

排水中の六価クロム分析法における試薬の添加順序に関する検討

成瀬 憲政 坂井田 稔

六価クロムの分析法であるジフェニルカルバジド(以下DPC)吸光光度法について、試料として標準物質及び実排水を用いて試薬の添加方法が工場排水回収率に与える影響を調べた。公定法である試料に硫酸を加えてからDPC溶液を添加する正添加法と、硫酸とDPC溶液を添加する順序を正添加法から逆にする逆添加法と、硫酸とDPC溶液を予め混合してから試料に添加する同時添加法について各法の回収率の違いについて検討した。

還元性物質を含む標準試料について、正添加法では還元性物質の影響を著しく受けるが、逆添加法及び同時添加法では大きく軽減できた。また、同時添加法では試料に予めアセトンを加えることで回収率を高められることもわかった。実排水に対しては正添加法と逆添加法のそれぞれで回収率が大きく下がる検体が見られたが、同時添加法はそのような試料に対しても高い回収率を得ることができた。

キーワード ジフェニルカルバジド法、六価クロム、逆添加法、同時添加法

1 はじめに

六価クロムは皮膚や粘膜に対する腐食等の急性毒性に加え鼻中穿孔や発がん性といった慢性毒性を有する有害な物質であり、水質環境基準や排水基準で基準値が定められている。排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法では六価クロムの公定分析法としてJIS K 0102(以下、公定法)を採用しており、その中でも操作が簡便で十分な感度を有するDPC法が広く用いられている。その一方でDPC法は還元性物質等の共存成分による妨害を大きく受けることが指摘されている^{1, 2, 3)}。そのため、公定法では妨害への対応として還元性物質の酸化や妨害物質の沈殿による除去等の前処理を行う他、鉄共沈にて三価のクロムを選択的に除外して元素分析に供する方法が示されている。しかしながら、その手順は煩雑である他、前処理もまた共存物質の妨害を受ける可能性があるとの指摘もある⁴⁾。

DPC法における共存成分の妨害を抑制する方法の一つとして、試薬の添加順序を入れ替える逆添加法が提案されている^{3, 5, 6, 7)}。公定法では試料に硫酸を添加した後DPC溶液を添加するが、逆添加法では硫酸の前にDPC溶液を添加する。試料中に還元性物質や有機物が存在する場合、硫酸をはじめに入れた時点で試料中の六価クロムが酸化還元反応を起こすが、逆添加法ではその影響が軽減できると考えられる。逆添加法は産業廃棄物に含まれる金属の検定方法では既に公定法として採用されてい

るが、排水への適用には至っていない。また、硫酸とDPC溶液の添加順によって酸化還元反応等の意図しない反応が進行するのであれば、両者を個別でなく同時に添加することで妨害を低減できる可能性がある。

そこで本報では、正添加法と逆添加法に加え、硫酸とDPC溶液を予め混合してから試料に添加する同時添加法の性能を評価することを目的に検討を行った。まずは妨害物質を含まない六価クロム標準液に対する添加法の影響の有無を確認した上で、添加法毎に妨害物質の影響を評価した。また、実際の試料における添加法毎の性能を評価するため、実際の工場排水を用いた回収率の確認も行った。

2 実 験

2.1 試薬及び試料

2.1.1 六価クロム標準液

六価クロム標準液 (2 mg/L) はクロム(100 mg/L)標準液(富士フィルム和光純薬製) 2 mLを純水で100 mLにメスアップして調製した。

2.1.2 DPC法試薬

DPC溶液 (10 g/L) は1,5-ジフェニルカルバジド(Alfa Aesar製) 1 gをアセトン(富士フィルム和光純薬製, 特級) 100 mLに溶解し、酢酸(富士フィルム和光純薬製, 特級) を1滴加えて調製した。硫酸(1+9) は硫酸(富士フィルム和光純薬株式会社製, 有害金属

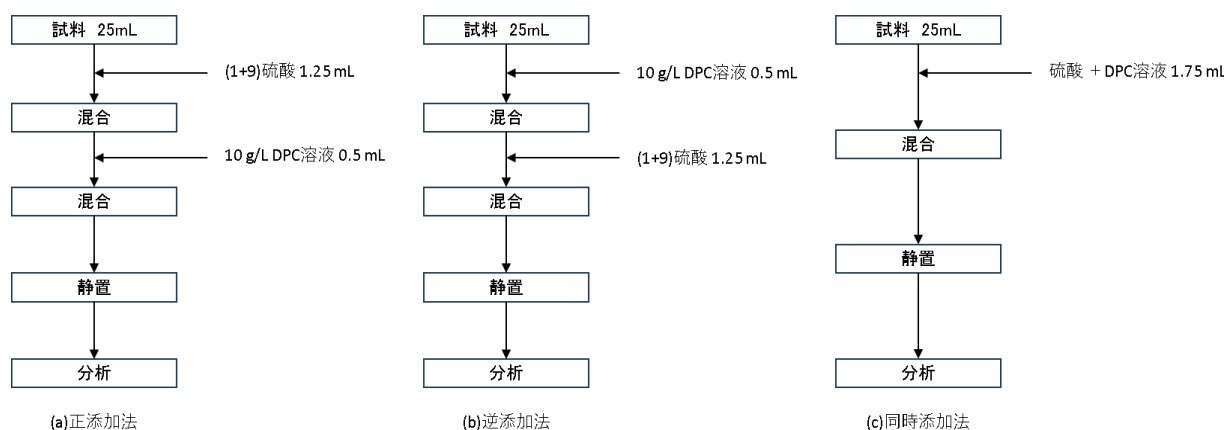


図1 分析フロー

測定用) を用いて調製した。

2.1.3 実検体試料

実検体試料には2025年に愛知県内でサンプリングした工場排水(15件)を用いた。なお、いずれの試料も六価クロムの報告下限値を下回っていた。また、いずれもpHは中性付近で懸濁物は確認されなかったため、中和や濾過等の前処理は行わなかった。

2.2 装置

分光光度計にはV-630(日本分光株式会社製)を用いた。石英セルは添加回収試験に問題ないことを予め確認した上で10 mmのものを用いた。

2.3 分析方法

2.3.1 正添加法

分析操作の概要を図1(a)に示す。正添加法で用いる試薬の種類や濃度、添加順序及び対照液の調製方法はJIS K 0102-3 24.3.1 ジフェニルカルバジド吸光度分析法に準拠するが、簡易化の為に以下のように試料や試薬の量を減らした。

試料25 mLを比色管に分取し、硫酸(1+9) 1.25 mLを添加して振り混ぜた後、直ちにDPC溶液(10 g/L)を0.5 mL添加して振り混ぜた。その後、発色が安定するまで5分静置し、波長540 nmの吸光度を分析した。

2.3.2 逆添加法

分析操作の概要を図1(b)に示す。逆添加法ではDPC溶液(10 g/L)と硫酸(1+9)の添加順序を正添加法と逆にした。その他の操作は全て正添加法と同様である。

2.3.3 同時添加法

分析操作の概要を図1(c)に示す。同時添加法ではあらかじめ硫酸(1+9)とDPC溶液(10 g/L)を5:2で混合して硫酸-DPC混合液を調製し、その液を比色管に分取した試料25 mLに1.75 mL添加して振り混ぜた。その他の操作は全て正添加法と同様である。

2.4 評価方法

2.4.1 標準試料による各手法の比較

六価クロム2 mg/L標準液を用いて、六価クロム濃度0.08 mg/L及び0.16 mg/Lになるよう調製した液に対してそれぞれの分析方法で発色させた後、波長540 nmの吸光度を測定し比較した。

2.4.2 各手法における還元性物質の影響評価

還元性物質として亜硫酸ナトリウム(富士フィルム和光純薬製、特級)を用いて亜硫酸イオン濃度が1 mg/L、5 mg/L及び10 mg/Lとなるよう調製した六価クロム濃度0.08 mg/Lの液25 mLに対して各手法により六価クロム濃度を求め、回収率を計算した。

2.4.3 実検体試料における還元性物質の影響評価

実検体試料25 mLを比色管に分取し、2 mg/L六価クロム標準液を1 mL添加してからよく振り混ぜ、各手法により六価クロム濃度を測定した。対照試料として別の比色管に実検体試料25 mLを分取し、各手法にて六価クロム濃度を測定した。実検体試料濃度に六価クロム標準液を添加した体積分の補正を行い、対照試料の六価クロム濃度を差し引いてから回収率を計算した。

3 結果及び考察

3.1 標準試料に対する手法間の比較

手法ごと、六価クロム濃度ごとに測定を5回繰り返し得られた結果を表1に示す。手法ごとの差異を統計的に比較するため、六価クロム濃度ごとに一元配置分散分析を行ったところ0.08 mg/Lの試料では有意確率が25%、0.16 mg/Lの試料では有意確率が12%と両者ともに有意水準5%における有意差は見られない。

以上より、妨害物質を含まない試料に対しては手法間の差はないと考えられる。

3.2 添加方法ごとの還元性物質の影響

それぞれの結果について還元剤であるNa₂SO₃未添加の試料に対する回収率を図2に示す。正添加法では亜硫酸濃度の増加に伴い回収率が低下し、5 mg/Lで30%以下まで低下している。一方、逆添加法では96%までの低下に留まっており正添加法に比べ妨害を受けていない。同時添加法では逆添加法より回収率が低い亜硫酸10mg/Lで81%と正添加法より良好な回収率が得られている。

正添加法にて還元性物質の影響を大きく受ける可能性は先述の通り公定法でも指摘されている他、既往の研究でも報告されている。希薄溶液における六価クロムの還元反応は以下の式で表されるように水素イオンの存在下で進行すると考えられる^{8,9)}。



DPC法では六価クロムとDPCの酸化還元反応の過程で生成されるCr(III)-ジフェニルカルバゾン錯体の発色を利用するために硫酸を添加する必要があるが、正添加法では硫酸を添加した時点で六価クロムが還元性物質によって還元されるためにこの錯体が生成されにくくなると考えられる。逆添加法においては硫酸添加時点で六価クロムに対するDPCと還元性物質の反応が同時に起こるが、今回の検討にて逆添加法の回収率が高かったのはDPCが亜硫酸より迅速に反応するためと考えられる。

同時添加法よりも逆添加法の回収率が高い理由としては、硫酸よりDPCの方が水試料に対する拡散性が低いためと推測する。DPCの水に対する溶解度は低いためDPC法では極性溶媒であるアセトンに溶解したDPC溶液を用いている。同時添加法において調整した

硫酸-DPC混合液に分離等は見られない。しかしながら、水中で水和している水素イオンに対してアセトンを介して水中に溶解しているDPCとでは、水層である試料に添加された際の拡散性には違いがあると考えられる。したがって、試料に硫酸とDPC溶液を同時に添加すると、試料中の六価クロム近傍に水素イオンが速く到達し、DPCと反応する以前に還元性物質との酸化還元反応が起こる割合が逆添加法より高くなるという仮説を立てた。

その仮説の上で同時添加法の回収率を向上する方法を検討するため、DPCの拡散性がより高くなるようにアセトン濃度が4 vol%になるよう調整した六価クロム0.08 mg/L、亜硫酸イオン10 mg/L溶液を用いて同時添加法の回収率を確認した。その結果とアセトンを含む場合との比較を図3に示す。図3より明らかにアセトンの添加により回収率は顕著に上昇し、逆添加法と同等の回収率となっている。この検証が必ずしも仮説が正しいことを裏付けるものではないものの、アセトンの事前添加により同時添加法の回収率が向上することが示された。

表1 吸光度に及ぼす添加法の影響

六価クロム濃度 [mg/L]		540nmの吸光度 (-)		
		正添加	逆添加	同時添加
0.08	n1	0.0624	0.0628	0.0637
	n2	0.0635	0.0637	0.0634
	n3	0.0628	0.0624	0.0635
	n4	0.0624	0.0625	0.0633
	n5	0.0626	0.0621	0.0623
0.16	n1	0.1255	0.1250	0.1252
	n2	0.1251	0.1252	0.1256
	n3	0.1253	0.1260	0.1249
	n4	0.1252	0.1269	0.1254
	n5	0.1254	0.1262	0.1251

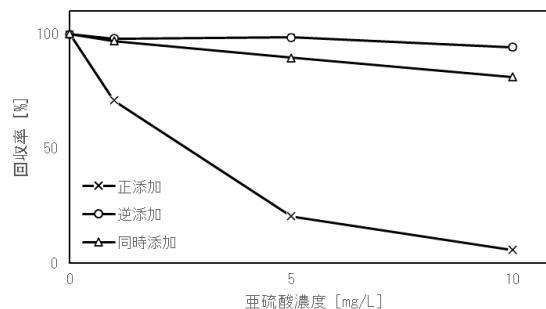


図2 六価クロム回収率に及ぼす亜硫酸濃度の影響

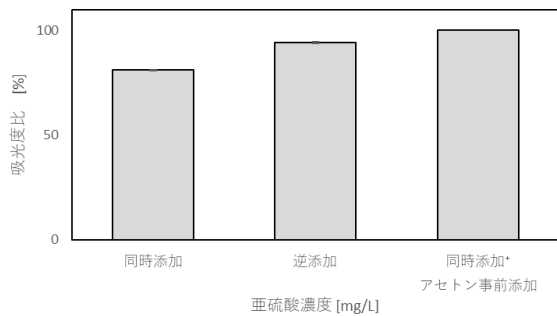


図3 同時添加法におけるアセトン添加の効果

3.3 実検体試料による評価

工場排水に対する各評価法での回収率を表2及び図4に示す。なお、本評価における同時添加法は前項で評価したアセトン事前添加を行っておらず、図1(C)に示した手順で行っている。正添加法は他手法に比べて全体的に回収率が低く、特に試料10では60%未満となっている。このような試料では先述の通り、還元性物質が試料中に存在すると考えられる。逆添加法は全体的に正添加法よりも回収率が高いものの、試料1のみ43.2%と著しく低くなっている。正添加法及び同時添加法による試料1の回収率は100%近く特に問題ないことから、逆添加法には他では受けない何らかの共存成分の影響を受ける場合があると考えられる。現時点では逆添加法に対して選択的に妨害を与える成分もそのメカニズムも明らかではないが、必ずしも逆添加法が他の添加方法より回収率が高いわけではないと言える。同時添加法は殆どの試料において正添加法や逆添加法に対し高い回収率を示している。試薬を用いた還元性物質の影響評価では逆添加法より回収率が低かったが、様々な未知成分が共存する可能性がある実試料に対しては同時添加法の方が高い汎用性を有する可能性がある。

なお、いずれの添加法でも回収率が約80%に留まっている試料12では通常よりも赤色が強く、六価クロムを添加していない試料でも赤から橙色にかけて発色していることが確認された。公定法記載の硫酸-エタノール煮沸によって調製した対照試料ではそのような発色は得られないことから、六価クロムと同様にDPCと酸化還元反応を経て発色する錯体を生成する成分が試料12に含まれていると考えられる。公定法にもバナジウムや水銀等の発色妨害を生じる成分に関する記載があるが、その記載とは色や発色時間が異なっていることからこの妨害が何によるものかは不明である。このよ

表2 実排水における六価クロム回収率に及ぼす添加法の影響

試料番号	六価クロム回収率 [%]		
	正添加	逆添加	同時添加
1	98.3	43.2	100.9
2	98.3	100.0	101.8
3	83.9	92.8	93.4
4	88.1	97.1	97.8
5	100.5	101.9	102.4
6	101.7	103.4	103.7
7	101.1	101.8	102.6
8	98.0	99.6	100.3
9	96.7	97.5	102.1
10	59.1	89.5	91.3
11	93.0	97.7	99.6
12	80.4	79.7	83.3
13	97.0	94.1	95.8
14	95.4	92.8	99.2
15	96.2	99.9	100.2

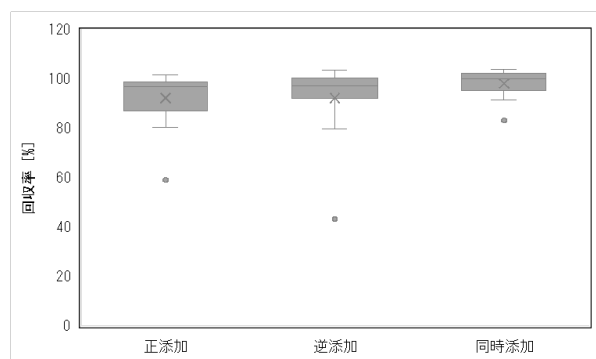


図4 実排水における六価クロム回収率に及ぼす添加法の影響

うな妨害に対しては試薬の添加順序による低減は見込めず、公定法記載の分離操作や鉄共沈法など別の手法による対処が必要になると考えられる。

4 結 論

DPC法における硫酸とDPC溶液の添加方法について検討した結果、公定法である正添加法に対して逆添加法と同時添加法が妨害の低減に対して有効であることが分かった。また、逆添加法は実排水に対して有効であるが、未知の原因により回収率が著しく低下するこ

とがあり、必ずしも正添加法より優れていると限らないことも明らかとなった。そして、同時添加法は実排水に対しても他の手法より高い結果が得られた。

今後の方針として、実試料におけるアセトン事前添加による同時添加法の回収率も確認する予定である。また、工場排水だけではなく地下水のように還元性が高い検体や、廃棄物最終処分場の保有水のように多くの妨害物質を含むと考えられる検体に対しても検証を行うことで各添加法の有効性をより詳細に把握できると考えられる。

Reduction and Removal by *Arthrobacter viscosus*, *International Journal of Chemical and Biological Engineering* 2-2, 100-103 (2009)

文 献

- 1) JIS K 0102-3:2022 工業用水・工場排水試験方法一第3部：金属，日本規格協会(2022)
- 2) 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，三重保環研年報，17，74-80(2015)
- 3) 門木秀幸，有田雅一 ジフェニルカルバジド吸光光度法によるばいじん溶出試験でのクロム(VI)分析における妨害除去法の検討，分析化学，66，693-698(2017)
- 4) 古賀敬興，平川周作，石橋融子 鉄共沈操作を用いた排水試料の六価クロム測定における添加回収率向上のための分析手法検討，環境化学，30，140-144(2020)
- 5) 金附宏明，多田哲子，河嶋淳平，坂 雅宏 夾雑物を含む事業所排水及び着色した産業廃棄物最終処分場浸出水のクロム(VI)測定事例，京都府保環研年報，66，25-29(2021)
- 6) 齋藤 真，藤田裕美 飛灰処理物中六価クロム化合物試験法の検討について，全国環境研会誌，47(2)，27-31(2022)
- 7) 金附宏明，多田哲子 ジフェニルカルバジド吸光光度法によるクロム(VI)分析における試料中夾雑物質による妨害除去に着目した改良法の確立，全国環境研会誌，48(1)，34-39(2023)
- 8) F.H. Westheimer and Aaron Novick The Kinetics of the Oxidation of Isopropyl Alcohol by Chromic Acid, *The Journal of Chemical Physics*, 11(11), 506-512(1943)
<https://doi.org/10.1063/1.1723790>
- 9) B. Silva, H.Figueiredo, I.C.Neves and T. Tavares The role of pH on Cr(VI)