

セメント改良土からの六価クロム溶出試験における分析方法の影響

サンコ - コンサルタント(株)	正会員	酒井 崇
サンコ - コンサルタント(株)	正会員	谷中 仁志
日本道路公団試験研究所	正会員	加藤 陽一
(株)サンコ - 環境調査センタ -		鈴木 英孝
(株)サンコ - 環境調査センタ -		武 昌信

1 はじめに

昨年度通達があった建設省技調発第 48 号及び同第 49 号では、セメント改良土中から環境基準を上回る濃度で六価クロムが溶出した場合の当面の措置および運用方法について明記されている。このうち運用方法を定めた第 49 号では、分析方法として JIS 規格に定められた 5 種類のいずれかをを用いるよう定めている。そこで 5 種類のうち、電気加熱原子吸光法・ジフェニルカルバジド吸光光度法・ICP 発光分析法・フレイム原子吸光法の 4 種類の分析方法で溶出試験を行い、各方法の特徴をもとに分析方法の違いによる影響について検討を行った。また、数多くの測定を行った¹⁾電気加熱原子吸光法とジフェニルカルバジド吸光光度法の 2 方法に関しては、測定結果を統計処理し分析方法の違いによる評価方法について検討を行った。

2 4 種類の分析方法での比較検討

表 1 に今回用いた 4 種類の分析方法の特徴と問題点を示す。一般的に、電気加熱原子吸光法は最も感度が良いとされ、ジフェニルカルバジド吸光光度法は迅速性に優れる利点を有している²⁾。4 種類の分析方法での比較として、稲城砂・愛鷹ロームを用いたセメント改良土および Cr^{6+} 1mg/l に調整した標準液について測定を行った。表 2 に 4 種類の分析方法での測定結果を示す。また、図 1 には電気加熱原子吸光法の値に対する比をとって整理した。同じ JIS 規格の分析方法でも種類によって測定値が幾分異なり、今回の結果からは原子吸光フレイム法での値が最も大きく、ICP 法と電気加熱原子吸光法が同程度で続き、ジフェニルカルバジド吸光光度法での結果が最も小さくなる傾向にある。図 1 より、電気加熱原子吸光法を基本とすると、原子吸光フレイム法では 1.03 ~ 1.55 倍、ICP 法では 0.93 ~ 1.25 倍、ジフェニルカルバジド吸光光度法では 0.9 倍程度であった。

今回の試験での誤差要因となる干渉物質として、セメント改良土であることから試料より溶出するカルシウムや有機物等が挙げられる。各方法で測定値に差異が生じた原因として、次のようなことが考えられる。フレイム原子吸光法や ICP 発光分析法では

表 1 4 種類の分析方法の特徴と問題点

内容	ジフェニルカルバジド吸光光度法	電気加熱式原子吸光法	フレイム原子吸光光度法	ICP発光分析法
測定の概略	硫酸酸性下でジフェニルカルバジドと生成する赤紫色の錯体の吸光度を測定	試料を前処理後、電気炉で加熱し基底状態の原子蒸気の光吸収測定	試料を前処理後フレイムに導入し、基底状態の原子蒸気の光吸収測定	試料を前処理後ガラス管中に導入、励起状態の原子蒸気の発光測定
特徴	試薬と直接反応するので簡便で迅速な測定可	感度は高いが共存元素の影響大	感度が低く、共存元素の影響小	感度は高いが、共存元素の影響大
Cr^{3+} 共存の影響	小さい	大きい(正の誤差: Cr^{3+} も同時に測定される)		
共存物質	Fe, Vの影響大(+の誤差)	Ca, Mg等の影響大(-の誤差)	Ni, Co, Fe等の影響大(-の誤差)	塩濃度、酸濃度の影響大
分離・濃縮での問題点	濃縮操作時の損失	三価クロム除去操作時の損失	三価クロムの除去操作、濃縮操作の際の損失	
測定範囲	0.04 ~ 1mg/l	0.005 ~ 0.1mg/l	0.2 ~ 5mg/l	0.02 ~ 4mg/l
操作時間(10検体)	約10時間	約4時間	約10時間	約5時間
機器普及率	高い	高い	高い	低い

表 2 4 分析方法での測定結果

測定対象	セメントメーカー	環境庁告示46号試験 (mg/l)			
		電気加熱原子吸光法	ジフェニルカルバジド吸光光度法	原子吸光フレイム法	ICP発光分析法
改良土	稲城砂	A社	0.055	0.050	0.070
		C社	0.038	< 0.04	0.060
	愛鷹ローム	A社	0.044	0.040	0.050
		C社	0.009	< 0.04	< 0.01
	標準液	—	1.120	0.970	1.140

※ 標準液: pH=7で Cr^{6+} 1mg/lに調整した溶媒水

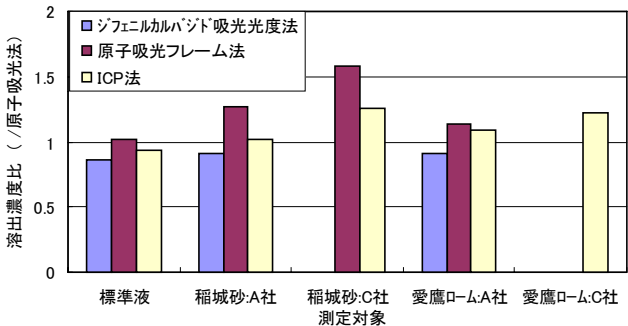


図 1 電気加熱原子吸光法に対する溶出濃度比

カルシウムの干渉による正の誤差が生じたことにより値が大きめに表れたことが考えられる。また、電気加熱原子吸光法では干渉抑制剤の効果でカルシウムによる負の誤差が少なくなり、ジフェニルカルバジド吸光光度法では有機物等の還元性物質によって発色操作途中に六価クロムが還元されたために、還元作用による負の誤差が生じ、最も低い測定値になったことが推察される。

3 2 分析方法での評価基準

上述した 4 種類の分析方法のうち、高感度および迅速性の理由から電気加熱原子吸光法とジフェニルカルバジド吸光光度法の 2 方法を用いて、稲城砂・愛鷹ロームに掛川粘土を加えた 3 種類の土質材料でのセメント改良土について多数の測定を実施した。図 2 に 3 土質材料での分析方法による測定値の差異（ジフェニルカルバジド吸光光度法から電気加熱原子吸光法の差をとった値）を示す。2 方法の差異は、b)の愛鷹ロームのように最大で - 0.088 と非常に大きく現れる場合もあるが、c)の掛川粘土のように ± 0.02 以内に収まるものもある。土質材料別だと愛鷹ローム、稲城砂、掛川粘土の順で差異が小さくなる。つまり、分析方法の違いによる測定値の差異は、値自体の大小に依存することを示しており評価する場合に十分に考慮して判断する必要がある。

このうち、環境基準値付近、即ち $0.04 \sim 0.06 \text{mg/l}$ 程度での値の取り扱いが最も重要であると考えられることから、電気加熱原子吸光法の値が 0.06mg/l 未満のものを対象に、図 3 に全土質材料での結果について整理した。統計的に分析した結果、95%の信頼確率でおよそ $\pm 0.01 \text{mg/l}$ 以内に収まることがわかった。したがって、2 種類の分析方法について基準値付近で評価する場合には、分析方法による差異を考慮して概ね 0.04mg/l 以下であれば、基準値を超える可能性が殆ど無いことがわかる。

4 まとめ

本報の結果として、以下のようにまとめた。 同 JIS 規格の分析方法でも種類によって測定値が幾分異なり、今回の結果からは、原子吸光フレーム法、ICP 法および電気加熱原子吸光法、ジフェニルカルバジド吸光光度法の順で溶出濃度が小さくなる傾向が認められた。 電気加熱原子吸光法とジフェニルカルバジド吸光光度法の 2 種類の分析方法を基準値付近で評価する場合には、分析方法による差異を考慮して 0.040mg/l 以下であれば、基準値を超える可能性が殆ど無い。 に関しては対象となる測定事例が不足しており、今後とも複数の分析方法を用いてデータを蓄積し、より精度良く傾向を把握する必要があるように思われる。

参考文献

- 1) 加藤ら：セメント系固化材を用いた改良土の六価クロム溶出試験(その 3)、第 36 回地盤工学研究発表会（投稿中）
- 2) (財)日本環境衛生センター・(社)日本環境測定分析協会：環境水質分析法マニュアル、環境化学研究会、pp.86-217

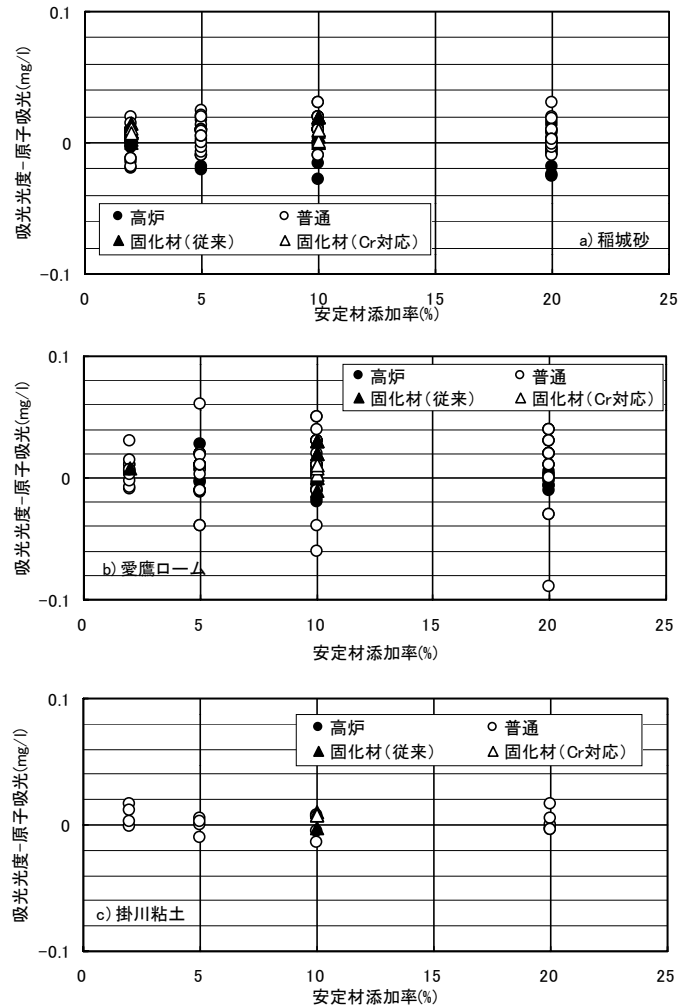


図 2 安定材添加率と 2 分析方法の差異

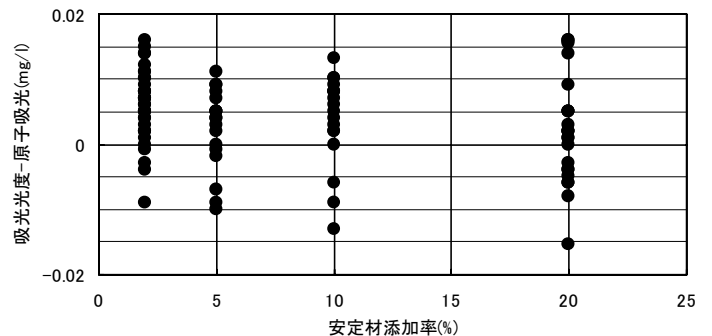


図 3 環境基準値付近での 2 分析方法の差異
(電気加熱原子吸光法： 0.06mg/l 以下)