

<報文>

## ジフェニルカルバジド吸光光度法における 建設汚泥改良土溶出液に含まれる六価クロムの添加回収率の改善

中村和宏\*\*・古賀敬興\*\*・安武大輔\*\*

キーワード ①六価クロム ②ジフェニルカルバジド ③同時添加法 ④LC/ICP-MS

### 要 旨

建設資材のリサイクル製品である建設汚泥改良土を対象として、環告46号試験に基づくCr(VI)分析(JIS K 0102-3(2022)24.3.1 ジフェニルカルバジド(DPC)吸光光度法, 以下, 「JIS法」という)を実施したところ, 発色が著しく妨害される事例が確認された(添加回収率0%)。この要因として, 試料中には硫酸酸性下で還元性を示す物質が含まれており, DPC/アセトン溶液添加前の硫酸酸性条件下において, Cr(VI)がCr(III)に還元された可能性や中和操作により, Cr(VI)がCr(III)へ変化した影響が考えられた。そこで, JIS法の改良手法として, 硫酸(1+9)溶液とDPC/アセトン溶液を5:2で混合した試薬を同時に添加する方法(以下, 「同時添加法」という)を検討した。その結果, 同時添加法によりCr(VI)の添加回収率は78%と大幅に向上した。さらに, 中和操作を省略したところ, 添加回収率は86%まで向上した

### 1. はじめに

リサイクル製品のさらなる普及を目的として, 各都道府県においてリサイクル製品認定制度の構築が進められている<sup>1)</sup>。福岡県では資源の循環利用及び廃棄物削減の促進を図ることを目的に, 建設資材のうち品質や安全性等, 一定の基準を満たすリサイクル製品を認定する「福岡県リサイクル製品認定制度」を導入している<sup>2)</sup>。本制度における認定基準として, 土壤汚染対策法における土壤溶出試験(平成3年8月環境庁告示46号)(以下, 「環告46号試験」という)等を実施し, 土壤の汚染に係る環境基準(土壤環境基準)等を満たしていることが求められる<sup>2)</sup>。

六価クロム(Cr(VI))の分析は, ジフェニルカルバジド(DPC)吸光光度法, フレーム原子吸光光度法, 電気加熱原子吸光法, ICP発光分光分析法, ICP質量分析法及び液体クロマトグラフィー-ICP質量分析法(LC/ICP-MS)で行うこととされている。このうちDPC吸光光度法は, 操作が簡便であることから広く用いられている<sup>3)</sup>。この方法は, 試料を硫酸で酸性にした後, 発色試薬としてDPC/アセトン溶液を添加し, Cr(VI)によりDPCが酸化され生成するジフェニルカルバゾン(DPCO)とDPCによりCr(VI)が還元され生成する三価クロム(Cr(III))が反応し, 生成する

[Cr(DPCO)]錯体の吸光度(540 nm)を測定する手法である<sup>4)~7)</sup>。図1に, DPCとCr(VI)の反応式を示す。この反応では, 硫酸酸性下で還元性を示す物質が共存する場合, 硫酸添加後, 還元性物質がCr(VI)をCr(III)に還元するため, DPCOが生成されず, それに伴い[Cr(DPCO)]錯体も生成されないため, 正常な発色が得られず, 添加回収率が低下することが報告されている<sup>8)~10)</sup>。

建設資材のリサイクル製品のの一つである建設汚泥改良土に対し環告46号試験に基づくCr(VI)分析(JIS K 0102-3(2022)24.3.1 DPC吸光光度法, 以下, 「JIS法」という)を実施したところ, 添加回収試験時に正常な発色が得られない事例が生じた。試料は無色透明であり, 硫酸添加による懸濁物も目視では確認されなかった。このことから, 硫酸酸性下における試料中の還元性物質による妨害が考えられた。この場合, JIS K 0102-3(2022)24.3.1.6 e)に基づき, 次亜塩素酸による前処理を行うこととされているが, 次亜塩素酸の添加量等の詳細な記載がなく, その都度適切な添加量を判断する必要があることから, 分析操作の煩雑さを招いている<sup>11)</sup>。そのため, 現状の分析操作を大きく変更せず, 還元性物質の妨害を受けずに正常な発色を得る実用的な方法の確立が求めら

\*Enhancing Spike Recovery of Hexavalent Chromium in Eluate from Stabilized Construction Sludge for Diphenylcarbazide Absorption Spectrometry

\*\*Kazuhiro NAKAMURA, Takaoki KOGA, Daisuke YASUTAKE (福岡県保健環境研究所) Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences

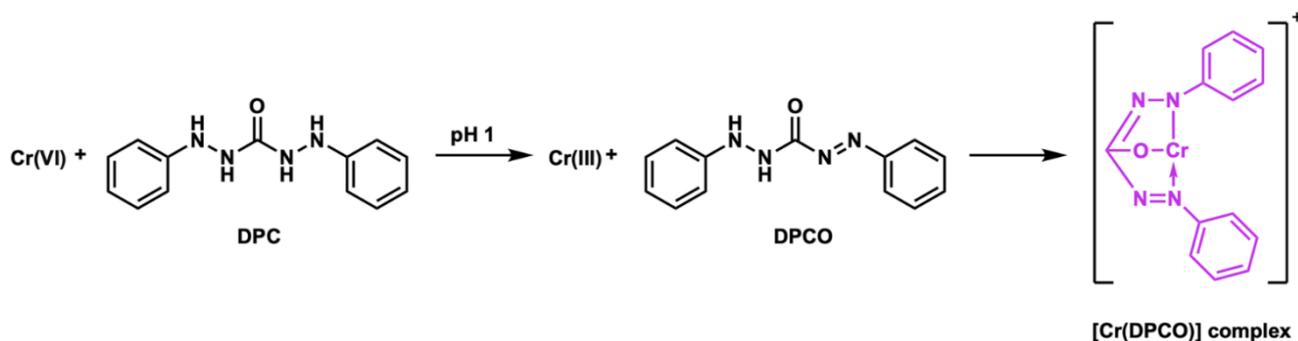


図1 DPCとCr(VI)の反応

れている<sup>8)~10)</sup>。

そこで本研究では、硫酸酸性下における試料中の還元性物質による妨害を防ぐ実用的な方法として、硫酸(1+9)溶液とDPC/アセトン溶液を5:2で混合した試薬を同時に添加する方法(以下、「同時添加法」という)を検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 溶出液の調製

環告46号試験に基づき、風乾させた建設汚泥改良土50 gに精製水500 mLを加え、6時間振とうした。3,000 Gで20分間遠心分離を行い、メンブランフィルター(直径90 mm, 孔径0.45 μm)(アドバンテック東洋(株))でろ過し、溶出液とした。

### 2.2 試薬

DPC吸光光度法及びLC/ICP-MSを用いた分析に使用した試薬は以下のとおりである。

Cr(VI)標準溶液: 関東化学(株)製(原子吸光分析用)Cr標準液100 mg/Lを適宜希釈したもの。

Y標準溶液: 富士フィルム和光純薬(株)製(ICP分析用)1000 mg/L Y標準液を精製水で希釈し、富士フィルム和光純薬(株)製(有害金属測定用)硝酸を加え0.1 mg/L(1%硝酸)としたもの。

DPC/アセトン溶液(10 g/L): 富士フィルム和光純薬(株)製(クロム(VI)測定用)DPC 1 gを富士フィルム和光純薬(株)製(残留農薬・PCB試験用)アセトン100 mLに溶解させたもの。

エタノール: 富士フィルム和光純薬(株)製(試薬特級)

硫酸(1+35): 富士フィルム和光純薬(株)製(有害金属測定用)硫酸と精製水を1:35の容量比で混合したもの。

硫酸(1+9): 富士フィルム和光純薬(株)製(有害金属測定用)硫酸と精製水を1:9の容量比で混合したもの。

1 mol/L水酸化ナトリウム溶液: 富士フィルム和光純薬(株)製(試薬特級)水酸化ナトリウム40 gを精製水に溶か

して1 Lとしたもの。

20 mmol/L 2,6-ピリジンジカルボン酸(PDCA)溶液: 富士フィルム和光純薬(株)製(和光特級)2,6-PDCA 3.35 g, 富士フィルム和光純薬(株)製(試薬特級)りん酸水素二ナトリウム2.85 g, 富士フィルム和光純薬(株)製(試薬特級)酢酸アンモニウム38.5 gを精製水900 mLに加え、1 mol/L水酸化ナトリウム溶液でpH 6.9とし、精製水を加えて1 Lとしたもの。

2 mmol/L 2,6-PDCA溶液: 20 mmol/L 2,6-PDCA溶液100 mLに富士フィルム和光純薬(株)製(試薬特級)硝酸アンモニウム2.4 gを加え、精製水で1 Lとしたもの。

### 2.3 分析方法

溶出液のpH及び酸化還元電位(Eh)の測定には、マルチ水質計MM-43X(東亜ディーケーケー(株))またはpH複合電極GST-5841C(東亜ディーケーケー(株))を使用した。CODは、JIS K 0102に準拠して求めた。イオン類の測定には、イオンクロマトグラフInuvion(Thermo scientific(株))を使用した。Cr(DPCO)の吸光度測定には、吸光光度計UV-1850(島津製作所)を使用した。Crの形態分析には、LC部に1200LC(アジレント・テクノロジー(株))を、ICP-MS部に7900(アジレント・テクノロジー(株))のLC/ICP-MSを使用した。

### 2.4 試薬の添加方法の検討

#### 2.4.1 正添加法

JIS法に準じた試薬添加方法を正添加法とする。なお、JIS法ではメスフラスコを用いることとされているが、本研究では15 mL高純度ポリプロピレンチューブ(PPチューブ)(ジーエルサイエンス(株))を使用した。

図2(a)に分析手順を示す。溶出液10 mLをPPチューブに分取し、硫酸(1+35)を40 μL加え中和した。次いで、硫酸(1+9)を625 μL、続いてDPC/アセトン溶液を250 μLの順で添加した。最後に、全体の液量を精製水で15 mLに定容したものを試料とした。この試料を分光光度計用セルに

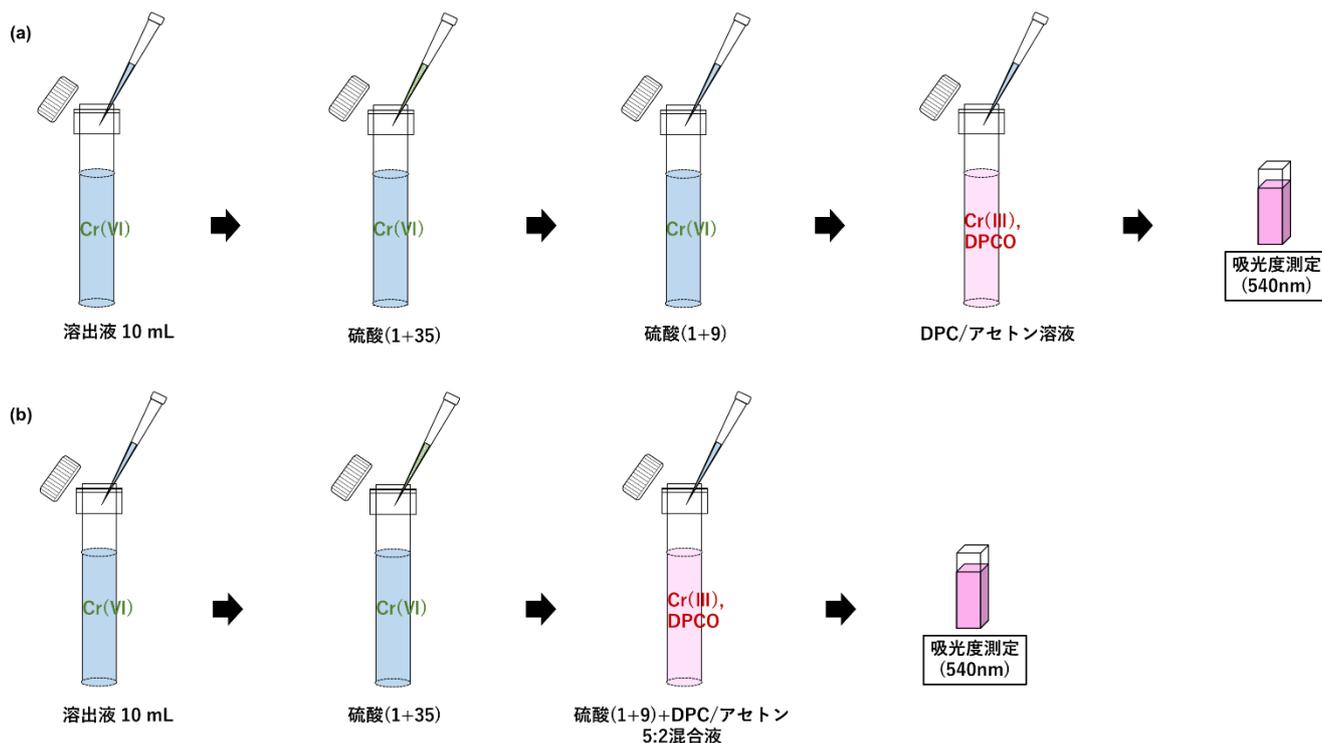


図2 分析手順 ((a) 正添加法, (b) 同時添加法)

移し、波長540 nmにおける吸光度を測定した。

ブランク試料は溶出液10 mLをPPチューブに分取し、硫酸(1+35)を40  $\mu$ L加え中和した。次に、硫酸(1+9)を625  $\mu$ L、エタノールを500  $\mu$ L添加し、煮沸することでCr(VI)を還元し、過剰のエタノールを除去した。この溶液を放冷後、DPC/アセトン溶液を250  $\mu$ L添加し、最終的に全体の液量を精製水で15 mLに定容した。このブランク試料の吸光度を試料と同様に測定し、その吸光度を試料の吸光度から差し引くことで、試料中のCr(VI)の濃度を算出した。

添加回収試験は、添加量が試料に対して0.1 mg/LとなるようにCr(VI)標準溶液を溶出液に添加し、試料と同様にCr(VI)の濃度を算出した。

#### 2.4.2 同時添加法

図2(b)に分析手順を示す。溶出液10 mLをPPチューブに分取し、硫酸(1+35)を40  $\mu$ L加え中和した。次に、硫酸(1+9)とDPC/アセトン溶液を5:2で混合した試薬を875  $\mu$ L添加し、最終的に全体の液量を精製水で15 mLに定容したものを試料とし、吸光度を測定した。

ブランク試料は2.4.1と同じ手順で作製し、吸光度を測定した。試料の吸光度からブランク試料の吸光度を差し引くことで、試料中のCr(VI)の濃度を算出した。

添加回収試験は、添加量が試料に対して0.1 mg/LとなるようにCr(VI)標準溶液を添加し、試料と同様にCr(VI)の濃度を算出した。

#### 2.5 硫酸(1+9)とDPC/アセトン5:2混合液

##### 2.5.1 吸収スペクトルに対する影響

硫酸(1+9)とDPC/アセトン5:2混合液を用いることによる試料の吸収スペクトルに変化が生じないかを確認するため、Cr(VI)標準溶液(0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.25, 2.5及び5.0 mg/L)を添加し、吸収スペクトルを測定した。比較のため、正添加法で作製した試料にも同様にCr(VI)標準溶液を添加し、吸収スペクトルを測定した。

##### 2.5.2 硫酸(1+9)とDPC/アセトン5:2混合液の安定性試験

硫酸(1+9)とDPC/アセトン5:2混合液の安定性を確認するため、調製直後の溶液及び調製後冷暗所で24時間保存した溶液を、吸収スペクトルの確認と同様に、Cr(VI)標準溶液(0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.25, 2.5及び5.0 mg/L)を添加し、吸光度を測定した。

#### 2.6 Crの化学形態分析

硫酸酸性下、Cr(VI)がCr(III)に変化することを確認するため、LC/ICP-MSを用いたCrの化学形態別分析を行った。LC部の条件については、カラムはAgilent Bio SAX, NP5, PK guard 5  $\mu$ m, Non-Porous, 4.6 x 50 mmを2つ繋げたもの、移動相は2 mmol/L 2,6-PDCA溶液(アイソクラティック)、移動相流量は0.4 mL/min、カラム温度は40°C、注入量は100  $\mu$ Lとした。ICP-MS部の条件については、RFジ

エネレーターは27 MHz, 1550 W, プラズマガス流量はAr 15 L/min, 補助ガス流量はAr 0.9 L/min, キャリアガス流量はAr 1.09 L/min, サンプリグコーン及びスキマーコーンはNi, コリジョン/リアクションセルガス流量はHe 3.5 mL/min, Cr(VI) m/zは52, 内標Y m/zは89とした。分析条件の確認のため, Cr(III)とCr(VI)が測定時にそれぞれ0.001 mg/Lとなるように調製した混合溶液を用いて分離度(R)の評価を行った。

測定サンプルについては, 溶出液1 mLに対して, (a) 添加なし, (b) Cr(VI) 0.5 mg/L 0.2 mL添加したもの, (c) Cr(VI) 0.5 mg/L 0.2 mL添加後希硫酸で中和し, 硫酸(1+9) 0.125 mLを添加したもの, の3つを調製した。これらに20 mmol/L PDCA 1 mLを加え精製水で10 mLとし, ウォーターバス(80°C)で30分加熱した。なお, 最終的なCr(VI)添加量は試料に対して0.1 mg/Lに相当する。

## 2.7 中和操作の影響の検討

JIS法では, 溶出液が酸性の場合, 水酸化ナトリウム(40 g/L), アルカリ性の場合, 硫酸(1+35)で中和することとなっている(以下, 「中和操作」という)。本研究で使用した溶出液はアルカリ性であったことから, 硫酸(1+35)で中和したものについて, 2.4.2の同時添加法を検討した。ここで, 中和操作によって, Cr(VI)がCr(III)に変化する可能性が考えられたことから, 中和操作を省略し, 同時添加法で試薬を添加し, 吸光度を測定した。

## 3. 結果

### 3.1 溶出液の特性

溶出液の分析結果を表1に示す。pHは12と強いアルカリ性を示した。CODは20 mg/Lであり, 有機物が含まれていた。Ehは0.28 Vで, 中和することで0.36 Vとなった。イオン成分については, 硫酸イオン(227 mg/L)及びナトリウムイオン(148 mg/L)が他のイオン成分よりも高い濃度を示した。

### 3.2 溶出液に含まれるCr(VI)濃度

正添加法の分析手順に従い試料中のCr(VI)の濃度を算出した結果, 0 mg/Lであった。

同時添加法の分析手順に従い試料中のCr(VI)の濃度を算出した結果, 0.019 mg/Lであった。

### 3.3 添加回収率

正添加法の分析手順に従いCr(VI)の添加回収試験を行った結果, Cr(VI)の回収率は0%であり, 発色が強く妨害された。

同時添加法の分析手順に従いCr(VI)の添加回収試験を

表1 溶出液の分析結果

分析項目	測定値	単位
pH	12, 7.7*	-
Eh	0.28, 0.36*	V
COD	20	mg/L
フッ化物イオン(F)	0.74	mg/L
塩化物イオン(Cl)	9	mg/L
臭化物イオン(Br)	0	mg/L
亜硝酸イオン(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0	mg/L
硝酸性窒素(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N)	0.26	mg-N/L
硫酸イオン(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	227	mg/L
リン酸イオン(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	18	mg/L
ナトリウムイオン(Na <sup>+</sup> )	148	mg/L
カリウムイオン(K <sup>+</sup> )	30	mg/L
マグネシウムイオン(Mg <sup>+</sup> )	0.52	mg/L
カルシウムイオン(Ca <sup>2+</sup> )	19	mg/L
アンモニウムイオン(NH <sub>4</sub> -N)	0.15	mg-N/L

\* 中和した溶出液の値

行った結果, Cr(VI)の回収率は76%であり, 正添加法と比較して大きく向上した。また, 中和操作をしない場合のCr(VI)の回収率は, さらに, 86%に向上した。

### 3.4 硫酸(1+9)とDPC/アセトン5:2混合液の適用と安定性

Cr(VI)標準溶液を添加した試料の吸収スペクトルを図3に示す。同時添加法は正添加法と同様に, 波長540 nm付近に最大吸光度を示す吸収スペクトルが得られた。このことから同時添加法で使用する硫酸(1+9)とDPC/アセトン5:2混合液を用いることに問題がないことが確認された。

また, 硫酸(1+9)とDPC/アセトン5:2混合液の安定性を確認するためCr(VI)標準溶液を添加した各試料の吸光度には有意な差は認められなかった。このことから硫酸(1+9)とDPC/アセトン5:2混合液は, 調製後24時間は冷暗所保存が可能であることがわかった。

### 3.5 Crの化学形態

2.6に示す条件で, Cr(III)とCr(VI)の混合溶液でピークの分離度(R)評価したところ, 1.65であり十分にピークとして分離可能であった。このことから, この条件で分析可能であることが確認された。測定サンプルの測定結果を表2及び図4に示す。(a)の結果から, 試料にはCr(VI)が0.023 mg/L含まれていることがわかった。(b)及び(c)の結果からCr(VI)の添加回収率はそれぞれ100及び0%であった。(c)の添加回収率が低下したことから, 硫酸酸性

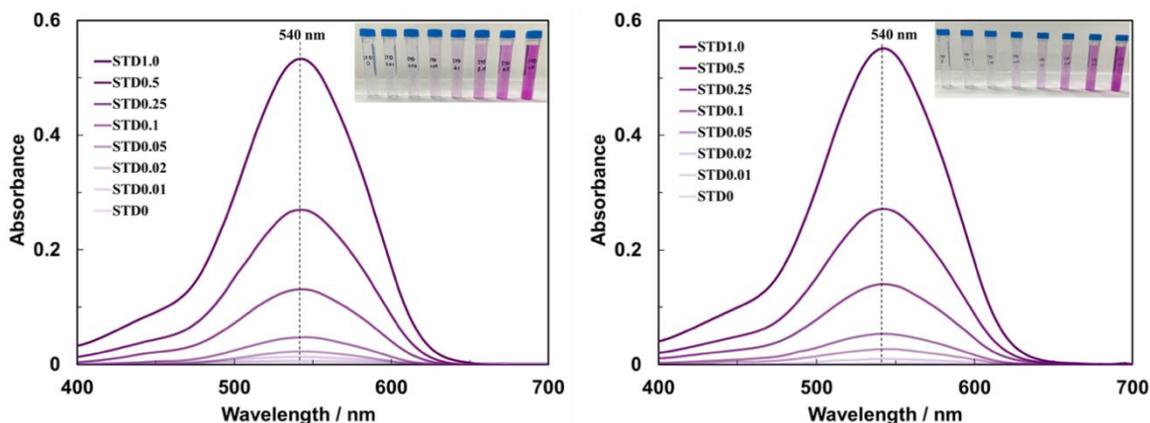


図3 [Cr(DPCO)]錯体の吸収スペクトル (左：正添加法, 右：同時添加法)

表2 試料中のCr(III), Cr(VI)及び全Cr濃度

	Cr(III) mg/L	Cr(VI) mg/L	全 Cr mg/L
(a)	0.0002	0.0023	0.0025
(b)	0.0004	0.0123 (100%)	0.0127
(c)	0.0127	0.0000 (0%)	0.0127

(a) 添加なし

(b) 0.01 mg/L Cr(VI)を添加

(c) (b)に硫酸(1+9)を添加

括弧内の数値は添加回収率

下でCr(VI)のほとんど全てがCr(III)に変化したことが明らかとなった。

#### 4. 考察

##### 4.1 同時添加法によるCr(VI)の添加回収率の向上

これまで、硫酸酸性下で還元性を示す有機物等を含む検体では、硫酸添加後に、それら有機物等によるCr(VI)からCr(III)への還元が指摘されてきた<sup>8)~10)</sup>。本研究の溶出液について、CODが20 mg/L(表1)であったことから有機物はある程度含まれており、また、硫酸酸性下でCr(VI)のほとんど全てがCr(III)に変化したことから、還元性を示す有機物が含まれている可能性がそれぞれ示唆された。このことから、正添加法では、硫酸(1+9)を添加することによって、硫酸酸性下で還元性を示す有機物等がCr(VI)と反応し、全てのCr(VI)がCr(III)に変化したことにより、[Cr(DPCO)]錯体が生成せず、回収率が低下した可能性が考えられた。一方で、同時添加法では、硫酸(1+9)とDPCが同時に溶液に加わることにより、硫酸酸性下で還元性を示す有機物とCr(VI)の反応よりDPCとCr(VI)の反応が速かったまたは優先的であったため、回収率が向上した可能性が考えられた。

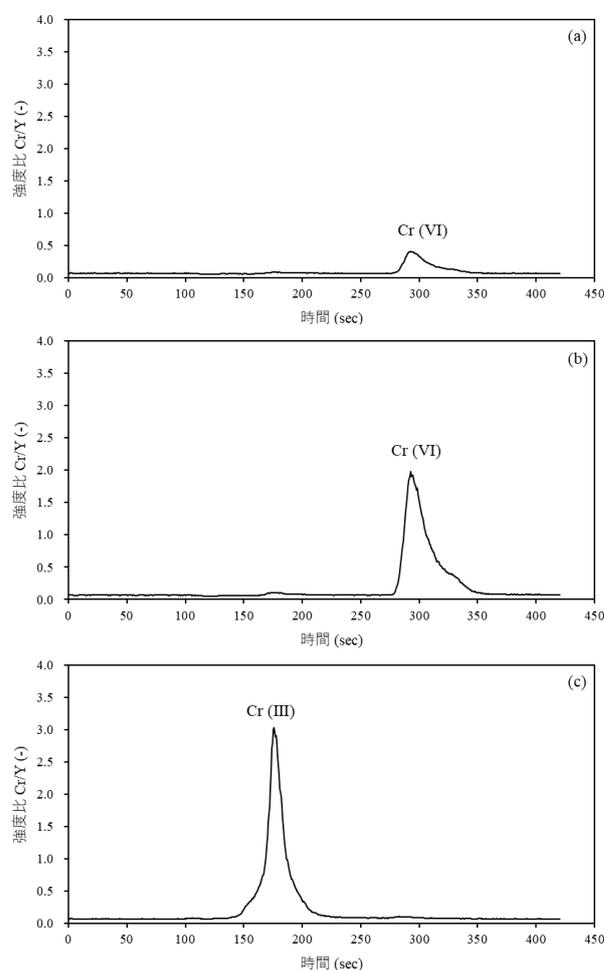


図4 Cr(III)及びCr(VI)のクロマトグラム

(a) 添加なし, (b) 0.01 mg/L Cr(VI)添加, (c) (b)に硫酸(1+9)を添加

## 4.2 中和操作のCr(VI)回収率への影響

CrのEh-pH図<sup>12)</sup>を図5に示す。試料の中和操作前のpH(12), Eh(0.28 V)及び中和操作後のpH(7.7), Eh(0.36 V)をプロットしたところ, 中和操作前はCr(VI)の存在域にあるが, 中和操作後はCr(III)の存在域へ移動していた。このことから, pHの高い試料では中和操作によってCr(VI)がCr(III)に変化する可能性があるため, 中和操作を行わないことが精確な定量評価に繋がると考えられた。

ここで, 中和操作を行わず, 硫酸(1+9)を同時に添加せずにDPC/アセトン溶液のみを先に添加した場合, 溶液は赤褐色に着色した。これはアルカリ性条件下においてDPCが酸化され, DPCOに変化したためであると考えられ<sup>13)~15)</sup>, Cr(VI)の吸光度に影響を与えることから, 硫酸(1+9)とDPC/アセトン溶液は同時に添加する必要がある。

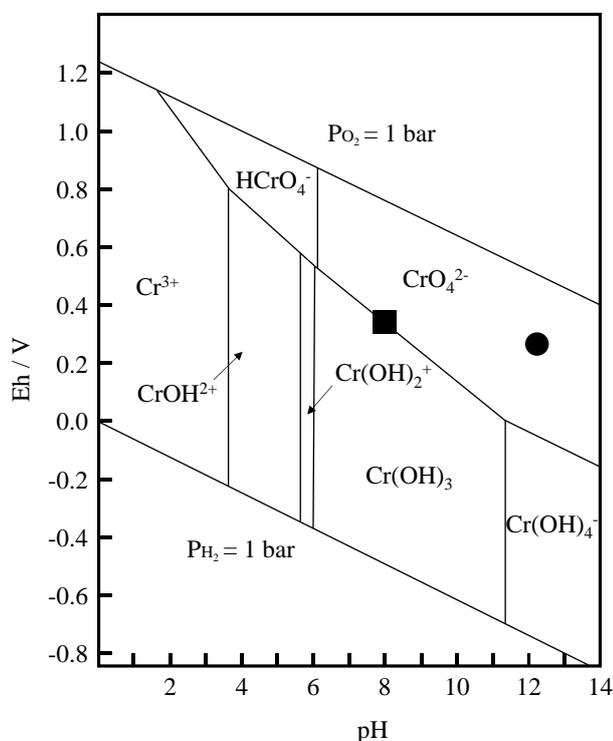


図5 CrのEh-pHプロット(文献12を参考に一部改変)

(●; 中和操作前, ■; 中和操作後)

## 5. まとめ

建設汚泥改良土に対し環告46号試験に基づくCr(VI)分析(JIS法)を実施したところ, 添加回収試験時に正常な発色を得られず, Cr(VI)回収率が0%である事例が生じた。これは, 溶出液に硫酸(1+9)を加えると, 試料中に含まれる硫酸酸性下で還元性を示す有機物の影響によりCr(VI)の全てがCr(III)に還元されたことが要因である可能性が考えられた。このことから, 硫酸(1+9)溶液とDPC/アセトン溶液を5:2で混合した試薬を同時に添加する同時添加法

によりCr(VI)の回収率を求めたところ, 76%に向上した。

また, 溶出液は強いアルカリ性を示していたことから, Cr(VI)分析に従うと中和操作が必要となるが, 今回試験対象とした建設汚泥改良土の溶出液は, 中和操作によってCr(VI)がCr(III)に変化することが考えられた。このことから中和操作を行わず, 同時添加法でCr(VI)を分析したところ, Cr(VI)の回収率は86%に向上した。

## 6. 引用文献

- 1) 国立研究開発法人国立環境研究所: リサイクル製品認定制度情報サイト(2022), <http://recycle-nintei.eco.coocan.jp/index.html#aboutus> (2025.4.16アクセス)
- 2) 福岡県環境部循環型社会推進課: 福岡県リサイクル製品認定制度(2025), <https://www.recycle-ken.or.jp/nintei/> (2025.4.16アクセス)
- 3) 環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室: 平成28年度環境測定分析統一精度管理調査結果. 2017
- 4) Willems G. J., Blaton N. M., Peeters O. M., De Ranter C. J.: The interaction of chromium(VI), chromium(III) and chromium(II) with diphenylcarbazide, diphenylcarbazone and diphenylcarbazone. *Anal. Chim. Acta.*, **88**, 345-352, 1977
- 5) Hua L., Chan Y. C., Wu Y. P., Wu B. Y.: The determination of hexavalent chromium (Cr<sup>6+</sup>) in electronic and electrical components and products to comply with RoHS regulations. *J. Hazard. Mater.*, **163**, 1360-1368, 2009
- 6) Duffy G., Maguire I., Heery B., Gers P., Ducree J., Regan F.: ChromiSense: A colourimetric lab-on-a-disc sensor for chromium speciation in water. *Talanta.*, **178**, 392-399, 2018
- 7) Petrescu M., Bucur E., Danciulescu V., Cozea A., Borcescu C. M., Bratu M., Tanase G.: Analytical methods for the determination of Cr<sup>6+</sup> from fixed source emissions. *Romanian Journal of Ecology & Environmental Chemistry.*, **2**, 185-192, 2020
- 8) 古賀敬興, 平川周作, 石橋融子: 鉄共沈操作を用いた排水試料の六価クロム測定における添加回収率向上のための分析手法検討. *環境化学*, **30**, 140-144, 2020
- 9) 柘植亮, 齋藤麻衣, 新家淳治: 工場排水等の六価クロム測定手法の確立に関する研究. *三重保環研年報*, **17**, 74-80, 2015
- 10) 門木秀幸, 有田雅一: ジフェニルカルバジド吸光光度法によるばいじん溶出試験でのクロム(VI)分析における妨害除去法の検討. *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **66**, 693-698, 2017

- 11) 山形県環境科学研究センター水環境部：六価クロム分析における妨害物質の除去操作について．山形県環境科学研究センター年報，**31**，68-69，2024
- 12) European Chemicals Bureau. Risk Assessment Report: Chromium Trioxide, Sodium Chromate, Sodium Dichromate, Ammonium Dichromate and Potassium Dichromate. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy, **53**, 72, 2005
- 13) 長島潜, 町田彌, 中山憲子, 内海喩：ジフェニルカルバジド試薬の品質検定及び溶液の安定性．分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**33**，533-537，1984
- 14) Hernandez P.S., Hernandez A.R., Silva M.T.R. : Kinetic and thermodynamic study of the behaviour of diphenylcarbazine in aqueous solution with pH. *Spectrochim. Acta A*, **59**, 2667-2675, 2003
- 15) Crespo G.A., Andrade F.J., Inon F.A., Tudino M.B. : Kinetic method for the determination of trace amounts of copper(II) in water matrices by its catalytic effect on the oxidation of 1,5-diphenylcarbazine. *Anal. Chim. Acta*, **539**, 317-325, 2005