



Title	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約分灘について
Author(s)	安永, 峻五; 下村, 脩
Citation	薬学雑誌, 73(12), pp.1350-1353; 1953
Issue Date	1953-12
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10069/20873">http://hdl.handle.net/10069/20873</a>
Right	

This document is downloaded at: 2019-03-26T04:51:15Z

..B より確認,  $Zn^{++}$ ...A, C より確認 (尙  $CuSO_4-(NH_4)_2Hg(CNS)_4$  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 は実際に分離顯色したものの実物写真である. (A) は  $Pb^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Co^{++}$  の分離 ( $NH_4HS$  顯色), (B) は  $Cd^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Mn^{+++}$  の分離 (ヂチゾン 顯色), (C) は  $Fe^{+++}$ ,  $Cu^{++}$  の分離 ( $K_4Fe(CN)_6$  顯色), (D) は  $Hg^{++}$ ,  $Ag^+$  の分離 ( $K_2HgI_4$  顯色), (E) は  $Fe^{+++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Co^{++}$  の分離 (ジメチルグリオキシム-ロダンアンモン-アセトン 顯色).

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

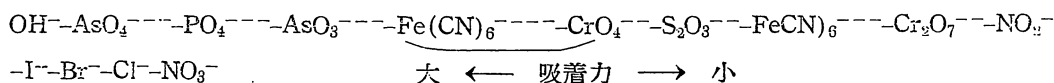
Shungo Yasunaga and Osamu Shimomura: Studies on the Inorganic  
Chromatography. II. A Convenient Microanalysis of Anions with  
Alumina and Chromatographic Separation of Metal Complexes.

(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<sup>1)</sup> 及び Kubli<sup>2)</sup> 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顯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).

なお吸着用アルミナは予め HNO<sub>3</sub> 前処理を行い、顕色試薬としては従来用いられた AgNO<sub>3</sub> 顕色の他 CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, benzidine 等を使用した。

検出限度は普通の濾紙法等よりずつと鋭敏である事から、本法が微量陰イオンの分離並びに検出に極めて好都合である事を知つたので報告する。

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

実 験 の 部

**吸着用アルミナ** 市販のアルミナ (Merck 製或は武田製, 水浸 pH 8.0~8.2) を HNO<sub>3</sub> 処理して用いた。即ちアルミナ 5g に 0.2% HNO<sub>3</sub> 10 cc を加え時々攪拌しつつ 1 時間放置後吸引濾過し, 100~105° で 1 時間乾燥したものをを用いた。同様操作で HNO<sub>3</sub> の濃度を 1%, 0.5%, 0.05% 等にして処理したアルミナを使用して見たが, 1% のときは吸着帯がつきつて短くなり (吸着が強い), 0.05% のときは流れ易く, 0.2% 程度が最も良好であつた。但し吸着順位下位 (吸着の弱い方) の分離には, 吸着の強い 1% HNO<sub>3</sub> 処理アルミナが良い様である。Fig. 2 の G, H は 1% HNO<sub>3</sub> 処理と 0.2% HNO<sub>3</sub> 処理アルミナの比較図である。検体としては CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及び Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> の各 3 mg/mol の混合液で之を吸着毛管に 1 cm 吸い上げ尖端を水で洗い, 直ちに 5% AgNO<sub>3</sub> で顕色した。

AgNO<sub>3</sub> 顕色法 A) AgNO<sub>3</sub> による直接顕色

(可 検 イ オ ン)	(顯 色 々 調)	(検 出 限 度)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	黄 → 灰 黒	0.3 γ/5 μl
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	赤 褐	0.006 γ/5 μl
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> )	赤 褐	0.006 γ/5 μl
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	橙 赤	0.03 γ/5 μl
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> (Na <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> )	黄	0.32 γ/5 μl
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> )	淡 褐	0.05 γ/5 μl
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	黄 → 褐 → 黒褐	0.015 γ/5 μl
Cl <sup>-</sup> (KCl)	紫 (日照射)	
Br <sup>-</sup> (KBr)	黄紫(同 上)	
I <sup>-</sup> (KI)	黄	

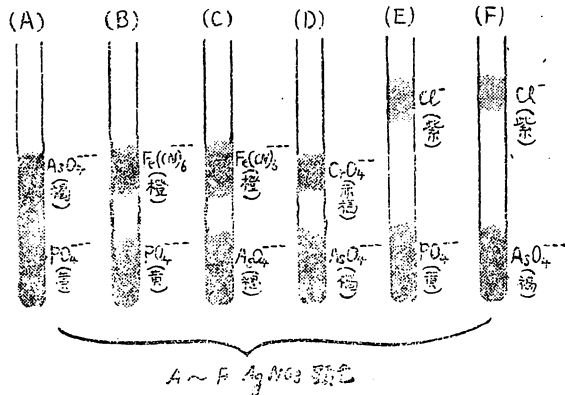


Fig. 1 混合イオンの検出例

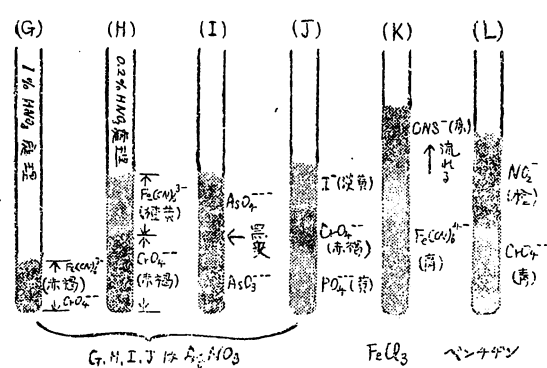


Fig. 2 混合イオンの検出例

AgNO<sub>3</sub> 顕色法による分離例を Fig. 1 の A~F, Fig. 2 の I, J に示した。図 A~F においては吸着後水で充分展開したもので中間帯をへだて 2 つの吸着帯が現われている。Fig. 2 の I, J は展開しない場合であるが分離は鮮明である。

**B) AgNO<sub>3</sub> で固定後他の試薬で顕色する例** CNS<sup>-</sup> の検出: 5% AgNO<sub>3</sub> で固定後 5% HNO<sub>3</sub> で洗い (過剰の Ag<sup>+</sup> を上方に移動させるため) 1% FeCl<sub>3</sub> で顕色すれば赤褐色となる。本法は直接 Fe<sup>+++</sup> で顕色するよりも色帯が移動し難いと云う利点がある。亦 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> や S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> に邪魔される事が少ない。検出限度 0.005 γ/5 μl。Cl<sup>-</sup> 及び Br<sup>-</sup> の検出: 5% AgNO<sub>3</sub> で固定後 5% HNO<sub>3</sub> で洗い K<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub> で顕色すると鮮黄色となる。CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> など Ag<sup>+</sup> と沈澱を作る他のイオンと同様である。但し I<sup>-</sup> は発色しない。

**FeCl<sub>3</sub> による顕色例** 顕色に FeCl<sub>3</sub> (5%) を使用した。Fe<sup>+++</sup> で発色する CNS<sup>-</sup> 及び Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> の分離を Fig. 2 K に示した。S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> は一時的に紫色を呈し亦多量の Ac<sup>-</sup> は淡赤色を呈して障害する。

**Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> による顕色例** 5% Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を用いた。I<sup>-</sup> の存在で美しい橙赤色を呈する。S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> も黄色を呈するが HgCl<sub>2</sub> を用うると殆んど I<sup>-</sup> の検出を障害しない。検出限度 0.025 γ/5 μl。

**CuCl<sub>2</sub> による顕色例** 1% CuCl<sub>2</sub> を用いた。Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> で赤褐色、I<sup>-</sup> で黄→橘を呈する。このとき予めアルミナに 1% 程度の澱粉を混じておけば I<sup>-</sup> を検出し易い。I<sup>-</sup> …… 青藍色 (0.01 γ/5 μl)。本法は沃度の微量検出に好都合であるが CN<sup>-</sup>、CNS<sup>-</sup> は障害する。沃度の検出法としてはこの他に前記 HgCl<sub>2</sub> 顕色 (橙赤色) がある。更にアルミナ澱粉吸着剤を用い 20% KNO<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混液で顕色すると青藍色となる。検出限度 0.06 γ/5 μl。

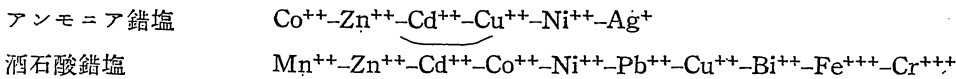
**Benzidine による顕色例** 10% HAc に 0.5% の benzidine を溶解したものをを用いた。CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> …… 青 0.024 γ/5 μl (AgNO<sub>3</sub> 法に幾分劣る)、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> …… 茶褐 0.01 γ/5 μl。Fig. 2 L は NO<sub>2</sub><sup>-</sup> と CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の分離図である。

尚 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> の検出法としては本法の他に antipyrine を 10% HNO<sub>3</sub> に 10% の割合に溶解したもので顕色すれば緑色を呈する (0.14 γ/5 μl)。亦 Safranin を 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に溶解したものでより青色を呈する (0.02 γ/5 μl)。之等の方法は多量の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の共存でも障害されない。

本法による CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の検出は AgNO<sub>3</sub> 法に幾分劣るが diphenylcarbazide-HNO<sub>3</sub> 溶液 (5%) による赤紫色は極めて鋭敏である (0.002 γ/5 μl)。亦 benzidine 試薬に同量の 1% CuCl<sub>2</sub> を混じたものは CN<sup>-</sup>、CNS<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> により青藍色を呈する。之は一般の酸化剤並びに CN<sup>-</sup>、CNS<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> の検出に好都合である。CN<sup>-</sup> のみを検出し度いときは予め 5% ZnSO<sub>4</sub> で固定しておいて benzidine-CuCl<sub>2</sub> 試薬を用うれば CNS<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> には反応しないが CN<sup>-</sup> に対しては相当特異的となる。

**II. 金属錯塩のクロマトグラフ** Schwab, 田中, 柳田氏等は金属塩の溶液に予めアンモニア、或は酒石酸等を加えて金属錯塩の形とし、之をクロマトグラフにかけるとその吸着能並びに吸着順位が錯塩を作らない場合と異なる事を報告した。氏等は Co-Ni の分離にアンモニア錯塩法を応用した。

金属錯塩の吸着順位は、(大 ← 吸着能 → 小) (但し  $\smile$  は順位が判つきりしない)。



著者等は前報で Pb<sup>++</sup>-Cr<sup>++</sup> 及び Cd<sup>++</sup>-Ni<sup>++</sup>-Co<sup>++</sup> の分離が困難であると報告したが、之等の分離に錯塩法を応用してみた。即ち Pb<sup>++</sup>-Cr<sup>++</sup> の分離に酒石酸錯塩法を、Cd<sup>++</sup>-Ni<sup>++</sup>-Co<sup>++</sup> の分離にアンモニア錯塩法を応用して良く分離の目的を達し得た。尚 Ni<sup>++</sup>-Co<sup>++</sup> の分離はロダン錯塩法でも簡単に分離出来る事を知った。

実験の部

**アンモニア錯塩法による Cd<sup>++</sup>-Ni<sup>++</sup>-Co<sup>++</sup> の分離** 検液に濃アンモニアを加えて錯塩溶液を作る。アルミナ充填硝子毛細管に錯塩溶液を吸い上げ (検液の上昇約 1 cm)、之を 10% アンモニア水に漸次浸して展開した後 (液の上昇約 3 cm)、之を顕色液中に浸し放置すれば試薬の上昇と共に金属の吸着部位に呈色が起る。

Fig. 3 の A, B はその分離図である。検液: Cd, Co, Ni の硝酸塩のアンモニア溶液 (総イオン濃度 5 mg/mol)。顕色: A は NH<sub>4</sub>HS 顕色で B はルピアン水素酸アルコール溶液で顕色したものである。Cd を中間に Co, Ni がよく分離している。

**酒石酸錯塩法による Cr<sup>+++</sup>-Pb<sup>++</sup> の分離** 検液に NaOH 及び酒石酸ソーダを成分過剰に加えて錯塩を作らせる。前報と同様に硝子毛細管に浸し酒石酸ソーダ液で展開した後顕色する。Fig. 3 の C, D はその分離図である。検液: Cr, Pb の硝酸塩の酒石酸アルカリ溶液。顕色: 図 C は NH<sub>4</sub>HS 顕色で Cr<sup>+++</sup> が淡青色であまり鋭敏でない。そこで予め d-NaOH 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を通して酸化し Cr<sup>+++</sup> → CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> となし、之を AgNO<sub>3</sub> で顕色したのが図 D である。Cr は CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の形で検出した方が好結果である。

**ロダン錯塩法による Co<sup>++</sup>-Ni<sup>++</sup> の分離** 検液に予め NH<sub>4</sub>CNS を加えておき前法に準じて行う。Fig. 3 の E はその分離図である。検液: Ni, Co の硝酸塩に NH<sub>4</sub>CNS を加えた溶液。顕色: デメチルグリオキシムアセトン溶液を用うれば Ni, Co が同時に顕色出来る。Ni で赤色, Co で青色吸着帯を与えるが Co の青色は移動し易い。

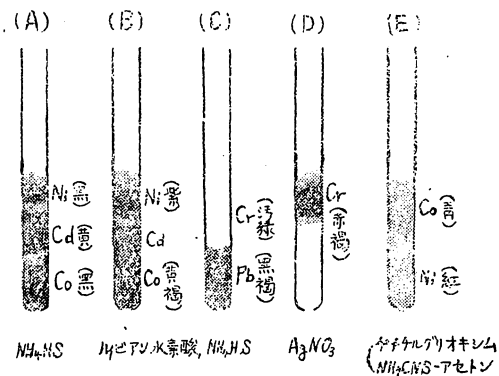


Fig. 3 錯塩法による金属の検出例

### Summary

By the use of the same method of capillary filled with alumina as given in the previous paper, order of adsorption, limit of detection, separation of several kinds of anions, and the method of microdetection of  $I^-$ ,  $NO_2^-$ , and  $CN^-$  ions were examined. It was found that the separations of  $Cl^-$  and  $PO_4^{---}$ ,  $Cl^-$  and  $AsO_4^{---}$ ,  $PO_4^{---}$  and  $AsO_4^{---}$ ,  $AsO_3^{---}$  and  $AsO_4^{---}$ ,  $I^-$ ,  $CrO_4^{--}$ , and  $PO_4^{---}$ ,  $NO_2^-$  and  $CrO_4^{--}$ , were possible. The coloration reagents used were, besides the known  $AgNO_3$  method,  $CuCl_2$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ,  $FeCl_3$ , and benzidine. Chromatographic separation of metal complexes were also carried out by the same method and the separation of Cr and Pb, which was previously reported as being comparatively difficult was found to be possible by preparing a tartaric acid complex, while that of cobalt, nickel, and cadmium was found to be possible by the ammonium complex method.

(Received October 5, 1953)

### 361. 安永峻五, 下村 脩: 無機クロマトグラフに関する研究 (第3報)

アルミナによるカチオンの吸着機構に関する実験的考察

#### Shungo Yasunaga and Osamu Shimomura: Studies on the Inorganic Chromatography. III. Experimental Studies of Adsorption Mechanism of Inorganic Cations on Alumina.

(Pharmaceutical Faculty, University of Nagasaki)

アルミナを用いる無機クロマトグラフのカチオン吸着機構に関しては Schwab 一派<sup>1)</sup>のイオン交換説, Meinhard 一派<sup>2)</sup>の金属水酸化物説, 田中, 柴田等<sup>3,4)</sup>の静電吸着説等があるが未だ満足な結論に到達していない。Schwab 一派はカチオン吸着帯が互いに隣接して形成される事並びに滲液中にイオン交換により流下したと見られる  $Na^+$  の証明される事実等からイオン交換説をとらえた。其の後田中, 柴田氏等はイオン交換により流下したと考えられる滲液中の  $Na^+$  を定量した結果吸着カチオンと当量関係になく,  $Na^+$  の量が少ない事を報告した。著者等は  $Cu^{++}$  の吸着帯の上から  $Fe^{+++}$  を流下させた所  $Cu^{++}$  と  $Fe^{+++}$  の混合吸着帯を形成し, 多量の水で展開するも両吸着帯への分離が困難であつた。若しイオン交換ならば当然吸着能の大なる  $Fe^{+++}$  によつて  $Cu^{++}$  の吸着帯は置換される筈である。亦カチオン吸着部位に割合に強固に対アニオンの吸着されている事実を知つたので吸着アニオンと流下アニオンとの量的関係を検討した結果  $FeCl_3$  では約 76%,  $CuCl_2$  では約 52%の  $Cl^-$  が吸着されている事実を知つた。以上の事から Schwab 一派のイオン交換説は充分でないと考えた。更に田中, 柴田等はアルミナ表面上の荷電とカチオンの荷電との間に起る静電的引力によるものと考えの下に金属の水和イオン半径を算出し, 之と吸着順位と比較した理論的考察を述べているが実験的証明に乏しい。次に Meinhard 一派の金属水酸化物生成説は  $Fe^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Co^{++}$  等が吸着時呈色する事実, 又吸着用アルミナとしては或る程度塩基度の高いものでなければ吸着が行われ難い事実等から之を支持している。然しこの考え方が事実とすれば金属水酸化物の溶解積から当然吸着順位を誘導されねばならないが  $Hg^{++}$ ,  $Ag^+$  等においては溶解積と吸着順位とは必ずしも一致していないので其の後省みられない様である。

著者等は吸着部位の pH が階段的に変化する事並びに対アニオンの吸着される事実等から塩基性塩の沈澱生成

1) G. M. Schwab: *Angew. Chem.* **50**, 546 (1937). 2) J. E. Meinhard: *Anal. Chem.* **21**, 185 (1949).

3) 田中, 柴田: *日化* **71**, 312 (1950).

4) 田中, 柴田: *日化* **72**, 221 (1951).