

技術論文

接触反応を利用する天然水及び水道水中の極微量
バナジウムの目視比色定量川久保 進^{®*}, 荻原 清志^{*}, 岩附 正明^{*}

Catalytic visual colorimetric determination of trace vanadium in natural and tap water

Susumu KAWAKUBO, Kiyoshi OGIHARA and Masaaki IWATSUKI^{*}^{*}Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering,
Yamanashi University, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400

(Received 12 April 1996, Accepted 24 May 1996)

A sensitive and simple visual colorimetric method for the determination of vanadium has been developed using vanadium-catalyzed oxidation of *o*-phenylenediamine (OPDA) with bromate in the presence of gallic acid as an activator. After 10 min of reaction at pH 4.0 and 20~30°C, the pH of the solution was readjusted to 7 with a tetraborate-NaOH buffer solution to stop the reaction. The solution (6 ml) was placed in a cell with five optical path lengths of 20, 16, 12, 8 and 4 mm. The coloration of oxidized OPDA was compared with that of a color standard containing 1 (or 2) ng of vanadium for the determination of vanadium up to 5 ng. The same calibration graph with a linear range of 0~5 ng was obtained for V(IV) and V(V) by spectrophotometric measurements at 420 nm. The detection limits by the visual and spectrophotometric methods were 0.2 and 0.04 ng, respectively. For the visual method, the addition of F⁻ effectively eliminated the interference from Fe(III). The visual method has significant merits for the simple determination of vanadium, especially in the field, and was successfully applied to river, lake, ground and tap water samples.

Keywords : visual colorimetry; catalytic method; vanadium determination; natural water; tap water.

1 緒 言

河川水や湖水などの環境水に含まれる様々な極微量成分のバックグラウンド濃度や汚染濃度を知ることは、環境保全上重要であり、そのための監視や調査に適した分析法が必要となる。又、水質の急変に対応した迅速な分析を行うために、あるいは試料採取後に起こる目的成分の存在状態の変化を避けるためには、試料を採取した現

場で直ちに分析できる方法が必要となる。

一方、バナジウムは重油燃焼起源の大気汚染の指標元素であり¹⁾, 降水過程を通して地表水を汚染することも心配される²⁾。しかし、地下水、河川水、湖水、水道水その他に含まれるバナジウム濃度は 0.01~1 ng/ml レベル^{2)~6)} と低濃度であり、煩雑な前濃縮なしに、バナジウムが感度よく定量できる方法としては、誘導結合プラズマ質量分析法⁴⁾, 著者らの開発した接触蛍光法⁵⁾やフローインジェクション接触吸光光度法⁶⁾などに限られている。しかし、いずれの方法も、使用する分析装置は野

^{*} 山梨大学工学部化学生物工学科: 400 山梨県甲府市武田 4-3-11

外における現場分析に適さない。そこで、本研究では分析機器を使わずに、野外でも簡便にバナジウムを定量できるように、バナジウムを触媒とする没食子酸(GA)共存下の *o*-フェニレンジアミン(OPDA) の酸化反応⁵⁾⁶⁾を利用する目視比色定量法を開発した。又、本法を河川水、湖水、地下水、水道水の分析に応用し、分析結果を基に、バナジウムの存在状態についても言及した。

2 実 験

2.1 試 薬

試薬は、特記しない限り市販特級品を用い、水はイオン交換水を Advantec Toyo 製 GSL-500 蒸留装置で蒸留したものを用いた。バナジウム標準溶液は、メタバナジン酸アンモニウム(純度 99.0% 以上)を水に溶解し、1 mM 硝酸溶液にしたもの(0.400 mg V/ml)を、使用の都度、水で希釈して調製した。溶液の pH を 3~4 の一定値に保つために 0.5 M 酢酸ナトリウムを含む酢酸溶液を、又 pH を 6~8 の一定値に保つために 0.5 M 四ホウ酸カリウムを含む水酸化ナトリウム溶液を緩衝溶液として調製した。

2.2 比色セルと装置

目視法のために、容積が約 6 cm³ で、光路長が 20, 16, 12, 8, 4 mm の各部分を持つアクリル樹脂製比色セル(Fig. 1)を作製した。それぞれの光路長における色の濃さは、吸光度として 5, 4, 3, 2, 1 倍に相当する。試料とバナジウム標準溶液による発色を比較するために、同型の二つの比色セルを使用した。

目視法の操作条件を検討するために、島津 UV-160A 分光光度計を使用して吸光度を測定した。一定温度で反応させるときは、±0.1℃の精度で温度制御できる恒温水槽を使い、水槽中の水を分光光度計のセル室に送り、セルの温度も一定に保った。

2.3 分析操作

2.3.1 目視法

バナジウムを含む 3.0 ml 以下の水試料をガラス試験管に採り、水で 3.0 ml に希釈した後、2.13 M 酢酸と 0.5 M 酢酸ナトリウムを含む緩衝溶液 0.5 ml を加えて pH を 4.0 とし、更に 20 mM GA 溶液 0.5 ml, 10 mM OPDA 溶液 0.5 ml を加えた。1.0 M 臭素酸ナトリウム溶液 0.5 ml を加えて反応を開始させた。10 分間反応させた後、0.5 M 四ホウ酸カリウムと 0.16 M 水酸化ナトリウムを含む緩衝溶液 1 ml を加えて pH を 7 とし、反応を停止させた。溶液を Fig. 1 の比色セルに移し、発色を比色標準溶液と比較し、試料中の

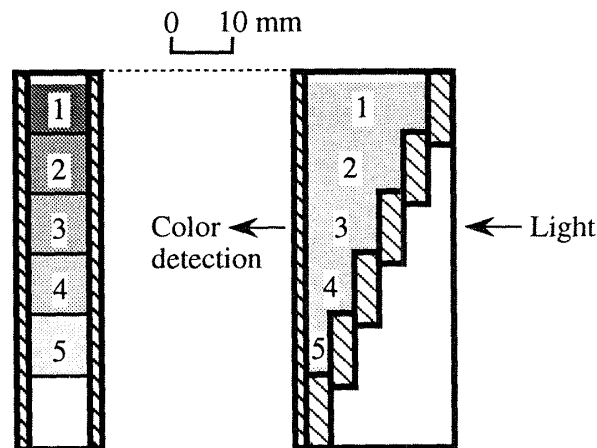


Fig. 1 A cell for visual color comparison

1-5: transmission parts with light paths of 20, 16, 12, 8 and 4 mm, respectively.

バナジウム量を求めた。比色標準溶液は、上記と同様の操作で、1 又は 2 ng のバナジウムを含むバナジウム標準溶液を反応させ、更に停止させて調製し、別の比色セルにあらかじめ用意しておき、2 時間以内に使用した。又、鉄(III)が妨害する場合、2.5 ml 以下の水試料を水で 2.5 ml に希釈し、0.5 mg のフッ化物イオンを含むフッ化ナトリウム溶液 0.5 ml を加え、以下上述の操作に従い、同様に操作した比色標準溶液と比較してバナジウムを定量した。

2.3.2 吸光光度法 目視法の操作条件を検討するために、反応温度を 25℃ に制御し、目視法と同じ操作で反応を開始させ、溶液の一部を 1 cm ガラスセルに採り、水を対照に吸光度を測定した。反応を停止させた場合、停止後 10 分以内に測定した。実験室における分析では、この方法でもバナジウムを定量し、目視法と比較した。

3 結果及び考察

3.1 目視法及び吸光光度法による測定

反応溶液の吸収スペクトルを分光光度計により測定し、目視法の発色状態と比較した。OPDA の酸化に伴い、無色透明であった溶液は徐々に黄色を発するようになった。これに対応して、吸収スペクトルは Fig. 2 のように 450 nm にピークを持ったまま増大し、反応の進行が発色の濃淡で判断できることが分かった。目視法では、比色セル(Fig. 1)の光路長を 5 段階に変えて発色の濃淡を区別し、一つの比色標準溶液で異なる量のバナジウムが比較できるようにした。

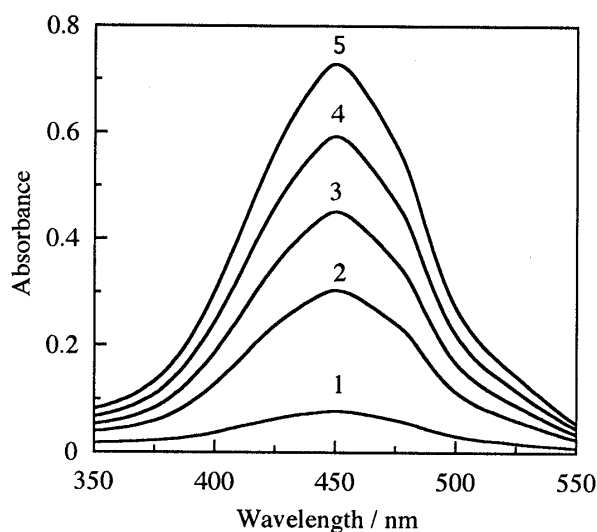


Fig. 2 Absorption spectra

V(V): 2.5 ng; [GA]: 2 mM; [OPDA]: 1 mM; [NaBrO₃]: 0.1 M; pH: 4.0; Reaction temperature: 25°C; 1~5: at reaction times of 1, 4, 6, 8 and 10 min, respectively.

測定感度は、蛍光測定に比べ吸光度測定のほうが劣り⁶⁾、目視法は更に劣った。フローインジェクション吸光度法⁶⁾では、反応温度や OPDA 濃度を高くし、反応を速くすることによって、感度の低下を避けたが、機器を全く用いずに目視定量しようとする、高い温度を精度よく保つことは困難である。又、OPDA 溶液を高濃度、高温で保存すると、その段階で OPDA が酸化発色してしまう⁶⁾。従って、目視法では、室温近くで反応させる蛍光法の反応条件⁵⁾を用い、反応時間を長くして感度の低下をできるだけ避けることにした。

蛍光法の反応条件では、発色が目視で観察できるほど長時間反応させたことはなかった⁵⁾ので、反応の進行状態を調べるために、Fig. 2 の吸収極大波長 (450 nm) を測定波長とし、0~3 ng (反応溶液 5 ml 中 0~0.6 ng/ml) のバナジウムについて、反応時間 t と吸光度 A の関係 (反応曲線) を求めた (Fig. 3)。その結果、反応時間 10 分までの反応曲線は 0.999 以上の相関係数で直線性があり、そのこう配 ($\Delta A / \Delta t$) を求める方法や一定時間反応させた後の吸光度を求める方法 (定時間法) により、直線性のよいバナジウムの検量線が作成できた。しかし、目視法ではこう配の測定は困難なので、定時間法を用いることにした。又、Fig. 3 の反応を目視により観察すると、反応時間 10 分の場合、空試験 (水) では発色が認められなかったのに対して、1 ng のバナジウムは十分検出できた。従って以後の実験では、

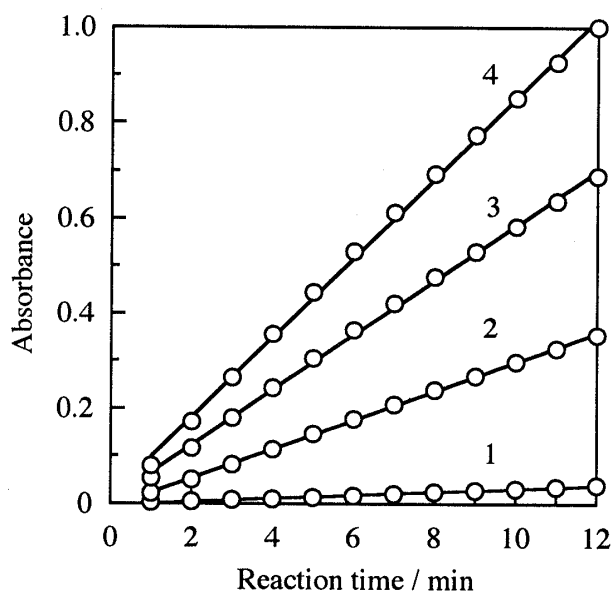


Fig. 3 Relationships between absorbance at 450 nm and reaction time

1~4: reagent blank, 1, 2 and 3 ng V(V), respectively; for other conditions, see Fig. 2.

特記しない限り反応時間を 10 分とした。

3.2 反応の停止

目視法の場合、反応したままの状態で定時間法を適用すると、試料とバナジウム標準溶液を同時に反応させて比較しなければならず、不便であった。一方、pH が 4.5 より高いと反応が進みにくくなる⁵⁾ので、反応後、pH を高くして反応を停止させる方法を検討した。空試験 (水) と 5 ng のバナジウムを含むバナジウム標準溶液について、pH 4.0 で 10 分間反応させた後、四ホウ酸カリウムと水酸化ナトリウムの緩衝溶液を加え、pH を 6~8 の一定値に再調節した。このとき pH が高くなると、吸収スペクトルの吸収極大波長は短波長側にずれ、pH 6.5~8 の範囲では 420 nm で一定であった。25°C における 420 nm での吸光度の経時変化は pH 7 で最も小さく、10 分間当たりの吸光度の変化は約 0.001 であった。同じ溶液を目視法で観察した場合、pH を 7 にすると、吸収極大波長の変化から発色は淡黄色になるが、その後 2 時間までは発色に変化は見られなかった。これらの結果から、目視法では試料と比色標準溶液の比較は溶液調製後 2 時間以内に行い、吸光度法では反応停止後 10 分以内に 420 nm で吸光度を測定した。

なお、緩衝溶液の代わりに 0.4 M 水酸化ナトリウム溶液 1 ml を加えて pH を 7 にしても、反応を停止でき

た。しかし、バナジウムの有無にかかわらず、溶液は黄色～黄褐色に強く発色し、濃淡の比較が困難になった。空試験の溶液を注意深く観察すると、この発色は水酸化ナトリウム溶液を加えた瞬間に生じる水酸化ナトリウムの濃い部分に強く現れ、この部分の pH は約 11 あるいはそれ以上になっていた。そこで、各反応試薬溶液の pH を約 11 に調節したところ、類似した発色が GA にのみ観察できた。この溶液の pH を 4.0 に再調節して測定した吸収スペクトルは、GA 酸化物の吸収スペクトル⁷⁾と一致した。以上より、溶液が過度に塩基性になると GA 酸化物が生成して発色し、OPDA 酸化物の発色を妨害することが分かった。従って、本法では前述のように、反応停止のための pH 調節に緩衝溶液を使い、pH の過度の上昇を防いだ。

3・3 反応温度の影響

野外で目視定量することを考えると、反応温度の厳密な制御は困難であり、試料とバナジウム標準溶液の反応温度の違いが定量誤差の原因となりうる。そこで、1 ng のバナジウムを 20, 25, 30°C で反応させ、比色セルで発色を比較したが、±5°C 程度の温度の違いは無視できた。実際には試料もバナジウム標準溶液も同じ採取地点で反応させるので、反応温度は ±5°C も違わないと思われる。又、反応温度が 20~30°C の範囲から外れる場合でも、バナジウム標準溶液の反応具合を観察して、適切な発色を与える反応時間を設定すれば良い。

3・4 検出限界と定量範囲

2・3 の分析操作に従って得た目視法と吸光光度法の検出限界と定量範囲を Table 1 に示す。目視法では、比色セルの光路長の各段階の区別が最もつきやすいのは、バナジウム量が 1 又は 2 ng のときであった。従って、1 又は 2 ng のバナジウムで発色させた溶液を比色標準溶液とした。これより 1 ng の比色標準溶液では、0.2 ng の区別ができるのでこの値を目視法の検出限界とした。又、この値より、測定溶液 6 ml 中では 0.03 ng/ml、試料 3 ml 中では 0.07 ng/ml が検出限界となり、一部の雨水試料⁵⁾⁶⁾を除き、多種の水試料^{2)~6)}に応用できるものと思われる。試料と比色標準溶液は、それぞれ 5 段階の光路長に分けて観察できるので、1 ng のバナジウムを比色標準溶液とすると 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1, 1.3, 1.5, 1.7, 2, 2.5, 3, 4, 5 ng のいずれかの定量値となり、およそ 1 けたの有効数字で 0~5 ng の範囲が定量できる。2 ng のバナジウムではこれらの値はそれぞれ 2 倍となり、更に試料を希釈す

Table 1 Analytical performance of visual and spectrophotometric methods

	Visual method	Spectrophotometric method
Sample volume/ml	≤3.0 (2.5 ^{a)})	≤3.0 (2.5 ^{a)})
Detection limit/ng	0.2	0.04
Determination range/ng	0-5 ^{b)}	0-5 ^{c)}
Tolerable limits of foreign ions ^{d)} /μg		
Fe(II)	1 ^{e)}	0.05
Fe(III)	0.05 (1 ^{a)e)})	0.02
Cr(VI)	1 ^{e)}	0.5
W(VI)	1 ^{e)}	1 ^{e)}
Humic acid	20 ^{e)}	5

a) In the presence of 0.5 mg F⁻; b) With use of 1 ng V as color standard; c) Linear range of calibration graph; d) In the determination of 1 ng V; e) Maximum amounts tested

ば 5 ng 以上のバナジウムが定量できる。

吸光光度法では、2・3・2 に従って空試験を繰り返し行い、そのときの吸光度の標準偏差の 3 倍に相当するバナジウム量を検出限界とした。得られた検出限界は 0.04 ng で、試料 3 ml 中では 0.01 ng/ml であった。吸光光度法は現場分析には適さないが、目視法より約 1 けた低い濃度まで定量できるので、目視法では感度が不足する試料⁵⁾⁶⁾に有用である。定量範囲は検量線の直線範囲として 0~5 ng であり、四価と五価のバナジウムについて同一の検量線が得られた。又、0.5 mg のフッ化物イオンを加えても同じ検出限界と検量線の直線範囲が得られた。

3・5 共存イオンの影響

同じ反応系を用いる蛍光法⁵⁾やフローインジェクション吸光光度法⁶⁾によるバナジウムの定量では、鉄(II)、鉄(III)、クロム(VI)、タングステン(VI)、フミン酸の影響が比較的大きかった。そこで、これらの共存イオンの影響や許容量を、まず吸光光度法を用いて精密に調べ、次に目視法で調べた。

2・3・2 の吸光光度法により 1 ng のバナジウムを定量し、±5% 以内の定量誤差を与える共存イオンの最大量を許容量として求めた結果を Table 1 に併記した。反応溶液 (5 ml) 中の濃度に換算した許容量は、蛍光法⁵⁾と比べ、鉄イオンを除いていずれもよくなった。クロム(VI)、タングステン(VI)、フミン酸は、初期反応に関与するため、比較的初期の反応を利用する蛍光法で影

Table 2 Determination of vanadium in river, lake, ground and tap water samples by visual and spectrophotometric methods and ICP-AES

Sample No. and sampling data	Method ^{a)}	CF ^{b)}	Sample taken/ml	V found /ng	V in sample /ng ml ⁻¹
1 Ai river Kofu 9/20/1995	VS	No	1.0	2	2
		No	0.5	1.1	2.2
		No	1.0	2.0	2.0
		Yes	0.5	1.0	2.0
		Yes	1.0	2.0, 2.0	2.0, 2.0
					Av.2.0±0.09 (n=5)
	ICP	Yes	10	—	Av.2.1±0.4 (n=8)
2 Nishi river Kawaguchiko 7/23/1995	VS	No	0.5	1.3	3
		No	0.5	1.3	2.6
	SP	No	1.0	2.5	2.5
		Yes	0.5	1.2	2.4
		Yes	1.0	2.2, 2.3	2.2, 2.3
		Yes	2.0	4.6	2.3
					Av.2.4±0.1 (n=6)
3 Lake Kawaguchi Kawaguchiko 7/23/1995	VS	Yes	0.25	1.3	5
		Yes	0.5	2.3, 2.1	4.6, 4.2
	SP			2.2	4.4
		Yes	1.0	4.2	4.2
					Av.4.4±0.2 (n=4)
4 Groundwater Misaka Pass, Kawaguchiko 7/23/1995	VS	Yes	1.0	0.6	0.6
		Yes	2.0	1.3	0.7
	SP	Yes	0.5	0.33	0.66
		Yes	1.0	0.63, 0.68	0.63, 0.68
		Yes	2.0	1.24	0.62
					Av.0.65±0.02 (n=4)
5 Tap water Kawaguchiko 7/23/1995	VS	No	0.5	0.4	0.8
		No	1.0	0.8	0.8
	SP	No	1.0	0.87	0.87
		Yes	0.5	0.43	0.86
		Yes	1.0	0.88	0.88
		Yes	2.0	1.70	0.85
					Av.0.87±0.01 (n=4)
	ICP	Yes	10	—	Av.1.3±0.5 (n=3)

a) VS, SP and ICP indicate visual and spectrophotometric methods and ICP-AES, respectively; b) Centrifugation for removal of suspended solid particles

響が著しいと考えられる⁶⁾。鉄(II)と鉄(III)は、蛍光法やフローインジェクション吸光光度法と同程度の、それぞれ正と負の定量誤差を与えた。更に鉄イオンの影響を1 µgまで調べた結果、0.2 µgを超えると定量誤差は

ほぼ一定となり、鉄(II)で+20%、鉄(III)で-45%であった。鉄イオンは、低濃度で影響するが、二価と三価で影響が異なるので、OPDAの酸化反応の触媒とは考えにくい。鉄イオンはバナジウムとGAの活性錯体⁵⁾

の形成に関与し、バナジウムの触媒作用に影響しているかもしれない。いずれにしても、実際試料への応用では鉄イオンの妨害が心配される。蛍光法やフローインジェクション吸光光度法ではフッ化物イオン等を加えても十分にマスキングできず、試料を希釈してその影響を小さくした⁵⁾⁶⁾ので、本吸光光度法でも同様に希釈することにした。なお、鉄の影響の有無は、試料中約 10 ng/ml までの鉄イオンが検出できる目視法⁵⁾により、簡便に調べることができる。

一方、目視法の場合、吸光光度法に比べて感度が劣ることから、Table 1 に示したように 1 ng のバナジウムの定量に対して、フミン酸は少なくとも 20 µg まで、鉄(III) 以外のその他のイオンは少なくとも 1 µg まで共存させても影響なかった。又、鉄(III) の影響はフッ化物イオンを加えることによりマスキングできた。従って、実際試料の分析ではフッ化物イオンを加えることにした。但し、このフッ化物イオンの効果は、感度の良い吸光光度法では不十分で、特に鉄(III) が 0.05 µg 程度以下のときは効果がなかった。

3・6 天然水と水道水の分析

山梨県内で採取した河川水、湖水、地下水、水道水を目視法で分析した結果を、吸光光度法や ICP-AES 法の結果と比較して、Table 2 に示す。試料 1 については採取地で目視分析し、他の試料は実験室で分析した。実験室に持ち帰った試料の一部は遠心分離⁵⁾により固体成分を除いた後、分析した。

Table 2 の結果より、目視分析による定量値は他の方法の値と定量誤差内で一致した。試料 1, 3, 4 の吸光光度法による定量では、0.5 又は 1 ng のバナジウムを添加しその回収率を求めたが、96~104% と良好であっ

た。目視法、吸光光度法とも 1 試料当たりの分析時間は約 15 分であった。

試料には固体粒子も存在し、試料を保存するために固体粒子を濾過や遠心分離によって除くと、雨水中のアルミニウムのように目的成分が固体粒子表面に吸着していて、定量値が低下する場合がある⁸⁾。河川水と水道水(試料 1, 2, 5) について、遠心分離した場合としない場合のバナジウムの定量値を比較したが、有意な差は見られなかった(Table 2)。この結果は、河川水や水道水中のバナジウムは主に単純なイオンとして存在するとの報告³⁾⁹⁾を支持するものであった。しかし、バナジウムがコロイド状粒子に結合していると考えられる場合もある⁹⁾ので、試料を前処理や保存する際は、粒子への吸着や粒子からの溶出に十分に注意する必要がある。本法により求められる試料採取直後の定量値は、このような問題を明らかにする上で有用なデータと思われる。

文 献

- 1) G. J. Keeler, P. J. Samson: *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1358 (1989).
- 2) 谷崎良之, 永塚澄子: 日本化学会誌, **1974**, 2094.
- 3) 酒井陽一, 大下一政, 戸村健児, 興水達司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 919 (1994).
- 4) S. Yamasaki, A. Tsumura: *Water Sci. Tech.*, **25**, 205 (1992).
- 5) S. Kawakubo, K. Ogihara, M. Iwatsuki: *Analyst* (London), **120**, 2719 (1995).
- 6) S. Kawakubo, K. Kajihara, M. Iwatsuki: *Anal. Sci.*, **12**, 237 (1996).
- 7) T. Fukasawa, S. Kawakubo, T. Yamanouchi: *Anal. Chim. Acta*, **171**, 325 (1985).
- 8) 川久保 進, 山本 誠, 深沢 力: 大気汚染学会誌, **29**, 196 (1994).
- 9) Y. Tanizaki, T. Shimokawa, M. Nakamura: *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1433 (1992).

要 旨

没食子酸存在下の臭素酸塩による *o*-フェニレンジアミン (OPDA) 酸化反応を利用する極微量バナジウムの目視定量法を開発した。上記試薬を添加した試料溶液を pH 4.0, 20~30°C で 10 分間反応させた後、pH を 7 に再調節して反応を止めた。溶液を自作の比色セルに移し、バナジウムを触媒として生成する OPDA 酸化物の発色を比色標準溶液と比較し、有効数字 1 けたで 5 ng までのバナジウムを比色定量した。本法により、0.2 ng (試料 3 ml 中 0.07 ng/ml) のバナジウムが検出でき、河川水、湖水、地下水、水道水が簡易分析できた。