オキシソル溶液：和光純薬製特級オキシソル 5g をクロロフォルム 100 ml に溶解した。

2.3 食塩溶液からカルシウム、マグネシウムの分離条件の考察

交換，溶出操作はバッチ法で行うため樹脂と液の接触時間が問題となるので，まず交換速度をしらべてみた。カルシウム，マグネシウムの一定量を各濃度の純食塩溶液に添加し，これに樹脂約 10 g を加えて攪拌反応したのち濾紙で濾過し水洗後（洗滌によって捕捉されたイオンが加水分解をおこして流出することはない）濾液中のカルシウム，マグネシウムを定量して捕捉率を測定した。この結果は Table 1 のとおりで約 30 分の攪拌で濾液中にカルシウム，マグネシウムは存在せず完全に捕捉された。

Table 1 Velocity of exchange

Conc. of NaCl (N)	Agitation (min)	Adsorption (%)	
		Ca	Mg
5.44	60	100	100
"	30	"	"
"	20	"	98
"	10	98	"
2.72	60	100	100
"	30	"	"
"	20	"	98
"	10	"	"
0.00	40	"	100
"	30	"	"
"	20	"	"
"	10	"	"

次にカルシウム，マグネシウムと交換した樹脂からこれらの溶出速度をしらべてみた。Table 1 のうち 100% 捕捉した場合の樹脂に 1N 塩酸，0.5N 塩酸をそれぞれ約 50 ml 加えてふたたび攪拌して離脱せしめ，これを濾紙で濾別して濾液中のカルシウム，マグネシウムを定量した。この結果は Table 2 のとおりで 0.5N 塩酸でも約 10 分の攪拌で完全に溶出する。溶出液の酸濃度はうすい方が後の定量で便利であるので溶出液は 0.5N 塩酸約 50 ml を使用することにした。

以上の条件で蒸留水，飽和食塩溶液にカルシウム，マグネシウムの一定量を添加して定量した結果は Table 3 のとおりでいずれも満足な結果を得た。

2.4 妨害イオンの除去法

この樹脂は EDTA と同様にカルシウム，マグネシウム以外の金属イオンも捕捉するのでキレート滴定法を適

Table 2 Velocity of elution

HCl used		Agitation (min)	Elution (%)
Conc. (N)	Volume (ml)		
1.0	50	5	95
"	"	10	100
"	"	15	"
0.5	"	10	"
"	"	20	"

Table 3 Determination of Ca, Mg

Taken (mg)		Found (mg)		Error (%)		Remarks
Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	
1.00	5.00	1.05	5.00	+5.0	0.0	in distilled water
2.00	4.00	1.95	4.00	-2.5	0.0	
3.00	3.00	3.05	2.92	+2.0	-0.7	
4.00	2.00	4.05	1.98	+1.0	-1.0	
5.00	1.00	5.05	1.00	0.0	0.0	
1.00	5.00	1.00	4.85	0.0	-3.0	in sat. NaCl solution
2.00	4.00	1.95	4.00	-2.5	0.0	
3.00	3.00	2.95	2.95	-1.7	-1.7	
4.00	2.00	3.90	2.00	-2.5	0.0	
5.00	1.00	4.85	1.00	-3.0	0.0	

用する場合はこれらを除去しないと終点を不明瞭にする。このため妨害イオンの除去法としてオキシソル-クロロホルム抽出法を用いて検討した。Table 4 のごとくカルシウム，マグネシウムの一定量を含む飽和食塩水 50 ml に一定量の他イオンを添加し，5% 重曹溶液で溶液の pH をほぼ 7 に調節したのちこれを分液漏斗にうつし，全量を約 100 ml に水でうすめてから 5% オキシソル溶液 5 ml を加えて振りカルシウム，マグネシウム以外のオキシソル塩を抽出除去してからクロロフォルム約 10 ml で 2 回振り過剰のオキシソルをふたたび抽出除去する。水層液を少し加熱して残存するクロロホルムを除去し，冷後 2.3 にのべた条件でカルシウム，マグネシウムを再定量した。

この結果キレート滴定の終点は明瞭となり，カルシウム，マグネシウムを損失することなく他イオンを除去す

Table 4 Determination of Ca, Mg in the presence of other ion

Taken (mg)		Added other ion (μg)				Found (mg)		Error (%)	
Ca	Mg	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Ca	Mg	Ca	Mg
5.00	1.00	100	100	100	100	4.95	1.05	-1.0	+5.0
4.00	"	"	"	"	"	3.90	1.05	-2.5	+5.0
3.00	"	"	"	"	"	3.00	1.00	0.0	0.0
5.00	2.00	200	200	200	200	4.90	2.03	-2.0	+1.5
4.00	"	"	"	"	"	3.95	2.15	-1.2	+7.5
3.00	"	"	"	"	"	3.12	2.00	+4.0	0.0
5.00	3.00	300	300	300	300	5.05	3.03	+3.0	+1.0
4.00	"	"	"	"	"	3.95	3.10	-1.2	+3.3
3.00	"	"	"	"	"	2.98	3.10	-0.3	+3.3

ることができた。

2.5 pH による捕捉率の影響

一定量のカルシウム, マグネシウムのおおのについて捕捉の最適 pH を検討した結果は Fig. 1 のとおりである。ただし pH は捕捉後の溶液について測定した。カルシウムはマグネシウムよりもわずかに pH 範囲は大であるがいずれの場合も pH 6~12 の範囲で使用し得ることを認めた。またこの樹脂は加水分解してアルカリ性を呈するから樹脂添加前の試料液の pH が 3~4 位でもよく, カルシウム, マグネシウムが水酸化物などの形で沈澱している際は微酸性になるまで酸を加えて溶解し, この樹脂を加えて捕捉させることもできる。

Fig. 1 Effect of pH on recovery of Ca, Mg

3 分析操作

3.1 水銀法食塩電解液

試料(pH 4.4)の 250 ml をメスシリンダーで 300 ml ポリエチレンビーカーにとり, ただちに樹脂約 10 g を加え, マグネチックスターラーを使用して約 30 分攪拌反応後濾紙で濾別し, 水で洗滌後濾紙上の樹脂を 100 ml ポリエチレンビーカーに射水してうつし, 傾斜して水を除去したのち 0.5N 塩酸約 50 ml を加えてふたたび約 10 分間攪拌反応する。これを濾紙で 250 ml メスフラスコ中に濾過し水でよく洗滌後標線まで水でうすめよく振る。このなかから 100 ml ずつ 2 回とり常法どおりカルシウム (指示薬ドータイト NN) およびカルシウム, マグネシウムの含量 (指示薬ドータイト BT) を 0.01M EDTA 溶液でマイクロビュレットを使用して滴定し両者の差からマグネシウムを求める。この消費量 (ml) をあらかじめ作製したカルシウム, マグネシウム (mg) EDTA (ml) の滴定曲線にあてはめ試料中のカルシウ

ム, マグネシウムを算出した。この場合試料は精製されており妨害イオンは限度以下であるのでオキシニクロロフォルム抽出による除去法は省略したが終点は明瞭であった。このようにして同一試料につき 8 回行った際の本法の精度は Table 5 のとおりである。

Table 5 Precision of the proposed method

	0.01M EDTA(ml)		Deviation from av.(ml)	
	Ca	Mg	Ca	Mg
	3.00	0.61	0.05	0.04
	3.05	0.55	0.10	0.10
	2.91	0.69	0.04	0.04
	2.95	0.54	0.00	0.11
	2.90	0.70	0.05	0.05
	2.90	0.72	0.05	0.07
	2.95	0.65	0.00	0.00
	2.90	0.75	0.05	0.10
Av.	2.95	0.65		
Av. deviation			0.04	0.06
Max. deviation			0.10	0.11
Av. relative deviation			1.36%	9.23%
Max. relative deviation			3.39%	16.92%

3.2 合成試料

特殊な場合として Table 6 のごとき組成の試料を合成し, これに一定量のカルシウム, マグネシウムを加え, 3.1 に述べた操作法で定量してみた。この結果は Table 7 のとおりで多量のアンモニアの共存下でも定量し得ることを認めた。

Table 6 Composition of the synthetic sample

T. NH_3	62.30 g/l
C. NH_3	35.70 "
T. NaCl	298.35 "
CO_2	63.00 "
pH	9.4

Table 7 Analysis of synthetic sample

Added (mg)		Found (mg)		Error (%)	
Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg
1.20	1.20	1.12	1.05	-6.7	-12.5
1.60	1.60	1.50	1.48	-6.2	-7.5
2.00	2.00	1.89	1.80	-5.5	-10.0

4 結 言

濃厚食塩溶液中のカルシウム, マグネシウムをキレート滴定するにあたり, まず妨害イオンはオキシニクロロフォルム抽出法で除去し, また多量の食塩を除去するため選択吸着樹脂を用いて満足な結果を得た。

この操作はキレート滴定の終点を明瞭にするのみでなく、濃縮しても食塩の析出することはないから微量のマグネシウムは炎光法⁶⁾、吸光光度法⁷⁾でも定量可能であり、またカルシウム、マグネシウムの同時定量法⁸⁾も適応できるが、本実験では工場における作業分析の迅速化のためキレート滴定法のみで実験し、またこれで充分に目的を達することができた。

最後にこの樹脂を合成し、種々御教示を賜わった当社第三研究室長小坂勇次郎氏および研究員清水明彦氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) 松井進作, 上田忠雄, 勝又茂: 工化, 59, 588 (1956).
- 2) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 422 (1950).
- 3) O. A. Kenyon, G. Oplinger: *Anal. Chem.*, 27, 1125 (1955).
- 4) 鈴木正巳, 近藤博, 平野四蔵: 本誌, 7, 47 (1958).
- 5) 小坂勇次郎, 清水明彦, 松本隆吉: 東洋曹達研究報告, 2, 47 (1958).
- 6) L. Manna, D. H. Strunk, S. L. Adams: *Anal. Chem.*, 29, 1885 (1957).
- 7) C. K. Mann, J. H. Yoe: *ibid.*, 28, 202 (1956).
- 8) A. Young, T. R. Sweet, B. B. Baker: *ibid.*, 27, 356 (1955).

Separation and determination of calcium and magnesium in concentrated solution of sodium chloride. (Application of selective adsorbent

resin to analytical chemistry. I.) Toshiharu TAKAGI and Hiroshi IMOTO (Toyo Soda Mfg. Co., Ltd.)

A selective adsorbent resin, synthesized by the treatment of Amberlite IR-4B with monochloroacetic acid to attach acetic acid to the resin, was used for separation of a small amount of Ca and Mg in a concentrated sodium chloride solution. Comparatively large amount of slightly acidic or neutral sample is taken, 10 g of the resin added, stirred for 30 min., and the solution is filtered off to separate Ca and Mg in the resin from large amount of sodium chloride. The resin is agitated for about 10 min with about 50 ml 0.5N HCl and the Ca and Mg are liberated from the resin. The effluent is made up to 250 ml and 100 ml and each of this solution is used for determination of Ca and Mg by usual chelate titration with 0.01M EDTA solution. Exchange velocity (Table 1), liberating velocity (Table 2), and the optimum pH for adsorption (Fig. 1) have been investigated.

The ions other than Ca and Mg which are adsorbable by the resin were previously removed by extraction with oxine-CHCl₃ method (Table 4). The result indicated that the end point was very clear as shown in Table 5. Since sodium chloride is removed and the relative concentrations of Ca²⁺ and Mg²⁺ is possible, with respect to that of sodium chloride is increased a small amount of Ca and Mg, which is very difficult to be determined in the usual method of chelate titration, can be determined by the present method with the use of light absorbancy method or flame-photometric method. (Received Apr. 30, 1958)

アルギン酸をイオン交換体とする金属イオンの分離定量*

高橋 武雄, 江村 悟**

アルギン酸がイオン交換反応を行うことについては従来よく知られている。本報はアルギン酸をイオン交換体として用い基礎的な実験を行い、ついでクロマトグラフ法で金属イオン (Fe³⁺, Al³⁺, Cu²⁺) の分離および定量を行った結果の報告である。使用したアルギン酸は 60~90 mesh, カラムは径 1 cm, 高さは 42 cm, 60 cm, 分離の際溶離剤として H₂SO₄ を用いることによって Fe³⁺, Cu²⁺, Al³⁺ の順で溶出しえた。溶出液は EDTA 滴定法で定量を行った。アルギン酸をイオン交換体に応用した場合、アルギン酸自体ほとんど白色のため有色イオンの交換帯が明瞭であって分離操作が簡単に行われ満足すべき結果が得られた。

1 緒 言

海藻から抽出されるアルギン酸はマンウロン酸の重合体でそのカルボキシル基の水素が交換反応を行うことは

よく知られている。アルギン酸を硬水軟化剤¹⁾に利用しているのはこの性質に基いている。アルギン酸のイオン交換の研究としてその交換平衡について永松, 清山²⁾の研究が, また関連現象については Wassermann³⁾の研究があり, アルギン酸製造中における陽イオン交換反応機構について三宅⁴⁾が報告している。アルギン酸は一

* アルギン酸のイオン交換体としての応用 (その 1)

** 東京大学生産技術研究所: 千葉市弥生町 1