



陽イオン染料を用いるパラジウムのメンブランフィルターへの捕集とその定量：  
[Pd(SCN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 及び [PdI<sub>4</sub><sup>2-</sup>] とトリフェニルメタン系陽イオン染料とのイオン対生成反応

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 北海道教育大学 公開日: 2012-11-07 キーワード: 作成者: 那須, 淑子, 小寺, 順子 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.32150/00004182">https://doi.org/10.32150/00004182</a>

## 陽イオン染料を用いるパラジウムのメンブランフィルター への捕集とその定量

—[Pd(SCN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>]及び[PdI<sub>4</sub><sup>2-</sup>]とトリフェニルメタン系陽イオン染料  
とのイオン対生成反応—

那 須 淑 子・小 寺 順 子

北海道教育大学札幌校化学教室

## Spectrophotometric Determination of Palladium Following Collection on a Membrane Filter as Ion Pairs of Thiocyanate and Iodide with Cationic Dyes

Toshiko NASU and Junko KODERA

Chemical Laboratory, Sapporo college  
Hokkaido University of Education  
002 Sapporo

### Abstract

A sensitive, rapid, and simple method of spectrophotometry for the determination of palladium using ion pair formation of palladium thiocyanate or palladium iodide with cationic dyes such as Brilliant Green (BG) and Crystal Violet (CV) is described. These ion pairs are collected on a membrane filter of polytetrafluoroethylene when the sample is adjusted to pH3.5~4.0,  $2.5 \times 10^{-2}$ M in potassium thiocyanate or potassium iodide and  $(2.5 \sim 5) \times 10^{-5}$ M in CV or BG, and they are filtered through the membrane filter under suction and are dissolved into Methyl Cellosolve. The absorbance of the solution is measured at 631 nm for BG-ion pair and 594 nm for CV-ion pair.

The calibration curves of palladium are linear from 0.1 to 2.0  $\mu$ g of palladium using BG and CV-palladiumthiocyanate ion pairs and the relative standard deviations are about 15% for 1.0  $\mu$ g of palladium (n=11). Using BG-palladiumiodide, the calibration curve is linear from 0.1 to 2.5  $\mu$ g of palladium and the relative standard deviation at 1.0  $\mu$ g of palladium is 11% (n=13).

## 1 緒 言

近年液膜分離、イオン電極、さらには生体膜の機能に至るまで様々な角度から化学において膜への関心が高まっている。分析化学では、膜は膜電極のような分析手段として使われているほか、分析化学の重要な分野である分離化学の手法としての膜利用も発達してきた。最近では分離だけでなく、膜による検知、膜内反応などを含んだ膜科学の研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。“膜”の分離化学への応用としては、前処理法としての利用、抽出透過法としての利用、分析機器の要素としての利用がある。前処理法の利用の中にある濾過材としてのメンブランフィルターは、溶液や気体の中の固形分を捕集したり除去する目的で広く用いられており、分析化学の必需品となっている。

このメンブランフィルターのもつ、水中の成分を捕集する能力および有機溶媒へ容易に溶解する性質を利用した、水中の微量成分の濃縮・定量法が提案され発展してきている<sup>2)</sup>。筆者らもリンモリブデートとローダミン6Gとのイオン対をメンブランフィルターに捕集したのち、イオン対のみ、あるいはメンブランフィルターごと適当な有機溶媒に溶解し、ローダミン6Gの蛍光を測定する蛍光光度法で微量リンを定量する方法を報告した<sup>3)</sup>。ローダミン6Gのようなトリフェニルメタン系の陽イオン染料は、それ自体のモル吸光係数の値が大きいため、これを利用すると目的イオンを感度よく定量でき、またメンブランフィルターを用いると、溶媒抽出法に比べ操作が簡便かつ迅速であるという特徴がある。

一方、パラジウムとチオシアン酸イオンとで生成する陰イオン錯体は、同様に各種のトリフェニルメタン系陽イオン染料とイオン対をつくる。これらのイオン対はメンブランフィルターに捕集され、吸光光度法によって0.005~0.3または0.5 p.p.m.の範囲のパラジウムを定量できることが明らかにしている<sup>4),5)</sup>。

本研究では、パラジウムチオシアン酸錯体とトリフェニルメタン系陽イオン染料のうち、ブリリアントグリーン (BG) 及びクリスタルバイオレット (CV) とのイオン対生成反応ならびに、メンブランフィルターへの捕集条件について実験を行った。またBG, CVとハロゲン化パラジウム錯体のイオン対についても同様の実験を行ったところ、ヨウ化パラジウム錯体とのイオン対が定量的にメンブランフィルターに捕集されたので、この結果についても記し、これらを利用する微量パラジウムの定量法について報告する。

## 2 実 験

### 2-1 試薬及び装置

パラジウム標準液：1000 p.p.m. 原子吸光分析用パラジウム標準液 (和光純薬 K.K 製) を 10 ml とり、水で全量を 100 ml とし、100 p.p.m. として貯蔵溶液とする。これを適宜希釈して用いた。

0.125 M チオシアン酸カリウム溶液：特級チオシアン酸カリウム (KSCN) (和光純薬 K.K 製) を 6.074 g とり、水で全量を 500 ml とする。

$5.0 \times 10^{-4}$  M BG 溶液：特級 BG ( $C_{27}H_{34}N_2O_4S$ ) (和光純薬 K.K 製) を 0.123 g とり、水で全量を 250 ml とする。この溶液の濃度は  $1.0 \times 10^{-3}$  M で、これを 2 倍に希釈して用いた。

$5.0 \times 10^{-4}$  M CV 溶液：特級 CV ( $C_{26}H_3OCIN_3$ ) (Merck 製) を 0.102 g とり、水で全量を 250 ml とする。この溶液の濃度は  $1.0 \times 10^{-3}$  M で、これを 2 倍に希釈して用いた。

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液：特級酢酸ナトリウム・3水和物 ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (和光純薬 K.K 製) を 6.804 g とり、水で全量を 500 ml とする。この溶液の濃度は 0.1 M で、これと 0.1 M 酢酸を 1:4 の比で混合し、pH を 4.0 に調整する。また、これと 0.1 M 酢酸を 1:16 の比で混合し、pH を 3.5 に調整する。

0.125 M ヨウ化カリウム溶液：特級ヨウ化カリウム (KI) (和光純薬 K.K 製) を 10.376 g とり、水で全量を 500 ml とする。

有機溶媒：2-メトキシエタノール (以下 MC と略記)、アセトン (AC)、N-N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトニトリル (AN) の特級をそのまま使用した。

その他は特級試薬を用いた。

イオン対捕集のために使用したメンブランフィルターは次の通りである。

Cellulose nitrate	CN	(東洋濾紙 K.K 製)
Cellulose mixture	CM	(日本ミリポア製)
Polytetrafluoroethylene	PTFE	(東洋濾紙 K.K 製)
Cellulose acetate	CA	(富士フィルムマイクロフィルター製)
Regenerated cellulose	RC	(富士フィルムマイクロフィルター製)
Polycarbonate	PC	(野村マイクロ・サイエンス K.K 製)
Polyethersulfon	PESF	(東洋濾紙 K.K 製)
Glass fiber	GF	(Whatman 製)

吸収曲線の作成及び吸光度の測定には、島津ダブルビーム分光光度計及び日立 139 型分光光度計を用いた。また pH は、日立一堀場 pH メーター M-13 を用いて測定した。

## 2-2 基本操作

50 ml ビーカーに 2.0  $\mu\text{g}$  までのパラジウムイオン Pd(II) をとり、0.125 M の KSCN または KI を添加し、水を加えて約 13 ml とする。緩衝溶液を加えて pH を 3.5 あるいは 4.0 に調整し、 $5.0 \times 10^{-4}$  M の BG または CV 溶液を加え全量を 20 ml とする。20°C で 10 分間放置しイオン対を生成させる。PTFE を用いてイオン対を捕集し、水で洗浄する。メンブランフィルターごとイオン対を試験管に入れ 10 ml の有機溶媒でイオン対のみを溶解して、極大吸収波長での吸光度を測定する。

## 3 結果及び考察

### 3-1 吸収曲線

パラジウムチオシアン酸錯体と BG および CV とで生成したイオン対の吸収曲線を作成した結果、BG とのイオン対では 631 nm、CV とのイオン対では 594 nm に極大吸収が認められた。同様に塩化パラジウム錯体、臭化パラジウム錯体、ヨウ化パラジウム錯体の 3 種類のハロゲン化パラジウム錯体と BG とで生成したイオン対についても検討した。このうちヨウ化パラジウム-BG イオン対の感度が最もよく、この極大吸収波長も 631 nm であった。

### 3-2 イオン対溶解のための溶媒

先に陽イオン染料として MG を用いた場合、メンブランフィルターとして CN を用い、諸条件を

検討した<sup>4)</sup>。ここでも CN を用いてパラジウムチオシアン酸錯体と BG とのイオン対を捕集し, MC, DMF, AC, AN, DMSO の 5 種類の溶媒でイオン対をメンブランフィルターごと溶解し, その吸光度を測定した結果が図・1 である。イオン対は, DMF に溶解すると約 3 時間で褪色するが, その他の溶媒を用いたときには褪色は認められなかった。一方, パラジウムチオシアン酸錯体と CV とのイオン対の場合は, どの溶媒中でも褪色するものはなかった。5 種類の溶媒のうちブランクの吸光度はやや大きい, パラジウム濃度と吸光度の間に Beer の法則が成立し, BG と CV の両方で用いることができるという点で, MC, AC, AN の 3 種類の溶媒が使用可能であることが明らかになった。この中で使用し易さを考えて, MC を溶媒として用いることにした。また, ヨウ化パラジウム錯体に関しても以上の結果を参考にし, MC をイオン対の溶解溶媒として用いることにした。

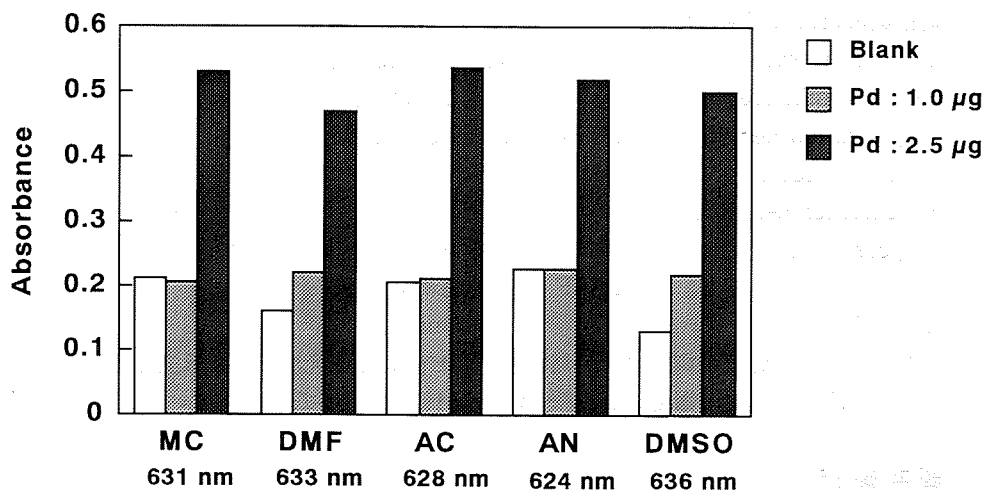


Fig. 1 Kind of Solvents  
MF: CN Ion Pair:  $[BG^+]_2[Pd(SCN)_4]^{2-}$

### 3-3 メンブランフィルターの種類と溶解性

表・1 は, パラジウムチオシアン酸錯体のイオン対を CN, CM, CA, PTFE, RC, PC, PESF, GF の 8 種類のメンブランフィルターを用いて捕集し, MC, AC, AN の 3 種類の溶媒を用いて, その溶解性を検討したものである。CN, CM は, メンブランフィルター, イオン対ともどの溶媒にも完全に溶解する。CA, PTFE はメンブランフィルターは不溶であるが, イオン対は完全に溶解する。ただし CA 製メンブランフィルターは AC にはイオン対とともにわずかに溶ける。RC, PC は, どの溶媒を用いてもメンブランフィルターは不溶で, イオン対は完全に溶解した。PTSF は, どの溶媒を用いてもメンブランフィルターが粉碎されるだけで, イオン対は完全には溶解しなかった。GF は, 各溶媒ともメンブランフィルターとイオン対がゲル状になり, 吸光度の測定は不可能であった。

図・2 に CN, CM, CA, PTFE, RC, PC の 6 種のメンブランフィルターを用いてパラジウムチオシアン酸-BG イオン対を捕集し, MC で溶解したときの吸光度の値を示す。

CN, CM, CA の 3 種のメンブランフィルターを用いたときは, イオン対の吸光度値はいずれも大きな差は認められないが, ブランクの吸光度がどれも大きい。PTFE を使用すると, 他のメンブランフィルターの場合よりイオン対の吸光度が大きく, ブランクの吸光度は小さいことが明らかになった。CV とのイオン対についても同様な結果を得た。これらのことからブランクの値が小さくイ

オン対の吸光度が大きい PTFE が CN を用いるよりもよいという結果が得られたので、以後捕集には PTFE を使用することにした。RC, PC は、イオン対の吸光度が低く、イオン対が完全に捕集さ

Table 1 Dissolved Condition of MF and Ion Pairs

Membrane Filter		Solubility in MC		Solubility in AC		Solubility in AN	
		MF	Ion Pair	MF	Ion Pair	MF	Ion Pair
Cellulose Nitrate	CN	○	○	○	○	○	○
Cellulose Mixture	CM	○	○	○	○	○	○
Polytetrafluoroethylene	PTFE	●	○	●	○	●	○
Cellulose Acetate	CA	●	○	○	●	○	○
Regenerated Cellulose	RC	●	○	●	○	●	○
Polycarbonate	PC	●	○	●	○	●	○
Polyethersulfone	PESF	△	△	△	△	△	△
Glass Fiber	GF	△	△	△	△	△	△

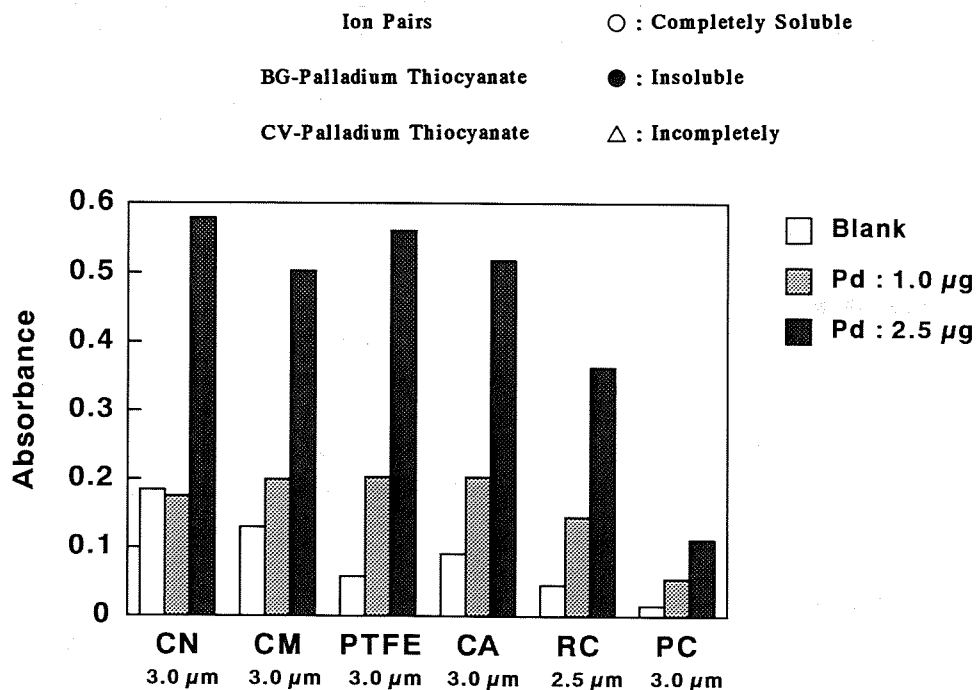


Fig. 2 Kind of MF

Ion Pair:  $[\text{BG}^+]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$  Solvent: MC

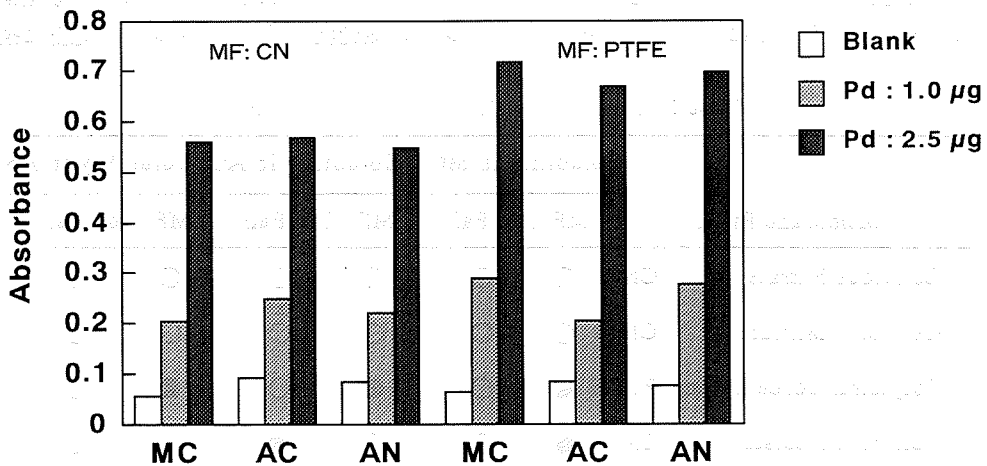


Fig. 3 Effect of Solvents  
Ion Pair:  $[BG^+]_2[Pd(SCN)_4^{2-}]$

れていないと考えられる。

前述の結果を考慮して使用可能と考えられる CN, CM, CA, PTFE の 4 種類のメンブランフィルターを用いて、ヨウ化パラジウム錯体と BG とのイオン対を捕集し、MC でイオン対を溶解し、最も適するメンブランフィルターを求めるために検討した。これらの 4 種類のメンブランフィルターは、いずれもパラジウムチオシアン酸-BG イオン対の場合と似たような傾向を示しており、この場合もブランクの吸光度が最も小さく、イオン対の吸光度が大きい PTFE を使用することが適当と判断された。

図・3 は、パラジウムチオシアン酸錯体について、メンブランフィルターを CN から PTFE に変更したので、溶媒について再検討したものである。BG, CV のイオン対に関して CN の場合と同様に、ブランクの吸光度が低く、Beer の法則が成立し、使用しやすいという点から、引き続き MC を溶媒として使用することにした。

### 3-4 孔径の影響

パラジウムチオシアン酸-BG イオン対について、PTFE の孔径の影響を検討した結果を図・4 に示す。孔径が  $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$  までの範囲で検討したが、孔径が  $1.0 \mu\text{m}$  以下では吸光度が大きくなる。これはイオン対を生成していない BG までもメンブランフィルター上に捕集されてしまうためと考えられる。孔径が  $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$  の間では一定の吸光度が得られるので、以後孔径  $3.0 \mu\text{m}$  のものを使用することにした。ヨウ化パラジウム錯体についても同様に、孔径  $3.0 \mu\text{m}$  のものを使用することにした。

### 3-5 pH の影響

パラジウムチオシアン酸錯体と MG のイオン対の生成のためには、pH 4.0 が最適条件であったので<sup>4)</sup>、BG 及び CV についても pH 4.0 でイオン対を生成させた。

ヨウ化パラジウム錯体について、pH 2.5~5.0 までの範囲でイオン対生成に及ぼす pH の影響を検討した結果が図・5 であり、pH 3.0~4.0 の範囲で吸光度が一定最大となり、pH が 4.0 を越える

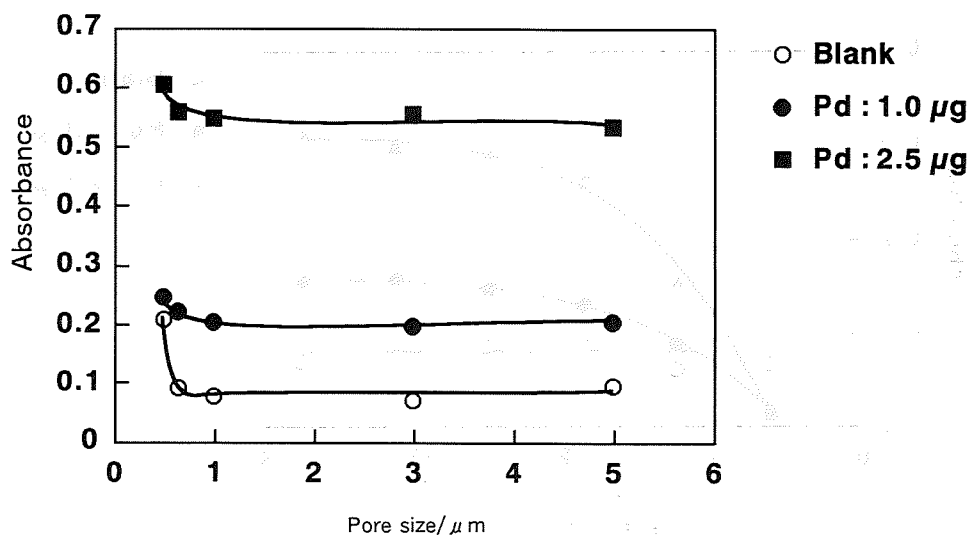


Fig. 4 Effect of Pore Size of MF  
Ion Pair:  $[\text{BG}^+]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$

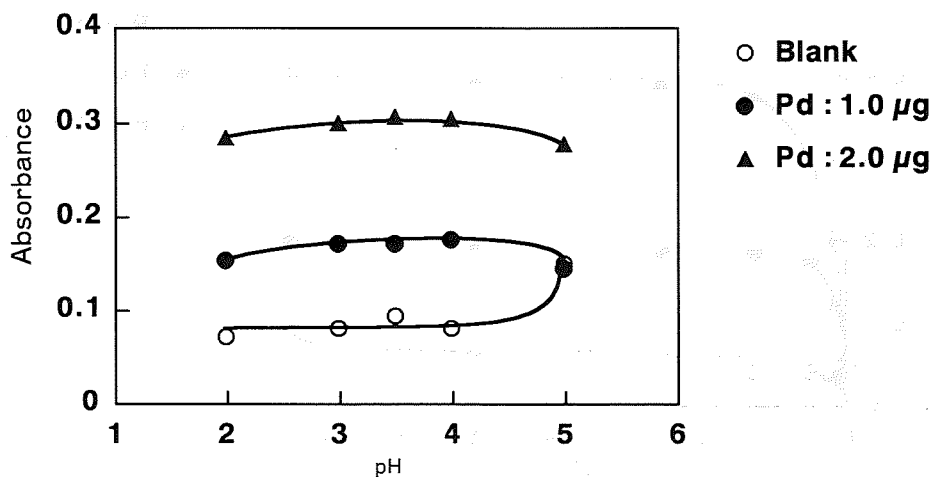


Fig. 5 Effect of pH  
Ion Pair:  $[\text{BG}^+]_2[\text{PdI}_4]^{2-}$

とブランクの吸光度が大きくなる。実験は pH 3.5 で行うことにした。

### 3-6 KSCN 及び KI の濃度の影響

KSCN に関しては, MG を用いたときの検討結果から<sup>4)</sup>, 0.125 M KSCN 溶液を 4.0 ml 添加するのが適当とした。KI については,  $(0.625 \sim 3.75) \times 10^{-2}$  M までの範囲についてその影響を検討した。図・6 に示すように,  $(2.50 \sim 3.75) \times 10^{-2}$  M の範囲で吸光度がほぼ一定となるので,  $3.13 \times 10^{-2}$

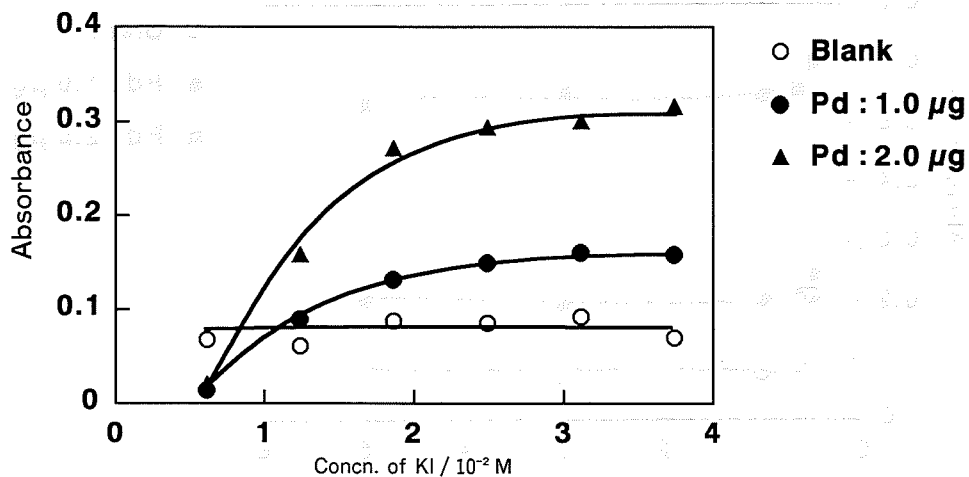


Fig. 6 Effect of Concentration of KI  
Ion Pair:  $[\text{BG}^+]_2[\text{PdI}_4^{2-}]$

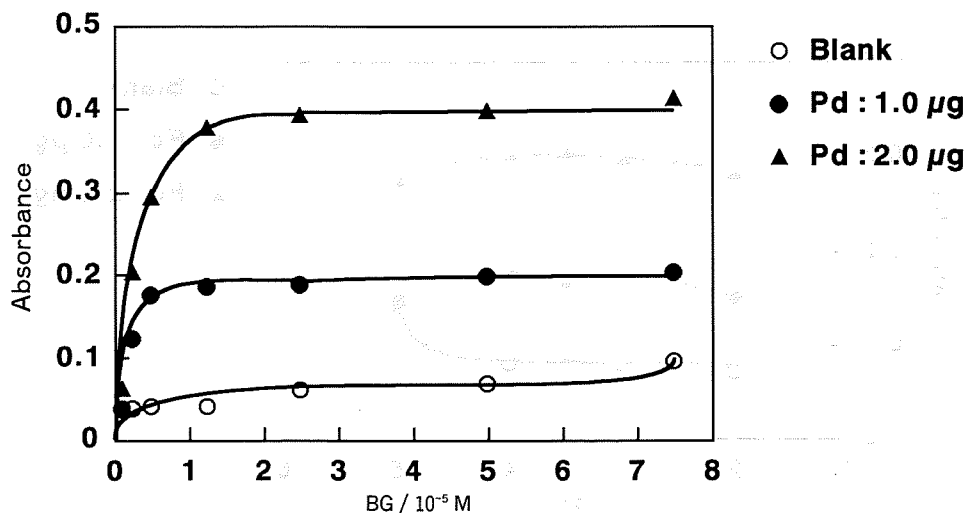


Fig. 7 Effect of Concentration of BG  
Ion Pair:  $[\text{BG}^+]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}]$

Mつまり 0.125 M KI 溶液を 5.0 ml 加えることにした。

### 3-7 陽イオン染料の影響

パラジウムチオシアン酸錯体のイオン対について、BG が  $(0.125 \sim 7.5) \times 10^{-5}$  M までの範囲でその影響を検討した。図・7のように、 $(2.5 \sim 5.0) \times 10^{-5}$  M の範囲では一定の吸光度となるが、 $5.0 \times 10^{-5}$  M 以上では、ブランクの吸光度が大きくなるので、 $5.0 \times 10^{-5}$  M すなわち、 $5.0 \times 10^{-4}$  M BG

溶液を 2.0 ml 加えることにした。

CV に関しても同様に  $(0.125 \sim 5.0) \times 10^{-5}$  M までの範囲でその影響を検討した。 $(1.25 \sim 5.0) \times 10^{-5}$  M の範囲では吸光度は一定となるが、 $5.0 \times 10^{-5}$  M 以上になるとブランクの吸光度値が大きくなり、イオン対の吸光度値が小さくなる。したがって  $2.5 \times 10^{-5}$  M すなわち、 $5.0 \times 10^{-4}$  M CV 溶液を 1.0 ml 加えることにした。

ヨウ化パラジウム錯体についても、BG が  $(0.125 \sim 7.5) \times 10^{-5}$  M までの範囲でその影響を検討したところ、 $2.50 \times 10^{-5}$  M 以上ではほぼ一定の吸光度となるので、 $5.0 \times 10^{-4}$  M BG 溶液を 2.0 ml 加えて  $5.0 \times 10^{-5}$  M とした。

### 3-8 洗浄水量の影響

過剰の染料を取り除くための洗浄に使用する水の量について検討した結果、パラジウムチオシアン酸錯体のイオン対については、10mlの水で3回、全量で30mlの水で洗浄するのが適当であった。

ヨウ化パラジウム錯体の場合、10 ml の水で 3 回、全量で 30 ml の水で洗浄していたが、吸光度にばらつきが見られ、染料が十分に取り除かれていないことがわかった。検討の結果、150 ml の水で洗浄すると、ブランクの吸光度が小さくなるが、イオン対の吸光度はそれほど変化せずばらつきがなくなることがわかった。これは後に示すように、イオン対の生成定数が他のイオン対の生成定数と比較してやや大きいため、多量の水で洗浄してもイオン対が壊れず余分な染料を十分除去できるものと考えられる。したがってイオン対捕集後の洗浄には全量として 150 ml の水を用いることにした。

### 3-9 染料の種類

ヨウ化パラジウム錯体について BG の他に MG と CV とのイオン対生成について検討してみた。条件は BG で検討したものをそのまま用いた。MG とのイオン対は 150 ml の水で洗浄すると、吸光度が極度に小さくなってしまうので、イオン対が壊れてしまっていると考えられる。よって MG のみ 30 ml の水で洗浄することにした。これらの結果を図・8 に示すが、MG、CV とともにイオン対が生

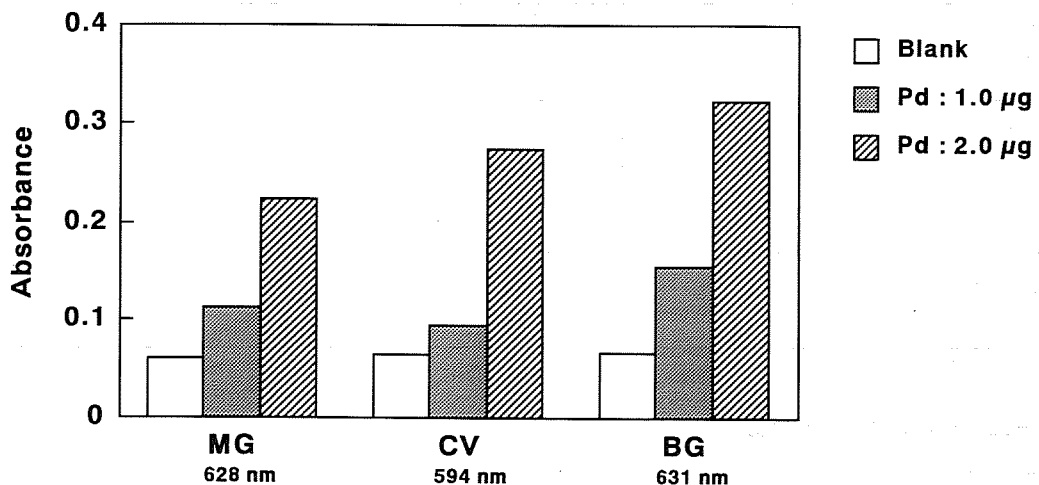


Fig. 8 Kind of Dyes

成されることがわかった。用いた条件では BG を用いるときの感度が最もよい。

### 3-10 標準操作

以上の結果から決定された標準操作の諸条件をまとめたものが表・2である。

$[\text{BG}^+]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}]$  及び  $[\text{CV}^+]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}]$  は  $\text{Pd}^{2+}$  ( $0.117\sim 1.88$ )  $\times 10^{-6}$  M (0.01~0.2 p.p.m.) の範囲で、それぞれ吸光度  $A=2.1\times 10^5[\text{Pd}^{2+}]$ ,  $A=2.2\times 10^5[\text{Pd}^{2+}]$  という直線関係が成り立つ。また  $[\text{BG}^+]_2[\text{PdI}_4^{2-}]$  は  $\text{Pd}^{2+}$  ( $0.117\sim 2.35$ )  $\times 10^{-6}$  M (0.01~0.25 p.p.m.) の範囲で  $A=1.7\times 10^5[\text{Pd}^{2+}]$  という関係が成り立つ。BG のモル吸光係数 ( $8.1\times 10^4$ ) 及び CV のモル吸光係数 ( $9.9\times 10^4$ ) とイオン対のモル吸光係数から計算した、パラジウム錯体と染料の組成比はいずれも 1:2 であることがわかった。

また、 $[\text{CV}^+]_2[\text{PdI}_4^{2-}]$  のモル吸光係数は  $1.23\times 10^5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $[\text{MG}^+]_2[\text{PdI}_4^{2-}]$  のモル吸光係数は  $1.19\times 10^5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  となった。

$[\text{BG}^+]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}]$  を用いるとき、 $\text{Pd}^{2+}$   $1.0 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$  について吸光度の標準偏差は 0.029, 変動係数は 14.6%,  $\text{Pd}^{2+}$   $2.0 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$  についての標準偏差は 0.033, 変動係数は 7.9% であった。なお、測定回数は 11 回と 10 回である。

$[\text{CV}^+]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}]$  を利用するときは、 $\text{Pd}^{2+}$   $1.0 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$  について吸光度の標準偏差は 0.039, 変動係数は 16.9%,  $\text{Pd}^{2+}$   $2.0 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$  についての標準偏差は 0.033, 変動係数は 7.0% であった。なお、測定回数は 7 回と 6 回である。

$[\text{BG}^+]_2[\text{PdI}_4^{2-}]$  に関しては  $\text{Pd}^{2+}$   $1.0 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$  について吸光度の標準偏差は 0.017, 変動係数は 10.9%,  $\text{Pd}^{2+}$   $2.0 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$  についての標準偏差は 0.032, 変動係数は 11.0% であった。なお、測定回数は 13 回と 14 回である。

3種のイオン対とも測定精度はあまりよい結果が得られなかったが、これはブランクの吸光度にばらつきがあるためである。

Table 2 Conditions for Determination of Palladium and Formation Constants of Ion Pairs

	$[\text{BG}^+]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}]$	$[\text{CV}^+]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}]$	$[\text{BG}^+]_2[\text{PdI}_4^{2-}]$
$\lambda / \text{nm}$	631	594	631
pH	4.0	4.0	3.5
Temp. / °C	20	20	25
KSCN or KI	0.125 M KSCN 4 ml	0.125 M KSCN 4 ml	0.125 M KI 5 ml
Dye	$5.0\times 10^{-4}$ M BG 2ml	$5.0\times 10^{-4}$ M CV 1ml	$5.0\times 10^{-4}$ M BG 2ml
Volume of Washing Water / ml	30	30	150
Determination Range of Pd (II) / p. p. m.	0.005~0.2	0.005~0.2	0.005~0.25
$\epsilon / \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$2.1\times 10^5$	$2.2\times 10^5$	$1.7\times 10^5$
$K / \text{l}^2\cdot\text{mol}^{-2}$	$1.4\times 10^{12}$	$3.8\times 10^{12}$	$8.2\times 10^{13}$

### 3-11 イオン対の生成定数

20°Cにおけるイオン対の生成定数を改良 Holme & Langmyhr 法<sup>6)</sup>によってそれぞれ求めた結果、 $[\text{BG}^+]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}]$ では  $3.5\times 10^{12} \text{ l}^2\cdot\text{mol}^{-2}$ ,  $[\text{CV}^+]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}]$ では  $3.0\times 10^{12} \text{ l}^2\cdot\text{mol}^{-2}$  となった。また 25°Cにおける  $[\text{BG}^+]_2[\text{PdI}_4^{2-}]$  では  $8.2\times 10^{13} \text{ l}^2\cdot\text{mol}^{-2}$  となった。

以上の結果から、Pd (II) の定量法の条件、感度、そして改良 Holme & Langmyhr 法によって求めた各イオン対の生成定数をまとめると、表-2 のようになる。モル吸光係数で感度を比較すると、いずれもほぼ  $2 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  となり、あまり変わらない。また、パラジウム錯体と染料の組成比はいずれも 1:2 であることがわかった。

生成定数は、チオシアン酸錯体と BG, CV のイオン対は  $10^{12}$  オーダーの値が得られた。

$[\text{BG}^+]_2[\text{PdI}_4^{2-}]$  では生成定数が約 20 倍大きく、より安定であると言える。

#### 4 結 語

パラジウムチオシアン酸錯体並びにヨウ化パラジウム錯体とトリフェニルメタン系陽イオン染料である BG または CV とのイオン対は PTFE などのメンブランフィルターに捕集される。このイオン対を MC で溶解後、吸光光度法で (0.005~0.2) p.p.m. のパラジウムを定量できることが明らかになった。イオン対を溶解する溶媒が 10 ml と少量ですむことから濃縮効果があり、本法は簡便かつ迅速なパラジウムの定量法である。

#### 参 考 文 献

- 1) 井川：ふんせき, 12, 985~991 (1989)
- 2) 田口, 糸岡, 後藤：分析化学, 33, 453~454 (1984)
- 3) M. Kan, T. Nasu and M. Taga: Analytical Sciences, 6, 87~91 (1991)
- 4) 那須, 金野：第 51 回分析化学討論会講演要旨集, p 473~474 (1990) 佐賀
- 5) 那須, 小松：第 52 回分析化学討論会講演要旨集, p 315~316 (1991) 帯広
- 6) J. C. Jimene Sanchez, J. A. Munoz Leyva and M. Roman Ceba: Analytica Chimica Acta, 90, 223~231 (1977)