The Japan Society for Analytical Chemistry

BUNSEKI KAGAKU Vol. 46, No. 4, pp. 281-285 (1997)

報　文

チタンコーティング黒鉛炉を用いる原子吸光法によるバナジウムの定量

松崎　浩司®*, 能美　政男*, 佐田　俊勝*

Determination of vanadium by graphite-furnace AAS with a titanium-coated tube

Koji MATSUSAKI, Masao NOMI and Tosikatsu SATA*

*Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755

(Received 19 November 1996, Accepted 8 January 1997)

Vanadium was determined by graphite-furnace AAS with pyrolytic graphite tubes coated with titanium carbide. A mixture of strontium nitrate, nickel nitrate and boric acid was then added to a sample solution as a matrix modifier. Using this coated tube and a matrix modifier, the detection limit and relative standard deviation were estimated to be 1.4 $\mu g\,l^{-1}$ and 3.2% for a 0.4 $mg\,l^{-1}$ vanadium determination, respectively. No interference from metal nitrates and chlorides was observed. The sulfate interference could be removed by adding an ammonium salt of EDTA. The proposed method was applied to the determination of trace vanadium in nickel and aluminium alloys without requiring any preliminary separation.

Keywords : determination of vanadium; titanium-coated graphite furnace; AAS; matrix modifier; sulfate interference.

1 緒　　言

黒鉛炉を用いるAASでVを定量する場合，通常の黒鉛チューブを用いれば，Vは炉材の炭素と反応して耐火性炭化物を生成するため[1)~3)]，感度は低くなりメモリー現象も生じる．Littlejohnら[3)]は，チューブをパイロコーティングすることにより，V定量の感度が上昇しチューブの寿命が延びることを示している．このため，Vの定量にはほとんどパイロコーティングチューブが用いられている．そのほか，W[4)]，Mo[5)]やB[6)]の炭化物による黒鉛チューブのコーティング処理も試みられている．一方，感度の上昇や共存成分の干渉の抑制を図るために，マトリックス修飾剤の添加法も検討されている．Vの定量に対しては，Pd[7)]，$Mg(NO_3)_2$[8)]，$Cr(NO_3)_3$[9)]，Na_2SeO_3 と $CaCl_2$[10)]，KCl と H_3PO_4[11)]，$Pd(NO_3)_2$ とクエン酸[12)]やアスコルビン酸，$Mg(NO_3)_2$ 及び8-オキシキノリンの混合物[5)]などが報告されている．

BとSiはVよりも耐火性炭化物を生成しやすく，通常の黒鉛炉を用いるAASでは定量が困難である．著者らは，パイロコーティングチューブを更にTiコーティングした黒鉛炉を使用すれば，高感度で再現性の良いB[13)]とSi[14)]の定量が可能であることを報告した．本報では，VのAASによる定量法としてこのTiコーティングした黒鉛炉の使用とマトリックス修飾剤の添加につ

* 山口大学工学部応用化学工学科：755　山口県宇部市常盤台

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

いて検討した．確立した方法を金属合金中の微量 V の直接定量に応用し，良好な結果を得たので報告する．

2 実　　験

2・1 装　置

原子吸光分析装置：日立製 180-30 型に同社製 GA2B 型原子化装置，オートサンプラー及び記録計として D-2500 型クロマトインテグレーターを取り付けて使用した．黒鉛炉としてはチューブ型パイロ黒鉛炉をチタンでコーティングしたものを，雰囲気ガスとしてはアルゴンを用いた．日立製 V 中空陰極ランプを光源とし，重水素ランプによるバックグラウンド補正を行った．

2・2 試　薬

V 標準溶液：石津製薬製原子吸光分析用標準液（V 1000 μg ml^{-1}）を用いた．実験に際しては，標準液を希釈して V 0.40 μg ml^{-1} とした．

その他の試薬は市販の特級試薬をそのまま用い，水はイオン交換水を更に蒸留したものを用いた．試料貯蔵容器はすべてポリエチレン製のものを用いた．

2・3 黒鉛チューブのコーティング

B[13] や Si[14] を定量する際には，パイロ黒鉛チューブをチタンでコーティングしたほうが通常の黒鉛チューブをコーティングした場合よりも良好な増感効果を示した．本報でもパイロ黒鉛チューブを Almedia ら[15]の方法を参考にして，次のようにチタンでコーティングした．パイロチューブを $TiCl_4$ 液中に減圧下で浸した．チューブ壁から気泡が出なくなったら，減圧を止め，チューブを取り出し，更に水中に浸した．24 時間後にこれを取り出し，室温で 1 時間，100℃ で 3 時間乾燥させた．このチューブを原子化装置に取り付け，乾燥（100℃，30 s），灰化（ランプモード：加熱速度 20℃ s^{-1} で 1400℃ まで）及び原子化（2900℃，12.5 s）の条件で加熱処理をした．この原子化装置での加熱処理を 3 回繰り返した．この全コーティング処理操作を 3 回繰り返したチューブを V の定量用に用いた．

2・4 実験操作

マトリックス修飾剤を含む試料溶液 10 μl をオートサンプラーで黒鉛炉に注入し，アルゴン雰囲気下で乾燥，灰化，原子化を順に行った．アルゴンは，シースガスとして 2.0 l min^{-1}，キャリヤーガスとして 0.1 l min^{-1} とした．乾燥（100℃，30 s）と原子化（2900℃，12.5 s）の条件は一定とした．灰化条件は特に断らない限り，980℃，30 s とした．原子化過程での 318.4 nm（バンドパス 1.3 nm）における V の吸光度を記録させ，ピーク高さで読み取った．共存塩の影響は，その塩の共存下における V の吸光度を同じ条件でのその塩の存在しないときの値を基準とした相対吸光度で示した．

3 結果と考察

3・1 マトリックス修飾剤の検討

マトリックス修飾剤として用いるため，0.01 M $B(OH)_3$ の共存下で，アルカリ土類，Al，Ni 及び Co の硝酸塩を 0.01 M となるよう試料溶液に添加して，その V の吸光度に対する増感効果を測定した．その結果，Sr と Ca 塩の増感効果が最大であった．やや効果の大きい Sr 塩を用いることにした．Ni 塩は Sr 塩ほどではないが増感効果を示した．しかも Sr 塩と混合して添加すればその効果はそれらを単独で添加する場合より大きくなることが見いだされた．このような混合塩のマトリックス修飾剤は Sb[16] や Bi[17] の黒鉛炉 AAS での定量の際にも使用されている．これらの混合塩の最適添加濃度を求めるために，0.01 M $Ni(NO_3)_2$ と 0.01 M $B(OH)_3$ の共存下での $Sr(NO_3)_2$ の添加濃度の影響，及び 0.01 M $Sr(NO_3)_2$ と 0.01 M $B(OH)_3$ の共存下での $Ni(NO_3)_2$ の添加濃度の影響を調べた．それらの結果を Fig. 1 の（A）と（B）に示す．いずれも 0.01 M で最大増感効果を示している．これらの金属塩の増感効果は，V とこれらの金属が不揮発性でかつ原子化しやすい複合酸化物を生成するためと考えられる．

上述の $Sr(NO_3)_2$ と $Ni(NO_3)_2$ の混合溶液に更に $B(OH)_3$ を添加すれば，V の感度が増加することが分かった．従って，$B(OH)_3$ も $Sr(NO_3)_2$ と $Ni(NO_3)_2$ の混合溶液に添加することにした．上述の $Sr(NO_3)_2$ と $Ni(NO_3)_2$ の添加の影響を調べた際に $B(OH)_3$ を添加したのはそのためである．各々 0.01 M の $Sr(NO_3)_2$ と $Ni(NO_3)_2$ の共存下での $B(OH)_3$ 添加濃度の V 吸光度への影響を Fig. 1（C）に示す．0.01 M で最大の増感効果を示した．その増感効果への添加濃度の違いによる差は小さいので，B は Ti によるコーティングを補強しているものと考えられる．なお，金属硝酸塩を添加せず，$B(OH)_3$ のみを添加した場合には増感効果は認められなかった．Ti コーティングした黒鉛炉を用いる Si の定量の場合[14]にも $B(OH)_3$ は $Co(NO_3)_2$ とともに増感効果を示している．Shijo ら[6]は，黒鉛炉 AAS で V を定量する際に黒鉛チューブを B でコーティングしている．

以上の結果から，Ti コーティングした黒鉛炉を用い

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

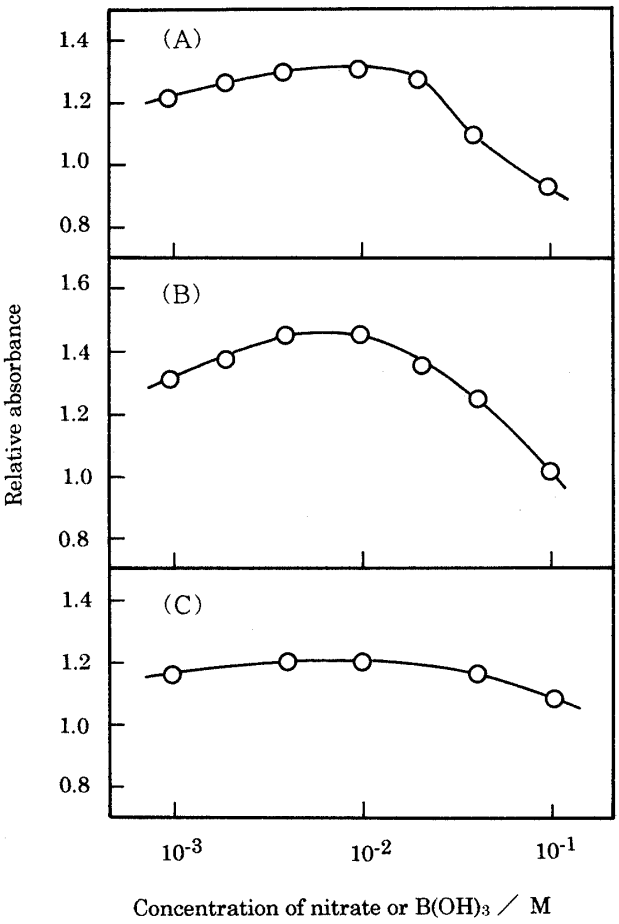

Fig. 1 Effect of (A) $Sr(NO_3)_2$ in the presence of 0.01 M $Ni(NO_3)_2$ and 0.01 M $B(OH)_3$, (B) $Ni(NO_3)_2$ in the presence of 0.01 M $Sr(NO_3)_2$ and 0.01 M $B(OH)_3$, (C) $B(OH)_3$ in the presence of 0.01 M $Sr(NO_3)_2$ and 0.01 M $Ni(NO_3)_2$ on the atomic absorption of vanadium (0.4 mg l^{-1})
The absorbance of each test solution is normalized by that of the respective solution containing (A) no $Sr(NO_3)_2$, (B) no $Ni(NO_3)_2$ and (C) no $B(OH)_3$.

る AAS による V の定量用のマトリックス修飾剤としては，$Sr(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ 及び $B(OH)_3$ をそれぞれ 0.01 M となるように試料溶液に添加することにした．

3・2　灰化温度の影響

上記のマトリックス修飾剤を試料に添加し，灰化温度を変化させ，その V 吸光度への影響を調べた．Fig. 2 に示されるように，700～1000℃ でほぼ一定であり，それを超すと吸光度は低下する．従って，灰化温度は 980℃ とした．

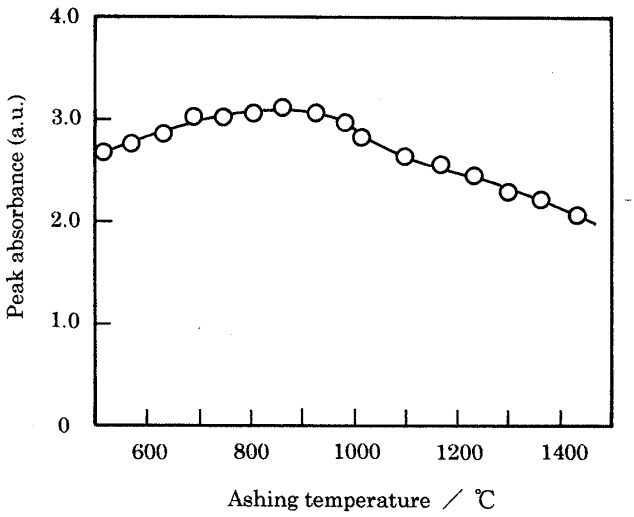

Fig. 2 Effect on ashing temperature on the atomic absorption of vanadium (0.4 mg l^{-1}) in the presence of 0.01 M $Sr(NO_3)_2$, 0.01 M $Ni(NO_3)_2$ and 0.01 M $B(OH)_3$

3・3　検量線

上述した条件で，V の検量線を作成したところ，0.5 mg l^{-1} まで直線を示した．この方法での検出限界（空試験値の 3σ）は 1.4 μg l^{-1} であった．又，V が 0.4 mg l^{-1} の場合の吸光度の相対標準偏差は 3.2% であり，再現性は良好であることが分かった．

本法の感度は，Ti でコーティングしないパイロ黒鉛炉を用いマトリックス修飾剤を添加しない場合に比べ，3.5 倍増加した．本法で黒鉛炉をコーティングした場合，黒鉛チューブ表面に Ti の炭化物や酸化物が生成していることが Almedia ら[15]により X 線回折法などで確認されている．よって，この感度の増加は Ti コーティングによる V 炭化物生成の抑制効果とマトリックス修飾剤による増感効果によるものと考えられる．

3・4　共存塩の影響

上記の条件下で V を定量する際の共存塩の影響を検討した．アンモニウム，Na, K, Mg, Ca, Sr, Al, Co, Ni, Cu 及び Zn の硝酸塩の添加塩濃度をそれぞれ 0.001 から 0.1 M の範囲で変化させ，それらの V の相対吸光度への影響を調べた．0.01 M 以下ではその影響はほとんど認められないが，それを超すと V の吸光度はやや低下した．塩化物の場合も，硝酸塩の場合と同様に 0.01 M までではその影響はほとんど認められなかった．

共存硫酸塩についても同様に 10^{-4} から 10^{-1} M の範囲でその影響を調べた．この場合マトリックス修飾剤と

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

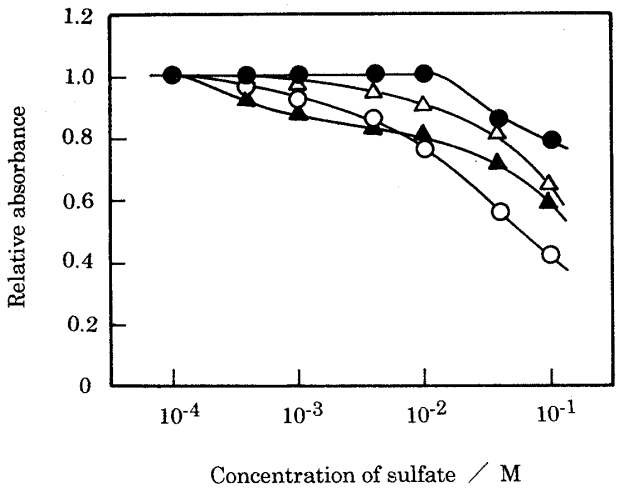

Fig. 3 Effect of some sulfates on the atomic absorption of vanadium (0.4 mg l^{-1}) in the presence of 0.02 M $Ni(NO_3)_2$ and 0.01 M $B(OH)_3$ relative to the absorbance without sulfate

●: $(NH_4)_2SO_4$; ○: Na_2SO_4; △: $CoSO_4$; ▲: $CuSO_4$

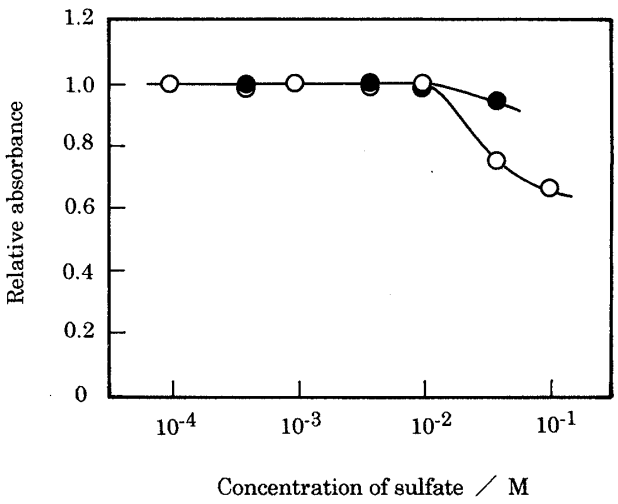

Fig. 4 Removal effect of ammonium salt of EDTA on sulfate interferences

All test solutions contain 0.01 M $Sr(NO_3)_2$, 0.01 M $Ni(NO_3)_2$, 0.01 M $B(OH)_3$, 0.04 M $(NH_4)_4$ EDTA and 0.5 M NH_3. ○: Na_2SO_4: ●: $CuSO_4$

Table 1 Analytical results of vanadium alloys

Sample[a]	Method[b]	Sample taken/ mg	V added/ μg	V found[c]/ μg	V in the sample[c], %	Certified value, %	Recovery, %
BCS-CRM No. 345	I	0.509	—	4.98±0.17	0.978±0.003	1.0	—
(Ni alloy)	I	0.509	5.00	10.08±0.77	1.98±0.02	—	101.0
ALCOA WA-5005D	I	20.2	—	2.01±0.15	0.00995±0.00074	0.01	—
(Al)	I	20.2	2.50	4.52±0.29	0.0224±0.0014	—	100.2
BCS No. 195g	I	20.6	—	0.83±0.13	0.0041±0.0007	0.004	—
(Al)	I	20.6	2.50	3.38±0.43	0.0164±0.0021	—	101.5
ALCOA WA-119-L	II	127.2	—	2.08±0.1	0.00164±0.00009	0.0016	—
(Al)							

a) BCS: British Chemical Standard (UK); ALCOA: Aluminum Company of America (USA). b) Method I: calibration curve method; Method II: standard addition method. c) Mean and standard deviation (n=6).

して $Sr(NO_3)_2$ を添加すれば $SrSO_4$ の沈殿が生じるので，$Sr(NO_3)_2$ を添加せずに $Ni(NO_3)_2$ の添加濃度を 0.02 M とした．アンモニウム，Na, Co 及び Cu 塩の結果を Fig. 3 に示す．アンモニウム塩を除いては，それらの負の干渉は硝酸塩や塩化物の場合に比べやや大である．K 塩は Na 塩に，Ni と Zn 塩は Co 塩に似た挙動を示した．これらの硫酸塩では比較的分解温度の高いアルカリ金属塩の干渉が大である．このような傾向は Sb[16] や Bi[17] でも認められている．従って，この硫酸塩干渉の原因は灰化過程で硫酸塩が熱分解する際に生じる S が V と反応するためと考えられる．

3・5 硫酸塩干渉の抑制

上記のように，$(NH_4)_2SO_4$ の干渉は小さいので，Sb[16] や Bi[17] の定量の場合と同様に，$(NH_4)_4$ EDTA の添加による V に対する硫酸塩干渉の抑制を試みた．EDTA はマスキング剤として作用するため，金属硫酸塩は乾燥段階で炉の内表面に析出せずに $(NH_4)_2SO_4$ が析出する．$(NH_4)_2SO_4$ は灰化の早い段階で容易に分解除去されるため，金属塩の干渉は硝酸塩と同程度になると考えられる．EDTA を添加する際には，試料溶液の pH を高くするためアンモニアも同時に添加した．又，EDTA のマスキング作用により $SrSO_4$ の沈殿の析出も抑制されるので，この場合は金属マトリックス修飾剤と

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

しては $Sr(NO_3)_2$ と $Ni(NO_3)_2$を添加した．Fig. 4 に示されるように，Na_2SO_4 と $CuSO_4$ の干渉は 0.01 M までは完全に抑制されている．そのほかの金属硫酸塩の干渉に対しても同様な抑制効果が認められた．

3・6 応　用

Ti コーティングした黒鉛炉を用い，マトリックス修飾剤として $Sr(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ 及び $B(OH)_3$ を添加する原子吸光法を，Ni 合金及び Al 金属中の微量 V の定量に応用した．実験条件については詳しく検討しなかったが，次のように処理した．金属試料をホットプレート上で加熱しながら 6 M 塩酸に溶解し，30% H_2O_2 を数滴添加した．これをほとんど乾固するまで濃縮させた後に 0.1 M 塩酸で希釈して 100 ml とした．この溶液の適当量を希釈し，$Sr(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ 及び $B(OH)_3$ をそれぞれ 0.01 M となるよう添加した溶液を V の原子吸収測定に用いた．試料溶液中の Al 濃度が 0.01 M を超す場合は標準添加法を用いたが，それ以外は標準溶液を用いる検量線法で定量した．標準合金試料に対する結果を Table 1 に示す．測定値は保証値とよく一致し，又良好な回収率を示した．よって，提唱した方法は V のあらかじめの分離を必要としない直接定量法として実用可能であることが分かった．

文　献

1) J. P. Matousek, H. K. J. Powell: *Spectrochim. Acta,* **41B**, 1347 (1986).
2) J. P. Wang, B. Deng: *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi,* **12**, 83 (1992); Anal. Abstr., **55**, 10D151 (1993).
3) D. Littlejohn, I. Duncan, J. Marshall, J. M. Ottaway: *Anal. Chim. Acta,* **157**, 291 (1984).
4) Z. Benzo, C. Cecarelli, N. Carrion, M. A. Alvarez, C. Rojas, M. Rosso: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 1273 (1992).
5) P. Pantano, J. Sneddon: *Appl. Spectrosc.*, **43**, 504 (1989).
6) Y. Shijo, Y. Kimura, T. Shimizu, K. Sakai: *Bunseki Kagaku,* **32**, E285 (1983).
7) A. Lechotycki: *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 25 (1990).
8) P. Bermejo-Barrera, E. Beceiro-Gonzalez, A. Bermejo-Barrera: *Anal. Chim. Acta,* **236**, 475 (1990).
9) R. Chakraborty, A. K. Das: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **349**, 774 (1994).
10) K. Hiraki, Y. Nakaguchi, Y. Morita, H. Kitamaki: *Anal. Sci.*, **2**, 561 (1986).
11) M. Studnicki: *Anal. Chem.*, **52**, 1762 (1980).
12) J. E. Tahan, V. A. Granadillo, R. A. Romero: *Anal. Chim. Acta,* **295**, 187 (1994).
13) K. Mastusaki, T. Yamaguchi, Y. Yamamoto: *Anal. Sci.*, **12**, 301 (1996).
14) K. Matsusaki, T. Yamaguchi, T. Sata: *Anal. Sci.*, **12**, 797 (1996).
15) M. C. Almedia, W. R. Seitz: *Appl. Spectrosc.*, **40**, 4 (1982).
16) 松﨑浩司，原田美徳：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 109 (1992).
17) K. Matsusaki, T. Oishi: *Anal. Sci.*, **9**, 381 (1993).

要　旨

チタン炭化物でコーティングしたパイロ黒鉛チューブを用いるバナジウムの AAS による定量法について検討した．マトリックス修飾剤としては，硝酸ニッケル，硝酸ストロンチウム及びホウ酸の混合物が最適であり，それらをそれぞれ 0.01 M となるよう試料溶液に添加した．この方法でのバナジウムの検出限界は 1.4 $\mu g\,l^{-1}$ であり，バナジウム 0.4 $mg\,l^{-1}$ の場合の相対標準偏差は 3.2% であった．共存金属塩の干渉は，硝酸塩や塩化物ではそれらが 0.01 M 以下であれば認められなかった．硫酸塩はやや負の干渉を示したが，$(NH_4)_4$ EDTA の添加により抑制できた．確立した方法をニッケル合金及びアルミニウム中の微量バナジウムの直接定量に応用したところ，良好な結果が得られた．

NII-Electronic Library Service