

Application News

水質中の六価クロム測定

丸山 かれん

ユーザーベネフィット

- ◆ 令和2年4月に水道水質基準の六価クロム基準値が見直されました。長光路セルを用いることで新基準である0.02mg/Lでの測定が可能です。
- ◆ 水質プログラムを用いれば簡易的な六価クロムの測定が可能です。（日本産業規格（JIS）非準拠）

■はじめに

工業排水や河川水では特定物質に対して排出量の規制や監視が行われています。また、河川や湖などの公共用水域では人の健康保護に関する環境基準について、27項目が定められています¹⁾。

水道水中の六価クロム化合物については、食品健康影響評価において「人が生涯にわたって毎日摂取し続けたとしても、健康への悪影響がないと推定される1日当たりの摂取量」である、「耐容一日摂取量（以下、TDIとする）」が定められています。平成30年9月に六価クロムのTDIが1.1 μg/kg体重/日と評価されたことを受け²⁾、令和2年4月1日から「水質基準に関する省令の一部改正」として、基準値が0.05 mg/Lから0.02 mg/Lに改正されました³⁾。さらに、公共用水域での基準値についても、新たに0.02 mg/Lを基準値とする見直しが行われており、工業排水試験方法であるJIS K 0102においても基準値の強化が検討されています²⁾。

紫外可視分光光度計UV-1280用水質プログラムでは、共立理化学研究所のパックテストシリーズを用いることで、六価クロムを含む22種39項目を簡単に測定できます。本プログラムはJISには準拠していませんが、簡易的に六価クロムを測定可能です。

本稿では、UV-1280と光路長50 mmの吸収セルを用いて、六価クロムの新基準である0.02 mg/Lまで定量した分析事例をご紹介します。

■JIS K 0102 記載方法による低濃度六価クロムの測定

工場排水試験法であるJIS K 0102では、六価クロム分析は紫外可視分光光度計を用いたジフェニルカルバジド吸光度法により定量することが65.2.1に記載されています。また、共通事項には、「r) 吸光度の測定（吸光度法）吸収セルは、特に記載がない場合には、光路長10 mmのものを用いる。」との記載もあります。

六角クロムの新基準を測定するには、セルの光路長を長くし、吸光度を上げる方法が有効です。

ここでは、六価クロム標準液を使用して濃度0~0.05 mg/Lの範囲で5点溶液を調整し、光路長50 mmの吸収セルを用いて吸収スペクトルを取得しました*1)。そして、得られた吸収スペクトルの540 nm付近の吸光度値で検量線を作成し、水道水中の六価クロムの新基準である0.02 mg/Lまで定量できるかどうか検証しました。測定条件を表1に、実験のフローチャートを図1に、得られた検量線を図2に示します。

表1 測定条件

装置	: UV-1280 角型長吸収セルホルダ
測定波長	: 540 nm
積算時間	: 1.0 秒
スリット幅	: 5 nm

◆測定試料

- ① 六価クロムを2~50 mgを含む試料の適量（25 mL）をビーカー(A), (B)に取る。酸性の場合は水酸化ナトリウム溶液で、アルカリ性の場合は硫酸で中和する。
- ② ビーカー(A)の溶液は全量フラスコ50 mLに移し入れ硫酸(1+9)2.5 mLを加える。
- ③ ビーカー(B)の溶液に硫酸(1+9)2.5 mLと少量のエタノールを加えたのち煮沸する。ここで、クロムを六価から三価に還元する。放冷後、全量フラスコ50 mLに移し入れる。
- ④ 両フラスコを約15°Cに保ち、ジフェニルカルバジド溶液(10 g/L)1 mLを加え、直ちに振り混ぜ、水を標線まで加え約5分間放置する。
- ⑤ 全量フラスコ(B)の一部を吸収セルに移し、ブランク測定を行ったのち、全量フラスコ(A)の一部を吸収セルに移し波長540 nmの吸光度を測定する。

◆検量線

クロム(VI)標準液（2 μg/mL）を段階的にとり、②~⑤における全量フラスコ(A)に対するのと同じ操作を行う。水約30 mLについて③~⑤における全量フラスコ(B)に対するのと同じ操作を行った溶液をブランク溶液とする。

図1 JIS K0102 六価クロムの測定フローチャート

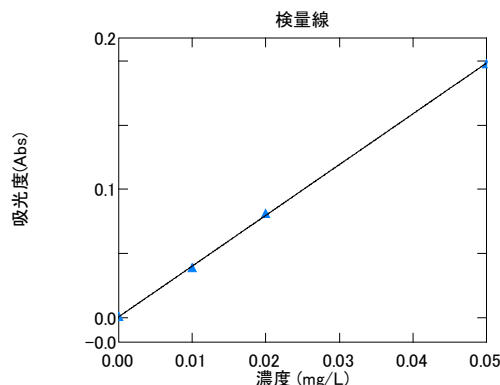


図2 六価クロムの検量線

得られた検量線の相関係数の2乗は0.999となり、光路長50 mmの吸収セルを用いれば、低濃度でも高い直線性を示すことがわかりました。

*1 令和3年3月に環境省から発行された「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて（第6次報告案）」²⁾の「4. 測定方法」にて、「六価クロム濃度が0.04 mg/Lを下回る場合は光路長50 mmの吸収セルを用いる」との記載があります。

■水質プログラムを用いた六価クロムの測定

UV-1280の外観を図3に、測定手順を図4に示します。水質プログラムには、標準サンプルの検量線を内蔵しているため、画面指示に従うだけで自動で定量結果（濃度）を表示することが可能です（測定手順はUV-1280のLCD画面にも表示されます）。試薬は共立理化学研究所のパックテストを用いました。なお、本試験はJISには準拠していませんので、ご注意ください。



図3 UV-1280の外観

◆測定試料

- ① 試料を光路長50 mmセルに入れセルホルダーにセットした後、F3キーの【セルBLK】を押します。
- ② 試料を容器に25 mL採り、R-1試薬を加え、すぐに15秒ほど攪拌します。
- ③ ②と同時にF4キーの【測定開始】を押します。
- ④ 約3分後、装置が「ピピッ」と鳴るのを確認し、発色した試料の一部を静かにセルに移しかえ、セルホルダーにセットします。
- ⑤ 指定時間後に自動的に濃度が表示されます。

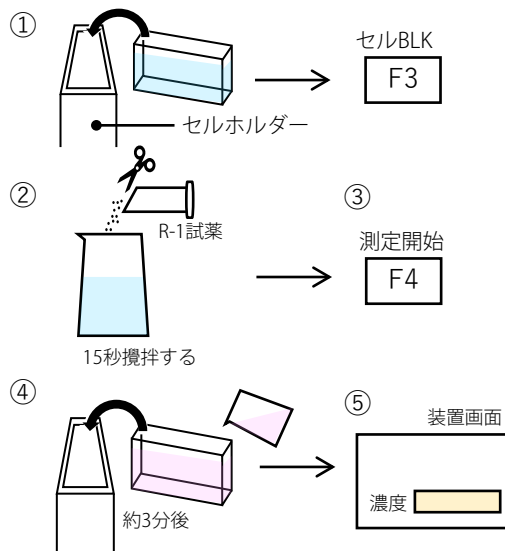


図4 水質プログラムを用いた六価クロムの測定フローチャート

水道水とミネラルウォーターに0.015 mg/Lの六価クロム標準液を添加した試料を用意し、表2の条件で測定しました。なお、測定には光路長50 mmの吸光セルを用いました。

表2 測定条件

装置	: UV-1280 角型長吸収セルホルダー 水質プログラム 水質測定用試薬セット No.31 六価クロム
測定項目	: 六価クロム-50 mmセル

得られた定量結果を表3に示します。添加回収率は水道水が100%、ミネラルウォーターが93%となり、新基準0.02 mg/Lにおいても水質プログラムを用いた測定が可能であることがわかりました。

表3 六価クロム標準液を添加した試料の評価

測定に用いた水の種類	添加量 (mg/L)	定量結果 (mg/L)	添加回収率 (%)
水道水	0.015	0.015	100
ミネラルウォーター	0.015	0.014	93

■まとめ

令和3年4月1日に施行された「水質基準に関する省令の一部改正」により、水道水中に含有される六価クロムの基準が0.05 mg/Lから0.02 mg/Lに引き下げられました。この改正により、水道水質基準や公共用水域についても、新たに0.02 mg/Lを基準値とする見直しが行われています[1]。UV-1280では光路長50 mmセルを用いることで新基準値での測定が可能であることがわかりました。また、水質プログラムと共立理化学研究所のパックテストを用いることで、より簡易的な環境水や水道水の調査が可能となることもわかりました。ただし前述した通り、この方法はJISに準拠していませんので、ご注意ください。

<参考文献>

- 1) 環境省ホームページ「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて（第6次報告案）に関する意見の募集（パブリックコメント）について」
<http://www.env.go.jp/press/109304.html>
- 2) 環境省ホームページ【別紙】「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて（第6次報告案）」
<http://www.env.go.jp/press/files/jp/115811.pdf>
- 3) 厚生労働省ホームページ「水質基準に関する省令の一部改正等について（施行通知）」
<https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000615688.pdf>