

# ペーパークロマト法および原子吸光分析法併用 によるアルミニウム中のマグネシウムの定量

松 崎 浩 司\*

## Paper Chromatographic Separation and Atomic-Absorption Spectrophotometric Determination of Magnesium in Aluminium

Kōji MATSUSAKI

### Abstract

Alkaline earth elements could be separated from aluminium, titanium and zirconium by ascending paper chromatography with pyridine-H<sub>2</sub>O-EtOH-HCl (8 : 16 : 1 : 1 by volume). The separated magnesium was eluted completely from the chromatogram section by 5 ml of 0.1 N hydrochloric acid in the test tube. The eluted solution was introduced into flame of atomic-absorption spectrophotometer and the absorption was measured.

The application of this method to determinations of magnesium above 0.05% in aluminum alloys brought.

### 1. 緒 言

原子吸光分析法ではマグネシウムは非常に感度の高い元素であるが、アルミニウムが共存する場合干渉を受けマグネシウムの吸収は低下する<sup>1)</sup>。このためアルミニウム共存下でマグネシウムを定量する方法として標準添加法があり、またアルミニウムの干渉抑制法としてはストロンチウム<sup>2)</sup>、ランタン<sup>2)</sup>、カルシウム<sup>3),4)</sup>、8-ヒドロキシキノリン<sup>5)</sup>、硫酸イオン<sup>4)</sup>の添加、その他溶媒抽出法<sup>6)</sup>やイオン交換樹脂法<sup>7)</sup>による分離等が考案されている。

ペーパークロマト法は微量試料の分離法として簡便であり有用である。また原子吸光分析法の特徴の一つは測定の容易さという点であるが、この両者の組合せにより両者の特徴をより大きくすることが可能である。ピリジン-水系の展開剤によるペーパークロマト法ではアルカリ土類元素の移動は大きくアルミニウムはほとんど移動しない<sup>8)</sup>。しかも展開時間は短時間である。このことに着目し、ペーパークロマト法でマグネシウムをアルミニウムから分離した後希硫酸で溶離し、原子吸光分析法で定量する方法を検討し良好な結果を得たので報告する。

### 2. 装置および試薬

#### 2.1 装 置

展開装置：ゴム栓付ガラス製シリンダーを用いた。  
ロ紙：東洋ロ紙 No. 5 B を 2 cm × 18 cm のストリップとし、約 1 N の塩酸中に一夜浸し、水洗後風乾したものを使用した。

原子吸光装置：日立 207 形原子吸光分光光度計を用い、記録計は日立 QPD 53 形、光源は日立 HLA-3 形マグネシウム-カルシウム複合ホロカソードランプ（光源電流 10 mA）、測定波長は 2825 Å、フレームは空気-アセチレンを用いそれぞれの流量・圧力は空気 (13 l/min, 1.8 kg/cm<sup>2</sup>) アセチレン (3.25 l/min, 0.5 kg/cm<sup>2</sup>) とし、バーナーは 207 形標準装置を用い高さは指示値の 1 (光束がバーナーの先端から 20 mm) とした。

遠心分離器：久保田製 K-80D を使用した。

#### 2.2 試 薬

マグネシウム標準溶液：99.99% 金属マグネシウムを少量の塩酸で溶解し、蒸発乾固した後水に溶解して 1.000 mg/ml とし、必要に応じて用いた。定性用には硝酸塩を用いて 10 mg/ml とした。

その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。アルミ

\* 工業短期大学部工業化学科

ニウムは硝酸塩を用い 25mg/ml とし、カルシウムは炭酸カルシウムを希塩酸に溶解し、ストロンチウムは塩化ストロンチウムを、チタンは四塩化チタンを希塩酸に溶解し、その他は硝酸塩を用い 10mg/ml とした。

展開剤：有機溶媒は市販 1 級品を用い、塩酸は市販特級塩酸をそのまま使用した。溶液の混合割合はすべて容積比とし、展開直前に調製した。

原子吸光分析に使用する水はすべてイオン交換処理水をさらに硬質ガラス容器で蒸留したものを用いた。

### 3. 定量方法

口紙の一端から 3 cm の位置に約 20mg/ml に調製した試料の  $5 \times 10^{-3}$  ml をおき、ピリジン-水-エタノール-塩酸 (8:16:1:1) の展開剤を用い上昇法により 10cm 展開する。風乾後先端から 3 cm の幅に切りとる。この口紙片を共栓付試験管にとり 5.0 ml の 0.1N 塩酸を加える。10 分間放置した後よく振り、遠心分離器にかけ口紙や口紙屑を洗脱させ上澄液を原子吸光分光光度計に噴霧させ吸収を測定する。一方試料ブランクを同様に処理する。この値を試料の値から差引き検量線によりマグネシウムの量を求める。

検量線は 2 cm × 3 cm の口紙片に 0 ~ 1.0 μg のマグネシウムを吸着させ風乾後上記と同様に塩酸で溶離し作製する。検量線は測定をつど作製するのが望ましい。

### 4. 実験および結果

#### 4.1 ペーパークロマト法によるマグネシウムとアルミニウムの分離

ペーパークロマト法によるマグネシウムを中心とするアルカリ土類元素とアルミニウムの分離を試み、その条件について検討した。各金属試料の濃度は約 10 mg/ml としスポット量はすべて  $5 \times 10^{-3}$  ml として処理した。定着剤としてはマグネシウム、カルシウムとアルミニウムに対してはオキシシ (紫外線照射蛍光法)、ストロンチウムとバリウムにはロジジン酸ナトリウムを用い、他はすべてアリザリンを用いた<sup>9)</sup>。展開剤はピリジン水系を中心に検討し、酢酸-塩酸系やエタノール-塩酸系についても検討した。得られた Rf 値および所要時間を Table 1 に示す。なお所要時間は室温 (約 15°C) におけるものである。この結果によると (A) ピリジン-水-エタノール-塩酸 (8:16:1:1) ではアルミニウムはほとんど移動せず、アルカリ土類元素は先端近くまで移動した。また

マグネシウムの原子吸光分析において干渉するチタンやジルコニウム<sup>2)</sup>も移動しない。(B) 酢酸-酢酸エチル-アセトン-塩酸 (3:4:3:6) でもマグネシウムとアルミニウムは分離可能である。(C) エタノール-塩酸-水 (3:2:1) ではストロンチウムやバリウムがアルミニウムと分離可能である。以上の結果より展開時間が短く、マグネシウムがアルミニウム、ジルコニウムとチタンから完全に分離され、しかもマグネシウムの位置の確認の容易な (A) を定量用の展開剤として用いた。

Table 1 Separation of magnesium by paper chromatography

Element	Developer*		
	(A)	Rf × 100 (B)	(C)
Mg (II)	85-100	34-56	55-81
Ca (II)	81-98	13-36	40-61
Sr (II)	78-96	10-28	22-43
Ba (II)	72-90	t**	8-25
Al (III)	0-21	6-31	58-96
Ti (IV)	0	0-43	t
Zr (IV)	0	0-5t	0-50
Time (hr)	1.2	3.5	2.7

\* : Developer (A) : Pyridine-H<sub>2</sub>O-EtOH-HCl

(8:16:1:1 by volume)

(B) : AcOH-AcOEt-MeCOMe-HCl

(3:4:3:6)

(C) : EtOH-HCl-H<sub>2</sub>O (3:1:2)

\*\* t : tailing

#### 4.2 マグネシウムの原子吸光分析におよぼす塩酸の影響

ペーパークロマト法でアルミニウムから分離されたマグネシウムのクロマトグラムからの溶離剤として塩酸を使用するため、マグネシウムの原子吸光分析におよぼす塩酸の濃度の影響を調べた。0.001 ~ 1.0N 塩酸濃度の 0.1 μg/ml と 0.2 μg/ml のマグネシウム溶液の吸収を測定した。結果を Fig. 1 に示す。この結果 0.05N 塩酸で吸収は最大となり、塩酸濃度が高くなるにつれて低下した。しかしいづれも塩酸のない場合よりも感度は高く測定には好都合である。

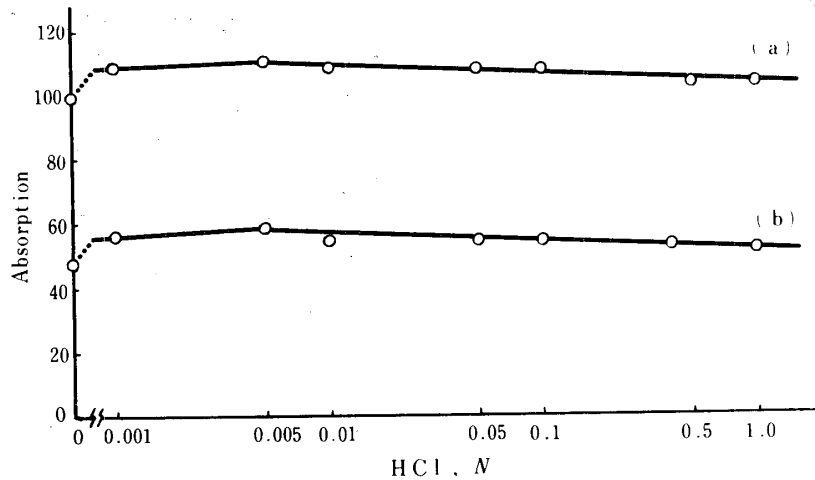


Fig. 1 Effect of hydrochloric acid for magnesium absorption

Mg: (a) 0.2 μg/ml, (b) 0.1 μg/ml

### 4.3 マグネシウムの溶離

分離されたマグネシウムのクロマトグラムからの溶離剤として塩酸の溶離効果および濃度について検討した。2 cm × 3 cm の口紙片に 1.0 μg のマグネシウムを吸着させ、風乾後共栓付試験管に移し水および 0.001 ~ 1.0 N の塩酸を 5.0 ml 加えた。10 分間放置後よく振り、遠心分離器にかけ上澄液を原子吸光分光光度計に噴霧

させ吸収を測定した。この吸収と 4.2 で得られた塩酸溶液の吸収の割合をパーセントで表わした結果を Fig. 2 に示す。この結果 0.001 N 以上の塩酸ではこの割合は一定となった。これは水では溶離は完全ではないが、塩酸溶液ではいずれもマグネシウムは完全に溶離されることを示している。以上のことより溶離剤として 0.1 N 塩酸を採用した。

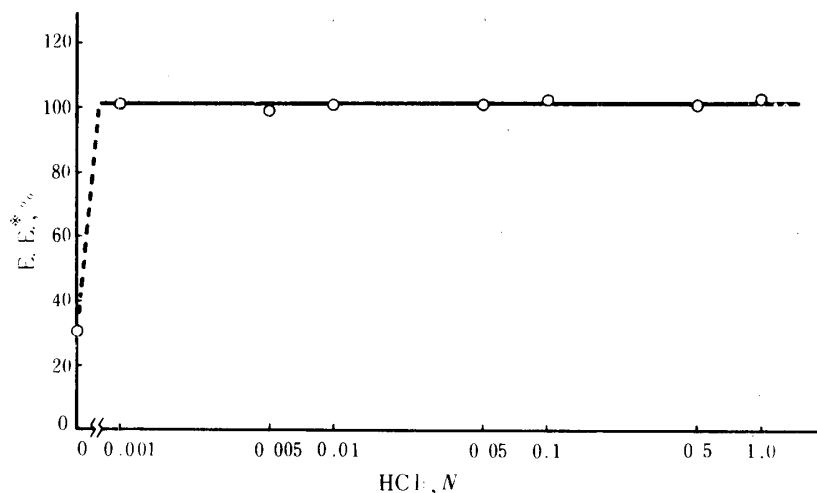


Fig. 2 Effect of elution by hydrochloric acid

$$* E. E. = \frac{\text{Absorption of magnesium in eluted solution}}{\text{Absorption of magnesium in HCl solution}} \times 100$$

Mg: 1.0 μg

### 4.4 検量線

マグネシウム 0 ~ 1.0 μg の標準試料を 3 の定量方法にしたがい処理して得られた検量線を Fig. 3 に示す。この範囲では Beer の法則に従うことがわかった。この範囲で 0.1 N 塩酸溶液の検量線と比較すると

溶離液の方が約 1.4% ほど吸収が大きい。この程度の誤差が許されるものであれば、0.1 N 塩酸溶液を検量線として使用しても良いと考えられる。

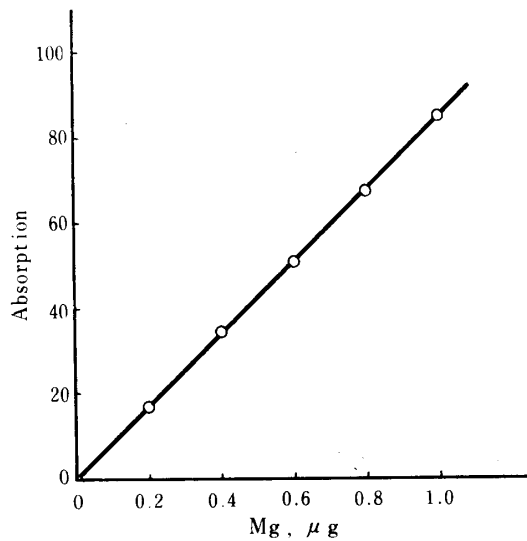


Fig.3 Calibration curve for magnesium

## 4.5 混合試料の定量

マグネシウムとアルミニウムの合成混合試料を3の方法で処理して得られた結果を Table 2 に示す。この結果(A)ピリジン-水-エタノール-塩酸系の展開剤によるものではアルミニウム中0.05%以上のマグネシウムが定量されることがわかった。(B)酢酸-酢酸エチル-アセトン-塩酸系の場合もあわせ行なった。この場合オキシソでマグネシウムとアルミニウムの位置を確認し、マグネシウムの部分を3cmの幅に切り取り処理した。この展開剤では(A)ほど分離がよくないので結果としては劣った。参考のためカルシウムとストロンチウムをマグネシウムと同じ条件で処理した。これらの元素は原子吸光分析法による感度がマグネシウムより劣るため1%以上の濃度でなければ定量できなかった。しかしこの方法で他のアルカリ土類元素もマグネシウムと同様に定量でき、またアルカリ土類元素を同時に定量できることがわかった。

Table 2 Analytical results of magnesium, calcium and strontium

Element	Taken ( $\mu\text{g}$ )	Found (av.) ( $\mu\text{g}$ )	Std. dv.*	Rel. dv.** (%)	Al added ( $\mu\text{g}$ )	n***	Developer
Mg	0.050	0.049	0.0064	1.1	100	48	A
	0.100	0.099	0.0066	1.2	100	50	A
	0.200	0.202	0.0088	0.9	100	50	A
	0.500	0.502	0.0136	0.3	100	50	A
	0.500	0.501	0.0145	0.2	50	50	A
	0.500	0.499	0.0099	0.3	5	50	A
	0.200	0.204	0.0095	1.8	100	50	B
	0.500	0.494	0.0089	1.3	50	25	B
Ca	1.00	1.00	0.069	0	100	50	A
	5.00	4.96	0.135	0.8	100	50	A
Sr	0.50	0.51	0.038	2.6	100	25	A
	1.00	1.00	0.034	0	100	50	A
	5.00	5.07	0.076	1.3	100	50	A

\* Std. dv. : Standard deviation

\*\* Rel. dv. : Relative deviation

\*\*\* n : The number of determinations (e.g., 48=48 times)

## 4.6 アルミニウム合金中のマグネシウムの定量

アルミニウム合金を少量の王水で溶解し、生成したケイ酸をろ過して除き、試料濃度を20mg/mlに調製した。これを3の方法で処理してマグネシウムを定量した。結果を Table 3 に示す。JIS法(容量法)<sup>10)</sup>による結果と比較したが、試料量としては1/10以下にもかかわらず良好な結果を得た。

Table 3 Analytical results of magnesium in aluminium alloys

Sample	Mg (%)	
	Author's method	JIS method*
I	0.13 <sub>5</sub>	0.12 <sub>3</sub>
II (Alcoa 63S)	0.48 <sub>5</sub>	0.48 <sub>2</sub>
III (Alcoa 61S)	0.98 <sub>9</sub>	0.99 <sub>3</sub>
IV (Alcoa 52S)	2.79 <sub>2</sub>	2.81 <sub>5</sub>

\* : JIS H 1357 (1968) Volumetric method

終りに、本研究について御助言御指導をいただいた  
原沢四郎博士に厚く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) J. E. Allan : *Analyst*, **83**, 466 (1958)
- 2) W. T. Elwell, J. A. F. Gidley : "*Atomic Absorption Spectrophotometry*", Pergamon Press (1961) p. 100
- 3) 武内次夫, 鈴木正己 : *工化*, **66**, 690 (1963)
- 4) W. Leithe, A. Fofor : *Microchim. Acta*, **1961**, 268
- 5) F. J. Wallace : *Analyst*, **88**, 259 (1963)
- 6) M. Suzuki, M. Yanagisawa, T. Takeuchi : *Talanta*, **12**, 989 (1965)
- 7) F. Dewerd : *Ind. Chim. Belge*, **32**, 676 (1967)
- 8) F. H. Pollad, J. F. W. McOmne, I. I. M. Elbeih : *J. Chem. Soc.*, **1951**, 466
- 9) 原沢四郎 : *実験化学講座*, **2**, 丸善 (1954) p.128
- 10) JIS H 1357 (1968)

(昭和46年9月8日受理)