ノ ー ト

ジフェニルカルバジドによるクロム
(VI) の光度定量条件及び鉄、バナ
ジウムの影響

大西 寛, 小島 秀子*

(1978 年 4 月 28 日受理)

1 ま え が き

ジフェニルカルバジドを用いるクロム(VI)の光度定量法¹⁾は古くから利用されているが、試薬の品質に差のあることが報告されている^{2)~4)}。又、鉄(III)とバナジウム(V)の影響についても明確でない点がある¹⁾³⁾⁵⁾⁶⁾。これらのことがらを調べることは有意義であると考え、本検討を行った。その結果、ジフェニルカルバジドとして国産試薬を用いると低い感度が得られること、又鉄の妨害がより大きいことが見いだされた。

2 試薬及び装置

ジフェニルカルバジド溶液 (0.25%) : Eastman, Merck, 関東化学, 東京化成及び和光純薬製ジフェニルカルバジド各 0.25 g をアセトン, 50% アセトン又は 95% エタノール 100 ml に溶かした。

クロム(VI)標準溶液 (1000 µg/ml) : ニクロム酸カリウム (純度 99.99%) 2.829 g を水に溶かし 1 l とした。

鉄(III)標準溶液 (1000 µg/ml) : 硫酸鉄(III)アンモニウム (特級) 8.634 g を 5N 硫酸 20 ml 及び水に溶かし 1 l とした。

バナジウム(V)標準溶液 (1000 µg/ml) : メタバジン酸アンモニウム (特級) 2.296 g を水に溶かし 1 l とした。

各標準溶液は水で適当な濃度にうすめて用いた。その他の試薬も特級品を用いた。

吸光度の測定には日立 200-20 型ダブルビーム分光光度計, 1 cm セルを用いた。

元素分析には柳本 MT-2 型 CHN コーダーを用いた。

3 実験及び結果

3.1 基本操作

25 ml のメスフラスコに 5N 硫酸, クロム(VI) 0,

2, 5, 10 µg, (鉄, バナジウム) を入れ, 水で約 20 ml にし, 0.25% ジフェニルカルバジド溶液を加えて水で 25 ml とした。混ぜ, 一定時間後, 水又は試薬空試験液を対照にして 542nm における吸光度を測定した。

3.2 定量条件の検討

Eastman 及び東京化成のジフェニルカルバジドを用いて検討した結果は次のとおりである。クロム-ジフェニルカルバジド呈色生成物は 542nm に吸収極大を示した (文献値は 540 から 546nm)。発色後の吸光度は徐々に減少した。ジフェニルカルバジドを加えてから (10~30) 分後に吸光度を測定するのがよい。硫酸濃度 (0.02~1.0) N において, 吸光度はほとんど一定であった。ジフェニルカルバジド溶液 (0.25%) の量は (0.5~2.0) ml (最終溶液 25 ml) で一定の吸光度を与えた。従って, 0.2N 又は 0.5N 硫酸とし, 0.25% ジフェニルカルバジド溶液を 1 ml 加えることにした。発色時の液温 (10~24) °C では吸光度に差はほとんど認められなかった。実験は室温 (19~26) °C で行った。

0.25% ジフェニルカルバジド溶液の溶媒による安定性の順序は, アセトン>50% アセトン>95% エタノールであった。溶液が古くなり, 無色から黄かっ色 (アセトン溶液, 50% アセトン溶液) 又は赤かっ色 (95% エタノール溶液) になったときは新しく調製した。アセトン溶液は, 室温において約 1 週間使用できた。エタノール溶液は日数とともにクロムに対してより低い吸光度を与えた。従ってアセトン溶液を使用することにした。

市販ジフェニルカルバジドの品質は, JIS K 8488: (1976) で 1.2 ppm Cr₂O₇ による吸光度 (540 nm における) が 0.300 以上であることと定められている。使った 5 社のジフェニルカルバジドはいずれも合格であった。しかし, これらの試薬を用いて作成したクロムの検量線からモル吸光係数及び Sandell 感度を求めると, Table 1 の結果が得られた。これらの結果は, Allen²⁾, Pilkington³⁾, Willems⁴⁾ が調べた試薬の結果に類似している。

Table 1 Effect of diphenylcarbazine source on sensitivity

Source	Molar absorptivity at 542 nm (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Sensitivity index (µg cm ⁻² for A=0.001)
Eastman Kodak Company	4.3×10 ⁴	0.0012
E. Merck, Darmstadt	4.3×10 ⁴	0.0012
Kanto Chemical Co.	3.5×10 ⁴	0.0015
Tokyo Kasei Kogyo Co.	3.5×10 ⁴	0.0015
Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	3.5×10 ⁴	0.0015

* 筑波大学: 茨城県新治郡桜村天王台 1-1-1

次にこれらの試薬の元素分析を行った (Table 2). Eastman と Merck の製品の分析結果は理論値と一致するが、他の 3 試薬の分析結果は理論値と一致しない。これら 3 試薬はジフェニルカルバジドとフェニルセミカルバジドの混合物である²⁾と仮定して、それらのモル比を求めると 1:1 になった。以上の結果から、わが国の製造業者がジフェニルカルバジド試薬を改善することを希望する。

Table 2 Elemental analysis of diphenylcarbazide reagents

Source	C (%)	H (%)	N (%)
Eastman Kodak Company	64.4	5.8	23.0
E. Merck, Darmstadt	64.5	5.8	23.0
Kanto Chemical Co.	61.1	5.9	24.8
Tokyo Kasei Kogyo Co.	61.1	6.0	24.9
Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	60.8	6.0	24.8
Diphenylcarbazide, calculated	64.5	5.8	23.1
Phenylsemicarbazide, calculated	55.6	6.0	27.8

なおクロム(III)を酸化するために、希硫酸溶液に過マンガン酸カリウムを加え、熱い溶液中で過剰の酸化剤をアジ化ナトリウムで分解する方法⁷⁾と、室温で尿素を加え、亜硝酸ナトリウムで分解する方法⁷⁾を用いた。最終濃度 $5\mu\text{g}/25\text{ ml}$ のクロムに対し、両方法はいずれも平均吸光度 0.163 (それぞれ 9 回と 6 回実験)、相対標準偏差約 1% という結果を与えた。

3.3 クロム定量時の鉄、バナジウムの影響

3.3.1 呈色の安定性 クロム(VI) 2, 5, $10\mu\text{g}/25\text{ ml}$ に鉄(III) 0.1 及び $1.0\text{ mg}/25\text{ ml}$ の共存で、溶液は赤かっ色を示し、542nm における吸光度は徐々に減少した。ジフェニルカルバジドを加えてから (10~30) 分後に吸光度を測定するのがよい。

クロム(VI) 2, 5, $10\mu\text{g}/25\text{ ml}$ にバナジウム(V) 0.1 $\text{mg}/25\text{ ml}$ の共存で、溶液は赤かっ色を示し、542 nm における吸光度は最初の (10~20) 分間にやや大きく減少した。ジフェニルカルバジドを加えてから (20~30) 分後に吸光度を測定するのがよい。

3.3.2 鉄の影響 Eastman 及び東京化成のジフェニルカルバジドを用い、0.2N 硫酸溶液における鉄(III)の影響を Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。試薬を加えてから 10 分後に試薬空試験液を対照にして吸光度を測定した。Fig. 1 と Fig. 2 を比較すると、鉄の影響がかなり違っている。Fig. 1 から (1~10) μg のクロムを定量する場合に 0.1mg の鉄は妨害しないことが分かる。0.5N 硫

Fig. 1 Effect of iron on the determination of chromium

Eastman diphenylcarbazide, 0.2N sulfuric acid solution, reference: reagent blank; 1: Fe absent; 2: Fe 0.1 $\text{mg}/25\text{ ml}$; 3: Fe 1.0 $\text{mg}/25\text{ ml}$; 4: Fe 5.0 $\text{mg}/25\text{ ml}$

Fig. 2 Effect of iron on the determination of chromium

Tokyo Kasei Kogyo diphenylcarbazide, 0.2N sulfuric acid solution, reference: reagent blank; 1: Fe absent; 2: Fe 0.1 $\text{mg}/25\text{ ml}$; 3: Fe 1.0 $\text{mg}/25\text{ ml}$; 4: Fe 5.0 $\text{mg}/25\text{ ml}$

酸溶液でも同様であった。しかし、Fig. 2において 0.1 mg の鉄は (5~10) μg のクロムの定量において (-7~-8)% の誤差を生ずる。0.5N 硫酸溶液でも同様であった。

なお Fig. 2 の結果は、伊東の結果 (ジフェニルカル

バジドのエタノール溶液を使用⁵⁾と傾向は一致している。

Eastman 試薬の場合、1 mg の鉄は、0.2N 硫酸溶液では (0~10) μg のクロムに対し正の妨害を示した (Fig. 1) が、0.5N 硫酸溶液では 10 μg クロムに対しわずかに負の妨害を示した。

ミリグラム量の鉄(III)を除くには、7N 塩酸溶液からのメチルイソブチルケトン抽出が有効であった。

3.3.3 バナジウムの影響 Eastman 及び東京化成のジフェニルカルバジドを用い、0.2N 硫酸溶液におけるバナジウム(V)の影響を Fig. 3, Fig. 4 に示す。試薬を加えてから 20 分後に試薬空試験液を対照にして吸光度を測定した。Fig. 3, Fig. 4 は、クロム量の少ないときにバナジウム(V)は正の妨害を、クロム量が増すと負の妨害をすることを示している。どちらの試薬を用いても、(1~10) μg のクロムを定量する場合に 0.1 mg のバナジウム(V)はほとんど妨害しない。この結果は、重量で 8 倍までのバナジウム(V)はクロムの定量を妨害しないという伊東の結果⁵⁾に似ている。

0.5N 硫酸溶液においても、0.1 mg のバナジウムの影響は非常に小さかった。

3.3.4 鉄+バナジウムの影響 鉄(III)とバナジウム(V)を共存させ、0.2N 又は 0.5N 硫酸酸性でクロムを定量した結果を Table 3 に示す。検量線は、鉄、バナジウムを共存させないで作成した。鉄(III) 0.2 mg

Fig. 3 Effect of vanadium on the determination of chromium

Eastman diphenylcarbazide, 0.2N sulfuric acid solution, reference: reagent blank; 1: V absent; 2: 0.1 mg/25 ml; 3: V 0.5 mg/25 ml; 4: V 1.0 mg/25 ml

Fig. 4 Effect of vanadium on the determination of chromium

Tokyo Kasei Kogyo diphenylcarbazide, 0.2N sulfuric acid solution, reference: reagent blank; 1: V absent; 2: V 0.1 mg/25 ml; 3: V 0.5 mg/25 ml; 4: V 1.0 mg/25 ml

Table 3 Determination of chromium in the presence of iron and vanadium

Addition			H ₂ SO ₄ concn. (N)	Cr found (μg)	Diphenylcarbazide used
Fe (mg)	V (mg)	Cr (μg)			
0.1	0.1	0	0.2	0.3	Eastman
0.1	0.1	10.0	0.2	10.0	Eastman
0.2	0.1	0	0.2	0.5	Eastman
0.2	0.1	10.0	0.2	10.2	Eastman
0.2	0.1	0	0.5	0.5	Eastman
0.2	0.1	10.0	0.5	10.2	Eastman
0.2	0.1	0	0.2	0.5	Tokyo Kasei Kogyo
0.2	0.1	10.0	0.2	9.9	Tokyo Kasei Kogyo
0.2	0.1	0	0.5	0.5	Tokyo Kasei Kogyo
0.2	0.1	10.0	0.5	9.8	Tokyo Kasei Kogyo

+バナジウム(V) 0.1 mg はクロム 10 μg の定量を妨害しないが、より少ない量のクロムに対しては 0.5 μg 以内の誤差を与える。

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 392 (1959), (Interscience, New York).
- 2) T. L. Allen: *Anal. Chem.*, **30**, 447 (1958).
- 3) E. S. Pilkington, P. R. Smith: *Anal. Chim. Acta*, **39**, 321 (1967).
- 4) G. J. Willems, R. A. Lontie, W. A. Seth-Paul: *ibid.*, **51**, 544 (1970).
- 5) 伊東重俊: 本誌, **14**, 15 (1965).
- 6) P. H. Scholes, D. V. Smith: *Metallurgia*, **67**, 153 (1963).
- 7) JIS K 0102 (1974).

Conditions for the photometric determination of chromium(VI) with diphenylcarbazide and effect of iron and vanadium. Hiroshi ONISHI and Hideko KOSHIMA (University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki)

Re-examination of conditions for the photometric determination of chromium(VI) with diphenylcarbazide gave the following results: a suitable sulfuric acid concentration, 0.02 to 1.0 N; a suitable volume of 0.25% diphenylcarbazide solution, 0.5 to 2.0 ml per 25 ml of final solution. The acetone solution of diphenylcarbazide was more stable than the ethanol solution. Five diphenylcarbazide reagents commercially available were tested. They could be divided into two groups—one giving a molar absorptivity of $4.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 542 nm and the other giving 3.5×10^4 . The result of the elemental analysis indicated that the latter group reagents were an approximately equimolar mixture of diphenylcarbazide and phenylsemicarbazide. In the determination of 1 to 10 μg of chromium in 0.2 or 0.5 N sulfuric acid solution, 0.1 mg of iron(III) did not interfere if an Eastman diphenylcarbazide was used. However, an appreciable error was observed if a Tokyo Kasei Kogyo reagent was used. When either of the reagents was used, 0.1 mg of vanadium(V) did not interfere with the determination of 1 to 10 μg of chromium in 0.2 or 0.5 N sulfuric acid solution.

(Received Apr. 28, 1978)

Keywords

Chromium(VI)
Diphenylcarbazide
Interference study
Photometric determination

溶媒抽出系の両相に分配しているトリスピリジルトリアジンの鉄(II)による吸光度定量

佐々木 与志実*

(1978 年 5 月 18 日受理)

1 緒 言

トリスピリジルトリアジン (TPTZ) は鉄(II)^{1)~5)8)}, ルテニウム(III)⁶⁾, コバルト(II)⁷⁾などと有色錯体をつ

* 福井工業高等専門学校: 福井県鯖江市下司町

くるので、これらの吸光度定量に利用される。著者は、ルテニウム(III)-TPTZ 錯体を過塩素酸水溶液からニトロベンゼンに抽出して吸光度定量を行った⁹⁾¹⁰⁾。続いて抽出機構を検討しようとして、水相及び有機相に存在する TPTZ の定量について検討し、良い方法を見付けた。その方法は、TPTZ が微量で鉄(II)が多量の場合にも、定量的に $\text{Fe}(\text{TPTZ})_2$ が生成することを利用するものである。TPTZ は、中性、アルカリ性水溶液から、種々の有機溶媒に抽出され、強酸性水溶液中に逆抽出される。従って、有機相中の TPTZ は塩酸に逆抽出してから、発色定量する方法をとった。この方法を用いて、7種の溶媒への $\text{pH}_{1/2}$ 値を求めた。

2 試薬と装置

TPTZ 標準溶液: ドータイト TPTZ 1.630 g を少量の 6 mol dm^{-3} 塩酸に溶解、蒸留水で 500 cm^3 とした (10^{-2} mol dm^{-3})。必要に応じて蒸留水で希釈して用いた。3の定量操作により、595nm における吸光度を $\text{Fe}(\text{TPTZ})_2$ のモル吸光係数 (22600)¹⁾ で除して、力価 0.96 を得た。

0.01 mol dm^{-3} 鉄(II) 溶液: 試薬特級硫酸鉄(II) アンモニウム (六水和物) 3.92 g を 0.01 mol dm^{-3} 硫酸に溶解して 1 dm^3 とした。

その他の試薬及び有機溶媒は特級品を用いた。

日立製 101 型分光光度計, 1.0cm ガラスセルを用いた。

3 定量操作

試料溶液 {TPTZ (0.2~1.2) mg を含む} を 50 cm^3 メスフラスコに採り、10% 塩酸 ヒドロキシルアミン溶液 1 cm^3 {試料溶液中に銅(II), ニッケル(II), コバルト(II)を含むときは、更に 0.01 mol dm^{-3} EDTA 1 cm^3 , 又過塩素酸イオンを含むときは、 $\text{Fe}(\text{TPTZ})_2^{2+}$ と ClO_4^- のイオン対生成による沈殿防止のためエタノール 15 cm^3 を加える} と 0.01 mol dm^{-3} 鉄(II) 溶液 2 cm^3 を加える。次に 1 mol dm^{-3} 酢酸塩緩衝溶液 (pH 4.7) 2 cm^3 を加えて pH を 4 から 5 とし、 $\text{Fe}(\text{TPTZ})_2$ とし発色させる。蒸留水で 50 cm^3 とし、試薬空試験液を対照として、595nm で吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線より TPTZ の量を求める。

4 結果と考察

4.1 吸収スペクトル

3の定量操作における鉄(II)-TPTZ 錯体の吸収スペクトルは 595nm に吸収ピークを持ち、鉄(II)が微量、TPTZ が多量のときに生成する $\text{Fe}(\text{TPTZ})_2$ の吸収スペクトル^{1)~3)8)}と一致した。更に発色における pH の影