硫化アンモニウムを用いるアンチモン、スズ、ヒ素イオンの ペーパークロマトグラフィー

五島 文韶, 石野 二三枝*

(1973 年 8 月 23 日受理)

ペーパークロマトグラフィーによるアンチモン、スズ、ヒ素イオンの相互分離のために硫化アンモニウム水溶液を用いた展開溶媒系について検討した。

硫化アンモニウム溶液 (黄色)-ピリジン (2:3 v/v) で 5cm, 30 分間, 上昇法により展開を行なうとアンチモン (R_f 値 0.28) とスズ (R_f 値 0.94) とは各イオンの酸化数には無関係に分離されるが, 3 価のヒ素が共存する場合にはアンチモンと重なる。

アンチモン、スズ、ヒ素の相互分離の場合には硫化アンモニウム溶液 (黄色)-ピリジン-2,4,6-コリジン (35:55:10 v/v) で 7cm, 60 分間, 上昇法により展開する。各 R_f 値はスズ(II, IV) 0.96, ヒ素(III) 0.42, アンチモン(III, V) 0.24, ヒ素(V) 0 となる。この場合ヒ素(III) とアンチモン(III, V) は接近しているが, 色調が異なるので両者の区別は容易である。

各スポットの位置は, 展開終了後溶媒の乾燥につれて各硫化物の色調を呈するので発色のための操作を必要としない。

1 緒 言

ペーパークロマトグラフィーを用いた無機イオンの分離については多くの報告が行なわれている。アンチモン、スズ、ヒ素イオンの相互分離についてはブタノール、塩酸、過酸化水素水によるアンチモン(V) とスズ(IV) の分離報告¹⁾ や炭酸アンモニウム水溶液によるアンチモン(III), スズ(II), ヒ素(V) の分離報告²⁾, あるいは硝酸飽和コリジンによるヒ素(III), アンチモン(III), スズ(II, IV) の分離報告³⁾ などが見られるが, いずれもイオンの酸化数をそろえるための処理として試料の酸化あるいは還元の手を必要としている。さらに硝酸、塩酸、ブタノールによるアンチモン(III), スズ(IV), ヒ素(III) の分離報告⁴⁾ では 10 時間以上の展開時間を要する。

またアンチモンとスズのイオンは加水分解のためにテーリングや副スポットを生じやすいために相互分離はかなり困難である。

本論文では展開溶媒として硫化アンモニウム水溶液を用いアンチモン、スズ、ヒ素をチオ酸塩として展開し、これらを相互分離することを試み、硫化アンモニウム溶

液 (黄色)-ピリジン系の展開溶媒を用いた場合の分離条件について報告する。

2 実 験

2.1 試薬ならびに試料の調製

2.1.1 展開溶媒 硫化アンモニウム溶液としては市販の硫化アンモニウム溶液 (無色, イオウ含量 0.5% 以上, および黄色, イオウ含量 5% 以上) の JIS 規格試薬 1 級品 (小宗化学薬品株式会社製) を用いた。ピリジンは試薬特級品, 2,4,6-コリジンはクロマト用試薬。その他の有機溶媒は試薬 1 級品をそのまま使用した。

2.1.2 試料の調製 5 価のアンチモンは金属アンチモンの 0.1000 g を王水に溶解し, 塩酸で希釈して, 6N 塩酸 1 ml 中に 5 mg 含有する濃度に調製した。3 価のアンチモン、スズ、およびヒ素の各試料は三塩化アンチモン、塩化第一スズ、塩化第二スズ、三酸化ヒ素および五酸化ヒ素の特級試薬を 12N 塩酸に溶解したのち, 水で希釈し, 6N 塩酸 1 ml 中に各金属イオンとして 5 mg 含有する濃度に調製した。

標準混合試料溶液は 6N 塩酸 1 ml 中に各金属イオンとして 3 価のアンチモン, 5 価のアンチモン, 2 価のスズおよび 4 価のスズ各 2 mg を, 3 価のヒ素および 5 価のヒ素各 5 mg を含有する濃度に調製した。

その他の金属イオンの試料溶液は各硝酸塩の試薬特級品を 6N 塩酸 1 ml 中に金属イオンとして各 5 mg 含有する濃度に調製した。

2.1.3 濾紙 東洋濾紙 No. 50 を使用した。

2.1.4 発色 展開終了後, 自然乾燥させれば各金属

* 岐阜大学教育学部化学教室: 岐阜県岐阜市長良城内

イオンの硫化物の呈色スポットが確認される。5 価のヒ素については展開溶媒中に 2, 4, 6-コリジンを含む場合, しばらく放置するとスポットの位置に黄色のリングが現われる。2, 4, 6-コリジンを含まない場合には呈色が認められないので, 展開溶媒を完全に乾燥させたのち, 2% モリブデン酸 アンモニウムの 2*N* 硫酸酸性溶液を噴霧後, ただちに 2% 塩化第一スズの 4*N* 塩酸酸性溶液を噴霧して現われる青色の呈色スポットで確認した。

2.2 操作法

2.1.3 で述べた汙紙の一端から 1 cm の所を原点とし, 2.1.2 で調製した標準混合試料 1 μ l をガラス毛细管で付着する。展開溶媒として硫化アンモニウム溶液 (黄色)-ピリジン-2, 4, 6-コリジン (35 : 55 : 10 v/v) を用い密閉容器中で上昇法により 7 cm, 約 60 分間展開を行なう。

3 結果と考察

3.1 展開溶媒の選択

展開溶媒に硫化アンモニウム溶液のみを用いた場合, アンチモン, スズ, ヒ素イオンはチオ酸塩となり移動するが, 展開スポットは一群となり分離不可能である。

3 者の相互分離のために硫化アンモニウム溶液に加える有機溶媒の種類について検討した。硫化アンモニウム溶液は無色, 黄色ともに検討したが, 無色の場合には, いずれも R_f 値が接近し, しかもアンチモンの加水分解によるテーリングも認められるため分離不可能である。

Table I は硫化アンモニウム溶液 (黄色) と有機溶媒を 1 : 1 (v/v) に混合するか, または有機溶媒に硫化アンモニウムを飽和させた展開溶媒について検討した結果である。

Table I から明らかなように, アルコールとの混合溶媒では, 炭素数が大きくなるほど R_f 値は小さくなる

Table I R_f values of Sb, Sn and As by paper chromatography

Organic component of solvent	R_f					
	Sb ³⁺	Sb ⁵⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	As ³⁺	As ⁵⁺
Methanol	0.64 T	0.61 T	0.60 T	0.61 T	0.59	0.65 T
Ethanol	0.57	0.55	0.55	0.55	0.50	0.63
Propanol	0.38	0.39	0.35	0.35	0.37	0.49
Butanol†	0	0.02	0.02	0	0.01	0.03
Acetone	0.38	0.41	0.78	0.78	0.31	0.40
Methyl isobutyl ketone	0.88	0.89	0.84	0.81	0.83	0.92
Dioxan	0.43	0.48	0.84	0.83	0.42	0.34
Pyridine	0.38	0.36	0.95	0.91	0.39	0.14
2, 4, 6-Collidine†	0.05	0.10	0.67	0.75	0.08	0

Solvents: A mixture of ammonium sulfide solution (yellow) and organic solvent (1 : 1 v/v); † Organic solvent saturated with ammonium sulfide (yellow) T: Tailing

が, R_f 値は接近し, 相互分離は不可能である。ジオキサン, ピリジン, 2, 4, 6-コリジンにおいてはスズのスポットとアンチモン, ヒ素のスポットの 2 群に分離可能である。しかしジオキサンの場合には拡散がやや大きいため適当ではない。

3.2 硫化アンモニウム溶液 (黄色) とピリジンとの混合比

3.1 で検討した結果から, 展開溶媒に硫化アンモニウム溶液 (黄色) とピリジンの混合溶媒を選び, その混合比の変化とアンチモン, スズ, ヒ素の R_f 値の変化について検討した。Fig. 1 にその結果を示す。

Fig. 1 Effect of amounts of pyridine

Solvent: Ammonium sulfide solution, yellow (100-a) % and pyridine (a%); —○— Sn(II); —●— Sn(IV); —△— Sb(III); —▲— Sb(V); —□— As(V); —■— As(V)

ピリジンの量が 30% 以下では R_f 値が接近し相互分離は困難である。また, 70% 以上のときにはアンチモンの副スポットが原点に生じ, またスズのテーリングも大きい。硫化アンモニウム溶液 (黄色) を水で 3 倍以上に希釈した場合にもこれと同じ結果が得られた。30~70% の範囲では展開距離 5 cm (展開時間約 30 分) でアンチモンとスズ, あるいはヒ素とスズの相互分離が酸化数に関係なく可能である。Fig. 2 にその分離図形を示す。

3.3 2, 4, 6-コリジン添加による影響

硫化アンモニウム溶液 (黄色)-ピリジン系の展開溶媒

Fig. 2 Paper chromatogram of Sn, Sb and As

Solvent: A mixture of ammonium sulfide solution (yellow) and pyridine (2:3 v/v); Mixture I: Sn(II, IV) and Sb(III, V); Mixture II: Sn(II, IV) and As(III, V)

の中へ添加する有機溶媒の種類と量について検討した。その結果、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトンなどのように水との混合が自由である溶媒についてはスポットの拡散、テーリングが認められた。ブタノール、酢酸ブチル、2,4,6-コリジンなどを少量添加した場合にはスポットの拡散が減少する効果が認められた。

Fig. 3 Effect of amounts of collidine

Solvent: A mixture of ammonium sulfide solution (yellow), 35%, pyridine (65-a)% and collidine a%;
 —○— Sn(II); —●— Sn(IV); —△— Sb(III);
 —▲— Sb(V); ---□--- As(III); ---■--- As(V)

Fig. 3 は硫化アンモニウム溶液 (黄色) を 35% とし、2,4,6-コリジンを a%, ピリジンを (65-a) % としたときのアンチモン、スズ、ヒ素の R_f 値である。

硫化アンモニウム溶液 (黄色)-ピリジン展開溶媒ではヒ素とアンチモンのスポットが長くなるため一部重なるが、2,4,6-コリジン 5~10% の添加によりアンチモンのスポットが短くなり、分離に良好な結果が得られた。しかし添加する量が多くなると、アンチモンとヒ素の R_f 値は接近し、しかもスズのスポットが長くなるため相互分離は不可能である。

Fig. 4 は 2.1.2 で調製した標準混合試料によるアンチモン、スズ、ヒ素の分離図形である。スズ(II, IV)については完全に分離するが、ヒ素(III)とアンチモン(III, V)は接近し、展開時間を長くしても分離は不完全であった。しかし、硫化物の色調が異なるので両者を区別することは可能であり、混合試料の分析上支障とはならない。

3.4 検出限界

2.1.2 で調製したアンチモン、スズ、ヒ素イオンの試

Fig. 4 Separation of Sb, Sn and As

Solvent: A mixture of ammonium sulfide solution (yellow), pyridine and collidine (35:55:10 v/v); M: A mixture of Sn(II, IV), Sb(III, V) and As(III, V)

Table II Identification limits of ions of antimony, arsenic and tin by paper chromatography

Ions	Sb ³⁺	Sb ⁵⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	As ³⁺	As ⁵⁺
Identification limits (μg/μl)	2	2	1	1	4	4

Solvent: A mixture of ammonium sulfide solution (yellow), pyridine and collidine (35:55:10 v/v)

Table III Paper chromatographic behavior of various metal ions

Solvent	R_f															
	Sb ³⁺	Sb ⁵⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Hg ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺
A	0.85	0.84	0.83	0.83	0.86	0.86	0	0	0	0.01	0	0	0	0T	0T	0
B	0.89	0.89	0.82	0.85	0.89	0.89	0.85	0	0	0	0	0.45	0	0T	0T	0
C	0.13	0.12	0.95	0.96	0.37	0.01	0.96	0.98	0.91T	0.95	0	0.95	0.02	0.61	0.94T	0.42

A: Ammonium sulfide solution (colorless); B: Ammonium sulfide solution (yellow); C: A mixture of ammonium sulfide solution (yellow), pyridine and collidine (35:55:10 v/v); T: Tailing

料を 6*N* 塩酸で希釈し, その 1 μ l を 2.2 の操作法によって展開し, 乾燥後現われる硫化物のスポットの検出限界について検討した. Table II はその結果である.

3.5 その他の金属イオンの挙動

有色硫化物を生ずる金属イオンの硫化アンモニウム系展開溶媒による挙動について, 上昇法を用いて検討した結果を Table III に示す.

Table III から明らかなように, 硫化アンモニウム溶液 (無色) を展開溶媒とした場合, ニッケル, コバルトイオンの一部は多硫化物となりテーリングを生ずるが, 他の金属イオンは硫化物として原点にとどまる. したがって多量のニッケル, コバルトイオンを含まない場合には, アンチモン, スズ, ヒ素イオンを他の金属イオンから分離することができる.

また, Table III に示す各金属イオン (5 mg/ml 6*N* 塩酸) の混合試料 1 μ l を濾紙上につけ, 上昇法により 7cm (約 20 分間) 展開した例を Fig. 5 に示す.

ニッケル, コバルトイオンのテーリングによる妨害に

ついて検討したところ, 50 mg/ml 以上のニッケルイオンおよび 10 mg/ml 以上のコバルトイオンを含む場合には妨害が認められた.

4 結 論

ペーパークロマトグラフィーによる有色硫化物を生ずる金属イオンについて, 硫化アンモニウム溶液を展開溶媒として用いた場合の各イオンの挙動について検討した.

硫化アンモニウム溶液 (無色) を用いるとアンチモン, スズ, ヒ素の各イオンを他の金属イオンから分離することが可能である.

アンチモン-スズの相互分離には硫化アンモニウム (黄色)-ピリジン (2:3 v/v) が適当であり, 同じ条件でヒ素-スズの相互分離も可能である.

アンチモン-スズ-ヒ素の相互分離には硫化アンモニウム (黄色)-ピリジン-2, 4, 6-コリジン (35:55:10 v/v) で展開する. ヒ素(III) とアンチモン(III, V) が接近しているが色調により区別すれば, スズ(II, IV), ヒ素(III), アンチモン(III, V), ヒ素(V) の 4 群に分離可能である.

したがって, 本法のように硫化アンモニウム (黄色)-ピリジン系の展開溶媒は試料の酸化数をそろえるための前処理や展開終了後の発色操作の必要がなく, 分析所要時間も短いので, アンチモン-スズ-ヒ素を含む試料の分析に有効である.

文 献

- 1) 原沢四郎: 日化, **72**, 423 (1951).
- 2) 今井 弘: 同上, **80**, 878 (1959).
- 3) I. I. M. Elbeih, J. F. W. McOmie, F. H. Pollard: *Disc. Far. Soc.*, **7**, 183 (1949).
- 4) 田村善蔵: 本誌, **1**, 117 (1952).

☆

Paper chromatography of ions of antimony, tin and arsenic by the aid of ammonium sulfide.
Fumiaki GOSHIMA and Fumie ISHINO (Faculty of Education, Gifu University, Shironouchi, Nagara, Gifu-shi, Gifu)

Fig. 5 Paper chromatogram of metal ions

Solvent: Ammonium sulfide solution, colorless; 1: Sb, Sn and As; 2: Ni and Co (tailing); 3: Cu, Pb, Bi, Cd, Cr, Hg, Fe, Ni, Co and Mn

Metal ions whose sulfides develop color were separated from each other by paper chromatography using a solution of ammonium sulfide (commercial reagent, JIS first class grade chemical) as a developing solvent.

Antimony, tin and arsenic ions migrated with the solvent as their thionates, whereas other ions remained at the original point as their sulfides. Therefore ions of antimony, tin and arsenic were separated from other metal ions by a solution of ammonium sulfide (colorless).

It is rather difficult to separate tin from antimony by paper chromatography. However the separation was completed by using a mixed solution of ammonium polysulfide and pyridine, regardless of their oxidation numbers.

The sample solution contains 5 mg of each metal ion in 1 ml of 6 N HCl.

One microliter of the sample solution was spotted with a capillary tube 1 cm apart from the end of filter paper (Toyo Roshi, No. 50).

The paper was developed up to 5 cm by the ascending technique for 30 minutes. The volume ratio of ammonium polysulfide to pyridine was 2 : 3. The paper was dried at room temperature, and then the spots

of antimony and tin appeared as their sulfides. The R_f values of antimony(III, V) and tin(II, IV) are 0.28 and 0.94.

Arsenic can be separated from tin by the same procedure as antimony separated from tin. The R_f values of arsenic(V), arsenic(III) and tin(II, IV) are 0.12, 0.36 and 0.94, respectively.

When a small amount of 2,4,6-collidine was added in the solvent, antimony can be separated from arsenic. The sample solution contains 2 mg of antimony(III, V) with tin(II, IV) and 5 mg of arsenic(III, V) as each metal ion in 1 ml of 6 N HCl.

The paper was developed up to 7 cm by the ascending technique for 60 minutes. The solvent used was ammonium polysulfide, pyridine and 2,4,6-collidine in a 35 : 55 : 10 volume ratios. The spot of antimony was in contact with that of arsenic(III) but can be distinguished by their color of sulfides.

Consequently, a mixed solution of ammonium polysulfide and pyridine was effective for the paper chromatographic separation of antimony, tin and arsenic ions.

(Received Aug. 23, 1973)

加熱食塩を用いる二酸化イオウと硫酸ミストの分別定量

吉森 孝良*, 野々村 誠**

(1973 年 8 月 31 日受理)

硫酸ミストは加熱食塩と反応して塩化水素ガスを生ずるが、二酸化イオウは事実上反応しないことを利用して、二酸化イオウと硫酸ミストとを分別定量した。

一定量の硫酸ミストは硫酸水素カリウム標準溶液一定量を、電気炉で 800°C まで徐々に加熱分解して発生させた。二酸化イオウ源としては標準ガスを用いた。

まず、硫酸ミストの吸収剤について検討した結果、適当といわれている 80% イソプロピルアルコール水溶液は推奨できず、1% 過酸化水素水と Fig. 1 の静電集じん装置を組み合わせたものが最も適当であった。

硫酸ミストと二酸化イオウとの混合物を 500°C に加熱した食塩と反応させた結果、ミストの 90.4% と、二酸化イオウの 3.3% とが塩化水素ガスに置換した。二酸化イオウ含量が少ないときは、その転化率は無視できた。

この方法を実際に鉍石焼結炉とボイラー加熱炉の排ガス分析に応用した。

1 緒 言

大気汚染成分であるイオウ酸化物のうち、二酸化イオウ

ウは水に溶けやすく、その定量は比較的容易であるが、ミスト状のものは水に吸収されにくく定量が困難である。また、排ガスにおいても硫酸ミストの処理は必ずしも容易ではない。

一般に煙道排ガス中の三酸化イオウは、全イオウ酸化物の 1~5% であるといわれている。また、大気中で

* 東京理科大学工学部：東京都新宿区神楽坂 1-3

** 現在 東京都立工業技術センター：東京都北区西ヶ丘 3-13-10