

## アルミニウム-クロムアズロール S 錯体生成平衡の 吸光光度法による検討

西 田 宏\*

(1991 年 3 月 3 日受理)

pH 4 以下で、アルミニウムは、その過剰の存在でクロムアズロール S (CAS;  $H_4L$ ) と 1:1 錯体  $\{Al(HL), Al(OH)(HL)^-\}$  と 2:1 錯体  $\{Al_2L^{2+}, Al_2(OH)L^+\}$  を、又過剰の CAS の存在で pH 4~6 で、1:1 錯体  $\{Al(OH)(HL)^-, Al(OH)_2(HL)^{2-}\}$  と 1:2 錯体  $\{Al(OH)(HL)_2^{4-}, Al(OH)_2(HL)_2^{5-}\}$  を逐次生成する。ゼフィラミン存在下では、pH 4~6 で過剰の CAS の存在で 1:1 錯体  $\{Al(OH)(HL)^-, Al(OH)_2(HL)^{2-}, Al(OH)_3(HL)^{3-}\}$  と 1:2 錯体  $\{Al(OH)(HL)_2^{4-}, Al(OH)_2(HL)_2^{5-}\}$  を逐次生成し、これら 1:2 錯体のモル吸光係数はそれぞれ約 3 倍増大した。ゼフィラミン存在下では、陽電荷の 2:1 錯体、無電荷の 1:1 錯体  $\{Al(HL)\}$ 、及び  $Al(HL)$  と逐次生成する  $Al(HL)_2^{3-}$  の生成は確認できなかった。ゼフィラミン存在下 pH 5.4 で、過剰の CAS の存在で主に生成する 1:2 錯体  $\{Al(OH)(HL)_2^{4-}\}$  を利用して、0.005~0.3 ppm のアルミニウムを吸光光度定量した (見掛けのモル吸光係数  $1.33 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )。

### 1 緒 言

アルミニウムはクロムアズロール S (以下 CAS と略記,  $H_4L$  で示す) と、pH 4~6 で 545 nm 付近に吸収極大を持つ錯体を生成し、これを利用してその吸光光度定量が行われている<sup>1)~6)</sup>。この錯体は 1:1 錯体<sup>8)12)13)</sup>、あるいは 1:2 錯体<sup>2)3)7)9)~11)</sup>とされている。又過剰のアルミニウム存在下で pH 4 以下では、568 nm 付近に吸収極大を持つ 1:1 錯体<sup>9)~12)</sup> (モル吸光係数  $8.5 \times 10^4$ <sup>11)</sup>、あるいは  $7.6 \times 10^4$ <sup>12)</sup>) を生成するとされている。このように報告によって錯体の組成が異なるのは、CAS の純度<sup>11)12)</sup>及び錯体の組成解析法<sup>15)</sup>に問題があるのではないかと考え、pH 6 以下で生成するアルミニウム-CAS 錯体について、吸光光度法<sup>15)</sup>を用いて再検討を行った。

### 2 実 験

#### 2・1 試薬及び装置

アルミニウム標準溶液: 硫酸アルミニウムカリウム 17.6 g を水に溶かし 1 dm<sup>3</sup> とした。アルミニウム濃度は 8-キノリノールによる重量法で決めた。実験にはこれをそのまま、又は水で 500 倍にうすめて用いた。

CAS 溶液: 既報<sup>15)</sup>に従って水溶液を調製した ( $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )。

その他の試薬はいずれも特級を用いた。

吸光度は日立 139 型及び U 1100 型分光光度計、光路長 1 cm 及び 2 cm のガラスセルで測定した。pH は日立-堀場 F-8L 型 pH 計で測定した。又実験は  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で行った。

#### 2・2 実験操作

所定量のアルミニウム、CAS 溶液及び  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸を正確に取り、 $SO_4^{2-}$  の最終濃度が  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$  になるように  $2.5 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸アンモニウム溶液を加え、 $1 \text{ mol dm}^{-3}$  ヘキサミン溶液で所定の pH に調節した後水で  $25.0 \text{ cm}^3$  とする。過剰のアルミニウムを加えたときは 5 時間、過剰の CAS を加えたときは 2 時間それぞれ静置後、これらの溶液を水を対照として、所定の波長で吸光度を測定する。吸光度測定後溶液の pH を測定する。

### 3 結果と考察

#### 3・1 吸収曲線

2・2 において、CAS 濃度を  $1.84 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  とし、アルミニウムを過剰に加え、pH を 3.2~4.2 としたときの溶液の吸収曲線を Fig. 1(a)~(c) に示す。アル

\* 岩手大学工学部共通講座: 020 岩手県盛岡市上田 4-3-5

ミニウム濃度の増大と共に吸収極大波長は、pH 3.2 以下では 568 nm 付近から 570 nm 付近に移行したが、pH 3.9~4.2 では 545 nm 付近から 570 nm 付近に移行した。従って、545 nm 付近に吸収極大を持つ錯体  $\{\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})\}^-$ <sup>12)</sup> が pH の減少と共に 568 nm 付近にそれを持つ錯体 (AIHL)<sup>12)</sup> に変化し、更にこれらの錯体がアルミニウムと反応し、570 nm 付近に吸収極大を持ちモル吸光係数が  $(7\sim 8)\times 10^4$  を示す錯体に変化すると考えられる。又、アルミニウム濃度を  $3.04\times 10^{-6}\text{ mol dm}^{-3}$  とし、過剰の CAS を加え pH を 4.6~5.9 としたときの溶液の吸収曲線 (から試験液対照) を Fig. 1 (d)~(f) に示す。CAS 濃度の増大と共に錯体の吸収極大は、545 nm 付近から 600 nm 付近に移行した。

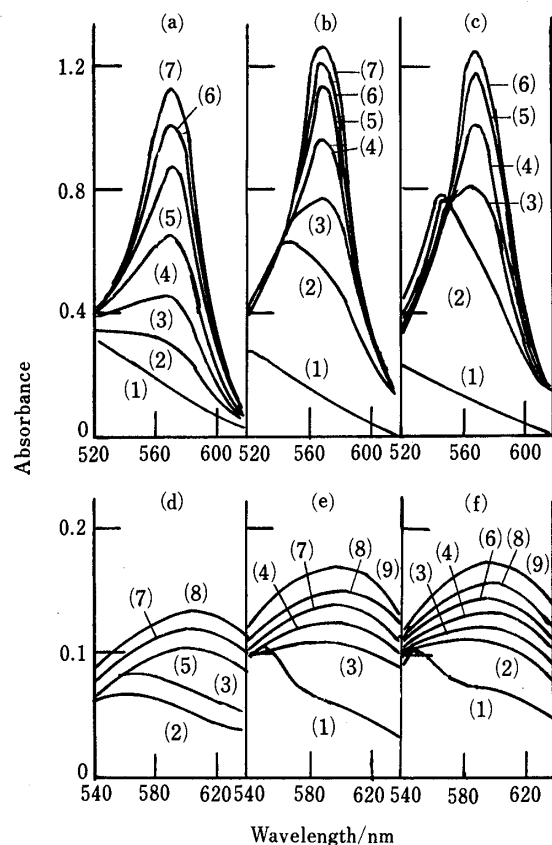


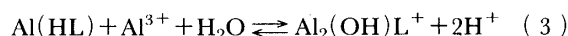
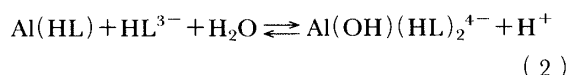
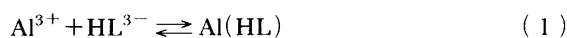
Fig. 1 Absorption curves of Al-CAS solutions

(a)(b)(c)— $[\text{Al(III)}]$  ( $\times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ ): (1) 0, (2) 0.15, (3) 0.30, (4) 0.76, (5) 1.52, (6) 3.04, (7) 7.60;  $[\text{CAS}]$ :  $1.84\times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[\text{SO}_4^{2-}]$ :  $0.30\text{ mol dm}^{-3}$ ; pH: (a) 3.20, (b) 3.90, (c) 4.20; Reference: water. (d)(e)(f)— $[\text{Al(III)}]$ :  $3.04\times 10^{-6}\text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[\text{CAS}]$  ( $\times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ ): (1) 0.18, (2) 0.36, (3) 0.54, (4) 0.73, (5) 0.91, (6) 1.27, (7) 1.45, (8) 1.81, (9) 3.62; pH: (d) 4.60, (e) 5.40, (f) 5.90;  $[\text{SO}_4^{2-}]$ :  $0.30\text{ mol dm}^{-3}$ ; Reference: reagent blank

Martynov らは、AIHL のモル吸光係数が  $8.5\times 10^4$  (570 nm) と報告しているが<sup>12)</sup>, AIHL とモル吸光係数  $8.5\times 10^4$  を示す錯体は別種と考えられ、又 600 nm 付近に吸収極大を持つ錯体は 1:3 錯体とされているが<sup>10)</sup>, 再検討を必要とする。

### 3・2 生成する錯体の検討

過剰の CAS の存在下で 1:1 錯体と 1:2 錯体が、過剰のアルミニウムの存在で 1:1 錯体と 2:1 錯体がそれぞれ逐次生成すると仮定すると、これらの反応は式 (1)~式 (3) で与えられる。



アルミニウム及び CAS の初濃度をそれぞれ  $a$  及び  $b$ , 生成した 1:1 錯体と 1:2 錯体の濃度をそれぞれ  $x$  及び  $y$  とすれば、 $b \gg x$ ,  $b \gg y$  のとき、式 (1) 及び式 (2) の反応の平衡定数  $K_1$  及び  $K_2$  は、それぞれ式 (4) 及び式 (5) で与えられる。又式 (1) 及び式 (3) において、生成した 1:1 錯体と 2:1 錯体の濃度をそれぞれ  $x$  及び  $z$  とすれば、 $a \gg x$ ,  $a \gg z$  のとき、式 (1) 及び式 (3) の反応の平衡定数  $K_1$  及び  $K_3$  はそれぞれ式 (6) 及び式 (7) で与えられる。

$$k_1 = \frac{K_1 \alpha_1}{\alpha_M \alpha_L} = \frac{x}{(a-x-y)b} \quad (4)$$

$$k_2 = \frac{K_2 \alpha_2}{\alpha_1 \alpha_L [\text{H}^+]} = \frac{y}{xb} \quad (5)$$

$$k_1 = \frac{K_1 \alpha_1}{\alpha_M \alpha_L} = \frac{x}{a(b-x-z)} \quad (6)$$

$$k_3 = \frac{K_3 \alpha_3}{\alpha_M \alpha_1 [\text{H}^+]^2} = \frac{z}{ax} \quad (7)$$

ここで、 $\alpha_M = (1 + k_{M1}/[\text{H}^+] + k_{M1}k_{M2}/[\text{H}^+]^2)$  で  $\text{Al}^{3+}$  の濃度に関する副反応係数、 $k_{M1} = [\text{Al}(\text{OH})^{2+}]/[\text{H}^+]/[\text{Al}^{3+}]$ ,  $k_{M2} = [\text{Al}(\text{OH})_2^+]/[\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]$ ,  $\alpha_L = [\text{H}^+]^2/k_{a2}k_{a3} + [\text{H}^+]/k_{a3} + 1$  で CAS の濃度に関する副反応係数 ( $k_{a2} = 1.10\times 10^{-3}$ ,  $k_{a3} = 2.31\times 10^{-5}$  で、それぞれ CAS の第二段、第三段の酸解離定数) とする。 $\alpha_1 = (1 + k_{11}/[\text{H}^+] + k_{11}k_{12}/[\text{H}^+]^2)$  で  $\text{Al}(\text{HL})$  の濃度に関する副反応係数で  $k_{11} = [\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})^-]/[\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{HL})]$ ,  $k_{12} = [\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})^{2-}]/[\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})^-]$ ,  $\alpha_2 = ([\text{H}^+]/k_{21} + 1 + k_{22}/[\text{H}^+])$  で  $\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}$  の濃度に関する副反応係数、 $k_{21} = [\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}]/[\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{HL})_2^{3-}]$ ,  $k_{22} = [\text{Al}(\text{OH})_2-$

$(\text{HL})_2^{5-}][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}]$  とする. 又  $\alpha_3 = ([\text{H}^+]/k_{31} + 1)$  で  $\text{Al}_2(\text{OH})\text{L}^+$  の濃度に関する副反応係数,  $k_{31} = [\text{Al}_2(\text{OH})\text{L}^+][\text{H}^+]/[\text{Al}_2\text{L}^{2+}]$  とする.

溶液の全吸光度を  $A$ ,  $\epsilon_L$ ,  $\epsilon_{10}$ ,  $\epsilon_{20}$ ,  $\epsilon_{30}$  をそれぞれ CAS, 1:1 錯体, 1:2 錯体, 2:1 錯体の測定 pH 及び波長における見掛けのモル吸光係数とすると,  $A$  は式(8)及び式(9)で与えられる.

$$A - \epsilon_L b = (\epsilon_{10} - \epsilon_L)x + (\epsilon_{20} - 2\epsilon_L)y \quad (8)$$

$$A - \epsilon_L b = (\epsilon_{10} - \epsilon_L)x + (\epsilon_{30} - \epsilon_L)z \quad (9)$$

式(4)と式(5)から  $x, y$  を求め, 又式(6)と式(7)から  $x, z$  を求め, それぞれ式(8)及び式(9)に代入して式を整理すると, 式(10)及び式(11)が与えられる<sup>16)</sup>.

$$\frac{a}{A'} = \frac{1}{\epsilon'_{20}} + \frac{1}{\epsilon'_{20}k_1k_2b^2} \times \left(1 + k_1b - \frac{\epsilon'_{10}k_1ab}{A'}\right) \quad (10)$$

$$\frac{b}{A'} = \frac{1}{\epsilon'_{30}} + \frac{1}{\epsilon'_{30}k_1k_3a^2} \times \left(1 + k_1a - \frac{\epsilon'_{10}k_1ab}{A'}\right) \quad (11)$$

ただし,  $A' = (A - \epsilon_L b)$ ,  $\epsilon'_{10} = (\epsilon_{10} - \epsilon_L)$ ,  $\epsilon'_{20} = (\epsilon_{20} - 2\epsilon_L)$ ,  $\epsilon'_{30} = (\epsilon_{30} - \epsilon_L)$  とした. 一定の pH で, 式(10)で  $1/b^2 \times (1 + k_1b - \epsilon'_{10}k_1ab/A') = Y$ , 式(11)で  $1/a^2 \times (1 + k_1a - \epsilon'_{10}k_1ab/A') = Y'$  とすると, 式(1)~式(3)の仮定が正しいときは, 正しい値の  $k_1$  と  $\epsilon'_{10}$  で得られた  $Y$  と  $Y'$  は, それぞれ  $a/A'$  及び  $b/A'$  との間に直線関係が成立し, 切片から  $\epsilon'_{20}$  及び  $\epsilon'_{30}$  を, こう配より  $k_2$  及び  $k_3$  を求めることができる.

Fig. 1 及びその他の結果と, 種々の値の  $k_1$  と  $\epsilon'_{10}$  との組み合わせによって  $Y$  と  $Y'$  を計算し, それぞれ  $a/A'$  及び  $b/A'$  との関係を求め, 最も直線性が良好なとき (相関係数  $r$  が最も大きな値を示したとき<sup>17)</sup>) の  $k_1$  と  $\epsilon'_{10}$ ,  $k_2$  と  $\epsilon'_{20}$  を式(10)の,  $k_1$  と  $\epsilon'_{10}$ ,  $k_3$  と  $\epsilon'_{30}$  を式(11)のそれぞれ解とした. 得られた結果の例を Fig. 2 に示す.  $k_1, k_2, k_3$  として, それぞれ 66, —, 22 (pH 2.20), 988, —, 140 (pH 2.90),  $3.16 \times 10^3$ , —, 280 (pH 3.20),  $3.71 \times 10^4$ ,  $2.83 \times 10^3$ , 900 (pH 3.90),  $8.38 \times 10^4$ ,  $4.94 \times 10^3$ ,  $1.10 \times 10^3$  (pH 4.20),  $1.88 \times 10^5$ ,  $8.99 \times 10^3$ , — (pH 4.60),  $4.54 \times 10^5$ ,  $1.72 \times 10^4$ , — (pH 5.40),  $5.38 \times 10^5$ ,  $2.02 \times 10^4$ , — (pH 5.90) などを得た. 又得られた  $\epsilon'_{10}$ ,  $\epsilon'_{20}$ ,  $\epsilon'_{30}$  よりそれぞれ  $\epsilon_{10}$  (570~600 nm),  $\epsilon_{20}$  (580~610 nm),  $\epsilon_{30}$  (560~570 nm) を求め pH との関係調べた結果を Fig. 3 に示す.  $\epsilon_{10}$ ,  $\epsilon_{20}$ ,  $\epsilon_{30}$  が pH によって変化するの, 種々のヒドロキソ錯体が生成するた

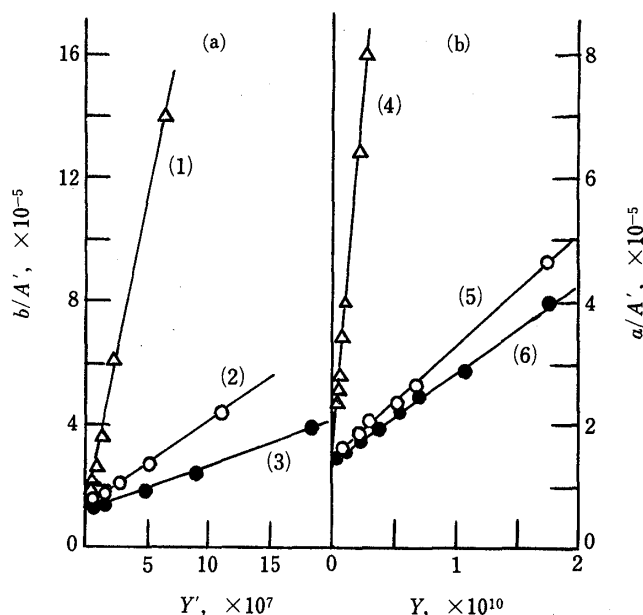


Fig. 2 Relation between  $b/A'$  and  $Y'$  and between  $a/A'$  and  $Y$

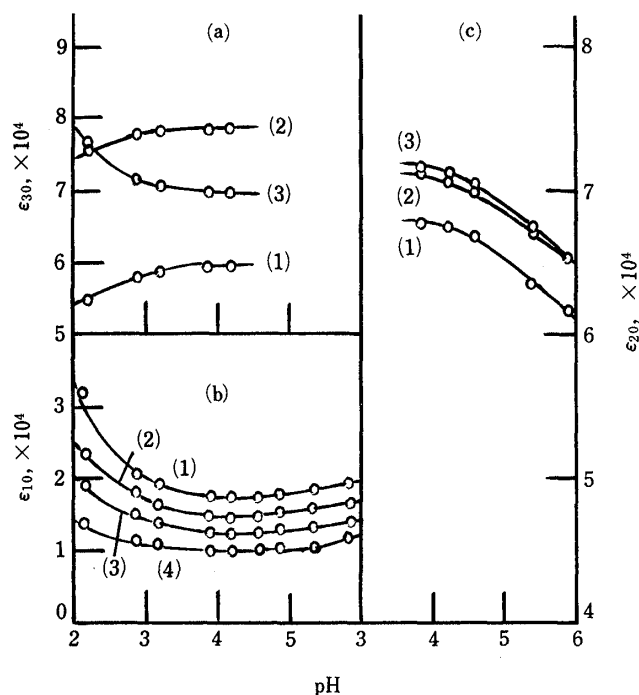
(a):  $Y' = (1/a^2) \times (1 + k_1a - \epsilon'_{10}k_1ab/A')$ ; pH, (1) 3.20, (2) 3.90, (3) 4.20; Wavelength, 570 nm. (b):  $Y = (1/b^2) \times (1 + k_1b - \epsilon'_{10}k_1ab/A')$ ; pH, (4) 4.60, (5) 5.40, (6) 5.90; Wavelength, 600 nm.  $A'$ : absorbance against reagent blank;  $a$ : initial aluminium concentration;  $b$ : initial CAS concentration;  $k_1$ : apparent formation constant of 1:1 complex;  $\epsilon'_{10}$ : apparent molar absorptivity of 1:1 complex

めと考えられる. なお, 過剰の CAS を加えたとき pH 3.2 以下では, CAS が一部析出して溶液が混濁し, 又過剰のアルミニウムを加えたときは pH 4.6 以上では, 一部水酸化アルミニウムが沈殿し, 信頼できる結果が得られなかった.

次に種々の pH において  $\alpha_1$  の値を求めるために必要な 1:1 錯体の加水分解定数を求めた.  $\text{Al}(\text{HL})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})^{2-}$  の測定波長におけるモル吸光係数を, それぞれ  $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{12}$ ,  $\epsilon_{13}$  とすれば,  $\alpha_1$  の定義によって  $\epsilon_{10}$  は式(12)で与えられる.

$$\epsilon_{10} = \frac{(\epsilon_{11}[\text{H}^+]^2 + \epsilon_{12}k_{11}[\text{H}^+] + \epsilon_{13}k_{11}k_{12})}{([\text{H}^+]^2 + k_{11}[\text{H}^+] + k_{11}k_{12})} \quad (12)$$

式(12)の  $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{12}$ ,  $\epsilon_{13}$ ,  $k_{11}$ ,  $k_{12}$  に種々の値の組み合わせを代入し, 種々の pH における  $\epsilon_{10}$  の値を種々の波長において求め, Fig. 3(b) の実測値に一致するまでこの計算を繰り返した (計算値と実測値の偏差の二乗和が最小となったときの値を解とした<sup>17)</sup>). その結果,  $k_{11} = 3.07 \times 10^{-3}$ ,  $k_{12} = 3.10 \times 10^{-6}$  を得た.



**Fig. 3** Relation between pH and apparent molar absorptivity of Al-CAS complex

(a)— $\epsilon_{30}$ : apparent molar absorptivity of 2 : 1 complex; Wavelength(nm): (1) 560, (2) 570, (3) 580. (b)— $\epsilon_{10}$ : apparent molar absorptivity of 1 : 1 complex; Wavelength(nm): (1) 570, (2) 580, (3) 590, (4) 600. (c)— $\epsilon_{20}$ : apparent molar absorptivity of 1 : 2 complex; Wavelength(nm): (1) 580, (2) 600, (3) 610

同様にして,  $\text{Al}(\text{HL})_2^{3-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})_2^{5-}$  のある波長におけるモル吸光係数をそれぞれ  $\epsilon_{21}$ ,  $\epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{23}$  とし, 又  $\text{Al}_2\text{L}^{2+}$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})\text{L}^+$  のモル吸光係数をそれぞれ  $\epsilon_{31}$ ,  $\epsilon_{32}$  とすると,  $\alpha_2$  及び  $\alpha_3$  の定義によってそれぞれ式(13)及び式(14)が与えられる.

$$\epsilon_{20} = \frac{(\epsilon_{21}[\text{H}^+]^2 + \epsilon_{22}k_{21}[\text{H}^+] + \epsilon_{23}k_{21}k_{22})}{([\text{H}^+]^2 + k_{21}[\text{H}^+] + k_{21}k_{22})} \quad (13)$$

$$\epsilon_{30} = \frac{\epsilon_{31}[\text{H}^+] + \epsilon_{32}k_{31}}{[\text{H}^+] + k_{31}} \quad (14)$$

同様の方法を用いて, 式(13)と Fig. 3(c) から,  $k_{21}=4 \times 10^{-3}$ ,  $k_{22}=3.84 \times 10^{-6}$  を, 又式(14)と Fig. 3(a) から,  $k_{31}=7.42 \times 10^{-3}$  を得た.

又, 式(4)及び式(6)から  $\alpha_M$  の定義によって式(15)が与えられる.

$$k_1 = \frac{K_1\alpha_1}{(1 + k_{M1}/[\text{H}^+] + k_{M1}k_{M2}/[\text{H}^+]^2)\alpha_1} \quad (15)$$

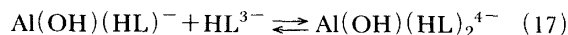
所定の pH において  $\alpha_1$ ,  $\alpha_L$  を求め, これらの値と

$K_1$ ,  $k_{M1}$ ,  $k_{M2}$  の種々の値の組み合わせを式(15)に代入して  $k_1$  の値を計算し, Fig. 2 の結果などから得られた  $k_1$  の実測値と比較し,  $k_{11}$ ,  $k_{12}$  などを得たときと同様の方法を用いて,  $K_1=2.02 \times 10^4$ ,  $k_{M1}=1.38 \times 10^{-4}$ ,  $k_{M2}=1.67 \times 10^{-6}$  を得た. これらの値と既知の値 ( $k_{M1}=1.04 \times 10^{-5}$ ,  $k_{M2}=3.67 \times 10^{-6}$ ,  $k_{M3}=1.37 \times 10^{-6}$ )<sup>12)</sup> を比較したとき, イオン強度の影響を考慮しても, 本研究で得られた  $k_{M1}$  の値は少し過大である. これはアルミニウムの一部が  $\text{SO}_4^{2-}$  と反応して錯体を生成し, その錯体の加水分解による影響を受けたためと推量される.

以上の検討によって得られた  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  及び錯体の加水分解定数などを用い, 式(4)~式(7)により各 pH において  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  を計算した結果を Table 1 に示す. 又, 得られた各錯体の吸収極大とモル吸光係数も Table 1 に示す. これらの結果により, 従来 1 : 1 錯体<sup>11)12)</sup>, 1 : 2 錯体<sup>2)9)~11)</sup>又は 1 : 1 錯体<sup>8)11)12)</sup>, 及び 1 : 3 錯体<sup>10)</sup>とされていた錯体は, それぞれ 2 : 1 錯体, 1 : 1 錯体及び 1 : 2 錯体であると結論された.

### 3・3 ゼフィラミン存在下でのアルミニウム-CAS 錯体の検討

ゼフィラミン存在下で, CAS に対して過剰のアルミニウムが存在するときの pH 3.95~4.20 における溶液の吸収曲線 (水対照) を Fig. 4(a)~(c) に示す. Fig. 1(a)~(c) と比較して錯体の吸光度が小さい. 陽イオン性の 2 : 1 錯体の生成が抑制され, 1 : 1 錯体が主に生成したと考えられる. 又, 過剰の CAS が存在するときの溶液の吸収曲線 (から試験液対照) を Fig. 4(d)~(f) に示す (pH 4.6~5.9). 620~650 nm に吸収極大を持つ 1 : 1 錯体と, 610~620 nm にそれを持つ 1 : 2 錯体が逐次生成すると予測される. この仮定によると, これらの錯体の生成反応は式(16)と式(17)で与えられる.



式(16)と式(17)の反応の平衡定数  $K_1'$  及び  $K_2'$  は式(18)で与えられる.

$$k_1' = \frac{K_1'\alpha_1'}{\alpha_M\alpha_L[\text{H}^+]}, \quad k_2' = \frac{K_2'\alpha_2'}{\alpha_1'\alpha_L} \quad (18)$$

ここで,  $\alpha_M' = (1 + k_{M1}'/[\text{H}^+] + k_{M1}'k_{M2}'/[\text{H}^+]^2 + k_{M1}'k_{M2}'k_{M3}'/[\text{H}^+]^3)$ ,  $k_{M1}' = [\text{Al}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]/[\text{Al}^{3+}]$ ,  $k_{M2}' = [\text{Al}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]$ ,  $k_{M3}' = [\text{Al}(\text{OH})_3][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})_2^+]$ ,  $\alpha_L' = ([\text{H}^+]/k_{a3} + 1)$ ,  $k_{a3} = [\text{HL}^{3-}][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{L}^{2-}] = 2.24 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_1' = (1 + k_{12}'/[\text{H}^+]$

Table 1 Equilibrium constants of formation reactions ( $K$ ), hydrolysis constants ( $k$ ) and molar absorptivities ( $\epsilon$ ) of complexes

| Zephiramine: absence                                                                                                                                                                                                                                           | Zephiramine: $1.98 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$                                                                                                                                                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $K_1 = [\text{Al}(\text{HL})]/[\text{Al}^{3+}][\text{HL}^{3-}] = (2.02 \pm 0.09) \times 10^4$                                                                                                                                                                  | $K'_1 = [\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})^-][\text{H}^+]/[\text{Al}^{3+}][\text{HL}^{3-}] = 2.08 \pm 0.09$                                                                                                                                                                |
| $K_2 = [\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{HL})][\text{HL}^{3-}] = 54 \pm 2.4$                                                                                                                                               | $K'_2 = [\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}]/[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})^-][\text{HL}^{3-}] = (3.15 \pm 0.16) \times 10^5$                                                                                                                                      |
| $K_3 = [\text{Al}_2(\text{OH})\text{L}^+][\text{H}^+]^2/[\text{Al}(\text{HL})][\text{Al}^{3+}] = (7.22 \pm 0.17) \times 10^{-4}$                                                                                                                               | $k'_{12} = [\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})(\text{HL})^{2-}][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})^-] = 4.0 \times 10^{-5}$                                                                                                                                     |
| $k_{11} = [\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})^-][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{HL})] = 3.07 \times 10^{-3}$                                                                                                                                                        | $k'_{13} = [\text{Al}(\text{OH})_3(\text{HL})^{3-}][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})^{2-}] = 1.0 \times 10^{-6}$                                                                                                                                           |
| $k_{12} = [\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})^{2-}][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})^-] = 3.10 \times 10^{-6}$                                                                                                                                      | $k'_{22} = [\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})_2^{5-}][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}] = 1.60 \times 10^{-6}$                                                                                                                                        |
| $k_{21} = [\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{HL})_2^{3-}] = 4 \times 10^{-3}$                                                                                                                                               | $\epsilon'_{12}[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})^-]: 3 \times 10^4 (570 \text{ nm}), \epsilon'_{13}[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})^{2-}]: 4.3 \times 10^4 (620 \text{ nm}), \epsilon'_{14}[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{HL})^{3-}]: 1.3 \times 10^5 (650 \text{ nm}),$ |
| $k_{22} = [\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})_2^{5-}][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}] = 3.84 \times 10^{-6}$                                                                                                                               | $\epsilon'_{22}[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}]: 2.31 \times 10^5 (620 \text{ nm}),$                                                                                                                                                                             |
| $\epsilon_{11}[\text{Al}(\text{HL})]: 3.5 \times 10^4 (568 \text{ nm}), \epsilon_{12}[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})^-]: 5.0 \times 10^4 (545 \text{ nm}), \epsilon_{13}[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})^{2-}]: 6.5 \times 10^4 (550 \text{ nm})$           | $\epsilon'_{23}[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})_2^{5-}]: 1.90 \times 10^5 (615 \text{ nm})$                                                                                                                                                                            |
| $\epsilon_{21}[\text{Al}(\text{HL})_2^{3-}]: 7 \times 10^4 (610 \text{ nm}), \epsilon_{22}[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}]: 7.2 \times 10^4 (610 \text{ nm}), \epsilon_{23}[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})^{5-}]: 6.3 \times 10^4 (600 \text{ nm})$ |                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| $\epsilon_{31}[\text{Al}_2\text{L}^+]: 8.5 \times 10^4 (580 \text{ nm}), \epsilon_{32}[\text{Al}_2(\text{OH})\text{L}^+]: 7.9 \times 10^4 (570 \text{ nm})$                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                          |

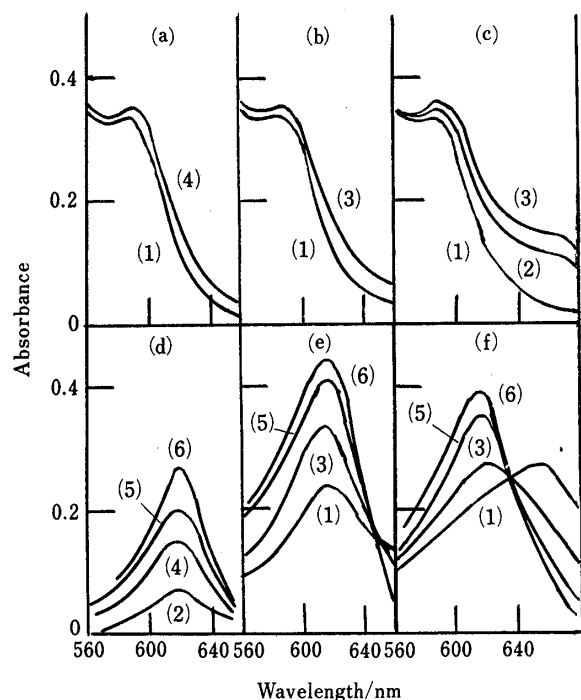
Molar absorptivities at the maximum absorption wavelength are shown.  $[\text{SO}_4^{2-}]: 0.30 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $25^\circ\text{C}$

$+k'_{12}k'_{13}/[\text{H}^+]^2$ ),  $k'_{12} = [\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})^{2-}][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})^-]$ ,  $k'_{13} = [\text{Al}(\text{OH})_3(\text{HL})^{3-}][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})^{2-}]$ ,  $\alpha'_2 = (1 + k'_{22}/[\text{H}^+])$ ,  $k'_{22} = [\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})_2^{5-}][\text{H}^+]/[\text{Al}(\text{OH})(\text{HL})_2^{4-}]$  とする. 式(10)と式(11)に準じた方法で, Fig. 4 などの結果から得られた  $k'_1$  と  $k'_2$  はそれぞれ, 202, — (pH 3.95), 521, — (pH 4.10), 600, — (pH 4.20), 92,  $7.0 \times 10^3$  (pH 4.30),  $2.9 \times 10^3$ ,  $9.3 \times 10^3$  (pH 4.60),  $4.4 \times 10^3$ ,  $9.5 \times 10^3$  (pH 4.70),  $2.0 \times 10^4$ ,  $1.0 \times 10^4$  (pH 5.10),  $3.95 \times 10^4$ ,  $9.92 \times 10^4$  (pH 5.30),  $5.37 \times 10^4$ ,  $9.53 \times 10^3$  (pH 5.40),  $1.54 \times 10^4$ ,  $6.35 \times 10^3$  (pH 5.90) であった. 又式(12)~式(15)に準じた法で,  $k'_{M1} = 1.38 \times 10^{-4}$ ,  $k'_{M2} = 1.67 \times 10^{-6}$ ,  $k'_{M3} = 1.50 \times 10^{-6}$ ,  $k'_{12} = 4.0 \times 10^{-5}$ ,  $k'_{13} = 1.0 \times 10^{-6}$ ,  $k'_{22} = 1.60 \times 10^{-6}$  を得た. この結果によると, ゼフィラミンによって, アルミニウム及び 1:1 錯体の加水分解が促進されることが分かった. 又 2:1 錯体,  $\text{Al}(\text{HL})$  及び  $\text{Al}(\text{HL})_2^{3-}$  の生成はほとんど認められなかった. これは, 陽イオン性のゼフィラミンミセルが, 陰電荷を帯びた  $\text{Al}(\text{OH})_3$  や  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{HL})^{3-}$  をよく取り込み加水分解反応を促進させるが, 一方陽イオン性の 2:1 錯体や無電荷の  $\text{Al}(\text{HL})$  はゼフィラミンミセルへの分配が小さく, 反応が抑制されるためと推察される. 以上の検討によって得られた  $K'_1$ ,  $K'_2$  の値と各錯体の吸収極大と

モル吸光係数を Table 1 に示す. ゼフィラミンによって, 1:1 錯体では, 陰電荷の大きいもののほど吸収極大の長波長への移行とモル吸光係数の増大率が大きかった. 1:2 錯体では, 吸収極大の移行は小さいが, モル吸光係数が約 3 倍増大した. ゼフィラミンの存在で従来  $\text{Al}(\text{HL})_2^{3-}$  を生成するとされていたが<sup>14)</sup>, この検討によって, 1:2 ヒドロキソ錯体を主に生成すると結論された.

### 3・4 CAS によるアルミニウムの吸光光度定量

$1.98 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  ゼフィラミンの不在下及び存在下で, アルミニウム  $3.04 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ , CAS  $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  とし, それぞれ pH と吸光度の関係を調べた結果を Fig. 5 に示す. 錯体の生成定数, モル吸光係数などを用いて, これらの間の関係を計算した結果も合わせて示す. 実験値と計算値はよく一致した. ただしゼフィラミン不在下で, pH 4.2 以下のとき, 溶液の一部が混濁して吸光度の変動が大きかった. ゼフィラミン不在下では, pH 5.9 で 0.01~0.4 ppm のアルミニウムを, その存在下では, pH 5.4 で 0.005~0.3 ppm のアルミニウムを吸光光度定量した. 従来の pH 5~6 で主に生成する 1:1 錯体を利用する方法では, 検量線が原点を通る直線性を示さなかったが<sup>1)~5)10)</sup>, これらの

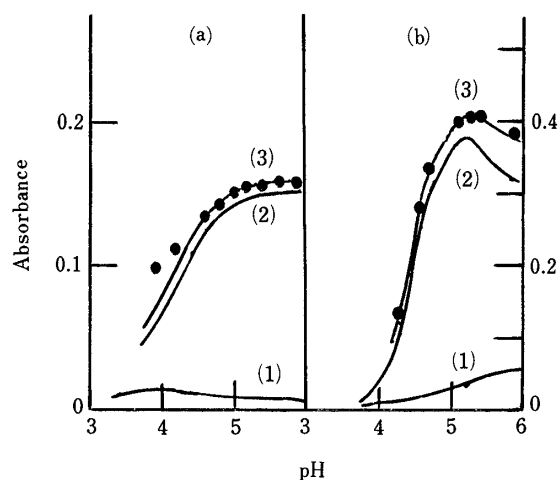


**Fig. 4** Absorption curves of Al-CAS-Zephiramine solutions

(a)(b)(c)—[Al(III)] ( $\times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ): (1) 0, (2) 0.76, (3) 1.52, (4) 3.04; [CAS]:  $1.81 \times 10^{-5}$  mol dm $^{-3}$ ; [Zephiramine]:  $1.98 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ; [SO $_4^{2-}$ ]: 0.30 mol dm $^{-3}$ ; pH: (a) 3.95, (b) 4.10, (c) 4.20; Reference: water. (d)(e)(f)—[Al(III)]:  $3.04 \times 10^{-6}$  mol dm $^{-3}$ ; [CAS] ( $\times 10^{-4}$  mol dm $^{-3}$ ): (1) 0.54, (2) 0.72, (3) 0.90, (4) 1.09, (5) 1.45, (6) 1.81; [Zephiramine]:  $1.98 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ; [SO $_4^{2-}$ ]: 0.30 mol dm $^{-3}$ ; pH: (d) 4.60, (e) 5.30, (f) 5.90; Reference: reagent blank

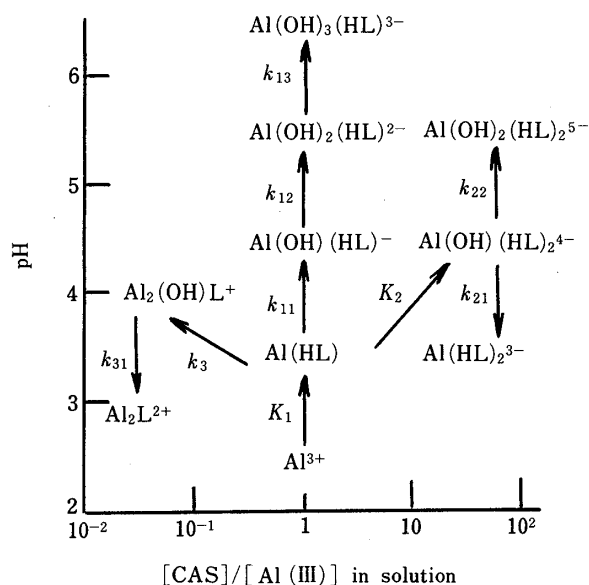
方法では、いずれも検量線が原点を通る直線となった。見掛けのモル吸光係数は、それぞれ  $5.26 \times 10^4$  (600 nm) 及び  $1.33 \times 10^5$  (620 nm) dm $^3$  mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ であった。ゼフィラミンの存在下でのほうが、定量感度が約 2.5 倍大きく便利であった。なお、CAS 濃度を一定として、ゼフィラミン濃度をその臨界ミセル濃度以上において変化させると、濃度の増大とともに  $k_1'$  と  $k_2'$  の値が減少する傾向を示すが、その減少率は  $k_2'$  のほうが大きく、錯体の吸光度が減少するので、ゼフィラミン濃度はほぼ一定とする必要があった。又、溶液に含まれる陰イオンの種類と濃度によって、CAS の  $k_{a3}'$  の値が変化し溶液の吸光度が変化するため、試料溶液とから試験溶液中の陰イオン濃度はほぼ等しくする必要があった。

以上の検討によって、ゼフィラミン不在下で生成が認められたアルミニウム-CAS 錯体の化学種と、pH 及び



**Fig. 5** Relation between absorbance of Al-CAS complexes and pH

[Al(III)]:  $3.04 \times 10^{-6}$  mol dm $^{-3}$ ; [CAS]:  $1.81 \times 10^{-4}$  mol dm $^{-3}$ ; [Zephiramine]: (a) 0, (b)  $1.98 \times 10^{-3}$  mol dm $^{-3}$ ; [SO $_4^{2-}$ ]: 0.30 mol dm $^{-3}$ ; ●: found value, —: calculated value; (1) absorbance of 1:1 complex, (2) absorbance of 1:2 complex, (3) the sum of (1) and (2); (Wavelength: (a) 600 nm, (b) 620 nm; Reference: reagent blank



**Fig. 6** Scheme of the relation between pH and species of complex formed in the various concentration ratios of CAS to aluminium(III)

Arrows show the process of the complex formation reactions investigated in the present work.

[CAS]/[アルミニウム] との関係の概略を Fig. 6 に示す。

### 文 献

- 1) E. A. Kashkovkaia, J. S. Mastafin: *Zavod. Lab.*, **24**, 1319 (1958).
- 2) 柿田八千代, 後藤秀弘, 細谷 稔: *金属誌*, **24**, 32 (1960).
- 3) V. N. Tikhonov: *Zh. Anal. Khim.*, **19**, 1204 (1964).
- 4) P. Pakalns: *Anal. Chim. Acta*, **32**, 57 (1965).
- 5) G. Rübisch: *Anal. Chim. Acta*, **82**, 207 (1976).
- 6) V. N. Tikhonov: *Zh. Anal. Khim.*, **35**, 49 (1980).
- 7) B. J. Mac'Nulty, L. D. Woollard: *Anal. Chim. Acta*, **14**, 452 (1956).
- 8) S. C. Srivastava, S. N. Sinha, A. K. Day: *J. Prakt. Chem.*, **20**, 70 (1963).
- 9) E. Chiacchierini, G. D'Ascenzo: *Ann. Chim.*, **56**, 1485 (1966).
- 10) 西田 宏: *分析化学*, **19**, 972 (1972).
- 11) V. N. Tikhonov, T. M. Maksimova: *Zh. Anal. Khim.*, **31**, 286 (1976).
- 12) A. P. Martynov, V. P. Novak, B. E. Reznik: *Zh. Anal. Khim.*, **33**, 51 (1978).
- 13) V. N. Tikhonov: *Zh. Anal. Khim.*, **39**, 1796 (1984).
- 14) 西田 宏, 西田妙子: *分析化学*, **21**, 997 (1972).
- 15) 西田 宏: *分析化学*, **39**, 87 (1990).
- 16) 岡 好良: “実験化学講座, 続 7”, 日本化学会編, p. 203 (1968), (丸善).
- 17) L. Sommer, M. Langová: *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **19**, 225 (1988).



**Spectrophotometric study on aluminium(III)-Chromazurol S complex formation equilibrium.** Hiroshi NISHIDA (Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020)

Aluminium(III)-Chromazurol S (CAS,  $H_4L$ ) complexes formed in weakly acidic solutions were investigated by spectrophotometry. Aluminium(III) reacted with CAS to form successively 1 : 1 and 1 : 2 complexes in an excess of CAS in the range of pH 4 to 6, and 1 : 1 and 2 : 1 complexes in an excess of aluminium(III) below pH 4. The 2 : 1 complexes  $\{Al_2(OH)L^+, Al_2L^{2+}\}$  and the 1 : 2 complexes  $\{Al(OH)(HL)_2^{4-}, Al(OH)_2(HL)_2^{5-}\}$  found in the present work had been previously misinterpreted as a 1 : 1 complex  $\{Al(HL)\}$  and a 1 : 3 complex, respectively. As 1 : 1 complexes,  $Al(HL)$  and  $Al(OH)_2(HL)^{2-}$  were ascertained in the present work, in addition to  $Al(OH)(HL)^-$  found previously. In the presence of Zephiramine, 1 : 1 complexes  $\{Al(OH)(HL)^-, Al(OH)_2(HL)^{2-}, Al(OH)_3(HL)^{3-}\}$  and 1 : 2 complexes  $\{Al(OH)(HL)_2^{4-}, Al(OH)_2(HL)_2^{5-}\}$  were successively formed in an excess of CAS in the range of pH 4 to 6. However, the cationic and nonionic complexes such as the 2 : 1 complexes and  $Al(HL)$  were not found in the Zephiramine solutions. Also, the 1 : 2 complex  $\{Al(HL)_2^{3-}\}$  was not found in such solutions. The 1 : 2 complexes identified in the present work had been reported erroneously as  $Al(HL)_2^{3-}$ . The formation constants, the hydrolysis constants and the molar absorptivities of these complexes were estimated in the absence and the presence of Zephiramine. The molar absorptivities of the 1 : 2 complexes formed in the Zephiramine solutions were about 3 times greater than those found in the absence of Zephiramine. Based on these results, the 1 : 2 complexes were applied to the spectrophotometric determination of 0.005~0.3 ppm of aluminium(III) in a solution containing  $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  CAS and  $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  Zephiramine at pH 5.4. The apparent molar absorptivity was as large as  $1.33 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  at 620 nm.

(Received March 3, 1991)

### Keyword phrases

Al-Chromazurol S complexes; Al-Chromazurol S complexes in Zephiramine solution; spectrophotometric determination of Al with Chromazurol S.