

報 文

ジスプロシウム-EDTA-スルホサリチル酸三元錯体
による希土類鉱物中のジスプロシウムの蛍光定量

——二次蛍光微分法の適用——

高山祐一， 合田四郎， 森重清利*， 重松恒信**， 西川泰治®*

(1985年2月4日受理)

ジスプロシウム-EDTA-スルホサリチル酸 (SSA) 三元錯体を合成し，吸収，蛍光スペクトル，量子収率，蛍光寿命を測定し，本三元錯体の吸収，発光の特性並びに遷移過程を考察した。その結果，この三元錯体の発光 (Ex 325 nm, Em 576 nm) は錯体内のジスプロシウム(III) の 4f 電子の ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ に基づく蛍光放射と帰属した。この三元錯体の生成に基づくジスプロシウムの蛍光定量法の諸条件を検討し，更に微量ジスプロシウム蛍光微分定量法を確立した。本錯体の二次蛍光微分定量法を開発し 10~100 ng のジスプロシウム(III) イオンが定量できた。共存塩の影響について詳細に検討し，ゼノタイム，モナズ石中のジスプロシウムを迅速に，精度よく定量する方法を確立した。

1 緒 言

希土類元素のほとんどは酸化数 +3 として安定に存在し，その酷似した性質のため，各希土類元素の選択的な分析法は比較的少ない。

藤野らは炭素チューブアトマイザーによるユウロピウム，イッテルビウム及びジスプロシウムの原子吸光分析法を開発し，リン酸塩鉱物中のこれら希土類元素の高感度分析法を提出している^{1)~3)}。又，誘導結合プラズマ発光分析法も同様にサマリウムの定量に有効であることを明らかにしている³⁾。

著者らは先に希土類元素の八配位正方アンチプリズム型三元錯体が光照射により，4f 電子の遷移に基づく特有の蛍光を放射する現象を解析し， β -ジケトン三元錯体による希土類鉱物中のサマリウム，ユウロピウムの高感度，特異的分析法を確立した^{4)~6)}。

本研究ではジスプロシウムの EDTA-5-スルホサリチル酸(SSA) 三元錯体を合成し，その蛍光特性を明らかにするとともに，ジスプロシウムの微分蛍光定量法について検討した。又確立した微分蛍光定量法を用いてモナ

ズ石，ゼノタイム中のジスプロシウムの定量を試みた。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

EDTA は同仁化学研究所製特級試薬を，SSA は和光純薬工業製特級試薬を使用した。いずれも水に溶解し，それぞれ $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA 溶液， $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ SSA 溶液を調製した。

ジスプロシウム標準溶液：酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3 , 99.99%) 0.1148 g を採り， 15 cm^3 の濃塩酸で加熱溶解し，全容 100 cm^3 とし 1 mg Dy cm^{-3} 溶液を調製，この溶液を適宜希釈して用いた。

その他の希土類元素の溶液は純度 99.9~99.99% の酸化物を濃塩酸に溶解して使用した。

又，pH 調節の緩衝溶液としてジエチルアミン溶液を用いた。すなわち，ジエチルアミン 3.66 g を水 30 cm^3 で希釈し 6M 塩酸で pH を 11.9 ± 0.1 に調節し，水で全容 50 cm^3 とし 1 mol dm^{-3} 溶液として使用した。この溶液は長時間の保存に耐えないので使用の都度調製した。

その他の試薬はすべて市販の特級品を使用した。

2.2 装 置

励起，蛍光スペクトル及び蛍光強度の測定には日立分光蛍光光度計 204 型 (R-106 光電子増倍管，150 W キセノンランプ) 及び日立分光蛍光光度計 850 型 (R-928F 光電子増倍管，150 W キセノンランプ) を使用した。又

* 近畿大学理工学部：577 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

** 近畿大学教養部：577 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

微分蛍光スペクトルの測定には日立分光蛍光光度計 850 型の微分モードを使用し, 更に補正スペクトルの測定は同分光蛍光光度計にタンダステン補正ランプをセットして使用した。

蛍光寿命の測定には日立分光蛍光光度計 650-10S 型 (R-928F 光電子増倍管, 150 W キセノンランプ) にりん光付属装置をセットし, 寿命モードを使用した。

3 実験及び結果

3.1 三元錯体の組成と蛍光特性

炭酸ジスプロシウムに EDTA を反応させジスプロシウム-EDTA 錯体とし, これに SSA を反応させジスプロシウム-EDTA-SSA 三元錯体を合成し, その蛍光特性を検討した。

3.1.1 三元錯体の合成と組成 塩化ジスプロシウム六水和物 0.5 g (1.326×10^{-3} mol dm⁻³) を含む水溶液 20~30 cm³ に過剰量の炭酸ナトリウム水溶液を滴加し白色の炭酸塩を生成させる。この沈殿を遠心分離し, 水で十分洗浄, 乾燥する。炭酸塩 5 g に水 10 cm³ を加え, 70~80°C に加温し等モルの EDTA 粉末を少量ずつ (約 50 mg ずつ) 加えかき混ぜる。不溶性残留物を濾過除去後, 40~50°C の低温で, 水酸化ナトリウム溶液を用いて溶液の pH を 8~9 に保ちながら 2~3 cm³ になるまで濃縮する。これに水酸化ナトリウムで pH を 9 に調節した SSA 溶液 (0.3178 g/30 cm³) を加え, 40~50°C で液量が約 5 cm³ になるまで濃縮する。これに別に調製した粗結晶の薄片を加え, シリカゲルデシケーター中に保存すると結晶が析出する。湿潤した結晶を保持したビーカーを 105°C の温度で完全に乾燥し, 沈殿を少量のエタノールで 3 回洗浄する。得られた結晶を 105°C で 30 分間乾燥し淡黄色の結晶を得た。本結晶の C, H, N 元素分析結果は C : 27.43%, H : 2.55%, N : 3.33% で, [NaDy (C₁₇H₁₆O₁₄N₂S)]·3H₂O の C, H, N 計算値 C : 27.49%, H : 2.85%, N : 3.77% に近似している。従って本三元錯体は Dy : EDTA : SSA = 1 : 1 : 1 の結合比のジスプロシウムの八配位錯体を形成していると考えられる。しかし, その可能な共有性八配位構造については明らかでないので現在検討中である。

3.1.2 三元錯体の蛍光特性 合成したジスプロシウム三元錯体の水溶液 (ジエチルアミン-塩酸緩衝溶液, pH 11.9±0.1) の吸収及び補正蛍光スペクトル (Fig. 1 参照), 蛍光の量子収率並びに蛍光寿命を測定した。Table 1 にこれらの測定により得られた三元錯体の蛍光特性を示した。本錯体は 325 nm の光で励起すると 576 nm に蛍光極大波長を有する比較的鋭い蛍光スペク

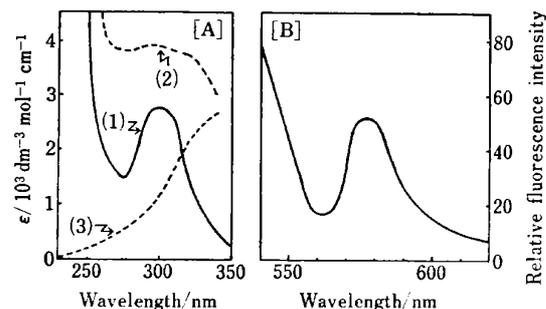


Fig. 1 Absorption and corrected fluorescence spectra of dysprosium-EDTA-sulfosalicylate (SSA) ternary complex

[A]—(1) Absorption spectrum of Dy-EDTA-SSA ternary complex (concentration : 1×10^{-4} mol dm⁻³, pH 11.9±0.1), (2) Excitation spectrum (uncorrected) of Dy-EDTA-SSA ternary complex (concentration : 1×10^{-5} mol dm⁻³, Em : 576 nm, Band pass : 10 nm/10 nm), (3) Excitation monochrometer characteristic-spectrum of Rhodamin B (lamp eigenfunction × excitation monochrometer eigenfunction), (R-928F, 150 W Xenon lamp); [B]—Corrected fluorescence spectrum of Dy-EDTA-SSA ternary complex [concentration : 1×10^{-5} mol dm⁻³, pH 11.9±0.1, Hitachi 850 spectrophotometer (R928-F), Ex : 325 nm, Band pass : 10 nm, Ordinate : 1000]

Table 1 Fluorescence properties of dysprosium-EDTA-SSA ternary complex

λ_{\max}	298 nm
Ex	325 nm
Em	576 nm
ϵ_{\max}	2750
ϵ_{313}	2000
D_{313}	0.0027
Half width	0.06 μm^{-1}
Integrated intensity of absorption	$1.346 \times 10^7 \epsilon \text{ cm}^{-1}$
Oscillator strength	0.058
τ_f	2.6 ms
τ_0	53.2 ms
K_f	18.8 s^{-1}
K_q	0.346 s^{-1}
ϕ_f	0.049
F. S. I.	$2.2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$

トル (半値幅 0.06 μm^{-1}) を示す。吸収極大波長は Fig. 1(A) 曲線 (1) に示したように 300 nm にあるが, その未補正励起スペクトル {曲線 (2)} は 300 nm 及び 320 nm に極大波長を示す。これは曲線 (3) より分かるように励起側装置特性 (ランプ特性 × 励起分光器特性) が 300 nm 付近では小さく, 320~325 nm で急激に増大するためである。実際には励起側装置特性を考慮して 325 nm の励起光を用いると効果的に 576 nm の蛍光強度を増大させることができる。この 325 nm の励起波長は Fig. 2 に示したように三元錯体の配位子 SSA の励起エネルギー領域の最低波長に相当し, 325 nm の光で本

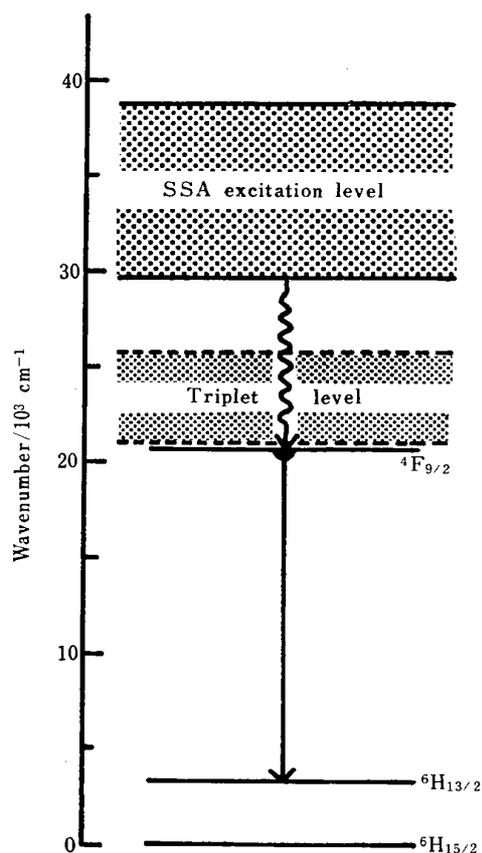


Fig. 2 Energy levels of dysprosium-EDTA-SSA ternary complex

- : Dysprosium resonance level
- : Radiative transition
- ~~~~~ : Nonradiative transition

錯体は十分、励起一重項状態に励起できることが肯定できる。又 Fig. 2 より分かるように、576 nm の蛍光は励起された錯体内の配位子 SSA からジスプロシウムイオンに電子遷移し、そのジスプロシウムイオンの共鳴励起レベル $4F_{9/2}$ より基底状態 $6H_{13/2}$ へ分子内遷移する $4f$ 電子特有の蛍光放射 ($4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$) として帰属することができる。そこで、この三元錯体の蛍光についてアセナフテンに対する相対蛍光量子収率 Φ_f (アセナフテン $\Phi_f: 0.30$, 313 nm 励起) を Parker らの方法⁸⁾により求め、これより蛍光の感度指標 (F.S.I.) を式(1), (2)より算出した。

$$\Phi_{f1} = \frac{F_1(n_1)^2 \epsilon_2 c_2 \Phi_{f2}}{F_2(n_2)^2 \epsilon_1 c_1} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{F. S. I.} = (\Phi_{f1} D_\lambda) / H \quad \dots \dots \dots (2)$$

ただし、式(1), (2)において三元錯体及び標準物質(アセナフテンのエタノール溶液)の量子収率をそれぞれ Φ_{f1} , Φ_{f2} , 両物質のモル吸光係数、濃度をそれぞれ ϵ_1 , ϵ_2 , 及び c_1 , c_2 , 又溶媒の屈折率を n_1 , n_2 とする。

又、 F_1 , F_2 は、それぞれ全蛍光の単位時間当たりの光量子数で、単位波数当たりの相対光量子数 ($dF/d\bar{\nu}$) を縦軸に波数 ($\bar{\nu}$) を横軸にとると、全蛍光の単位時間の光量子数 F は補正蛍光スペクトルの面積に相当する。更に、 H は蛍光スペクトルの半値幅 (μm^{-1}), D_λ は光学密度 ($1 \mu\text{g cm}^{-3}$ の物質が示す 1 cm 当たりの吸光度) である。Table 1 にも示したが、本三元錯体の量子収率は 0.049 と比較的小さい。しかし、一般にこのような希土類元素三元錯体の $4f$ 電子特有の蛍光放射 ($4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$) は鋭い蛍光スペクトル (半値幅: $0.06 \mu\text{m}^{-1}$) を示すので F.S.I. は、 $2.2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ と高値を示し、高感度な蛍光分析法が期待できる。一般に希土類金属イオンの蛍光は $5s^2$, $5p^6$ の充満された外軌道の電子により遮へいされた $4f$ 電子の遷移に基づく特性蛍光で禁制遷移に対応し遅い蛍光を発する。本錯体の蛍光寿命を測定したところ、2.6 ms であった。

3.2 ジスプロシウムの蛍光定量法の検討

ジスプロシウム-EDTA-SSA 三元錯体の以上のような蛍光特性を参考に、ジスプロシウム(III) イオンを SSA 三元錯体として水溶液系で蛍光定量する方法について検討した。

3.2.1 一般操作 ジスプロシウム(III) イオンの 0.18 mol dm^{-3} 塩酸溶液一定量に EDTA-二ナトリウム塩水溶液、次いで SSA 溶液一定量を加え、それぞれの最終濃度を $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。これに 1 mol dm^{-3} のジエチルアミン-塩酸緩衝溶液 10 cm^3 を加え、所定の pH に調節して水で全容を 25 cm^3 とする。得られた溶液の蛍光強度を $0.025 \mu\text{g cm}^{-3}$ 硫酸キニーネ標準溶液 50 目盛りを対照に測定する (励起波長: 325 nm, 蛍光波長: 576 nm)。

3.2.2 pH の影響 一般操作に従い錯体生成の pH と蛍光強度の関係を調べた結果を Fig. 3 に示した。酸性領域では蛍光性の三元錯体を生成しない。塩基性領域 pH 11.9 付近で最大蛍光強度を示す。これは SSA の pK_3 値 (11.80) と一致し、この pH でジスプロシウムと安定な錯体を形成すると解釈できる。従ってジエチルアミン-塩酸緩衝溶液を用いて pH 11.9 ± 0.1 で蛍光強度を測定すると最大蛍光強度を与える。

3.2.3 試薬量の影響 ジスプロシウム(III) イオン 2 ppm について EDTA 及び SSA の添加量と蛍光強度との関係を検討した結果を Fig. 4 に示した。ジスプロシウム(III) イオン 2 ppm に対し、EDTA-2 ナトリウム $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上で一定の最大蛍光強度を示し、ジスプロシウムと EDTA は 1:1 で結合している

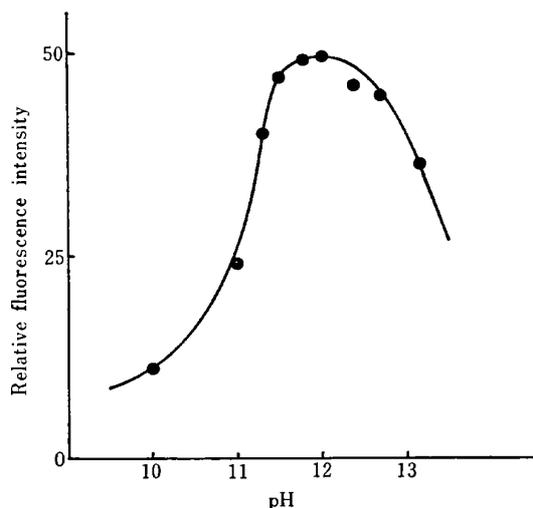


Fig. 3 Effect of pH of solution on fluorescence intensity

Dy: 2 ppm, EDTA solution: 1×10^{-4} mol dm^{-3} , SSA solution: 1×10^{-3} mol dm^{-3} , pH 11.9 ± 0.1 , Hitachi 850 spectrophotometer (R-928F), Ex: 325 nm, Em: 576 nm, Band pass: 10 nm/10 nm, Ordinate: 200

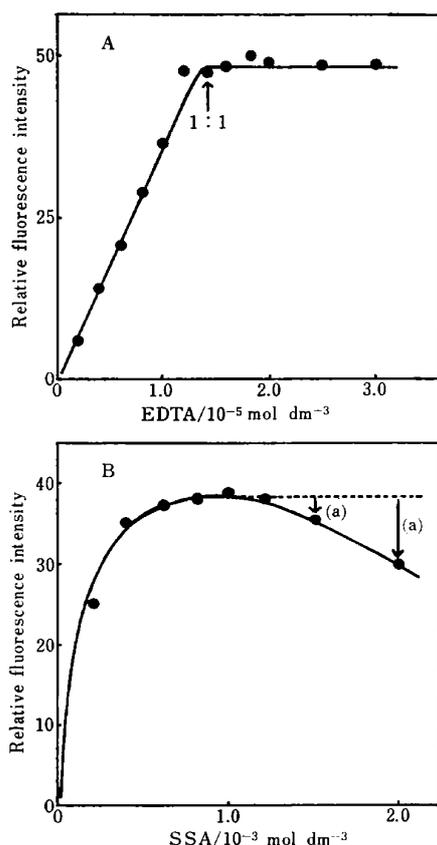


Fig. 4 Effect of concentration of reagent

[A] Effect of EDTA solution (SSA: 1×10^{-3} mol dm^{-3}), [B] Effect of SSA solution (EDTA: 1×10^{-4} mol dm^{-3}). Dy: 2 ppm, pH 11.9 ± 0.1 , (a) inner filter effect. Hitachi 850 spectrophotometer (R-928F), Ordinate: 200

ことを示す。ジスプロシウム の 定量には 1×10^{-4} mol dm^{-3} の EDTA 濃度を選定した。ジスプロシウム (III) イオン 2 ppm に対し, SSA は 1×10^{-3} mol dm^{-3} で最大強度を示す。それ以上の SSA の添加は SSA の内部 汚光効果のためにかえって蛍光強度の減少をきたす。

従って 1×10^{-3} mol dm^{-3} の SSA 濃度でジスプロシウムを定量することにした。この SSA 濃度はジスプロシウムに対し約 10 倍の大過剰量に相当する。一般にジメチルアミン緩衝溶液は空気及び光照射による劣化が激しいので、三元錯体水溶液 (pH 11.9) の蛍光の経時変化について検討した。その結果、試料に励起光を照射し続けると、約 20 分間は安定であるが、以後徐々に蛍光強度が減少した。室内の照明光下では少なくとも 10 時間は安定であるが、それ以後徐々に蛍光強度が減少する。安全のため、緩衝溶液は使用の都度新しく調製した。

3.2.4 共存塩の影響 以上の諸条件に従い、一般操作法によりジスプロシウム (III) イオン 1 ppm に対する共存イオンの影響を検討した結果を Table 2 に示した。

Table 2 Effect of diverse ions

Ion	Added, ppm	Dy, ppb		Error, %
		Taken	Found	
Mg(II)	2.0	1000	1016	+ 1.6
Sr(II)	2.0	1000	1047	+ 4.7
Al(III)	2.0	1000	982	- 1.8
Ga(III)	2.0	1000	1034	+ 3.4
Fe(III)	2.0	1000	1026	+ 2.6
Co(III)	2.0	1000	1008	+ 0.8
Ni(III)	2.0	1000	1021	+ 2.1
Sc(III)	2.0	1000	1163	+16.3
Y(III)	2.0	1000	1008	+ 0.8
Ce(III)	2.0	1000	967	- 3.3
Pr(III)	2.0	1000	1000	± 0.0
Sm(III)	2.0	1000	951	- 4.9
Eu(III)	2.0	1000	934	- 6.6
Ho(III)	2.0	1000	918	- 8.2
Er(III)	2.0	1000	934	- 6.6
Th(IV)	2.0	1000	984	- 1.6
U(VI)	2.0	1000	967	- 3.3

鉄(III)、コバルト(II)などの遷移金属イオンが 2 ppm 共存しても、過剰量の EDTA によりマスキングされるため影響がない。又、スカンジウム(III)、イットリウム(III)、及び他の希土類金属イオンやトリウム(IV)、ウラニウム(VI)などはジスプロシウム-EDTA-SSA 三元錯体の蛍光スペクトルと完全に分離しているのでそれぞれの単独がジスプロシウムの 2 倍量共存しても影響しない。

3.2.5 蛍光定量法 一般操作法に従い, 本法によりジスプロシウム(III) イオン 100 ng~1 µg が相対標準偏差 5% 以内で再現性よく定量できた。しかし, 地球化学的希土類元素含有鉱物中のジスプロシウムの定量には更に低濃度の分析法を必要とする。そこで本系に微分蛍光法を適用し超微量のジスプロシウムの定量を試みた。

3.2.6 ジスプロシウムの微分蛍光定量 本研究では既報の微分蛍光法の原理に従い⁹⁾, 蛍光スペクトルの微量成分を微分して, 強度を増幅させる Savitzky-Golay 方式¹⁰⁾, コンピューター処理を採用した日立分光蛍光光度計 850 型を使用した。本装置のコンピューター回路では, 波長走査スタートとチャートスタートのタイミングをずらすことにより, 位相のずれは自動的に補正される。従って原スペクトルの波長と微分スペクトルの波長は完全に一致する。

諸条件を検討した結果, 二次微分蛍光法が最も簡便, 精度よくジスプロシウムの定量に適していることを確認した。Fig. 5 に一般操作法に従って調製したジスプロシウム三元錯体の微分蛍光スペクトルとその検量線を示した。通常の蛍光法では 80 ppm のジスプロシウムは試薬から試験液のスペクトルに酷似しているので定量できないが, 二次微分蛍光法を用いると微細なピークを増幅させ三元錯体のシグナルが明確に記録される。Fig. 5 より分かるように, 通常の蛍光スペクトル(原スペクトル)を1回微分するごとに位相が $\pi/2$ 進み, 二次微分スペクトルでは原スペクトルの極大部分がスペクトルの極小の部分に相当するので, この二次蛍光スペクトルの極大と極小の間のピーク高さを蛍光のシグナル強度とした。本三元錯体では 325 nm の光で励起し, 576 nm のシグナル強度を測定するとジスプロシウム(III) イオン濃度との間に直線性が存在し, 10~100 ng のジスプロシウム(III) イオンが定量できた。更に高次の微分法(三次, 四次微分法)についても検討したが, スペクトルが複雑化しノイズも増幅するため, 解析に困難が伴い実用性に乏しかった。

4 希土類元素鉱物中のジスプロシウムの定量

ゼノタイム, モナズ石試料について本微分蛍光法によりジスプロシウムを定量した。

粉碎した希土類元素鉱物(250~300 ムッシュ) 0.50 g を少量の水で湿した後, 濃硫酸 30 cm³ を加え, 2~3 時間砂皿上で加熱する。冷後, 水 100 cm³ を加えてろすめる。不溶性残留物を濾別し, 濾液に 0.5 mol dm⁻³ シュウ酸溶液 60 cm³ を加え, アンモニア水で pH を 2.0~

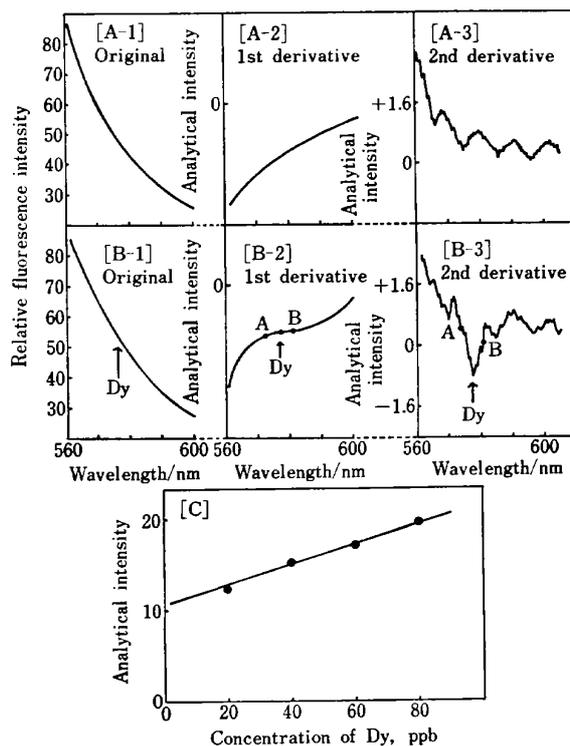


Fig. 5 Fluorescence derivative spectra of Dy-EDTA-SSA ternary complex and calibration curve for Dy

[A-1] Original fluorescence spectrum, [A-2] 1st derivative spectrum, [A-3] 2nd derivative spectrum, [A-1]~[A-3]: blank. [B-1] Original fluorescence spectrum, [B-2] 1st derivative spectrum, [B-3] 2nd derivative spectrum, [B-1]~[B-3]: 80 ppb Dy. [C] Calibration curve for Dy on 2nd derivative fluorometry. Ex: 325 nm, Em: 576 nm, EDTA solution: 1×10^{-4} mol dm⁻³, SSA solution: 1×10^{-3} mol dm⁻³, pH 11.9±0.1, Hitachi 850 spectrophotometer (R-928F), Ordinate: 0.8

2.2 に調節する。沈殿を遠心分離し, 0.05 mol dm⁻³ シュウ酸溶液 (pH 2.1 に調節したもの) で数回沈殿を洗浄する。濃塩酸で沈殿を溶解し, 0.5 mol dm⁻³ シュウ酸溶液 60 cm³ 及び 1 mol dm⁻³ クエン酸溶液 5 cm³ を加え, アンモニア水で pH を 2.0~2.2 とし, シュウ酸塩を再沈殿させる。沈殿を濾別し, 白金るつぽで強熱灰化し, 酸化物重量を求める。得られた希土類元素酸化物 500 mg をひょう取り, 濃塩酸に溶解, 一定量に希釈し 50 µg 酸化物/cm³ 溶液を調製する。その一定量を分取し, 3.2.1 及び 3.2.6 の方法でジスプロシウムを定量する。

モナズ石のように軽希土類元素含量が多く, ジスプロシウム含量の少ない試料の定量は試料溶液中の全希土類元素含量の過大による消光作用を受ける。Fig. 6 に希土類元素総量 (µg) とジスプロシウム量 (ng) との関係を示した。希土類元素総量が 2 µg 以上になると消光作

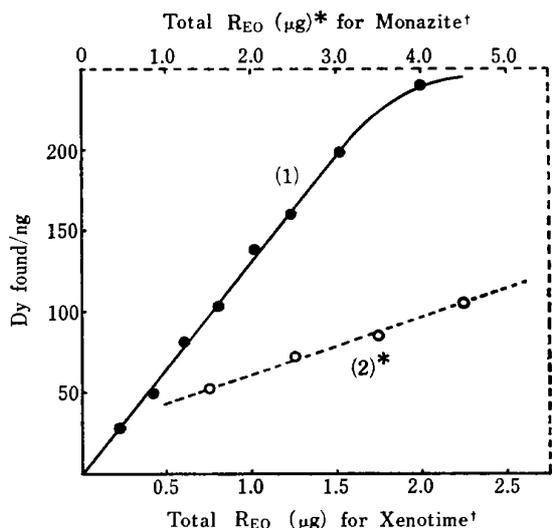


Fig. 6 Concentration dependence of rare earth for Dy determination

(1) xenotime, (2) monazite (HDEHP method was applied*). † Sample solutions were contained $50 \mu\text{g cm}^{-3}$ of REO.

用が認められる。これは Braunsberg ら¹¹⁾の蛍光定量に関する式(3)中の ϵcd が 0.02 より大きくなり、第2項以下の影響を無視できなくなり、蛍光強度 F が濃度 c に比例しなくなるためである。

$$F = k\Phi_f I_0 \{2.3\epsilon cd - (2.3\epsilon cd)^2/2 + (2.3\epsilon cd)^3/6 + \dots\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 k は比例定数、 Φ_f は蛍光量子収率、 I_0 は励起光強度、 d は光路長である。

そこで、モナズ石試料についてはランタン、セリウム、プラセオジムなどとジスプロシウムとをジ-(2-エチルヘキシル)ホスフィンオキシド (HDEHP)-シクロヘキサン抽出法で分離した。すなわち、上記全希土類元素酸化物の塩酸溶液一定量を採り、これを pH 2 とし、 1 mol dm^{-3} HDEHP-シクロヘキサン溶液 10 cm^3 で 30 分間振り混ぜ希土類金属イオンを抽出する。シクロヘキサン相を 0.8 mol dm^{-3} 過塩素酸溶液 10 cm^3 で振り混ぜ軽希土類元素を水相に逆抽出する。次いでシクロヘキサン相に残留するジスプロシウムを 4 mol dm^{-3} 過塩素酸 10 cm^3 で逆抽出する。これをホットプレート上で加熱濃縮し、塩酸溶液として本法によりジスプロシウムを蛍光微量測定する。

HDEHP 法で抽出したモナズ石では全希土類元素濃度が低くなり、もとの希土類元素総量として $5 \mu\text{g}$ までその採取量とジスプロシウムの分析値との間に直線性が保たれ、正確な分析値が得られた。

本法によりゼノタイム及びモナズ石中のジスプロシウ

ム含量は式(4)より算出される。

$$\text{Dy}_2\text{O}_3 (\%) = A \times \frac{M_{\text{Dy}}}{R_{\text{EO}}} \times 1.148 \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 A は鉱物中の希土類元素酸化物の含有百分率、 M_{Dy} 及び R_{EO} は試料中のジスプロシウムの測定値 (ng) 及び全希土類元素酸化物としての分取量 (μg) である。

本法により鉱物試料中のジスプロシウムを定量した結果を Table 3 に示した。Fig. 6 にも示したように希土類元素総量としてゼノタイムでは $2 \mu\text{g}$ 、又モナズ石については $5 \mu\text{g}$ 以下を分取して微分蛍光法により測定すれば正確に定量できる。鉱物中のジスプロシウム酸化物濃度はゼノタイム 5.08%、モナズ石は 1.83% であった。この結果はゼノタイムが中希土類元素を、一方モナズ石は軽希土類元素を多く含み、中希土類元素であるジスプロシウムの含量を異にする事実とよく一致している。

Table 3 Analysis of dysprosium mineral samples

Sample ^{a)}	Ignition loss, %	Insoluble residue, %	Yield of REO/g	Ali-quot ^{b)} /cm ³	Dy in ali-quot/ng	Dy ₂ O ₃ in sample, %
Xenotime (1)	1.522	20.76	0.1663	1.5	210	5.34
Shinnihon				1.2	157	5.00
kinzoku				1.0	135	5.15
Co. Ltd.				0.8	105	5.01
				0.6	83	5.28
				0.4	53	5.06
				0.2	27	5.15
					av.	5.08
Monazite	0.240	2.41	0.3408	5.0 ^{c)}	109	1.71
(Indonesia)				4.0	85	1.66
Santoku kagaku				3.0	73	1.90
Co. Ltd.				2.0	53	2.07
					av.	1.83

a) Sample taken : 0.50 g, b) Sample solution were contained $50 \mu\text{g cm}^{-3}$ of REO, c) HDEHP method was applied.

以上のように、本法はシュウ酸塩沈殿及び HDEHP 抽出分離法以外の複雑な前処理操作を必要とせず、簡便、迅速かつ精度よいジスプロシウムの定量法である。

文 献

- 1) 藤野 治, 阿多野 正, 杉山雅人, 松井正和 : 分化, **33**, 604 (1984).
- 2) 藤野 治, 松井正和 : 分化, **31**, 241, 619 (1982).
- 3) 藤野 治, 米谷欣宣, 杉山雅人, 松井正和 : 分化, **33**, 465 (1984).
- 4) 黄 漢国, 平木敬三, 西川泰治 : 日化, **1981**, 66.
- 5) 黄 漢国, 平木敬三, 西川泰治 : 分化, **30**, 452 (1981).
- 6) 黄 漢国, 平木敬三, 西川泰治 : 近畿大理工研究報告, **17**, 21 (1982).

- 7) 西川泰治, 平木敬三: “蛍光・りん光分析法”, p. 71~72 (1980), (共立出版).
- 8) C. A. Parker, W. T. Rees, *Analyst* (London), **85**, 587 (1960).
- 9) 芳竹良彰, 合田四郎, 山崎秀夫, 森重清利, 西川泰治, 重松恒信: 分化, **33**, 667 (1984).
- 10) A. Savitzky, M. J. E. Golay: *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964).
- 11) H. Braunsberg, S. B. Osborn: *Anal. Chim. Acta*, **6**, 84 (1952).

☆

Fluorometric determination of dysprosium in rare earth minerals with dysprosium-EDTA-sulfosalicylate ternary complex; Second derivative fluorometric method. Yuichi TAKAYAMA, Shiro GOHDA, Kiyotoshi MORISHIGE, Tsunenobu SHIGEMATSU, and Yasuharu NISHIKAWA (Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka 577)

Dysprosium-EDTA complexed with sulfosalicylic acid (SSA) was synthesized, and the fluorescence properties and radiation process of the ternary complex have been studied. The Dy-EDTA-SSA ternary complex shows distinct fluorescence (Ex 325 nm, Em 576 nm, Φ_f 0.049, F.S.I. $2.2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$, τ_f 2.6 ms) which is attributed to radiative transition from $^4F_{9/2}$ level to $^6H_{13/2}$ level of centered Dy(III). This communication reported the optimum conditions for the fluorometric determination of Dy(III), and 2nd derivative fluorometric method was utilized for the analysis of trace amount of Dy(III) in xenotime and monazite minerals. The procedure for the determination of Dy(III) in minerals was established

as follows: The rare earth mineral samples (xenotime and monazite) treated with hot conc. H_2SO_4 and twice precipitated with 0.5 mol dm^{-3} oxalic acid (pH was adjusted to 2.0~2.2). Then the precipitates was filtered and ignited to give the rare earth oxide. Five hundred milligrams of the oxide was dissolved in conc. HCl and diluted with water in order to obtain the solution containing $50 \mu\text{g cm}^{-3}$ rare earth oxide. In the case of monazite sample, an extraction procedure with di-(2-ethylhexyl) phosphine oxide/ cyclohexane solution is used for the separation of Dy(III) from light rare earth {La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), and so on}. To aliquot of the solution ($0.2 \sim 1.5 \text{ cm}^3$) containing less than $2.0 \mu\text{g}$ as rare earth oxide, were added 1.0 cm^3 of $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA solution, 1.0 cm^3 of $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ SSA solution and 10 cm^3 of 1.0 mol dm^{-3} diethylamine-hydrochloric acid buffer solution. The pH of the solution was adjusted to pH 11.9 ± 0.1 , and the solution was diluted to 25 cm^3 with water. The 2nd derivative fluorescence intensity [Ex: 325 nm, Em: 576 nm] was measured. Several rare earth mineral samples were analyzed. Xenotime contained 5.08% of Dy_2O_3 and monazite contained 1.83% of Dy_2O_3 .

Received February 4, 1985)

Keyword phrases

fluorometric determination of dysprosium in rare earth minerals with Dy-EDTA-SSA ternary complex; second derivative fluorometry of dysprosium; xenotime; monazite.