

# 水溶性銅 (II) -フタロシアニン錯体/過ヨウ素酸ナトリウム系の接触分解反応を用いる微量ルテニウム (III) のフローインジェクション分析

大友 孝郎, 五十嵐 淑郎\*

茨城大学工学部生体分子機能工学科 : 316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1

## Flow Injection Analysis of Small Amounts of Ruthenium(III) by Catalytic Decomposition Reaction with Aqueous Copper(II)-phthalocyanine Complex / Sodium Periodate System

Takao Ohtomo and Shukuro Igarashi\*

Department of Biomolecular Functional Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1, Nakanarusawa, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511

The determination of trace (i.e. sub-ppb levels) ruthenium(III) was developed using catalytic reaction. In this reaction, copper(II)-phthalocyanine-3, 4', 4'', 4'''-tetrasulfonic sodium salt (Cu-PTS) as an indicator was decreased its absorbance by the oxidative decomposition with sodium periodate. Moreover, it was found that the reaction was extremely accelerated by adding ruthenium(III). Such catalytic reaction was applied to the flow injection analysis(FIA) of trace ruthenium(III). As results, the calibration curve of ruthenium(III) ion was linearly in the concentration range of  $1 \times 10^{-9}$  M to  $1 \times 10^{-7}$  M, and a sampling numbers per hour were 25 samples. Further, the relative standard deviation (RSD) was 0.75 % ( $n = 25$ ) for  $\text{Ru}^{3+} 1 \times 10^{-8}$  M, and the determination limits ( $3\sigma$ ) of  $\text{Ru}^{3+}$  were  $3.67 \times 10^{-10}$  M (37 ppt).

**Keywords** FIA, catalytic reaction, ruthenium(III), phthalocyanine, sub-ppb levels determination

### 1. 緒言

接触反応は、触媒が循環、再生して反応に関与するためシグナルの積算的な増幅が起こる化学反応である。この接触反応では、指数関数的な減衰(または増加)曲線を示し、触媒の濃度に応じて指示薬濃度の増減が起こる。したがって、反応時間を一定にしてその時点での指示薬濃度の吸光度から触媒量を計測することができる。

超高感度試薬のポルフィリンを指示薬とする接触反応を利用したこれまでの報告例として、金属ポルフィリン錯体/臭素酸カリウム系によるバッチでの接触反応<sup>1)</sup>がある。この反応系では、酸化剤としての臭素酸カリウム共存下、ポルフィン環が触媒である超微量のルテニウム(III)イオンによって酸化分解される。15分間における触媒のターンオーバーは200回であり、見かけのモル吸光係数は  $4.74 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  に達した。

また、ポルフィリン類の接触分析をFIAに応用した例は、未だ十分にはなされていない<sup>2)</sup>ため、特別な熟練を必要としない高感度計測システムとして、自動分析システム化を検討することが急務である。

ルテニウム(III)イオンは人体に有害な物質であることが知られている。しかし、現在、車の排ガスや工場排水に含まれているため、大気汚染や水質汚染などの環境問

題を引き起こしている。

本論文では、ポルフィリン類縁体の一つである3,4',4'',4'''-銅(II)-フタロシアニンテトラスルホン酸塩(Cu-PTS)/過ヨウ素酸ナトリウム系接触反応によるルテニウム(III)イオンのフローインジェクション分析法を検討し、sub ppbレベルのルテニウム(III)イオンの定量法を開発した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試薬

Cu-PTSはAldrich社製を使用した。ルテニウムはACROS OGANICS社製の原子吸光分析用標準原液(1000ppm)を随時、蒸留水で希釈して使用した。過ヨウ素酸ナトリウムは関東化学製を使用した。その他の試薬は断りのない限り、市販の特級試薬をそのまま使用した。

#### 2.2 装置

吸光度計は日立製作所製日立ダブルビーム200-02型を使用した。ダブルプランジャー型ポンプは東京化成製のTCI-NOX1000 $\omega$ を使用した。恒温槽はヤマト科学製CTE-42A型を使用した。インジェクターはサヌキ工業製のSVI-6M2ループインジェクター(容量100 $\mu$ L)を使用

した。PFA チューブはジーエルサイエンス製の外径 2mm、内径 1mm のものを使用した。メンブランフィルターは MILLIPORE 製 (1.0  $\mu\text{m}$ ) を使用した。

## 2.3 操作

### ルテニウム (III) の定量

本法で用いたフローシステムを Fig.1 に示した。反応コイル (内径=1mm) の長さは、285cm である。流路 A は 0.1M の硫酸を含む  $5 \times 10^{-4}\text{M}$  Cu-PTS 溶液の流れの中にインジェクター (I) により試料溶液 (100  $\mu\text{L}$ ) を注入した。流路 B は 0.05M 過ヨウ素酸ナトリウム溶液を流し、それぞれの流路での流速は  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$  とした。測定時間は流路 A と流路 B が合流してから、検出器に至るまでを 5 分間とし、測定波長を 630nm に設定した。空試験反応との吸光度差を  $\Delta\text{Abs.} [= A_{\text{sample}} - A_{\text{blank}}]$  とする。ここで、反応 5 分後における空試験反応とサンプル反応の吸光度差をそれぞれ  $A_{\text{blank}}$ ,  $A_{\text{sample}}$  とする。ルテニウム (III) の定量は、予め作成しておいたフローシグナルから得られた検量線を用いて測定する。

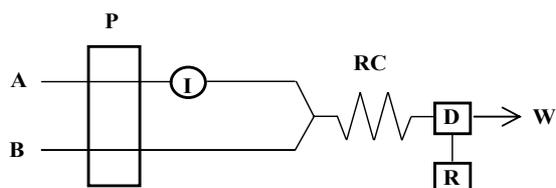


Fig.1 FIA system for determination of Ru(III) using Cu-PTS soln.

- A:  $5.0 \times 10^{-4}\text{M}$  Cu-PTS (0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) soln.,  $0.5 \text{ ml min}^{-1}$ ;
- B: 0.05M  $\text{NaIO}_4$  soln.,  $0.5 \text{ ml min}^{-1}$ ; P: Pump; I: Injector (100 $\mu\text{L}$ );
- RC: Reaction coil (285cm); D: Detector (630nm);
- R: Recorder; W: Waste

## 3. 結果と考察

### 3.1 Cu-PTS/ $\text{NaIO}_4$ 系接触反応

Cu-PTS/ $\text{NaIO}_4$  系接触反応における反応スキームを Fig.2 に示す。

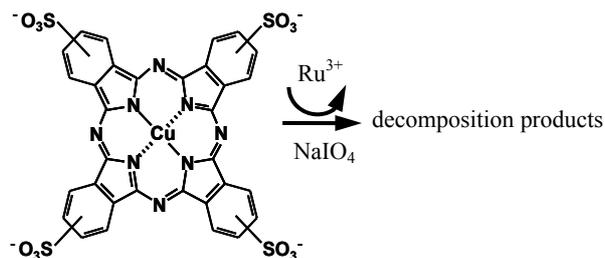


Fig.2 Reaction scheme of Cu-PTS /  $\text{NaIO}_4$  system

Cu-PTS はルテニウム (III) イオンを触媒として過ヨウ素酸ナトリウムにより酸化分解する。同反応系における反応時間経過に伴う、Cu-PTS の吸収スペクトル変化を Fig.3 に示す。ルテニウム (III) イオンは、この酸化反応を促進する性質があり、この触媒効果を利用して、ブランク反応とルテニウム (III) 添加における吸光度差によって、ルテニウム (III) イオンの濃度を定量することができる。

この接触反応のフローインジェクション分析による Cu-PTS の極大吸収波長 630nm におけるフローチャート を Fig.4 に示した。このフローシグナルを用いて、以下の試薬の濃度条件をはじめとする諸条件の最適化を行った。

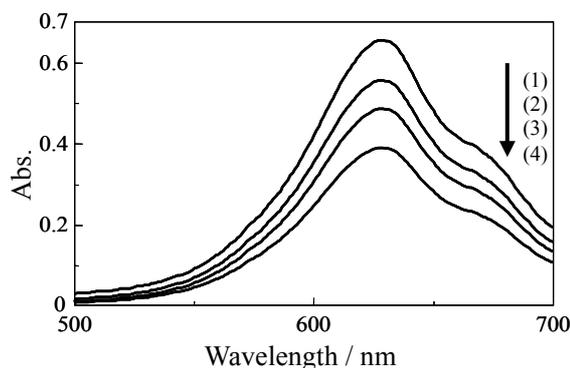


Fig.3 Absorption spectra of Cu-PTS complex at 630nm

$[\text{Cu-PTS}]_{\text{T}} = 5.0 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $[\text{NaIO}_4]_{\text{T}} = 0.05\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{T}} = 0.1\text{M}$ ,  $[\text{Ru}^{3+}]_{\text{T}} = 2.5 \times 10^{-9}\text{M}$ ,  $20^\circ\text{C}$

Absorption Spectra: (1) 0sec, (2) 30sec, (3) 120sec, (4) 300sec

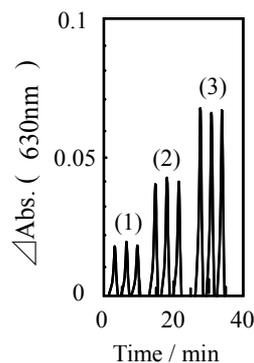


Fig.4 Flow signals of the FIA

$[\text{Cu-PTS}]_{\text{T}} = 5.0 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $[\text{NaIO}_4]_{\text{T}} = 0.05\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{T}} = 0.1\text{M}$ ,  $20^\circ\text{C}$

Signal: (1)  $[\text{Ru}^{3+}]_{\text{T}} = 1.0 \times 10^{-9}\text{M}$ , (2)  $[\text{Ru}^{3+}]_{\text{T}} = 1.0 \times 10^{-8}\text{M}$ ,

(3)  $[\text{Ru}^{3+}]_{\text{T}} = 1.0 \times 10^{-7}\text{M}$

### 3.2 PTS 濃度の影響

Cu-PTS の最終濃度を  $3 \times 10^{-5} \text{M} \sim 1 \times 10^{-4} \text{M}$  の範囲で変化させて検討したところ、Cu-PTS 濃度の増加に伴い、吸光度は増加した。ブランク反応とルテニウム(III)の最終濃度  $1 \times 10^{-8} \text{M}$  における吸光度差が大きいことから、Cu-PTS の最終濃度は  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  に設定した。

### 3.3 酸化剤濃度の影響

過ヨウ素酸ナトリウムの最終濃度を  $0.025 \text{M} \sim 0.1 \text{M}$  の範囲で変化させて検討したところ、過ヨウ素酸ナトリウム濃度の増加に伴い、Cu-PTS の酸化分解は促進された。ブランク反応とルテニウム(III)の最終濃度  $1 \times 10^{-8} \text{M}$  における吸光度差が大きいことから、過ヨウ素酸ナトリウムの最終濃度は  $0.05 \text{M}$  に設定した。

### 3.4 硫酸濃度の影響

硫酸の最終濃度を  $0.025 \text{M} \sim 0.1 \text{M}$  の範囲で変化させて検討したところ、硫酸濃度の増加に伴い、Cu-PTS の酸化分解は促進された。これは、pH が低下することにより、過ヨウ素酸ナトリウムが Cu-PTS を酸化しやすくなったためであると考えられる。ブランク反応とルテニウム(III)の最終濃度  $1 \times 10^{-8} \text{M}$  における吸光度差が大きいことから、硫酸の最終濃度は  $0.1 \text{M}$  に設定した。

### 3.5 流速の影響

反応コイル(内径=1mm)長 285cm を一定にして、流速の影響を  $0.3 \text{ ml min}^{-1} \sim 0.8 \text{ ml min}^{-1}$  の範囲で変化させて検討した。その結果、流速の増加に伴い、吸光度は増加した。これは、流速が速くなると拡散が大きくなり、Cu-PTS を過ヨウ素酸ナトリウムが酸化分解を十分に行なえないためと考えられる。ブランク反応とルテニウム(III)の最終濃度  $1 \times 10^{-8} \text{M}$  における吸光度差が大きいことから、流速は  $0.5 \text{ ml min}^{-1}$  に設定した。

### 3.6 温度の影響

温度の影響を  $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$  の範囲で変化させて検討したところ、温度が上昇するのに伴い吸光度は減少した。これは、温度が上昇することにより、Cu-PTS の酸化分解が促進されたためと考えられる。ブランク反応とルテニウム(III)の最終濃度  $1 \times 10^{-8} \text{M}$  における吸光度差が大きいことから、温度は  $20^\circ\text{C}$  に設定した。

### 3.7 検量線

ルテニウム(III)イオン濃度と  $\Delta A$  とは正の対数比例となる。最適条件下において Fig. 5 のような検量線が得られた。直線の式は  $y = 0.011 \ln(x) + 0.2457$ 、直線の相関係数は  $r = 0.998$  であった。ルテニウム(III)イオンの定量範囲は

$1 \times 10^{-9} \text{M} \sim 1 \times 10^{-7} \text{M}$  で直線性を示した。検出限界 ( $3\sigma$ ) は  $3.67 \times 10^{-10} \text{M}$  (37 ppt) であった。検量線中央値における相対標準偏差は  $0.753\%$  (25 回測定) であった。

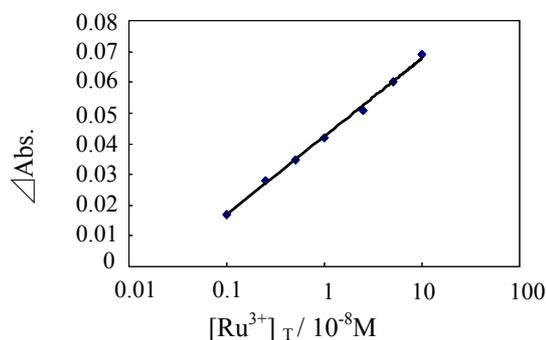


Fig.5 Calibration curve

$[\text{Cu-PTS}]_T = 5.0 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $[\text{NaIO}_4]_T = 0.05 \text{M}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_T = 0.1 \text{M}$ ,  $20^\circ\text{C}$

### 3.8 共存物質の影響

Table 1 に共存物質の影響を示す。許容限界は共存物質を添加しないときのブランクとの吸光度差を基準に、変動が  $\pm 5\%$  以内の時とした。鉄、ニッケル、パラジウムイオンで 100 倍、白金族のオスミニウム、イリジウム、ロジウムイオンで 10 倍まで許容した。

Table 1 Influence of foreign substances

Tolerance ( $\pm 5\%$ )	Substances
$> \times 1000$	Ti <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Nb <sup>5+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Ta <sup>5+</sup> , W <sup>6+</sup> , Re <sup>7+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup>
$\times 100$	Fe <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup>
$\times 10$	Rh <sup>3+</sup> , Os <sup>4+</sup> , Ir <sup>3+</sup>

$[\text{Ru}^{3+}]_T = 1.0 \mu\text{g l}^{-1}$

### 3.9 他法との比較

他法との比較を Table 2 に示す。これより、本法が ICP-MS などの大型の分析機器とほぼ同等の検出感度で測定できることが分かった。また、自己触媒反応による時間計測に基づく吸光度分析<sup>8)</sup>に検出感度は劣るものの、本法は迅速性かつ簡便性において優れている。更に、これまでのフローインジェクション分析<sup>3)</sup>と比較して、分析時間は、ほぼ同じであるが、本法がより簡便(従来法<sup>3)</sup>: 四流路方式, 本法: 二流路方式)かつ高感度な分析法であった。

Table 2 Comparison with proposed method and other methods for ruthenium(III) analysis

Analytical method	Determination range	Determination limit	Reference
proposed method	$5.0 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-8} \text{M}$	$3.7 \times 10^{-10} \text{M}$	—
spectrophotometric analysis* <sup>1</sup>	$1.1 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-6} \text{M}$	$3.3 \times 10^{-9} \text{M}$	3
ICP-MS	$1.0 \times 10^{-9} \sim 8.6 \times 10^{-7} \text{M}$	$1.5 \times 10^{-10} \text{M}$	4
flow injection* <sup>2</sup>	$4.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{M}$	$9.4 \times 10^{-10} \text{M}$	5
atomic absorption spectrometry	$1.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-7} \text{M}$	$6.0 \times 10^{-9} \text{M}$	6
fluorophotometric analysis* <sup>3</sup>	$1.0 \times 10^{-8} \sim 4.0 \times 10^{-5} \text{M}$	$1.0 \times 10^{-8} \text{M}$	7
spectrophotometric analysis* <sup>4</sup>	$1.0 \times 10^{-13} \sim 5.0 \times 10^{-12} \text{M}$	$3.3 \times 10^{-14} \text{M}$	8

\*1 2,4,6-tri-(2-pyridyl)-1,3,5-triazine [TPTZ] / hydroxylamine hydrochloride / buffer(pH= 3.0) derivative system

\*2 Safranin-O / water / buffer / metaperiodate catalytic reaction system

\*3 2-( $\alpha$ -pyridyl) thioquinaldinamide [PTQA] / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxidative reaction system

\*4 Copper(II)-phthalocyanine sodium / potassium bromate / citric acid autocatalytic reaction system

### 3.10 河川水中の微量ルテニウム(III)の定量

河川水中のルテニウム(III)の定量を行った。河川水は、まず、メンブランフィルターを用いて、吸引ろ過を行った。河川水（恋瀬川，かすみがうら市，平成20年4月13日採取）自体では、ルテニウム(III)は、本法によって検出されなかった。次に、その河川水に  $1 \times 10^{-8} \text{M}$  ルテニウム(III)溶液を添加し、本法を適用した。ルテニウム(III)濃度  $1 \times 10^{-8} \text{M}$  に対し、測定によって得られた濃度は  $0.967 \times 10^{-8} \text{M}$  であった。回収率は 96.7%である。また、その際の RSD(n=5)は 1.16%であった。

### 4. 結言

先端材料の製造や半導体産業においては、ルテニウムをはじめとする微量なレアメタルが材料性能の鍵を握っている。これらの分野では、その微量分析法の開発が急務になってきている。フローインジェクション分析法は、多検体を迅速、簡便かつ精度よく分析できるので、本法は今後、環境試料、臨床試料のみならず、半導体試料や合金材料などへの広範な応用が期待される。

### 参考文献

- 1) K. Kawamura, S. Igarashi, T. Yotsuyanagi, *Chem. Lett.*, 2217-2220(1987).
- 2) S. Igarashi, J. Kato, *J. Flow Injection Anal.*, **24**,87-92(2007).
- 3) M. Toral, C. Paipa, J. Narvaez and P. Richter, *Microchem. J.*, **73**, 317-324(2002).
- 4) K. H. Lee, K. Oshita, A. Sabarudin, M. Oshima, S. Motomizu, *Anal. Sci.*, **19**, 1561-1563(2003).
- 5) B. Rezaei, M. Keyvanfard, *J. Hazard Mater.*, **151**[2-3], 456-460(2008).
- 6) H. Minamisawa, H. Kuroki, H. Arai, T. Okutani, *Anal. Chim. Acta.*, **398**, 289-296(1999).
- 7) B. K. Pal, M. S. Rahman, *Talanta*, **48**, 1075-1084(1999).
- 8) J. Kato, O. Ohno, S. Igarashi, *Anal. Sci.*, **21**, 705-707(2005).

(Received April 24, 2008)

(Accepted May 12, 2008)