水質試験における金属の分析 (第2報¹⁾)オキシン, 2-メチルオキシン抽出—薄層クロマト法によるアルミニウム,
ベリリウムおよびクロムの定性分析

山根 靖弘, 宮崎 元一, 岩瀬 広

千葉大学薬学部²⁾Analysis of Metals in Water. II.¹⁾Analysis of Aluminium, Beryllium and Chromium by Oxine,
2-Methyloxine Extraction and Thin Layer Chromatography

YASUHIRO YAMANE, MOTOICHI MIYAZAKI, and HIROSHI IWASE

Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Chiba²⁾

(Received February 9, 1968)

Following after the previous paper, this paper reports the analysis of Al, Be and Cr by the combination of oxine, 2-methyloxine extraction and silica gel thin layer chromatography.

Al, Be and Cr were extracted from sample water with chloroform after being treated with oxine (Ox) and 2-methyloxine (2-MOx) at pH 8.

The chloroform extract was concentrated on a water bath, and treated with 0.5 ml of 3N HCl. By this procedure, metals and some of oxine reagents were back-extracted together into acid layer.

After removing the oxine reagents by bromination with sodium bromate-bromide system, the acid layer was applied to thin layer chromatography.

The three metals were separated well by the solvent, ethanol: 1N HNO₃ (99:1), and identified with oxine and ultra-violet ray for Al and Be, and with diphenylcarbazide for Cr respectively.

The effect of anions, PO₄³⁻, BO₃³⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, F⁻, Cl⁻ and tartrate on the extraction of the three metals by oxine and 2-methyloxine method was also studied.

Sensitivity of this method was found about 1 ppm for Be and Cr, and 0.1 ppm for Al.

前報¹⁾においてはジチゾンで抽出される有害性金属について、抽出—薄層クロマト法を組合せた一斉定性分析法を報告したが、今回はジチゾンで抽出されないアルミニウム、ベリリウムおよびクロムのオキシン系抽出—薄層クロマト法による定性分析法を確立したので報告する。

なお、本報においてとり上げたベリリウムは有害性の強い金属であり、金属工業および原子力産業にともなって廃液中に排出されるおそれのあるものである。またクロムも有害性が高く、メッキ工場、金属工場などより排出されるもので、水質の汚染にはしばしば問題となっている金属である。アルミニウムは特に有害性は論ぜられ

ていないが、水質には影響を与え、またアルミニウムとベリリウムの分析に際して両者は非常に類似の化学反応を呈するので、分離分析しなければならない。

以上のような有害性および分析上の問題より、上記3金属をとり上げ、水質試験としての検討をおこなった。

前報のジチゾン抽出のように、溶媒抽出は金属の選択分離には有利であり、またクロロホルムのような有機溶媒は水よりも濃縮が容易であるので、まず3金属イオンを溶媒抽出により選択的抽出をおこない、濃縮後、薄層クロマト法による分離定性をおこなった。

アルミニウム、ベリリウムおよびクロムイオンの抽出にはまずオキシン (Ox) と 2-メチルオキシン (2-MOx)

1) 第1報: 山根靖弘, 宮崎元一, 岩瀬 広, 村松早苗. 衛生化学, 13, 212 (1967).

2) Location: 1-33, Yayoi-cho, Chiba-shi (千葉市弥生町1-33)

を加え、それぞれの金属キレートを生成させ、これをクロロホルムで抽出した。

Ox はアルミニウムとは反応するが、ベリリウムとは反応しにくく、2-MOx はベリリウムとは反応し、アルミニウムとは反応しにくい。ため、両イオンを完全に抽出するために Ox および 2-MOx をあわせてもちいた。なおクロムは両試薬とも反応する。

このクロロホルム抽出液を濃縮後、3N HCl 0.5 ml で酸層に逆抽出して、この液を薄層クロマトで展開する場合、逆抽出した酸液中には金属のほか、Ox および 2-MOx も同時に抽出されて薄層クロマトに妨害を与えるので、臭化ナトリウムと臭素酸ナトリウムによって Ox および 2-MOx を臭素化して沈でん除去し、これを薄層クロマト法の検液とした。

本薄層クロマト法は、シリカゲルにより、展開溶媒はエタノール：1N HNO₃ (99:1)³⁾ をもちいた。その結果、アルミニウム、ベリリウムおよびクロムは完全に分離された。なお、陰イオン Cl⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, BO₃³⁻ などの妨害もほとんど受けず、また感度はアルミニウムは 0.1 ppm、ベリリウムおよびクロムは 1 ppm であった。

分 析 法

〔試薬〕

① 0.2% 金属塩水溶液：アルミニウム、クロムは硝酸塩、ベリリウムは硫酸塩（各々特級試薬）を用いて調製。

② 2% オキシシン溶液：水蒸気蒸留で精製⁴⁾ したオキシシン（特級試薬）2 g を氷酢酸 5 ml に加温して溶かし、水を加えて 100 ml とする。

③ 2% 2-メチルオキシシン溶液：水蒸気蒸留で精製した 2-メチルオキシシン（特級試薬）を用いてオキシシンと同様にして調製。

④ クロロホルム：試薬：級品を蒸留。

⑤ エタノール：試薬一級品を蒸留。

⑥ 0.1N NaOH, 1N NaOH, 0.1N HNO₃, 1N HNO₃, 3N HCl：それぞれ特級試薬を用いて調製。

⑦ 20% 臭化ナトリウム：特級試薬を用いて調製。

⑧ 20% 臭素酸ナトリウム：特級試薬を用いて調製。

⑨ 可溶性デンプン粉：特級試薬。

⑩ シリカゲル：Merck 製 (0.08mm 以下) を塩酸により精製。⁵⁾

⑪ 展開溶媒：エタノール：1N HNO₃ (99:1)

⑫ 呈色試薬

i) オキシシン：1% エタノール溶液。

ii) ジフェニルカルバチッド：1% エタノール溶液、用時調製。

iii) 過酸化水素水：3% 水溶液。

iv) 酢酸：50% 水溶液。

v) 濃アンモニア：特級試薬。

〔方法〕

金属イオンの抽出濃縮 (Al, Be, Cr)

試料水を 1 liter のビーカーにとり、2% オキシシン溶液 2 ml, 2% 2-メチルオキシシン溶液 4 ml を同時に加え、スターラーで攪拌しながら、NaOH で pH 8 に調製し、^{4,6)} 60° で 5 分間加温熟成し、^{7,8)} 冷後各金属キレートをクロロホルム 30 ml でクロロホルム層の螢光が消失するまで抽出する。抽出液を水浴上でほとんど蒸発乾固したのち、約 5 ml のクロロホルムを用いて 10 ml の共栓遠沈管に洗い移す。さらに 3N HCl 0.5 ml を加えて 10 分間激しく振り混ぜて各金属を逆抽出する。上層の酸液には、各金属および Ox, 2-MOx が逆抽出されるが、Ox, 2-MOx は薄層クロマト法で金属をテイリングさせ相互分離を妨害する。したがって酸層を分取し、20% 臭化ナトリウム 1 ml, 20% 臭素酸ナトリウム 0.8 ml を加えて、Ox, 2-MOx を臭素化して沈でんさせ、その上澄液を検液として薄層クロマト法をおこなった。なお、薄層プレートは前報¹⁾ と同様にして作製した。試料はキャピラリーでプレートの原線（下端から 2.5 cm）に直径 1—2 mm にスポットし風乾後、エタノール：1N HNO₃ (99:1) で展開する。展開距離は 12 cm である。また展開のさいには各種金属イオンの標準溶液について同時に対照試験をおこなう。

展開後、アルミニウム、ベリリウムはアンモニア、1% オキシシンを噴霧し紫外線下の螢光により確認した。クロムは NaOH, 過酸化水素水を噴霧し、約 10 分間、80° で加熱後、さらにジフェニルカルバチッド、50% 酢酸を噴霧して生ずる紫色により確認した。このさいの呈色ならびに R_f 値を TABLE I に示した。

3) 山根靖弘, 宮崎元一, 岩瀬 広, 分析化学投稿中。

4) 本島健次, 分析化学, **8**, 66 (1959)。

5) H. Seiler, M. Seiler, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1939 (1960)。

6) K. Motojima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 29 (1956)。

7) 本島健次, 橋谷 博, 分析化学, **7**, 28 (1958)。

8) 本島健次, 橋谷 博, 分析化学, **9**, 151 (1960)。

TABLE I Colors and Rf values of Al, Be and Cr

Developer Reagent	Ethanol : 1N HNO ₃ (99 : 1)		
	Metal	Al	Be Cr
NH ₃ , Oxine, UV		Y. f	Y. f
NaOH, H ₂ O ₂ , diphenyl-carbazide, CH ₃ COOH			P
Rf value		0.1	0.65 0.75

Y. f: yellow (fluorescence)

P : purple

実験および考察

本法による金属イオン濃度は各金属イオン1 mgを500 mlの蒸留水に添加して2 ppmに調製して用いた。

1. 抽出剤の検討

アルミニウム、ベリリウムおよびクロムの抽出のさい、Oxのみによる抽出ではベリリウムの抽出が不十分であることを認めたので、検討の結果、さらに2-MOxを加えるとベリリウムも十分抽出されるようになり、Ox, 2-MOxの組合せで各金属を抽出できた。TABLE IIに各金属のOx, 2-MOxによる抽出—薄層クロマト法による結果を示した。

TABLE II. Extraction of Metals with Reagents

Extraction Reagent	Metal		
	Al	Be	Cr
Ox	+	—	+
2-MOx	—	+	+
Ox+2-MOx	+	+	+

Ox, 2-MOxを各金属イオンに対して対応量加えて抽出しても、また対応量の2倍で抽出しても同様な結果であったが、抽出を完全にするために対応量の2倍のOx, 2-MOxを加えて抽出した。

2. Ox, 2-MOxの除去法の検討

逆抽出のさい酸層に金属イオンと共に抽出されるOx, 2-MOxは薄層クロマト展開のさいに金属をティリングさせて相互分離を妨害するので、その除去法を検討した。

1) クロロホルムによる方法

逆抽出した酸層をクロロホルムで抽出し、酸層中のOx, 2-MOxの抽出除去を検討した。わずかのOx, 2-MOxが抽出されるだけで、大部分が酸層にあり、クロロホルムでは酸層中のOx, 2-MOxは除去できなかった。

2) 銅イオンによる方法

逆抽出の酸層をpH 3^{4,8)}にし、Ox, 2-MOxに対応する銅イオンを加えて、Ox, 2-MOxを銅オキシネートと

して沈でん除去する方法を検討した。実験の結果、この方法ではOx, 2-MOxを完全に沈でん除去できなかった。

3) 臭素化の検討

つぎにOx, 2-MOxを臭素化して沈でん除去させる方法を検討した。

i) 臭素水による臭素化

飽和臭素水を酸層に加えたが、Ox, 2-MOxをほとんど臭素化できなかった。

ii) 発生期の臭素による臭素化

塩酸性で、臭素イオンおよび臭素酸イオンによる臭素化を試みた。臭化カリウムおよび臭素酸カリウムを用いた臭素化では、いずれもカリウム塩の溶解度が小さく、臭素化のさい検液量が増えるので、溶解度が大きい臭化ナトリウムおよび臭素酸ナトリウムにより臭素化した。その結果、20%臭化ナトリウム1 ml, 20%臭素酸ナトリウム0.8 mlを加えれば、十分にOx, 2-MOxを臭素化し沈でん除去することができた。

なお、臭素化のさい検液中にCl⁻, Br⁻, BrO₃⁻が可成り加わるので、薄層クロマト法においてこれらの陰イオンが各金属の分離および確認を妨害するかどうかを検討した。すなわち、各金属それぞれ1 mgを含む水溶液に種々の陰イオン100 mgを添加して陰イオンによる妨害を検討した。その結果、それぞれCl⁻, Br⁻, BrO₃⁻単独の場合も、三者混合の場合も、これらの陰イオンによる妨害は全く認められなかった。

3. 抽出時の陰イオンの影響について

試料水500 mlに各金属をそれぞれ1 mg添加し、F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, BO₃³⁻, PO₄³⁻, 酒石酸を、おのおの単独に25倍添加し、各金属をオキシネート、2-メチルオキシネートとして抽出し、本法で同定したところTABLE IIIの結果をえた。+は金属が検出されたことを表わす。

TABLE III. Extraction of Metals in the Presence of Anions

	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	BO ₃ ³⁻	PO ₄ ³⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	tartrate
Al ³⁺	—	+	+	+	+	+	+
Be ²⁺	—	+	+	+	—	+	+
Cr ³⁺	+	+	+	+	+	+	+

TABLE IIIに示されたように、F⁻はアルミニウム、ベリリウムの抽出を、PO₄³⁻はベリリウムの抽出を妨害したが、他の陰イオンはほとんど妨害を与えなかった。

4. 逆抽出の酸の濃度と抽出時間

各金属キレートに 6N, 3N の塩酸酸性で逆抽出した。6N でも金属キレートは逆抽出されるが、薄層クロマト法において各金属の分離ができなかったので、逆抽出は 3N HCl が適当であった。

3N HCl 0.5 ml で 5 分間激しく振りまぜ金属キレートを逆抽出するとクロロホルム層の蛍光はほとんど消失し、10 分間振りまぜると完全に消失した。したがって、10 分間激しく振りまぜると、各金属は酸層に逆抽出される。

5. 感 度

各金属イオンを試料水中に、それぞれ 2 ppm, 1 ppm, 0.5 ppm, 0.1 ppm, 0.05 ppm を添加し、Ox, 2-MOx で抽出し薄層クロマト法で同定したところ TABLE IV の結果をえた。

TABLE IV. Sensitivity of Metals on Thin Layer Chromatography

ppm \ metal	Al	Be	Cr
2	+	+	+
1	+	+	+
0.5	+	—	—
0.1	+	—	—
0.05	—	—	—

TABLE IV に示すように、本法によりアルミニウムは 0.1 ppm, ベリリウムおよびクロムは 1 ppm まで確認できた。

なお、原試料水を直接薄層プレートにスポットし展開した場合は、これら 3 種の金属イオンはまったく確認できなかった。したがって、Ox, 2-MOx による金属の抽出濃縮はきわめて有利であり、また必要であると考えられる。

総 括

水質試験において、アルミニウム、ベリリウムおよびクロムの抽出に Ox, 2-MOx を同時に加えて、pH 8 で加温熟成し、冷後クロロホルムで抽出し、抽出液を濃縮後、0.5 ml の 3N HCl で逆抽出することにより各金属を可成り濃縮できた。また逆抽出した酸層には各金属のほかに Ox, 2-MOx も同時に逆抽出されるが、これらの試薬の共存は薄層クロマト法において各金属イオンの相互分離を妨害するので、臭化ナトリウムおよび臭素酸ナトリウムによる臭素化で沈でんさせてのぞき、上層液を検液として薄層クロマト法を用いて簡単に短時間でこれらの金属を分離定性できた。

また、Ox, 2-MOx 抽出において陰イオン F^- , PO_4^{3-} は妨害したが、 Cl^- , SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , $C_2O_4^{2-}$ および酒石酸は妨害しなかった。

なお、本法による確認限界はアルミニウムは 0.1 ppm, ベリリウムおよびクロムは 1 ppm であった。