

着色廃水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$ 定量における前処理について*

井上 充**・吉見 洋***・下場 淑子****

1. はじめに

近年の湖沼、内湾などの閉鎖水域における富栄養化現象を把握するのに関連して、工場排水や原水中に含まれる窒素化合物の測定機会が多くなっている。しかしこの場合、未処理の原水はもちろん処理水についても着色している例があり、発色操作を伴う、亜硝酸性窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$)、硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) についてはあらかじめ脱色のための前処理が必要である。

着色試料の脱色手段としては吸着¹⁾、凝集沈殿²⁾、抽出¹⁾ 操作等を応用した報告がされているが、操作が簡便で同一操作で $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{NO}_3\text{-N}$ 定量のための前処理も行える方法が望まれている。

そこで本研究は主に脱色が困難な染色排水を対象として種々の脱色方法を検討した。その結果、粉末活性炭-明バン併用による凝集沈殿法を適用すれば脱色率および $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の回収率ともに良好な結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 模擬染料溶液の調整

各種脱色方法による脱色効果を検討するため、模擬染料溶液を用いて行った。

表 1 各種模擬染料溶液濃度

染料の種類	濃度 (mg/l)	吸光度		
		410 nm	530 nm	最大吸収波長
分散染料 (Palanil)	100	0.31	0.34	0.66 (547 nm)
直接染料 (Black EX)	30	0.32	0.29	0.39 (535 nm)
塩基性染料 (Malachite Green)	9.6	0.34	0.28	1.5 (614 nm)
酸性染料 (Irgalan)	130	0.28	0.29	1.1 (633 nm)
硫化染料 (Sulfar blue)	170	0.29	0.33	0.67 (576 nm)
反応染料 (Drimalan)	18	0.27	0.35	0.38 (505 nm)

模擬染料溶液としては表 1 に示すように分散染料、直接染料、塩基性染料、酸性染料、硫化染料および反応染料について、一般によく使用されている染料をそれぞれ一種類ずつ用いた。各模擬染料溶液の吸光度は $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 定量時の測定波長 410 nm、530 nm において 0.3 付近となるように調整した。また、この時の最大吸光度は 0.38 から 1.50 の範囲であった。

2.2 脱色操作

2.2.1 粉末活性炭吸着による脱色操作

各種模擬染料溶液 50 ml ずつを 3 個の 200 ml 三角フラスコにとり、おのおのに粉末活性炭 (ダルコ G, 和光純薬) 10 mg, 25 mg, 50 mg を添加して 15 分間スターラーで攪拌し、沓紙 (東洋沓紙 No. 5 C) で沓過したのち、沓液を 410 nm, 530 nm および最大吸光度を示す波長での吸光度測定し、模擬染料溶液の吸光度より脱色率を求める。

2.2.2 明バン沈殿による脱色操作

各種模擬染料溶液 50 ml ずつを 3 個の 200 ml 三角フラスコにとり、おのおのに明バン溶液 (A1 として 2900 $\mu\text{g/ml}$) 1.0 ml, 1.5 ml, 2.0 ml 添加して、1N 水酸化ナトリウムまたは 1N 硫酸を用いて、pH 7 前後に調整し、15 分間スターラーで攪拌し、沓紙で沓過したのち、同様に脱色率を求める。

2.2.3 粉末活性炭-明バン併用による脱色方法

各種模擬染料溶液 50 ml ずつを 3 個の 200 ml 三角フラスコにとり、おのおのに明バン溶液 1.0 ml, 1.5 ml, 2.0 ml 添加して、1N 水酸化ナトリウムまたは 1N 硫酸を用いて、pH 7 前後に調整し、粉末活性炭をおのおのに 20 mg 添加して、15 分間スターラーで攪拌し、沓紙で沓過したのち、同様に脱色率を求める。なお、 $\text{NO}_2\text{-N}$

* Pretreatment for Determination of $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ in Colored Waste Water.

** Mituru INOUE, *** Hiroshi YOSHIMI (神奈川県公害センター) Kanagawa Prefectural Environmental Center.

**** Toshiko GEBA (北里大学 衛生学部) Faculty of Hygiene, Kitazato University.

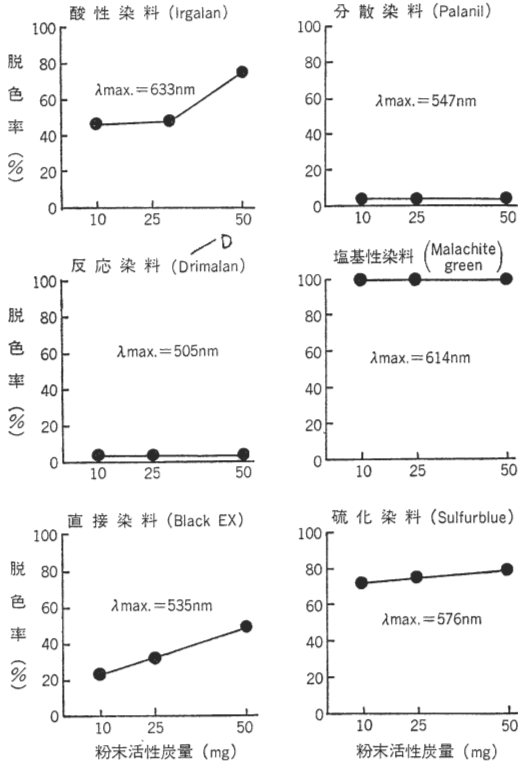


図1 粉末活性炭による脱色効果

(各染料の脱色率は410, 530 nm および最大吸収波長 (λ_{max}) においてほぼ等しかったので、λ_{max} での脱色率を示す)

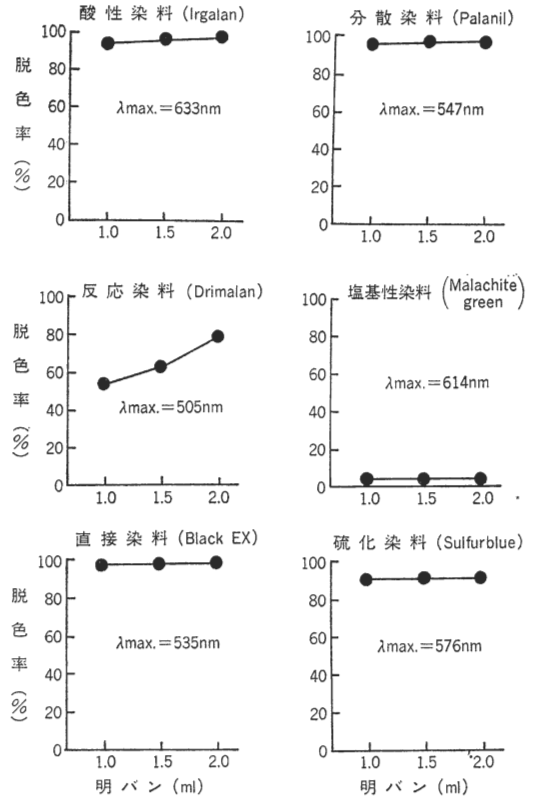


図2 明バンによる脱色効果

の測定にはスルファミン・ナフチルエチレンジアミン法 NO₃-N 測定にはサリチル酸ナトリウム法を用いた。

3. 模擬染料溶液についての脱色率

3.1 粉末活性炭処理による結果

粉末活性炭による各種模擬染料溶液の脱色率を図1に示す。塩基性染料は粉末活性炭 10 mg の添加量でほぼ100%の脱色率が得られたが、酸性染料、硫化染料は粉末活性炭 50 mg で約80%、直接染料は約50%であった。分散染料、反応染料は粉末活性炭 50 mg の添加量でも全く脱色されなかった。

3.2 明バン処理による結果

明バンによる各種模擬染料溶液の脱色率の結果を図2に示す。反応染料、塩基性染料以外は添加量 1 ml で約90%以上の脱色率が得られた。しかし、反応染料は 2.0 ml の添加量で脱色率はほぼ80%になったが、塩基性染料は添加量を増加しても全く脱色されなかった。

3.3 粉末活性炭-明バン併用による結果

粉末活性炭は塩基性染料に対して脱色率がよく、明バンは塩基性染料以外の染料に対して、脱色率がよいこと

がわかった。そこで両者の特徴を生かして、粉末活性炭-明バン併用による脱色率を検討した。粉末活性炭-明バン併用法での脱色率を試みるにあたって、粉末活性炭および明バン添加量を定めるために、それぞれの処理法での NO₂-N、NO₃-N の回収率を求めた。粉末活性炭処理での NO₂-N、NO₃-N の回収率結果を図3に示す。NO₂-N は10 mg から50 mg の間は95%以上の回収率があり、NO₃-N は10 mg から40 mg の間ではほぼ100%であった。

明バン処理による NO₂-N、NO₃-N の回収率は添加量

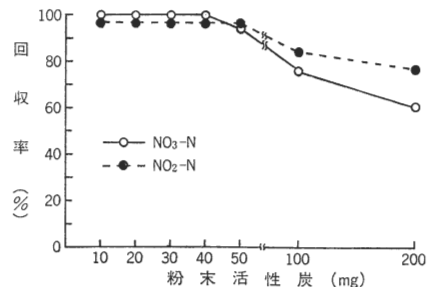


図3 粉末活性炭添加量と NO₂-N、NO₃-N の回収率 (NO₂-N: 1 μg, NO₃-N: 20 μg)

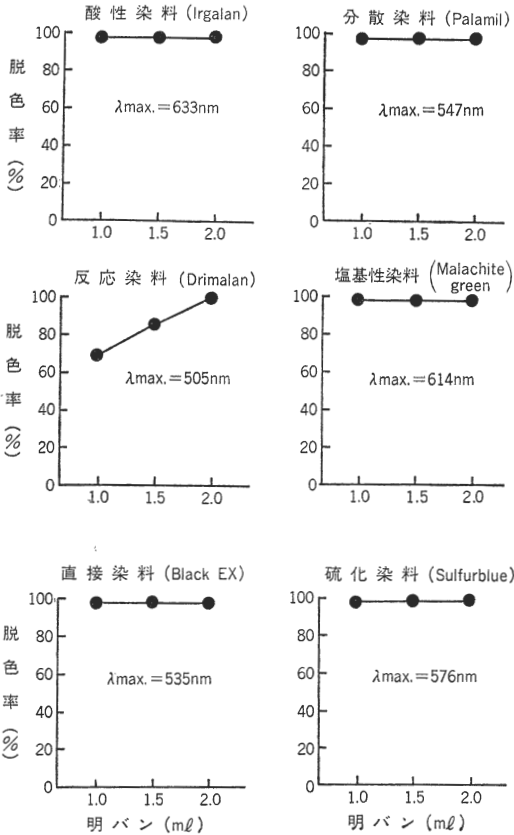


図4 粉末活性炭-明バン併用法による脱色効果
(粉末活性炭添加量：20 mg)

1～2 ml の範囲内の場合、ほとんど変化がなく、2 ml の添加で NO₂-N の回収率は97%、NO₃-N はほぼ100%であった。

以上の回収率の結果より、粉末活性炭-明バン併用法での粉末活性炭添加量は20 mg と一定にし、明バン添加量を1.0から2.0 ml の間とした。粉末活性炭-明バン併用法での脱色率の結果は図4に示してある。この方法によると反応染料以外は明バン(1 ml)-粉末活性炭(20mg)の併用でほぼ100%の脱色率が得られ、反応染料は明バン溶液を2.0 ml に増加することで、脱色率はほぼ100%になった。

4. 粉末活性炭-明バン併用法による NO₂-N、NO₃-N の回収率

4.1 検量線

粉末活性炭-明バン併用法での脱色操作による NO₂-N、NO₃-N 標準溶液の検量線を図5および図6に示す。検量線は両物質共に直線性を示したが、その傾きは脱色操作をしない場合と比較して NO₂-N で約8%、NO₃-N で

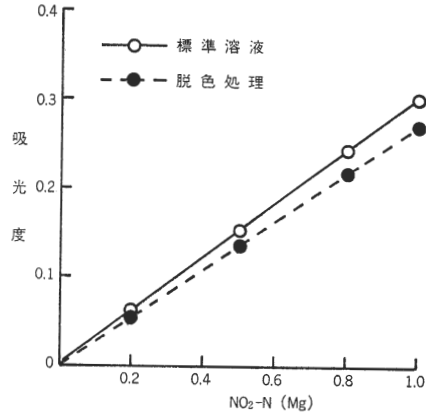


図5 NO₂-N の検量線と脱色操作の影響

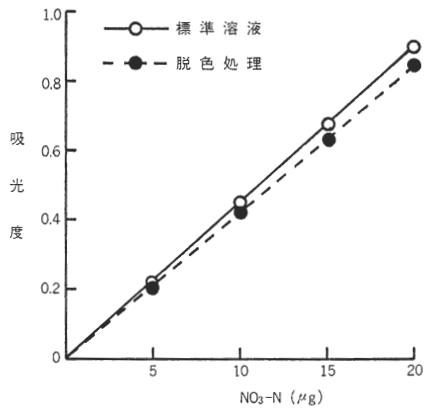


図6 NO₃-N の検量線と脱色操作の影響

4%低くなった。したがって、実測にあたっては標準溶液および試料水とも条件を一定にする必要がある。

4.2 模擬染料溶液への標準添加回収実験

各種模擬染料溶液に NO₂-N および NO₃-N 標準溶液を添加し、脱色操作をした時の NO₂-N および NO₃-N の回収率は表2に示す結果となった。硫化染料以外は、NO₂-N および NO₃-N 共に90%以上の回収率が得られたが、硫化染料では NO₂-N で67%、NO₃-N で39%と回収率は悪い結果であった。この原因は、硫化染料を調整

表2 各種模擬染料溶液へ NO₂-N および NO₃-N 標準添加と脱色操作による回収率

	濃度 (μg/ml)	回収率(%) ⁺					
		分散染料	直接染料	塩基性染料	酸性染料	硫化染料	反応染料
NO ₂ -N	0.1	95	96	95	96	67 (90) ⁺⁺	96
NO ₃ -N	2.0	94	98	91	94	39 (77) ⁺⁺	91

+ : 測定数3回の平均値 ++ : 酢酸亜鉛処理による値

表 3 粉末活性炭-明バン併用法による染色工場原水等の脱色効果

工場名	410 nm			530 nm			最大吸収波長		
	吸光度		脱色率 (%)	吸光度		脱色率 (%)	吸光度		脱色率 (%)
	脱色前	脱色後		脱色前	脱色後		脱色前	脱色後	
A 工場	0.79	0.00	100	0.82	0.00	100	0.83	0.00	100
B 工場	0.68	0.01	99	0.41	0.00	100	0.73	0.01	99
C 工場*	0.54	0.01	98	0.37	0.00	100	0.71	0.01	99
畜産排水	0.57	0.00	100	0.37	0.00	100	0.57	0.00	100

* 3倍に希釈

する際に添加される硫黄イオン (S²⁻) が発色を妨害していると考えられる。そこで、発色操作を行う前に硫黄イオンを酢酸亜鉛で沈殿除去したのち、脱色操作をしたところ、NO₂-N は90%、NO₃-N は77%と回収率の上昇が見られた。

5. 実排水についての応用結果

5.1 脱色率

粉末活性炭-明バン併用法で染色工場原水、家畜排水を脱色操作したところ410, 530 nm および最大吸光度における波長での脱色率は表 3 に示すように、いずれの場合も極めて良好な結果が得られた。ただし、表 3 において染色工場原水 C は 3 倍希釈した結果を示してある。原水 C の BOD は 3000 ppm と他の原水より非常に高く、粉末活性炭または明バンが有機性物質によって脱色の効力を失い、無希釈の場合の脱色率はわずかに 30% 程度しかなく、3 倍希釈によってほぼ 100% の脱色率が得られた。したがって、本法で脱色が効果的に行える限界は BOD 1000 ppm 以下の場合であると考えられる。

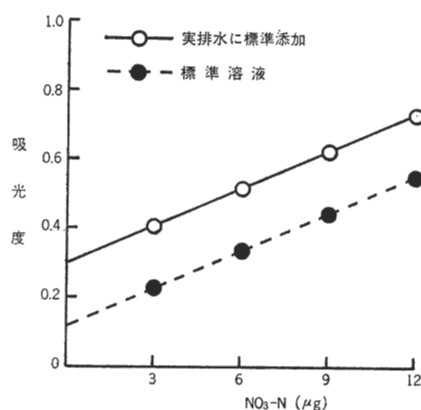
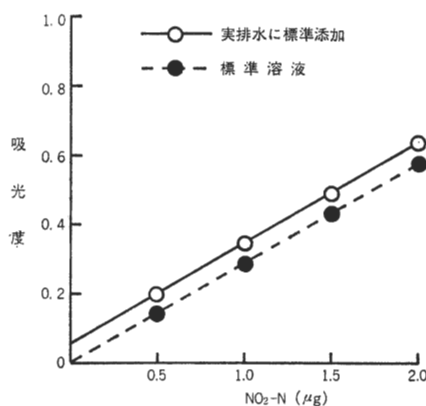
5.2 実排水への NO₂-N および NO₃-N 標準添加

C 工場の 3 倍希釈した原水へ NO₂-N, NO₃-N を標準添加したところ、図 7 および図 8 に示すような結果が得られた。実排水に標準添加した検量線は直線性を示し、脱色操作した標準溶液の検量線の傾とは同じであり、回収率はほぼ 100% であった。

6. まとめ

着色排水中に含まれる NO₂-N, NO₃-N を定量する際の前処理方法について、粉末活性炭および明バンを用いて検討した。その結果、粉末活性炭-明バン併用法は操作が簡単であり、脱色率、回収率とも良好で、染色工場原水にも十分適用できる有効な方法であることが明らかにされた。

実排水中の NO₂-N, NO₃-N を定量する場合には試料

図 7 NO₂-N 標準添加法による検量線図 8 NO₃-N 標準添加法による検量線

50 ml に粉末活性炭 20 mg, 明バン (Al として 2900 μg/ml) 2 ml を添加し、濾液について定量する。なお、本報告の概要は日本分析化学会 27 年会において発表した。

— 参考文献 —

- 1) 川名清子他：食衛誌, Vol. 12, No. 6 pp. 506~511
- 2) 日本規格協会：JIS K 0102—1971 の工場排水試験方法