

ランタン、ユウロピウム、イッテルビウムの空気-アセチレンフレイムによるフレイム分光分析

実政 勲， 野田 広， 久永 明， 出口俊雄， 永井英夫*

(1975 年 3 月 13 日受理)

希土類元素の相互分離の簡便な判定法の開発を目的として、ランタン、ユウロピウム、イッテルビウムを選び、それらのフレイム分析法を検討した。

比較的低温フレイムである空気-アセチレンを用いて、ランタンの一酸化物バンドスペクトル、ユウロピウム、イッテルビウムの原子線スペクトルより、各々、0.14, 0.04, 0.06 ppm の感度での定量が可能である。

各種の無機酸、ナトリウムイオン、錯化剤として α -ヒドロキシイソ酪酸 (α -HIBA)、及び他の希土類元素の影響を調べた。

α -HIBA を錯化剤として用いたランタン、ユウロピウム、イッテルビウムのゲルクロマトグラフィーを行い、定量に本法を適用して満足すべき結果を得た。

1 緒 言

多成分の希土類元素を含む試料を、相互妨害が少なく定量しうる方法の一つに、フレイム分析法がある。

酸素-アセチレンフレイム¹⁾や、亜酸化窒素-アセチレンフレイム²⁾⁻⁴⁾などの高温フレイムを用いて、原子線スペクトルより、二、三を除く希土類元素の高感度定量が可能であると報告されている。これら高温フレイムを使用した結果によれば、フレイム分析法は原子吸光法に比較して、同等もしくは、数十倍低い検出限界が得られ、希土類元素の高感度定量に対しては、フレイム分析法が有利であると示されている。

一方、比較的低温フレイムを用いた例としては、酸素-水素フレイム⁵⁾を用いて、希土類元素の一酸化物バンドスペクトル、あるいは原子線スペクトルより、相対感度が検討されている。空気-アセチレンフレイムによる検討は、写真法⁶⁾や改良された測定器⁷⁾によりなされている。特にランタンの定量に関しては、鉱石やガラス⁸⁾、合金鋼⁹⁾に応用されているが、他の希土類元素に対する高感度定量には応用されていない。

現在一般に使用されている比較的低温炎である空気-アセチレンフレイムにおいて、ユウロピウム、イッテルビウムは、強い原子線スペクトルを与え、又、セリウムを除く希土類元素は、一酸化物バンドスペクトルを与え

るのでフレイム分析が可能である。ランタンのバンドスペクトルの長波長領域は、他の希土類元素より離れているのでそれらの妨害が少ない。

希土類元素の相互分離に最も効果的な方法は、イオン交換法と溶媒抽出法である。これらと原理的に異なったゲルクロマトグラフィーによる分離の試みはまだなされていない。外かく電子(4f 軌道)の規則的な変化によって生ずるわずかな差異が希土類元素相互の類似性の原因となっているが、種々の錯化剤との反応性と、その結果の考察には、希土類元素は興味のある対象である。このような観点から、 α -ヒドロキシイソ酪酸 (α -HIBA) を錯化剤として用い、生成した錯体種の大きさの違いがゲルクロマトグラフィーにどのような挙動となって現れるかを調べる目的で、希土類元素のうち、セリウム族、テルビウム族、イットリウム族を代表するものとして、ランタン、ユウロピウム、イッテルビウムを選んだ。それらの定量条件を見だし、更に他の希土類元素の妨害の程度について検討した。本分析法は、これら三元素のゲルクロマトグラフィー以外の分離法の有効性の簡易な判定にも適用できるので報告する。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

日立 508 型原子吸光分光光度計をフレイムモードで用いた。水冷予混合型バーナー(光路長 10cm)を使用し、

* 熊本大学理学部化学教室：熊本県熊本市黒髪2丁目

空気-アセチレンフレイムにより測定した。光度計の出力は 10 mV フルスケールであり、記録計 (YUSHIN, H-SE-1) で出力を記録した。

2.2 試薬

希土類元素標準溶液は、横沢化学及び半井化学製希土類元素酸化物 (99.9%) を 3N 硝酸 5 ml に加温して溶解し、50 ml に純水で希釈して各イオン当たり 10mg/ml の原液とした。必要に応じてこれを純水で希釈した。原液の酸濃度は約 0.1N である。

α -HIBA は、和光純薬製を純水に溶解して 0.40M 溶液とした。

その他の試薬はすべて特級品を用いた。

3 実験結果及び考察

3.1 実験条件の設定

ランタンでは、いくつかのバンドスペクトルのうち波長 560.2nm が最も高感度であるが、他元素の妨害が大きく、740.6nm が好ましいと考えられるので後者を用いた。ユウロピウムでは、459.4, 462.7, 466.2nm の3本の線スペクトルのなかで最も強い 459.4nm を用いた。イッテルビウムでは、398.8nm に強い1本の線スペクトルが与えられる。

使用した光度計は、0.1, 0.18, 1.0 mm のいずれかのスリット幅を利用できる。ランタンでは、バンドスペクトルの性質より、スリット幅を広くすると高感度となるが、他元素の妨害の増加が考えられる。又、狭いスリット幅では感度不足となるので、0.18 mm を用いた。線スペクトルを利用するユウロピウム、イッテルビウムでは、0.1 mm を用いた。

ランタンではフレイムの状態により、感度が変動しやすい¹⁰⁾が、バーナーの高さ及び空気-アセチレン流量は、使用した予混合型バーナーにおける標準の設定に従った。設定した条件を Table 1 に示す。

Table 1 Instrumental settings

Element	La	Eu	Yb
Spectra	Band (LaO)	Line	Line
Wavelength (nm)	740.6	459.4	398.8
Slit width (mm)	0.18	0.1	0.1
Burner height (mm)	15	15	15
Flow rate (l/min)	Air C ₂ H ₂	13 3.2	

3.2 検量線

広い濃度範囲における検量線の直線性を検討するために、ランタン、ユウロピウム、イッテルビウムの各々、(5~400) ppm 水溶液の測定を行った。試料噴霧は3回

行いこれらの平均値を結果として用いた。

ランタン、ユウロピウムでは、検討した濃度領域ではほぼ直線の検量線を得た。イッテルビウムでは、濃度増加とともに、強度の増加が少なく湾曲したが定量性は得られた。

低濃度水溶液での検量線を検討し、結果を Fig. 1 に示す。縦軸は光度計の出力強度を表し、フルスケールは 10 mV である。

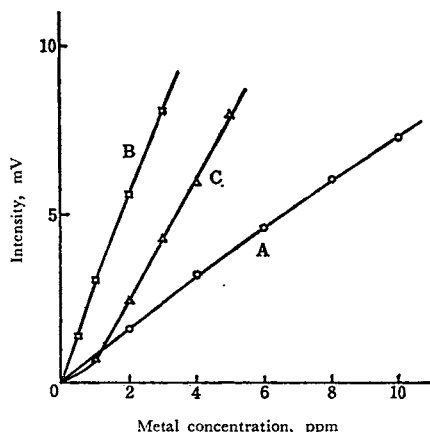


Fig. 1 Calibration curves

A: La; B: Eu; C: Yb

ランタン、ユウロピウムでは、光度計の光電子増倍管の感度を最高にして、濃度に対しほぼ直線関係が得られた。イッテルビウムでは、バックグラウンドのため最高感度で測定できず、約半分に感度を低下して測定した。1 ppm 以上では良好な直線関係が得られたが、それ以下では直線とはならなかった。

これらの結果より、感度すなわちフルスケールに対し、1% の強度を与える濃度は、ランタン 0.14 ppm, ユウロピウム 0.04 ppm, イッテルビウム 0.06 ppm であり、ユウロピウムが最も感度がよい。

3.3 無機酸添加による影響

ランタン、ユウロピウム、イッテルビウムを各々 10 ppm の水溶液として、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、過塩素酸の (0.05~4) N 酸性溶液での発光強度を測定した。酸を添加しない場合に得られる強度を 100 としたときの相対強度を Fig. 2 に示す。

ランタンの場合、硝酸はほとんど影響しないが、塩酸及び硫酸では、各々 10% 程度の正及び負の変化を示し、酸濃度が増すにつれ、ともに負の変化を示す傾向があ

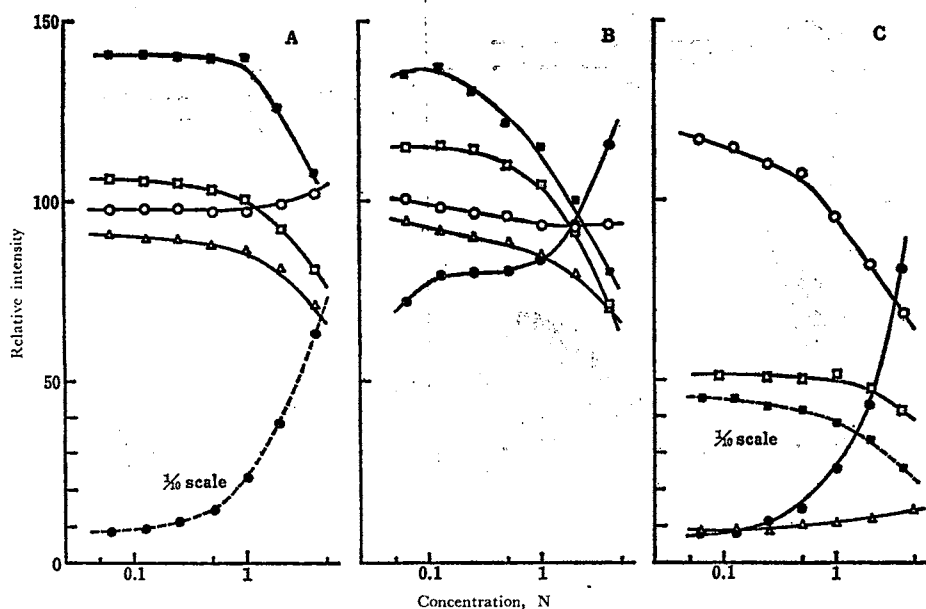


Fig. 2 Effect of mineral acid on emission intensity

A: La, B: Eu, C: Yb; —○— HNO₃, —□— HCl, —△— H₂SO₄, —●— H₃PO₄, —■— HClO₄; Dotted lines are in the scale of 1/10 of real values.

る。リン酸は0.1N程度では妨害が少ないが、濃度増大につれバックグラウンドが増大し、4Nでは6倍の見掛け強度を与え妨害する。過塩素酸では1N以下で約1.4倍の感度増大が認められた。

ユロピウムの場合、硝酸はほとんど影響せず、塩酸、硫酸では、ランタンの場合と同様の傾向を示す。1N以上のリン酸はやはりバックグラウンドの増大によって妨害する。過塩素酸の添加により最高約1.4倍の感度増大が認められた。

イッテルビウムの場合、少量の酸濃度により、著しい影響が認められた。硝酸は比較的影響が少ないが、塩酸では約50%に、又、硫酸では著しく発光強度が減少する。リン酸の場合低濃度では発光強度が著しく減少するが、酸濃度の増加とともに、バックグラウンドによって、見掛けの強度のみ増大している。過塩素酸による増感効果は著しく最高約4.4倍の強度が得られ、このことは、酸素-水素フレイムを用いた原子吸光法¹¹⁾によって、イッテルビウムを定量した際の感度増加と同じ傾向を示している。

3.4 ナトリウムイオン及び錯化剤添加による影響

ナトリウムイオンとしては塩化ナトリウムを用いた。錯化剤としては、希土類元素のイオン交換クロマトグラ

フィー¹²⁾で良好な分離性を与える α -HIBAを用いた。

ランタン、ユロピウム、イッテルビウムの各々の濃度を10 ppm水溶液とし、これに何も添加しない場合に得られる強度を100として相対強度で表し、結果をFig. 3に示す。

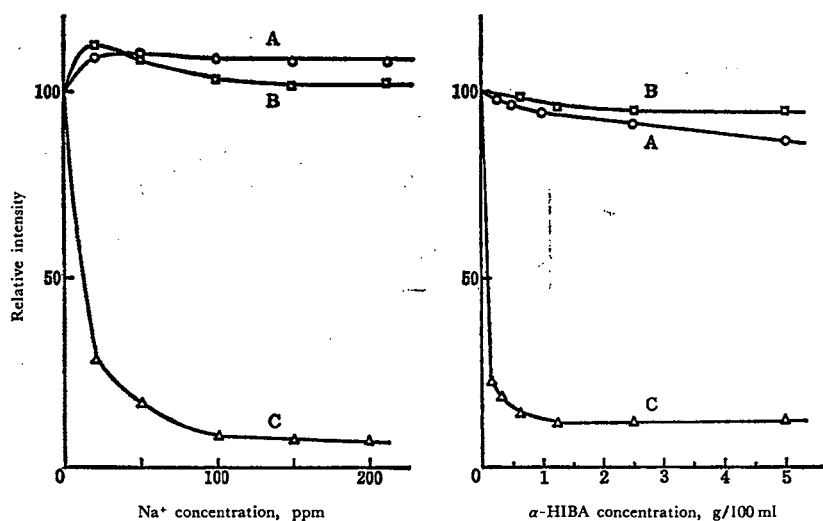
ナトリウムイオン及び α -HIBAは、同様の傾向を示し、ランタン、ユロピウムでは、検討した濃度領域での影響は少ない。イッテルビウムでは、大きな減少傾向を示したが、この感度低下は、過塩素酸を添加して増感することにより、なら支障なく定量しうることを確認した。

その他、有機溶媒としてエタノールを体積率で最高60%添加し、その影響を検討したが、感度にほとんど変化なく、むしろ発光強度の不安定化が起こった。

3.5 他の希土類元素添加による影響

ランタン、ユロピウム、イッテルビウムの各々10 ppm水溶液に、その元素を除く他の13の希土類元素を1倍、5倍、10倍量共存させて、それらの影響を調べた。無添加の場合に得られる強度に対し、妨害の程度を%で表し、結果をTable 2に示す。

ランタン、ユロピウムの場合、他の希土類元素の同量の共存における妨害の程度は、セリウムを除き約10%

Fig. 3 Effect of Na^+ and $\alpha\text{-HIBA}$ on emission intensity

A: La; B: Eu; C: Yb

以下であり、イッテルビウムの場合、ツリウムとルテチウムを除き他の希土類元素の妨害はやや大きいことが分かる。

共存希土類元素のスペクトルに起因する妨害は、ユウロピウムとイッテルビウムの場合、それらの線スペクトルの強度が他元素のバックグラウンドに比べ著しく大きく、一方、ランタンの酸化物バンドスペクトルの場合、長波長を使用しているため他元素のバックグラウンドの影響が少なく、実際問題とならない⁵⁾。

Table 2 からランタンに対しては、セリウムを除く他の希土類元素は、いずれも負の妨害を示しているが、ユウロピウム、イッテルビウムに対しては、共存希土類元素の原子番号の減少とともに、より正の妨害を示す傾向がみられ、イオン半径が増加するにつれ、これら二元素のフレイム中での原子化が促進されているようである。石塚ら⁴⁾が亜酸化窒素-アセチレンフレイムによるネオジム、ユウロピウム、ガドリニウム、エルビウムのフレイム分析における、他の希土類元素の影響を調べた結果によると、妨害の程度は一樣に正であり、原子番号との相関関係は認められていない。本研究の実験条件ではフレイム温度が低く、又、亜酸化窒素-アセチレンフレイムに比べ、より酸化性ふんい気にあることから妨害に関与している希土類元素の一酸化物が生成しやすく、これらの解離エネルギー¹⁾¹³⁾が妨害の程度に関係していると思われる。しかしその詳細については不明である。

3.6 ゲルクロマトグラフィーへの応用

希土類元素と $\alpha\text{-HIBA}$ とは最大 1:4 の錯体を形成し、一定の条件では、結合している配位子の数は、原子番号が増えるほど増大し¹⁴⁾、それに伴って錯体種の大きさが異なる。このことは、分子ふるいを利用するゲルクロマトグラフィー¹⁵⁾による希土類元素の相互分離の可能性を示唆している。そこで、本研究の分析法を適用して、分離の有効性を検討した。

ゲル {Sephadex G-15: Pharmacia Fine Chemicals, Inc., 粒度 (40~120) μ } を、0.40M $\alpha\text{-HIBA}$ (pH 4.1 アンモニア水で調節) 溶離液で 2 日間膨潤させ、これをガラスカラムに詰めた。操作は既報¹⁶⁾に準じた。

溶離液 0.5 ml 中に、ランタン、ユウロピウム、イッテルビウムの各々 25 μg を混入した溶液を、ゲルカラム ($\phi 1.5\text{ cm} \times 39\text{ cm}$) の上端に添加した後、溶離しフラクションコレクターで約 1 ml ずつ分取した。標準液を等組成として溶出液を定量した。イッテルビウムでは、 $\alpha\text{-HIBA}$ 共存下で感度が低下することが 3・4 項で分かったので、過塩素酸を添加して 0.5N 酸性として定量した。得られた溶離曲線を Fig. 4 に示す。

イッテルビウム-ユウロピウム、及びユウロピウム-ランタンは、相互に完全分離せず重なり合っているが、ほとんど相互の妨害なしに定量できた。各元素の回収率は (93~104)% の範囲であり、実験誤差を考えると良好な定量性といえる。

ランタン、ユウロピウムの各々を単独に溶離し、アルセナゾ III を指示薬として比色定量して得た溶離曲線と

Table 2 Influences of other rare earth elements on the determination of La, Eu and Yb

Element	Added (ppm)	Relative error (%)		
		La	Eu	Yb
La	10	—	9	50
	50	—	16	105
	100	—	8	120
Ce	10	14	20	49
	50	1	13	30
	100	-5	4	13
Pr	10	-8	6	48
	50	-17	10	96
	100	-21	1	105
Nd	10	-11	5	57
	50	-21	8	73
	100	-25	-2	115
Sm	10	-6	1	37
	50	-20	2	82
	100	-25	-3	93
Eu	10	-1	—	28
	50	-12	—	73
	100	-13	—	85
Gd	10	-8	-1	34
	50	-22	-4	75
	100	-30	-10	85
Tb	10	-9	-1	28
	50	-22	-4	56
	100	-29	-16	69
Dy	10	-10	0	25
	50	-22	-10	54
	100	-30	-24	63
Ho	10	-9	-2	22
	50	-19	-15	48
	100	-27	-30	56
Er	10	-7	-1	18
	50	-15	-17	37
	100	-23	-34	41
Tm	10	-4	1	9
	50	-10	-18	20
	100	-14	-37	26
Yb	10	-3	-1	—
	50	-10	-24	—
	100	-20	-38	—
Lu	10	-4	-1	6
	50	-8	-27	11
	100	-22	-44	13

La, Eu, Yb taken : 10 ppm

Fig. 4 に示した混合系の本法により得られた溶離曲線とはほとんど一致した。イッテルビウムでは、 α -HIBA 錯体の安定度定数が大きいいため比色定量できず、結果の比較が行えなかった。錯化剤が多量に共存していても本法によれば定量できる利点がある。

4 結 言

ランタン, ユロピウム, イッテルビウムは、通常の原子吸光, フレイム分析共用装置を用いて、空気-アセチレンフレイムにより、高感度かつ、他の希土類元素が少量共存していても妨害が少なく定量できる。

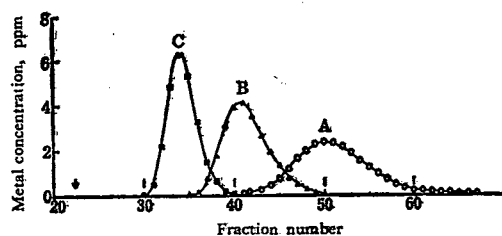


Fig. 4 Elution curves of the mixed sample

A : La, B : Eu, C : Yb; Column : 1.5×39 cm packed with Sephadex G-15; Eluent : 0.40M α -HIBA adjusted to pH 4.1; Flow rate : 16 ml/h; Sample of the mixed solution which contained 25 μ g each of element in 0.40M α -HIBA; One fraction : 0.98 ml; Temperature : 25°C; The arrow indicates the position of Blue Dextran eluted (Void volume)

他元素や、有機物が混入していても、等組成の標準液を用いれば、多くの場合精度よく定量できる。低濃度(0~10)ppmでの検量線作成も容易であった。試料の前処理が簡単であり迅速分析に適している。フレイムの温度が同程度であるならば、本法は原子吸光法より感度が勝っていると思われる。

本法は、希土類元素の相互分離の可能性の簡易な判定法にも利用できる。

文 献

- 1) V. A. Fassel, et al.: *Anal. Chem.*, **39**, 466 (1967).
- 2) D. N. Hingle, et al.: *Analyst* (Loydon), **94**, 864 (1969).
- 3) R. N. Knisley, et al.: *Anal. Chem.*, **41**, 1494 (1969).
- 4) 石塚紀夫, 上養義則, 砂原広志: 本誌, **22**, 1450 (1973).
- 5) T. C. Rains, et al.: *Anal. Chim. Acta*, **22**, 315 (1960).
- 6) M. Pinta: *J. recherches centre natl. recherche sci., Labs. Bellevue* (Paris), **21**, 260 (1952). (CA, **47**, 8511).
- 7) N. S. Poluektov, et al.: *Ukrain. Khim. Zhur.*, **25**, 217 (1959). (CA, **53**, 17756).
- 8) 石田良平: 日化, **76**, 60 (1955).
- 9) M. E. Hofton, et al.: *Anal. Chim. Acta*, **55**, 367 (1971).
- 10) O. Menis, et al.: *Anal. Chem.*, **31**, 187 (1959).
- 11) 石塚紀夫, 砂原広志: 本誌, **22**, 899 (1973).
- 12) P. J. Karol: *J. Chromatogr.*, **79**, 287 (1973).
- 13) V. A. Fassel: 本誌, **12**, 187 (1963), (鎌田 仁 訳).
- 14) J. C. Fenyo, et al.: *J. Chromatogr.*, **49**, 269 (1970).
- 15) 出口俊雄: 日化, **92**, 78 (1971).

Flame emission spectrophotometric determination of lanthanum, europium and ytterbium in air-acetylene flame. Isao SANEMASA, Hiroshi NODA, Akira HISANAGA, Toshio DEGUCHI and Hideo NAGAI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto)

The flame spectrophotometric behavior of lanthanum (monoxide band spectrum), europium and ytterbium (atomic line spectra) were studied in commonly utilized air-acetylene flame.

A Hitachi Model 508 atomic absorption/flame emission spectrophotometer and premixed slot burner were used.

Working curves for lanthanum (0~10), europium (0~3), ytterbium (0~5) ppm were obtained under optimum conditions selected.

The effects of inorganic acids {(0.05~4)N} on the emission intensities of the three elements were investigated. Nitric acid does not show serious interference. Perchloric acid gives enhancing effects, while hydrochloric and sulfuric acids give depressing effects in moderately high concentrations. Phosphoric acid shows

serious interference owing to its background emission. Ytterbium is liable to be influenced by acids.

Interferences of coexisting rare earth elements for ytterbium were found to be large, while those for lanthanum and europium were not serious.

This method was applied to the examination of a gel-chromatographic separation of lanthanum, europium and ytterbium using α -hydroxyisobutyric acid as a complexing agent. Percent recovery of the three elements ranged from 93 to 104%.

The present method is rapid and simple, and applicable to the preliminary examination of any separation method for the rare earth elements.

Keywords

Europium

Flame photometry

Gel chromatography

Lanthanum

Ytterbium
