

新有機試薬 *N,N*-ジメチル-*N'*-(4-フェニル-2-チアゾリル)チオ尿素によるパラジウムの吸光光度定量法*

与田玲子**[Ⓞ], 秋山和也***, 山本有一**, 村上悠紀雄****

(1980年9月12日受理)

新化合物 *N,N*-ジメチル-*N'*-(4-フェニル-2-チアゾリル)チオ尿素を用い、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。この化合物は室温下、pH 2 で Pd^{2+} と速やかに黄色キレートを生成し、これはクロロホルムに容易に抽出される。モル比法によるキレートの組成比は 1:2 (Pd^{2+} :試薬) である。最適定量濃度は (5.9~19.3) $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ である。

既報の *N*-メチル-*N'*-(4-メチル-2-チアゾリル)チオ尿素と比較の結果、キレートの吸収極大が 280 nm から 290 nm へシフトし、その見掛けのモル吸光係数は 60% 増大した。これはチアゾール環の 4 位に置換したフェニル基による共役系の増加と考えられる。他方、赤とう色結晶として単離したキレート化合物は、元素分析及び質量分析により、上記の組成比に一致することを認めた。

1 緒言

チオ尿素は Fe^{3+} などと水溶性錯体を生成させ、古くから化学分離に利用されている。著者らは金属イオンと反応し呈色するような新有機試薬を生成する目的で、種類のチオウレイド誘導体を合成してきた¹⁾²⁾。その結果に基づき既に報告した *N*-メチル-*N'*-(4-メチル-2-チアゾリル)チオ尿素 (以下 MMTT と略記)³⁾ の N 末端をジメチル誘導体とし、チアゾール環の 4 位のメチル基をフェニル基で置換した *N,N*-ジメチル-*N'*-(4-フェニル-2-チアゾリル)チオ尿素 (以下 DPTT と略記) を合成した。

本試薬は新化合物で⁴⁾ パラジウムに対し優れた選択性があり感度も高いので、パラジウムを抽出吸光光度定量するための諸条件を検討した結果を報告する。

なお、パラジウムの吸光光度定量法に関して多くの文献があるが、実際的な試料を用いた報告は少ない。本研究ではパラジウム-アスベスト分解溶液を用い、添加試験したところ、種々の共存イオンの存在においてもパラジウムの定量ができることが分かった。

* チオウレイド誘導体の分析化学的研究 (第3報)。前報は八木優子, 堀内公子, 与田玲子, 山本有一, 村上悠紀雄: 日化, 1975, 831。

** 共立薬科大学: 東京都港区芝公園 1-5-30

*** 東京都立大学理学部: 東京都世田谷区深沢 2-1-1

**** 北里大学衛生学部: 神奈川県相模原市北里 1-15

2 実験及び結果

2.1 試薬及び装置

2.1.1 パラジウム標準溶液 既報³⁾と同様に調製した。 10^{-6} M 以下の溶液は時間の経過とともに溶存状態に変化があり⁵⁾, パラジウムの定量値が低くなるので、今回は 10^{-4} M 溶液を標準液として貯蔵し、使用の度に 2.2 に示すよう水で希釈して用いた。

2.1.2 DPTT の合成⁴⁾ モル比 2:1 に *N,N*-ジメチル-2,4-ジチオピュレット (9.788 g/ジオキサン 250 ml) と ω -プロモアセトフェノン (5.971 g/ジオキサン 70 ml) を混合し、室温で (1~3) 時間かくはんすると淡黄色の結晶が析出する。得られた粗生成物に水を加えかくはん、洗浄後エタノールから再結晶すると淡黄色針状結晶 {mp 163 °C, 臭化水素塩 mp (212~213) °C} が得られる。元素分析及び質量分析の結果は $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$ の分子式に一致し、NMR データの検討の結果その構造式は DPTT (MW 263.385) と同定した。DPTT は水に不溶であるが有機溶媒及び水酸化ナトリウム溶液に可溶である。試薬は 1.0 mM のメタノール溶液として用いたが、この溶液は室温で (2~3) か月安定であった。

2.1.3 スクリーニングテスト用金属イオン溶液 試薬特級の硝酸塩又は塩化物を用いて水溶液とし、又純金属の得られるものは濃硝酸に溶解して標準溶液 (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) とした。これらを適宜水で希釈し用いた。

2.1.4 機器 日立 124 型ダブルビーム分光光度計, 10 mm 石英セル, その他シェーカーなどを用いた。

2.2 パラジウムキレートの生成条件

2.2.1 スクリーニングテスト 各種の金属イオン標

準溶液 100 μg を採り, pH 試験紙で pH 3~4, 6~8, 9~10 に調節し, これらの金属イオンに 2 モル倍より少し過剰になるように試薬溶液を加えた後, クロロホルム 1 ml と 3 分間振り混ぜ, その着色を肉眼で観察した. 順次濃度を低くして着色が認められなくなるところを検出限界とした. Table 1 に示すようにパラジウムが最も感度が高く, 室温で速やかに黄色キレートを生ずる.

Table 1 Reaction of DPTT with several metal ions

Metal ion	pH 3~4		pH 6~8		pH 9~10	
	Color	Detection limit ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Color	Detection limit ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Color	Detection limit ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
Pd(II)	Y	2	Y	5	Y	5
Cu(II)	G	5	G	2	G	5
Au(III)	Y	20	Y	50	—	—
Pt(IV)	Y	50	—	—	—	—
Ni(II)	—	—	Y	10	Y	20
Co(II)	—	—	Y	10	Y	10

Y: Yellow; G: Green

2.2.2 キレートの生成 Pd²⁺ 溶液と本試薬との反応は酸性域で感度が高く (Table 2), 特に pH 2 付近で吸光度が最高であった. pH 6 以上ではかっ色の沈殿が生成するため, 又 3 N 以上の酸性溶液ではキレート生成反応が妨げられるために吸光度が減少する. 反応生成物はクロロホルム, ベンゼンなどに容易に抽出される. 以後の実験では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を抽出溶媒として用いた. クロロホルム抽出液は黄色を呈し, 290 nm と 334 nm に極大吸収が見られる (Fig. 1).

Table 2 Effect of acidity on Pd-chelate formation

Acidity	Absorbance (290 nm)
pH 7	0.522
" 6	0.520
" 5	0.580
" 4	0.581
" 3	0.586
" 2	0.600
" 1	0.582
H ₂ SO ₄ 1 N	0.577
" 2 N	0.542
" 3 N	0.443

Pd²⁺: 16.5 μg ; DPTT: 0.4 ml (1.0 mM); Final volume: 10 ml

パラジウムキレートは pH 2, (10~35)°C で速やかに生成し, 温度による差異は認められなかった. 生成物のクロロホルムの溶液は極めて安定で 12 時間放置して

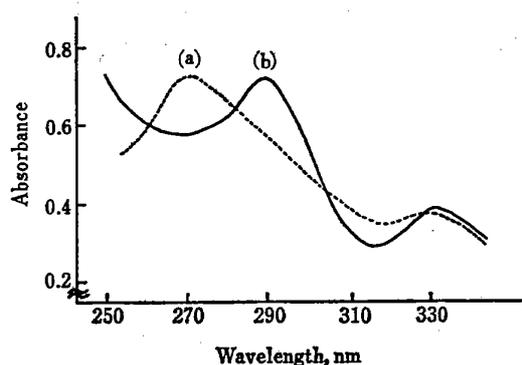


Fig. 1 Absorption curves of DPTT (a) and its Pd-chelate (b) in chloroform

Pd²⁺: 20 μg ; DPTT: 4.0×10^{-5} M; Reference: CHCl₃

も吸光度及び吸収曲線に変化はみられない.

試薬 (270 nm に吸収極大) の過剰分は 290 nm における吸光度の測定に影響を及ぼすので除去する必要がある. このためアルカリ濃度, 振り混ぜ時間, 1 N 水酸化ナトリウム溶液の量などを検討した. この結果, クロロホルム抽出液 (10 ml) を 1 N 水酸化ナトリウム溶液 20 ml と 15 分間 2 回振り混ぜると試薬を完全に除去できることが分かった. なお, キレートはアルカリ処理後も安定で吸収曲線に変化がみられない.

2.2.3 キレートの組成 モル比法で調べた結果, パラジウムと DPTT は 1:2 で結合している (Fig. 2).

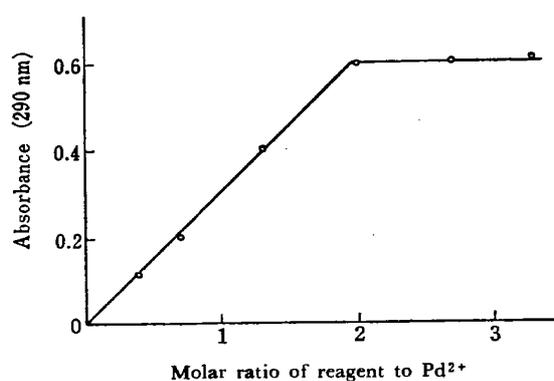


Fig. 2 Composition of Pd-chelate

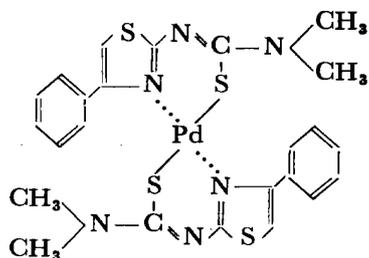
Pd²⁺: 16.5 μg ; pH: 2.0; Final volume: 10 ml

2.2.4 キレートの合成及びその構造 塩化パラジウム溶液 (0.56 mmol/水 500 ml) を pH 2 に調整し, これに DPTT 溶液 (1.14 mmol/クロロホルム 200 ml) を加え 1 時間振り混ぜる. クロロホルム相を分取し, 未反応の試薬を除去するため 1 N 水酸化ナトリウム溶液 250 ml で 2 度に分けて振る. 有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後, 溶媒を留去すると赤とう色の結晶を得

る。これをカラムクロマトグラフィー（吸着剤：シリカゲル，展開溶媒：クロロホルム）で数回精製した。得られた結晶（mp 282 °C）のクロロホルム溶液の紫外吸収曲線は Fig. 1 と全く一致していた。

又，この結晶を元素分析の結果 C : 45.44 %，H : 3.73 %，N : 13.10 %，S : 20.09 % であり分子式 $C_{24}H_{24}N_6S_4Pd$ (MW 631.154, 計算値 : C : 45.67 %, H : 3.83 %, N : 13.32 %, S : 20.32 %, Pd : 16.86 %) に一致した。質量分析の結果は， m/e 631 (相対強度 : 8 %) に分子イオンピークがみられ，次に分子イオンから 1 分子の試薬の脱離したと考えられるピークが m/e 368 (12 %) に出現している。又，相対強度の非常に強いピークが m/e 262 (91 %) にみられ，これは DPTT からプロトンの脱離したフラグメントピークに相当する。その後の開裂パターンは DPTT 自身のそれと一致し，N, N-ジメチルチオ尿素誘導体に特有な $(CH_3)_2NCS$ の陽イオンピークは m/e 88 でベースピークとなっている。なお，キレートは NMR 測定溶媒 ($CDCl_3$, $DMSO-d_6$) には難溶で測定不可能であった。

以上の結果から， Pd^{2+} と DPTT とは 1 : 2 の組成比を持つことが確認された。従って，組成比，パラジウムの原子価，DPTT 構造及びパラジウムの配位数を考慮すると，キレートの構造は次のように考えられる。



2.3 パラジウムの吸光光度定量法

2.3.1 定量操作 Pd^{2+} 20 μg 以下を含む試料溶液 (10 ml) を採り，1 N 水酸化ナトリウム溶液で pH 2 に調節後，分液漏斗 (50 ml) に移し，試薬溶液 (1.0 mM) 0.4 ml を加え室温で 5 分間放置する。これにクロロホルム 10 ml を加え 5 分間振り混ぜる。二相の分離後，有機相を採り，1 N 水酸化ナトリウム溶液 20 ml を加え 15 分間振り混ぜる。更に 1 N 水酸化ナトリウム溶液で同様に処理した後，クロロホルム相を 10 ml メスフラスコに移し，全容をクロロホルムで正確に 10 ml とし，クロロホルムを対照液として 290 nm における吸光度を測定する。

Pd^{2+} (3.3~22.0) μg を含む溶液 (22.0 μg では Pd^{2+} の 2.5 倍量の試薬を用いた) について定量した結果，ベ

ールの法則によく従い，10 回の繰り返し実験における吸光度の変動は 2 % 以内であった (Table 3)。なお，パラジウム 40 μg の場合でも 2.5 倍量の試薬を用いるとやはりベールの法則に合致した。290 nm におけるモル吸光係数は $3.85 \times 10^4 l mol^{-1} cm^{-1}$ である。

Table 3 Reproducibility ($n=10$)

Pd ²⁺ taken (μg)	Absorbance at 290 nm mean \pm S. D.
3.30	0.121 \pm 0.006
5.50	0.199 \pm 0.004
11.0	0.399 \pm 0.006
16.5	0.600 \pm 0.006
22.0	0.795 \pm 0.004

pH : 2.0; Final volume : 10 ml

2.3.2 共存イオンの影響 既に Table 1 に示したように，pH 2 では Cu^{2+} , Pt^{4+} , Au^{3+} , Hg^{2+} 以外の金属イオンはキレートを形成しない。 Hg^{2+} は呈色を示さないが 330 nm 付近に吸収極大が見られる。 Pd^{2+} の 16.5 μg とこれらのイオンが共存する場合の定量結果から (Table 4)，吸光度に 3 % の誤差を与えるイオンの量を算出し，共存許容量として示した。従って，この値の特に小さい Au^{3+} 及び Hg^{2+} が多量に存在することが予想される場合には，あらかじめ除去する必要がある。

Table 4 Effect of diverse ions on determination of palladium

Ion	Added (μg)	Absorbance at 290 nm	Pd found (μg)	Tolerance limit (μg)
Ni^{2+}	590	0.592	16.4	1000
Cd^{2+}	700	0.624	17.3	600
Fe^{3+}	560	0.626	17.3	500
Co^{2+}	350	0.610	16.8	450
Zn^{2+}	280	0.617	17.0	300
Ag^+	270	0.616	17.0	300
Pt^{4+}	178	0.613	16.9	200
Cu^{2+}	50.0	0.614	16.9	54
Au^{3+}	10.0	0.620	17.1	8
Hg^{2+}	5.0	0.612	16.9	6

Pd^{2+} : 16.5 μg ; pH : 2; Final volume : 10 ml

2.3.3 パラジウム-アスベスト中のパラジウムの定量と添加試験 テストした以外の共存イオンの妨害の有無と本試薬の実用性を調べるため，パラジウム-アスベスト分解溶液を調製し，パラジウムの定量及び添加試験を行った。市販の 2 社 (A, B) の 10 % パラジウム-アスベスト (表示) を 110 °C で恒量とした後，その 10.64 mg を精ひょうし，濃硫酸及び濃硝酸で加熱分解し，汙別した。汙液に過塩素酸 (60 %) を数滴加え加熱

処理し³⁾, 水で 100 ml の定容とした. この試料溶液を 2.3.1 の定量操作に従い, それぞれ 3 回定量した (Table 5). 添加試験による結果も十分信頼できるものであり, 従って, 多くの陽イオンと Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} などの陰イオンの存在下でも高い信頼度で定量できることが分かる.

Table 5 Determination of Pd^{2+} in palladium-asbestos

Sample taken (mg)	Pd added (μg)	Absorbance at 290 nm	Pd found (μg)	Difference (μg)
10.64 (A)	0	0.577 ± 0.004	15.9	—
	3.3	0.698 ± 0.003	19.3	+0.1
	5.5	0.771 ± 0.003	21.3	+0.1
10.64 (B)	0	0.574 ± 0.005	15.9	—
	3.3	0.694 ± 0.004	19.2	0
	5.5	0.774 ± 0.004	21.4	0

3 考 察

一般に有機化合物の共役系が長くなれば, その極大吸収は長波長シフトし, 吸収強度も増大するといわれている⁶⁾. この研究ではまずチアゾール環の 4 位に共役系を有するフェニル基の導入を試み, DPTT を合成した. これらのパラジウムキレートとチアゾール環の 4 位にメチル基を入れた MMTT のパラジウムキレートに比べると, キレートの吸収極大が, 10 nm 長波長シフトし, 更に 60% の吸収強度の増大がみられた. これは明らかに 4 位に導入したフェニル基によるパラジウムキレートの共役系増大に起因すると考えられる.

DPTT は Pd^{2+} と室温, pH 2 で速やかに黄色キレートを生じ, このキレートは 1 昼夜放置しても安定であった. Pt^{4+} , Cu^{2+} , Au^{3+} などもキレートを生じますが, Pd^{2+} と比べると反応速度が小さく, 感度も低い. クロロホルムに抽出されたキレートは 290 nm と 334 nm に吸収極大を持っており, 290 nm での測定の際は未反応の DPTT が妨害となる. しかし, 未反応の DPTT は 1 N 水酸化ナトリウム溶液と振り混ぜることによって除去できることが分かった. 従って, 空試験値がなくなり感度の良い測定が可能になった.

(3.3~22) μg の 5 種のパラジウム量でそれぞれ 10 回の実験の結果 (Table 3), 2.3.1 の DPTT の量で 22 μg まで, よくベールの法則に従った. なお, Ringbom 法による最適濃度範囲は (5.9~19.3) $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ であった. 最適濃度範囲においては定量値の変動係数は約 1% 前後であり, 精度よく定量できることが分かった. 更に種々の金属イオンの共存許容量を求め, パラジウムと共

存しやすい Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} などのイオンは本試薬とは反応せず, Pd^{2+} の 20 倍量以上存在しても差し支えない.

パラジウム-DPTT キレートのモル吸光係数は $3.85 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (290 nm) であり, 最近報告されているチオピリン法⁶⁾, チオテノイルトリフルオロアセトン法⁷⁾ に比べてわずかであるが感度が高い. しかし, *p*-ニトロソジメチルアニリン⁸⁾, ジチゾン⁸⁾ の各法に比べ感度は劣っているが, 定量範囲及び分析精度の点で満足でき, かつ操作が非常に簡単な点で特徴がある.

(1978 年 10 月, 本会第 27 年会において一部発表)

文 献

- 1) 与田玲子, 山本有一: 共立薬科大学研究年報, **18**, 36 (1973).
- 2) 山本有一, 堀内公子, 与田玲子, 久保興子, 村上悠紀雄: 共立薬科大学研究年報, **18**, 64 (1973).
- 3) 八木優子, 堀内公子, 与田玲子, 山本有一, 村上悠紀雄: 日化, **1975**, 831.
- 4) 山本有一, 与田玲子, 関根敬子: *Chem. Lett.*, **1977**, 1299.
- 5) L. I. Mas'ko, V. P. Kerentseva, M. D. Lipanova: *Zh. Anal. Khim.*, **30**, 315 (1975).
- 6) 田中共生: 分化, **27**, 148 (1978).
- 7) 出口正一, 浜村 天: 分化, **28**, 575 (1979).
- 8) 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. 291 (1975), (共立出版).

☆

Spectrophotometric determination of palladium (II) with a new chelating reagent, *N,N*-dimethyl-*N'*-(4-phenyl-2-thiazolyl)thiourea. Reiko YODA*, Kazuya AKIYAMA**, Yuichi YAMAMOTO* and Yukio MURAKAMI*** (*Kyoritsu College of Pharmaceutical Science, 1-5-30, Shiba-park, Minato-ku, Tokyo; **Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo; ***School of Hygienic Sciences, Kitazato University, 1-15, Kitazato, Sagami-hara-shi, Kanagawa)

A method for the solvent extraction-spectrophotometric determination of palladium(II) with a new reagent, *N,N*-dimethyl-*N'*-(4-phenyl-2-thiazolyl)-thiourea (DPTT), has been studied. In acidic solutions, DPTT easily reacts with palladium(II) to form a chelate extractable into chloroform. The apparent molar absorption coefficient of the Pd-chelate in chloroform was $3.85 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 290 nm. The excessive reagent, which has an absorption maximum at 270 nm and gave a positive error in the determination of palladium, could easily be removed by scrubbing the chloroform extract with 1 N sodium hydroxide solution without decomposition of the Pd-chelate. The optimum concentration range for the determination, defined by Ringbom, was (5.9~19.3) $\mu\text{g Pd}/10 \text{ ml}$. The molar ratio of palladium to DPTT in the extracted chelate was found to be 1:2 by the mole ratio method. The existence of a 1:2 Pd-

DPTT chelate was confirmed by elemental analysis and mass spectrometry of the isolated compound. The method can successfully be applied to the determination of palladium in palladium-asbestos.

(Received Sept. 12, 1980)

Keyword phrases

N,N-dimethyl-*N'*-(4-phenyl-2-thiazolyl)thiourea (DPTT); spectrophotometric determination of palladium(II); composition of Pd-chelate; synthesis of DPTT; new chelate reagent for palladium.

アンチモン及びモリブデンの黒鉛炉原子吸光法による リンの間接定量

久我 和夫[®], 北爪 英一*

(1980年9月24日受理)

リンをリン-アンチモン-モリブデン三元錯体(モリブドアンチモニルリン酸)とし、これを溶媒抽出した後、錯体として抽出されたモリブデンあるいはアンチモンを黒鉛炉原子吸光法により定量してリンを間接的に定量する方法を確立した。約 0.3 N の硫酸酸性、約 4 mM のモリブデン酸ナトリウム及び約 0.8 mM の酒石酸アンチモンカリウムを含む溶液により、リンを三元錯体としてから、1% アスコルビン酸溶液で還元し、酢酸ブチルに抽出した。錯体中のモリブデン(波長: 313.3 nm, 灰化: 1400 °C-45 s, 原子化: 2700 °C-15 s)及びアンチモン(217.6 nm, 450 °C-45 s, 2100 °C-8 s)を測定することにより、リンの検量線はそれぞれ(0.01~0.15)µg 及び(0.1~2.0)µg の範囲で良好な直線性を示した。同一有機相の繰り返し測定($n=10$)における変動係数はリン 0.02 µg (モリブデン測定)において 4.8%, 及び 0.5 µg (アンチモン測定)において 2.0% であった。この方法をケイ素及びリンケイ酸ガラス中のリンの定量分析に適用し満足する結果を得た。

1 緒 言

リンの主な原子共鳴線は真空紫外域にあるため、通常の方法によって高感度の原子吸光測定を行うことは困難があり、L'vov^らは黒鉛炉原子吸光法において、分光器を含む光学系をアルゴンで置換して測定を行い、0.003 ng の検出限界を得た。又最近では通常の黒鉛炉を用い、213.6 nm などの非共鳴線による測定例があり、これによると検出限界は(2²~3³)ng と報告されている。

一方、間接的にリンを高感度で定量する方法として、リンをモリブドリン酸とし、そのモリブデンを測定する方法はフレーム原子吸光法については既に Kirkbright^らなどによる多くの報告がある。しかし黒鉛炉原子吸光法への適用例は少なく、Rozenblum[®]は水の中の

0.01 ng レベルのリンを 30% 程度の精度で測定している。

ところでモリブドリン酸法は吸光光度法において、微量リンの分析法として一般に用いられてきたが、分析精度を支配する諸条件について不明の点が少なくなかった。

これに対し最近、Going^ら¹⁰⁾はリン-アンチモン-モリブデン三元錯体によるヘテロポリブルーについて、その生成機構や、反応の平衡状態について詳細な研究を行った。この錯体は $\text{PSb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ で示され、彼らの推奨する生成条件において安定な発色を示し、更に酢酸ブチルなどの有機溶媒に抽出されることが示された。

本報告はケイ素あるいはケイ素を含む材料における微量リンを精度良く定量することを目的として、上記ヘテロポリブルーを用い黒鉛炉原子吸光法によりリンを間接定量するため、測定試料の調製及び測定に関する諸条件を確立し、実試料へ適用した結果を述べる。

* 日立製作所中央研究所：東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280