

Spectorophotometric Determination of Alminum with Glycinethymol Blue and Cetyltrimethylammonium Bromide

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/22321

グリシンチモールブルーと臭化セチルトリメチルアンモニウムによるアルミニウムの吸光光度定量*

北村一夫・上田穰一・土田美知恵**

緒 言

アルミニウムの吸光光度定量としては、これまで オキシシン¹⁾, エリオクロムシアニンR²⁾, キシレノールオレンジ³⁾, アルミノン⁴⁾, α -メチル-ホルムオーリン-3,3'-ジカルボン酸⁵⁾, センダクロムAL⁶⁾, ピロカテコールバイオレット⁷⁾, クロムアズロールS⁸⁾, メチルチモールブルー⁹⁾, スチルバゾ¹⁰⁾, クロモキサンバイオレットR¹¹⁾, カテコールバイオレット¹²⁾, スチルバゾクロム¹³⁾などの呈色試薬を用いる方法, また, 塩化セチルトリメチルアンモニウム¹⁴⁾あるいはゼフィラミン¹⁵⁾とクロムアズロールS, 塩化セチルトリメチルアンモニウムとエリオクロムシアニンR¹⁶⁾, ゼフィラミンとスチルバゾ¹⁷⁾による会合錯体を利用する方法など多数のものが報告されている。著者らは、これまでガリウム¹⁸⁾¹⁹⁾, クロム(Ⅲ)²⁰⁾, ニッケル²¹⁾の光度定量試薬として報告されているグリシンチモールブルー(以下GTBと略記する)が, 第四級アンモニウム塩の一つである臭化セチルトリメチルアンモニウム(以下CTMABと略記する)の共存下でアルミニウムと安定な赤紫色の水溶性錯体を生成することを認めたので, この錯体を利用して微量アルミニウムを吸光光度定量する方法について検討した。以下その詳細を報告する。

I 試薬および装置

1 試 薬

アルミニウム標準溶液：特級硝酸アルミニウムを少量の塩酸に溶かし, 水で希釈してアルミ

ニウム量約 1 mg/ml の溶液を調製した。濃度は XO を指示薬とする EDTA- 亜鉛逆滴定法によって決定し, この溶液を適当にうすめて使用した。

GTB 溶液：同仁薬化学製ドータイト GTB 100mg を 0.5% 水酸化ナトリウム溶液 4 ml に溶かし, 水で 100ml にした。

CTMAB 溶液：東京化成工業社製 CTMAB を 20% エタノールに溶かして 0.01mol/l 溶液を調製した。

緩衝溶液：0.1mol/l 酢酸ナトリウム溶液と 0.1N 酢酸溶液を混合して, pH3.2~6.2 の緩衝溶液を調製した。

その他の試薬：すべて特級品を使用した。

2 装 置

吸光度の測定：日立-Perkin Elmer 139型分光光電光度計(光路長10mmのガラスセル)を使用した。

pHの測定：日立-堀場製M-5型pHメーターを使用した。

II 定 量 操 作

20 μ g までのアルミニウムを含む試料溶液を 100ml 三角フラスコにとり, 緩衝溶液 10ml を加え pH を 4.6 に調節する。ついで, 0.1% GTB 溶液 5 ml および 0.01mol/l CTMAB 溶液 5 ml を加え蒸留水で全液量を約 40ml とし, 90°C の水浴中で 5 分間加熱し, 錯体を完全に発色させる。ついで, 流水中で室温まで冷却したのち, 50ml メスフラスコに移し, 蒸留水で定容とする。別に同様の操作で得られたアルミ

*昭和48年9月17日受理

**金沢市立泉中学校：石川県金沢市弥生

ニウムだけを含まない溶液を対照液として波長 555nm で吸光度を測定する。

Ⅲ 実験結果

1 錯体の吸収曲線

アルミニウム 10 μ g をとり、Ⅱの定量操作にしたがって発色させたアルミニウム錯体および試薬ブランクの吸収曲線を Fig. 1 に示す。ただし、アルミニウム錯体の吸光度測定には試薬ブランクを、また試薬ブランクの測定には水を対照液として使用した。

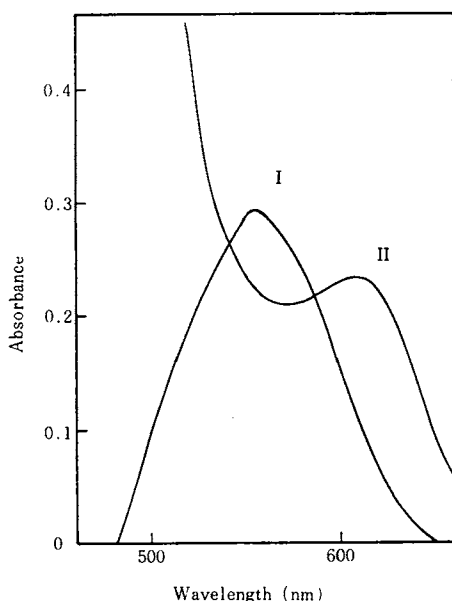


Fig. 1 Absorption curves

Al : 10 μ g/50ml, 0.1%GTB: 5 ml, 0.01mol/l
CTMAB: 5 ml, pH:4.6

I : Aluminum complex (against reagent blank)
II : Reagent blank (against water)

Fig. 1 から明らかなように、試薬ブランクを対照としたときの錯体の吸収極大波長は 554~556nm に存在する。したがって、本法では 555 nm を測定波長として選定した。

2 pHの影響

アルミニウム錯体の吸光度におよぼす pH の影響を検討するため、アルミニウム 10 μ g をとり、Ⅱの定量操作にしたがい pH3.8~5.3 の範

囲で発色させ、波長 555nm で吸光度を測定した。結果を Fig. 2 に示す。

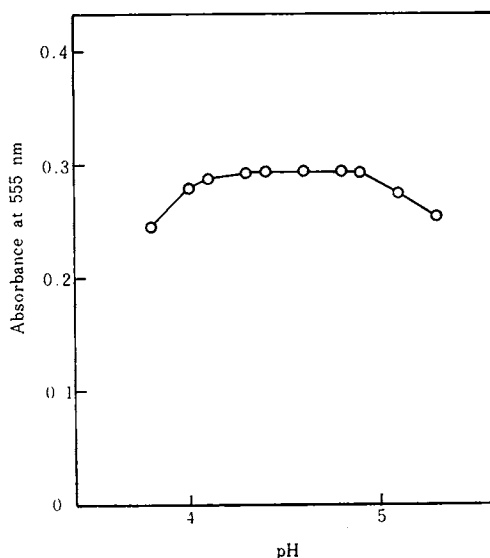


Fig. 2 Effect of pH

Al: 10 μ g/50ml, 0.1%GTB: 5 ml, 0.01mol/l
CTMAB: 5 ml, Reference: Reagent blank

アルミニウム錯体の吸光度は pH 3.8~4.2 まで徐々に増加するが、pH4.3~4.9 ではほぼ一定最大値に到達し、pH5.0 以上では次第に減少する。したがって、本法では pH4.6 を測定 pH とした。

3 加熱時間の影響

CTMAB の共存下アルミニウムと GTB の錯体形成は徐々に進行し、溶液調製後完全に発色するまで約 60 分を要する。このため分析時間を短縮する目的で、加熱による反応促進を試みた。加熱には 90 $^{\circ}$ C 水浴を用いることとし、Ⅱの定量操作にしたがって加熱時間を種々変化させ吸光度を測定した。その結果、3 分以上加熱すれば一定最大の吸光度が得られることがわかった。したがって、本法では 5 分間加熱することにした。なお、温度を 50 $^{\circ}$ C および 70 $^{\circ}$ C と変えて加熱を行なったが、錯体形成に長時間を要するので 90 $^{\circ}$ C で加熱することにした。

4 呈色の安定性

CTMAB 共存下の錯体の安定性をみるため、波長 555nm における吸光度の経時変化を測定した結果、アルミニウム錯体は安定で、加熱終了後、少なくとも 2 時間は一定の吸光度を示す。

5 GTB の添加量の影響

アルミニウム錯体の生成に必要な試薬濃度を検討するため、GTB 溶液の添加量をいろいろ変化させ II の定量操作にしたがって吸光度を測定した。結果は Fig. 3 に示すようにアルミニウム 10 μ g に対し、0.1%GTB 溶液 4 ml までの添加では吸光度は急激に増加するが、4 ml から少なくとも 10ml までの添加ではほぼ一定最大値を示す。したがって、本法では 5 ml 添加することにした。

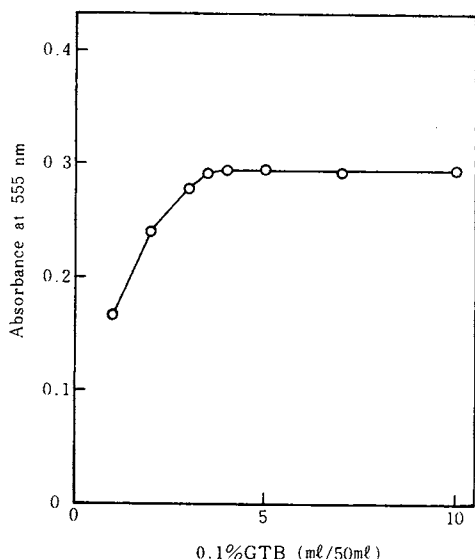


Fig. 3 Effect of a reagent concentration
Al:10 μ g, 0.01 mol/l CTMAB: 5 ml, pH:4.6,
Reference: Reagent blank

6 CTMAB の添加量の影響

CTMAB 溶液の添加量を種々変化させ、II の定量操作にしたがってアルミニウム錯体の吸光度を測定した。その結果、アルミニウム 10 μ g に対し、0.01mol/l CTMAB 溶液 1.5ml までの添加では吸光度は急激に増加し、1.5~4 ml の範囲内の添加で徐々に増加するが、4

ml の添加で最大値に到達し、これ以上 6 ml まではほぼ一定の吸光度を示す。しかし、添加量が 7 ml 以上になると徐々に吸光度の減少がみられる。したがって、本法では 5 ml 添加することにした。なお、CTMAB 溶液のかわりに塩化セチルトリメチルアンモニウム、ゼフィラミン、塩化セチルピリジニウム、臭化セチルピリジニウムを添加した場合、錯体の吸光度は若干低下するのが認められた。

7 緩衝溶液の添加量の影響

0.1mol/l 酢酸ナトリウム-0.1N 酢酸緩衝溶液の添加量を 5~20ml の範囲で変化させ、その影響を検討した結果、この範囲内の添加ではアルミニウム錯体の吸光度に変化はなく、ほぼ一定値を示す。したがって 10ml 添加し pH を 4.6 に合わせることにした。

8 検量線

以上の実験結果に基づき検量線を作製した。結果は Fig. 4 に示すようにアルミニウム量 20

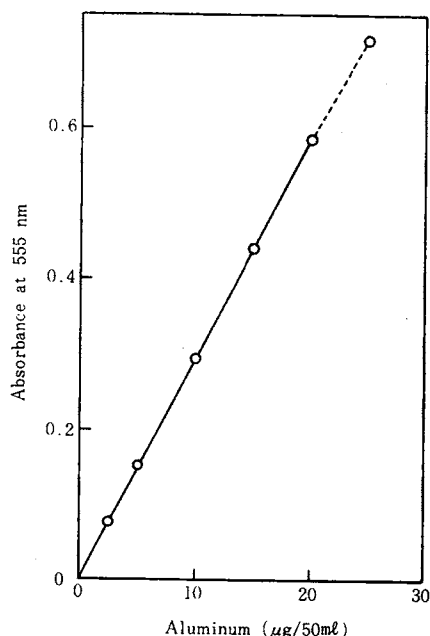


Fig. 4 Calibration curve
0.1%GTB: 5 ml, 0.01mol/l CTMAB: 5 ml,
pH:4.6, Reference: Reagent blank

$\mu\text{g}/50\text{ml}$ まで直線性を示しよく Beer の法則にしたがい、測定値の再現性も良好である。また、この場合のモル吸光係数は 3.97×10^4 , Sandell の表示法による感度は $0.00068 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、分析感度は比較的良好である。

9 錯体の組成

過剰の CTMAB の存在のもとで、アルミニウム-GTB 錯体の組成比を連続変化法により検討した。ただし、アルミニウムと GTB の濃度の合計を $3.7 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ として吸光度を測定した。pH4.6、波長 555nm で得られた結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 より、 $[\text{Al}] : \{[\text{Al}] + [\text{GTB}]\}$ が 0.25 付近で最大の吸収を示すことから $\text{Al} : \text{GTB} = 1 : 3$ の組成比であることが推定される。

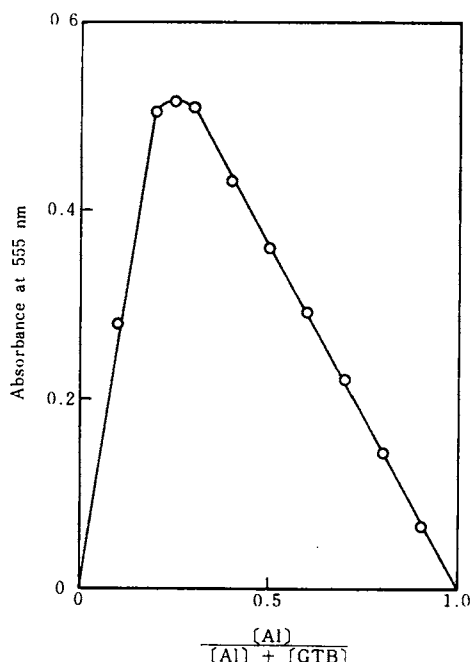


Fig. 5 Continuous variation method

$[\text{Al}] + [\text{GTB}] : 3.7 \times 10^{-4} \text{mol/l}$, 0.01mol/l CTMAB: 5 ml, pH: 4.6

10 共存イオンの影響

アルミニウムの定量にあたり、31種の共存イオンの影響について検討した。アルミニウム

$10 \mu\text{g}$ をとり、各種イオンをそれぞれ単独で共存させ、II の定量操作にしたがって吸光度を測定した。結果は Table 1 に示すように、アルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉛、亜鉛、カドミウム、イットリウム、ランタン、マンガン (II) は $1000 \mu\text{g}$, すなわちアルミニウムの 100 倍量共存しても妨害せず、またスズ (IV), アンチモン (III), ビスマス (III), タングステン (VI), 白金 (IV) は 10 倍量共存しても相対誤差 5% 以内で定量できる。一方、ベリリウム、ガリウム、インジウム、金 (III), スカンジウム、バナジウム (V), クロム (III), モリブデン (VI), 鉄 (III), コバルト, ニッケル, パラジウム, リン酸イオン, 酒石酸イオン, ケエン酸イオンは妨害が顕著である。

Table 1 Effect of diverse ions

Diverse ion	Amount added (μg)	Aluminum found (μg)
—	—	10.0
Li^+	1000	9.5
Be^{2+}	40	12.9
Mg^{2+}	1000	9.6
Ca^{2+}	1000	9.5
Sr^{2+}	1000	9.6
Ba^{2+}	1000	10.0
Ga^{3+}	10	13.7
In^{3+}	10	11.6
Sn^{4+}	100	9.5
Pb^{2+}	1000	10.5
Sb^{3+}	100	9.5
Bi^{3+}	100	10.4
Au^{3+}	100	11.6
Zn^{2+}	1000	10.5
Cd^{2+}	1000	9.5
Sc^{3+}	100	23.7
Y^{3+}	1000	9.5
La^{3+}	1000	9.9
V(V)	100	15.6
Cr^{3+}	100	16.6
Mo(VI)	100	12.6

W(VI)	100	10.5	Pd ²⁺	100	20.1
Mn ²⁺	1000	9.9	Pt(IV)	100	10.5
Fe ³⁺	100	30.2	PO ₄ ³⁻	10(mg)	6.4
Co ²⁺	1000	18.2	C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	150 "	0
Ni ²⁺	1000	13.5	C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	100 "	0

参 考 文 献

- 1) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience Pub. INC., New York (1959) p. 231.
- 2) U. T. Hill, *Anal. Chem.*, **28**, 1419 (1956).
- 3) M. Otomo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **36**, 809 (1963).
- 4) 前川静弥, 加藤清敏, 桜井正則, 分析化学, **15**, 852 (1966).
- 5) 有川喜次郎, 分析化学, **9**, 806 (1960).
- 6) 武内次夫, 鈴木正己, 分析化学, **10**, 58 (1961).
- 7) 田中 克, 山吉勝利, 分析化学, **13**, 540 (1964).
- 8) P. Pakalns, *Anal. Abstr.*, **13**, 2235 (1966).
- 9) V. N. Tikhonov, *Anal. Abstr.*, **14**, 6707 (1967).
- 10) 前川静弥, 加藤清敏, 分析化学, **17**, 70 (1968).
- 11) N. F. Lisenko, I. S. Mustafin, *Anal. Abstr.*, **15**, 5250 (1968).
- 12) I. S. Mustafin, L. A. Molot, A. S. Arkhangel'skaya, *Anal. Abstr.*, **17**, 760 (1969).
- 13) A. I. Cherkosov, B. I. Kazakov, V. I. Shchepko, *Anal. Abstr.*, **17**, 2621 (1969).
- 14) 四条好雄, 武内次夫, 分析化学, **17**, 61 (1968).
- 15) 西田 宏, 分析化学, **22**, 971 (1973).
- 16) 四条好雄, 武内次夫, 分析化学, **17**, 323 (1968).
- 17) 小沢敏夫, 分析化学, **18**, 745 (1969).
- 18) L. M. Khokhlov, M. Z. Yampol'skiĭ, *Anal. Abstr.*, **14**, 6711 (1967).
- 19) M. K. Akhmedli, L. I. Ivanova, A. A. Kafarova, *Anal. Abstr.*, **15**, 3834 (1968).
- 20) O. A. Tataev, R. R. Abdulaev, *Zh. Analit. Khim.*, **25**, 930 (1970).
- 21) O. A. Tataev, S. A. Akhmedov, B. A. Magomedova, *Zh. Analit. Khim.*, **25**, 1229 (1970).

Spectrophotometric Determination of Aluminum with Glycinethymol Blue and Cetyltrimethylammonium Bromide

Kazuo KITAMURA, Joichi UEDA and Michie TSUCHIDA

Spectrophotometric determination of aluminum with glycinethymol blue (GTB) and cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) has been studied.

GTB reacts with aluminum in the presence of CTMAB to form a water-soluble reddish-violet complex and its aqueous solution has an absorption maximum between 554 and 556 nm. The coloration is stable over the pH range from 4.3 to 4.9 and obeys Beer's law up to 20 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ of aluminum. The molar absorptivity of the complex and the sensitivity are 3.97×10^4 and 0.00068 $\mu\text{g Al}/\text{cm}^2$, respectively, according to Sandell's expression. Result of the continuous variation method, which is carried out in the presence of excessive CTMAB, indicates that 1 : 3 (metal : ligand) complex is formed between aluminum and GTB. The standard procedure for the determination is as follows.

A sample solution containing up to 20 μg of aluminum is taken into a 100 ml Erlenmeyer's flask and the pH is adjusted to 4.6 by adding 10 ml of buffer solution. Then, 5 ml of 0.1% GTB solution and 5 ml of 0.01 mol/l CTMAB solution are added, and the volume is made to about 40 ml with water. After being kept for 5 min. in a water bath at 90°C, the solution is cooled with running water, transferred to a 50 ml volumetric flask, and diluted to the mark with water. The absorbance is measured at 555 nm against the reagent blank as a reference.

The effect of thirty-one diverse ions was also investigated.