

## 7-12 アルミニウムイオンの定量

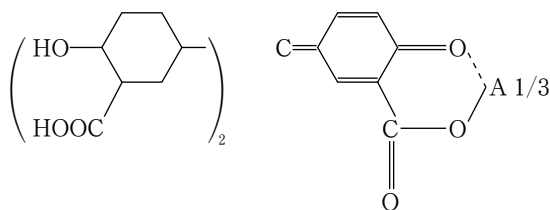
### 〔現地処理〕

試料 1 l につき硫酸 (1+1) 3 ml を加えたものを試験室に送る。

### (1) アルミノン法による定性

#### 〔原理〕

アルミニウムイオンが、アウリントリカルボン酸アンモニウム (アルミノン) と赤色キレートを形成する。



鉄イオンが妨害するので、臭素水で酸化しアルカリ性として水酸化物として除去する。

#### 〔試薬〕

- ① 飽和臭素水
- ② 5%水酸化ナトリウム溶液
- ③ 5%塩酸
- ④ 25%酢酸アンモニウム溶液
- ⑤ 0.1%アルミノン溶液：アウリントリカルボン酸三アンモニウム〔アルミノン：(HOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> C：C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COONH<sub>4</sub>)：O=473.44〕0.1 g を水にとかして 100 ml とする。
- ⑥ 炭酸アンモニウム溶液：炭酸アンモニウム（特級）16 g を 5 N アンモニア水 20 ml に水 80 ml を加えた溶液に溶解する。

#### 〔試験操作〕

現地処理した試料 5 ml に、飽和臭素水 2~3 ml を加え、煮沸し、過剰の臭素を除去後、5%水酸化ナトリウム溶液 1~2 ml を加え加温後冷却してろ過し、そのろ液に 5%塩酸を加えリトマス紙で中性まで中和し、さらに 5%塩酸 5 ml を加える。この液に 25%酢酸アンモニウム溶液 5 ml および 0.1%アルミノン溶液 5 ml を加え、5 分間放置後、炭酸アンモニウム溶液 2 ml を加えるとき、赤変するか、あるいは赤色沈殿を生ずればアルミニウムイオンが存在する。

### (2) リン酸塩による重量法

#### 〔原理〕

鉄を分離したのち、リン酸一水素二アンモニウムを

加え、アルミニウムイオンをリン酸アルミニウムとし沈殿させ、AlPO<sub>4</sub>として秤量する。アルミニウムの濃度が大きいときに適し、少量の場合には比色法が良い。鉄の重量法の操作の途中から分岐して本定量に用いるが、すでに試料中にリン酸塩を含有しているものが多いので、水酸化アルミニウムとして沈殿させるよりもむしろリン酸アルミニウムとして沈殿させる方が誤差が少ない。

#### 〔試薬〕

- ① 塩酸（濃）
- ② 5%塩酸
- ③ 塩化アンモニウム溶液：塩化アンモニウム 10.5 g を水に溶かして 100 ml とする。
- ④ アンモニア水（4→10）：炭酸不含
- ⑤ 炭酸アンモニウム溶液：炭酸アンモニウム 20 g およびアンモニア水 20 ml を水に溶かして 100 ml とする。
- ⑥ 酒石酸
- ⑦ 硫化アンモニウム溶液：10%アンモニア水に硫化水素を飽和し、さらにその 2/3 容のアンモニア水を加え褐色びんに保存する。
- ⑧ リン酸一水素二アンモニウム
- ⑨ メチルオレンジ試液
- ⑩ 10%アンモニア水
- ⑪ 25%酢酸アンモニウム溶液
- ⑫ 10%塩酸
- ⑬ 5%硝酸アンモニウム溶液

#### 〔試験操作〕

- ① この操作は、鉄イオンの重量法の前処理と同じである。

現地処理をほどこした試料をアルミニウムとして約 50 mg を含む液量を正確にとり、これを塩酸性として、白金皿で蒸発乾固し、塩酸の臭気がほとんどなくなるまで 1 時間、これをつづける。冷後塩酸 2 ml をもって固形物をぬらし、噴射びんを用い、水で内容物を洗い落とす。これを加温して可溶性塩類をとかし、傾斜により上清液をろ別する。沈殿にはふたたび塩酸および熱湯を注いで水浴上でかきませたのち、前同様にろ過する。残った沈殿は 5%塩酸でろ紙上にうつし、沈殿を塩酸で無色となるまで洗う。沈殿はケイ酸である。ろ液および洗液を合し、白金皿または良質の磁製蒸発皿で塩化アンモニウム溶液を加え、つぎに炭酸不含のアンモニア水（4+10）をできるだけ過量をさけて加え、沈殿を生ぜしめ、ろ過して塩酸に溶かし、アンモニア水（4+10）を加え、この操作をくり返して沈殿をよく洗ったのち、これを塩酸に溶かす。なお試

料が硫酸カルシウムを主成分とするときには、先に分離したケイ酸分を、フッ化水素で処理し、その残渣を焦性リン酸カリウムとともに熔融し、これを少量の水に溶かしたものを合する。

この際、その溶液中に沈殿を生じて、これを考慮することなく、溶液が微かに混濁するまで塩化アンモニウム溶液および炭酸アンモニウム溶液を加える。この際、終末点付近においては、なるべく希釈して加え、試薬の過量を加えないよう注意する。つぎに徐々に加熱し沸騰させ、二酸化炭素を完全に駆逐したのち、なお短時間加熱を続け、析出した沈殿をろ別し、熱湯で洗う。このろ液にアンモニア水(4+10)を加え、もし沈殿が生じたら、これをろ別して塩酸にとかし、さらに1回、アンモニア水(4+10)を加えて沈殿させる。

両沈殿を合したのものには、試料中のアルミニウム、鉄の全量、リン酸およびヒ酸イオンを含む。

沈殿を塩酸に溶かし、アンモニア水(4+10)を加えてもはや沈殿が生じなくなるのに必要な量の酒石酸を加える。つぎに硫化アンモニウム溶液で、鉄を沈殿させ、ろ過し、硫化アンモニウムおよび塩化アンモニウム溶液を含む水でよく洗う。ろ液および洗液はアルミニウムの重量法に用いる。

② ろ液および洗液を合せ、今までに使用した塩酸の量よりもやや多量の硫酸を加え、分離する硫黄を煮沸凝固させてからろ過する。

ろ液を白金皿で蒸発乾固させ静かに加熱し、アンモニウム塩を揮散させながら炭化し、さらに加熱をつづけ、大部分灰化し、その灰分に塩酸を加え、暫時加熱後水を注いでろ過し、水で十分洗浄する。そのろ液および洗液に水を加えて約200 mlとなし、リン酸一水素アンモニウム1 gおよびメチルオレンジ試液2滴を加え、10%アンモニア水で弱アルカリ性とし、さらに10%塩酸でメチルオレンジ淡紅色となし、つぎに25%酢酸アンモニウム溶液30 mlを加え、数分間煮沸し、1~2時間静置後ろ過する。温5%硝酸アンモニウム溶液で塩化物イオンの反応を認めなくなるまで洗った後、沈殿を強熱し、リン酸アルミニウム( $\text{AlPO}_4$ )として秤量する。

〔計 算 式〕

$$\text{Al}^{3+}(\text{mg}/l) = \frac{1,000 \times W \times 0.22116}{V}$$

W: リン酸アルミニウム( $\text{AlPO}_4$ )秤量値(mg)

V: 試料採取量 (ml)

### (3) クロムアズロール S による比色法

〔原 理〕

クロムアズロール S (Chrome Azurol S, Mordant Blue 29) と、アルミニウムイオンの呈色反応を利用する。この方法は、鉄の共存でも定量出来る。

〔試 薬〕

① 1%アスコルビン酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )溶液:

② 酢酸緩衝液 (pH 4.60): 酢酸ナトリウム( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 49.5 g を 100 ml の水に溶かし、20.4 ml の氷酢酸を加え、水を加えて全量を 200 ml とする。用時、その 5 ml をとり、25 ml に希釈すれば酢酸緩衝液 (pH 4.60) となる。

③ 10%水酸化ナトリウム

④ メチルオレンジ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$ ) 指示薬: 0.1%水溶液

⑤ 2%チオ硫酸ナトリウム溶液

⑥ クロムアズロール S 溶液: クロムアズロール S (Chrome Azurol S, (Mordant Blue 29)) 0.165 g を水に溶かして全量を 100 ml とする。

⑦ アルミニウム標準溶液: 硫酸アルミニウム、カリウム (カリ明バン (特級),  $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ) 8.792 g をメスフラスコ中で水を加えて 1,000 ml とし、これを保存用標準原液とする ( $500 \mu\text{g Al}^{3+} = 1 \text{ ml}$ ) 用時、この 10 ml をとり、メスフラスコにて水を加えて 500 ml とし、これをアルミニウム標準溶液 ( $1 \text{ ml} = 10 \mu\text{g Al}^{3+}$ ) とする。

〔試験操作〕

現地処理した試料を 1~35  $\mu\text{g Al}$  を含むような液量を正確にとり、25 ml の比色管に入れ、これに 1%アスコルビン酸溶液 1 ml、酢酸緩衝液 5 ml を加え、さらに 10%水酸化ナトリウム溶液の必要量を加える。(この 10%水酸化ナトリウムの必要量は、あらかじめ試料を上記のとおり操作し、メチルオレンジ指示薬中性まで中和するのに必要な 10%水酸化ナトリウム溶液の液量を測定しておく) 中和後、水を加えて、おおよそ 20 ml とする。2%チオ硫酸ナトリウム溶液 1 ml、クロムアズロール S 溶液 2 ml を加えて全量を 25 ml とし、試験溶液とする。

発色後 10 分以内に分光光度計を用い、567.5 nm 吸光度を測定する。

アルミニウム標準溶液系列 10, 20, 30, 40, 50  $\mu\text{g Al}^{3+}/25 \text{ ml}$  を同様に操作し、また、水を同様に操作して、空試験溶液とし、空試験溶液の吸光度を試験溶液および標準溶液の吸光度から差引いて、検量線により試験溶液 25 ml 中のアルミニウムイオン量 ( $\mu\text{g}$ )

を求める。

〔計 算 式〕

$$\text{Al}^{3+}(\text{mg}/l) = \frac{W}{V}$$

W：試験溶液 25 ml 中に含まれるアルミニウムイオンの全量 (μg)

V：試料採取量 (ml)

(4) 原子吸光法による定量

〔原 理〕

アルミニウムイオンは、熱解離し難く、アセチレン—空気炎での原子吸光度の測定は困難であるので亜酸化窒素—アセチレン炎を用いる。アルカリ性で水酸化ジルコニウムと共沈させ、これを塩酸に溶かして 309.3nm の吸収を測定する。水酸化ジルコニウムによる共沈濃縮では、アルミニウムのほか、鉄、マンガ、銅なども共沈する。

〔試 薬〕

① 塩 酸

② ジルコニウム溶液：オキシ塩化ジルコニウム (特級,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 322.24$ ) 3.5 g を水に溶かし、100 ml とする。(1 ml ≒ 10 mg Zr)

③ 10%アンモニア水

④ 2 N 塩酸

⑤ アルミニウム標準溶液：アルミニウム金属線 (分析用) 1.000 g に水 10 ml を加え、水酸化ナトリウム (特級) 5 g を加えて溶解し、水でうすめて約 800 ml とし、塩酸で中和し、1,000 ml メスコルベンにうつし、0.1 N 塩酸を加えて標線に至らしめて標準原液とする。(標準原液 1 ml = 1mg  $\text{Al}^{3+}$ ) 更に、標準原液 10 ml をとり、水を加えて正確に 100 ml とし、アルミニウム標準溶液とする。(標準溶液 1 ml = 0.1mg  $\text{Al}^{3+}$ )

〔器具および装置〕

ガラス電極 pH メーター一式

原子吸光分光光度計 (高温バーナー) 一式

〔試 験 操 作〕

① アルミニウムとして 0.25~1 mg 程度を含む試料 (現地処理をしたもの) をとり、必要ならば塩酸を加えて、pH 1 程度の酸性とし、ジルコニウム溶液 1.0 ml を加えかきまぜながら 10%アンモニア水で pH メーターを用いて pH 9 に調整して、水酸化ジルコニウムの沈殿を生成させる。よくかきまぜ放置して、沈殿の沈降をまつ。

② ろ紙 (5 種 A) を用いて沈殿をろ別し、水で洗浄する。沈殿を熱 2 N 塩酸約 20~30 ml で溶かし、50

ml メスフラスコに洗い込み、冷後水を加えて、標線までうすめ、試験溶液とする。

水を用いて①、②と同様に操作して、空試験溶液とする。

③ アルミニウム中空陰極ランプを点灯し、安定したのち、亜酸化窒素アセチレン炎を用いて、309.3 nm の波長で吸光度を測定する。空試験溶液の吸光度を補正し、試験液中のアルミニウムイオン量 (mg  $\text{Al}^{3+}$ ) を求める。

④ アルミニウム標準溶液 2.5~10 ml を正確に段階的にとり、操作①、②と同様に操作して、最終液量を 50 ml とし、0.25 mg/50 ml・ $\text{Al}^{3+}$  ~ 1 mg/50 ml・ $\text{Al}^{3+}$  の標準試験溶液系列をつくり、③と同様に空試験溶液の吸光度を補正して、それぞれの吸光度を求め、検量線を作製する。

〔計 算 式〕

$$\text{Al}^{3+}(\text{mg}/l) = \frac{W \times 1,000}{V}$$

W：試験溶液 50 ml 中のアルミニウムイオンの全量 (mg)

V：試料採取量 (ml)

7-13 総クロムの定量

(1) ジフェニルカルバジド法による比色法

〔原 理〕

ジフェニルカルバジドと 6 価クロムが、0.05~0.5 N の硫酸溶液中で反応して生ずる赤紫色を比色定量する方法である。

〔試 薬〕

① 鉄標準溶液：鉄明バン  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$  8.634 g に 2 N 硫酸 5 ml および水 100 ml を加えて溶かし、水を加えて 1,000 ml とし、鉄標準原液とする。

鉄標準原液 1 ml = 1,000 μg Fe

② 10%亜硝酸ナトリウム溶液：使用のつど調製

③ クロム標準溶液：重クロム酸カリウム (分析用)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1.132 g を、水酸化ナトリウム溶液 (1→10) 1 滴および水 500 ml に溶かし、1,000 ml のメスフラスコ中で水を加えて標線までうすめ、これを保存用標準原液とする。標準原液 10 ml をとり、メスコルベンにて、0.2 N 硫酸を加えて 1 l とし、これをクロム標準溶液とする。

(クロム標準溶液 1 ml = 4 μg Cr)

④ ピロリン酸ナトリウム溶液：ピロリン酸ナトリウム,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  3 g または  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  5 g を水に