(日本化学会誌, 1978, (3), p. 390~394)

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(4-スルホフェニル)ポルフィンによる 微量パラジウムの吸光光度定量¹⁾²⁾

(1977 年 8 月 31 日 受理)

石 井 一・高 英 昌*

水溶性ポルフィリンである $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(4-スルホフェニル)ポルフィン[T(4-SP)P] の構造につき若干の検討を加え、水溶液中における T(4-SP)P とパラジウム(II) との錯形成反応を検討してパラジウム(II)-T(4-SP)P 錯体の Soret 吸収帯を利用するパラジウムの高感度吸光光度定量法を開発した。T(4-SP)P とパラジウム(II) との錯形成反応は常温では非常に遅いが、pH を約 3.6 に調節し、約 100°C で 15 分間加熱すれば定量的に進み、安定な 1:1 錯体を形成する。錯体の Soret 吸収帯は 410 nm に存在する。検量線は少なくともパラジウム濃度 360 ppb までは原点を通る直線となり、見かけのモル吸光係数は $2.2 \times 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ 、吸光度 0.001 に対する感度は 0.48 ng Pb/cm^2 、149 ppb のパラジウムを定量したさいの変動係数は 1.2% であった。0.4 ppm までのオスミウム(IV)、白金(IV)、2 ppm までのイリジウム(IV)、ルテニウム(III)、金(III)、銀(I) は 149 ppb のパラジウムの定量を妨害しないが、亜鉛(II)は微量でも妨害した。その他の成分についても共存許容限界を示した。

1 緒 言

ポルフィリン類はそれ自体きわめて大きいモル吸光係数 $[(1 \sim 7) \times 10^5]$ を有することから近年超高感度呈色試薬として注目され、微量ないし超微量金属の定量に利用されるようになった^{3)~5)}。著者らも同じ観点から主としてメソ位置置換ポルフィリンを種々合成し、これらと金属イオンとの錯形成反応につき数年来検討を重ね、すでに $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(3-N-メチルピリジル)ポルフィン(以下 T(3-MPy)P と略記する)²⁾ および界面活性剤共存下で $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラフェニルポルフィン(以下 TPP と略記する)⁶⁾ を用いる銅の吸光光度定量法を確立し、報告した。本法では TPP のスルホン酸誘導体である $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(4-スルホフェニル)ポルフィン(以下 T(4-SP)P と略記する)を合成し、水溶液中におけるパラジウム(II)との錯形成反応を検討してパラジウムの高感度吸光光度定量法を開発したので報告する。

なお TPP のスルホン酸誘導体において導入されるスルホ基の数は TPP をスルホン化するさいの反応時間によって異なり、スルホン化時間が短い場合には中間体としてモノ、ジ、トリスル

ホン酸誘導体またはそれらの混合物が生成するが、長時間スルホン化すれば最終的にはテトラスルホン酸誘導体である T(4-SP)P が生成する^{7)~10)}。四ツ柳らは TPP のトリスルホン酸誘導体(TPPS₃)を銅³⁾、鉛⁴⁾、カドミウム⁵⁾の吸光光度定量に用いているが、TPPS₃は通常の合成法ではジスルホン酸誘導体または T(4-SP)P を含み、単品が得られ難く、また Fleischer ら⁹⁾ や Pasternack¹⁰⁾¹¹⁾ が指摘しているように T(4-SP)P に比較して水溶液中では二量化傾向が強いので著者らは TPP のスルホン酸誘導体として T(4-SP)P を選んだ。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(4-スルホフェニル)ポルフィン溶液: 10^{-4} mol/l 水溶液として使用した。T(4-SP)P は Fleischer らの方法⁹⁾に準じて合成した。すなわち、Adler らの方法¹²⁾にしたがって等モルのピロールとベンズアルデヒドをプロピオン酸中で加熱して TPP を合成したのち、これを濃硫酸中で 5 時間スルホン化し、最終的にアンモニウム塩として単離した。元素分析結果はつ

- 1) この報文を“ポルフィリンの分析化学的应用に関する研究(第2報)”とする。
- 2) 前報(第1報), H. Ishii, H. Koh, *Talanta*, 24, 417 (1977).
- * 東北大学非水溶液化学研究所, 980 仙台市片平
- 3) J. Itoh, T. Yotsuyanagi, K. Aomura, *Anal. Chim. Acta*, 74, 53 (1975).
- 4) 伊藤純一, 山平 真, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 分析化学, 25, 781 (1976).
- 5) 五十嵐淑郎, 伊藤純一, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 日本化学会第 36 春季年会講演予稿集, I, p. 521 (1977).
- 6) 石井 一, 高 英昌, 溝口忠昭, 日本化学会第 36 春季年会講演予稿集, I, p. 519 (1977).

- 7) J. Winkelman, G. Slater, J. Grossman, *Cancer Res.*, 27, 2060 (1967).
- 8) E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3162 (1971).
- 9) R. F. Pasternack, P. R. Fuber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. C. Ventura, L. deC. Hinds, *ibid.*, 94, 4511 (1972).
- 10) R. F. Pasternack, "The Chemical and Physical Behavior of Porphyrin Compounds and Related Structures", Ed. A. D. Adler, New York Acad. Sci. (1973) p. 616.
- 11) R. F. Pasternack, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 206, 614 (1973).
- 12) A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 32, 476 (1967).

ぎのとおりである。

分析値 N 9.5%, S 10.7%, N/S 2.03

$C_{44}H_{42}N_8S_4O_{12} \cdot 12H_2O$ としての

計算値 N 9.2%, S 10.5%, N/S 2.00

パラジウム(II)標準溶液: 金属パラジウムを用い, パラジウムとして 744 ppm の溶液 (塩酸濃度約 1 N) を調製し¹³⁾, 使用のつど水で希釈した。

緩衝溶液: 1 mol/l クロロ酢酸-1 mol/l クロロ酢酸ナトリウム系, 1 mol/l 酢酸-1 mol/l 酢酸ナトリウム系, 1/15 mol/l リン酸-カリウム-1/15 mol/l リン酸二ナトリウム系または 0.2 mol/l ホウ酸-0.05 mol/l ホウ砂系溶液を使用した。

試薬類は特記したものを除きすべて市販特級品をそのまま, また水は蒸留水をさらにイオン交換法により精製して使用した。

2.2 装置

吸光度の測定には日立分光光度計 139 型 (10 mm セル使用) を, 可視吸収スペクトル, 赤外吸収スペクトル, NMR スペクトルの測定にはそれぞれ日立自記分光光度計 556 型, Perkin Elmer 赤外分光光度計 125 型, 日本電子核磁気共鳴装置 JMN-PS-100 型を, また pH の測定には日立-堀場ガラス電極 pH 計 M-7 型を使用した。

3 定量方法

パラジウム(II) 9 μ g 以下を含む溶液を 25 ml のメスフラスコにとり, 酢酸緩衝溶液 (pH 3.6) 1 ml を加える。必要があれば (鉄(III), マンガン(II), ニッケル(II) などが共存する場合), ここで 0.1 mol/l クロロ酢酸溶液 1.5 ml およびマスキング剤として 0.1 mol/l 酒石酸ナトリウム溶液 1 ml を加える。水で液量を約 20 ml とし, これに 10^{-4} mol/l T(4-SP)P 溶液 3 ml を加え, 煮沸している湯浴中で 15 分間加熱したのち, ただちに流水中で室温まで冷却する。メスフラスコ中の溶液に 1 mol/l クロロ酢酸溶液 0.5 ml を加え (溶液の pH は約 2.5 になる), 水で標線までうすめる。この溶液の吸光度を波長 410 nm で試薬ブランクを対照として測定し, 検量線からパラジウム含有量を求める。

銅(II)が共存する場合には別途に (たとえば前報²⁾の方法により) 銅濃度を求め, 410 nm における銅(II)-T(4-SP)P 錯体のモル吸光係数 ($3.1_9 \times 10^4$ l/mol $\cdot$ cm) を用いて銅錯体に起因する吸光度を計算し, これを上記定量操作で得られた吸光度から差し引く。

4 実験結果および考察

4.1 T(4-SP)P の構造確認とその水溶液の性質

合成した T(4-SP)P の構造を確認するため, 赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法), NMR スペクトル (重水中, 内部標準 DSS) および水溶液の可視吸収スペクトルを測定した。まず赤外吸収スペクトルでは 1400 cm^{-1} にアンモニウム塩の, $1213, 1188, 1121$ および 1037 cm^{-1} にスルホ基の, 802 cm^{-1} にパラ位置換フェニル基の特性吸収ピークが認められた。また NMR スペクトルでは 8.00 ppm にピロールの β -プロトンに起因する一重線, 7.50 ppm と 8.22 ppm にフェニル基のオルトおよびメタ位のプ

Fig. 1 Absorption spectra of T(4-SP)P
T(4-SP)P : 1.9×10^{-6} mol/l, Reference : Water
pH——
a : 1.7, b : 3.3, c : 4.0, d : 4.5, e : 5.9, f : >7.0

Fig. 2 Tetraammonium salt of T(4-SP)P

ロトンに起因する二重線が認められ, 一重線ピークと二重線ピークの積分強度は 1 : 2, フェニル基プロトンのスピン結合定数は 8 Hz, そのスピンパターンは AB 系であった。

つぎに T(4-SP)P 水溶液の可視吸収スペクトルを図 1 に示す。この溶液は pH 約 6 以上では赤紫色を呈し, 図 1 から明らかに, 波長 413 nm に Soret 吸収帯が認められ, pH 約 4 以下では緑色を呈し, Soret 吸収帯は 435 nm に認められる。また波長 500~700 nm に見られる Q バンドと呼ばれる吸収帯は前者ではエチオ型のスペクトルを, 後者ではジアシド型のスペクトルを示す¹⁴⁾ことからこれらはそれぞれ T(4-SP)P の中性型化学種およびこれにプロトン化されたジアシド型化学種に相当すると考えられる。さらに, 中性型化学種の Q バンドがエチオ型であってロド型のスペクトルを示さないことはポルフィン環内ピロールのスルホン化を否定し, フェニル基のみがスルホン化されていることを示している¹⁴⁾。

以上の結果ならびに既述した元素分析結果から, 合成した T(4-SP)P は各フェニル基のパラ位の酸素がそれぞれスルホ基によって置換された図 2 に示す構造のものであることが確認された。

4.2 錯体の吸収スペクトル

図 3 はパラジウム(II)濃度を変えて測定した場合のパラジウム(II)-T(4-SP)P 錯体の吸収スペクトルであるが, 435 nm に認められる T(4-SP)P (ジアシド型) の Soret 吸収帯はパラジウム(II)との錯形成により 410 nm にシフトし, 420 nm には等吸収点が認められる (錯体形成にともない溶液は緑色からオレンジ

13) 無機応用比色分析編集委員会編, “無機応用比色分析 (4 巻)”, 共立出版 (1974) p.293.

14) J. E. Falk, “Porphyrins and Metalloporphyrins”, Elsevier, Amsterdam (1964) p.74.

Fig. 3 Absorption spectra of Pd(II)-T(4-SP)P complex

Solid line

T(4-SP)P : 1.4×10^{-6} mol/l

Reference : Water

Pd(II) (ppb) —

a : 0, b : 37.2, c : 74.4, d : 112, e : 149,
f : 235

Broken line

T(4-SP)P : 1.2×10^{-5} mol/l

Pd(II) : 298 ppb, Reference : Reagent blank

色に変化する)。したがって生成する錯体は1種であることがわかる。なお、いったん生成した錯体の Soret 吸収帯は pH を 2~10 の範囲で変えてもまったく変化しなかった。

つぎに図3を図1と比較すると、錯体と T(4-SP)P の Soret 吸収帯は pH 約 4.5 以上では重なるが、pH 約 4 以下では分離し、さらに図1から pH 3.3~1.7 では T(4-SP)P の吸収帯には変化が認められないことがわかる。したがって、パラジウム定量のための吸光度測定は少なくとも pH 3.3 以下で行う必要があるが、一方、後で述べるように錯体生成の速度は pH が低くなるほど遅く、かつ不完全となるので、安全性をも考慮していくぶん高い pH (3.6 付近) でいったん錯体を定量的に生成させたのち、酸を加えて pH を 3.3 以下に下げるのが得策と考えられ、定量操作ではそうに定めた。

なお定量波長としては錯体の吸収極大波長である 410 nm (この吸収極大波長は見かけ上図3から明らかなように試薬ブランクを対照として測定しても変わらない) のかわりに T(4-SP)P の吸収極大である 435 nm を用い、その波長における T(4-SP)P の吸光度の減少量からパラジウムを定量することもできるが、その場合には感度は約2倍になるが、精度、選択性が低下するため、実用性も低下する。

4.3 錯形成時の pH、加熱時間および加熱温度

パラジウム(II)と T(4-SP)P との錯形成反応は温度および pH に依存し、常温では非常に遅いので加熱して反応を促進する必要がある。図4は錯形成時の pH を変えて約 100°C での加熱時間の影響を検討した結果である。一定の吸光度を得るために

Fig. 4 Effect of heating time in a boiling water bath

Pd(II) : 149 ppb, T(4-SP)P : 1.2×10^{-5} mol/l

Reference : Reagent blank

pH —

a : 2.6, b : 3.2, c : 3.5

必要な加熱時間は錯形成時の pH を下げるにつれて長くなり、pH 3.2 では 15 分間以上、3.5 では 10 分間以上加熱することにより錯体生成は定量的に進むが、pH 2.6 では 60 分間加熱してもなお錯形成は不完全であることがわかる。

つぎに加熱温度の影響を調べるため、パラジウム(II)濃度を 149 ppb とし、加熱時間を 20~100°C の間で変化させ、その他は 3 に述べた定量方法にしたがって操作して吸光度を測定した。その結果によると、加熱温度を上げるにつれて吸光度も増加し、加熱温度 90°C 以上で最大かつ一定の吸光度が得られた。

以上の結果ならびに安全性を考慮して定量にさいしては溶液の pH を約 3.6 に調節し、煮沸している湯浴中で 15 分間加熱して錯形成を完結させることにした。

4.4 T(4-SP)P 濃度

パラジウム(II)濃度を 149 ppb とし、T(4-SP)P 溶液の添加量を変え、他は 3 に述べた定量方法にしたがって操作し、錯体生成におよぼす T(4-SP)P 濃度の影響を調べた。その結果によると、T(4-SP)P は 10^{-4} mol/l 溶液を約 1 ml 以上加えれば一定の吸光度が得られることがわかった。定量方法確立にあたってはパラジウムの定量上限を 360 ppb と想定し、T(4-SP)P は 10^{-4} mol/l 溶液を 3 ml 加えることにした。

4.5 クロロ酢酸溶液添加量

4.2 で述べたように、錯形成完結後吸光度を測定するにあたり酸を加えて過剰の T(4-SP)P をジアシド型にする必要があったので、そのための酸としてクロロ酢酸を選び、その添加量の影響を検討した結果、1 mol/l クロロ酢酸溶液 0.1~3 ml を添加した場合 (最終溶液の pH は 3.0~1.9 になる) に、最大かつ一定の吸光度が得られた。なお、クロロ酢酸のかわりに硫酸、塩酸などの鉱酸を用いると溶液の pH 調節が困難なため、しばしば T(4-SP)P の二量化や鉱酸塩の生成¹⁵⁾¹⁶⁾が認められ、バラツキの原因となるのでこれら鉱酸の使用は好ましくなかった。

4.6 T(4-SP)P および錯体の安定性

T(4-SP)P およびパラジウム(II)錯体は水溶液中でともに安定で、前者は少なくとも 1 年間、後者は少なくとも 2 日間まったく変化しなかった。

4.7 検量線、感度および精度

パラジウム(II)標準溶液を用い、3 に示した定量操作にしたが

15) 高 英昌, 東北大学修士論文, p.58(1977).

16) 石井 一, 高 英昌, 未発表.

Table 1 Tolerance limit of other ions and salts

Ions or salts	Tolerance limit
Cd(II), Cr(III), Mg(II), Pb(II)	>40 ppm
Ca(II) ^{a)}	20 ppm
Al(III) ^{a)} , Co(II), Hg(II), Rh(III) ^{a)} , V(V) ^{a)}	4 ppm
Ag(I), Au(III) ^{a)} , Ir(IV) ^{a)} , Ru(III) ^{a)}	2 ppm
Mn(II) ^{a)} , Ni(II) ^{a)} , Os(IV), Pt(IV)	0.4 ppm
Fe(III) ^{a)}	0.2 ppm
Cu(II), Zn(II)	≪0.2 ppm
KBr, NaBr, NaClO ₄ , KI ^{b)} , NaI, KNO ₃ , NaNO ₃ , K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Na-tartrate	4×10 ⁻³ mol/l
KCl, NaCl, NH ₄ Cl, KSCN, NaSCN, Na-citrate	

Pd(II) taken: 149 ppb (=1.4×10⁻⁶ mol/l)

a) One ml of 0.1 mol/l sodium tartrate solution was added.

b) One ml of 0.1 mol/l sodium sulfate solution was added.

Table 2 Influence of copper(II) concentration on absorbance at 410 nm

Cu(II) added (ppb)	A	ΔA	Molar absorption coefficient of Cu(II)-T(4-SP)P complex (l/mol·cm)
0	0.314	0	
7.7	0.353	0.039	3.2 ₁ ×10 ⁵
15.4	0.392	0.078	3.2 ₁ ×10 ⁵
30.8	0.467	0.153	3.1 ₃ ×10 ⁵
77.1	0.707	0.393	3.2 ₈ ×10 ⁵
154	1.081	0.767	3.1 ₅ ×10 ⁵
			Average 3.1 ₉ ×10 ⁵

Pd(II) taken: 149 ppb

って検量線を作成したところ、少なくともパラジウム濃度 360 ppb までは検量線は原点を通る良好な直線となった。この検量線の回帰直線は

$$\text{Pd(ppb)} = 4.8 \times 10^3 \times A \quad A: \text{吸光度}$$

であった。また検量線から計算した見かけのモル吸光係数および吸光度 0.001 に対する感度はそれぞれ $2.2 \times 10^5 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ および 0.48 ngPd/cm^2 であった。パラジウム(II) 149 ppb についてくり返し 41 回測定したさいの変動係数は 1.2% であった。

4.8 共存成分の影響と妨害の除去

パラジウム(II) 149 ppb に対する共存成分の影響を検討し、相対誤差 3% までを許容した場合の他成分の共存許容限界を表 1 に示す。白金イオンおよび銀(I), 金(III)は少なくともパラジウムの 2.5 倍までは影響を与えないが、銅(II), 亜鉛(II), 鉄

(III), マンガン(II), ニッケル(II)は T(4-SP)P と錯体を生成するためパラジウムの定量を妨害した。これらのうち銅(II), 亜鉛(II)以外のものについてはマスキング剤として 0.1 mol/l 酒石酸ナトリウム溶液を 1 ml 添加することにより、これらの共存許容限界を表 1 に示した程度にまで上げることができた。銅(II), 亜鉛(II)による妨害除去についてはさらに種々検討したが、適当な妨害除去法は見あたらなかった。

しかし、銅(II)についてはパラジウムの定量条件下で銅(II)濃度と吸光度との間には表 2 に示すように比例関係があることがわかったので、銅(II)が共存する場合には別途に銅(II)濃度を求め(たとえば、さきに著者らが報告した T(3-MPy)P 吸光光度法¹⁾を用いればパラジウムの共存下で銅の定量ができる)、410 nm における銅(II)-T(4-SP)P 錯体のモル吸光係数 ($3.1_9 \times 10^5 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$) を用いて銅(II)錯体に起因する吸光度を計算し、これを 3 に述べた定量操作にしたがって得られた吸光度から差し引けばパラジウムを定量できる。最後に塩類ではヨウ化カリウムがパラジウム(II)の錯形成反応を阻害し、負の誤差を与えたが、表 1 に示したように 0.1 mol/l 硫酸ナトリウム溶液 1 ml を加えることによりその影響を除去することができた。

4.9 錯体の組成

連続変化法およびモル比法を適用して水溶液中で生成する錯体の組成を求め、パラジウム:T(4-SP)P の比が 1:1 であることを確認した。この結果は T(4-SP)P が環状四座配位子であることから考えて妥当な結果と考えられる。

4.10 他の方法との比較

本法はパラジウムの高感度吸光光度定量法として知られているジチゾン法(モル吸光係数: $5.7 \times 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$)¹⁷⁾ の約 4 倍、4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール法($2.5 \times 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$)¹⁸⁾ の約 9 倍の感度を有しており、感度の点では既存のどの方法をもはるかにしのぎ、現在のところではもっとも感度の高い方法である。さらに精度、再現性も良好であり、他の白金元素や銀、金に対してもある程度の選択性もあるので、亜鉛(II)が妨害する難点はあるが、本法はパラジウムの定量法としては画期的な方法といえることができる。

本研究を遂行するにあたり、研究費の一部は文部省科学研究費補助金ならびに旭硝子工業技術奨励会研究助成金によった。付記して感謝の意を表する。

17) 文献 13) の p.297.

18) 水野謙吾, 宇和野教子, 宮谷義六, 分析化学, 25, 113 (1976).

Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Palladium with $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetrakis(4-sulfophenyl)porphine[†]

Hajime Ishii and Hidemasa Koh

Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions,
Tohoku University; Katahira, Sendai-shi 980 Japan

Complex formation reaction of a water-soluble porphyrin, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(4-sulfophenyl)-porphine[T(4-SP)P], with palladium(II) was studied, and a new highly sensitive method for spectrophotometric determination of micro amounts of palladium has been developed utilizing the Soret band of the palladium(II)-T(4-SP)P complex. The complex formation reaction in aqueous medium is very slow at room temperature, but it proceeds quantitatively at pH

about 3.6 and a stable 1 : 1 complex is formed when the solution is heated at about 100°C for 15 min. The Soret band of the complex lies at 410 nm, which was well separated from that of diacid form of T(4-SP)P(435 nm). A straight line calibration curve was obtained up to at least 360 ppb of palladium. Apparent molar absorption coefficient and sensitivity for 0.001 absorbance obtained from the calibration curve were $2.2 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $0.48 \text{ ng Pd cm}^{-2}$, respectively. Interferences due to other ions and salts were examined and the tolerance limit was shown for each of them.

† Analytical Application of Porphyrins. II.