

# Extraction-Spectrophometric Determination of Palladium with Salicylaldoxime

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/2297/22309">http://hdl.handle.net/2297/22309</a>

# サリチルアルドオキシムによる パラジウムの抽出吸光光度法\*

北野 貢・上田 穰 一

## 緒 言

微量パラジウムの吸光光度定量についてはいくつかの方法が報告されているが<sup>1)</sup>、サリチルアルドオキシムを用いるものは、Peshkovaら<sup>2)</sup>により抽出溶としてベンゼンを用いる方法が報告されているにすぎない。しかもその詳細な定量条件や共存イオンなどについてはほとんど不明である。したがって著者らはサリチルアルドオキシムによるパラジウムの定量法を検討し、ほぼ満足すべき結果が得られたので報告する。

## I. 装置および試薬

### 1. 装 置

吸光度の測定には日立—Perkin Elmer 139型分光光電光度計を、吸収セルは光路長1.00cmの石英セルを使用した。pHの測定には日立堀場製ガラス電極pHメーターM4型を用いた。使用したフリマゼ器はイワキ製KM型で、ふりませ速度は毎分300回、振幅は4cmである。

### 2. 試 薬

パラジウム標準溶液：特級塩化パラジウムを少量の濃塩酸に溶解しほぼ1mgPd/mlの溶液をつくり、キレート滴定によりその濃度を決定し、これを希釈して10 $\mu$ gPd/mlのものを調製した。

サリチルアルドオキシム溶液：常法により合成し、ベンゼンから2回再結晶して精製したものを精製アルコールに溶解し、0.2%アルコール溶液とした。

クエン酸アンモニウム溶液：特級クエン酸アンモニウムを水溶解して0.2M溶液として用いた。

クロロホルム：使用のつど精製して用いた。

## II. 実験および結果

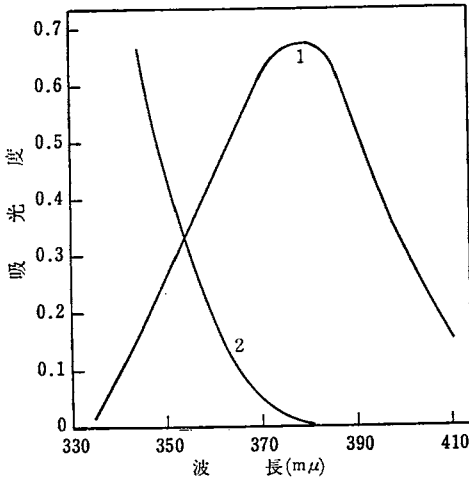
### 1. 定 量 操 作

パラジウム120 $\mu$ gまでを含む試料(0.1~0.2N塩酸酸性溶液)に0.2%サリチルアルドオキシムアルコール溶液0.5mlを加え、ときどきふりまぜて約15分間放置したのち、0.2Mクエン酸アンモニウム10mlを加え、希塩酸でpHをほぼ2に調節する。分液漏斗に移し、洗液を合して50mlとして、これにクロロホルム10mlを加え、フリマゼ器で5分間ふりまぜて抽出を行なう。クロロホルム層を分離して、あらかじめ無水硫酸ナトリウム約1gを入れた小さな共栓瓶に移し、かるくふりまぜて脱水したのち、光路長1.00cmの石英セルを用い、試薬ブランクを対照液として380m $\mu$ で吸光度を測定し、同様に処理して作成した検量線からパラジウム含量を決定する。

### 2. 吸 収 曲 線

パラジウム100 $\mu$ gをとり、1の操作法にしたがって、パラジウムのサリチルアルドオキシム錯体を抽出し、試薬ブランクを対照液として吸収曲線を求めた。

試薬ブランクの吸収曲線はクロロホルムを対照液として同様に測定した。これよりパラジウムのサリチルアルドオキシム錯体の最大吸収波長は380m $\mu$ にあり、この波長では抽出錯体の吸光度は試薬ブランクの影響をほとんどうけないことがわかる。したがって本実験では380m $\mu$ を測定波長としてえらんだ。結果を図1に示す。



1: パラジウム-サリチルアルドオキシム錯体 (100 $\mu$ gPd)

2: サリチルアルドオキシム試薬ブランク  
パラジウム-サリチルアルドオキシム錯体の吸収曲線

図1

3. 試料溶液の酸性度および放置時間

パラジウム100 $\mu$ gを含む試料溶液をとり、塩酸の濃度を0.04Nより0.4Nに変えて、1の操作法にしたがって定量した結果を表1に示す。

表1 試料溶液の酸性度の影響

試料の塩酸濃度 (N)	添加したパラジウム量 ( $\mu$ g)	定量されたパラジウム量 ( $\mu$ g)
0.04	100	93
0.06	100	99
0.10	100	100
0.14	100	100
0.20	100	100
0.24	100	98
0.33	100	92
0.37	100	84
0.40	100	52

この結果、試料溶液の塩酸酸性度は0.1~0.2Nが最適で、これ以外の濃度のときは反応が不完全となって負誤差を生じるので、希釈あるいは塩酸の添加によりこの範囲の酸性度に調節しておく必要がある。

つぎに試料溶液に試薬を添加してから放置する時間を種々変えてその影響をしらべた。その結果は図2の如くである。

すなわち、15~20分間の放置で最大の吸光度が得られるので、本実験では15分間放置するこ

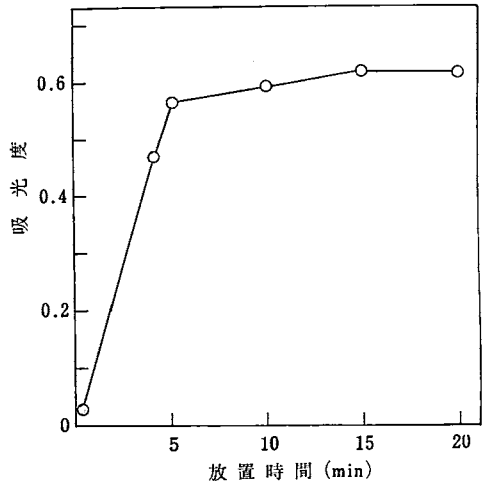


図2 試薬添加後の放置時間

とにした。なお、この放置時間を短縮する目的で試薬の添加後、加熱することを試みたがほとんど効果は認められなかった。

4. 抽出 pH

パラジウム100 $\mu$ gをとり、1の操作のうち、抽出時の pH のみを変えてパラジウムのサリチルアルドオキシム錯体のクロロホルム抽出を行ない、380m $\mu$ の波長で抽出液の吸光度を測定して、抽出時の pH と吸光度との関係を求めた。その結果を図3に示す。

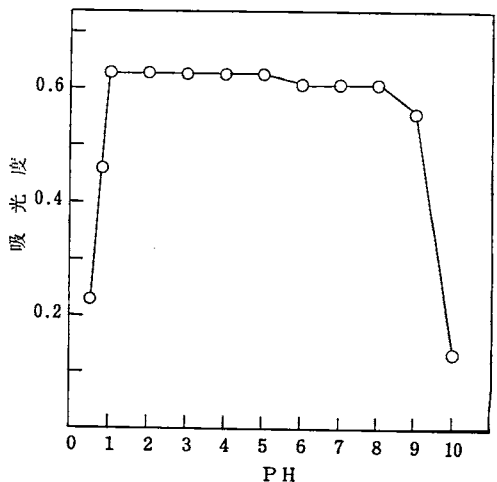


図3 抽出 pH と吸光度

パラジウムは pH0.5 附近からすでに抽出されはじめ、pH1~5 で定量的に抽出される。し

たがって共存イオンの影響をうけぬよう、なるべく酸性側に寄った pH2 で抽出を行なうこととした。

#### 5. 試薬およびクエン酸アンモニウムの添加量

試薬の添加量を 0.5~3.0ml の範囲で変え、また 0.2M クエン酸アンモニウム溶液の添加量を 3~20ml の範囲で変えて抽出を行ない、吸光度におよぼす影響をしらべた。その結果、この範囲内ではほとんど一定の吸光度が得られたので、試薬の添加量は 0.5ml とし、クエン酸アンモニウム溶液は共存イオンの影響を考慮して 10ml 添加することとした。

#### 6. ふりませ時間

ふりませ時間をいろいろと変えて、パラジウム 100 $\mu$ g の抽出を行ない、抽出に必要なふりませ時間をしらべた。図 4 にその結果を示す。

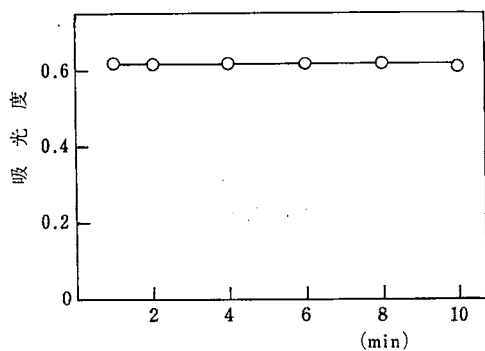


図 4 ふりませ時間

パラジウムのサリチルアルドオキシム錯体は 1~10 分間の抽出で、一定した吸光度を示し、定量的に抽出される。したがって 5 分間ふりませを行えば十分である。

#### 7. 抽出錯体の安定性

クロロホルムで抽出したパラジウムのサリチルアルドオキシム錯体を抽出 10 分後から 24 時間まで放置して吸光度を測定し、その経時変化をしらべた。得られた結果を図 5 に示す。

抽出 10 分後測定した吸光度と 24 時間後との値とは、ほとんど変化がなく、抽出錯体は安定であった。

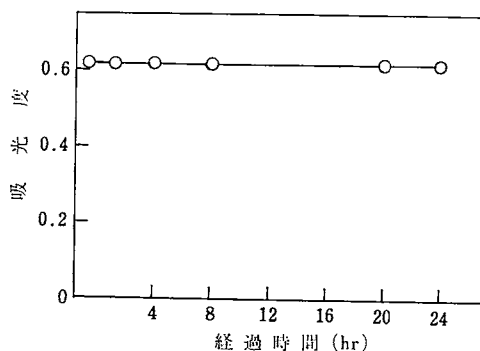


図 5 パラジウム-サリチルアルドオキシム錯体の経時変化

#### 8. 錯体の組成

モル比法を用いてパラジウムのサリチルアルドオキシム錯体の組成を検討した。すなわち、パラジウムが定量的に試薬と反応するほぼ pH 1.2 で反応を行ない、生じた錯体をクロロホルムで抽出し、極大吸収波長 380m $\mu$  でその吸光度を測定した。得られた結果を図 6 に示す。

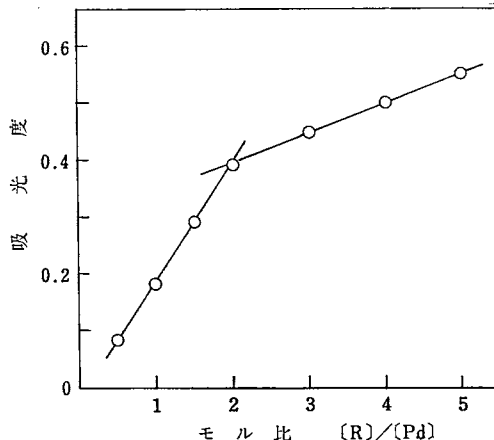


図 6 パラジウム-サリチルアルドオキシム錯体の組成

ただし、試薬の濃度は  $9.4 \times 10^{-4}M$  とした。これより抽出錯体はパラジウム：サリチルアルドオキシム = 1：2 の組成であることがわかる。

#### 9. 検量線

以上の結果にもとづき、試薬ブランクを対照液として、パラジウムの採取量を変えて吸光度を測定し、検量線を作成した。その結果を図 7 に示す。

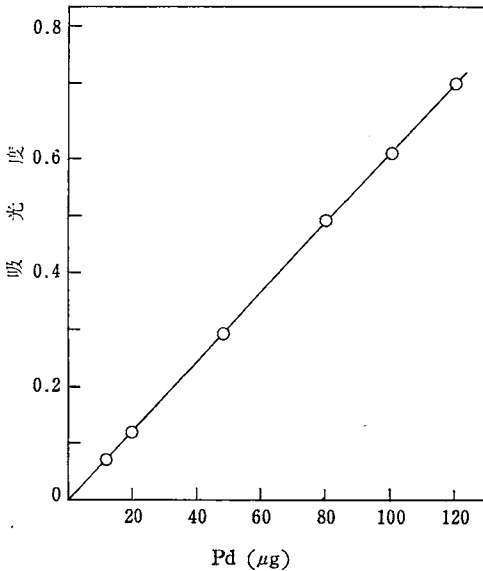


図 7 検量線

これより検量線は120 $\mu$ gまで直線性を示し、よく Beer の法則にしたがう。この場合のモル吸光係数は、約  $6.2 \times 10^3$  で感度は吸光度 0.001 に対し、 $1.7 \times 10^{-2} \mu\text{gPd}/\text{cm}^2$  となる。

10. 共存イオンの影響

パラジウム 100 $\mu$ g につき、各種の共存イオンの影響をしらべた。その結果を表 2 に示す。

表 2 共存イオンの影響

Rd 100 $\mu$ g, 抽出 pH 2.0, (測定波長 380m $\mu$ )

共存イオン種類	共存量 (mg)	添加形	Pd 実験値 ( $\mu$ g)	誤差 ( $\mu$ g)
Na <sup>+</sup>	10	NaCl	100.0	0.0
K <sup>+</sup>	10	KNO <sub>3</sub>	100.0	0.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10	NH <sub>4</sub> Cl	99.0	-1.0
Mg <sup>2+</sup>	10	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	101.0	+1.0
Ca <sup>2+</sup>	10	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	100.0	0.0
Sr <sup>2+</sup>	10	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	95.0	-5.0
Ba <sup>2+</sup>	10	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100.0	0.0
Zn <sup>2+</sup>	1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100.0	0.0
Cd <sup>2+</sup>	10	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	100.0	0.0
Al <sup>3+</sup>	1	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	99.5	-0.5
Pb <sup>2+</sup>	1	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99.5	-0.5
Mn <sup>2+</sup>	1	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99.5	-0.5
Fe <sup>3+</sup>	1	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	99.5	-0.5
Fe <sup>2+</sup>	1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100.0	0.0
Co <sup>2+</sup>	1	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99.5	-0.5

Ni <sup>2+</sup>	1	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	101.0	+1.0
Cu <sup>2+</sup>	0.3	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	105.0	+5.0
Cr <sup>3+</sup>	1	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	92.0	-8.0
Hg <sup>2+</sup>	1	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	100.0	0.0
Ag <sup>+</sup>	0.5	AgNO <sub>3</sub>	100.0	0.0
"	0.8	AgNO <sub>3</sub>	100.0	0.0
"	1	AgNO <sub>3</sub>	94.0	-6.0
"	1*	AgNO <sub>3</sub>	100.0	0.0
Au <sup>3+</sup>	1	AuCl·HCl·4H <sub>2</sub> O	94.0	6.0
Pt <sup>4+</sup>	1	H <sub>2</sub> (PtCl <sub>6</sub> )·6H <sub>2</sub> O	100.5	+0.5
Os (VIII)	1	OsO <sub>4</sub>	100.0	0.0
Ru <sup>3+</sup>	1	RuCl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	100.0	0.0
Rh <sup>3+</sup>	1	RhCl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	99.5	-0.5
Ir <sup>4+</sup>	1	IrCl <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	92.0	-8.0
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	10	CH <sub>3</sub> COONa	100.0	0.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	NaNO <sub>3</sub>	100.0	0.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100.5	+0.5
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	95.0	-5.0

注 \*AgCl の沈澱を口過したもの。

共存量は一応 10mg を限度とし、陽イオンは主に特級硝酸塩、塩酸塩を用いた。パラジウムは pH2 の酸性側で抽出されるため、概して妨害をうける陽イオンは少ない。アルカリ金属、アルカリ土類金属はほとんど妨害せず、アルミニウム、鉛、マンガン、鉄 (II), (III), ニッケル、コバルトなどは 1mg 共存しても差支えない。銀については、少量の塩化銀の沈澱を生ずるが、800 $\mu$ gまで差支えなく、1mg になるとパラジウム 6 $\mu$ g の負誤差を生じる。しかし生じた塩化銀の沈澱をあらかじめ口過すれば、その妨害を除くことができる。金とイリジウムは表 2 に示される程度の負誤差を与えるが、白金、オスmium、ルテニウム、ロジウムは 1mg 共存しても妨害しない。

参考文献

- 1) J. H. Yoe, J. H. Kirkland: Anal. Chem., 26. 1335. (1954).  
K. L. Cheng: idid, 26. 1894. (1954).  
小松, 滝: 日化, 80. 397. (1959).  
大井: 日化, 80. 1151. (1959).  
道野, 中川, 林: 日化, 81. 1703. (1960).  
上田, 山本, 上田: 日化, 88, 1171. (1967).
- 2) V. M. Peshkova, V. I. Shlenskaya, A. I. Reshevskaya: Chem. Abst., 48. 13529. (1954).

## Extraction-spectrophotometric Determination of Palladium with Salicylaldoxime

Mitsugu KITANO and Joichi UEDA

The method is described for extraction-spectrophotometric determination of palladium with salicylaldoxime. The palladium is extracted with salicylaldoxime into chloroform as complex, and the complex has the maximum absorbance at  $380\text{m}\mu$ . It is extracted quantitatively over the range of pH 1 to 5, and contains palladium and salicylaldoxime in the molar ratio of 1 : 2. The color of extracts is stable for 24 hours and follows the Beer's law over the range of  $1\sim 120\mu\text{g}$  of palladium in 10 ml of chloroform. The molar extinction coefficient and the sensitivity under the recommended condition are  $6.2 \times 10^3$  and  $1.7 \times 10^{-2}\mu\text{g. Pd/cm}^2$  or  $\log (I_0/I)=0.001$ , respectively. Calcium, barium, manganese, iron (II), iron (III), platinum, osmium (VIII), ruthenium and rhodium do not interfere.