

## ガンマ線による水中 Cr (VI) の除去に関する研究

呉 行正<sup>1)</sup>，松井陽佑<sup>1)</sup>，染川憲一<sup>2)</sup>，伊藤じゅん<sup>3)</sup>，世良耕一郎<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 福井大学工学部  
910-8507 福井市文京 3-9-1

<sup>2)</sup> (社) 日本アイソトープ協会甲賀研究所  
520-3043 滋賀県甲賀甲賀町鳥居野 121-19

<sup>3)</sup> (社) 日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター  
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

<sup>4)</sup> 岩手医大サイクロトロンセンター  
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

### 1 はじめに

クロムはステンレス，クロムめっき，酸化剤，染料などに幅広く使用されているので，これらの工場排水に六価クロムは含まれる。六価クロムは人体に非常に有害であり，刺激性，腐食性，毒性，それに強い発癌性を持っている。そのため，人体に入ると嘔吐，けいれん，昏睡などの急性中毒症状を示したり，長期間さらされることにより皮膚，呼吸器系から侵され，皮膚癌，胃潰瘍などを引き起こす可能性がある。

そこで，水質汚濁防止法により，工場排水中の排水基準が，六価クロムは 0.5mg/L，トータルクロムの量は 2mg/L と厳しく規制されており，排水中のクロムの除去が必要不可欠である。現在，六価クロムの最も一般的な処理方法は，還元剤を用いて三価クロムに還元し，沈殿させる方法があるが，複雑な工程を要するほか，除去の途中で発生するスラッジや，大量の薬品投与も問題となっている。

一方， $\gamma$ 線 で水に照射するとき生成した電子や，水素原子などの還元性活性種が水中重金属イオンを重金属原始に還元されることも考えられる。我々はこの考えに基づいて， $\gamma$ 線照射による水中重金属イオンの除去研究を近年始めた<sup>1-3)</sup>。今回 $\gamma$ 線照射による水中六価クロムの除去について基礎的な検討を行ったので報告する。

### 2 実験

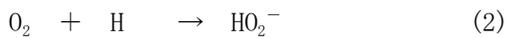
$\text{Na}_2\text{CrO}_4$  を水に溶解し，それぞれの濃度を  $10^{-3}\text{mol/l}$ ， $10^{-4}\text{mol/l}$ ， $10^{-5}\text{mol/l}$  に調整した。これらの金属イオン水溶液をバイアル瓶（体積 70ml）に 50ml 入れ，ゴム栓で封をし，試料を含有するバイアル瓶を $\gamma$ 線で約 1~30kGy の照射線量で照射した（線源： $^{60}\text{Co}$ からの $\gamma$ 線，日本アイソトープ協会甲賀研究所）。また，試料溶液に一定濃度の $\text{Na}_2\text{SO}_3$ を添加した状態での照射も行った。

$\gamma$ 線照射した $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 水溶液を $0.45\mu\text{m}$ のフィルターでろ過し、ろ液中の $\text{CrO}_4^{2-}$ 濃度及びCrのトータル濃度はそれぞれ紫外可視分光光度計とNMCCのPIXE分析システムで測定した。PIXEの測定条件は小型サイクロトロンからの $2.9\text{MeV}$ の陽子ビームをターゲットに照射し、発生した特性X線を2台のSi(Li)検出器により同時に測定した。低エネルギーX線の吸収体は $500\mu\text{mMylar}$ が用いられた。定量は内部標準法で行われ、内部標準元素として $\text{In}20\text{ppm}$ を添加した。

### 3 結果と考察

まず、 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 水溶液をそのまま $\gamma$ 線で照射した。Fig. 1に $\gamma$ 線の吸収線量と $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 水溶液の吸光度(測定波長 $370\text{nm}$ )との関係を示す。 $30\text{KGy}$ の $\gamma$ 線を照射しても、 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 水溶液の吸光度に殆ど減少しなかった。すなわち、 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 水溶液をそのまま $\gamma$ 線で照射した場合、Cr(VI)の除去はできないことを意味する。

これは $\gamma$ 線照射で生成した水和電子やH原子などの還元種が重金属イオンと反応していなかったことを示唆する。その理由は、水中で水和電子及び水素原子がCr(VI)を還元する前に、より速い反応に関与していると考えられる。その水和電子及び水素原子が以下のように、溶存酸素と素早く反応することが知られている。



そこで、先ず $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 水溶液の脱気を試みた。 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 水溶液をHeガスで15分間脱気してから、 $\gamma$ 線照射を行った。結果として、Heガスで15分間脱気しても $\gamma$ 線照射により、水溶液中のCr(VI)の濃度減少が殆ど見られなかった。これは恐らくHeガスで15分間脱気しただけで、溶存酸素の除去が不完全と思われる。

一方、亜硫酸塩イオンが水で溶存酸素と反応し、化学的に水中酸素を除去できることが知られている<sup>3)</sup>。そこで、亜硫酸ナトリウム $1.0\text{g}$ を $50\text{ml}$  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 水溶液に加え、 $\gamma$ 線の照射を行った。結果として、亜硫酸ナトリウムが存在下で $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ が還元され、溶液で沈殿が生成されたことを明らかにした。

Fig. 2に亜硫酸ナトリウム存在下で $10^{-3}\text{M}$  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 水溶液の照射前後のUV-可視光吸収スペクトルを示す。照射前は $370\text{nm}$ 前後で $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ の典型的な吸収ピークを示す( $340\text{nm}$ 前後のピークは装置の分光器の切り替えによるもの)が、 $10\text{kGy}$ の $\gamma$ 線で照射すると $370\text{nm}$ 前後の吸収ピークが無くなった。これは $\gamma$ 線の照射により、試料溶液中の $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ が無くなったことを意味する。

また、照射後の溶液で沈殿物が観察された。そこで、その溶液をフィルターで濾過し、ろ液中のトータルクロムの含有量をPIXEで測定した結果として、ろ液中のトータルクロム濃度は $0.03\sim 0.13\text{ppm}$ であったので、例えトータルクロムがすべてCr(VI)としても、排水基準の $0.5\text{ppm}$ 以下になっていることが分かった。すなわち、試料溶液中のCr(VI)が $\gamma$ 線により、何らかの沈殿に変換され、ろ過によって除去できると言える。

その沈殿の組成、 $\gamma$ 線によるCr(VI)の除去機構、更に共存物のその除去への影響、実際排水への応用などについては今後の検討課題である。

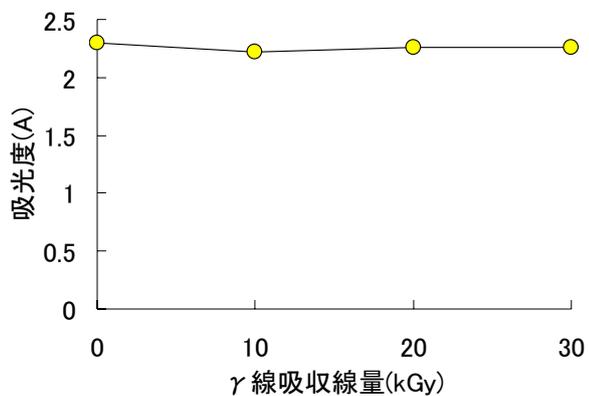


Fig. 1 照射した $10^{-3}\text{M}$  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 水溶液の $370\text{nm}$ での吸光度と $\gamma$ 線の照射線量との関係

謝辞

本研究の一部は日本アイソトープ協会滝沢研究所平成17年度研究助成を受けたもので、感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) 呉 行正, 高見 孝幸, 染川 憲一, 西尾 繁, NMCC共同利用研究成果報文集11, 151-157 (2003)
- 2) 呉 行正, Radioisotopes, 55, 163-174 (2006)
- 3) Xing-Zheng Wu, Takayuki Takami, Kenichi Somekawa, Sigeru Nishio, Radioisotopes, 54, 179-184 (2005).

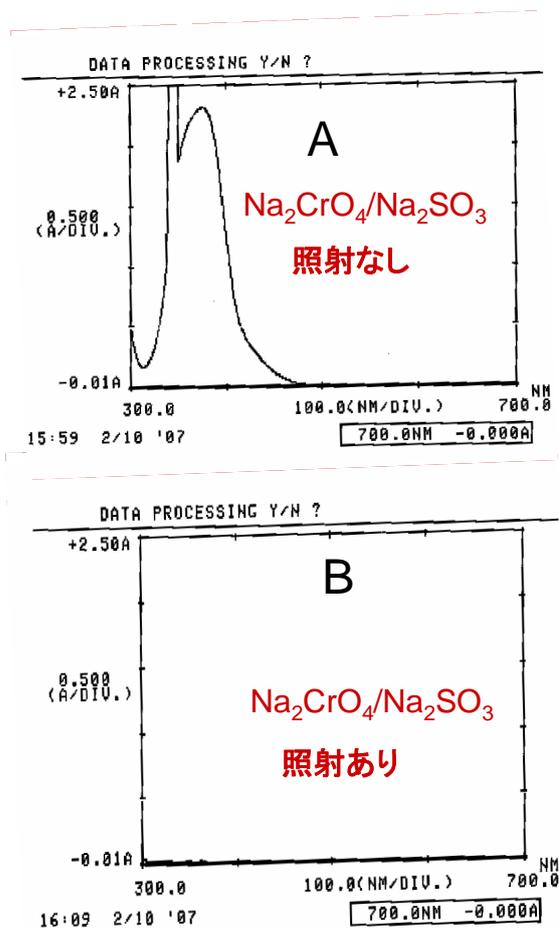


Fig. 2  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  存在下で  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  水溶液の照射前後の吸収スペクトル

$\text{Na}_2\text{CrO}_4$  濃度 :  $10^{-4}\text{M}$  ; 吸収線量 : 10 kGy

## Research on gamma ray-induced removal of Cr(VI) from aqueous solutions

Xing-Zheng Wu<sup>1)</sup>, Yousuke Matsui<sup>1)</sup>, Somekawa Kenichi<sup>2)</sup>, Jun Itoh<sup>3)</sup> and Koichiro Sera<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Fukui University.  
3-9-1, Bunkyo, Fukui-shi, 910-8507, Japan.

<sup>2)</sup>Japan Radioisotope Association, Koka Laboratory  
121-19 Toriino, Kougacyou, Kouga, Shiga 520-3043

<sup>3)</sup>Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association  
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

<sup>4)</sup>Cyclotron Research Center, Iwate Medical University  
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

### Abstract

Reduction and removal of Cr(VI) from water by irradiation of  $\gamma$  ray were investigated. Experimental results showed that little concentration change was found when aqueous solutions of Cr(VI) were irradiated with  $\gamma$  ray either directly, or after bubbled with He gas. On the other hand, reduction of metal ions was realized by the irradiation in existence of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Precipitates were observed in the irradiated solutions of Cr(VI). After filtration of the irradiated solution, the residual total Cr was between 0.03~0.13 ppm.