

# ロイコクリスタルバイオレットによる微量イリジウムの 吸光光度定量

石田宏二<sup>Ⓐ\*</sup>, 松塚雅博<sup>Ⓑ\*\*</sup>, 森田知成, 浜田 武<sup>Ⓒ\*\*\*</sup>

(1986年6月12日受理)

イリジウム(III, IV) を塩化ナトリウム共存下で塩酸と硝酸により処理した試料を、精製した 4,4',4''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン (ロイコクリスタルバイオレット, LCV) と反応させた後、ヒドロキシルアミンを含む酢酸緩衝液を加えて発色させ、590 nm における吸光度を測定した。モル吸光係数は  $5.15 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を示し、反応は定量的であった。pH 2.2~3.8 において発色液 10 ml 当たりのイリジウム量 3~50  $\mu\text{g}$  の範囲でベールの法則が成立し、1.87  $\mu\text{g/ml}$  のイリジウム溶液について 15 回測定した吸光度の平均値は 0.501, 相対標準偏差は 0.45% であった。本法は既存の LCV 法よりも簡便でかつ精度が良く、微量イリジウムの吸光光度定量法としてより実用的である。

## 1 緒 言

吸光光度法によるイリジウムの高感度定量に関する研究は幾つか報告されているが<sup>1)~9)</sup>、その多くはロイコ型の塩基をイリジウム(IV) の強い酸化力によって有色型に変え、その吸光度を測定するものである。従って、試料中のイリジウムを定量的に IV 価状態とし、かつ一定時間安定に保つための試料処理法が必要であると同時に、ロイコ塩基との定量的な反応条件の確保が不可欠である。しかし、既存の定量法は、イリジウムの溶液化学的性質が複雑であること<sup>10)~11)</sup>、及び処理後の残存酸量が発色に影響する<sup>12)~13)</sup>ことなどを考慮した、極めて長時間の試料処理もしくは、厳密な処理条件の制御を要するため、実用性に欠け適用例も見当たらない。

例えば、4,4',4''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン (ロイコクリスタルバイオレット, LCV) を用いる Ayres らの方法<sup>1)</sup> は既存の定量法のなかで最も高感度ではあるが、高精度を得るためには、イリジウム溶液を過塩素酸 10 ml, 硝酸 10 ml, リン酸約 10 ml から成る混酸中できわめて長時間加熱処理し、塩化物イオンを全く含まないリン酸水溶液に変えることが必要で

ある。又、同じく LCV を用いる Ewen らの試料処理法<sup>5)</sup> は、イリジウムの 5M 塩酸溶液をあらかじめ 0.5 ml まで加熱濃縮し、0.3% 過酸化水素水 1 ml を加え、液量を 0.2 ml まで蒸発させる操作を反復するものである。この場合、最終処理液中の塩酸及び過酸化水素の濃度によってはイリジウム(IV) の還元が起こり<sup>10)11)</sup>、又、過酸化水素により LCV が酸化される場合もあるので、それらの残存量を制御するために相当の熟練を要する。

一方、LCV 試薬及びその溶液は空気及び光に対して不安定であるだけでなく、同試薬に含まれる極微量の還元性有機不純物<sup>1)7)8)</sup>による妨害のほか、発色溶液の pH を最適範囲に調節する際に用いる酢酸中の微量の酸化剤による LCV の酸化が無視できない場合も生じる。

本研究は、LCV 法によるイリジウムの高精度定量のための実用的な試料処理法の確立と発色条件の改善を目的として行われた。塩化ナトリウム共存下における試料の塩酸と硝酸による処理、再結晶及びシリカゲルクロマトグラフィーによる LCV の精製、更に酢酸緩衝液へのヒドロキシルアミンの添加について検討した結果、既存の方法に比べ、著しく簡便に、かつ精度よく定量することができた。

## 2 実 験

### 2.1 装置及び試薬

分光光度計：吸光度測定には、光路長 1cm の石英セ

\* 現在 日本医科大学化学教室：211 神奈川県川崎市中原区小杉町 2-297-2

\*\* 現在 杏林大学医学部放射線医学教室

\*\*\* 杏林大学医学部化学教室：181 東京都三鷹市新川 6-20-2

ル及び日立 220A 型ダブルビーム分光光度計を使用した。

シリカゲルカラム：Wakogel C-200 10g を蒸留水で 4 回傾斜通過後、蒸留水で懸濁させ、内径 1.5cm のガラス製カラムに流し込み、高さ 10.5cm のベッドを製作し、1M リン酸 50 ml でコンディショニングして用いた。

イリジウム原液：塩化イリジウム(IV) ( $\text{IrCl}_4$ )、ヘキサクロイリジウム(IV) 酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ ) 及びヘキサクロイリジウム(III) 酸ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) をそれぞれ 6M 塩酸に溶解して 0.025M イリジウム溶液を調製し、必要に応じて 3M 塩酸で希釈して用いた。各原液の濃度は、イリジウム金属粉 (純度 99.9%) を過酸化ナトリウムで融解して調製したイリジウム標準溶液を用いて吸光度法により標定した<sup>10)</sup>。試料溶液の調製には塩化イリジウム(IV) の原液を用いた。

他の金属イオン原液は各塩化物を 3M 塩酸に溶解して調製した。なお、試薬はすべて特級品を用いた。

酢酸緩衝液 (pH 4.5)：氷酢酸 (sp. gr. 1.05) 200 ml に 12M 水酸化ナトリウム水溶液 70 ml を氷浴中で混合した後、ヒドロキシルアミン塩酸塩 0.8g を添加して pH 4.5 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を調製した。

LCV の精製：LCV (東京化成工業製) 0.5g を 1M 硫酸 5 ml に溶解後蒸留水 95 ml で希釈し、0.1M 水酸化ナトリウム約 85 ml を加えて pH 3.0 とし、LCV を沈殿させた。沈殿をガラス濾紙 (Whatman CF/A) で濾別し、蒸留水 10 ml で 5 回洗浄後、1M 硫酸 4 ml に溶解した。この溶液を、流量 0.7 ml/min でシリカゲルカラムの上端に負荷し、溶離液を捨て、1M リン酸を用い同流量で溶離を行った。間げき容量に相当する溶離液約 6 ml を捨て、次の溶離液 10 ml を捕集して発色液とした。このとき有色成分はカラム上部に強く吸着した。発色液中の LCV 濃度は約 3% で 5°C 以下の暗所に保存すれば少なくとも 30 日間安定であった。発色液は必要に応じて 1M リン酸で希釈して用いた。

## 2.2 定量操作

イリジウム溶液の一定量を 20 ml ビーカーに採り、塩化ナトリウム 0.2g, 3M 塩酸 1~5 ml を加えて約 6 ml の溶液とする。硝酸 (sp. gr. 1.38) 1 ml を加え、120°C のホットプレート上で蒸発させる。塩が析出し始めたならビーカーを振って微細結晶とし、乾固寸前まで加熱を継続する。完全に乾固しないように注意する。0.1M 硝酸 2 ml を加え、残存硝酸量をできるだけ少なくするため 100°C のホットプレート上で同じく乾固寸前まで蒸発させる。冷却後、蒸留水約 1 ml を加えて残留物を溶解する。この溶液を 10 ml の褐色メスフラスコに移し、0.2% LCV-1M リン酸溶液 0.4 ml を添加後、酢酸緩衝液 2.5 ml を加え蒸留水で定容とする。15 分間放置した後、1 cm 石英セルを用い、590 nm での吸光度を試薬から試験液を対照として測定する。

## 3 結果と考察

### 3.1 試料処理の最適条件

試料溶液への塩化ナトリウム添加量と吸光度の関係を Table 1 に示す。吸光度は 100~400 mg の塩化ナトリウムの存在下で、最大かつ一定となり、400 mg を超えるとわずかに減少した。又、塩が 100 mg 未満の場合及び溶液を完全に乾固した場合には、感度及び再現性が著しく低下した。適量の塩化ナトリウムの存在により、イリジウム(IV) の還元が抑制されると共に、LCV との反応が迅速かつ定量的に起こるためと思われる。なお、本法による試料処理の所用時間は約 90 分であり、数時間以上を要し煩雑な操作を含む既存の処理法に比べ、極めて短時間かつ簡便である。

Table 1 Effect of the amounts of sodium chloride in the sample treatment on absorbance of 1.87  $\mu\text{g}/\text{ml}$  iridium solution

NaCl/mg	Absorbance	NaCl/mg	Absorbance
0	0.202	300	0.499
50	0.417	400	0.498
100	0.497	500	0.484
200	0.501	1000	0.477

### 3.2 最適発色条件

Ayres らの処方<sup>1)</sup> に準じて調製した酢酸緩衝液をそのまま用いた場合、緩衝液の添加から測定までの放置時間の増大と共に、吸光度がわずかながら減少する一方、緩衝液を対照とした試料液及び試薬から試験液の吸光度はいずれも増大した。このため、試薬から試験液について、緩衝液量及び放置時間を变化させた結果、Fig. 1 (b) に示すように、緩衝液に対する吸光度は、緩衝液の添加量及び添加後の放置時間と共に著しく増大した。これは、用いた緩衝液に含まれている微量の酸化性不純物 (例えば過酢酸) による LCV の酸化に起因すると考えられる。このような吸光度の増加を抑制する目的で、塩酸ヒドロキシルアミン、二塩酸ヒドラジン、ギ酸、シュウ酸、シュウ酸ナトリウム、L-アスコルビン酸などの還元剤の少量をそれぞれ酢酸緩衝液に添加した結果、Fig. 1(a) に示すように、ヒドロキシルアミンを含む緩衝溶液について、試薬から試験液の発色を抑制する顕著な効果が認められ、又、試料液の吸光度は最大かつ一定となり、少なくとも 3 時間安定であった。

一方、未精製の LCV を用いた場合、ヒドロキシルアミンを含む緩衝液の使用にもかかわらず、試薬から試

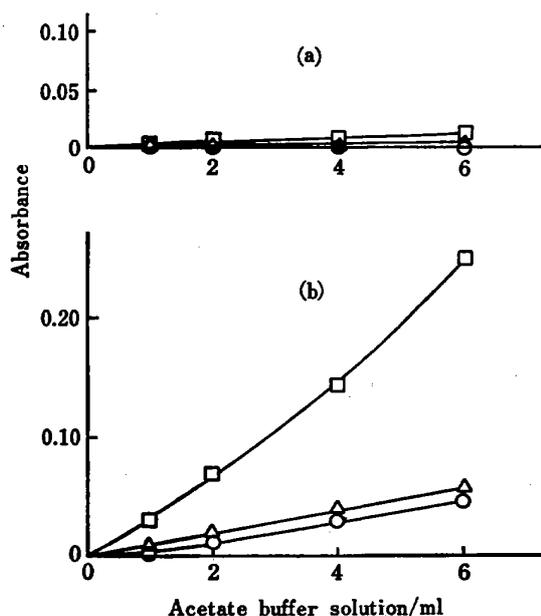


Fig. 1 Variation of absorbance of blank solutions with amounts of acetate buffer solutions; (a), with hydroxylamine and (b), without hydroxylamine

Absorbance was measured at different standing times after the addition of buffer solutions; 0.5 h (○), 1.5 h (△) and 24 h (□)

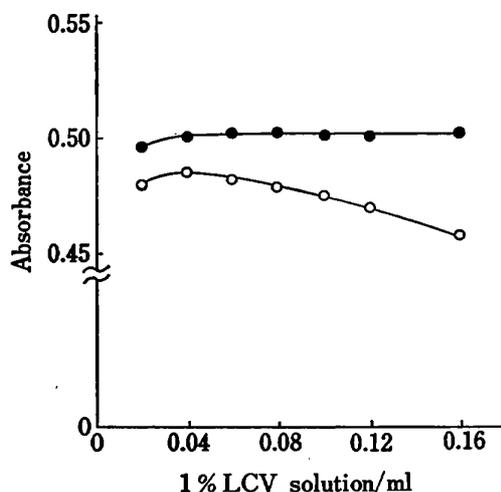


Fig. 2 Variation of absorbance of 1.87 µg/ml iridium solution with amounts of 1% Leuco-Crystal Violet solution

○ : unpurified LCV used; ● : purified LCV used

験液の発色がしばしば認められ (吸光度,  $A \leq 0.017$ ), 又, Fig. 2 に示すように, イリジウム試料液の吸光度が LCV 添加量の増大と共に減少した. これは, 用いた LCV 試薬中にその有色型だけでなく, イリジウム(IV)

に対して還元性を有する微量の不純物が含まれていることによるものと思われる. これに対し, 再結晶及びクロマトグラフィーによって精製した LCV を用いた場合, 試薬から試験液の発色は認められず, Fig. 2 に示すように, LCV 添加量とは無関係に一定の感度を示した.

このように, ヒドロキシルアミンを含む酢酸緩衝液及び精製した LCV を用いることにより, イリジウムの高精度定量が可能である.

Fig. 3 に, 1.87 µg/ml イリジウムを含む場合の吸光度に及ぼす発色時の pH の影響を, 2.00 µg/ml クリスタルバイオレット (CV) 溶液と対比して示した. イリジウムの場合一定の吸光度を示す pH の範囲は 2.2~3.8 で, CV の場合と良く一致したが, pH が 3.8 を超えると, 未反応の LCV の沈殿が生成した. この最適 pH 領域は混酸処理法<sup>1)</sup>のもの (pH 3.5~4.7) より低 pH 側に偏っており, このことは pH の調節だけでなく, 試料処理の最終段階における残存液量の調節をも容易にするので実用上有益である. なお, 本法の標準操作における発色時の pH は 3.2~3.5 の範囲内であった.

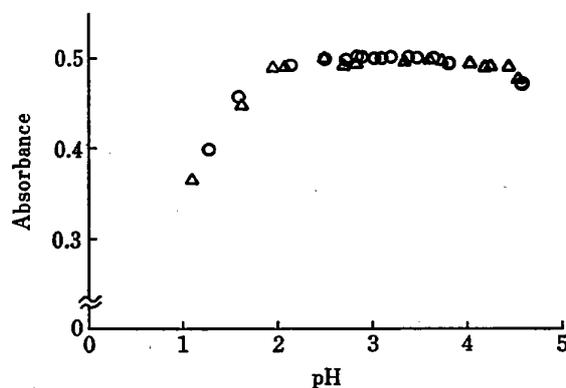


Fig. 3 Effect of pH on absorbances of 1.87 µg/ml iridium solution (○) and of 2.00 µg/ml Crystal Violet solution (△)

一方, 本法によるイリジウムを含む溶液のモル吸光係数 ( $\epsilon = 5.15 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) は, 混酸処理法の値 ( $\epsilon = 4.87 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) より幾分大きく, CV の値 ( $\epsilon = 1.01 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) の 1/2 に相当した.

### 3.3 定量精度と共存イオンの影響

本法では, イリジウム濃度 0.3~5.0 µg/ml の範囲でベールの法則に従い, 塩化イリジウム(IV) を用いた場合の感度は他の化合物 ( $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ ) の場合と一致し, 3又は6M 塩酸酸性で6か月保存して

も変動しなかった。1.87  $\mu\text{g/ml}$  のイリジウム溶液について 15 回測定した吸光度の平均値は 0.501 で、相対標準偏差は 0.45% であった。

Table 2 に、本法における共存物質の影響を示した。許容しうる共存物質の量は、1.87  $\mu\text{g/ml}$  イリジウムの吸光度に 1% の相対誤差を及ぼす物質の濃度で示した。混酸法<sup>1)</sup> や塩酸-過酸化水素法<sup>5)</sup> と同様に金(III) は著しい妨害を示した。これに対し、パラジウム(II) 及びロジウム(III) の妨害は比較法少なく、特に白金(IV) は 10 倍量まで妨害しなかった。一方、マンガン(II) は、ヘキサクロロイリデート(IV) 法<sup>10)</sup> の場合と同様に、試料処理後の放置中にイリジウム(IV) の還元が起こり、吸光度を著しく減少させた。3  $\mu\text{g/ml}$  以上の鉄(III) は酢酸緩衝液の添加により沈殿が生成するため妨害する。これに対して、他の卑金属は相当多量共存しても妨害を示さなかった。又、既存の方法<sup>1)5)</sup> では著しく妨害する硫酸の共存が 3.8 mmol まで許容できた。

Table 2 Concentration of foreign substances necessary to give a 1% relative error in absorbance for 1.87  $\mu\text{g/ml}$  iridium solution

Substance	Concentration/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	Substance	Concentration/ $\mu\text{g ml}^{-1}$
$\text{NaNO}_3$	$>3.0 \times 10^4$	Cu(II)	$1.0 \times 10^2$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$>3.0 \times 10^4$	Zn(II)	$2.0 \times 10^2$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$3.7 \times 10^4$	Rh(III)	5.0
Mn(II)	2.0	Pd(II)	2.0
Fe(III)	3.0	Pt(IV)	$2.4 \times 10$
Co(II)	$2.0 \times 10^2$	Au(III)	$<1.0 \times 10^{-2}$
Ni(II)	$4.0 \times 10^2$		

以上述べたように、本法は、既存の LCV 法に比べ、試料処理が極めて簡単であること、より低い pH 領域で最高感度を与え、かつ再現性が良いこと、微量の試料に適用可能であることなどの利点を有するので、微量イリジウムの定量法として実用的にも有用である。

(1986 年 4 月、日本化学会第 52 春季年会にて一部発表)

## 文 献

- 1) G. H. Ayres, W. T. Bolleter : *Anal. Chem.*, **29**, 72 (1957).
- 2) F. E. Beamish, J. C. Van Loon : "*Analytical Chemistry of the Noble Metals*", p. 371 (1972), (Pergamon Press, Oxford).
- 3) F. E. Beamish, J. C. Van Loon : "*Analysis of Noble Metals, Overview and Selected Methods*", p.

114 (1977), (Academic Press, New York).

- 4) M. D. Booth : *Anal. Chim. Acta*, **59**, 304 (1972).
- 5) M. Ewen, E. B. T. Cook : *Nat. Inst. Met. Rep. S. Afr. Rep.*, 1179, 2 (1971); *Chem. Abstr.*, **75**, 14595h (1971).
- 6) F. G. Nasouri, A. S. Witwit : *Anal. Chim. Acta*, **50**, 163 (1970).
- 7) E. B. Sandell : "*Colorimetric Determination of Traces of Metals*", 3rd ed., p. 518 (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 8) E. B. Sandell, H. Onishi : "*Photometric Determination of Traces of Metals, General Aspects*", Part I, p. 696 (1978), (John Wiley & Sons, Inc., New York).
- 9) A. D. Westland, F. E. Beamish : *Anal. Chem.*, **27**, 1776 (1955).
- 10) K. Ishida, T. Hamada, T. Morita : *Frezenius' Z. Anal. Chem.*, **315**, 356 (1983).
- 11) F. A. Cotton, G. Wilkinson : "*Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*", 4th ed., p. 901 (1980), (John Wiley & Sons, Inc., New York).

☆

## Spectrophotometric determination of trace amounts of iridium with Leuco-Crystal Violet.

Koji ISHIDA\*, Masahiro MATSUZUKA\*\*, Tomoshige MORITA and Takeshi HAMADA (Department of Chemistry, School of Medicine, Kyorin University, 6-20-2, Shinkawa, Mitaka-shi, Tokyo 181; Present address: \*Laboratory of Chemistry, Nippon Medical School, 2-297-2, Kosugi-machi, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211; \*\*Department of Radiology, School of Medicine, Kyorin University, 6-20-2, Shinkawa, Mitaka-shi, Tokyo 181)

The method for the spectrophotometric determination of Ir(III,IV) with Leuco-Crystal Violet(LCV) was improved both in simplicity and in precision, allowing wider application in practical use. Samples are treated with HCl and  $\text{HNO}_3$  in the presence of NaCl, allowed to react with LCV purified by recrystallization and silica gel chromatography, and finally subjected to color development in acetate buffer solution containing hydroxylamine. Beer's law holds over the concentration range, 3~50  $\mu\text{gIr}/10 \text{ ml}$  solution. Fifteen runs with 1.87  $\mu\text{gIr/ml}$  solution gave an average absorbance of 0.501, with a relative standard deviation of 0.45%.

(Received June 12, 1986)

## Keyword phrases

spectrophotometric determination of iridium with 4,4', 4''-hexamethyltriaminotriphenylmethane (Leuco-Crystal Violet); sample treatment in hydrochloric acid-nitric acid-sodium chloride system; purification of Leuco-Crystal Violet by recrystallization and chromatography; use of acetate buffer solution containing hydroxylamine.