and a small amount of unreacted dibromofluorescein, by examination with paper chromatography.

(Received October 2, 1953)

359. 安永峻五, 下村 脩: 無機クロマトグラフに関する研究 (第1報)

アルミナによる金属イオンの簡易微量分析法

Shungo Yasunaga and Osamu Shimomura: Studies on the Inorganic Chromatography. I. A Convenient Microanalysis of Metal Ions with Alumina.

(Pharmaceutical Faculty, University of Nagasaki*)

アルミナを用いる無機クロマトグラフの分析学的研究としては, Schwab, Jockers¹⁾, Erlenmeyer, Dahn²⁾, Beaucourt, Masters³⁾ 及び田中, 柴田⁴⁾ 等の報告があり, また田中, 芦沢, 柴田⁵⁾ 及び桑田⁶⁾ の綜説的紹介もある。これが微量分析への応用としては Schwab⁷⁾ が内径 2 mm, 長さ 10 cm 程度の硝子細管にアルミナを充填し, 吸引下に検液及び試薬を流下させる事により微量金属イオンの検出が出来ると述べているが詳細な記述がない。

著者等は一端に微細孔を有する硝子毛細管を自製し, 之にアルミナを充填して吸着管とし, 検液及び顕色試薬を管の下端より毛管現象により吸い上げる方法を採用した。ここに生ずる吸着帯の吸着順位, 色調等から微量金属の検出を行つた。本法は操作が極めて簡単で, 且つ Schwab の吸引操作に比して液の流通速度に無理がないため分離が極めて良好であつた。また本法による金属の検出は極めて鋭敏で検出限度は一般に Feigl の Spot test に遙かに優つている。常用金属 15 種 (主に重金属) につき, その吸着順位, 各種顕色試薬に対する吸着色調及び検出限度をしらべた。また混合イオンの検出用として 12 種の試薬を選びこれ等と各金属との吸着色調を表示し, 之を用いて多数の混合イオンの分離検出を行つた。本法は田中等の報告にもある如く合金分析には極めて好都合であるが更に薬品鑑定, 裁判化学, 生物化学方面に応用すれば極めて有効であろう。

本研究に関し御指導御鞭撻を賜つた京都大学高木誠司教授, 鈴木友二教授に深甚の謝意を表する。

実 験 の 部

吸着管及び吸着操作 吸着管は普通の硝子管を熔融引き延ばした毛細管 (内径 0.5~0.8 mm, 長さ 10~20 cm, 上端はロート型, 下端に微細孔を有す (Fig. 1 参照)) を用い, 之に吸着剤 (市販の活性アルミナ) を密に充填する。吸着管の下端を検液 (総イオン濃度 1~3 mg/mol) に浸せば毛管現象により検液は毛管中を上昇する。このとき上昇度は 3 cm 程度が適当で若し検液が濃厚なときは吸上量を少なくし, 希薄なときは多くすればよい。次に之を蒸留水中に浸し, 先端を洗滌と同時に展開し直ちに之を顕色試薬中に浸し放置するときは顕色試薬の上昇と共に特有の色帯の発現するのが見られる。検液が希薄なときは展開は殆んど必要でない。アルミナは其の水浸 pH (アルミナに少量の水を加えた時の水浸液の pH) が 8~9 程度のものが最適で日本アルミ製 BL 6 の如く pH の比較的小さいものは予めアルカリ処理して pH を高めたものを使用すればよい。それにはアルミナ 5 g に対し 1% NaOH 液 10 cc の割合に加え水浴上 (70~80°) で約 15 分間加熱後同量の水で洗滌し 300~400° に約 20 分間加熱する。

著者等の経験ではメルク製アルミナ又は武田製アルミナが最適で, アルカリ処理の必要なくそのまま使用出来る。亦吸着は検液の pH に関係し, pH の小なる程色層は淡く, 長く, 且つ移動し易い。之に反し pH の大な

* Showa-cho, Nagasaki.

1) G. M. Schwab, K. Jockers: Angew. Chem. 50, 546 (1937).

2) H. Erlenmeyer, Dahn: Helv. Chim. Acta 22, 1369 (1939).

3) J. H. Beaucourt, D. L. Masters: Metallurgia 32, 181 (1945).

4) 田中, 柴田: 日化 71, 312 (1950).

5) 田中, 芦沢, 柴田: 化学の研究 5, 35 (1949).

6) 桑田: 薬学研究 23, 15 (1951).

る程色層は鮮明且つ安定となるが、イオンの種類によつては分離が不明瞭となる。そこで検液の pH はイオンの種類並びに顯色試薬の種類等によつて考慮しなければならない。

吸着並びに顯色操作

Fig. 1

吸着順位 金属イオン 14 種の吸着順位は大体 Schwab, 田中氏等の報告と大差はない。但し検液の pH 1~2 程度で行い, 使用検体は Sn, Sb は塩化物, 他は凡て硝酸塩を使用した。順位は次の通りで上位の金属程吸着能が大であり, 下位に行くに従い小となる。

Sb^{+++} - Bi^{+++} - Sn^{++++} - Sn^{+++} - Hg^{++} - Fe^{+++} - Pb^{++} - Cr^{+++} - Cu^{++} - Ag^{+} - Zn^{++} - Cd^{++} - Ni^{++} - Co^{++} - Mn^{++}

Fe^{+++} , Pb^{++} , Cr^{+++} 及び Cd^{++} , Ni^{++} , Co^{++} の部分は検液の pH 或は濃度等の条件で多少前後する事があり, 相離は困難である。尙分離には Sb ~ Fe は pH 1~2 程度で, Pb ~ Mn は微酸性又は中性 (pH 3~7) で行ふと好都合の分合である。

検出限度 今単独の検体につき各種の顯色試薬を用いた時の検出限度は Table I の通りである。この時吸着に用うる検液量は大体 $5\text{ m}\mu$ である。

Table I 金属イオンの検出限度

イオン	検液の pH	顯 色 試 薬	顯色色調	検出限度 $\gamma/5\mu\text{L}$	備 考
Sb^{+++}	0.5~1.0	NH_4HS	橙 黄	0.2	
Sn^{++}	1~2	Cacothelin	紫	0.005	
Bi^{+++}	"	NH_4HS	褐	0.025	
"	"	KI	橙 赤	0.007	
Hg^{++}	"	NH_4HS	灰 黒	0.012	
"	"	Dithizone-KOH	血 赤	0.01	
"	"	K_2HgI_4	橙 赤	0.025	
Fe^{+++}	"	NH_4HS	緑 黒	0.005	
"	"	$K_4Fe(CN)_6$	青	0.002	0.01 (Schwab), 0.04 (Feigl)
Pb^{++}	"	NH_4HS	黒 褐	0.015	0.54 (Schwab)
"	"	Dithizone-KOH	血 赤		
Cr^{+++}	"	NH_4HS	淡 汚 緑	0.05	
Cu^{++}	4~5	NH_4HS	黒 褐	0.025	0.4 (Schwab)
"	"	$K_4Fe(CN)_6$	赤 褐	0.002	0.02 (Schwab)
"	"	KI	藍	0.0002	澱粉混合アルミナを使用
"	"	Dithizone-KOH	藍 黒	0.001	
"	"	Rubeanic acid	黒	0.02	0.005 (Schwab), 0.006 (Feigl)
Ag^{+}	"	NH_4HS	灰 黒	0.01	1.0 (Schwab)
"	"	Aminopyrine	紫	0.04	
"	"	K_2HgI_4	黄	0.025	
"	"	Benzidine-KOH	青	0.005	
Zn^{++}	"	$(NH_4)_2Hg(CNS)_2$ - $CuSO_4$	紫 褐	0.5	
"	"	Dithizone-KOH	血 赤	0.015	
"	"	Diphenylamine-Alcohol (1%) + $K_3Fe(CN)_6$ (1%)	緑-暗褐	0.025	
Cd^{++}	"	NH_4HS	黄	0.025	0.54 (Schwab)

〃	〃	Dithizone-KOH	血 赤	0.005	
Co ⁺⁺	〃	NH ₄ HS	漆 黒	0.002	0.2 (Schwab)
〃	〃	NH ₄ CNS-Acetone	青	0.0005	
〃	〃	Dithizone-KOH	紫	0.0005	
〃	〃	Rubeanic acid	黄 褐	0.01	0.04 (Schwab), 0.03 (Feigl)
Ni ⁺⁺	〃	NH ₄ HS	黒 褐	0.001	0.3 (Schwab)
〃	〃	Dimethylglyoxime	紅	0.0007	
〃	〃	Dithizone-KOH	暗 緑	0.004	
〃	〃	Rubeanic acid	紫 黒	0.01	0.04 (Schwab), 0.012 (Feigl)
Mn ⁺⁺	〃	NH ₄ HS	淡 肉	0.25	
〃	〃	Benzidine-KOH	青	0.0002	
〃	〃	Dithizone-KOH	黄 土	0.01	

Table I より検出限度が一般に優秀である事が判るが、之はアルミナの強い吸着作用によるイオンの濃化現象を伴うからであろう。

顕色試薬 NH₄HS 5% NH₄OH に H₂S を飽和したもので多くの金属と着色化合物を作るから、イオンの見当をつけるに有効である。保存中黄色になるのを防ぐ為予め 0.5% の Na₂SO₃ を添加しておけば長期の保存に適する。尙 5% KOH に H₂S を飽和した KHS を代用する事が出来る。

Dithizone-KOH dithizone の 5% KOH 飽和液を用うる。本試薬もイオンの見当をつけるに有効で KCN を併用すれば Pb のみ検出可能、亦 Zn, Cd は殆んど同一位置で発色するが水で展開すれば Zn は移動し易い為に分離出来る。尙 Mn にする発色は数分を要する。

K₄Fe(CN)₆ 5%水溶液を Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺ の検出に用うる。本試薬に dil-HNO₃ を加え pH 1~2 にしておけば Fe⁺⁺⁺ の着色が明瞭となる。

Dimethylglyoxime 1%アルコール溶液を Ni⁺⁺ の検出に用うる。Fe⁺⁺ は障害し、稍々多量の Cu⁺⁺ は茶色に着色する。

NH₄CNS-Acetone 5%溶液として用うる。Co⁺⁺ で青色 Fe⁺⁺⁺ で移動し易い血赤色を呈する。微量の Co⁺⁺ の検出は Fe⁺⁺⁺ で著しく障害される。このとき Fe⁺⁺⁺ は酒石酸及び NaOAc の添加により遮蔽出来る。

Benzidine-KOH 0.1 g の benzidine を 10% HOAc 20 cc に溶解して用うる。検液吸上後始め 10% KOH 次に本試薬を通せば Co⁺⁺, Mn⁺⁺ が存在するとき青色を呈する。KOH の後に KCN を通しておけば Co⁺⁺ による発色を遮蔽出来る。

Aminopyrine 飽和水溶液を用うる。Ag⁺ で紫色、酸性が強いと Fe⁺⁺⁺ でも発色するから注意を要す。NH₄CNS を混じて用うれば Fe⁺⁺⁺ で黄褐色、Cu⁺⁺ で暗紫褐色、Co⁺⁺ で淡青色、Ni⁺⁺ で淡緑色を呈する。

K₂HgI₄ 5% KI に結晶 HgCl₂ を少し宛加え僅かに赤色不溶物が残る程度にして用うる。Hg⁺⁺ により橙

Table II 吸 着 色 調

吸 着 順 顕色試薬	Sb ⁺⁺	Bi ⁺⁺	Sn ⁺⁺	Hg ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Cr ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Ag ⁺	Zn ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Mn ⁺⁺
NH ₄ HS	橙黄	褐	黄褐	灰黒	緑黒	黒褐	汚緑	黒褐	暗褐	白	黄	漆黒	褐黒	淡肉
Dithizone-KOH				血赤	淡橙黄	血赤		藍黒	紫黒	血赤	血赤	暗紫	暗緑	黄褐
K ₄ Fe(CN) ₆					青			赤褐						
Dimethylglyoxime								(茶)				(褐)	紅	
NH ₄ CNS-Acetone		黄			赤							青		
Benzidine (KOH)						青 (H ₂ O)		青 (KBr)	青					青
Aminopyrine									紫					
K ₂ HgI ₄		黄		橙赤	淡黄褐			(茶)	輝黄					
KI (Starch)		橙赤			(藍)			藍						
(NH ₄) ₂ Hg(CNS) ₄								黄緑		紫褐 (Cu 共存)		淡青		
K ₃ Fe(CN) ₆								緑	橙黄			黄褐		
Cacotheline			紫											

但し () 内は稍多量に存在するとき発色するもの。

赤, Ag^+ で黄色を呈する. 多量の Bi^{+++} , Fe^{+++} , Cu^{++} は本反応を障害する.

KI 5%溶液を用うる. Bi^{+++} により橙赤色, Cu^{++} で黄色. 予めアルミナに約 1%の澱粉を混じておけば Cu^{++} に鋭敏 (藍色) であるが Fe^{+++} は障害する.

Rubeanic acid 1%アルコール溶液を Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} の検出に用うる.

以上はアルミナ法で比較的有効と思われる顯色試薬である. これらの試薬を用うる顯色操作を幾つか組合わせれば混合イオンの分離検出が可能である.

混合イオンの分離検出 或る程度予想されている混合イオンの場合は比較的簡単であるが, 未知混合イオンの場合は次の要領でやる. Table II に混合イオンの分離検出に比較的始都合な試薬と金属イオンとの吸着色調を表示した. 本表を利用して混合イオンの検出をなすには, 1) NH_4HS 及び dithizone 顯色により大体の見当をつけ, このとき Zn を含まないときは検出に稍多量の Zn を加え Zn の中間層を作らせる事も有効である. 2) Fe^{+++} , Cu^{++} の検出は $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ で行う. Fe^{++} の存在における微量の Cu^{++} の検出は KI-澱粉, benzidine-KBr 法による. 3) Ni^{++} の検出は dimethylglyoxime で行う. Fe^{++} あるときは予め酸化しておく. 4) Co^{++} の検出は NH_4CNS -acetone で行う. 5) Mn^{++} の検出は benzidine-KOH で行う. Co^{++} の存在するときは KCN で遮蔽する. 亦 dithizone 法でも予知できる. 6) Zn^{++} , Cd^{++} は NH_4HS で予知出来る事もあるが dithizone で顯色し水で展開すれば Cd^{++} は移動し難いが Zn^{++} は流れる. 7) Ag^+ は aminopyrine 又は K_2HgI_4 を用うる. 8) Pb^{++} は dithizone 顯色に KCN を用うるか $\text{KOH-H}_2\text{O}_2$ -benzidine 法による. 9) Hg^{++} は K_2HgI_4 を, Bi^{+++} には KI を用うる. 10) Sn^{++} は NH_4HS 又は cacoetheline を用うる. 11) Cr^{+++} は NH_4HS でも予知出来るがアルカリ酸化による CrO_4^{--} として検出する (AgNO_3 顯色橙赤色).

分離図 Fig. 2 は Bi^{+++} , Ag^+ , Zn^{++} , Cd^{++} , Co^{++} の混合検液を分離検出した例である. 検体は全部硝酸塩, 総イオン濃度 3 mg/mol, pH 1~2. 6本の吸着管に検液を吸着させ夫れ夫れの顯色試薬で顯色し吸着色帯を作らせた.

A 管で Zn^{++} 及び Cd^{++} が少量の場合は之等の吸着帯は不明瞭, B 管では Cd^{++} は始めの吸着位置より全く移動せず, Ag^+ は僅かに移動し, Co^{++} , Zn^{++} は容易に移動する. C 管で Bi^{+++} は褐→黄となり容易に移動し, Ag^+ は移動しない. Bi^{+++} ...A, C, E より確認, Ag^+ ...C, D より確認, Zn^{++} ...B より確認, Cd^{++} ...A, B より確認, Co^{++} ...A, E より確認. Fig. 3 は Fe^{+++} , Cu^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} の混合検液を分離検出した例である. A 管で Zn^{++} の吸着帯を境に上下の2層に分れている. Zn^{++} は少量の場合は不明瞭である. B 管で Co^{++} の着色は試料中の $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ によるとと思われる. C 管では Zn^{++} が幾分移動して Co^{++} , Ni^{++} と重なる. D 管で微量の Ni^{++} に多量の Co^{++} が存在するときは重なる. Fe^{++} ...B, E より確認, Cu^{++} ...

Fig. 2 混合イオン (Bi , Ag , Zn , Cd , Co) の検出例

Fig. 3 混合イオン (Fe , Cu , Zn , Ni , Co , Mn) の検出例

Fig. 4

…B より確認, Zn^{++} …A, C より確認 (尙 $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$ を用うれば容易に確認出来る). Co…A, C, E より確認, Ni…A, C, D より確認, Mn…C, F より確認.

Fig. 4 は実際に分離顕色したものの実物写真である. (A) は Pb^{++} , Zn^{++} , Co^{++} の分離 (NH_4HS 顕色), (B) は Cd^{++} , Zn^{++} , Co^{++} , Mn^{++} の分離 (デチゾン 顕色), (C) は Fe^{+++} , Cu^{++} の分離 ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 顕色), (D) は Hg^{++} , Ag^+ の分離 (K_2HgI_4 顕色), (E) は Fe^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} の分離 (ジメチルグリオキシム-ロダナンアンモン-アセトン 顕色).

最後に本法の特徴として次の諸点を挙げる. 長所としては, 1) アルミナが極めて少量で足りる. 1 吸着管当り約 0.02 g, 2) 操作が簡易で而も短時間で済む. 1 回吸着全操作に要する時間は約 5 分間, 3) 検体が極めて少量で足りる. 1 吸着管の吸上量は約 1/200 mol, 4) その分離能を利用し種々の試薬を特殊試薬化し, 且つ濃化作用により鋭敏度が極めて高い. 短所としては, 1) 着色反応 (又は螢光反応) でなければ応用し難い, 2) 多少の熟練を要する.

長崎大学薬学部

Summary

A glass capillary of approximately 0.8 mm. inside diameter and approximately 10 cm. long, filled with alumina and having a pinhole at one end was used as a means of detecting several kinds of mixed ions by suction of sample solution and coloration reagents into the capillary through the pinhole. Limit of detection of metallic ions by various coloration reagents was examined and the present method was found to be far sharper than the paper spot test and the best suited for the detection of a minute amount of ions. The feature of this method may be said to lie in the fact that only a minute amount of sample and alumina are needed and that the procedure is simple and time short.

(Received October 5, 1953)

360. 安永峻五, 下村 脩: 無機クロマトグラフに関する研究 (第2報) アルミナによる陰イオンの簡易微量分析並びに金属錯塩のクロマトグラフ的分離について

Shungo Yasunaga and Osamu Shimomura: Studies on the Inorganic Chromatography. II. A Convenient Microanalysis of Anions with Alumina and Chromatographic Separation of Metal Complexes.

(Pharmaceutical Faculty, University of Nagasaki)

I. アニオンのクロマトグラフ アルミナを用いるアニオンのクロマトグラフィに関する研究としては Schwab 一派¹⁾ 及び Kubli²⁾ の報告がある. アニオンも大体カチオン同様に吸着されるが, 吸着部位を認知する適当な顕色試薬に乏しいのが欠点である. 吸着剤としてのアルミナは或る程度酸性を帯びたものでなければならない. これはカチオン吸着用アルミナが或る程度塩基度の高いものでなければならないのと対照的である.

著者等は前報に述べたアルミナ充填硝子毛細管を用いて 10 数種のアニオンについてその移動順位, 混合イオンの分離並びに微量の I^- , NO_2^- , CN^- 等の検出法について検討した. 吸着順位については Schwab, Kubli の報告と大体同様であつたが, 新たに砒酸, 亜砒酸を追加した.

吸着順位 () の部分は順位がはつきりしない).

1) G. M. Schwab, G. Dattler: Angew. Chem. 51, 709 (1938).

2) H. Kubli: Helv. Chim. Acta 30, 453 (1947).