

混合イオン交換セルロース薄層クロマトグラフィー による無機イオンの分離

Separation of Inorganic Ions by Thin Layer Chromatography of Mixed Cellulose Ion Exchanger

山 辺 武 郎*・石 井 進 吾*・高 井 信 治*

Taeko YAMABE, Shingo ISHII and Nobuharu TAKAI

1. ま え が き

薄層クロマトグラフィーは分離性の良いこと、展開時間が短いことなどの理由により広く応用されている。ただし、一般に繁用されている薄層クロマトグラフィーの吸着剤はアルミナ、シリカゲル等をセッコウで固定して使用しているが無機イオンについては発色剤が展開する試料と同一でスポットが見難い場合や、また吸着剤等と反応する場合があるので使用できない場合もある。このようなことからに対してセルロース薄層クロマトグラフィー¹⁾が有効であり、またさらにこれらの結合剤としてアセトンなどに溶解した酢酸セルロースを用いたポリリン酸の分離、また微結晶セルロース (アビセル) を結合剤としてイオン交換樹脂薄層による多くの金属イオンの分離²⁾が良く行なえることが知られ、さらにイオン交換樹脂薄層クロマトグラフィーはカラムクロマトグラフィーの挙動を示唆している。そこで同様の見地からセルロースイオン交換体を用いて薄層クロマトグラフィーで金属イオンの分離を試みた。

2. 実 験

実験に使用したセルロースは微結晶セルロース (アビセル) で、イオン交換セルロースとしては陽イオン交換体は CM-セルロース (カルボキシメチル-)、P-セルロース (リン酸-)、SM-セルロース (スルホメチル-)、陰イオン交換体は AE-セルロース (アミノエチル-)、DEAE-セルロース (ジエチルアミノエチル-)、TEAE-セルロース (トリエチルアミノエチル-)、GE-セルロース (グアニドエチル-) のおのおのを用いた。なお実験に使用したセルロースイオン交換体はミドリ十字のものを使用した。薄層プレートはイオン交換セルロースを 5% (W/W) としアビセル、純水を加え十分混合してからただちに 0.2 mm の厚さにガラス板に引いた。

風乾後サンドイッチ型の展開槽を用いて展開する時と同じ溶媒で 2 度上昇を行なってコンディショニングを行ないガラスキャピラリーで約 0.5 μ l ずつスポットし、スポットした位置から溶媒を 10cm 上昇法で展開した。実験に使用した試料はペーパークロマトグラフィーで通常使われている硫化アンモニウムと硫化水素の二つのグループに分けて行った。硫化アンモニウムグループとして、

NiSO₄·7H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, ZnSO₄·7H₂O, MnSO₄·4H₂O, Al(C₂H₃O₂)₃, CrCl₃·6H₂O, FeCl₃·6H₂O を用い、硫化水素グループとして、Bi(NO₃)₃·5H₂O, Hg(NO₃)₂·xH₂O, Cd(C₂H₃O₂)₂, Pb(NO₃)₂, Cu(C₂H₃O₂)₂·H₂O おの 0.1 モル水溶液を調製した。展開溶媒はペーパークロマトグラフィーで使われているアセトン-HCl 系を用い、それぞれ (99 : 1), (95 : 5), (9 : 1), (1 : 1) で展開した。呈色はアンモニアガスにさらしてエタノール 60% に対する 1% オキシシン溶液をスプレーした後紫外線下で蛍光法によりスポットを確認しこれをジアゾ感光紙に記録し R_f 値を読んだ。次に薄層イオン交換樹脂クロマトグラフィーの際、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合した系で行なうと単独のイオン交換樹脂を用いて分離できない系でも分離できる場合もあり、ティリングも少なくなることが知られているのであわせて実験を行なった。

3. 結 果

実験の結果を表 1~表 18 に示す。表 1~表 8 はセルロースイオン交換体を単独で用い、展開溶媒に種々のアセトン-HCl 系を用いた場合の R_f 値を示し、表 9~表 16 は 2 種類のセルロースイオン交換体の混合系において、同じくアセトン-HCl 系の展開溶媒を用いた場合の R_f 値を示した。また表 17, 18 は SM-セルロースの量を変えた時のアセトン-HCl 系の R_f 値を示した。

この実験においても、セルロースイオン交換体を単独で用いたものに比較して陽イオン交換体と陰イオン交換体を混合して用いたものの方が分離性が良く、ティリングが少なかった。例えば表 1 と表 9 を比較した場合、Fe, Co, Zn, Mn において混合の場合の R_f 値が大きくなっている。その他では R_f 値の変化にいちじるしい変化は見られないが、これはセルロースイオン交換体の交換容量が小さいことに原因しているものと思われる。またセルロースイオン交換体の量を変えた場合の R_f 値を表 17, 18 に示したが 20% 添加まででは R_f 値にいちじるしい差が見出せなかった。次に展開時間はアセトン-HCl が (1 : 1) の場合以外には特に大きな差は見られなかったが、展開時間が長くなるにしたがってティリングも小さくなり分離性も良くなっている。

以上のことからセルロースイオン交換薄層クロマトグ

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研 究 速 報

ラフィはイオン交換樹脂薄層クロマトグラフィと同じような目的で使用できることが知られた。セルロースイオン交換体は交換容量が小さい欠点もあるがセルロースイオン交換体の添加量を増加するとか展開溶媒を適当に選ぶことなどによりさらに良い結果が得られるであろう。またペーパークロマトグラフィや他の一般の薄層クロマ

トグラフィ等に比較して、セルロースイオン交換体の量または他の物質を添加量を任意にまぜ合わせて使用することができ、このような方法で今後多くの知見が得られることが期待できる。

表 1 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (99:1)

| イオン種 吸着剤 | Fe | Al | Cr | Co | Ni | Zn | Mn | 時間 (min) |
|-------------|------|------|----|------|----|------|------|-------------|
| アビセル | 0.62 | 0 | 0 | 0.11 | 0 | 0.27 | 0.09 | 3.3 |
| CM | 0.87 | 0.04 | 0 | 0.24 | 0 | 0.74 | 0.21 | 2.7 |
| SM | 0.52 | 0 | 0 | 0.14 | 0 | 0.41 | 0.12 | 3.4 |
| P | 0.48 | 0 | 0 | 0.11 | 0 | 0.29 | 0.10 | 3.2 |
| AE | 0.48 | 0.03 | 0 | 0.13 | 0 | 0.33 | 0.13 | 3.7 |
| DEAE | 0.58 | 0.02 | 0 | 0.19 | 0 | 0.40 | 0.17 | 3.4 |
| TEAE | 0.83 | 0 | 0 | 0.20 | 0 | 0.65 | 0.16 | 3.4 |
| GE | 0.78 | 0.03 | 0 | 0.10 | 0 | 0.33 | 0.09 | 3.4 |

表 2 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (99:1)

| イオン種 吸着剤 | Pb | Hg | Bi | Cd | Cu | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|-------------|
| アビセル | 0.09 | 1.00 | 0.76 | 0.13 | 0.06 | 3.1 |
| CM | — | 1.00 | 0.94 | 0.31 | 0.24 | 2.8 |
| SM | 0.13 | 1.00 | 0.86 | 0.25 | 0.18 | 2.8 |
| P | 0.08 | 1.00 | 0.38 | 0.12 | 0.11 | 3.5 |
| AE | 0.11 | 0.80 | 0.72 | 0.13 | 0.11 | 4.3 |
| DEAE | 0.09 | 0.65 | 0.62 | 0.12 | 0.17 | 3.3 |
| TEAE | — | 0.93 | 1.00 | 0.07 | 0.04 | 3.5 |
| GE | 0.14 | 0.77 | 0.69 | 0.13 | 0.13 | 3.8 |

表 3 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (95:5)

| イオン種 吸着剤 | Fe | Al | Cr | Co | Ni | Zn | Mn | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| アビセル | 0.95 | 0.03 | 0 | 0.59 | — | 0.92 | 0.57 | 3.7 |
| CM | 1.00 | 0.02 | 0 | 0.49 | 0.03 | 0.85 | 0.44 | 5.4 |
| SM | 0.78 | 0.03 | 0.06 | 0.54 | 0.03 | 0.72 | 0.53 | 4.2 |
| P | 1.00 | 0.16 | 0 | 0.30 | 0.07 | 0.86 | 0.36 | 4.5 |
| AE | 0.69 | 0.04 | 0.06 | 0.47 | 0.02 | 0.71 | 0.47 | 4.8 |
| DEAE | 0.73 | 0.03 | 0.05 | 0.47 | 0.03 | 0.54 | 0.48 | 4.2 |
| TEAE | 1.00 | 0.04 | 0.08 | 0.61 | 0.05 | 0.88 | 0.62 | 4.4 |
| GE | 0.90 | 0.03 | 0.04 | 0.50 | 0 | 0.76 | 0.49 | 4.7 |

表 4 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (95:5)

| イオン種 吸着剤 | Pb | Hg | Bi | Cd | Cu | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|-------------|
| アビセル | — | 1.00 | 0.96 | 0.65 | 0.54 | 4.1 |
| CM | — | 1.00 | 0.97 | 0.67 | 0.60 | 3.4 |
| SM | 0.52 | 1.00 | 0.91 | 0.61 | 0.51 | 3.9 |
| P | — | 1.00 | 0.95 | 0.67 | 0.57 | 3.9 |
| AE | 0.44 | 0.79 | 0.71 | 0.47 | 0.47 | 4.9 |
| DEAE | 0.45 | 0.80 | 0.69 | 0.49 | 0.47 | 4.4 |
| TEAE | 0.68 | 1.00 | 0.91 | 0.84 | 0.66 | 4.4 |
| GE | 0.34 | 0.78 | 0.72 | 0.47 | 0.48 | 4.5 |

表 5 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (9:1)

| イオン種 吸着剤 | Fe | Al | Cr | Co | Ni | Zn | Mn | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| アビセル | 1.00 | 0.08 | 0.06 | 0.74 | 0.08 | 0.93 | 0.71 | 5.0 |
| CM | 0.89 | 0.06 | 0.07 | 0.72 | 0.06 | 0.87 | 0.68 | 6.6 |
| SM | 0.88 | 0.07 | 0.09 | 0.72 | 0.06 | 0.83 | 0.70 | 7.0 |
| P | 0.93 | 0.06 | 0.07 | 0.69 | 0.06 | 0.87 | 0.67 | 6.6 |
| AE | 0.75 | 0.04 | 0.09 | 0.67 | 0.05 | 0.80 | 0.66 | 7.1 |
| DEAE | 0.77 | 0.05 | 0.12 | 0.70 | 0.07 | 0.75 | 0.68 | 5.8 |
| TEAE | 0.85 | 0.07 | — | 0.68 | 0.08 | 0.85 | 0.65 | 7.9 |
| GE | 0.82 | 0.03 | 0.07 | 0.66 | 0.04 | 0.79 | 0.65 | 8.9 |

表 6 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (9:1)

| イオン種 吸着剤 | Pb | Hg | Bi | Cd | Cu | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|-------------|
| アビセル | 0.79 | 1.00 | 0.97 | 0.88 | 0.79 | 5.4 |
| CM | 0.73 | 1.00 | 0.93 | 0.81 | 0.72 | 8.8 |
| SM | 0.67 | 1.00 | 0.92 | 0.75 | 0.67 | 8.7 |
| P | 0.55 | 1.00 | 0.92 | 0.72 | 0.69 | 6.7 |
| AE | 0.56 | 1.00 | 0.88 | 0.73 | 0.70 | 7.5 |
| DEAE | 0.49 | 0.88 | 0.79 | 0.69 | 0.67 | 5.6 |
| TEAE | 0.47 | 1.00 | 0.95 | 0.85 | 0.74 | 5.4 |
| GE | 0.36 | 0.88 | 0.79 | 0.72 | 0.66 | 6.7 |

表 7 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (1:1)

| イオン種 吸着剤 | Fe | Al | Cr | Co | Ni | Zn | Mn | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| アビセル | 1.00 | 0.64 | 0.69 | 1.00 | 0.60 | 1.00 | 0.93 | 27.5 |
| CM | 1.00 | 0.63 | 0.67 | 1.00 | 0.60 | 1.00 | 0.92 | 38 |
| SM | 1.00 | 0.63 | 0.68 | 1.00 | 0.56 | 1.00 | 1.00 | 34.5 |
| P | 1.00 | 0.55 | 0.61 | 0.98 | 0.50 | 1.00 | 0.90 | 37 |
| AE | 0.95 | 0.49 | 0.52 | 0.91 | 0.47 | 1.00 | 0.78 | 24.5 |
| DEAE | 1.00 | 0.53 | 0.55 | 0.94 | 0.50 | 1.00 | 0.83 | 30 |
| TEAE | 1.00 | 0.47 | 0.52 | 0.92 | 0.47 | 1.00 | 0.82 | 30 |
| GE | 1.00 | 0.63 | 0.57 | 0.96 | 0.55 | 1.00 | 0.77 | — |

表 8 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (1:1)

| イオン種 吸着剤 | Pb | Hg | Bi | Cd | Cu | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|-------------|
| アビセル | 0.68 | 1.00 | 0.96 | 1.00 | 0.91 | 32 |
| CM | 0.69 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.90 | 39 |
| SM | 0.72 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.90 | 29 |
| P | 0.55 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.90 | 36 |
| AE | 0.73 | 1.00 | 0.91 | 1.00 | 0.94 | 24 |
| DEAE | 0.62 | 1.00 | 0.79 | 1.00 | 0.90 | 17 |
| TEAE | 0.72 | 1.00 | 0.88 | 0.91 | 0.92 | 32 |
| GE | 0.40 | 1.00 | 0.63 | 1.00 | 0.86 | 29 |

研究速報

表 9 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (99:1)

| イオン種 吸着剤 | Fe | Al | Cr | Co | Ni | Zn | Mn | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| SM, GE | 1.00 | 0.03 | 0 | 0.24 | — | 0.91 | 0.19 | 3.8 |
| P, AE | 0.96 | 0.10 | 0 | 0.21 | — | 0.83 | 0.20 | 4.1 |
| P, GE | 1.00 | 0.07 | 0 | 0.24 | — | 0.84 | 0.18 | 3.9 |
| SM, TEAE | 0.93 | 0 | 0.01 | 0.28 | 0.01 | 0.86 | 0.26 | 4.0 |
| CM, TEAE | 0.93 | 0 | 0.02 | 0.32 | 0.02 | 0.86 | 0.30 | 4.1 |

表 10 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (99:1)

| イオン種 吸着剤 | Pb | Hg | Bi | Cd | Cu | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|-------------|
| SM, GE | 0.12 | 0.82 | 0.70 | 0.19 | 0.17 | 4.0 |
| P, AE | 0.11 | 0.65 | 0.68 | 0.13 | 0.11 | 3.4 |
| P, GE | 0.18 | 0.86 | 0.79 | 0.20 | 0.16 | 3.7 |
| SM, TEAE | 0.26 | 1.00 | 0.89 | 0.49 | 0.34 | 4.0 |
| CM, TEAE | 0.30 | 1.00 | 0.88 | 0.52 | 0.36 | 5.0 |

表 11 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (95:5)

| イオン種 吸着剤 | Fe | Al | Cr | Co | Ni | Zn | Mn | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| SM, GE | 1.00 | 0.03 | 0.03 | 0.53 | 0.03 | 0.89 | 0.51 | 4.9 |
| P, AE | 1.00 | 0.04 | 0.04 | 0.54 | 0.03 | 0.83 | 0.52 | 5.4 |
| P, GE | 1.00 | 0.04 | 0.06 | 0.53 | 0.04 | 0.82 | 0.49 | 4.5 |
| SM, TEAE | 1.00 | 0.03 | 0.09 | 0.60 | 0.04 | 1.00 | 0.60 | 5.2 |
| CM, TEAE | 1.00 | 0.03 | 0.06 | 0.61 | 0.05 | 0.91 | 0.60 | 6.1 |

表 12 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (95:5)

| イオン種 吸着剤 | Pb | Hg | Bi | Cd | Cu | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|-------------|
| SM, GE | 0.48 | 1.00 | 0.90 | 0.61 | 0.54 | 4.2 |
| P, AE | 0.51 | 1.00 | 0.88 | 0.56 | 0.53 | 5.0 |
| P, GE | 0.48 | 1.00 | 0.80 | 0.80 | 0.53 | 4.7 |
| SM, TEAE | 0.57 | 1.00 | 1.00 | 0.73 | 0.60 | 4.3 |
| CM, TEAE | 0.63 | 1.00 | 0.91 | 0.73 | 0.61 | 5.8 |

表 13 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (9:1)

| イオン種 吸着剤 | Fe | Al | Cr | Co | Ni | Zn | Mn | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| SM, GE | 1.00 | 0.06 | 0.09 | 0.75 | 0.08 | 0.91 | 0.72 | 6.2 |
| P, AE | 1.00 | 0.06 | 0.11 | 0.72 | 0.07 | 0.91 | 0.68 | 9.3 |
| P, GE | 1.00 | 0.07 | 0.09 | 0.75 | 0.09 | 0.91 | 0.73 | 6.2 |
| SM, TEAE | 1.00 | 0.09 | 0.12 | 0.75 | 0.09 | 0.90 | 0.72 | 6.2 |
| CM, TEAE | 0.82 | 0.06 | 0.09 | 0.75 | 0.07 | 0.86 | 0.71 | 6.8 |

表 14 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (9:1)

| イオン種 吸着剤 | Pb | Hg | Bi | Cd | Cu | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|-------------|
| SM, GE | 0.57 | 1.00 | 0.92 | 0.85 | 0.72 | 6.1 |
| P, AE | 0.66 | 1.00 | 0.89 | 0.79 | 0.73 | 9.3 |
| P, GE | 0.69 | 1.00 | 0.94 | 0.87 | 0.75 | 6.1 |
| SM, TEAE | 0.56 | 1.00 | 1.00 | 0.85 | 0.80 | 7.9 |
| CM, TEAE | 0.52 | 1.00 | 1.00 | 0.88 | 0.78 | 7.8 |

表 15 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (1:1)

| イオン種 吸着剤 | Fe | Al | Cr | Co | Ni | Zn | Mn | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| SM, GE | 0.98 | 0.52 | 0.55 | 0.94 | 0.52 | 1.00 | 0.79 | 30 |
| P, AE | 1.00 | 0.49 | 0.53 | 0.95 | 0.48 | 1.00 | 0.81 | 30 |
| P, GE | 1.00 | 0.54 | 0.57 | 0.95 | 0.52 | 1.00 | 0.83 | 32.5 |
| SM, TEAE | 1.00 | 0.54 | 0.58 | 0.96 | 0.52 | 1.00 | 0.88 | 35 |
| CM, TEAE | 1.00 | 0.55 | 0.59 | 1.00 | 0.53 | 1.00 | 0.87 | 33 |

表 16 R_f 値, 展開液, アセトン: HCl (1:1)

| イオン種 吸着剤 | Pb | Hg | Bi | Cd | Cu | 時間 (min) |
|-------------|------|------|------|------|------|-------------|
| SM, GE | 0.57 | 1.00 | 0.82 | 1.00 | 0.94 | 30 |
| P, AE | 0.65 | — | 0.92 | 1.00 | 0.90 | 34 |
| P, GE | 0.62 | 1.00 | 0.90 | 1.00 | 0.92 | 26.5 |
| SM, TEAE | 0.68 | 1.00 | 0.93 | 1.00 | 0.96 | 31 |
| CM, TEAE | 0.65 | 1.00 | 0.92 | 1.00 | 0.94 | 29 |

表 17 R_f 値, 吸着剤, SM-セルロース 20%

| イオン種 展開液 | Fe | Al | Cr | Co | Ni | Zn | Mn | 時間 (min) |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| アセトン: HCl (95:5) | 0.86 | 0.03 | 0.06 | 0.58 | 0.04 | 0.87 | 0.56 | 7.0 |
| アセトン: HCl (9:1) | 1.00 | 0.06 | 0.08 | 0.66 | 0.07 | 0.90 | 0.61 | 7.6 |

表 18 R_f 値, 吸着剤, SM-セルロース 20%

| イオン種 展開液 | Pb | Hg | Bi | Cd | Cu | 時間 (min) |
|---------------------|------|------|------|------|------|-------------|
| アセトン: HCl (95:5) | 0.47 | 1.00 | 0.94 | 0.58 | 0.55 | 6.7 |
| アセトン: HCl (9:1) | — | 1.00 | 0.92 | 0.86 | 0.71 | 11.0 |

(1970年3月23日受理)

文 献

- 1) T. Yamabe et. al. Bull. chem. Soc. Japan. 41, 1959 (1968)
- 2) 高井, 飯田, 田中, 山辺, 生産研究 21 418 (1968)

