

報 文

エトリンガイト捕集/誘導結合プラズマ発光分析法に
よるクロム(III) 及びクロム(VI) の分離・定量磯崎 昭徳^{®*}, 成川 知弘*, 奥谷 忠雄*

(1994 年 9 月 6 日受付)

(1994 年 10 月 20 日審査終了)

ICP-AES を用いて、微量クロム(III) 及びクロム(VI) の分別定量を試みた。pH を約 13 に調整したクロム 100 μg 以下を含む試料溶液 100 ml に、エトリンガイト 100 mg を添加し、室温で約 10 分間かき混ぜる。ポアサイズ 10.0 μm のテフロン製メンブランフィルターを用いて、クロム(III) を含む固相(エトリンガイト)とクロム(VI) を含む液相とに分離し、固相は 4 M 塩酸 10 ml で溶解してから水を加え 25 ml とする。得られた各々の溶液を、ICP-AES に導入し、クロムの発光強度より濃度を求める。クロム(III) は、エトリンガイトに定量的に捕そくされるため、試料溶液が 5 から 10 倍でも濃縮することで、ppb レベルの定量も可能である。

1 結 言

有害物質に定められているクロム(VI) は、人体への悪影響から、排水基準などに厳しい制限がなされている。JIS¹⁾においては、吸光光度法及びフレイム原子吸光法が採用されている。又、形態分析を目的として、キレート剤などを用いる共沈法²⁾によるフレイムレス原子吸光法、8-キノリノール担持活性炭³⁾や活性アルミナ⁴⁾を充てん剤として用いた分離による液体クロマトグラフィーなど、種々の報告がある。しかし、従来用いられているクロムの測定法は、複雑な前処理を要したり、有機溶媒の使用又は分別定量が困難など欠点も多い。

セメント化学において、エトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) は、代表的なカルシウム-アルミネート系水和生成物の一つであり、セメント鉱物の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 C_3A と略記) 及び $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (以下 C_4AF と略記) が、セッコウ及び水と反応するセメントの水和初期状態において生成する。著者らは合成したエトリンガイトを用いて、硫酸イオンとクロム酸イオンの置換によるクロム(VI) の捕そくを試みたが不可能であった。しかし、クロム(III) がアルカリ領域において、エトリンガイトに定量的に捕そくされることを見いだした。本報告では、エトリンガイトをクロム(III) の捕そく剤として用いて、クロム(III) とクロム

(VI) を分離し、ICP-AES によりクロムを測定することで、クロム(III) 及びクロム(VI) の分別定量を試みた。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

クロム(III) 標準溶液: 和光純薬工業製板状クロム(純度 99.99%) を 0.500 g 採取し、塩酸 (1+1) で溶解し、水で 500 ml としたものを 1000 ppm 標準溶液とし、水で希釈して用いた。

クロム(VI) 標準溶液: 原子吸光分析用標準溶液 (1000 ppm, 和光純薬工業製) を水で希釈して用いた。

水はすべて Milli-Q Labo (日本ミリポアリミテッド製) によって精製した超純水を使用した。

その他はいずれも市販特級試薬を用いた。

2.2 装 置

セイコー電子工業製シーケンシャル型 ICP 発光分光分析装置 SPS-1200A に、石英ガラス製同軸型ネブライザーを取り付けて使用した。分光器の回折格子溝数は 2400 本/mm である。

エトリンガイトの合成には、伊藤鉄工所製縦形円筒形オートクレーブに、新東化学製 1200R 型スリーワンモーターを取り付けて使用した。

生成物の同定には、理学電機製ガイガーフレックス 4001B2 型 X 線回折装置を用いた。

* 日本大学理工学部工業化学科: 101 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

3 エトリンガイトの合成

エトリンガイトは、セメント鉱物である C_3A を生成した後、セッコウ及び水を加えて合成する⁵⁾。 C_3A の生成には、長時間、高温度を要するので、本実験で用いたエトリンガイトはスラリー法により合成した。水酸化カルシウムと硫酸アルミニウムを CaO/Al_2O_3 モル比 6 となるように採取し、水/固体比 20 となるように水を加える。オートクレーブ内で、温度 $80 \pm 1^\circ C$ 、300 rpm で 24 時間かき混ぜる。6 種濾紙を用いて吸引濾過し、固相と濾液に分離する。固相は温湯で洗浄し、アセトンに浸し反応を止める。シリカゲルデシケーター内で乾燥後、100 メッシュ以下とした。X 線回折法によりエトリンガイトの生成を確認し、本実験に用いた。エトリンガイトは白色粉末状であり、純度は平均 88% 程度であったが、クロム(III) について定量的な回収率が得られた。

エトリンガイトの構造を Fig. 1 に示す。三つの Ca 原子と二つの Al 原子で囲まれた大きな空間を持ち、コラム構造である。その構造から有害物質の封蔵に役立つのではないかという報告がある⁶⁾⁷⁾。クロムを封蔵した例としては、エトリンガイト生成時に、硫酸イオンとイオン半径が同程度であるクロム酸イオンが構造内に取り込まれ、クロム系エトリンガイト ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCrO_4 \cdot 32H_2O$) を生成する⁸⁾⁹⁾とされている。

4 定量操作

クロム 100 μg 以下を含む試料溶液 100 ml を、3 M 水酸化カリウムで、pH を約 13 に調整する。エトリンガイト 100 mg を加え、かき混ぜ機を用いて、室温で 10 分間かき混ぜる。ポアサイズ 10.0 μm のテフロン製メンブランフィルター（直径 44 mm）を用い吸引濾過し、クロム(III) を含む固相（エトリンガイト）とクロム(VI) を含む液相とに分離する。固相は 4 M 塩酸 10 ml で溶解した後、水 10 ml 程度を用いてフィルターを洗浄し、更に水を加え 25 ml とする。これらの試料溶液について、Table 1 に示す測定条件を用いて、クロムの発光強度を測定する。クロム既知量を含み、定量操作に従って得られたクロム(III) 及びクロム(VI) の検量線から、試料溶液中の各々の濃度を求める。

5 結果及び考察

5・1 測定条件の検討

キャリアーガス流量、高周波出力、測光高さについて検討した。条件の検討には、pH を約 13 に調整した 1

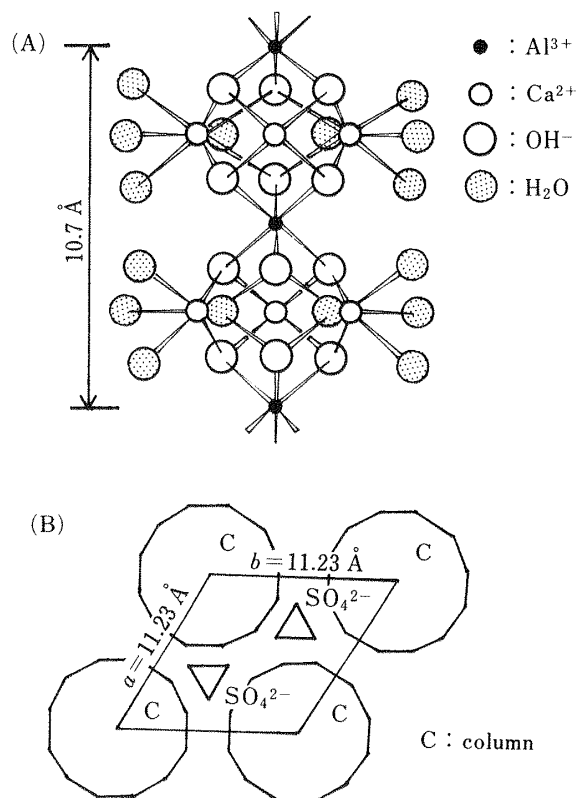


Fig. 1 A typical structure of Ettringite

(A) projection of the structure on (1120), (B) projection of the structure on (0001)

Table 1 Operational parameters and analytical line

Carrier argon flow rate	0.45	l/min
Observation height	13	mm
RF power	1.2	kW
Plasma argon flow rate	18.0	l/min
Coolant argon flow rate	1.0	l/min
Analytical line for chromium	267.72 (II)	nm

ppm クロム(III) 溶液を用いた。波長は、エトリンガイトの主成分であるカルシウム及びアルミニウムの分光干渉を受けない、267.72 nm（イオン線）を用いた。冷却ガス流量及びプラズマガス流量は、発光強度にあまり影響を及ぼさない。よって、それぞれ 1.01 min^{-1} 及び 18.01 min^{-1} とした。

5・1・1 キャリヤーガス流量の影響 高周波出力及び測光高さを一定とし、キャリアーガス流量を $0.34 \sim 0.471 \text{ min}^{-1}$ に変化させた結果を Fig. 2 に示す。クロムの発光強度 (S) は試料導入量の増加に伴って高くな

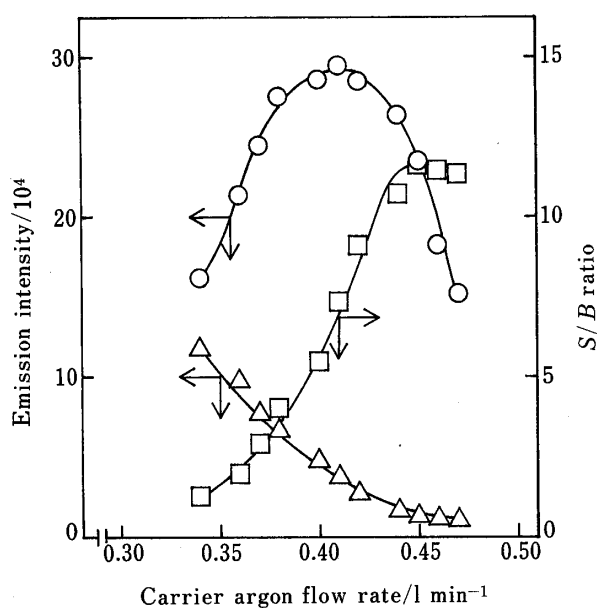


Fig. 2 Carrier argon flow rate on signal to background ratio

Concentration of Cr(III): 100 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ (pH 13); Analytical line (nm): 267.72 (II); ○: signal; △: background; □: S/B ratio

る。しかし、流量が更に増加すると、プラズマ温度の低下により発光強度の低下が見られた。一方バックグラウンド強度 (B) は、キャリアーガス流量の増加に伴い低下した。よって、キャリアーガス流量は、最大の S/B が得られた 0.45 l min^{-1} とした。

5・1・2 高周波出力の影響 キャリヤーガス流量及び測光高さを一定とし、高周波出力を $0.8\sim 2.0\text{ kW}$ に変化した結果、高周波出力 0.9 kW において最大の S/B を得た。しかし高周波出力が低いと、pH 調整時に用いる水酸化ナトリウムの Na や水酸化カリウムの K など、励起エネルギーの低い元素の影響により、測定値にばらつきが見られた。よって高周波出力は、感度よりも再現性を考慮し、 1.2 kW とした。

5・1・3 測光高さの影響 プラズマの測光高さ (高周波コイル上) の、 S/B への影響について検討した。測光高さ 13 mm において最大の S/B が得られた。

5・2 検量線

クロム(III) 及び (VI) の標準溶液は、同じ発光強度を示した。アルカリを用いて pH を約 13 に調整したときは、感度は溶液の粘性などのためやや低下した。又、エトリンガイトを塩酸で溶解し、マトリックスを合

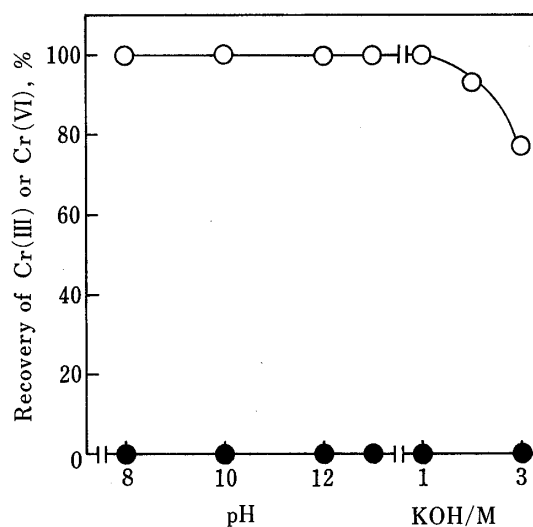


Fig. 3 Effect of pH on the collection of Cr(III) or Cr(VI) in Ettringite

Concentration of Cr(III) or Cr(VI): 100 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$; Ettringite: 100 mg; Stirring time: 10 min; ○: Cr(III); ●: Cr(VI)

わせた検量線の感度は更に低くなった。エトリンガイトの主成分であるカルシウムが多量に存在するため、マトリックス効果¹⁰⁾などによる影響があると考えられる。よって、固相 {クロム(III)} を酸で溶解した溶液及び吸引濾過後の液相 {クロム(VI)} は、それぞれマトリックスを合わせて作成した検量線を用いて、各々の試料溶液中におけるクロム濃度を求めた。なお本法における測定条件を用いた場合、 $S/N=3$ とすると、検出限界は約 40 ppb である。又、5 回の繰り返し分析を行った場合、相対標準偏差は 5% 以下であった。

5・3 pH の影響

エトリンガイトは、酸性領域で溶解度が増加するため、アルカリ領域でしか使用できない。

クロム(III) 又はクロム(VI) を 100 μg 含む試料溶液 100 ml について、pH を $8\sim 13$ 以上と変化させ、エトリンガイト 100 mg を加え、以下定量操作に従って固相中のクロムを定量した結果を Fig. 3 に示す。クロム(III) は pH 8 からアルカリ濃度 1 M (pH 14) において 100% に近い回収率を得た。しかし、pH 12 以下では pH が低くなるにつれて、回収率の再現性が悪くなり、pH 8 においてはエトリンガイトが多少溶解していることが認められた。一方、アルカリ濃度が 1 M より高くなると回収率が低下する。この領域ではエトリンガイトが、かなり溶解していることを X 線回折によって

確認した。クロム(VI)はpH 8からアルカリ濃度3Mの間において、エトリンガイト中には検出されなかった。このときの液相中におけるクロム(VI)を測定したところ、添加した量のクロムが検出された。従って、クロム(III)の捕そくにおけるpHを13とした。

5・4 かき混ぜ時間の影響

クロム(III)又はクロム(VI)を100 µg含む試料溶液100 mlに対し、エトリンガイト100 mgを加え、かき混ぜた場合の回収率をFig. 4に示す。クロム(III)は、かき混ぜ時間3分では約95%、10分ではほぼ100%の回収率を得た。クロム(VI)は、15時間かき混ぜても固相部には検出されなかった。なお、かき混ぜ時間は分析操作の迅速性を考慮し10分とした。

5・5 エトリンガイト量の影響

試料溶液に対するエトリンガイト量について検討した。クロム(III)を100 µg含む試料溶液100 mlに対し、加えるエトリンガイト量を変化させて定量操作を行った。エトリンガイトを数mg加えるだけで、回収率は90%前後となった。エトリンガイト量の増加に伴い回収率は徐々に増加し、70 mg以上で、ほぼ100%の回収率が得られた。よってエトリンガイト量は100 mgとした。

5・6 クロム(III)の濃縮及び分別定量

検出限界以下の目的元素を定量するには、濃縮などの前処理が必要となる。

エトリンガイト添加量を100 mgとし、クロム(III)100 µg含む試料溶液を、100～1000 mlの間で変化させた場合の回収率を求めた。その結果、200 ml以上ではエトリンガイト100 mgを用いた場合、定量的な捕そくが不可能であった。そこで試料溶液量が多いときは、エトリンガイト量を増加させることにした。

そこでクロム(III)1.25～25.0 µgを含む試料溶液500 mlに、エトリンガイト500 mgを用いて実験したところ、回収率は98～102%が得られた。又、試料溶液1000 mlについても行ったところ、ほぼ同様な結果が得られた。

更に、クロム(VI)50.0 µgを含む試料溶液500 ml中に、クロム(III)1.25～250 µgを共存させ分別定量を試みた。結果をTable 2に示す。クロム(III)とクロム(VI)が同程度共存しているとき、又存在比率が1/40から5倍と異なる場合においても、回収率は96～103%とほぼ満足すべき結果を得た。

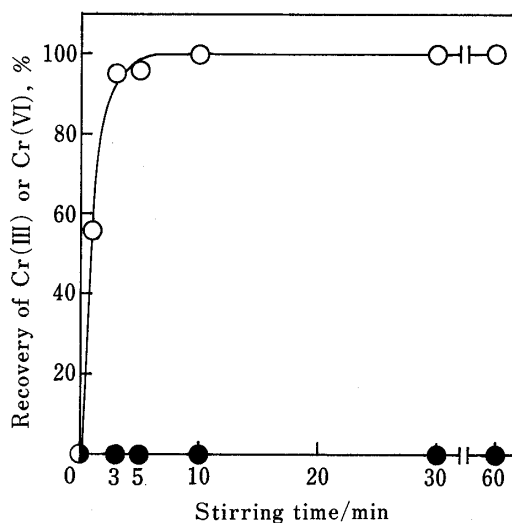


Fig. 4 Effect of stirring time for the collection of Cr(III) or Cr(VI) in Ettringite

Concentration of Cr(III) or Cr(VI): 100 µg/100 ml (pH 13); Ettringite: 100 mg; ○: Cr(III); ●: Cr(VI)

Table 2 Results of concentration effect for Cr(III) from large volumes of solution containing both Cr(III) and Cr(VI)

Concn. of Cr(III), ppb	Sample solution/ml	Found, ppb	Recovery, %
2.50	500	2.50	100
	1000	2.46	98
5.00	500	5.00	100
	1000	5.17	103
50.0	500	48.0	96
	1000	50.5	101
100	500	99.5	100

Concentration of Cr(VI): 0.10 ppm; Amount of Ettringite: 500 mg

本研究におけるクロム(III)の捕そく反応には不明な点が多い。エトリンガイトの構造からクロム(III)の捕そく状態を考察すると、OH⁻置換及び重合、エトリンガイト構造内への封蔵、又はエトリンガイト表面への電気的吸着などが考えられるが、これらの点については、現在検討中である。

実験を行うに当たり、試料の調製とX線回折法による解析をご指導いただいた日本大学教授荒井康夫博士に深く感謝致します。又、研究にご協力いただいた森田孝節助手、斎藤美加さんに感謝します。

(1993年6月, 第54回分析化学討論会)
において一部発表

文 献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1986).
- 2) 齊 文啓, 曹 杰山, 林 淑欽, 陳 樹楡, 酒井 馨: 分析化学, **40**, 39 (1991).
- 3) A. Sai, K. Ohashi, K. Motojima, K. Yamamoto: *Bunseki Kagaku*, **31**, E361 (1982).
- 4) M. Sperling, S. Xu, B. Welz: *Anal. Chem.*, **64**, 3101 (1992).
- 5) 田代忠一, 福山 学: セメント技術年報, **XXIX**, 50 (1975).
- 6) 田代忠一, 藤井 武, 三好潔治: セメント技術年報, **XXVII**, 125 (1974).
- 7) H. Pislers: *Zement Kalk Gips*, **10**, 467 (1966).
- 8) 近藤連一: 石膏と石灰, **67**, 230 (1963).
- 9) H. Poellmann, R. Wenda: *Cement Concrete Res.*, **23**, 422 (1993).
- 10) M. Thompson, M. H. Ramsey: *Analyst* (London), **110**, 1413 (1985).



Determination and separation of chromium(III) and chromium(VI) with Ettringite by ICP-AES. Akinori ISOZAKI, Tomohiro NARUKAWA and Tadao OKUTANI (Department of Industrial Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101)

A method for the individual determination and separation of chromium(III) and chromium(VI) by use of Ettringite is described. Ettringite, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, is a hydrate of a cement mineral, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ or $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ is generated during the beginning stages of hydration of the cement with gypsum and water. In this work, synthetic Ettringite is applied to the collection of chromium(III). The analytical procedure is as follows. To a 100 ml sample solution (pH 13) containing less than 100 μg of total chromium, 100 mg of synthetic Ettringite is added, and the mixture is stirred for 10 min by a stirrer. The mixture is separated to a solid phase {Cr(III)} and a liquid phase {Cr(VI)} through a membrane filter (Teflon[®] MF, pore size: 10.0 μm) by vacuum filtration. Solid on the filter is dissolved with 10 ml of 4 M hydrochloric acid, and the sample solution is diluted with water to 25.0 ml. The sample solution or liquid phase is introduced into the plasma using a concentric nebulizer. The emission intensity of chromium is measured under the following operating conditions: 267.72(II) nm line for chromium, carrier argon flow rate at 0.45 l/min, RF power at 1.2 kW, and observation height at 13 mm. By the proposed method, chromium(III) is separated from chromium(VI), and chromium(III) is quantitatively collected by Ettringite from 100 ml to 1000 ml of sample solution.

(Received September 6, 1994)

(Accepted October 20, 1994)

Keyword phrases

ICP-AES; collection of chromium(III) in Ettringite; determination and separation of chromium(III) and chromium(VI).