

# アクリフラビンとのイオン会合体溶媒抽出を利用した白金, 金, 水銀の蛍光光度定量及び遅延蛍光光度定量

誌名	明治大学農学部研究報告 = Bulletin of the Faculty of Agriculture, Meiji University
ISSN	04656083
著者名	山本, 大二郎 塚田, 正道 長沢, 妙子
発行元	明治大学農学部
巻/号	95号
掲載ページ	p. 1-16
発行年月	1992年10月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



# アクリフラビンとのイオン会合体溶媒抽出を利用した 白金, 金, 水銀の蛍光光度定量及び遅延蛍光光度定量

山本大二郎・塚田 正道・長沢 妙子・竹内 弘

(1992年9月29日受理)

## Fluorimetric and Delayed-Fluorimetric Determination of Gold, Mercury, and Platinum Using Ion-Association Extraction with Acriflavin Cation

Daijiro YAMAMOTO, Masamichi TSUKADA, Taeko NAGASAWA, and Hiroshi TAKEUCHI

### Synopsis

With Acriflavin cation, a fluorescent basic dye as an ion-associating agent,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{AuCl}_4^-$ , and  $\text{HgI}_4^{2-}$  can be easily extracted from aqueous phase into MIBK at pH 3.2.

Fluorimetry and delayed-fluorimetry were used in this study for ion-associate extraction and attempt was made to determine mechanism of extraction using Stern-Volmer's equation. The effects of temperature on fluorescence intensity are discussed.

For all extracts, fluorescence intensity could be measured at an emission wavelength of 491 nm with excitation at 466 nm. The molar ratios for the anionic metal ions with acriflavin cation were determined as 2 : 1 for  $\text{AuCl}_4^-$ , and 1 : 1 for  $\text{HgI}_4^{2-}$  and  $\text{PtCl}_6^{2-}$  in MIBK. The calibration curves followed Beer's law at  $(5 \text{ to } 500) \times 10^{-7}$  M of gold,  $(1 \text{ to } 50) \times 10^{-7}$  M of mercury, and  $(5 \text{ to } 90) \times 10^{-6}$  M of platinum. Remarkable interference was noted with  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , and  $\text{CN}^-$  for 36 anions.

A solid-solution of each ion-association complex was prepared for delayed-fluorimetry of gold and mercury by injecting 20  $\mu\text{l}$  of MIBK extract into a small hole ( $\phi=6$  mm) on a glass plate followed by drying, and melting with 0.025 g of L-(+)-arabinose by raising the temperature to 160 °C. The samples were excited by a 300 W halogen lamp. Delayed-fluorescence intensity was measured by a self made Kasha-type phosphoroscope and C-1230 photon counter with a R-58 photomultiplier (Hamamatsu electric).

The present phosphorimetry should be useful for obtaining solid solutions and conducting very sensitive trace analysis of gold and mercury.

### I. 緒 言

蛍光性の塩基性色素のローダミン B やアクリフラビンなどの水溶液中の陽イオンは、塩化金酸やヨウ化水銀酸のような大型陰イオンとイオン会合体をつくり、疎水性有機溶媒中に抽出さ

れ、蛍光を発するので、金や水銀のような重金属は  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{HgI}_4^{2-}$  のようなハロゲン酸の陰イオンの型で蛍光強度法で微量分析されている<sup>(1)(2)</sup>。

しかし、このような大型イオンがイオン会合体で抽出される場合、どのような機構になっているか、例えば、(1)水溶液中で両イオンは完全に解離しているか、(2)抽出は $\oplus : \ominus = 1 : 1$ で行われているか、(3)有機溶媒中で再解離によってイオン化しているか……などについては研究されていない。

著者等はアクリフラビンを用い、Au, Hg, Pt の微量蛍光定量がイオン会合体溶媒抽出蛍光定量法で可能であることを確かめ、蛍光強度の温度変化、動的消光に対する Stern-Volmer の式の成立などから、イオンの溶存状態についての知見を得た。

また、先に、山本、長沢<sup>(3)</sup>はアクリフラビンと  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{HgI}_4^{2-}$  のイオン会合体を、疎水有機溶媒の MIBK に抽出し、この乾燥物に糖類を加えて熱し、りん光体として遅延蛍光 ( $\alpha$ -りん光) を測定することにより Au や Hg の微量定量ができることを示した。この方法は吸着を利用したもの<sup>(4)</sup>でなく、固溶法を利用した新しい分析方法と考えられる。この方法についても、蛍光定量法との関連のもとで報告する。

## II. 実 験

### II-1 実験装置

**蛍光強度とスペクトルの測定** 蛍光強度の測定と、励起光及び蛍光スペクトルの測定には、日立 F-4000型分光蛍光光度計を使用した。吸光度及び吸収スペクトルの測定には、日立557型二波長分光光電光度計を使用した。セルは石英製四面または二面セルを用いた。測定に際しての温度調節には、恒温セルホルダー及び恒温槽を併用した。恒温槽にはアドバンテック LCH-4 型精密恒温槽を使用した。

**遅延蛍光の測定** 遅延蛍光 (delayed fluorescence. 以下 DF と略記する。かつては  $\alpha$ -りん光と呼ばれた) は分光せず全強度を測定した。装置は Fig. 1 のようなものであり自作した。DF 強度の測定は浜松ホトニクス光電子増倍管 R58 を付した C1230 型フォトンカウンターで行なった。励起光源には 300 W のハロゲンランプを使用し、使用時にはランプの過熱を防ぐ目的で常に逆風を行なった。また、試料に熱が加わらないようにランプとレンズの間に断熱ガラスを挿入した。りん光計は自作の回転円筒形 (Kasha 型)<sup>(5)</sup>りん光計で、2400 rpm の誘導モーターに直結して回転した。試料はりん光計の中心部に固定した。

試料は Fig. 2 に示したような装置を作成して測定に供した。縦 10 cm, 横 1.5 cm, 厚さ 1 mm のガラス板を 2 枚張り合わせたもので、一方のガラス板には直径 6 mm の小孔をあけた。この

アクリフラビンとのイオン会合体溶媒抽出を利用した、白金、金、水銀の蛍光光度定量及び遅延蛍光光度定量

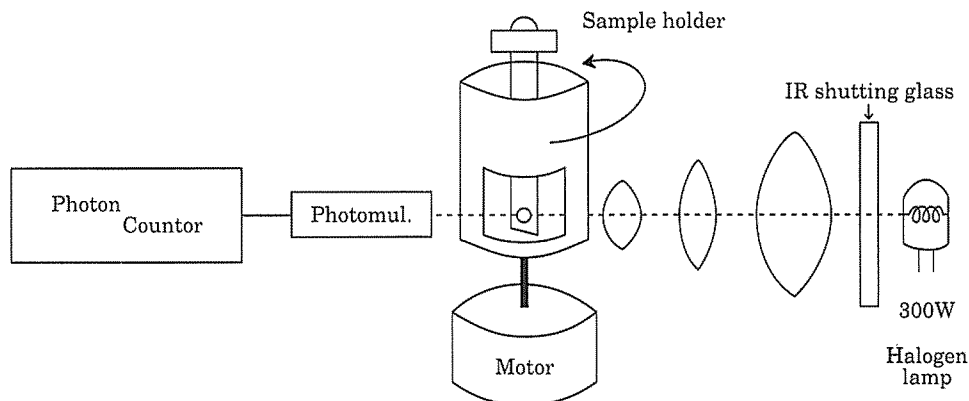


Fig. 1 DF 強度測定装置

小孔の中には剛体溶媒に固溶したりん光体を作成した。

## II-2 試薬

アクリフラビン (acriflavin, 以下 Acf と略記する。別名トリパフラビン frypaflavin.  $C_{14}H_{14}ClN_3$ ) は東京化成製のものを使用した。塩化金(III)酸ナトリウム。NaAuCl<sub>4</sub>, ヨウ化水銀(II)酸カリウム K<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>, 塩化白金(IV)酸カリウム K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> はいずれも和光純薬製のものを使用した。

剛体溶媒としてアラビノースを選んだ。これは多くの糖類中、最もすぐれたりん光体能を有することが山本<sup>(6)</sup>の研究で示唆されている。

研究に使用した水は、レーリー散乱光を極力避けるために以下のように3段に精製した。

水道水をオルガノ KK 製 G-10型カートリッジ純水器を用いてイオン交換したものを、岩城硝子 KK 製 Still-1P 型再蒸留純粋装置を用いて1回蒸留し、更にパーンステッド社製 NANO-pure II 超純水製造装置を用いて精製した純水を使用した。

## II-3 実験操作

### 最大励起波長及び最大蛍光波長の決定と励起及び蛍光スペクトルの測定

試料水溶液、抽出溶液の測定に関する最大波長およびスペクトルは、使用した分光蛍光光度計に付属するプリスキャン機能、スキャントレース機能を操作することによって決定した。

蛍光法による検量線の作成 共栓付試験管に所定の pH の 0.1 mol dm<sup>-3</sup> 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 4 cm<sup>3</sup> をとり、試料溶液 3 cm<sup>3</sup> と Acf 溶液 (Au, Pt の場合は  $1 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, Hg の場合は  $1 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>) の 3 cm<sup>3</sup> を加え、10 cm<sup>3</sup> とする。抽水溶媒として MIBK\* 10 cm<sup>3</sup>

\* MIBK (methyl isobutyl ketone=4-methyl-2-pentanone) 本誌では慣用名を使用する

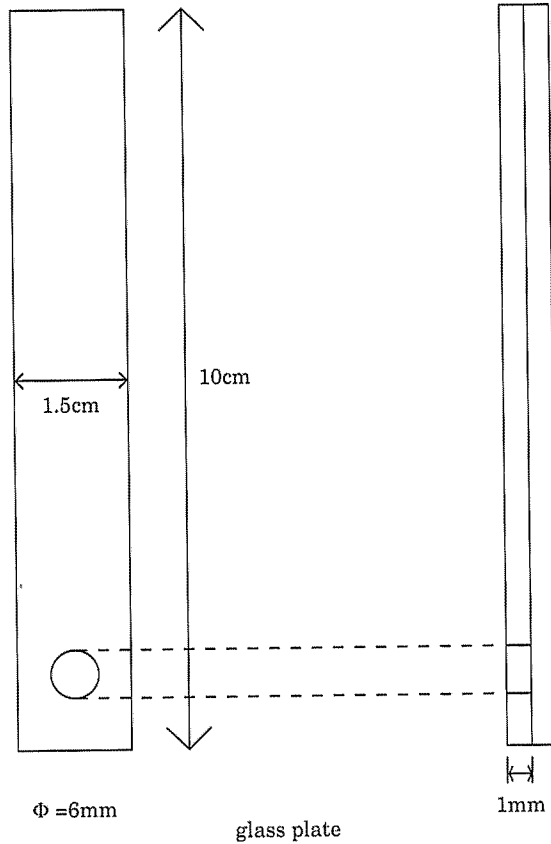


Fig. 2 DF用試料ホルダー

を加え、振りませ機で10分間振りませ、二相に分離した後、MIBK相を恒温槽で25°Cに保ち、励起波長466 nm、蛍光波長491 nmで蛍光強度を測定した。

遅延蛍光法による場合の試料作成法 前述の蛍光法の有機溶媒相をマイクロピペットで20  $\mu$ l取り、Fig. 2のホルダーのガラス板の小孔に滴下する。ガラス板を約80°Cに熱したホットプレート上にて、有機溶媒を完全に蒸発させる。小孔にL-(+)-アラビノース（以下、単にアラビノースと記す）を0.025 g入れ、ホットプレートの温度を160°Cに上げて加熱する。アラビノースが融解して透明なガラス状になった時点で加熱を止める。ガラス板が室温になった時点で、DF強度を測定する。

### III. 結果と考察

#### III-1 アクリフラビン水溶液及び抽出溶液の励起及び蛍光スペクトル

Acf 水溶液の励起及び蛍光スペクトルを Fig. 3 に示した。図において、実線は励起スペクトル、破線は蛍光スペクトルである。縦軸は蛍光の相対強度を示す任意スケールである。水溶液に  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{HgI}_4^{2-}$ ,  $\text{AuCl}_6^{2-}$  などが加わっても、スペクトルの形状は変化が認められず、いずれの場合も、最大励起波長は455 nm, 最大蛍光波長は505 nm であった。励起スペクトルの形状は吸収スペクトルのものと一致した。励起スペクトルの505 nm 付近の小さいピークと、蛍光スペクトルの455 nm 付近の小さいピークは、いずれも溶媒の散乱光によるものである。

Fig. 4 に有機溶媒に抽出された発光種の溶液の励起及び蛍光スペクトルを示す。Fig. 3 と同様に Fig. 4 でも実線は励起スペクトルを、破線は蛍光スペクトルを示す。Fig. 4 は陰イオンの種類を変えた場合である。Fig. 3 と比べてスペクトルの形状に変化は認められなかった。しかし、いずれの場合も最大励起波長は、水溶液の場合の455 nm が、MIBK を使用すると、466 nm へとシフトした。同様に、最大蛍光波長は505 nm から491 nm へとシフトが認められた。

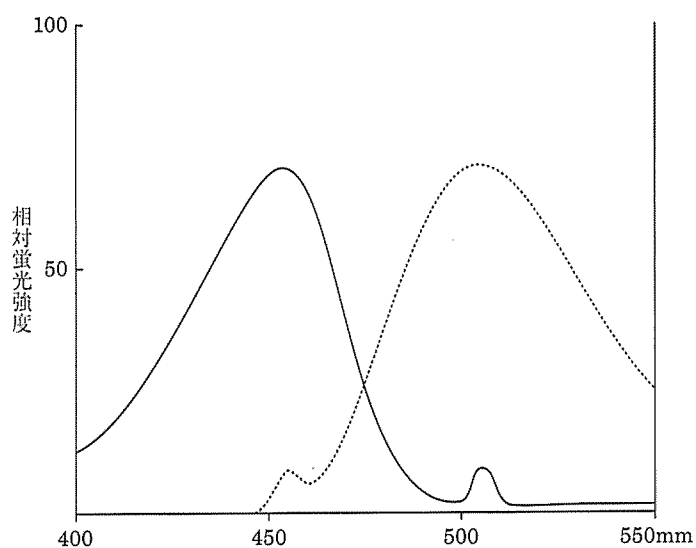


Fig. 3 Acf 水溶液の励起スペクトル (—,  $\lambda_{\text{max}}=455 \text{ nm}$ ) と  
蛍光スペクトル (.....,  $\lambda_{\text{max}}=550 \text{ nm}$ )

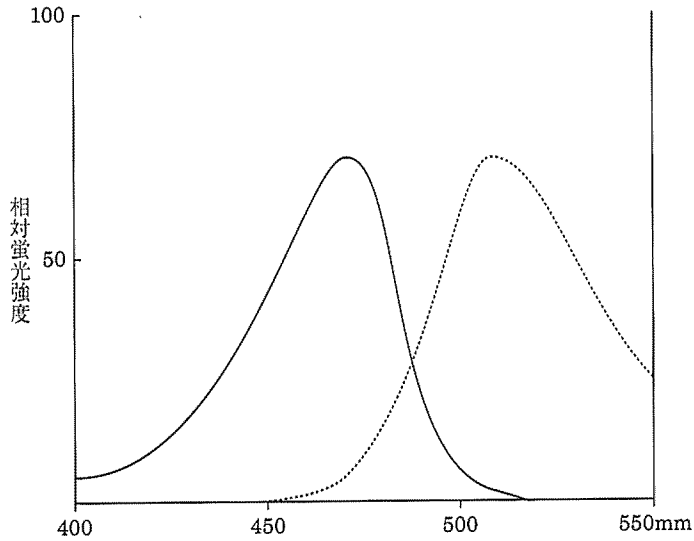


Fig. 4 Acf 及び Acf<sup>+</sup> - AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 会合体の MIBK 抽出液の励起スペクトル (—, λ<sub>max</sub>=466 mm) と蛍光スペクトル (·····, λ<sub>max</sub>=491 mm)

### III-2 抽出溶媒の選択

水と混和しないか、あるいはごくわずかししか混和しない有機溶媒36種について、次の2点について調べた。1. 大型陰イオンの存在しないときは、Acfの抽出がないか、あるいはブランク値が僅少であることと、2. PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup>の存在する Acf 水溶液に溶媒抽出を試み、得られた溶液の蛍光強度がブランク値に対して有為差以上の強度を有すること。

その結果、使用可能な5種類の溶媒を見出し、これらについて、同一条件で測定した蛍光強度を Table 1 に示した。

この結果からブランクの値はやや高いが、MIBK が最良の抽出用の有機溶媒であると考えられ、その後の実験には MIBK を使用した<sup>(7)</sup>。

Table 1 抽出溶媒の種類と蛍光強度の比較

溶 媒 名	ブランク値 (B)	試料共存時の蛍光強度 (F)	F-B
MIBK	10	80	70
diisopropylketone	13	70	57
dichloroethane	8	64	56
dichloromethane	2	47	45
1,2,3-trichloropropane	1	29	28

(pH3.2, HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup> : 1 × 10<sup>-7</sup> M)

アクリフラビンとのイオン会合体溶媒抽出を利用した、白金、金、水銀の蛍光光度定量及び遅延蛍光光度定量

### Ⅲ-3 抽出と pH の関係

抽出には一般に pH が影響する。pH3~10の種々の緩衝液を用いて試みたところ、pH3~6ではブランクも試料添加液も共に pH の増加に伴って抽出率が增加（抽出液の蛍光強度の増加）した。pH8~10では、試料陰イオンを添加しない場合にも、pH3 近辺の場合の蛍光強度の10倍近い強度を示し、定量分析には使用できなかった。pH3.2付近が良好で、pH3.2の0.1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を使用した。

### Ⅲ-4 分析に適する陰イオンと他の共存イオンの影響

36種の陰イオンについて、Ⅱ-3 に示した検量線の作成法に準じて溶媒抽出法による蛍光定量が可能か、また、定量可能な場合に妨害を与えないかを調べてみた。

良好な結果を与えたものは  $\text{PtCl}_6^{2-}$ 、 $\text{AuCl}_4^-$ 、 $\text{HgI}_4^{2-}$  で、後二者に対して後述（検量線の項）のように特にすぐれていた。

$\text{AuCl}_4^-$  と  $\text{HgI}_4^{2-}$  の  $\text{Acf}^+$  イオン会合体の蛍光強度に対する共存物質の影響を33種のイオンについて検討した。 $\text{AuCl}_4^-$  と  $\text{HgI}_4^{2-}$  の場合は妨害イオンの種類も濃度もほぼ同じ傾向であった。 $\text{HgI}_4^{2-}$  に対しては  $\text{I}^-$  の妨害が著しく大きかった。 $\text{AuCl}_4^-$  に対して得られた結果を Table 2 に示す。

検討した共存イオンの内、13種については10,000倍以上が許容でき、1000倍が8種、100倍が4種、10倍が4種がそれぞれ許容できた。微量で妨害を与えるものは  $\text{IO}_4^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{CN}^-$  などで、これらの中で  $\text{IO}_4^-$ 、 $\text{SCN}^-$  は10倍量で顕著な妨害を与えた。 $\text{CrO}_4^-$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$  などの重金属を含む酸素酸イオンは100倍量の共存で影響を認めたが、10倍量では妨害を認めなかった。妨害はイオン会合体をつくると考えられる陰イオンに表されている。蛍光の消光には重金属イオンも関係するので、表の下段にまとめた。結果はほとんど影響が認められなかった。

### Ⅲ-5 溶媒抽出蛍光強度法による検量線の作成

標準操作法に従って、 $\text{AuCl}_4^-$ 、 $\text{HgI}_4^{2-}$ 、 $\text{PtCl}_6^{2-}$  の濃度と抽出液の蛍光強度との間の関係を調べた。結果は Fig. 5~7 のようであった。

Fig. 6~8 において、横軸は試料の濃度を、縦軸は蛍光強度の相対値を示した。金の場合には  $5\sim 500 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ （金として98.5 ppb~9.85 ppm）、水銀の場合には  $1\sim 50 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ （水銀として20~1000 ppb）、白金の場合には  $5\sim 90 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ （白金として0.98~17.6 ppm）の範囲で直線関係を示した。

$\text{AuCl}_4^-$  と  $\text{HgI}_4^{2-}$  の抽出溶液の蛍光法では、ブランク値に比較して十分大きいものに対して、



Table 2 蛍光強度に対する共存イオンの影響

共存イオンの種類		添加した化合物	共存イオンの存在比 (イオン/Au(III))	蛍光の相対強度
標準				100
	陰			
	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	KIO <sub>4</sub>	1	107
			10	136
	SCN <sup>-</sup>	KSCN	1	102
			10	140
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	KNO <sub>3</sub>	1	106
			10	124
	I <sup>-</sup>	KI	10	106
			100	142
	Br <sup>-</sup>	KBr	10	100
			100	120
	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	KClO <sub>3</sub>	100	109
			1000	320
	CN <sup>-</sup>	KCN	100	110
			1000	160
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NaNO <sub>2</sub>	1000	104
			10000	182
イ	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	KIO <sub>3</sub>	1000	108
			10000	170
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10000	109
	Cl <sup>-</sup>	NaCl	10000	108
	F <sup>-</sup>	KF	10000	102
オ	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	10000	102
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	10	100
			100	180
	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10	100
			100	130
ン	S <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	100	110
			1000	134
	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1000	104
			10000	174
	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1000	108
			10000	208
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1000	104
			10000	136
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10000	110
	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10000	104
	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10000	102
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	10000	106
陽	K <sup>+</sup>	KCl	1000	106
			10000	136
	Hg <sup>2+</sup>	HgCl <sub>2</sub>	100	100
			1000	420
	Ba <sup>2+</sup>	BaCl <sub>2</sub>	1000	103
			10000	126
イ	Co <sup>2+</sup>	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1000	100
			10000	160
	Ni <sup>2+</sup>	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1000	104
オ			10000	130
	Fe <sup>2+</sup>	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	10000	104
	Mg <sup>2+</sup>	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	10000	104
ン	Cu <sup>2+</sup>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10000	106
	Al <sup>3+</sup>	Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	10000	104
	Li <sup>+</sup>	LiCl	1000	112
			10000	122

(pH3.2, AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> : 1.08 × 10<sup>-7</sup> mol dm<sup>-3</sup>)

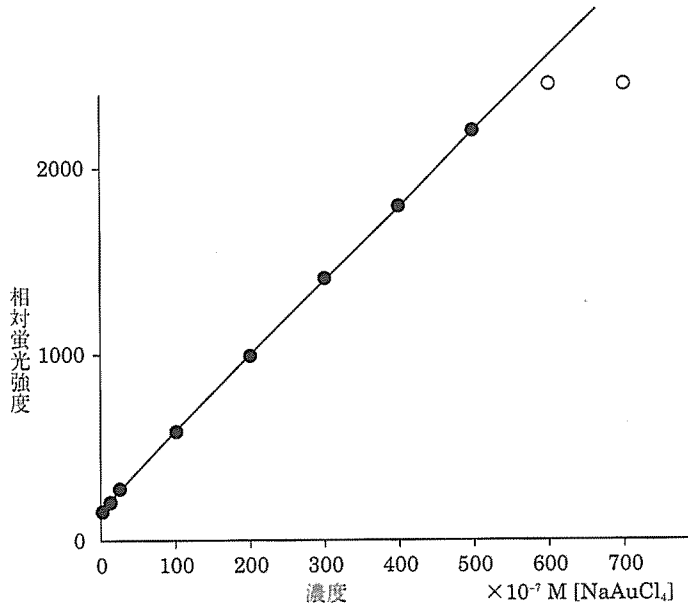


Fig. 5  $\text{AuCl}_4^-$  に対する検量線

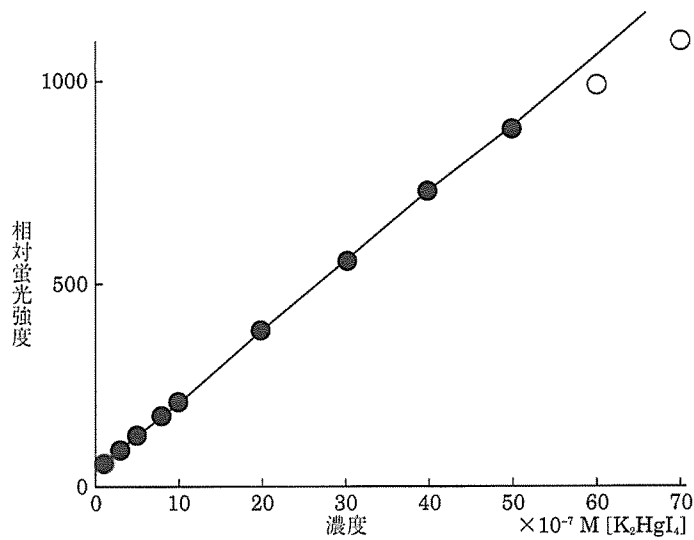


Fig. 6  $\text{HgI}_4^{2-}$  に対する検量線

Fig. 7 から分るように、 $\text{PtCl}_6^{2-}$  の場合にはブランク値に比較してあまり大きくない。このことは金や水銀の場合に比較して高濃度範囲に限って直線性がみられ、その勾配も低いため、微量分析の見地からは、白金の分析に適さないと考えられる。

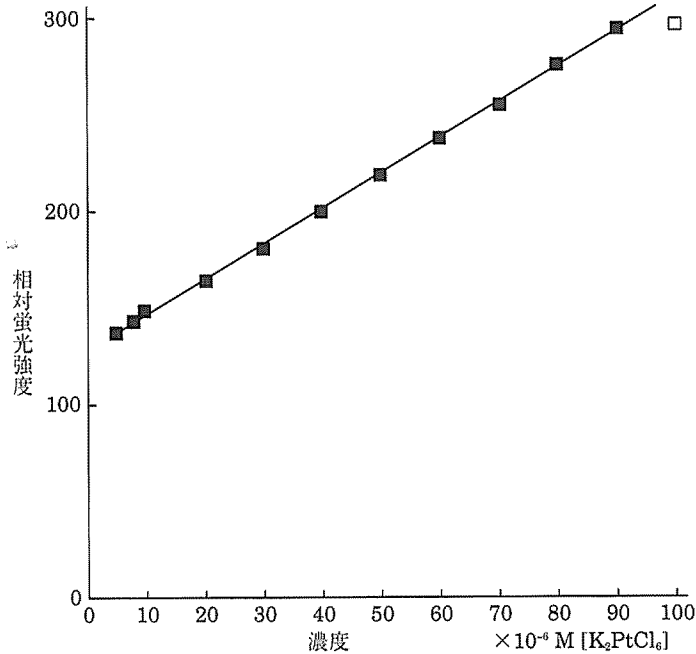


Fig. 7 PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> に対する検量線

### III-6 蛍光強度の温度変化

色素溶液の蛍光の消光には静的消光と動的消光とがある<sup>(8)</sup>。これは共存する消光物質との相互作用によるもので、動的消光の場合は Stern-Volmer の式<sup>(8)</sup>が成立することによって判断できるとされているが、静的消光でも同様な式が成立する。また、抽出液では後述のように色素に対する相手イオンの濃度は一定で、変化させることができないので、水溶液の場合のような実験を行うことができない。両者を区別するには、蛍光強度の温度変化を調べるのが好ましい。それによって、色素の分子（またはイオン）と共存物質の分子（またはイオン）との相互関係すなわち静的消光の場合は両者の結合によるので温度効果が正、動的消光の場合は両者の衝突によるので温度効果が負となることを知ることができる。アクリフラビンと AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> との混合水溶液及び、MIBK 抽出溶液の蛍光強度の温度変化を調べた。

実験法は II-3 に記した方法であるが、温度調節を正確（恒温槽精度として  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ）に行ない、測定温度は 10~40 $^{\circ}\text{C}$  で、5 $^{\circ}\text{C}$  できざみに設定した。陰イオン濃度は、検量線の直線部からはずれるが、消光が顕著で見られるためにやや高濃度にし、PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> と AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> では  $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 、HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup> には  $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  を用いた。

得られた結果は Fig. 8~10 に示した。水溶液（上段）の蛍光強度、抽出溶液（下段）の蛍光強度は共に、温度の上昇に伴って減少した。同様な実験を吸光度の温度変化について試みたが、変

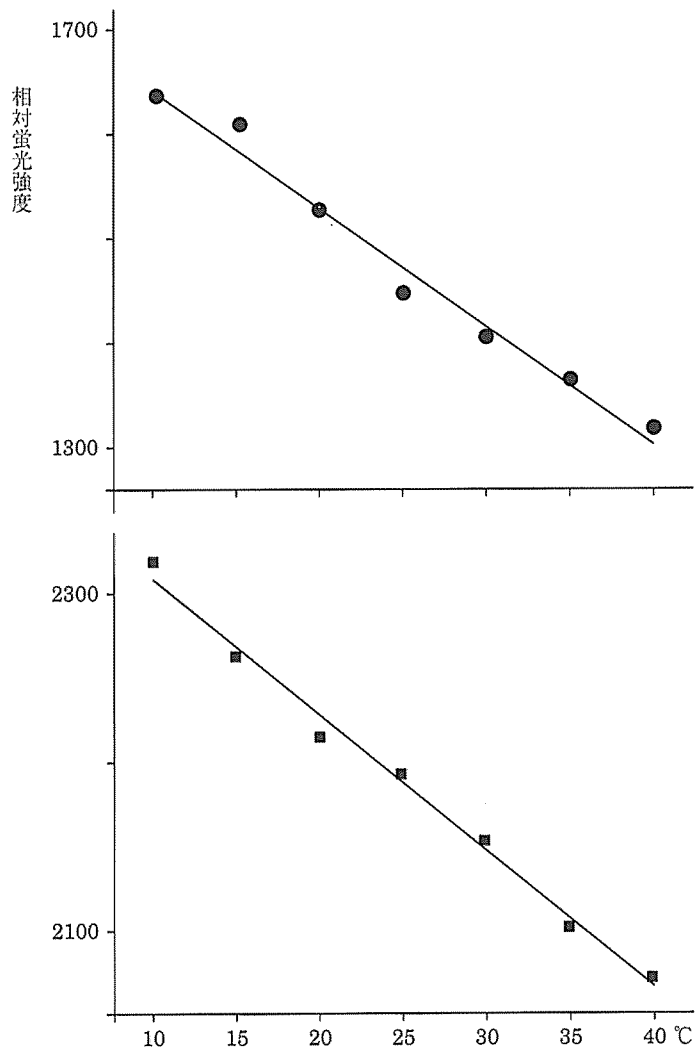


Fig. 8 蛍光強度の温度変化 1.  
NaAuCl<sub>4</sub> (上段：水溶液, 下段：抽出溶液)

化は見られなかった。

### Ⅲ-7 抽出溶液中における蛍光物質の組成

錯形成反応の生成物の組成は生成物の吸光度の測定を利用する連続変化法やモル比法によって決定できる<sup>(9)</sup>。本研究の場合、抽出された蛍光物質は後述のように錯体を形成しているとは考えられず、アクリフラビン陽イオンが蛍光を発しているの、上記の2法をそのまま適用することはできない。しかし、抽出の過程では陽イオンと陰イオンが会合体を造ると考えれば、抽出物の蛍光強度の測定から組成に関する何等かの情報を得ることができるはずである。

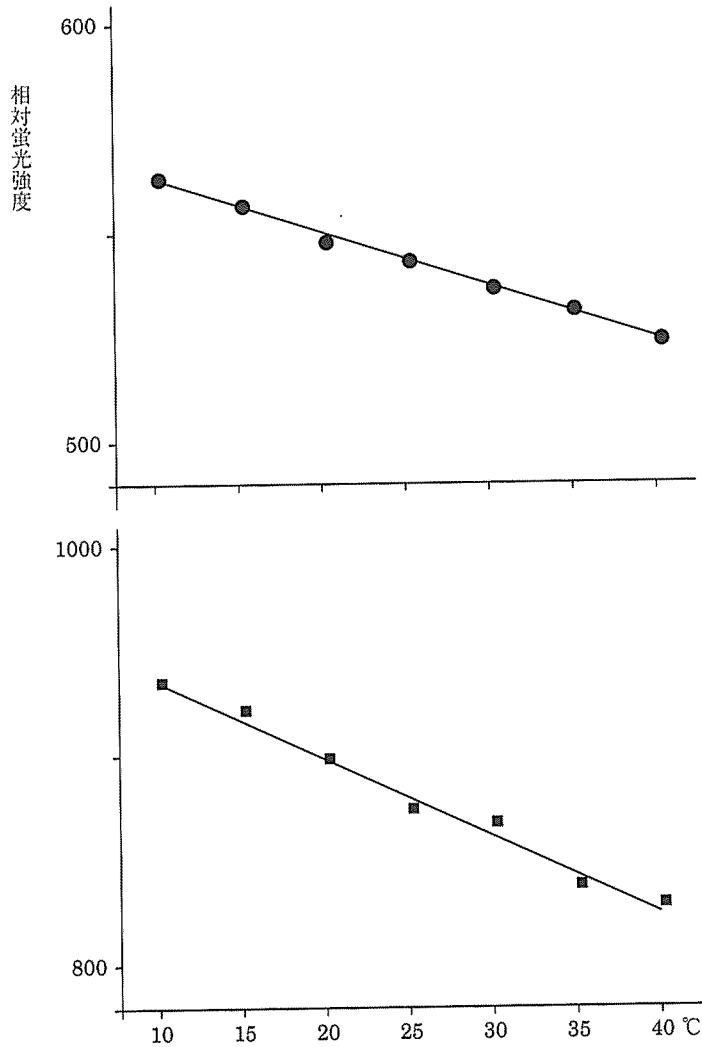


Fig. 9 蛍光強度の温度変化 2.  
K<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub> (上段：水溶液, 下段：抽出溶液)

Fig. 11はアクリフラビン陽イオンと HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及び AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> の混合溶液からの MIBK 抽出液から連続変化法によって得られた結果である。PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> の場合は HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup> の場合と同形なので省略した。吸光度法および蛍光法を用いたモル比法による測定結果も検討したが、同様の結論を得た。

抽出液内ではアクリフラビン陽イオンに対して、HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> の場合は 1 : 1, AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> の場合は 1 : 2 で会合体を生成していると考えられる。

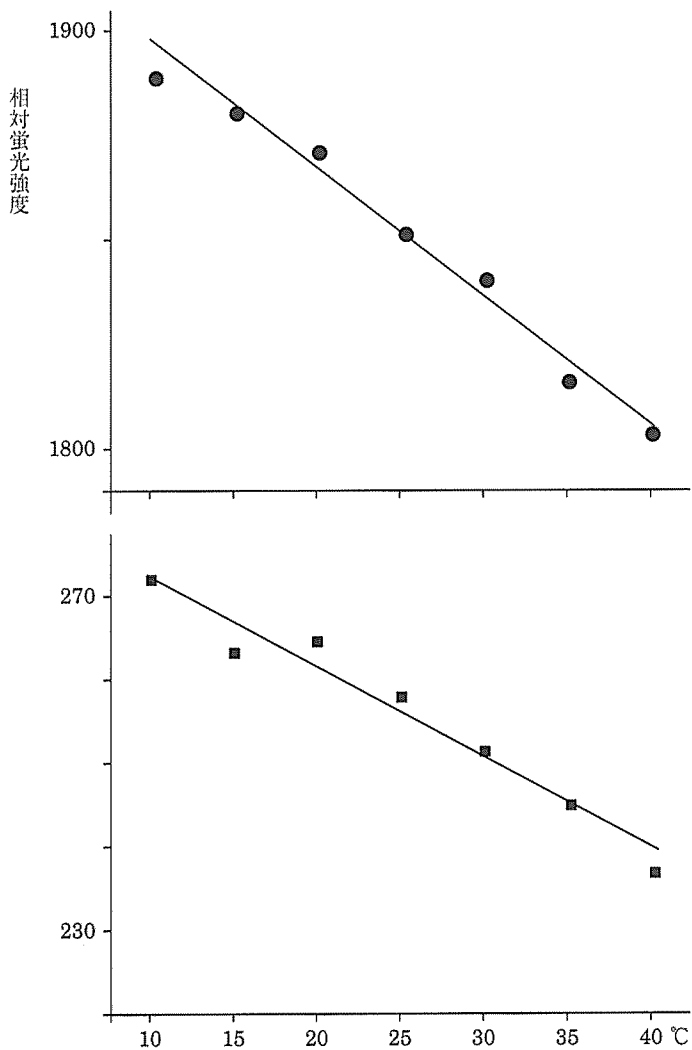


Fig. 10 蛍光強度の温度変化 3.  
K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (上段：水溶液, 下段：抽出溶液)

### III-8 アクリフラビンの遅延蛍光による分析

II-3 に示した方法で作成した AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> と HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup> のりん光強度（正確には DF 強度；count per second 単位）と Au あるいは Hg 量との関係を検討したところ、Au は 9.0~78.9 ng, Hg は 1.2~95.5 ng の範囲で DF 強度との間に直線性が認められ、検量線として使用できることがわかった。

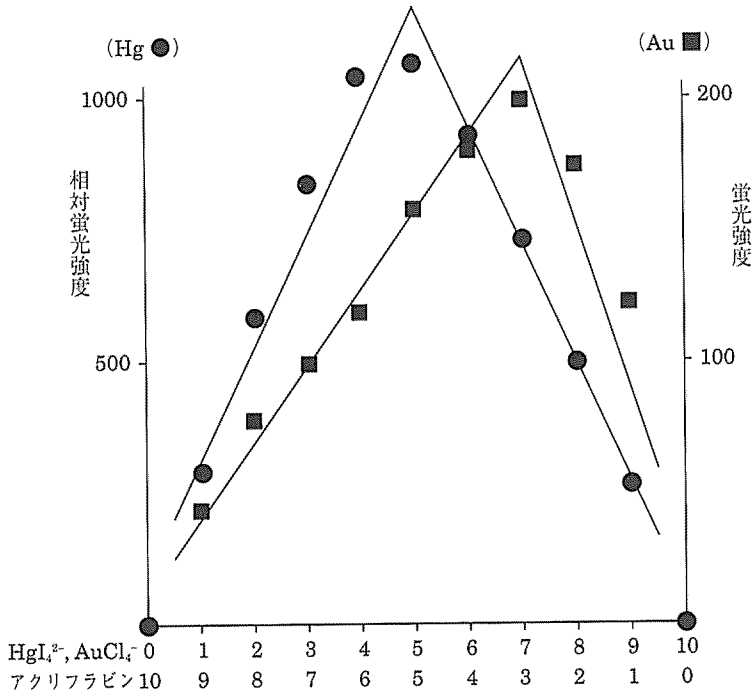
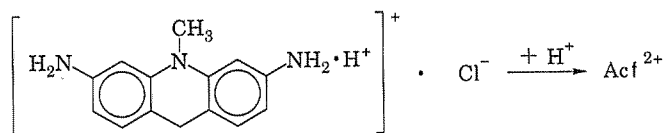


Fig. 11 蛍光強度・連続変化法によるイオン会合体の組成比の決定

### III-9 抽出の機構と蛍光物質の存在形態

a) アクリフラビンは塩基性色素の一種で、水溶液中では  $\text{Acf}^+$  の陽イオンとして存在している。一方  $\text{NaAuCl}_4$  や  $\text{K}_2\text{HgI}_4$  は  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{HgI}_4^{2-}$  のような大型陰イオンとして存在している。これらの陰陽イオンが結合しないで、自由に運動していることは、III-6の蛍光強度の温度依存性の結果で判断できる。水溶液では蛍光強度の温度効果が負であるから、イオンの衝突による動的消光と考えられ、両種イオン間には結合のないことが明らかである。

b) 非結合状態で水溶液中に存在する両種のイオンは、ある種の疎水性有機溶媒中に無電荷のイオン会合体となって抽水される。水相から有機相への移行には、MIBKのように極性の強いものが好ましいことが実験の結果から明らかになっているので、イオン会合体に付着した水分子が関与していることが考えられるが、実験的には示し得なかった。移行時の両イオンの組成はIII-7で示したように、 $\text{AuCl}_4^-$  のときは  $\text{Acf}^+$  に対して 1 : 2,  $\text{HgI}_4^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$  では 1 : 1 である。このことは、最適抽出 pH (酸性) 領域から、 $\text{Acf}^+$  が反応式



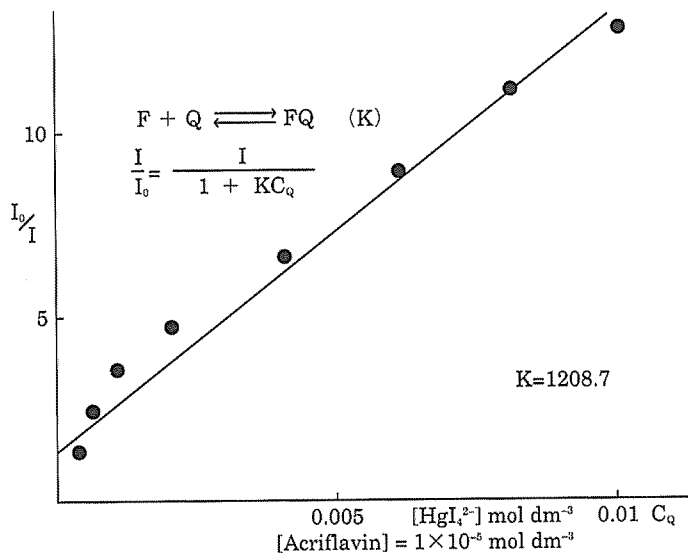


Fig. 12 Acf-HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup> 系水溶液における Stern-Volmer の式の検討

のように H<sup>+</sup> を受取って、Acf<sup>2+</sup> となっていると考えられる。

c) 有機溶媒（本研究の場合では MIBK-水系と考えられる）中では III-6 に記したように、蛍光強度の温度効果は負の動的消光を示したので溶媒中でもイオン化していると考えられる。

Au, Hg などの重金属を含む化合物は蛍光状態（一重項状態）に対する強い消光剤で、水溶液でも抽出溶液でも蛍光の消光が認められるはずであるが、本研究では消光剤が極めて低濃度なためその効果は現われず、有機溶媒中には、陰イオン量に比例したアクリフラビンの陽イオンが蛍光状態で存在し、AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> や HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup> の低濃度領域で直線性のよい検量線が得られた。

d) III-6 で記したように、消光現象に見られる Stern-Volmer の式の検討は、蛍光物質に対する消光物質の変化による蛍光の消光を示すものであるから、一定組成で抽出される溶媒抽出法では、溶液中の消光物質の濃度変化から同式を調べることはできない。水溶液では消光物質の濃度を自由に変化できるので検討してみた。

Stern-Volmer の式は次のようである。

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + kC_Q}$$

ここに、C<sub>Q</sub> は消光物質の濃度、I<sub>0</sub>, I はそれぞれ消光物質の無いとき、在るときの蛍光強度、k は定数である。式を変形すると、

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k \cdot C_Q$$

となる。横軸に C<sub>Q</sub> を、縦軸に I<sub>0</sub>/I をとれば、直線関係のグラフが得られる。Fig. 12 は Acf-HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup> 系の水溶液について調べたものである。ほぼ直線的な関係が得られ、動的消光を生じて



いると考えられる。Acf-AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 系水溶液においても同様であった。

e) 遅延蛍光。アクリフラビンの微量を剛体溶媒に固溶するとりん光体 (広義) になることは古くから知られている<sup>(6)</sup>。本研究はすぐれた剛体溶媒として、ガラス状アラビノースを使用した。MIBKを蒸発したあとは、Acf<sup>2+</sup>が陰イオンと結合してイオン会合体として残り、これが固溶されると考えられる。この場合重金属の存在は三重項安定剤となっていると考えられ、強い遅延蛍光 (α-りん光) が認められ、ng オーダーの Au, Hg が検出できた。

#### 文 献

- (1) 個々の分析法の文献を示さないが、蛍光法・遅延蛍光法については、次の成書によるところが多かった。
  - i) 田村善蔵・太幡利一・保田和雄, “けい光分析”, 講談社サイエンティフィク (1974).
  - ii) 西川泰治・平木敬三, “蛍光・りん光分析法 (機器分析実験シリーズ)”, 共立出版 KK (1984).
  - iii) Th. Förster, “Fluoreszenz Organischer Verbindungen”, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen, (1951).
  - iv) G. G. Guilbault, “Practical Fluorescence. Theory, Methods, and Techniques”, Marcel Dekker Inc., New York (1973).
  - v) S. G. Schulman 編, “Molecular Luminescence Spectroscopy, Part 1 (1985), Part 2 (1988)”, John Wiley & Sons, New York.
  - vi) R. J. Hurtbise, “Solid Surface Luminescence Analysis”, Marcel Dekker Inc., New York (1981).
  - vii) Tuan Vo-Dinh, “Room Temperature Phosphorimetry for Chemical Analysis”, John Wiley & Sons, New York (1984).
- (2) 個々の金属についての文献は示さないが、種々の分析法との比較において、次の成書によるが多かった。
  - i) F. E. Beamish, J. C. Van Loon, “Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals”, Pergamon Press, Oxford (1972).
  - ii) H. Onishi, “Photometric Determination of Traces of Metals, Vol. 3 Part II A (1986), Part II B (1988)”, John Wiley & Sons, New York.
- (3) 山本大二郎・長沢妙子, 日本分析化学会第34年会講演要旨集1C07, p. 407 (1985).
- (4) 吸着法を利用した遅延蛍光分析法には次のものがある。Y. Nishikawa et al, Bunsekikagaku 52, E115, (1983).
- (5) 西川・平木, 上掲(1)-ii. pp. 193.
- (6) 山本大二郎, 日化, 72, 1075 (1951), 73, 739, 794 (1952), 74, 8, 173 (1953), 75, 512 (1954), 科学, 29, 384 (1959).
- (7) Tarayan 等は抽出溶媒に, 1, 2-ジクロロエタンを使用している。Arm. Khim. Zh., 26, 976 (1973), Zavod. Lab., 40, 136 (1974).
- (8) O. Stern, M. Volmer, Phys. Z., 20, 183 (1919). 消光についての詳細は Th. Förster の著書 (上掲(1)-iii), 及び小泉正夫, “光化学概論”, 朝倉書店 (1963), p. p. 233~257を参考にした。
- (9) 例えば, 日本分析化学会北海道支部編, “分析化学反応の基礎”, 培風館 (1980), p.p. 77~83.