

原理

Eriochrom cyanine R (ECR) は、pH 2-3 の範囲でアルミニウムと着色した複合体を形成する。しかしこの pH では、試薬自体の色も妨害する。

複合体形成後の溶液の pH を 6 に調整すると、試薬の色が消えて、複合体の色のみが残るのでこの色を測定する(535 nm)。

妨害元素は Fe(III), Cu(II), Mn(II), F⁻ など。

Fe(III) はアスコルビン酸で還元し、Cu(II) はチオ硫酸ナトリウムで還元すれば妨害を除去できる。本試験地の場合、抽出液中の Cu 濃度は非常に低いと考え、チオ硫酸ナトリウム還元は行わなかった。

アルミニウムの定量は ICP などの機器を使用すれば迅速に行うことができるが、これらの機器は非常に高価であり、通常の研究室では容易には使用しがたい。分光光度法ならば、ほとんどの化学系実験室で行うことができるので、本方法を検討してみた。

実験方法

試薬

0.075 % ECR : ECR 0.19 g を 250 ml の超純水に溶解した。

0.1 N 酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 4.0)

0.1 N 酢酸ナトリウム: 酢酸ナトリウム 1.64 g を 200 ml の超純水に溶解した。

0.1 N 酢酸: 氷酢酸 (17.4 規定) 5.74 ml を 1 l の超純水に溶解した。

0.1 N 酢酸と 0.1 N 酢酸ナトリウム を 4:1 の割合で混合すると pH 4.1 となる。これにさらに 0.1N 酢酸を添加して pH4.0 とした。

1% アスコルビン酸溶液: アスコルビン酸 1 g を超純水 100 ml に溶解した。

ヘキサメチレンテトラミン緩衝液 (pH6.0)

ヘキサメチレンテトラミン 150 g を約 500 ml の超純水に溶解した後、6 N HCl で pH を 6.0 に調節し、水を加えて 1000 ml に希釈する。

発色操作

50 ml のメスフラスコに 25 ml の蒸留水 を採る。

0.2 - 20 μ g 相当量のアルミニウムを含む試料液を 1 ml 添加した。

(本研究の置換酸度測定抽出液の場合は、pH 4.0 の酢酸緩衝液で 20 倍に希釈した溶液を 1 ml 採取した。) これに 1 %アスコルビン酸溶液 2ml を添加した。

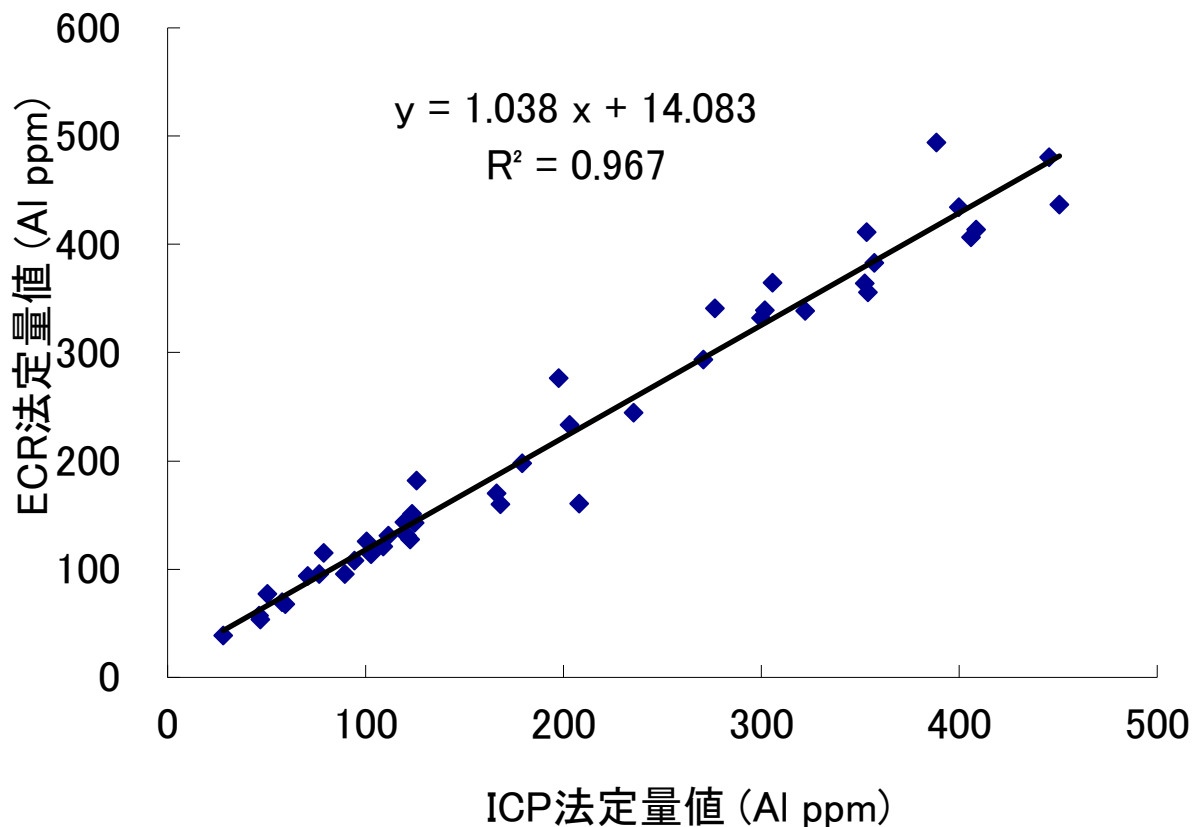
銅の妨害を除くためには 0.25 ml の 15%チオ硫酸ナトリウムを添加するが、本研究では行わなかった。5 分間静置後 0.75 % ECR 2.5 ml を添加し、さらに 5 分間静置後、ヘキサメチレンテトラミン緩衝液 (pH6.0) 10 ml を添加し、水で 50ml にフィルアップした。

510, 535, 560 nm の吸光度を測定し、ベースライン補正をした 535nm 吸光度 : A535 - 1/2 (A510 + A560) を算出し、補正吸光度によって検量線を作成した。

検量線の作成

アルミニウム標準液を酢酸緩衝液(pH4)で希釈して、20, 16, 12, 8, 4, 0 ppm とした。

この溶液 1 ml を上記と同様に発色させ、535nm における補正吸光度を求め、検量線を作成した。



ECR法とICP法によるAl定量値の比較

有機錯体アルミニウムと遊離アルミニウムの分離定量

5ml のピペットチップにシリカウールを詰め、その上に約 1ml のキレックス 100 樹脂をのせる。

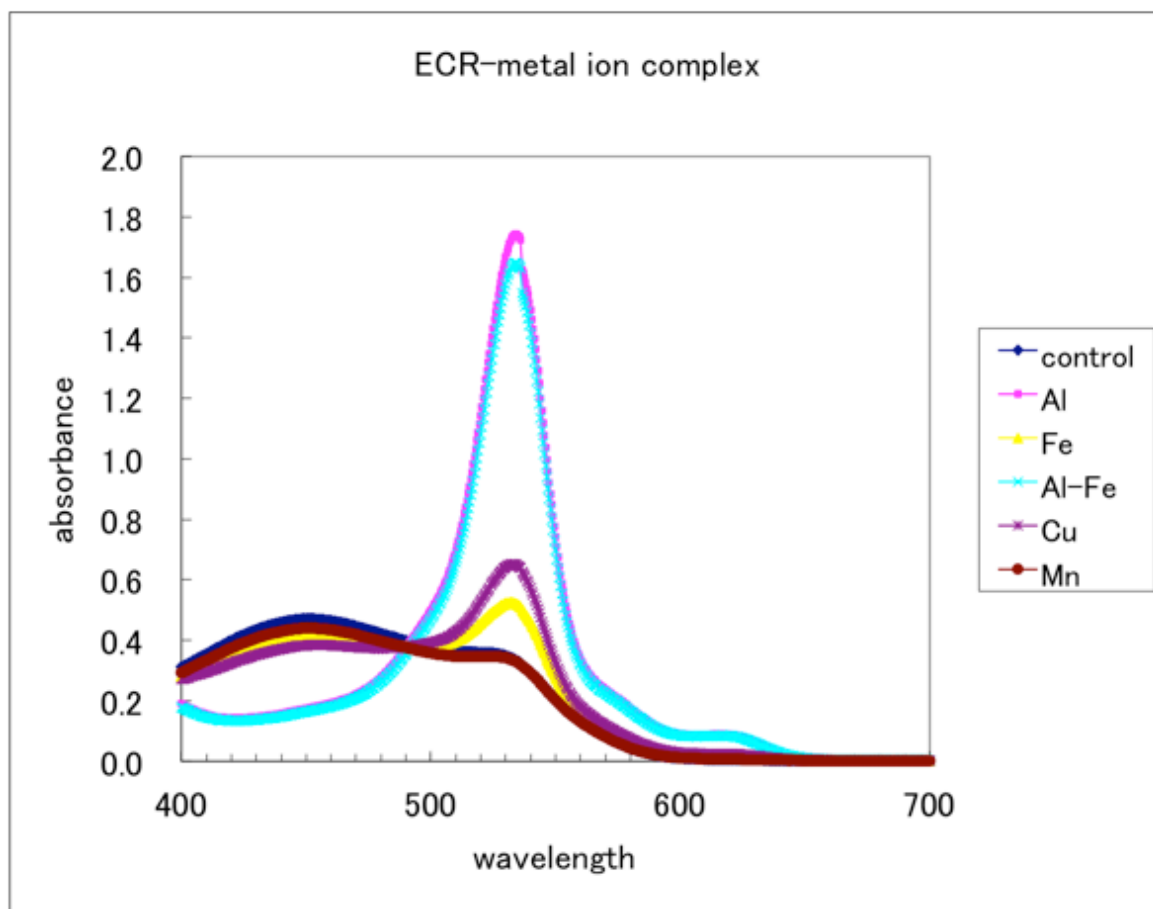
pH 4.0 酢酸緩衝液約 10ml を流してコンディショニングする。

試料液 10ml (アルミニウム 20ppm 以下) をカラムに通過させる。最初の溶離液 5ml を捨て、続く 5ml を集める。

遊離のアルミニウムイオンはキレックスに吸着され、有機錯体アルミニウムは通過する。

溶離液中のアルミニウム含量を測定すれば、有機錯体アルミニウムを求めることができる。

カラムに吸着された遊離アルミニウムは 0.01 N 過塩素酸で溶離した後定量することができる。



方法

水 5 ml

10 ppm イオン溶液 0.4 ml

1% アスコルビン酸 0.4 ml

0.75 % ECR 0.5 ml

15%ヘキサメチレントリアミン (pH 6.2) 緩衝液 2 ml

700 ~400 nm の吸収スペクトルを測定

本実験は、私の研究室の卒業生、河方敏志君（2004年度）の卒論に際して行ったものである。