

環境大気中微量 6 価クロム測定法の検討 — 慣性衝突式アルカリ溶液捕集法 —

小野塚 春 吉 朝来野 国 彦 石 黒 辰 吉
大 田 敏 雄 熊 谷 一 弘 中 野 雅 俊
(日本大学理工学部) (日本大学理工学部) (日本大学理工学部)

1 はじめに

水溶液中の 6 価クロム (Cr(VI)) は、ジフェニルカルバジド法をはじめ、溶媒抽出—原子吸光法などの方法で測定でき、これらに関しては多くの報告がみられる。^{1)~5)}

これに対し、大気中に含まれる Cr(VI) は、通常、粉じん捕集に用いられるろ過捕集法では、ろ紙上に捕集された Cr(VI) が、大気中の還元物質によって還元されるため測定は困難である。⁶⁾

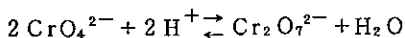
阿相ら⁷⁾は、捕集液に 0.1% APDC (ピロリジンチオカルバミン酸アンモニウム) 液と酢酸緩衝液 (pH = 4) の混液を用い、インピンジャーによる溶液捕集法により Cr(VI) を捕集、測定する方法を報告している。

筆者らは、Cr(VI) がアルカリ性溶液中では、比較的還元されにくいことに着目し、アルカリ溶液中に Cr(VI) を捕集し、この捕集液を溶媒抽出して、フレームレス原子吸光法で定量する方法を試み、大気中の微量 Cr(VI) を測定することが可能なことを見出したので報告する。

2 捕集法に関する理論的検討

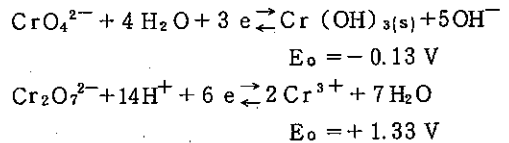
(1) アルカリ溶液中における Cr(VI) の安定性

Cr(VI) 化合物を水に溶解すると、クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) および重クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) を生じ、両者の間には次式の平衡が成り立つ。



アルカリ溶液中では上式の平衡は左へかたより、Cr(VI) の大部分は CrO_4^{2-} の形態で存在する。

CrO_4^{2-} および $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の標準酸化還元電位は、次のとおりであり、 CrO_4^{2-} は $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ にくらべてはるかに還元されにくい。



したがって、溶液がアルカリ性になるにしたがい Cr(VI) は還元されにくくなり、溶液中で安定に存在するものと考えられる。

(2) インピンジャーを用いた場合の捕集効率

Ranz and Wong の慣性衝突による関係式によると、粒子の慣性パラメーター ψ は、

$$\psi = C \rho_p V_0 D_p^2 / 18 \mu D_c \quad \text{で表わされる。}$$

ここで

C : 実験上の補正係数。常温常圧における空気の場合 $C = 1 + 0.16 \times 10^{-4} / D_p$

ρ_p : 粒子の密度 g/cm^3

V_0 : 空気の噴射速度 cm/sec

D_p : 粒子の径 cm

μ : 空気の粘度 Poise $\mu = 1.836 \times 10^{-4}$

D_c : 噴射口の径 cm

インピンジャーの口径と吸引流量を与えることにより ψ が計算できる。 $\sqrt{\psi}$ と衝突効率 η との関係曲線 (図 1) から η が求められる。⁸⁾

1 ミクロンの粒径を例にとり η を計算すると ($D_c = 0.23 \text{ cm}$, 吸引流量 30 l/min とする。)

$$\psi = \frac{(1 + 0.16 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-4}) \times 1 \times (1.204 \times 10^4) \times (1 \times 10^{-4})^2}{18 \times (1.836 \times 10^{-4}) \times 0.23}$$

$$\psi = 0.1837$$

$$\sqrt{\psi} = 0.43$$

$\eta \approx 0.6$ となる。

同様の計算を0.5ミクロンおよび1.5ミクロンについてもおこなうと、0.5ミクロンでは η は0、1.5ミクロンでは1となる。

以上のことから、慣性衝突により捕集できる粒径は、おおむね1ミクロン以上ということになる。

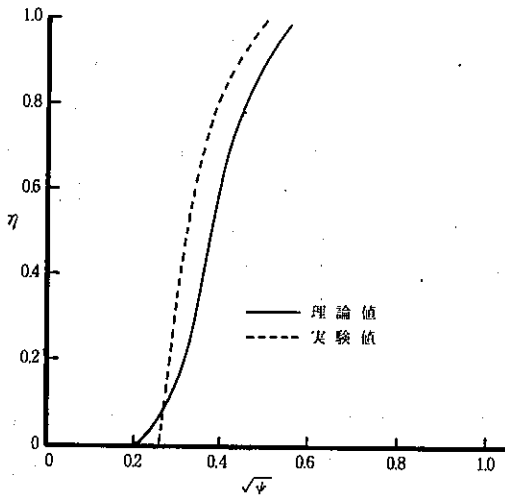


図1 $\sqrt{\psi}$ と衝突効率 η との関係曲線 (Ranz and Wong)

3 実験および結果

(1) 捕集法の検討

ア Cr (VI) の残存率

1%炭酸カリウム水溶液 (1% K_2CO_3 溶液) 100 ml および既知量の Cr (VI) を、図2に示す Hatch, Warren and Drinker 型インピンジャーに入れ、図3のようにガスマーターおよびエアポンプを接続し、30 l/min で約8時間大気を吸引した。

吸引後残存する Cr (VI) を、ジフェニルカルバジド法で、また、総クロムを原子吸光法 (C_2H_2 -air フレーム) で定量した。

結果は表1のとおりである。Cr (VI) の残存率は、添加量に関係なく、いずれも80~85%であった。

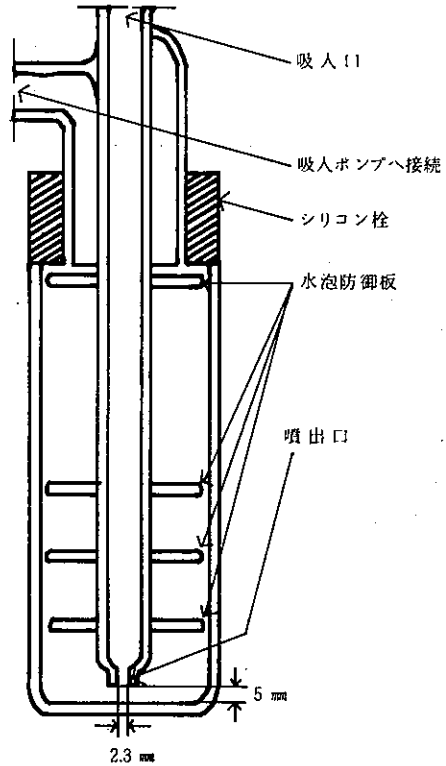


図2 Hatch, Warren and Drinker 型インピンジャー

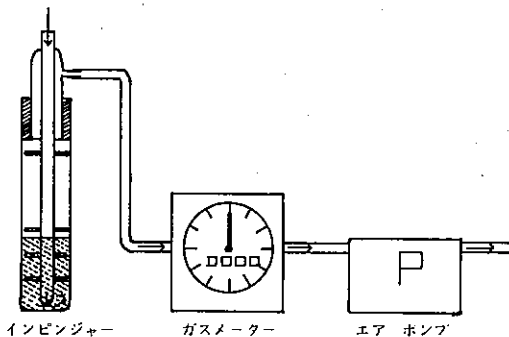


図3 大気吸引模式図 (例)

表1 大気吸引による6価クロム残存率
(1% K₂CO₃液)

6価クロム △添加量	吸引 時間	吸引量	回収6価クロム		回収総クロム	
			残存量	残存率	回収量	回収率
10 μg	8 時間	13.1 m ³	7.95 μg	80 %	— μg	— %
10	"	13.1	8.35	84	9.80	98
50	"	13.1	39.8	80	52.3	105
50	"	9.9	39.8	80	52.3	105
100	"	9.0	85.2	85	106.5	107
100	"	9.8	85.3	85	105.0	105

(試験場所、東京都公害研究所)

また、総クロムの回収率は98~107%で、飛散による損失はなかった。

イ 捕集効率

純水100mlをインピンジャーに入れ、インピンジャーの後にガラス繊維フィルター(東洋ろ紙GB-100R)をセットし、約100m³の大気を吸引した。インピンジャーは1本又は2本直列に接続した。

吸引後インピンジャー内の捕集液をビーカーに空け、砂浴上で乾固直前まで加熱蒸発させ、20℃湿度50%の恒温恒湿槽に48時間放置後秤量して、インピン

ジャーに捕集された粉じん量を求めた。捕集ろ紙についても、恒温恒湿槽に放置後秤量して、フィルターに捕集された粉じん量を求めた。

次いで、インピンジャーによる捕集粉じんおよびフィルターによる捕集粉じんを、それぞれ塩酸で加熱分解したのち原子吸光法でFe、Pb、Znを定量しそれぞれの捕集量を求めた。

結果を表2に示す。

インピンジャーには、4回の平均で総粉じん量は50%、Feは75%、Pbは49%、Znは62%が捕集された。ただしインピンジャーを2本直列に接続した場合は、1本目に捕集されたものを、インピンジャーに捕集されたものとした。

(2) ゼフィラミン-MIBK抽出法の検討

ア 抽出におよぼすpHの影響

分液ロートにCr(VI)20μg、2.5×10⁻²Mゼフィラミン水溶液(ゼフィラミン0.46gに純水を加え50mlにする。)2ml、3M塩化カリウム水溶液(3MKCl溶液)2ml、およびあらかじめpHを所定の値に調整した、塩酸-酢酸ナトリウム緩衝液(以下緩衝液)5ml入れ全容を30mlにした。メチルイソブ

表2 インピンジャーへの捕集効率

試料 No	大気 吸引量 m ³	総粉じん量		Fe		Pb		Zn					
		インピンジャー	フィルター	インピンジャー	フィルター	インピンジャー	フィルター	インピンジャー	フィルター				
1	96.0	6.69 μg (53)	6.04 μg (47)	48.0 μg (75)	15.8 μg (25)	2.68 μg (37)	4.64 μg (63)	25.8 μg (57)	19.8 μg (43)				
2	73.3	4.17 (50)	4.15 (50)	55.0 (86)	8.75 (14)	2.95 (55)	2.41 (45)	25.8 (57)	19.5 (43)				
3	96.9	I	II	I	II	I	II	I	II				
		5.48 (37)	7.72 (52)							1.68 (11)	92.2 (80)	13.7 (12)	8.8 (8)
4	100.8	4.39 (58)	0.86 (12)	2.26 (30)	83 (57)	20 (14)	42 (29)	3.9 (47)	1.3 (16)	3.1 (37)	41.0 (70)	9.1 (15)	9.1 (15)

- ① 試験場所は東京都公害研究所(東京都千代田区有楽町)
- ② 表中の()は%。インピンジャーによる捕集量とフィルターによる捕集量を加えたものを100%とした。
- ③ 定量方法 Fe、ZnはC₂H₂-air フレーム原子吸光法
Pbはフレームレス原子吸光法
- ④ No3及びNo4はインピンジャーを直列に接続。Iが先、IIが後

チルケント (MIBK) を正確に 10 ml 加え 5 分間振とうし、静置後 MIBK 相をコニカルビーカーに分取した。

ビーカー中の MIBK を砂浴上で、ほぼ乾固するまで加熱蒸発させ、次いで濃硝酸数滴加え再び加熱した。濃硝酸数滴加え加熱する操作を、褐色煙が出なくなるまで繰り返す。褐色煙の発生が止んだら、純水約 20 ml でビーカーの内壁を洗い落とし、ほぼ乾固直前まで砂浴上で加熱した。硝酸 (2+98) で正しく 25 ml とし、原子吸光法で定量した。

結果を図 4 に示す。

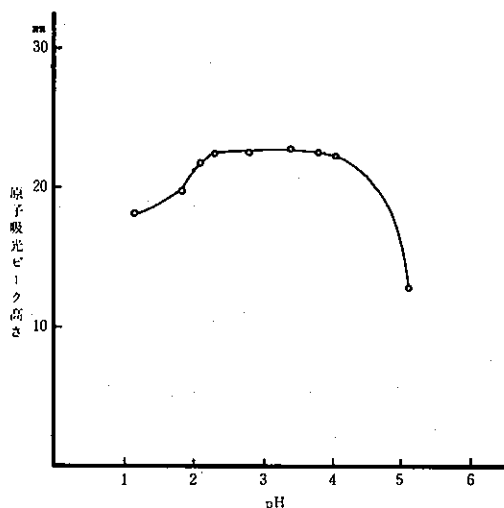


図 4 ゼフィラミンによるクロム (VI) の抽出と pH の関係

Cr (VI) 添加量 20 μ g
 抽出溶媒 MIBK (10 ml)
 緩衝液 HCl-CH₃COONa 緩衝液
 測定 原子吸光法 (C₂H₂-air フレーム)

同図から明らかなようにゼフィラミンによる Cr (VI) の抽出は、pH 2~4 の範囲で一定かつ最高であった。

イ 共存イオンの影響

(ア) Cr (VI) の抽出におよぼす Cr (III) の影響

前述 3(2)アと同様の実験方法で、Cr (VI) のかわりに Cr (III) を添加し、pH 1~5 の範囲で Cr (III) が抽出されるかを見た。

その結果 pH 1~5 の範囲では、Cr (III) は抽出されなかった。

(イ) Cr (VI) の抽出におよぼす各種金属イオンの影響

Cr (VI) 20 μ g に対し、Cr (III)、Fe (II)、Mn (II)、Cd (II)、Pb (II)、Al (III)、Ni (II)、Ca (II)、Cu (II)、Zn (II) をそれぞれ 20 μ g、100 μ g、200 μ g、1000 μ g、2000 μ g 添加し、pH 2.5 の条件で抽出操作をおこない、原子吸光法で Cr (VI) の回収量を各金属イオン毎に求めたが、顕著な影響は認められなかった。

ただし、各金属イオンがゼフィラミン-MIBK 相に抽出されているかどうか原子吸光法で測定したところ、Fe、Pb、Zn、Cd は抽出されていることが確認された。

(3) フレームレス原子吸光法における Fe 等の干渉の検討

Fe、Pb、Zn、Cd を既知量添加した、10 PPb Cr (VI) 溶液について、下記条件のフレームレス原子吸光法でクロムを測定し、これらの干渉を検討した。

[フレームレス原子化装置の操作条件]

原子化装置：日本ジャーレルアッシュ FLA-100

操作条件：乾燥 35A 20秒

灰化 60A 30秒

原子化 300A 10秒

Ar 流量 2.0 l/min

表 3 の結果に見られるように、Fe、Cd については負の影響が認められた。

4 考 察

(1) 捕集法について

ア Cr (VI) の残存率

アルカリ溶液中で大気を 8 時間吸引 (30 l/min) した場合の Cr (VI) の残存率は約 80% である。ただし、同溶液の総クロムの残存率は 100% であることから、Cr (VI) 添加量の約 20% が還元され、80% が還元されずに残ることを意味する。この場合、残存率は添加量に関係なく、ほぼ一定であることから「残存率補正係数 (残存率を 80% とした場合 1.25)」

表3 クロム(10PPb)に対する鉄等の干渉
(フレイムレス原子吸光法)

Fe	濃度(ppm)	4	8	20	40
	影響(%)	0	-4	-7	-11
Pb	濃度(ppm)	0.2	0.5	1.0	2.0
	影響(%)	-2	+1	-3	+2
Zn	濃度(ppm)	1	2	5	10
	影響(%)	0	-1	+2	-2
Cd	濃度(ppm)	0.02	0.05	0.10	0.20
	影響(%)	-4	-5	-7	-12

を測定値に乗ずることによりCr(VI)の捕集量を補正することが可能である。

イ 捕集効率

Hach, Warren and Drinker型のインピンジャーを用い30 l/minで大気を吸引した場合、おおむね1μm以上の粒子が捕集されることが、Ranz and Wongの式から予測される。

アンダーセン・エアースンプラーにより粒径分布を測定した例⁹⁾によると、1.1 μm以上の粒子が占める割合(重量比)は、7回の測定値の平均で64% (範

囲55~72%)であったといわれる。

本報の結果は、3(1)イで述べたように4回の平均で50%(範囲37~58%)の粉じんが、インピンジャーに捕集されており、上記の例にくらべると若干低い値ではあるが、かけ離れた値ではないといえる。

筆者らが、クロム鉱さい汚染土処理工事現場付近で、CPS型分粒装置を装着した、ハイボリューム・エアースンプラーで粒径分布を測定した結果¹⁰⁾¹¹⁾を、1.6 μgを越えるものと、これ以下のものにまとめたものを表4に示したが、クロム鉱さい処理現場におけるCr(VI)の粒径分布はFeおよび総Crとはほぼ同じ粒径分布をしているものと推測される。したがって、この場合浮遊するCr(VI)の70%程度が捕集されるものと期待できる。

(2) ゼフィラミン-MIBK抽出法について

ゼフィラミンによるCr(VI)の抽出は、pH2~4の範囲で一定かつ最高である。これに対し、Cr(III)は3(2)イ(ア)で述べたように、このpH範囲では抽出されない。したがって、Cr(VI)とCr(III)が共存する溶液中から、ゼフィラミンを用いCr(VI)の分離抽出が可能である。

各種金属イオン20 μgから2,000 μgまで共存させた場合、Cr(VI)の抽出には影響を与えなかった。しかし、筆者らの実験でも、MIBK相にFe, Pb,

表4 クロム鉱さい汚染土壌処理工事現場の粒径分布測定例 (C・P・S Hi-Vol)

測定場所及び測定年月日	項目		総粉じん量		総Cr		Fe		Cd		Pb	
	R	S	R	S	R	S	R	S	R	S	R	S
日 化 工 北 工 場 北 側 1980. 4. 9 ~ 4. 12	% 62	% 38	% 70	% 30	% 73	% 27	% 37	% 63	% 51	% 49		
同 上 1980. 5. 7 ~ 5. 10	64	36	65	35	72	28	45	55	52	48		
日 化 工 南 工 場 南 側 1980. 4. 8 ~ 4. 12	59	41	56	44	64	36	36	64	44	56		
同 上 1980. 5. 7 ~ 5. 10	64	36	60	40	76	24	44	56	49	51		
日 化 工 旧 グ ラ ン ド 跡 地 1978. 10. 4 ~ 10. 9	49	51	63	37	-	-	-	-	-	-		
同 上 1978. 10. 23 ~ 10. 25	49	51	74	26	-	-	-	-	-	-		

R: 1.6 μを越えるもの S: 1.6 μ以下

[サンプリング操作]

- (1) 1% K_2CO_3 水溶液 100 ml をインピンジャーに入れる。
- (2) 3.0 l/min で大気を吸引する。(ガスメーターで大気吸引量を計測)
捕集液 (1% K_2CO_3) を時々追加する。
- (3) 吸引後捕集液は、冷暗所に保存する。(インピンジャーは、1% K_2CO_3 液で洗浄し捕集液に合わせる。) 分析は捕集後なるべく早くおこなう。(翌日中位が望ましい。)

[分析操作]

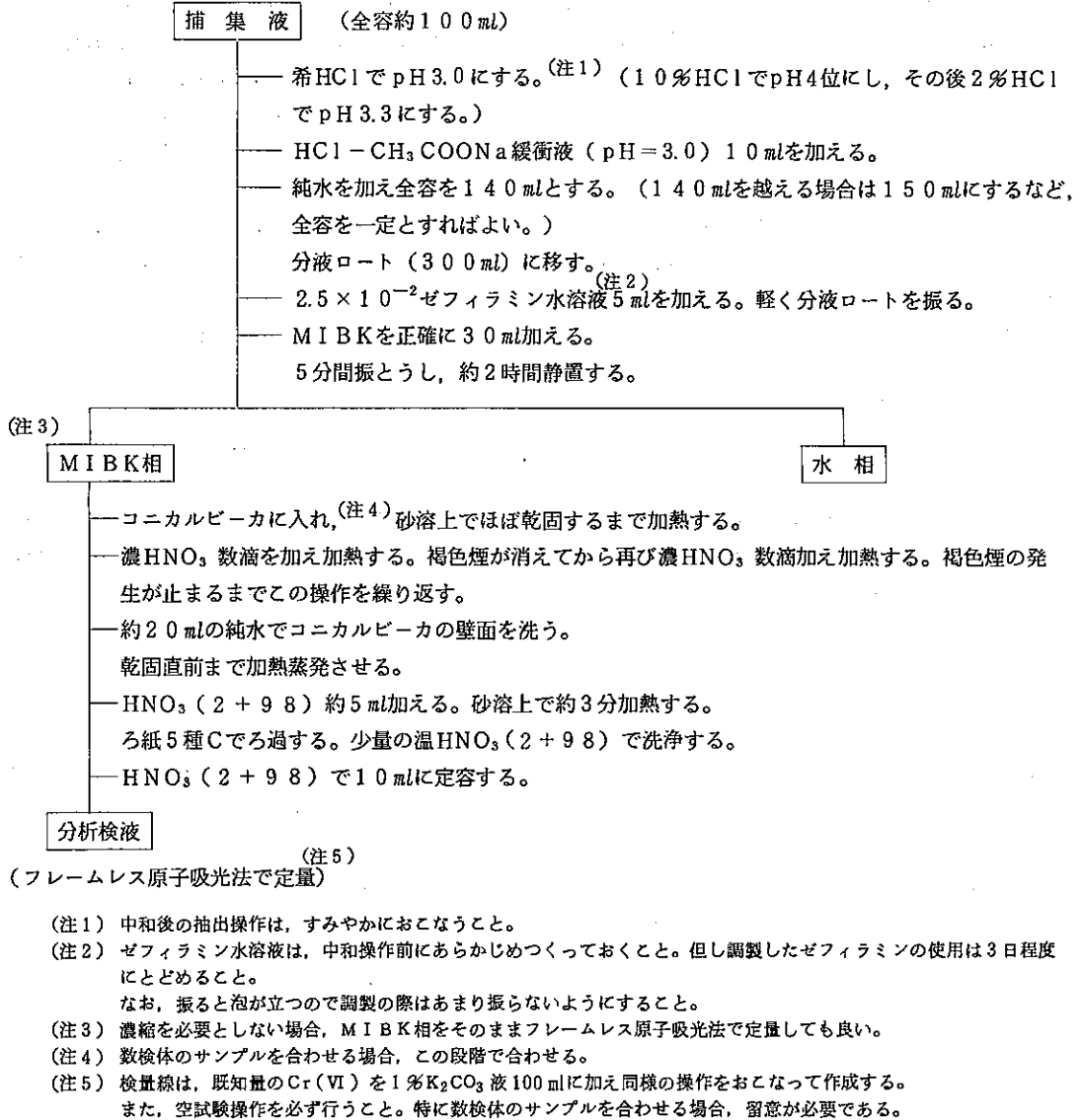


図 5 慣性衝突式アルカリ溶液捕集法による大気中 $Cr(VI)$ の測定フローシート

Zn, Cdが抽出されていることが確認されており、またFe(II)自身pH1~4の範囲において、ゼフィラミンとイオン対を形成し、定量的に抽出されるという報告がある¹²⁾。クロム鉱さい汚染土処理工事現場では、還元処理剤として大量の硫酸第一鉄が使用されており、同現場付近における測定の際は、ゼフィラミンの添加量をFe(II)の存在量を考慮して過乗に加える必要がある。

なお、本報のように、捕集液に K_2CO_3 溶液を用いる場合は、 K_2CO_3 が塩析剤の役割も果たすので、抽出操作時に新たに塩析剤を加えなくとも水相とMIBK相は分離される。

(3) フレームレス原子吸光法における鉄等の干渉について

Fe, Pb, Zn, Cdについて検討した結果、Fe, Cdで負の干渉が認められた。しかし、干渉の度合は顕著なものではなく、測定上大きな障害とはならないものとする。

5 測定フローシート

以上の検討結果をふまえ、測定フローシートを図5のとおりとした。

本法による大気中Cr(VI)の測定下限界は、条件を次のように設定した場合 $0.006 \mu g/m^3$ 程度となる。

- ・フレームレス原子吸光法によるCrの定量下限界：5 PPb
- ・大気吸引量： $14 m^3$ (1日8時間吸引)
- ・Cr(VI)残存量：80%
- ・捕集率：100%
- ・ゼフィラミン-MIBK抽出率：80%

6 フィールドにおける実施例

本法を用い、日本化学工業㈱小松川工場跡地付近において、測定をおこなったところ、 $0.019 \mu g/m^3$ のCr(VI)が検出された。(処理工事現場風下約30m, 大気吸引量 $54 m^3$, 残存率補正係数1.25)

7 ま と め

(1) Hatch, Warren and Drinker型のインピンジャーに1% K_2CO_3 水溶液を入れ、既知量(10 μg ~100 μg)のCr(VI)を添加し、30 l/min で大気を8時間吸引したところ、80~85%のCr

(VI)が残存した。

残存率の変動が小さく、かつ添加量に依存せずほぼ一定であることから、残存率で補正することによりCr(VI)の全捕集量を求めることが可能である。

(2) 上記条件で大気を吸引した場合、おおむね $1 \mu m$ 以上の粒子が捕集されることが期待される。

このことは、クロム鉱さい汚染土処理工事現場において、Cr(VI)が総クロムおよびFe粒子の粒径分布と同じ分布をすると仮定した場合、粉じん中Cr(VI)の70%程度が捕集できるものと推定された。

(3) pH2~4の範囲において、Cr(VI)とCr(III)が共存する溶液中から、ゼフィラミン-MIBK抽出法によりCr(VI)の分離抽出が可能である。

(4) フレームレス原子吸光法においてCrを定量する場合、Fe, Cdは負の干渉を与える。しかし、干渉の度合は顕著なものではなく、測定上大きな障害とはならないものと判断された。

(5) 以上の点から、1% K_2CO_3 水溶液に捕集したCr(VI)を、ゼフィラミン-MIBK法で抽出し、更に濃縮操作を加え、フレームレス原子吸光法で定量することにより、大気中微量Cr(VI)の測定が可能である。

本法による大気中Cr(VI)の測定下限界は、8時間吸引で $0.006 \mu g/m^3$ 程度である。大気中Cr(VI)の濃度が低い場合、数本のインピンジャーで同時サンプリングし、これを合わせるなどの方法で、より低濃度のものの測定が可能である。

お わ り に

本研究は、環境保全部水質保全部土壤汚染対策室からの要請により実施したものである。

また、本研究実施にあたり、神奈川県環境部大気保全課 阿相敏明氏、神奈川県公害センター大気部 金子幹宏氏、横浜国立大学 堀雅宏氏などから有益な助言をいただいた。記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 深町和美ほか：ゼフィラミンによるクロム(VI)の溶媒抽出を利用する微量クロム(VI)の原子吸光分析法, 分析化学, 23, 187-191, (1974).
- 2) 深町和美ほか：クロム(III)-ジエチルジチオカルバミン酸錯体の溶媒抽出を利用する微量クロム

- (VI) の原子吸光分析法, 分析化学, 21, 26-30, (1972).
- 3) 奥野雅雄ほか: クロム(Ⅲ)を含む汚いでい中クロム(VI)の原子吸光法, 分析化学, 26, 531-535, (1977).
- 4) 相原将人, 木ト光夫: ベンジルキサントゲン酸カリウム-メチルエチルケトン溶媒抽出を利用するクロム(VI)の原子吸光分析, 分析化学, 24, 718-721, (1975).
- 5) 松尾力ほか: 溶媒抽出-原子吸光法によるクロム(Ⅲ)とクロム(VI)の分別定量, 分析化学, 24, 723-725, (1975).
- 6) 小野塚春吉ほか: 未発表.
- 7) 阿相敏明ほか: 環境大気中のクロムの測定方法の検討, 大気汚染学会誌, 13, 228-232, (1978).
- 8) 木村菊二: 粉体測定法, (財)労働科学研究所, 48, (1979).
- 9) 環境庁: 浮遊粒子状物質等に係る測定法基準設定調査研究報告書, 144, (1973).
- 10) 東京都公害研究所: 浮遊粒子状物質等調査報告書, 公害研究所資料1-2-5, 188, (1979).
- 11) 東京都公害研究所: 浮遊粒子状物質等測定データ集, 公害研究所資料1-2-7, 124-125... (1982)
- 12) 平岡宣之: 私信.