

## 1. はじめに

六価クロムの分析法の一つにジフェニルカルバジド吸光光度法がある。本法は、試料中の六価クロムが発色試薬であるジフェニルカルバジド溶液と反応し、生成する赤紫色の錯体の吸光度を測定する方法である。試験操作が簡便であることから広く用いられており、当所でも本法により六価クロムの分析を実施している。

しかし、本法は、試料中の夾雑物質の影響により、発色妨害が見られることがある。当所において発色妨害（ジフェニルカルバジド溶液を添加すると呈色し、硫酸を添加すると消色）が見られた試料について、還元性物質により六価クロムが三価に還元された可能性を考え、JIS K 0102 65.2.1 備考 9 を基に還元性物質の除去操作を行ったところ、回収率は 12.6%であった。JIS には試薬の添加量等の詳細な記載がないため、還元性物質の除去操作の詳細な条件について検討を行った。

## 2. 方法

### 2.1 詳細条件の検討

備考 9 を基にした分析法のフローを図 1 に示す。試料は通常の分析方法では妨害により回収率が低かったものを用い、妨害の影響を減らすため試料量を 10 mL とした。

試料 10 mL に亜硫酸ナトリウム 0.01 g を加え振り混ぜて十分に溶かした後、次亜塩素酸ナトリウム (5 %) 0.25～3 mL、塩化ナトリウム 0.5 g を加え振り混ぜた。その後、(1+9)硫酸 2.5 mL を加え、窒素ガスでバブリングし、過剰な次亜塩素酸ナトリウムを分解し除去した。ジフェニルカルバジド溶液 (10 g/L) 1 mL を加え、試料を 50 mL に定容し、紫外可視分光光度計で 540 nm の吸光度を測定した。なお、窒素ガスのバブリング方法は、窒素ガス配管につながるチューブの先にパストゥールピペットを挿し、パストゥールピペットの先端を試料が入った比色管に入れ、試料が溢れない程度にガスを流した。

1 で述べた回収率が低い原因として、次亜塩素酸ナトリウムの分解で生じた塩素または還元剤が残っている可能性を考え、以下①及び②について検討し、添加回収試験を行った。

#### ① 窒素ガスバブリング時間

超純水 40 mL に次亜塩素酸ナトリウムを 1～3 mL 添加し、窒素バブリング時間 30 分とした。

#### ② 次亜塩素酸ナトリウムの添加量

試料 10 mL に次亜塩素酸ナトリウムを 0.25～3 mL 添加した。

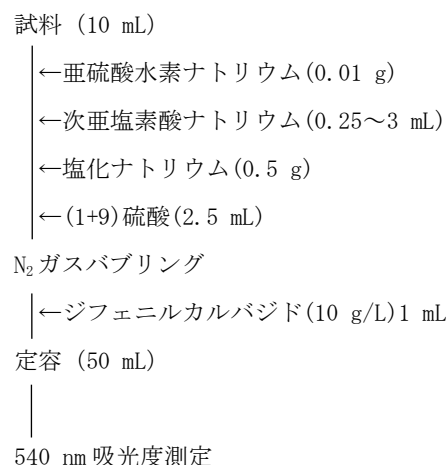


図 1 還元性物質の除去操作スキーム

## 2.2 還元剤除去の簡易判別方法

超純水 10 mL に還元剤として亜硫酸水素ナトリウムを 0~0.5 g 添加し、図 1 の操作を次亜塩素酸ナトリウムの添加量 3 mL で行った。回収率の結果から、次亜塩素酸ナトリウム及び(1+9)硫酸添加時の色相及び臭気による還元剤除去の判別方法を検討した。

## 3. 結果・考察

### 3.1 詳細条件の検討

#### ① 窒素ガスバブリング時間

超純水 40 mL に対して、次亜塩素酸ナトリウムの添加量 3 mL までは、窒素バブリング時間 30 分で十分な回収率となった(図 2)。

#### ② 次亜塩素酸ナトリウムの添加量

試料 10 mL に次亜塩素酸ナトリウムを加え、窒素ガスバブリング時間を 30 分としたときの回収率を図 2 に示す。

次亜塩素酸ナトリウムの量を増やすとともに回収率が増加し、試料 10 mL に対し次亜塩素酸ナトリウムを 3 mL 添加した場合、回収率 75.5% となった。

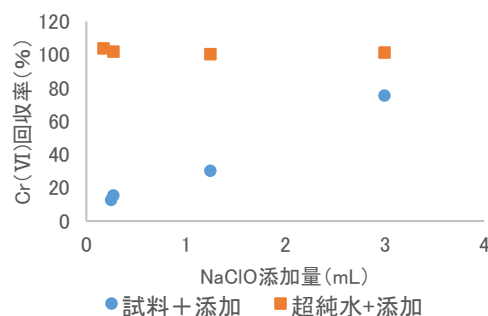


図 2 NaClO 添加量の検討

### 3.2 還元剤除去の簡易判別方法

超純水に還元剤として亜硫酸水素ナトリウムを 0~0.5 g 添加した場合の還元剤除去操作における色相、臭気及び回収率を表 1 に示す。亜硫酸水素ナトリウムを添加しない場合、図 1 の操作における次亜塩素酸ナトリウム添加時は淡黄色、(1+9)硫酸添加時は黄色で塩素臭であった。一方、亜硫酸水素ナトリウムを添加するにしたがって回収率は低下し、色相及び臭気に違いが見られた。このことから、還元剤の除去が十分であるかは、分析操作の各段階における色相及び臭気から簡易的に判断できる可能性が示唆された。

表 1 還元剤除去操作における色相、臭気及び回収率

項目		NaHSO <sub>3</sub> 添加量 (g)		
		0	0.15	0.5
色相	NaClO 添加時	淡黄色	淡黄色	無色
	(1+9)H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 添加時	黄色	淡黄色	無色
臭気	(1+9)H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 添加時	塩素臭	塩酸臭	塩酸臭
回収率 (%)		104	6	1

## 4. まとめ

ジフェニルカルバジド吸光光度法による六価クロム分析の際、発色妨害が見られた試料について還元性物質の除去操作の最適な条件の検討を行ったところ、試料 10 mL に対して次亜塩素酸ナトリウムの添加量を 3 mL、窒素ガスバブリング時間を 30 分とすることで、添加回収試験の回収率が 75.5% となった。また、還元剤の除去が十分であるかは、還元剤除去操作の各段階における色相及び臭気から簡易的に判断できる可能性が示唆された。