

速報

ハロゲン化陰イオン錯体を用いる白金族元素の逆相イオン対分配クロマトグラフィー

早川和一[Ⓐ], 西島美和子, 宮崎元一*

(1981年12月14日受理)

白金族元素は、有効な酸化触媒として広く用いられており、又幾つかの白金錯体は制がん剤としての利用が期待されている¹⁾。これらの白金族元素の分析法の一つとして吸光光度法が用いられてきた²⁾が、他の白金族元素を含む共存物質の影響を受けやすく、白金族の一斉分析は難しかった。

一方、白金族元素は各種ハロゲンイオンと強い紫外・可視吸収をもつ陰イオン錯体を生成し、四級アミンとイオン対を形成することが知られている³⁾。そこで著者らは、白金族元素のハロゲン陰イオン錯体を逆相イオン対分配クロマトグラフィーに適用することにより、白金族元素の微量一斉分析が可能となると考え、まず、臭化陰イオン錯体を取り挙げて分離分析の条件を検討した。その結果、臭化テトラブチルアンモニウムを含むアセトニトリル-水混合溶媒を移動相として化学結合型固定相を用いると、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) 及び白金 (Pt) の分離分析が容易にできることが分かった。

装置及び試薬は次のとおりである。協和精密高圧マイクロポンプ KHD-52, 日立ゲル #3050 充てんカラム (3 mm × 30 cm), 及び協和精密紫外吸収モニター KLC-200 (波長 310 nm) を使用した。一方、塩化ロジウム (III), 塩化パラジウム (II), ヘキサクロロ白金 (IV) 酸 (いずれも関東化学), 及び臭化ナトリウム, 臭化テトラブチルアンモニウム (いずれも半井化学, 特級) は購入品をそのまま用い, アセトニトリル (半井化学, 一級) は蒸留して使用した。その他の試薬は市販特級品を用いた。

白金族の臭化陰イオン錯体は、それぞれの金属塩化物の 1×10^{-3} M 水溶液に 1 M 臭化ナトリウムを加えて沸

騰水浴上で 4 時間加熱して生成させ、紫外・可視吸収スペクトルで確認した。これらの水溶液を蒸留水で適当に希釈して、(1~10) μ l をマイクロシリンジで高速液体クロマトグラフのカラム上部に注入した。

高速液体クロマトグラフィーの条件は次のとおりである。移動相に、0.1 M 臭化テトラブチルアンモニウム、及び 0.025 M 臭化ナトリウムを含むアセトニトリル-0.02 M リン酸緩衝液 (pH 7) (容量比で 30 : 70) を用い、流速 0.75 ml/min, カラム温度 25 °C とし、検出感度 0.01~0.04 吸光度フルスケールでクロマトグラムを作成した。

Fig. 1 には、以上の条件で作成したクロマトグラムを示す。本法では、アセトニトリル、あるいは臭化ナトリウムの含量の増大とともに、いずれの錯体の保持時間も短縮される。又、臭化物イオン濃度の増加は、錯体の解離のためと推定される回収率の低下を防ぐ。ピーク高さを用いた検量線は、白金について注入量で 5×10^{-11} mol (10^{-8} g Pt) 以上で直線となり、変動係数は 2% 以下である。

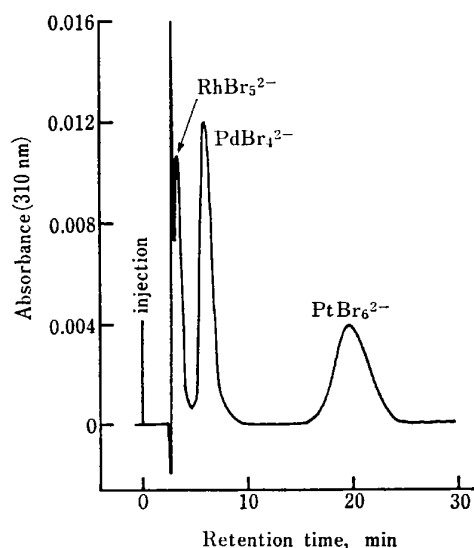


Fig. 1 Separation of RhBr_5^{2-} , PdBr_4^{2-} , and PtBr_6^{2-}

RhBr_5^{2-} : 0.25×10^{-9} mol; PdBr_4^{2-} : 3.3×10^{-9} mol;
 PtBr_6^{2-} : 0.64×10^{-9} mol; Sample volume: 2 μ l;
 Column: Hitachi #3050 (3 mm × 30 cm); Mobile phase: 30% Acetonitrile-0.02 M phosphate buffer (pH 7) containing 0.1 M tetrabutylammonium bromide and 0.025 M sodium bromide; Flow rate: 0.75 ml/min; Column temperature: 25 °C

白金族元素は、塩化物イオンやヨウ化物イオンとも陰イオン錯体を形成し、強い紫外・可視吸収をもつ。更に、同一元素でも、ハロゲン種の違いによって生成する錯体の吸収波長と吸収強度が異なり、四級アミンによるイオ

* 金沢大学薬学部衛生化学教室：石川県金沢市宝町 13-1

ン対の抽出平衡も異なると予想される。従って、ハロゲン種を選択することによって、検出波長や保持時間が調節でき、目的に応じた条件の設定が可能である。今回は、検出波長に、臭化白金酸イオンに至適な 310 nm を用いたが、それぞれの錯体の最大吸収波長を用いれば、検出感度の向上が期待できる。

文 献

- 1) “環境汚染物質の生体への影響 11, 白金族元素”, National Research Council 編, 和田 攻, 松井寿夫, 小野 哲, 山本昭子訳, (1980), (東京化学同人).
- 2) 滝沢宗治: *ぶんせき*, **1978**, 234 (1978).
- 3) M. Y. Mirza: *Talanta*, **27**, 101 (1980).

☆

Reversed-phase ion-pair partition chromatography of halogenated anion complexes of platinum metals. Kazuichi HAYAKAWA, Miwako NISHIJIMA, and Motoichi MIYAZAKI (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University, 13-1, Takaramachi, Kanazawa-shi, Ishikawa)

A novel method for the separation of halogenated anion complexes of platinum metals by reversed-phase ion-pair partition chromatography has been developed. The separation of RhBr_6^{2-} , PdBr_6^{2-} , and PtBr_6^{2-} was accomplished on a Hitachi #3050 packed column (3 mm \times 30 cm), where 30 % (v/v) acetonitrile-0.02 M phosphate buffer (pH 7) mixture containing 0.1 M tetrabutylammonium bromide and 0.025 M sodium bromide was used as a mobile phase. These anion complexes can be determined at 310 nm, and as low as 5×10^{-11} mol of PtBr_6^{2-} can be determined with the peak height method which gave a straight calibration curve. Detecting wavelengths and retention times of the complexes can be altered if the complexes are formed with other halogen ions. This analytical method for micro amounts of platinum metals can remove the mutual metal interferences.

(Received Dec. 14, 1981)

Keyword phrases

platinum metals; halogenated anion complexes; high performance liquid chromatography; reversed-phase ion-pair partition chromatography.

☆

☆