薄層クロマトシート電気泳動法による金属イオン類
および ^{140}Ba - ^{140}La の迅速分離¹⁾

森 五彦, 常松範子, 志野木正樹
神戸女子薬科大学²⁾

Rapid Separation of Metallic Ions and Barium¹⁴⁰-Lanthanum¹⁴⁰
by Thin-Layer Electrophoresis¹⁾

ITSUHIKO MORI, NORIKO TSUNEMATSU, and MASAKI SHINOBI
Kobe Women's College of Pharmacy²⁾

(Received June 16, 1969)

Some 34 common metallic ions were separated rapidly and identified by thin-layer electrophoresis on one piece (6.5×2 cm) of thin-layer Chromatosheet (Eastman Kodak Co., silicagel). Fundamental experiments were carried out at first using citric acid as the electrolytic solution. The relationship between the migration distance and migration time as well as the electric potential gradient, the concentration of citric acid, and pH of the electrolytic solution were examined.

The electrophoresis was carried out for 5 min with 300 V/6.5 cm, using 0.1M citric acid as the electrolytic solution. The samples were spotted at 1.5 cm from the chromatostrip end (anode side). Electrophoresis of ^{140}Ba - ^{140}La was also carried out for 5, 7, and 10 min, and about 90% separation of ^{140}La was obtained by electrophoresis for 10 min.

無機金属イオンの電気泳動的分離は汚紙³⁻⁷⁾ および薄層^{8,9)} において多数報告されているが, 著者等はすでに薄層クロマトシート電気泳動法により ^{90}Sr - ^{90}Y , ^{212}Pb - ^{212}Bi , および 15 種類の陽イオンの迅速分離について報告している.^{10,11)} 本報では 34 種の金属イオンの分離定性ならびに Ba^{2+} と La^{3+} , Mg^{2+} と Al^{3+} , Cd^{2+} と In^{3+} の相互分離を検討し, さらに Ba^{2+} と La^{3+} の放射性同位体 ^{140}Ba と ^{140}La について分離した結果を報告する。

実験の部

試料, 試薬, 薄層シート 金属塩試料は硝酸塩, 塩化物を用いるが, ウラン (UO_2^{2+}) は酢酸ウラニル, チタン (TiO^{2+}) は硫酸オキシチタン, モリブデン (MoO_4^{2-}) はモリブデン酸を用いた。試料は 0.05M 水溶液とし, 金 (AuCl_4^-), ベリリウム (Be^{2+}) は 0.1M 水溶液, 水銀 (Hg^{2+}), ヒ素 (As^{3+}), ビスマス (Bi^{3+}), 鉄 (Fe^{3+}) は 0.05M 希硝酸溶液, モリブデン酸は飽和希硝酸溶液, スズ (Sn^{4+}), アンチモン (Sb^{3+}), バナジウム (VO^{2+}) は 0.05M 希硝酸溶液, チタンは飽和希塩酸溶液, ウランは 0.05M 希酢酸溶液として用いる。

^{140}Ba - ^{140}La は放射性同位元素協会より入手したもので塩化バリウムの希塩酸溶液 (比放射能 2—0.5 mCi/ml), 担体は 0.05M Ba^{2+} , 0.02M La^{3+} を用いる。

呈色試薬は 0.05% ジチゾンクロホルム溶液, 1% オキシソニエタノール溶液, 1% ロジゾン酸ナトリウム水溶液, 飽和アリザリン S エタノール溶液, アンモニアガスを, 電解液は 0.1M クエン酸, 薄層シートは市販のイ

- 1) 日本薬学会第 89 年会で発表, 名古屋, 1969 年 4 月.
- 2) Location: Motoyama-cho, Higashinada-ku, Kobe.
- 3) G. De Vries, G.P. Schütz, E. Van Dalen, *J. Chromatog.*, **13**, 119 (1964).
- 4) D. Gross, *J. Chromatog.*, **10**, 221 (1963).
- 5) V. Jokl, M. Undeutsch, J. Majer, *J. Chromatog.*, **26**, 208 (1967).
- 6) E. Schumacher, W. Friedli, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1706 (1960).
- 7) R.A. Bailey, L. Yappe, *Can. J. Chem.*, **38**, 1871 (1960).
- 8) 滝谷昭司, 鈴木政雄, 藤田信子, 穂積和子, 分析化学, **14**, 597 (1965).
- 9) K. Buchtela, M.L. Buchtela, *Mikrochim. Acta*, **2**, 380 (1967).
- 10) 森 五彦, 常松範子, 生物物理化学, **13**, 29 (1967).
- 11) 森 五彦, 分析化学, **16**, 1320 (1967).

Fig. 1. Gamma-Ray Spectrum of ^{140}Ba - ^{140}La

したがって、分離した ^{140}La 部分については、 ^{140}Ba の妨害のない 1.597 MeV の ^{140}La の光電ピークより減衰曲線を求め、半減期の補正をするため Fig. 2 で示すように $t=0$ に外挿して ^{140}La の計数率を求める。一方、分離した ^{140}Ba 部分については、 ^{140}Ba から成長する ^{140}La の光電ピーク (1.597 MeV) を追い Fig. 3 で示すように $t=0$ に外挿して混入している ^{140}La の計数率を求める。また原点についても ^{140}Ba の分離部分の場合と同じように ^{140}La の成長曲線から $t=0$ のときの ^{140}La の残留計数率を求める。これらの計数率から ^{140}La の分離収率、 ^{140}Ba 分離部分への ^{140}La の混入率、原点への ^{140}La の残留率を求める。¹²⁾

Fig. 2. Decay Curve of Separated ^{140}La (at 1.597 MeV) Fig. 3. Growing ^{140}La Activity from Separated ^{140}Ba (at 1.597 MeV)

結果と考察

泳動条件

泳動時間 迅速分離という観点から泳動時間を 10 分以内と定め 3 分、5 分、7 分、9 分における 0.05M コバルト標準物質の泳動距離を検討した結果、Fig. 4 に示すように泳動距離は泳動時間とともに直線的に増加する。

電位勾配 泳動時間を 5 分とし電位勾配の変化による泳動距離を検討、60 V/cm 以下では Fig. 5 に示すように直線的であるが、60 V/cm をこえると乾燥が著しくシートが焼け切れることがある。

電解液濃度 電圧 300 V (45 V/cm)、泳動時間 5 分で 5 種の金属イオンについてクエン酸電解液の濃度を検

12) 牧 康行, 田中一行, 村上悠紀雄, 第 8 回日本アイソトープ会議報文集, 1967, p. 191.

Fig. 4. Migration Time and Migration Distance

voltage: 200 V
electrolyte: 0.3M citric acid
sample: 0.05M Co^{2+}

Fig. 5. Electric Potential Gradient and Migration Distance

migration time: 5 min
electrolyte: 0.3M citric acid
sample: 0.05M Co^{2+}

討した結果を Fig. 6 に示す. クエン酸濃度 0.1M 以上では Co^{2+} イオンはシートの泳動面の約半分 24—25 mm に達し, Ti^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} の各イオンは, クエン酸濃度が増加しても泳動距離はほとんど変化しない. 一方, 電流量はクエン酸濃度の増加とともに増大するので 0.1M の濃度で使用する.

電解液 pH 電解液として用いるクエン酸の電離指数は第 1 電離 3.1, 第 2 電離 4.8, 第 3 電離 6.8 である. したがって, 0.1M クエン酸 (pH 2.1) をアンモニア水により pH 3.5, pH 5.0, pH 7.0 として検討した. 泳動時間 5 分, pH 2.1, pH 3.5 では電圧 300 V, pH 5.0, pH 7.0 では 100 V で検討した結果を Fig. 7 に示す (pH 5.0, pH 7.0 では電流量が多くなり焼け切れるので電圧は 100 V とした). この結果から pH 2.1 のとき, すなわちアンモニア水を加えない 0.1M クエン酸が最も良い分離結果を与える.

金属イオンの泳動

以上の結果, 泳動時間 5 分, 電圧 300 V, 電解液濃度 0.1M, pH 2.1 で 40 種の金属イオンについて泳動を試みたがアルカリ金属の Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , および Pd^{2+} については確認困難であった. 結果は Table I に示す.

Fig. 6. Concentration of Citric Acid and Migration Distance

voltage: 300 V
migration time: 5 min
●: Co^{2+} ○: Ti^+ ▲: Ba^{2+} △: Al^{3+} ×: Pb^{2+}

Fig. 7. pH of Electrolyte and Migration Distance

migration time: 5 min
voltage: 300 V (pH 2.1, 3.5)
100 V (pH 5.0, 7.0)
electrolyte: 0.1M citric acid
●: Co^{2+} △: Al^{3+} ○: Ti^+ ×: Pb^{2+} ▲: Ba^{2+}
□: Fe^{2+}

TABLE I. Relative Mobility of Metallic Ions against Co^{2+}

Metallic ions	Colour reagent	M_R	Metallic ions	Colour reagent	M_R
Be^{2+}	b, UV	0.87	Zr^{4+}	d	0.10
Mg^{2+}	b, UV	1.39	MoO_4^{2-}	b	0.23
Al^{3+}	d	0.47	Ag^+	a	1.61
Ca^{2+}	d	1.17	Cd^{2+}	a	1.07
TiO^{2+}	b	0.12	In^{3+}	d	0.49
VO_2^{2+}	d	0.44	Sn^{4+}	d	0.13
Cr^{3+}	e	1.16	Sb^{3+}	d	0.21
Mn^{2+}	b	1.14	Ba^{2+}	c	1.27
Fe^{3+}	c	0.19	La^{3+}	b	0.59
Co^{2+}	a	1	Ce^{3+}	b	0.58
Ni^{2+}	a	0.74	AuCl_4^-	a	-0.26
Cu^{2+}	a	0.64	Hg^{2+}	a	0.38
Zn^{2+}	a	0.90	Tl^+	a	1.96
Ga^{3+}	d	0.33	Pb^{2+}	c	0.83
As^{3+}	a	0.31	Bi^{3+}	a	0.30
Sr^{2+}	c	1.22	Th^{4+}	b, UV	0.10
Y^{3+}	d	0.60	UO_2^{2+}	b	0.24

voltage: 300 V, migration time: 5 min, electrolyte: 0.1M citric acid, colour reagent: a) 0.05% dithizone and NH_3 , b) 1% oxine and NH_3 , c) 1% sodium rhodizonate, d) alizarin S and NH_3 , e) 3% HCl and 20% NaOH

TABLE II. Electrophoretic Separation of Barium 140 and Lanthanum 140

Supporting substance	Carrier Time (min)	Percentage of ^{140}La (%)					
		0.05M Ba^{2+} -0.02M La^{3+}			Carrier free		
		^{140}La in ^{140}Ba	^{140}La	^{140}La in origin	^{140}La in ^{140}Ba	^{140}La	^{140}La in origin
Eastman Chromatogram Silicagel Sheet Toyo Filter Paper No. 50	5	0.6	75.6	23.8	1.2	82.3	16.5
	7	0.2	86.3	13.5	1.5	91.2	7.4
	10	0.3	89.4	10.3	0.4	92.0	7.7
	10	1.7	97.5	6.8	2.8	96.4	0.7

voltage: 300 V, electrolyte: 0.1M citric acid

Fig. 8. Separations of Radioactive Parent and Daughter Nuclides

voltage: 300 V
migration time: 5 min
electrolyte: 0.1M citric acid

されにくく分離収率もよいので、電解液の媒体として吸着性の強いシリカゲル薄層の利用には限界性のあることが認められる。ただし、この場合放射性同位体のトレーサー量における吸着と発色剤の発色限界量における吸着とが必ずしも一致しないので、さらに今後の問題として検討されるべきであろう。

2 種の金属イオンの分離

本法により相対移動度 0.5 以上の差があるもののうち放射性同位体で親核種と娘核種の関係にあり、しかも比較的使用頻度の高いものについて相互分離を試みた結果を Fig. 8 に示す。

^{140}Ba - ^{140}La の分離

Table II は Ba^{2+} と La^{3+} の放射性同位体 ^{140}Ba (半減期 12.8 日), ^{140}La (半減期 40.2 時間) の相互分離を泳動時間 5 分, 7 分, 10 分, 電圧 300V で行なった結果で各泳動部分における ^{140}La の分離収率, 混入率, 残留率を示している。この結果泳動時間は長いほど, また担体は用いないほうが分離収率はやや高い。しかし担体を利用すれば発色によりただちに測定しうるので短半減期のものには好都合である。なお同寸法の沱紙 (東洋沱紙 No. 50, 6.5×2 cm) を同条件で比較した結果では, ^{140}Ba - ^{140}La が原点に吸着