

## ノート

# 工場排水等の六価クロム測定手法の確立に関する研究

柘植 亮, 齋藤麻衣, 新家淳治

## Study on Establishment of a Measuring Method for Hexavalent Chromium in Industrial Wastewater

Ryo TSUGE, Mai SAITOH and Junji NIINOMI

工場排水中の六価クロムを測定する場合, 公定法による通常の操作 {ジフェニルカルバジド吸光光度法 (以下「吸光光度法」と呼ぶ.)} では, 測定が困難な場合 (測定妨害物質が存在する場合) の対処方法として, 試料に鉄を添加して三価クロムのみを沈殿・除去し, 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 (以下, 「鉄共沈操作」と呼ぶ.) および排水中の還元性又は酸化性物質による妨害の除去操作 (以下, 「妨害物質除去操作」と呼ぶ.) 後に六価クロムを測定する2法が示されている. しかし, 公定法にはこれらの操作についての詳細な記載がないため, 本研究では具体的な操作手順についての検討および還元性物質共存下で簡便かつ迅速に六価クロムの有無を確認する操作 (以下「簡易操作」と呼ぶ.) の有効性の検討について行った.

その結果, 鉄共沈操作について, 良好に六価クロムを測定することができる手順を明らかにできた. 一方, 妨害物質除去操作において, 蒸留水を用いた検討では良好な結果が得られたものの, 試料中に三価クロムが含まれる場合, 測定結果が実際の値よりも高くなる傾向があることが分かり, 実試料の適用には到らなかった. また, 簡易操作において, 共存する還元性物質が低濃度であれば, 六価クロムの有無を簡便に確認することができた.

キーワード: 六価クロム, ジフェニルカルバジド吸光光度法, 測定妨害物質, 還元性物質, 鉄共沈, 工場排水

### はじめに

三重県では, 水質汚濁防止法 (昭和45年12月25日法律第138号) に基づく行政検査として工場・事業場排水等の測定を行う際, 環境大臣が定める排水基準に係る検定方法 (昭和49年9月30日 環境庁告示第64号) (以下「公定法」と呼ぶ.) により測定を実施している. 測定対象項目は, 大別して「人の健康に係る項目」と「生活環境に係る項目」とがあるが, 人の健康に係る項目の中でも特に六価クロムは, 測定方法が試料に含まれる共存物質の影響を受けやすく, 検体の性状によっては通常の操作では測定が困難な場合がある<sup>1,2)</sup>. 六価クロムを取り扱う工場・事業場では, 排水処理の過程で還元性物質を用いて三

価クロムに還元したうえで沈殿させ除去する処理を行うのが一般的であり<sup>3)</sup>, 処理の過程で添加された還元性物質がそのまま排水中に残存し測定を妨害する. 測定妨害物質が共存する場合の対処方法について, 公定法が引用する日本工業規格 K0102 (以下「JIS」と呼ぶ.) には詳細な記載がないため, その都度測定方法について検討しなければならず, 測定結果を出すまでに多くの時間を要す. そこで, 排水中の六価クロムの測定において, JISに詳細な記載がない箇所の手順を明確化することおよび測定が困難な場合の対処法の検討を行ったので, 報告する.

### 方法

## 試薬

本研究では、全てJISに記載されている規格の試薬を使用した。

## 測定装置および機器

本研究では、次の装置および器具を使用して検討を実施した。

- (1)分光光度計：紫外可視分光光度計UV-1800（島津製作所社製）
- (2)ICP質量分析計（以下「ICP-MS」と呼ぶ。）：ICP-MS7500ce（アジレント社製）
- (3)加熱装置：ホットプレートHTP552AA（ADVANTEC社製）

## 各方法における操作手順

六価クロム測定方法について、JISに詳細な記載がない箇所（以下の1, 3, 4および5）において、最適条件の検討を行った。JISに記載されていない操作（以下の2および6）の有効性についても併せて確認した。なお、本検討の供試検体として、蒸留水に六価クロムを添加したもの（以下「試料」と呼ぶ。）を用いたが、4の検討においては、県下にある金属製品製造業の0.5mg/L程度の三価クロムおよび高濃度の亜硫酸水素ナトリウムを含む工場からの排水（以下「工場排水」と呼ぶ。）を用いて添加回収試験を実施した。

### 1. 吸光光度法 [JIS 65.2.1]

#### (1)吸光光度法

- 1)試料50mLを比色管に採取した。
- 2)硫酸(1+9)を2.5mL添加した。
- 3)ジフェニルカルバジド溶液(10g/L)（以下「発色試薬」と呼ぶ。）を1mL添加した。
- 4)5分後に540nmの吸光度を測定した。

#### (2)対照用試料の処理方法

- 1)試料50mLをビーカーに採取した。
- 2)硫酸(1+9)を2.5mL添加した。
- 3)エタノールを少量添加した。
- 4)煮沸し、その後放冷した。
- 5)比色管に分取し発色試薬を1mL添加した。
- 6)5分後に対照セルに入れた。

### 2. ろ過操作による測定結果への影響

- (1)六価クロム濃度0.04mg/Lおよび0.1mg/Lの試料を用いた。
- (2)試料をろ過した。

なお、その際に用いたろ過の方法およびろ紙は次のとおりである。

- 1)自然ろ過：ADVANTEC社製5種A（保留粒子径7 $\mu$ m）、5種B（保留粒子径4 $\mu$ m）、5種C（保

留粒子径1 $\mu$ m）[セルロース]

- 2)加圧ろ過：ADVANTEC社製DISMICフィルター（孔径0.8 $\mu$ m、セルロースアセテート）
- 3)吸引ろ過：ADVANTEC社製メンブレンフィルター（孔径0.45 $\mu$ m、セルロース混合エステル）
- (3)吸光光度法によりろ液の540nmの吸光度を測定した。

### 3. 測定妨害物質の影響確認方法 [JIS 65備考9]

- (1)六価クロム濃度を0.5mg/L（排水基準値）に調整した試料において、JISに示されている以下の測定妨害物質を2mg/Lおよび20mg/Lの濃度となるように添加した。なお、六価クロムとして二クロム酸カリウムを使用した。

使用した測定妨害物質の種類は、鉛(Pb)、銀(Ag)、モリブデン(Mo)、水銀(Hg)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、バリウム、亜硝酸イオンおよび還元性物質（亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウム）である。

- (2)上記測定妨害物質の中で、亜硝酸イオンおよびバリウムは操作の過程で白色沈殿を生じるため、(1)とは別に2~100mg/Lの範囲内で段階的に濃度を調整した試料も作成した。
- (3)吸光光度法により540nmの吸光度を測定した。

### 4. 鉄共沈操作 [JIS 65.2.1備考11 b)の1)~3)]

- (1)硫酸アンモニウム鉄(III)溶液（蒸留水に硫酸アンモニウム鉄(III)・12水和物5gおよび硫酸(1+1)を1mL加え100mLにしたもの）を1mL添加した。
- (2)アンモニア水(1+4)を添加し微アルカリ性とした後、アンモニア臭がほとんどなくなるまで静かに加熱し、沸騰近くの温度に保って沈殿を熟成させた。
- (3)ろ紙（5種A）でろ過し、温硝酸アンモニウム溶液（10g/L）で洗浄した。
- (4)ろ液と洗液とを合一し、1%硝酸溶液とした（ICP-MS検量線作成用の標準試料と同じ硝酸濃度とした。）。
- (5)全クロムの測定法（JIS 65.1）により測定した。

### 5. 妨害物質除去操作 [JIS 65.2.1備考9]

- (1)還元性物質（亜硫酸ナトリウムまたは亜硫酸水素ナトリウム）を含む場合、試料に酸化性物質（次亜塩素酸ナトリウム）を添加し過剰の還元性物質を酸化した。
- (2)酸化性物質を含む場合、試料に還元性物質を添加し過剰の酸化性物質を還元した。
- (3)りん酸溶液（蒸留水にりん酸700mLを加え1000mLにしたもの）2mLおよび塩化ナトリウムを

10g添加した。

(4)発生した塩素を除去するため、流速40L/hで40分間、駒込ピペットを用いて通気した。

(5)吸光光度法により540nmの吸光度を測定した。

## 6. 簡易操作

(1)試料50mLを比色管に採取した。

(2)発色試薬を1mL添加した。

(3)硫酸(1+9)を2.5mL添加した。

(4)5分後に540nmの吸光度を測定した。

## 結果および考察

### 1. 試料が着色している場合

工場排水が共存物質等により着色している場合、着色している色の種類によっては六価クロムの測定波長に吸収を持ち、そのままでは測定結果に正の影響を生じるおそれがある<sup>4)</sup>。JISには、その対処法として、着色による影響を測定結果から差し引きする操作を行うことが記載されている。ここでは、対照セルに入れる試料をあらかじめエタノールで還元処理しておくことで、実際に六価クロムを含む試料の場合であっても、発色操作の過程で呈色しないようにする操作が示されている。しかし、JISには詳細な操作の記載がないことから、適切な操作手順を明確にするため、種々の条件を検討した。

対照セル用試料の処理操作のうち、煮沸時間およびエタノール量についての検討を行った。その結果を図1に示す。その結果、煮沸時間を5分間とし、1~5mLの範囲でエタノールを添加したところ、4.5mL以上添加することで濃度0.2mg/Lの六価クロムが還元されることが分かった。つまり、余程の高濃度の六価クロムが含まれる試料でなければ、エタノール5mLを添加し、5分間煮沸することで対処できることが分かった。

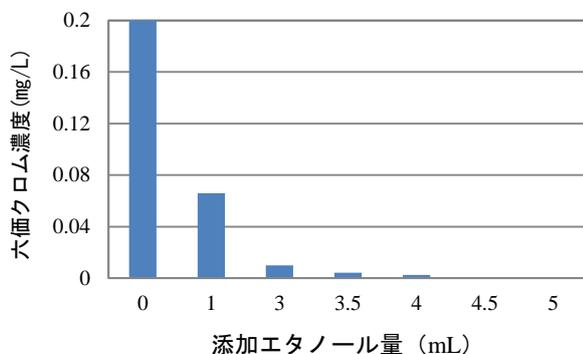


図1 エタノールの六価クロム還元能力

### 2. ろ過操作による測定結果への影響

試料が懸濁している場合、試料が着色している場合と同様に対照用試料の処理操作をすることで対処するが、エタノールを除去するための加熱操作時に、懸濁物質（有機物等）が分解され懸濁物質の影響を適切に補正することができないことが考えられる。試料が懸濁している場合であっても迅速かつ簡易に測定を行う方法として、ろ過を検討した。六価クロム濃度0.04mg/Lおよび0.1mg/Lの試料において、ろ過操作の影響を図2に示す。

図から明らかなように、検討に用いたいずれのろ紙およびろ過方法においても、六価クロムの吸着は認められなかった。廃棄物溶出試験〔「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年2月17日環境庁告示第13号)〕において、六価クロム測定用の検液作成操作にろ過処理が示されていることから伺えるとおり、ろ紙の種類やろ過の方法には測定結果は影響を受けず、ろ過操作は六価クロムの測定における前処理として実用性があることが分かった。

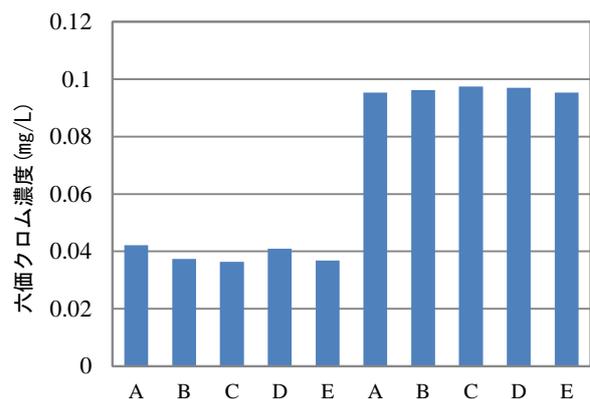


図2 ろ過の測定結果への影響（六価クロム濃度0.04mg/Lおよび0.1mg/L）

{A: 5種A（保留粒子径7 $\mu$ m）、B: 5種B（保留粒子径4 $\mu$ m）、C: 5種C（保留粒子径1 $\mu$ m）、D: メンブレンフィルター（孔径0.8 $\mu$ m）、E: メンブレンフィルター（孔径0.45 $\mu$ m）}

### 3. 測定までの時間

吸光光度法において、発色試薬添加5分後に吸光度を測定することがJISに示されている。これは、試薬添加の5分後に最大吸光度に達するためと考えられるが、いつまで最大吸光度が維持されるのかについての記載はない。実際の業務では、測定操作をやむを得ず中断せざるを得ない状況もあることから、既に発色操作を行った試料で、測

定再開の可否を判断する知見を得るため吸光度の経時変化を調べた。

その結果、発色操作直後から最大吸光度となり、3時間までは吸光度の減少は認められなかったことから、発色後3時間以内であれば測定を再開しても差し支えないことが分かった。図3に発色後の経過時間に伴う六価クロム定量値の減少を示した。

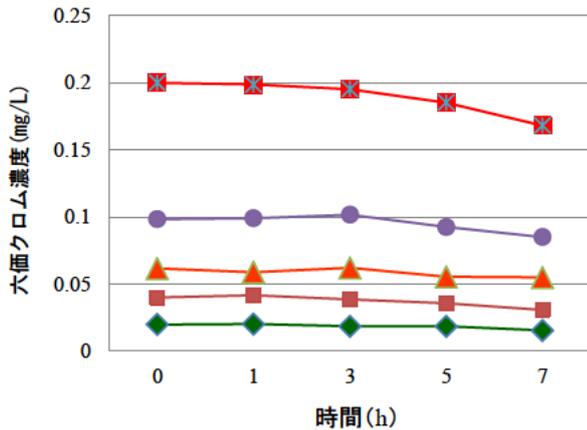


図3 発色後の経過時間と各種六価クロム定量値の変化

#### 4. 測定妨害物質の影響

JISに示されている六価クロムの測定妨害物質について、測定結果への影響を調べた。その結果を図4～7に示す。Pb, Ag, Mo, Hg, FeおよびVについて、それぞれ20mg/Lの濃度で共存しても六価クロムの測定結果に影響は認められなかった

(図4)。一方、バリウムにおいては、微量でも存在すると白色沈殿を生じ測定結果に正の影響を与えた(図5)。また、亜硝酸イオンについて、20mg/L以下の濃度であれば測定結果に影響しないものの、それ以上の濃度になると吸光度が減少する傾向が認められた。更に80mg/L以上の濃度で白色沈殿を生じ測定不能となった(図6)。排水中の六価クロムの処理に使われる還元性物質として最も一般的な亜硫酸水素ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムの影響について調べたところ、わずかな濃度でも存在すると発色操作の過程で六価クロムが三価クロムに還元され、測定結果に負の影響を与えるため、吸光度法による測定ができないことが分かった(図7)。

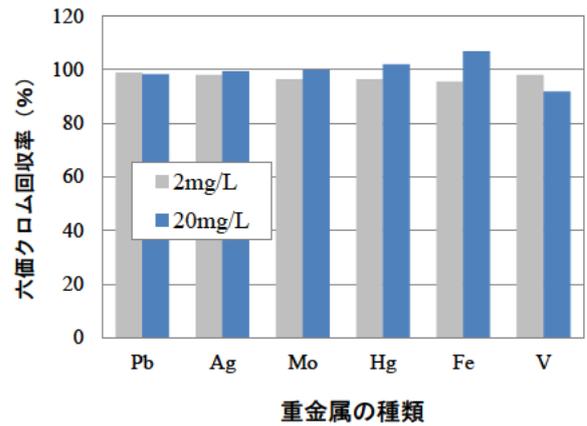


図4 吸光度法における六価クロム回収率に及ぼす重金属類の影響

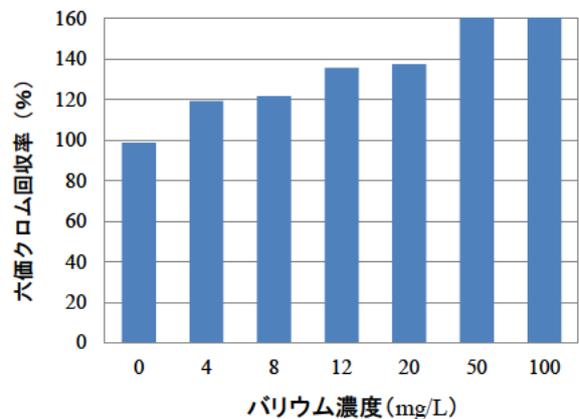


図5 吸光度法における六価クロム回収率に及ぼすバリウムの影響

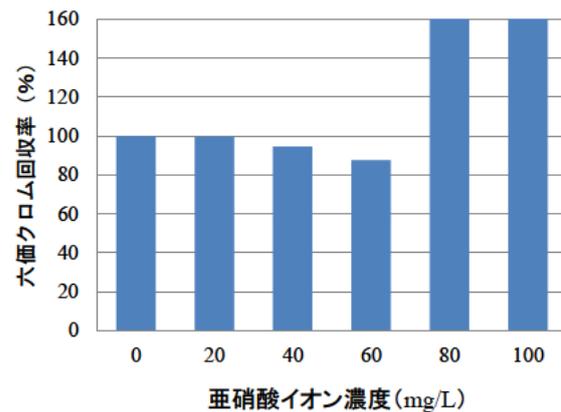


図6 吸光度法における六価クロム回収率に及ぼす亜硝酸イオンの影響

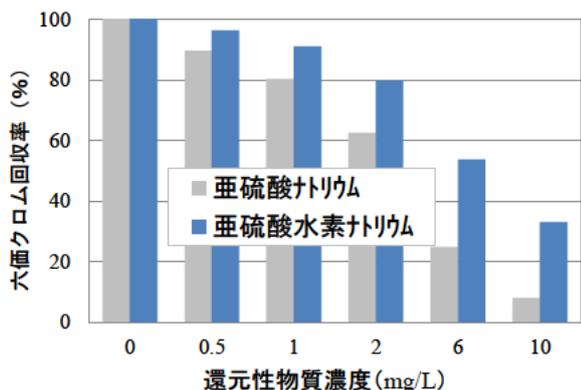


図7 吸光度法における六価クロム回収率に及ぼす還元性物質の影響

## 5. 測定妨害物質等がある場合の対処

### (1)鉄共沈操作

公定法では、測定が困難な場合の対処法として JIS の鉄共沈操作を行うことが示されているが、詳細な記載があるのは硫酸アンモニウム鉄(III)溶液を 1mL 添加する箇所のみのため、その他の条件である試料量、pH、加熱方法等の最適条件について検討を行った。加熱はホットプレート(以下「HP」と呼ぶ。)を用いて行い、pH は微アルカリの 8 に調整した。

まず、試料量について、JIS には「500mL 以下であること」と示されているが、試料量が少なくなるほど、つまり全溶液量あたりの硫酸アンモニウム鉄(III)の比率が増加するほど、六価クロムの回収率が低下する傾向が認められた。この原因は、沈殿に六価クロムが取り込まれているためと考えられる<sup>9)</sup>。一方、試料量が増加するほど良好な結果が得られる傾向にあり、最大試料量の 500mL が最も良好な結果だった。しかし、試料量が増加するほど水温上昇に時間を要し、その結果沈殿の醸成にも時間がかかる。試料量が 300mL より多い場合、沈殿の醸成に 1 時間以上を要した。一方、試料量が少ない程短時間で処理できるが、試料量が 300mL 未満場合、六価クロムの回収率が低下する傾向にあったことから(図 8)、迅速かつ良好な測定結果を得るための操作として、その後は試料量を 300mL に設定して検討した。

次に、JIS には沈殿醸成時の pH を微アルカリ性にすることが示されている。一般的には pH8~9 程度であるが、微アルカリの条件下では良好な測定結果が得られなかった。沈殿の醸成には pH が大きく関わっているとの報告があることから<sup>9)</sup>、pH が及ぼす回収率への影響について検討した。そ

の結果を図 9 に示す。pH を微アルカリよりも更にアルカリ側の pH9.5 とすることで、良好な沈殿の醸成および回収率が得られることが分かった。

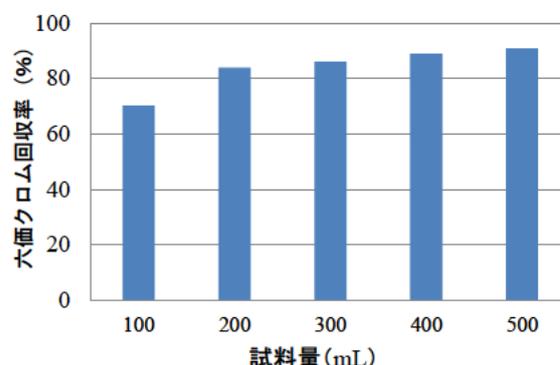


図8 鉄共沈操作における最適試料量の検討 (pH8, ホットプレート加熱, 加熱時間30分)

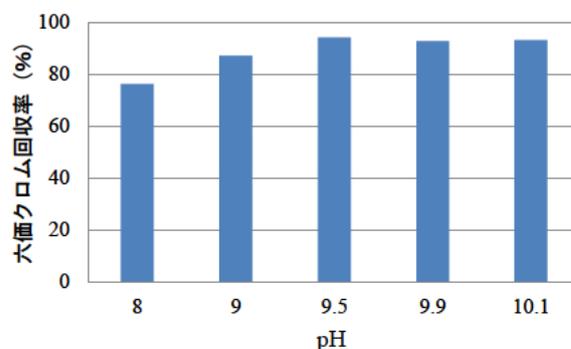


図9 鉄共沈操作における沈殿醸成時の最適pHの検討 (試料量300mL, ホットプレート加熱, 加熱時間30分)

また、加熱操作においても、「沸騰近くの温度に保って」としか示されていない。加熱には最も手軽に操作できる HP を用いて検討したが、試料全体の温度を沸騰寸前に維持することが難しく、HP は安定した沈殿の醸成に適していなかった。そこで、HP に代えて、沸騰水浴(以下、ウォーターバス「WB」と呼ぶ。)を用いて検討を行った。

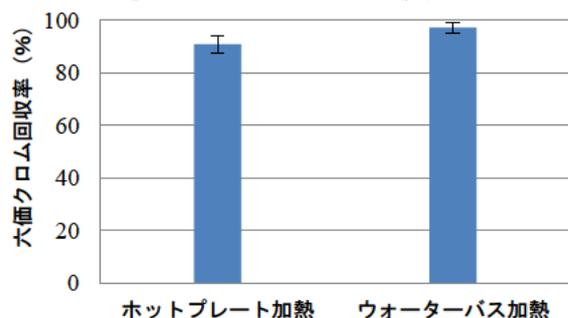


図10 鉄共沈操作における加熱方法と六価クロム回収率の比較 (n=3) (試料量300mL, pH9.5, 加熱時間30分)

試料量300mL, pH9.5の条件下におけるHP加熱とWB加熱の添加回収試験の結果は、図10に示すようにWBの方が良好であり、鉄共沈操作における加熱操作にはWBが適していることが分かった。

次いで酢酸クロム(Ⅲ)を用い、ここで得られた条件(試料量 300mL, pH9.5, 加熱操作に WB を用いる)における鉄共沈操作での三価クロムの除去効率を調べた。その結果、図 11 に示すように、三価クロム濃度 0.2mg/L~3mg/L の範囲内でほぼ 100%の除去効率が得られた。

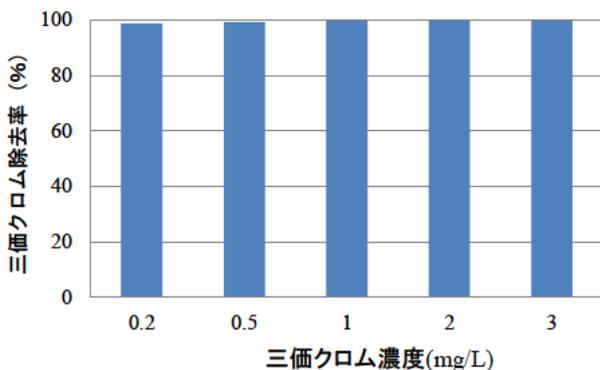


図11 鉄共沈操作における三価クロム除去効率  
(試料量300mL, pH9.5, WB加熱, 加熱時間30分)

最後に、工場排水の六価クロム濃度を 0.5mg/L に調製し、鉄共沈試験を試みた。その結果を図 12 に示す。蒸留水を用いた試料における添加回収試験と同様に、工場排水においても良好な六価クロム回収率および三価クロム除去率が得られた。

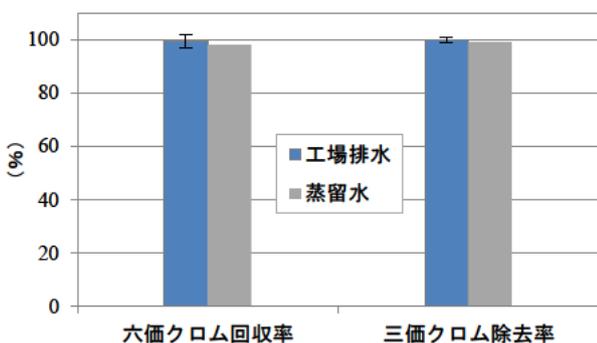


図 12 工場排水を用いた鉄共沈操作における六価クロム回収率および三価クロム除去率 (n=3)

## (2)妨害物質除去操作

JIS には公定法における測定が困難な場合の対処方法として、鉄共沈操作の他に妨害物質除去操作が示されているが、具体的な操作手順が示されていない。しかし、「国際規格 ISO 11083 : 1994」

7) (以下「国際規格」と呼ぶ。)に当該操作についての詳細な手順が示されていることから、その操作手順を参考にして最適条件の検討をした。

はじめに、国際規格の手順をそのまま採用した添加回収試験を実施したところ、六価クロムの添加回収試験の結果にばらつきが認められた。当該操作においては、試料が飛散するおそれのあるばっ気操作に問題があると思われたため、最適ばっ気時間の検討を行った。図 13 に示すように、ばっ気時間について、国際規格に示されている 40 分よりも短い 10~20 分間の方が良好な結果が得られることが分かった。

また、試料に三価クロムを六価クロムと同濃度となるよう添加し、添加回収試験を実施した。その結果を図 14 に示す。当該操作において、六価クロムのみを添加した試験においては良好な結果が得られたものの、三価クロムを添加した試験においては、操作の過程で添加する過剰な次亜塩素酸ナトリウム(酸化剤)の影響により三価クロムの一部が六価クロムに酸化され、測定結果に正の影響をもたらしたため、工場排水における本操作の適用については、三価クロムが含まれる場合は注意を要することが分かった。

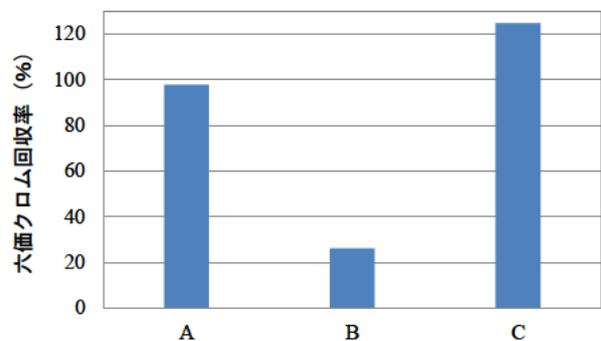


図 14 妨害物質除去操作における三価クロムの有無と六価クロム回収率

(A : 六価クロムのみ添加, B : 三価クロムのみ添加, C : 六価クロムおよび三価クロムを添加)

## (3)簡易操作

吸光度法について、JIS には酸性条件下で試料に試薬を添加し発色させる操作が示されている(以下、当該操作手順を「操作 A」と呼ぶ.)。しかし、亜硫酸水素ナトリウム等の還元性物質が共存する場合、試料中に六価クロムが存在していても、発色操作の過程(酸性条件下にした段階)で六価クロムを三価クロムに還元する反応が起き、

その後試薬を添加しても試料に存在していたもとの六価クロムを正確に定量することができない。さらに、還元性物質の濃度が高い場合は、全ての六価クロムが三価クロムに還元され、全く発色しなくなる。そこで、まず先に試薬を入れて六価クロムと試薬とで錯体を形成させ、その後に酸性にする操作（以下、当該操作手順を「操作B」と呼ぶ。）を行うことにより、共存する還元性物質による還元作用（発色阻害）をどの程度まで抑制できるかの検討をした。得られた結果を図15に示す。

操作Aでは吸光度が半減する還元性物質濃度（亜硫酸水素ナトリウム 10 mg/L）であっても、操作Bでは9割程度発色させられることが確認できた。

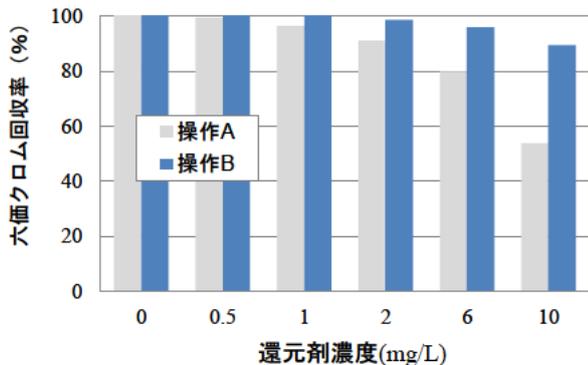


図15 発色操作の違いによる還元性物質の測定結果への影響

（操作A：硫酸酸性条件下で試薬添加，操作B：試薬添加後に硫酸酸性とする）

### まとめ

JISに詳細な操作の記載がない対照セル用試料の処理について、エタノール 5mL を添加し 5 分間加熱する操作を行うことで、0.2mg/L の濃度の六価クロムを還元できることが分かった。また、発色操作後 3 時間までは吸光度測定が可能だった。

種々のろ紙を用いてろ過による測定結果への影響を検討したところ、六価クロムの吸着は認められなかったため、試料が懸濁している場合、ろ過操作が有効であることが分かった。

測定妨害物質として JIS に記載されている重金属類について、20mg/L の濃度で共存しても測定結果に影響を及ぼさなかった。しかし、バリウムおよび亜硝酸イオンについては、共存すると発色操作の過程で沈殿を生じ、測定結果に影響を及ぼした。特に、バリウムにおいては、低濃度であっても共存すると白色沈殿を生じ、測定ができなくな

ることが分かった。亜硫酸水素ナトリウム等の還元性物質が微量でも含まれる場合、発色操作の過程で六価クロムが三価クロムに還元され発色が阻害され、正常な発色操作ができなくなるため、鉄共沈操作が必要であることが分かった。

JIS に詳細な記載がない鉄共沈操作について、試料量 300mL における最適条件は、pH9.5、ウォーターバス加熱（加熱時間 30 分間）だった。

JIS に詳細な記載がない妨害物質除去操作について、六価クロムのみを試料を用いた試験において最適条件を明らかにしたもの（試料 50mL に対し、りん酸溶液 2mL および塩化ナトリウム 10g を添加し、10 分間通気する.），三価クロムを含む試料においては、操作の過程で一部が六価クロムに酸化されて測定結果に正の影響をもたらし、実際の工場排水の測定に採用する場合は注意を要することが分かった。

通常の吸光光度法では測定できない高濃度の還元性物質を含む試料について、発色試薬と硫酸を添加する順序を入れ替えるだけで六価クロムの還元がある程度抑えられ、六価クロムの有無を簡便に確認できた。

以上のことにより、工場排水分析業務の中の六価クロム測定について、迅速かつ効率良く操作することが可能となった。

### 文献

- 1) 詳解 工場排水試験方法 改訂5版, 日本規格協会.
- 2) 日色 和夫: JIS吸光光度法による排水中のクロム分析の共同実験における精度の検討, 分析化学 28(2), 9, (1979).
- 3) 新・公害防止の技術と法規 水質編, 公害防止の技術と法規編集委員会 (2012).
- 4) 村井幸男[他]: 着色水溶液試料中5の六価クロム定量共同実験, 環境と測定技術 33(4), 23-28, (2006).
- 5) 山重 隆: 環境試料中の六価クロム分析における諸問題, 日中環境産業 48(10), 77-85, (2012).
- 6) 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).
- 7) 水質-クロム (VI) の定量-1,5-ジフェニルカルバジド吸光光度法: JIS K 0400-65-20(1998).