

チオテノイルトリフルオロアセトンによるパラジウム(II)の吸光光度定量

出口 正一[®], 浜村 天*

(1979 年 3 月 23 日受理)

1 緒 言

チオテノイルトリフルオロアセトン (STTA)¹⁾ は金属イオンの抽出光度定量試薬²⁾ として有用であり、水銀^{3)~5)}、銅^{6)~8)}をはじめ種々の金属の定量に用いられている。パラジウム(II)への応用も既に Rangnekar ら⁹⁾により検討され、その報告⁹⁾では STTA-四塩化炭素溶液を用いて pH 4.0 の水溶液からパラジウム(II)の抽出を行い、錯体の吸光度を STTA 共存下 500 nm で測定し、(4.5~29.0) $\mu\text{g/ml}$ のパラジウム(II)を定量している(報告⁹⁾には定量条件の詳細及び感度は記載されていないが、同報告に準じて行った著者らの検討結果では、モル吸光係数は 3.2×10^3 であった。しかし、この方法は過剰 STTA 共存下の定量法であるため、感度的には十分とはいえない。

著者らは、STTA によるパラジウム(II)定量法の感度を改善し、実用性を高めることを目的とし検討を試みた。見いだした方法では、STTA-キシレン溶液を用いて pH 5.6~6.0 でパラジウム(II)の抽出を行い、錯体を含む有機相をアルカリ溶液 (pH 11.5) と振り混ぜ過剰の STTA を除いた後、有機相の吸光度を 410 nm で測定することにより、0~3 $\mu\text{g/ml}$ のパラジウム(II)を定量することができた。本法の感度 (モル吸光係数 3.7×10^4) は Rangnekar らの方法⁹⁾に比べはるかに優れ、チオピリン法¹⁰⁾と同程度である。又、他の諸法^{11)~13)}のうち、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール、塩化スズ(II)、ヨウ化カリウム、チオオキシンの各法よりも高感度であるが、*p*-ニトロソジメチルアニリン、ジチゾンの各法よりは劣っている。本法は選択性において十分とはいえないが、感度、定量範囲、分析精度の点ではほぼ満足でき、操作も比較的簡便であり、又、吸光度に及ぼす体積比 ($V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$) の影響が小さいため、パラジウム(II)の水相からの濃縮効果も期待できることなどから、実用的にも利用できる方法であると思われる。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

パラジウム(II)標準溶液：特級塩化パラジウム約 1 g を 0.5N 塩酸に溶かし 250 ml とした。この溶液を保存液とし、使用の際水で希釈した。なお、保存液の濃度はジメチルグリオキシム重量法¹²⁾で定めた。

STTA-キシレン溶液：ドータイト STTA を特級キシレンに溶かし 2.1×10^{-2} M 溶液とした後、更にキシレンで希釈して 2.1×10^{-4} M 溶液として用いた。

緩衝溶液：目的とする pH 値に応じ、0.5 M 酢酸-0.5 M 酢酸ナトリウム系溶液、30 w/v % 酢酸ナトリウム溶液、0.1 M 水酸化ナトリウム溶液を用いた。

アルカリ洗浄溶液：0.1 M ホウ砂溶液と 6 M 水酸化ナトリウム溶液を混合して pH 11.5 の溶液とした。

その他の試薬：市販特級品を用いた。

2.2 装 置

吸光度の測定：日立 101 型分光光度計 (1 cm ガラスセル) を用いた。

pH の測定：東亜電波 HM-7B 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

振り混ぜ機：イワキ KM 式万能シェーカーを用いた。

3 実験結果

3.1 定量操作

パラジウム(II) 30 μg 以下を含む試料溶液を 100 ml 分液漏斗に採り、水で約 30 ml とし酢酸塩緩衝溶液 5 ml を加え溶液の pH を 5.8 ± 0.2 に調節した後、再び水で 50 ml とする。次に 2.1×10^{-4} M STTA-キシレン溶液 10 ml を加え、シェーカーで 5 分間振り混ぜた後静置する。分相後、水相を捨て有機相にアルカリ洗浄溶液 10 ml を加え、1 分間振り混ぜた後静置する。有機相を採り、乾いた濾紙で濾過した後、試薬空試験液を対照として 410 nm で吸光度を測定する。

3.2 吸収曲線

パラジウム(II) 20 μg を採り、3.1 の定量操作を適用して錯体及び試薬空試験液の吸収曲線を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。試薬空試験液を対照とした場合、パラジウム(II)錯体の吸収極大は 410 nm 付近に認められた。よって、以後の検討ではパラジウム(II) 20 μg を採り、吸光度測定は 410 nm で行うこととした。

3.3 pH の影響

水相の pH を種々変化させて抽出操作を適用する場合の、吸光度に及ぼす影響を調べた結果、pH 5.5~6.0 で

* 広島大学工学部：広島県広島市千田町 3-8-2

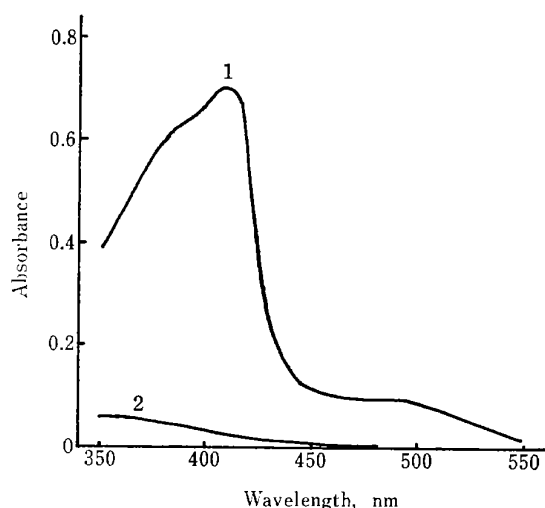


Fig. 1 Absorption spectra of Pd(II)-STTA complex and the reagent blank

STTA (2.1×10^{-4} M) in xylene : 10 ml; Aqueous phase : 50 ml; pH : 5.8; Alkaline washing agent : Borax-NaOH buffer solution (pH 11.5) 10 ml; 1 : Pd(II)-STTA complex (after washing with alkaline washing agent), Pd(II) : 20 μ g, reference : reagent blank; 2 : Reagent blank (after washing with alkaline washing agent), reference : xylene

最大かつ一定値が得られた。なお、pH 6.0~8.5 における吸光度の減少は緩やかであり、pH 8.5 における減少率 (pH 6.0 の吸光度に対する) は 3.9% であった。本実験では酢酸塩緩衝溶液を用い、溶液の pH を 5.8 ± 0.2 に保つこととした。

3.4 STTA 添加量の影響

添加する STTA-キシレン溶液量を 10 ml と定め、その濃度を種々変化させ吸光度に及ぼす影響を検討した結果、 1.1×10^{-4} M 以上であれば一定の吸光度を示すことが分かった。本実験では 2.1×10^{-4} M 濃度の溶液 {20 μ g のパラジウム(II) に対し 11.7 倍モルに相当する} を用いることとした。

3.5 錯体の経時変化

3.1 の定量操作で得られた錯体の吸光度変化を調べた結果、1 時間以内は全く変化は認められず、48 時間後における減少率は 15 分後の吸光度に対し 9.0% を示した。

3.6 振り混ぜ時間の影響

パラジウム(II) 抽出時の振り混ぜ時間の影響を調べた結果、4 分間以上で一定の吸光度値が得られることが分かったが、本実験では更に安全をはかって 5 分間と定めた。

3.7 抽出回数の影響

パラジウム(II) 20 μ g を採り、 2.1×10^{-4} M STTA-キシレン溶液 10 ml ずつを用いて抽出操作を繰り返したが、2 回目抽出で得られた有機相の吸光度は試験空試験値にほぼ一致した。よって、抽出回数は 1 回と定めた。

3.8 水相の体積の影響

有機相の体積 (V_{org}) を 10 ml と定め、水相の体積 (V_{aq}) を (50~300) ml に変化させた場合の吸光度を調べた結果、 V_{aq} が 100 ml まではほぼ一定値を示したが、200 ml 及び 300 ml では 50 ml の場合に比べ、それぞれ 1.1%、3.8% 減少した。なお、水相の体積増加による吸光度の減少を防ぐには、試薬濃度の増加、振り混ぜ時間の延長などについて検討が必要であると思われる。

3.9 検量線

3.1 の定量操作を適用して作成したパラジウム(II) の検量線は、0~30 μ g/10 ml (有機相) の範囲で良好な直線性を示した。検量線から求めたモル吸光係数は 3.7×10^4 であり、パラジウム(II) の 5 μ g, 20 μ g, 30 μ g について 5 回の繰り返し測定から得られた吸光度の変動係数はそれぞれ、0.75%、0.50%、0.45% であった。

3.10 共存イオンの影響

パラジウム(II) 20 μ g を採り、3.1 の定量操作を行う際の共存イオンの影響を調べた (測定値に及ぼす誤差が $\pm 3\%$ 以内であれば妨害しないものと見なした)。Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Al³⁺ は 1 mg, Pt⁴⁺ は 0.3 mg, Ag⁺, Fe³⁺, Au³⁺ は 0.1 mg, In³⁺, Sn⁴⁺ は 50 μ g, Bi, Ir⁴⁺, Os⁸⁺ は 20 μ g が共存しても妨害しない。しかし、Co²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺, Ru³⁺, Rh³⁺, I⁻ は 20 μ g, Cu²⁺ (+18.5%), CN⁻ (-10%), S²⁻ (-26%) は 2 μ g が共存しても妨害を与えた。Rangnekar ら⁹⁾ の報告でも銅、水銀、ニッケル、コバルトは強い妨害を与えることが述べられているが (マスキング法は記されていない)、他のイオンについては詳細な検討結果が述べられていない。よって、選択性に関し、本法と Rangnekar ら⁹⁾ の方法を比較することは困難である。本法は選択性が十分でないため、妨害イオンを含む試料に適用する際には、ジメチルグリオキシムによる抽出操作^{11a)} を併用し、パラジウムを妨害イオンより分離した後、3.1 の定量操作を準用するのが最も適当であると考えられる。

3.11 錯体の組成

連続変化法による検討結果では、パラジウム(II)とSTTAの結合比は1:2と推定される。

(1978年10月, 第17回日本薬学会)
(中国四国支部年会において一部発表)

文 献

- 1) E. W. Berg, K. P. Reed : *Anal. Chim. Acta*, **36**, 372 (1966).
- 2) 本浄高治, 木羽敏泰 : 分化, **21**, 677 (1972).
- 3) 橋谷 博, 勝山和夫 : 分化, **19**, 355 (1970).
- 4) 齋 加実彦, 小室秀夫 : 分化, **19**, 1214 (1970).
- 5) K. R. Solanke, S. M. Khopkar : *Indian J. Chem.*, **11**, 485 (1973).
- 6) V. M. Shinde, S. M. Khopkar : *Anal. Chem.*, **41**, 342 (1966).
- 7) 出口正一, 屋敷幹雄 : 分化, **20**, 317 (1971).
- 8) T. Honjo, Y. Fujioka, H. Itoh, T. Kiba : *Anal. Chem.*, **49**, 2241 (1977).
- 9) A. V. Rangnekar, S. M. Khopkar : *Chem. Ind. (London)*, **1969**, 293.
- 10) 田中共生 : 分化, **27**, 148 (1978).
- 11) 無機応用比色分析編集委員会編 : “無機応用比色分析”, 4巻, p. 292(a), 294(b), (1975), (共立出版).
- 12) 日本試薬連合会, 日本規格協会編 : “JIS ハンドブック”(試薬), p. 178 (1968), (日本規格協会).

☆

Spectrophotometric determination of palladium(II) with thiothenoyltrifluoroacetone. Masakazu DEGUCHI and Takashi HAMAMURA (Faculty of Engineering, Hiroshima University, 3-8-2, Sendamachi, Hiroshima-shi, Hiroshima)

Palladium(II) is quantitatively extracted from an

aqueous solution at pH 5.5~6.0 with thiothenoyltrifluoroacetone(STTA) in xylene as a colored complex. The excess STTA in xylene can be removed by washing with alkaline solution, the palladium(II)-STTA complex shows an absorption maximum around 410 nm. The calibration curve is linear over the range of 0~30 µg of palladium(II) in 10 ml of the organic phase. The coefficient of variation on the absorbance for 20 µg of palladium(II) is 0.50%. The molar absorptivity is $3.7 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The molar ratio of palladium(II) and STTA is estimated to be 1:2 by the continuous variation method. Copper(II), cyanide(I) and sulfide(II) interfere even when the amount is 1/10 times that of palladium(II). The sensitivity of this method is superior to the previous STTA method (by Rangnekar, *et al.*). An analytical procedure is as follows. A sample solution containing less than 30 µg of palladium(II) is taken. Five ml of acetate buffer solution is added to adjust the pH of the solution to 5.8 ± 0.2 . The volume is made up to 50 ml with water, and 10 ml of $2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ STTA in xylene is added. After shaking for 5 min, the aqueous phase is removed and the organic phase is washed with 10 ml of borax-NaOH buffer solution (pH 11.5) by shaking for 1 min. Then the absorbance of the organic phase is measured at 410 nm against the reagent blank.

(Received Mar. 23, 1979)

Keywords

Extraction

Palladium(II)

Spectrophotometry

Thiothenoyltrifluoroacetone