

【短報】

カルシウムイオン存在下の六価クロム測定方法の検討

徳島県立保健製薬環境センター

工内 輝実・管生 伸矢

Examination of measuring method for hexavalent chromium in calcium ion water

Terumi KUNOUCHI, Sinya SUGAOI

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

日本工業規格（以下「JIS」という。）K 0102.65.2.1 に規定されているジフェニルカルバジド吸光光度法は、六価クロムの測定方法として用いられるが、硫酸を添加することにより沈殿が生成し、発色妨害がおこることがある。発色妨害が起こった際の対処法として、いくつかの対処法がある。しかしながら、対処法に詳細な記載がないため、検討が必要となる。今回、カルシウムイオンを一例にして2方法で検討を行い、良好な結果が得られた。

Key words : 六価クロム hexavalent chromium カルシウム calcium 鉄共沈 iron coprecipitation
ジフェニルカルバジド吸光光度法 diphenylcarbazide absorption spectrophotometry

I はじめに

JIS K 0102.65.2.1に六価クロムの測定方法として規定されているジフェニルカルバジド吸光光度法は、事業場排水や廃棄物溶出液等の測定において、添加した硫酸が共存する物質と反応を起こし、沈殿を生成し、六価クロムと発色試薬の発色が妨害され測定不能となる事例がある¹⁾。

沈殿による発色妨害が起こった際の対処法としてジフェニルカルバジド溶液（以下「発色試薬」という。）と硫酸の添加順序を逆にする逆添加法¹⁾（以下「逆添加法」という。）、試料に硫酸アンモニウム鉄（Ⅲ）溶液を添加して三価クロムのみを沈殿・除去し（以下「鉄共沈操作」という。）、その後全クロムの方法で測定することで六価クロム濃度とする方法（JIS K 0102.65.2.2）等があるが、JISに詳細な記載がないため、検討が必要となる。

今回、硫酸を添加することにより沈殿を生成することが

あるカルシウムイオンを一例にカルシウムイオン水溶液中の六価クロムを測定する方法として、逆添加法、鉄共沈操作後原子吸光法の2方法で検討を行った。

II 方法

1 試料

蒸留水にカルシウムイオンとして1000 mg/L, 2000 mg/L, 5000 mg/Lの濃度となるように塩化カルシウムを溶解し、各溶液に、クロム標準液1を添加し、六価クロムの濃度を0.1 mg/Lに調製したものを試料とした。

2 試薬

塩化カルシウム・2水和物塩（和光純薬工業株式会社）
クロム標準液1 原子吸光分析用（関東化学株式会社）
1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド（ジフェニルカルバジド）試薬特級（和光純薬工業株式会社）

硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)・12水和物 試薬特級 (関東化学株式会社)

硝酸アンモニウム 試薬特級 (和光純薬工業株式会社)

硫酸, 硝酸, アンモニア水は有害金属測定用を使用した。

硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)溶液: JIS K 0102.65.2.2 に従い作成した。

3 装置及び測定条件

(1) 装置

紫外可視分光光度計: UV-2700 (島津製作所社製)

偏光ゼーマン原子吸光度計: Z-2010 (日立ハイテクサイエンス社製)

pH計: F-52 (堀場製作所社製)

(2) 測定条件

原子吸光条件を表1に示す。

表1 原子吸光条件

測定方法	グラファイト-ファーンネス
測定波長	359.3 nm
バックグラウンド補正	偏光ゼーマン法

4 方法

(1) ジフェニルカルバジド吸光光度法

以下の方法で行った。JIS に詳細記載のない点は、文献等^{1), 2), 3)}を参考に設定した。

試料40 mLを比色管に採取し、硫酸(1+9)を2.5 mL添加した。その後、発色試薬を1 mL添加し、540 nmの吸光度を測定した。

対照用試料は、試料40 mLをビーカーに採取し、硫酸(1+9)を2.5 mL添加した後、エタノールを3 mL添加し、ホットプレート上で30分加熱した。放冷後、比色管に分取し発色試薬を1 mL添加した後、540 nmの吸光度を測定した。

(2) 逆添加法

以下の2つの方法で行った。JIS に詳細記載のない点は、文献等^{1), 2), 3)}を参考に設定した。

①発色試薬を添加後、直ちに硫酸(1+9)を添加し、混合する方法(以下「逆添加法①」という。)

試料40 mLを比色管に採取し、発色試薬を1 mL入れた後、直ちに硫酸(1+9)2.5 mLを添加し混合した。その後、540 nmの吸光度を測定した。

②発色試薬を添加、混合し、設定時間経過後、硫酸(1+9)を添加し混合する方法(以下「逆添加法②」という。)

試料40 mLを比色管に採取し、発色試薬を1 mL添加後、混合した。設定時間経過後、硫酸(1+9)を2.5 mL添加し、混合した。その後、540 nmの吸光度を測定した。

設定時間は0分、0.5分、2.5分、5分とした。

(1), (2)において発色時間の安定性⁴⁾と操作時間を考慮し、試薬添加から測定までの時間を30分から1時間とした。

(3) 鉄共沈操作後原子吸光度法

以下の方法で行った。JIS に詳細記載のない点は、文献等^{1), 2), 3), 5)}を参考に設定した。試料100 mLに硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)溶液0.2 mLを添加した。アンモニア水(1+4)を添加し、pH9.4~9.6に調整した後、ホットプレート上で1時間加熱し、沈殿を熟成した。ろ紙(5種A)でろ過し、温硝酸アンモニウム溶液(10 g/L)の温度を保ちながら、1回30 mLずつ3回洗浄した。ろ液と洗液とを合わせて、200 mLとし、1%硝酸溶液とした後、原子吸光度法で吸光度を測定した。

III 結果

1 ジフェニルカルバジド吸光光度法

各Ca濃度におけるジフェニルカルバジド吸光光度法の回収率を表2に示す。Ca濃度が1000 mg/Lでは回収率は101%だが、Ca濃度が2000 mg/L以上になると沈殿が生成し測定不能となった。

表2 ジフェニルカルバジド吸光光度法による回収率

Ca濃度(mg/L)	1000	2000	5000
回収率(%)	101	沈殿生成	沈殿生成

2 逆添加法

(1) 逆添加法①

各Ca濃度における逆添加法①の回収率を表3に示す。Ca濃度が1000 mg/Lでは回収率は98%だが、Ca濃度が2000 mg/L以上になると沈殿が生成し測定不能となった。

表3 逆添加法①による回収率

Ca濃度(mg/L)	1000	2000	5000
回収率(%)	98	沈殿生成	沈殿生成

(2) 逆添加法②

各Ca濃度における逆添加法②の回収率を表4に示す。設定時間を2.5分、5分としたものは回収率が95%から106%になった。

表4 逆添加法②による回収率

Ca濃度(mg/L)	1000	2000	5000	
設定時間	0分	100	102	129
	0.5分	101	103	126
	2.5分	100	98	95
	5分	101	101	106

回収率(%)

3 鉄共沈操作後原子吸光法

各 Ca 濃度における鉄共沈操作後原子吸光法の回収率を表 5 に示す。回収率が 97%から 102%であった。

表 5 鉄共沈操作後原子吸光法による回収率

Ca 濃度(mg/L)	1000	2000	5000
回収率 (%)	97	102	101

IV まとめ

ジフェニルカルバジド吸光度法、逆添加法①では Ca 濃度が 2000 mg/L 以上になると沈殿が生成し測定不能となった。逆添加法②の 2.5 分、5 分の回収率は 95%から 106%であり、鉄共沈操作後原子吸光法の回収率は 97%から 102%であった。

以上の結果より、逆添加法②の 2.5 分、5 分と、鉄共沈操作後原子吸光法は、カルシウムイオンの妨害に対処できる方法であるといえる。さらに三価クロムとの共存で回収率に影響はないか等、今後検討を行うことが必要である。

参考文献

- 1) 門木秀幸, 有田雅一: ばいじん溶出試験の六価クロム分析における妨害の低減, 第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿, (2016)
- 2) 埼玉県環境科学国際センター: 平成 23 年埼玉県精度管理解析結果, 六価クロム化合物
- 3) 埼玉県環境科学国際センター: 平成 23 年度埼玉県精度管理総まとめ, 平成 23 年 11 月 11 日
- 4) 柘植 亮, 齋藤麻衣, 新家淳治: 工場排水等の六価クロム測定手法の確立に関する研究, 三重県保健環境研究所年報, **60** (17), 74-80 (2015)
- 5) 林 敏夫: 水酸化鉄共沈分離六価クロム分析における精度向上, 環境と測定技術, **23** (9), 37-44 (1996)
- 6) 並木 博: 詳解工場排水試験法 [JIS K 0120:2013]