

curve was linear over the range of 0.05 to 1 ppb lead, and the error was 8% at 0.5 ppb lead, although the interferences of coexisting elements were larger compared with the cases using an HMDE.

(Received Jan. 31, 1977)

Keywords

Differential pulse anodic stripping voltammetry

Glassy carbon electrode

Hanging mercury drop electrode

Trace heavy metals in water

ジメチルホルムアミド及びジメチルホルムアミド-水混合溶媒中におけるグリオキサールジチオセミカルバゾンの錯形成挙動とそのパラジウム(II)の吸光光度定量への応用

星 座, 四ッ柳 隆夫, 青村 和夫*

(1977 年 3 月 3 日受理)

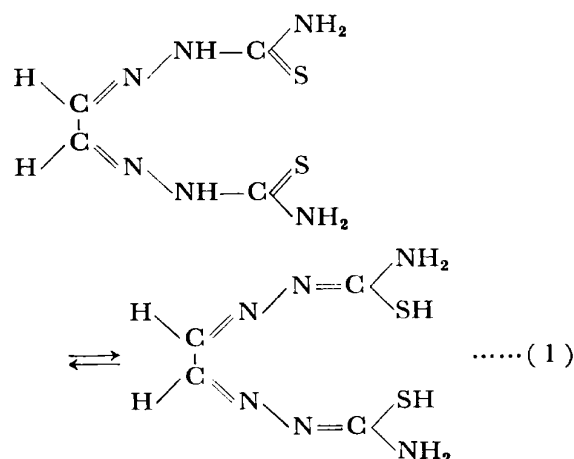
ジメチルホルムアミド (DMF) 及び 60%(v/v) DMF-水混合溶媒中におけるグリオキサールジチオセミカルバゾン (GDS) のニッケル, 銅, 亜鉛, カドミウム及びパラジウム錯体について, その組成 (M : GDS = 1 : 1), 吸収スペクトル及び錯形成 pH 条件などを明らかにし, GDS の吸光分析試薬としての可能性を論じた. 更に, これらの検討に基づき, 極めて選択的なパラジウムの吸光光度法を提案した.

1 緒 言

吸光分析法の長所は, 簡便に微量分析を行いうる点にある. 近年, 分光光度計の感度が飛躍的に向上し, 今日では, 吸光度フルスケール 0.01 を持ち, その 10% レベルを高い精度で測定できる装置を容易に入手できるようになった. この装置とモル吸光係数 10^5 のオーダーの試薬 (ピリジルアゾ系色素¹⁾やポルフィリン化合物²⁾³⁾など) とを組み合わせると, 前処理濃縮なしで 10^{-11} モル/ml レベルの超微量分析を簡単に実施できることになる. 一方, 超微量成分ではない金属を対象とする場合には, 高感度分光光度計とモル吸光係数 $\sim 10^3$ レベルの試薬を使用して十分な感度で定量できるわけである. 従って, 感度は低くても, 優れた選択性を持つ試薬の開発は今後大きな意義を持つことになる. このような観点からすれば, 金属イオンごとに特徴的なスペクトルを与える硫黄を含むキレート試薬は注目に値する.

グリオキサールジチオセミカルバゾン {(1), GDS 又

は H_2L と略す} は Ginglas ら⁴⁾ によって抗結核作用などの生物活性を研究する目的で合成された試薬である.



Budesinsky ら⁵⁾ は, この試薬を用いる銀(I)と水銀(II)の吸光光度法を提案し, 同時に, 銅(II)及びパラジウム(II)-GDS 錯体についても研究した. これらの錯体の水溶液中のスペクトルは, GDS 自身のスペクトルと全く同じ波長領域に存在し, そのモル吸光係数が異なるだけであった. 従って, 吸光分析用の試薬として, GDS は決

* 北海道大学工学部工業分析化学第二講座: 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

して望ましい性質を持つものではなかった。

著者らは、含硫黄配位子による選択的な定量法の開発に関する研究の一環として GDS を取り上げ、系統的な研究を行ってきた。GDS は多数の 2 価金属イオンと反応するが、比較的水に溶け難い錯体を生成し、各種界面活性剤及び中性塩基（ピリジンなど）の存在下においても、これをクロロホルムなどの溶媒に抽出できない。これに対して、これらの錯体は、DMF あるいは DMF-水混合溶媒にはよく溶け、これらの溶媒中では、Budesinsky らの報告とは異なり、試薬と金属錯体のスペクトルが分離し、試薬ブランクのない波長で吸光度の測定が可能であった。以下に DMF 及び 60% (v/v) DMF-水系における GDS の錯形成挙動とその分析試薬としての可能性、特にパラジウム(II)の吸光光度定量への応用の可能性について検討した結果を報告する。

2 試薬及び装置

GDS は、Ginglas らの方法⁴⁾により合成した。収率は約 80% であった。元素分析の結果は、分析値：C 23.5%，H 3.9%，N 40.9%，S 30.9%；計算値：(C₄H₈N₆S₂)：C 23.5%，H 4.1%，N 41.0%，S 31.5% であった。GDS は 1×10⁻³ M DMF 溶液とし、必要に応じ希釈して使用した。試薬は、暗所に保存すれば固体で 90 日間以上、10⁻³ M 溶液では少なくとも 17 時間以上それぞれ安定であった。本研究では使用前に溶液を調製して使用した。

ニッケル(II)、銅(II)、亜鉛(II)及びカドミウム(II)の DMF 溶液の調製には硝酸塩を用い、水溶液の調製には塩化物を用いた。パラジウム(II)の場合には、その硝酸塩が DMF には難溶性であるため、水溶液だけを調製した。

これら標準液はキレート滴定法により標定し、目的に応じて希釈して使用した。

吸光度の測定には日立製 124 型ダブルビーム分光光度計 (10 mm の石英セル付き) を、pH の測定には日立-堀場製 M-7 型 pH メーターを使用した。pH メーターは pH 4、7 及び pH 9 の標準液 (JIS 8802) を用いて調整した。

3 実験方法

各金属イオンを含む DMF 溶液あるいは水溶液を 25 ml メスフラスコに採り、GDS-DMF 溶液を加え水又は DMF で全液量を 25 ml とし、吸光度を測定する。なお、DMF-水混合溶媒の pH の調整には、5 M 塩酸水溶液及び 5 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いた。

4 結果及び考察

4.1 試薬の吸収曲線及び酸解離定数

Fig. 1 に 60% DMF-水混合溶液中における GDS の

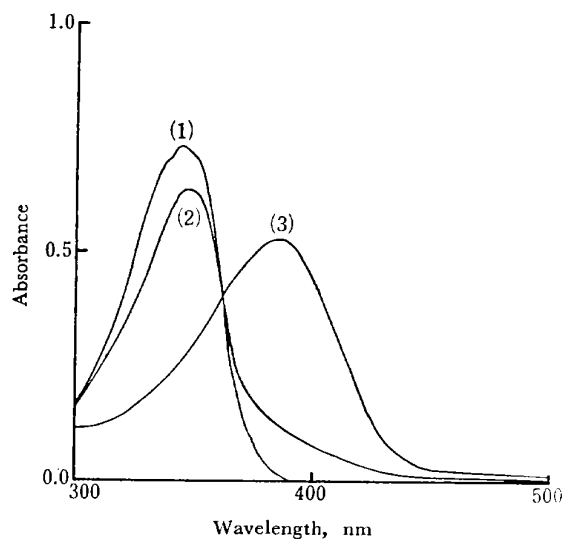
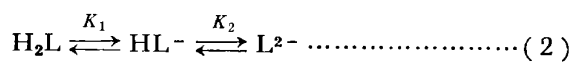


Fig. 1 Absorption spectra of GDS in 60% DMF-water mixture

pH: (1) 6.3, (2) 10.9, (3) 13.1; [GDS] = 1.4 × 10⁻⁵ M

吸収スペクトルを示す。H₂L の吸収極大は 347 nm にあり、そのモル吸光係数 (ε) は 5.0 × 10⁴ であった。L²⁻ の吸収極大は 385 nm にあり、ε = 3.8 × 10⁴ であった。pH を種々変化させスペクトルを測定した結果、そのスペクトル群に厳密な等吸収点が存在せず、中間に、HL⁻ 型化学種の存在が推定される。そこで酸解離定数の計算には、接近した酸解離定数に対する式⁵⁾を用いた。すなわち、



$$A_0 = A + (A - \epsilon_1 C_L) \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + (A - A_2) \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで C_L は GDS の総濃度、A₀ と A₂ は GDS がすべて H₂L 又は L²⁻ となっているときの吸光度 (347 nm) であり、A は各 pH において測定された吸光度 (347 nm) である。ε₁ は HL⁻ のモル吸光係数 (347 nm) を表す。上式に従って計算した値は、25°C、μ = 0.1 (0.1 M 硝酸カリウム) の条件下で、pK₁ = 10.6 ± 0.3 及び pK₂ = 11.9 ± 0.1 であった。なおその際、pH メーターの読みをそのまま -log[H⁺] とし、60% DMF-水混合溶媒中の水素イオン濃度と pH メーターの読みの間の補正は行っていない。従って、ここに示した値は本研究で使用した条件下でだけ用いることができる条件付き定数である。Budesinsky ら⁵⁾は、水溶液中における値として pK₁ = 9.3 ± 0.3 及び pK₂ = 10.2 ± 0.2 (0.1 M 過塩素酸ナトリウム、25°C) を報告している。なお、DMF 中では GDS のスペクトルは全体的に約 10 nm レ

ッドシフトするがその形は変わらない (極大吸収波長 358nm, $\epsilon=5.0 \times 10^4$).

4.2 GDS 錯体の吸収曲線と呈色の安定性

ニッケル, 銅, 亜鉛及びカドミウム錯体については DMF 中, パラジウム錯体については 60% DMF-水混合溶液中 (pH 4) における吸収スペクトルを示す (Fig. 2).

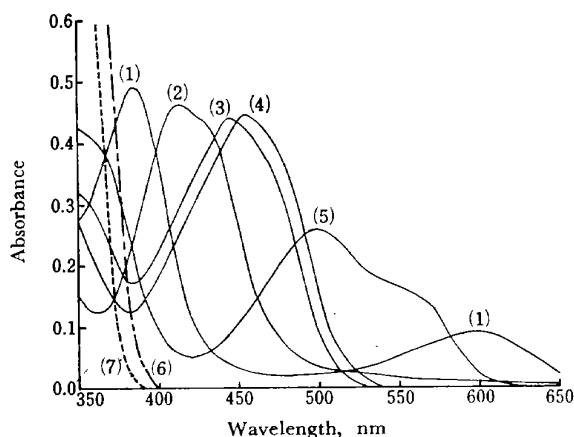


Fig. 2 Absorption spectra of GDS and GDS complexes

[ML] = 3.7×10^{-5} M; PdL(1) in 60% DMF-water mixture (pH 4) NiL(2), CdL(3), ZnL(4) and CuL(5) in DMF; [GDS] = 1.8×10^{-5} M; H₂L(6) in DMF and (7) in 60% DMF-water mixture (pH 3.5)

又, 各錯体のスペクトルデータを Table 1 にまとめて示す. パラジウム錯体を除き各錯体とも試薬の吸収のない領域に吸収極大を持つのが特徴である. なお, パラジウム錯体は, 他の錯体が吸収を持たない領域に特異的な吸収帯を持つ.

Table 1 Spectral data of GDS complexes

GDS complex	$\lambda_{\max}$ nm ($\epsilon \times 10^3$)	
	In DMF	In 60% DMF-water mixture
Ni ²⁺	413 (12.0)	405 (12.0)
Pd ²⁺	—	385 (13.0)
		600 (2.5)
Cu ²⁺	498 (6.8)	485 (6.7)
Zn ²⁺	455 (12.0)	433 (13.0)
Cd ²⁺	447 (12.0)	427 (13.0)

ニッケル, 銅-GDS 錯体の DMF 溶液及びパラジウム錯体の 60% DMF-水混合溶液の呈色は 10 日間以上安定であったが, 亜鉛及びカドミウム錯体の DMF 溶液の呈色は数時間後から徐々に退色した.

4.3 錯体の組成

各錯体の組成をモル比法により検討した. なおその際, ニッケル, 銅, 亜鉛及びカドミウムについては DMF を, パラジウムについては 60% DMF-水混合溶液を用い, GDS 濃度を $(1.9 \sim 3.8) \times 10^{-5}$ M の間の一定値とし, 金属イオン濃度を種々変えて測定した. 検討の結果, 各錯体ともモル比 GDS : 金属イオン = 1 : 1 の組成を有することが分かった. この結果は GDS が四座配位子として働きうることから容易に理解される {式 (1)}.

なお, パラジウムの系では, 試薬に対して金属イオン濃度がモル比で 2 倍以上になると 1 : 1 錯体とは異なるスペクトルが現れ, 新たな組成の錯体の生成が推定された.

4.4 pH の影響

60% DMF-水混合液中では, 各金属イオンと GDS との錯形成反応は, 溶液の pH に依存する. アルカリ性側で定量的に錯形成させた後, 5 M 塩酸水溶液を用いて pH を調節した pH-吸光度曲線を Fig. 3 に示す. ニッケル, パラジウム及び銅は, 広い pH 領域で安定な錯体を生成するが, 亜鉛及びカドミウムでは, アルカリ性側でだけ安定な錯体を生成した.

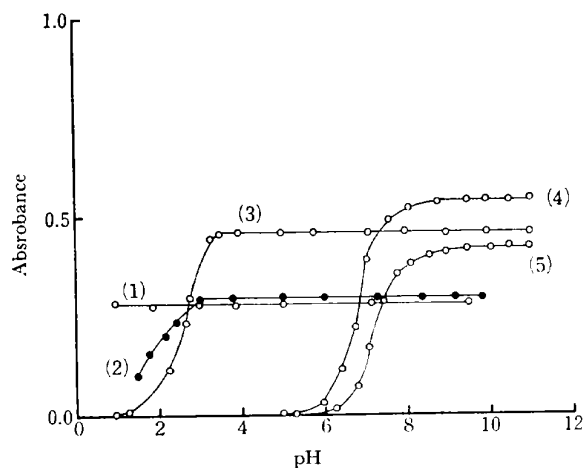


Fig. 3 pH-absorbance curves in 60% DMF-water mixture

(1) Pd²⁺ (405 nm) 4.5×10^{-5} M; (2) Cu²⁺ (485 nm) 4.5×10^{-5} M; (3) Ni²⁺ (405 nm) 4.0×10^{-5} M; (4) Cd²⁺ (430 nm) 4.4×10^{-5} M; (5) Zn²⁺ (430 nm) 3.9×10^{-5} M

4.5 錯形成反応に対する EDTA の影響

各金属イオンの選択的定量の可能性を検討するため, EDTA 共存下における錯形成挙動を調べた. Table 2 において, (A) は金属-EDTA 錯体の溶液に GDS を

Table 2 The complexation properties of GDS in the presence of EDTA†

Metal ions	Ni ²⁺	Pd ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
(A) M(EDTA)+GDS	Ni-EDTA	Pd-GDS	Cu-EDTA	Zn-EDTA	Cd-EDTA
(B) M(GDS)+EDTA	Ni-GDS	Pd-GDS	Cu-GDS	Zn-EDTA	Cd-EDTA

[GDS]= 3.0×10^{-5} M; [EDTA]= 3.0×10^{-5} M; [M²⁺]= 2.0×10^{-5} M; pH condition: Ni²⁺ and Cu²⁺ (at 7.5); Pd²⁺ (at 3.5); Zn²⁺ and Cd²⁺ (at 10.5); Reaction time: four hours; † In 60% DMF-water mixture

加えたものであり, パラジウムだけが GDS 錯体を生成する. これに対して, (B) は金属-GDS 錯体の溶液に EDTA を加えたものであり, この場合にはニッケル, パラジウム及び銅が GDS 錯体のまま残る. 従って, (A) の操作によりパラジウムだけを選択的に GDS 錯体とすることが可能である. 更に, ニッケル (405nm), パラジウム (600nm) 及び銅 (485nm)-GDS 錯体の吸収極大波長が互いに離れていることを利用すれば, これら三波長の同時測定による 3 種類の金属イオンの同時定量も可能であろう.

4.6 GDS によるパラジウム(II) の吸光光度定量

以上の基礎的な検討の結果, GDS をパラジウム(II) の選択的定量に応用できる可能性が明らかとなったので, 以下に定量のための諸条件を検討した.

4.6.1 定量操作 0~51 μ g のパラジウム(II) を含む溶液 10 ml を採り, 0.1 M EDTA 水溶液 0.5 ml を加えて 10 分間放置する. 次に 5×10^{-5} M GDS-DMF 溶液 10 ml, DMF 4 ml 及び 5 M 酢酸水溶液 0.5 ml を加えて pH 2~4 とし, 水で全液量を 25 ml として 20 分間放置する. 上記操作中で, GDS-DMF 溶液の代わりに 10 ml の DMF を加え, 他は同様にして調製した溶液を対照とし, 347nm 又は 600nm における吸光度を測定する.

4.6.2 定量条件の検討 モル比法による検討結果から, パラジウムは pH 1~9.5 において GDS と定量的に反応し, 1:1 錯体を生成することが明らかとなった. パラジウム 25.5 μ g を採り 4.6.1 の操作に従って発色させ, その吸光度の経時変化を調べた. その結果, 10 分間以内に定量的に発色し, その吸光度は, 4 時間以上一定であった. 本法では, 600nm における吸光度を測定する場合には, 妨害イオンの濃度に応じて試薬濃度を任意とし, 347nm における吸光度の減少を利用する場合には, 2×10^{-5} M とした.

4.6.3 感度及び精度 パラジウムを 0~51 μ g 含む溶液を用い, 4.6.1 に述べた操作により検量線を作成した. その結果, 2×10^{-5} M の試薬濃度では 51 μ g/25 ml までベールの法則に従った. この検量線から計算した

600nm でのモル吸光係数 ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) は 2.5×10^3 であり, 347nm での錯形成に基づく吸光度の減少をプロットした検量線から計算した見掛けのモル吸光係数 ($\epsilon_0 - \epsilon_{\text{PdL}}$)* は 4.2×10^4 であって, 吸光度 0.001 に対する感度 ($\mu\text{g Pd}^{2+} \text{ cm}^{-2}$) はそれぞれ 0.042 (600nm) 及び 0.0025 (347nm) であった.

次に本法の繰り返し精度を知るため, パラジウム 25.5 μ g を採り 5 回測定した. その結果, 平均値は, 347nm で 25.6 μ g, 600nm で 25.3 μ g であり, その変動係数はそれぞれ 0.6% 及び 4.4% であった.

4.6.4 共存金属イオンの検討

Table 3 に示すように, アルカリ金属イオン, アルカリ土類金属イオン, マンガン(II), コバルト(II), ニッケル(II), 銅(II), 亜鉛(II), カドミウム(II), 鉛(II), アルミニウム(III), ガリウム(III), インジウム(III), モリブデン(IV) 及びタンゲステン(VI) は, いずれも 1000 μ g/25 ml まで妨害しない. 試薬の吸光度の減少を測定する方法では, 鉄(II), バナジウム(V), スズ(II), (IV), 銀(I), 水銀(II), 白金(II) 及び鉄(III) は妨害する. これに対して, 600nm を測定波長に用いれば重大な妨害を与える

Table 3 Effect of diverse ions^{a)}

Metal ions	Measured at 347 nm		Measured at 600 nm	
	Metal ion added (μ g)	Pd found ^{b)} (μ g)	Metal ion added (μ g)	Pd found ^{b)} (μ g)
Ag ⁺	10.8	29.4	500	25.8
Hg ²⁺	20.1	34.5	500	25.6
Pt ²⁺	19.5	28.5	1000	25.3
Fe ³⁺			1000	25.6
Fe ²⁺	30.0	26.0	1000	24.6
VO ₂ ⁺	50.0	26.3	1000	24.2
Sn ²⁺	100.0	25.3	1000	25.2
Sn ⁴⁺	100.0	25.3	1000	25.0

a) 1000 μ g of alkaline metal ions, alkaline earth metal ions, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Mo⁴⁺ and W⁶⁺ did not interfere; b) Pd²⁺ taken: 25.5 μ g

* $A = \epsilon_0[\text{H}_2\text{L}] + \epsilon_{\text{PdL}}[\text{PdL}]$, $A_0 = \epsilon_0[\text{H}_2\text{L}]_{\text{Total}}$ 及び $[\text{H}_2\text{L}]_{\text{Total}} = [\text{H}_2\text{L}] + [\text{PdL}]$ であるから, 錯形成に基づく吸光度の減少 ($\Delta A = A_0 - A$) は, $\Delta A = (\epsilon_0 - \epsilon_{\text{PdL}})[\text{PdL}]$ で与えられる. なお, ϵ_0 及び ϵ_{PdL} は 347nm における H₂L と PdL のモル吸光係数である.

Table 4 Comparison of the reagents for the spectrophotometric determination of Pd(II)

Reagent	Sensitivity (10^{-3} $\mu\text{g cm}^{-2}$)	Molar absorptivity $\times 10^3$	pH	Masking agent	Interfered metal ion	Ref.
α -Furildioxime		22.3 (380 nm)	(0.1~1.4)M HCl		Ir ⁴⁺ , Rh ³⁺ , Au ³⁺ , Pt ⁴⁺	7)
4-(2-Pyridylazo)-resorcinol	3.2 (540 nm)	32.9	9.3	EDTA	Co ²⁺ , Fe ³⁺	8)
Chromazurol S		117 (635 nm)	6.1		Al ³⁺ , Fe ³⁺ , In ³⁺ , Ru ³⁺ , Cu ²⁺	9)
2,2'-Dipyridylketoxime		12 (410 nm)	4~5	EDTA, F ⁻ citrate	no	10)
5-Hydrochromone		7.67(430 nm)	3~9.5		Al ³⁺ , Ga ³⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ , Be ²⁺	11)
Pontachrom Azure B	2.2 (605 nm)	47.9	5.5	PO ₄ ³⁻ , F ⁻	Cu ²⁺ , Fe ³⁺	12)
1,8-Naphthalenedithiol		12.5 (450 nm)	2 M HCl		Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Ir ³⁺ , Ru ³⁺	13)
4-[(5-Chloro-2-pyridyl)azo] 1,3-diaminobenzene		80.6 (572 nm)	1.2 M HCl		Cr ⁶⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺	14)
Azide and Methylene Blue		58 (653 nm)	3.5~6		Au ³⁺ , Cr ⁶⁺ , Mo ⁶⁺ , Rh ⁷⁺	15)
GDS	2.5 (347 nm) 42 (600 nm)	42 2.5	2~4	EDTA	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Pt ²⁺ , Fe ³⁺ no	This work

金属イオンは存在しない。

4.6.5 他の方法との比較 本法の利点を検討するため、他のパラジウムの吸光光度法と比較した結果をTable 4に示す。本法は、感度の低い点と混合溶媒を用いる点に不利な面があるが、加熱あるいは溶媒抽出のような操作が不要であり、かつ、ただ1種類のマスキング剤(EDTA)を併用するだけで極めて高い選択性をもって、簡単、迅速にパラジウムを定量できるという点で優れている。

5 結 言

Budesinsky らは、GDS を水溶液系で錯形成する試薬として紹介したが、水溶液中では試薬と錯体のスペクトルが分離せず、かつ、錯体の溶解度が小さいという難点があり、分析試薬としてあまり魅力的なものではなかった。本研究においては、DMF 及び DMF-水混合溶媒系を使用することにより、上記の難点を解決し、特にパラジウム(II) に対しては特異的に長波長側(600nm)に吸収極大を持つスペクトルを得、これを極めて選択的なパラジウムの吸光光度法に利用できることを示し、GDS の分析試薬としての可能性を拡大することができた。

文 献

- 1) 柴田正三：本誌，**21**，551 (1972)。
- 2) J. Itoh, T. Yotsuyanagi, K. Aomura : *Anal. Chim. Acta*, **74**, 53 (1975)。
- 3) 伊藤純一，山平 真，四ッ柳隆夫，青村和夫：本誌，**25**，781 (1976)。
- 4) B. A. Ginglas, T. Suprunchuk, G. H. Baley : *Can. J. Chem.*, **40**, 1053 (1962)。
- 5) B. W. Budesinsky, J. Svec : *Anal. Chim. Acta*, **55**, 115 (1972)。
- 6) B. W. Budesinsky : *Talanta*, **16**, 1277 (1969)。
- 7) O. Menis, T. C. Rains : *Anal. Chem.*, **27**, 1932 (1955)。

- 8) 星野 仁，山下隆二，四ッ柳隆夫，青村和夫：日化会誌，**1974**，495。
- 9) 堀内芳蔵，西田 宏：本誌，**16**，1018 (1967)。
- 10) W. J. Holland, J. Bozic : *Anal. Chem.*, **40**, 433 (1968)。
- 11) 村田 旭，溝口勝大：本誌，**18**，1471 (1969)。
- 12) K. Uesugi : *Anal. Chim. Acta*, **60**, 79 (1972)。
- 13) 杉本盛二，古橋昭子：本誌，**23**，1078 (1974)。
- 14) S. Shibata, Y. Ishicuro, R. Nakashima : *Anal. Chim. Acta*, **64**, 305 (1973)。
- 15) R. Kuroda, N. Yoshikuni, Y. Kamimura : *ibid.*, **60**, 71 (1972)。

☆

Complexation properties of glyoxaldithiosemicarbazone in *N,N*-dimethylformamide and 60% (v/v)-*N,N*-dimethylformamide-water mixture and its application to the spectrophotometric determination of palladium(II). Suwaru HOSHI, Takao YOTSUYANAGI and Kazuo AOMURA (Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita-13jo-nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

Glyoxaldithiosemicarbazone(GDS,H₂L) had the absorption maximum at 347 nm($\epsilon=5.0 \times 10^4$) in 60%(v/v)-*N,N*-dimethylformamide-(DMF)-water mixture and effectively no absorption band above 400 nm. GDS formed stable 1 : 1 complexes with Pd(II)(molar absorptivity, ϵ , was 1.3×10^4 at 385 nm and 2.5×10^3 at 600 nm), with Ni(II)($\epsilon=1.2 \times 10^4$ at 405 nm), with Cu(II)($\epsilon=6.7 \times 10^3$ at 485 nm), with Zn(II)($\epsilon=1.3 \times 10^4$ at 433 nm) and with Cd(II)($\epsilon=1.3 \times 10^4$ at 427 nm), respectively, over pH ranges of 1.0~9.5, 3.5~11, 3.0~10, 9.0~11 and 9.0~11 in 60%(v/v)DMF-water mixture. Masking reactions of EDTA for GDS-metal ion systems were investigated; only Pd(II) ion did selectively form the blue GDS complex in the presence of EDTA(2×10^{-3} M). Based on these results, selective method for the spectrophotometric determination of Pd(II) was proposed; Take 10 ml of sample solution containing 0~51 μg of Pd(II), add 0.5 ml of 0.1 M EDTA aq. solution and stand for 10 min. Then, add 10 ml of 5×10^{-5} M GDS-DMF solution, 4 ml of DMF, adjust the pH to 2.0~4.0 with 0.5 ml of 5 M acetic acid aq. solution and dilute to 25 ml with water. After 20 min, measure

the absorbance at 600 nm against the blank solution prepared by above procedure except that 10 ml of DMF was added instead of 10 ml of GDS-DMF solution. Beer's law was confirmed over a range of 0~51 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ and sensitivity for 0.001 absorbance unit was 0.042 $\mu\text{g Pd}^{2+}/\text{cm}^2$. The determination of 25.5 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ of Pb(II) was not interfered in the presence of 500 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ of Ag(I) and Hg(II), and 1000 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ of Pt(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Sn(II),

Ga(III), Sn(IV) and Mo(IV), respectively.

(Received Mar. 3, 1977)

Keywords

Glyoxaldithiosemicarbazone(GDS)

Palladium

Spectrophotometric determination

チオピリンによるルテニウムの吸光光度定量*

田 中 共 生**

(1977 年 3 月 24 日受理)

チオピリンによるルテニウムの吸光光度定量法について検討した。ルテニウム(III) はチオピリンと反応して水溶性の青緑色の錯体を生成する。錯体は 700nm に吸収極大を示し、その吸光度は pH 1.0~4.5 で一定である。反応を促進するために 80°C の水浴中で 15 分間加温する。ルテニウム(III) 濃度が 0~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲でベールの法則に従い、見掛けのモル吸光係数は $5.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ である。ルテニウム(IV) を含有する試料はあらかじめルテニウム(III) に還元した後、チオピリンと反応させる。27 種類の共存イオンの影響を検討したが、オスミウム(VIII) を除けば他のイオンはほとんど妨害しない。定量に利用したルテニウム錯体の化学種は、過塩素酸塩として単離した化合物の性質からヘキサチオピリンルテニウム(III) 錯イオンと推定された。

1 緒 言

チオピリンは多くの金属と水溶性の錯体を生成する。又、この金属錯体はチオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、ハロゲン化物イオンなどと三元錯体を形成して有機溶媒によく溶解する。この性質を利用して、チオピリンはいんぺい試薬、溶媒抽出試薬として用いられることを既に報告した^{1)~3)}。今回、3 価のルテニウムがチオピリンと反応して青緑色の水溶性の錯体を生成することを見いだしたので、ルテニウム-チオピリン錯体の生成について基礎的諸条件を検討し、ルテニウムの吸光光度定量法を確立した。

この方法の特徴は、その定量感度はよく利用されているチオ尿素法⁴⁾⁵⁾ とほぼ同じ程度であるが、オスミウムを除く白金族金属がほとんど妨害を与えないことである。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

吸光度の測定：島津分光光度計 QV-50 形及び日立自記分光光度計 EPS-3T 形を使用し、光路長 10 mm のガラスセルで測定した。

pH の測定：東亜電波 HM-5A 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

2.2 試 薬

2.5% チオピリン溶液：既報⁶⁾の方法に従って合成し、精製したチオピリン（無色結晶，mp 165.5°C）を水に溶解して使用した。

ルテニウム原液：試薬特級三塩化ルテニウム約 1.5 g を 1N 塩酸 500 ml に溶解する。この溶液の濃度はマグネシウム粉末を用い金属ルテニウムに還元して重量法⁷⁾で定めた。この原液は吸収スペクトルの測定結果からルテニウム(III) とルテニウム(IV) の混合物であることを認めたので、次の方法で標準液を調製した。

ルテニウム(III) 標準液：ルテニウム原液 25 ml にエタノール 50 ml を加えて水浴上で数時間加熱還流した後、エタノールを留去し 1N 塩酸で全容 250 ml とす

* チオピラゾロン誘導体の分析化学的研究（第13報）。

前報は田中共生：薬誌，93，252（1973）

** 静岡薬科大学：静岡県静岡市小鹿 2-2-1