

六価クロム分析用水道水標準物質の長期安定性評価

乾 哲朗、城田 はまな、坂尾 昇治(化学技術部 化学評価グループ)

1. はじめに

水道法では、水道水の安全確保と生活利用上の観点から、51 項目の水質基準が定められていて、水道水事業者等に水質検査を義務づけている。2020 年 4 月に水道法が一部改正され、六価クロム (Cr(VI)) 化合物の水質基準が 0.05 mg L^{-1} から 0.02 mg L^{-1} に強化された。そのため、水道水中の極低濃度の Cr(VI) を正確に分析することが求められる。

水道水中の Cr(VI) はジフェニルカルバジド吸光光度法やイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法で分析する。Cr(VI) の分析結果の妥当性を確認するためには Cr(VI) の濃度が値付けされた水道水標準物質が必要となる。しかし、溶液中の Cr(VI) の安定性に関する知見が少ないことから、Cr(VI) の濃度が値付けされた水道水標準物質が開発されていないのが現状である。そこで、本研究では Cr(VI) 分析用の水道水標準物質を開発することを目的とした。

これまでに、著者らは水道水に Cr(VI) 標準溶液を添加して酸性化せずに弱アルカリ性の状態で水道水標準物質を調製し、ジフェニルカルバジド吸光光度法で Cr(VI) の濃度を値付けする方法を開発した¹⁾。標準物質は長期にわたり安定であることが要求されるので、標準物質を調製したときは、その標準物質の長期安定性を確かめなければならない。本報告では、調製した Cr(VI) 分析用水道水標準物質の長期安定性を評価したので、その結果を報告する。

2. 実験

2. 1 装置

Cr(VI) の分析には U-1800 形レシオビーム分光光度計 (日立製作所製) を用いた。全 Cr の分析には SpectrAA-220Z 原子吸光光度計 (Varian 製) に GTA110 グラフアイトチューブアトマイザー (Varian 製) を組み合わせたものを用いた。pH の測定には F-72 pH メーター (堀場製作所製) を用いた。脱イオン水の製造には Aquarius RFD342HA 蒸留水製造装置 (Advantec 製) を用いた。

2. 2 試薬と試料

100 mg L^{-1} Cr(VI) 標準溶液は容量分析用の二クロム酸カリウム (関東化学製、純度 99.98 % 以上) を脱イオン水で溶解して調製した。 10 g L^{-1} ジフェニルカルバジド溶液は試薬特級の 1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド (関東化学製) をアセトンで溶解し、酢酸を数滴加えて調製した。その他の試薬はすべて特級のものを使用した。



図 1 水道水標準物質

水道水は神奈川県海老名市で採取し、孔径 $1 \mu\text{m}$ のセルロースろ紙でろ過したものを原料とした。

2. 3 水道水標準物質の調製

2 L ガラス製メスフラスコに 100 mg L^{-1} Cr(VI) 標準溶液を 1 mL 添加し、原料で希釈して酸性化せずに弱アルカリ性 (pH 7.6) の状態で水道水標準物質を調製した。この水道水標準物質 (2 L) を硝酸洗浄した 10 本のフッ素樹脂 (PFA) ボトルに 200 mL ずつ充填し (図 1)、冷蔵庫で保管した。

2. 4 Cr(VI) の定量

Cr(VI) は JIS K 0102 工場排水試験方法²⁾に準拠してジフェニルカルバジド吸光光度法で定量した。50 mL ガラス製メスフラスコに水道水標準物質を 25 mL 分取し、 1.8 mol L^{-1} 硫酸 2.5 mL と 10 g L^{-1} ジフェニルカルバジド溶液 1 mL を添加して発色させ、脱イオン水で定容希釈した。この発色液を 100 mm 石英セルに移して、分光光度計を用いて波長 540 nm における吸光度を測定した。Cr(VI) の濃度はあらかじめ標準溶液で作成しておいた検量線から求めた。

3. 結果と考察

水道水標準物質の長期安定性を評価するために、10 本の PFA ボトルから 5 本を取り出し、標準物質の調製日から 0、1、3、6、12 か月後に各ボトルを開封して、Cr(VI) 濃度、全 Cr 濃度、pH をそれぞれ測定した。12 か月にわたる安定性試験の結果を表 1 に示す。水道水標準物質の Cr(VI) 濃度は $50 \sim 51 \mu\text{g L}^{-1}$ であり、全 Cr 濃度 ($50 \sim 51 \mu\text{g L}^{-1}$) と良く一致したことから、水道水標準物質中の Cr(VI) は Cr(III) に還元されていないことが分かった。

表 1 水道水標準物質の安定性試験の結果

保管時間 (月)	Cr(VI) 濃度 (μg/L)	全 Cr 濃度 (μg/L)	pH
0	50	51	7.6
1	51	50	7.6
3	50	51	7.6
6	50	51	7.6
12	51	50	7.6

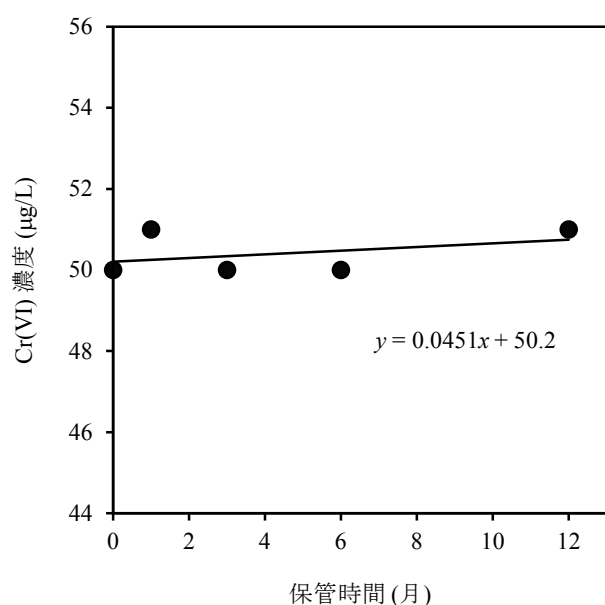


図 2 Cr(VI) 濃度と保管時間の回帰直線

また、水道水標準物質の pH は 7.6 と一定であったことから、水道水標準物質中の Cr(VI) は CrO_4^{2-} の状態で存在していると考えられる。更に、水道水標準物質は調製後 12 か月が経過しても、藻や沈殿物が発生することはなかった。

水道水標準物質の安定性は JIS Q 0035 標準物質-認証のための一般的及び統計的な原則³⁾に従い、Cr(VI) 濃度の経時変化を直線 ($y = b_1x + b_0$) と仮定して評価した。 $|b_1| < t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$ であれば、こう配はゼロと有意に異なる (すなわち、不安定性はない) と判断できる。こ

こで、 b_1 はこう配、 b_0 は切片、 $t_{0.95, n-2}$ は 95 % 信頼水準における自由度 $n - 2$ から求めたスチューデントの t 係数、 $s(b_1)$ はこう配にかかわる不確かさである。表 1 の保管時間を x 軸、Cr(VI) 濃度を y 軸にプロットして得られた回帰直線を図 2 に示す。回帰分析の結果、 b_1 は 0.0451 で $s(b_1)$ は 0.0736 であった。この場合、スチューデントの t 係数は 3.18 に等しい。結果として、こう配はゼロと有意に異ならず、12 か月の間、水道水標準物質に不安定性は見られなかった。このことから、本法で調製した Cr(VI) 分析用の水道水標準物質は長期間安定であると判断した。

4. まとめ

Cr(VI) 分析用水道水標準物質の長期安定性を評価するために、調製した水道水標準物質を冷蔵庫で 12 か月間保管して Cr(VI) 濃度の経時変化を調べた。Cr(VI) 濃度と保管時間の回帰直線のこう配はゼロと有意に異ならず、水道水標準物質は 12 か月間安定であることが分かった。以上のことから、本法で調製した Cr(VI) 分析用の水道水標準物質は水道水中の Cr(VI) の分析結果の妥当性確認に使用できると考えられる。

【参考文献】

1. T. Inui, H. Shirota, S. Sakao, *Anal. Sci.*, **35**, 1375 (2019).
2. JIS K 0102, 工場排水試験方法 (2016).
3. JIS Q 0035, 標準物質-認証のための一般的及び統計的な原則 (2008).

【外部発表】論文等発表 1 件