水質試験法における濁度および透視度測定法について II^{*1}

濁度測定における諸条件の影響

末永 泉二 (国立公衆衛生院)^{*2}青木 鈴子 (東京薬科大学女子部)^{*3}On Turbidity and Transmittance Grade Tests for Water Analysis. II^{*1}
The Effect of Some Factors on Turbidity Measurement.

Senji Suenaga

(Institute of Public Health, Department of Public Health Pharmaceutics)^{*2}

Suzuko Aoki

(Tokyo Pharmacy College)^{*3}

Turbidity of the kaolin suspension was determined by absorbancy, light scattered intensity and visual turbidimetry, and the effect of kaolin particle size, etc., on the turbidity were discussed.

Turbidity of kaolin suspension varies according to particle size, principle of the measurement, kind of apparatus and coloring of the samples, etc.

Consequently, at least in water analysis, it is necessary to unify the method on light scattered intensity method or light absorbing method.

Light scattering method is excellent in sensitivity and range of the determination in instrumental measurements.

Visual matching nephelometry will be useful in waste water analysis, and may be better than transmittance grademetry.

(Received November 5, 1966)

ま え が き

第 I 報¹⁾においては、濁度に対する 4 種の測定方法による測定値が、粒度の差違によってかなりくい違うことを述べた。

本報では、各種の機器測定法、目視測定法について、粒度、濃度、色相および機器などの条件差による測定値の変動について実験した。

用いた測定法は、吸光度測定法、分散率測定法、分散光による目視比濁法、透過光による目視比濁法および透視度計法である。

なおカオリンなどの粒度の一定な濁度液の調製は第 I 報¹⁾に示した沈降法によるものである。

1. 吸光度測定法

濁度液の透過光には当然若干の分散光を含むから、吸光度は受光面の面積、液層と受光部との距離などに強く影響され、したがって機器の種類によって吸光度に差を生じるのは当然である。

光度計の種類による吸光度の差の程度をカオリン粒径差、吸収曲線および検量線について実験した。

1) 粒径について：カオリン粒径につき平均 $1.0\sim 1.5\mu$ を中心として 3 群にわかれ、日立分光光度計 EPU とベックマン分光光度計 DU との吸光度を TABLE I に示した (層長 10mm , 以下同じ)。

2) 吸収曲線：平均粒径 $1.0\sim 1.5\mu$ のカオリン濁度液 100mg/L につき、日立分光光度計 EPU, ベックマン分光光度計 DU, コールマン分光光度計および平間光電比色計によって吸収曲線を求めた。また着色濁度物質として、アラキダ土 (平均粒径 $1.0\sim 1.5\mu$) についても日立分光光度計 EPU による吸収曲線を求めた。Fig. 1 に結果を示す。

*1 本研究は第17回日本薬学会、衛生化学公衆衛生部会で発表した。前報 I：末永泉二、本誌、12, 214 (1966)。

*2 東京都港区芝白金台町1の39; Shiba-Shiroganedaimachi, Minato-ku, Tokyo.

*3 東京都台東区上野桜木町31; Ueno-Sakuragi-cho, Taito-ku, Tokyo.

TABLE I Absorbancy of Kaolin Suspension with Two Types of Spectrophotometer

Kaolin	Average Particle Size by Sedimentation Method	Hitachi EPU	Beckman DU
100mg/L	$<0.6\mu$	0.034	0.034
	$1.5\sim 1.0\mu$	0.326	0.154
	$>2\mu$	0.100	0.075
Japan Water Assoc. Method (old)		0.140	0.066

Fig. 1 Absorption Spectra of Kaolin Suspension by Four kinds of Spectrophotometer

H: Hitati photoelectric spectrophotometer
 HA: Hitati photoelectric spectrophotometer (upon Arakida Clay)
 B: Beckman photoelectric spectrophotometer
 C: Coleman photoelectric spectrophotometer
 HR: Hirama photoelectric colorimeter

Fig. 2 Calibration Curves of Kaolin Suspension (1.0~1.5 μ average particle size)
 H, B: refer to Fig. 1.

3) 検量線: 平均粒径1.0~1.5 μ のカオリン濁度液について、波長500m μ における日立分光光度計 EPU およびベックマン分光光度計 DU による検量線を Fig. 2 に示す。

以上1)~3)の結果から、濁度液に対する吸光度は、機器の種類によって、たとえばそれが同じベックマン型

Fig. 3 Calibration Curves of Kaolin Suspension Obtained by Simazu Kotaki Fluorometer and by Hirama Turbidimeter (broken line)

と称されるものであっても著しく異なり、その程度はさらにカオリン粒径によって影響されることが明かである。

吸収曲線は、可視部では短波長ほど吸光度が少しずつ高くなっている。多少着色した濁度液でも、その傾斜の程度は、白色の濁度液と全く異ならない。したがって一般の水質試験における濁度物質に関する限りは、特定の測定波長を定める必要はないようである。

またここに用いたカオリンについて、吸光度法による定量範囲は、測定波長500m μ 、層長10mmでカオリン20~250mg/Lである。

2. 分散率測定法

島津コタキけい光光度計 UM (淡黄色フィルター使用) および平間比濁計 (フィルターなし) を用いた。光源はいずれもタングステンランプである。検量線のみにつき実験した。

平均粒径1.0~1.5 μ のカオリン濁度液の2, 20, 50, 200, 500 および1,000mg/Lをそれぞれ標準として分散率100%に設定し、以上の各標準より低い数種の濃度のカオリン濁度液 (平均粒径1.0~1.5 μ) について分散率(%)を測定し検量線をつくった (Fig. 3)。

ここに用いたカオリンにつき、0.7~300mg/Lの範囲で定量可能である。0.5mg/L以下は誤差が大きく、500~1,000mg/L以上では分散率がかえって小さくなる。

3. 目視比濁法

井沢式濁度計を用い透過光の強さを測る方法と、分散光の強さを測る方法とを比較した。すなわち透過光の強さを測る方法においては、ヘーナー管2本を暗箱に並置し側方の窓を閉じ、下方の窓を開いて下方のみより光線を与え、ヘーナー管下方10cmの位置においた標識 (橙赤色地に白十字) の明暗を比較した (A法)。分散光の強さを測る方法においては、上記において側方の窓を開き、下方の窓を閉じて側方からの光線による分散光の明暗を比較した (B法)¹⁾。両者とも両ヘーナー管における濁度が一致したときの液高の比から濁度mg/Lを求める。比較用濁度標準液には、三晃堂カオリンから水道協

会法 (旧)²⁾ によって調製した濁度標準液 50 および 100 mg/L を用いた。

比較用試料液は、粒径につき平均1.0~1.5 μ を中心とした3組の濁度液 50~100mg/Lおよび水道協会法 (旧) チンダル法用アルミナゲル標準液である。

結果を TABLE II に示す。数値は水道協会法 (旧) 濁度標準液 (50 および 100mg/L) に対する試料液 (50 および 100mg/L) の示す相対濁度¹⁾を表わす。

TABLE II Difference between Light Absorbing Method (A) and Light Scattering Method (B) in Visual Matching Turbidimetry with Hener Tubes

Kaolin	>1.5 μ particle size	50mg/L	100mg/L
Method (A)		—	86
" (B)		38	90
Kaolin	1.0~1.5 μ particle size	50mg/L	100mg/L
Method (A)		109	—
" (B)		124	250
Kaolin	<1.0 μ particle size	50mg/L	100mg/L
Method (A)		—	37
" (B)		53	100
Alumina gel	Concentration Ratio		
	1	2	
Method (A)	—	320	
" (B)	51	110	
Absorbancy (500m μ)	15	47	

粒径 1 μ 以下のカオリン濁度液およびアルミナゲル濁度液の場合、2法による測定値間に大きな差違が認められる。すなわち粒径 1 μ 以下のカオリン濁度液では、A法にくらべてB法が約3倍大きい値を示し、逆にアルミナゲル濁度液ではB法にくらべてA法が約3倍大きい値を示している。

アルミナゲルは粒子が大きい (この場合沈降速度は1時間以内である) のものと考えれば、以上の結果は第I報における Fig 1 の結果に一致する。

4. 各測定方法における色相の影響

吸光度測定法、分散率測定法、目視比濁法および透視度測定法において、液の着色、カーボンによる黒色および濁度粒子の着色による濁度測定値への影響を実験した。

吸光度法は日立分光光度計 EPU 500m μ 10mm, 分散率法は島津コタキけい光光度計 (淡黄色フィルター使用), 目視比濁法は3.の分散法 (B法), 透視度は30cm 高の透視度計を用いひらがな5号活字標識によった。

液の着色には、吸光度 (500m μ) に影響の強い赤色や

用いコバルト塩溶液によった。

カーボンによる着色はカーボンブラック (粒径 65m μ) を少量の界面活性剤 (Tween 80) で十分に分散させた液を用いた。

着色濁度粒子は、ほぼ紅原料の赤色粉末を用い、これを水洗し可溶性色素を除いて用いた。

着色物質の、カオリン濁度値に対する影響を以下の方法で実験した。

吸光度および分散率法では、まずカオリン濁度液の測定値 (吸光度および副標準に対する分散率%) を求め、つぎに着色物質液につき同様に測定値を求め、さらにそれぞれ両測定値の和を算出した。またカオリン濁度原液 (上記カオリン濁度液の2倍濃度) と着色物質原液 (同じく2倍濃度) との等容混液について同様測定値を求め、この値と上記の和 (理論値) とを比較した。

目視測定においては、カオリン濁度液を、カオリン濁度原液と着色物質原液との等容混液と直接比濁し、あるいはそれぞれ透視して両者の相違を検討した。

なお着色粒子の場合は、着色の影響のほか着色に関係しない粒子表面からの分散光も存在するので、対照として着色粒子に類似した性質の白土懸濁液を用い、これも着色物質液と同様に取扱った。

結果を TABLE III に示す。

吸光度法において、液の着色に基づく吸光度はほとんどそのまま濁度による吸光度に加算される。カーボンによる場合、カーボン自体による吸光度が加算される外、カオリン粒子による分散光を吸収して吸光度はさらに大きくなる。この際カーボンの粒径および液の濃度 mg/L から見ても、粒子自体よりも黒色による吸収が著しいことが明かである。分散粒子自体に着色 (赤色) が存在する場合、白色粒子にくらべ、ほとんど吸収 (500m μ) に差が生じない。2. においてアラキダ土の吸収曲線がカオリンのそれと差違が認められないのは、この結果からも当然といえる。

分散率法において、液の着色とカーボンによる黒色は分散光を吸収して測定値を著しく小さくする。また分散粒子の着色は分散をかなり弱める。

目視比濁法は、カーボンによる黒色が目測にかなりの支障を与え誤差を大にするが、液の着色および分散粒子の着色は、色相の相違にもかかわらず測定値にそれほど影響を与えないようである。

目視法としての透視度法においては、カーボンによる黒色が測定値にとくに強く影響するが、液の着色と分散粒子の着色はそれほど影響しない。

TABLE III The Effect of Color on the Turbidity

(1) Absorbancy (500 m μ 10mm)

Kaolin Suspension (1~1.5 μ) I mg/L Abs.		Coloring Matter Solution or Suspension II mg/L Abs.		Abs. I + II (Calurated)	Mixture of I and II* Abs.	
100	0.312	Cobalt salt	100	0.123	0.435	0.410
"	0.315	Carbon black	9.8	0.215	0.530	0.575
"	0.312	Insoluble red colored clay (300 mesh passed)	50	0.062	0.374	0.378
"	0.312	White clay (300 mesh passed)	50	0.060	0.372	0.372

(2) Light scattered intensity %

mg/L	%		mg/L	%	% I + II	%
100	48	Cobalt salt	100	0	48	38
"	41	Carbon black	9.8	17.5	58.5	38.5
"	48	Insoluble red colored clay (300 mesh passed)	50	17	65	57.5
"	48	White clay (300 mesh passed)	50	13	61	63

(3) Visual matching nephelometry with Hener tubes (10/mached column length)

Kaolin Suspension (1~1.5 μ) I mg/L 10/cm		Coloring Matter solution or suspension II mg/L 10/cm		Mixture of I and II* (I) vs (I + II) 10/cm
10	1.0	Cobalt salt	10 —	1.0
"	"	Carbon black	2 —	0.98~1.25
"	"	Insoluble red colored clay (300 mesh passed)	5 —	1.38
"	"	White clay (300 mesh passed)	5 —	1.30

(4) Visual extinction turbidimetry (Transmittance grademetry)

(Length (cm) of column when the mark just disappears)

Kaolin Suspension (1~1.5 μ) I mg/L cm		Coloring Matter solution or suspension II mg/L cm		Mixture of I and II* cm
10	21.5	Cobalt salt	10 —	21.5
"	22.5	Carbon black	2 —	13.5
"	21.5	Insoluble red colored clay (300 mesh passed)	5 —	19.5
"	21.5	White clay (300 mesh passed)	5 —	17.0

* In mixture of I and II, concentration (mg/L) of kaolin or coloring matter is equal to I or II.

むすび

濁度の測定値は、用いる測定原理、機器の種類によって影響されるほか、分散粒子の状態によってその影響の程度も相違する。

少なくとも水の分析において公的な濁度測定法を定め

る場合、透過光法か分散光法かに統一する必要がある。

機器による場合、吸光度法において吸光係数は濁度の標準にはならない。また分散率法は鋭敏度、定量範囲において吸光度法より優れている。

下水試験法においては、濁度測定法に透視度計法のみ

を採用しているが、その理由の一つは比濁における色相の障害であるといわれる。しかし本実験の結果では、目視比濁法における色相の影響は透視度計法にくらべて決して大きくなかった。むしろ下水の着色が黒灰色を帯びる場合、透視度計法の方が影響を受け易いように思われる。

文 献

- 1) 末永泉二：衛生化学，12，214 (1966)。
- 2) 日本水道協会：“上水試験法 (1960)” 日本水道協会。
- 3) 日本薬学会編：“衛生試験法注解(1965)”，金原出版。

大気汚染度測定法に関する研究 I

活性炭塗布ろ紙法によるイオウ酸化物の測定

池 田 坦 (岐阜薬科大学*1)

Studies on Detection of Air Pollution. I

Detection of Sulfur Oxide by Active Carbon Filter Paper Method.

Taira Ikeda (Gifu College of Pharmacy*1)

The application of the active carbon filter paper method for detection of sulfur oxide in air was studied. Active carbon powder was mixed with tragacanth gum solution, and the mixture was plastered on Tōyō filter paper No. 26 in 100 cm². It was found that the result of measurement by this method was inferior to filter paper method. But the addition of sodium acetate to the active carbon powder improved this method and good results were obtained.

(Received July 8, 1966)

緒 言

一定期間内における大気中のイオウ酸化物測定には二酸化鉛法とアルカリろ紙法とが用いられてきた。アルカリろ紙法¹⁾は二酸化鉛法に比べて、イオウ酸化物以外に二酸化窒素、塩素イオンなどの酸性ガスによる汚染度を測定できること、捕集剤の品質が測定値に影響しないこと、測定操作が簡便であることなどの長所を有している。最近ではアルカリろ紙法によって大気中のイオウ酸化物を測定することが多くなってきた。筆者らはイオウ酸化物測定に活性炭の気体吸着能を用い、活性炭をろ紙に塗布し、アルカリろ紙と同様に一定期間放置する方法を検討した。各種気体の活性炭による吸着保持量を比較すると²⁾ 二酸化イオウの吸着保持量は 20°C, 760 mm Hg において 10% で、CO₂, CO, NH₃ などの吸着保持量がきわめて小さいのに比べると多いが、このままではやや吸着され難い。しかしながら二酸化イオウ除去を目的としたエアクリナーに活性炭を用いてすぐれた効果を収めているものがあり³⁾、その二酸化イオウ吸着能は注

目すべきものである。有井³⁾によれば空気中に存在する程度の二酸化イオウの濃度では活性炭による二酸化イオウ吸着量はその圧すなわち濃度に比例すると見なしてよい。一方活性炭の溶液中における吸着量はその pH によって変動し、pH 8 以上では負の荷電を有する物質の吸着量が多くなることが知られている⁴⁾。これらの知見にもとづき、アルカリ性物質を添加した活性炭をろ紙に塗布して空気に放置すればイオウ酸化物の捕集が行なわれ、空気中のイオウ酸化物の測定に用いるのではないかと考え、実験を行ない知見を得たので報告する。

1. 実験方法

1) 活性炭塗布ろ紙の調製：東洋ろ紙 No. 26 を 5 × 13 cm に切り、10 × 10 cm に切ったガーゼを 1% トラガントゴム溶液 5 ml ではりつけ、一夜放置後、両端 1.5 cm を除く中央部 5 × 10 cm の両面に、粉末活性炭 0.6 g と 1% トラガントゴム溶液 4 ml を混和したものを塗布し、一夜風乾後ビニール袋に入れてデシケーター中に保存した。ガーゼを用いたのは炭末が脱落するのを防止するため、塗布量を増加する際にはガーゼを 2 枚用いると脱落防止効果がよい。用いた活性炭は T 社の水蒸気賦

*1 岐阜市三田洞 492-36; Mitahora 492-36, Gifu-City