。Se量は5 μg, 試料溶液 pHは3, 通液速度は25mL min⁻¹に固定し, 通液量は25, 50, 75, 100 mLとした。また, APDC量は試料量に対し一定とするため, 25 μmol/25mLを各溶液に添加した。各固相抽出ディスクへのSeの吸着率と試料通液量の関係を図3に示す。Se(VI)は試料量25-100 mLで陰イオン交換ディスクに全量吸着した。しかし, Se(IV)-PDCは試料量75 mL以上で吸着率が低下した。そこで, 最適試料通液量は50mLとした。

3.4. 検量線

Seを0, 0.5, 1, 2, 5 μg添加した検量用固相抽出ディスクを作製し, 波長分散型蛍光X線分析装置で検量線を作成した。PTFEフィルター及び陰イオン交換ディスクに前濃縮したSeの蛍光X線スペクトルを図4に示す。Se(IV)及びSe(VI)の検量線は0.5-5 μgの範囲で良好な直線性(Se(IV)とSe(VI)の検量線の相関係数はともに1.000)を示した。また, 検量線の傾きの標準偏差の3倍より算出したSeの検出限界はSe(IV)で0.02 μg, Se(VI)で0.01 μgであった。つまり, 試料溶液を50 mL使用した際のSe(IV)及びSe(VI)の検出限界はそれぞれ0.4 μg L⁻¹, 0.2 μg L⁻¹であった。これらの値はWHOの定める飲料水中Seのガイドライン値: 10 μg L⁻¹より低かった。表2に従来の水中Seの化学形態別定量法と, 本法の試料量と検出限界値を示す。蛍光X線分析法は湿式機器分析法と比較すると感度が低いため, 試料量を多くし, 水中のSeを高濃縮することで従来のオンライン及びオフライン分析に近い感度での定量を可能にした。

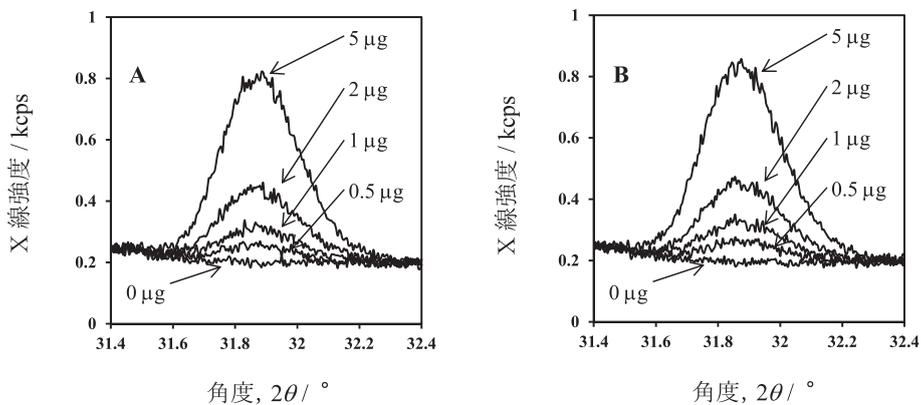


図4 PTFEフィルターに捕集したSe(IV)-PDC(A)及び陰イオンディスクに捕集したSe(VI)(B)のSeKα蛍光X線スペクトル

表2 他の水中Seの化学形態別分析法との感度の比較

分析手法	試料量 / mL	検出限界 / μg L ⁻¹		参考文献
		Se(IV)	Se(VI)	
HPLC-ICP-MS	0.01	0.022	0.023	3)
HPLC-ICP-MS	0.05	0.2	0.4	4)
CE-GFAAS	10	0.18	0.17	5)
SPE/ICP-MS	8	-	0.016	11)
SPE/GFAAS	200	0.06	-	20)
SV	0.1	0.15	-	9)
CA	20	30	-	10)
SPE/WDXRF	50	0.4	0.2	本法

HPLC: 高速液体クロマトグラフィー, CE: キャピラリー電気泳動, SPE: 固相抽出, ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析, GFAAS: 黒鉛炉原子吸光分析, SV: ストリッピングボルタンメトリー, CA: 比色分析, WDXRF: 波長分散型蛍光X線分析

表 3 飲料水での添加回収試験の結果

試料	添加量 / $\mu\text{g L}^{-1}$		定量値 / $\mu\text{g L}^{-1}$		回収率, %	
	Se(IV)	Se(VI)	Se(IV)	Se(VI)	Se(IV)	Se(VI)
ナチュラルミネラルウォーター	0	0	0.7 (3.9)	N.D.	–	–
	20.0	0	19.7 (4.1)	N.D.	95.0	–
	0	20.0	0.8 (9.8)	19.7 (1.8)	–	98.5
	20.0	20.0	20.5 (2.4)	19.9 (1.8)	98.8	99.5

N.D.: 検出限界以下.

(): 相対標準偏差 ($n = 3$), %.

3.5. 添加回収試験

開発した方法の定量性を確かめるため、ナチュラルミネラルウォーターに Se (IV) 及び Se (VI) を添加し回収試験を行った。添加回収試験の結果を表 3 に示す。水中の Se (IV) と Se (VI) は良好に分離定量でき、その回収率は95.0-99.5%であった。また、3回分析した際の相対標準偏差は10%以下であり、再現性も良好であった。この結果より開発した方法は飲料水で適用可能であることがわかった。

4. 結言

ディスク固相抽出と波長分散型蛍光 X 線分析を組み合わせて飲料水中の無機 Se を化学形態別に定量する方法を開発した。水中の Se (IV) は APDC と PTFE フィルターで、Se (VI) は陰イオン交換ディスクで分離捕集した。開発したディスク固相抽出法は迅速で電源が不要なため試料採取現場で使用することができる。また、必要な器具や試薬はポーチ 1 つ分程度にまとめられ、携帯性にも優れていた。Se の検出限界は0.2-0.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ であり、WHO の定める飲料水質ガイドライン値 (10 $\mu\text{g L}^{-1}$) 以下の定量が可能であった。ナチュラルミネラルウォーターで添加回収試験を行ったところ、Se (IV) 及び Se (VI) の回収率は95.0-99.5%であり、良好に分離回収できた。

参考文献

- 1) 国包章一, 遠藤卓郎, 西村哲治: WHO 飲料水水質ガイドライン (第 3 版), 1 (2008), 428-4429, 日本水道協会.
- 2) B. R. G. Danielsson, M. Danielson, A. Khayat, M. Wide: Comparative embryotoxicity of selenite and selenate: uptake in murine embryonal and fetal tissues and effects on blastocysts and embryonic cells in vitro, *Toxicology*, 63 (1990), 123-136.
- 3) Z. Nie, L. Zheng, W. Feng, C. Liu: Development of anion-exchange highperformance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry methods for the speciation analysis of inorganic selenium and iodine in groundwater, *Anal. Methods*, 6 (2014), 8380-8387.

- 4) D. Wu, T. Pichler: Simultaneous speciation analysis of As, Sb and Se redox couples by SF-ICP-MS coupled to HPLC, *Anal. Methods*, 6 (2014), 5112-5119.
- 5) L. Yan, B. Deng, C. Shen, C. Long, Q. Deng, C. Tao: Selenium speciation using capillary electrophoresis coupled with modified electrothermal atomic absorption spectrometry after selective extraction with 5-sulfosalicylic acid functionalized magnetic nanoparticles, *J. Chromatogr. A*, 1395 (2015), 173-179.
- 6) X. Wei, Y. Wu, L. Han, J. Guo, H. Sun: Speciation of inorganic selenium in environmental water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after preconcentration by using a mesoporous zirconia coating on coal cinder, *J. Sep. Sci.*, 37 (2014), 2260-2267.
- 7) D. Wang: Loss of selenium in water samples at natural levels during storage, *Mikrochim. Acta*, 116 (1994), 33-39.
- 8) R. H. Wiedmeyer, T. W. May: Storage characteristics of three selenium species in water, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 25 (1993), 67-71.
- 9) D. Růriková, E. Tóthová: Determination of inorganic selenium species in natural waters by preconcentration and cathodic stripping voltammetry, *Chem. Papers*, 53 (1999), 26-33.
- 10) 藪谷智規, 木下峻輔, 猪井 勇志, 岩野あずさ, 横田 昌幸, レーティ スン テウイ, 外輪健一郎, 高柳俊夫: 可搬型環境試料中重金属濃度分析計の高機能化 - テセレン (IV) のマイクロカラム着色に基づく目視蛍光定量法 -, 徳島大学大学院ソシオテクノサイ

- エンス研究部研究報告, 57 (2012), 17-23.
- 11) H. Peng, N. Zhang, M. He, B. Chen, B. Hu: Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS, *Talanta*, 131 (2015), 266-272.
 - 12) T. Lin: Inorganic selenium speciation in groundwaters by solid phase extraction on Dowex 1X2, *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007), 80-85.
 - 13) K. O. Saygi, E. Melek, M. Tuzen, M. Soylak: Speciation of selenium (IV) and selenium (VI) in environmental samples by the combination of graphite furnace atomic absorption spectrometric determination and solid phase extraction on Diaion HP-2MG, *Talanta*, 71 (2007), 1375-1381.
 - 14) T. Inui, K. Fujita, M. Kitano, T. Nakamura: Determination of Cr(III) and Cr(VI) at Sub-ppb levels in water with solid-phase extraction/metal furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Sci.*, 26 (2010), 1093-1098.
 - 15) K. Hagiwara, T. Inui, Y. Koike, T. Nakamura: Determination of diphenylarsinic acid, phenylarsonic acid and inorganic arsenic in drinking water by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after simultaneous separation and preconcentration with solid-phase extraction disks, *Anal. Sci.*, 29 (2013), 1153-1158.
 - 16) N. Kamakura, T. Inui, M. Kitano, T. Nakamura: Determination of Chromium (III), Chromium (VI), and Chromium(III) acetylacetonate in water by ion-exchange disk extraction/metal furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 93 (2014), 28-33.
 - 17) W. Abe, S. Isaka, Y. Koike, K. Nakano, K. Fujita, T. Nakamura: X-ray fluorescence analysis of trace metals in environmental water using preconcentration with an iminodiacetate extraction disk, *X-Ray. Spectrom.*, 35 (2006), 184-189.
 - 18) T. Inui, W. Abe, M. Kitano, T. Nakamura: Determination of Cr(III) and Cr(VI) in water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with an ion-exchange resin disk, *X-Ray. Spectrom.*, 40 (2011), 301-305.
 - 19) K. Hagiwara, T. Inui, Y. Koike, M. Aizawa, T. Nakamura: Speciation of inorganic arsenic in drinking water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after in situ preconcentration with miniature solid-phase extraction disks, *Talanta*, 134 (2015), 739-744.
 - 20) L. Zhang, Y. Morita, A. Sakuragawa, A. Isozaki: Inorganic speciation of As(III, V), Se(IV, VI) and Sb(III, V) in natural water with GF-AAS using solid phase extraction technology, *Talanta*, 72 (2007), 723-729.