

# ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウムを沈殿剤とした 飲料水・海水中の微量バナジウムの蛍光X線分析法による定量

Determination of trace vanadium in drinking water and seawater by  
XRF spectroscopy after precipitation with sodium dibenzylthiocarbamate

渡辺 勇, 森本 達哉\*, 水平 学\*\*

WATANABE Isami, MORIMOTO Tatuya, MIZUHIRA Manabu

## 1. 緒言

近年、バナジウムは体内でインスリンのような働きをする（血糖値を下げる）と言われており、そのため糖尿病治療に有効と考えられ、多くの研究が行われている。そこで、著者らはミネラルウォーターや塩分の多い海水中の微量バナジウムを蛍光X線分析法により定量することを試みた。まず、ミネラルウォーターや海水中の微量バナジウムをジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム（以下DBDTC）で錯体を生成し、メンブランフィルターで（孔径 $0.45\mu\text{m}$ 、直径 $\phi 47\text{mm}$ ）ろ過後、蛍光X線分析法によりバナジウムを定量する<sup>1)</sup>。その定量値がミネラルウォーターの表示値や海水中の溶存種としての懸濁物質中のバナジウム、バナジン酸イオン、有機体バナジウムの含有率を文献値と比較し、その有用性について検証した。その結果、バナジウムの検出限界は $0.024\mu\text{g}$ となり、ミネラルウォーターや海水中におけるバナジウムの定量が可能であることが確認されたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

- (1)富士山のバナジウム天然水
- (2)クリスタルガイザー
- (3)海水（富山県新港漁港から北北東20Kmで採取）

### 2.2 分析装置及び実験器具

- (1)分析装置：蛍光X線分析装置  
(PANalytical社製 Axios)

- 蛍光X線測定条件：ロジウム管球（50kV, 80mA）、分析線VK $\alpha$ 、測定時間100秒
- (2)pH計：東亜電波工業（株）製HM-20E
  - (3)恒温槽：SIBATA WATER BATH WB-A2
  - (4)吸引ろ過装置：ろ過直径 $\phi 30\text{mm}$ の吸引ろ過装置を製作
  - (5)ホットプレート：アズワン（株）製（ND-2型）
  - (6)メンブランフィルター：アドバンテック（株）  
（孔径 $0.45\mu\text{m}$ 、直径 $\phi 47\text{mm}$ ）

### 2.3 試薬

- (1)バナジウム標準溶液：関東化学（株）製（原子吸光分析用バナジウム $1006\text{mg}/\text{dm}^3$ ）
- (2)コバルト標準溶液：関東化学（株）製（原子吸光分析用コバルト $1001\text{mg}/\text{dm}^3$ ）
- (3)ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム（以下DBDTC）：Fluka chem社製



- (4)DBDTC溶液：DBDTC $1.0\text{g}$ をメタノールに溶解して $100\text{cm}^3$ とし、メンブランフィルターでろ過したもの
- (5)酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液：酢酸ナトリウム $37\text{g}$ と酢酸 $143\text{cm}^3$ を水に溶かして $1\text{dm}^3$ とし、これを孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフ

\* 職業大東京校 平成18年度卒

\*\* PANalytical

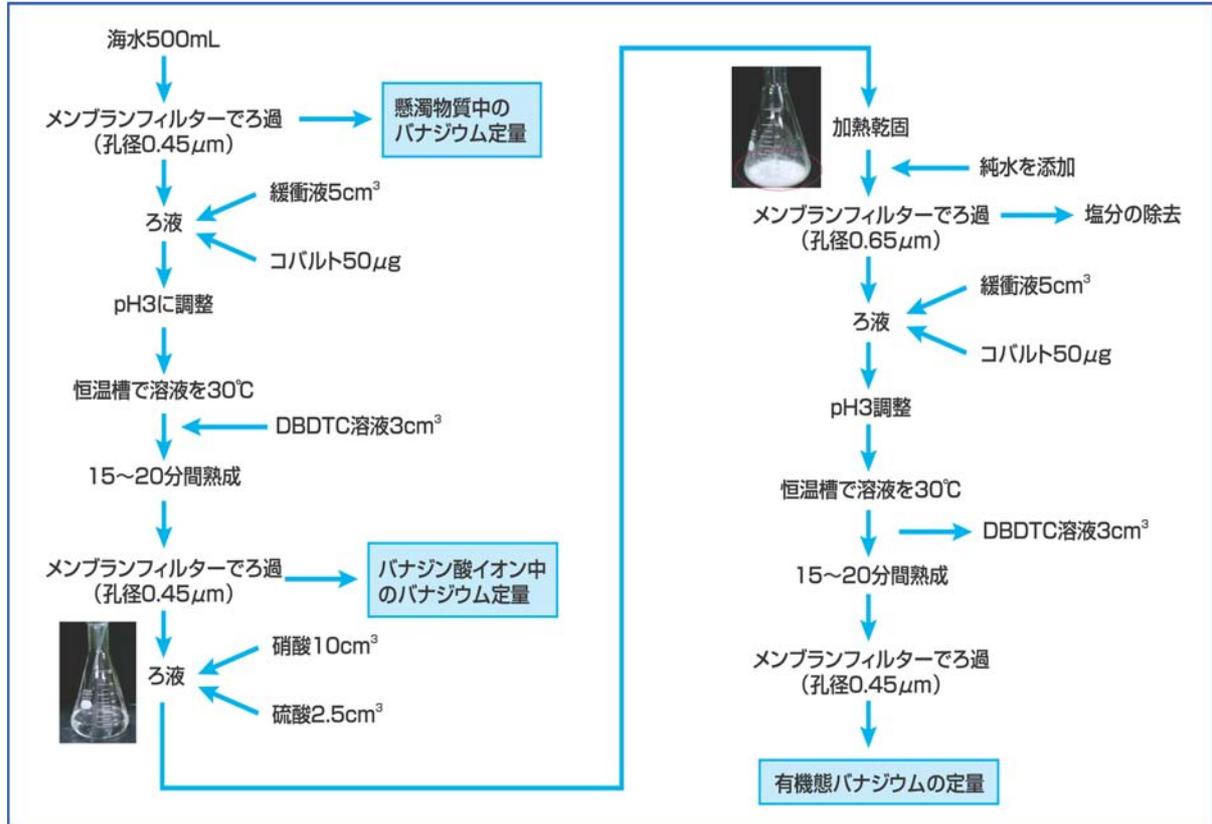
フィルターでろ過したもの

## 2. 4 バナジウムとDBDTCの錯体生成

バナジウムの所定量含む試料に緩衝液 $5\text{cm}^3$ を加え、水 $100\text{cm}^3$ に調整後、pHを3に調整する。次に試料溶液の温度を $30^\circ\text{C}$ にしてDBDTC

溶液 $3\text{cm}^3$ を加え、15分間熟成し、メンブランフィルターでろ過後、乾燥して蛍光X線（VK $\alpha$ ）を測定する。

## 2. 5 海水中のバナジウムを定量するための前処理



## 3. 実験結果

### 3. 1 試料中の懸濁物及び錯体をメンブランフィルターでろ過

種々の沈殿をメンブランフィルターでろ過したものを右図に示した。

- ① 検量線用バナジウム（V） $10\mu\text{g}/100\text{cm}^3$ 溶液にコバルト $50\mu\text{g}$ を添加しDBDTCで錯体生成したもの
- ② 海水 $500\text{cm}^3$ をメンブランフィルターでろ過した懸濁物質
- ③ 海水 $500\text{cm}^3$ 中のバナジン酸イオンにコバルト $50\mu\text{g}$ を添加しDBDTCで錯体生成したもの
- ④ 海水 $500\text{cm}^3$ 中の懸濁物質、バナジン酸イオ

ンを取り除き、有機態バナジウムを酸処理後、コバルト $50\mu\text{g}$ を添加しDBDTCとの錯体生成したもの



### 3.2 バナジウム25 $\mu$ gの蛍光X線プロファイル

図2はバナジウム25 $\mu$ g/100 $\text{cm}^3$ 溶液にコバルト50 $\mu$ gを添加、さらにDBDTCを加え、バナジウム-DBDTC錯体を生成させ、メンブランフィルターでろ過、乾燥後バナジウムの蛍光X線( $K\alpha$ )を測定し、そのプロファイルを示した。

バナジウムの蛍光X線測定ピーク角度は76.54°バックグラウンドは75.48、78.53°を測定し、定量することとした。

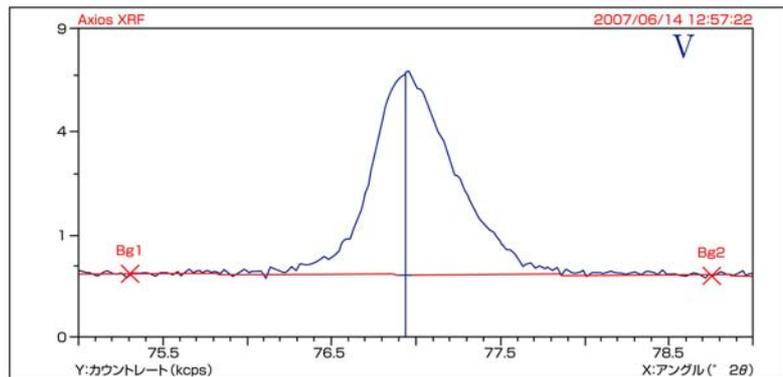


図2. バナジウム25 $\mu$ gの蛍光X線プロファイル

### 3.3 バナジウムの検量線

#### ① 検量線作成

バナジウム0, 5, 10, 15, 20, 25 $\mu$ g/100 $\text{cm}^3$ 濃度の標準溶液を2.4の操作に従って実験を行い図3に示すような良好な検量線が得られた。

この検量線より検出限界は0.024 $\mu$ g/100 $\text{cm}^3$ がえられた。

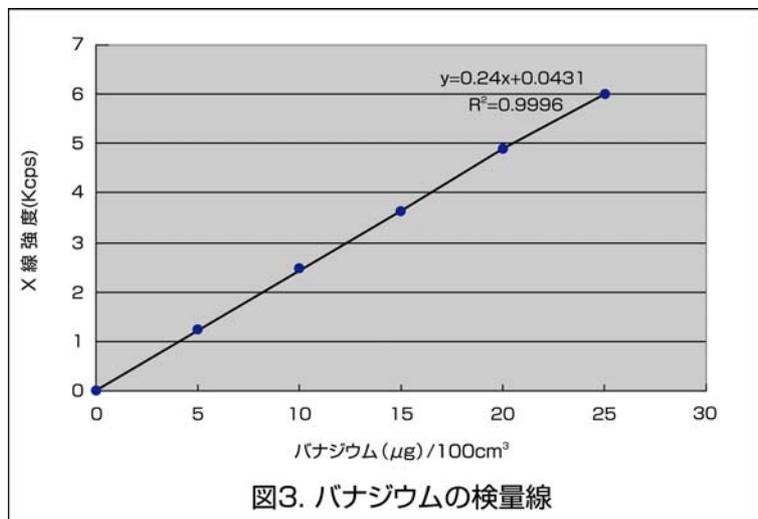


図3. バナジウムの検量線

#### ② コバルト50 $\mu$ gを内標準として作成した検量線

図4は、コバルト50 $\mu$ gを内標準とした検量線である。相関係数が0.9999と大変良好な相関を示した。飲料水及び海水中のバナジウムはこの検量線に基づき定量した。

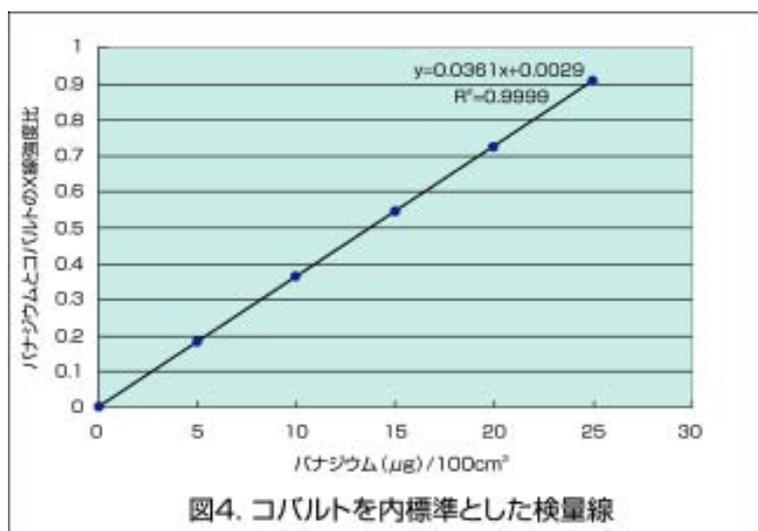


図4. コバルトを内標準とした検量線

### 3. 4 市販されているミネラルウォーター中のバナジウム定量

表1が示すように、富士山のバナジウム天然水、クリスタルガイザー中のバナジウム表示値と本法による定量値はほぼ一致し、良好な結果が得られた。

また、変動係数も低く繰り返し精度も良いことが明らかになった。

表1. 市販されているミネラルウォーター中のバナジウムの定量結果

市販の飲料水 繰り返し数	富士山のバナジウム天然水 表示値:6.2 $\mu\text{g}/100\text{cm}^3$	クリスタルガイザー 表示値:5.5 $\mu\text{g}/100\text{cm}^3$
1	6.27	5.82
2	6.05	5.86
3	6.22	5.81
4	6.05	5.89
5	6.06	5.77
平均	<b>6.13</b>	<b>5.83</b>
標準偏差	0.11	0.05
変動係数(%)	1.79	0.86

### 3. 5 海水中の形態別バナジウムの定量

表2が示すように、懸濁物質中のバナジウムは、かなり低い値であった。DBDTCと錯体を生成するバナジウムは、バナジン酸イオンと考えられ、全体の64%を示している。海水中に溶解している有機体中のバナジウムは33%を示し、懸濁物質中のバナジウムとあわせると37%となり、Tumerら<sup>2)</sup>による海水モデル系の形態別バナジウム

( $\text{VO}_4^{3-}$ :62%、有機体バナジウム:46 $\pm$ 12%)に近い値が得られた。

海水中の全バナジウムは、加藤ら<sup>3)</sup>による海水中の微量有用成分分析の文献によると2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ と報告されており、本法による定量値とほぼ一致した。以上のことから、本法はミネラルウォーター及び海水中におけるマイクログラムオーダーのバナジウムの定量に充分適用できることが明らかになった。

表2. 海水中の形態別バナジウムの定量結果

形態別V 繰り返し数	懸濁物質中の V $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	バナジン酸イオン 中のV $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	有機態中の V $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	合計
1	0.09	1.47	0.62	
2	0.09	1.27	0.74	
3	0.07	1.44	0.76	
平均	<b>0.08</b>	<b>1.39</b>	<b>0.71</b>	<b>2.18<math>\mu\text{g}/\text{dm}^3</math></b>
標準偏差	0.01	0.11	0.08	
変動係数(%)	12.5	7.9	10.7	
含有率(%) <sup>*</sup>	4	64	33	101

※海水中のバナジウムの含有率

#### 4. まとめ

蛍光X線分析法による飲料水、海水中の微量バナジウムの定量は、DBDTCという錯化剤を用いることにより可能であるということが下記の結果から示された。

- (1) ミネラルウォーター中のバナジウムは表示値と本法による定量値がほぼ一致し、繰り返し精度も良好である。
- (2) 海水中の全バナジウムの定量値は、 $2.2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ とすでに報告されている文献値とほぼ一致した。
- (3) 蛍光X線分析法によるバナジウムの検出限界は $0.024 \mu\text{g}$ で、ミネラルウォーターや海水中の微量バナジウムの定量が可能である。
- (4) 海水中の懸濁物質、バナジン酸イオン、有機体中のバナジウムを形態別に定量することが可能であることがあきらかになった。

#### 文 献

- 1) 渡邊勇他、X線の進歩、XVI,67(1984)
- 2) D.R.Tumer et al., Geochim. Cosmochim. Acta.45.855(1981)
- 3) 加藤新作他、日本海水学会誌、36,310(1983)
- 4) 杉村行勇、ぶんせき、1981.148
- 5) 渡邊勇他、日本分析化学会第56年会、P.231(2007)