The Japan Society for Analytical Chemistry

ウラン(VI) のけい光の消光によるタリウムの微量定量

守安 正恭，横山 友，池田 重良*

(1974 年 10 月 24 日受理)

タリウム(I) によるウラン(VI) のけい光の消光反応を微量のタリウムの定量に応用した．この方法においては，溶媒の選択が定量感度をあげるのに重要な役割を果たす．最適な溶媒としてリン酸水溶液を選び，定量条件として，ウラン(VI) の濃度 10 mM，リン酸濃度を 1M とし温度は 25°C にした．この条件下で消光反応は Stern-Volmer の関係式に従い，タリウム(I) の濃度範囲 (0.2～400)μM で直線性のよい検量線が得られた．標準偏差の検討から (0.5～400)μM の微量かつかなり広い濃度範囲のタリウムの定量が可能である．本法の感度は従来の吸光光度法のそれに匹敵する．ウラン(VI) のけい光の強い消光物質である銀(I)，ハロゲンイオンは前もって分離の必要がある．

1 緒 言

タリウムの微量定量には，種々の方法が提案されている．メチルバイオレット[1)2)]，ローダミン B[3)～6)]，ジチゾン[7)8)] などを使用した吸光光度法は広く利用されてきた．その他にもけい光光度法[9)10)]，ポーラログラフ法[11)～14)]，更に原子吸光法や炎光法などが種々提案されている．

本研究では，ウラン(VI) のけい光が微量のタリウム(I) の共存で著しく弱くなる現象に着目し，この現象のタリウムの微量定量への応用を検討した．

けい光光度法では多くの場合，けい光を出さない化学種がキレート剤などの作用により，けい光を出す化学種に変換され，そのけい光の強度を測定して微量物質の定量を行う．しかるにけい光の消光反応，すなわち共存物質がけい光をなんらかの作用で弱める現象を利用した分析の報告例は少なく，溶存酸素の微量定量[15)]以外には，わずかな報告例[16)～19)] があるだけである．

著者らはすでに硫酸溶液中で，タリウム(I) によるウラン(VI) のけい光の消光反応は，励起状態のウラン(VI) とタリウム(I) の衝突により起こり（動的消光）かつその消光反応は拡散律速であることを報告した[20)]．この消光反応を微量のタリウムの定量に応用する場合，適当な溶媒を選べば定量下限を硫酸中より大幅に延ばすことが期待できる．検討の結果リン酸水溶液が適当であり，低濃度から高濃度に至るかなり広い濃度範囲のタリウムの定量が可能となることを見いだした．本研究ではリン酸水溶液中での，タリウム(I) によるウラン(VI) のけい光の消光反応をけい光寿命測定及び強度測定の両面より詳細に検討し，その結果をタリウムの微量定量に応用した．

* 大阪大学理学部化学教室：大阪府豊中市待兼山町 1-1

2 試薬及び装置

2・1 試 薬

ウラン(VI) 標準溶液：半井化学 G. R. 硫酸ウラニル ($UO_2SO_4 \cdot 6H_2O$) を純水に溶かし 50 mM の溶液にした．ウランの標定にはアンモニア水を加えて沈殿する重ウラン酸アンモニウムを強熱し八三酸化ウランにする重量法を用いた．

タリウム(I) 標準溶液：半井化学 E. P. 硫酸タリウム(I) (Tl_2SO_4) を純水に溶かし，10 mM のタリウム(I) 溶液にした．タリウムの標定にはクロム酸タリウム重量法を用いた．

純水は，イオン交換水を一度蒸留して使用した．

2・2 装 置

けい光の寿命測定：自作の装置を使用した．放電管は TRW 社製窒素放電管を使用しその 358nm の光をフィルターで取り出しウラン(VI) 溶液を入れたセルに照射した．そして (450～650) nm のけい光の全波長領域の光をフィルターで取り出した．そのけい光を光電子増倍管で光電流に変え，オシロスコープ上の指数関数形の減衰曲線を写真撮影して，けい光の寿命（けい光の強さが当初の 1/e になるに要する時間）を測定した．この装置で最短 0.4 μs までのけい光の寿命決定ができた．

けい光の強度測定：日立 203 型けい光分光光度計を使用した．

2・3 試料溶液の調製

25 cm^3 のメスフラスコに 5 cm^3 のウラン(VI) 標準溶液をとった．タリウム(I) 標準溶液を 1/10, 1/100,

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

1/1000 に希釈した溶液から計算量のタリウム(I) をとり，メスフラスコに加えた．所定の酸濃度にし，純水で 25cm³ とした．けい光寿命測定には，このうち 5cm³ をとり 10×10×50mm の長光路セルに入れ測定に供した．又強度測定には 10×10×45mm 四面透明セルを用い，これにウラン(VI) 溶液を満たして測定した．

3 理　　論

一般にけい光の消光においては，その強度 I の変化については次に示す Stern-Volmer の関係が成立するが，消光の機構が動的消光の場合には，けい光の寿命 τ についても同様に Stern-Volmer の関係が成立する．

$$I_0/I-1=\tau_0/\tau-1=KC \quad \cdots\cdots(1)$$

ここで添字 o は消光物質が存在しないことを示しており τ_0 の逆数はけい光放射過程の速度定数 k_f とその他の非放射失活過程の速度定数 k_d の和となる．また C は消光物質の濃度，K は消光定数と呼ばれる定数で動的消光では次のように表せる．

$$K=\tau_0 k_q \quad \cdots\cdots(2)$$

ここで k_q は動的消光過程の速度定数を示す．式 (1) より $I_0/I-1$ または $\tau_0/\tau-1$ を C に対してプロットすると原点を通る傾き K の直線が得られ，これを検量線として消光物質の定量が可能となり，定量感度は K の値により決まるはずである．

硫酸溶液中でタリウム(I) によるウラン(VI) のけい光の消光が動的消光であり拡散律速であることを著者らはすでに報告した[20]が，溶媒が変わっても k_q の値が変化せず極めて大きいと定量感度は τ_0 により決まることになる．τ_0 とけい光の量子収率 Φ の間に次の関係が成立する．

$$\Phi=k_f\tau_0 \quad \cdots\cdots(3)$$

10mM 硫酸ウラニル，0.5M 硫酸溶液中での Φ の値を硫酸キニーネを標準物質として測定すると 25°C では 0.007 で極めて小さい．適当な溶媒中では Φ は大きく，従って τ_0 が大きくなることが期待され，従ってタリウムの微量定量への応用に極めて好都合であると予測される．

4 実験結果

4・1 ウラン(VI) のけい光の寿命

各種の酸溶液中のウラン(VI) のけい光の寿命を測定した．その結果を Table 1 に示す．

Table 1 Fluorescence lifetime of uranyl ions in various acid media (10mM UO_2SO_4, 22°C)

Acid media	Lifetime (μs)
0.33M H_3PO_4	118
0.5M H_2SO_4	11.7
1M $HClO_4$	6.6
1M HNO_3	2.6
1M CH_3COOH	2.4

なお塩素イオンの消光能力は著しく大きいため，1M 塩酸中でウラン(VI) のけい光はほぼ完全に消光された．リン酸溶液中での寿命は著しく長い．また各種酸溶液中のウラン(VI) のけい光強度についても調べたが，精度はよくないが，寿命と強度には比例関係が成立し，リン酸中でのけい光強度は著しく大きい．またけい光量子収率は 10mM 硫酸ウラニル，1M リン酸中で 25°C において 0.12 となり硫酸中よりずっと大きい．そしてこの理由でウラン(VI) のけい光定量がリン酸溶液中で行われている[21]．

次にリン酸溶液中の寿命のリン酸濃度と温度への依存性を調べその結果を Table 2 に示してある．

Table 2 Dependence of fluorescence lifetime of uranyl ions on temperature and phosphoric acid concentration

Phosphoric acid concentration (M)	Temperature (°C)	Lifetime (μs)
0.33	25	108
1	25	187
2	25	208
5	25	263
10	25	292
1	10	266
1	20	209
1	30	157
1	40	100

温度一定でリン酸濃度が増大すると寿命は増大する．リン酸の濃度が小さい範囲では，その増加は著しいが，リン酸が 1M 以上の高濃度になると寿命の増加率は鈍くなってくる．

リン酸濃度が一定では温度上昇とともに寿命は短くなり，温度依存性は大きい．またけい光強度も温度上昇とともに著しく減少する．

以上の結果より，タリウムの定量条件として，硫酸ウラニルの濃度を 10mM，リン酸の濃度は 1M とし，温度は 25°C にした．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

4・2 タリウム(I)によるウラン(VI)のけい光の消光

リン酸，ウラン(VI)の濃度と温度を上述の定量条件にし，これに (0.2～400)μM のタリウム(I)を含む溶液でのけい光寿命測定を行った．その Stern-Volmer 式の関係を図示すると Fig. 1 (a) のようになる．

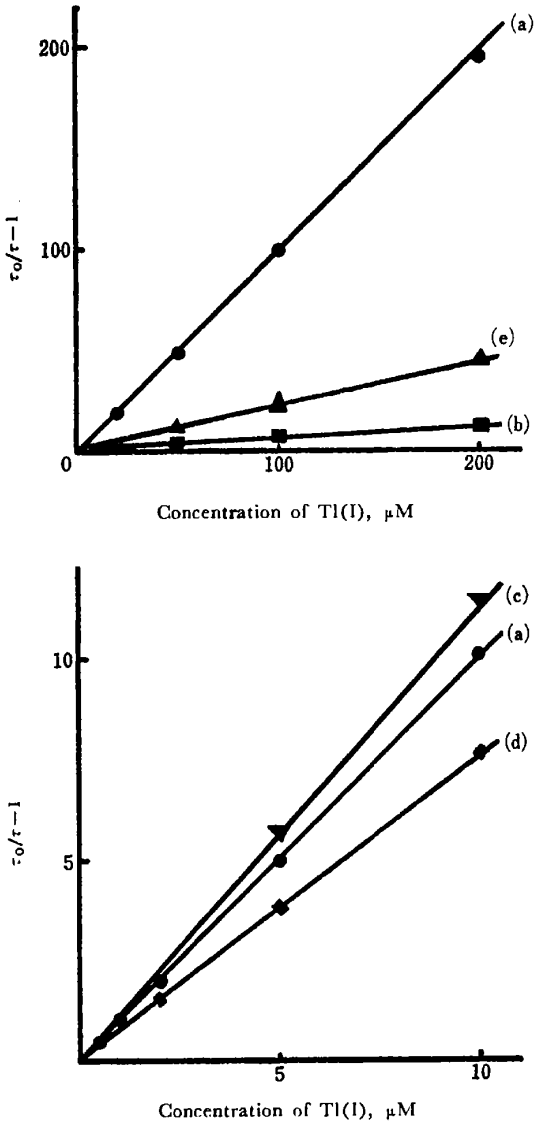

Fig. 1 Stern-Volmer plots under different conditions

(a) 1M H_3PO_4, 25°C; (b) 0.5M H_2SO_4, 22°C; (c) 1M H_3PO_4, 10°C; (d) 1M H_3PO_4, 40°C; (e) 10M H_3PO_4, 25°C

この広い濃度範囲で Stern-Volmer の関係が成立しグラフは直線関係を与える．なおけい光強度測定からも同一の直線関係を得た．比較のため 0.5M 硫酸中での Stern-Volmer の関係を Fig. 1 (b) に示す．グラフの傾き K の値は，リン酸中で $1.0\times10^6M^{-1}$ (1M H_3PO_4, 25°C) であり硫酸中の値 $6.1\times10^4M^{-1}$ (0.5M H_2SO_4, 22°C) の 10 倍以上である．Fig. 1 (a), (b) より，リン酸が本法によるタリウムの微量定量に最適な溶媒であることが確認された．

4・3 温度及びリン酸濃度の影響

消光定数 K の温度，リン酸濃度への依存性を検討した．結果は Fig. 1 (c), (d), (e) に示してある．1M リン酸中では K の値は 10°C で $1.1\times10^6M^{-1}$ から 40°C で $0.75\times10^6M^{-1}$ へと温度上昇とともに減少し，その変化率は 1°C につき約 1% である．変化率は極めて大きくはないが実際に分析を行うときには，温度は一定にする必要がある．

温度 25°C でリン酸濃度を 10M にしたときの K の値は $2.2\times10^5M^{-1}$ で 1M リン酸中の値より著しく小さい．そのため τ_0 の値は大きくなっても，リン酸濃度をある程度以上大きくしても，定量感度をあげることは期待できない．

4・4 共存イオンの影響

本法における，他の共存イオンの妨害の影響を調べた．けい光寿命を半分に減少させるに要する各種イオンの濃度を Table 3 に示す．

Table 3 Concentrations of ions which reduce the fluorescence lifetime of uranyl ions to one half of the value at 25°C, 1M H_3PO_4

Ions	Concentration (μM)	Ions	Concentration (μM)
Ag^+	1	Sn^{4+}	700
Fe^{2+}	<3†	Ni^{2+}	5×10^3
Hg_2^{2+}	5	Fe^{3+}	5×10^3
Sn^{2+}	10	Cd^{2+}	3×10^4
Cu^{2+}	100		
Co^{2+}	300	I^-	3
Mn^{2+}	300	Br^-	6
Cr^{3+}	300	Cl^-	70
Hg^{2+}	700		

Ions which do not quench fluorescence of uranyl ions : Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+} and Zn^{2+}; † Fe^{2+} is gradually oxdized to Fe^{3+} under the experimental condition.

アルカリ，アルカリ土類金属イオン，アルミニウム(III)，亜鉛(II)などの大過剰は妨害しない．銀(I)，鉄(II)，水銀(I)，ハロゲンの消光能力は大きく妨害となる．しかし鉄(III)，水銀(II)，スズ(IV)の消光能力は対応する低原子価の化学種よりずっと小さいので，これらの元素については微量の場合は酸化によりその影響を小さくできる．銅(II)，クロム(III)など多くの遷移金属イオンはウラン(VI)のけい光を消光する．しかしそ

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

の消光能力はタリウムの 1/100 以下である.

4•5 定量の精度

Table 4 に, Fig. 1 (a) を検量線としてタリウムの定量を寿命測定法で行った場合の定量のばらつきを示す.

Table 4 Precision of Tl(I) determination†

Tl(I) concentration (μM)	Relative standard deviation (σ%)††
0.2	16
0.5	5
1	6
2	3
5	1
10	5
20	1
50	3
100	3
200	3
400	5

† Fig. 1 (a) was used as the working curve; †† Obtained from six measurements

0.2μM における結果は良好ではないが, タリウム(I)の濃度が (0.5～400)μM の範囲では良い結果が得られた. なおタリウム(I) 濃度 0.5μM (約 0.1 ppm) においては, けい光寿命 (従って強度も) はタリウムが存在しないときの 2/3 になる. なお上限値 400μM は使用したけい光寿命測定装置の能力により生じた限界で本法の本質的限界を示すものではない.

5 考 察

以上の実験結果から次の点が明らかとなった. リン酸溶液中でもタリウム(I) の存在でウラン(VI) のけい光寿命が短くなることは, リン酸中でもこの消光反応は動的消光であることを示す. k_q の値は極めて大きく ($k_q = 5.3\times10^9 M^{-1}s^{-1}$, 1M リン酸, 25°C) 硫酸中の値 ($k_q = 5.1\times10^9 M^{-1}s^{-1}$, 0.5M 硫酸, 22°C) に近く, 従ってリン酸中でもこの消光反応は拡散律速である.

また動的消光であるのに K が負の温度依存性を示すのは次の理由による. k_q は衝突の速度定数であるから正の温度依存性を示すと考えられる. その値は 4.4×10^9 $M^{-1}s^{-1}$ (1M リン酸, 10°C) から $8.5\times10^9 M^{-1}s^{-1}$ (1M リン酸, 40°C) と実際に増加している. しかし, Table 2 に示したように τ_0 の負の温度依存性が大きいため全体として K は負の温度依存性を示す.

またリン酸濃度が大きいときの K の減少は, 溶液の粘度の著しい増加のため, k_q が減少する ($k_q = 7.6\times10^8$ $M^{-1}s^{-1}$, 10M リン酸, 25°C) ためと考えられる.

以上述べてきたウラニルのけい光の消光を利用したタリウムの分析法では, 0.1 ppm 程度 (0.5μg/5cm³) 程度の微量のタリウム定量が可能である. 従来から用いられているローダミンBを使用する吸光光度法の定量下限は 0.1 ppm 程度[3] であり, その他の吸光光度法でもこれより優れてはいない. また原子吸光法や炎光法で得られる結果は, 吸光光度法より感度が低い. 本法は従来の吸光光度法に匹敵する分析法であるが, また同時にタリウムの高濃度領域にも適用できる. すなわち検量線は広い濃度範囲で直線関係を与える. けい光の寿命測定によっても, 強度測定によっても同様の結果が得られるが, 寿命測定は, 装置がやや複雑になる点はあっても, 消光反応の機構を追求することができ, 従って分析化学において反応の機構を調べられるという利点を有する.

研究費の一部 (寿命測定装置の製作) は文部省科学研究費によった. ここに感謝の意を表する.

文 献

1) S. D. Gur'ev : *Sbornik Nauch. Trudy, Gos, Nauch. Inst. Tsvet. Met.*, **3**, 371 (1955); Anal. Abstr., **3**, 3301 (1956).
2) I. A. Blyum, I. A. Ulýanova : *Zavod. Lab.*, **23**, 283 (1957); Anal. Abstr., **4**, 3265 (1957).
3) H. Ohnishi : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **29**, 945 (1956).
4) H. Ohnishi : *ibid.*, **30**, 567 (1957).
5) J. F. Woolley : *Analyst*, **83**, 477 (1958).
6) C. L. Luke : *Anal. Chem.*, **31**, 1680 (1959).
7) R. S. Clarke, Jr., F. Cuttitta : *Anal. Chim. Acta*, **19**, 555 (1958).
8) A. Dyfverman : *ibid.*, **21**, 357 (1959).
9) H. Ohnishi : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **30**, 827 (1957).
10) R. Bock, E. Zimmer : *Z. anal. Chem.*, **198**, 170 (1963).
11) R. Přibil, Z. Zábranský : *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **16**, 554 (1951).
12) J. G. Nikelly, W. D. Cooke : *Anal. Chem.*, **29**, 933 (1957).
13) R. D. DeMars, I. Shain : *ibid.*, **29**, 1825(1957).
14) R. Neeb : *Z. anal. Chem.*, **171**, 321 (1959).
15) C. A. Parker : "*Photoluminescence of Solutions*", p. 494 (1968), (Elsevier, New York).
16) D. W. Fink, J. V. Pivinchny, W. E. Ohnesorge : *Anal. Chem.*, **41**, 833 (1969).
17) M. Wronski : *Z. anal. Chem.*, **175**, 432 (1960).
18) H. D. Axelrod, J. E. Bonell, J. P. Lodge, Jr. : *Anal. Chim. Acta*, **51**, 21 (1970).
19) J. Block, E. Morgen : *ibid.*, **34**, 1647 (1962).
20) Y. Yokoyama, M. Moriyasu, S. Ikeda : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 385 (1974).
21) A. V. Davydov, T. S. Dobrolyubskaya, A. A. Nemodruk : *Zh. Anal. Khim.*, **16**, 68 (1961).

☆

Determination of small amounts of thallium (I)

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

by quenching of fluorescence of uranyl ions. Masataka MORIYASU, Yu YOKOYAMA and Shigero IKEDA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Machikaneyamacho, Toyonaka-shi, Osaka)

The quenching of uranyl fluorescence by Tl(I) was applied to the thallium determination. Lifetime and intensity of uranyl fluorescence in the absence and presence of Tl(I) were investigated in various acid media. In phosphoric acid solution, the fluorescence lifetime is the longest, and its intensity is also the strongest among the acid solutions used in the present work. In phosphoric acid as well as in sulfuric acid, this quenching action, which is caused by a collisional deactivation between excited uranyl ion and Tl(I) ion and is diffusion-controlled process, obeys the following Stern-Volmer relation :

$$I_0/I-1=\tau_0/\tau-1=KC=\tau_0 k_q C,$$

where I and τ are the fluorescence intensity and lifetime, and the subscript $_0$ refers to the absence of Tl(I), k_q, C and K being the rate constant for the collisional deactivation process, the concentration of Tl(I) and the quenching constant, respectively. Tl(I) can be determined by using the plot of $\tau_0/\tau-1$ (or $I_0/I-1$) against C as a working curve. As its slope(K) is equal to $\tau_0 k_q$, phosphoric acid was the most appropriate media for the determination of small amounts of Tl(I). Dependence of the quenching constant on the concentration of phosphoric acid and temperature was shown in Fig. 1. In the determination of Tl(I), measurement of the lifetime was made with solutions containing 10 mM uranyl sulfate and 1M phosphoric acid at 25°C. Under these conditions, the working curve was linear in the concentration range of Tl(I) between 0.2 to 400 μM. A satisfactory precision was obtained for Tl(I) in the concentration range of 0.5 to 400 μM. The sensitivity of this method is comparable to a sensitive absorptiometric method. In the present method, the temperature of the specimen must be kept constant, and Ag(I), Fe(II), Hg(I), Sn(II) and halogen ions strongly interfere the determination by the strong quenching action. The interference with Fe(II), Hg(I) and Sn(II), however, can be eliminated by oxidizing them to the higher oxidation state.

(Received Oct. 24, 1974)

Keywords

Fluorescence quenching of uranium(VI)

Thallium

吸光光度法によるガリウム-クロムアズロールS錯体の検討

西　田　　宏*

(1974 年 10 月 28 日受理)

ガリウム-クロムアズロールS（以下 CAS と略記）錯体を吸光光度法で検討した．錯体生成反応平衡定数とモル吸光係数を未知数とする式を，図によって近似的に解く方法を用いた．この場合，錯体の安定度が大きく，試薬の吸光度が pH 値によって大きく変化するが，錯体の組成と平衡定数を求めることができた．ガリウムは CAS と 1：1，1：2 及び 1：3 錯体を生成することを明らかにし，それぞれ錯体の生成定数を得た．また，これらの錯体は常に共存するため，検量線は直線性を示さない．

1 緒　　言

クロムアズロールS（以下 CAS と略記）によるガリウムの吸光光度定量法は報告されているが[1]，その錯体については詳細に検討されていない．そこで吸光光度法[2]によってその検討を試みたが，1：1 錯体以外は，はっきりした結果が得られなかった．これは，錯体の安定度が大きいこと，及び pH 値による CAS の吸光度の変化が大きいことなどに基づくものと考えられる．安定度の大きい錯体の検討には，Lang の方法[3]が優れているが，この方法を用いても，CAS のように pH 値によって吸光度が大きく変化する場合，誤差が大きくはっきりした結果が得られなかった．

そこで，このような場合でも適用できるように Lang の方法[3]を改良し，これを用いてガリウム-CAS 錯体の検討を行い好結果を得た．

* 岩手大学工学部共通講座：岩手県盛岡市上田 4-3-5

NII-Electronic Library Service