

水中セレンの簡易測定法の開発

背景

平成6年2月にセレンの排水基準（0.1mg/L）が施行された。火力発電所では、石炭中の微量のセレンに起因して、脱硫排水中にセレンが検出されることがある。排水中のセレン濃度は炭種の切替え等によって変動するため、セレン濃度を連続監視できる簡易なプロセスモニター（自動測定機）が求められている。

目的

プロセスモニターへ適用可能なセレンの簡易測定法を考案し、各種分析パラメータを最適化することで精度の高いセレン測定を実現する。また、脱硫排水への適用性を評価する。

主な成果

1. セレン化水素ガス検知器を用いた水中セレンの簡易分析法の考案

市販のセレン化水素（ H_2Se ）ガス検知器を用いた水中の4価セレン^{*1}の簡易・迅速測定法を考案した。これは4価セレンを含む試料に塩酸を混合し、還元剤（ NaBH_4 ）を添加することで H_2Se を生成させ、これをガス検知器で定量するものである。水中セレンの簡易測定装置（図1）を用いた実験より、本測定法が原理的に水中の4価セレンを定量できることを確認した。

2. 分析パラメータの最適化

本測定法における分析精度の向上を図るため、各種分析パラメータ（キャリアーガス流量、 NaBH_4 添加流量等）を精密に制御できる基礎実験装置を製作した。パラメータを最適化した結果、直線性の高い検量線が得られた（図2）。検量線の相関係数は簡易装置（図1）における実験結果と同程度であったが、低濃度域での信号出力の安定性が向上した（表1）。これは、パラメータの最適化と検出感度の高い H_2Se ガス検知器を用いることで分解能の高いプロファイルが得られたためである（図3）。

3. 脱硫排水への適用性

石炭火力発電所の脱硫排水のセレン濃度を測定したところ、 H_2Se ガスの生成阻害と検知器の信号出力の妨害とに大別される測定妨害が認められた。妨害成分を検討した結果、主として排水中の有機成分が H_2Se ガス生成を阻害し、ヨウ化物イオンが信号出力を妨害することがわかった。前処理として硫酸および硝酸を用いる加熱酸分解を採用したところ、公定法（ICP発光分析）による測定値と高い相関が得られた（図4）。この前処理法は妨害成分の除去には有効であるが、処理に4～5時間を要するため、その簡略化が課題である。

今後の展開

排水中セレンのプロセスモニターを開発するため、簡易前処理法と6価セレンの簡易還元法について検討を行い、実排水の分析方法を確立する。

主担当者 環境科学研究所 化学環境領域 主任研究員 正木 浩幸

関連報告書 「水中セレンの簡易モニターの開発（その1）—簡易分析法の調査および適用可能性評価—」
電力中央研究所報告：V06014（2007年7月）
「水中セレンの簡易モニターの開発（その2）—分析パラメータの最適化と脱硫排水への適用性—」
電力中央研究所報告：V07006（2008年6月）

*1：排水中のセレンは4価（Se（IV））および6価（Se（VI））の陰イオンとして存在する。通常、Se（VI）はSe（IV）に還元して測定を行う。

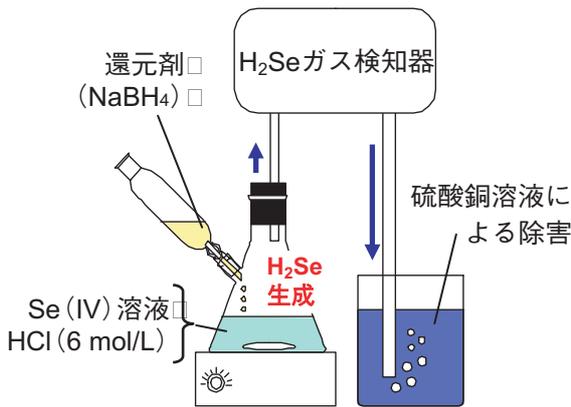


図1 水中Se(IV)の簡易測定装置

Se(IV)のHCl溶液にNaBH₄を添加すると、Se(IV)がH₂Seガスに還元酸化される。生成したH₂Seガスを市販のガス検知器で定量する。

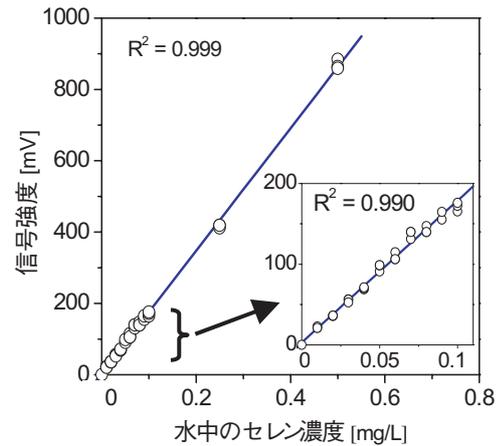


図2 H₂Seガス検知器を用いたSe(IV)の検量線
キャリアーガス流量500 mL/min、NaBH₄濃度3.0 g/L、NaBH₄添加流量30 mL/minおよびHCl濃度6.0 mol/Lの条件で直線性の高い検量線が得られた。この時の検出限界は0.002 mg/L、定量限界は0.005 mg/Lとなり、高感度なセレン測定が可能となった。

表1 H₂Se信号の安定性

セレン濃度 [mg/L]	相対標準偏差 [%]	
	簡易装置 (パラメータ制御無し)	基礎実験装置 (パラメータ制御有り)
0.01	14.0	4.6
0.05	5.6	4.6
0.1	3.9	3.2
0.5	3.9	1.5

信号の安定性の指標として、標準試料を3回測定したときの信号値の相対標準偏差を用いた。分析パラメータの精密制御と高感度なガス検出器によって、特に低濃度域で安定な信号出力が得られるようになった。

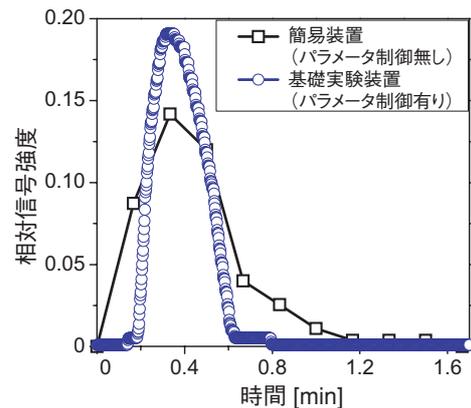


図3 H₂Seの信号プロファイルの比較 (セレン濃度：0.1 mg/L)

分析パラメータの最適化と高感度のH₂Seガス検知器を用いることにより、測定プロファイルの分解能が向上した。

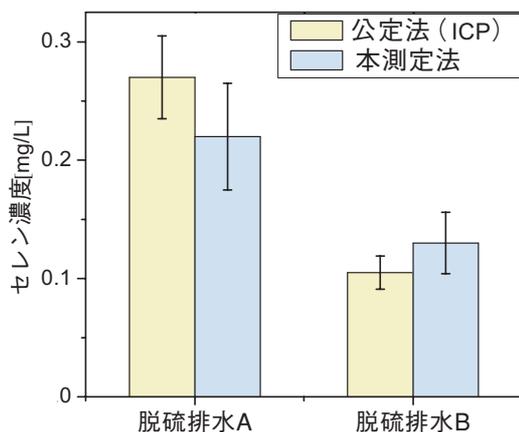


図4 加熱分解処理後の排水中Se(IV)濃度
試料の前処理として加熱酸分解を行うと、本測定法による測定値は公定法とほぼ一致した。加熱酸分解は4~5時間を要するため、簡易かつ迅速な前処理法の考案が課題である。