報 文

o-フェニレンジアミン-過酸化水素反応を利用する淡水中の 極微量クロム(VI)の接触定量と現場分析

新藤 純平^{1,2}, 川久保 進^{®1}, 山野井 崇¹, 鈴木 保任³

試料を採取現場で分析する方法は環境汚染の監視に有用であるが、環境基準濃度を測定できる高感度な方法は少ない。本研究では、過酸化水素による *o*-フェニレンジアミン (OPDA) の酸化反応におけるクロム(VI)の触媒作用を利用し、反応10分後に生成したOPDA酸化物の吸光度を430 nmで測定するクロム(VI)の定量法を開発した。本法の検出限界は1 µg L⁻¹で、0~1 mg L⁻¹が定量できた。マスキング剤を使ってクロム(III)、鉄、銅に対する選択性を向上させた。現場分析では、煩雑な反応温度の制御を避けるため、吸光度と現場の反応温度を測定するだけで一定の反応条件の吸光度値に換算する計算法を考案し、現場での温度の制御と検量線の作成を不要にした。自作の小型比色計を使って検出限界3 µg L⁻¹で0~1 mg L⁻¹のクロム(VI)が簡便に現場定量できるようになった。本法を河川水と工場排水に応用し、本法の有用性を明らかにした。

1 緒 言

水質汚染の監視や保存しにくい物質を分析する場合、試料採取現場で測定できる分析法が有用である。環境水に含まれるクロムは、主に三価と六価のイオンとして存在し、国際がん研究機関 (IARC) はクロム(VI)の化合物のみに発がん性を認めている¹⁾。世界保健機構 (WHO) は飲料水の暫定的水質基準をクロムの全濃度で0.05 mg L⁻¹とし²⁾、日本では水道水中のクロム(VI)を0.05 mg L⁻¹で規制している³⁾。河川水中のクロムの平均濃度は0.0007 mg L⁻¹と低く⁴⁾、バックグラウンド濃度レベルから監視するには0.001 mg L⁻¹程度を検出できることが望まれる。土壌抽出液の現場分析のために開発したジフェニルカルバジド (DPC) 吸光光度法では0.008 mg L⁻¹のクロム(VI)が検出できるが⁵⁾、酸性で反応させるためフミン物質が共存するとクロム(VI)がクロム(III)に還元される危険性がある。一方、触媒反応を利用する吸光光度法 (接触法) は、平衡反応を利用するDPC吸光光度法に比べて感度がよく^{6)~8)}、反応温度を制御する装置が不要になれば⁹⁾現場分析に使える。2-アミノフェノールの酸化発色反応を利用する接触法⁷⁾では、クロム(VI)の検出限界は0.1 µg L⁻¹であるが、妨害成分を共沈分離で除く必要があった。また、空試験の反応が

進みやすく反応温度の制御が必要であった。2,3,4-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸塩の酸化発色反応を利用する接触法⁸⁾では、クロム(VI)の検出限界は0.02 µg L⁻¹であるが、試薬の合成が必要であり、酸性で反応させるためフミン物質によるクロム(VI)の還元が心配される。本研究では、新しい反応系として中性に近い溶液で反応する系として過酸化水素による *o*-フェニレンジアミン (OPDA) の酸化反応を利用する高感度なクロム(VI)の接触定量法を開発し、この方法を基に実験室の外でも簡便に現場分析する方法を考案した。本法を河川水と工場排水に応用してその有用性を明らかにした。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

試薬は特記しない限り市販特級品を用い、水はヤマト科学製オートピュアWT100Uで精製したものを用いた。水酸化ナトリウム溶液や塩酸の溶液は関東化学製高純度試薬Ultrapur[®]を使った。クロム(VI)標準溶液は、二クロム酸カリウムを水で溶解したもの [1.00 クロム(VI) g L⁻¹] を適宜水で希釈して調製した。OPDA溶液は、*o*-フェニレンジアミン試薬を水で溶解し、冷蔵庫 (5℃) 内に保存して1日以内に使用した。

実験室で分析する場合、島津 UV-160A (あるいは UV 2550) 分光光度計に角型ガラス製セル (光路長 1 cm) を装着して吸光度を測定した。恒温水槽 (25 ± 0.1℃) の水を分光光度計のセルホルダーに循環させ、一定の反応温度で吸光度を測定した。現場分析する場合、RGB 発光ダイオードの青

[®] E-mail: akawakubo@yamanashi.ac.jp

¹ 山梨大学大学院医学工学総合研究部機能材料システム工学専攻: 400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11

² 株式会社環境技術センター: 101-0052 東京都千代田区神田小川町 1-8

³ 山梨大学機器分析センター: 400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11

色光（最大発光波長 470 nm, バンド幅 30 nm）を光源とし、発色溶液を通過した光をフォトダイオードで検出する小型比色計（10×7×5 cm, 280 g）を自作し¹⁰⁾、吸光度の測定に使った。試料水の汙過にはアドバンテック東洋製 LABODISC® 膜フィルターユニット（孔径 0.45 μm, 酢酸セルロース製フィルター）を用いた。試料を分析する場合は Eppendorf Reference® マイクロピペット（10～100 μL, 100～1000 μL 可変型）を使って溶液を採取した。

2.2 分析操作

採取現場で水試料を汙過した後、汙液を試料としてポリスチレン製容器（容積 120 cm³）に入れた。実験室で分析する場合、持ち帰った試料を 5℃ の冷暗所に保存し、分析する前に試料を室温で放置した。また、OPDA 溶液以外の試薬溶液と水は恒温水槽で反応温度（25 ± 0.1℃）に保った。50 mM OPDA 溶液 0.4 mL を共栓付きガラス製試験管（容積 20 cm³）に採り、恒温水槽内に 3 分間放置して反応温度にした後、酢酸塩緩衝溶液（0.5 M 酢酸ナトリウム－0.060 M 酢酸）0.5 mL と試料を加え、水で 4.75 mL とした。10 M 過酸化水素溶液 0.25 mL を加えて反応を開始させた。反応溶液（5 mL, pH 5.5）を手早く混合し、その一部をセルに移し、分光光度計で 430 nm の吸光度を測定し、反応時間 10 分における吸光度を求めた。試料の代わりにクロム(VI) 標準溶液を用い、クロム(VI) 濃度と吸光度の関係を求めて検量線を作成した。鉄をマスキングする場合、酢酸塩緩衝溶液の後に 0.1 M ニリン酸ナトリウム溶液 0.2 mL と 1 M 塩酸 0.04 mL を加えた。銅をマスキングする場合、さらに 1 mM *trans*-1,2-シクロヘキサジアン四酢酸 (CyDTA) 2.0 mL を加えた。

現場分析する場合、OPDA 溶液は携帯用アイスボックスに入れて約 5℃ に冷やして携帯した。分析を始める前に、試料、試薬溶液、水を分析場所に放置してすべての溶液の温度を同じにした。その場所の水温（ T , K）を測定し、反応時間（ τ , min）を式(1)より算出した。

$$\tau = \tau_0 \exp[7.65 \times 10^3 (1/T - 1/T_0)] \quad (1)$$

ここで τ_0 は検量線の作成時の反応時間（10 分）で、 T_0 はその時の温度 [298 K (25℃)] である。式(1)内の数値はニリン酸ナトリウムと CyDTA をマスキング剤として使う場合の値である。実験室で分析する場合と同じ濃度と液量の反応試薬溶液を小型ガラス瓶（容積 30 cm³）に順次加えて反応させ、反応時間 τ における吸光度を小型比色計で求めた。クロム(VI) の検量線の式はあらかじめ実験室で作成したものを使った。検量線を作成するときは反応時間を τ_0 、反応温度を T_0 に制御した。

3 結果及び考察

3.1 クロムの反応と定量条件

クロムの接触定量で利用される反応系は過酸化水素を酸化剤とするものが多く⁶⁾、その触媒作用は、発色に関与する被酸化物と過酸化水素がクロム(III)、クロム(V) 又はクロム(VI) と活性な三元錯体を形成するためと考えられている⁸⁾¹¹⁾。本法では、過酸化水素を酸化剤とする指示反応として、環境水試料の pH と近い値で反応し、加熱しなくても反応が進むものを探し、鉄の接触定量¹²⁾に利用される OPDA の酸化発色反応を選んだ。2.2 の反応条件で生成させた OPDA 酸化物の吸収スペクトルの吸収極大波長は 430 nm であり、この波長における吸光度 A は、0～0.5 mg/L のクロム(VI) の濃度範囲で反応時間 t に比例した。クロム(VI) の濃度 0～0.5 mg/L, 反応時間 1～10 min で、反応曲線の傾き ($\Delta A / \Delta t$) と一定反応時間の吸光度 A_τ はクロム(VI) の濃度に比例した。本法では、反応時間 10 min の吸光度を 430 nm で測定してクロム(VI) を定量することにした。

クロム(VI) の触媒作用が大きく、空試験の吸光度が小さい反応条件を最適条件として求めた。0.1 mg L⁻¹ のクロム(VI) と空試験の吸光度を 2.2 の操作に従って測定し、反応試薬濃度、pH 及び反応温度の吸光度への影響を調べた結果を Fig. 1 に示す。OPDA 濃度はその濃度の増加とともに触媒作用 [クロム(VI) の反応と空試験の反応との吸光度の差] が大きくなったが、4 mM を超えるとクロム(VI) の反応の吸光度はあまり増加しなくなったので、4 mM の最適条件とした。pH は 5.5 で触媒作用が最も大きかったので、この値を選んだ。過酸化水素の濃度と反応温度はそれぞれの値が大きくなるに従って触媒作用も大きくなった。本法では、空試験の吸光度があまり大きくならない条件として過酸化水素の濃度を 0.5 M, 反応温度を 25℃ とした。

2.2 の操作に従ってマスキング剤を加えた場合、反応曲線は曲がった (Fig. 2)。この曲線は

$$A = k_1 [1 - \exp(-k_2 t)] \quad (2)$$

で近似できた $\{k_1 = k_c [\text{Cr(VI)}] + k_b\}$ 。クロム濃度が mg L⁻¹ 単位であるとき $k_c = 1.27$, $k_b = 0.012$, と $k_2 = 0.164$ であった。この式から得られる値と実測値は吸光度 0.003 以内で一致した。反応速度 $\Delta A / \Delta t$ が反応時間とともに減少する原因としてクロム(VI) がマスキング剤と錯体を徐々に形成して活性錯体ができなくなることが挙げられる。 $t = \tau$ のときの吸光度 A_τ は、式(2)から

$$A_\tau = \alpha [\text{Cr(VI)}] + \beta \quad (3)$$

$\{\alpha \text{ と } \beta \text{ は定数で } \alpha = k_c [1 - \exp(-k_2 \tau)], \beta = k_b [1 - \exp(-k_2 \tau)]\}$

Fig. 1 Effects of OPDA (A), H₂O₂ (B) concentrations, pH (C) and reaction temperature (D) on the absorbance at 10 min for the reagent blank (a) and 0.1 mg L⁻¹ of Cr(VI)
The basic reaction conditions were 4 mM OPDA, 0.5 M H₂O₂ at pH 5.5 and 25 °C.

Fig. 2 Typical reaction curves for the reagent blank (a), 20 (b) and 100 (c) µg L⁻¹ of Cr(VI) at 25 °C in the presence of Na₄P₂O₇ and CyDTA

で表され, 反応曲線が曲がっていても直線性のあるクロム(VI) の検量線が得られた (Table 1).

3・2 クロム(VI) の定量性能

実験室で行う分析操作に従ってクロム(VI) の検量線を

Table 1 Analytical performances without and with masking agents

Masking agent	Calibration equation ^{a)}		Linear range ^{b)} / mg L ⁻¹	Detection limit ^{c)} / mg L ⁻¹
	Slope α / mg ⁻¹ L	Intercept β		
None	1.61	0.005	0-1.2	0.002
Na ₄ P ₂ O ₇	1.14	0.009	0-1	0.001
Na ₄ P ₂ O ₇ + CyDTA	1.03	0.008	0-1	0.001

a) Calibration equation : Absorbance = α [Cr] + β in a range of 0-0.1 mg L⁻¹ of Cr(VI); b) Correlation coefficient ≥ 0.999 ; c) Corresponding to 3 σ of standard deviation (σ) of absorbance for the reagent blank.

作成し, 直線範囲を求めた. また, 空試験の吸光度を繰り返し測定 ($n = 5$) して得た標準偏差の 3 倍に相当するクロム濃度を検出限界として求めた. マスキング剤を加えないときに加えたときの検量線の式, 直線範囲及び検出限界を Table 1 に示す. 定量範囲は十分広く, 環境基準の濃度レベル以下が十分測定できる. 共存イオンの影響を調べた結果を Table 2 に示す. 共存イオンの許容濃度は 0.1 mg L⁻¹ の

Table 2 Effects of foreign species on the determination of 0.1 mg L⁻¹ of chromium(VI)

Species	Tolerance limit/mg L ⁻¹		
	Without masking	Na ₄ P ₂ O ₇	Na ₄ P ₂ O ₇ + CyDTA
Fe(III)	0.01	1	0.05
Fe(II)	0.002	0.02	0.02
Cu(II)	0.1	0.05	2 ^{a)}
Cr(III)	0.02	0.2	0.5
V(V)	0.1 ^{a)}	0.5	—
Zn(II)	10 ^{a)}	10 ^{a)}	10 ^{a)}
Mo(VI)	1 ^{a)}	1 ^{a)}	—
I ⁻	0.05	0.05	—
NO ₂ ⁻	1 ^{a)}	1 ^{a)}	—
SO ₃ ²⁻	1 ^{a)}	1 ^{a)}	—
Humic acid	1	—	—

a) Maximum concentration tested.

クロム(VI)が5%の誤差で定量できる最大濃度とした。河川水中の元素の平均濃度⁴⁾から、マスキング剤を加えないときは鉄の妨害を受けやすいことが分かった。二リン酸ナトリウム¹³⁾を加えることによって鉄(III)の許容濃度は100倍大きくなり、河川水試料に十分応用できる許容濃度となった。鉄(II)の許容濃度は10倍大きくなっただけであるが、十分な酸素を含む地表水では鉄(II)は酸化されやすいので問題ないであろう。二リン酸ナトリウムとCyDTAの添加によって銅(II)の許容濃度を著しく増加させることができた。二リン酸ナトリウムを加えたときはクロム(VI)の2倍量のクロム(III)が、二リン酸ナトリウムとCyDTAを加えたときは5倍量のクロム(III)が許容できるようになった。日本の河川水の例¹⁴⁾¹⁵⁾ではクロム(III)とクロム(VI)は同程度の濃度で存在するので、クロム(VI)に対する選択性は十分と思われる。

3・3 クロム(VI)の現場定量

接触法は反応速度論的な定量法であるため、現場分析を考えると、反応に関係する因子、特に反応温度の制御が問題となる。実験室での分析では反応温度を0.1℃の誤差で制御すれば定量の相対誤差を5%以内にできるが、可搬できる市販の温度制御器では精密な温度制御は困難である。現場の反応温度で分析する場合、検量線の作成が不可欠であり、水温が低くなると反応が進まないで感度が悪くなる。反応が零次反応に近似でき、目的成分の濃度が異なっても吸光度と反応温度が比例する温度範囲があれば、反応時間を変えることによって特定温度のときと同じ測定値を得ることができた¹⁶⁾。また、このような温度範囲であれば、現場の反応温度で得た測定値を特定温度のときの値に換算することもできた⁹⁾。特定温度のときの検量線はあらかじめ実験室で用意できるので、現場で検量線を作成する必要がなくなり、操作が簡便になる。しかし、本研究の反応は

Table 3 Temperature-dependences of kinetic parameters for reaction curves for 0.1 mg L⁻¹ of chromium(VI) in the presence of Na₄P₂O₇ and CyDTA

Reaction temperature/°C	Kinetic parameters	
	k_1	k_2
20	0.134	0.107
25	0.136	0.164
30	0.139	0.234
40	0.147	0.495

Reaction curve : Absorbance = $k_1(1 - e^{-k_2 t})$. k_1 and k_2 : See equations (2) in the text.

吸光度と反応温度が比例する範囲が狭く (Fig. 1, D), これらの方法が使えなかった。そこで、反応曲線 [式(2)] と反応温度の関係から検量線を使わずに現場分析する方法を考えた。3・2の2種類のマスキング剤を使い、異なる反応温度で0.1 mg L⁻¹のクロム(VI)について式(2)の k_1 と k_2 を求めた結果をTable 3に示す。 k_1 は温度依存性が無視でき ($k_1 = 0.139 \pm 0.006$), k_2 と反応温度 (T , K) の関係はアレニウスの式 $k_2 = \chi \exp(-b/T)$ ($\chi = 2.40 \times 10^9$, $b = 6.98 \times 10^3$) に近似できた。この式を式(2)に代入し、特定の吸光度 $A = A_0$ になるときの τ と T の関係を求めると、

$$\ln(1/\tau) = -b/T + \ln a \quad (4)$$

を得る。ここで $a = \chi / \ln[k_1/(k_1 - A_0)]$ 。異なる反応温度において、検量線を作成するときの条件 (反応温度 $T_0 = 298$ K, 反応時間 $\tau_0 = 10$ min) における吸光度と同じ値を与える反応時間を測定し、 T と $\ln(1/\tau)$ の関係をプロットした結果をFig. 3に示す。 T と $\ln(1/\tau)$ の関係は直線関係となり、クロム濃度に関係せず、式(4)が成り立つことが分かった。 T_0 と τ_0 を式(4)に代入した式 $\ln(1/\tau_0) = -b/T_0 + \ln a$ と式(4)から式(1)を得る。現場の反応温度をこの式に代入すれば、実験室であらかじめ検量線を作成したときの条件 (T_0 , τ_0) に相当する吸光度を与える反応時間が求められ、現場での検量線の作成と特定の反応温度に保つための装置が不要になった。マスキング剤を加えない場合でも式(1)のように T と $\ln(1/\tau)$ の間に直線関係があった。

現場分析の定量性能を評価するため、実験室外で小型比色計を使った場合の検量線の範囲や検出限界を求めた。このとき、水温 (反応温度) は20℃から19℃に変化した。0 mg L⁻¹のクロム(VI) (空試験) の測定結果はクロム濃度として 0.0008 ± 0.0009 mg L⁻¹ ($n = 5$) で、これより、3・2の方法で算出した検出限界は0.003 mg L⁻¹であった。試料1 mLを分析する場合、検出限界は試料中の濃度として0.015 mg L⁻¹になる。0.1 mg L⁻¹のクロム(VI)を繰り返し定量した結果は 0.101 ± 0.002 mg L⁻¹ ($n = 5$) で、相対標準

偏差は2%であった。クロム(IV)の検量線は $0 \sim 1 \text{ mg L}^{-1}$ の範囲で直線性(相関係数0.999)があった。一方, 20, 25, 30, 40℃で 0 mg L^{-1} と 0.1 mg L^{-1} のクロム(VI)を, 式(1)で示される時間反応させて定量したときの定量誤差は 0.001 mg L^{-1} で, 検量線を使う方法と同程度の定量性能が得られることが分かった。

3.4 実際試料への応用

日本分析化学会頒布の河川水標準物質JSAC 0302(試料A), 甲府市市内を流れる河川水(試料B~D)及び工業団地からの処理済み排水(試料E, F)を本法と黒鉛炉原子吸

光法で分析した結果をTable 4に示す。試料Eと試料Fは同じ場所で採取した試料であるが, 採取日が異なる。試料Aについては汙過をせず, 水酸化ナトリウム溶液で中和したあと分析した。試料A~Cはマスキング剤として二リン酸ナトリウムを加えた。試料Eには 0.1 mg L^{-1} の銅が含まれていたため, 試料Eと試料Fは二リン酸ナトリウムとCyDTAを加えて分析した。試料Dも同様に分析した。試料Aの分析値は, 定量誤差内で黒鉛炉原子吸光法による値や認証値と一致した。試料Eと試料Fの分析値は, 誤差6%以内で黒鉛炉原子吸光法による値と一致した。クロム(VI)が検出できなかった試料については 0.05 あるいは $1 \mu\text{g}$ のクロム(VI)を添加して回収率を求めた。その結果, クロム(VI)の全量が5%以内(現場分析では6%)の誤差で回収できた。試料Dと試料Fを現場分析した結果は実験室で分析した結果と矛盾しなかった。試料FについてはDPC吸光光度法でも分析したが, 定量値は 0.18 mg L^{-1} と本法に比べて低く, 分析する試料量が増えると定量値は低下した。また, クロム(VI)の添加回収率は81%と低く, 信頼できる分析値が得られないことが分かった。本法は, 妨害成分の分離を要しない簡便な方法であるだけでなく, 分析現場での反応温度の制御や検量線の作成を必要としない点で優れる。また, DPC吸光光度法が使えない工場排水にも応用でき, 淡水試料の水質の管理や汚染の監視に用いられることが期待できる。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金(究課題番号19550084)による。記して謝意を表する。

Fig. 3 Relationship between reaction temperature (T) and reaction time (τ) giving standard absorbances (A_0) for the reagent blank ($\square$) and 0.1 mg L^{-1} ($\circ$) of Cr(VI)

$A_0 = 0.006$ for the reagent blank and $A_0 = 0.110$ for 0.1 mg L^{-1} of Cr(VI).

Table 4 Determination of chromium(VI) (mg L^{-1}) in river- and waste-water samples^{a)}

Sample	Proposed method		
	Concentration of chromium(VI)/ mg L^{-1}	Recovery of $0.05\text{-}\mu\text{g}$ chromium(VI) added/%	GFAAS ^{b)} method/ mg L^{-1}
A River water reference material ^{c)}	0.008 ± 0.002 ($n = 3$)	—	0.0098 ± 0.0002 ($n = 3$)
B Nigorigawa river water	< 0.005 ($n = 2$)	104, 96 ^{d)} , 100 ^{d)}	< 0.003 ($n = 2$)
C Fuefukigawa river water	< 0.005 ($n = 2$)	96, 96	< 0.003 ($n = 2$)
D Aikawa river water	< 0.005 ($n = 2$), < 0.015 ^{e)} ($n = 3$)	100, 100, 106 ^{e)} , 106 ^{e)}	0.0052 ± 0.0004 ($n = 3$)
E Industrial waste water	0.072, 0.072	—	0.071 ± 0.002 ($n = 3$)
F Industrial waste water	0.261, 0.253 ^{f)} , 0.246 ^{e)} , 0.252 ^{e)}	—	0.246 ± 0.002 ($n = 3$)

a) Samples were filtered through a membrane filter with a pore size of $0.45 \mu\text{m}$ and a 1 mL aliquot was taken for analysis ; b) Graphite furnace atomic absorption spectrometry ; c) JSAC 0302 with the certified value of $0.0101 \pm 0.0002 \text{ mg L}^{-1}$ as total chromium ; d) Recovery of $1\text{-}\mu\text{g}$ Cr(VI) added ; e) Analytical results by on-site method ; f) A 0.2 mL aliquot was taken for analysis.

文 献

- 1) IARC (International Agency for Research on Cancer) : "IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans, Overall Evaluations of Carcinogenicity : An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42, Supplement 7", p. 165 (1987), (Lyon).
- 2) WHO : "Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 1 Recommendations", p. 334 (2008), (WHO Press, Geneva).
- 3) 厚生労働省令 101 号 (2003 年 5 月 30 日).
- 4) C. Reimann, P. de Caritat : "Chemical Elements in the Environment, Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist", (1998), (Springer, Berlin).
- 5) 川久保進, 鈴木保任, 山野井崇, 丸田俊久, 長瀬孝弘 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 231 (2007).
- 6) A. M. Mohamed, A. T. Mubarak, Z. M. H. Marstani, K. F. Fawy : *Talanta*, **70**, 460 (2006).
- 7) A. A. Mohamed, S. A. Ahmed, M. F. El-Shahat : *J. Trace Microprobe Tech.*, **19**, 297 (2001).
- 8) S. S. Mitic, G. Z. Miletic, A. N. Pavlovic, S. B. Tosic : *Monatsh. Chim.*, **135**, 927 (2004).
- 9) J. Shindo, J. Kojima, Y. Suzuki, S. Kawakubo : *Anal. Sci.*, **27**, 417 (2011).
- 10) Y. Suzuki, T. Aruga, H. Kuwahara, M. Kitamuta, T. Kuwabara, S. Kawakubo, M. Iwastuki : *Anal. Sci.*, **20**, 975 (2004).
- 11) F. Dolmanova, T. N. Shekhovtsova : *J. Anal. Chem. USSR*, **32**, 1228 (1977).
- 12) S. Kawakubo, Y. Hagihara, Y. Honda, M. Iwatsuki : *Anal. Chim. Acta*, **388**, 35 (1999).
- 13) 大森国和, 斎藤 貴 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 801 (2009).
- 14) 海老原祐介, 清水得夫, 神野憲一, 上原伸夫 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 737 (2007).
- 15) T. Inui, K. Fujita, M. Kitano, T. Nakamura : *Anal. Sci.*, **26**, 1093 (2010).
- 16) S. Kawakubo, K. Ogihara, M. Watanabe, M. Iwatsuki : *Field Anal. Chem. Technol.*, **3**, 29 (1999).

On-site Catalytic Determination of Trace Chromium(VI) in Fresh Water Using *o*-Phenylenediamine-Hydrogen Peroxide Reaction

Junpei SHINDO^{1,2}, Susumu KAWAKUBO^{®1}, Takashi YAMANOI¹ and Yasutada SUZUKI³

[®] E-mail : akawakubo@yamanashi.ac.jp

¹ Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511

² Environmental Technology Center Co., Ltd., 1-8, Kanda-Ogawamachi, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0052

³ Center of Instrumental Analysis, University of Yamanashi, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511

(Received October 24, 2011 ; Accepted November 15, 2011)

A sensitive and selective method for determination of Cr(VI) has been developed using chromium-catalyzed oxidation of *o*-phenylenediamine with hydrogen peroxide. Under an optimized condition, the absorbance at 430 nm and at a fixed reaction time of 10 min was proportional to the concentration of Cr(VI) up to 1 mg L⁻¹. A detection limit (DL) was 1 µg L⁻¹. On-site determinations were carried out using a laboratory-made palm-top size colorimeter with a red-green-blue light emitting diode. Measurement of the absorbance for blue light was used for the determination up to 1 mg L⁻¹ with a DL of 1 µg L⁻¹. A kinetic study derived an on-site reaction time of $\tau = \tau_0 \exp[b(1/T - 1/T_0)]$, where the standard reaction time $\tau_0 = 10$ min, $b = 7.65 \times 10^3$, a standard reaction temperature $T_0 = 298$ K. By this equation, τ giving an absorbance value at τ_0 and T_0 can be calculated for any on-site temperature (T) between 20 and 40 °C. On-site analyses within an error of 6 % were carried out without control of reaction temperature and with a laboratory-prepared calibration curve at τ_0 and T_0 . The proposed method was successfully applied to natural and standard river-water samples and an industrial waste-water sample.

Keywords : chromium(VI); catalytic method ; on-site analysis ; river water ; waste water.