

## 4. 事業場排出水の六価クロム測定における硫酸カルシウムによる妨害について

田嶋 誠・松木 葵・刈谷玲菜・大森真貴子・山村貞雄

### The interference by Calcium sulfate in the Chromium (VI) analysis of Industrial effluent

Makoto Tajima, Aoi Matsugi, Rena Kariya, Makiko Oomori, Sadao Yamamura

【要旨】 事業場排出水の六価クロム ( $\text{Cr}^{6+}$ ) 測定時に、試料から大量の白色結晶が析出した。分析の結果、析出物は硫酸カルシウム ( $\text{CaSO}_4$ ) であることが確認された。

ジフェニルカルバジド吸光光度法を適用することを目的に、使用する酸の種類及び濃度について検討を行った結果、硝酸 0.1mol/L 及び硫酸 0.05mol/L の条件において、 $\text{CaSO}_4$  の析出が抑えられ、かつ、一定の定量性が確認された。

key words : 六価クロム, ジフェニルカルバジド吸光光度法, 析出物, 硫酸カルシウム

#### 1. はじめに

特定事業場から排出される水には、製造工程や排水処理過程において使用される様々な物質が含まれている可能性があり、中には、共存物質による測定対象物質への妨害も起こり得ることから、公定法をそのまま適用することが困難なケースも少なくない。本報では、事業場排出水の $\text{Cr}^{6+}$ 測定時に発生した妨害事例について、その後の検討を交えて報告する。

#### 2. $\text{Cr}^{6+}$ 測定時における析出物の発生

$\text{Cr}^{6+}$ は強い酸化力を持ち不安定であることから、試料採取後、できるだけすみやかに測定を行うことが望ましい。当所では、比較的簡易に検査が行えるジフェニルカルバジド吸光光度法（比色法）を第一選択の方法として採用している。ここで、JIS K 0102 65.2に定められている比色法の操作概略を表1に示す。

表1 比色法による $\text{Cr}^{6+}$ 測定の操作概略

操作 i	試料が中性でない場合は $\text{NaOH}$ 溶液又は $\text{H}_2\text{SO}_4$ により中和
操作 ii	試料10mLに対し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1+9) 0.5mLを添加
操作 iii	iiにジフェニルカルバジド溶液を0.2mLを添加し、約5分放置
操作 iv	波長540nm付近の吸光度を測定、吸光度と濃度の関係から値を算出

問題の妨害が起こったのは、A事業場排出水の試験時であった。表1-操作iiの硫酸(1+9)(=1.8mol/L)を添加後、図1に示す大量の白色結晶が析出した。

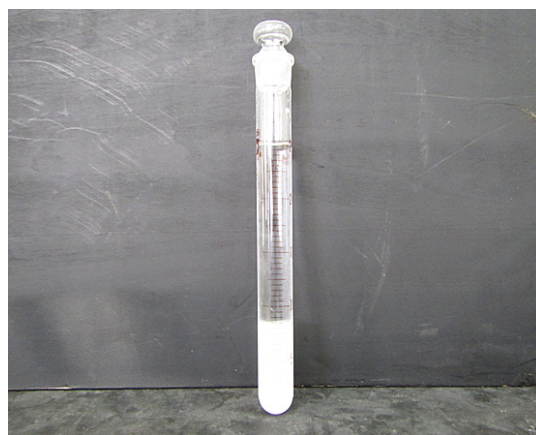


図1 白色析出物の写真  
(排水水10mLに硫酸0.5mLを添加)

この後、通常であれば、試料を分光光度計のフローセル内に通じて測定を行うが、このような場合、測定結果への影響やセル内の汚染が考えられる。この妨害への対策として、ろ過や遠心分離により沈殿物除去を行う方法が挙げられた。しかし、析出物に $\text{Cr}^{6+}$ の吸着がないことを確かめなければ

信頼性のある測定結果が得られないと考え、比色法による測定に替えて、ICP質量分析計による全Crの測定を実施した。

この際、試料に比して、発生した析出物が多量であったことから、非常に高濃度のマトリックスを含んでいることが想定されたため、高倍率の希釈を行い、内標準法による補正を行ったうえで測定を行った。その結果、全Cr濃度が $\text{Cr}^{6+}$ の排水基準である $0.5\text{mg-Cr}^{6+}/\text{L}$ を下回ったため、更なる検討は実施しなかった。しかし、高倍率希釈による誤差やマトリックス干渉などの不確かな要因があるため、その後、比色法の適用を前提に、再検討を行った。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 白色析出物の同定

はじめに、妨害の原因となった析出物の同定を行った。溶液をろ過し、回収されたろ物を $105^\circ\text{C}$ で2時間乾燥した。その結果、白色粉末状の析出物を得た。(図2)



図2 乾燥した析出物

析出物の走査電子顕微鏡 (SEM) による観察結果を図3に示す。また、同視野において行ったエネルギー分散X線分光法 (EDS) による元素分析の結果を図4及び表2に示す。

SEM観察の結果、長さ $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の針状結晶と鱗片状結晶が確認された。また、EDSによる元素分析の結果、析出物の主な構成元素がカルシウム (Ca)、硫黄 (S)、モリブデン (Mo)、酸素 (O) であることが分かった。

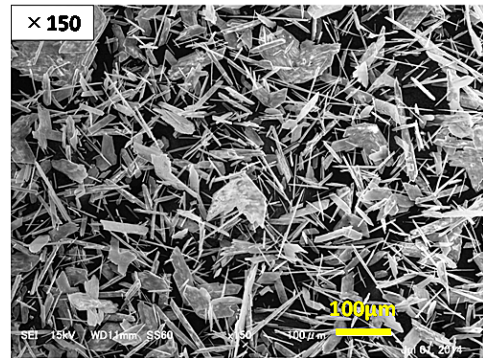


図3 析出物のSEM画像( $\times 150$ )

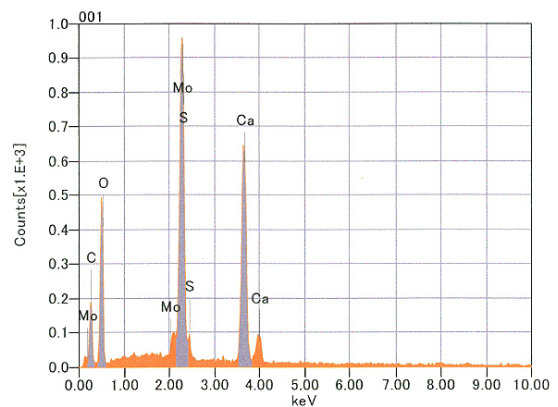


図4 EDSスペクトル

表2 EDS元素分析結果 (存在比)

元素	質量%	原子%	$\sigma$	積分強度	特性X線
C	20.37	38.08	0.07	4445	K
O	28.78	40.38	0.19	10693	K
S	9.07	6.35	0.13	21636	K
Ca	16.62	9.31	0.18	23730	K
Mo	25.15	5.88	0.41	35415	L
合計	100	100			

これらの元素情報をふまえ、X線回折 (XRD) による測定を行った。その結果を図5に示す。回折パターンの一致の程度から、析出物の主成分は $\text{CaSO}_4$ であることが明らかとなった。しかし、Moを含む化合物については検出されなかった。

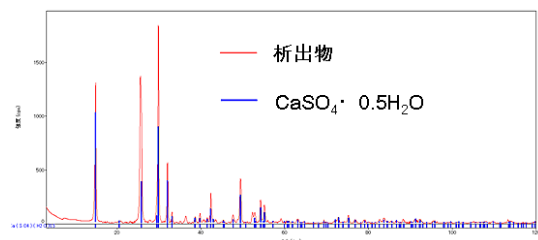


図5 XRD測定結果

EDSによる元素分析においてMoが確認されたのは、SのK $\alpha$ 線の励起電圧とMoのL $\alpha$ 線の励起電圧とが近接しており(S\_K $\alpha$ :2.307KeV, Mo\_L $\alpha$ :2.293KeV)<sup>1)</sup> 検出器のエネルギー分解能の限界によっては、両方存在しているのか、片方のみかの判別がしにくいことが原因として考えられた。

また、後に行った立入検査時の聞き取りにより、排水処理段階におけるpH調整のための緩衝液として、多量のCa塩を使用しているとのことであり、分析結果との整合が確認された。

### 3.2 比色法の適用に向けた検討

前述のとおり、比色法は簡便かつCr<sup>6+</sup>の選択的定量が可能である。他の分析方法を用いる場合には、鉄共沈によるCr<sup>3+</sup>の除去などの前処理及び機器の調整等による時間を要するため、当該事業場の排水について、比色法を用いることを前提とした分析条件の検討を行った。

#### 3.2.1 分析条件(酸の種類及びその濃度)

ジフェニルカルバジドによる発色は硫酸以外の酸でも確認されている<sup>2)</sup>。CaSO<sub>4</sub>の析出が抑えられ、かつ定量性の良い条件を探るため、表3に示す酸の条件について比較を行った。

表3 酸の種類及びその濃度条件

酸の種類	モル濃度 (mol/L)
HNO <sub>3</sub>	0.1
HCl	0.5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.005
	0.05
	0.5
	1.8*

\*はJISに定められた濃度：硫酸(1+9)

塩酸及び硝酸の濃度については、文献値<sup>2)</sup>を参考に設定した。一方、硫酸については、CaSO<sub>4</sub>の生成を促すため、その濃度設定が重要となる。

CaSO<sub>4</sub>の溶解度は二水塩・半水塩・無水塩などの形態ごとに異なることが知られている。安達ら<sup>3)</sup>によれば、その溶解度は表4に示すとおりで、水温、形態によりある程度の幅を持っている。また、排水水中に元々存在しているSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオン濃度

やその他のマトリックスによる異種イオン効果等の影響を踏まえると析出限界付近の適当な濃度を設定することは難しい。このため、段階的な濃度設定により比較を行った。

表4 硫酸カルシウムの純水に対する溶解度<sup>3)</sup>

形態	水温(°C)			
	0	10	20	30
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.756	1.934	2.047	2.104
$\alpha$ -CaSO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	8.838	7.801	6.841	5.956
$\beta$ -CaSO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	10.919	9.494	8.198	7.024
$\alpha$ -CaSO <sub>4</sub>	8.876	7.793	6.784	5.852
$\beta$ -CaSO <sub>4</sub>	11.721	10.182	8.789	7.508
CaSO <sub>4</sub>	3.793	3.313	2.879	2.486

単位：g-CaSO<sub>4</sub>/kg-H<sub>2</sub>O

#### 3.2.2 分析結果

前項の条件において、表1に示した操作フローに基づき比較分析を行った。比較は、A事業場排水中にCr<sup>6+</sup>濃度が、およそ0.4mg-Cr<sup>6+</sup>/Lとなるよう標準物質を添加して作成した試料(標準添加試料)を用い、それぞれ3回の測定を行った。各条件の検量線を図6に、標準添加試料の測定結果を表5に示す。また、試料の写真を図7に示す。

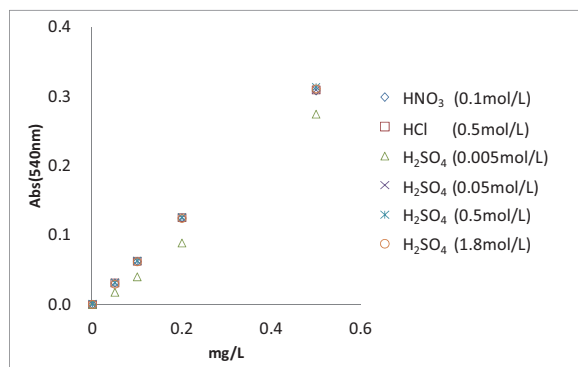


図6 各条件における検量線の比較結果

表5 各条件における標準添加試料の測定結果

酸の種類及び濃度条件	1回目	2回目	3回目	平均	標準偏差
HNO <sub>3</sub> (0.1mol/L)	0.35	0.35	0.36	0.35	0.006
HCl (0.5mol/L)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.000
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.005mol/L)	0.04	0.05	0.05	0.04	0.006
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.05mol/L)	0.39	0.35	0.38	0.37	0.021
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5mol/L)	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1.8mol/L)	-	-	-	-	-

単位は全てmg/L, 標準試料の濃度設定：0.4mg/L

※H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5mol/L)及びH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.8mol/L)の条件は、CaSO<sub>4</sub>析出のため未測定。



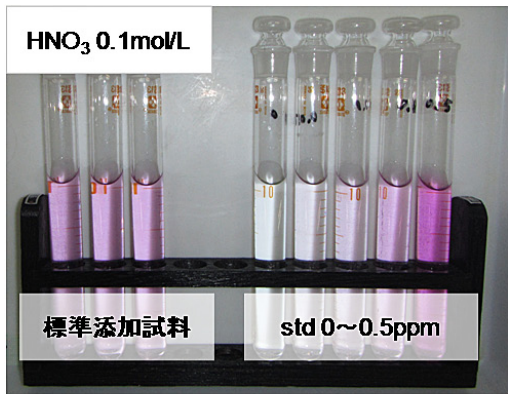


図 7 - 1

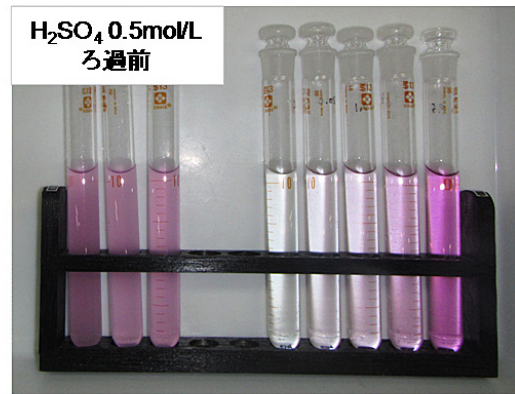


図 7 - 5 (結晶析出)

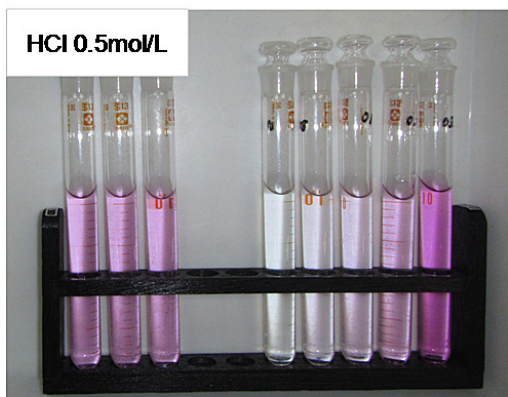


図 7 - 2

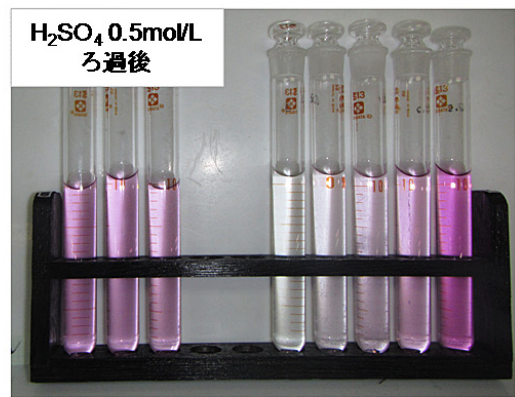


図 7 - 6

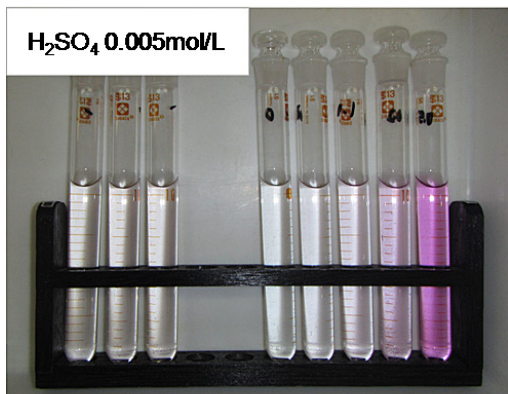


図 7 - 3

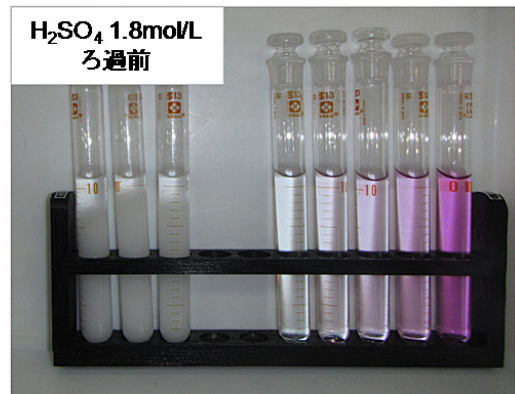


図 7 - 7 (結晶析出)

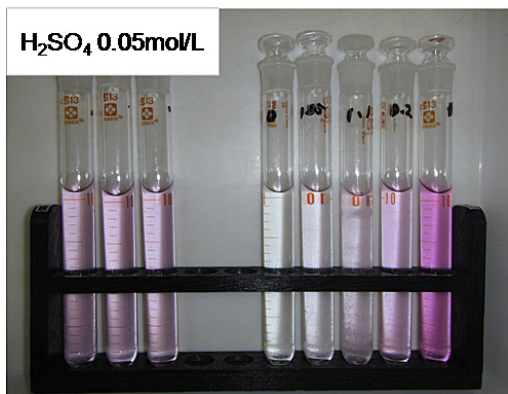


図 7 - 4

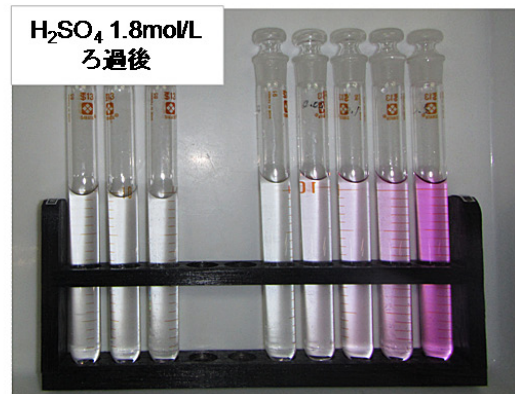


図 7 - 8

検量線については、硫酸0.005mol/Lを除く全ての条件で直線性が良く（決定係数 $R^2=1$ ，有効数字4桁），各条件間における顕著な差はみられなかった。

一方，標準添加試料の測定結果には顕著な差がみられた。設定濃度に最も近かったのは硝酸0.1mol/Lと硫酸0.05mol/Lの条件であった。

また，塩酸0.5mol/Lの条件では，平均値で設定濃度より0.12mg-Cr<sup>6+</sup>/L下回った。

さらに，硫酸0.005mol/Lの条件下では，十分な発色が得られず，硫酸0.5mol/L及び1.8mol/Lの条件では結晶の析出が確認され，測定を行うことが出来なかった。

析出を伴った硫酸0.5mol/L及び1.8mol/Lの条件については，目視によりわずかな発色が確認されたため，追加試験として0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターを用いてろ過を行い，溶液のみの測定を試みた。その結果，硫酸0.5mol/Lでは0.24mg-Cr<sup>6+</sup>/L，硫酸1.8mol/Lでは0.01mg-Cr<sup>6+</sup>/Lであり，設定値の0.4mg-Cr<sup>6+</sup>/Lと比較して，過小評価となる傾向がみられた。

硫酸0.5mol/L以上の条件で発色が不十分であった要因の一つとして，高マトリックスであることに加え，CaSO<sub>4</sub>の析出反応に伴う，物理的障害が発色反応に影響を与えたものと推察される。

#### 4. まとめ

事業場排水から発生した白色結晶は，SEM, EDS, XRDによる分析の結果，CaSO<sub>4</sub>であることが分かった。

これを踏まえ，析出物の発生を抑え，かつ，定量性の高い比色法を検討するため，添加する酸の種類と濃度について検討した。その結果，設定した条件範囲において，硝酸0.1mol/Lの条件と硫酸0.05mol/Lの二条件において析出を伴わず，一定の定量性も確認された。また，析出を伴う濃度の硫酸を使用した場合には，発色が阻害され，過小評価となる傾向がみられた。

今回行った検討により，高濃度Caを含有する試料に対し，酸の種類及び濃度の条件を整えることで一定の対応が可能になることが分かった。これに加え，①添加回収試験を併行して行う。②マトリックスマッチングを行う。③標準添加法を用いる。などの測定法と組み合わせることにより，Cr<sup>3+</sup>が共存する試料や，酸化還元反応によりCr<sup>6+</sup>の濃度が変化する可能性のある試料等への対応も期待ができる。

#### 文 献

- 1) J. McNab and A. Sendborg : The EDAX EDITOR, Vol. 14, No. 1, p. 37
- 2) Noboru Hara : Experimental Investigation of Actual Problems in the Colorimetric Determination of Chromium with Diphenylcarbazide
- 3) 安達正雄，谷本明：純水における硫酸カルシウムの溶解度表示式，1975