

# α-ニトロソ-β-ナフトールによるパラジウムの 光電比色定量

大井 信一      横山 辰雄

Photoelectrometric Determination of Palladium with α-Nitroso-β-naphthol.  
By Nobuichi OI and Tatuō YOKOYAMA

The photoelectrometric determination of small amounts of palladium with α-nitroso β-naphthol by the extraction method with organic solvent has been investigated.

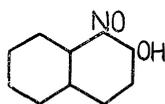
The results obtained are as follows:

- 1) Optimum pH range in extraction is from 1.0 to 4.8
- 2) After the reagent is added, the Solution should be warmed for about 10 min. on water bath to accelerate the reaction.
- 3) The best solvent for the extraction is Chloroform.
- 4) As the absorption maximum of the Chloroform solution of the reagent alone, as well as palladium nitroso naphtholate, occurs at 440mμ, the excess reagent must be eliminated
- 5) The intensity of the colour of the chloroform solution follows Beer's law sufficiently, and the Sensitivity of this method is 0.04γ/c c. Zr, F and CN interfere with this reaction.

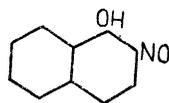
## I 緒 言

パラジウムに対する有機試薬は幾つか知られているが、重量法ではオキシム類<sup>(1)</sup>以外には決定的なものではなく、比色法についても p-ニトロソジメチルアニリン及びその誘導体<sup>(2)</sup>或はジチゾン等<sup>(3)</sup>を用いる方法が検討されているに過ぎない。

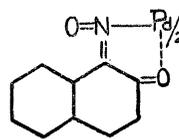
ニトロソナフトール類 (I 及び II) はコバルトに対する鋭敏な試薬として推奨されてるがパラジウムに対しても鋭敏でオキシム類に匹敵する試薬と考えられるが重量分析においては試薬の混入等のためその組成が一定になり難い点等があつてあまり使用されていない。パラジウムはニトロソナフトール (I) によつて酸性側において微量の場合は赤色の呈色或は沈澱を生じその組成は (III) に相当することが知られている。



I



II



III

この呈色乃至沈澱は二三の有機溶媒に容易に溶解抽出されるので之を用いて微量のパラジウムを比色定量することが考えられる。これに関する報告は 1954年 Cheng<sup>(5)</sup> による β-ニトロソ-α-ナフトール (II) を用いトルエンを溶媒とした分光光度法がある。我々は先に α-ニトロソ-β-ナフトールによるコバルトの抽出比色法を報告した<sup>(6)</sup>ので引き続き全試薬によるパラジウムの場合につ

いても検討したので報告する。

## II 実験及び考察

### 〔I〕試料及試薬

試料は市販の塩化パラジウム一級品を用いその塩酸々性溶液を調製しジメチルグリオキシムにより沈澱せしめ、之を焼いて塩酸、硝酸にて抽出蒸発結晶せしめる操作を2~3回くりかえして精製した後、約0.1gを濃塩酸10cc、水200ccに溶解せしめ還元防止剤として5%過酸化水素水10ccを加え更に水を加えて全量500ccとなし、そのパラジウム濃度をジメチルグリオキシム法により検定し103.6 $\gamma$ /ccの溶液を調製し使用した。

試薬はアルコール(95%)から数回再結晶した $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール0.1gを秤取し5%水酸化カリウム溶液10ccにとかし水を加えて1Lとし0.01%の水溶液として使用した。

有機溶媒類はクロフォルムのみ関東化学特級、その他は全じく一級品をそのまま或は蒸溜して用いた。

緩衝溶液は試薬一級品を用いてClark-Lubsの処法によつた。

光電比色計は日立製EPO-A型、フィルターは二枚追加使用し、液槽は巾3.5mmのものを使用し透光率100%は蒸溜水を規準とした。

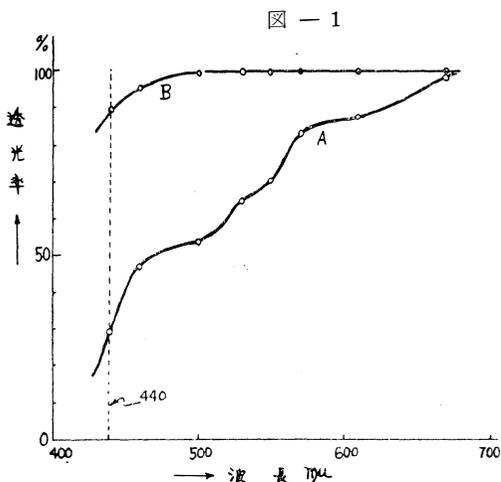
### 〔II〕実験方法

パラジウム試料溶液一定量を小型ビーカーに採取し緩衝液を加えてPHを調節した後、試薬を加え、温浴上で加温反応せしめ、生じた赤色溶液或は沈澱を冷却後分液漏斗に移し一定量に稀釈した後有機溶媒を加え振盪抽出し静置後有機溶媒層を分液してその吸光度を光電比色計で測定する。

### 〔III〕実験結果及び考察

上述の方法によつて実験条件を種々検討した結果をのべる。

(1) 吸収曲線。パラジウム試料51.8 $\gamma$ を採取し以下後述する如き実験条件に規定、即ちPHを約2.6附近に調節、試薬添加5cc温浴加熱10分、冷却後分液漏斗中にて50ccに稀釈、クロフォルム5ccにて抽出、その吸収を各波長にて測定した結果を第1図曲線Aに示した。



図から明かなる如く透光率の最小即ち吸収の最大は440 $m\mu$ にある。従つて以後の実験はすべてその吸収測定には440 $m\mu$ のフィルターを使用した。別に試薬5ccのみを全様に操作抽出しその吸収を測定したのが曲線Bでやはり全じ440 $m\mu$ に吸収の最大を示している。従つて440 $m\mu$ で測定を行う場合は過剰の試薬が共存する場合その吸光度に影響を与えることがわかる。

(2) 溶媒の選択。用いる最適の有機溶媒を撰択する為めに各種の溶媒5ccを用いて全様な抽出条件でその吸光度を測定比較し溶媒の抽出能を検討した結果を第1表に示した。夫々各1回抽出を行つた結果である。

表 1

溶 媒	吸 光 度
クロロフォルム	0.540
ベンゼン	0.185
トルエン	0.178
キシレン	0.175
酢酸アミール	0.142
二硫化炭素	0.135
酢酸ブチール	0.127
四塩化炭素	0.068

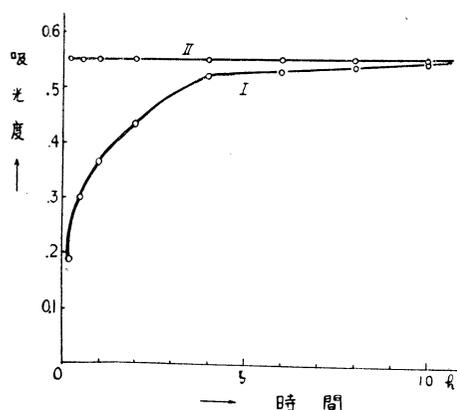
変化を求めたのが第2図である。

PH1~4.8 まで一定値を示し 5.0 を過ぎると急激にその吸光度は減少する。可成り酸性側においてもその抽出は完全であることがわかる。 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールによつて全様な類似反応を呈する Co, Fe, Cu, Ni 等はどれも PH5 以上で抽出されるのでこれらの共存イオンの存在する場合の妨害を防ぐ意味からも抽出時の PH を 2~3 附近に規定するのが良いと考えられるので以後の実験には PH 約 2.6 を採用した。

#### (4) パラジウム塩の生成と放置時間及び加熱の影響。

実験法は上と全様。試薬を添加後室温に一定時間放置した後抽出を行つた場合と、試薬添加後直ちに温浴上で10分間加熱した後一定時間放冷して抽出を行つた場合の抽出液の吸光度と時間的關係を示したのが第3図曲線(I)及直線(II)である。

図 3



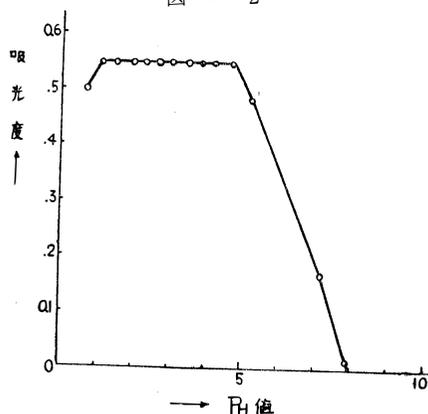
室温に放置した場合は時間の経過と共にその抽出液の吸光度は増しパラジウム塩の生成が増大することを示すが約10時間放置した後漸く最大値に近づき反応の完了を示すに過ぎないが、試薬添加後10分間加熱した場合は直ちにその反応は完結し抽出液の吸光度は最大値を示し、10時間放置後と云えどもその吸光度の変化はなかつた。又加熱時間を10分以上延ばしても変化なく従つて加熱時間は浴上10分充分であることもわかつた。以後の実験には試薬添加後温浴上で10分間加熱し、直ちに冷却して抽出を行うことにした。

(5) 過剰試薬の除去。 上述の如く室温に放置した場合と云えども試薬の量が大きになれば大なる程反応を促進する事は勿論であり 又実際に分析を行う場合与えられたる試料についてのパラジウム含量は未知であるのでその試薬添加の適量を知ることは困難である。いきおい過剰の試薬を加える必要のあることは言を待たない。然るに前述した如く試薬自身も 440m $\mu$  に吸収の最大を示すので当然その影響を無視するわけにはいかない。適当な方法によつて過剰試薬を除去するか、その都度空試験を行つて試薬による吸光度の影響を近似的に補正するかの<sup>(7)</sup>によつてその妨害をさげなければならない。Cheng は前者の方法を採用している。岡、宮本氏等はコバルトを Nitroso-R-salt (1. ニトロソ 2.

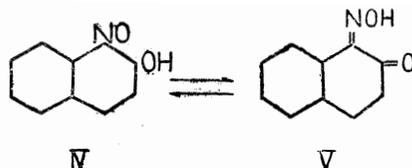
イソアミール及びブチールアルコールは夫々混濁を生じ測定不能であつた。クロロフォルムの示す吸光度が最大で特に他の溶媒とは比較にならぬ抽出能を示している。Cheng が  $\beta$ -ニトロソ- $\alpha$ -ナフトールの場合に使用したトルエンはこの場合最良とは云い難い。従つて以後の実験には何れもクロロフォルム 5cc を用いて抽出を行つた。抽出操作は唯一回で完全であつた。

(3) 抽出に適するPH値, 次に抽出に適する PH 範囲を検討した。種々の PH 溶液にて緩衝し以下全様な方法で吸光度を測定し PH による抽出液の吸光度

図 2

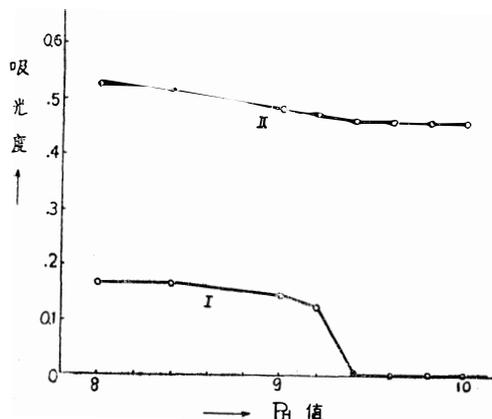


ナフトール 3.6. ディスルホン酸ナトリウム)で比色する場合に過剰の試薬を種々の酸化剤、還元剤によつて分解除去することを検討された結果 塩酸々性にて過硼酸塩を用いるのが最も有効であると報告している。我々はこれらの何れの方法にもよらず、試薬の抽出と PH の影響を種々検討した結果、酸性側に於ては  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール水溶液は容易にクロロフォルムに抽出されるがアルカリ性の PH の大きい点に於ては抽出されない事を知つたのでこの特性を利用してこの目的を遂げることに成功した。 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールは強酸性にてはフェノール型 (IV) をとり次第に酸性が弱まるに従つてキノンオキシム型 (V) に移行アルカリ性側にて完全にキノンオキシム型が安定な互変異性体である。その移行は黄色から緑色に変化することによつて察知せられる。従つてアルカリ性にてはキノンオキシム型のアルカリ塩を生成する為に抽出されなくなると考えられる。



一方酸性側にて一度生じたパラジウム塩 (III) はその後酸、アルカリに可成り強い抵抗を示し非常に安定である。以上の如き関係を示したのが第4図である。

図 - 4



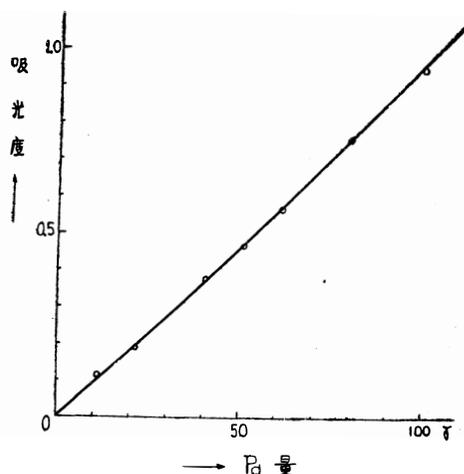
曲線 (I) は試薬 5cc のみを上述の実験と全様 PH 2.6 附近にて抽出し分液した後、新しい分液漏斗中でそのクロロフォルム液に種々のアルカリ側の PH 溶液各 20cc を加え振盪し再びそのクロロフォルム層を分液して吸光度を測定したものである。除々に吸光度を減少し PH 9.4 以上にては完全にクロロフォルム層は無色になり水層に完全に試薬による呈色は脱離されることを示した。曲線 (II) はパラジウム試料 51.8 $\gamma$  を上と全様に処理した場合で PH 9.4 以上にては過剰試薬が脱離される為め吸光度を減少するがパラジウム塩は安定である為め以後一定値を示している。従つて抽出クロロフォルム液の吸光度測定の前に PH 約 10 の緩衝液 20cc を加えて再度振盪し過剰試薬を水層に脱離させた後にそのクロロフォルム液の吸光度を測定することによつて簡単に過剰試薬の影響をさけることが出来る。

以上の検討結果から分析法を次の如く規定した。試料を小型ビーカーに採取し PH 2.6 附近の緩衝液 20cc を加え試薬 5cc 程を加えた後直ちに温浴上で10分間加温し、冷水にて冷却した後分液漏斗に移しよく洗条し水を加えて 50cc となし之にクロロフォルム 5cc を加えて激しく振盪抽出する。抽出クロロフォルム層を別の分液漏斗に分離した後 PH 約 10 の緩衝液 20cc を加え再び激しく振盪する。水層はクロロフォルム層から離脱した過剰試薬の為め緑色を呈す。二層に分れるのを待つてクロロフォルム液を取り出し 3.5mm の液槽に移して蒸留水を規準としてその吸光度を測定する。

(6) 検量線 上述の分析法に従い試料パラジウム

曲線 (I) は試薬 5cc のみを上述の実験と全様 PH 2.6 附近にて抽出し分液した後、新しい分液漏斗中でそのクロロフォルム液に種々のアルカリ側の PH 溶液各 20cc を加え振盪し再びそのクロロフォルム層を分液して吸光度を測定したものである。除々に吸光度を減少し PH 9.4 以上にては完全にクロロフォルム層は無色になり水層に完全に試薬による呈色は脱離されることを示した。曲線 (II) はパラジウム試料 51.8 $\gamma$  を上と全様に処理した場合で PH 9.4 以上にては過剰試薬が脱離される為め吸光度を減少するがパラジウム塩は安定である為め以後一定値を示している。従つて抽出クロロフォルム液の吸光度測定の前に PH 約 10 の緩衝液 20cc を加えて再度振盪し過剰試薬を水層に脱離させた後にそのクロロフォルム液の吸光度を測定することによつて簡単に過剰試薬の影響をさけることが出来る。

図 - 5



含量を 0~100 $\gamma$  程度まで種々に変化して吸光度を測定し検量線を求めた結果を第 5 図に示した。原点を通る直線関係を示しベールの法則によく従うことを示している。透光率95%を定量限界とすれば 2 $\gamma$ /50cc まで標準偏差 1%で定量可能であつた。本法によると Fe, Co, Cu, Ni等の共存は妨害しない。唯 Zr のみは微量でも妨害し陰イオンは F', CN' が妨害を示した。

### Ⅲ 総 括

$\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールによるパラジウムの抽出比色法を検討した結果次の如く要約される。

1. 抽出に最適の PH 範囲は 1~4.8 で共存イオンの影響を考慮して PH 値を約 2~3 に決めた。
2. 試薬の添加後は反応を促進させるために温浴上で約10分加温するのが良い。
3. 抽出に用いる溶媒はクロロフォルムが最良でその 5cc を使つて唯 1 回の抽出で充分である。
4. 抽出液の吸収の最大は 440m $\mu$  にあり試薬自身も全じ所に吸収最大を示すので測定前に過剰試薬を除去しその影響をさけた。
5. 検量線はよくベールの法則に従いその鋭敏度は 0.04 $\gamma$ /cc であり妨害元素も Zr, CN, F' 程度で甚だしく充分有効な方法と考えられる。

(昭和30年10月 電気化学協会中部支部北陸地方大会講演)

- 1) Ayres and Berg, Anal. Chem., 25 980 (1953);  
Fraser, et al: Anal. Chem., 26 495 (1954)
- 2) D. E. Ryan, Analyst., 76 310 (1951)
- 3) R. S. Young, Analyst., 76 49 (1951)
- 4) F. Feigl: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions P. 253 (1949)
- 5) Cheng, Anal. Chem., 26 1894 (1954)
- 6) 大井, 日化 76 413 (1955)
- 7) 岡, 宮本, 分化 4 322 (1953)