

セレンオンラインモニター計の 性能評価と廃水の連続測定

Introduction

熱燃焼プラントで採掘および使用される石炭の多くはセレンを含んでいます。環境を保護のため、プラントにはシステムの一部としてセレン除去装置を設置する必要があります。セレンの推奨水質基準は20ppb未満である可能性があり、米国環境保護庁（EPA）は現在、飲料水中のセレンの最大汚染レベル（MCL）を50ppbで規制しています。

このアプリケーションノートでは新しいオンラインセレン分析装置（PSA 10.256）を紹介합니다。この新製品は以前のPSA 10.255製品よりも感度が高く、メンテナンスが少なく、試薬の使用量も少なく済みます。このアプリケーションノートでは米国の施設からの処理済み廃水サンプルを分析しました。計測と測定の原理について説明します。

この測定の最も困難な側面の1つはすべてのセレン種のセレン（IV）へのオンライン変換です。セレン（VI）は水素化物を形成せず、有機セレン種は水素化物生成技術に対して100%の効率をもたらしません。

したがって水素化物を生成する前にすべてのSe種をSeIVに変換する必要があります。

Figure 1 Schematic of the Online 10.256 Selenium Analyser

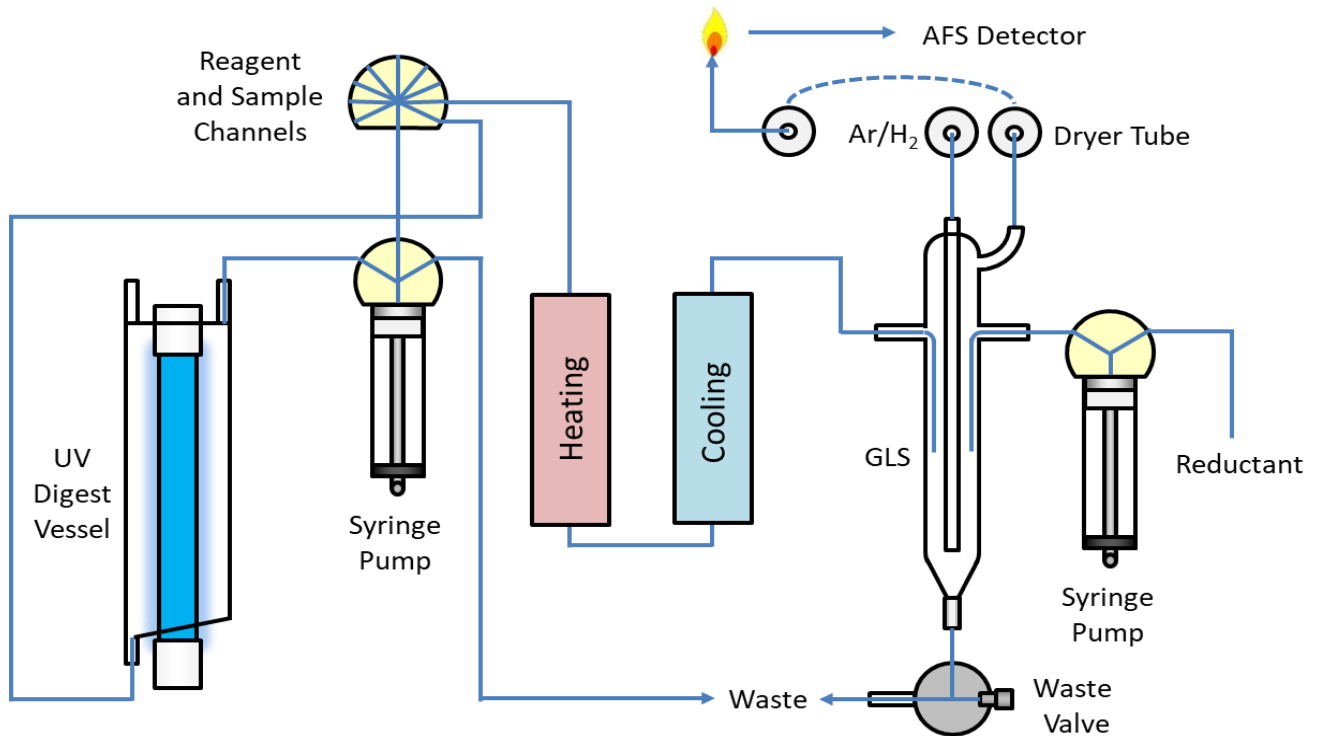


Table 1 List of Reagents

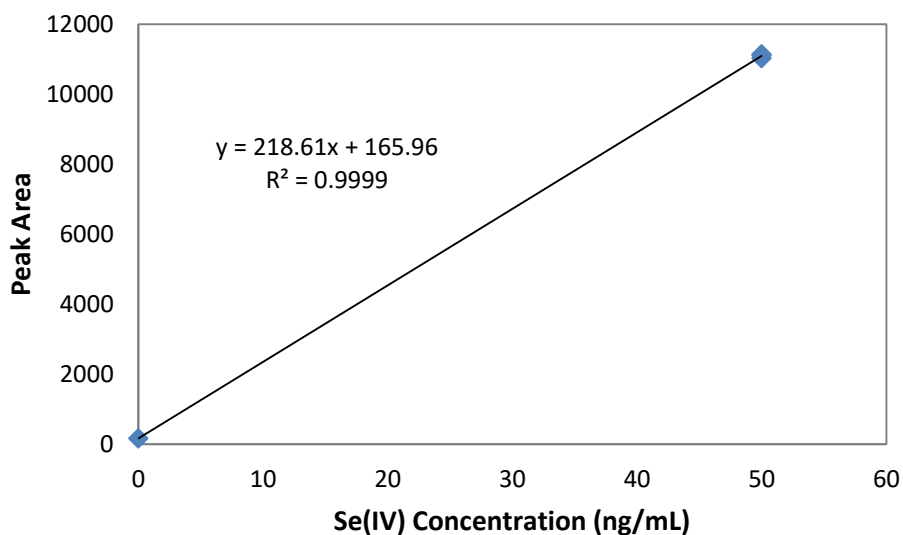
Name	Chemical
Calibration	50ng/L Se(IV) in 5% (v/v) 塩酸
Acid	37% (12 M) 塩酸
Reductant	0.7% (m/v) 水素化ホウ素ナトリウムと0.4% (m/v) 水酸化ナトリウム混液
Water	15 MΩ cm イオン交換水

Analysis Procedure

試薬のリストを表1に示します。最初に2.5mLのサンプルと5mLの酸をUV分解容器で混合し、2分間分解します。

次にそれぞれ180°Cと5°Cに設定された加熱コイルと冷却器にシリンジを使用してサンプル2.5mL/minを気液セパレーターに移しました。次に移送ラインに水を流して全てのサンプルが気液セパレーターへ移しました。セレンは還元剤1mLで揮発性SeH₂種に還元され、Ar/H₂キャリアガス混合物を使用して溶液からパージされます。その後、セレンはSe⁰に原子化され、原子蛍光法によって検出します。

2.5mLのキャリブレーション標準を使用してキャリブレーションを実行しました。通常、キャリブレーションはブランクを使用して作成され、スパンポイントを複製します。典型的なキャリブレーションを図2に示します。この範囲での製品の直線性は以前に検証されています。

Figure 2 Calibration for 0 - 50 ng/mL Selenium

Results

一般的なセレン種の5つの50ng/mL濃度 (Se (IV) 、Se (VI) 、セレノシアン酸塩、セレノメチオニン、およびセレノシステイン) の回収率をテストしました。結果を表2に示します。すべてのセレン種について98.3~103.8%の範囲で良好な回収率が得られ、正確な測定のためにすべてのセレン種がSe (IV) へ完全に変換されました。得られた濃度の精度はRSD2.6%未満でした。

3つの廃水サンプルをオフラインで準備した10ng/mLにSe (IV) とSe (VI) をスパイクして測定しました。結果を表3に示します。Se (IV) およびSe (VI) スパイクについて回収率97.3~104.9%の範囲で良好な回収率が得られました。したがって、この装置はマトリックス効果なしで廃水中のセレンを正確に測定できます。サンプル測定時のRSDは1.78%でした。セレンスパイクサンプルのRSDは3.37%未満であり、これは機器の高精度を示しています。

廃水サンプルと10ng/mL Se (IV) スパイクサンプルを15時間かけて分析しました。結果を図3に示します。サンプルでは合計33回の測定で 3.38 ± 0.11 ng/mLのSe濃度 (3.31%のRSD) が得られました。すべてのスパイク回収率は、80~120%以内でした。

Table 2 Recoveries for Various Se Species

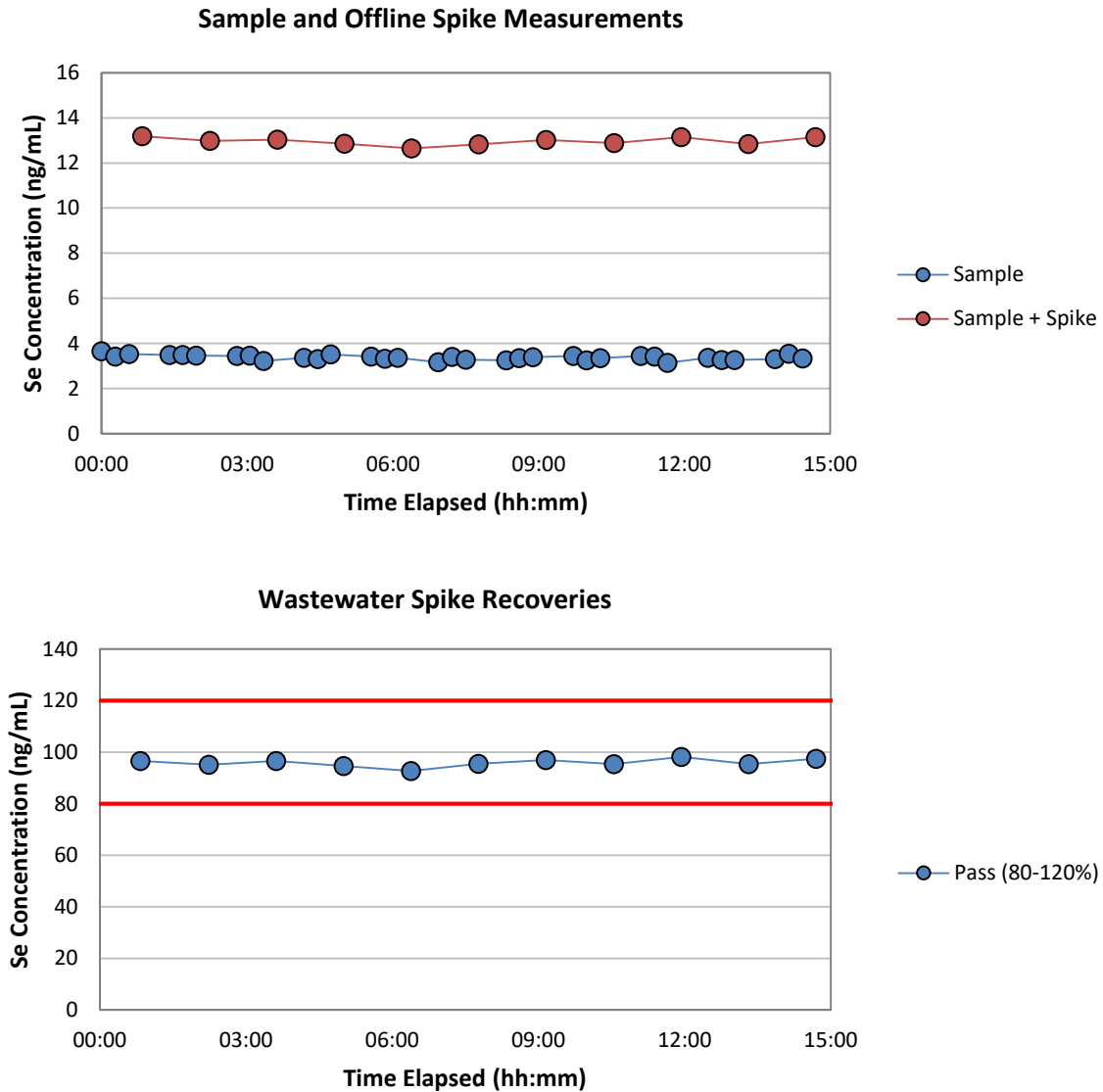
Se Species	Expected Conc. (ng/mL)	Obtained Conc. (ng/mL)	Recovery (%)
Se(IV)	50	49.1 ± 0.10	98.3
Se(VI)	50	50.5 ± 1.3	100.9
Selenocyanate	50	51.9 ± 0.9	103.8
Selenomethionine	50	50.6 ± 1.0	101.3
Selenocysteine	50	49.9 ± 1.1	99.8

Table 3 Recoveries for 10 ng/mL Se Spiked Wastewater Samples

Sample	Sample Conc. (ng/mL)	Spiked Species	Sample + Spike Conc. (ng/mL)	Recovery (%)
Wastewater A	15.6 ± 0.3	Se(IV)	25.8 ± 0.3	102.1
Wastewater A	15.6 ± 0.3	Se(VI)	26.1 ± 0.9	104.9
Wastewater B	3.45 ± 0.09	Se(IV)	13.2 ± 0.3	97.3
Wastewater B	3.45 ± 0.09	Se(VI)	13.8 ± 0.1	103.4
Wastewater C	5.13 ± 0.09	Se(IV)	14.6 ± 0.1	95.0
Wastewater C	5.13 ± 0.09	Se(VI)	15.7 ± 0.3	105.5



Figure 3 Continuous Measurements of an offline FGD Wastewater Sample



Summary

今回の実験において、本システムでセレンの5つの形態について正確な測定値を得られることがわかりました。回収率は各セレン標準物質において98.3~103.8%の範囲でした。セレンを添加した廃水は95.0~105.5%の回収率を示し、マトリックス効果がないことを示唆しています。すべてのサンプルと標準で5%未満の精度が得られました。15時間の監視期間にわたって、FGD廃水の正確な測定値が得られ、RSDは3.31%、検出器のドリフトはありませんでした。

本資料問い合わせ先

アステック株式会社 応用科学事業部

TEL:03-3366-0811

E-mail: unichem@astechcorp.co.jp

