

環境汚染物質としてのクロムの分析法に ついての一考察

太田 洋, 森 鉄夫

Opinion for Determination of Chromium as Environmental Contaminator

Hiroshi OHTA, Tetsuo MORI

標準液を用いてJIS K 0102工場排水試験方法に従ってクロムの定量分析を行ったが、測定値が標準液の濃度値の78~89%の値しか得られなかったため、定量分析に影響する因子すなわち硫酸濃度の影響、液温、呈色後経過時間およびジフェニルカルバジドの経時変質による呈色の変化、エチルアルコール添加量、KMnO₄添加量、NaNO₂あるいはNaN₃の影響について検討を行なった結果、ほぼ100%の値が得られた。

1. 緒言

環境汚染物質としてのクロム(以下Crとする)汚染の実態が「日本化工六価クロム禍事件」など全国各地で報告されている。また現在Crの環境基準値は0.05mg/l、排水基準値は0.5mg/lの濃度規制となっている。このCrの定量分析法は、水質汚濁防止法に基く環境庁長官が定める排水基準に係る検定方法(環境庁告示第64号—S 49.9.30)すなわち全クロム(以下Cr(全)とする)をJIS K 0102-51-1-1に、六価クロム(以下Cr(VI)とする)をJIS K 0102-51-2-1にそれぞれ規定されているジフェニルカルバジド法によると定められている。本法はCrをKMnO₄(H₂SO₄酸性)で6価に酸化し、過剰のKMnO₄をNaNO₂で還元・脱色、さらに過剰のNaNO₂を尿素で分解し、その後ジフェニルカルバジド(以下DPCとする)を添加して生じた赤色の錯体を吸光度法によって測定する方法である。この際NaNO₂—尿素のかわりにNaN₃を用いてもよい。しかし標準液(K₂Cr₂O₇を蒸留水に溶解してCrの濃度を5μg/mlとしたもの)を用いて規定された方法^{1),2)}(以下方法とする)およびJIS K 0102 工場排水試験方法解説³⁾(以下解説とする)に従って忠実に行なったが、測定値は標準液の濃度値の78~89%の値(回収率)しか示さなかった。このことは濃度規制において、また将来実施されるであろう総量規制においてもその測定値の取扱いにはかなりの問題があるといえる。このような数値を示したことに対して種々の文献を調べたが、^{4),5),6),7),8)} 詳細な分析上の注意点、問題点について論じたものは見あたらない。著者らは規

定のCrの分析法に影響する因子について種々の検討を行なった結果、標準液の濃度値と測定値との一致がみられたので報告する。

2. 実験方法

2-1. 試薬 JIS K 0102 工場排水試験方法に従って調製し、すべて特級試薬を用いた。

2-2. 装置 日立EPU-2A 分光光度計
日立333 自動分光光度計

2-3. 方法 全クロムはJIS K 0102 工場排水試験方法の51-1-1に、六価クロムは51-2-1により、試料液は200μgCr/40mlを用いた。その操作を図1に示す。

表1 ジフェニルカルバジド錯体のモル吸光係数(K)⁶⁾

報告者	吸収ピーク長	モル吸光係数K
Rowland	540 nm	4.07 × 10 ⁴
Ege & Silberman	540	3.14 × 10 ⁴
Balko & Palil	530	3.4 × 10 ⁴
Urone & Anders	540	4.16 × 10 ⁴
Saltzman	540	4.0 × 10 ⁴
Cahnmann & Bisen	543	3.11 × 10 ⁴
Pflaum & Howick	540	2.6 × 10 ⁴
Allen	546	4.17 × 10 ⁴
著者ら	540	3.15 × 10 ⁴

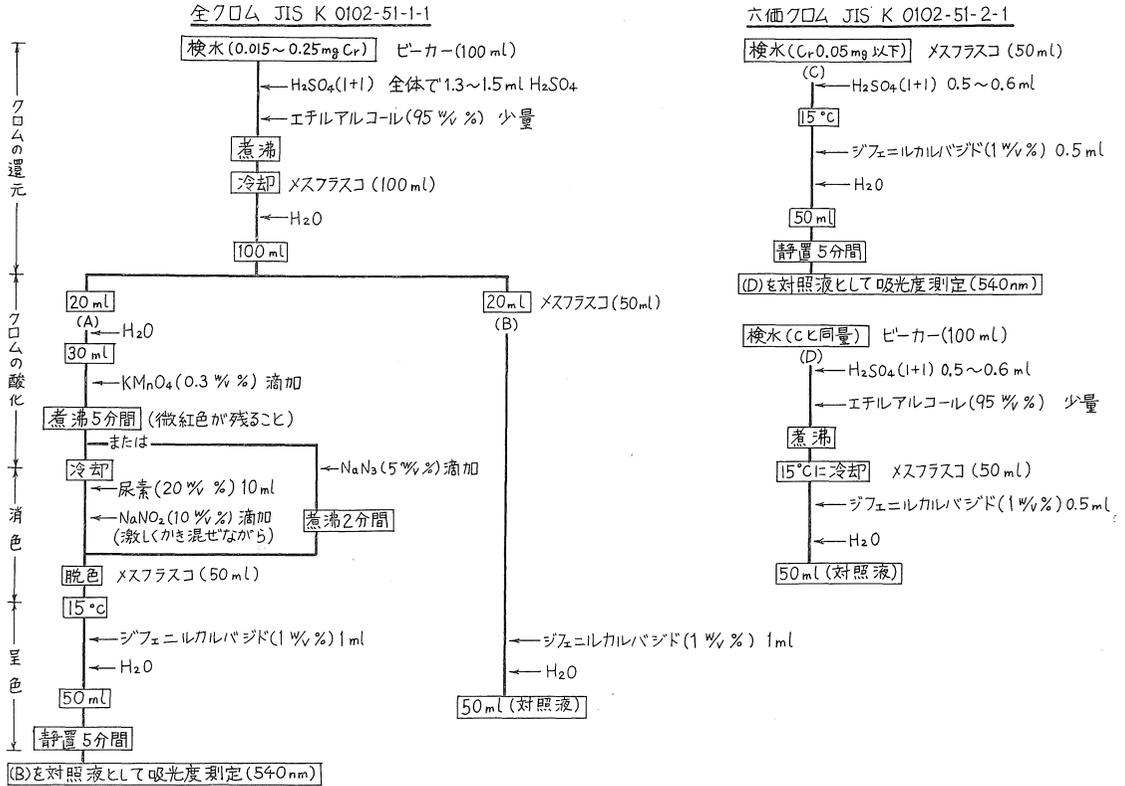


図1 JIS K 0102.51 ジフェニルカルバジド吸光度法

3. 実験結果および考察

3-1. ジフェニルカルバジドによる呈色

3-1-1. モル吸光係数 Cr(VI)-ジフェニルカルバジド錯体 (以下Cr-DPCとする) の構造は未だはっきりせず, そのモル吸光係数 (以下 K とする) も種々の値が報告されている (表 1). 著者らの実験で得た K は波長 540nm (吸収ピーク) で 3.15×10^4 (繰り返しの標準偏差パーセント 0.71%) が得られ, Ege らの値と同じであった.

3-1-2. 硫酸濃度の影響 Cr-DPC 呈色は硫酸濃度が 0.2N の場合に最大となる³⁾ とされており, その影響を調べた. 硫酸濃度を最終的に 0.2N とするには H_2SO_4 (1+1) を 1.07ml 添加すればよく, 表 2 に示すように H_2SO_4 (1+1) が 1ml の場合に最大の吸光度が得られ,

表 2 硫酸濃度の影響

H_2SO_4 (1+1) 添加量	最終濃度	吸光度
1 ml	0.19 N	0.488
3	0.56	0.484
10	1.87	0.475

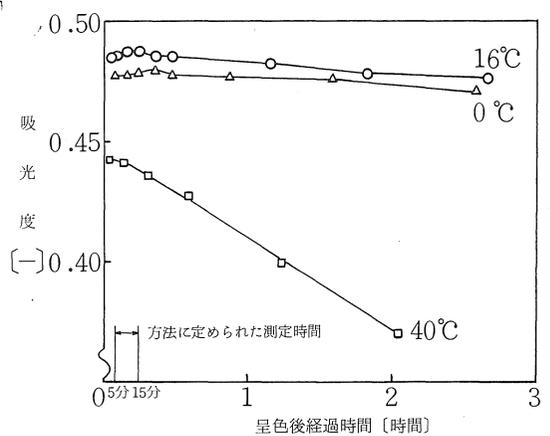


図2 液温および呈色後経過時間の影響

硫酸濃度が大きくなるに従い吸光度は小さくなるのが観察された. このことより DPC はメスフラスコの標線に近い液量となってから加える必要がある.

3-1-3. 液温および呈色後経過時間の影響 呈色は液温 15°C, 呈色後 5~15分間に最大となる³⁾ ため, この条件で吸光度を測定するとされている. 液温を 0, 16, 40°C に保ち吸光度の時間的変化を調べた (図 2). 吸光度は

16°C の場合に最大であった。また DPC 添加後10~15分間に吸光度は最大となり、以後時間経過につれて減少した。この結果、呈色後5分では不足で10分後に吸光度の測定を行う必要がある。

3-1-4. ジフェニルカルバジドの経時変質 DPC は空气中でジフェニルカルバゾンに酸化されるため、方法では調製後1週間以内、解説では用時調製とされており、また冷暗所保存では1ヶ月間変質しなかったとの報告⁵⁾もある。DPCの経時変質が吸光度におよぼす影響を表3に示す。調製48時間後には調製直後に比べて吸光度の減少とくり返しの標準偏差%の増加がみられ、DPC は用時調製が望ましい。

表3 ジフェニルカルバジドの経時変質

調製後経過時間	吸光度	平均値	くり返しの標準偏差%
調製時	0.482 0.484 0.487	0.484	0.54
48時間	0.461 0.471 0.482	0.471	2.33

3-2. Crの呈色の前処理

3-2-1. エチルアルコール添加量一還元過程一

全ての Crの化合物を三価クロム(以下Cr(III)とする)にするためにエチルアルコールを添加するが、方法ではエチルアルコールを数滴滴加するよう記されている。滴加量が数滴の場合は表4のごとくCrが6価から3価に100%還元されず(ブランク値が0にならない)十数滴滴加しなければならないことがわかる。

表4 エチルアルコール添加量の影響

エチルアルコール ^{drop} 滴加量	5	10	30
ブランク吸光度	0.016	0.000	0.000

3-2-2. KMnO₄添加量一酸化過程一 DPC錯体にするためにCr(III)をKMnO₄で酸化するが、呈色体の吸光度から測定値の標準液濃度値に対する回収率を求めた(表5)。方法、解説ともにKMnO₄を検水が微紅色を呈するまで添加すると記しているが、この微紅色の場合に回収率は78~89%であり、これに対して検水を濃紅

表5 KMnO₄添加量の影響

KMnO ₄ の着色状態	消色試薬	吸光度	回収率
微紅色	NaNO ₂ と尿素	0.407	84.1
		0.434	89.3
	NaN ₃	0.378	78.1
		0.384	79.0
濃紅色	NaNO ₂ と尿素	0.479	97.3
	NaN ₃	0.480	98.8

標準液吸光度=0.486 ブランク吸光度=0.000

色(10倍添加)とした場合にはほぼ100%の回収率が得られ標準液の濃度値と測定値が一致した。

Crの標準酸化還元電位(E^{Cr^{VI}/Cr^{III}})は+1.30V vs NHE⁹⁾であり、これに対して酸化に使用するKMnO₄(H₂SO₄酸性)のそれ(E^{Mn^{VII}/Mn^{II}})は+1.51V vs NHE⁹⁾である。しかしこの値にはpHの影響⁹⁾が大きく* pH2(E=1.32V)以上では反応しないことになる。一方Cr-DPCの呈色は0.2NH₂SO₄が最も安定であるため検水中のH₂SO₄(1+1)量が0.6ml**しかないことから濃度は0.56N, pH0.26, E=1.49Vであり、方法では20mlの検水を30mlに希釈するため濃度は0.37N, pH0.43, E=1.47Vとなる。このためその電位差が0.17~0.19Vしかないことから、十分に酸化するには検水は20mlのまま(より大きな電位差)KMnO₄を過剰に(濃紅色)加える必要があると考えられる。

KMnO₄を大過剰使用してNaNO₂により消色した後の検水は黄色を呈し(吸光度0.006)、この場合ブランクの取扱いかたには注意しなければならない。

3-2-3. NnNO₂あるいはNaN₃の影響一消色過程一

過剰のKMnO₄はNaNO₂あるいはNaN₃で還元除去するが、NaNO₂の過剰は吸光度の急激な減少としてあ

表6 NaNO₂添加量の影響

NaNO ₂ 添加量	零 (尿素を添加した時消色)	適量	過剰
吸光度	0.415	0.417	0.201

ブランク吸光度=0.000

らわれ(表6)、使用するNaNO₂の濃度10^{w/v}%を1~2^{w/v}%としたほうがよい。さらにこの場合過剰のNaNO₂を分解するために尿素を添加するが、方法における添加量が適量と考えられる(表7)。一方NaN₃は過剰に添加しても影響はなかった。

表7 尿素添加量の影響

尿素添加量 ^{ml}	5	10	20
吸光度	0.392	0.423	0.415

方法での尿素添加量=10ml ブランク吸光度=0.000

DPC錯体の呈色に対してKMnO₄の酸化率の影響とNaNO₂あるいはNaN₃の影響とのどちらが操作的に問題が大きいかを検討するため標準液にKMnO₄を添加し、これを適量のNaNO₂あるいはNaN₃で消色後DPCで呈色した。結果は表8のごとく回収率はほとんどが100%であり、呈色にはKMnO₄の酸化力の影響が操作的に

* E=E^{Mn^{VII}/Mn^{II}}-0.0946pH

**検水適量とりH₂SO₄(1+1)3mlを添加、エチルアルコールを加え煮沸冷却後メスフラスコで100mlとする。このうち20mlを分取して酸化し、呈色させる。

表8 KMnO₄の酸化率の影響と
NaNO₂ (NaN₃) の影響との比較

KMnO ₄ の着色状態	消色試薬	吸光度	回収率
微紅色	NaNO ₂ と尿素	0.493	101.4%
	NaN ₃	0.483	99.4
濃紅色	NaNO ₂ と尿素	0.490	100.2
	NaN ₃	0.487	100.0

標準液吸光度=0.486、ブランク吸光度=0.000

問題が大きいことがわかる。回収率が100%以上を示した場合は標準液中の微量のCr(Ⅲ)がKMnO₄により酸化されたためと考えられる。この場合NaNO₂は1 w/v%を調製し、注意深く添加した。

4. 結 論

規定によるCrの定量分析法について次の事項に注意しなければならないことがわかった。

- (1) Cr-DPCのモル吸光係数 K は 3.15×10^4 であった。この K と測定値の K との比率が回収率である。
- (2) 硫酸濃度をほぼ0.2Nにした後DPCを加える。
- (3) 呈色は液温を15℃近辺に保って行ない、呈色後10～15分間に吸光度を測定する。
- (4) DPCは用時調製する。
- (5) 本実験の範囲ではエチルアルコールを十数滴添加しなければ還元は完全に行なわれなかった。

(6) KMnO₄は検水が確実にMnO₄⁻の色(濃紅色)になるまで添加しなければならない。

(7) 過剰のKMnO₄の消色に用いるNaNO₂は微量添加でなければならず、濃度を1～2 w/v%としたほうがよい。むしろこの点NaN₃は許容添加量が大きい。

標準液を用いて行なった本実験でさえ上記の問題点が認められたが、実試料(排水等)中には多種類の共存物があるため、その分析にあたってはさらに多くの注意を払い、分析値の十分な検討を行う必要があろう。

5. 参考文献

- 1) 環境庁長官が定める排水基準に係る検定方法, 官報号外84号, 環境庁告示第64号, 昭和49年9月30日
- 2) JIS K 0102 1974 工場排水試験方法(1974)
- 3) JIS K 0102 1974 工場排水試験方法解説(1974)
- 4) J. F. Jr. Ege, L. Silberman; Anal. Chem, **19** 693 (1947)
- 5) B. E. Saltzman; Anal. Chem, **24** 1016 (1952)
- 6) T. L. Allen; Anal. Chem, **30** 447 (1958)
- 7) 日本分析化学会関東支部; 公害分析指針 5 水土壤編 2a 26 (1972) (共立出版)
- 8) 無機応用比色分析編集委員会; 比色分析 **2** 101, 138, 139 (1974) (共立出版)
- 9) 長瀬雄三; 基礎分析化学通論 **418, 432** (1973) (広川)

(昭和51年1月10日受付)