

2.2 方法

当所では飛灰処理物の六価クロム化合物の測定はJIS K0400-65-20の前処理を行い、妨害物質を除去した後に比色操作をする方法を採用していたため、精度管理調査においてもこの方法を一部採用した。同方法では比色操作の際に標準液にりん酸を添加することとされているが、告示法に従い、硫酸を使用した逆添加法で行った。試験操作の概要を図1に示した。

この時の定量下限値は0.025mg/Lで、報告下限値0.05mg/Lを確保するには2倍希釈が限界であった。

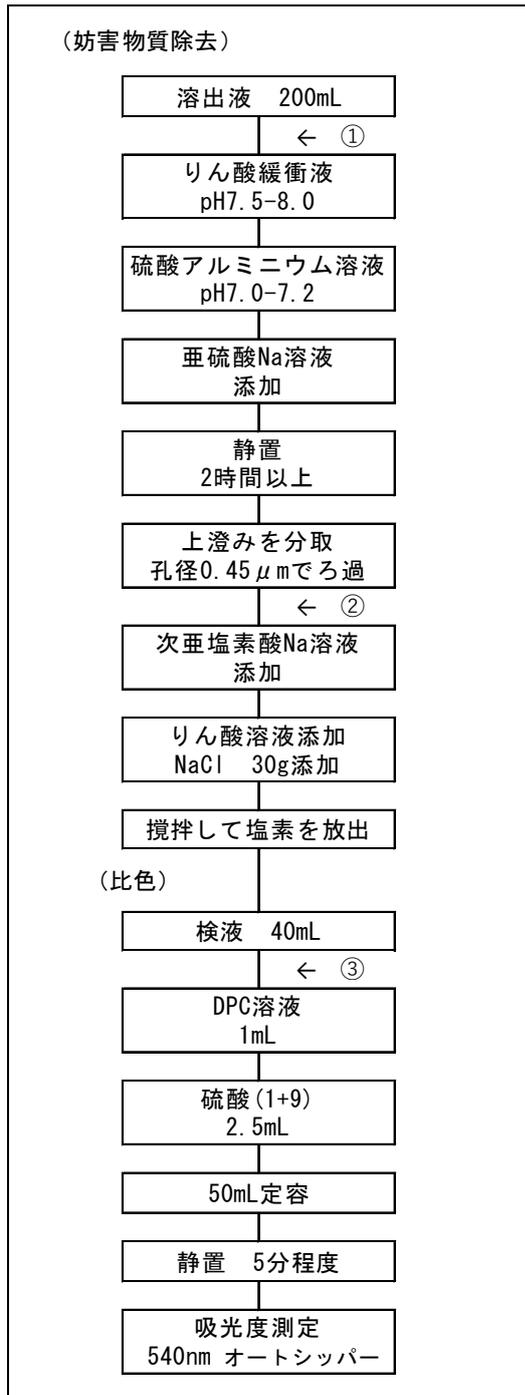


図1 JIS K0400-65-20を採用した試験操作の概要

3. 精度管理調査の結果

精度管理調査における、外れ値棄却後の基本統計量及び当所の提出した結果を表1に示した²⁾。表中の平均値、中央値は外れ値棄却後の値であり、添加回収率は比色操作時に標準を添加した時の値である。

配布標準液の結果は全体の平均値及び中央値とほぼ同じだったが、ばいじん試料及び配布溶出液については6割程度の値と低い傾向だった。精度管理調査結果報告書には、比色時の発色異常を避ける目的でできる限り希釈することが望ましいこと、希釈倍率が低い機関においては低い値となっているという指摘があったが、当所の場合、比色時に標準を添加した場合に概ね100%の回収率が得られていることから、発色異常はなかったと考えられる。当所の結果が低い値となった原因として、前処理中に六価クロム化合物が失われた可能性が考えられた。

表1 精度管理調査結果

	ばいじん試料 (3回平均値)	配布溶出液	配布標準液
回答数	83	78	80
平均値 (mg/L)	0.351	0.400	0.985
標準偏差 (mg/L)	0.0951	0.0268	0.0389
最小値 (mg/L)	0.0521	0.312	0.873
最大値 (mg/L)	0.511	0.480	1.09
中央値 (mg/L)	0.367	0.402	0.987
変動係数 (%)	27.1	6.7	3.9

	ばいじん試料 (3回平均値)	配布溶出液	配布標準液
当所提出値 (mg/L)	0.277	0.260	0.996
提出値変動係数 (%)	5.4	-	-
希釈倍率	3.125	3.125	10
添加回収率 (%)	100	99	99
提出値/平均値 (%)	64.7	65.0	101
提出値/中央値 (%)	61.9	64.7	101
当所で採用した分析法	JISK0400-65-20 逆添加法		逆添加法

4. 前処理における添加回収試験

超純水に対して、金属イオンや酸化性物質、還元性物質等の妨害物質を除去する操作の前に標準液を添加し、その回収率を確認した。(添加濃度: +0.075mg/L) その結果を表2に示した。

回収率は60%程度と低く、精度管理調査の結果における当所の提出値と中央値の比に近い傾向を示しており、この回収率が外れ値となる原因と考えられた。

次に飛灰処理物の溶出液における回収率を確認した。試料を無希釈、2倍希釈、4倍希釈したものに同様に標準を添加し、回収率を確認した。ここでは試料からは検出されないとして評価した。その結果を表3に示した。

表2 添加回収試験結果(超純水)

検体No.	測定濃度 (mg/L)	回収率 (%)
1	0.0441	58.7
2	0.0438	58.4
3	0.0437	58.2
4	0.0446	59.5
5	0.0445	59.3

表3 添加回収試験結果(試料)

希釈倍率	測定濃度 (mg/L)	回収率 (%)
1	0.00728	9.7
2	0.00768	10
4	0.0117	16

希釈倍率の増加により回収率の改善の傾向は見られたものの、4倍希釈でも16%と低く、良好な回収率を得るにはさらなる希釈が必要と考えられた。

次に、前処理のどの段階で六価クロム化合物が失われているか確認するため、図1中の番号①～③の各段階で標準液の添加を行った。(無希釈試料, 添加濃度: +0.075mg/L) その結果を表4に示した。

表4 前処理の各段階での添加回収試験結果

添加のタイミング	測定濃度 (mg/L)	回収率 (%)
①妨害金属イオン及び酸化性物質除去前	0.000275	0.4
②還元性物質除去前	0.000325	0.4
③比色前	0.0697	93

比色段階においては回収率が90%を超えており、発色を妨害する成分は除去できていると考えられたが、妨害金属イオン及び酸化性物質の除去の段階、還元性物質除去の段階ともに回収率は1%未満と低く、回収率の改善には課題が多い結果であった。

5. 前処理を行わない逆添加法の検証

5.1 低濃度標準液の直線性

精度管理調査においては、多くの機関が逆添加法を採用しており、またJIS K0400-65-20による前処理を行ったとの報告はなかった。これを受け、飛灰処理物の溶出液を大きく希釈し、JIS K0400-65-20による前処理を行

わずに逆添加法で並行試験、添加回収試験を行った。また、試料の希釈を行わない場合、硫酸を加えると白濁して正確な比色操作が困難となり、回収率が5%未満となることが確認できていたことから、比色セルを50mmセルとして、試料を大きく希釈した。逆添加法の概要を図2に示した。

この時、0.1 μg/50mLから2 μg/50mLの範囲で良好な直線性 ($r^2=0.9999$) を示した。0.1 μg/50mLは試料換算で0.0025mg/Lであり、報告下限値が0.05mg/Lであることから最大で20倍希釈が可能であった。

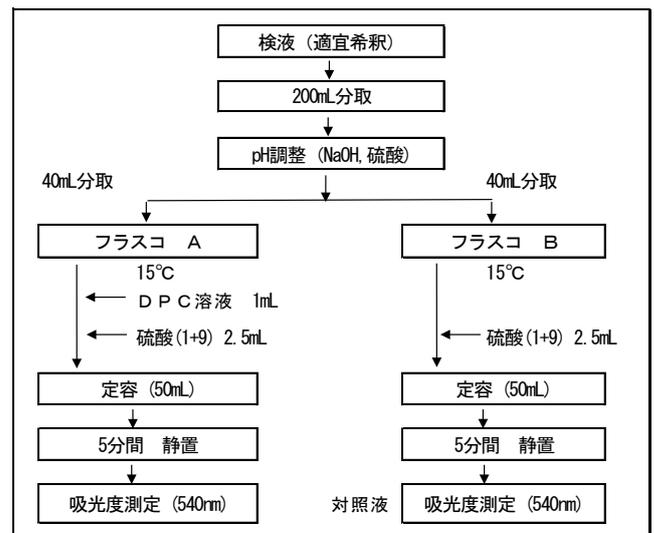


図2 逆添加法の概要

5.2 pH調整の検証

試料を5倍、10倍、20倍に希釈したものを調製し、硫酸でpHを7付近に調整した後の様子を図3に示した。

5倍希釈、10倍希釈液は、硫酸によるpH調整の際に白濁し、比色操作は困難と考えられた。この時、20倍希釈液は目視では着色と懸濁は認められなかった。pH調整の際に懸濁を生じないように、可能な限り希釈するのが望ましいと考えられた。



図3 希釈した試料の様子 (pH調整後)
(左から、5倍希釈、10倍希釈、20倍希釈、純水)

後日改めて20倍希釈液を5つ調製し、添加回収試験を行った。この時、わずかに白濁するものがいくつか見られ、pH調整の手順で懸濁の発生に違いが出るものと考えられた。調製した5つそれぞれから測定用試料、添加回収試験用試料、対照液を調製し、並行精度および回収率を確認した。検量線の範囲は0.1~2 μ g/50mLで、添加回収試験は0.5 μ gを添加して行った。その結果を表5に示した。

表5 20倍希釈試料の添加回収試験結果

	測定値 (μ g)		回収率 (%)
	試料	添加試料	
溶出液①	0.219	0.691	94
溶出液②	0.579	0.849	54
溶出液③	0.514	0.879	73
溶出液④	0.301	0.657	71
溶出液⑤	0.299	0.667	74
RSD (%)	40.6	14.2	19.6

試料は同様にpH調整を行ったが、それぞれわずかに色調が異なる様子が見られた。溶出液①の回収率が最も良好だったことから、発色妨害はなかったと考えられるが、測定値は最も低値であった。一方で、回収率の最も低い溶出液②は、発色妨害を受けていると考えられるが、測定値は最も高いことから異常発色があったと考えられた。5つの測定値は大きくバラつき、課題が残る結果であった。

これらのバラつきの原因がpH調整の操作によるものと考え、上記と同じ試料を20倍に希釈してpHを調整したものを500mL程度作成し、ここから測定用試料、添加回収試験用試料をそれぞれ5つと対照液を調製し、並行精度と回収率を確認した。回収率は試料測定値の平均値と添加試料の測定値から算出した。その結果を表6に示した。

表6 20倍希釈試料の添加回収試験結果 (同一pH調整)

	測定値 (μ g)		回収率 (%)
	試料	添加試料	
溶出液①	0.146	0.603	91
溶出液②	0.140	0.558	82
溶出液③	0.149	0.627	95
溶出液④	0.149	0.598	90
溶出液⑤	0.168	0.554	81
平均値	0.150	0.588	87.8
RSD (%)	7.0	5.3	6.9

機器定量下限値付近の濃度においてRSDが7.0%と良好な結果を得ており、回収率も告示法で望ましいとされている回収率の範囲である80%から120%の間を満足して

いることから、良好に発色できていると考えられた。このことから、上記の表5の測定値が大きくバラつく原因はpH調整、すなわち硫酸の添加によるものと考えられた。

5.3 懸濁物質の除去

検討の中で、目視でDPCによるピンク色の発色が認められるにも関わらず、定量値が明らかに低値を示す場合があった。これは作成した対照液が高い吸光度を示すことが原因として考えられた。比色操作時にも硫酸を添加することから、精度管理調査説明会(令和元年11月6日開催)で説明があったように、目視で判別できない懸濁が生じている可能性が考えられた。また、上記のpH調整の例のように硫酸の添加により生じる懸濁は一様ではないことから、目視で懸濁が認められない場合であっても、懸濁により検液と対照液の不一致が生じる場合が予想されたため、吸光度の測定の前に孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターでろ過する操作を加えた。また、発色妨害や異常発色が予想されることから、さらなる希釈とそれに伴う測定の高感度化が望ましいと考えられた。これにより使用するセルを100mmとし、標準液の感度と直線性を確認したところ、0.05~1 μ g/50mLの範囲(試料換算で0.00125mg/Lから0.025mg/L)において良好な結果(表7, 図4)が得られた。この時、試料は40倍希釈が可能であった。

表7 標準液濃度と吸光度および定量計算値

標準液濃度 (μ g/50mL)	吸光度	定量値 (μ g)
0	0.00009	-0.002
0.05	0.00843	0.048
0.1	0.01741	0.101
0.2	0.03524	0.206
0.5	0.08586	0.505
1.0	0.16922	0.997

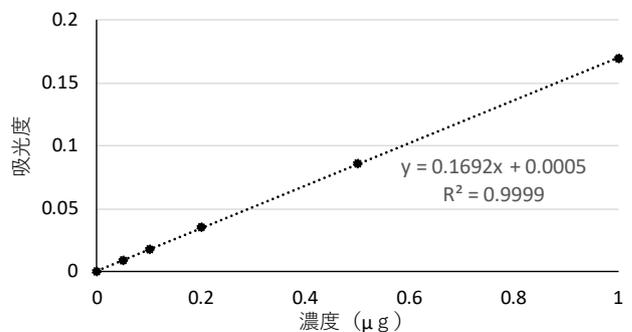


図4 DPC六価クロムの検量線

また、0.05, 0.1 μg/50mLの標準液の再現性を確認したところ、いずれもRSD 4%程度を示し、良好な結果(表8)であった。

試料を40倍に希釈してpH調整したものを500mL程度作成し、ここから測定用試料、添加回収試験用試料をそれぞれ5つと対照液を調製し、並行精度と回収率を確認した。いずれも良好な再現性と回収率(表9)であった。

表8 標準液の並行精度

	0.05 μg/50mL	0.1 μg/50mL
	吸光度	吸光度
1	0.00561	0.01360
2	0.00615	0.01534
3	0.00616	0.01496
4	0.00616	0.01532
5	0.00610	0.01506
6	0.00629	0.01534
7	0.00598	0.01528
平均値	0.00606	0.01499
RSD (%)	3.6	4.2

表9 40倍希釈試料の添加回収試験結果(同一pH調整)

	測定値(μg)		回収率(%)
	試料	添加試料	
溶出液①	0.0602	0.5309	94
溶出液②	0.0597	0.5503	98
溶出液③	0.0598	0.5422	96
溶出液④	0.0627	0.5479	97
溶出液⑤	0.0602	0.5514	98
平均値	0.0605	0.5445	
RSD (%)	2.0	1.5	

6. 試験法改善後の結果

飛灰処理物は月に1回の頻度で試験を行っている。令和3年5月から12月の期間において、逆添加法で六価クロム化合物を試験すると同時に、異常値判定の目的でICP/MSで全クロムを測定した。逆添加法での測定値および添加回収率、ICP/MSで測定した全クロムの測定値を表10に示した(但し、6月と9月の六価クロムの定量値は定

量下限値(0.05 μg)未満の為、参考値)。添加回収率はおおむね80~100%であったが、72%という結果もあった。また、六価クロムの全クロムに占める割合は3割から6割程度と幅広かった。

表10 六価クロムと全クロムの測定結果一覧

	六価クロム			全クロム	六価/全クロム(%)
	定量値(μg)	試料換算濃度(mg/L)	添加回収率(%)*	濃度(mg/L)	
5月	0.0910	0.0910	72	0.1856	49
6月	(0.0312)	0.0312	83	0.1157	27
7月	0.0670	0.0670	93	0.1243	54
8月	0.0501	0.0501	98	0.1801	28
9月	(0.0154)	0.0154	99	0.1353	11
10月	0.0605	0.0605	94	0.0928	65
11月	0.1418	0.1418	94	0.2651	53
12月	0.1184	0.1184	84	0.2563	46

* 0.5 μg添加

7. まとめ

廃棄物中の六価クロム化合物について、告示法に従い、逆添加法の分析条件の検討および添加回収試験を行った。

試料中の成分や、硫酸の添加によって生じる懸濁が測定を妨害すると考えられたことから、試料を大きく希釈して妨害が生じにくくするとともに、吸光度測定前にろ過すること、光路長の長いセルを使用することで良好な結果を得ることができた。添加回収試験の一部の結果においては、告示法で望ましいとされている回収率(80%~120%)を満たさない結果もあった。近年、六価クロム化合物は、水道水質基準の強化に伴って環境基準も強化されたことから、いずれは廃棄物の基準の強化も見込まれる。このような状況の中、当研究所でも引き続きこの試験法の検証や検討を行っていきたい。

8. 引用文献

- 1) 環境省：産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル(第2版)，2019
- 2) 環境省：令和元年度「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」精度管理調査結果，2020