オキシシソ含浸ろ紙を固定相とする希土類元素の クロマトグラフィー

永井 英夫*, 清島 紘生**

(1971 年 4 月 26 日受理)

酢酸-フェノール-オキシシソ-水の混合溶媒系が, 2 液相に分かれる条件を, 逆相クロマトグラフ的に利用して, ろ紙上で希土類元素の分離を行なった. 14 種の希土類元素は, 2 成分混合試料では, セリウムとプラセオジムの場合を除けば, 他のすべての隣接元素の組み合わせにおいても分離の判別が可能であった. なお, 3 成分系ではネオジウム-ガドリニウム-ホロニウムおよびランタン-ジスプロシウム-トリウムが, 4 成分系ではランタン-ネオジウム-ガドリニウム-ホロニウムが, 5 成分系ではランタン-セリウム-ネオジウム-ガドリニウム-ホロニウムが分離できた. 最良の結果は, オキシシソ 1 g を 95% エタノール 145 ml に溶かし, 直径 11 cm の円形ろ紙 (東洋汙紙 No. 5B) 100 枚を処理した含浸ろ紙上で, 1% 酢酸水溶液にフェノールを飽和 (25°C) させた溶液 100 ml にオキシシソ 2 g を溶かし, 2 相に分かれた液層の上層部を展開剤に使用した場合に得られた.

1 緒 言

ペーパークロマトグラフィーは, いろいろのクロマトグラフ操作法のうちで, 最も取り扱いが簡易であるが, この方法を逆相クロマトグラフィーに応用する場合には, 安定な固定相を得るための前処理が煩雑であるとか, 取り扱いうる試料量がごく微量に限られるなどの欠点を伴いがちであった. これらの欠点を補う方法として, オキシシソ含浸ろ紙は簡単な熱処理で安定な逆相用固定相が得られるので, この固定相によるクロマトグラフィーを研究することにした. 固体固定相の表面に分配機構上必要な液相をつくるために, 本研究では, 化学構造上, 固定相であるオキシシソ分子の一部であるフェノールを主成分とした溶媒系を展開剤として用いることにした. この方法による希土類元素の分離結果が, 従来のオキシシソ含浸ろ紙を用いた吸着クロマトグラフィー^{1)~12)}よりも, かなりすぐれた結果が得られたので, 報告する.

2 実 験

2.1 試 薬

特記したもの以外は, 市販特級品をそのまま用いた. また希土類元素は関東化学株式会社製, 酸化物 99.9%

* 熊本大学理学部化学教室: 熊本市黒髪町

** 防衛大学校化学教室: 神奈川県横須賀市走水 1 丁目

のものをを用いた.

2.2 試料溶液

14 種の希土類元素は, 硝酸塩の形で 1 イオンあたり約 2.5 mg/ml 濃度の水溶液をつくり, それらから次のような試料群をつくった. その場合の各イオンの濃度は, 各イオンあたり約 0.5 mg/ml になるようにした.

ランタン-セリウム, セリウム-プラセオジウム, プラセオジウム-ネオジウム, ネオジウム-サマリウム, サマリウム-ユーロピウム, ユーロピウム-ガドリニウム, ガドリニウム-テルビウム, テルビウム-ジスプロシウム, ジスプロシウム-ホロニウム, ホロニウム-エルビウム, エルビウム-トリウム, トリウム-イッテルビウム, イッテルビウム-ルテチウム, セリウム-ネオジウム, セリウム-サマリウム, セリウム-ユーロピウム, セリウム-ガドリニウム, セリウム-テルビウム, セリウム-ジスプロシウム, セリウム-ホロニウム, セリウム-エルビウム, セリウム-トリウム, セリウム-イッテルビウム, セリウム-ルテチウム, ランタン-プラセオジウム, ランタン-ネオジウム, ランタン-サマリウム, ランタン-ユーロピウム, ランタン-ガドリニウム, ランタン-テルビウム, ランタン-ジスプロシウム, ランタン-ホロニウム, ランタン-エルビウム, ランタン-トリウム, ランタン-イッテルビウム, ランタン-ルテチウム, ネオジウム-ユーロピウム, ネオジウム-ガドリニウム, ネオジウム-テルビウム, ネオジ

ム-ジスプロシウム, ネオジム-ホロニウム, ネオジム-エルビウム, ネオジム-ツリウム, ネオジム-イッテルビウム, ネオジム-ルテチウム, ネオジム-ガドリニウム-ホロニウム, ランタン-ジスプロシウム-ツリウム, ランタン-ネオジム-ガドリニウム-ホロニウム, ランタン-セリウム-ネオジム-ガドリニウム-ホロニウム.

2.3 オキシンの処理ろ紙

オキシン 1.0 g を 95% エタノール 145 ml に溶解した溶液に, 直径 11 cm の円形ろ紙 (東洋濾紙 No. 5B) 100 枚を浸し, 溶液を残らず吸い取らせる. しばらく放置して各ろ紙の含浸状態が均一になったところで, 室内に広げて乾燥させる. 生かわきのときに約 90°C の空気浴中に入れると, オキシンは溶融状態となってろ紙に浸透するので, 約 5 分間おいて取り出し, ただちにシリカゲルを入れたデシケーター中に移して冷却させる. 実験のつど, この含浸ろ紙を取り出して使用する.

2.4 展開剤

フェノール 170 ml を 1% 酢酸水溶液 1 l に加え, スターラーで約 30 分間かき混ぜ, 2 層に分かれるのを待つ (6~10 時間ぐらい). 完全に 2 層に分かれてからその上層液 500 ml をとり, スターラーでかき混ぜながらオキシン 10 g を加える. 約 30 分間かき混ぜたのち, 2 層に分かれるのを待ってその上層液を展開剤として使用する. 上述の操作はすべて 25°C の恒温そうを使用して行なった.

2.5 展開操作

展開装置と展開要領はすべて既報⁹⁾¹²⁾に準じて行なった. ただし展開液温は 25°C とした. また含浸ろ紙中央部にそう入する無処理ろ紙は, 3×20 mm のものを使用し, 含浸ろ紙と展開剤表面との距離は 6~7 mm とした. 展開は溶媒先端が原点から約 3 cm のところに達するまで行なった.

2.6 帯域の検出

展開完了後のクロマトグラムは, これを 2 等分し, 一方はアンモニア蒸気にさらし, 他方には 0.2% アルセナゾ III (ドータイト) 水溶液を噴霧する. 帯域は最初の半分では主として黄色系の着色を呈し, あとの半分では主として青緑色に着色する. これらの実験例を Fig. 1 に示した. このように既報の場合¹²⁾と比較して, 2 成分系と 3 成分系では分離結果がすぐれている. また, 既報では 4 成分系以上の分離はできなかったが, 本研究では 5

成分系までの分離が可能である.

3 考 察

本研究は既報のオキシン含浸ろ紙を用いる沈殿クロマトグラフィー^{11)~12)}および低溶解度クロマトグラフィー¹²⁾と操作法は類似しているが, 分離機構は上述の方法が一種の吸着クロマトグラフィーとみなされるのに対して, 本研究の場合は分離機構の主因子は分配であると推測している. この推定を確かめるために, 次のような実験を行なった.

フェノールで飽和した 1% 酢酸水溶液にオキシンを過剰に加えれば, 容器の底に沈殿したオキシンのすぐ上に赤かっ色の液相を生じ, さらにその上にとう黄色の液相が生ずる. この 2 種の液相は成分種は同一であるが成分比が異なっている. したがってオキシンと錯体をつくる金属イオンは両相に違った濃度で保持され, 分配が生ずる. このように界面を接して両相にオキシンを含有しながら違った成分比の液相が安定に生ずる溶媒系として, 酢酸-フェノール-水の溶媒系を用いた点が本研究の特色である. このような 2 液相は, オキシン含浸ろ紙をオキシシンで飽和した, フェノール-酢酸-水溶媒系に浸したときにも当然生ずると予想され, 固体オキシシンに接して生ずる液相は固定相として働くものと思われる. 以上が本実験でのイオン分離の主機構を分配と推定した根拠である.

このようにして生じた固定相液相は, かなり多量が安定に担体上で保持されると考えられる.

酢酸の濃度を 1% と決めたのは, 従来^{11)~12)}と同様に, pH を調節することによって, オキシン錯体の見かけ上の安定度を加減して, 目的とする希土類元素イオン間の分離に適切な濃度を実験的に見いだしたものである.

4 結 論

化学構造上, オキシン分子の一部をなしているフェノールを酢酸水溶液に飽和した溶媒にオキシシンを過剰に加えれば, 適当な条件では, 容器の底に沈殿したオキシン固体上の液相は 2 相に分かれ, これらの 2 相は界面を接して安定に存在しながら, 組成成分比が異なっている. したがってオキシンと錯体をつくる金属イオンは, これら 2 相に分配される. この現象を逆相クロマトグラフィーに利用して希土類元素の分離に用いた結果, 従来のオキシシンを固定相とする吸着クロマトグラフィーよりもすぐれた結果が得られた.

本研究では, 逆相クロマトグラフィーの場合にいろいろ

Fig. 1 Schematic diagrams of mixtures

A: Chromatograms after sprayed with 0.2% Arsenazo III aq. soln. all kinds of metal zones coloured in light green; B: Chromatograms after exposed to ammonia vapour most metal zones coloured in yellow, but La³⁺ (grayish yellow, white fluorescence), Ce (brown), Dy (light brown)

ろ問題になる担体と、それに保持される分配用固定相液相が、簡易かつ確実に保持されると思われる点は、特色としてあげられる。

文 献

- 1) 永井英夫: 日化, **76**, 1246 (1955).
- 2) 永井英夫: 同上, **77**, 1267 (1956).
- 3) 永井英夫: 同上, **77**, 1794 (1956).
- 4) 永井英夫: 同上, **78**, 285 (1957).
- 5) 永井英夫: 同上, **78**, 840 (1957).
- 6) 永井英夫: 同上, **78**, 1334 (1957).
- 7) 永井英夫, 菊池 健: 同上, **81**, 1271 (1960).
- 8) 永井英夫, 西山琢也: 同上, **82**, 347 (1961).
- 9) H. Nagai: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 715 (1960).
- 10) H. Nagai: *ibid.*, **37**, 1076 (1964).
- 11) 永井英夫: 本誌, **15**, 50 (1966).
- 12) 永井英夫, 山崎育子: 同上, **16**, 95 (1967).

☆

Chromatographic separation of lanthanides on a circular filter paper impregnated with oxine as the immobile phase. Hideo NAGAI* and Hiroo KIRYOSHIMA** (*Department of Chemistry, Faculty of

Science, Kumamoto University, Kurokami-machi, Kumamoto-shi; **Department of Chemistry, Defense Academy, Hashirimizu, Yokosuka-shi, Kanagawa-ken)

Separation of lanthanides by reversed phase chromatography was carried out on an oxine-impregnated filter paper on the condition that lanthanide ions might be partitioned between the two liquid phases which appeared when aq. acetic acid solution was added with phenol and oxine. The following sample solutions were effectively separated; binary mixtures of La-Ce, Pr-Nd, Nd-Sm, Sm-Eu, Eu-Gd, Gd-Tb, Tb-Dy, Dy-Ho, Ho-Er, Er-Tm, Tm-Yb, Yb-Lu, Ce-Nd, Ce-Sm, Ce-Eu, Ce-Gd, Ce-Tb, Ce-Dy, Ce-Ho, Ce-Er, Ce-Tm, Ce-Yb, Ce-Lu, La-Pr, La-Nd, La-Sm, La-Eu, La-Gd, La-Tb, La-Dy, La-Ho, La-Er, La-Tm, La-Yb, La-Lu, Nd-Eu, Nd-Gd, Nd-Tb, Nd-Dy, Nd-Ho, Nd-Er, Nd-Tm, Nd-Yb, and Nd-Lu, ternary mixtures of Nd-Gd-Ho and La-Dy-Tm, quaternary mixture of La-Nd-Gd-Ho and cinquenary mixture of La-Ce-Nd-Gd-Ho. In all cases the separation of Ce-Pr were not clear.

The most widely applicable developing solvent was made as follows: 100 ml of 1% acetic acid solution saturated with phenol at 25°C was added with 2 g

oxine and allowed to stand till the liquid phase separated into two layers, the upper layer of the solvent was used as the developer. In this case the filter paper treatment was carried out as follows: 100 sheets of 11 cm circular filter paper (Toyo-roshi No. 5B) were immersed in the solution of 145 ml ethanol (95%) in which 1.0 g oxine was dissolved, then dried in an air bath at ca. 90°C. Developing was done as the routine circular paper chromatography inserting a narrow strip of untreated filter paper in a slit which was cut at the center of the oxine-impregnated filter paper.

The developing was continued till the solvent front reached at 3 cm distance from the center of the filter paper. The chromatogram thus obtained was cut into two pieces and then the detection of the ionic bands was carried out as follows: one of the semi-circular chromatogram was exposed in ammonia vapour, then the ionic bands coloured in yellowish concentric semi-circles; the other piece of chromatogram was sprayed with 0.2% aq. solution of Arsenazo III, then the ionic bands coloured in greenish concentric semi-circles.

(Received Apr. 26, 1971)

高周波ポーラログラフ法による *p*-トルエンスルホン酸の定量*

箴島 豊, 松本 清, 中島正利, 橋永文男, 古谷貞治**

(1971 年 4 月 30 日受理)

高周波ポーラログラフ法による *p*-トルエンスルホン酸の定量条件について検討を行なった。*p*-トルエンスルホン酸は 1*M* 硫酸アンモニウム-0.36*N* 硫酸あるいは 1*M* 硫酸マグネシウム-0.36*N* 硫酸中で定量に適した波を示し、その検量線は 500 kHz のとき 0.05~1 μ mol/ml, 250 kHz のとき 0.01~0.2 μ mol/ml の範囲内でいずれも原点を通り良好な直線性を示した。この波は硫酸塩またはリン酸塩を支持電解質とするとき特異的に現われ、その頂点電位は加える酸の種類とその濃度の影響を受けて変化する。波高-支持塩濃度曲線および波高-重畳電圧曲線はいずれも低塩濃度、低電圧領域で直線となるが、高濃度、高電圧域では頭打ちあるいは下降曲線となった。定量感度は高周波周波数にも依存するが、その周波数別感度は支持塩の種類によって左右される。

1 緒 言

市販洗剤の主成分であるアルキルアリスルホン酸塩 (ABS) の定量法としては、アニオン活性剤がメチレン

ブルーなどと容易に結合物を形成し有機溶媒で抽出可能となることを利用した容量法^{1)~6)} (メチレンブルー滴定法およびその類似法) と比色法^{7)~14)} (メチレンブルー比色法およびその類似法) が多く用いられている。

低分子スルホン酸、なかんずく *p*-トルエンスルホン酸塩は洗剤の物理的性質を変える目的で加えられる。Epton²⁾ や Jones⁷⁾ によって指摘されているように、アニオン界面活性剤とメチレンブルーおよびその類似化合

* 食品中の微量成分に関する研究 (第 4 報)。前報は 箴島 豊, 中島正利, 古谷貞治: 本誌, **16**, 1297 (1967)

** 九州大学農学部食品分析学教室: 福岡市箱崎