

<11> ジフェニルカルバジドを用いる，にごり又は着色している水の6価クロムの定量

(第II報)

— 凝集沈殿による前処理法の検討 —

Determination of Chromium (VI) in Turbid and/or Coloured Water with Diphenylcarbazide

Part (II)

Studies on Pretreatment by Coagulative Precipitation Method

公害検査課 小塚 信一郎
田坂 克明

〔I〕 緒言

前報(1)において，にごり又は着色している水の6価クロムの定量の場合，硫酸亜鉛を用いる凝集沈殿を行えば，良い結果が得られることを報告したが，今回はこの凝集沈殿法におけるPHの影響，凝集剤の添加量及びFe(III)の妨害等について検討したので報告する。

〔II〕 実験方法

(1) 試薬の調製

6価クロム標準液 (5 $\mu\text{gCr(VI)}/\text{ml}$)

標準試薬の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，これを標準液とする。

ジフェニルカルバジド溶液 (1w/v%)

試薬特級の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ど調製する。

硫酸亜鉛溶液

硫酸亜鉛(7水塩)10gを水に溶かして100mlとする。

NaOH-Na₂CO₃混液

水酸化ナトリウム7.5g，炭酸ナトリウム60gを水に溶かして500mlとする。

2N-酢酸溶液

氷酢酸117mlを水でうすめて1ℓとする。

Fe(III)溶液

電解鉄(99.9%)を用いて調製した。

濃硫酸

試薬特級の硫酸を用いた。

なお水はすべてイオン交換水を用いた。

(2) 装置

日立101型分光光度計

(3) 試験操作

(a) 凝集沈殿を用いる前処理

検水9.5mlを100mlの有栓メスシリンダーに入れ，硫酸亜鉛溶液2mlを加え，NaOH-Na₂CO₃混液でpHを10~10.5とし，水で100mlにメスアップする。混和後静置し，凝集沈殿させる。沈殿後上澄液を5Aのろ紙

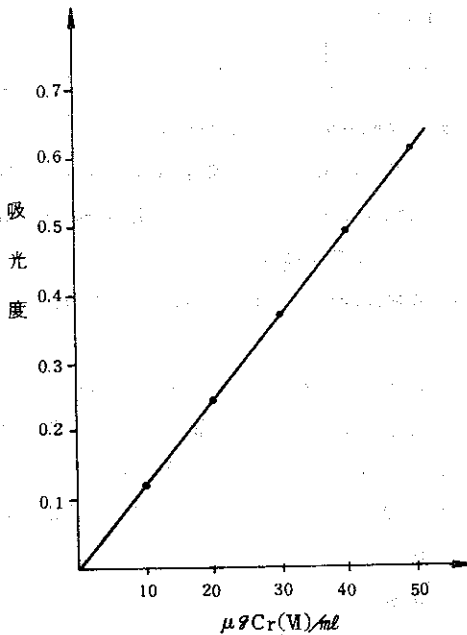
でろ過し(初めの20 mlはすてる), 50 ml 有栓メスシリンダーにろ液を45 mlとる。

(b) ジフェニルカルバジドを用いる6価クロムの定量(以下発色操作という)

50 ml有栓メスシリンダーに試料を45 mlとり, 濃硫酸0.3 mlを加えよく混和する。次にジフェニルカルバジド溶液0.5 mlを加え, 水で全量を50 mlとし, よく混和する。10分以内に540 nmで吸光度を測定する。又, 45 mlの水を他の50 ml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。

この発色操作による検量線を図(1)に示す。

図(1) 検量線



〔Ⅲ〕 実験結果及び考察

(1) 凝集沈殿を用いる前処理法の検討

(a) pHの影響

pHを8, 9, 10, 11に調節した場合の6価クロムの回収率について調べた。

(実験)

標準液2.5 mlを100 ml有栓メスシリンダーにとり水で95 mlとする。これに硫酸亜鉛溶液2 mlを加え, NaOH-Na₂CO₃混液でpHを調節し, 水で100 mlにメスアップする。よく混和後, 静置し, 凝集沈殿させ, 上澄液を5 Aのろ紙でろ過(初めの20 mlはすてる), 50 ml有栓メスシリンダーにろ液20 mlをとる。これに水を加え全量を45 mlとし, 2N酢酸で中和後, 発色操作を行なう。

結果を表(1)に示す。

表(1) pHの影響

pH	回収率(%)※
8	98
9	95
10	97
11	99

Cr(VI) : 25 μg / 45 ml

※ 2回実験しその平均値を示す。

pH 8~11の領域においてはpHの回収率に与える影響は考えられない。以後pHは10~10.5に調節し, 凝集沈殿を行なうこととした。

(b) 硫酸亜鉛溶液量の影響

硫酸亜鉛溶液の量を変えた場合(1 ml~10 ml)の6価クロムの回収率について調べた。

(実験)

標準液2.5 mlを100 ml有栓メスシリンダーにとり, 水で85 mlとする。次に硫酸亜鉛溶液を加え, NaOH-Na₂CO₃混液でpHを10~10.5とし, 水で100 mlにメ

スアッブする。よく混和後静置し、凝集沈殿させ、上澄液を5 Aのろ紙でろ過（初めの20 mlはすてる）、50 ml有栓メスシリンダーにろ液を20 mlとる。これに水を加えて全量を45 mlとし、2 N-酢酸で中和後発色操作を行なう。

結果を表(2)に示す。

表(2) 硫酸亜鉛溶液量の影響

添加量(ml)	回収率(%)※
1	100
2	101
4	96
6	98
8	103
10	98

Cr(VI) : 25 μg / 45 ml

※ 2回実験しその平均値を示す。

硫酸亜鉛溶液添加量が1 ml ~ 10 mlでは6価クロムの回収率に与える影響は考えられない。しかし添加量が4 ml以上になると凝集沈殿に要する時間が長くなるので、以後、硫酸亜鉛溶液の添加量は2 mlとした。

(c) 凝集沈殿法による検量線

各種濃度の標準液について、凝集沈殿による前処理をした場合の回収率を調べた。

(実験)

標準液 2.5 ml, 5.0 ml, 12.5 ml, 25.0 ml, 37.5 ml, 50.0 mlをそれぞれ100 mlの有栓メスシリンダーにとり、水で9.5 mlとする。次に硫酸亜鉛溶液2 mlを加え、NaOH-Na₂CO₃混液でpHを10 ~ 10.5とし、水で100 mlにメスアッブする。よく混和後静置し、凝集沈殿させ、上澄液をろ

紙5 Aでろ過（初めの20 mlはすてる）、50 ml有栓メスシリンダーにろ液を20 mlとる。これに水を加えて全量を45 mlとし、2 N-酢酸で中和後、発色操作を行なう。

図(1)の検量線に基づく各々の回収率は表(3)の通りである。

表(3)

100 ml中のCr(VI) μg数	45 ml中のCr(VI) μg数	回収率※ (%)
12.5	2.5	98
25.0	5.0	99
62.5	12.5	99
125.0	25.0	96
187.5	37.5	101
250.0	50.0	98

※ 2回実験しその平均値を示す。

この結果より、標準液濃度における凝集沈殿にともなうCr(VI)の損失は濃度50 μg / 45 mlまでではないといえる。

(2) 凝集沈殿法によるFe(III)の妨害除去について

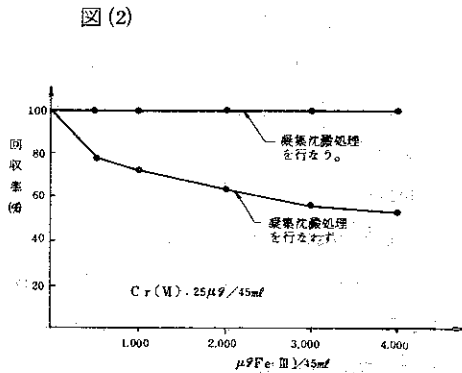
ジフェニルカルバジドを用いる6価クロムの定量において、Fe(III)が負の妨害をすることが知られているが、凝集沈殿法により、Fe(III)の妨害をどの程度除去できるか検討した。

(実験)

Fe(III) 1mg/ml溶液2 ml, 5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 mlをそれぞれ100 ml有栓メスシリンダーにとり、水で約60 mlとする。NaOH-Na₂CO₃混液でpHを微アルカリ性とした後、6価クロム標準液25 mlを加え、よく混和する。これに硫酸亜鉛溶液2 mlを加

えNaOH-Na₂CO₃混液でpHを10~10.5とし、水で100 mlにメスアップする。よく混和後静置し、凝集沈殿させ、上澄液をろ紙5 Aでろ過(初めの20 mlはすてる)、50 ml有栓メスシリンダーにろ液を20 mlとる。これに水を加えて全量を45 mlとし、2N-酢酸で中和後、発色操作を行なう。

結果を図(2)に示す。



この結果より約100 μg/mlまでは、凝集沈殿により、Fe(III)の妨害は除去できる。

(3) 回収率実験

にごり又は着色している河川水、工場排水について回収率実験を行ない、満足する結果が得られた。

(実験)

あらかじめNaOH-Na₂CO₃混液で微アルカリ性とした検出70 mlを100 mlの有栓メスシリンダーにとり、標準液25 mlを加え、よく混和する。これに硫酸亜鉛溶液2 mlを加え、NaOH-Na₂CO₃混液でpH10~10.5とし、水で100 mlにメスアップする。よく混和後静置し、凝集沈殿させ、上澄液を5 Aのろ紙でろ過(初めの20 mlはすてる)、50 ml有栓メスシリンダーにろ液20 mlとる。こ

れに水を加えて全量を45 mlとし、2N-酢酸で中和後、発色操作を行なう。

結果を表(3)に示す。

表(3) 回収率実験

検水名	添加量(μg)	回収量(μg)	回収率(%)
河川水(A)	0 125	0 122	98
河川水(B)	0 125	0 130	104
河川水(C)	0 125	0 116	93
工場排水(A)	0 125	0 119	95
工場排水(B)	0 125	0 126	101
工場排水(C)	0 125	0 120	96

(IV) 結 語

ジフェニルカルバジドを用いる6価クロムの定量において、にごり又は着色している水の定量に硫酸亜鉛を用いる凝集沈殿を前処理として行えば良い結果が得られることを見出した。

すなわち、検水95 mlを100 mlの有栓メスシリンダーにとり、硫酸亜鉛溶液2 mlを加え混和し、NaOH-Na₂CO₃混液でpHを10~10.5とし水で100 mlにメスアップする。混和後静置し、凝集沈殿させる。沈殿後、上澄液を5 Aのろ紙でろ過(初めの20 mlはすてる)、50 mlの有栓メスシリンダーにろ液45 mlと取り、以下ジフェニルカルバジドを用いる発色操作を行なう。

にごり又は着色している河川水、工場排水について回収率実験を行ない満足する結果が得られた。なお本法によれば、Fe(III)は100 μg/ml存在しても妨害しない。

文 献

- (1) 小塚信一郎, 松井彪, 田坂克明
札幌市衛生研究所年報 61 (48年)