

報 文

リン酸水素カルシウムを捕集剤とするクロムの濃縮/誘導
結合プラズマ発光分析法による水試料中のクロム(III) 及び
クロム(VI) の分別定量成川 知弘¹, 森田 孝節^{®2}, 大塚 剛史³,
Kenneth W. RILEY¹, David H. FRENCH¹Separation and determination of chromium (III) and chromium (VI) in
water samples by inductively coupled plasma atomic emission
spectrometry after collecting these species on CaHPO₄ powderTomohiro NARUKAWA¹, Yukitoki MORITA², Takeshi OTSUKA³,
Kenneth W. RILEY¹ and David H. FRENCH¹¹ CSIRO Energy Technology, Lucas Heights Science and Technology Centre, PMB 7 Bangor, NSW 2234, Australia² Department of Materials and Applied Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University, 1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308³ Current address: Yokogawa Analytical Systems Inc., 2-11-13, Nakacho, Musashino-shi, Tokyo 180-0006

(Received 10 October 2002, Accepted 31 January 2003)

A simple method for the separation and determination of chromium (III) and chromium (VI) in water samples using a powder of calcium compounds was examined. It was found that CaO, CaCO₃, CaSO₄ and CaHPO₄ are applicable to the collection of chromium (III) over the range of pH 8 to 13. To a 100 ml sample solution (pH 10) containing less than 0.25 mg of chromium (III) and chromium (VI), 100 mg of CaHPO₄ powder was added, and the mixture was stirred for 10 min by a stirrer. Then, chromium (III) in the sample solution was collected on CaHPO₄ powder. The mixture was separated into CaHPO₄ containing chromium (III) and a liquid phase containing chromium (VI) through a membrane filter by vacuum filtration. The liquid phase containing chromium (VI) was added to 1 g of N₂H₆SO₄ for the reduction to chromium (III). We found that chromium (VI) was reduced 100% to chromium (III) within 3 min by N₂H₆SO₄. Similarly, the chromium (III) that was reduced from chromium (VI) was collected on CaHPO₄ powder. The obtained CaHPO₄ powder samples were dissolved with hydrochloric acid (final concentration, 2 mol l⁻¹ HCl) and prepared to a constant volume (25 ml). The concentrations of chromium in the obtained solutions were determined by ICP-AES. When this method was used, the detection limits (3σ) from a 500 ml sample solution was 0.3 µg l⁻¹. The proposed method has been applied to several water samples.

Keywords : ICP-AES; separation and determination of chromium (III) and chromium (VI); reduction of chromium (VI); calcium compound as a collector; water sample.

¹ CSIRO Energy Technology: Lucas Heights Science and Technology Centre, PMB 7 Bangor, NSW 2234, Australia² 日本大学理工学部物質応用化学科: 101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8³ 現在 横河アナリティカルシステムズ(株): 180-0006 東京都武蔵野市中町 2-11-13 三鷹ビル

1 緒 言

クロムは自然界において普遍的に広く存在し、工業的利用度も高い。クロムは数種の酸化数をとる元素であるが、

自然界においてはクロム(III)及びクロム(VI)で安定に存在している。天然に産出するクロムは、主としてクロム(III)の化学種であり、土壌などからクロム(VI)は検出されるが、これは人為的な汚染による場合が多い。近年では、クロム(III)は人体にとって必須微量元素の一つと考えられている。その一方、クロム(VI)は発がん性が高いなど、その毒性による人体への悪影響は既によく知られている。以上の観点から、人体への悪影響を避けるためにも、環境中におけるクロム(III)及びクロム(VI)の存在比率と存在濃度を知ることが重要となる。

クロム(III)及びクロム(VI)の分別定量を目的とした定量法¹⁾には、溶媒抽出法²⁾、共沈法³⁾、固相捕集法⁴⁾⁵⁾、イオン交換法⁶⁾などがある。また、活性アルミナを前処理に用いたフレイム原子吸光法⁷⁾などはじめ、前処理法とフレイム原子吸光法又は電気加熱式原子吸光法を組み合わせた定量法も報告されている^{8)~12)}。

共沈法において用いる共沈剤の量や種類によっては汙過時間を要し、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法において分光干渉等の問題を生じる場合がある。一方、固相捕集法では捕集したクロムを溶離する必要がある。

更に近年では、クロムの化学種分離にイオンクロマトグラフィーカラムを用い、検出部にICP発光分析法(ICP-AES)又はICP質量分析法(ICP-MS)を用いたスペシエーションも報告されている^{13)~21)}。

日本の排水基準におけるクロムは、全クロム 2 mg l^{-1} 以下、クロム(VI) 0.5 mg l^{-1} で規制されている。また、県によっては更に低濃度の規制をしている場合もある。1997年には、大気粉じん中の測定法が環境庁から示された。しかし、環境試料中のクロム(VI)の分析は現在でも以外に困難であり、全クロムとしての測定法である²²⁾。

著者らはこれまでに、セメント・コンクリートの分野では代表的なカルシウム-アルミネート系化合物であるエトリンガイト($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$)をクロム(III)の捕集剤に用いた定量法について検討を行い報告した²³⁾。これは、コンクリート廃材などを用いた環境汚染金属物質の除去を念頭においての実験であるが、実験室レベルでは、捕集剤として使用するエトリンガイトを合成する必要がある、また高純度なものを得るのが困難であった。

そこで、エトリンガイトの成分である酸化カルシウム(CaO)、硫酸カルシウム(CaSO_4)などのカルシウム化合物の粉末をクロム(III)の捕集剤に適用した結果、クロム(III)の捕集剤として有用であることが分かった。

固相捕集剤としてカルシウム化合物を用いれば汙過時間も短時間で済み、捕集後の固相は速やかに酸によって溶解するため、操作が簡易迅速であり、更にICP発光分析法においてカルシウムはクロムの分光干渉の問題もないと考えられる。そこで本研究ではクロム(III)の捕集剤にカ

ルシウム化合物を用いたクロム(III)及びクロム(VI)の分別定量法について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

クロム(III)標準液は板状クロム(純度99.99%,和光純薬製)0.5000 gを正確に量り取り、(1+1)塩酸で溶解後、純水で500 ml定容としたものを 1000 mg l^{-1} クロム(III)標準液とした。この溶液を水で適宜希釈して用いた。

クロム(VI)標準液は原子吸光分析用標準液(1000 mg l^{-1} ,和光純薬製)を水で適宜希釈して用いた。

リン酸水素カルシウム(関東化学製,純度>98%, $\text{CaHPO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$)、酸化カルシウム(関東化学製,純度>97%,CaO)、炭酸カルシウム(関東化学製,純度>99.5%, CaCO_3)及び硫酸カルシウム(関東化学製,純度未表示, $\text{CaSO}_4\cdot1/2\text{H}_2\text{O}$)は、粉末を必要量に応じて量り取り使用した。

硫酸ヒドラジン(関東化学製,純度>99%, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$)は、粉末を必要量に応じて量り取り使用した。

水はすべてMilliQ-Labo(日本ミリボアリミテッド製)によって精製した超純水を用いた。

その他は、いずれも市販の特級試薬及び有害金属測定用試薬を使用した。

2.2 装 置

セイコー電子工業製SPS1200A多元素シーケンシャル型ICP発光分析装置を用いた。プラズマへの試料導入には、石英ガラス製同軸型ネブライザー及びスコット型スプレーチャンバーを用いた。

2.3 定量操作

2.5 mg l^{-1} 以下のクロム(III)及びクロム(VI)を含む試料溶液100 mlを、水酸化カリウム溶液を用いてpH 10に調整する。リン酸水素カルシウム100 mgを加え、スターラーを用いて室温で10分間かくはんし、試料溶液中のクロム(III)をリン酸水素カルシウムに捕集する。その後、ニトロセルロース製メンブランフィルター(孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$,直径25 mm)を用いて吸引汉過し、クロム(III)を含む固相(リン酸水素カルシウム)とクロム(VI)を含む汉液とに分離する。汉液には、硫酸ヒドラジン1 gを添加後、硫酸ヒドラジンが完全に溶解してから3分間スターラーを用いてかくはんし、クロム(VI)をクロム(III)に還元する。この溶液について前述の操作を行い、クロム(VI)をリン酸水素カルシウムに捕集する。得られた固相は塩酸で溶解後、25 ml定容(2 mol l^{-1} 塩酸酸性)とし、これを測定溶液とする。測定溶液に含まれるクロムの発光強度をTable 1に示す条件によりICP-AESで測定した。

Table 1 Operational parameters of ICP-AES and analytical line

Carrier gas flow rate	0.8 l min ⁻¹
Observation height	13 mm
RF power	1.3 kW
Plasma gas flow rate	18.0 l min ⁻¹
Coolant gas flow rate	1.0 l min ⁻¹
Analytical line	267.72 nm (ionic line)

2.4 検量線

既報²³⁾で示したように, 既知濃度のクロム(III)及びクロム(VI)標準溶液で得られる発光強度は一致した。しかし, リン酸水素カルシウムでマトリックス合わせをした標準液(マトリックス溶液と略記)と標準溶液の発光強度を比べるとマトリックス溶液の発光強度は標準溶液に比べ減少した。これは測定溶液の粘性による物理干渉の影響である。物理干渉の抑制には内部標準法, マトリックス合わせなどがあるが, 本法ではリン酸水素カルシウムを捕集剤として用いるのでマトリックス合わせは容易である。したがって, 本法ではマトリックス溶液を検量線作成に用いた。また, 検量線のダイナミックレンジは, 試料溶液 500 ml から濃縮を行った場合, 2.0 mg l⁻¹ 以下であり, 検出下限(3σ)は 0.3 μg l⁻¹ であった。

3 結果及び考察

3.1 ICP-AES における測定条件の検討

3.1.1 分析波長の選択 0.5 mg l⁻¹ クロム(III) 標準液に 100 mg リン酸水素カルシウムを溶解したマトリックス溶液を用いて ICP-AES におけるクロムの分析条件について検討した。

本法ではクロム(III)の捕集剤としてリン酸水素カルシウムを用いるため測定溶液中のカルシウム濃度が高くなり, マトリックスに起因する分光干渉などの影響を受ける可能性がある。そこで分析波長について検討した。

クロムの分析線 205.55, 267.72, 276.65, 283.56 及び 425.44 nm において, 本法で使用するカルシウム濃度では影響がないことが分かった。このうち, 最も高感度な分析線は 205.55 nm であるが, 6 回の繰り返し定量における相対標準偏差(RSD)が 3.7% であるのに対し, 267.72 nm の RSD は 2.1% であった。よって, 本法で使用する波長は精度の高い 267.72 nm を選択した。

3.1.2 プラズマ条件の検討 ICP-AES において分析感度に大きな影響を及ぼすキャリアーガス流量, RF パワー及び測光高さについて検討した。なお, これらの最適条件の検討にはマトリックス溶液を用い, S/B を指針とした。

キャリアーガス流量を 0.6~1.0 l min⁻¹ の範囲で変化させた場合, 0.6~0.7 l min⁻¹ で試料導入量の増加に伴うク

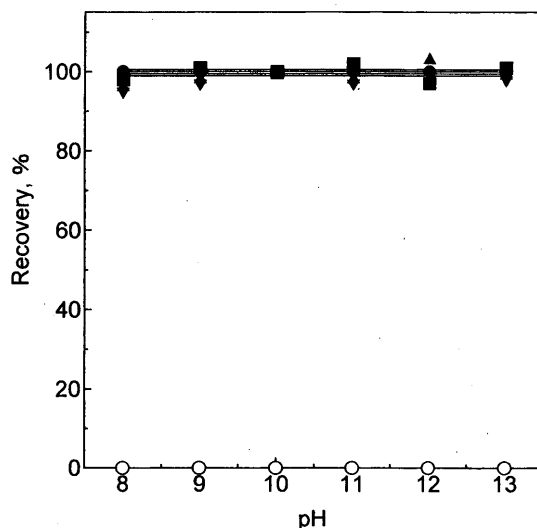


Fig. 1 Effect of pH on the collection of Cr(III) and Cr(VI) in calcium compounds powder

●, ■, ▲, ▼: Cr(III); ○: Cr(VI); ●: CaHPO₄ powder; ■: CaO powder; ▲: CaCO₃ powder; ▼: CaSO₄ powder; ○: CaHPO₄, CaO, CaCO₃, CaSO₄ powder; Sample volume: 100 ml; Concentration of Cr(III) and Cr(VI): 0.1 mg l⁻¹; Powder weight: 100 mg

ロムの発光強度の増加が認められた。一方, 0.7~1.0 l min⁻¹ では試料導入量の増加に伴うプラズマ温度の低下によってクロムの発光強度は低下した。またバックグラウンド強度はキャリアーガス流量の増加に伴って低下した。S/B は 0.8 l min⁻¹ で最も高い値を示した。以上の結果からキャリアーガス流量は 0.8 l min⁻¹ とした。

その他の条件についても検討した結果, Table 1 に示す条件が最適であった。

3.2 カルシウム化合物によるクロム(III)の捕集

カルシウム化合物を捕集剤として用いるクロムの捕集について重要な条件の一つである pH について実験した。検討には 0.1 mg l⁻¹ のクロム(III)又はクロム(VI)を含む溶液 100 ml にリン酸水素カルシウム, 酸化カルシウム, 炭酸カルシウム又は硫酸カルシウム 100 mg を添加し, 定量操作に従って操作した。また, 回収率は固相に含まれるクロム量から求めた。

カルシウム化合物は酸性領域で容易に溶解するため, 塩基性領域で pH を変化させた結果を Fig. 1 に示す。

pH 8~13 の範囲ですべてのカルシウム化合物はクロム(III)をほぼ 100% 捕集した。また確認のため, 汙液中のクロムについても ICP-AES 及び電気加熱式 AAS で実験したが, クロムは検出されなかった。また, カルシウム化合物を添加せずに既知濃度のクロム(III)標準液について定量操作を行ったところ, クロム(III)は汙液中から添加相

当濃度検出された。したがって、クロム(III)の捕集は水酸化物などの沈殿捕集ではなく、カルシウム化合物への捕集であると考えられる。

一方、クロム(VI)は検討したpH範囲ではリン酸水素カルシウムに捕集されず、汙液中より添加相当量のクロムが検出された。

以上の結果から、検討したカルシウム化合物は溶解しない条件下であれば、クロム(III)の捕集剤として利用でき、クロム(III)及びクロム(VI)の分離は可能であることが分かった。

今回検討したカルシウム化合物のクロム(III)に対する捕集はいずれもほぼ同程度であり、差異は認められなかった。

しかし、炭酸カルシウム及び硫酸カルシウムは、他の二つと比較してクロム(III)捕集後の汙過速度が遅く、特に硫酸カルシウムは著しく速度が低下した。実験操作においてリン酸水素カルシウムと酸化カルシウムが比較的扱いやすく、汉過速度も速い。本法においてはこの中で純度の高い試薬が手に入るリン酸水素カルシウムをクロム(III)の捕集剤として用いることにした。

3.3 かくはん時間の影響

試料溶液中に含まれるクロム(III)を捕集するためのかくはん時間について、かくはん時間1~30分間の範囲で検討した。その結果、かくはん時間1分間で回収率は約60%、3分間で90%、5分以上で100%であった。多量溶液への適用を考慮し、かくはん時間は10分間とした。

3.4 リン酸水素カルシウム量の影響

試料溶液100 mlに対し、リン酸水素カルシウム10~100 mgを添加したときの粉末量の影響について検討した。その結果、10 mgでクロム(III)の回収率は90%程度であり、20 mg以上の添加でほぼ100%のクロム(III)が回収された。しかし、粉末量が少ないとひょう量による誤差や操作上で損失する粉末の誤差が大きくなる。このためリン酸水素カルシウムの添加量は100 mgとした。また、100 mgのリン酸水素カルシウムによるクロム(III)の最大捕集量は9.8 mgであった。

3.5 クロム(VI)からクロム(III)への還元

クロムの分別定量法は既に多数報告されているが、その多くは水中のクロム(III)あるいはクロム(VI)のみを定量後、全クロムの定量にはクロム(III)あるいはクロム(VI)のいずれかに変換し、求める方法が一般的である。そのためにクロム(III)からクロム(VI)への酸化、あるいはクロム(VI)からクロム(III)への還元が必要となる。クロム(III)からクロム(VI)への酸化には、 KMnO_4 、

Table 2 Effect of reducing agent for Cr(VI)

Reducing agent	Recovery of Cr(VI), %
H_2O_2	0
Cobalt	0
Cobalt + H_2O_2 (HCl)	36
Cobalt + H_2O_2 (H_2SO_4)	46
KI	0
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0
EDTA + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	0
$\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4$	100

Temperature: Room temperature, Stirring time: 30 min,
Sample volume: 100 ml, Concentration of Cr(VI): 0.1 mg l^{-1}

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HClO_4 などが用いられる。

JISにおけるジフェニルカルバジド法²⁴⁾では酸化剤として KMnO_4 が用いられ、化学種をクロム(VI)とした後、定量する。

一方、クロム(VI)からクロム(III)への還元にはヒドロキシルアミン²⁵⁾やアスコルビン酸²⁶⁾などの使用が報告されているが、この還元反応は非常に遅く、1時間で85.2%、1日で90.4%という報告²⁷⁾があり、クロム(VI)からクロム(III)への簡易かつ迅速な還元は困難である。

そこで本研究では、クロム(VI)からクロム(III)への還元反応が期待できる硫酸ヒドラジン¹⁾をはじめ、幾つかの試薬を用いてクロム(VI)の還元について検討した。

0.1 mg l^{-1} のクロム(VI)を含む溶液100 mlに還元剤を添加後、本法によるリン酸水素カルシウムへの回収率を求めることでクロム(VI)からクロム(III)への還元率を求めた。還元剤としてはコバルト溶液(0.1 w/v%), 過酸化水素水(1 v/v%), ヨウ化カリウム(1 w/v%), EDTA(0.1 w/v%)とアスコルビン酸(1 w/v%), チオ硫酸ナトリウム(1 w/v%)及び硫酸ヒドラジン(1 w/v%)を用いた。なお、溶液の液性は塩酸性又は硫酸酸性とし、温度は室温、反応時間は30分間一定とした。得られた結果をTable 2に示す。

塩酸性下でコバルト溶液と過酸化水素水の添加では、36%の回収率が得られ、硫酸酸性下におけるコバルト溶液と過酸化水素水の添加では、回収率は46%であった。

また、過酸化水素水を添加しないと回収率は低下した。回収率を上げるためにコバルト濃度を増加させた場合ではpH調整時にコバルトの水酸化物沈殿が生じ、本法には適さなかった。更に還元剤としてヨウ化カリウム、EDTA、アスコルビン酸又はチオ硫酸ナトリウムを用いたが、添加濃度を変化させても回収率は0%であった。しかし、硫酸ヒドラジンを用いた場合、既知濃度のクロム(VI)に相当するクロムが測定溶液中から検出され、汉液からはクロムは検出されなかった。したがって、本法においてのクロム(VI)の還元剤には硫酸ヒドラジンが有効であるとい

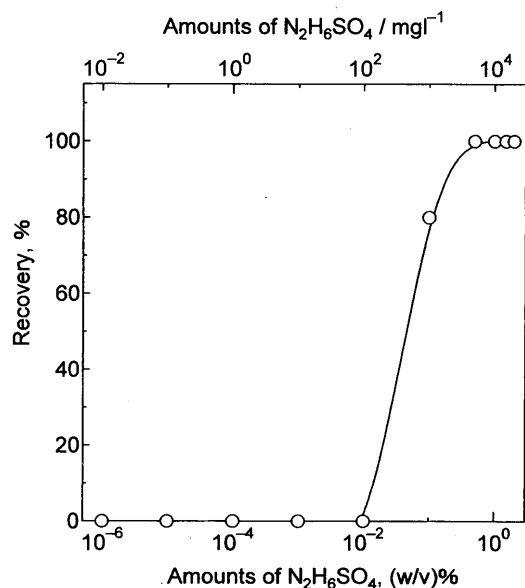


Fig. 2 Effect of amounts of $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ for reduction of Cr(VI)

Sample volume: 100 ml (pH 10); Concentration of Cr(VI): 0.1 mg l^{-1} ; Temperature: Room temperature; Stirring time: 15 min

える。

3.6 硫酸ヒドラジンによるクロム(VI) の還元

0.1 mg l^{-1} のクロム(VI) を含む溶液 100 ml (pH 10) に対して硫酸ヒドラジン濃度を $0.01 \text{ mg l}^{-1} \sim 2 \text{ w/v\%}$ の範囲で変化させ、硫酸ヒドラジンの添加濃度について検討した。 $0.01 \sim 10 \text{ mg l}^{-1}$ では硫酸ヒドラジンを量り取ることが困難なため、硫酸ヒドラジン溶液として添加した。また、 100 mg l^{-1} 以上では硫酸ヒドラジンの相当量を量り取り添加した結果を Fig. 2 に示す。

硫酸ヒドラジン $0.01 \sim 100 \text{ mg l}^{-1}$ ではリン酸水素カルシウムの固相からクロムは検出されず回収率は 0% であったのに対し、 $0.1 \text{ w/v\%}$ では 80%, $0.5 \sim 2 \text{ w/v\%}$ では 100% の回収率が得られた。したがって、クロム(VI) をクロム(III) に還元する際に添加する硫酸ヒドラジン濃度を $1 \text{ w/v\%}$ とした。このときの硫酸ヒドラジン添加量は試料溶液 100 ml に対して 1 g である。

本法ではクロム(III) 捕集後の汙液中にクロム(VI) は存在する。そこでクロム(VI) の還元における pH の影響について検討した結果を Fig. 3 に示す。

pH 1~11 の範囲で回収率は 100% であり、pH の上昇とともに回収率は低下した。更に溶液の pH が 1~11 では硫酸ヒドラジンの添加によって溶液の pH は 1 付近まで低下するのに対し、溶液の pH が 12 以上であると硫酸ヒドラジン添加後の溶液の pH には大きな変化はなかった。すなわち、硫酸ヒドラジンによるクロム(VI) の還元は酸

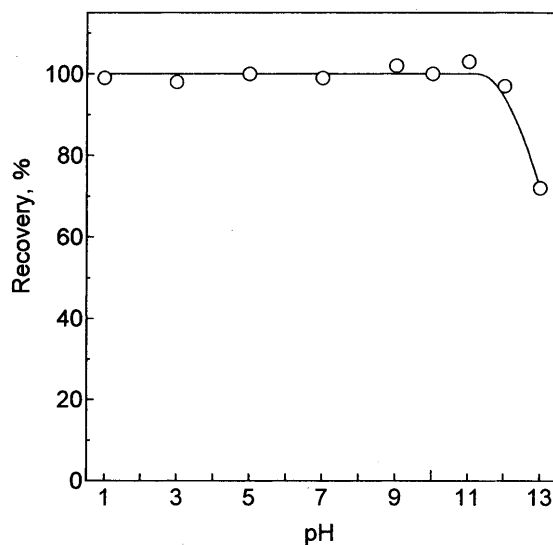


Fig. 3 Effect of pH on the reduction of Cr(VI) with $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$

Sample volume: 100 ml; Concentration of Cr(VI): 0.1 mg l^{-1} ; Amount of $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$: 1 g; Temperature: Room temperature; Stirring time: 15 min

性領域で十分かつ迅速に進行するものと考えられる。また、クロム(III) へ還元した溶液についてリン酸水素カルシウムにクロム(III) を捕集するため再度 pH を 10 とし、でも捕集に問題はなかった。

3.7 反応時間の影響

硫酸ヒドラジンの添加は固体で溶液に添加するため、反応時間については硫酸ヒドラジンが完全に溶解してから反応時間 0~30 分間の範囲で検討した。

反応時間 0~30 分ではクロム(VI) の回収率に変化はなく、ほぼ 100% であった。この結果は、添加した粉末の溶解と同時にクロムの還元反応は進行し、粉末が完全に溶解するまでの数分間の間に溶液中のクロム(VI) は還元されるものと考えられる。多量溶液への使用と迅速性を考慮し、本法では硫酸ヒドラジン粉末が完全に溶解後、反応時間は 3 分間とした。

以上の結果から、本法ではクロム(VI) の還元剤に硫酸ヒドラジンを用い、添加量は 1 g、反応時間は 3 分間、また液温は室温とした。

3.8 試料溶液量と濃縮効果

多量溶液からの濃縮を目的とし、 0.01 mg のクロム(III) を含む試料容量を変化させ、溶液量の影響について検討した。試料溶液量を 100~1000 ml と変化させ、定量操作を行った結果、500 ml までは 100% の回収率が得られた。また、1000 ml では 32% の回収率であった。

本法は溶液量 100 ml に対し、 100 mg のリン酸水素カル

Table 3 Results of concentration effect for Cr(III) and Cr(VI)

Concentration of Cr/ $\mu\text{g l}^{-1}$		Sample volume/ ml	Found/ $\mu\text{g l}^{-1}$ ^{a)}		Recovery, %	
Cr(III)	Cr(VI)		Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
25.0	25.0	100	24.8	25.5	99	102
125	125	100	120	132	96	106
10.0	10.0	500	10.2	9.85	102	99
20.0	20.0	500	20.3	20.2	101	101
2.50	10.0	500	2.55	10.1	102	101
5.00	10.0	500	4.90	10.2	98	102
10.0	5.00	500	9.95	4.90	100	98
10.0	15.0	500	10.2	15.3	102	102

a) Results in 100 or 500 ml

Table 4 Effect of foreign ions on the determination of Cr(III) and Cr(VI)

Ion	Concentration of foreign ion/ mg l^{-1}	Found/ $\mu\text{g l}^{-1}$ ^{a)}		Recovery, %	
		Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
None	—	25.0	25.0	100	100
Mg ²⁺	10	24.1	24.6	96	98
Mn ²⁺	10	17.1	24.7	68	99
	1.0	17.2	25.1	69	100
	0.50	24.2	25.0	97	100
Co ²⁺	1.0	25.0	25.0	100	100
Ni ²⁺	1.0	24.2	24.7	97	99
Cu ²⁺	1.0	23.8	24.6	95	98
Zn ²⁺	1.0	23.9	24.8	95	99
Cd ²⁺	0.050	24.0	25.0	96	100
Pb ²⁺	1.0	24.3	25.0	97	100
Al ³⁺	10	24.2	24.8	97	99
Fe ³⁺	10	24.1	24.6	96	98
Bi ³⁺	0.050	25.0	25.0	100	100
Cl ⁻	1000	25.0	25.0	100	100
NO ₃ ⁻	1000	25.0	25.0	100	100
SO ₄ ²⁻	10	25.1	25.1	100	100
PO ₄ ³⁻	10	25.0	25.0	100	100

a) Concentration of Cr: $25 \mu\text{g l}^{-1}$

シウムを添加する。そこで、溶液量と添加するリン酸水素カルシウム量について実験した結果、1000 ml ではリン酸水素カルシウム 200 mg の添加で定量的にクロムを捕集することができた。しかし、リン酸水素カルシウム 200 mg を用いると測定溶液中のカルシウム濃度が高くなるため、分析精度は低下した。また操作上の誤差、汨過に長時間を要するなどの問題があった。

したがって、本法では試料容量は最大 500 ml とし、添加するリン酸水素カルシウムは 100 mg とした。試料溶液 500 ml からクロム(III) 及びクロム(VI) を捕集した場合、20 倍の濃縮が可能である。

3・9 クロム(III) 及びクロム(VI) の捕集

既知濃度のクロム(III) 及びクロム(VI) を含む試料溶液 100~500 ml を用い、定量操作に従ってリン酸水素カルシウムにクロム(III) 及びクロム(VI) の捕集について

検討した結果を Table 3 に示す。

いずれの組み合わせにおいてもほぼ 100% の回収率が得られた。また、クロム(VI) の還元を用いる硫酸ヒドラジンは試料容量が 500 ml でも 1 g の添加で 100% の回収率が得られた。

3・10 共存イオンの影響

$25 \mu\text{g l}^{-1}$ のクロム(III) 及びクロム(VI) を含む試料溶液 500 ml に共存イオンを添加し、定量に及ぼす影響について検討した。結果を Table 4 に示す。共存イオンは河川水に含まれる主なイオンを参考にした。

本法は塩基性領域でクロム(III) を捕集するため、鉄やマンガンなどでは水酸化物の沈殿が認められた。また、特に鉄とマンガンについては本法で使用しているクロムの分析線 267.72 nm に分光干渉を起こすとされている²⁸⁾。更に塩基性溶液で鉄(III) や高酸化数のマンガンが共存すると、

Table 5 Analytical results for Cr(III) and Cr(VI) in water samples

Sample	Sample volume/ ml	Mean/ $\mu\text{g l}^{-1}$		Reference value of total Cr/ $\mu\text{g l}^{-1}$	
		Cr(III)	Cr(VI)		
JAC0032	250	9.64 ± 0.4	$< 0.7^c$	10.1 ± 0.2	

Sample	Added/ $\mu\text{g l}^{-1}$		Sample volume/ ml	Mean/ $\mu\text{g l}^{-1}$		Recovery, %	
	Cr(III)	Cr(VI)		Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
Tap water	—	—	500	$< 0.3^c$	$< 0.3^c$	—	—
	100	100	500	103	96.0	103	96
Waste water ^{a)}	—	—	250	$< 0.7^c$	32.1	—	—
	100	100	500	98.2	133	98	101
Waste water ^{b)}	—	—	500	$< 0.3^c$	$< 0.3^c$	—	—
	100	100	500	99.5	99.4	100	99

a) Metal plating plant: Before management; b) Metal plating plant: After management; c) Detection limit

クロム(III) はクロム(VI) に酸化されるとの報告もある²⁹⁾. しかし, 鉄の共存についてはクロム(III) で 96%, クロム(VI) で 98% の回収率が得られ, 検討した濃度範囲での影響は認められなかった.

一方, 1.0 mg l^{-1} 以上のマンガンが共存するとクロム(III) の回収率は約 70% まで低下した. この原因を確認するため, クロム(III) 標準溶液にマンガンが共存させ, 発光強度を測定した結果, 分光干渉であることが分かった. しかし, マンガン 0.5 mg l^{-1} の共存では影響はなかった.

共存イオン濃度が高い場合, 一部のイオンは水酸化物沈殿などを生じ, クロム(III) の定量に影響を及ぼす可能性がある. しかし, 同一操作を 2 回繰り返す本法では初めのクロム(III) の捕集で共存成分から生成した沈殿などが取り除かれ, クロム(VI) の定量には共存物の影響を受けずに測定が可能である.

4 水試料への適用

本法を(社)日本分析化学会製の金属成分分析用河川水標準物質, 水道水及びめっき工場排水へ適用した結果を Table 5 に示す.

河川水標準物質については JAC0031 (無添加) 及び JAC0032 (添加) があるが, JAC0031 におけるクロムの保証値は本法の検出下限以下であるため, JAC0032 のみを用い, 250 ml からの 10 倍濃縮をした. その結果, ほぼ保証値と一致した.

水道水については 500 ml からの 20 倍濃縮をした場合にもクロムは検出されなかったが, 添加回収実験ではほぼ 100% の回収率であった. よって, 水道水中のクロム濃度は本法の下限以下であると考えられる.

めっき工場排水については処理前試料として次亜塩素酸処理 2 次反応槽より採取した溶液と処理後試料として放流槽より採取した溶液を用いた. その結果, 処理前溶液で

は 250 ml からの 10 倍濃縮でクロム(VI) が検出されたが, 処理後溶液では 500 ml からの 20 倍濃縮においてもクロム(III) 及びクロム(VI) は検出されなかった.

クロム(III) の捕集剤としてリン酸水素カルシウムを用いることで簡単に水試料中のクロムを捕集し, 定量が可能であった. カルシウム化合物は人体に無害なものが多く, 安価であり利用度が高いと考えられる. クロム(III) の定量においては高濃度のマンガンが共存する場合, 定量に影響を受けるが, 同一操作を繰り返す本法ではクロム(VI) において共存イオンの影響なく定量できる利点がある.

文 献

- 1) 日本分析化学会編: “改訂 5 版 分析化学便覧”, p. 226 (2001), (丸善).
- 2) M. Sugiyama, O. Fujino, S. Kihara, M. Matsui: *Anal. Chim. Acta*, **181**, 159 (1986).
- 3) C.-R. Lan, C.-L. Tseng, M.-H. Yang, Z. B. Alfassi: *Analyst*, **116**, 35 (1991).
- 4) A. Sai, K. Ohashi, K. Motojima, K. Yamamoto: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, E361 (1982).
- 5) K. Hillman, 後藤 尚: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 921 (1995).
- 6) I. Kubrakova, T. Kudinova, A. Formanovsky, N. Kuz'min, G. Tsylin, Y. Zolotov: *Analyst*, **119**, 2477 (1994).
- 7) M. Sperling, S. Xu, B. Welz: *Anal. Chem.*, **64**, 3101 (1992).
- 8) I. Kubrakova, T. Kudinova, A. Formanovsky, N. Kuz'min, G. Tsylin, Y. Zolotov: *Analyst*, **119**, 2477 (1994).
- 9) A. Gáspár, J. Posta: *Anal. Chim. Acta*, **354**, 151 (1997).
- 10) M. E. Soares, M. L. Bastos, M. A. Ferrira: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1269 (1994).
- 11) K. Ndung'u, N.-K. Djane, F. Malmus, L. Mathiasson: *Analyst*, **124**, 1367 (1999).
- 12) J. Ueda, H. Satoh, S. Kagaya: *Anal. Sci.*, **13**, 613 (1997).
- 13) A. G. Coedo, T. Dorado, I. Padilla, F. J. Alguacil: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1564 (2000).

- 14) C. Barnowski, N. Jakubowski, D. Stuewer, J. A. C. Broekaert: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1155 (1997).
- 15) M. J. Tomlinson, J. Wang, J. A. Caruso: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 957 (1994).
- 16) N. Jakubowski, B. Jepkens, D. Stuewer, H. Berndt: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 193 (1994).
- 17) M. J. Powell, D. W. Boomer, D. R. Wiederin: *Anal. Chem.*, **67**, 2474 (1995).
- 18) F. A. Byrde, L. K. Olson, N. P. Vela, J. A. Caruso: *J. Chromatogr. A*, **712**, 311 (1995).
- 19) Y. Inoue, T. Sakai, H. Kumagai: *J. Chromatogr. A*, **706**, 127 (1995).
- 20) H. Gürleyük, D. Wallschläger: *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 926 (2001).
- 21) R. A. Sabty-Daily, K. K. Luk, J. R. Froines: *Analyst*, **127**, 852 (2002).
- 22) 環境庁大気保全局大気規制課: “有害大気汚染物質測定マニュアル”, p. 70 (1997).
- 23) 磯崎昭徳, 成川知弘, 奥谷忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 111 (1995).
- 24) JIS K 0102, 工場排水試験法, p. 251 (1998).
- 25) K. Isshiki, Y. Sohrin, H. Karatani, E. Nakayama: *Anal. Chim. Acta*, **224**, 55 (1989).
- 26) K. S. Johnson, K. H. Coale, V. A. Elrod, N. W. Tindale: *Mar. Chem.*, **46**, 319 (1994).
- 27) 平田静子: “プラズマ分光分析研究会第45回講演会要旨集”, p. 43 (1999).
- 28) 日本分析化学会編: “ICP発光分析法”, p. 249 (1991), (共立出版).
- 29) 田尾博明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 239 (1997).

要 旨

クロム(III)の捕集剤にカルシウム化合物を利用するクロム(III)及びクロム(VI)の分別定量法について検討した。酸化カルシウム, 炭酸カルシウム, 硫酸カルシウム及びリン酸水素カルシウムの粉末は溶液のpH 8~13の範囲でクロム(III)を定量的に捕集し, その中で特にリン酸水素カルシウムが捕集剤として優れていることが分かった。クロム(III)及びクロム(VI)を含む試料溶液 100 ml (pH 10)に, リン酸水素カルシウム 100 mg を添加後, 室温で10分間かくはんし, クロム(III)を捕集する。吸引濾過により固相と濾液に分離後, クロム(VI)を含む濾液には硫酸ヒドラジン 1 g を添加することで簡易にクロム(III)に還元できた。更に濾液のpHを再度10とし, リン酸水素カルシウムにクロム(VI)の捕集が可能であった。クロムを捕集したリン酸水素カルシウムは塩酸で溶解後, 25 ml 定容 (2 mol l^{-1} 塩酸酸性)とし, ICP-AESで溶液中のクロム濃度を測定した。本法におけるICP-AESの検出下限 (3σ) は試料溶液 500 ml としたとき, $0.3 \mu\text{g l}^{-1}$ である。本法を幾つかの水試料に適用し, 試料中のクロム(III)及びクロム(VI)の分別定量を試みた。