

014 アルセナゾ III によるトリウムの光度定量

河合 広, 本田 嘉秀, 古賀 妙子
森嶋 弥重, 木村 雄一郎, 西脇 安*

Photometric determination of thorium with Arsenazo-III

Hiroshi KAWAI, Yoshihide HONDA, Taeko KOGA,
Hiroshige MORISHIMA, Yuichiro KIMURA and
Yasushi NISHIWAKI*

1. ま え が き

トリウムの比色定量試薬としてはトリン, ネオトリンなどが従来広く実用化されているが, Savvin¹⁾によって報告されたアルセナゾ III はトリン, ネオトリンに比しさらにすぐれた鋭敏度を有することが知られ, この試薬によるトリウムの定量法が Savvin¹⁾ からをはじめとして, わが国でも川畑ら²⁾, 神森ら³⁾により報告されている。筆者らは自然水圏中(主として海水および海底沈積物)の微量トリウムの測定に際し, アルセナゾ III によるトリウムの比色定量に関して若干の基礎的検討を行なった。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

(1) 標準トリウム溶液

硝酸トリウム: $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 関東化学製を用いて次の各濃度の水溶液を作った。5 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 30 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 40 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

(2) アルセナゾ III 溶液 (0.1%)

ドータイト・アルセナゾ III, 同仁薬化製 0.1g を水に溶解し 100ml とする。

(3) 塩酸ヒドロキシルアミン水溶液 (1%)

塩酸ヒドロキシルアミン, 関東化学製 1g を水に溶解して 100ml にする。

(4) 塩酸 (1N)

(5) 鉄溶液

塩化第2鉄, 関東化学製を用い, Fe 1mg/ml の水溶液とする。

(6) アンモニア (7N)

2.2 装 置

日立 139 型分光光電光度計

3. 定 量 操 作

試料溶液に1%塩酸ヒドロキシルアミン水溶液 2ml を加え, 沸騰状態で約1分間加熱する。冷却後, 1N塩酸または7Nアンモニア水を加えて溶液のpHを略2(1~3)に調整し, 0.1%アルセナゾ III 水溶液 1ml を加え, 所定の液量(25ml)に蒸留水で稀釈する。この一部を1cmの石英吸収セルにとり, 波長670m μ における吸光度を試薬ブランクを対照液として測定する。予め作成してある検量線を用いてトリウムを定量する。

4. 検討実験, 結果と考察

4.1 測定波長の選定

トリウムの標準溶液(50 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)を用いる。定量操作に従って発色させ, 水を対照液として580m μ ~700m μ の間の吸収曲線を測定し, Fig. 1に示した。吸収極大を示す波長は670m μ であった。測定の際の波長の変化は少し大きかったが吸収極大を示す波長はトリウム対アルセナゾ III の比によって異なること⁹⁾が知られているが, Savvin¹⁾, 川畑ら²⁾, 大西¹⁰⁾は665m μ , 神森ら³⁾は662m μ に吸収極大を報

* 東京工業大学原子炉工学研究所

告している。

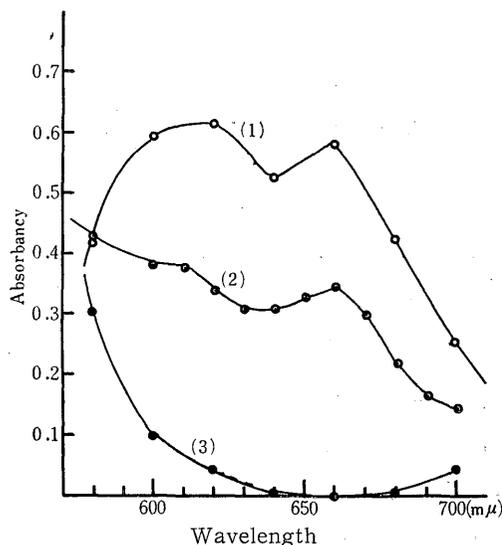


Fig. 1. Absorption spectra
 (1) Th (100 μ g) and 0.1% Arsenazo III solution
 (2) Th (50 μ g)
 (3) Reagent blank

4.2 アルセナゾ錯体の安定性

トリウム標準溶液 (40 μ g/ml) を発色させた後、室温に放置し時間を追って吸収曲線を測定した結果を Fig. 2 に示した。発色後 25 分から 280 分迄の 5 点に

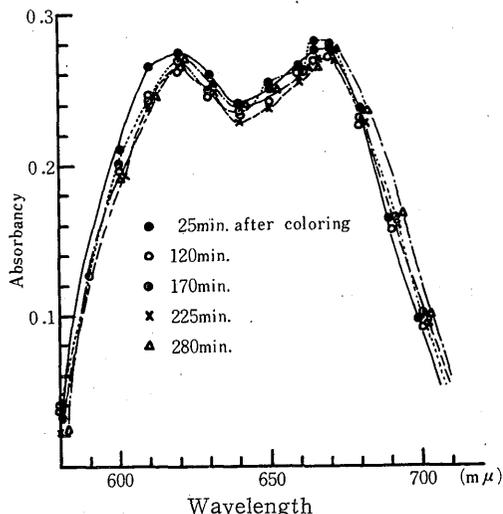


Fig. 2. Effects of time on absorption spectra

ついて調べたが安定性は非常によく 620~690 m μ の

波長の間では吸光度のばらつきは略 1~2% の範囲にあった。更に測定波長 670 m μ (吸収極大波長) における吸光度の時間的変化を Fig. 3 に示した。

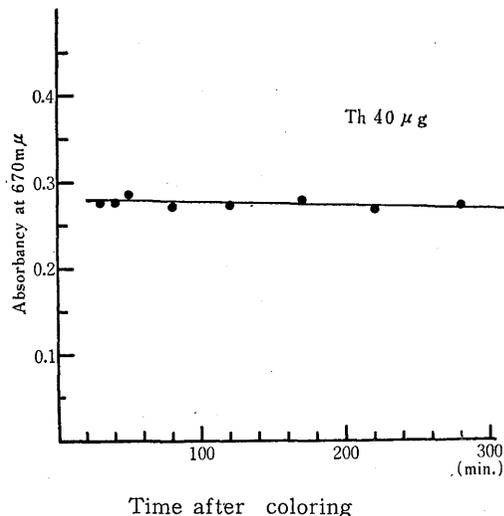


Fig. 3. Effects of time on absorbancy

4.3 発色時の pH の影響

標準トリウム溶液 30 μ g/ml を発色させる際の溶液の pH を 0.3~8.2 迄変化させて、波長 670 m μ における吸光度を測定した結果を Fig. 4 に、また吸収曲線を Fig. 5 に示した。吸収曲線によると測定波長によって pH の影響が変化していることがわかる。

Fig. 4 によると pH 1~3 の間では吸光度にほとん

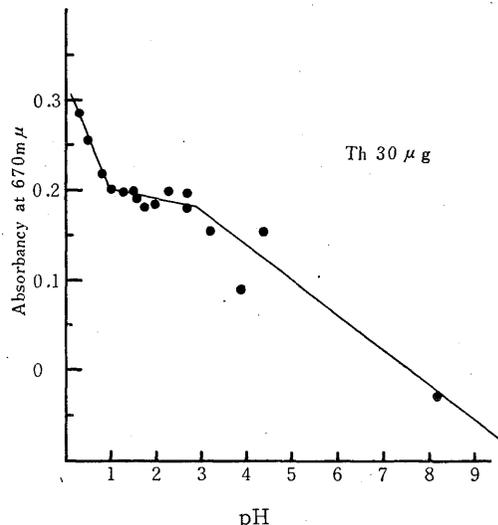


Fig. 4. Effect of pH on absorbancy

ど変化がなく pH 1以下および pH 3.0以上では大きく変動している。これより pH 1~3 の間で発色させることが望ましいことが分る。

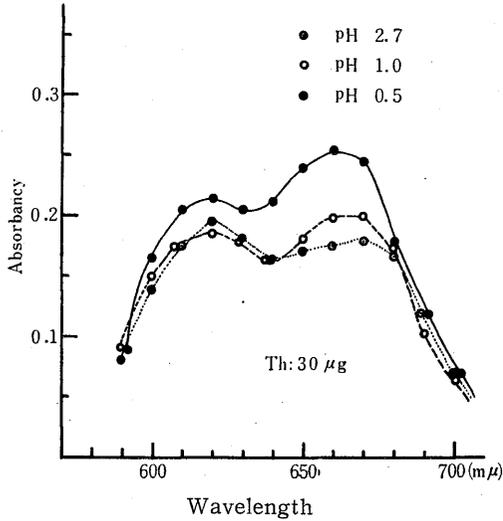


Fig. 5. Effects of pH on absorption spectra

4.4 鉄 (3価) イオンの影響

鉄溶液 (Fe 5mg) をアルセナゾ III 溶液で発色させ、測定した吸収曲線を Fig. 6 に、また Fe 量を変化させて測定波長 670 mμ における吸光度を測定した結果を Fig. 7 に示した。これらの結果から Th の比色定量の際の 3 価の鉄イオンの影響は大きいことが分る。そこで 3 価の鉄 (1 mg) が共存した場合の塩酸ヒドロ

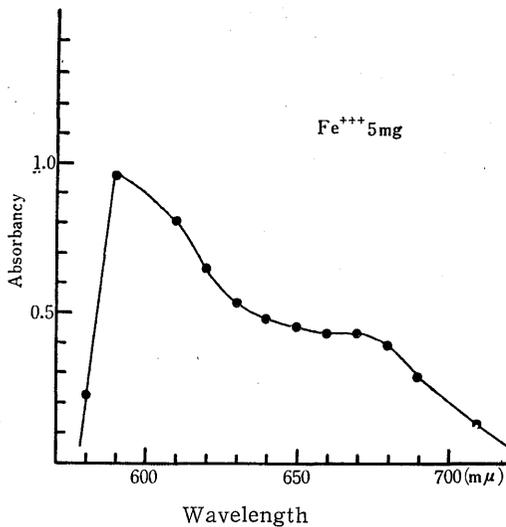


Fig. 6. Absorption spectrum of Fe⁺⁺⁺ solution

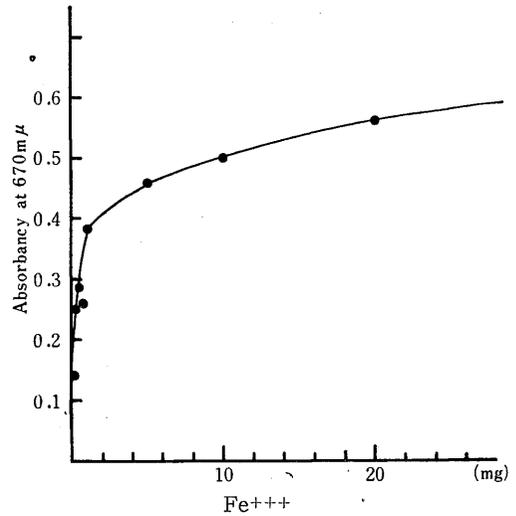


Fig. 7. Effects of Fe⁺⁺⁺ on absorbancy

キシルアミン溶液による還元の状態を Fig. 8 に示した。Fe⁺⁺⁺ が 1 mg の場合には 1% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液は 0.3 ml で充分還元され吸光度に影響のないことが分る。そして 1% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 2 ml では Fe⁺⁺⁺ 12mg 迄を還元し、Th の

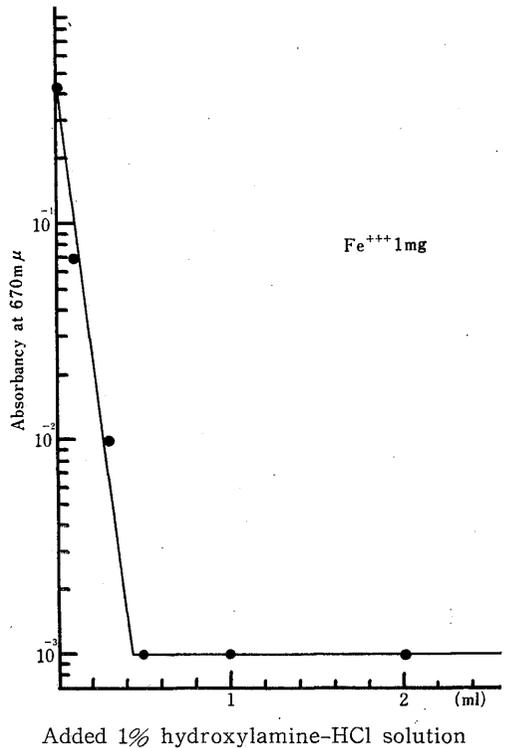


Fig. 8. Effects of hydroxylamine-HCl on reduction of Fe⁺⁺⁺

光度定量に影響がないと思われる。(Fig. 9)

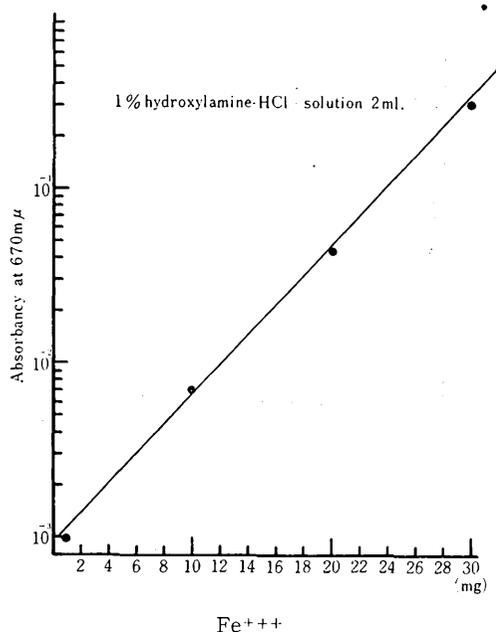


Fig. 9. Effects of quantity of Fe⁺⁺⁺ on hydroxylamine-HCl reduction

4.5 検量線

前記の各条件の検討により測定波長 670mμ での検量線を Fig. 10 に描いた。各点において 10 回測定しそのばらつきを計算した結果はトリウム量が 20~40μg においては 2~3% であったが 5μg においては大きく 15% 程度のばらつきであった。

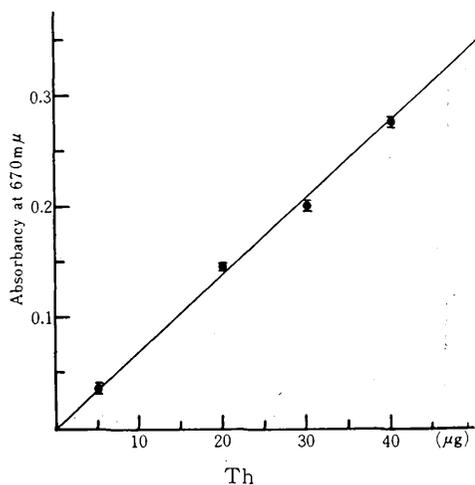


Fig. 10. Calibration Curve (Th)

5. む す び

トリウムアルセナゾ III による比色定量条件を検討して次の結果を得た。

- (1) 吸収極大波長は 670mμ にあり、生成したトリウムアルセナゾ錯体は非常に安定で発色後 4~5 時間迄は吸光度について略 3~4% の減少にすぎなかった。
- (2) 発色時の溶液の pH の影響は大きい pH 1~3 の間で吸光度は略一定していた。
- (3) 共存物質として、Fe⁺⁺⁺ の影響は大きい 10mg 迄の Fe⁺⁺⁺ 量では 1% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 2ml による還元で充分影響を除くことができた。

参 考 文 献

- 1) S. B. Savvin, *Talanta*, **8**, 673~85 (1961)
- 2) V. F. Lukyanov, S. B. Savvin, I. V. Nikolskaya, *Zavodskaya Lab.*, **25**, 1155~7 (1959)
- 3) S. B. Savvin, *Doklady Akad. Nauk. SSSR.*, **127**, 1331~4 (1959)
- 4) S. B. Savvin, V. V. Bagreev, *Zavodskaya Lab.*, **26**, 412~5 (1960)
- 5) V. M. Uladimirova, N. K. Davidovich, *Zavodskaya Lab.*, **26**, 1210~2 (1960)
- 6) V. I. Kaznetsov, S. B. Savvin, *Radiokhimiya*, **2**, 682~6 (1960)
- 7) A. A. Nemodruk, N. E. Koehetkova, *Zhur. Anal. Khim.*, **17**, 330 (1962)
- 8) 川畑正夫, 望月平一, 梶山緑郎, 市橋浩司郎, *金属誌*, **28**, 619 (1964)
- 9) 神森大彦, 田口勇, 吉川建二, *Japan Analyst*, **14**, 548~550 (1965)