



Title	無機クロマトグラフに関する研究(第4報) 濾紙通電クロマトグラフの基礎的研究 その1
Author(s)	安永, 峻五; 下村, 脩
Citation	薬学雑誌, 74(1), pp.62-66; 1954
Issue Date	1954-01
URL	http://hdl.handle.net/10069/20875
Right	

This document is downloaded at: 2019-03-19T19:35:27Z

19. 安永峻五, 下村 脩: 無機クロマトグラフに関する研究 (第4報**)
 浜紙通電クロマトグラフの基礎的研究 その1.

Shungo Yasunaga and Osamu Shimomura: Studies on Inorganic
 Chromatography. IV. Fundamental Studies on Paper
 Electrochromatography. (1).

(Pharmaceutical Faculty, University of Nagasaki*)

浜紙通電クロマトグラフによる蛋白, アミノ酸, 糖類等の分離に関しては多数の研究報告がある. 無機イオンに関しては Strain¹⁾ が浜紙分配クロマト法と通電法とを併用した方法で金属イオンの検出並びに連続的な分離法を報告した. 亦本邦でも仲野²⁾, 大原³⁾ 等の金属イオンの検出に関する報告がある. 一方電解質水溶液で潤した浜紙を用いる通電クロマト法としては McDonald⁴⁾ が CuSO_4 , NiSO_4 を KCl 電解質中で泳動させ Cu^{++} , Ni^{++} 及び SO_4^{--} の泳動度を吟味し, Kraus⁵⁾ は Hg のハロゲン化物の泳動について報告し, 亦 Lederer⁶⁾ は HCl 溶液中で Hg , Cu , Cd , Pb , Bi 等の分離並びに NH_4CNS - アルコール中で Co , Ni の分離について報告した.

著者等は電解質で潤した浜紙を用いる通電クロマト法により電解質の種類を種々変えて多数の常用無機イオンの泳動度をしらべると共に分析への応用を企図して本研究を行つた. 先ず基礎的研究としてイオンの泳動度と時間, 電圧, 電流及び温度との関係をしらべてみた.

装置としてはシリコン樹脂を塗布した二板の硝子板に浜紙を挟む方法で行つた. McDonald⁷⁾ はアミノ酸の泳動度が時間, 電圧の函数としてほぼ直線関係の成立する事を報告した. 著者等は乳酸, 塩酸, アンモニア, 苛性ソ

* Showa-cho, Nagasaki.

2) 仲野: 日化 **73**, 912 (1952).

4) McDonald: Science **112**, 227 (1950).

6) M. Lederer: Nature **167**, 864 (1951); Australian J. Sci. **13**, 114 (1951).

7) McDonald: J. Colloid Science **6**, 236 (1951).

** 第三報: 本誌 **73**, 1353 (1953).

1) H. H. Strain: Anal. Chem. **23**, 816 (1951).

3) 大原, 永井: 日化 **73**, 614 (1952).

5) Kraus & Kurt: J. Am. Chem. Soc. **72**, 4329 (1950).

8) H. H. Strain: Anal. Chem. **25**, 438 (1953).

ーダ等の電解質を用い多数の無機イオンについて泳動度と時間, 電圧の関係を吟味した結果, いずれの場合もアミノ酸の場合と同様に直線的関係の成立する事を知った. 最近 Strain⁹⁾ は乳酸電解質を用いて Ca^{++} , PO_4^{---} の泳動度と電圧の関係を報告しているが著者等の結果と大体一致している. 亦 Mc Donald⁷⁾ はアミノ酸について電解質のイオン強度と泳動度の関係を吟味したが著者等は数種の無機イオンについて NaNO_3 電解質を用いた場合の電流 (濃度或はイオン強度) と泳動度の関係をしらべた. その結果金属イオンは電流の増加と共に僅か宛泳動度も大となつてはいるがその影響は割合に小さく, 陰イオンの場合は殆んど影響が無い様である. この事は電流は電圧程イオンの泳動に影響しないという事が出来よう. そこで通電に際しては成る可く流れる電流を小さくし, 高い電圧をかける事が好都合である. 実際電流を多量に流すと発熱も盛んとなり蒸発その他の好ましくない影響が起つて来る. 亦イオンの泳動度が温度に影響されるという事は当然考えられる事であるが最近 Chang⁹⁾ はカラム通電クロマト法で広範囲に亘る温度の影響について報告した. 著者等は沝紙上におけるイオンの泳動度と温度との関係を検討した結果温度の上昇と共に泳動度は増大するがその影響は泳動度の異なるもの程大である. 一般に金属イオンより陰イオンの方が温度の影響が大きい様である. 亦通電中には多少の発熱を伴うものである. この発熱に原因する沝紙面よりの蒸発がイオンの泳動に影響を与えるであろうという事が考えられる. 著者等は Durram の装置¹⁰⁾ を用いて沝紙上における試料の添加位置と泳動度の関係を吟味した結果, 蒸発の影響の意外に大きい事実を知つた.

本研究に際し御指導御鞭撻を賜つた京大薬学科高木誠司教授並びに鈴木友二教授に深甚の謝意を表す. 尚種々の御便宜を与えられた同薬学科前川学士に厚く感謝する.

実 験 の 部

装置 通電クロマトグラフに用うる泳動装置には Wieland¹¹⁾, Durrum¹⁰⁾, Mc Donald¹²⁾, Consden¹³⁾, 桑田¹⁴⁾ 等の装置がある. いずれも大同小異で理想的なものはない様である. Durrum の考案した微量電気泳動装置は鈴木, 前川¹⁵⁾ 等の報告にもあるように操作も簡単で分離検出等の為には便利であるが著しい蒸発の影響の起る恐れがあるので本実験には Fig. 1. のような装置を用いた. 即ちシリコン樹脂を塗布した二板の硝子板に電解質で潤した沝紙を挟み, 両端を電解質液槽中に浸し定電圧 (或は定電流) 電源に連結して通電する. この場合には蒸発の影響が割合に少い.

操作 沝紙は東洋沝紙 No. 131. 巾 1cm. 長さ 60 cm. のものを用い, 予め電解質液で均一に潤した沝紙 (電解質液中を一度速かに通す程度でよい) を硝子板上に戴せた後検液を硝子毛細管で予めマークした沝紙の中央 (原点) に添加する. 検液のイオン濃度は 5~10 mg/ml, 添加量は 1~5 μl 位が適当である. 検液の添加と共に硝子板でふたをして電源スイッチを入れ適当な電圧 (或は電流) に調節して通電する. 一定時間通電後沝紙を半乾程度にして適当な顕色試薬 (重金属の場合は H_2S 気流中にさらす) を吹きつけて顕色しイオンの泳動位置を求め. 泳動位置としては原則として spot の中心をとつた.

電圧並びに時間と泳動距離 時間を一定にして電圧を変化させた場合の泳動距離を求め, 亦一定電圧下に時

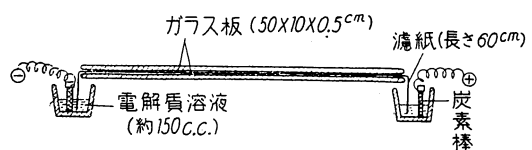
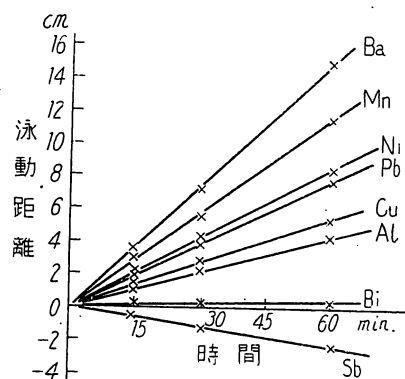


Fig. 1



12 V/cm, 0.1 M 乳酸
Fig. 2 (A) 時間と泳動距離

- 9) L. T. Chang: Anal. Chem. **25**, 1235 (1953). 10) Durrum: J. Am. Chem. Soc. **72**, 2943 (1950).
 11) Wieland: Naturwissenschaften **35**, 29 (1948) 12) McDonald: Science **112**, 227 (1950).
 13) Consden: Nature **170**, 1069 (1952). 14) 桑田: Vitamine **6**, 98 (1953).
 15) 鈴木, 前川: 本誌 **71**, 1298 (1951).

を変化させた場合の泳動距離を求めた。電解質としては乳酸、塩酸、アンモニアを用いて多数の金属イオンの動距離を測定し、亦苛性ソーダ電解質を用いて数種のアニオンの泳動距離を測定した。Fig. 2 (A) (B) は 0.1 M 乳酸電解質を用いた場合の時間、電圧と泳動距離の関係図であり、亦 Fig. 3 は 0.01 N NaOH 電解質を用いた場合の電圧と泳動距離の関係図である。泳動距離はカチオンとして⊖極への泳動値を+, アニオンとして⊕への泳動値を⊖符号を以てて表した。

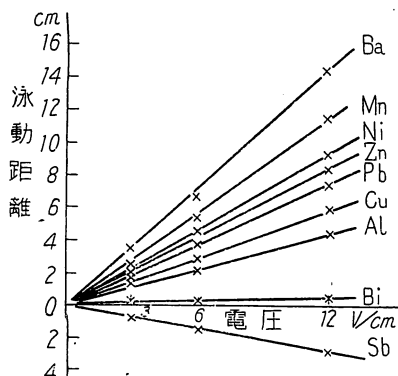


Fig. 2 (B) 電圧と泳動距離
0.1 M 乳酸, 60 min.

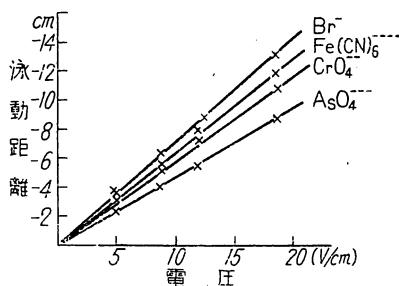


Fig. 3 電圧と泳動距離
0.01 N NaOH
60 min.

電流と泳動距離 各種濃度の NaNO₃ 溶液を作り Ba⁺⁺, Ni⁺⁺, CrO₄⁻⁻, CNS⁻につき電流と泳動距離の関係求めた。Table I. 及び Fig. 4 参照。

Table I. 電流と泳動距離 (濃度と泳動距離)

イオン		Ba ⁺⁺	Ni ⁺⁺	CrO ₄ ⁻⁻	CNS ⁻	mA/cm
濃度						
0.3 M		8.6	7.1	14.7	15.5	6.3
0.08 "		7.1	4.9	14.0	13.4	1.6
0.01 "		5.4	3.8	14.8	15.0	0.31
0.001 "		2.7	2.1	14.5	14.2	0.08
H ₂ O		2.0	1.5	10.2	10.0	0.04

本実験の結果極度に小さい電流の場合は陰陽イオン共泳動距離の急激な飛躍が見られるが 0.3 mA/cm (0.01 mol NaNO₃) 以上の場合は陽イオンの Ba⁺⁺, Ni⁺⁺ では僅かずつ上昇しているが陰イオンの CrO₄⁻⁻, CNS⁻ では殆んど変化が見られない。

通電中に於ける温度の影響

温度と泳動距離 本実験には Fig. 5 のような装置* を用いた。この装置に用いた定温槽はブリキ製で、表面に再三アクリル樹脂を塗布して絶縁してある。この装置に絶えず定温水を通じながら槽の上面に電解質で潤

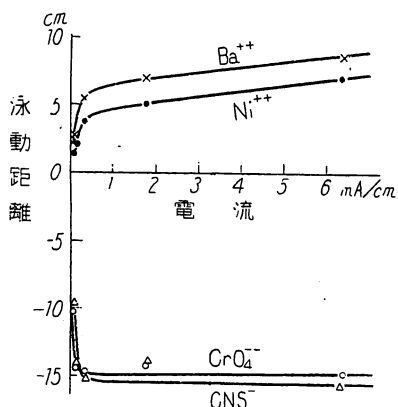


Fig. 4 電流と泳動距離
NaNO₃ 10 V/cm, 60 min.

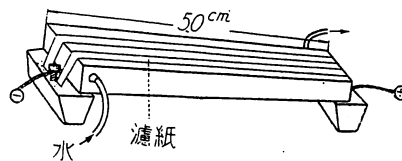


fig. 5 定温槽を用いた実験

* 神戸薬科大学森 五彦氏も同様な装置を考案されている。

した濾紙をおきその上をビニール製の布で覆つて通電した. $5\sim 60^\circ$ の範囲で Ba^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} , Br^- , CrO_4^{--} の 5 種につき調べた

Table. II. 電解質..... $0.1 N NaNO_3$ 電圧..... $10 V/cm$ 時間..... $60 min.$

イオン	温度	5°	22°	40°	50°	60°
Ba^{++}		5.8	8.5	11.7	11.8	12.5
Ni^{++}		5.0	5.7	6.8	7.5	7.3
Cu^{++}		5.1	4.9	5.0	4.8	4.0
Br^-		-14.1	-17.6	-19.5	-22.2	-21.3
CrO_4^{--}		-11.2	-14.2	-15.2	-17.5	-17.0
電 流		$1.4 mA/cm$	$2.0/\#$	$2.9\sim 3.2/\#$	$3.2\sim 3.9/\#$	$4.4\sim 4.9/\#$

これをグラフで表せば Fig. 6 のようになる.

ジュール熱による蒸発の影響 濾紙通電クロマトグラフに於て通電中に多少の発熱が起り、之が直接又は間接にイオンの泳動に影響を及ぼす事は当然考えられる事である. Durrum の装置は簡便ではあるが通電中の発熱による蒸発の影響が特に著しい欠点がある. この装置では濾紙を山形にかけるために頂点附近の蒸発が著しく下に行くに従つて緩和になる. この濾紙面よりの蒸発の為に液は絶えず濾紙中を上昇する事になる. 著者等は Durrum の装置に対する蒸発の影響を知ろうとして次のような実験を行つた. 即ち濾紙上の頂点から $\oplus\ominus$ 両極の方へ一定の距離を隔てて試料を添付し. 一定時間, 一定電圧通電して泳動距離を測つた結果陽イオンは \ominus 極に近い程泳動距離が小となり, 反対に \oplus 極へ近づくに従い大となつて Fig. 7 のように試料位置と泳動距離の間に直線関係が成立する事を知つた. これは濾紙中を電解質溶液が上昇する事によると考えられる. 又交流電源を用いて, 同条件で通電した時の試料位置と泳動距離の関係も Fig. 7 に示した. この場合は電気的な力は作用せず蒸発のみ影響と考えられるが, この時は頂点から試料付着位置までの距離に比例してイオンの移動距離が大きくなつており, 蒸発の影響はかなり大きく, 且つ試料付着位置が頂点より遠い程蒸発の影響が大きい事が判る.

この様に蒸発の影響がある事から McDonald, Consden¹³⁾等は冷却下(定温)で通電する装置を種々考案して

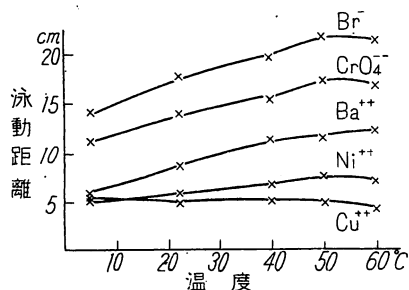


Fig. 6 温度と泳動距離
 $0.1 N NaNO_3$, $10 V/cm$, $60 mi.$

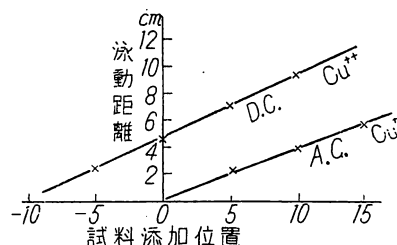


Fig. 7 蒸発の影響乳酸
 $0.1 M$ 乳酸 $10 V/cm$, $60 min.$

いるが未だ理想的な装置はない様である. Consden は有機溶媒例えばクロロベンゼン中に電解質溶液で潤した濾紙を浸して通電した. 著者等もベンゼン中で二, 三の無機イオンにつき同様な実験をして割合良好な結果を得たが装置にいくらか難点がある.

長崎大学薬学部

Summary

A filter paper wetted with an electrolyte was placed between two glass plates coated with a silicone resin. Electric current was passed through this paper in order to find the relationship between the time, voltage, electric current, and temperature with degree of mobility of numerous inorganic ions. It was found that a linear relation always existed, in any of the electrolyte used, between the distance of mobility and time and voltage. The effect of electric current was examined with sodium nitrate as an electrolyte

and it was found that electric current did not influence the mobility of the ions as much as voltage. A metallic thermostatic vat, coated with insulating paint, was devised and the mobility of ions at various temperatures was examined and it was found that the mobility generally increased with the increase of temperature and this influence was found to be greater the larger the mobility of the ion. Influence of evaporation by the warming of the filter paper was quantitatively examined, using the Durrum apparatus, with either direct or alternative current as the electric source, from the relationship between the position of the sample placed and the distance of ionic mobility. It was thereby unexpectedly found that a great deal of effect was caused by evaporation.

(Received November 6, 1953)

20. 安永峻五, 下村 脩: 無機クロマトグラフに関する研究 (第5報)
 滬紙通電クロマトグラフの基礎的研究 その2

Shungo Yasunaga and Osamu Shimomura: Studies on Inorganic
 Chromatography. V. Fundamental Studies on Paper
 Electrochromatography. (2).

(Pharmaceutical Faculty, University of Nagasaki)

前報に於ては電圧, 時間, 電流及び温度と泳動度の関係を報告したが今回は電解質溶液の pH と泳動度の関係をしらべた. McDonald¹⁾ はアミノ酸について電解質の pH と泳動度の関係を報告した. それによるとアミノ酸は両性電解質であるため pH が等電点より小さい場合はカチオンとして⊖極へ, 大きい時はアニオンとして⊕極へ泳動し (等電点では全く泳動しない) 且つ泳動度は pH の函数であると述べている. また Consden & Stanier²⁾ は糖類の硼酸錯塩につき緩衝液の pH と泳動度の関係を報告した. しかし無機イオンにつき之等の関係を詳細にしらべた報告はまだない.

著者等は無機の陰陽両イオンについて電解質溶液の pH と泳動度の関係をしらべてみた. 無機イオンの場合でも両性電解質の性質を有するものはアミノ酸の場合と同様な行動をとる. 一般に無機イオンの場合には極端な強酸性域及び強アルカリ性域は別として陰陽イオンを通じて pH の影響は割合に少いという事ができる. 然し金属イオンの場合は錯塩形成の甚だしい電解質を用いるとき程 pH の影響が大なる事を知った. 例えば $\text{HNO}_3\text{-NaNO}_3$ 電解質の様に錯塩を形成しない電解質のときは pH の影響が小さいが酒石酸電解質の様に錯塩を形成し易い電解質のときは pH の影響が大きい.

本実験では NaNO_3 系, KCNS 系, 酒石酸系の三種の電解質を用い, 可検イオンとして陰陽イオンの中から数種を選んで実施した. pH 以外の条件は成べく一定にする必要があるので, 通電時に於ける各 pH 値, 電解質溶液の電流をなるべく一定にして実験した. この事は通電中に於ける発熱の影響を一定にするためでもある. 然し本実験で電流を完全に一致させる事はできなかつたが, 前報で報告した様にこの程度の電流不一致が泳動度に及ぼす影響は他の影響に比べると割合に小さいからこの場合は無視しても差支えないと考える.

本研究に際し御指導御鞭撻を賜わった京大薬学科高木誠司教授並びに鈴木友二教授に深甚の謝意を表す. 尚種々の御援助下さった京大薬学科前川学士に厚く感謝する.

実 験 の 部

NaNO_3 系電解質における pH と泳動距離 本実験ではなるべく錯塩を形成しない電解質として NaNO_3 を

1) McDonald: J. Colloid Science **6**, 236 (1951).

2) Consden & Stanier: Nature **169**, 783 (1952).