

2-ヒドロキシ-1-ナフトアルドキシムによる パラジウムの抽出吸光光度定量

上杉 勝弥*®, 山口 茂六**

(1978年8月25日受理)

2-ヒドロキシ-1-ナフトアルドキシム (HNA) を用いるパラジウムの抽出吸光光度定量法を検討し、微量パラジウムの最適定量条件を明らかにした。6Nまでの硫酸酸性溶液中で生成されるパラジウム(II)-HNA 錯体は、クロロホルムに定量的に抽出されて、一定の吸光度を与える。このクロロホルムに抽出された錯体は安定で 402 nm に極大吸収を持ち、見掛けのモル吸光係数は $1.0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、吸光度 0.001 に対する感度は $0.0097 \mu\text{g Pd}/\text{cm}^2$ である。パラジウム 100 $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ クロロホルム溶液まではペールの法則が成立する。抽出された錯体中のパラジウムと HNA の組成比は 1:2 と推定された。モリブデン(VI) 及びオスミウム(III) がパラジウムの定量を妨害する。

1 緒 言

サリチルアルドキシムは古くから銅、ニッケル、パラジウムなどの沈殿試薬として知られ^{1)~3)}、又、これらの錯体は有機溶媒に抽出される⁴⁾ので、金属の吸光光度定量⁵⁾や炎光分析⁶⁾⁷⁾に利用されている。又、Burger ら⁸⁾は数種のサリチルアルドキシム誘導体と、d⁵~d¹⁰ 電子構造を持つ第一遷移系列金属イオンの錯体の安定度を研究し、親電子的及び親核的置換体のそれらに及ぼす影響を明らかにした。

著者らは数種のサリチルアルドキシム誘導体を合成し、パラジウムの定量試薬としての有用性を調べた。その結果 2-ヒドロキシ-1-ナフトアルドキシム(以下 HNA と略記)がパラジウムに対し優れた選択性があり、感度も高いことが分かった。本報では、この試薬を用いてパラジウムを抽出吸光光度定量するための諸条件について検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

HNA: 等モルの 2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒドと塩酸ヒドロキシルアミンをエタノール中で 0°C で反応させ、炭酸カリウムで中和して得られた化合物をエーテルで抽出分離し、クロロホルム-石油エーテル溶液で再結晶して針状性結晶(淡黄色)として取り出した。得られた結晶は mp (159~160)°C で、元素分析値は

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ として、C: 70.58% (70.39%), H: 4.85% (4.88%), N: 7.48% (7.31%) であった。() 内は計算値を示す。HNA は水に難溶であるが、クロロホルム、ベンゼンなど多くの有機溶媒にはよく溶ける。

合成した HNA をクロロホルムに溶解して 0.01 M 溶液として用いた。

パラジウム(II) 標準溶液: 特級硝酸パラジウム(II)に硫酸を加え、加熱白煙処理をし、水で希釈し、パラジウム 0.01 M、硫酸について約 1N の溶液を作成した。パラジウム(II) 濃度は EDTA 滴定法⁹⁾により標定し、目的に応じてこの溶液を希釈して使用した。

ゼフィラミン溶液 (0.05 M 溶液): 同仁薬化製ゼフィラミン(塩化テトラデシルジメチルベンジルアンモニウム) 9.2 g を蒸留水に溶解し、500 ml に希釈した。

その他の試薬はいずれも市販特級品を用いた。

2.2 装 置

吸光度の測定及び吸収スペクトルの記録には日立ディジタル分光光度計 624 型(日立 56 型卓上記録計付属)光路長 1 cm の石英セルを使用した。又、pH の測定には日立-堀場 F-7LC 型 pH 計を用い、振り混ぜにはイワキ KM 式万能シェーカーを用いた。

3 基本操作

パラジウム 100 μg 以下を含む試料溶液を 50 ml の分液漏斗に採取し、0.05 M ゼフィラミン溶液 2 ml 及び 2 N 硫酸 10 ml を加え、水で全容を約 20 ml とする(約 1N 硫酸溶液に調製する)。次に 0.01 M HNA クロロホルム溶液 10 ml を加え、シェーカーで 10 分間振り混ぜた後、10 分間静置する。有機相を分離し、(2~3) 分

* 姫路工業大学: 兵庫県姫路市書写

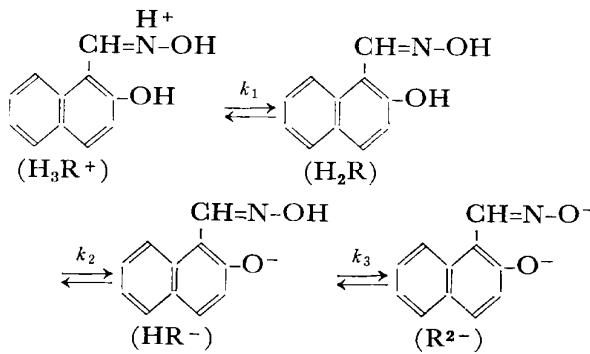
** 姫路短期大学: 兵庫県姫路市新在家本町

間遠心分離して混濁物を除いた後, 有機相の吸光度を試薬空試験液を対照として 402 nm で測定する。

4 結果及び考察

4・1 HNA の酸解離定数

HNA はナフトール性とオキシム性の水酸基を各一つずつ持つので, 次のように 3 段に解離する。



酸解離定数の測定は過塩素酸ナトリウムでイオン強度を 0.1 とし, ジオキサン-水系溶液中で 20°C で行った。HNA の濃度は 1×10^{-4} M とし, ジオキサンの濃度は 5 v/v% から 50 v/v% まで変えて, 各化学種の吸光度の差が大きい紫外部の波長を用い, 吸光光度法によりジオキサンの各濃度における酸解離定数を求め, これらを外そうして決定した。その結果を Table 1 に示した。

Table 1 Acid dissociation constant of HNA

Dioxane (v/v%)	pK ₁	pK ₂	pK ₃
0†	<0	9.03	12.1
5	<0	9.18	12.6
10	<0.3	9.35	13.1
20		9.67	
30	<0.5	10.12	>13.5
50		10.62	

† Extrapolated value (20°C, μ 0.1)

4・2 吸収スペクトル

3 の基本操作に従って抽出したパラジウム(II)-HNA 錯体の吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。抽出された錯体は 402 nm に極大吸収を示し, この波長では試薬空試験値は小さい。弱酸性 (pH 4)~強酸性 (6 N 硫酸) の条件下において抽出された錯体のスペクトルは同じであり, これらの条件下における抽出化学種が 1 種類であることを示している。

4・3 吸光度に対する抽出 pH の影響

抽出平衡時の pH と吸光度との関係を Fig. 2 に示した。酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液及び硫酸, 水酸化ナト

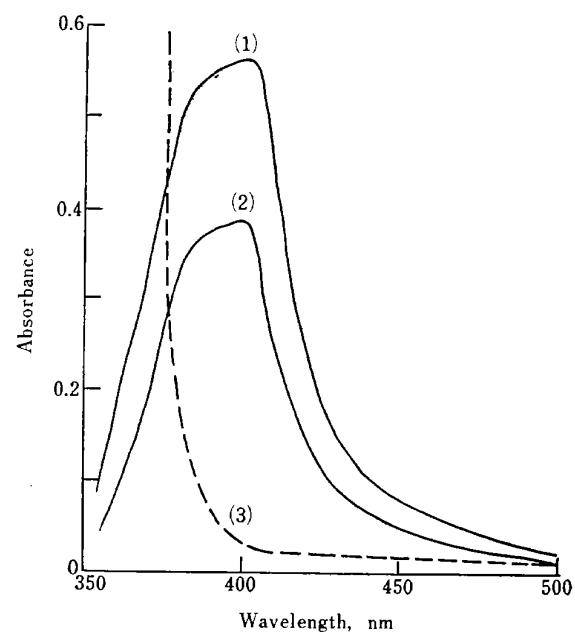


Fig. 1 Absorption spectra of palladium(II) complex of HNA in chloroform

HNA : 1.0×10^{-2} M; Zephiramine : 5.0×10^{-3} M; Pd : (1) 60 µg, (2) 40 µg, (3) 0; Reference : (1), (2) Reagent blank, (3) chloroform

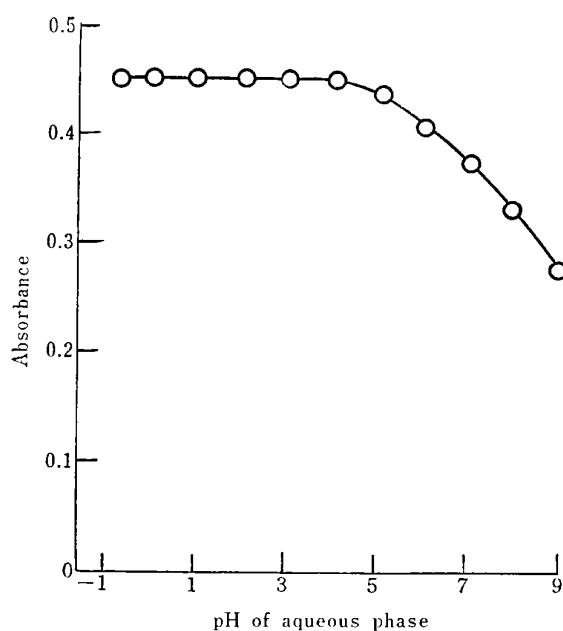


Fig. 2 Effect of pH on absorbance

HNA : 1.0×10^{-2} M; Zephiramine : 5.0×10^{-3} M; Pd : 47 µg; Reference : Reagent blank; Wavelength : 402 nm

リウム溶液を用いて水相の pH を変化させ, 抽出後の有機相の吸光度と水相の pH を測定した。水相の pH が 4 以下 6 N 硫酸溶液まではほぼ一定の吸光度を示す。水相の硫酸酸性度が 0.5 N 以上では有機相の混濁が激しくなる。この混濁は有機相を (2~3) 分間遠心分離するこ

とにより容易に除くことができた。なお、パラジウム錯体は、硫酸の外塩酸、硝酸、過塩素酸の溶液からも抽出することができるが、水相の酸性度を塩酸又は過塩素酸で調整すると、硫酸の場合に比べ吸光度はやや低い値を示す。

4.4 HNA 濃度の影響

クロロホルム中の HNA の濃度と吸光度の関係を Fig. 3 に示した。パラジウム 47 μg に対して、ゼフィラミンを存在させないときはクロロホルム中の HNA の濃度が $15 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上でほぼ一定の吸光度を示すが、ゼフィラミンを共存させると $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上で一定の吸光度が得られた。

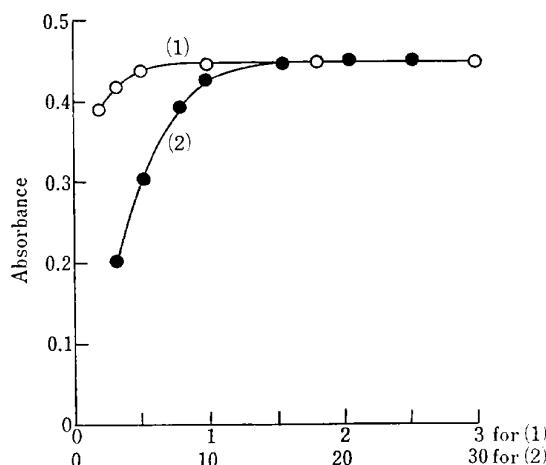


Fig. 3 Effect of HNA concentration on absorbance

Pd : 47 μg ; pH : 4.0; Zephiramine : (1) $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, (2) 0; Shaking time : 40 min; Reference : Reagent blank

4.5 ゼフィラミン濃度の影響

水相中のゼフィラミンの濃度と吸光度の関係を Fig. 4 に示した。ゼフィラミンの濃度が $(1 \sim 10) \times 10^{-3} \text{ M}$ の範囲でほぼ一定の吸光度を示すが、これ以上の濃度になると試薬空試験値がわずかずつ高くなるため吸光度は減少する。

4.6 水相と有機相の体積比の影響

抽出時の水相とクロロホルム相の体積比が吸光度に及ぼす影響を調べた。クロロホルム相の体積を一定に保ち、水相の体積を変化させて抽出し、有機相の吸光度を測定した。水相の体積を増すにつれて、吸光度はわずかずつ増加する傾向が認められた。水相の体積が増すにつれて、クロロホルムの溶解量が増加するためと考えられる。例えば、水相とクロロホルム相の体積比が 10 : 1 の

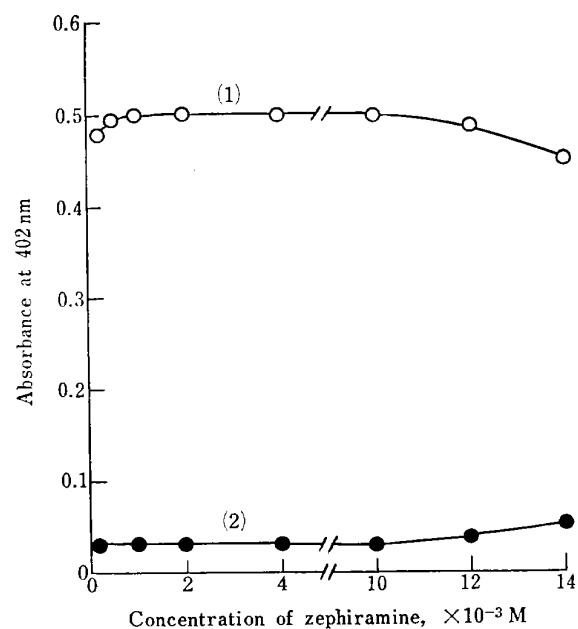


Fig. 4 Effect of zephiramine concentration on absorbance

HNA : $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$; Pd : (1) 54 μg , (2) 0; Reference : (1) Reagent blank, (2) chloroform

場合は基本操作で得た吸光度より 1.2% 大きく、20 : 1 の場合は 4.6% 大きくなる。

4.7 抽出溶媒の選択

パラジウム(II)-HNA 錯体は多くの有機溶媒で抽出できる。数種の有機溶媒中における錯体の吸収特性を Table 2 に示した。モル吸光係数が大きく、水相との分離が容易な点で、クロロホルムが抽出溶媒として適当である。

Table 2 Effect of organic solvent on molar absorption coefficient of palladium (II)-HNA complex

Solvent	λ_{max} (nm)	ϵ ($\times 10^{-3}$)	Shaking time (min)
Chloroform	402	10.1	40
	402	10.1	†10
Benzene	403	8.6	20
Butyl acetate	403	6.9	60
Pentyl acetate	403	6.2	60
Xylene	405	4.8	60
Toluene	404	4.9	60
Methyl isobutyl ketone	403	6.0	60

† In the presence of zephiramine

4.8 振り混ぜ時間の影響

振り混ぜ時間と有機相の吸光度の関係を調べ、結果を Fig. 5 に示した。クロロホルムを抽出溶媒とするとき、

一定の吸光度を得るのに、水相が 0.5N 硫酸溶液のときは 40 分, pH 4 のときは 30 分を要する。ゼフィラミンを共存させると、振り混ぜはじめて 8 分で吸光度は一定値に達する。酢酸ブチルを抽出溶媒とするときは、一定の吸光度を得るのに 60 分を要し、ベンゼンを溶媒とするときは 20 分で吸光度は最高となるが、振り混ぜ時間を増すと吸光度は少しづつ減少する。

パラジウム 26.6 μg を採り、基本操作に従って抽出し、有機相を分離後、再度 HNA クロロホルム溶液を加えて抽出を繰り返し、有機相の吸光度を測定した。その結果、パラジウムは 1 回の抽出操作で 98.8% が抽出され、2 回の抽出を繰り返すとほぼ完全に抽出されたが、抽出率の再現性がよいので抽出操作は 1 回と決めた。なお、抽出液の吸光度は少なくとも 1 時間は安定であった。

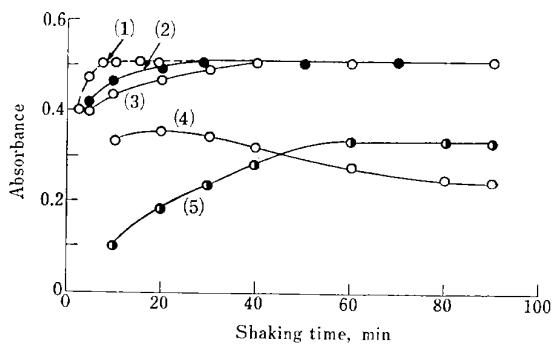


Fig. 5 Effect of shaking time

HNA : 1.0×10^{-2} M; Pd : 54 μg ; Zephiramine : (1) 5.0×10^{-3} M, (2)~(5) 0; pH : (1), (2), (4), (5) 4.0, (3) 0.5 N H_2SO_4 ; Solvent : (1)~(3) Chloroform, (4) Benzene, (5) Butyl acetate; Reference : Reagent blank

4.9 検量線及び感度

基本操作によって作成した検量線はよい直線性を示し、パラジウム 0~100 $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ クロロホルムの範囲でペールの法則に従う。検量線から計算した見掛けのモル吸光係数は 1.0×10^4 , Sandell の定義による感度は 0.0097 $\mu\text{g Pd}/\text{cm}^2$ であった。又、53.0 μg のパラジウムを定量したとき、吸光度(0.499)の標準偏差は 6.7×10^{-3} 、変動係数は 1.34% ($n=9$) であった。

なお、数種のサリチルアルドキシム誘導体のパラジウム(II)錯体をクロロホルムに抽出し、見掛けのモル吸光係数を求め、Table 3 に示した。HNA は他の類縁試薬に比較して、パラジウム錯体のモル吸光係数が最も大きく、吸収スペクトルの極大吸収は最も長波長側にある。

Table 3 Molar absorption coefficients of palladium (II) complexes of salicylaldoximes

Reagents	λ_{max} (nm)	$(\times 10^{-3})$
Salicylaldoxime	377	7.0
5-Bromo-salicylaldoxime	385	6.4
5-Chloro-salicylaldoxime	385	6.6
3-Methoxy-salicylaldoxime	375	5.6
3-Nitro-salicylaldoxime	352	5.6
<i>o</i> -Hydroxy acetophenoxime	362	6.5
2-Hydroxy propiophenoxime	363	6.5
2-Hydroxy-1-naphthaldoxime (HNA)	402	10.1

Solvent : Chloroform; pH : 4.0

4.10 共存イオンの影響

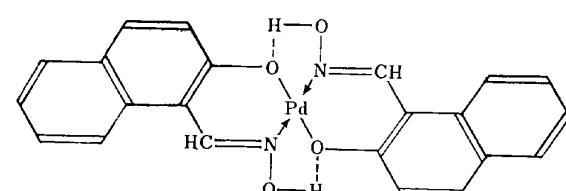
パラジウム 26.6 μg に、各種金属イオンを共存させて操作し、パラジウムの定量に及ぼす影響を調べた。その結果を Table 4 に示した。水相の pH を 4 に調整して抽出すると多くの金属イオンが妨害する。サリチルアルドキシムを用いるとき、クロロホルムに抽出される⁴⁾銀(I), ビスマス(III), カドミウム(II), コバルト(II), 銅(II), 鉄(II), 水銀(II), マンガン(II), ニッケル(II), 鉛(II), バナジウム(V) 及び亜鉛(II) は 1 N 硫酸溶液では HNA とは反応せず、パラジウムの定量を妨害しない。オスミウム(III) は 100 μg 以上及びモリブデン(VI) は 150 μg 以上共存すると正の誤差を生ずる。塩素イオン、硝酸イオン及び過塩素酸イオンは 0.5 M 程度の共存は影響ないが、1 M 以上共存すると負の誤差を生ずる。

4.11 抽出錯体の組成

抽出された錯体の組成比を連続変化法によって求めた。Fig. 6 に示されるようにパラジウムと HNA は 1:2 で結合していると推定された。又、モル比法によつても検討したが、同様の結果が得られた。

4.12 錯体の構造

クロロホルムに抽出された錯体の構造は組成比、パラジウムの原子価、HNA の構造、パラジウム(II)錯体は 4 配位構造をとることを考え合わせると、その構造はサリチルアルドキシム¹⁰⁾の場合と同様で次のように考えられる。



Structural formula of palladium(II)-HNA complex

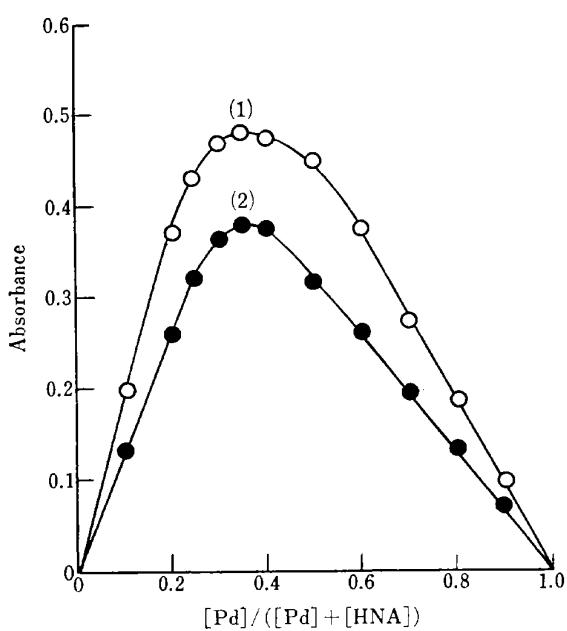


Fig. 6 Continuons variation method

$[Pd] + [HNA] = 4.0 \times 10^{-4} M$; $[Zephiramine]_{aq} = 5.0 \times 10^{-3} M$; Acidity of aqueous phase: 1 N H_2SO_4 ; Wavelength: (1) 402 nm, (2) 410 nm

Table 4 Effect of diverse ions on the determination of palladium

Ion	Added (mg)	Pd found (μg)	
		1 N H_2SO_4	pH 4.0
Ag(I)	0.5	27.0	29.7
Au(III)	0.5	27.0	47.3
Bi(III)	0.5	26.7	27.0
Cd(II)	0.5	26.6	26.7
Co(II)	0.5	26.7	26.7
Cu(II)	0.1	26.8	30.5
	0.5	27.3	
Fe(II)	0.5	26.8	27.4
Fe(III)	0.05	26.6	51.7
	0.5	26.3	
Hg(II)	0.5	26.7	26.8
Ir(III)	0.5	27.0	36.7
Mn(II)	0.5	26.8	26.9
Mo(VI)	0.1	26.7	35.2
	0.5	30.2	
Ni(II)	0.1	26.8	42.3
	0.5	27.4	
Os(III)	0.05	26.8	38.1
	0.5	30.0	
Pb(II)	0.5	26.8	26.8
Pt(IV)	0.5	26.7	33.0
Rh(III)	0.5	27.4	37.8
Ru(III)	0.05	26.8	43.3
	0.5	27.0	
V(V)	0.5	26.9	26.8
Zn(II)	0.5	26.7	26.5

Pd taken: 26.6 μg

5 結語

サリチルアルドキシム誘導体の HNA を用いるパラジウムの抽出吸光度定量法を提案した。本法は感度の点ではジチゾン法や PAN 法には及ばないが、ジメチルグリオキシム法やチオオキシン法よりも高感度であり¹¹⁾、妨害イオンが少なく、再現性もよいので銀合金など金属中のパラジウムの定量への応用が期待される。

(1978 年 4 月、日本化学会第(37)春季年会において一部発表)

文 献

- 1) T. G. Pearson: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **112**, 179 (1938).
- 2) J. F. Flagg, N. H. Furman: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 529 (1940).
- 3) H. Holzer: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **95**, 932 (1933).
- 4) G. Gorbach, F. Pohl: *Mikrochemie*, **38**, 258 (1951).
- 5) S. H. Simonsen, H. M. Burnett: *Anal. Chem.*, **27**, 1336 (1955).
- 6) H. C. Eshelman, J. A. Dean: *Anal. Chem.*, **33**, 1339 (1961).
- 7) H. C. Eshelman, J. Dyer, J. Armentor: *Anal. Chim. Acta*, **32**, 411 (1965).
- 8) K. Burger, I. Egyed: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2361 (1965).
- 9) W. M. MacNevin, O. H. Krieger: *Anal. Chem.*, **27**, 535 (1955).
- 10) K. Burger: "Organic Reagents in Metal Analysis", p. 89 (1973). (Pergamon Press, Oxford).
- 11) 無機応用比色分析編集委員会編: "無機応用比色分析", 4 卷, p. 291 (1975), (共立出版).

☆

Extraction spectrophotometric determination of palladium with 2-hydroxy-1-naphthaldoxime.
Katsuya UESUGI* and Shigeroku YAMAGUCHI**
(*Himeji Institute of Technology, 2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo; **Himeji Junior College, Shinzaike-Honmachi, Himeji-shi, Hyogo)

A method for the solvent extraction-spectrophotometric determination of palladium with 2-hydroxy-1-naphthaldoxime (HNA) has been studied. The acid dissociation constants of HNA determined spectrophotometrically at 20°C and at $\mu=0.1$ were $pK_1 < 0$, $pK_2 = 9.03$ and $pK_3 = 12.1$. In acidic solutions, palladium(II) reacts with HNA to form a complex which can be extracted into chloroform. The absorption maximum of palladium complex in chloroform is found at 402 nm with apparent molar absorption coefficient of $1.0 \times 10^4 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The complex can be quantitatively extracted with chloroform from 0.1 to 6 N sulfuric acid solution but it can not be extracted from alkaline solution. Beer's law is confirmed over a range of 0~100 μg of palladium in 10 ml of chloroform, the sensitivity being $9.7 \times 10^{-3} \mu g \text{ Pd/cm}^2$ for 0.001 absorbance. For 53.0 μg of palladium the standard deviation and the coefficient of variation of the absorbances of 9 runs are 0.0067 and 1.34%, respectively. The mole ratio of palladium to HNA

in the complex extracted in chloroform is found to be 1 to 2. The recommended procedure is as follows: transfer the sample solution containing up to 100 μg of palladium to a 50 ml-separatory funnel. Add 2 ml of 0.05 M zephiramine solution and 10 ml of 2 N sulfuric acid, dilute with water to about 20 ml (finally adjust the acidity of the solution to 1 N with sulfuric acid). Then add 10 ml of a 0.01 M chloroform solution of HNA, shake vigorously for 10 min, and separate the organic phase. Remove a little turbidity in the organic phase by the centrifugation-treatment. Then transfer the organic extract into a

1 cm cell and measure the absorbance at 402 nm against the reagent blank. Molybdenum (VI) and osmium(III) seriously interfere with the determination of palladium.

(Received Aug. 25, 1978)

Keywords

Extraction spectrophotometry

2-Hydroxy-1-naphthaldoxime

Palladium

