

## ノ ー ト

新潟県内の環境水中クロムのイオン交換分離/誘導結合  
プラズマ発光分析法による形態分析岩崎 祐樹<sup>1</sup>, 狩野 直樹<sup>2</sup>, 大森 和宏<sup>2</sup>, 今泉 洋<sup>2</sup>, 石塚 紀夫<sup>3</sup>Speciation analysis of chromium in environmental water samples from  
Niigata Prefecture by using ion-exchange/ICP-AESYuki IWASAKI<sup>1</sup>, Naoki KANO<sup>2</sup>, Kazuhiro OMORI<sup>2</sup>,  
Hiroshi IMAIZUMI<sup>2</sup> and Toshio ISHIZUKA<sup>3</sup><sup>1</sup> Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi, Niigata 950-2181<sup>2</sup> Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi, Niigata 950-2181<sup>3</sup> Department of Environmental Science, Faculty of Science, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi, Niigata 950-2181

(Received 7 May 2004, Accepted 7 July 2004)

A simple and an efficient preconcentration method for the separate determination of each species of chromium (*i.e.*, Cr(III) and Cr(VI)) in environmental water samples has been investigated, followed by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). This method is based on the following ion-exchange method. Cr(III) was adsorbed on cation-exchange resin, and Cr(VI) on anion-exchange resin. The retained Cr(III) and Cr(VI) were quantitatively eluted with 2 mol dm<sup>-3</sup> hydrochloric acid (HCl) and 2 mol dm<sup>-3</sup> potassium chloride (KCl), respectively. The preconcentration factor was 100 for Cr(III) and 300 for Cr(VI) in this work, and the detection limits were 0.03 µg dm<sup>-3</sup> in Cr(III) and 0.01 µg dm<sup>-3</sup> in Cr(VI). The method has been applied to environmental water samples from Niigata Prefecture. The recoveries of Cr(III) and Cr(VI) in environmental water samples were all 94~98%, and the effect of interference from the coexistence ion was not detected. Therefore, the above-mentioned method is applicable to environmental water samples.

**Keywords** : speciation ; chromium ; environmental waters ; Niigata Prefecture ; ion-exchange/ICP-AES.

## 1 はじめに

環境保全・汚染防護の観点から、環境試料中の重金属元素の動態を把握することは重要である。重金属元素の生物への取り込まれやすさ（移動性）、毒性、生物との相互作用

用や天然水を経由する循環過程はその溶存形態に依存するといわれている。このため、環境水の評価に当たっては、重金属元素の総量を測定するだけでなく、環境水中における化学形態を把握し、溶存形態ごとの濃度を測定する形態別分析（スペシエーション）が重要である<sup>1)~4)</sup>。

本研究では、形態別分析の対象元素として「水質環境基準健康項目」に指定されているクロムを選択した。クロムは地殻中で7番目に豊富な元素であり<sup>5)</sup>、鉄鋼業や金属めっき、合金（ステンレス鋼など）、皮革業、顔料など様々

<sup>1</sup> 新潟大学大学院自然科学研究科：950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050<sup>2</sup> 新潟大学工学部：950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050<sup>3</sup> 新潟大学理学部：950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050

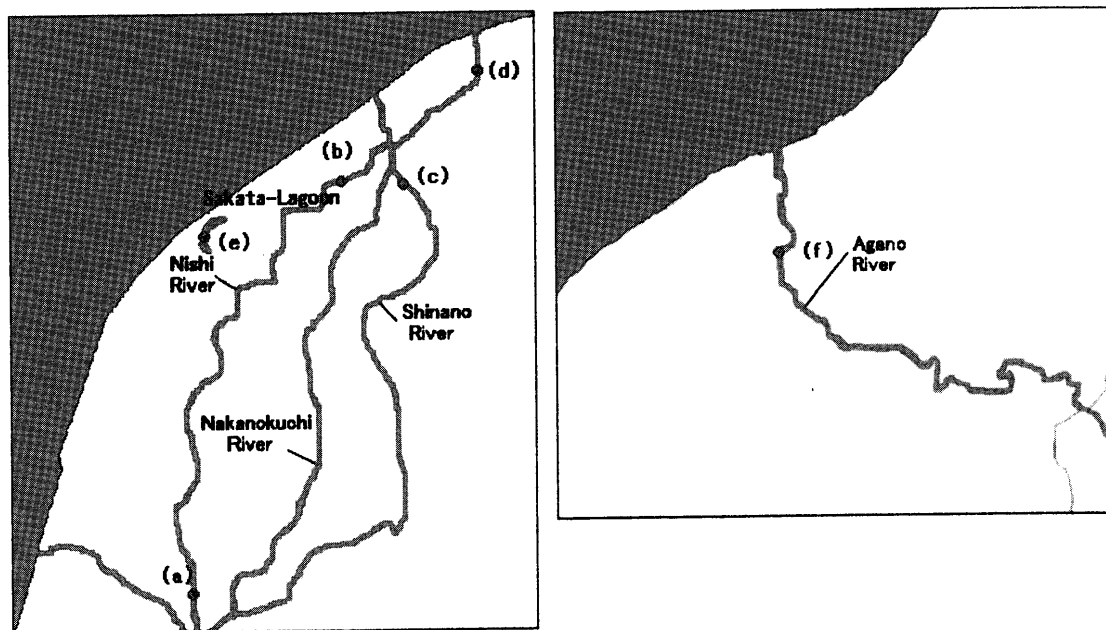


Fig. 1 Sampling points

(a) Koen bridge (Bunsui town); (b) Hodo bridge (Niigata city); (c) Shinano bridge (Niigata city); (d) Heisei bridge (Niigata city); (e) Sakata bridge (Niigata city); (f) Oun bridge (Yokogoshi town)

な用途に使われる有用な金属である。水中では、主としてクロム(III)とクロム(VI)の状態安定に存在するが、その毒性はクロム(VI)のほうがクロム(III)に比べ100~1000倍高く、発がん性も持っていると考えられている。一方、クロム(III)は毒性が低く、少量では人体にとって必須な元素とされている<sup>6)7)</sup>。また、クロムの供給源は河川上流部においては岩石や土壌、下流部においては工業排水及び家庭排水が支配的と考えられている<sup>8)</sup>。

クロムの形態別分析には、従来より、溶媒抽出法<sup>9)</sup>や共沈法<sup>10)</sup>などが主として用いられてきた。しかしながら、これらの方法は、一般に、有害な有機溶媒の使用や煩雑さによる処理時間の増大や試料汚染などが問題になることが多い。このため、近年では、固相抽出法<sup>11)</sup>が注目されている。また、最近では高速液体クロマトグラフィー(HPLC)と誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を併用した精度の高い分析法も提案されている<sup>12)13)</sup>ものの、機器が高価であるほか、<sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>、<sup>36</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>などによる分子イオン干渉の影響を受けるなどの問題点もある。

こうした点を踏まえ、本研究では、現場での迅速な分離・濃縮を念頭において、クロムの比較的簡便で効率のよい形態別分析法を探索することを目的とした。その手段として、クロムをイオン交換法で分別し、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)で測定した。更に、これらの分析法を新潟県内の環境水試料に適用した。

## 2 実 験

### 2.1 試 薬

クロム(III)標準液には、Merck製1000 mg dm<sup>-3</sup>硝酸クロム溶液を、クロム(VI)標準液には和光純薬製1000 mg dm<sup>-3</sup>二クロム酸カリウム溶液を、適宜希釈して用いた。塩酸、硝酸、塩化カリウム、塩化ナトリウム(関東化学製)は、いずれも特級規格品を用いた。

クロムの分離・濃縮に用いた樹脂は、陽イオン交換樹脂BIO-RAD製AG50W-X8(200~400 mesh H<sup>+</sup>タイプ)及び陰イオン交換樹脂BIO-RAD製AG1-X8(200~400 mesh Cl<sup>-</sup>タイプ)である。

### 2.2 分析試料

本研究では、主として新潟県内の主要な河川・湖沼水を実試料として用いた。試料の採取場所をFig. 1に示す。採水した河川・湖沼水は、有機物、懸濁物質を分解して硝酸酸性にして暗所に保存したものを検水とした<sup>14)</sup>。

### 2.3 装 置

測定に用いたICP発光分析装置は、セイコー電子工業製SPS1500型である。その機器条件をTable 1に示す。

### 2.4 分析方法

水中での存在形態は、クロム(III)ではCr(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>+</sup>などの陽イオン、クロム(VI)ではCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>などの陰イオン

Table 1 ICP-AES instrument parameters

Parameters	
Plasma conditions	
Rf frequency	27.12 MHz
Incident power	1.3 kW
Gas conditions	
Outer gas	17 dm <sup>3</sup> Ar min <sup>-1</sup>
Intermediate gas	0.55 dm <sup>3</sup> Ar min <sup>-1</sup>
Carrier gas	0.58 dm <sup>3</sup> Ar min <sup>-1</sup>
Sampling conditions	
Observation height/mm	10.3 mm above work coil
Integration time	3 s
Detection wavelength	206.149 nm

が主体と考えられている<sup>5)</sup>。そこで、クロム(III)及びクロム(VI)を、それぞれ陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂に吸着させた後、溶離させる方法により分離、濃縮を行った。概要はそれぞれ下記のとおりである。

所定量の試料溶液の入ったガラスビーカーの中に、クロム(III)の場合は陽イオン交換樹脂を0.5 g加え、また、クロム(VI)の場合は陰イオン交換樹脂を0.5 g加え、時計皿でふたをした後マグネチックスターラーで一定時間かくはんし、それぞれの樹脂に吸着させる。その後、この溶液を濾過し、フィルター上に残った樹脂に溶離液を滴下して濃縮液を得る。この液をICP-AESで測定する。

### 3 結果及び考察

前述した操作方法を環境水試料に適用するため、クロム(III)及びクロム(VI)標準液を用いて、①樹脂への吸着時間、②溶離液の種類・濃度、③溶離液の量・抽出回数、④共存成分の影響、⑤濃縮倍率の検討を行い、最適条件を求めた。この条件を基に、Fig. 1の(a)~(f)に示した地点において採取した環境水中のクロムの形態別分析を行った。

#### 3.1 樹脂への吸着時間の検討

試料溶液中のクロム(III)及びクロム(VI)を樹脂に吸着させる際、その吸着時間(すなわち、かくはん時間)が吸着率に及ぼす影響について検討した。この結果をFig. 2に示す。この図より、クロム(III)はかくはん時間10分以上で99±0.60%が陽イオン交換樹脂へ吸着されているのが分かる。そこで、より確実に期するために吸着時間として15分を採用し、以後の実験に適用した。一方、クロム(VI)はかくはん時間5分以上で99±0.70%が陰イオン交換樹脂へ吸着されているが、同様の理由で以後の実験では10分を採用した。

#### 3.2 溶離液の検討

陽イオン交換樹脂からクロム(III)を溶離するための溶

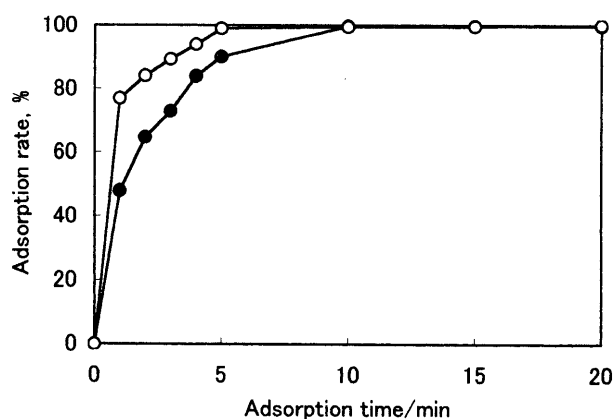


Fig. 2 Effect of adsorption time on the adsorption rate

●: Cr(III); ○: Cr(VI)

離液として塩酸、硝酸について検討した。結果をFig. 3(a)に示す。この図から2~4 mol dm<sup>-3</sup>の塩酸、4 mol dm<sup>-3</sup>の硝酸において98±1.0%の回収率が得られた。この中で最も濃度の低い2 mol dm<sup>-3</sup>の塩酸を溶離液として採用し、以後の実験に使用した。また、陽イオン交換樹脂に吸着されたクロム(III)を定量的に溶離できる最低溶出液量及び抽出回数を検討した。その結果、2 cm<sup>3</sup>×5回=10 cm<sup>3</sup>又は1 cm<sup>3</sup>×10回=10 cm<sup>3</sup>以上で97±1.1%の回収率が得られることが確認できた。そこで、より回数の少ない2 cm<sup>3</sup>×5回=10 cm<sup>3</sup>を以後の実験に使用した。

次に、陰イオン交換樹脂からクロム(VI)を溶離するための溶離液として、塩化カリウム、塩化ナトリウムについて検討した結果をFig. 3(b)に示す。この図から2 mol dm<sup>-3</sup>以上の塩化ナトリウム、塩化カリウムで98±1.2%の回収率が得られた。この中で最も濃度の低い2 mol dm<sup>-3</sup>の塩化カリウムを溶離液として採用し、以後の実験に使用した。更に、樹脂に吸着されたクロム(VI)を定量的に溶離できる最低溶出液量及び抽出回数を検討した。その結果、1 cm<sup>3</sup>×5回=5 cm<sup>3</sup>以上で98±0.80%の回収率が得られることが確認されたので、以後の実験では1 cm<sup>3</sup>×5回=5 cm<sup>3</sup>を採用した。

#### 3.3 濃縮倍率

環境水中のクロムを定量する際、クロム含有量が小さいため、直接ICP発光分析法で測定しても十分な感度は得られない。そのため、前濃縮操作が必要になる。そこで本手法を環境水中のクロムの分析に応用するための予備実験として、濃縮倍率の検討を行った。溶出液の量及び抽出回数を、それぞれ先の条件に設定し、試料溶液の体積をクロム(III)については、200~2000 cm<sup>3</sup>まで、クロム(VI)については50~2500 cm<sup>3</sup>まで変化させて濃縮を行った。

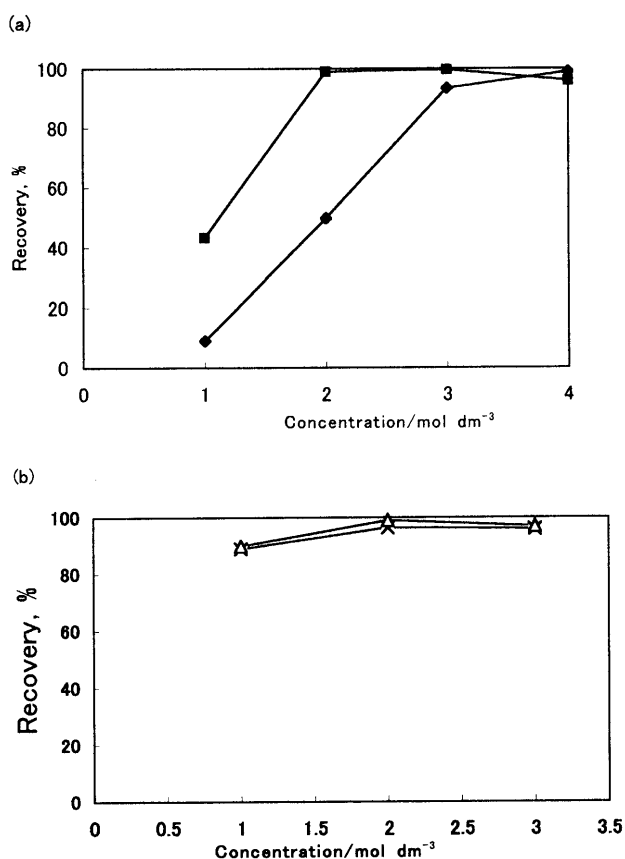


Fig. 3 Effect of eluent (*i.e.* the kind and the concentration of the eluent) on the recovery of (a) Cr(III) and (b) Cr(VI)

◆: HNO<sub>3</sub>; ■: HCl; △: KCl; ×: NaCl

クロム(III)では、1000 cm<sup>3</sup>までは 98 ± 0.60% の回収率が得られた。一方、クロム(VI)については、1500 cm<sup>3</sup>まで回収率が 97 ± 0.80% であった。

すなわち、上記の手法を用いることにより、本実験の条件下では、クロム(III)においては100倍まで、クロム(VI)においては300倍まで濃縮できることが確認された。

### 3・4 共存イオンの影響

本研究の手法を環境水中のクロムの測定に適用するためには、環境水中に存在する共存成分の影響を明らかにする必要がある。濃縮前の溶液に、共存成分を 10 mg dm<sup>-3</sup> 及び 100 mg dm<sup>-3</sup> となるよう添加し、分離濃縮した後、クロムの回収率への影響を検討した。共存成分として添加したイオンは、クロム(III)については、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>などの陽イオン、クロム(VI)については、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の陰イオンである。結果を Table 2 に示す。添加したいずれのイオンに対しても、クロムの回収率の低下は見られなかった。すなわち、本手法におけるクロムの濃縮においては、共存成分による大きな影響を受けること

Table 2(a) Effect of coexistence ion on recovery of chromium(III)

Coexistence ion	Recovery, %	
	10 mg dm <sup>-3</sup>	100 mg dm <sup>-3</sup>
Na <sup>+</sup>	99	97
K <sup>+</sup>	99	98
Ca <sup>2+</sup>	99	99
Mg <sup>2+</sup>	98	98
Zn <sup>2+</sup>	99	98
Cu <sup>2+</sup>	99	98
Al <sup>3+</sup>	99	99
Fe <sup>3+</sup>	99	99

Table 2(b) Effect of coexistence ion on the recovery of chromium(VI)

Coexistence ion	Recovery, %	
	10 mg dm <sup>-3</sup>	100 mg dm <sup>-3</sup>
Cl <sup>-</sup>	98	98
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99	99
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	99	97

はなかったと判断される。

### 3・5 環境実試料への応用

以上に述べた条件を基にして、新潟県内の主要な河川・湖沼水中のクロム(III)及びクロム(VI)の定量を行った。また、各試料に一定量のクロム標準液を添加することによって回収実験を行い、それぞれの場合の回収率を求めた。得られた結果を Table 3 に示す。回収率は、96.0 ± 1.0% であり、本法は環境水に適用できると判断できる。また、空試験の結果から見積もった本法におけるクロムの検出限界は、クロム(III)では 0.03 µg dm<sup>-3</sup>、クロム(VI)では 0.01 µg dm<sup>-3</sup> であった。

多摩川河川水中において、クロムの全濃度が 0.37 ~ 4.52 µg dm<sup>-3</sup>、クロム(VI)濃度は 0.05 ~ 1.20 µg dm<sup>-3</sup> である<sup>8)</sup>と比較すると、本県の河川・湖沼水では、とりわけクロム(VI)濃度が低いのが特徴的である。特に、西川(信濃川系)の2地点以外では、クロム(VI)が検出限界以下であった。クロム(VI)が少なくなった原因の一つとして、水中の有機炭素の大部分を占めるフミン酸・フルボ酸などの腐食成分によるクロム(VI)のクロム(III)への還元が考えられる<sup>15)</sup>。今回、クロム濃度を測定した県内6地点[Fig. 1(a)~(f)地点]から採取した環境水中の全炭素濃度は 6.4 ~ 15.7 mg dm<sup>-3</sup>、全有機炭素濃度は 1.3 ~ 11.7 mg dm<sup>-3</sup> であった(多摩川の河川水中の全炭素濃度<sup>8)</sup>は 0.8 ~ 8.5 mg dm<sup>-3</sup>)。環境水中の炭素濃度が相対的に大きいこともあり、現在、試料水と水中の腐食物質との相互作用の研究を進めている。

Table 3(a) The concentration and recovery of Cr(III) in environmental water

Sample name	Cr(III)			
	Added/ $\mu\text{g dm}^{-3}$	Found/ $\mu\text{g dm}^{-3}$	Recovery, %	Concentration/ $\mu\text{g dm}^{-3}$
(a)	50.0	47.5	95.0	0.75
(b)	50.0	48.1	96.2	0.43
(c)	50.0	47.8	95.6	0.52
(d)	50.0	48.5	97.0	0.44
(e)	50.0	47.9	95.8	0.29
(f)	50.0	48.8	97.6	0.14

Table 3(b) The concentration and recovery of Cr(VI) in environmental water

Sample name	Cr(VI)			
	Added/ $\mu\text{g dm}^{-3}$	Found/ $\mu\text{g dm}^{-3}$	Recovery, %	Concentration/ $\mu\text{g dm}^{-3}$
(a)	50.0	47.3	94.6	0.09
(b)	50.0	48.2	96.4	N.D.( $<0.01$ )
(c)	50.0	48.0	96.0	N.D.( $<0.01$ )
(d)	50.0	47.2	94.4	0.04
(e)	50.0	48.0	96.0	N.D.( $<0.01$ )
(f)	50.0	48.6	97.2	N.D.( $<0.01$ )

N.D. stands for "Not detected"

## 文 献

- 1) 田尾博明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 239 (1997).
- 2) 中原武利: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 513 (1997).
- 3) 一色健司: ふんせき (*Bunseki*), **1998**, 352.
- 4) J. L. Gomez Ariza, E. Morales, D. Sanchez-Rodas, I. Giraldez: *Trends in Anal. Chem.*, **19**, 200 (2000).
- 5) K. J. Irgolic, H. Greschonig, A. G. Howard: "Encyclopedia of Analytical Science", Vol. I, p. 729 (1999), (Academic Press).
- 6) 千葉百子, 鈴木和夫: "健康と元素", p. 4 (1996), (南山堂).
- 7) 成川知弘, 森田孝節, 大塚剛史, 馬場和彦, K. W. Riley, D. H. French: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 231 (2003).
- 8) 欧陽通, 鳥貝 真, 沖田 智, 馬場和彦, 尹順子, 岩島 清: 環境化学, **8**, 33 (1998).
- 9) M. Sugiyama, O. Fujino, S. Kihara, M. Matsui: *Anal. Chim. Acta*, **181**, 159 (1986).
- 10) C.-R. Lan, C.-L. Tseng, M.-H. Yang, Z. B. Alfassi: *Analyst*, **116**, 35 (1991).
- 11) K. Hillman, 後藤 尚: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 921 (1995).
- 12) F. Byrny, L. Olson, N. Vela, J. Caruso: *J. Chromatogr. A.*, **712**, 311 (1995).
- 13) C. Yeh, S. Jiang: *J. Chromatogr. A.*, **1029**, 255 (2004).
- 14) JIS K 0102, 工業用水試験法, p. 1152 (1993).
- 15) K. Nakayasu, M. Fukushima, K. Sakai, S. Tanaka, H. Nakamura: *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 6 (1999).