

速 報

EDTA による溶解と DDTC との錯体
形成により汚でい中のクロム(VI) を
直接溶媒に抽出し定量する方法

中 川 宏, 宗吉 史昭,

小 裕 真知子, 小 篠 薫*

(1976 年 3 月 13 日受理)

著者らは土じょうや汚でい中のクロム(VI) の分析法を検討している。試料中の難溶性クロム酸塩を溶解し、かつ不必要な酸化還元作用を防いで定量的にクロム(VI) を抽出分離する方法として、錯体の溶解度を利用した難溶性塩の溶解法と、深町ら¹⁾が報告した常温におけるクロム(VI) とクロム(III) のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC) との錯形成速度の差に注目した。

試料をアルカリ性溶液中においてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA) で処理して難溶性クロム酸塩を可溶化した後、試料分散液中に DDTC とメチルイソブチルケトン(MIBK) を pH 5 の条件下で共存させて振とうする操作方法を検討し、一応満足すべき結果を得たので報告する。

試料中の難溶性クロム酸塩を溶解するために弱アルカリ性で EDTA を作用させ、バリウム、鉛などのクロム酸との結合金属イオンを錯化溶出させクロム(VI) を水溶化する。

しかし、このまま DDTC との反応最適 pH 5 付近にするとクロム(VI) が DDTC により還元されて EDTA と錯体を作り結果を不安定なものにする。このため EDTA とは錯形成するが DDTC とは反応しないカルシウムを pH 5 に調整する以前に添加した。

室温で pH 5 付近においては非発生機のクロム(III) と DDTC との錯体生成速度は極めて小さく、60 分後で 1.2% の反応率であった。一方、クロム(VI) は同条件下で DDTC と瞬時に錯体を生成する。この反応は DDTC によるクロム(VI) の発生機状態のクロム(III) への還元過程と、クロム(III) と DDTC との錯体生成過程という二つの素過程を含んでいる。

* (株)大阪化学分析センター：大阪府堺市戎島町 5-1

この発生機状態のクロム(III) の寿命は極めて短いの
で、他物質によるクロム(VI) の還元を避けるためには
固液抽出系に DDTC を共存させておく必要がある。
又、MIBK を同時に存在させることによって固体表面
を覆った各種錯生成物を MIBK 相中に抽出除去し、平
衡を移動させて反応を促進させる。

これら一連の反応を総合して後述の定量操作法を立案
した。本法と在来法²⁾³⁾ との定量結果の対比を Table 1
に、又難溶性クロム酸塩共存の例として、バリウムと鉛
の塩を標準添加した試料についての結果を Table 2 に
示した。

定量操作法：内容 200 ml のスキープ型分液漏斗にま
ず 10% DDTC 溶液 20 ml を加え、200 メッシュ以下
に粉碎した試料 {クロム(VI) として (5~200)μg を含
む} をひょう量投入する。これにアンモニア水 10 ml と
0.05M EDTA 溶液 20 ml を加え 10 分間振とうする。
次に 0.05M EDTA 塩化カルシウム溶液 25 ml を加え
て振り混ぜた後、中和溶液(酢酸 10 : 40% 酢酸アンモ
ニウム溶液 10) 20 ml と、同系の pH 5 緩衝溶液 10
ml 及び MIBK 50 ml を加えて約 2 分間振とうする。

Table 1 Determination of Cr(VI) in waste sludge
by various pretreatment

Pretreatment method	Analytical method	Sample		
		A	B	C
		Cr(VI) content (ppm)		
Sample 10 g + H ₂ O 100 ml-stir (6 h)	JIS K 0102 51. 2	0.81	0.91	1.3
Sample 3 g : H ₂ O 100 ml-stir (4 h)†	JIS K 0102 51. 2	0.26	2.0	6.3
Sample 1 g : H ₂ O 200 ml-boil (2 h)	JIS K 0102 51. 2	1.0	0	180
Sample 2 g + 0.2 N H ₂ SO ₄ 50 ml-boil (5 min)	JIS K 0102 51. 2	2.5	0	130
Recommend method	Atomic absorption	4.5	210	4900

† Notification No. 13 (1975) of Environmental office

Table 2 Determination of Cr(VI) in waste sludge
by standard addition method

Sample	Taken		Found (ppm)	Recovery (%)
	BaCrO ₄ (as Cr ppm)	PbCrO ₄ (as Cr ppm)		
A-1	0	0	4.5	—
A-2	100	32	133	97.3
A-3	41	97	130	91.4
B-1	0	0	210	—
B-2	100	32	330	96.5
B-3	41	97	345	99.1
C-1	0	0	4900	—
C-2	410	97	5300	98.1
C-3	100	100	5250	96.5

テフロン製メンブランフィルターで固相を分別した後、MIBK 相を分取する。溶媒を水浴上で揮散させ、残さを硝酸 2 ml で加熱分解し、中和後 0.1N の硝酸酸性溶液にして原子吸光分析用の試料溶液とする。

分析及び研究データの詳細に関しては近く発表する。

本研究に当たって有益な御助言をいただいた大阪府立大学武者宗一郎教授に深謝します。

文 献

- 1) 深町和美, 森本昌宏, 柳川正男 : 本誌, **12**, 26 (1972).
- 2) 環境庁水質管理課編(底質調査方法とその解説) : 22 (1975).
- 3) 環境庁告示第 13 号 “産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法” (1974).

☆

Determination of chromium(VI) in waste sludge by atomic absorption spectrometry after dissolution with EDTA and direct extraction into solvent by complexation with DDTC. Hiroshi NAKAGAWA, Fumiaki MUNAYOSHI, Machiko KOSAKO and Kaoru OZASA (Osaka Chemical Analysis Center, Co., Ltd., 5-1, Ebisuzima-cho, Sakai-shi, Osaka)

It has been considered very difficult to make a quantitative analysis by extracting chromium(VI) {Cr(VI)} throughly, because sludge contains slightly soluble chromates together with organic substances or reducible materials.

The method proposed here is just to solve the above mentioned problem and characterized by the following process (i) and (ii).

(i) Dissolve slightly soluble chromates by treating the sample with EDTA in an ammoniacal alkaline medium, and then excess EDTA is masked with calcium.

As excess EDTA impedes the formation of Cr(III)-DDTC, the EDTA must be masked by adding calcium to the sample slurry prior to neutralization.

(ii) Allow to react the dissolved Cr(VI) with sodium diethyldithiocarbamate(DDTC) at pH 5~7, and then extract the formed Cr(III)-DDTC into methylisobutylketone(MIBK) immediately. It is necessary for DDTC and MIBK to be made to co-exist with the sample slurry in order to proceed with this process(ii) more effectively.

Procedure: Transfer the finely pulverized sample, containing (5~200) μg as Cr(VI), to separating funnel in which 20 ml of 10% DDTC solution is contained. Add 20 ml of 0.05 M EDTA solution and 10 ml of concentrate ammonia water, and then shake it for ten minutes. Add 25 ml of 0.05 M calcium chloride solution and mix. Adjust the pH of the mixture to 5 by adding acetic acid-ammonium acetate buffer solution. Shake the mixture for a few minutes with (50~100) ml MIBK. Filter the residue on a small filter paper and then allow the phases to separate. Finally evaporate the solvent after separating this organic layer, and decompose the residue with nitric acid. The solution obtained thereby is to be analyzed by atomic absorption spectrometry.

This method is applicable to practical use of Cr(VI) in environmental matters.

(Received Mar. 13, 1976)

Keywords

Atomic absorption spectrometry

Chromium(VI)

EDTA dissolution

Methyl isobutylketone

Sodium diethyldithiocarbamate

Waste sludge