(日本女子大学*) (昭和 29 年 5 月 8 日受理)

電 気 ク ロ マ ト グ ラ フ 法 (第 6 報)

緩衝液のイオン濃度変化による移動度およびイオンの移動帯の長さの変化

牧 正 文

Electrochromatography. VI.

MASAFUMI MAKI

(Japan Women's University)

The Changes of the Mobility of Ion and the Length of Band on the Filter Paper with the Change of Ionic Concentration of Buffer Solution.

The effect of mobility of Ba^{++} , Hg^{++} , Fe^{+++} and Pb^{++} in filter paper (Toyo filter paper No. 3 $2 \times 50 \text{ cm}$) saturated with $\text{HCl}-\text{CH}_3\text{COONa}-\text{NaCl}$ buffer solution is investigated by changing the concentration of NaCl within the range of $0 \sim 0.5 \text{ Mol}$; the mobility of Ba^{++} remain practically unchanged by increasing the concentration of NaCl , that of Fe^{+++} increased, that of Pb^{++} decreased, while that of Hg^{++} formed a complex ion with Cl^- and increased its mobility toward the anode. The effect of changing of cationic concentrations of buffer solution to $0.04 \sim 0.265 \text{ Mol}$ is investigated by measuring the average length of migration band of ions which are spotted on the paper each 0.04 cc of the concentration of 0.4 equivalent per liter; a linear relationship is found between the reciprocal number of the cationic concentration in buffer solution and average length of migration band, in which the positions of straight lines of Ni^{++} , Co^{++} , Ba^{++} , and Al^{+++} are found in approximately the same and their average value is expressible in a straight line: $y \approx 5/c + 16$, where y = average length in mm of migration band; C = cationic concentration in Mol in buffer solution. By using Ba^{++} as a sample, the relation between ionic concentration of Ba^{++} and average length of migration band is investigated and found that the relationship is expressible in a straight line under a definite condition; it is possible to estimate a small amount of Ba^{++} from an average length of migration band.

(Received May 8, 1954)

緒 言

水溶液中におけるイオンの移動度は、通常イオン濃度の増大と共に、イオン間の相互作用等によって減少する。電気クロマトグラフ法の場合には濾紙に飽和された電解質のイオン中を、試料イオンが移動するので、異種イオン間の作用が起り上の場合とやや異っている。また電解質のイオン濃度の変化によって、試料イオンの濾紙への吸着も変化し、また錯イオン形成のさいはその平衡が変化すると考えられる。著者はこのイオン濃度の試料イオンの移動度におよぼす影響および移動帯の長さに対する影響を検討した。

なお後者の研究から、試料イオンの定量をその移動帯の長さを測定することにより、おこない得ることが推察されたので、 Ba^{++} について確めた結果予想の如く、上法で定量可能なことを認めたのであわせてここに報告する。

緩衝液のイオン濃度のイオンの移動度におよぼす影響
濾紙に飽和させた電解質溶液のイオン濃度の試料イオンの移動度に対する影響を調べるために、 $2N\text{HCl}$ 5 cc , $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.68 g を水に溶解して 1 l にした緩衝液に、 NaCl を種々の割合に添加して、 pH を一定に保

ちながら食塩濃度を変化せしめた各種の溶液をそれぞれ飽和させた濾紙 (東洋濾紙 No. 3, $2 \times 50 \text{ cm}^2$ 以下同じ) に試料イオン 0.005 cc をつけ、 200 Volt で 2 時間移動させて、その移動度を測定した。試料イオンとしては、 0.038 M の Ba^{++} , Hg^{++} , Fe^{3+} , Pb^{++} (硝酸塩) の 4 イオンを対照とし、食塩濃度を $0 \sim 0.5 \text{ Mol}$ に変化させた場合の各イオンの移動度の変化は第 1 図の如くである。

Ba^{++} の移動度は食塩濃度によって余り影響をうけないが Pb^{++} は Cl^- 濃度の増大と共に、次第に移動度が減少し、 Fe^{3+} は反対に次第に増加する。 Pb^{++} と Fe^{3+} との曲線は、食塩濃度 0.4 Mol 附近で交叉しているから、その前後では分離順位が逆転する。 Hg^{++} は Cl^- と錯イオンをつくると考えられるが、 Cl^- 濃度の増大と共に、陽極に向かって移動度が次第に増大する。

上の例に示した如く、緩衝液の食塩濃度はイオンの移動度に対して変化を与えるから、一般に電気クロマトグラフ法における分離においては、緩衝液のイオン濃度の変化による分離状況の変化について考慮を払う必要がある。

なお上の結果については、イオン間の作用の変化による移動度の変化および濾紙への吸着の変化による影響等が考えられるが、現在のところ簡単には理論的に説明で

* 東京都文京区高田豊川町

きないようである。

第1図 緩衝液の NaCl 濃度のイオンの移動度に対する影響

平均実験温度（各 NaCl 濃度毎の実験の平均実験温度） $9 \pm 3^\circ\text{C}$.

Ba⁺⁺ については、移動度の温度係数を 2.7%¹⁾ として温度 9°C に補正。他のイオンも一応上と同じ温度係数として補正。

実験で結んでない○印のみの点は補正していない値。

緩衝液のイオン濃度の移動帯の長さにおよぼす影響

濾紙に飽和させた電解質のイオン濃度が変化した場合の試料イオンの移動帯の長さに対する影響を調べた。

まず一定のイオン濃度の電解質で飽和された濾紙につけた試料イオンが移動してゆく状況を詳細に観察した。1例として、 $2N\text{HCl } 5\text{cc}$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O } 0.68\text{g}$ を水に溶解して 1 l にした緩衝液の 600 cc に $\text{NaCl } 5.28\text{g}$ を加えた溶液を 300 cc 宛両極液に用い、同液で飽和させた濾紙の原点に $0.2M$ 硝酸バリウム水溶液 0.04cc をつけ、200 Volt で移動させ、一定時間毎に濾紙を 1 枚宛とりだして直ちに顕色し、その移動帯の先端と後端の移動速度を調べた。この実験の要領はほぼ第 2 報¹⁾ と同じである。各移動時間に対して、先端および後端の移動距離を画くと第 2 図の通りで、先端はほぼ一定速度で進行するが、後端は最初遅れ、やがて先端と同じ速度に到達し、平行に進むようになる。なお電圧を 400 Volt, 600 Volt にあげた場合もおこなったが、上と同じ傾向がみられた。

第 2 図において、その移動帯の“平均長”（ここでは移動帯の面積を、濾紙の巾でわった値を平均長なる言葉で表現した。）を各移動時間毎に目盛ると、図の C の如くで、

ある一定時間後に移動帯の平均長が一定になることが認められる。

第2図 Ba⁺⁺ の移動帯の進行状況 (No. 54)

上の実験を緩衝液のイオン濃度を变化せしめながらおこなった。緩衝液として、 $2N\text{HCl } 5\text{cc}$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O } 0.68\text{g}$ を水に溶解して 1 l にした溶液 (pH 2.5) に種々の割合に NaCl を添加し、陽イオン濃度、即ち Na^+ 濃度と H^+ 濃度の和を 0.04, 0.065, 0.115, 0.165, 0.215, 0.265 Mol と変化せしめ、一定時間毎に移動帯の平均長を測定し、イオン濃度との関係を調べた。1例として、試料として約 $0.4N$ の硝酸アルミニウム水溶液 0.04cc を上記緩衝液で飽和させた濾紙につけて 200 Volt でおこなった実験結果は第 3 図に示す如くで各イオン濃度に対して No 72', 73', 74', 75', 76', 77' の曲線が得られる。（図の平均実験温度とは各番号毎の実験の平均温度の意。以下同様）

第3図 緩衝液のイオン濃度を变化させた場合の Al^{3+} の移動帯の変化

（イオン濃度は陽イオン濃度でしめす）

これを見ると、前の如く移動帯平均長の一定になる区間がみられるが、イオン濃度の増大とともに、この区間が長くなり、かつこの一定値をしめす移動帯平均長が減少してくる。

陽イオン濃度の逆数に対して、この一定値をしめす移動帯平均長を目盛ると第 4 図の如く直線上にのってく。

第4図 緩衝液の陽イオン濃度と移動帯平均長との関係

これと同じ実験を各 0.2 M の硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸バリウム水溶液 0.04 cc を試料としておこなって得た結果は第4図に示す通りで、これらはいずれも直線上にのってくる。かつこれらの直線はすべて、図上にほぼ同じ位置にのってくるが、この平均は

$$y \approx 5/c + 16 \quad \text{ただし } y: \text{移動帯平均長 mm} \\ c: \text{陽イオン濃度 Mol}$$

なる直線であらわされる。

この移動帯平均長が一定の区間においては、緩衝液で飽和された濾紙上における試料イオンに関する平衡状態が考えられるから、この点から上記の移動帯平均長と陽イオン濃度の逆数との直線関係の理論的裏付けが導きだされると思うが、この点は更に検討中である。

試料として 0.2M 硝酸銅 0.04 cc を用いて上と同じ実験をおこなった結果を同じく第4図に示すが、この場合は $1/c$ の大きな点、すなわち陽イオン濃度の小さい点では図の如く直線関係からはずれてくる。

第5図 Pb^{2+} の移動時間に対する移動帯平均長の変化 (イオン濃度は陽イオン濃度でしめす)

また 0.2M の硝酸鉛 0.02 cc を用い上述の Al^{3+} の場合と同じ実験を行ったが、第5図に示すように、上と同じ実験条件の下では、移動帯の長さが一定になる区間を見出し得なかった。

定量について

上の如く一定のイオン濃度の電解質を飽和させた濾紙の原点につけた試料イオンが移動してゆくうちに、平衡状態に達して移動帯平均長が一定になると考えると、平衡状態の区間内では濾紙上で試料イオンがほぼ一様の濃度に展開され、したがって、試料濃度と移動帯平均長とが正比例することが推察される。そこである一定の緩衝液を用いておこなったときの移動帯平均長が一定になる時間区間を、予め前述の第3図の如き方法で確かめておき、この区間内で試料イオン濃度とその移動帯平均長との関係を調べた。すなわち試料として、0.05~0.3 M の種々なる濃度の硝酸バリウム溶液 0.1 cc を緩衝液で飽和させた濾紙の原点 (原点は本報ではすべて濾紙の陽極側の1端より 18 cm の点で、なお同端より 10.5 cm の点を装置のクロールベンゾール浴の端にくるようにしてある²⁾) につけて 300 Volt で移動させた結果は第6図の如くで、0.05~0.3 Mol の範囲内で試料濃度と移動帯平均長との間には予想の如く直線関係がみられた。

第6図 Ba^{2+} の試料濃度とその移動帯平均長との関係

- No. 60 緩衝液の陽イオン濃度 0.2Mol
平均実験温度 15°C
- No. 65' 同上 0.1 同上 15°C
- ◎ No. 65'' 同上 0.1 同上 13°C

第6図において、No. 60 は 3.5 M 酢酸 3.5 cc, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 27.2 g を水に溶解して 1 l にした緩衝液 (pH 5.7; 陽イオン濃度約 0.2 Mol) を用いた結果で、No. 65', 65'' は上の緩衝液を 2 倍に希釈した場合 (pH 5.8, 陽イオン濃度約 0.1 Mol) における結果である。(No. 65', 65'' は同じことを 2 度行って再現性をみた)

上述の如く、試料濃度と移動帯平均長は直線関係をしめすから、 Ba^{2+} の微量をその濾紙上の移動帯平均長の測定により、簡単に定量することができる。

本法によれば、混合イオンの分離、定量が同時に可能であると考えられ、また同時に多数の試料の定量を行い得る可能性がある。

総 括

1) 濾紙に飽和させた $\text{HCl}-\text{CH}_3\text{COONa}-\text{NaCl}$ 緩衝液の食塩濃度を $0\sim 0.5 \text{ Mol}$ の間で変化させ、 Ba^{++} 、 Hg^{++} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{++} の移動度に対する影響を測定した。 Ba^{++} の移動度は食塩濃度の増大により余り変化しないが、 Fe^{3+} は増大し、 Pb^{++} は減少し、 Hg^{++} は錯イオンをつくって陽極側に向い移動度が増大した。

2) 緩衝液の陽イオン濃度の逆数と移動帯平均長との間に直線関係の存在することを見出し、 Ni^{++} 、 Co^{++} 、 Ba^{++} 、 Al^{3+} については、それらの直線はほぼ同じ位置をしめ、平均として

$$y \approx 5/c + 16 \text{ なる直線であらわされる。}$$

ただし y : 移動帯平均長 mm , C : 陽イオン濃度 Mol

3) Ba^{++} について実験をおこなった結果、試料イオン濃度とその移動帯平均長の間には本文にしめされるように、ある範囲内で直線関係が成立し、 Ba^{++} の微量をその移動帯平均長から定量することが可能である。

本研究に対して御指導、御助言を戴いた東京工業大学教授植村琢先生、同岩崎岩次先生、金沢大学柴田村治博士に厚く感謝します。

(昭和29.4.3 日本化学会第7年会講演)

文 献

- 1) 牧: 分析化学 **3**, 311 (1954).
- 2) 文献¹⁾ の装置の点等参照

(大阪工業技術試験所*) (昭和29年5月22日受理)

ウ ラ ン の 分 離 と 定 量

椿 勇

Separation and Determination of Uranium

ISAMU TSUBAKI

(Osaka Industrial Technical Research Institute)

U^{6+} can be separated from U^{4+} as the latter gives precipitate with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Heretofore, the separation of U from Fe is carried out with the use of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ or cupferron and this method is to precipitate out the Fe, but it is unsuitable to apply on sample containing large amount of Fe and small amount of U, on the other hand, reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} and U^{6+} to U^{4+} causes the precipitation of U with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and these are separated each other. In the gravimetric estimation of U by precipitation with the addition of NH_4OH , the formation of precipitate is not possible unless large quantities of NH_4Cl is added, while the formation of precipitate is not possible unless large quantities of NH_4Cl is added, while the formation of precipitate is possible without NH_4Cl when U^{6+} is previously reduced to U^{4+} . Since U^{4+} is oxidizable on heating in the presence of air, its titration with KMnO_4 should be carried out below 25°C . Dissolving of U_3O_8 (or $2\text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$) in a solution of NH_4VO_3 in H_2SO_4 in the presence of air causes the reduction of V^{5+} by U^{4+} to V^{4+} which is stable in the presence of air and titrable with KMnO_4 solution, therefore, volumetric estimation of U_3O_8 is possible.

(Received May 22, 1954)

I 炭酸アンモニウムによる四価ウランと六価ウランの分離

六価ウランと四価ウランの分離法としては従来クツフエロンまたは弗化ナトリウムによって四価ウランのみを沈澱させて分離する方法がある。しかしウランは六価の時にはアンモニアで沈澱するが炭酸アンモニウムでは沈澱しないという恐らく他の元素で例を見ない特異な性質をもっているが、四価の時は何れでも沈澱するので、ウランの分析では始終使用するもっとも手近な炭酸アンモニウムによる分離を試みた。

試料としてメルク製硝酸ウラニル $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を硫酸塩に換えて六価ウランの試料となし、またこの一部をとり炭酸ガスで置換した還元器内で亜鉛アマルガムで還元し、一部生じた三価ウランは空気を入れて振盪し

* 大阪府池田市才田町

て酸化し、全部四価としこれを四価ウランの試料とした。この六価と四価のウラン溶液を第1表の如く混合し、これを炭酸アンモニウムで中和すると沈澱が出来るから濾別し炭酸アンモニウム溶液で洗滌した。

その濾液は弗化ナトリウムで沈澱せず、また稀過マンガン酸カリウム一滴を加えても微紅色がつくので四価ウランは存在しないことになり、従って全部沈澱したことになる、一方沈澱の方は硫酸に溶解し、加熱して吸着した炭酸アンモニウムを除去し、アムモニアで中和して黄血塩溶液を滴加すると何の変色もない場合と微褐色を帯びる場合がある。前の場合は六価ウランは全然沈澱せず全部濾液に行ったことになるから、全部沈澱した四価ウランと完全に一回で分離出来たことになり、後の場合は四価ウランが炭酸アンモニウムにより膠状に沈澱して微量の六価ウランを吸着したものと考えられる。この後の場