

電解処理廃液中の六価クロム簡易分析法

化学技術部 化学評価チーム 石丸 章

電解処理廃液など、重金属イオンや緩衝イオン、有機物等を含有する試料中の微量六価クロムを定量するため、ジフェニルカルバジド吸光光度法について、前処理と発色操作等を検討した。試験溶液の調整後、速やかに酸と発色液を同時に添加し発色させる標準添加方式の簡易分析操作法を提案する。

キーワード：六価クロム分析、ジフェニルカルバジド法、電解処理、廃液

1 はじめに

ステンレス、合金鋼等の電解研磨処理では、処理液中に六価クロム(Cr(VI))が生じる。その処理剤開発や廃液処理のため、六価クロムの発生や還元処理、残留する微量六価クロムの有無確認、定量を行うことが重要となっている。

六価クロム分析には、一般にジフェニルカルバジド(以下DPCという)吸光光度法が用いられている。また、この分離分析には、イオンクロマトグラフ分析や溶媒抽出分離法はあるが、多量の共存妨害物質からの分離、六価クロムの還元、発色妨害への対応は困難である。

そこで、DPC法について、妨害イオン、有機物等を含有する実試料を対象に、前処理法と発色操作法等を検討した。

2 実験方法とその結果

2.1 対象試料

緩衝イオン、有機物等を多量に含有する電解処理液を対象とした。使用後の処理液には、少量の沈殿物があったが、表1に示すように、100mg/l前後の全クロム、及び鉄、ニッケルが含まれ、そのほとんどは溶解性であった。

なお、処理液には添加色素の着色があるため、前処理、Cr(VI)添加、発色液の各条件で吸収波長プロファイルを確認した。

2.2 前処理操作、共存物質による影響

排水中の六価クロム分析法、日本工業規格 JIS K0400-65-20の妨害金属イオンや還元物質等への対応、処理を参考に、水酸化アルミニウム共沈法による鉄などの妨害イオンの除去や次亜塩素酸等による酸化処理を検討した。

処理液には緩衝イオンや錯化合物を作る物質が含まれるため、共沈法による妨害イオンの除去はできなかった。

JISの還元物質等の除去処理については、Cr(VI)を標準

添加し、液性調整後に遊離塩素で酸化処理した場合と酸化処理しなかった場合で測定した。使用後の処理液では、表2に示すように、ほとんどの場合、分析値は極めて低く、Cr(VI)の還元が速やかであることが予想された。一方、使用前液ではすぐには還元されないことが分かった。

また、処理液へのCr(VI)添加後の経時や酸性状態にすることにより、とくに使用後処理液①、②ではCr(VI)が速やかに還元され、処理液③は酸化処理により、発色時、黄褐色に変化する妨害物質が生じることが確認された。

使用後液では、電解処理で溶解した鉄や発生した亜硝酸等により、Cr(VI)の還元反応等が促進されると予想された。

さらに、中性域でのクロム酸イオンやpH2前後での重クロム酸イオンの直接吸光光度分析においても、同様にCr(VI)の還元が見られた。

2.3 液性及び発色操作による影響

DPC法において、実試料にCr(VI)を添加後、りん酸緩衝液添加一希硫酸液性として発色する操作と希硫酸液性とした後、Cr(VI)を添加し速やかに発色する両操作で測定した。その結果、Cr(VI)添加後、さらに酸添加後の経時により分析値は極めて低くなった。前処理時と同様、共存物質によ

表1. ICP発光分析法による電解処理液中の全クロム、鉄、ニッケルの分析結果

試料	全クロム濃度(mg/l)		鉄濃度(mg/l)		ニッケル濃度(mg/l)	
	使用前	使用後(全量) [ろ液]	使用後(全量) [ろ液]	使用後(全量) [ろ液]	使用後(全量) [ろ液]	使用後(全量) [ろ液]
処理液①	<0.2	84 [76]	315 [288]	36 [32]		
処理液②	<0.2	74 [72]	289 [281]	33 [33]		
処理液③	<0.2	127 [125]	478 [468]	57 [56]		

表2. JIS DPC吸光光度法による添加Cr(VI)の回収

試料	Cr(VI)回収率*(%)	
	遊離塩素処理	遊離塩素処理なし
処理液①	使用前	70
	使用後	<5
処理液②	使用前	90
	使用後	6
処理液③	使用前	黄褐変(35)
	使用後	黄褐変
標準液	98	—

* : Cr(VI)添加 40 μg/50ml

るCr(VI)の還元が明らかであったが、酸濃度調整直後の速やかな発色操作では、かなり有意な発色を示したことから、発色操作、条件により確実に測定が可能と考えられた。

そこで、この場合の発色時に使用する酸とその濃度を検討した。りん酸液性で発色不良(表3)であった処理液①では、液性をやや高い硫酸濃度とし、一定時間後の安定した発色で測定することにより良好な結果が得られた。

2. 4 簡易分析法の分析操作

提案法として、液性調整の酸添加と発色液の同時添加による標準添加方式のDPC 吸光度分析法を次に示す。

2. 4. 1 DPC 希硫酸発色液等の調製

DPC 発色液として、1%DPC アセトン溶液 20ml を添加した 0.36M 希硫酸溶液 500ml を調製する。この発色液はその都度調製し一時的には冷保存する。また、DPC 添加のない各々の試料の対照試験液を調製するため、アセトン 4ml を含む 0.36M 希硫酸溶液 100ml を調製する。

2. 4. 2 試料溶液の希釈等前処理

試料溶液を採取し、これにりん酸塩緩衝液(りん酸水素二カリウム(34g→100ml), pH=9.0) を少量添加し(りん酸塩が含まれる試料では省略)、必要により水希釈やろ過(共沈処理を含む)を行う。次に、りん酸溶液(1→10)または3M 水酸化ナトリウム溶液でpH を7.0~7.2 に調整した後、水で定容とし、これを試験溶液とする。

2. 4. 3 六価クロムの標準添加、発色操作と測定

調製した希釈試験溶液 20ml を 50ml のメスフラスコ(5本)に取る。これに、Cr(VI) 0, 10 μg, 20 μg, 40 μg を含む標準液 5ml を加えた後、速やかに DPC 希硫酸発色液 25ml を加え混合する。各々5~10 分放置後に 540nm の吸光度を測定する。並行して残りのメスフラスコ内の希釈試験溶液

表3 DPC 法によるりん酸又は硫酸溶液中のCr(VI)分析結果

試料	Cr(VI)添加量 /50ml	Cr(VI)回収率 (%) [濃度mg/l]	
		0.15M りん酸溶液	0.18M 硫酸溶液
処理液① 4倍希釈液	0	—	[<0.1]
	10 μg	—	52
	20 μg	発色不良	62
	40 μg	—	61
	60 μg	発色不良	67
処理液② 4倍希釈液	0	[<0.1]	[<0.1]
	10 μg	—	58
	20 μg	44	62
	40 μg	—	69
	60 μg	63	72
処理液③ 4倍希釈液	0	[<0.1]	[<0.1]
	10 μg	—	64
	20 μg	68	77
	40 μg	—	86
	60 μg	80	87

20ml に、水 5ml と 0.36M 希硫酸溶液 (アセトン含む) 25ml を加え混合し 5~10 分後、同様にこの対照試験液の吸光度を測定する。発色の酸濃度を約 0.18M の希硫酸溶液とし、必要により吸光波長プロファイルの確認を行う。

以上の簡易分析法により、試料中の Cr(VI)濃度を求める。

3 実試料の分析結果および考察

提案法により、3種類の使用後処理液中の六価クロムを分析したところ、全て定量限界(0.1 μg/ml) 以下であった。

DPC 発色モル吸光度は共存物質の影響があり、標準液のみでの吸光度に比べやや低い値となった。表3に示すように、標準液との吸光度比(回収率)では、添加 Cr(VI)濃度 0.8 μg/ml で 61~86%となった。0.2 μg/ml 以下の低濃度での回収率は低い傾向を示すが、各々の検量線の相関係数 R は 0.99 以上(図1の回収・検量線)で、再現性があり、Cr(VI)の定量分析は十分可能であった。

なお、ここで提案した電解処理中での液採取直後の発色操作ではCr(VI) が検出されている。また、この分析法では、定量精度を確保するため、妨害物質の濃度によっては、分析条件の最適化として、緩衝塩の除去や希釈、妨害成分の低減・抑制、あるいは還元物質、添加色素等への対応処理などが必要である。

4 おわりに

提案する分析法は、電解処理廃液のほか、塗料、樹脂素材など有機物を含む部材からの六価クロム定量法として溶出量分析などにも適用できると考える。また、この方法は、六価クロムの DPC 発色が還元反応と協奏的に起こること、着色試料での発色剤無添加の対照液の調製、測定が必要になるなどの課題がある。

現在、六価クロムの還元抑制としての共存物質の還元力低減や除去、DPC 発色の適正化等の検討を行っている。

なお、この研究は、株式会社タイホーコーザイからの受託研究において実施したものである。

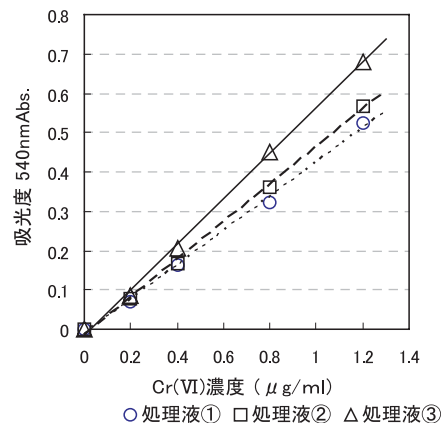


図1 簡易分析法による Cr(VI)の添加、検量線