

# 微量ユウロピウム(Ⅲ)イオンの吸光光度定量法

友 成 明 久

**概要：** 発色試薬を用いる微量のユウロピウム(Ⅲ)イオンの吸光光度定量法を研究した。

試料溶液に一定量の発色試薬溶液を加え，緩衝溶液を加えて pH10.6 に調整し，室温で50分間放置する。赤色に発色した溶液の吸光度を，579nm で試薬ブランクを対照として測定して定量する。本法により  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-5} \text{M}$  の範囲でベールの法則に従い高感度で正確に定量できる。ユウロピウム(Ⅲ)錯体のモル吸光係数は  $1.5 \times 10^5$  で， $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$  の濃度での変動係数は0.4%で，感度，再現性共に良好である。

## 1 緒 言

希土類元素は超伝導体材料等多方面で使用されており，その分析法の要望も多い。これについて種々の方法が利用されているが，発色試薬により有色錯体を作り吸光光度定量する方法も多く用いられている。

新高感度発色試薬として，2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(N-プロピル-N-スルホプロピルアミノ)フェノールナトリウム塩（以下BPAPSと略記する）が遷移金属等<sup>1)</sup>に広く適用可能であることが報告され，また亜鉛イオン<sup>2)</sup>，バナジウム(V)イオン<sup>3)</sup>の定量法が報告されている。希土類のひとつであるユウロピウム(Ⅲ)イオン（以下  $\text{Eu}^{3+}$  と表記する）の定量法としては検討されていない。本研究で定量条件を検討し，高感度で簡易正確な定量法を得たのでここに報告する。

## 2 試薬と装置

### 2.1 試薬

**Eu<sup>3+</sup> 標準溶液** 特級塩化ユウロピウム(Ⅲ)を0.1M塩酸に溶かして0.01Mの溶液を作り，キレート<sup>4)</sup>滴定により濃度を定める。この溶液を希釈して標準溶液として用いる。

**BPAPS 溶液** ドータイト 5-Br-PAPSを純水に溶かして $1.0 \times 10^{-3}$ Mの溶液とする。

**緩衝溶液** 3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸溶液（以下CAPS溶液と略記する）を用いる。ドータイトCAPSを純水に溶かし0.50M溶液とする。

その他の試薬はすべて特級品を用いる。

### 2.2 装置

124形日立ダブルビーム分光光度計

日立一堀場H-5形ガラスpH計

## 3 実験結果と考察

### 3.1 吸収曲線

定量条件で測定した吸収曲線を図1に示す。ユウロピウム(Ⅲ)錯体の吸収極大は579nmである。

### 3.2 定量操作と検量線

25mlメスフラスコに，Eu<sup>3+</sup>を含む試料溶液を適当量（Eu<sup>3+</sup>  $3 \times 10^{-7}$ mol, 46μg以下）とり，BPAPS溶液を2.5ml加える。更にCAPS溶液を2.0ml加え，必要量の水酸化ナトリウム溶液でpH10.6に調整し，標線まで純水を加えてよく振り混ぜる。50分間放置後に溶液の吸光度を試薬ブランクを対照にし579nmで10mmのセルで測定する。あらかじめ作製した検量線によ

り  $\text{Eu}^{3+}$  を定量する。

既知濃度の  $\text{Eu}^{3+}$  標準溶液 ( $0 \sim 6.0 \times 10^{-6} \text{M}$ ) について得られた検量線を図2に示す。本法により吸光度  $0 \sim 1$  の領域で  $1.0 \times 10^{-7} \sim 6.0 \times 10^{-6} \text{M}$  ( $0.4 \sim 23 \mu\text{g}/25\text{ml}$ ),  $0 \sim 2$  の領域で  $2.0 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-5} \text{M}$  ( $0.8 \sim 46 \mu\text{g}/25\text{ml}$ ) の  $\text{Eu}^{3+}$  が定量できる。

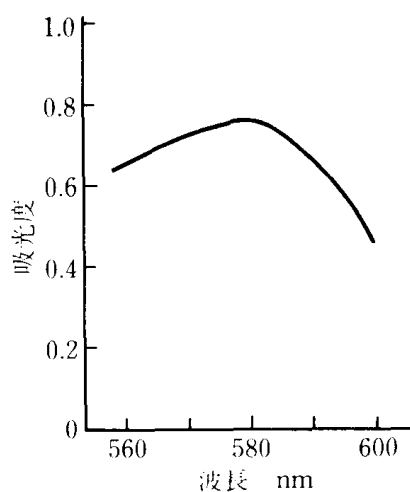


図1 吸収曲線

### 3.3 定量条件の検討

**3.3.1 液温の影響** 液温  $10^\circ\text{C}$  から  $30^\circ\text{C}$  の範囲では吸光度に影響がなかったため定量操作では放置時の液温は特に指定しなかった。以下の条件検討は  $20^\circ\text{C}$  で行なった。

**3.3.2 放置時間の影響** 吸光度に対する放置時間の影響を知るために次の実験を行なった。他の条件は定量操作と同様にして、放置時間を10分から90分と変えて吸光度を測定した。 $\text{Eu}^{3+}$  の濃度が  $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$  では10分以後、 $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$  では30分以後吸光度が一定になった。そこで定量条件としては充分安定する50分とした。

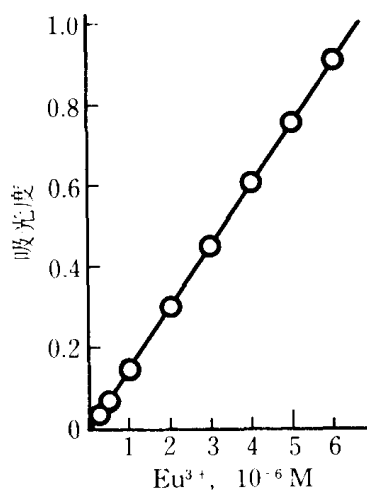


図2 検量線

### 3.3.3 水素イオン濃度の影響

吸光度に対する水素イオン濃度の影響を知るために次の実験を行なった。Eu<sup>3+</sup>の濃度を $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$ にし、他の条件は定量操作と同様にして、pH値を6.1から12.0と変えて、対応するpHの試薬ブランクに対する吸光度を測定した。得られた結果を図3に示す。pH6.1では最高値の25%

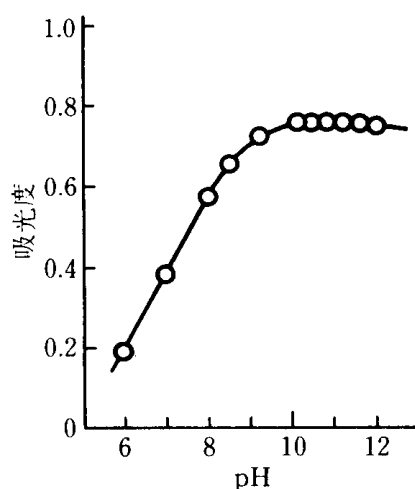


図3 水素イオン濃度の影響

位で、pHと共に吸光度が増し、pH10.2からpH11.1で一定になり最高値になった。緩衝剤としては金属イオンと錯体を作りにくいグッド緩衝剤の系列を用いたが、そのうちでこの領域に適したCAPS-NaOHの組み合わせを用い、CAPSの中央値であり一定範囲の中央値でもあるpH10.6を定量条件とした。

**3.3.4 CAPS溶液の添加量の影響** CAPS溶液の最適添加量を知るために次の実験を行なった。Eu<sup>3+</sup>の濃度を $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$ とし、CAPS溶液の添加量を0.07mlから5.0mlの範囲で変え、適量の水酸化ナトリウム溶液を加えpH10.6に調整した。他の条件は定量操作と同様にして吸光度を測定した。添加量0.30ml以上で一定の吸光度を与えたが、少量のときはややばらつくので、再現性の良い2.0mlを選んだ。

**3.3.5 BPAPS溶液の添加量の影響** BPAPS溶液の最適量を知るために次の実験を行なった。BPAPS溶液の添加量を0.25mlから3.0mlと変え、他の条件は定量操作と同様にして吸光度を測定した。Eu<sup>3+</sup>の濃度が $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$ 以下では1.0ml以上で吸光度が一定になった。 $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$ では2.0ml以上で一定になり、再現性は2.5mlの方がよかった。測定範囲が $1.2 \times 10^{-5} \text{M}$ までであることを考慮し、添加量を2.5mlに定めた。この時の

BPAPSの最終濃度は $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ となる。

**3.3.6 試薬の添加順序の影響** 試薬の添加順序の影響を知るために次の実験を行なった。BPAPS溶液とCAPS溶液の添加順序を変え、他は定量操作と同様にし、 $\text{Eu}^{3+}$ の濃度を $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$ にして、各5回測定し得られた結果を表1に示す。

表1 試薬の添加順序の影響

試薬添加順序	平均吸光度	試料標準偏差	偏差百分率
BPAPS→CAPS	0.758 <sub>2</sub>	0.003 <sub>0</sub>	0.40%
CAPS→BPAPS	0.732 <sub>4</sub>	0.005 <sub>1</sub>	0.70%

BPAPS溶液を先に加えた方が吸光度が高くなり、変動係数（試料標準偏差百分率）も小で、吸光度も前者の方が早く一定値に達した。また定量条件ではないが、pHの低い領域では添加順序の影響は認められなかった。

### 3.4 化学量論的關係

錯体の組成を決定するため傾斜比法<sup>5)</sup>により次の実験を行なった。

$\text{Eu}^{3+}$ の最終濃度を $1.0 \times 10^{-7} \text{M}$ から $1.2 \times 10^{-5} \text{M}$ （本法の定量範囲）と変え、他の条件は定量操作と同様にして吸光度を測定した。吸光度の対数と $\text{Eu}^{3+}$ の濃度の対数を両軸にとってプロットして、勾配0.98の直線を得た。

次にBPAPSの最終濃度を $0.6 \times 10^{-5} \text{M}$ から $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ と変え、 $\text{Eu}^{3+}$ の最終濃度を $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ とし、純水を対照として、他は定量操作と同様にして吸光度を測定した。吸光度の対数とBPAPSの濃度の対数とを両軸にとってプロットし、勾配1.12の直線を得た。

これらの結果から錯体の組成は $\text{Eu}^{3+} : \text{BPAPS} = 1 : 1$ と推定できる。

### 3.5 再現性

本法の再現性を知るために、 $\text{Eu}^{3+}$  の濃度を  $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$  とし、日を変えて計10回測定した。変動係数は0.4%で再現性のよいことが認められた。

### 3.6 共存イオンの影響

BPAPSの特性から明らかなように、遷移金属をはじめ多くの金属イオンと有色の錯体を作り、それぞれの定量に利用できる。吸収極大や最適条件はイオンにより異なるが、本法の条件で多少でも吸収を示すものも多い。

亜鉛イオン、鉄(Ⅲ)イオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオンをそれぞれ共存させて、 $\text{Eu}^{3+} 5.0 \times 10^{-6} \text{M}$  の場合について定量操作に従って測定した。 $\text{Eu}^{3+}$  の吸光度を1%増加させる共存量は、亜鉛イオン  $0.5 \times 10^{-6} \text{M}$  ( $\text{Eu}^{3+}$  の10mol%)、鉄(Ⅲ)イオン  $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$  (20mol%)、カルシウムイオン  $1.6 \times 10^{-6} \text{M}$  (31mol%)、アルミニウムイオン  $2.6 \times 10^{-6} \text{M}$  (52mol%) であった。また、他の希土類は当然  $\text{Eu}^{3+}$  と同程度の感度を示すと推定される。従って一般の試料の分析に当たっては適当な前処理(分離、マスクング等)を必要とする。

## 4 結 言

BPAPSを用いる吸光光度定量法を微量の  $\text{Eu}^{3+}$  の定量に適用したところ、簡易正確に定量できることが認められた。本法で、単独に存在する  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-5} \text{M}$  の  $\text{Eu}^{3+}$  が、モル吸光係数  $1.5 \times 10^5$  の高感度で、変動係数は0.4%の良い再現性で定量できる。共存イオンのある場合は適当な前処理が必要である。

終わりに本研究に協力された須賀 浩，弘中 邦典両君に謝意を表する。

参考文献

- 1) 堀口, 喜納, 齊藤; 分析化学30年会要旨集 3B03 (1981)
- 2) T. Makino, M. Saito, D. Horiguchi, K. Kina, *Clin. Chim. Acta.* 120, 127 (1982)
- 3) Y. Shijo, K. Sakai, *BUNSEKI KAGAKU* 33, E435 (1984)
- 4) 上野, “キレート滴定法”, 南江堂 (1961) p. 327
- 5) 高木, “定量分析の実験と計算 3” 共立出版 (1972) p. 33