

ピリジン水溶液中における 8-キノリノールによる アルミニウムの吸光光度定量

西 田 宏*

(1992 年 11 月 6 日受理)

40% v/v ピリジン水溶液中で 8-キノリノールにより, 7 成分までの他の妨害陽イオンの存在下で, 1~61 μg のアルミニウムを選択的に正確に精度よく吸光光度定量した. 発色した試料溶液の 380 nm における吸光度を水を対照として測定し, 与えられた方程式 ($A=ax+b$, A は試料溶液の吸光度, b は共存陽イオンの 8-キノリノール錯体の吸光度とから試験液の吸光度との和, a は検量線から得られたアルミニウム 1.0 μg についての吸光度, x はアルミニウムの量 μg) を x について近似的に解いた. b の値が全く未知であっても, x の解を近似的に求めることができた. この方法の分析操作は簡便で迅速である.

1 緒 言

ピリジン水溶液中における 8-キノリノールによるアルミニウムの吸光光度定量¹⁾, 同じ試薬によるクロロホルムなどの有機溶媒抽出吸光光度法²⁾と比較して, 定量感度はやや低い, 水溶液中で発色できるし, pH 調節の必要がなく操作が簡便で迅速である. しかし, 鉄, 銅, 亜鉛などの多くの共存陽イオンが影響を与える.

そこで, この方法において, 発色した試料溶液の吸光度を水を対照として測定し, アルミニウムの量を近似的に推定できる方法の検討を行った. その結果, 確立した方法によって, 多くの陽イオンの共存下で, 正確に精度よくアルミニウムの量を求めることができた.

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 mol dm^{-3} 塩酸 10 cm^3 を加え水で 1 dm^3 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. 実験にはこれを水で 10 倍にうすめて用いた.

8-キノリノール溶液: 試薬 5 g を酢酸 2 cm^3 に温めて溶解し, 水で 100 cm^3 とした. 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 のガラスセルで測定した.

2.2 実験操作

アルミニウム 1~60 μg を含む試料溶液を採取し, 水で 10 cm^3 にうすめ, 8-キノリノール溶液 1 cm^3 及びピリジン 10 cm^3 を加え水で全量を 25.0 cm^3 とする. この溶液を水を対照として 380 nm における吸光度を測定する. アルミニウム量は, 得られた吸光度と検量線から求めたアルミニウム 1.0 μg についての吸光度 (必要ならば試料溶液にアルミニウム 5~30 μg を添加して標準添加法によって求める) から, 後述する計算法によって求める.

3 実験結果

3.1 定量諸条件の検討及び検量線

ピリジン水溶液中におけるアルミニウム-8-キノリノール錯体の吸収極大は, アルミニウムに対して過剰の 8-キノリノール存在下で 375~380 nm にある¹⁾. 錯体の吸光度は, 8-キノリノール溶液を 0.1 cm^3 以上及びピリジンを 3~15 cm^3 加えたとき, ほぼ一定の吸光度を与えた. 吸光度は発色後 1 分~48 時間を経過してもほぼ一定であった. 本実験では, 種々の陽イオンが共存することを考慮して, 8-キノリノール溶液を 1 cm^3 , ピリジンを 10 cm^3 加えることにした.

以上の基礎的条件の検討結果に基づいて, 実験操作を 2.2 のように定め, これによって検量線を作成した. 検量線はアルミニウム 1~150 $\mu\text{g}/25 \text{ cm}^3$ の範囲にわたってベールの法則に従い, 見掛けのモル吸光係数は $6.3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった.

* 岩手大学工学部応用分子化学科: 020 岩手県盛岡市上田 4-3-5

3・2 計算法及びその検討

試料溶液の水を対照として測定して得られた吸光度を A , 検量線から得られたアルミニウム $1.0\ \mu\text{g}$ についての吸光度を a , アルミニウムの量を $x\ (\mu\text{g})$, 及び共存陽イオンの 8-キノリノール錯体による吸光度と 8-キノリノールによる吸光度との和を b とすると, A は式(1)で与えられる.

$$A = ax + b \quad (1)$$

式(1)で未知数は x と b であり, その解は不定で通常の方法では求めることができない. しかし, A の値は a が既知ならば, x と b の値で決まるので解は存在するはずである. そこで, 次のようにして x 及び b の近似解を求めた.

式(1)の両辺にある値 k を加えると式(2)が得られ, 更にこれより式(3)が得られる.

$$A + k = ax + b + k \quad (2)$$

$$1/(b+k) = 1/(A+k-ax) \quad (3)$$

今, 式(3)の k 及び x に種々のある値 (例えば, 等差級列的に増大する一連のある値でその公差を Δx とする) を与え, それぞれの x 値に対応する $1/(b+k)$ 値を求め, x 値と $1/(b+k)$ 値との間の関係をプロットす

ると, k に与えた値が適切のとき, これらの間には 2 種の良好な相関が見いだされ, 得られたこれらの一次回帰線の交点の x 値と $1/(b+k)$ 値が, 式(3)のこれらの

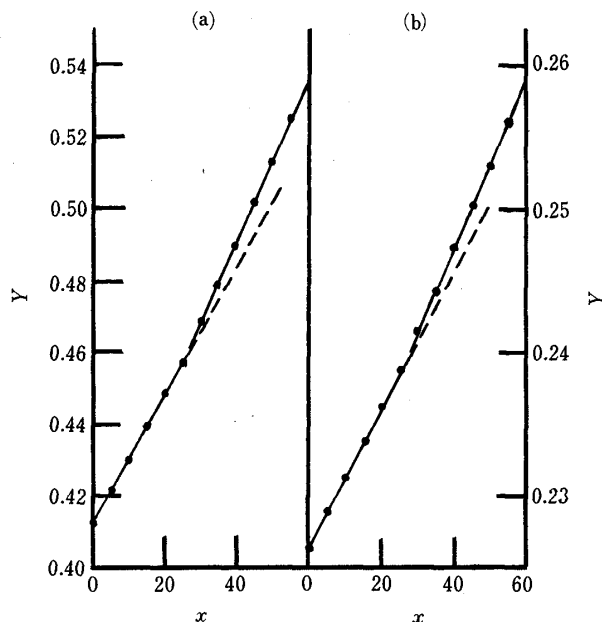


Fig. 2 Relation between Y and x
 k : (a) 2.000, (b) 4.000; Y , A , a and x are the same as those in Fig. 1.

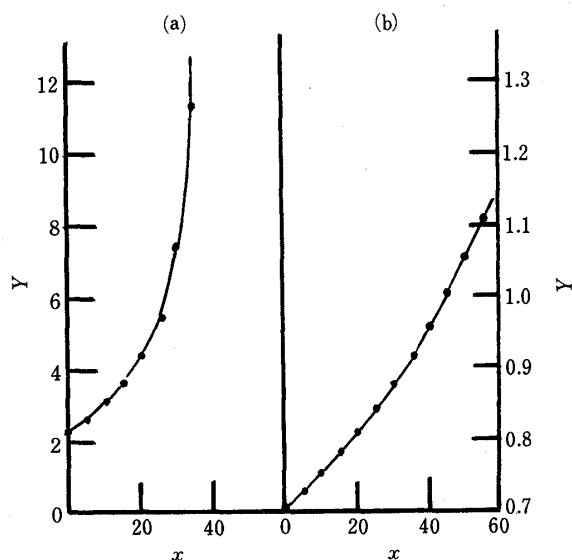


Fig. 1 Relation between Y and x
 $Y = 1/(b+k) = 1/(A+k-ax)$; A (absorbance of sample solution against water) = 0.413; a (absorbance per $1.0\ \mu\text{g}$ of Al obtained from the calibration curve) = 0.00930; k : (a) 0, (b) 1.000; x : amount (μg) of Al

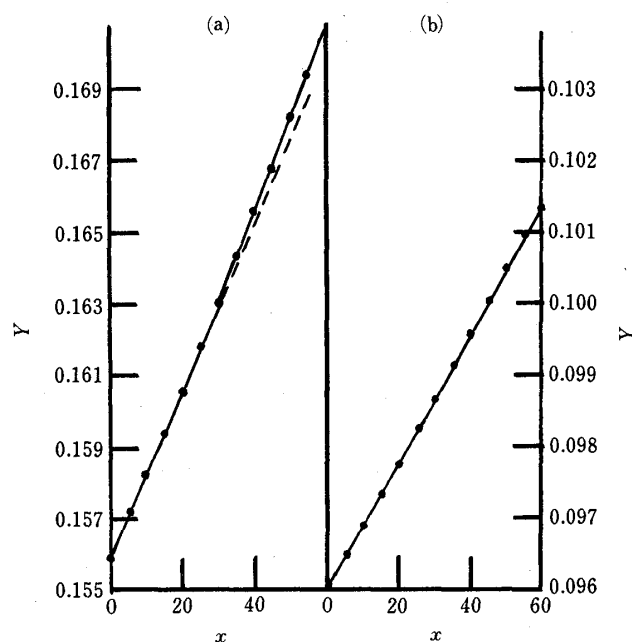


Fig. 3 Relation between Y and x
 k : (a) 6.000, (b) 10.000; Y , A , a and x are the same as those in Fig. 1.

解に極めて近い値であることを見いだした。

以下共存陽イオンの量が比較的少ない場合、アルミニウムの量が多いとき及び少ないときの二つの実例によって計算手順を示す。共存陽イオンの量が多い場合も、これらの手順に準じてアルミニウムの量を求めることができる。

式(3)において、 $A=0.413$, $a=0.00930$ とアルミニウムが比較的多いと予想されるときは、まず k の最適値と x の解の概算値を求め、この結果を用い x の解を求めた。

式(3)において、 $k=0\sim 10$ の値を与え、各々の k 値において、 x に 0, 5, 10, $\dots$, 55 ($\Delta x=5$) の値を代入して $1/(b+k)$ 値を計算し、得られた $1/(b+k)$ 値と x 値との間の関係をプロットした結果を Fig. 1~3 に示す。これらの間の関係は、 $k=0\sim 1$ では曲線で与えられるが、 $k>2$ では 2 種の直線 (相関係数 $r=0.9995\sim 0.99994$) で与えられ、二直線間でのこの配の差は k 値の増大とともに減少し、 $k=10$ のときはその差がほとんどなかった。 $k=2\sim 6$ のとき、直線の交点の x 値は 27 で、 x の正解値 (26) より高目の値を与えた。これは交点付近でも、 $1/(b+k)$ と x 値の間の関係は曲線であるためである。以上の結果によって、 x の解は $x=20\sim 30$ の間にあることが分かったので、 $k=2$ とし、 x に $20\sim 32$ ($\Delta x=1$, 数列のなかばの項に x の解の概算値を含むようにする) の値を代入し、同様に計算して $1/(b+k)$ 値と x 値との間の関係をプロットした結果を Fig. 4 に示す。これらの間の関係は二種の直線 ($r=0.99996\sim 0.99998$) で与えられ、その交点から解として $x=26$ を得た。又、 $x=20\sim 25$ 及び $x=27\sim 32$ として得られた一回帰式を x について解き、 $x=26.0_3$

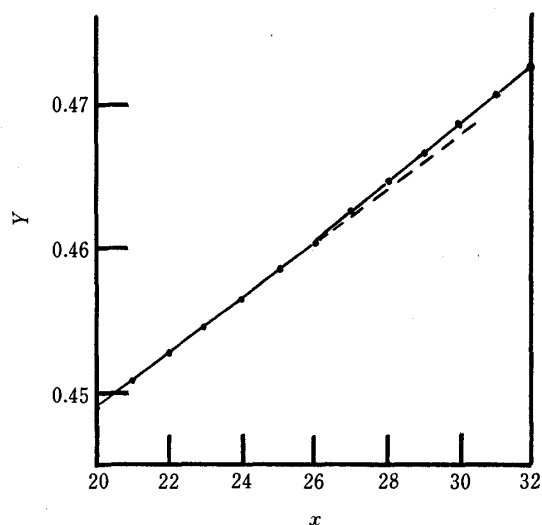


Fig. 4 Relation between Y and x

k : 2.000; Y , A , a and x are the same as those in Fig. 1.

を得た。なお、 $k=0.3\sim 1$ として計算したところ、全く同様に $x=26.0$ を得た (Table 1, 試料 No. 1 参照)。

次に、 $A=0.155$, $a=0.00930$ と、アルミニウム量が少ないと予想される場合の計算手順を示す。式(3)において、 $k=0$ とし、 x に 0, 0.2, 0.4, $\dots$, 2.4 ($\Delta x=0.2$) の値を与え、同様に $1/(b+k)$ 値と x 値との間の関係をプロットした結果を Fig. 5(a) に示す。二直線間の交点が $x\approx 1$ にあるようであるが判然としなかった。そこで、 $k=-0.055$ として同様に計算し、 $1/(b+k)$ 値と x 値との間の関係をプロットした結果を Fig. 5(b) に示す。これらの間の関係は 2 種の直線 ($r=0.9996\sim 0.9997$) で与えられ、その交点から解として $x=1.0$

Table 1 Determination of aluminium in synthetic sample solution

No.	Al taken/ μg	Foreign cation added/ μg								Al found [†] / μg
		Fe(III)	V(V)	Ti(IV)	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	Mo(VI)	Other cation	
1	26.0	25	2.5	5	2.5	2.5	—	—	—	$26.0_3 \pm 0.01$
2	25.0	25	2.5	5	2.5	2.5	—	—	—	$25.0_6 \pm 0.02$
3	5.0	200	3	2	50	5	10	2	—	$5.0_6 \pm 0.02$
4	1.0	20	—	—	5	—	—	—	Be(II)5	0.99 ± 0.02
5	61.0	1	—	1	—	—	1	—	Mn(II)1 Pb(II)1	$61.0_5 \pm 0.02$
6	6.0	300	5	5	50	10	10	5	—	$6.0_2 \pm 0.01$
7	6.5	50	5	5	300	10	10	5	—	$6.5_3 \pm 0.02$
8	7.3	50	5	5	50	10	300	5	—	$7.2_7 \pm 0.02$
9	4.2	50	2.5	100	5	5	5	2.5	—	$4.2_0 \pm 0.01$
10	1.0	300	—	—	50	—	10	—	—	$1.0_3 \pm 0.05$

[†] Average of five or seven determinations with standard deviation

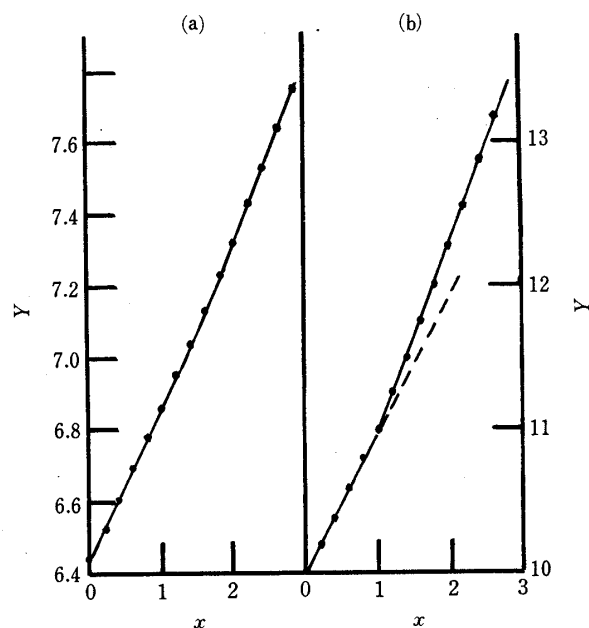


Fig. 5 Relation between Y and x

$Y=1/(b+k)=1/(A+k-ax)$; $A=0.155$; $a=0.00930$;
 k : (a) 0, (b) -0.055

を、又、 $x=0\sim 0.8$ 及び $x=1.2\sim 1.8$ として得られた一回帰式を x について解いて、 $x=0.99_0$ を得た。なお、 $k=-0.06\sim -0.100$ として同様に計算したところ、解として $x=0.99\sim 1.00$ が得られた (Table 1, 試料 No. 4, アルミニウム採取量: $1.0\ \mu\text{g}$)。 x と Δx の値が小さいときは、最初解の概算値を求める必要はなかった。

3.3 合成試料中のアルミニウムの定量

アルミニウムに対して種々の陽イオンを加えて合成試料溶液をつくり、2.2 実験操作によって試料溶液を発色させ、3.2 計算法に準じてアルミニウム量を求めた結果を Table 1 に示す。 $1\sim 61\ \mu\text{g}$ のアルミニウムを、回収率 $99\sim 103\%$ 、相対標準偏差 $0.03\sim 5\%$ で、それぞれ $300\ \mu\text{g}$ までの鉄、銅、亜鉛、ニッケルなど 3~7 種の陽イオンの共存下で、分離しないで簡便に定量することができた。この結果により、本法によると、共存イオンの種類とその吸光係数が未知であっても、アルミニウムの定量が可能と考えられる。又、同様の方法によって、これらの試料溶液中の鉄、銅、亜鉛、ニッケルなども定量することができる。

3.4 考 察

Fig. 1(a) に見られるように、 $k=0$ のとき、 $1/b$ の値は x の値の増大とともに増大するが、その増大率は

$x<25$ のときより $x>25$ の範囲で目立って増大する。この傾向は Fig. 2~Fig. 4 に見られるように、 $k=2\sim 6$ の場合も同様であった。この傾向が成立つ理由は次のように考えられる。

式 (1) において、 x 及び b の解をそれぞれ x_0 及び b_0 とすると、 A は式 (4) で与えられる。

$$A=ax_0+b_0 \quad (4)$$

式 (4) を式 (3) に代入して式を整理すると式 (5) を得る。

$$\begin{aligned} 1/(b+k) &= 1/\{(b_0+k)-a(x-x_0)\} \\ &= \{1/(b_0+k)\} \times [1/\{1-(a/b_0+k)(x-x_0)\}] \end{aligned} \quad (5)$$

$c=a/(b_0+k)$ とし、 $c\ll 1$ 、 $c(x-x_0)\ll 1$ とすると式 (5) から式 (6) を得る。

$$\begin{aligned} Z &= (b_0+k)/(b+k) \\ &\doteq \{1+c(x-x_0)+c^2(x-x_0)^2+c^3(x-x_0)^3+\dots\} \end{aligned} \quad (6)$$

式 (6) において、 $x<x_0$ の範囲では、べきの値が奇数の項は負数となるので、 $x>x_0$ のときより、 x 値の増大による Z 値の増大率は小さくなると考えられる。

今、式 (6) において、 $a=0.00930$ 、 $b_0=0.1712$ 、 $x_0=26.0$ 、 $k=0\sim 3$ としたとき (Fig. 1~Fig. 2 参照)、 x 値と Z 値との間の関係を調べた結果を Fig. 6 に示す。いずれの場合も、 $x<26.0$ のときより、 $x>26.0$ のときのほうが、 x 値に対する Z 値の増大率は大きかった。 k 値の増大とともに、これらの関係において直線性が増大したが、これは式 (6) において、 k 値の増大とともに c 値が減少するためである。 $k=2\sim 3$ のとき、 $x=26.0$ を通る 2 種のこう配の異なるほぼ直線関係が得られた。従って、 k 値が適切なとき、二つの回帰線の交点が x の近似解を与えらる。

Fig. 1~Fig. 3 によって x の解の概算値を求め、更に Fig. 4~5 によって x の解を求めるときは、 Y と x の関係は本質的には式 (3) による曲線のため、解の予想値を中心として、式 (3) の x に与える値の範囲と Δx 値を小さくして、解の誤差を少なくするようにした。

Fig. 2(a) の結果から、 $x=27$ を解の予想値とすると $ax/(A+k)\doteq 0.1$ を得る。この結果を利用すると、 x の解の値が予想できるときは、この関係から k の最適値を求めることができるので、計算を簡便化することができた。たとえば、Fig. 4(a) で $x=1$ を解の予想値とすると、上式によって $k=-0.06$ が得られた。

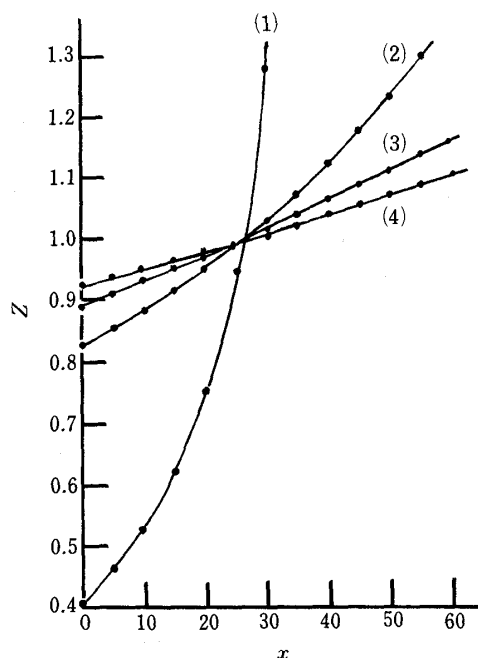


Fig. 6 Relation between Z and x value

$Z = (b_0 + k) / (b + k) = 1 / \{1 - c(x - x_0)\}$, $c = a / (b_0 + k)$;
 $a = 0.00930$, $b_0 = 0.1712$, $x_0 = 26.0$; k : (1) 0, (2) 1.0,
 (3) 2.0, (4) 3.0

本法によると、得られた x の解の値の変動は、Table 1 に見られように小さい。例えば Fig. 4 において、 $A = 0.413 \pm 0.010$ のとき、得られた解は $x = 26.0_3 \pm 0.006$, $(b + k) = 2.171 \pm 0.010$ で、 A 及び $(b + k)$ 値の変動と比較して x 値の変動が少なかった。

このように本法によると、全く正確な解は得ることが不可能であるが、アルミニウムの定量に十分利用できる近似値は得ることができたと考えられる。本法は、吸光度を多くの波長において測定し、得られた多元一次方程式を解く方法^{3)~6)}と比較して、多成分の同時定量はできないが、共存する成分が全く未知であっても、目的成分を定量できる特長を有する。

又、本法によると、から試験液は不要であり、特にから試験液の吸光度が pH 値や共存イオンによって影響を受ける場合などに有効であり、8-キノリノールのような非選択的試薬の選択性と用途を著しく増大させることが可能と考えられる。今後は更に計算方法の簡便化と吸光光度法など光分析の分野での目的成分の定量、同定などのための解析に本法を利用するほか、重複したクロマトグラムの解析など他の分野への本法の利用が期待される。

文 献

- 堀内芳蔵, 西田 宏: 分析化学, **19**, 830 (1970).
- H. Onishi: "Photometric Determination of Traces of Metals", Part IIA, p.31 (1985), (J. Wiley & Sons, Inc., New York).
- 重松恒信: "無機応用比色分析 6", 応用比色分析編集委員会編, p. 32 (1979), (共立出版).
- 田中誠之, 大場琢磨, 戸田昭三: "実例を中心とした赤外吸収スペクトル法, 基礎と応用", p. 218 (1971), (廣川書店).
- C. W. Brown, P. F. Lunch, R. J. Obremski, D. S. Lavery: *Anal. Chem.*, **54**, 1472 (1982).
- H. Dong, M. Jiang, G. Zhao, M. Wang: *Anal. Sci.*, **7**, 69 (1991).



Spectrophotometric determination of aluminium with 8-quinolinol in an aqueous pyridine solution. Hiroshi NISHIDA (Department of Applied Chemistry and Molecular Science, Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020)

Aluminium reacts with 8-quinolinol to form a light-yellow soluble complex with a maximum absorption at 380 nm in a 40% v/v aqueous pyridine solution. The color development of the complex was applied to a spectrophotometric determination of aluminium. Beer's law holds for 1~150 μg of aluminium in 25 cm^3 ; the apparent molar absorptivity at 380 nm is $6.3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In the presence of interfering foreign cations (such as iron, copper and zinc) aluminium can be successfully determined by measuring the absorbance of a sample solution against water at 380 nm and by solving a given equation, $1/(b+k) = 1/(A+k-ax)$, for x , where A is the absorbance of the sample solution, b the sum of their absorbances for 8-quinolinol complexes of foreign cations and 8-quinolinol, a the absorbance per 1.0 μg of aluminium obtained from the calibration curve; x is the amount (μg) of aluminium, and k is any value. When a suitable value is given for k , an approximate value of x can be graphically estimated from the correlation between the x values and the $1/(b+k)$ values obtained by substituting some arithmetically increasing values into x for the equation. Although by using this calculation approach it

is impossible accurately estimate the value of x , a reasonable good approximation can be obtained. By the proposed method, in the presence of interfering foreign cations up to seven components (such as iron, copper and zinc) 1~61 μg of aluminium in synthetic sample solutions can be selectively determined with recoveries of 99~103% and a relative standard deviation of 0.03~5% without any interference from thier foreign cations. The analytical procedure of this method is both simple and fast.

(Received November 6, 1992)

Keyword phrases

spectrophotometry of Al with 8-quinolinol in aqueous pyridine solution; selective determination of Al with 8-quinolinol; spectrophotometry without using reagent blank solution; selective spectrophotometry by using approximate solution of indeterminate equation.
