The causes of errors in the indophenol colorimetry for nitrogen determination were made clear.

The most important factor was the reaction temperature, which was followed by the method of mixing with antiformin, pH of the reaction mixture, and volume of reagents. In the modified method by the authors, the procedures were improved as follows.

1. All procedures for the determination should be done at room temperature.

2. Digested sample after addition of phenol, NaOH and carbonate buffer should be rapidly poured into a test tube containing antiformin reagent.

gent.

3. Quantities of carbonate buffer were increased as to diminish the influence by pH of reaction mixture.

4. The best combination of volumes of phenol and antiformin was used.

In the modified method the coefficient of variation of determination was improved to be 1.5%. A large number of determinations was made on nitrogen contents of milk and milk products by this simplified and rapid method.

(Received Dec. 17, 1960)

2721—

ヒドロキサムロ紙クロマトグラフ法による ウランの鉄、トリウムからの分離定量*

林 滋彦, 小辻 奎也**

東洋ロ紙 No. 50 を酸化, ヒドロキサム化したものは一種の有機試薬的な性質を示し, 鉄(III), ウラン(VI) などと特有の呈色をなす. このロ紙を用いて, pH 8.4 の 2.5% 炭酸アンモニウム水溶液による 3 時間以内の展開で, 1 mg 以下の鉄, 250 μ g 以下のトリウムから 30~150 μ g のウランを黄色帯として分離することができる. ウランは黄色帯から希塩酸で抽出し, ネオトロン吸光光度法により定量する. 鉄, ウランなどは展開により, 特有な着色吸収帯を生じ, 吸収帯検出のための試薬噴霧, R_f の測定などを必要としない.

1 緒 言

ペーパークロマトグラフ法において, その分離能を向上させるためにあらかじめオキシ¹²⁾, イオン交換樹脂³⁾⁴⁾, アルミン酸ナトリウム-過塩素酸⁵⁾, 塩化カルシウム-硝酸トリウム⁶⁾などで前処理したロ紙を使用する報告があり, またイオン交換紙としてオキシセルローズを用いた例⁷⁾がある.

ヒドロキサム基をもつ有機試薬に関してはたとえばベンゾヒドロキサム酸⁸⁾⁹⁾, サリチルヒドロキサム酸¹⁰⁾¹¹⁾, ピリジニヒドロキサム酸¹²⁾¹³⁾など多くの報告がある.

Kaverzneva ら¹⁴⁾はオキシセルローズをヒドロキシルアミンで処理するとヒドロキサム基が生成されて塩化第二鉄溶液でピンク色を呈すると報告し, Cornaz ら¹⁵⁾はヒドロキサム基をもつキレート樹脂は鉄(III)イオンを選択的に吸着すると報告している.

著者らはヒドロキサム基をもつと思われる特殊処理ロ紙(以後ヒドロキサムロ紙と呼ぶ)を作製したが, このロ紙はそれ自体が一種の有機試薬的な性質を示し, ウラン(VI), 鉄(III), 銅イオンなどと特有の呈色をなす. この呈色はサリチルヒドロキサム酸などとこれら金属イオンとのそれに類似している. このロ紙を用いるペーパークロマトグラフ法により, 微量のウランを鉄, トリウムから分離し, えられたウランの黄色帯からウランを塩酸抽出しネオトロン吸光光度法¹⁶⁾¹⁷⁾で定量して満足な結果をえたので報告する.

2 試薬および装置

0.1% ネオトロン水溶液: ネオトロンは *o*-アミノアルソン酸をジアゾ化してクロモトロップ酸とカップリングさせて合成¹⁸⁾する. 水で 3 回再結晶し乾燥したものから 0.1% 水溶液を調製した.

ウラン溶液: 特級酢酸ウラニルを用いウランについて 4.8 mg/ml の溶液をつくり適時希釈して用いた.

トリウム溶液: 特級硝酸トリウムを用いトリウムにつ

* ヒドロキサムロ紙によるクロマトグラフ分析法(I)

** 福井大学学芸学部: 福井市牧島町

いて 20.3 mg/ml の溶液をつくり適時希釈して用いた。
鉄溶液: 特級硝酸第二鉄を用い鉄について 46.5 mg/ml の溶液をつくり適時希釈して用いた。

その他の試薬類も特級または一級品を再結晶したものをを用いた。

ガラス電極 pH メーターは堀場製 M 型を, 分光光度計はエルマ IV 型, 吸収セルは 1 cm のものを使用した。

3 ヒドロキサムロ紙の作製

Kaverzneva ら¹⁴⁾ のオキシセルロースをヒドロキサム化する際の条件は明らかでないのでいろいろ検討した結果, つぎの方法でほぼ満足なヒドロキサムロ紙をえた。

3-1 ロ紙の酸化

東洋ロ紙 No. 50 (40×40 cm) を Yackel ら¹⁹⁾ の方法により二酸化窒素で酸化した。東洋ロ紙 C 号ペーパークロマトグラフ装置のガラス円筒器内に, 二次元展開用ガラスうずまき (自作) に沿って保持されたロ紙をそう入し, 少量の五酸化リンを円筒器底におく。つぎに脚端が器底に達するような分液ロートのついたふたをする。減圧下液状二酸化窒素を, 二酸化窒素とロ紙の重量比が 0.2~0.25 になるように, 分液ロートから器内に送入する。円筒器を横置にしてときどき回転させ, 室温で 90 時間放置したのち, ロ紙を取出して十分に水洗後風乾する。

3-2 酸化ロ紙のヒドロキサム化

3.2 g の塩酸ヒドロキシルアミンをアルコール 160 ml に溶かし, これにフェノールフタレインを外部指示薬として 1.5 g のナトリウムを 50 ml のアルコールに溶かした溶液を加える。析出した塩化ナトリウムを別した溶液に酸化ロ紙を室温で 90 時間浸してから取出し, 十分水洗後風乾して暗処に保存する。このロ紙を 19.5×1 cm のストリップに切断する。

ロ紙は東洋ロ紙 No. 50 のほか No. 5B および No. 51 を用いた。No. 5B は No. 50 と同じように使えたが, No. 51 からえられたものは展開速度が小さくて実用的でなかった。またロ紙を酸化する際二酸化窒素とロ紙の重量比が前記の比率以下ではえられるヒドロキサムロ紙はウランに対する呈色感度が悪く, 比率以上ではばっ水性が強かつもろくてペーパークロマトグラフ法に適しない。

4 実 験

4-1 展開剤および展開操作

4-1-1 展開剤 ヒドロキサムロ紙はウラン (VI),

鉄 (III), 銅イオンによりそれぞれ黄, 茶 (鉄が微量のときはピンク), 緑に呈色するのでこの呈色により金属を確認することができるが, トリウムは呈色しないので 0.1% ネオトロン水溶液を噴霧して生ずる紫色により認知した。ロ紙によるウランの呈色はロ紙セルロース分子中のヒドロキサム基とのキレート生成によるものか, イオン交換によるものかどうか不明であるが, 展開にあたっては展開剤の pH の影響の大きいことが予想される。また展開操作を後記のように開放状態でおこなうので, 展開剤には有機溶剤を使わず種々の濃度の塩酸, 硝酸, 硫酸, 酢酸および炭酸アンモニウム水溶液を使用した。

4-1-2 展開操作 常法によりウラン, 鉄およびトリウムを含む試料溶液の 0.03~0.05 ml をストリップの一端から 4~5 cm の位置に滴下すると円形の着色はん点を生ずる。これを前記のどの展開剤で展開してもウランと鉄, トリウムとの完全な分離は認められなかった。しかし岡と村田²⁰⁾の操作にならうときは良好な結果がえられたので, この操作によることにした。すなわち 0.01~0.05 ml の試料溶液をパラフィンを塗布したガラス板上にとり, ほぼ垂直にたらしストリップの下端からこれを吸収したのち, すぐに展開剤の 1 滴をガラス板上にとり吸収展開した。1 滴の吸収が終わったらつぎの 1 滴をとり吸収展開し, この操作を必要に応じてくりかえして展開をつづけた。ただし炭酸アンモニウム水溶液で展開するときは, 試料溶液を吸収させる前に炭酸アンモニウム水溶液数滴をストリップの下端から吸収させておく。

この展開操作中, 適当な条件のもとでは 15 μ g 以上のウランが黄色帯となって移動するのが見られるので, 適当な試薬溶液を噴霧するなどの方法でウランの吸収帯を捜す必要がなく, 鉄とウランの分離にあたっては鉄の着色帯から分離してゆくありさまを見ながら展開できる。したがってウランの黄色帯が鉄などの着色帯から明瞭に分れるまで展開をつづければよく, 展開にむだな時間を要せず, またあらかじめ R_f 値を測定しておく必要もなく従来のクロマトグラフ法より便利である。

4-2 ウランとトリウムの分離

各種酸 および炭酸アンモニウムで展開した結果を Table I, Fig. 1 に示した。 R_f は展開を開放状態でおこなったため条件が一定しないので, また前述のようにその必要もないので測定しなかった。

硝酸, 塩酸による展開の結果は Fig. 1 a, b のようによく似ている。pH 2 以上では各酸ともウランの黄色帯, トリウムの吸収帯がストリップの下端近くで重なり

Table I ウランとトリウムの分離

展開剤 種類	pH	展開時間 (min)	採取量 (μg)		分離度†	備考
			ウラン	トリウム		
硝酸	1.1	180	334	392	C	g
	"	"	167	176	A	
	1.3	"	334	392	A	
	"	"	167	196	A	a
	1.5	"	167	196	A	
	1.7	"	167	196	B	
塩酸	2.0	"	167	196	C	f
	2.4	"	72	123	C	
	"	"	"	"	"	
	1.1	180	334	392	C	b
	1.4	"	167	196	A	
	1.5	"	334	392	A	
硫酸	1.7	"	167	196	A	c
	2.0	"	167	196	B	
	2.4	"	72	123	C	
	"	"	"	"	"	d
	1.1	180	72	123	C	
	1.3	"	72	123	C	
酢酸	1.5	"	167	196	C	e
	2.2	"	72	123	C	
	3.0	"	72	123	C	
	"	"	"	"	"	h
	8.4	90	96	162	A	
	"	"	120	203	A	
2.5% 炭酸アンモニウム	"	"	144	244	A	i
	"	"	170	288	B	
	"	"	203	345	B	
5% 炭酸アンモニウム	8.4	90	72	123	A	j
	"	"	72	155	B	
	"	"	120	203	C	
10% 炭酸アンモニウム	8.4	90	72	123	B	k
	"	"	72	155	C	
	"	"	"	"	"	

† A: 分離完全. B: 分離するが定量に適せず. C: 分離せず.

合っており、酸性度を増すにつれて硫酸展開を除いては、Fig. 1 a, e, f のように両帯は分離してゆく。硝酸、塩酸では pH 1.3~1.5 が分離定量に適する酸性域で、300 μg 以下のウランを 400 μg までのトリウムから分離できるが、pH 1.1 では Fig. 1 g のようにかえて分離が悪くなる。硫酸では pH を小さくすると上昇距離は他の

酸による展開のときと同じように大きくなるが、常に Fig. 1 c のように両帯の重なった結果しかえられない。これはトリウムが硫酸と錯化合物²¹⁾をつくるためではないかと考えられる。酢酸では Fig. 1 d のようにウランの黄色帯は乱形となり定量に不適当である。

硝酸、塩酸による展開に際し、ウラン黄色帯はネオトロン噴霧（展開した 0.5 μg のウランを検出できる）をしてはじめて認めうるような尾を引くので、このまま後記のように黄色帯の形に沿ってロ紙を切離し、ウランを抽出、定量するならば負誤差を生ずることになる。しかし展開時間を十分にとることにより尾の部分は黄色帯に集まるので 300 μg までのウランについては 180 分展開をつづければよい。

炭酸アンモニウムによる展開では pH 7~9 で分離が悪かったのでアンモニア水で pH 8.4 に調節した 2.5% 炭酸アンモニウム水溶液を使った。しかしその濃度は分離できるトリウムの量に関係し、2.5% 炭酸アンモニウム水溶液では Fig. 1 h のように 250 μg までのトリウムから分離できるが、2.5% より大きくなると Fig. 1 i のように分離能が劣化し、2.5% より小さくなると展開時間を長くとる必要が生ずる。

炭酸アンモニウム溶液の分離能は硝酸、塩酸のそれに比べて小さく、また見ながら展開できるウランの限界量は 30 μg で前記の二酸より劣るが展開時間は半分の 90 分でよい。

4.3 ウランと鉄の分離

硝酸、塩酸、硫酸、酢酸のいずれで展開しても Table II, Fig. 2 a のように分離しない。しかし EDTA 溶液

Fig. 1 ウランとトリウムのクロマトグラム

試料記号 a~i は Table I 備考欄の記号を示す。

Fig. 2 ウランと鉄のクロマトグラム

試料記号 a~d はそれぞれ Table II, III の備考欄の記号を示す。

Fig. 3 ウラン、鉄、トリウムのクロマトグラム

Table II ウランと鉄の分離

展 開 剤 種 類	pH	展 開 時 間 (min)	採 取 量 (μg)			分 離 度	備 考
			ウラン	鉄	鉄		
硝 酸	1.5	180	73	76	76	C	a
塩 酸	"	"	73	76	76	C	
硫 酸	"	"	73	76	76	C	
酢 酸	"	"	73	76	76	C	
硝 酸	1.4	180	73	152	304	A	†
塩 酸	"	"	73	152	304	A	b†
塩 酸	"	"	73	152	304	A	†
塩 酸	"	"	73	304	620	A	c
2.5% 炭酸アンモニウム	8.4	90	73	304	620	A	
	"	120	73	570	620	A	
	"	"	106	844	926	A	d
	"	150	144	844	926	A	
	"	180	120	926	1126	A	
	"	210	306	1126	B		

† EDTA を併用.

を併用すると Fig. 2 b のように 300 μg までの鉄から分離できる. すなわち 2~3 滴の 0.05M EDTA 溶液をストリップに吸収させたのち試料溶液, 鉄に対して小過剰の EDTA 溶液の順に吸収させ硝酸または塩酸で展開する. 鉄は EDTA とキレート化合物を生成するため鉄の茶色は展開が進むにつれて無色になり, ウラン帯を追越して展開前線付近に淡黄色帯となって分離する.

炭酸アンモニウム水溶液で展開すると Fig. 2 c, d のようになり, 1 mg までの鉄から分離できる. 展開時間は共存する鉄の量によって違うがウランと鉄の着色帯が分れてから 60 分つづければよい. したがってウランと鉄の分離には操作の簡単なこと, 展開時間の短いことから炭酸アンモニウム水溶液が適当な展開剤である.

4.4 ウランと鉄, トリウムの分離

EDTA を併用する硝酸, 塩酸による展開, 炭酸アンモニウム水溶液による展開の結果を Table III, Fig. 3 に示す. 前者による展開では鉄に対し過剰に存在する EDTA がトリウムとキレート化合物をつくり Fig. 3 a, b のようにウランとトリウムの両帯が重なり分離しない. したがって Fig. 3 c, d のような結果をうる炭酸

アンモニウム水溶液が適当な展開剤であり, 3 時間以内の展開で 150 μg までのウランを 250 μg までのトリウム, 1 mg までの鉄から定量的に分離できる. なお定性的な分離を目的とするときは, たとえば 90 分の展開後ネオトロンを噴霧して 1 μg のウランを 280 μg の鉄, 125 μg のトリウムから分離検出できる.

4.5 ウランの抽出および定量

ウランをストリップから抽出する際の条件をいろいろ検討してみたが, つぎのようにしてほぼ満足な結果がえられた. すなわち鉄, トリウムなどから分離されたウランの黄色帯をこれよりやや大き目にストリップから切離し, 小ビーカーにいれる. 2 ml の 6N 塩酸を加え湯浴上で 10 分間加温する. この間ときどきかきまぜて, できるだけ口紙を細分する. 上澄液を小型ガラスろ過器でろ過する. ビーカーに残った口紙細片についてさらに 2 回同じ操作をくりかえし, 塩酸の少量で洗う. この操作によるウランの溶出効果をネオトロン吸光度法で確かめたところ, 96 μg のウランの溶出率は溶出操作を 2 回くりかえして 99.5%, 3 回くりかえして 99.9% であった.

ウランの定量は松山ら¹⁰⁾のネオトロン法によった. すなわちウラン溶出塩酸溶液に少量のアンモニア水を加えてから約 7 ml に濃縮し, 0.2M 酢酸ナトリウム水溶液 1 ml を加え, アンモニア水で pH 5.8~6.2 に調節する. 25 ml 容メスフラスコに移し 0.1% ネオトロン水溶液 3 ml を加え水で定容とし, 同じようにしてえられたネオトロン溶液を対照として 600 mμ で吸光度を求め, 検量線からウランの量を求める.

4.6 共存諸金属からのウランの分離定量

鉄, トリウムのほかに, 炭酸アンモニウム水溶液を展開剤として銅, ニッケル, コバルト, マンガン, アルミニウムなどからウランを分離定量した結果は Table IV のようである.

Table III ウランのトリウム, 鉄からの分離

展 開 剤 種 類	pH	展 開 時 間 (min)	採 取 量 (μg)			分 離 度	備 考
			ウラン	トリウム	鉄		
硝 酸	1.4	180	73	90	152	C	†
塩 酸	2.0	"	73	90	152	C	†
塩 酸	1.4	"	73	90	152	C	a†
塩 酸	2.0	"	73	90	152	C	b†
2.5% 炭酸アンモニウム	8.4	90	73	155	300	A	c
	"	120	106	135	620	A	
	"	"	73	155	570	A	
	"	150	146	180	827	A	d
	"	180	119	251	924	A	
	"	210	144	306	1126	B	

† EDTA を併用.

Table IV 共存イオンからのウランの分離

共存イオン量 (μg)	展 開 時 間 (min)	ウラン採取量 (μg)	ウラン検出量 (μg)	誤 差 (μg)
Fe(III) 395	90	96	94	-2
Th 122	"	96	95	-1
Th 182	"	72	70	-2
Fe(III) 300 Th 155	"	72	69	-3
Fe(III) 395 Th 162	"	96	93	-3
Al 400	180	72	68	-4
Mn 300	"	72	69	-3
Ni 300	120	72	70	-2
Co 300	"	72	70	-2
Cu 510	"	96	93	-3

文 献

- 1) 永井英夫：日化，76，1246 (1955).
- 2) D. E. Laskowski, W. C. McGrone : *Anal. Chem.*, 23, 1579 (1951).
- 3) M. Lederer : *Anal. Chim. Acta*, 12, 142 (1955).
- 4) H. T. Peterson : *Anal. Chem.*, 31, 1279 (1959).
- 5) 村田 旭：日化，76，1040 (1955).
- 6) R. J. Hall : *Analyst*, 82, 663 (1957).
- 7) U. Ströle : *Z. anal. Chem.*, 144, 256 (1955).
- 8) W. M. Wise, W. W. Brandt : *Anal. Chem.*, 27, 1392 (1955).
- 9) G. B. Jones, J. H. Watkinson : *ibid.*, 31, 1344 (1959).
- 10) A. S. Bhaduri : *Z. anal. Chem.*, 151, 109 (1956).
- 11) A. S. Bhaduri, P. Ray : *ibid.*, 154, 103 (1957).
- 12) R. L. Dutta : *J. Indian Chem. Soc.*, 34, 311 (1957).
- 13) R. L. Dutta : *ibid.*, 36, 285 (1959).
- 14) E. D. Kaverzneva, A. S. Salova : *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 782 (1951) ; *Chem. Abstr.*, 46, 5833 (1952).
- 15) J. P. Cornaz, H. Deuel : *Experientia*, 10, 137 (1954) ; *Chem. Abstr.*, 48, 8111 (1954).
- 16) 松山秀雄，原 正，小山久太郎：日化，79，958 (1958).
- 17) S. Shibata, T. Matsumae : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 279 (1959).
- 18) P. F. Thomason, M. A. Perry, W. M. Byerly : *Anal. Chem.*, 21, 1239 (1949).
- 19) E. C. Yackel, W. O. Kenyon : *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 121 (1942).
- 20) 岡 好良，村田 旭：日化，72，657 (1951).
- 21) N. V. Sidgwick : "The Chemical Elements and Their Compounds", p. 644 (1950).

☆

Chromatographic separation of uranium from iron and thorium with hydroxamized filter paper. (Chromatographic determination with hydroxamized filter paper. I.) Shigehiko HAYASHI and Keiya KOTSUJI (Faculty of Liberal Arts, Fukui University)

Filter paper (Toyo Roshi, No. 50) is oxidized with nitrogen dioxide and hydroxamized with hydroxylamine.

Uranyl ion gives yellow and ferric ion gives brown color on this hydroxamized paper. Uranium (30~150 μg) is separated as a yellow band from iron (<1mg) and thorium (<250 μg) by ascending chromatography on a strip of hydroxamized paper with 2.5% ammonium carbonate solution as a developer. After development for 180min the band is cut out, the separated uranium is extracted with dil. hydrochloric acid from the strip and determined spectrophotometrically with neothorone using 600 m μ .

(Received Dec. 19, 1960)

微量スズの抽出分離と比色分析法

田中 正雄，森川 文樹*

フェニルフルオロンによるスズの比色定量法は最近各方面の注目を浴びているが，妨害元素の除去法が確立されていないために実用範囲が限られている。著者は溶媒抽出法を用いて妨害元素から微量のスズを分離する方法を研究した。

錯体形成剤としてチオシアン酸アンモニウムを用い，種々の条件でスズを溶媒抽出してその抽出率を測定し，さらに各種共存イオンとの分離について検討をおこなった。その結果チオシアン酸アンモニウム (1M)-H₂SO₄ (0.5N)-酒石酸性溶液から酢酸エチルを用いてスズを抽出し，溶媒を揮散させたのちフェニルフルオロンで比色すれば妨害はモリブデンのみであることがわかった。次にモリブデンとスズの抽出分離法を検討し，これらの結果から金属アンチモン中のスズの分析法を定めるとともに種々の試料中に含まれる微量スズの分析法として広く適用できる抽出比色分析方法を確立した。

1 緒 言

スズをフェニルフルオロンで比色定量する方法は，C. Luke¹⁾，三浦²⁾，および石橋，重松ら³⁾によって検討されたが従来用いられてきた比色分析法に比較して安定

性と鋭敏度の点ですぐれている。しかし本法に対しアンチモン，ビスマス，モリブデン，ゲルマニウム，チタンがとくに大きな影響をあたえ，しかも微量のスズの濃縮を二酸化マンガング共沈法によっておこなうとアンチモン，ビスマスは最後までスズとともに濃縮される。著者はアンチモンを過マンガ酸カリウムで酸化しビスマス

* 住友金属鉱山(株)別子鉱業所：新居浜市金子乙