

# 天然水中のバナジウムの定量

桐山 哲也

## Determination of Traces of Vanadium in Natural Water.

Tetsuya Kiriyama

### 1. 緒 言

天然水中のバナジウムは、バナジウムの濃度が希薄であるため、そのまま定量することは困難である。定量に先だって、バナジウムを濃縮する必要がある。濃縮法としては、共沈法、溶媒抽出法が主として用いられている。これに関する最近の研究は、Chan ら<sup>1)</sup> や、Riley ら<sup>2)</sup> の論文にまとめられている。また最近、海水あるいは天然水中のバナジウムを溶媒抽出法により濃縮したのち、X線分析法<sup>3)</sup>、原子吸光光度法<sup>4)5)</sup>、中性子放射化分析法<sup>6)</sup>により定量した報告もある。

Riley ら<sup>2)</sup> は、キレート樹脂を用いて、海水中のバナジウムとモリブデンを濃縮する方法を報告した。多量の海水から微量元素を濃縮するために、普通のイオン交換樹脂を用いることは、一般的には困難である<sup>7)8)</sup>。さきに河淵・黒田<sup>9)</sup>は、強塩基性陰イオン交換樹脂 (Dowex 1) を用い、うすいチオシアン酸塩を含む、微酸性の海水から、モリブデンとタングステン<sup>10)</sup>を濃縮し、吸光光度法により両元素を定量した。

著者は、うすいチオシアン酸塩を含む溶液から、バナジウム (IV, V) もまた Dowex 1 に強く吸着することを認めたので、本系を天然水中のバナジウムの濃縮に用い、4-(2-ピリジルアゾ) レゾルシノール (PAR) 法による吸光光度分析法と組合せて、新しい分析法を確立したので報告する。

### 2. 実 験

#### 2.1 試薬および装置

バナジウム (IV, V) 標準溶液: バナジウム (IV) は二塩化バナジルを、バナジウム (V) はメタバナジン酸アンモニウムを、0.1 M 塩酸に溶解した。濃度は Cu-PAN を指示薬として、EDTA 標準溶液で標定した。

PAR 溶液: 同仁薬化学製、4-(2-ピリジルアゾ) レゾルシノール 0.25g を1%水酸化ナトリウム溶液 8.5ml にとかし、水で 250ml にした。

pH 6.5 リン酸緩衝溶液: 0.5 M リン酸水素二ナトリウム溶液と 0.5 M リン酸二水素ナトリウム溶液を混合した。

臭素-水酸化ナトリウム溶液: 1M 水酸化ナトリウム溶液 100ml に飽和臭素水 6ml を加えた。

イオン交換樹脂：強塩基性陰イオン交換樹脂，Dowex 1, X8, (100~200 メッシュ) を水で膨潤させ、大きなカラムにつめ、カラム体積の 10 倍量の 1M 塩酸溶液を流し、水洗した。次に、カラム体積の 10 倍量の 1M チオシアン酸アンモニウム溶液を通し、水洗し、ブフナーロートで吸引して、脱水したのち風乾、飽和臭化カリウムの入ったデシケーター中に保存した。

イオン交換カラム：チオシアン酸形の樹脂 5.0g を水でスラリー状とし、ガラスウールをつめた内径 2.5cm, 長さ約 10cm のガラス管につめた。ベットの高さは 2.5cm。

分光光度計：日立製 101 型分光光度計を使用した。光路長 5cm のガラスセルを使用。

pH 計：日立一堀場製 M-5 型を使用。

## 2. 2 バナジウムの定量

チオシアン酸イオンを含む試料については、あらかじめ濃硝酸を加え、加熱して分解する。

試料を数 ml に濃縮、濃硫酸 0.5ml と濃硝酸 5ml を加え、有機物を分解する。白煙を生じるまで、加熱濃縮する。冷却後、(1:1) アンモニア水を加え中和し、過剰のアンモニアを加熱して蒸発させ、ほとんど乾固する。冷却後、水 5ml, 臭素一水酸化ナトリウム溶液 2ml を加え、時々振りまぜながら、30 分間放置する。1.2% フェノール水溶液 0.5ml, pH 6.5 の緩衝溶液 2.5ml を加え、1M 塩酸で pH を 6.5 に調節する。0.01M CDTA 溶液 2ml を加え、よくかくはんする。次に、PAR 溶液 1.0ml を加え全容を 25ml にしたのち、5 分間放置する。ブランクを対照に 545nm における吸光度を測定する。

## 2. 3 分布係数の測定

チオシアン酸形樹脂に対するバナジウム (IV, V) の分布係数  $k_d$  を、バッチ平衡法で測定した。乾燥した樹脂 1g を精秤し、共栓付き三角フラスコに入れる。塩酸濃度を 0.1M にたもち、チオシアン酸アンモニウム濃度を種々変化させた 0.5M 塩化ナトリウム溶液 40ml と、金属イオン溶液 1.0ml (V(V) 0.491mg, V(IV) 1.49mg) を加え、室温で 20 時間振とうしたのち濾別する。濾液のバナジウム濃度を測定し、次式から分布係数  $k_d$  を算出する。

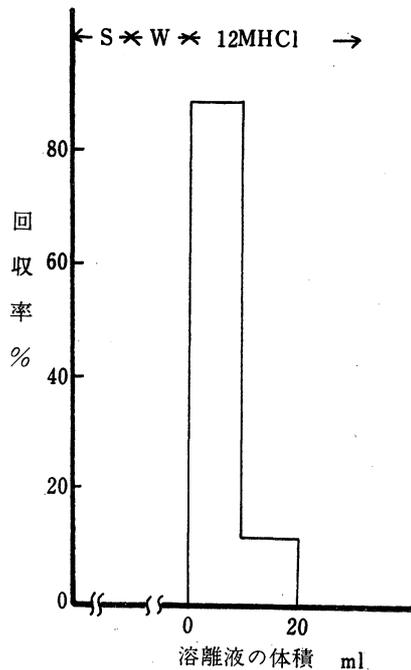
$$k_d = \frac{\text{樹脂相中のバナジウムの量} / \text{樹脂の重さ}}{\text{溶液相中のバナジウムの量} / \text{溶液の体積}}$$

## 2. 4 分析法

0.1M 塩酸溶液とした海水あるいは他の天然水を、0.45 $\mu$  ミリポアフィルターに通す。その濾液より 2l を取り、個体のチオシアン酸アンモニウム 15.2g を加え、0.1M 溶液とする。これをチオシアン酸形のカラムに通す。流速は 10ml/min 程度である。つぎに 0.1M チオシアン酸アンモニウム—0.1M 塩酸溶液 250ml を流し、カラムを洗浄する。12M 塩酸 40ml を流し、バナジウムを溶出し、2.2 の操作で定量する。

## 3. 結果および考察

塩酸濃度を 0.10M に保ち、チオシアン酸アンモニウム濃度を種々変えた 0.5M 塩化ナトリウム



S : 0.1M HCl - 0.1M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  - 0.5M NaCl  
100ml. (1.49mg V(IV))  
W : 0.1M HCl - 0.1M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  100ml

図1 12M塩酸によるバナジウムの溶離曲線

溶液におけるバナジウムの分布係数  $k_d$  をバッチ平衡法により測定した結果を表1に示す。バナジウム(IV)とバナジウム(V)は、ほぼ同じ挙動を示し、チオシアン酸アンモニウム濃度の増加と共に増加する。チオシアン酸アンモニウム濃度0.10

Mにおける  $k_d$  は、 $10^4$  程度を示し、チオシアン酸アンモニウム濃度0.10M以上で、海水中のバナジウムをカラムに濃縮するのに十分大きい値となる。

吸着したバナジウムは、濃塩酸で容易に溶離することができる。12M塩酸を溶離液としたときの溶離曲線を図1に示す。すなわち、内径1.5cmのカラムに2gのチオシアン酸形のDowex 1をつめ、0.1M塩酸 - 0.1Mチオシアン酸アンモニウム - 0.5M塩化ナトリウム溶液100mlに、バナジウム(IV)1.49mgを加え、カラムに通す。カラム上に溶液がなくなつてから、0.1M塩酸 - 0.1Mチオシアン酸アンモニウム溶液100ml流し、カラムを洗浄する。次に12M塩酸を流し、流出液の10mlづつを分取し、それぞれの流出液中のバナジウムを2.2の方法により定量した。バナジウムは12M塩酸20mlで定量的に回収することができる。アルカリ性の溶離液で、バナジウムを溶離したときの溶離曲線を図2、3に示す。図2は1M水酸化ナトリウム - 1M塩化ナトリウム混合溶液で溶離したときの溶離曲線である。1M水酸化ナトリウム - 1M塩化ナトリウム混合溶液70mlで、回収率は96%にすぎない。図3は2M水酸化ナトリウム溶液で、バナジウムを溶離したとき

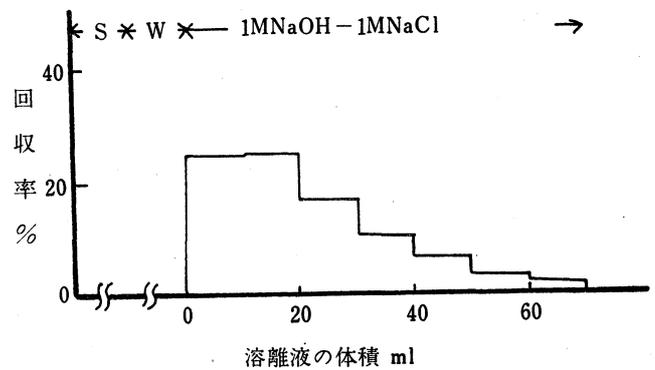
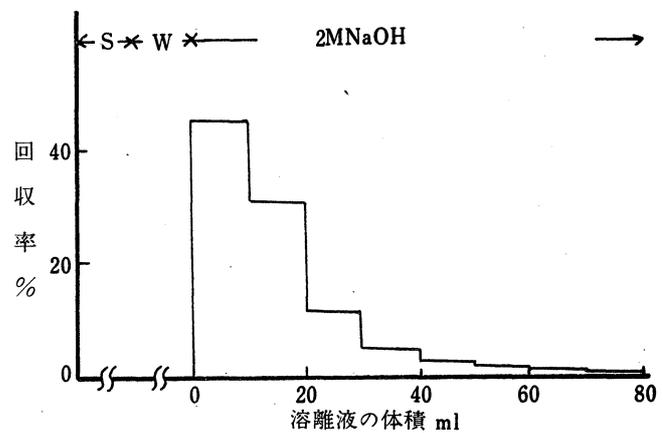


図2 1M水酸化ナトリウム - 1M塩化ナトリウム混合溶液によるバナジウムの溶離曲線



S.Wは図1に同じ

図3 2M水酸化ナトリウム溶液によるバナジウムの溶離曲線

表1 バナジウムの分布係数

NH <sub>4</sub> SCH, M	0.01	0.03	0.10	0.30	1.0
V(V)	780	2100	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>
V(IV)	680	1900	9600	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>

表2 0.5M 塩化ナトリウム溶液中の  
バナジウムの定量

添加量 ( $\mu\text{g}$ )	検出量 ( $\mu\text{g}$ )	試料中のバナジウム の濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )
	0.29	0.15
3.93	4.12	0.10
3.93	4.08	0.08
3.93	3.93	0.00
		av. 0.08 $\pm$ 0.06

表3 磯海水中のバナジウムの定量

採水量 ( $l$ )	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	検出量 ( $\mu\text{g}$ )	試料中のバナジウム の濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )
2		3.47	1.74
2		3.38	1.69
2		3.18	1.59
2	3.93	7.41	1.74
2	7.86	11.0 <sub>2</sub>	1.58
			av. 1.67 $\pm$ 0.08

表4 甌島海水中のバナジウムの定量

採水量 ( $l$ )	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	検出量 ( $\mu\text{g}$ )	試料中のバナジウム の濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )
2		3.34	1.67
2		3.20	1.60
2		3.43	1.72
2	3.93	7.18	1.63
2	7.86	11.1 <sub>6</sub>	1.65
			av. 1.65 $\pm$ 0.05

表5 池田湖水中のバナジウムの定量

採水量 ( $l$ )	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	検出量 ( $\mu\text{g}$ )	試料中のバナジウム の濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )
2		1.78	0.89
2		1.73	0.87
2		1.53	0.77
2	1.97	3.66	0.85
2	3.93	5.48	0.78
			av. 0.83 $\pm$ 0.05

表6 酸化分解の影響

試水名	酸化分解後のバナジウム の濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )	分解しなかったときの バナジウムの濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )
磯海水	2.43, 2.54 av. 2.49	1.67 $\pm$ 0.08
甌島海水	2.06, 2.14 av. 2.10	1.65 $\pm$ 0.05
池田湖水	1.33, 1.36, 1.39 av. 1.36	0.83 $\pm$ 0.05

の溶離曲線である。80ml を用いて、回収率は 96% であり、塩酸に及ばない。

チオシアン酸アンモニウム系からバナジウムを吸着させ、塩酸で溶離すると、バナジウムは多くの金属イオンから分離され、バナジウムに対してかなり選択的な分離系<sup>10)</sup>となる。PAR を発色試薬として用いる場合、多くの金属イオンが妨害するが<sup>11)12)</sup>、CDTA を加えることにより、Mg, Mn, Mo(VI), W(VI), Sn(II), Al, Co, Cr, Cu(II), Fe(III), Zn, Cd, Hg(II), Pb, Ni, Ga, Ag などの金属イオンがマスクされ、本発色試薬はバナジウムに対して、非常に選択的なものになる。

この結果をもとに、0.5M 塩化ナトリウム溶液、海水、淡水中のバナジウムを定量した結果を表2～表5に示す。表2は0.5M 塩化ナトリウム溶液についての分析結果である。0.5M 塩化ナトリウム溶液 2l を用い、添加法を用い分析を行なった。表3は磯海岸において採水した海水の分析結果である。存在量および存在量の2倍量の添加実験を行なった。表4は甌島の海水の分析結果である。海水中のバナジウムは、3～4%の標準偏差率で定量され、回収も十分である。従来、海水中のバナジウムの量は0.2～7 $\mu\text{g/l}$ の範囲で報告されている。また最近 Chan ら<sup>1)</sup>は、Irish 海の海水について 1.82 $\mu\text{g/l}$ 、Riley ら<sup>2)</sup>は、同じ Irish 海の海水について 3.14 $\mu\text{g/l}$ 、Morris<sup>3)</sup>は Menai 海峡の海水について 0.86 $\mu\text{g/l}$  という値を報告している。表5は、池田湖水の分析結果である。海水に比べバナジウムの量が少ないので、誤差は6%程度になった。

次に、溶存バナジウムの一部が、海水中の有機物などによりマスクされていて、樹脂に捕足されないこともありうる<sup>14)</sup>ので、試料の酸化分解による効果を検討した。すなわち、試料 1l を還流冷却器をつけたフラスコにとり、硫酸 10ml と過マンガン酸カリウム 200mg を加え、100°C で2時間加熱し、有機物を分解したのち、バナジウムを定量した。その結果を表6に示す。酸化分解しないで得た値の 30~60% 大きい値が示されている。

海水試料については、分析前の保存により、分析値がいかなる変動を示すかを検討した。磯海水について、0.1M 塩酸溶液とした海水をポリエチレンビンに保存し、3ヶ月後(1971年10月13日から、1972年1月23日まで)に定量した結果、1.72 $\mu$ g/lを検出し、3ヶ月間放置してもポリエチレンビンへの吸着は起らないことを認めた。また磯海水(1972年1月26日採水)について、塩酸を加えないでそのまま放置しても、採水時 1.59 $\mu$ g/l、22日目 1.55 $\mu$ g/l、43日目 1.61 $\mu$ g/l、50日目 1.70 $\mu$ g/lと変化しないことを認めた。本元素については、保存による損失は特に考慮する必要はないように思われる。

終りに本研究を行なうにあたり、終始御懇篤な御指導と御鞭撻を賜った千葉大学黒田六郎教授に衷心より感謝する。

#### 文 献

- 1) K. M. Chan and J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **34**, 337 (1966).
- 2) J. P. Riley and D. Taylor, *Anal. Chim. Acta*, **41**, 175 (1968).
- 3) A. W. Morris, *Anal. Chim. Acta*, **42**, 397 (1968).
- 4) Y. K. Chau and K. Lum-Shue-Chan, *Anal. Chim. Acta*, **50**, 201 (1970).
- 5) H. J. Crump-Wiesner and H. R. Feltz, *Anal. Chim. Acta*, **55**, 29 (1971).
- 6) K. D. Linstedt and P. Kruger, *Anal. Chim.*, **42**, 113 (1970).
- 7) O. H. Hogdahl, *The Trace Elements in the Ocean*, Central Inst, Industrial Res., Oslo-Blindern, 1963.
- 8) J. P. Riley and D. Taylor, *Anal. Chim. Acta*, **40**, 479 (1968).
- 9) K. Kawabuchi and R. Kuroda, *Anal. Chim. Acta*, **46**, 23 (1969).
- 10) K. Kawabuchi, H. Hamaguchi and R. Kuroda, *J. Chromatog.*, **17**, 567 (1965).
- 11) Y. Shijo and T. Takeuchi, *Bunseki Kagaku*, **14**, 115 (1965).
- 12) M. Kawahata, H. Mochizuki, R. Kajiyama and K. Ichihashi, *Bunseki Kagaku*, **14**, 348(1965).
- 13) T. Yotsuyanagi, J. Ito and K. Aomura, *Talanta*, **16**, 1611 (1911).
- 14) K. Hosohara, H. Kozuma, K. Kawasaki and T. Turuta, *Nippon Kagaku Zasshi*, **82**, 1479(1961).

#### Summary

A method was developed for the determination of vanadium in natural water. The sample, acidified to 0.1 M hydrochloric acid, was filtered through a 0.45  $\mu$  membrane filter. To a 2l aliquot of the filtrate was added 15.2 g of ammonium thiocyanate to yield 0.1M in thiocyanate. The thiocyanate solution was placed on to the top of an ion exchange column ( $\phi$  2.5cm $\times$ 2.5cm) of strong base anion exchange resin Dowex 1, X8 in the thiocyanate form. The column was washed with 250 ml of 0.1 M ammonium thiocyanate- 0.1 M hydrochloric acid solution.

---

The vanadium was then stripped by elution with 40ml of hydrochloric acid. Vanadium in the effluent was determined photometrically with 4-(2-pyridylazo)resorcinol. The results obtained were 1.67  $\mu\text{g V/l}$ , Iso sea water, 1.65  $\mu\text{g V/l}$ , Koshiki Jima sea water and 0.83  $\mu\text{g V/l}$ , Ikeda lake water.