

# Spectrophotometric Determination of Palladium with Methylxylenol Blue

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/22440">http://hdl.handle.net/2297/22440</a>

# メチルキシレノールブルーによる パラジウムの吸光光度定量\*

上田 穂一・北谷 外志雄\*\*

## 緒 言

パラジウムの吸光光度定量については、これまで多数の方法が報告されているが、水溶性錯体を利用するもので、選択性にすぐれた方法は比較的少ない。

メチルキシレノールブルー (*3,3'-bis [N,N-dicarboxymethyl aminomethyl] -p-xylenol sulfonphthalain*) (以下 MXB と略記する) は、スルホフタレン系化合物の代表的試薬であるキシレノールオレンジ (以下 X0 と略記する) およびメチルチモールブルー (以下 M T B と略記する) に類似した構造をもち、酸性、アルカリ性を問わず広い pH 域で、多数の多価金属イオンと水溶性の呈色錯体を生成することが知られており、金属指示薬あるいは比色試薬として、X0 と M T B との中間的性質が期待できる化合物である。最近、MXB を発色試薬とした光度定量がさかんに試みられ、水銀(II)<sup>1)</sup>、ビスマス(III)<sup>2,5)</sup>、セリウム(III)<sup>3)</sup>、鉄(III)<sup>4)</sup>、トリウム<sup>5)</sup>、ジルコニウム<sup>6-8)</sup>、カルシウム<sup>9)</sup>、ガリウム<sup>10)</sup>、ランタノイド<sup>11)</sup>、スカンジウム<sup>12)</sup>、イットリウム<sup>12)</sup>、アルミニウム<sup>13)</sup>、ベリリウム<sup>13)</sup>など多数の金属イオンについて報告されている。著者らも、これまで MXB と各種金属イオンとの反応を調べてきたのであるが、本試薬が加熱下でパラジウムと安定な赤褐色の水溶性錯体を生成することを見い出した。今回、この錯体を利用した微量パラジウムの光度定量のための諸条件を検討したのであるが、その結果、定量感度が比較的良好であること、また、測定値の再現性がよく 3.0

$\mu\text{g}/\text{ml}$ までのパラジウムを正確に定量でき、さらに発色操作を酸性溶液中で行なうので共存イオンの影響が少なく選択性にすぐれていることなど、ほぼ満足すべき結果を得た。以下、その詳細を報告する。

## I 試薬および装置

### 1 試 薬

パラジウム標準溶液：特級塩化パラジウムを少量の硝酸に溶かし、水で希釈して、パラジウム量約 1 mg/ml の溶液を調製した。濃度は X0 を指示薬とする EDTA-トリウム逆滴定法によって決定し、この溶液を適当にうすめて使用した。

過塩素酸溶液：特級過塩素酸を水で希釈して 5.7 mol/l 溶液を調製した。

MXB 溶液：MXB は類似の試薬である X0 の合成法にならい、p-キシレノールブルーとイミノジ酢酸とのマンニッヒ縮合によって得た<sup>14)</sup><sup>15)</sup>。すなわち、p-キシレノールブルー  $2 \times 10^{-3}$  mol、イミノジ酢酸  $4 \times 10^{-3}$  mol および水酸化ナトリウム 1.0 g を 40 ml の冰酢酸に溶解し、ついでホルマリン  $4 \times 10^{-3}$  mol を加え、60~65°C で約 6 時間反応させた。このようにして得られた MXB は、副生成物および未反応の p-キシレノールブルーやイミノジ酢酸などを含むので、セルロースカラムによる分離を行なった。すなわち、反応生成物をメタノール-水混合液の最小量に溶解し、カラム上部にしみ込ませ、ついで 10% 酢酸を飽和した 1-ブタノールで展開を行ない、MXB 部分の溶出液を分取し、減圧下 45~50°C で蒸発乾固

\* 昭和53年9月9日受理

\*\*町々市中学校：石川郡野々市町

した。この操作を数回くりかえした後、得られたMXBを強酸性陽イオン交換樹脂のカラムに通して酸型とし、これを再度セルロースカラムに通し、MXB部分の溶出液を減圧下蒸発乾固して、得られた結晶を試薬とした。このMXBを水に溶解し、0.05%溶液として用いた。

その他の試薬：すべて特級品を用いた。

## 2 装 置

吸光度の測定：日立-Perkin Elmer 139型分光光電度計（光路長10mmのガラスセル）を使用した。

pHの測定：日立-堀場製M-5型pHメーターを使用した。

## II 定 量 操 作

75 $\mu\text{g}$ までのパラジウムを含む試料溶液を50mL三角フラスコにとり、これに0.05% MXB溶液3mL, 5.7mol/l 過塩素酸溶液2mLを加え、蒸留水で全液量を約20mLとし、沸騰水中で20分間加熱し、錯体を完全に発色させる。ついで流水で室温まで冷却したのち、25mLメスフラスコに移し、蒸留水で定容とする。別に同様の操作で得られたパラジウムだけを含まない溶液を対照液として波長532nmで吸光度を測定する。

## III 実 験 結 果

### 1 錯体の吸収曲線

パラジウム28.8 $\mu\text{g}$ をとり、IIの定量操作にしたがって発色させ、試薬ブランクを対照液とし、波長460~600nmの範囲で吸光度を測定した。なお、試薬ブランクの吸光度は水を対照液として同様に測定した。結果はFig.1に示すように試薬ブランクを対照としたときのパラジウム錯体の極大吸収波長は532nmに存在する。また、過塩素酸溶液を0.5mLおよび5mL添加した時の呈色溶液もほぼこの波長付近に極大吸収を示すのが認められた。したがって、本法では532nmを測定波長として選定した。

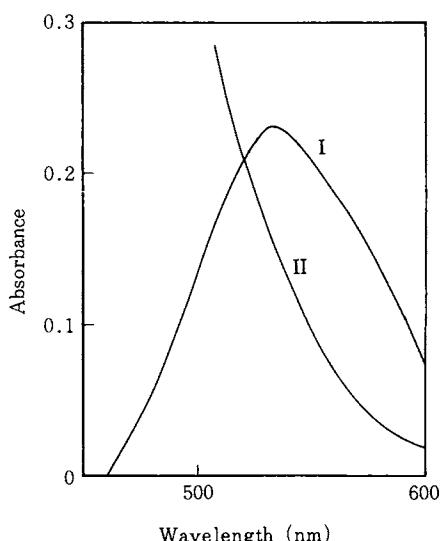


Fig. 1 Absorption curves

Pd:28.8 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ , 0.05%MXB: 3mL, 5.7mol/l HClO<sub>4</sub>: 2mL

I : Palladium complex (against reagent blank)  
II : Reagent blank (against water)

### 2 酸濃度の影響

532nmにおいて、パラジウム-MXB錯体の吸光度に対する酸濃度の影響を、5.7mol/l 過塩素酸溶液の添加量を0.1~10mLまで変化させて検討した。結果はFig.2に示すように、1~4mLの添加で錯体の吸光度はほぼ一定最大値を示すが、この範囲外の添加量では、吸光度の急

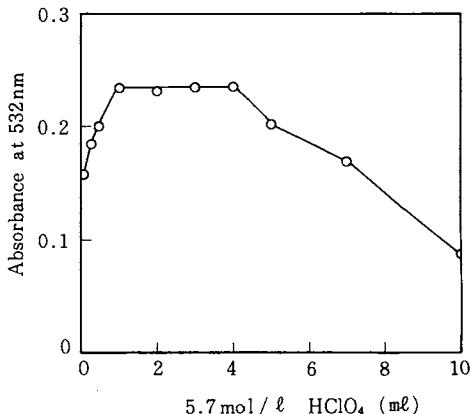


Fig. 2 Effect of acidity

Pd: 28.8 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ , 0.05% MXB: 3mL

Reference : Reagent blank

激な減少が認められる。なお、過塩素酸の添加量が多くなると、加熱中にMXBが退色していくのがみられた。したがって、本法では5.7mol/l過塩素酸溶液を2ml添加することにした。

### 3 加熱時間の影響

室温において、パラジウムとMXBとの錯体形成は進行せず、発色は認められない。しかし、加熱によって、錯体形成はいちぢるしく促進される。Fig.3は沸騰水中における加熱時間と吸光度との関係を示したものである。これより、10分までの加熱時間では十分な発色が得られないが、10~40分間ではほぼ一定最大の吸光度が得られることがわかる。しかし、40分以上加熱すると、吸光度が若干減少する傾向がみられ、これにともない、MXBが徐々に退色していくのが認められた。したがって、本実験では20分間加熱を行なうこととした。なお、加熱温度を60°Cおよび80°Cと変えて検討した結果、錯体形成に長時間を要するので、沸騰水中で加熱することにした。

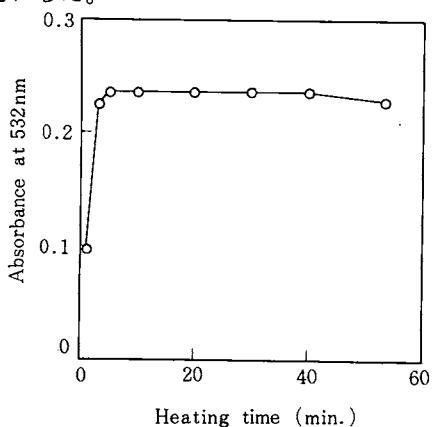


Fig. 3 Effect of heating time

Pd : 28.8μg/25ml, 5.7mol/l HClO<sub>4</sub> : 2ml  
0.05% MXB : 3ml, Reference : Reagent blank

### 4 呈色の安定性

パラジウム錯体の呈色の安定性をみるために、波長532nmにおける吸光度の経時変化を測定した。その結果、本錯体は、本法の定量条件下ではきわめて安定であり、加熱終了後少なくとも90分までは吸光度に全く変化はみられなかった。

### 5 試薬添加量の影響

パラジウム錯体の生成に必要な試薬濃度を検討するため、MXB溶液の添加量をいろいろ変化させ、IIの定量操作にしたがって吸光度を測定した。結果をFig. 4に示す。

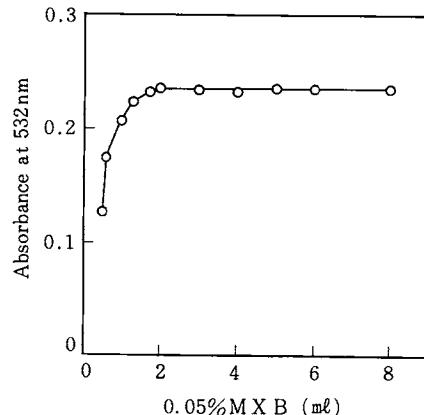


Fig. 4 Effect of a reagent concentration

Pd : 28.8μg/25ml, 5.7mol/l HClO<sub>4</sub> : 2ml,

Reference : Reagent blank

パラジウム28.8μg/25mlに対し、0.05% MXB溶液2mlまでの添加では、急激な吸光度の増加がみられる。しかし、2ml添加すると吸光度は最大値に到達し、これ以上少なくとも8mlまでの添加ではほぼ一定値を示す。したがって、本法では0.05% MXB溶液3mlを添加し発色操作を行なうことにした。

### 6 検量線

1~5で得られた実験結果にもとづき、IIの定量操作にしたがって検量線を作成した。結果はFig.5に示すように、検量線はパラジウム量75μg/25mlまで直線性を示し、よくBeerの法則に従がう。検量線の直線部から求めた錯体のモル吸光係数は $2.1 \times 10^4$ 、また、Sandellの表示法による感度は0.005μg/cm<sup>3</sup>であり、分析感度は比較的高い。なお、測定値の再現性も良好であり、5回のくり返し実験によって求めたパラジウム量28.8μg/25mlの吸光度の相対標準偏差は0.36%であった。

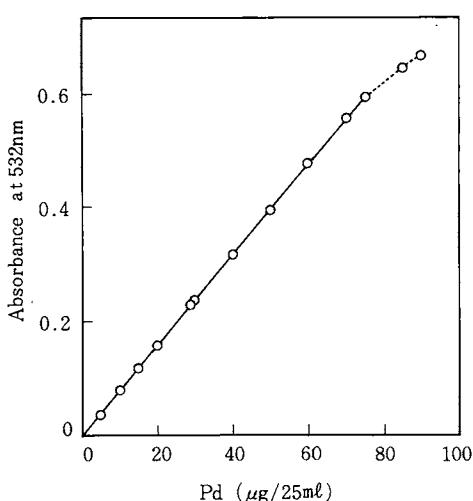


Fig. 5 Calibration curve

5.7 mol/l HClO<sub>4</sub>: 2 mL, 0.05% MXB: 3 mL

Reference: Reagent blank

### 7 共存イオンの影響

パラジウム28.8 $\mu\text{g}$ をとり、各種の金属イオンをそれぞれ単独で共存させ妨害の有無について検討した。ただし、他イオンの添加の限度を500 $\mu\text{g}$ とし、IIの定量操作にしたがって吸光度を測定した。結果はTable 1に示すように、アルカリ金属、アルカリ土類金属、スズ(IV)、鉛、銅、亜鉛、カドミウム、ランタン、クロム(III)、マンガン(II)、コバルト、ニッケルなど20種のイオンは、500 $\mu\text{g}$ すなわちパラジウムの約20倍量共存しても妨害せず、相対誤差5%以内で定量できる。これより、検討した24種の共存イオンのうち妨害の顕著なものはアルミニウム、ビスマス(III)、金、鉄(III)の4種のみであり、本法は選択性において、比較的すぐれているといえる。

### 8 錯体の組成

パラジウム-MXB錯体の組成比を、連続変化法およびモル比法で検討した。ただし、溶液の酸濃度は、5.7 mol/l 過塩素酸溶液2 mLの添加とし、波長を500, 532, 570 nmとかえて吸光度を測定した。その結果、いずれの波長においても、連続変化法の吸光度の極大点およびモル比法の吸光度の直線部の交点が、やや不明

Table 1 Effects of diverse ions

Diverse ion	Amount added ( $\mu\text{g}$ )	Palladium found ( $\mu\text{g}$ )
—	—	28.8
Li <sup>+</sup>	500	28.3
K <sup>+</sup>	500	30.2
Be <sup>2+</sup>	500	28.3
Mg <sup>2+</sup>	500	28.3
Ca <sup>2+</sup>	500	29.9
Sr <sup>2+</sup>	500	28.2
Ba <sup>2+</sup>	500	29.3
Al <sup>3+</sup>	500	16.7
Sn <sup>4+</sup>	500	28.0
Pb <sup>2+</sup>	500	29.6
Bi <sup>3+</sup>	500	58.2
Cu <sup>2+</sup>	500	28.8
Au <sup>3+</sup>	500	5.5
Zn <sup>2+</sup>	500	28.3
Cd <sup>2+</sup>	500	28.2
La <sup>3+</sup>	500	28.8
Th <sup>4+</sup>	500	29.1
Cr <sup>3+</sup>	500	27.4
Mn <sup>2+</sup>	500	28.6
Fe <sup>3+</sup>	500	Fading
Co <sup>2+</sup>	500	26.1
Ni <sup>2+</sup>	500	28.6
Pt(IV)	500	27.9
Rh <sup>3+</sup>	500	26.5

瞭ではあるが、Pd : MXB = 1 : 2 の値を示した。

### 9 他方法との比較

パラジウムの吸光光度定量については、これまで多数の方法が報告されている。本法とこれまで提出された方法とを比較すると、まず、パラジウムの水溶性比色定量試薬として、きわめて高感度とされているp-ニトロソジメチルアニリン<sup>16)</sup>、3-ヒドロキシ-1-p-スルホナトフェニル-3-フェニルトリアジン<sup>16)</sup>、クロムアズロールS<sup>17)</sup>、クロムアズロールSとゼフィラミン<sup>17)</sup>、XO<sup>18)</sup>などには、感度ではおよばないが、XOの場合を除けば、共存イオンに対する選択性で優る。また、塩化スズ(II)<sup>19)</sup>、ヨウ化カリウム<sup>20)</sup>を用いる方法には、錯体の安定性、感度、選択性などで優る。なお、その他、ジメチルグリオキシム<sup>16)</sup>、2-ニトロソ-1-ナフトール<sup>16)</sup>、ジチゾン<sup>21)</sup>、8-メルカプトキノリン<sup>22)</sup>、 $\alpha$ -フリルジオキシム<sup>23)</sup>、ビスマチオールII<sup>24)</sup>、ゼフ

イラミン<sup>25)</sup>などの試薬を用いる方法があるが、これらはいずれの場合も生成する錯体が水に溶解せず、溶媒抽出を必要とし、本法にくらべ定量操作が繁雑である。

## 参考文献

- 1) 出口正一, 坂井紘治, 分析化学, **19**, 241 (1970).
- 2) 出口正一, 奥村逸男, 坂井紘治, 分析化学, **19**, 836 (1970).
- 3) 森 逸男, 榎 健寿, 薬誌, **90**, 494 (1970).
- 4) 出口正一, 山吹末広, 屋敷幹雄, 分析化学, **20**, 891 (1971).
- 5) 榎 健寿, 森 逸男, 山崎美紗子, 井上美智子, 分析化学, **21**, 31 (1972).
- 6) 出口正一, 国重忠男, 分析化学, **21**, 392 (1972).
- 7) 出口正一, 国重忠男, 屋敷幹雄, 薬誌, **92**, 1055 (1972).
- 8) 上田穰一, 日化会誌, **1972**, 584.
- 9) 北野 貢, 上田穰一, 日化, **92**, 168 (1971).
- 10) 上田穰一, 日化会誌, **1972**, 1422.
- 11) 上田穰一, 日化会誌, **1973**, 724.
- 12) 上田穰一, 日化会誌, **1973**, 1467.
- 13) 上田穰一, 日化会誌, **1974**, 273.
- 14) 小友 尤, 分析化学, **21**, 436 (1972).
- 15) M. Murakami, T. Yoshino, S. Harasawa, *Talanta*, **14**, 1294 (1967).
- 16) E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd ed., p. 711 (1959). (Interscience, New York).
- 17) 堀内芳藏, 西田 宏, 分析化学, **16**, 1018 (1967).
- 18) M. Otomo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 889 (1963).
- 19) G.H. Ayres, J.H. Alsop III, *Anal. Chem.*, **31**, 1135 (1959).
- 20) J.G. Fraser, F.E. Beamish, W.A.E. McBryde, *Anal. Chem.*, **26**, 495 (1954).
- 21) 芦沢 峻, 分析化学, **10**, 449 (1961).
- 22) 神森大彦, 田口 勇, 高橋和義, 小池俊夫, 分析化学, **14**, 702 (1965).
- 23) O. Menis, T.C. Rains, *Anal. Chem.*, **27**, 1932 (1955).
- 24) 富岡秀夫, 寺島園子, 分析化学, **22**, 264 (1973).
- 25) 松尾 博, 荒木正吉, 赤堀興造, 分析化学, **20**, 226 (1971).

### Spectrophotometric Determination of Palladium with Methylxylenol Blue

Joichi UEDA and Tosio KITADANI

A new spectrophotometric method for the determination of palladium by using methylxylenol blue (MXB) has been studied.

MXB reacts with palladium to form a water-soluble red-brown complex and its aqueous solution has an absorption maximum at 532 nm. The coloration is stable over the concentration range from 0.23 to 0.91 mol/l in perchloric acid and obeys Beer's law up to 3.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$  of palladium. The molar extinction coefficient of the complex and the sensitivity of the determination are  $2.1 \times 10^4$  and 0.005  $\mu\text{g Pd}/\text{cm}^2$  for  $\log(I_0/I) = 0.001$ , respectively. Among the twenty-four diverse ions examined, alkali metals, alkline earth metals, tin(IV), lead, copper, zinc, cadmium, lanthanum, chromium(III) manganese(II), cobalt and nickel do not interfere with the determination, but the presence of aluminum, bismuth(III), gold and iron(III) interferes seriously. The standard procedure for the determination is as follows.

To a sample solution containing up to 75  $\mu\text{g}$  of palladium in a 50 ml Erlenmeyer's flask, 2 ml of 5.7 mol/l perchloric acid and 3 ml of 0.05% MXB solution are added. Then, the volume is made to about 20 ml with water. After being kept for 20 minutes in a boiling water both, the solution is cooled with running water, transferred to a 25 ml volumetric flask, and diluted to the mark with water. The absorbance is measured at 532 nm against the reagent blank as a reference.