キシレノールオレンジによる希土類元素の吸光光度定量

高橋 起世子*

キシレノールオレンジを用いた希土類元素の定量の最適条件およびキレートの組成などについて検討を行ない、pH 6 付近では、試薬およびキレートはともに 578 m μ に吸収極大をもち、かつその呈色は非常に安定であった。連続変化法とモル比法によれば、得られたキレートの組成は検討した 11 元素についていずれの場合も 1:1 であった。また、pH 6.10 で 578 m μ における分子吸光係数が各元素について求められた。

1 緒 言

希土類元素の吸光光度定量に用いられる試薬としてはアルセナゾなどが研究されている¹⁾。しかし、キシレノールオレンジはアルセナゾよりさらに高い感度をもっている²⁾ので、この試薬と各種希土類元素との反応を系統的に調べる目的で研究を行なった。

希土類元素のうち、イットリウム、スカンジウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ホルミウムについては報告がみうけられるが³⁻⁷⁾、本報では、プラセオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムについて一連の検討を行なったので得られた結果を報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

希土類元素の標準溶液は、ジョンソンマッセイ社製の Pr₆O₁₁ (99.8%), Eu₂O₃ (99.9%), Gd₂O₃ (99.8%), Tb₄O₇ (98%), Dy₂O₃ (98%), Ho₂O₃ (99.9%), Er₂O₃ (98%), Tm₂O₃ (99%), Yb₂O₃ (99.9%), Lu₂O₃ (99.8%) を用いて蒸留塩酸に溶解し、それぞれ希土類元素について 1 mg/ml となるように水でうすめて調製した。また、サマリウムについては Sm(NO₃)₃·6H₂O を強熱して Sm₂O₃ とし、同様に標準溶液を調製した。いずれの場合もその濃度は、キシレノールオレンジを指示薬とした EDTA 滴定により決定し⁸⁾、実験に際しては適当に希釈して用いた。

キシレノールオレンジ溶液は、同仁薬化学研究所製ドライト XO を 0.1% 水溶液として使用した (以下 XO 溶液と略記)。

緩衝溶液は、0.1N 酢酸-0.1N 酢酸ナトリウム緩衝溶液を使用し、特級試薬により調製した。

2.2 装 置

吸収スペクトルおよび吸光度の測定には、島津自記分光光度計 RS-27 型、島津分光光度計 QR-50 型を使用し、吸収セルには光路長 10mm のガラス製のものを用いた。

pH の測定は、東亜電波ガラス電極 pH 計 HM-5A 型により行なった。

3 実験結果

3.1 吸収スペクトルの測定

ユーロピウム 20 μ g を含む試料溶液に 0.1% XO 溶液 2 ml を加えて発色させたキレートの pH 6.10 における吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。また、ガドリニウムについてその量をいろいろ変え、0.1% XO 溶液 1 ml と発色させたキレートの水対照での吸収スペクトルを Fig. 2 に示した。

これらからわかるように、試薬および生成したキレートはともに 578 m μ にひとつの吸収極大をもち、かつ、

Fig. 1 Absorption spectra
20 μ g Eu/25ml, 0.1% XO 2ml, pH 6.10

* 科学技術庁金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒 2 丁目

Fig. 2 Absorption spectra of gadolinium-XO complexes

I: 46 μg , II: 35 μg , III: 23 μg , IV: 12 μg , V: 0 μg
pH 6.10

その波長での吸収は希土類元素の濃度に比例し、また、等吸収点をもっている。試薬のみの場合の 578 $\text{m}\mu$ における吸収は、試薬が酸解離によりキレートと同じ赤紫色を呈するため pH 4 以下であれば吸収をもたない。Fig. 1 および Fig. 2 のスペクトルは、検討した他のすべての希土類元素について同様であった。

以上の結果から、測定波長としては 578 $\text{m}\mu$ を選んだ。

3.2 pH の影響

キレートの呈色に及ぼす pH の影響を調べ、例としてホルミウム 28 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 、ルテチウム 23 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ に対し、それぞれキレートを生成させ、pH を 3~7 まで変化させて各 pH で同濃度の試薬を対照として測定した場合の結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 Effect of pH

28 μg Ho/25ml 23 μg Lu/25ml

試薬のみの場合、その酸解離 (XO の酸解離定数については、Rěhak ら⁹⁾ および Busev ら¹⁰⁾ の報文を参照)

のために、pH 6 付近から急激に吸光度が増してくるが、希土類元素とのキレートは pH 6 付近で感度よく生成する。しかし pH が増すにつれ、過剰分の試薬により大きく影響され、pH 6.5 以上ではいずれの場合も感度が下ってくる。そこで、実験に際しては pH 6.10 を使用し pH メーターにより調整した。

3.3 試薬使用量の検討

キレートの吸収に及ぼす試薬使用量の影響を調べた結果、同濃度の試薬を対照として測定した場合、試薬溶液は希土類元素の濃度の 2.5 倍量以上用いればよいことがわかった。したがって、希土類元素 0~80 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ に対しては 0.1% XO 溶液 1.0 ml の使用で十分である。試薬溶液を 1.5 ml 以上多量に用いることは、若干の pH の変動を招き誤差を生じるので、実験に際しては 1.0 ml 使用することにした。

3.4 呈色の安定性

pH 6.10 におけるサマリウム、ツリウム、イッテルビウムのキレートの呈色の経時変化は Fig. 4 に示すとおりである。他の元素についても全く同様で、これらキレートはいずれも発色後 10 分以降には安定する。実験に際しては、発色後 25 分にて測定した。キレートの呈色は 2 日後でもなお安定であった。

Fig. 4 Effect of time

I: 24 μg Yb/25ml, II: 20 μg Tm/25ml,
III: 20 μg Sm/25ml

3.5 検量線の作成

以上の結果をもとにして検量線の作成を行なった。すなわち、希土類元素の 0~80 μg を含む溶液に緩衝溶液 10 ml を加え、pH を 6.10 に調整したのち、0.1% XO 溶液 1.0 ml により発色させ、全容を水で 25 ml とし、よく振とうしてから 25 分放置して 578 $\text{m}\mu$ における吸光度を同濃度の試薬を対照として測定した。

ツリウムおよびルテチウムの検量線を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 Calibration curves

I: Tm II: Lu

3.6 共存イオンの影響

希土類元素-キシレノールオレンジのキレートに対し妨害を及ぼす元素として、陽イオンではアルカリ金属、アルカリ土類金属以外の多くの金属、たとえば Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} などいずれも pH 4~6 の付近で試薬と反応してキレートを生成することが報告されており¹¹⁾、これらは少量存在しても妨害した。

陰イオンではリン酸イオンの妨害が著しく、また、EDTA は少量あっても妨害することが認められた。

4 キレートの組成

連続変化法によれば、Fig. 6 に示すようにどの希土類元素も試薬と 1:1 で結合し、これはモル比法によっても確かめられた。モル比法の一例としてエルビウムの場合を Fig. 7 に示す。

5 分子吸光係数

金属イオンを試薬に対し過剰になるまで加えていくと、試薬はすべて金属錯塩となるため一定吸光度を示すようになる。得られた一定吸光度と当量点での金属イオン濃度とから分子吸光係数を求める方法¹²⁾により、pH 6.10 で 578 mμ における各希土類元素錯塩の分子吸光係数を測定し、その結果を Table I に示した。

Fig. 6 Continuous variation method

—×— $[\text{Pr}] + [\text{XO}] = 4.3 \times 10^{-5} M$
 —●— $[\text{Eu}] + [\text{XO}] = 4.0 \times 10^{-5} M$
 —○— $[\text{Gd}] + [\text{XO}] = 3.7 \times 10^{-5} M$
 —△— $[\text{Tb}] + [\text{XO}] = 3.1 \times 10^{-5} M$
 —□— $[\text{Dy}] + [\text{XO}] = 3.0 \times 10^{-5} M$

Fig. 7 Mole ratio method

 $[\text{XO}] = 9.76 \times 10^{-6} M$

Table I

希土類元素	分子吸光係数
プラセオジウム	4.0×10^4
サマリウム	3.6×10^4
ユーロピウム	3.6×10^4
ガドリニウム	3.7×10^4
テルビウム	3.8×10^4
ジスプロシウム	3.9×10^4
ホルミウム	3.8×10^4
エルビウム	3.8×10^4
ツリウム	4.1×10^4
イットルビウム	4.0×10^4
ルテチウム	4.0×10^4

6 総 括

キシレノールオレンジは希土類元素のそれぞれときわめてよい感度でキレートを生じ、微量の希土類元素の定量に有効である。しかし、それらの性質は互いに非常によく類似しており、また、感度よくキレートを生成する pH として 6.10 を選んだため希土類元素以外の妨害元素が多いが、適当な分離操作ののち全希土としての定量にも利用できると思われる。

(昭和 37 年 6 月, 分析化学討論会で一部発表)

文 献

- 1) A. F. Kuteinikov, G. A. Lanskoï : *Zhur. Anal. Khim.*, **14**, 686 (1959).
- 2) K. Tonosaki, M. Otomo : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1683 (1962).
- 3) D. Prajsnar : *Chem. Anal. (Warsaw)*, **8**, 71 (1963) ; *Chem. Abstr.*, **58**, 13114 (1963).
- 4) D. Prajsnar : *Chem. Anal. (Warsaw)*, **6**, 885 (1961) ; *Chem. Abstr.*, **56**, 12309 (1962).
- 5) R. S. Volodarskaya et al. : *Zavodskaya Lab.*, **29**, 148 (1963) ; *Chem. Abstr.*, **59**, 20 (1963).
- 6) R. S. Volodarskaya et al. : *Bynl Izobret*, No. 1, 22 (1962) ; *Chem. Abstr.*, **57**, 4044 (1962).
- 7) S. S. Berman, G. R. Duval, D. S. Russell : *Anal. Chem.*, **35**, 1392 (1963).
- 8) 上野景平 : “キレート滴定法”, p. 328 (1962), (南江堂).
- 9) B. Rěhak, J. Kőrbil : *Collection Czech. Chem. Commun.*, **25**, 797 (1960).
- 10) A. I. Busev, V. G. Tiptsova : *Zhur. Anal. Khim.*, **15**, 573 (1960).
- 11) J. Kőrbil, R. Pribil, A. Emr : *Collection Czech. Chem. Commun.*, **22**, 961 (1957).
- 12) 武井信典 : 本誌, **9**, 412 (1960).

☆

Spectrophotometric determination of rare earth elements with Xylenol Orange. Kiyoko TAKAHASHI (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)

Photometric methods for the analysis of praseodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium thulium, ytterbium and lutetium are described. Xylenol Orange reacts with each rare earth element and forms stable red-violet complex at about pH 6. Various factors affecting the color products have been studied. In the concentration range 0~80 μg R. E./25 ml, the calibration curves obey the Beer's law.

Results of the continuous variation method and the mole ratio method indicate that Xylenol Orange forms a 1 : 1 metal-reagent complex at pH 6.10. The molar extinction coefficient at 578 m μ has been calculated for each complex.

(Received Nov. 21, 1963)

アミノアセトン二酢酸(AADA)を用いる鉄(III)の吸光光度定量

高間 博子, 安 東 毅, 上野 景平*

アミノアセトン二酢酸(AADA)は塩酸ヒドロキシルアミンおよび過酸化水素の存在で、鉄、コバルトと反応して橙黄色の安定な錯体を生成する。特に、鉄錯体は呈色が安定なので鉄の吸光光度法に应用することができる。pH 5.5, 波長 370 m μ で 2~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の鉄イオン(III)についてベールの法則が成立し操作も簡単である。鉄と当量以下のアルミニウム、マンガン、鉛、クロム、ニッケルなどの存在は影響しない。この呈色錯体における鉄と AADA の結合比は 1 : 2 で、発色の機構についても検討した。

1 緒 言

アミノアセトン二酢酸 (1-アミノ-2-プロパノン-N, N-二酢酸) (I) (以下 AADA と略記) は、イミノ二酢酸(IDA)のケトン誘導体として著者らの研究室で初めて合成されたキレート試薬の一つである。AADA が金属イオンとキレートを生成するときには、ケトンの C=O

も、ある種の金属イオンに対しては配位にあずかっていることがわかったが、著者らは AADA と金属イオンとの反応を検討している際、ヒドロキシルアミン、過酸化水素の存在下では、AADA が鉄、コバルトと反応して

* 九州大学工学部合成化学教室：福岡市箱崎町