

ペーパークロマト法および吸光光度法併用による 微量ジルコニウムの定量

原 沢 四 郎*・松 崎 浩 司*

Paper Chromatographic Separation and Spectrophotometric Determination of Trace Amount of Zirconium.

Shirō HARASAWA and Kōji MATSUSAKI

Abstract

Zirconium could be separated from the other metals by ascending paper chromatography with EtOH-AcOEt-H₂O-HCl (10:20:10:1 by volume), EtOH-BuOH-H₂O-HCl (4:6:5:1), *iso*PrOH-H₂O-HCl(20:11:1) or *iso*PrOH-AcOEt-H₂O-HCl (20:5:11:1) solvent system. The separated zirconium was eluted completely from the chromatogram section by dropping 20 ml concentrated hydrochloric acid with burette. The eluted solution was transferred to 50 ml volumetric flask, and to which 13 ml hydrochloric acid, 5 ml gelatin solution and 3 ml 0.3% Arsenazo III solution were added. After 30 minutes, the absorbance was measured at 665 m μ against water.

Satisfactory results were obtained with 0.5~20 μ g zirconium.

1. 緒 言

ペーパークロマト法によるジルコニウム化合物の移動率は展開剤の組成にかかわらず一般に小さい。このことに着目しジルコニウムを原置点付近にとどめ、共存しやすい他の金属元素を大きく移動分離させた後、微量のジルコニウムを溶離して定量する方法について検討した。ジルコニウムのペーパークロマト法による定量法としては、発色法による半定量法^{1),2),3)}や、溶離後 EDTA による滴定法^{4),5)}があるが、発色法では誤差が大きく、滴定法では微量のジルコニウムの定量は困難である。このことから定量法としては、8 N 塩酸中でのアルセナゾ III による吸光光度法^{6),7)}を採用した。なお本研究においてはジルコニウムにごく微量含まれているおそれのあるハフニウムについてはとくに考慮しなかつた。

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。
ろ紙：東洋ろ紙 No. 5 B を 2 cm×18 cm のストリ

ップとして用いた。

分光光度計：日立 139 形分光光度計および光路長 10 mm の吸収セルを用いた。

2.2 試 薬

ジルコニウム標準溶液：試薬特級 ZrO(NO₃)₂・2H₂O 7.327g を 2 N 塩酸に溶解し、2 N 塩酸で正しく 500 ml に希釈した。この溶液を PAN を指示薬として EDTA で標定⁸⁾し、保存溶液とし、使用のつど希釈して用いた。

金属試料溶液：すべて市販特級試薬を用いた。タリウムは TiNO₃ を水に溶解し過酸化水素水で酸化してタリウム(III)とした。チタンはチタン粉末を濃塩酸に溶解し硝酸を加え酸化してチタン(IV)とした。ウラニウムおよびバナジウムはそれぞれ UO₂(CH₃COO)₂・2H₂O, VOCl₂ を用いた。そのほかの金属は硝酸塩をそのまま使用した。試料溶液の濃度は各金属につき 10 mg/ml とした。

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

アルセナゾ III 溶液：ドータイトアルセナゾ III 0.1 g

* 工業短期大学部工業化学教室

を水100 mlに溶解した。

ゼラチン溶液：ゼラチン 1 g を水 100 ml に水浴上で加熱溶解し、使用日ごとに調製した。

3. 定 量 方 法

口紙の一端から 3 cm の位置に約20 $\mu\text{g}/5 \times 10^{-3} \text{ ml}$ に調製した試料の $5 \times 10^{-3} \text{ ml}$ をおき (A) エタノール-酢酸エチル-水-塩酸 (10:20:10:1), (B) エタノール-ブタノール-水-塩酸 (6:4:5:1), (C) イソプロパノール-水-塩酸 (20:11:1) または (D) イソプロパノール-酢酸エチル-水-塩酸 (20:5:11:1) の展開剤を用い上昇法により 12 cm 展開する。風乾後定着剤⁹⁾の噴霧によるパイロットクロマトグラムからジルコニウムの吸着位置を調べ、原位置点より 2~3 cm の位置で切りとる。この口紙片を小ビーカー上にガラス棒で懸垂し、約 10 ml/15 min の速度で濃塩酸 20 ml をビュレットから滴下してジルコニウムを溶離する。この溶離液を 50 ml のメスフラスコに移し濃塩酸 13.0 ml, ゼラチン溶液 5.0 ml とアルセナゾⅢ溶液 3.0 ml を加え正しく 50 ml とする。約 30 分間放置後水を対照として 665 m μ で吸光度を測定する。あらかじめ既知濃度のジルコニウムを同様に処理してえた検量線を用いて定量する。またジルコニウム 5 μg 以下の場合には溶離用塩酸の量を 10 ml とし、スケールを $\frac{1}{2}$ として定量する。

4. 実験および結果

4.1 ペーパークロマト法によるジルコニウムの分離

ジルコニウムのペーパークロマト法による他の金属からの分離を試み、その条件について検討した。各金属試料のスポット量はすべて $5 \times 10^{-3} \text{ ml}$ に一定できるように溶液の濃度を調節し、約 10 μg の試料を処理した。定着剤としては、タリウムにはアルカリ性過酸化水素水⁹⁾を、その他にはすべてアリザリン⁹⁾を用いた。展開剤はアルコール-塩酸系を基礎にして検討した。

(A), (B), (C) および (D) を使用してえた Rf 値および所要時間を Table 1 に示す。この結果によると (A) ではトリウム、チタンとクロムを除けば他はジルコニウムとの分離は完全である。(B) ではチタンとクロムだけがわずかにテーリングをおこし分離が不完全である。しかし 4.4 に述べるようにこのチタンとクロムのわずかなテーリングはジルコニウムの定量にはほとんど影響しない。(C), (D) ではジルコニウ

ムの分離はより完全になるが所要時間が長くなる。上述の結果から展開剤としては、エタノール-塩酸系 (A) を採用したが、トリウムを含む場合はとくに (B) を使用した。

Table 1 Separation of zirconium by paper chromatography

Developer*	Rf × 100			
	(A)	(B)	(C)	(D)
Zr(IV)	0—14	0—21	0—16	0—12
Al(III)	26—47	38—62	47—71	32—58
Fe(III)	51—65	39—62	44—67	36—60
Zn(II)	83—90	81—88	87—98	94—100
Co(II)	36—49	37—48	38—60	32—44
Ni(II)	27—50	34—48	37—56	29—39
Mn(II)	33—59	38—52	45—66	43—59
Be(II)	47—72	54—77	68—92	41—59
U (IV)	36—58	49—50	47—63	42—53
V (IV)	28—50	41—58	45—66	38—55
Tl(III)	98—100	94—100	98—100	98—100
Cr(III)	t**	42—58t	48—68t	38—55t
Ti(III)	t	42—59t	56—70	41—59
Th(IV)	8—23	26—38	31—45	17—28
Time (hr.)	1.5	3.5	5.5	4.4

* Developer (A) : EtOH-AcOEt-H₂O-HCl (10:20:10:1 by volume)
 (B) : EtOH-BuOH-H₂O-HCl (4:6:5:1)
 (C) : isoPrOH-H₂O-HCl (20:11:1)
 (D) : isoPrOH-AcOEt-H₂O-HCl (20:5:11:1)

** t : Tailing

4.2 ジルコニウムの溶離

分離されたジルコニウムのクロマトグラムからの溶離剤として水、希塩酸および濃塩酸について検討した。前二者による効果は不十分であつたが、濃塩酸による溶離は完全であり、ひきつづく吸光度定量に対してもこの方が好都合であつた。濃塩酸の溶離効果およびその適量についての検討を次のように行なつた。一定量のジルコニウムを展開剤 (A) を用い処理してえたジルコニウムを吸着した口紙切片に約 10 ml/15 min の速度でビュレットから濃塩酸を滴下した。塩酸濃度を一定にするため溶離液にさらに濃塩酸を加えて 33 ml

とし、ついで3の方法により665 m μ で吸光度を測定した。濃塩酸の滴下量をいろいろ変化してえた結果をFig. 1にかかげる。これによつて滴下量が10 ml以上ならば吸光度が一定しジルコニウムは完全に溶離されることがわかつた。滴下濃塩酸量はジルコニウム5 μ g以下では10 ml, 5 μ g以上の場合は20 mlとした。

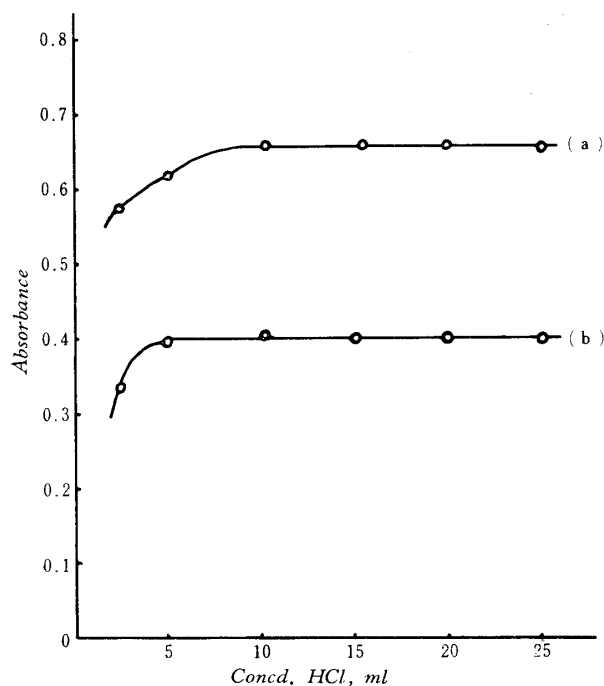


Fig. 1 Effect of elution by concd. HCl
(concd. HCl: 10 ml/15 min)

(a) : Zr 22.5 μ g (b) : Zr 13.5 μ g

4.3 検量線

ジルコニウム0~22.5 μ gの標準試料を3の定量方法にしたがつて処理してえられた結果をFig. 2に示す。参考のため未処理の標準溶液によるものをあわせて図示した。吸光度は標準溶液の場合のほぼ96%を示し、0~22.5 μ gの範囲でBeerの法則にしたがつた。なお0~5 μ gの場合は別に検量線を作つた。

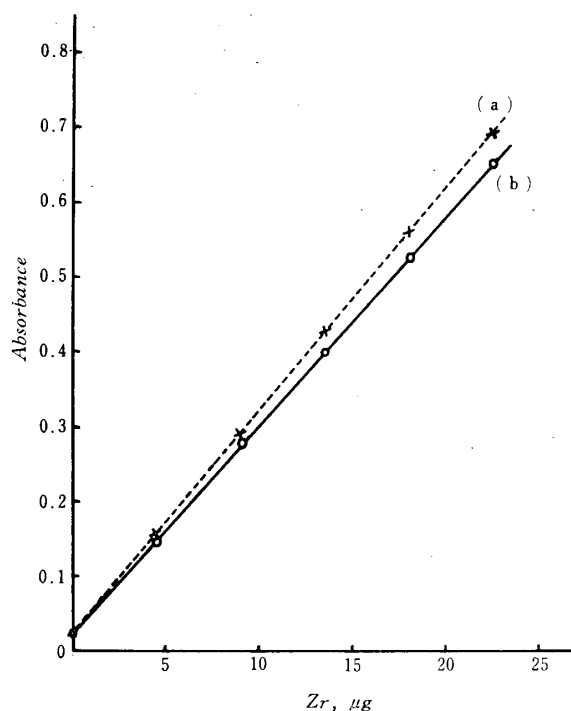


Fig. 2 Calibration curve at 665 m μ

(a) : Standard zirconium solution
(b) : Eluted zirconium solution from the chromatogram section

Table 2 Analytical results of zirconium

Zr taken μ g	Zr found (av.) μ g	%	% Std. dev.	n*	Sample**	Developer
0.45	0.47	104.4	2.4	6	(I)	(A)
0.90	0.92	102.0	1.6	12	(I)	(A)
1.80	1.79	99.7	1.3	10	(I)	(A)
4.50	4.53	100.6	1.1	12	(I)	(A)
9.00	9.04	100.5	0.8	12	(I)	(A)
13.50	13.60	100.7	1.0	11	(I)	(A)
18.00	18.00	100.0	0.8	10	(I)	(A)
19.80	19.77	99.8	0.5	10	(I)	(A)
9.00	8.99	99.9	0.9	12	(II)	(A)
4.50	4.49	99.8	0.8	13	(III)	(B)
9.00	8.98	99.8	1.1	10	(III)	(B)
13.50	13.60	100.7	0.7	12	(III)	(B)

* : Number of determination.

** : Sample(taken about 20 μ g)

(I) : Zr-Al, Fe, Zn (II) : Zr-Ti, Cr (III) : Zr-Th

4.4 定 量 結 果

約 $20 \mu\text{g}/5 \times 10^{-3} \text{ml}$ に混合試料を調製し、ジルコニウムの定量を行なった。(I) ジルコニウム—アルミニウム, 鉄, 亜鉛, (II) ジルコニウム—チタン, クロムおよび (III) ジルコニウム—トリウムの3種の組合せによる実験結果を Table 2 にかかげる。これにより (I), (III) ではごく少量の場合を除いてジルコニウムはほぼ 100% の検出率で定量できることがわかった。(II) についても同様の結果がえられ, チタンとクロムのわずかなテーリングはジルコニウムの定量を妨害しないことがわかった。以上の結果から, ペーパークロマト法によつて分離可能な他の金属と共存する場合にも, この方法によるジルコニウムの定量が可能であると推定できる。

5. 総 括

アルコール—塩酸系の展開剤によるペーパークロマト法で, 共存のおそれがある多くの金属元素から微量のジルコニウムを分離できた。ジルコニウムをクロマトグラムから濃塩酸で溶離し, ついでアルセナゾⅢによる吸光光度法で処理した。これにより $0.5 \sim 22.5 \mu\text{g}$

のジルコニウムを誤差 1% 以内で定量することができた。

参 考 文 献

- 1) G. Almásson, Z. Nagy : *Magyar Kémiai Folyóirat*, **60**, 206 (1954)
- 2) G. Almásson : *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **7**, 325 (1955) *Anal. Abstr.*, **3**, No. 1304 (1956)
- 3) Z. Holzbecher : *Collection Czech. Chem. Commun.*, **26**, 1204 (1964)
- 4) S. K. Datta, S. N. Saha : *Z. Anal. Chem.*, **202**(5), 332 (1964)
- 5) I. I. M. Elbeih, G. G. Garba : *Chemist-Analyst*, **52**, 13 (1964)
- 6) S. B. Savvin : *Talanta*, **8**, 673 (1961)
- 7) 大西 寛 : 分化, **12**, 1153 (1963)
- 8) 上野景平 : “キレート滴定法”, 南江堂 (1960) P. 326
- 9) 原沢四郎 : “実験化学講座”, **2**, 丸善 (1954) P. 128

(昭和42年11月 日本化学会・日本分析化学会・九州・中国四国支部合同熊本大会において講演)

(昭和43年6月15日受理)