するためであると考え。また、高純度アルミニウム中の鉄の分析操作 (5・2) において多量の水酸化ナトリウムの除去を行なったが、これは抽出の際に 7N 塩酸酸性溶液にするので、塩化ナトリウムが析出して抽出操作を妨げるために行なった処置である。

また、原子吸光分光光度法で有機溶媒噴霧を行なう場合に精度が問題となるが、アセチレン圧を調節し、バーナーを水冷することによりメチルイソブチルケトン噴霧した場合、変動係数は 1.51% (鉄 4 ppm) となった。水溶液を噴霧した場合の変動係数は 1.58% (鉄 30 ppm) であり良好な結果を得た。

8 結 言

アルミニウム地金およびアルミニウム合金中の 0.05~1.0% 程度の鉄を主成分の分離を行わず迅速に定量できること、また高純度アルミニウム中の微量の鉄はメチルイソブチルケトン抽出法を応用して感度よく定量できることがわかった。

本実験を行なうにあたり、終始ご指導をいただきました当研究所後藤秀弘教授、池田重良助教授に深謝いたします。

文 献

- 1) C. B. Belcher, H. M. Bray: *Anal. Chim. Acta*, **26**, 322 (1962).
- 2) K. Kinson, R. J. Hodges, C. B. Belcher: *ibid.*, **29**, 134 (1963).
- 3) C. B. Belcher: *ibid.*, **29**, 340 (1963).

- 4) 後藤秀弘, 池田重良, 厚谷郁夫: 本誌, **13**, 111 (1964).
- 5) J. W. Robinson: *Anal. Chem.*, **32**, 32 (1960).
- 6) 保田和雄, 松平俊次, 佐藤 繁, 菅原理夫, 竹内久祐: 日立評論, **44**, 1180 (1962).
- 7) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洸: 日化, **79**, 1513 (1958).

☆

Determination of micro amount of iron in aluminum metals and aluminum alloys by atomic absorption spectroscopy. Ikuo ATSUYA (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Univ., Sendai)

Determination of iron by atomic absorption spectroscopy was applied to the analysis of aluminum metals and alloys.

The optimum conditions for the determination were, the wavelength 248 mμ, the current of the hollow cathode lamp for Fe 30 mA, the slit width 0.11 mm, air pressure 1.5 kg/cm², acetylene pressure 0.5 kg/cm². In the case of the atomizing after an extraction with MIBK, the optimum acetylene pressure was 0.3 kg/cm² with water cooling of the burner. The presence of alloying elements and acids did not interfere except nickel, the interference from which varied with the anions present.

A rapid method for the determination of 0.05~10% of iron in aluminum metals and alloys without any separation of main elements was established. Also as little as 0.0005~0.1% of iron in high purity aluminum was determined after the extractive concentration of Fe with MIBK.

(Received Jan. 9, 1965)

薄層電気泳動法による金属イオンの分離定性-1*

滝谷 昭司, 鈴木 政雄, 藤田 信子, 穂積 和子*

精製シリカゲルにデンブンを固着剤として加えた薄層プレートを用いて電気泳動法により約 20 種類の普通金属イオンの分離定性を試みた。電解質溶液としてはクエン酸溶液を用い、まず基礎的実験として泳動距離とクエン酸濃度および電圧との関係、試料原点の位置と泳動距離および泳動方向などの関係につき検討した。原点を薄層プレートの中央から④極へ 10 cm の位置とし 0.15M クエン酸溶液を用い 1200V/30 cm で 20 分間泳動したのち、各種検出試液により、ナトリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、銅、ニッケル、コバルト、鉄、鉛、亜鉛、クロム、マンガン、アルミニウム、カドミウム、ビスマス、スズ、アンチモン、ヒ素、銀、水銀などの各イオンについて分離定性を試みた。

* 無機薄層クロマトグラフィーの研究 (第 5 報)

** 東京理科大学薬学部薬品分析化学教室: 東京都新宿区市ヶ谷船河原町

1 緒 言

ろ紙電気泳動法による金属イオンの分離定性は多くのイオンについて研究されている。また近年薄層クロマトグラフィーの発展に伴い、薄層電気泳動法²⁾による各種有機化合物の分離同定の研究もされている。一方、滝谷らは薄層クロマトグラフィーによる無機イオンの分離定性^{3)~6)}につきすでに報告したが、今回は金属イオンについて薄層電気泳動法による分離定性の基礎的実験を行った。電解質溶液としてはろ紙電気泳動法による金属イオンの分離に用いられているクエン酸溶液⁷⁾⁸⁾、酒石酸溶液⁹⁾、クエン酸溶液¹⁰⁾のうちクエン酸溶液が好結果を得た。次に泳動距離とクエン酸濃度および電圧との関係、試料原点の位置と泳動距離および泳動方向の関係などを観察し、最後に以上の実験結果から 0.15M クエン酸溶液を用いて、1200V、20分の泳動条件で、試料原点を薄層プレート中央より④極へ 10 cm の位置として普通金属イオンにつき泳動を行った。その結果次の各イオン：ナトリウム、リチウム、クロム、バリウム（ストロンチウム）、銅、ニッケル、鉄 (III)、アルミニウム、マンガン、マグネシウム（カルシウム）、銀、ヒ素 (III)、水銀 (II) {スズ (IV)、アンチモン (III)}、ビスマス、鉛、カドミウム（コバルト）、亜鉛などを分離定性できることがわかった。ろ紙電気泳動法における Vries ら¹¹⁾の研究では電圧は約 2300V/75 cm で泳動時間も約 1 時間を要しており、Gross¹²⁾の研究では泳動時間は 20 分であるが、4000~5000V/50 cm という高電圧を使用しているなどと比較すると、本研究で採用した条件での薄層電気泳動法による分離と定性ができることは、金属イオンの検出方法として有用なものと思われるのでここに報告する。

2 操 作 法

2.1 薄層プレートの作製

薄層プレート用のガラス板は試料の泳動距離および電解質溶液そうとの接続に用いるろ紙部分 (Fig. 1) による電圧降下を考慮して、10 cm×30 cm のものを使用した。

この清浄なガラス板上に、精製したシリカゲル³⁾ (0.08 mm 以下、メルク製) 5g と可溶性淀粉 0.3g を水 11 ml と混和したものを用い、アプリケーターにより厚さ 0.25 mm の薄層をつくる。これを 110°C、15 分間乾燥してから用いる。

2.2 試料および試料のスポット

試料としては主として硝酸塩を用いたが、アンチモン

(III)、スズ (IV) は塩化物、ヒ素 (III) は酸化物を用いた。試料溶液の調製は、ナトリウム、マンガン、バリウム、アルミニウム、銅、ニッケル、コバルト、カルシウム、マグネシウム、銀、鉛、カドミウム、亜鉛は 0.5% 水溶液、クロムは 1% 水溶液、リチウム、ストロンチウムは 5% 水溶液、鉄 (III)、水銀 (II)、ビスマスは 0.5% 希硝酸溶液、スズ (IV)、アンチモン (III) は 0.5% 希塩酸溶液、ヒ素 (III) は 1% 希塩酸溶液とした。

試料のスポットは乾燥した薄層プレート上に、試料溶液をキャピラリーで直径 1~2 mm の大きさにスポットする。スポットは薄層プレートがぬれている状態で行なうよりも乾燥プレートにスポットしたのち、泳動に用いる電解質溶液を噴霧して薄層プレートを湿したほうがスポットしやすいし、拡散による試料濃度低下も防ぐことができる。

2.3 装置および泳動、検出

泳動装置としては Fig. 1 に示すろ紙電気泳動法の装置 (三田村理工工業製) を利用した。薄層プレート (A) と電解質溶液とは 10 cm×10 cm のろ紙 (東洋汙紙 No. 53) (B) により接続した。この両者の重なりあう部分は両端とも 5 mm とし、その上に細いガラス棒 (直径 3 mm) (C) をおき接続を完全にする。このろ紙との接続には特に注意し薄層プレートを傷つけないことが大切である。また電解質溶液の蒸発を防ぐため、薄層プレ

Fig. 1 Apparatus for thinlayer electrophoresis

A : Thinlayer plate	B : Paper strips
C : Glass rods	D : Cold water (in)
E : Cold water (out)	F : Glass plate
G : Electrodes	H : Buffer vessels

トの下には冷却水 (D, E) を通しまた上にはガラス板 (F) を直接薄層 プレートおよびガラス棒 にふれないようにしてのせる. スポットの乾燥後, 電解質溶液を薄層プレート上に静かに均一に噴霧し Fig. 1 のように装置し, 定電圧で一定時間泳動する. ただし, 今回の実験では電圧は両端のロ紙間に加えた電圧をもって表わしている. 検出は常法どおりで薄層プレートを乾燥し, 各呈色試薬により行なう.

3 呈色試液¹²⁾

主として使用した呈色試液は次のとおりである.

ジチゾン: 0.05% クロロホルム溶液, ジフェニルカルバジド: 1% エタノール溶液, オキシニ: 1% エタノール溶液, ルベアン酸: 0.2% エタノール溶液, ロジゾン酸ナトリウム: 1% 水溶液, α -ニトロソ- β -ナフトール: 1% エタノール溶液, 酢酸ウラニル亜鉛溶液, ホルムアルドキシム溶液, 20% 塩酸, 3% 過酸化水素水, 20% 水酸化ナトリウム.

4 実験結果

4.1 クエン酸の濃度と泳動距離

試料溶液のスポット位置は薄層プレートの中心すなわち端から 15 cm のところとし, 電圧は 800 V/30 cm, 泳動時間は 20 分として, 電解質として用いるクエン酸の濃度とイオンの泳動距離との関係を数種のイオンにつき検討した結果を Fig. 2 に示す. この結果からクエン酸濃度は 0.1~0.2M が最も分離に適しているものと思われる. なお Fig. 2 のなかで, 泳動距離は $\ominus$ 極への泳

Fig. 2 Citric acid concentration and distance towards the electrodes

動値は (+), $\oplus$ 極への泳動値は (-) の符号で表わした.

4.2 電圧と泳動距離

ロ紙電気泳動法において, 安永¹¹⁾は数種の金属イオンについて電圧と泳動距離との間には直線的関係があることを報告している. そこで, 0.15M クエン酸溶液 (pH 1.75) を電解質溶液として用い泳動時間は 20 分とし, 4.1 と同様に試料溶液の原点は薄層プレートの中央として, 薄層電気泳動法における電圧と泳動距離との関係を観察した結果を Fig. 3 に示す. この結果からやはり電圧と泳動距離にはほぼ直線関係があるように思われる. また電圧としては, 600~1200 V までの実験結果からは 1200 V/30 cm が分離定性に最も適していることがわかった.

Fig. 3 Voltage and distance towards the electrodes

4.3 原点の位置と泳動距離および泳動方向

4.1 および 4.2 の実験では試料溶液を薄層プレートの中央にスポットして泳動を行っていたが, さらに各イオン相互の分離をよくする目的で, 原点の位置を薄層プレートの中央から $\oplus$ 極へ 7.5 cm の位置として泳動したところ, 4.1 および 4.2 の実験では $\oplus$ 極の方向に泳動していたイオン, たとえば鉄(III)イオンが $\ominus$ 極の方向へ泳動することがわかったので, 原点の位置と泳動距離および方向を鉄(III)イオンおよびやはり同じような傾向のあるビスマスイオンについて観察したが, その結果は Fig. 4 に示すとおりである. このように本実験条件では鉄(III)およびビスマスイオンが原点の位置により

Fig. 4 Starting point (X) and distance towards the electrodes (Y) on thinlayerplate

—●— 1200V —△— 1000V —○— 800V —×— 600V

泳動方向の逆転が起こるが、この原因については、電気泳動と電気浸透現象および蒸発による毛細管流の3者の相互関係によるものか、あるいはクエン酸との錯イオンの安定性が関与しているのか、さらにほかの要素が関係しているのか、目下検討中でまだ不明である。ロ紙を用いて同一条件で泳動を行なった場合にも同じような現象がみられた。そこでこのような場合には、原点の位置が泳動条件の重要な要素の一つとなるわけである。

4.4 金属イオンの分離定性

以上の実験結果から各種の金属イオンについて次の条件で泳動を行なった。試料の原点は薄層プレートの中から⊕極へ10 cmの位置とし、電圧は1200V/30 cm、電解質溶液は0.15M クエン酸溶液(pH 1.75)を用い20分間泳動を行なう。その結果はFig. 5に示す。各イオンの検出は次のとおり行なった。

紫外線ランプまたは日光により銀イオンが検出される(黒かっ色)。

酢酸ウランル亜鉛を噴霧後、紫外線(2537 Å, 以下同じ)下でリチウムおよびナトリウムイオンはケイ光(黄緑色)を発する。

3% 過酸化水素水と20% 水酸化ナトリウムの等量混合液によりクロムイオンはクロム酸イオン(淡黄色)となり、ジフェニルカルバジドおよび20% 塩酸により検出される(紫色)。

ロジピン酸ナトリウムによりバリウムおよびストロンチウムイオン(とう赤色)、鉄(III)イオン(かっ色)、鉛イオン(紅色)が呈色する。しかし、バリウムおよびストロンチウムイオンは泳動値が接近しており、呈色も同じであるためこの試薬では判別が困難である。

Fig. 5 Migration of cations by thinlayer electrophoresis

ルベアン酸およびアンモニアガスにより銅イオン(緑黒色)、ニッケルイオン(青紫色)、コバルトイオン(黄色)が呈色する。

オキシシンおよびアンモニアガスでは水銀(II)、スズ(IV)、ビスマス、亜鉛、カドミウム、銅、コバルト、鉛、マンガン、ニッケル、アルミニウム、マグネシウムおよびカルシウムの各イオン(黄色または淡黄色)と鉄(III)イオン(黒色)が呈色する。また紫外線によりスズ(IV)イオン(黄とう色)、アンチモン(III)イオン(淡灰色)、水銀(II)イオン(黒色)が検出されるが、混合物のときは水銀(II)イオンが存在すると他のスズおよびアンチモンイオンの検出は困難となる。またマン

ガンとコバルトイオン, およびマグネシウムとカルシウムイオンはそれぞれ泳動値および呈色がほとんど同じであるため判別しにくい, コバルトイオンはルベアン酸およびアンモニアガスあるいは α -ニトロソ- β -ナフトールにより, またマンガンイオンはホルムアルドキシム, アンモニアガス³⁾ により検出される。

ジチゾンでは水銀 (II) イオン (だいたい色), スズ (IV) イオン (紅紫色), アンチモン (III) イオン (紅色), ビスマスイオン (紫色), ヒ素 (III) イオン (とう黄色) が呈色するが, さらにアンモニアガスにさらすとスズ (IV) イオン, ヒ素 (III) イオンの呈色は消え, 水銀 (II) イオン (だいたい色), アンチモン (III) イオン (だいたい色), ビスマスイオン (黄色), 亜鉛イオン (紅色), カドミウムイオン (とう紅色), 鉄 (III) イオン (淡かっ色), 銅イオン (紫かっ色), コバルトイオン (紫紅色), マンガンイオン (とう紅色), ニッケルイオン (淡紫色) にそれぞれ呈色する。なお水銀 (II) イオンが存在するとき, スズ (IV) およびアンチモン (III) イオンの検出は困難であるが, 水銀 (II) イオンが存在しないときには, スズ (IV) イオンはオキシム, アンモニアにより, アンチモン (III) イオンはジチゾン, アンモニアで検出することができる。またコバルトとカドミウムイオンも判別しにくい, コバルトイオンはルベアン酸, アンモニアで検出することができる。

文 献

- 1) L. P. Rbeiro, E. Mitidieri, O. R. Afforso: "Paper Electrophoresis", p. 325 (1961), (Elsevier Publishing Company, Amsterdam). 安永峻五: "河紙電気泳動法の実際", p. 129 (1961), (南江堂). 尾崎 崇: "電気泳動実験法", p. 227 (1963), (文光堂).
- 2) 森 五彦, 橋本庸平: "薄層クロマトグラフィ-第2集, p. 61 (1964), (南江堂).

- 3) 滝谷昭司, 深沢ミチ子, 長谷川 斉: 本誌, 12, 1156 (1963).
- 4) 滝谷昭司, 福岡紀子, 岩崎芳子, 長谷川 斉: 同上, 13, 469 (1964).
- 5) 川鍋康治, 滝谷昭司, 宮崎元一, 田村善蔵: 同上, 13, 976 (1964).
- 6) 川鍋康治, 滝谷昭司, 宮崎元一, 田村善蔵: 同上, 14, 354 (1965).
- 7) 原沢四郎, 坂本 隆: 日化, 74, 862 (1953).
- 8) D. Gross: *J. Chromatog.*, 10, 221 (1963).
- 9) 安永峻五, 下村 脩: 薬誌, 74, 66 (1953).
- 10) G. De Vries, G. P. Schütz, E. VanDalen: *J. Chromatog.*, 13, 119 (1964).
- 11) 安永峻五, 下村 脩: 薬誌, 74, 62 (1953).
- 12) 石館守三: "微量定性分析", p. 342 (1963), (南山堂).

☆

Separation and qualitative analysis of metallic ions by thin layer electrophoresis. 1. (Studies on inorganic thin layer chromatography. V.) Shoji TAKITANI, Masao Suzuki, Nobuko FUJITA and Kazuko HOZUMI (Institute of Pharmaceutical and Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Tokyo University of Science, Shinjuku-ku, Tokyo)

Some 20 common metallic ions were separated and identified by the thin layer electrophoresis using thin layer plate of purified silica gel and starch. Fundamental experiments were at first carried out using citric acid as an electrolyte solution. The relation between the migration distance and the concentration of citric acid as well as with the applied voltage and also the relation between the position of the original point and the migration distance as well as its direction were examined. The electrophoresis was carried out for 20 min. with 1200 V/30 cm, using 0.15M citric acid as the electrolyte and setting the spot at 10 cm from the center of the thin plate toward the anode. Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , As^{3+} , Ag^+ , and Hg^{2+} were separated, and identified by respective detecting reagents.

(Received Jan. 26, 1965)

☆

☆