報 文

1,3-ジメチル-2-チオ尿素及びブロモクレゾールグリーンを用いる 白金(II) の溶媒抽出

寺田 陽子^{1,3}, 原田 明美^{2,4}, 齊藤 恵逸^{®1},
村上さとみ¹, 室松 昭彦¹

Solvent extraction of platinum(II) with 1,3-dimethyl-2-thiourea and Bromocresol Green

Yoko TERADA¹, Akemi HARADA², Keiitsu SAITO¹,
Satomi MURAKAMI¹ and Akihiko MUROMATSU¹

¹ Division of Natural Environment and Chemistry, Faculty of Human Development, Kobe University, 3-11, Tsurukabuto, Nada-ku, Kobe-shi, Hyogo 657-8501

² Department of Chemistry, Faculty of Education, Kobe University, 3-11, Tsurukabuto, Nada-ku, Kobe-shi, Hyogo 657-8501

(Received 9 May 2003, Accepted 27 June 2003)

The extraction behavior of platinum(II) with 1,3-dimethyl-2-thiourea (DMTU) from a chloride solution was studied. Bromocresol Green ion as a counter anion and 1,2-dichloroethane as an extraction solvent were used. Because the maximum absorbance was observed at a wavelength of 413 nm, the extraction efficiency was followed by a measurement of the absorbance at 413 nm of the organic phase. Because the extraction rate of platinum(II) with DMTU was fast, platinum(II) was quantitatively extracted into 1,2-dichloroethane within 15 min. The effects of the pH, the DMTU concentration and the chloride concentration on the extraction of platinum(II) were examined. The constant and maximum absorbance were obtained over the pH range from 3.3 to 4.2. A constant absorbance was obtained at more than 0.02 M DMTU, and the chloride ion concentration did not affect the extraction of platinum(II) at below 0.5 M. In order to apply to the spectrophotometric determination of platinum(II), the interferences of eight kinds of metal ions and three kinds of anions were examined. Sulfate, nitrate, perchlorate, cobalt(II) and nickel(II) did not interfere. The interferences from manganese(II), copper(II), zinc(II), palladium(II), silver(I) and cadmium(II) were found to be depressed by extraction separation with 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane (TTCH) and the addition of EDTA.

Keywords : solvent extraction ; 1,3-dimethyl-2-thiourea ; platinum(II) ; Bromocresol Green.

1 緒 言

白金(II) の発色試薬として多数の化合物が知られているが、実際に応用されているものは限られている。その主なものに塩化スズ(II) 吸光光度法¹⁾と *N,N'*-ジメチル-4-ニ

トロソアニリン吸光光度法²⁾がある。塩化スズ(II) 吸光光度法は操作は簡単であるが³, モル吸光係数が $8.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と比較的小さい。*N,N'*-ジメチル-4-ニトロソアニリン吸光光度法のモル吸光係数は $5.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と大きい⁴が、再現性のよい結果を得るためには pH, 反応温度及び時間を厳密に規定する必要がある。そこで、白金(II) と中性の試薬の反応により生成する錯陽イオンを大きなモル吸光係数をもつ陰イオン存在下で抽出することにより、比較的操作が簡便な高感度分析法の開発を目指し検討を行

¹ 神戸大学発達科学部: 657-8501 兵庫県神戸市灘区鶴甲 3-11

² 神戸大学教育学部: 657-8501 兵庫県神戸市灘区鶴甲 3-11

³ 現在所属 アイテック株式会社今池処理場: 580-0034 大阪府松原市天美西 7-265-1

⁴ 現在所属 堺市役所都市局: 590-0078 大阪府堺市南瓦町 3-1

った。

溶媒抽出法は金属イオンの分離において非常に有益な方法であるが、白金族金属イオンの抽出ではその抽出速度の遅さが問題となる。特に、白金(II)の抽出速度は遅いことが知られており、抽出速度を速めるための方法が幾つか報告されている^{3)~8)}。Al-Bazi 及び Freiser は、第四級アンモニウム塩を相間移動触媒として用いる方法⁹⁾¹⁰⁾や、チオ尿素、ヨウ化物イオン、チオシアン酸イオンなどを添加しそのトランス効果を利用する方法¹¹⁾¹²⁾を報告している。環状ポリチオエーテルによる白金(II)の抽出にチオ尿素を用いたところ、抽出時間は短縮されるが、チオ尿素を白金(II)に対して過剰にした場合、振とう中に沈殿が生じ異相間での反応となり、定量的抽出には数時間要することが分かった¹³⁾。そこで、チオ尿素と白金(II)との反応が速いことに注目し、水溶性ではあるがチオ尿素よりも親油性の高い1,3-ジメチル-2-チオ尿素(DMTU)を用いると、生成する錯体の親油性が高くなり、迅速な白金(II)の抽出が可能ではないかと考え、対陰イオンとしてプロモクレゾールグリーン(H₂BCG)イオンを用いて白金(II)の1,2-ジクロロエタン抽出を試みた。

2 実 験

2.1 試 薬

試薬は特記しない限りナカライテスク及び和光純薬製特級試薬を用いた。本研究では1,2-ジクロロエタンを2 M 水酸化カリウム及び蒸留水でそれぞれ3回ずつ洗浄し、無水塩化カルシウムで脱水後蒸留して用いたが、特級試薬であれば水酸化カリウム溶液で1回、蒸留水で2回洗浄するだけで十分である。H₂BCG水溶液は0.01 M 水酸化ナトリウム水溶液に溶かして調製した。白金(II)標準溶液(1×10^{-3} M)は、テトラクロロ白金(II)酸カリウムを、塩酸でpHを2.2とした2 M 塩化ナトリウム水溶液に溶解して調製した。

2.2 装 置

恒温振とう器は大洋科学工業製インキュベーター M-100D 型を用いた。遠心分離機はクボタ工業製 K-80H を用いた。pHの測定には東亜電波製 HM-20S 型 pH メーターを用いた。吸収スペクトルの測定には日立製 U-3200 型自記分光光度計を用いた。

2.3 DMTU による白金(II)の抽出の基本操作

2.5×10^{-5} M 白金(II), 0.04 M DMTU, 5.0×10^{-4} M H₂BCG, 0.1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液及び0.05 M 塩化ナトリウムを含む水溶液 10 ml と 1,2-ジクロロエタン 10 ml とを抽出管に入れ、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽において 200 往復/分で 20 分間振とうし、2000 回転/分で 5 分間遠

Fig. 1 Effect of shaking time on the extraction of platinum(II) with DMTU at pH 4.1. DMTU concentration: (○) 0.04 M, (●) 4.0×10^{-3} M. $[\text{Pt(II)}]_i = 2.5 \times 10^{-5}$ M, $[\text{H}_2\text{BCG}]_i = 5.0 \times 10^{-4}$ M, $[\text{Cl}^-] = 0.05$ M.

心分離した後、水相の pH を測定した。有機相を 1 g の無水硫酸ナトリウムで脱水した後、試薬ブランクを対照液として吸収スペクトルを測定した。

3 結果と考察

3.1 白金(II)の抽出の時間変化

振とう時間を 5 分から 60 分の間で変化させ、pH を 4.1 とした水溶液から 0.04 M DMTU による白金(II)の抽出を行った。有機相の吸収スペクトルを測定したところ 413.0 nm に極大吸収が認められた。413.0 nm における吸光度を振とう時間に対してプロットした結果を Fig. 1 に示す。比較のため、DMTU の濃度を 4.0×10^{-3} M とした場合の結果も示している。0.04 M DMTU による抽出では、15 分以上の振とう時間ではほぼ一定の吸光度が得られた。そこで、以後の実験では振とう時間を 20 分とした。

3.2 白金(II)の抽出に及ぼす pH の影響

塩酸あるいは酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用いて水溶液の pH を 2 から 7.3 の間で変化させ、白金(II)の抽出に及ぼす pH の影響を調べた。得られた結果を Fig. 2 に示す。pH 3.3 から pH 4.2 の間でほぼ一定で最大の吸光度が得られた。pH 3.3 以下で吸光度が減少するのは中性のプロモクレゾールグリーンが有機相に抽出され水相中の濃度が減少するためであり、pH 4.2 以上で吸光度が減少するのは 2 価のプロモクレゾールグリーン陰イオンの濃度が増加するためと考えられる。

3.3 白金(II)の抽出に及ぼす DMTU 及び塩化物イオン濃度の影響

DMTU 濃度を 4×10^{-3} M から 4.0×10^{-2} M の間で変化させ、白金(II)の抽出に及ぼす DMTU 濃度の影響を検討

Fig. 2 Effect of pH on the extraction of platinum(II) with DMTU. Shaking time: 20 min, $[\text{Pt(II)}]_i = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{DMTU}]_i = 0.04 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{BCG}]_i = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 0.05 \text{ M}$.

Fig. 3 Effect of DMTU concentration on the extraction of platinum(II) with DMTU at pH 4.2. Shaking time: 20 min, $[\text{Pt(II)}]_i = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{BCG}]_i = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 0.05 \text{ M}$.

した。横軸に DMTU 濃度, 縦軸に 413.0 nm における吸光度をとりプロットしたところ, Fig. 3 のようになった。 $2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ までは DMTU 濃度が増加するにつれて吸光度も増加するが, $2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 以上の濃度ではほぼ一定となった。

水溶液中の塩化物イオン濃度を 0.05 M から 0.5 M まで変化させ, 白金(II) の抽出に及ぼす塩化物イオン濃度の影響を調べた。結果を Fig. 4 に示す。検討した塩化物イオン濃度の範囲では吸光度はほぼ一定であり, 塩化物イオンが白金(II) に対して大過剰存在しても, 0.5 M までは抽出に影響を与えないことが分かった。

3・4 検量線

0.04 M DMTU, $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ H_2BCG , 0.05 M 塩化ナトリウムを含む水溶液に, 白金(II) の濃度が 0.5×10^{-5} , 1.0×10^{-5} , 1.5×10^{-5} , 2.0×10^{-5} , $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ となるように加えて 1,2-ジクロロエタンと 20 分間振とうし, 有

Fig. 4 Effect of chloride concentration on the extraction of platinum(II) with DMTU at pH 4.2. Shaking time: 20 min, $[\text{Pt(II)}]_i = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{DMTU}]_i = 0.04 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{BCG}]_i = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

機相の吸収スペクトルを測定した。白金(II) 濃度に対して 413.0 nm における吸光度をプロットして検量線を作成したところ, 相関係数 0.9994 の良好な直線関係が得られた。検量線から求めた見掛けのモル吸光係数は $3.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と大きく, 微量の白金(II) の定量が可能であることが分かった。

$2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ の白金(II) を含む水溶液から抽出を行った際の水相 5 ml を抽出管に入れ, 1,2-ジクロロエタン 5 ml を加えて 20 分間振とうした後の有機相の吸収スペクトルを測定したところ, 試薬ブランクとの差はほとんど認められなかった。これは 1 回の抽出で白金(II) が定量的に抽出されていることを示す。

3・5 DMTU による種々の金属イオンの溶媒抽出

上述のように, DMTU による白金(II) 抽出は速く, 白金(II) の迅速な抽出吸光度定量が可能である。そこで, 白金(II) の定量に及ぼす金属イオンの影響を調べるために, DMTU による種々の金属イオンの抽出を行った。0.04 M DMTU, $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ H_2BCG , 0.05 M 塩化ナトリウムを含む水溶液に, マンガン(II), コバルト(II), ニッケル(II), 銅(II), 亜鉛(II), パラジウム(II), 銀(I), カドミウム(II) の 8 種類の金属イオンをそれぞれ $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ となるように加え, 1,2-ジクロロエタンと 20 分間振とうし, 有機相の吸収スペクトルを測定した。結果を Table 1 に示す。

配位数 6 を好むコバルト(II) 及びニッケル(II) では吸収は認められず, 白金(II) の定量に影響しないと考えられるが, 4 あるいは 2 の配位数をとる他の金属イオンは 0.05 から 1.08 の吸光度を示し, 白金(II) の定量を妨害することが明らかとなった。

そこで, これらの金属イオンについて 0.1 M EDTA 共存下で抽出を行い, EDTA との錯体形成により影響を抑制で

Table 1 Extraction of various metal ions with DMTU

Metal ion	Absorbance at 413 nm	
	2.5×10^{-5} M	
	[EDTA] = 0 M ^{a)}	[EDTA] = 0.1 M ^{b)}
Pt(II)	0.941	0.918
Mn(II)	0.261	0.012
Co(II)	~0	~0
Ni(II)	~0	~0
Cu(II)	0.522	0.039
Zn(II)	0.053	~0
Pd(II)	1.076	0.756
Ag(I)	0.443	0.386
Cd(II)	0.849	~0

pH 3.8~4.3, [DMTU]_i = 0.04 M, [H₂BCG]_i = 5.0×10^{-4} M,a) [Cl⁻] = 0.05 M, b) [Cl⁻] = 0.2 M

きるかを調べた。Table 1 に示したように、マンガン(II)、銅(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II) についてはEDTAの添加により吸光度が著しく減少した。これらの金属イオンはEDTAとの錯体形成によって水相に残存し、DMTUによってほとんど抽出されなくなるものと考えられる。

3・6 1,5,9,13-テトラシアシクロヘキサデカン (TTCH) によるパラジウム(II)、銀(I)の抽出分離

Table 1 で見られるように、パラジウム(II)及び銀(I)はEDTA共存下における抽出でもなお高い吸光度を示した。そこで、環状ポリチオエーテルによりパラジウム(II)や銀(I)はよく抽出される¹⁴⁾のに対して、トランス効果を持つチオ尿素やチオシアン酸イオンなどが存在しない場合は白金(II)の抽出が遅い¹³⁾ことを利用した分離法を試みた。すなわち、DMTUによる抽出の前にTTCHによるパラジウム(II)及び銀(I)の抽出分離を行った。

0.2 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液でpHを3.9とした 1.0×10^{-3} M H₂BCG, 0.1 M 塩化ナトリウムを含む水溶液に、白金(II)、パラジウム(II)あるいは銀(I)を 5.0×10^{-5} Mとなるように加えて10 mlとし、 5×10^{-3} M TTCHの1,2-ジクロロエタン溶液10 mlと30分間振とうし、1,2-ジクロロエタン相(有機相1)の吸収スペクトルを測定した。水相5 mlにDMTUを0.04 Mとなるように加え、1,2-ジクロロエタンと20分間振とうし、1,2-ジクロロエタン相(有機相2)の吸収スペクトルを測定した。結果をTable 2に示す。

パラジウム(II)、銀(I)共に有機相2ではほとんど吸収が認められず、TTCHによって抽出分離されることが分かった。白金(II)については、有機相1ではほとんど吸収が認められず、有機相2の極大吸収波長における吸光度はDMTUによる抽出のみで得られた場合(Table 1)とほぼ同程度の値を示し、TTCH抽出による影響がほとんどないことが明らかとなった。

Table 2 Separation of platinum(II) from palladium(II) and silver(I) with TTCH

Metal ion	Absorbance at 413 nm	
	2.5×10^{-5} M	
	Organic phase 1 ^{a)}	Organic phase 2 ^{b)}
Pt(II)	~0	0.917
Pd(II)	1.780	~0
Ag(I)	0.840	~0

a) Organic phase 1: 1,2-dichloroethane phase after the extraction of 5.0×10^{-5} M platinum(II), palladium(II) or silver(I) with 5.0×10^{-3} M TTCH solution of 1,2-dichloroethane at pH 3.9. Aqueous phase: 10 ml, organic phase: 10 ml, shaking time: 30 min, [H₂BCG]_i = 1.0×10^{-3} M, [Cl⁻] = 0.1 M.

b) Organic phase 2: 1, 2-dichloroethane phase after the extraction of platinum(II), palladium(II) or silver(I) with 0.04 M DMTU from the above aqueous phase into 1,2-dichloroethane at pH 3.9. Aqueous phase: 10 ml, organic phase: 10 ml, shaking time: 20 min, [H₂BCG]_i = 5.0×10^{-4} M, [Cl⁻] = 0.05 M.

Table 3 Effect of anions on the extraction of platinum(II) with DMTU

Anion	Concentration	Absorbance
None	—	0.945
SO ₄ ²⁻	0.1 M	0.927
NO ₃ ⁻	0.1 M	0.911
ClO ₄ ⁻	5×10^{-3} M	0.939

pH 3.8, [Pt(II)]_i = 2.5×10^{-5} M, [DMTU]_i = 0.04 M, [H₂BCG]_i = 5.0×10^{-4} M, [Cl⁻] = 0.05 M

3・7 陰イオンの影響

2.5×10^{-5} M 白金(II)、0.04 M DMTU、 5.0×10^{-4} M H₂BCG, 0.05 M 塩化ナトリウムを含む水溶液に、過塩素酸イオン(5.0×10^{-3} M)、硝酸イオン(0.1 M)あるいは硫酸イオン(0.1 M)を加えて1,2-ジクロロエタンと20分間振とうし、有機相の吸収スペクトルを測定した。結果をTable 3に示す。

いずれも陰イオンを加えない場合と同程度の吸収を示しており、これらの陰イオンは白金(II)の定量にほとんど影響しないことが分かった。

4 結 言

ブロモクレゾールグリーン陰イオン存在下での1,3-ジメチル-2-チオ尿素による白金(II)の抽出は迅速であり、高感度の抽出吸光度定量が可能である。

塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、コバルト(II)、ニッケル(II)は白金(II)の定量をほとんど妨害しない。マンガン(II)、銅(II)、亜鉛(II)、パラジウム(II)、銀(I)、カドミウム(II)の妨害はTTCHによる抽出分離とEDTAの添加により抑制できる。

(2000年9月, 日本分析化学)
会第49年会において発表)

文 献

- 1) G. H. Ayres, A. S. Meyer, Jr.: *Anal. Chem.*, **23**, 299 (1951).
- 2) J. J. Kirkland, J. H. Yoe: *Anal. Chem.*, **26**, 1340 (1954).
- 3) E. E. Rakovski, N. V. Shveddova, L. D. Berliner: *J. Anal. Chem. USSR*, **29**, 1933 (1974).
- 4) V. K. Akimov, A. I. Busev, K. V. Koclua: *J. Anal. Chem. USSR*, **33**, 1851 (1978).
- 5) S. J. Al-Bazi, A. Chow: *Talanta*, **31**, 431 (1984).
- 6) A. Diamontatos, A. A. Varb: *Anal. Chim. Acta*, **91**, 287 (1977).
- 7) Y. A. Zolotov, O. M. Petrukhin, V. N. Schevchenko, V. V. Duniva, E. G. Rukhadze: *Anal. Chim. Acta*, **100**, 613 (1978).
- 8) M. Mojski: *Talanta*, **27**, 7 (1980).
- 9) S. J. Al-Bazi, H. Freiser: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **5**, 265 (1987).
- 10) S. J. Al-Bazi, H. Freiser: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **5**, 997 (1987).
- 11) S. J. Al-Bazi, H. Freiser: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **4**, 1121 (1986).
- 12) S. J. Al-Bazi, H. Freiser: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **6**, 1067 (1988).
- 13) K. Saito, I. Taninaka, Y. Yamamoto, S. Murakami, A. Muromatsu: *Talanta*, **51**, 913 (2000).
- 14) E. Sekido, K. Saito, Y. Naganuma, H. Kumazaki: *Anal. Sci.*, **1**, 363 (1985).

要 旨

対陰イオンとしてプロモクレゾールグリーンを, 抽出溶媒として1,2-ジクロロエタンを用いて1,3-ジメチル-2-チオ尿素(DMTU)による白金(II)の抽出挙動を検討した。有機相の吸収スペクトルを測定したところ413 nmに吸収極大が認められた。そこで, 413 nmにおける吸光度を測定することにより白金(II)の抽出を追跡した。DMTUによる白金(II)の抽出は速く, 15分以内で白金(II)が定量的に1,2-ジクロロエタン中に抽出された。DMTUによる白金(II)の抽出に及ぼすpH, DMTU濃度及び塩化物イオン濃度の影響を調べた。pH 3.3から4.2の間ではほぼ一定で最大の吸光度が得られた。 1.0×10^{-2} M以上のDMTU濃度で一定の吸光度が得られ, 0.5 M以下の塩化物イオンはほとんど抽出に影響を及ぼさなかった。抽出吸光度定量へ応用するため, 8種類の金属イオンと3種類の陰イオンについて妨害を検討した。硫酸イオン, 硝酸イオン, 過塩素酸イオン, コバルト(II)及びニッケル(II)は白金(II)の定量を妨害しなかった。マンガニ(II), 銅(II), 亜鉛(II), パラジウム(II), 銀(I)及びカドミウム(II)の妨害は1,5,9,13-テトラシアシクロヘキサデンカンによる抽出分離とEDTAの添加により抑制できることが分かった。