報 文

(日本女子大学*) (昭和29年10月20日受理)

電 気 ク ロ マ ト グ ラ フ 法 (第11報)

濾紙上の移動帯の長さより微量の Ba^{2+} , Al^{3+} の定量

牧 正 文

Electrochromatography. XI.

Quantitative Analysis of Small Amounts of Ba^{2+} and Al^{3+} by the Length of Band on the Filter Paper

MASAFUMI MAKI

(Japan Women's University)

It was found that the concentration of sample and its average length of migration band are proportionally related when electric potential was applied at each end of a piece of filter paper saturated with buffer solution with a spot of Ba^{2+} or Al^{3+} and allowed to migrate until the length of migration band reached at a definite value, and quantitative determination of a small amount of Ba^{2+} or Al^{3+} was possible by measuring the length of migration band. Quantitative determination of Ba^{2+} was made with ca. $\pm 10\%$ error by placing 150~1500 γ of Ba^{2+} on a filter paper saturated with AcOH-AcONa buffer solution having ionic strength 0.033~0.05. Similarly, 25~500 γ Al^{3+} was estimated with ca. $\pm 10\%$ error by using HCl-AcONa buffer solution. The result showed that the higher the concentration of Al^{3+} , slightly longer was the average length of migration band, even when the total amount of Al^{3+} applied on the filter paper was the same. It was suggested to use the filter paper width less with for microanalysis.

(Received October 20, 1954)

緒 言

既に第6報¹⁾において、緩衝液に飽和させた濾紙の原点に微量の Ba^{2+} を附着せしめて、濾紙の両端に電圧をかけて移動せしめるときに、濾紙上の Ba^{2+} の移動帯はある一定の移動時間の区間においては、その長さが一定であり、この区間においては Ba^{2+} の濃度とその長さが正比例するので、濾紙上で移動帯の長さを測定して微量の Ba^{2+} を定量することが可能であることをのべた。本報においては、更に Ba^{2+} の定量可能な最小限を検討すると共に、精度、再現性についても確かめるため、 Ba^{2+} の種々なる濃度の試料について実験をおこなった。なお Al^{3+} についても同じような実験を試みた。

1. Ba^{2+} の定量

濾紙(東洋濾紙 No. 3, $2 \times 50 \text{ cm}^2$, 以下 Al^{3+} の場合も同じ)に緩衝液として、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を飽和せしめた。第6報¹⁾でのべたように、移動帯の長さと緩衝液のイオン強度とは反比例するから、濾紙に附着される Ba^{2+} の量が減少する程、イオン強度を減少させてやれば、測定する移動帯の長さを適当にすることが出来る訳である。第1表に種々なるイオン強度のもとでおこなった、 Ba^{2+} の定量の実験条件をしめし、その濾紙上の移動帯平均長(第6報にのべた如く、移動帯の面積を濾紙巾でわった値)の時間変化および Ba^{2+} の濃度と移動帯平均長との関係を第1~4図にしめす。

1例として実験番号 No. 110', 111', 112' の一連の実験について説明すると(第1表, 第2図参照)はほぼ 0.1 M の硝酸バリウム水溶液をつくり、これを順次正確に希釈して 0.02~0.1 M の試料溶液(各試料の相対濃度が正確)をつくり、その最小量 0.02 M 溶液 0.1 cc を濾紙に附着せしめた場合(原点は Ba^{2+} , Al^{3+} いずれも濾紙の陽極側端より 18 cm)の移動帯平均長の移動時間による変化は、第2図にしめす如く、一定時間後にはほぼ移動帯平均長は一定になる。また最大量 0.1 M 0.1 cc を附着せしめた場合は、同じく No. 111' の如くなり、移動帯長の一定になる時間は No. 110' の場合より遅れる。し

第 1 図

* 東京都文京区高田豊川町

第1表 Ba^{2+} の定量の実験条件

No	試料	極		液		電圧 V	移動時間 hr min	実験温度 °C
		組	成	イオン 強度	pH			
104	0.01, 0.025, 0.05, 0.065, 0.085, 0.1M Ba^{2+} 各 0.1 cc	11	中に $NaAcO \cdot 3H_2O$ 27.2 g, 3.5M $HAcO$ 3.5 cc を含む (Buffer A と仮稱) Buffer A を 4 倍に稀釈して用いる	0.05	5.8	400	1.30	21.7~24.3
106	同上		Buffer A を 6 倍に稀釈	0.033	同上	同上	同上	21.0~20.5
110'	0.02 M Ba^{2+} 0.1 cc		Buffer A を 4 倍に稀釈	0.05	—	200		24.1~24.4
111'	0.1 M Ba^{2+} 0.1 cc	同上		同上	—	同上		23.4~23.7
112'	0.02, 0.05, 0.065, 0.085, 0.1 M Ba^{2+} 各 0.1 cc	同上		同上	—	同上	2.35	23.0~23.5
116	0.1 M Ba^{2+} 0.1 cc	同上		同上	—	同上		18.5~21.1
117	0.02, 0.035, 0.05, 0.065, 0.1 M Ba^{2+} 各 0.1 cc	同上		同上	—	同上	2.50	18.0~20.5
119	0.06 M Ba^{2+} 0.1 cc	同上		同上	—	同上		20.6~21.3
120	0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 M Ba^{2+} 各 0.1 cc	同上		同上	—	同上	2.40	19.7~20.5
121	同上	同上		同上	—	同上	2.40	20.0~20.6
129	0.01, 0.02, 0.035, 0.05, 0.065 M Ba^{2+} 各 0.1 cc		Buffer A を 6 倍に稀釈	0.033	—	同上	2.55	21.5~22.7

第 2

図

第 3

図

たがって最大量で移動帯の長さが一定になる移動時間をもって、種々の濃度の試料について実験をおこなえばよい訳である。No. 112' は No. 111' において移動帯平均長

が一定になった時間 2 hr 35 min で移動させた場合の Ba^{2+} の濃度と、その移動帯平均長との関係であるが、ほぼ直線状になっていて、この範囲の量の Ba^{2+} が定量可能なることをしめしている。濾紙上の移動帯の前端は非常に明瞭にでるが、後端は少しぼける。したがって移動帯の長さの測定に当って誤差の原因となるのは後端の測定である。緩衝液のイオン強度が減少する程、移動帯の後端のぼけ方が大きくなるからこの点からイオン強度の最小限がおさえられる。大凡イオン強度が 0.03 以下では後端のぼけ方が大きくなり、測定の誤差が大きくなって具合が悪くなる。イオン強度 0.033~0.05 で濾紙に附着せる 0.01~0.1 M Ba^{2+} 0.1 cc (すなわち Ba^{2+} として 137~1370 γ) が大凡 10% 以内の誤差で測定されると考える。なお同じような実験でも実験番号が異ると必ずしも値が正確に一致しない (たとえば No. 112' と No. 117)

が、これらは実験温度の相違、および各実験装置が非常に厳密な再現性を与えるには不備なる点等に帰せられると考えるが、各実験番号毎の試料濃度とその移動帯平均

第 4 図

長との直線関係は非常によく成立しているの、実際の定量には、同じ装置の一実験において既知濃度の試料を1部の濾紙に附着せしめて同時に未知試料と移動させて比較すれば難はない訳である。

2. Al^{3+} の定量

実験方法はほとんど Ba^{2+} の場合と同じで、ほぼ 0.2 M の硝酸アルミニウム水溶液をつくり、これを正確に順次稀釈した各濃度の Al^{3+} の水溶液試料をつくり、これを濾紙に附着せしめて、種々のイオン強度において実験をおこなった。第2表、第5～9図及び第10図参照。

Ba^{2+} の場合と異なる点は Al^{3+} の移動を速くするため、

やや酸性の塩酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用い、かつイオン強度は Ba^{2+} の場合よりも高いものを用いている。緩衝液のイオン強度 0.088～0.2 で 0.06 M Al^{3+} 0.015 cc ～0.2 M Al^{3+} 0.1 cc (Al^{3+} として 24～540 γ) がほぼ 10 % 以内の誤差で定量されると考える。

3. 試料附着容積の影響

0.05 M Al^{3+} 0.1 cc, 0.1 M Al^{3+} 0.05 cc, 0.15 M Al^{3+} 0.033 cc, 0.2 M Al^{3+} 0.025 cc, 0.3 M Al^{3+} 0.0167 cc, 0.4 M Al^{3+} 0.0125 cc (いずれも Al^{3+} として 135 γ) と附着せしめ、全 Al^{3+} 量は一定なるも、附着容積を 0.1 ～0.0125 cc と変化せしめて（従って試料濃度は 0.05～0.4 M と変化する）その影響を調べた。第3表、第10図参照。

第 11 図の移動時間と移動帯の平均長との関係からわかるように、試料の濃度が高くて附着量の少い No. 161, No. 164 では移動の始めには移動帯の長さは、試料濃度が低く、附着量の多い, No. 162, No. 165 より短いが、移動帯の長さが一定になった場合には反って長くなる。移動帯長が一定になる移動時間において頭書の各濃度の試料についてその移動帯の平均長を測ると試料濃度の減少と共に僅かながら移動帯平均長が減少する。

総 括

1) 緩衝液を飽和させた濾紙（東洋濾紙 No. 3, 2×50 cm^2 ）上に微量の Ba^{2+} あるいは Al^{3+} を附着せしめて、

第2表 Al^{+++} の 定 量 の 実 験 条 件

No.	試 料	極 液		電 圧 V	移動時間 hr min	実験温度 °C
		組 成	イオン 強 度 pH			
136	0.03, 0.06, 0.1, 0.13, 0.15, 0.18, 0.2 M Al^{3+} 各 0.1 cc	1 l 中に 2 N HCl 10 cc, 2 N NaAcO 10 cc を含む (Buffer B と仮稱) Buffer B に NaCl 9.35 g を添加	0.2 2.3	200	4.20	14.5～19.1
147	0.03, 0.1, 0.13, 0.15, 0.18 M Al^{3+} 各 0.05 cc	1 l 中に 2 N HCl 20 cc, 2 N NaAcO 10 cc を含む (Buffer C と仮稱) Buffer C の 5 倍稀釈液 1 l に NaCl 9.35 g 添加	0.172 —	200	2.55	23.0～26.3
159	0.03, 0.1, 0.13, 0.15, 0.18, 0.2 M Al^{3+} 各 0.05 cc	同 上	同 上 —	同 上	2.18	19.8～25.8
149	0.2 M Al^{3+} 0.05 cc	Buffer C を 5 倍に稀釈 その 1 l に NaCl 5.08 g を添加	0.1 —	同 上		17.8～20.5
150	0.03, 0.06, 0.13, 0.15, 0.18, 0.2 M Al^{3+} 各 0.05 cc	同 上	同 上 —	同 上	3.47	17.2～22.0
152	0.2 M Al^{3+} 0.05 cc	同 上	同 上 —	同 上		22.5～24.0
154	0.03, 0.06, 0.1, 0.13, 0.15, 0.2 M Al^{3+} 各 0.05 cc	同 上	同 上 —	同 上	3.00	22.2～23.2
176	0.23 M Al^{3+} 0.015 cc	Buffer C を 5 倍稀釈, その 1 l に NaCl 4.45 g 添加	0.088 —	同 上		19.5～21.2
177	0.06, 0.1, 0.13, 0.15, 0.2, 0.23 M Al^{3+} 各 0.015 cc	同 上	同 上 —	同 上	2.35	19.0～21.7
178	0.06, 0.1, 0.13, 0.15 M Al^{3+} 各 0.015 cc	同 上	同 上 —	同 上	同 上	19.0～21.7

第 5 図

第 6 図

第 7 図

第 8 図

第 9 図

(No. 154) 顕色 Alizarine alcohol soln., NH_3 .
第10図 Al^{3+} 移動帯の濃度と長さとの関係

第3表 試料附着量の影響

No.	試料	極液			電圧 V	移動時間 hr min	実験温度 °C
		組成	イオン強度	pH			
161	0.4 M Al^{3+} 0.0125 cc	Buffer C の 5 倍稀釈液 1 l に NaCl 5.08 g を 添加	0.1	—	200		20.2~21.8
162	0.05 M Al^{3+} 0.10 cc	同上	同上	—	同上		19.8~21.8
163	0.4 M Al^{3+} 0.0125 cc 0.3 M Al^{3+} 0.0167 cc 0.2 M Al^{3+} 0.025 cc 0.15 M Al^{3+} 0.0333 cc 0.1 M Al^{3+} 0.05 cc 0.05 M Al^{3+} 0.1 cc	同上	同上	—	同上	2.55	19.8~22.3
164	0.4 M Al^{3+} 0.0125 cc	同上	同上	—	同上		20.5~22.2
165	0.05 M Al^{3+} 0.1 cc	同上	同上	—	同上		19.6~22.0
166	No. 163 に同じ	同上	同上	—	同上	3.30	19.8~23.2

第 11 図

濾紙の両端に電圧をかけて、移動帯の長さが一定になる時間迄移動させると、濃度と移動帯の平均長とが比例関係にあり、 Ba^{2+} あるいは Al^{3+} の微量をその移動帯の長さを測定して定量可能なることを認めた。

2) Ba^{2+} の場合には、イオン強度 0.033~0.05 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を飽和させた濾紙上で約150~1500 γ の Ba^{2+} が約 10% 以内の誤差で定量される。

講演)

本研究に御指導御助言を戴いた、立教大学教授兼任在任日本館々長植村琢先生、東京工業大学教授岩崎次先生、金沢大学柴田村治博士に厚く感謝致します。

文 献

1) 牧：本誌，4，74 (1955)。

(昭和29年9月18日日本化学会常会

(京都薬科大学分析化学教室*)

(昭和30年1月21日受理)

ベリリウムの分析化学的研究 (第16報)

秋 山 知 行

Chemical Analysis of Beryllium. XVI.

TOMOYUKI AKIYAMA

(Kyoto College of Pharmacy)

For separation of each component of Fe, Al and Mn from beryllium salt solution, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution is added to precipitate FeS and MnS , then treated with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution to precipitate $\text{Al}(\text{OH})_3$, and the filtrate is used for precipitation of $\text{Be}(\text{OH})_2$ by usual method to be determined as BeO . In the presence of Fe and Al, Be is precipitated as hydroxide together with them, concentrated by adding a small amount of glacial acetic acid in order to form each of their basic acetate, extracted with CHCl_3 , washed with water, evaporated to dryness, the $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ is taken up with water, the Fe is removed by Moser and Rothe methods, and the residue is determined as BeO . Good result is obtained by this method. The method of formation of basic acetate by use of Na acetate is unsatisfactory as the Be is always coprecipitated with iron salt. (Received January 21, 1955)

1. 炭酸アムモニウムによる Al, Fe 共存時の Be 分離定量

水酸化アルミニウムならびに水酸化ベリリウムを炭酸アムモニウム溶液で処理すると、後者は炭酸アムモニウムベリリウムとなって溶解し、前者が不溶性のままに止まることは既に Vau Quelin¹⁾ が発見している。しかしこれを実際に用いる場合は種々論議されている。Hofmeister²⁾ はベリリウムならびにアルミニウム塩含有液に密閉器中で炭酸アムモニウム液を加えて振盪しながら数日間放置して生じた $\text{Al}(\text{OH})_3$ を濾別し濾液を酸性にするか加温するかして $\text{Be}(\text{OH})_2$ を析出させて分離を行っている。他方 Haber 等³⁾ は炭酸アムモニウムの分離のため炭酸瓦斯ならびにアムモニアを生じ $\text{Al}(\text{OH})_3$ が完

全に不溶性に止まるとは限らぬと主張している。又他方 Britton⁴⁾ は常に $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中に $\text{Be}(\text{OH})_2$ が共沈し不確実であるとしている。これを支持するものには、Wunder, chéladzse ならびに Glassmann, Joy, Rivot 等⁵⁾ がある。すなわち諸家による結論は一貫していない。それ故著者は別箇にその研究を行なった。

実験の部

I 基本法について

硝酸ベリリウム液 10 cc (BeO として 56.2 mg) と硫酸アルミニウム液 10 cc (Al_2O_3 として 62.8 mg) の混液に水を加えて全容を 70 cc とし常温で 2 N- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 液 35 cc を加えて一夜放置する。生じた $\text{Al}(\text{OH})_3$ 並に少しく共沈した $\text{Be}(\text{OH})_2$ を 4 N-HCl 少量に溶解させ水を加えて 70 cc とし前操作を三回反覆する。此時の前後

* 京都市東山区山科御陵中内町