

<6> ジフェニルカルバジド法によるにごりまたは 着色している水の6価クロムの定量

札幌市衛生試験所(所長 水上 幸 弘)
公害検査課 小 塚 信一郎 松 井 彪
田 坂 克 明

I 要 旨

J I S K 0 1 0 2 工場排水試験方法における6価クロムの定量法の内、ジフェニルカルバジド法について、その操作の簡素化をはかり、さらに、にごりまたは着色している水の6価クロムを定量するための前処理法を検討した。操作法の改良については、硫酸は濃硫酸0.3ml加える。硫酸添加後15℃に冷却する必要はない。ジフェニルカルバジド溶液添加後30分以内に吸光度を測定すればよい。また、前処理法については、ろ過によってろ液が清澄となる場合には、ろ液を用いることができる(ろ過法)。ろ過によってろ液が清澄とならない場合は、硫酸亜鉛による凝集沈澱法を用いることができる(凝集沈澱法)。などが明らかとなった。

II 緒 言

J I S K 0 1 0 2 工場排水試験方法において6価クロムの定量法として、吸光度法(ジフェニルカルバジド法)、原子吸光法、滴定法の3つが述べられている。その内、ジフェニルカルバジド法は、にごりまたは着色している水については適用できないこととなっている。験者はまず、このジフェニルカルバジド法の操作内容に検討を加え、操作の簡素化をはかり、この改良法を用いて、にごりまたは着色している水の6価クロムを定量するための前処理法を検討した。

III 試 薬

6価クロム標準液(5 μ g Cr(VI)/ml)

重クロム酸カリウム1.42gを水に溶かし、1ℓのメスフラスコに入れ、水を標線まで加える。この溶液10mlを1ℓのメスフラスコに入れ、水を標線まで加え標準液とする。

ジフェニルカルバジド溶液(1w/v%)

ジフェニルカルバジド0.5gをアセトン25mlに溶かし、水25mlを加える。この溶液は使用のつと調製する。

濃硫酸

試薬特級の硫酸を用いた。

硫酸亜鉛溶液

硫酸亜鉛(7水塩)10gを水にとかして、100mlとする。

カ性ソーダ・炭酸ナトリウム混液

カ性ソーダ15gと炭酸ナトリウム10gを水にとかして100mlとする。

2N-酢酸溶液

試薬特級氷酢酸12mlを水にとかし100mlとする。

なお、水はすべてイオン交換水を用い、吸光度の測定には日立101型分光光度計を用いた。

IV 実 験 結 果

1 操作法の改良

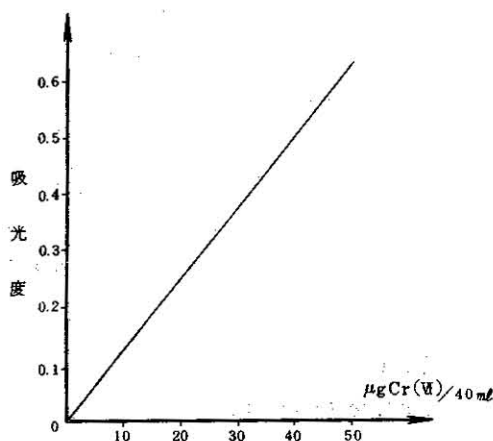
改良法による6価クロムの定量方法(以下発色操作という)は次の通りである。

検水(pH6.5~7.5)40ml(6価クロムとして2 μ g~50 μ g)を50ml有栓メスシリンダーにとり、硫酸0.3mlを加え、よく混合する。次にジフェニルカルバジド溶液0.5mlを加え水で全量を50mlとし、よく混和する。30

分以内に540m μ で吸光度を測定する。また40mlの水を他の50ml有栓メスシリンダーに取り、以下同様に操作を行ない、これをブランクとする。

この方法による検量線を図1に示す。

図1 改良法による6価クロムの検量線



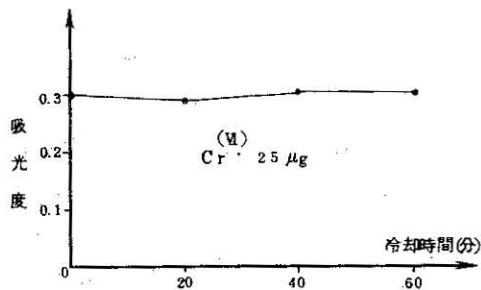
(1) 硫酸の添加量について

濃硫酸0.3mlを加えた場合の反応液の硫酸濃度が約0.2Nとなるので、硫酸は(1+1)の硫酸を用いず、濃硫酸0.3mlをそのまま加えた。

(2) 冷却(15℃)時間による吸光度の変化

工場排水試験方法では、検水に一定量の硫酸を添加後、発色を最高にするために液温を15℃にすることになっているので、この冷却時間の影響を調べた。

図2 冷却時間と吸光度の関係



結果は図2に示すとおりであり、冷却時間

による吸光度の変化はみられない。したがって、本実験では冷却操作を省略した。

(3) ジフェニルカルバジド溶液添加後の吸光度の変化。

ジフェニルカルバジド溶液添加後30分までの吸光度の変化を調べた。

図3 ジフェニルカルバジド溶液添加後の吸光度の変化

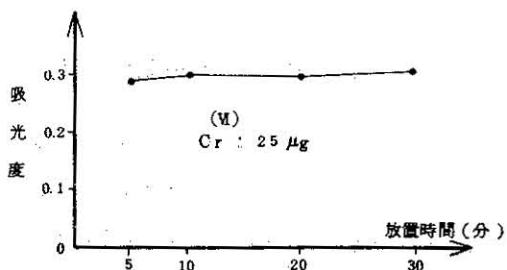


図3より、放置時間による吸光度の変化は認められないので、本実験では30分以内に吸光度を測定することとした。

2. ろ過法による前処理

(1) ろ紙による6価クロムの損失の有無について

標準液12.5ml, 25ml, 37.5mlを各々200mlの有栓メスシリンダーにとり水で200mlとする。これをNo.5Aのろ紙でろ過(ろ紙の洗液は約50ml)し、ろ液40mlを50mlの有栓メスシリンダーにとり、以下前述1の発色操作を行なう。結果を表1に示す。

表1 ろ過による6価クロムの損失の有無についての回収率実験

添加量 (μg)	回収量 (μg)		回収率 (%)
	ろ液 40ml中	ろ液 40ml中	
200ml中 62.5	12.5	12.2	60.9
125.0	25.0	24.2	120.8
187.5	37.5	38.4	192.2

平均 98.8%

表1の結果より、ろ過による6価クロムの損失はない。

(2) 検水への応用

次の操作により回収率実験を行ない、満足すべき結果が得られた。

〔操作法〕

4個の500mlポリビンに検水300mlをとり、ついで標準液0ml, 20ml, 40ml, 60mlを加え、よく混合し、一昼夜放置する。ろ紙No.5Aでろ過(ろ紙の洗液は約50ml)し、ろ液40mlをとり、以下発色操作を行なう。

表2 ろ過法による回収率実験

サンプル名	添加量(μg)	回収量(μg)	回収率(%)
地下水	0	0	
	100	104.2	104.2
	200	192.2	96.1
	300	298.2	99.4
			平均 99.9%
工場排水 透視度 9.白濁	0	0	
	100	103.0	103.0
	200	196.6	98.3
	300	301.8	100.6
			平均 100.6%

3. 凝集沈澱法による前処理

(1) 凝集沈澱による6価クロムの損失の有無について。

標準液 12.5 ml, 25 ml, 37.5 ml をそれぞれ 200 ml の有栓メスシリンダーにとり、水で 180 ml とする。つぎに硫酸亜鉛溶液 2 ml を加え、カ性ソーダ・炭酸ナトリウム混液で pH を約 10.5 とし、水で 200 ml にメスアップする。よく混和後、静置し凝集沈澱させ、上澄液 40 ml を 50 ml の有栓メスシリンダーにとり、2N-酢酸で中和する。以下発色操作を行なう。結果を表 3 に示す。

表 3 凝集沈澱による6価クロムの損失の有無についての回収率実験

添加量 (μg)		回収量 (μg)		回収率 (%)
180ml中	上澄液 40ml中	上澄液 40ml中	180ml中	
62.5	12.5	12.9	64.4	103.0
125.0	25.0	23.8	119.0	95.2
187.5	37.5	37.5	187.5	100.0

平均 99.4%

表 3 より、本操作による6価クロムの沈澱への吸着はない。

(2) 検水への応用

次に示す方法で回収率実験を行なった。

〔実験操作〕

4個の500mlポリビンに検水300mlをとり、ついで標準液0ml, 20ml, 40ml, 60mlをそれぞれ4個のポリビンに加え、よく混合する。一昼夜放置後、100mlの有栓メスシリンダーに90mlとり、硫酸亜鉛溶液1mlを加え、カ性ソーダ・炭酸ナトリウム混液で pH を約 10.5 とし、水で 100 ml にメスアップする。混和後静置し、凝集沈澱させ上澄液 40 ml を 50 ml の有栓メスシリンダーにとり、2N-酢酸で中和し、以下発色操作を行なう。

表 4 に具体例を示す。

表 4 河川水(透視度 1.5, BOD 33.4 ppm SS 25 ppm)

添加量(μg)		回収量(μg)		回収率 (%)	※ 補正回収率 (%)
全量中	上澄液 40ml中	上澄液 40ml中	全量中		
0	0	0	0	—	
100	11.5	9.5	82.3	82.3	100.0
200	21.0	20.0	190.6	95.3	105.3
300	30.0	28.7	286.5	95.5	102.5

平均 102.4%

※ 補正回収率の説明

6価クロムを 100 μg、すなわち上溶液 40

ml中の6価クロムを115 μ g添加した場合の回収率が82.3%であるから、 $115 \times (100 - 82.3) / 100 = 20 \mu$ gの6価クロムが一昼夜放置後酸化還元反応により、3価クロム等に変化したと考えられる。そうすれば200 μ g添加、すなわち上澄液に210 μ g添加した場合は、 $210 - 20 = 190 \mu$ gの6価クロムが回収されるはずである。測定値は20 μ gであるから、回収率は $(20/19) \times 100 = 105.3\%$ となる。これを補正回収率とした。同様に考えて、30.0 μ g添加した場合の補正回収率は102.5%となる。よって平均補正回収率は102.6%となる。

ただし、この方法では、20 μ gの6価クロムが3価クロムなどに変化したという裏付けがないことおよび検水量の割合が一定でないことなど、完全な回収率実験とはいえない。今後さらに検討の必要がある。

同様な考え方で回収率実験を行なった。その結果を表5に示す。

表5 凝集沈澱法による回収率実験

検水名	添加量(μ g)	回収率(%)	補正回収率(%)
河川水(A)	0	—	
透視度・8	100	66.1	100.0
BOD 128 ppm	200	79.1	97.7
SS 50 ppm	300	84.4	97.3
			平均 98.3%
河川水(B)	0	—	
透視度・3	100	42.8	100.0
BOD 140 ppm	200	71.5	102.8
SS 195 ppm	300	79.7	100.4
			平均 101.1%
工場排水(A)	0	—	
透視度・7	100	57.4	100.0
BOD 188 ppm	200	77.7	101.4
SS 337 ppm	300	83.5	100.8
			平均 100.7%

I 場排水(B)	0	—	
透視度・3	100	80.9	100.0
BOD 280 ppm	200	85.4	93.5
SS 180 ppm	300	88.3	94.9
			平均 96.1%
鉱山排水(A)	0	—	
透視度 10	100	65.5	100.0
	200	91.8	112.0
	300	95.7	109.6
			平均 107.2%

V ま と め

以上の結果を要約すれば次のようになる。

1 操作法の改良

- (1) 硫酸は硫酸(1+1)の代わりに、濃硫酸0.3 ml 加えてもよい。
- (2) 硫酸添加後、15℃に冷却する必要がない。
- (3) ジフェニルカルバジド溶液添加後30分以内に吸光度を測定すればよい。

2 前処理法

- (1) ろ過によってろ液が清澄となる場合は、ろ液を用いることができる。
- (2) ろ過によってろ液が清澄とならない場合には、硫酸亜鉛による凝集沈澱法を用いることができる。

文 献

- 1 JIS-K-0102 工場排水試験方法 512。
- 2 E. B. Sandell; Colorimetric Determination of Traces of Metals. 392