

- (1980).  
 28) 安藤 厚: *ぶんせき*, **1978**, 526.  
 29) D. R. Neuman, F. F. Munshower: *Anal. Chim. Acta*, **123**, 325 (1981).  
 30) I. Hadzistelios, C. Papadopoulou: *J. Radioanal. Chem.*, **72**, 597 (1982).  
 31) E. S. Gladney: *Anal. Chim. Acta*, **118**, 385 (1980).

☆

**Determination of molybdenum in environmental materials by polarized Zeeman atomic absorption spectrometry with graphite furnace.** Shiro GOHDA, Hideo YAMAZAKI, and Hiroaki KATAOKA (Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka, 577)

A simple, rapid and sensitive method is described for the determination of molybdenum in environmental materials by polarized Zeeman atomic absorption spectrometry with a pyrolytic graphite-coated tube after the sodium carbonate fusion treatment. The presence of sodium carbonate was effective to control the formation of molybdenum carbide, and constant absorbance was obtained in the charring temperature range of 1000~1500 °C. The sensitivity of molybdenum was increased by an optical fiber-temperature control sys-

tem in the atomizing process. When a 20 mm<sup>3</sup> of sample solution was introduced into the pyrolytic graphite furnace, the optimum conditions obtained at heating stages were as follows: drying for 30 s programmed from 60 to 100 °C, charring at 1400 °C for 30 s, atomizing at 2800 °C for 10 s and cleaning at 2900 °C for 5 s. The powdered sample was fused with sodium carbonate for a desired period, and molybdenum in the melt was digested in hot water. The solution was filtered through a glass fiber filter (Toyo filter GC-90), then the filtrate was made up 25 ml with water, and molybdenum was determined by standard addition method. The detection limit was 0.05 ng and the relative standard deviation was 2.6 % for 3 % sodium carbonate solution containing 0.2 ppm of molybdenum. The proposed method was applied to the determination of molybdenum in several environmental reference standard materials and the results were in good agreement with the recommended values.

(Received February 3, 1984)

**Keyword phrases**

determination of molybdenum in environmental materials; polarized Zeeman atomic absorption spectrometry with pyrolytic graphite furnace.

## 水中の微量バナジウムの蛍光 X 線分析による定量\*

齋藤 豊, 米田昭夫, 前田嘉道, 安積敬嗣<sup>②\*\*</sup>

(1984 年 2 月 8 日受理)

水中の微量バナジウムをクロム(VI)の存在下で有機沈殿剤のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いて共沈濃縮し、これを蛍光 X 線分析法により定量する方法について検討した。検水を 500 ml 用い、pH 3~5 で共沈させると 1 µg/l 程度のバナジウムも定量的に共沈し、0~10 µg/l の範囲での検量線はから試験値を通る良好な直線となった。その相対標準偏差は 4 % 以下で精度よく分析できることが分かった。又、本分析法を用いて海水中のバナジウムを定量した結果、標準添加法の傾きは検量線法の傾きとほぼ一致し、検量線法でも定量できることが分かった。

### 1 緒 言

最近、動物や人間に対するバナジウムの毒性に関して各方面から関心が寄せられている。これは重油や石炭を燃焼した際、そのフライアッシュから高濃度のバナジウ

ムが検出され、多くの動植物や人間の組織からもバナジウムが検出されたためである。しかし、現在環境中のバナジウム化合物の動植物及び人間に対する影響についての資料は断片的である<sup>1)</sup>。環境試料中のバナジウム含量は一般に非常に低く、精度よく分析することは容易でない。吸光光度法や原子吸光法で低濃度の試料を定量する際の濃縮には、一般に第二鉄共沈法が用いられている<sup>2)~6)</sup>。一方、岩崎ら<sup>7)</sup>は、重油中の鉄、ニッケル、バナジウムの同時定量に銅を共沈剤とし、ジエチルジチオ

\* 環境分析に関する研究 (第 13 報)。前報は安積敬嗣, 前田嘉道, 齋藤 豊: 姫路工業大学研究報告, **36A**, 39 (1983)。

\*\* 姫路工業大学応用化学教室: 671-22 兵庫県姫路市書写 2167

カルバミン酸塩 (DDTC) を沈殿剤として pH 5 で共沈させ蛍光X線分析法により定量できることを述べている。一般に沈殿濃縮-蛍光X線法は操作が簡単で、低濃度の試料を精度よく分析できる方法である。

先に著者ら<sup>8)</sup>は、DDTC を用いる微量のバナジウムの共沈について検討したが、DDTC のみでも大部分のバナジウムは pH 3 で沈殿するが定量的ではなかった。又、共沈剤として鉄(III) や銅を添加するとバナジウムの沈殿率は向上するが、低濃度での定量的な沈殿にはまだ不十分であった。一方、Himsworth<sup>9)</sup> は DDTC によるバナジウムの沈殿濃縮において、pH 5 で種々の重金属の共沈効果を調べ、マンガン(VII) を共沈剤とした場合に最大のX線強度を与え、塩化チタン中のバナジウムの定量にマンガン(VII) 共沈法を利用している。著者ら<sup>8)</sup>はマンガン(VII) やクロム(VI) の共存下で DDTC を作用させると微量のバナジウムも効果的に沈殿することを認めた。マンガンの DDTC 錯体は不安定で沈殿の経過もしにくいので、本報ではクロム(VI) を共沈剤とする方法について詳細な検討を行った。

## 2 実 験

### 2.1 分析装置及び測定条件

蛍光X線分析装置は理学電機社製ガイガーフレックス SX 型を用いた。X線管球はフィリップス社製モリブデン対陰極管球を用い、50 kV-40 mA で測定した。ピーク角度は 76.92°, バックグラウンド角度は 76.42° と 77.62° を用いた。蛍光X線強度( $I$ ) は式(1)を用い、ピーク角度の強度( $P$ ) から前後のバックグラウンドの強度( $B_1$ ), ( $B_2$ ) の平均値を差し引いて算出した。

$$I(\text{cps}) = \{P - (B_1 + B_2)/2\}/40 \dots\dots\dots(1)$$

なお  $P$ ,  $B_1$  及び  $B_2$  の測定は 40 秒間各 3 回行い、その平均値を使用した。

### 2.2 試 薬

バナジウム標準溶液 (1000 ppm): 特級メタバナジン酸アンモニウム 1.148 g を精ひょうし、温水に溶かした後水で 500 ml とし、使用直前に適宜うすめて使用した。

クロム(VI) 溶液 (100 ppm): 特級クロム酸カリウム 3.74 g を水に溶解して 1 l とし 1000 ppm 溶液を調製した後、この溶液を水で 10 倍に希釈した。

酢酸ナトリウム緩衝液 (10 w/v %): 一級無水酢酸ナトリウム 50 g を水に溶かして 500 ml とした。

DDTC 溶液 (2 w/v %): 特級ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム  $\{(C_2H_5)_2NCS_2Na \cdot 3H_2O\}$  13.15 g を水に溶解して 500 ml とした。

### 2.3 定量操作

バナジウムを含む検水 500 ml に共沈剤としてクロム(VI) 溶液 5 ml と酢酸ナトリウム緩衝液 20 ml を加え、かき混ぜながら塩酸と水酸化ナトリウムを用いて pH を 4 に調整する。その後 DDTC 溶液 3 ml を加えてバナジウムを沈殿させ、この沈殿をメンブランフィルターを用いて吸引濾過する。これを風乾後蛍光 X 線分析した。メンブランフィルターは東洋濾紙製 TM-2 (孔径 0.45  $\mu\text{m}$ ) を用いた。

## 3 結果と考察

### 3.1 沈殿生成時の pH の影響

5  $\mu\text{g}$  のバナジウムを含む検水 500 ml に緩衝液を 20 ml とクロム(VI) 溶液を 5 ml 添加し、pH を変化させて DDTC 溶液 3 ml を添加して測定を行った。その結果、pH が 2.5~5.0 の範囲ではほぼ一定のX線強度が得られた。以上の結果より共沈 pH は 4 として以後の実験を行った。

### 3.2 DDTC 溶液の添加量

1, 3 及び 5  $\mu\text{g}$  のバナジウムを含む検水 500 ml に緩衝液を 20 ml とクロム(VI) 溶液を 5 ml 添加し、pH を 4 に調整した後 DDTC 溶液の添加量を変化させて測定した。その結果、DDTC 溶液 1 ml 以上の添加でX線強度は一定値を示した。共存重金属の影響を考慮しても DDTC 溶液は 3 ml 加えれば十分と考えられる。

### 3.3 クロム(VI) 添加量

1, 3 及び 5  $\mu\text{g}$  のバナジウムを含む検水 500 ml に緩衝液を 20 ml 加え、クロム(VI) の添加量を変化させて pH を 4 に調整後 DDTC 溶液を 3 ml 添加して測定した。その結果、Fig. 1 に示すようにクロム(VI) の 0.05 mg 以上の添加で一定の X 線強度が得られた。クロム(VI) の添加量が多くなると濾過が困難となるので 0.5 mg 程度の添加が適当と思われる。

### 3.4 緩衝液の添加量

1, 3 及び 5  $\mu\text{g}$  のバナジウムを含む検水 500 ml を採り、10% 酢酸ナトリウム緩衝液の添加量を変化させてクロム(VI) 0.5 mg を添加し、pH を 4 に調整後 DDTC 溶液を 3 ml 添加して測定した。その結果、緩衝液 3 ml 以上の添加で一定のX線強度を得た。緩衝液を過剰に添加してもX線強度の低下はみられないが、20 ml 添加すれば DDTC 溶液を 3 ml 添加しても pH 変化がほとんど認められないので、この程度の添加で十分である。

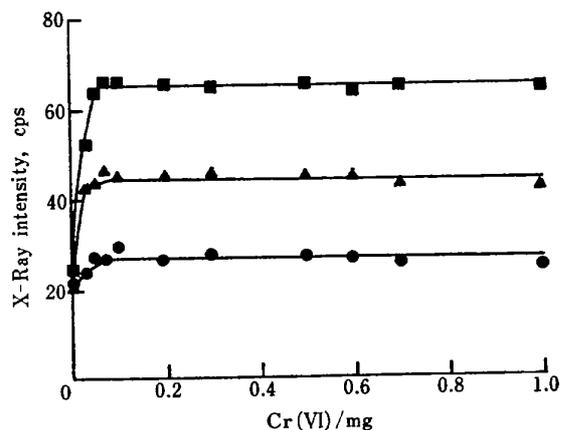


Fig. 1 Effect of amount of chromium (VI) on X-ray intensity of vanadium

● 1 μgV, ▲ 3 μgV, ■ 5 μgV

### 3.5 熟成時間

3 及び 5 μg のバナジウムを含む検水 500 ml に緩衝液 20 ml とクロム(VI) 0.5 mg を加え、pH を 4 に調整後 DDTC 溶液を 3 ml 添加し、添加後の熟成時間の影響について調べた。その結果を Fig. 2 に示す。溶液をかき混ぜないで放置した場合は熟成時間と関係なく X 線強度は一定値を示した。しかしかき混ぜた場合は熟成時間とともに X 線強度の低下が認められ、DDTC 添加後かき混ぜを続けることは好ましくないことが分かった。

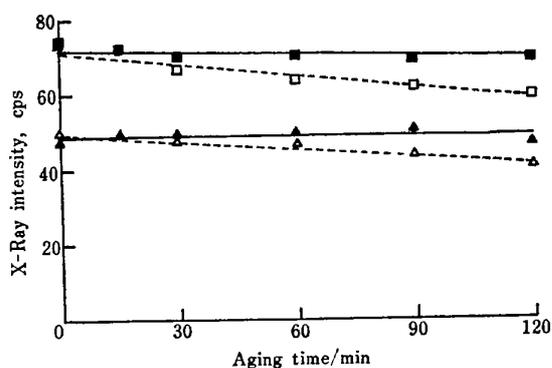


Fig. 2 Effect of aging time on X-ray intensity of vanadium

■ 5 μgV without stirring, ▲ 3 μgV without stirring,  
□ 5 μgV with stirring, △ 3 μgV with stirring

### 3.6 回収率

回収率を測定するために 1, 3 及び 5 μg のバナジウムを含む検水 500 ml から 2.3 により沈殿させ、X 線強度を測定した。この値を  $I_A$  (cps) とする。次にこの沈殿を熱硝酸 30 ml に溶解し、純水で 500 ml とした後再びクロム(VI) を 0.5 mg 加え、本報の方法で測定した X

線強度を  $I_B$  (cps) とする。から試験の X 線強度を  $I_0$  (14.6 cps) として式(2)により回収率を算出した。

$$\text{回収率}(\%) = \{(I_B - I_0) / (I_A - I_0)\} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

この結果、Table 1 に示すようにいずれの場合もほぼ定量的に沈殿していることは明らかである。

Table 1 Recovery of vanadium

	Vanadium/μg		
	1	3	5
$I_A$ (cps)	29.5	52.3	76.5
$I_B$ (cps)	29.1	52.3	76.5
Recovery, %	97	100	100

### 3.7 検量線と分析精度

バナジウム濃度 0~10 μg/l の検水 500 ml を用い本法により 5 回の繰り返し測定を行った。その結果を Table 2 に示す。各濃度における相対標準偏差はいずれも数%以下であり、1 μg/l 程度のバナジウムでも精度よく定量できることは明らかである。又、平均値より求めた検量線はから試験値を通る良好な直線となり、その検量線式は式(3)に示す。ただし  $C_V$  (μg/l) はバナジウム濃度である。

$$I = 6.0C_V + 15.3 \dots\dots\dots (3)$$

Table 2 Analytical repeatability at various vanadium levels ( $n=5$ )

Concentration of vanadium, ppb	Average $\bar{x}$ , cps	Standard deviation, cps	R. S. D., %
0	14.6	0.26	1.8
1.0	20.9	0.78	3.8
2.0	27.6	0.35	1.3
4.0	39.0	0.55	1.4
6.0	52.8	0.41	0.8
8.0	62.9	0.61	1.0
10.0	75.3	1.21	1.6

から試験値にその標準偏差の 3 倍を加えて求めた検出限界は、16 cps (バナジウム 0.13 μg/l に相当) である。又から試験値に標準偏差の 10 倍を加えて求めた定量下限は 18 cps (バナジウム 0.44 μg/l に相当) である。なお、このから試験値 (約 15 cps) はホルダーや支持板などに基因するものと思われる。

### 3.8 検水量

1, 3 及び 5 μg のバナジウムを含む検水 250~2000 ml にクロム(VI) 0.5 mg を加え、緩衝液は検水 500 ml に

つき 20 ml 加え, pH 4 に調整後 DDTC 溶液を 3 ml 加えて測定を行った. その結果, Fig. 3 に示すように検水を 2000 ml 採っても X 線強度は一定値を示し, バナジウム濃度の低い試料では検水を多く採れば定量可能と思われる.

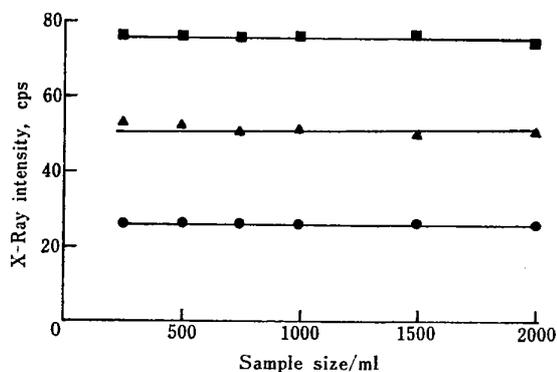


Fig. 3 Effect of sample size on X-ray intensity of vanadium

● 1 µgV, ▲ 3 µgV, ■ 5 µgV

### 3.9 海水中のバナジウムの測定

本法を用いて海水中の溶解性バナジウムの測定を試みた. 汚過海水 500 ml に 0~4 µg のバナジウムを添加してクロム(VI) 共沈剤 0.5 mg と酢酸ナトリウム緩衝液 20 ml を添加し, pH を 4 に調整後, DDTC 溶液を 3 ml 添加して測定した. その結果を Fig. 4 に示す.

海水について標準添加法を用いて測定した関係式は式(4)に示すようになり, 純水の場合の式(3)と比較して近似した傾きを示し, 海水中のバナジウムも定量的に

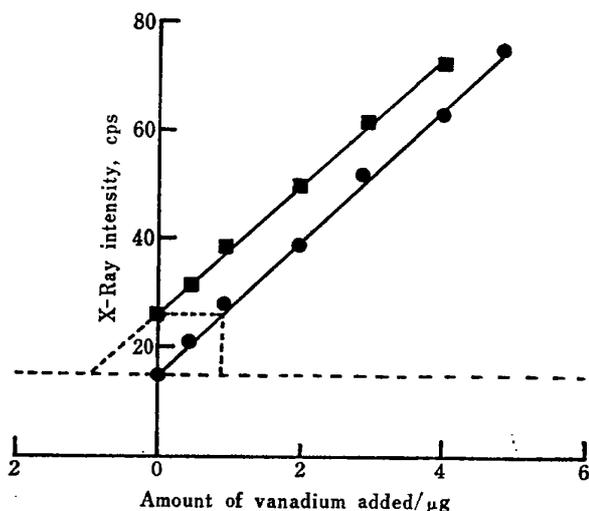


Fig. 4 Determination of vanadium in sea water by standard addition method and calibration curve method

■ Sea water, ● Distilled water

共沈していることを示している.

$$I(S. W.) = 5.8C_V + 25.8 \quad \dots\dots\dots (4)$$

又, 検量線法で求めたバナジウム濃度は 1.7 µg/l となり標準添加法で求めた値 1.8 µg/l とほぼ一致した. 以上の結果より本法は共存イオンを多量に含む環境水中の微量のバナジウムでも検量線法で定量可能なことが分かった.

### 文 献

- 1) 米国研究協議会編: “環境汚染物質の生体への影響 (2) クロム・バナジウム”, p. 232 (1977), (東京化学同人); {National Research Council: “Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants”, (1974), (National Academy of Sciences, Washington, D. C.)}.
- 2) M. Ishibashi, T. Shigematu, Y. Nakagawa, Y. Ishibashi: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **24**, 68 (1951).
- 3) K. Sugawara, K. Terada, S. Kanamori, S. Okabe: *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **10**, 34 (1963).
- 4) K. M. Chan, J. P. Riley: *Anal. Chim. Acta*, **34**, 337 (1966).
- 5) K. Sugawara, M. Tanaka, H. Naito: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **26**, 417 (1953).
- 6) 太田直一, 久米直子, 寺井 稔, 荒井 匡: 分化, **24**, 206 (1975).
- 7) K. Iwasaki, K. Tanaka: *Anal. Chim. Acta*, **136**, 293 (1982).
- 8) 安積敬嗣, 前田嘉道, 齋藤 豊: 姫路工業大学研究報告, **36A**, 39 (1983).
- 9) G. Himsworth: *Analyst (London)*, **100**, 186 (1951).

☆

**Determination of trace vanadium in water by X-ray fluorescence spectrometry** (Studies on environmental analysis XIII). Yutaka SAROH, Akio YONEDA, Yoshimichi MAEDA, and Takatugu AZUMI (Department of Applied Chemistry, Himeji Institute of Technology, 2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo, 671-22)

Coprecipitation of vanadium onto diethyldithiocarbamate (DDTC) complex of chromium(VI) was investigated for the pre-concentration and the subsequent X-ray fluorescence determination of trace vanadium in natural waters. A half milligram of chromium (as potassium chromate) and 20 ml of 10 w/v % sodium acetate buffer were added to 500 ml of a sample containing vanadium less than 5 µg. The sample was adjusted to pH 4.0, following by adding 3 ml of 2 w/v % DDTC solution. The precipitated chromium-DDTC complex including vanadium was then collected on a membrane filter (0.45 µm pore size), dried at room temperature, and delivered to the X-ray fluorescence analysis. Average recoveries of vanadium at 2, 6, and 10 µg/l levels were 97, 100, and 100 %, respectively. The detection limit for vanadium was 0.13 µg/l and the relative standard deviation in five determinations of 1 µg/l vanadium standard solution was 3.8 %.

Further traces of vanadium could be determined by increasing sample size. This method was applied to sea water and the vanadium concentration was determined to be 1.8  $\mu\text{g/l}$  by means of the standard addition method and 1.7  $\mu\text{g/l}$  by means of the calibration curve method.

(Received February 8, 1984)

### Keyword phrases

X-ray fluorescence analysis of vanadium; coprecipitation of vanadium diethyldithiocarbamate with chromium(VI); determination of vanadium in sea water.

## 空気導入による増感効果を利用するヒ素(III, V)のサクシオン-フロー水素化物生成-加熱石英セル原子吸光分析

池田昌彦\*, 中田文夫, 松尾 博, 熊丸尚宏<sup>®\*\*</sup>

(1984年2月6日受理)

テトラヒドロホウ酸ナトリウムの水溶液を用い、テフロン製試料吸引カップを装着した連続水素化物発生装置を用いるサクシオン-フロー水素化物生成-原子吸光分析法によるヒ素(III, V)の定量方法について検討した。サクシオン-フロー水素化物生成法によると、4 mlの試料溶液を用いる場合、通常の方法で15~20 mlの試料溶液を消費して得られるプラトーをもつ吸光シグナルの高さの80%に相当するスパイク状シグナルが得られる。この方法において水素化物発生装置に空気を0.09 l/minの流速で導入すると、感度が2倍程度向上することを見いだした。この空気量は発生水素の燃焼化学量論量の約50%に相当する。試料を4 ml注入する場合の検出限界はヒ素(III, V)濃度で0.5 ng/mlであり、ヒ素の絶対量として2.0 ngであった。ヒ素濃度が50 ng/mlの試料4 mlを用いて10回の繰り返し測定により求めた相対標準偏差は2.8%であった。1時間当たり50検体以上の分析が可能であり、その間に使用するテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液(0.75%)は400 mlで足りる。この方法を標準物質の分析に適用して、正確かつ迅速に微量ヒ素(III, V)が定量できることを確認した。

### 1 緒 言

連続水素化物生成-原子吸光分析法<sup>1)2)</sup>は従来のバッチ法<sup>3)~5)</sup>に比べて、測定操作が簡易であり、実用的な方法と考えられる。この場合、試料は水溶液として連続的に吸入され、プラトーに達した吸光値を読み取る方法が使用されている。通常は1回の測定に15~20 mlの試料溶液を用いるが、目盛り拡大を用いた場合は更に多くの液量が必要となる。又、1時間で約25検体の試料を分析できるが、この間に1%程度の濃度のテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液を約400 ml消費する。そこで本報では、試料量に制約がある場合を考慮して、小容量の

試料溶液一定量をマイクロピペットで採取し、テフロン製試料吸引カップに注入<sup>6)7)</sup>して、この全量を連続水素化物生成-原子吸光分析装置に吸引導入し、ヒ素のスパイク状吸光シグナルを測定するサクシオン-フロー水素化物生成-原子吸光法について諸条件を検討した。又通常の使用法による加熱石英セル原子吸光分析においては、吸収シグナルを記録する際、試料溶液が消費され尽くしたときに、プラトーなピークの最後に小さなスパイク状のシグナルが重畳することが観察されるが、著者らは、この現象が試料溶液を切り換える際に混入する空気による増感効果によるものと考え、従来から用いられているキャリアーガスのアルゴンとともに空気を積極的に系内に導入する方法についても検討した。これらの検討の結果、用いる試料並びに試薬液量が従来の方法に比べて少なくすむうえ、空気導入による増感効果により約2倍の感度でヒ素(III, V)が測定できるなど、実用性

\* 日本ジャーレル・アッシュ株式会社 : 612 京都府京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町 28

\*\* 広島大学総合科学部 : 730 広島県広島市中区東千田町 1-1-89