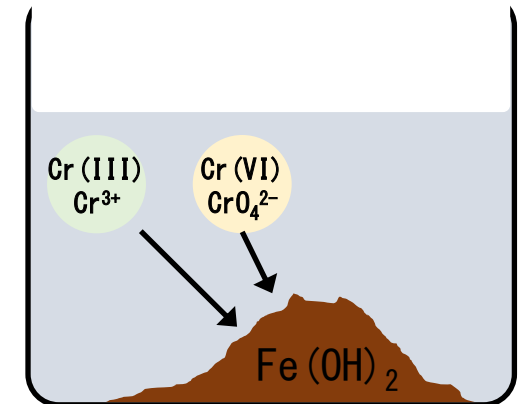
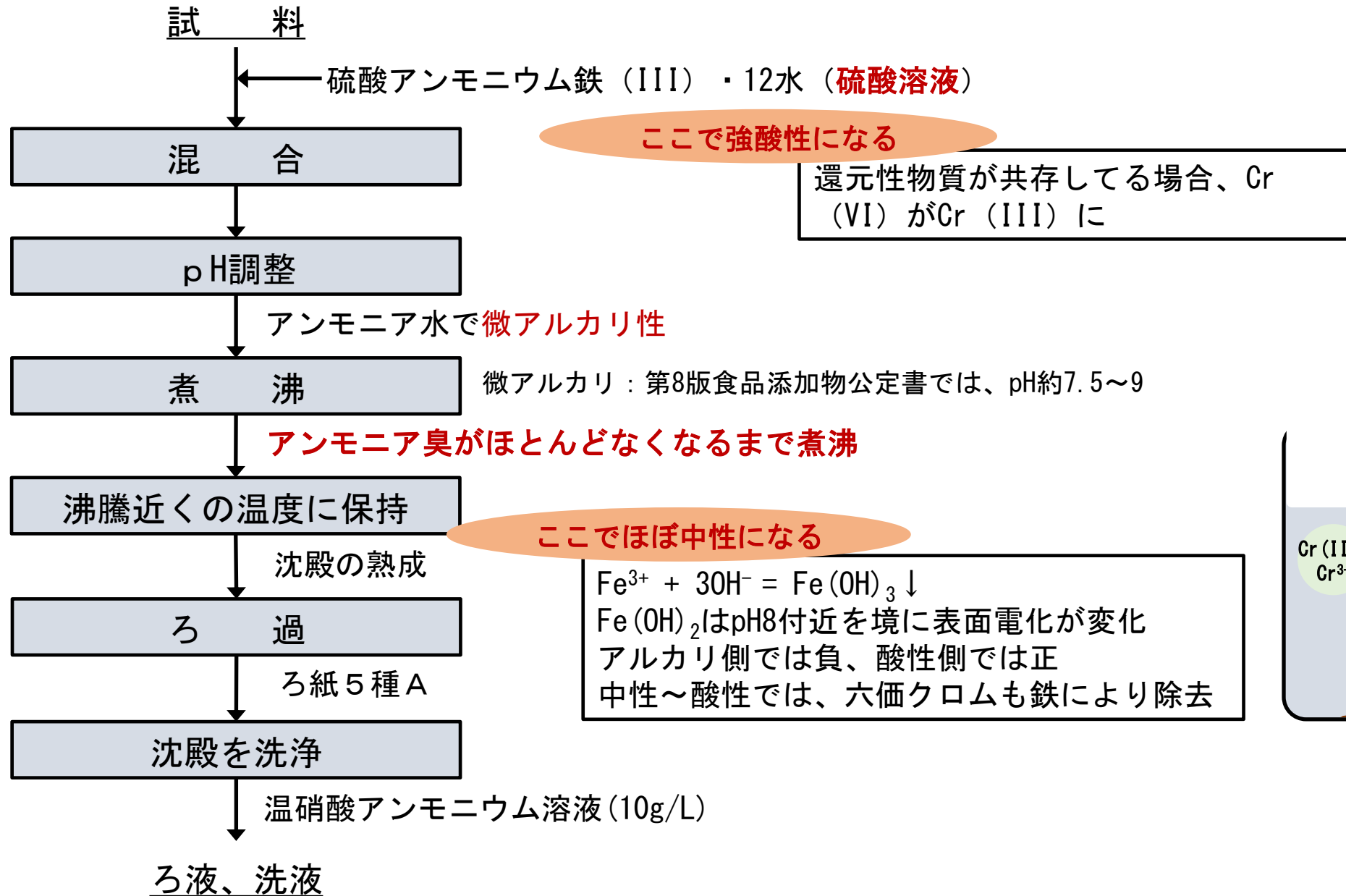


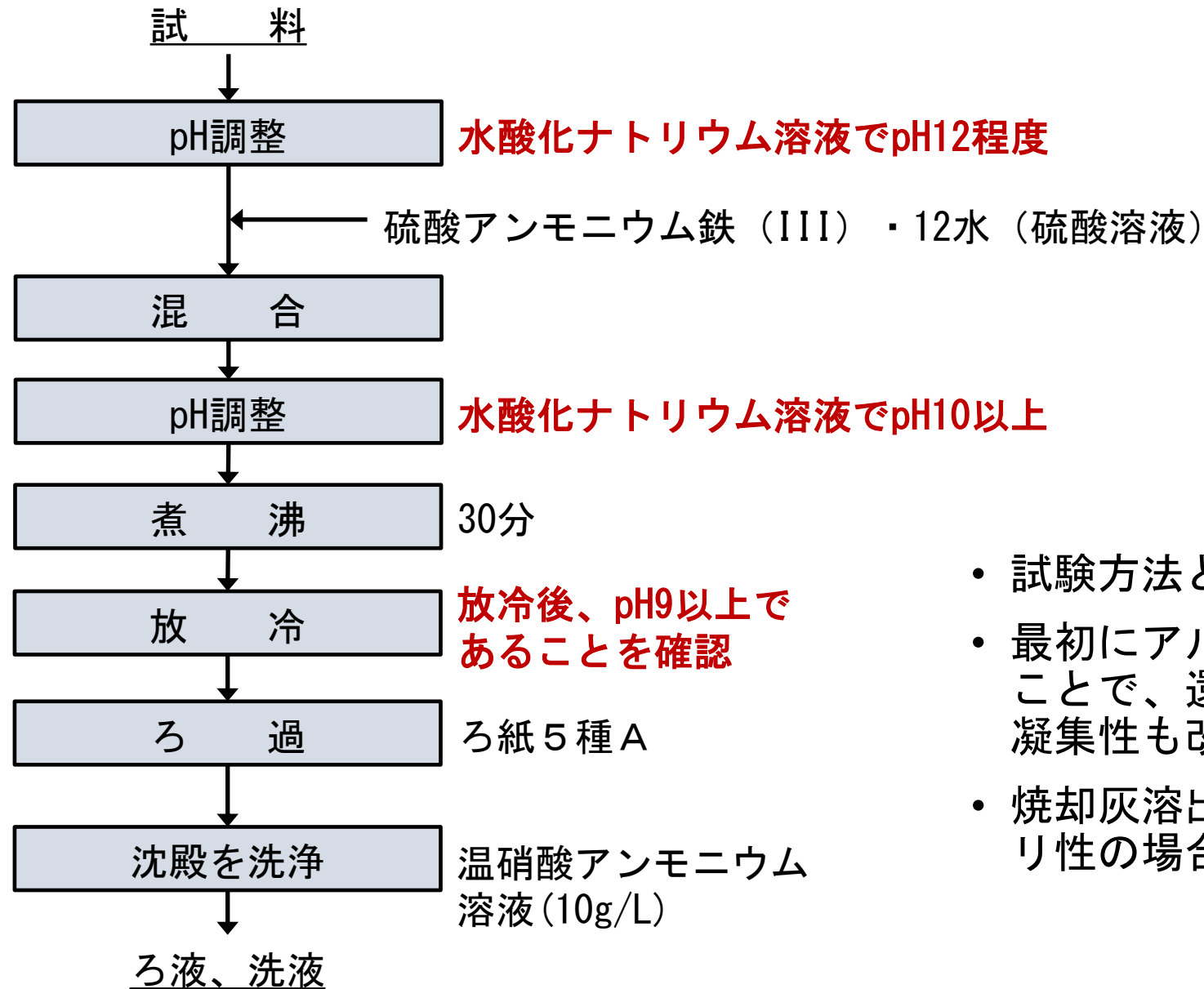
鉄共沈除去法の改良

公立鳥取環境大学 環境学部 門木秀幸

鉄共沈除去法の問題点（JIS K 0102-3）



新規の鉄共沈除去法



- 試験方法としてpHを規定することが必要
- 最初にアルカリ性にした後、鉄を入れることで、還元反応を防止し、かつ、鉄の凝集性も改善
- 焼却灰溶出液等のように元から強アルカリ性の場合は不要

具体的な操作手順と留意事項

事前の準備 1 : 試薬の調整

1. 六価クロム標準液

- 例 : 5 mg/L 又は 10 mg/L

2. 水酸化ナトリウム溶液

- 1 mol/L、0.1 mol/L、0.01 mol/L など、JIS K 8576に規定する水酸化ナトリウムで調製する。

3. 硫酸(1+1)

- JIS K 0102-3 4.2.3.5.2 b) による。

4. 硫酸アンモニウム鉄(III)溶液

- JIS K 8982に規定する硫酸アンモニウム鉄(III)・12水 5 g を硫酸(1+1) 1 mL に溶かし、水で 100 mL にする。

5. 温硝酸アンモニウム溶液(10 g/L)

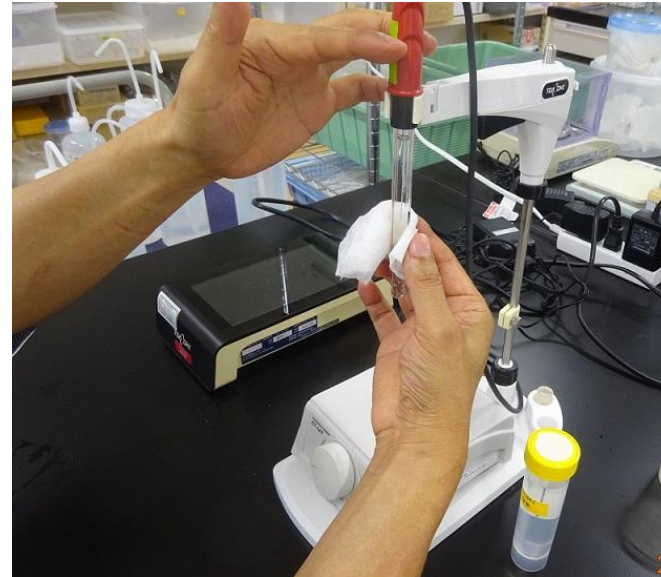
- JIS K 8545に規定する硝酸アンモニウムを用いて調製する。

6. 塩化カルシウム溶液(0.5 mol/L)

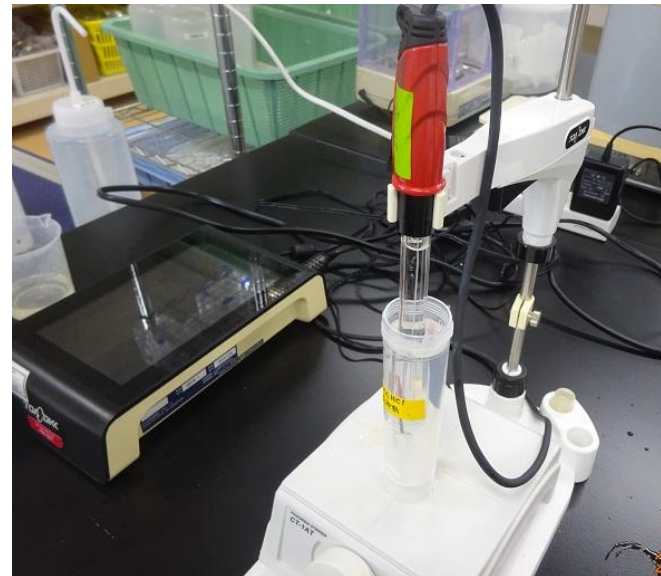
- JIS K 8123 に規定する塩化カルシウムを用いて調製する。

事前の準備2：pH計の洗浄

- pH計の検出部（ガラス電極部）は、試料への汚染を防ぐために、汚れている場合はあらかじめ洗浄する
- 洗浄方法は、各説明書により行う。
 - 中性洗剤、塩酸
 - 必要に応じて内部液を交換



中性洗剤による洗浄



塩酸による洗浄

試薬の例



1. 水酸化ナトリウム溶液
2. 硫酸アンモニウム鉄(III)溶液
3. 硝酸アンモニウム溶液 (10 g/L)
4. 塩化カルシウム溶液 (0.5 mol/L)



5. 六価クロム標準液
6. 三価クロム標準液（除去の確認試験用）
7. 酢酸クロム溶液（三価クロム標準液用）

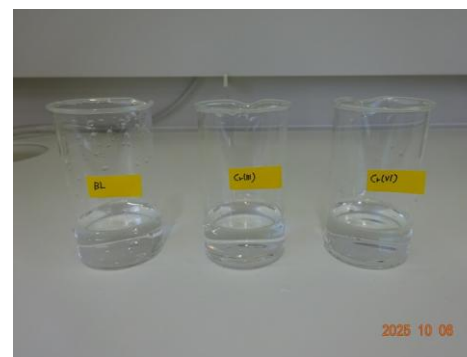
準備操作：鉄共沈除去法

- 試料中にクロム(III)が含まれない場合には JIS K 0102-3 24.3.4.4 a)、試料中にクロム(III)が含まれる場合には、次の鉄共沈除去法によってクロム(III)を共沈して除去し、溶液中に残ったクロム(VI)を分析する。
- なお、試料に懸濁物が含まれる場合には、ろ紙5種C又は孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のろ過材でろ過し、最初のろ液約50 mLを捨て、その後のろ液を用いる。

- クロム(VI)の濃度がJIS K 0102-3 表4.5の定量範囲に収まるようにビーカーにとる。

※ 同量の試料を別のビーカーにとり、六価クロム標準溶液を用いて六価クロムを0.03 mg(準備操作後の最終濃度が0.3 mg/Lとなるように)添加し、2)以降の操作を行い、回収率を確認する。

- 鉄共沈除去法により行う。



- 想定濃度は、0.1~1 mg/L
- 分取量は、最終的に、洗浄液を含めて100mLに定容するため、分取量は、50mL以下
- 準備操作後に、希釈して検量線範囲に収まるようにすることも可能
- この試験で必要な分取量を考慮した上で、吸光光度法等の他の試験法の試料量の決定する。

準備操作：鉄共沈除去法

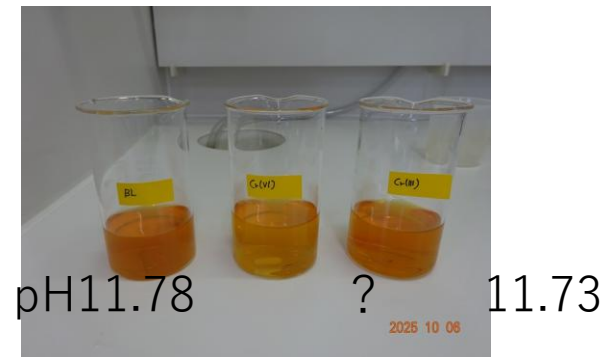
2) 水酸化ナトリウム溶液 (1mol/L、0.1mol/L、0.01mol/L、JISK8576に規定する水酸化ナトリウムで調製する。) でpHを 12 程度に調整する。

3) この溶液に硫酸アンモニウム鉄(III) 溶液 [JIS K 8982に規定する硫酸アンモニウム鉄(III)・12水5 g を硫酸(1+1) [JIS K 0102-3 4.2.3.5.2 b) による。] 1 mL に溶かし、水で 100 mL にする。] 1 mL を加えてかき混ぜる。

4) pHが10.0以上であることを確認する。pHが10.0未満の場合は、水酸化ナトリウム溶液でpHを調整した後、おおよそ 30 分間沸騰近くの温度に加熱し、水酸化鉄(III)の沈殿を熟成させクロム(III)を共沈させる。

- 水酸化ナトリウム溶液は、必ずしもこの濃度でなくても、pH調整しやすい濃度を用意する。
- 調整後のpHを記録する。
- pHを上げすぎない方が望ましい。

- 硫酸アンモニウム鉄(III) 溶液添加後のpHを記録する。



鉄添加後：コロイド状になって沈殿しない



沸騰温度で加熱

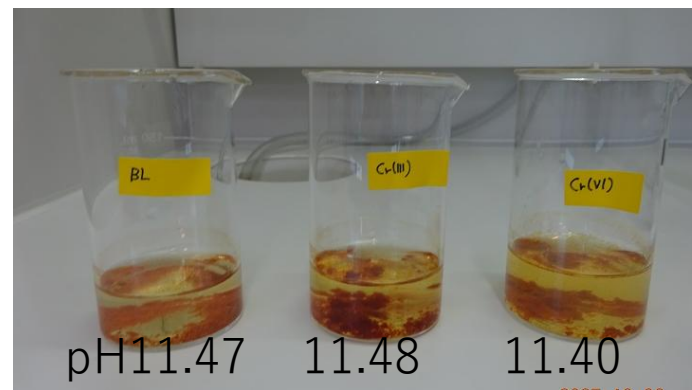
準備操作：鉄共沈除去法

5) 放冷後、pHが9.0以上であることを確認する。pHが9.0未満の場合は、水酸化ナトリウム溶液でpHを調整する。

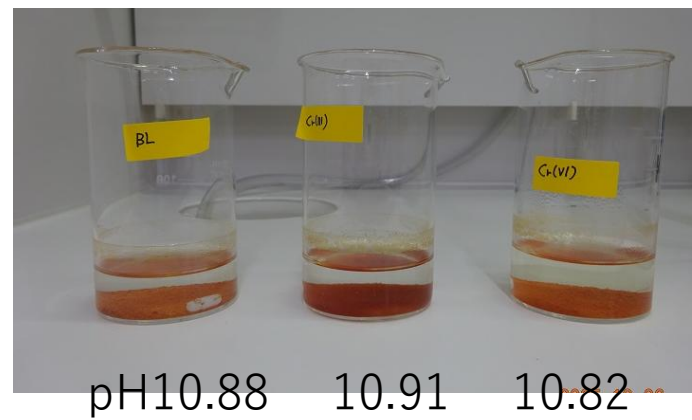
備考

煮沸を行っても水酸化鉄(III)の沈殿が微細化し、ろ過で除去できない場合は、試料に塩化カルシウム 0.5 mol/L 溶液(JIS K 8123 に規定する塩化カルシウムを用いて調製する。)を 0.5 mL(カルシウムとして 0.25 mmol)添加して、同様の操作を行うことで、沈殿が凝集しろ過による分離が可能となる。

- 放冷後のpHを測定し、記録する。
- この時、pHが高すぎると沈殿が微細化(コロイド状)となり、ろ過での固液分離が困難となることがある。
- この場合、pHは、9～9.5に調整するか、塩化カルシウムを添加することで改善する。



上清が着色(茶)



塩化カルシウム溶液を添加して煮沸

準備操作：鉄共沈除去法

6) ろ紙5種Aでろ過し、温硝酸アンモニウム溶液 (10 g/L) (JIS K 8545に規定する硝酸アンモニウムを用いて調製する。) で洗淨する。

備考

ろ過材は、ろ紙5種C、孔径1 μ mのメンブレンフィルターを用いてもよい。

7) 放冷後、ろ液及び洗液を全量フラスコ100 mLにとり、硝酸 (7 mol/L) を加えた後、水を標線まで加え、0.1 mol/L～1 mol/L の硝酸酸性溶液とする。

- JIS K 8001 試薬試験方法通則「温」を附した場合、40～60℃



- 測定溶液の液性は、測定方法（測定機器）に合わせて必要な調整する。

その他

- 溶出液の想定濃度は、0.1～1mg/L
- しかし、溶出試験は室間のばらつきが大きい。
- 全クロムを測定しておくことを推奨する。
- 水で同じ準備操作を行って、空試験の値を求め、試料の測定値から差し引いて報告する。
- 特に、空試験は鉄沈殿が微細化しやすいので、加熱・放冷後のpHを9～9.5に調整するか、塩化カルシウム溶液を添加する。

参考文献

鉄共沈除去法

- ・ 政井咲更美、門木秀幸、有田雅一、焼却灰溶出液中の六価クロムの定量における水酸化鉄(III) 共沈時のpHの影響、分析化学、Vol. 71、No. 12、pp. 679-685 (2022)

政井咲更美、門木秀幸、六価クロム定量のための水酸化鉄(III)共沈法による三価クロム除去に対する水酸化鉄(III)沈殿の微細化、Vol. 72、No. 10・11、pp. 425-430 (2023)

ジフェニルカルバジド吸光光度法

- ・ 門木秀幸、有田雅一、ジフェニルカルバジド吸光光度法によるばいじん溶出試験でのクロム(VI)分析における妨害除去の検討、分析化学、Vol. 66、No. 9、pp. 693-698 (2017)