

20 工場排水中のクロム分析法の検討

宇都宮 高栄 坊 栄二 堀川 武夫
田川 専照 塩谷 勝夫

I 緒 言

DPCI (ジフェニルカルバジド) 吸光光度法での Fe(III) の発色影響, クペロンによる Fe(III) 抽出除去でのクロム回収率, TOA (トリオクチルアミン) - MIBK 原子吸光光度法でのクロムの回収率について検討したので報告する。

II 実験方法

〔試薬〕 Cr(VI) 標準液 (和光原子吸光分析用)。 Fe(III) 溶液 (特級鉄ミョウバンで調整), その他は, JIS 工場排水試験法に従い, 特級試薬を用いて調整した。

〔DPCI 吸光光度法測定操作〕 Cr(VI) , Fe(III) , H_2SO_4 を目的量分取し水で 90 ml とし, これに 1 w/v % DPCI 溶液 2 ml を加えて混和後水で正確に 100 ml にする。これを 1 cm 吸光セルに入れ Hitachi 124 Spectrophotometer で 541 nm の吸光度を測定する。

〔クペロン抽出操作〕 Cr(III) の場合は VI 価を 30 % H_2O_2 1 ml で還元) 200 μg に (1+1) H_2SO_4 20 ml を加え, 水で全体を 100 ml にする。これに 5 w/v % クペロン溶液を 10 ml と CHCl_3 40 ml を添加して 2 分間振とうする [Cr(III) + Fe(III) の場合, Fe(III) は 20 mg を添加し, 抽出操作は, 1 回目クペロン溶液 10 ml CHCl_3 40 ml, 2 回目クペロン溶液 2 ml CHCl_3 10 ml で, 2 回行った]。抽出後水層は 200 ml にして 50 ml 分取し, 有機層は CHCl_3 を揮散し, それぞれ有機物を分解後 Cr を KMnO_4 で酸化し, DPCI 吸光光度法で Cr の回収測定を行った。

〔TOA-MIBK 原子吸光光度法測定操作〕 Cr(VI) 10 μg または 30 μg に H_2SO_4 を 0.25 ml 加え, 水で 50 ml にし, 0.3 w/v % KMnO_4 を目的量添加して, 5 分間煮沸して後十分に放冷する。これを 100 ml 分液ろ斗に移し, 40 w/v % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液を 5 ml 加え, 水で 50 ml にする。3 w/v % TOA-MIBK 溶液を正確に 10 ml 添加し, 10 分間振とう後, 有機層を共栓スピッツ試験管に入れ, 4000 rpm で遠心分離して, Varian Techtron 1000 A. A. Spectrophotometer で測定する。その後この有機層を 5 ml 分取し, クペロン抽出操作の時と同じく, DPCI 吸光光度法で Cr の回収測定を行った。

III 結果と考察

1. Cr(III) - DPCO 錯体形成時の酸濃度と Fe(III) との影響

DPCI は Cr(VI) と反応して, Cr(III) と DPCO (ジフェニルカルバゾン) との結合形の錯体を形成する。¹⁾ JIS 工場排水試験法では発色酸濃度 0.2 N 前後が最良で, 鉄の量が増加するにつれて吸光度は減少し 20 ppm 以上では一定になるとあるが, 操作上注意を要する点があると思われる。 Cr(VI) と DPCI と H_2SO_4 だけの発色 (錯体形成) の場合, 1×10^{-3} から 2×10^{-1} N の酸性領域において最大吸光度を示した (図-1)。酸濃度が低すぎる場合は, Cr(VI) の酸化力が DPCI を酸化するの

に不十分であると思われ、高すぎる場合は、 $\text{Cr(III)}-\text{DPCO}$ 錯体が形成されても十数分のうちに分解されはじめ、黄橙色を呈してくる。 Fe(III) が共存すると、吸光度は低下してくるが、酸濃度によって傾向が異なる(図-2)。 $\text{Fe(III)} 20 \text{ ppm}$ 、酸 0.05 N で検量線を描いたところ直線関係があり、標準添加法が適用できる。

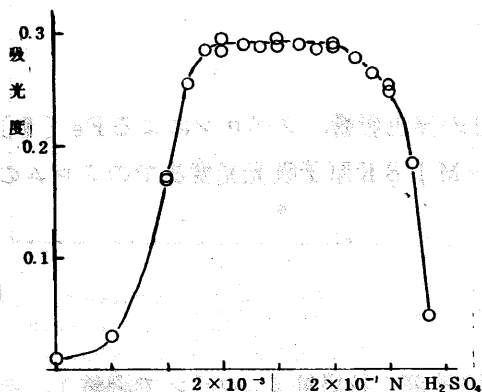


図-1 $\text{Cr(III)}-\text{DPCO}$ 錯体形成の酸影響

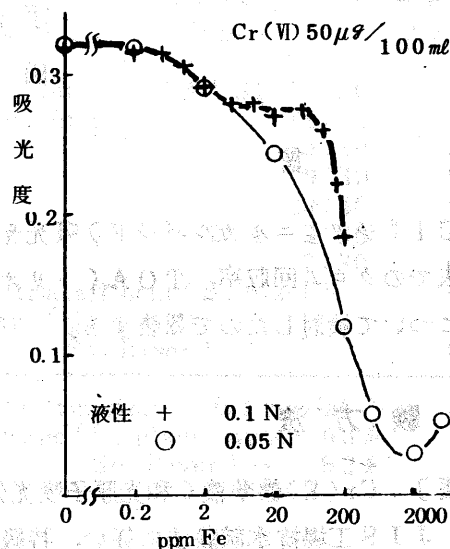


図-2 Fe(III) の発色妨害

しかし、スペクトルを見ると、 Fe(III) の共存で 541 nm の吸光度が低下し、反対に、紫外部に大きな吸収のある鉄と DPCI との錯体が形成して色調が変化する(図-3)。図-2によると、 $\text{Fe(III)} 1 \text{ ppm}$ と 2 ppm で、吸光度がそれぞれ 4% 、 9% 減少する。鉄 1 ppm 以上が共存する場合は、これに対して何らかの妨害対策が必要であり、とくに 50 ないし 100 ppm 以上では呈色の減少や変化量が大きく、鉄の除去が必要である。

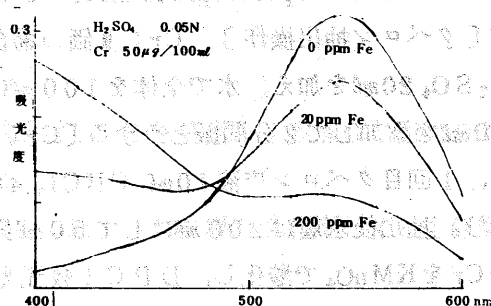


図-3 $\text{Cr(III)}-\text{DPCO}$ 錯体の Fe(III) によるスペクトル変化

2. Fe(III) のマスキング

検水に $5 \text{ w/v}\%$ KF 溶液または $13.6 \text{ w/v}\%$ KH_2PO_4 溶液それぞれ 1 ml を用いてマスキングを試みたが、 $\text{Cr(VI)} 50 \mu\text{g}$ で 0.07 N の酸性下、いずれの試薬においても、 $\text{Fe(III)} 1 \text{ ppm}$ で 5% の吸光度減少を示し、 10 ppm では明らかな色調の変化が見られ、 DPCI 吸光度法での適切なマスキング効果は見られなかった。

3. Cr の酸化還元反応

Cr の III 価から VI 価への酸化操作は、酸性下の KMnO_4 煮沸が一般的である。しかし、有機物がわずかでも入っている場合には煮沸の途中に MnO_2 を生じやすく、後の発色操作に好ましくない。アルカリ性下の酸化は容易で、 H_2O_2 や Br 水で酸化される。 Br 水の場合、 NaOH で $\text{pH } 9$ にした後、 Br 飽和水 0.5 ml を加えて煮沸すれば $50 \mu\text{g}$ の Cr(III) は十分酸化され、 $\text{ノニールフェノール } 100 \mu\text{g}$ の共存下においてもほぼ 100% 酸化された。一方、 VI 価から III 価への還元については酸性下の H_2O_2 、 Na_2SO_3 が有効であり、 DPCI 吸光度法で還元状態について確認したところ、 0.3% $\text{H}_2\text{O}_2 0.1 \text{ ml}$ 、または 0.5% $\text{Na}_2\text{SO}_3 2 \text{ ml}$ で $100 \mu\text{g}$ 量の Cr(VI) は 0.05 N 酸性下で完全に還元された。 H_2O_2 の場

合は、Cr(VI)の高い酸化電位のために還元剤となり、Feに対しては酸性下で酸化剤として働くため、クペロン抽出時のCrとFeに対して有効である。

4. クペロンによるFe(III)抽出後のCr回収率

J I S工場排水試験法には本法が記載されているが、Crの回収に問題があった。これはクペロンとCrとの何らかの反応により、Crが有機層へ抽出されるためと思いCr(VI)、Cr(III)、Cr(III)+Fe(III)の3とりの場合について抽出結果の比較を行った。表-1にCr回収量と回収率を示した。水層の回収Cr量は全水層の1/4量を灰化して求めたので、有機層の値と比較するためには、水層の値を4倍すればよい。CrがVI価の状態では、有機層へ数%抽出されたが、III価の状態ではほとんど抽出されなかった。3とりの場合のおおのの平均値の差の検定を行った結果($\alpha = 0.05$)、Cr(VI)の場合のみがCr(III)、およびCr(III)+Fe(III)と有意差があった。Crは、 H_2O_2 により還元しておくことにより、クペロン- $CHCl_3$ 抽出操作でのロスがなくなった。

5. TOA-MIBK原子吸光光度法³⁾のCr回収

本法で全Crを定量する場合、 $KMnO_4$ の添加量に応じて原子

表-1 クロム回収率

抽出層 原子価	水層(1/4量)		有機層 μg
	μg	%	
Cr (VI)	46.9	93.8	5.8
	46.2	92.3	9.0
	47.4	94.7	3.7
	45.9	91.8	8.0
	45.1	90.2	5.3
	(平均)	(46.3)	(92.6)
Cr (III)	47.0	94.0	0.0
	48.8	97.7	0.2
	49.3	98.7	0.0
	46.4	92.7	0.0
	49.7	99.3	0.0
	(平均)	(48.2)	(96.5)
Cr (III) + Fe (III)	50.3	100.6	—
	48.8	97.6	—
	49.4	98.8	—
	49.6	99.2	—
	50.3	100.6	—
	(平均)	(49.7)	(99.4)

表-2 $KMnO_4$ 添加量と指示値

0.3% $KMnO_4$ 量	0.05 ml	0.5 ml	5 ml
原子吸光 光度法 指示値	5.09	5.50	4.82
	5.10	5.53	4.87
	5.17	5.51	4.84
	(平均)	5.12	5.51
吸光光度法 指示値 (μg)	13.2	14.5	14.7
	13.2	15.1	15.8
	13.2	—	14.6
	(平均)	13.2	14.8
(比)	0.93	1.00	0.88
	(平均)	0.89	1.01

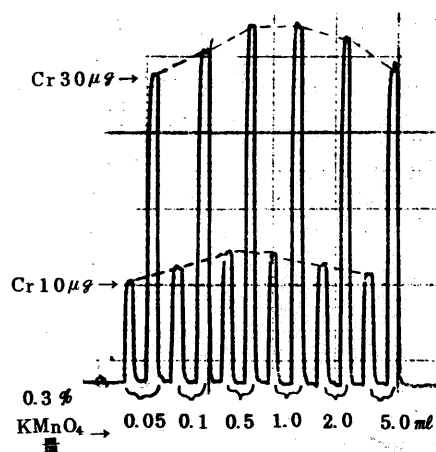


図-4 $KMnO_4$ 添加量と
原子吸光光度指示

バリアンテクトロン 1000
Cr 3 mA slit 0.2 358 nm
(C_2H_2/Air) = (2 l/6 l)
burner h 1.5
Damp A. exp. 2

吸光光度の指示値に差が生じ、0.5~1 ml (0.3%)で最大の指示値を示した(図-4)。表-2でも同じく0.5 mlであった。吸光光度法によるCr回収量の比から、 $KMnO_4$ が0.5 ml以上では、本操作における抽出条件での平衡量のCrが回収されたものと思われる。これは、水層の酸性条件下で

IV 結 語

参 考 文 献