

技術報告

硝酸-フッ化水素酸溶解/過酸化水素錯体生成によるジルコニウム-ニッケル-バナジウム合金中のバナジウムの吸光光度定量

檀 崎 祐 悦*

(1989年6月2日受理)

ジルコニウム-ニッケル-バナジウム非晶質合金中のバナジウムを吸光光度定量した。試料を硝酸とフッ化水素酸で溶解し、フッ化物イオンをホウ酸でマスクングして、硫酸溶液中で、バナジウム(IV)を過マンガン酸カリウムで酸化、過剰の過マンガン酸カリウムを尿素共存下で亜硝酸ナトリウムで分解後、バナジウム-過酸化水素錯体として 450 nm で吸光度を測定した。この錯体の吸光度に対する共存元素の妨害は、計算により補正した。

1 緒 言

硝酸-フッ化水素酸に溶解したジルコニウム-ニッケル-バナジウム非晶質合金試料溶液中のバナジウムの定量のために、過酸化水素吸光光度法^{1)~6)}の適用について検討した。検討理由は次の3点である。その結果、これらの点を満足でき、有用な方法であったので報告する。

i) 対象試料は硝酸-フッ化水素酸に溶解しやすい。この溶解法を採用したときは、硫酸を加え、硫酸白煙が発生するまで蒸発濃縮(硫酸白煙処理)しているのが通例である。この硫酸白煙処理を省くことにより、分析所要時間を短縮したい。

ii) リン酸を使用する硫酸鉄(II)アンモニウム滴定法⁷⁾では、リン酸ジルコニウムが沈殿し、定量困難となるので、対象試料に対しては、他の方法が望まれる。

iii) 多額の経費を必要とする XRF 分析や ICP-AES とは、違う方法で分析したい。

2 試薬及び装置

バナジウム標準溶液 (2.5 mg/ml): メタバナジン酸アンモニウム 2.8704 g を水約 200 ml に加熱溶解し、硫酸 (1+1) 20 ml を加え、水で正確に 500 ml に希釈した。

* 東北大学金属材料研究所: 980 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

これは、定量条件の検討に使用した。

純度 99.9% のバナジウム |チップ, フッ化水素酸 (3+50) でエッチングし、水及びエタノールで洗浄後、空气中で乾燥した|, ニッケル及びジルコニウム (ともに薄板, 厚さ 0.2 mm 及び 0.25 mm) を使用した。

硫酸 (97%), 硝酸 (61%), フッ化水素酸 (46%) 及び過酸化水素水 (30%) など各種の試薬は、分析用試薬を使用した。

分光光度計: 島津ダブルモノクロメーター自記分光光度計 UV-360, 光路長 1 cm の石英セルを使用した。

3 実験及び結果

3.1 定量操作

各分析条件を検討した結果、最終的に定めた本法の定量操作を次に示す。バナジウムとして約 140 mg 以下になるように精ひょうした試料 (約 1 g 以下) を白金皿に採り、硝酸 (1+1) 10 ml とフッ化水素酸 2 ml で加温溶解し、飽和ホウ酸溶液 40 ml を加えて、100 ml メスフラスコに移し入れ、水で標線に合わせる。これより、正確に 10 ml を分取して、50 ml メスフラスコに移し入れ、硫酸 (1+1) を正確に 10 ml 加え、水で約 30 ml とし、流水中で冷却する。過マンガン酸カリウム溶液 (0.3 w/v%) を滴加し、微紅色を呈してから更に過剰に 1 ml を加え、5 分間以上放置する。尿素溶液 (50

w/v%) を正確に 4 ml 加えた後、振り混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液 (3 w/v%) 約 0.7 ml を滴加して、過剰の過マンガン酸カリウムを完全に分解する。振り混ぜながら過酸化水素水 (3%) を正確に 3 ml 加え、水で標線に合わせて混合した後、直ちに 450 nm で吸光度を測定する。3・2 に述べる、共存元素による妨害の補正計算を行い、試料溶液中のバナジウム量を求める。

3・2 共存元素による妨害の補正計算

吸光光度法でみられる共存元素の妨害には、共存元素の吸収による妨害と共存元素が定量元素の吸収係数を変化させる妨害がある。バナジウム-過酸化水素錯体 (以下“錯体”と略記) では、これら両方の妨害が見られた。このような妨害は、試料溶液と検量線作成溶液との共存元素の量を調整して補正 (含有共存元素量に応じて多数の検量線作成溶液が必要) するか、あるいは、許容量という概念によりある程度無視するか、無視できないときは適用範囲を制限しているのが通例である。しかし、検量線作成溶液の数をできるだけ少なくし、共存元素量による適用範囲の制限を解消し、かつより正確な分析値を得るためには、吸光光度法においても、XRF 分析や ICP-AES と同様に、共存元素による影響の補正計算を行う必要がある。補正計算は次のようにして行った。

ある定量元素の測定波長において、その定量元素の濃度と吸光度、及び共存元素の濃度とその吸光度 (共存元素の吸収による妨害) との間にはベールの法則と加成性が成立する。又、定量元素の吸収係数を変化させる妨害率も各共存元素ごとにその濃度に比例し、かつ加成性があるとすると、いま、定量元素 i と n 個の共存元素 j_n (j_1, j_2, \dots, j_n) から成る $(1+n)$ 元素の一定容の試料溶液の吸光度 (試薬のみのから試験値を補正した値) を $A_{i+\sum j_n}$ 、 i 及び j_n の量を W_i 及び W_{j_n} 、 i 及び j_n の吸収係数を K_i 及び K_{j_n} 、 K_i に対する j_n の妨害率を d_{j_n} とすると、 W_i は次式で求められる。

$$W_i = \frac{A_{i+\sum j_n} - \sum_n K_{j_n} W_{j_n}}{K_i (1 + \sum_n d_{j_n} W_{j_n})}$$

W_{j_n} は予想含有量あるいは定量値を代入すればよいので、 W_i を求めるには、 K_i 、 K_{j_n} 及び d_{j_n} が分かればよい。これら各係数の値を求めるために、定量元素のみ、各共存元素のみ、及び定量元素と各共存元素との二元系溶液の各溶液群の吸光度 A_i 、 A_{j_n} 、 A_{i+j_n} (試薬のみのから試験値を補正した値) を、試料溶液と併行して同様に

操作して測定すればよい。

$$K_i = A_i / W_i$$

$$K_{j_n} = A_{j_n} / W_{j_n}$$

$$d_{j_n} = \frac{A_{i+j_n} - K_{j_n} W_{j_n} - K_i W_i}{K_i W_i W_{j_n}}$$

3・3 発色のための諸条件

数十 % 以上の濃度のバナジウムをより正確に定量するためには、分析条件をよく検討する必要がある。この観点から諸条件を検討した。

初めに、“錯体”生成のための基本条件である硫酸と過酸化水素の濃度について調べた。過酸化水素水 (3%) を 3 ml とし硫酸を 0.1 ml から 20 ml まで変化させて実験した結果、硫酸が 2~5 ml の範囲で“錯体”の λ_{\max} の (450 nm 付近) 及び λ_{\max} での吸光度はほぼ一致しており、しかも経過時間 (発色後 1 分から 24 時間まで) による影響もほとんどみられなかった。硫酸を 2 ml 及び 5 ml とし、過酸化水素水 (3%) を 0.1 ml から 10 ml まで変化させたときの“錯体”の吸光度を Fig. 1 に示す。これより、過酸化水素水 (3%) が 0.5~5 ml の範囲では、硫酸が 2 ml よりも 5 ml のほうが吸光度の変化が小さく、ほぼ一定であることが分かった。以上の結果及び貯蔵中の過酸化水素水の一部分解を考慮して、基本条件として硫酸を 5 ml すなわち硫酸 (1+1) を 10 ml 及び過酸化水素水 (3%) を 3 ml とした。

基本条件下での“錯体”の吸光度に対する硝酸、フッ

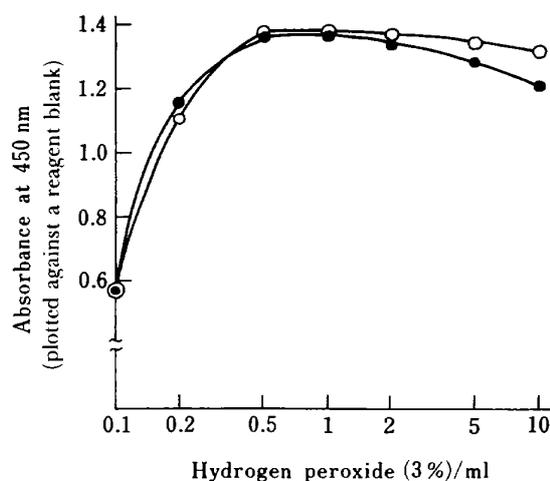


Fig. 1 Effect of hydrogen peroxide on the absorbance of the vanadium complex

Vanadium: 12.5 mg (prepared with ammonium vanadate); Final volume: 50 ml; Sulfuric acid: (●) 2 ml, (○) 5 ml

化水素酸、及びホウ酸の影響を調べた。硝酸は、10 ml 共存しても“錯体”の吸光度が硝酸 0 ml のときの吸光度に対し、約 1% 増加した程度であった。容積比で(フッ化水素酸/飽和ホウ酸溶液) < 0.1 であるならば、フッ化水素酸は 1.2 ml 及び飽和ホウ酸溶液は 12 ml まで共存しても、実験上影響は認められなかった。このことから、試料を硝酸-フッ化水素酸に溶解し、フッ化物イオンをホウ酸でマスクング後、バナジウムを定量できることが明らかである。

バナジウムをより正確に定量するためには、バナジウム(V)への予備酸化が必要である。予備酸化の方法としては、硝酸による方法³⁾⁵⁾が報告されている。しかし、金属バナジウムを硝酸あるいは硝酸-フッ化水素酸で溶解して実験したところでは、溶解時の加熱の有無に応じて、それぞれ 60~80% あるいは 93~98% しか酸化されなかった。このことから、硝酸による方法では、酸化が不十分であり、より正確な定量は困難であることが分かった。それゆえ、硫酸鉄(II)アンモニウム滴定

法⁷⁾で使用されている方法、すなわち、バナジウム(IV)を過マンガン酸カリウムで酸化し、過剰の過マンガン酸カリウムを尿素の共存下で亜硝酸ナトリウムで分解する方法を採用することにした。しかし、この方法は、従来報告されている過酸化水素吸光度法^{1)~6)}では適用されていないので、酸化条件を Fig. 2 に示すように検討した。過マンガン酸カリウム溶液 (0.3 w/v%) は、予備酸化のために過剰に 1 ml あれば十分であるが、それによる影響はわずかであった [Fig. 2 (a)]。尿素溶液 (50 w/v%) は、吸光度に対する影響があまり見られない 4 ml を共存させることにした [Fig. 2 (b)]。このとき、亜硝酸ナトリウム溶液 (3 w/v%) の使用量は 1 ml 以内にすべきであり、1 ml 以上使用したときは、それに応じて吸光度の減少も大きくなった [Fig. 2 (c)]。

定量条件下での“錯体”の吸光度 (λ_{\max} : 450 nm) の経時変化は、発色後 2 時間までは徐々に減少し (発色 1 分後の吸光度に対し、約 2% 減少)、それ以後は、急速に減少した。従って、発色後直ちに吸光度を測定することにした。

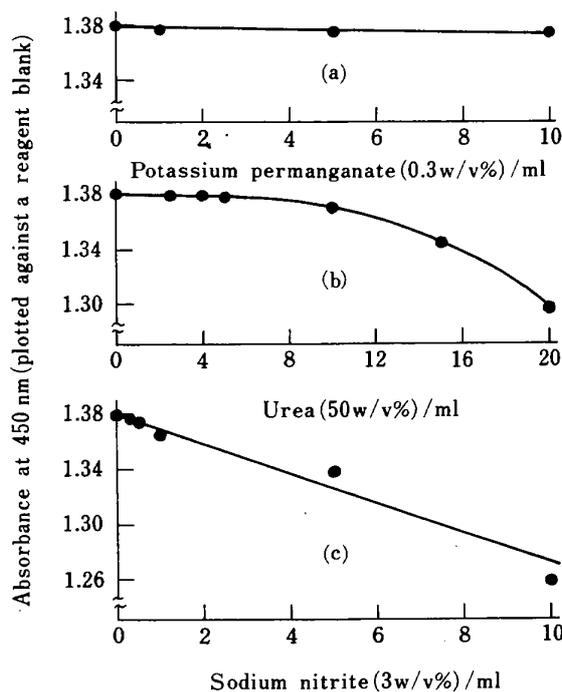


Fig. 2 Effects of potassium permanganate, urea and sodium nitrite on the absorbance of the vanadium complex

Vanadium: 12.5 mg (prepared with ammonium vanadate); Sulfuric acid (1+1): 10 ml; Hydrogen peroxide (3%): 3 ml; Final volume: 50 ml. (a) urea (50 w/v%) 4 ml, sodium nitrite (3 w/v%): 0~2 ml were added to reduce permanganate. (b) neither potassium permanganate nor sodium nitrite was added. (c) urea (50 w/v%) 4 ml, no addition of potassium permanganate.

3.4 共存元素の影響

3.1 に示した定量条件下での共存元素の影響を Fig. 3 に示した。“錯体”の吸光度に対し、ニッケルではわずかに正の妨害が、そして、ジルコニウムでは著しい負の妨害が認められた。しかし、3.2 で述べた補正計算をするならば、ニッケル及びジルコニウムはそれぞれ 100

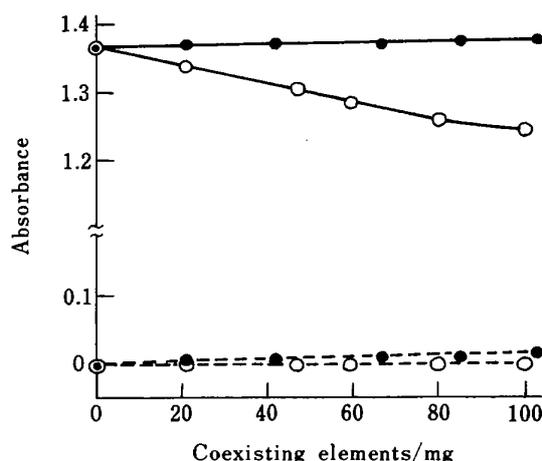


Fig. 3 Effects of coexisting elements on absorbance of the vanadium complex

(---): 0 mg vanadium, plotted against water; (—): 12.5 mg vanadium, plotted against (---); Co-existing elements: (●) nickel, (○) zirconium

mg 及び 80 mg 共存してもバナジウムの定量が可能である。Fig. 3 から計算した各係数の値は次のとおりであった。

$$K_V = 1.127 \times 10^{-1} / \text{mg V}, \quad K_{Ni} = 1.356 \times 10^{-4} / \text{mg Ni}, \\ K_{Zr} < 1 \times 10^{-5} / \text{mg Zr}, \quad d_{Ni} = 7.806 \times 10^{-5} / \text{mg Ni}, \\ d_{Zr} = -9.513 \times 10^{-4} / \text{mg Zr}$$

これらの値を用いて計算すると、 $K_{j_n} W_{j_n}$ による吸光度の変動を ± 0.003 以内及び $d_{j_n} W_{j_n}$ による K_i の変動を $\pm 0.5\%$ 以内にするとすれば、代入した W_{j_n} 値 (mg) に対し、発色溶液中のニッケル及びジルコニウムはそれぞれ ± 20 mg 及び ± 10 mg の変動が許容される。例えば、発色溶液中の試料量を 100 mg とし、 $W_{Ni} = 40$ mg, $W_{Zr} = 50$ mg としたとき、発色溶液中のニッケル及びジルコニウムがそれぞれ 20~60 mg 及び 40~60 mg (従って、試料中のニッケル及びジルコニウムがそれぞれ 20~60% 及び 40~60%) の範囲内であれば、定量値に大きな誤差は与えない。

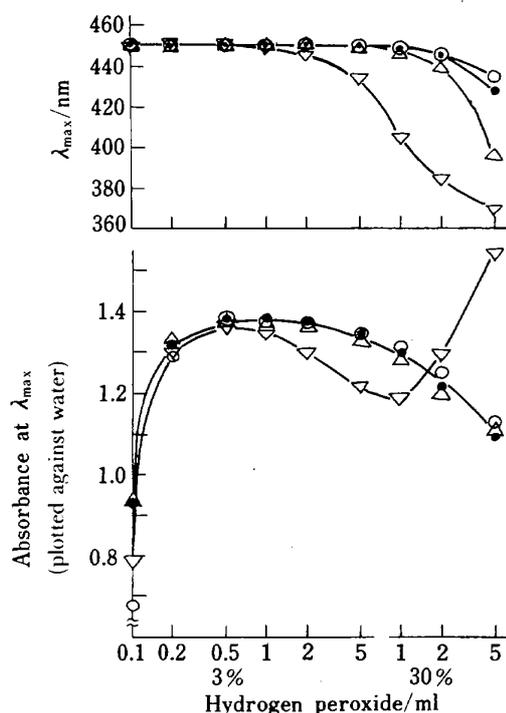


Fig. 4 Effect of zirconium-hydrofluoric acid-hydrogen peroxide on the vanadium complex

Zirconium: (●)(○) 0 mg, (▲)(▽) 100 mg; (●)(▲): vanadium 12.00 mg (prepared with ammonium vanadate), when no hydrofluoric, boric or nitric acids were used in the recommended procedure; (○)(▽): vanadium 12.02 mg (Prepared with metallic vanadium). The recommended procedure was used.

ジルコニウムとフッ化水素酸が共に存在するとき、これらに影響されずにバナジウムの定量ができる可能性の有無を Fig. 4 に示すように検討した。その可能性は、過酸化水素水 (3%) が 0.5 ml 付近のときに限られ (0.5 ml 以下では吸光度の変化が大きくなり、又 0.5 ml 以上ではジルコニウムとフッ化水素酸の影響が大きくなる)、分析条件としては非常に厳しいことが分かった。

ここで、Fig. 4 を λ_{\max} の変化に注目してみる。フッ化水素酸とジルコニウムが共に存在しないとき (●) の λ_{\max} と、それらがそれぞれ単独に存在し (○ と △), かつ、過酸化水素水 (3%) 0.1 ml~(30%) 1 ml の範囲のとき、及び、それらが共に存在し (▽), かつ、過酸化水素水 (3%) 0.1 ml~1 ml の範囲のときの λ_{\max} は、ほぼ一致している。この場合には、錯体形成にフッ化水素酸もジルコニウムもほとんど関与しないものと推測される。しかし、フッ化水素酸とジルコニウムが共に存在し、かつ、過酸化水素水 (3%) 2 ml~(30%) 5 ml の範囲のときには、 λ_{\max} は短波長側に移行しており、この場合には、フッ化水素酸とジルコニウムが共に錯体形成に関与し、V-H₂O₂-HF-Zr の複雑な四元系錯体が形成されているものと推測される。Fig. 3 で見られた“錯体”の吸光度に対するジルコニウムの著しい妨害は、この四元系錯体が形成され、吸光度が減少したためと考えられる。

3・5 実験結果

本法を各金属を混合した試料及び対象試料に適用した

Table 1 Determination of vanadium content in mixed and alloy samples

	Added or nominally composed alloy			V found
	V	Ni	Zr	
(mg for mixed samples, % for alloy samples)				
Mixed samples				
A	119.11	504		119.7
B	117.43	503		117.5
C	112.83		501	113.4
D	118.51		506	118.8
E	116.76	254	256	116.7
F	119.23	254	255	119.2
Alloy samples				
A	66.9	33.1		65.3, 65.2
B	56.6	43.4		56.1, 56.3
C	7.0	36.4	56.6	6.98, 6.98
D	18.5	31.9	49.6	18.5, 18.5
E	6.6	22.7	70.7	6.56, 6.56

結果を Table 1 に示す。定量値は、3・2 に示した補正計算を行って得た値である。本法によって、硫酸白煙処理の省略により分析所要時間を短縮でき、硫酸鉄(II)アンモニウム滴定法⁷⁾で適用困難なジルコニウム合金にも応用でき、かつ、多額の経費を必要としないで、バナジウムを定量できた。更に、本法は、コバルト-バナジウムや鉄-バナジウムなど多くのバナジウム合金試料にも適用できると考えられるので、今後検討したい。

この報告をまとめるに当り、御指導いただいた東北大学金属材料研究所広川吉之助教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) G. Telep, D. F. Boltz: *Anal. Chem.*, **23**, 901 (1951).
- 2) E. F. Pen'kova, A. V. Gladkova, T. V. Novikova: *Zavod. Lab.*, **22**, 918 (1956).
- 3) M. Freegarde, M. B. Jones: *Analyst* (London), **84**, 393 (1959).
- 4) H. Hartkamp: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **169**, 339 (1959); H. Schwarz: *ibid.*, **176**, 241 (1960).
- 5) V. N. Tikhonov, V. N. Podchaïnova: *Izv. vÿssh. ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, **8**, 724 (1965).
- 6) S. D. Shcherbinina, S. Yu. Petrova: *Energetik*, (8), 20 (1972).
- 7) JIS G1221, 鉄及び鋼中のバナジウム定量方法(1) 硫酸第一鉄アンモニウム滴定法 (1981).

☆

Spectrophotometric determination of vanadium in

zirconium-nickel-vanadium alloys using a hydrogen peroxide complex after being dissolved in nitric-hydrofluoric acids solution.

Yûetsu DANZAKI
(Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980)

Vanadium content in zirconium-nickel-vanadium alloys was determined by hydrogen peroxide spectrophotometry following dissolution in nitric-hydrofluoric acids and fluoride ion masking with boric acid. Interference from coexisting elements was corrected for. Procedure: a sample (<about 1 g) containing vanadium less than 140 mg was digested with 10 ml of nitric acid (1+1) and 2 ml of hydrofluoric acid in a platinum dish and 40 ml of saturated boric acid solution were added. The solution was diluted to 100 ml with water. A 10 ml aliquot of this solution was mixed with 10 ml of sulfuric acid (1+1) and 10 ml of water, and was cooled in running water. One ml excess potassium permanganate solution (0.3 w/v%) was added. After standing for 5 min, 0.7 ml of a sodium nitrite solution (3 w/v%) was added with vigorously stirring in the presence of 4 ml of urea solution (50 w/v%). Absorbance was immediately measured at 450 nm after adding 3 ml of hydrogen peroxide (3%) and diluting to 50 ml with water.

(Received June 2, 1989)

Keyword phrases

spectrophotometry of vanadium with hydrogen peroxide following dissolution in nitric-hydrofluoric acids; determination of vanadium content in zirconium-nickel-vanadium alloy.