

# クロマトポーラログラフ法による定量的研究 (第1報)

ペーパークロマトによるナトリウム, カリウムの分離および  
ポーラログラフによる定量

原 沢 四 郎, 吉 野 隆, 久 保 伸 篤\*

## 緒 言

従来アルカリ金属の分離, 定量は, とくにそれらの微量をとり扱う場合には, きわめて困難とされていた。近来分光々電比色法の発達によって技術的に迅速化されたが, 装置が高価なため普及には隘路がある。

ポーラログラフ法によると, 第4アミン塩を支持液とした場合,  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  とはほとんど同電位で還元され, 合波となるから分離は不可能である。そこでこの欠点を除いておのおののイオン量を求める試みは, 多くの研究者によって試みられ, いくつかの文献<sup>1)2)3)4)</sup>があるが, これらを見ても完全な分離定量法が確立したとはいえない。

著者らはペーパークロマト法を利用して, ナトリウムとカリウムを完全に分離し, 然る後ポーラログラフ法によって, それらの定量を行うことを企てた。結果<sup>5)</sup>はやや見るべきものをえたので, ここに報告する。

なお方法にはおのおの特徴があるが, クロマトグラフとポーラログラフの結合によって微量金属の分離および定量の研究が, 2~3<sup>6)7)</sup>企てられ報告されている。

## I. 通電ペーパークロマトグラフによる分離の検討

ペーパークロマト法, およびポーラログラフ法ともに, それらの操作ならびに定量精度の立場から, 要求される被検液の濃度および1回の実験に使用される被検液の容積などが, それぞれ制約を受けることを免れない。

ポーラログラフ法では, 必要な定量精度を保つために, 被検液の最終容積は少くとも10ml以上, その濃度が  $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-4}$  mole/l 以上であることが必要である。いっぽうペーパークロマト法においては, 確実な分離を期するためには, スポットする試料容積は少い ( $10^{-2} \sim 10^{-3}$  ml) 方がよく, 被検溶液中の大量成分の濃度はかなり高い方がよい。

上記のことがらを考慮し, 本実験を行うに際し, あらかじめこれらの関係を計算によって検討した。

第1表 濃度と容積との関係

試 料	ク ロ マ ト グ ラ フ 法		ポ ー ラ ロ グ ラ フ 法	
	濃 度	容 積	濃 度	容 積
NaCl	1 mole/l (5.846 %)	0.01ml	$1 \times 10^{-3}$ mole/l	10ml
K Cl	1 " (7.455%)	"	$1 \times 10^{-3}$ "	"
K Cl	$1 \times 10^{-1}$ " (0.7455 %)	"	$1 \times 10^{-4}$ "	"
K Cl	$1 \times 10^{-2}$ " (0.07455%)	"	$1 \times 10^{-5}$ "	"

\*協和醗酵(株)宇部工場勤務

すなわちペーパークロマト法の試料容積 (vol/spot), ポーログラフ法の被検液濃度およびその容積の3つの条件からの制約によって原試料溶液は比較的高濃度でなければならない。このことは実際の分析にあたっては、本法の欠点となることが予期される。そこで本実験においてはナトリウムおよびカリウムのクロマト・ポーログラフ法による分離ならびに定量の可能性を検討することを主眼としている。

## 1. 実験の方法

**試料** 塩化ナトリウムは大阪工試製 (99.99%) のものを十分乾燥して使用した。

塩化カリウムは市販1級品を2回再結晶して用いた。通電ペーパークロマト法によっておのおのに対し空試験を行った結果不純物\*は認められなかった。

両者とも適当濃度の溶液として、被検液の調製に供した。

**溶媒** 3N アンモニア水を用い、市販1級品を希釈調製した。通電ペーパークロマトによる空試験の結果、妨害不純物は認められない。

**電気泳動槽** 既報<sup>9)</sup>のもの (27mm×77mm×205mm) と、新しく準備した手製のもの (第1図) とを用いた。いずれもアクリル樹脂板を用いて自作した。既報の**電極槽**は小ビーカー内に炭素極を直立させたものであるが、新製のものでは電流分布を均一にするために、炭素極を水平におき、かつ口紙が直接電極に触れないように隔離板を設けるなどの改善を施した。

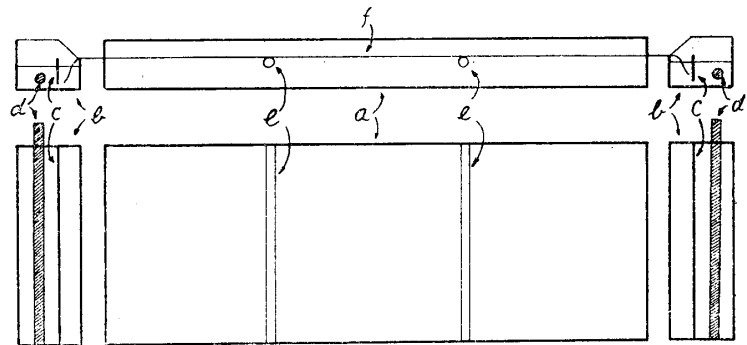
**直流電源** 既報<sup>9)</sup>の定電圧装置を用いた。

**口紙** 東洋濾紙 No. 3, No. 5a および No. 27 (厚さ 0.6mm, 工業用高压油口紙) などを用い、いずれも長さ 30cm, 幅はそれぞれ 3cm, 5cm および 8cm に切断して用いた。さて空実験の結果によれば、上記の各種口紙のうち No. 27 だけに僅かに不純物\*の存在が認められた。

**ウルトラマイクロピペット** 手製のもの\*\*であるが水銀を用いて正しく検定したものである。一定容積の試料を正しくスポットするために用いた。

## 2. 実験の結果および考察

(1) 通電ペーパークロマト法によるアルカリ金属の文献<sup>9)</sup>を追試した結果、幅 3~5cm の東洋濾紙 No. 3 のストリップでは、塗付試料溶液を増すとバンドが長くなり、本実験の目標である 0.01ml の処理は不可能なことがわかった (第2図, A, B, C, 同図 C が 0.01ml 使用



- a; 電気泳動槽 (外寸, 27mm×100mm×257mm)
- b; 電極槽 (外寸, 27mm×100mm×40mm)
- c; 隔離板
- d; 炭素極 (φ, 10mm)
- e; ガラス棒
- f; 口紙ストリップ

第1図 電気泳動槽

\*本実験を妨害する不純物の意味である。

\*\*実験用温度計の廃品を活用し、その目盛を利用したものである。

の例)。

(2) アンモニア水(溶媒)の濃度は、3Nが適当で、これ以上の濃度ではバンドが流れて結果がよくない(第2図, D)。

(3) 幅の広い口紙ストリップに対して垂直電極を用いると、電流分布が不均一になり、バンドが不揃いになる(第2図, E, F, G)。従って水平電極を用い電極が口紙端と平行に、かつこれに直接触れないように設置することが望ましい。

(4) 幅の広い口紙を用いた場合でも、大容積の試料を一点にスポットすると分離不能になる(第2図, J)。従ってなるべく一定小容積ずつを多数の点にスポットし、その総和が所期のスポット容積になるようにしなければならない(第2図, I)。

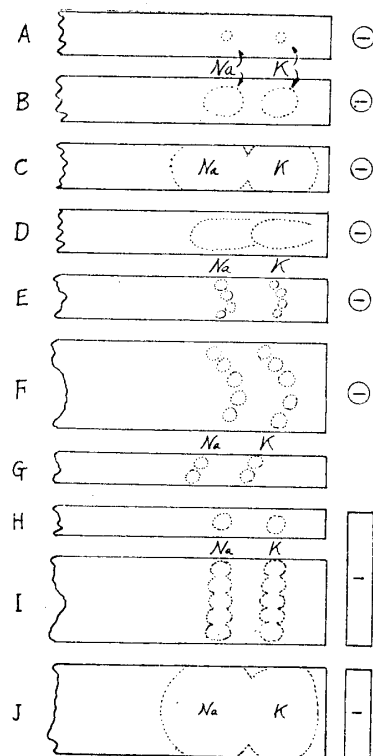
(5) あらかじめ口紙にアンモニア水を軽くスプレーしてから、試料をスポットすると良好なバンドがえられる(第2図, A, B, I)。反対に乾いた口紙上に直接スポットし、一旦乾燥した後にアンモニア水をスプレーして、泳動操作に移すと、バンドが流れて分離が完全に行われぬ(第2図, D)。

(6) 口紙幅と電流(電圧ならびに通電時間は一定とする)との関係はほぼ比例しており、口紙幅を2倍にすれば2倍量の電流が必要である。口紙の抵抗、電圧および電流の値は相互に関連しており、従って実際において、電圧および時間を一定すればバンドは一定位置に移動し、比較的優れた再現性が認められる。

(7) 東洋濾紙, No. 3 および No. 5a の幅 8cm のストリップを用いて、確実に分離できる試料溶液の最大容積は  $7 \times 10^{-3}$  ml であった。同様にして No. 27 による最大容積は  $2 \times 10^{-2}$  ml である。この容積をこの条件下におけるナトリウムおよびカリウムの分離限界量と仮称することにする。

(8) 通常の下降法<sup>10)</sup>による分離は完全だが、比較的長時間を要するから、本実験のように引き続き数段階の処理を要する場合には適当でない。

上述の(1)~(8)を通じて次のように結論できる。すなわち本実験に適当な通電ペーパークロマト用口紙としては、良質の薄口紙でも幅 8cm 以上あれば使用できる。また同一条件下で通電すれば、ほぼ一定の移動距離がえられるから、移動試験口紙ストリップ\*(第2図, H)を併用すれば、分離用の口紙(第2図, I)に直接炭化法を施して、バンドの位置を確認することなく、試験口紙処理の結果から、バンドの位置を推定することが可能である。従って炭化法実施によって、次段の抽出操作に悪影響を及ぼすおそれのある場合にも、バンドの位置の正しい判定に困難は無い。炭化法実施に伴うナトリウム、カリウムのバンドの位置判定の結果についての検討は II. のポーラログラフによる定量において十分に行われた。



A, B, C, D, E, F, G は垂直電極  
H, I, J は水平電極

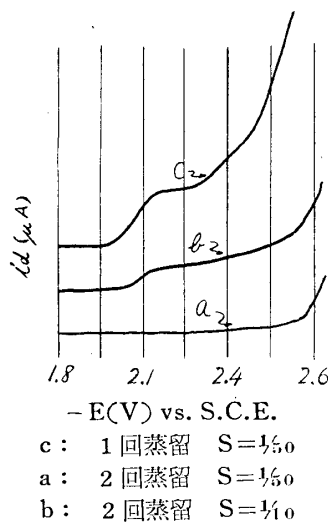
第2図 通電ペーパークロマトグラム

\*幅の狭い同質口紙片を分離用口紙片と並べて操作する。移動距離は口紙の幅には全然無関係であるから、原点からの移動距離は両口紙片とも等しくなる。

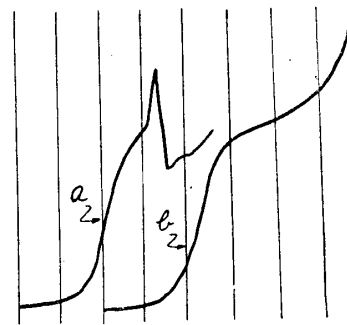
## II. ポーラログラフ法による定量法の検討

### 1. 実験の方法

**支持塩溶液** 市販品のテトラメチル・アンモニウム・ヒドロキシド、 $N(CH_3)_4OH$  の10%水溶液を精製<sup>11)</sup>して、空試験により妨害物質のないことを確かめたうえで使用した(第3図)。実験 No. 1~11では、テトラメチル・アンモニウム・ヒドロキシドの1%水溶液を支持塩とし、No. 12~19では、さらに50%のエチル・アルコールを加えて使用した。アルコール溶媒を用いたのはCa波の極大を抑制<sup>12)</sup>するためである(第4図)。



第3図  $N(CH_3)_4OH$  溶液の空試験



曲線 a : 実験 No. 1~11 で観測された波

曲線 b : 実験 No. 12~19 で観測された波

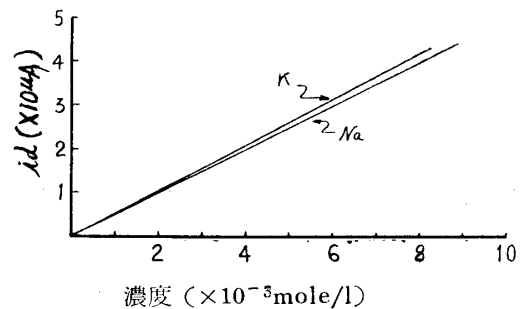
第4図

**ポーラログラフ装置** Heyrovsky一志方型(柳本製)を使用し、電解ビンには外部陽極型または水銀陽極型を用いた。滴下極は蒸留水(25°C)中で、 $m=1.601\text{mg/sec.}$ ,  $t=8.23\text{ sec/drop}$  の特性のものを用いた。測定はすべて  $25\pm 0.1^\circ\text{C}$  で行った。

### 2. ポーラログラフ法の検量線および空試験値

(1) 分離. 定量を行う前に、 $Na^+$ ,  $K^+$  のおのおのについて、ポーラログラフ法による検量線を求めた(第5図)。いずれも座標の原点を通り直線性も優れている。

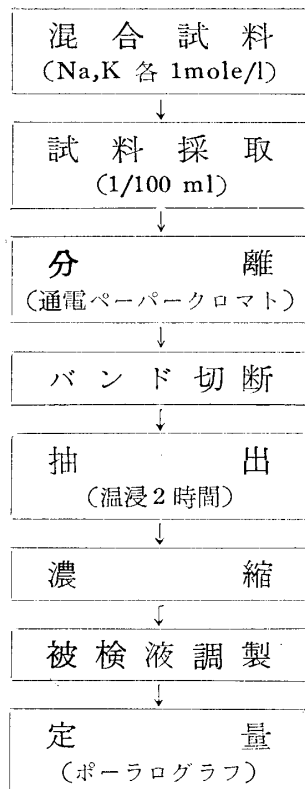
(2) 東洋濾紙 No. 27 および No. 5a について、試料を塗付せずに、定量の場合と同様の操作をした空試験値(ポーラログラフ法の拡散電流値で与えられる)を求めた。この値を各実験の測定値(拡散電流値)からさし引いて、検量線から検出量(第2表)を求めた。



第5図 検量線

### 3. 実験の結果および考察

通電クロマトによる分離からポーラログラフによる定量までの一連の操作(第6図)を数例について実験した結果(第2表)から、つぎのように考察する。



第6図 分析操作

(1) 東洋濾紙 No. 27 を用いた実験 (No. 1~11) では、一般に分析精度が低いことが知れた。このことは、No. 27 が比較的厚い (約 0.6mm) 口紙であるために抽出が不完全であったかと思われる。またバンドの認知法による差異はとくに認められない。実は、炭化法を実施した口紙は抽出が困難ではないかと予期したが、結果はこれに反した。

(2) 東洋濾紙 No. 5a を用いた実験 (No. 12~19) では、1例 (実験 No. 16) を除けば分析精度は比較的良好である。一般にクロマト・ポーログラフ法は10%程度の誤差を容認しているから、これらの結果は満足すべきものと思われる。また、全面的に炭化法を実施したが、即時抽出すれば何ら抽出に影響を与えないことを知った。

(3) 抽出液については、No. 27 では炭化法あるいは移動試験口紙法のいずれをとわず、一般に黄かつ色、白濁またはタール状になることが多い。いっぽう No. 5a では炭化法を実施しても全部透明な抽出液が得られた。このことは No. 27 の口紙に不純物が比較的多いためと思われる。Ca 波が観測された (第4図, 曲線 a) ことも、ある程度この予想を裏付けした。

第2表 分析結果

実験 No.	試料	採取量 × 10 <sup>-3</sup> mg	バンド 認知法	抽出状況	検出量 × 10 <sup>-3</sup> mg	誤差 %	使用口紙 (東洋濾紙)	備 考
1	Na	467	炭化法	着色	391	-16.5	No. 27	口紙寸法: 8cm×30cm 溶媒: 3Nアンモニア水 電圧: 450VDC 時間: 40分 抽出: 温浸2時間 ポーログラフ法の 支持塩: 1%-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH
2	〃	469	〃	〃	405	-13.6	〃	
3	〃	235	〃	〃	240	+ 2.1	〃	
4	〃	469	サイド* テスト	〃	405	-13.6	〃	
5	〃	469	〃	透 明	437	- 6.8	〃	
6	K	798	炭化法	タール状	764	- 4.3	〃	
7	〃	798	〃	透 明	705	-11.6	〃	
8	〃	798	〃	タール状	830	+ 4.0	〃	
9	〃	820	サイド テスト	着色	646	-21.2	〃	
10	〃	798	〃	着色	706	-11.5	〃	
11	〃	798	〃	白濁	783	- 1.88	〃	
12	Na	247	炭化法	透 明	245	- 0.8	No. 5a	ポーログラフ法の 支持塩: 50%エチルアル コール, 1% N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH に変更。 その他の条件は上に 同じ。
13	〃	357	〃	〃	368	+ 2.8	〃	
14	〃	202	〃	〃	194	- 3.96	〃	
15	〃	301	〃	〃	280	- 6.96	〃	
16**	K	314	〃	〃	223	(-28.8)	〃	
17	〃	456	〃	〃	450	- 1.3	〃	
18	〃	280	〃	〃	298	+ 6.4	〃	
19	〃	259	〃	〃	238	- 8.1	〃	

\* 1, 2, 考察の結論で説明した移動試験口紙ストリップによるスポット位置の判定を意味する。

\*\* 実験 No. 16 は分離実施後1週間放置した後抽出したものである。結果が大きい負値を示したのは抽出不完全のためと考えられる。

No. 5a を用いた実験では、アルコール溶媒を使用したか、ポーラログラムの観察結果から（第4図、曲線b）Ca 波が存在しないので、結局アルコール溶媒の必要はないと思われる。

(4) 実験 No. 12~19 の結果から、水溶媒で十分抽出できる。このことは本法にとってきわめて好都合である。すなわち支持塩にテトラメチル・アンモニウム・ヒドロオキシサイドを用いるため、抽出溶媒の選択はとくに慎重を要するわけであるが、水溶媒はその点からもっとも有利である。しかし分離後長時間放置した例（実験 No. 16）では抽出困難であったから注意を要する。

## 結 論

実験 I. および II. を通じてつぎの通り結論できる。

(1)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  各 1mole/l を含む試料溶液を対象として、東洋口紙 No. 5a を用い、クロマト・ポーラログラフ法の許容誤差内でおのおのを分離定量しえた。

(2) クロマト・ポーラログラフ用の口紙は分離限界量の点から、比較的厚い口紙が望ましいが、純度の低い口紙は用いない方がよい。

(3) バンドの認知には炭化法が有利で、抽出には悪影響をおよぼさない。

(4) 抽出溶媒は水でよい。しかし温浸時間を十分長くする（2時間以上）ことが必要である。厚い口紙（現在のところ純度の高いものはない）は抽出不完全となる欠点をともなうので、口紙を細片にして抽出を容易にするなどの考慮を必要とする。

終りに本研究に際し種々助力された藤井隆氏に謝意を表する。

## 文 献

- 1) J. Heyrovsky, M. Bures; Collection **8**, 446 (1936)
- 2) D. Louis, V. W. Meloche; C. Juday, Trans. Wisconsin Acad. Sci. **31**, 285 (1938)
- 3) K. Abresch, Angew. Chem. **48**, 683 (1935)
- 4) V. Majer, Chimie et Industrie **29**, 211 (1933)
- 5) 原沢, 吉野, 久保, 日本化学会岩国地方大会講演 (昭和29年11月)
- 6) W. J. Frierson, P. F. Thomason, Anal. Chem. **26**, 1210 (1954)
- 7) 品川, 岡本, 中野, 日本化学会第11年会講演 (昭和33年4月)
- 8) 原沢, 坂本, 日化誌 **74**, 862 (1953)
- 9) 原沢, 吉野, 本南, 山口大工学部学報 **4**, 93 (1953)
- 10) 原沢, 日化誌 **73**, 614 (1952)
- 11) M. Shinagawa, J. Sci. Hiroshima Univ. **16**, 145 (1952)
- 12) I. Zlotowsky, I. M. Kolthoff, I.E.C. Anal. Ed. **14**, 473 (1942)