

# ジフェニルカルバジド法によるクロム定量の際の妨害成分 鉄(III)のピロリン酸ナトリウムによるマスキングの検討

西井戸 敏夫 高橋 淑子

## 1 はじめに

クロムの分析法として最も一般的なジフェニルカルバジド法は第二鉄イオンの妨害があり(図1), このため鉄が共存する試料中のクロムの定量に際してはその妨害に対して十分な配慮が必要である。すなわち鉄(III)を含む試料では、鉄とクロムを分離するか、鉄を適当なマスキング剤によってマスクする方法が用いられ、前者では沈殿分離や溶媒抽出による方法が知られており、後者ではりん酸などを用いる例<sup>1)</sup>がある。その他、試料に含まれる鉄と同量の鉄を添加して作成した検量線を用いる方法もある。しかしながら一般に操作としてはこれらの方法のうちではマスキングが最も簡便である。

ピロリン酸イオンは第二鉄イオンとの錯形成反応の安定度定数がきわめて大きい<sup>2)</sup>ことからマスキング剤として有効であると思われ、これまでも衛生試験法注解<sup>3)</sup>にピロリン酸ナトリウムを用いる鉄のマスキングが記載

されている。ただし同注解では、吸光度を測定する発色溶液中の鉄の濃度が50ppm以上になるとピロリン酸ナトリウムを添加してもその妨害を防ぐことができない旨が述べられているが、これはピロリン酸ナトリウムの添加量に関係があるように思われる。筆者らはピロリン酸ナトリウムの添加量を増加すれば、さらに多量の鉄をマスキングすることが可能ではないかと考え、ピロリン酸ナトリウム量と鉄(III)のマスキング効果についての検討を行ったところ良好な結果が得られたので、以下にこれを報告する。なお衛生試験法注解では吸光度測定用発色溶液中のピロリン酸ナトリウムの濃度は0.1%である。

## 2 実験及び結果と考察

### (1) ピロリン酸ナトリウムの濃度

メスフラスコ 50ml にクロム(VI) 0.05mg をとり、これに鉄(III) 0, 1, 5, 10, 20mg をそれぞれ加えたのち、5%ピロリン酸ナトリウム溶液 1, 5, 10ml を加え、以下 JIS K0102 の 51.2 に定めるジフェニルカルバジド法<sup>4)</sup>の操作にしたがって吸光度を測定した。この操作で発色溶液中のピロリン酸ナトリウムの濃度は最終的にそれぞれ 0.1, 0.5, 1.0% となる。得られた結果を表1に掲げた。

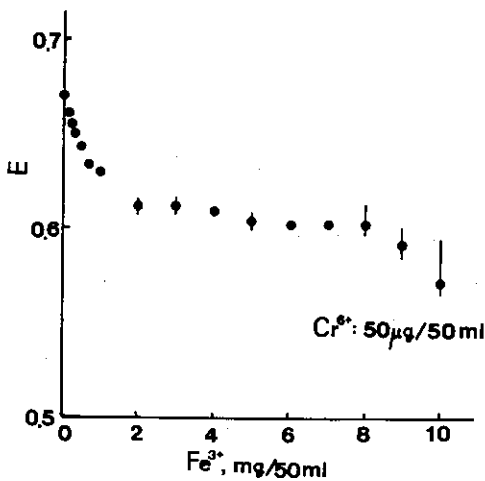


図1 ジフェニルカルバジド法における鉄の妨害

表1 ピロリン酸ナトリウム濃度と吸光度

mg/50ml		Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , %			
Cr <sup>6+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	0	0.1	0.5	1.0
0.05	0	0.628	0.680	0.680	0.672
"	1	0.632	0.678	0.680	0.672
"	5	0.596	0.670	0.677	0.665
"	10	0.581	0.659	0.660	0.649
"	20	—	白濁	0.642	0.630

同表から明らかなようにピロリン酸ナトリウムの添加によって第二鉄イオンの妨害を抑制できる。発色溶液 50ml 中の第二鉄イオン量が 10mg 以下のときにはピロリン酸ナトリウム濃度が 0.1% と 0.5% との間で差は認められない。ただし、第二鉄イオン 20mg 共存時ではピロリン酸ナトリウムの濃度が 0.1% の場合白濁が生じ吸光度の測定が不能となった。この原因は明らかでないが、再三、同じ現象が認められた。1.0% のものはやや吸光度の低下が認められる。

以上からピロリン酸ナトリウムは発色溶液中の濃度として 0.5% が最も適当であると考えられる。

(2) 発色時の温度

メスフラスコ 50ml にクロム(VI) 0.05mg、鉄(III) を 0, 1, 5, 10, 20mg を加え、これらに 5% ピロリン酸ナトリウム溶液 5ml をそれぞれ加えたのち液温を正しく 10, 15, 20℃ に保ち、以後 JIS 法の操作にしたがって吸光度を測定した。結果を表 2 に示す。

表 2 発色時の温度と吸光度

mg/50ml		温 度 ℃		
Cr <sup>6+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	10	15	20
0.05	0	0.672	0.680	0.663
"	1	0.672	0.680	0.663
"	5	0.665	0.677	0.651
"	10	0.655	0.660	0.640
"	20	0.638	0.642	0.611

Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : 0.5%

発色時の温度はピロリン酸ナトリウムを添加したときでも JIS 法に定めるとおり 15℃ が最も適当である。

(3) 検量線

ピロリン酸ナトリウム 0.5% を添加したときの検量線を図 2 に示した。直線性は良好であり、また同図の結果はピロリン酸ナトリウムを添加しないときの検量線と完全に一致した。このことはクロムの定量範囲の全域にわたってピロリン酸ナトリウムの影響がないことを示している。

3 結 論

ピロリン酸ナトリウムは第二鉄イオンのマスクングに効果がある。発色溶液中のピロリン酸ナトリウム濃度を

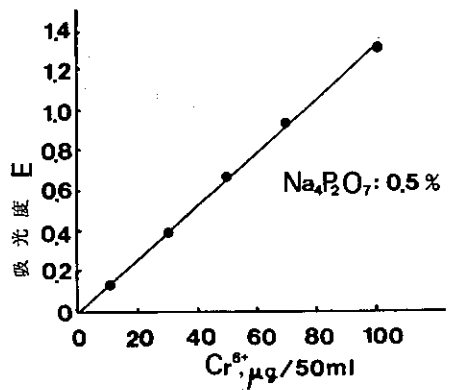


図 2 ピロリン酸ナトリウム共存時の検量線

0.5% とすると第二鉄イオンの共存量が 5mg 以下の場合は吸光度の低下はほとんど見られない。10mg では吸光度が 1~2% 程度低下するが、実用上問題にならない。20mg 共存では 5% 程度低下する。したがって発色溶液中の鉄量が 10mg 以下となるように試料を採取し、JIS 法にしたがって操作し、ジフェニルカルバジド溶液を添加する前に 5% ピロリン酸ナトリウム溶液 5ml を加え、液温を正しく 15℃ としたのちジフェニルカルバジド溶液を加えることにより第二鉄イオンの妨害を受けることなくクロムを定量することができる。

本報告はクロム(VI)について検討したものであるが、全クロムの定量にも適用できると考えられ、衛生試験法注解で述べる 50 ppm の 4 倍量すなわち 200 ppm までの鉄(III)の妨害を抑制できる。なお、ピロリン酸ナトリウムを加えた発色溶液は、発色後 1 時間の測定でわずかに吸光度の低下が見られたが、その変化率は 1% 以下であった。

参 考 文 献

- 1) 及川紀久雄, 環境試料中のクロムの分析について ppm, № 2, p.31 (1976).
- 2) アンデルス・リングボム (田中信行, 他, 訳), "錯形成反応," 産業図書 (1965), p.287
- 3) 日本薬学会編, "衛生試験法注解", 金原出版 (1973), p.299.
- 4) 日本規格協会, JIS K0102 (1971), P.148.