

薄層イオン交換クロマトグラフィによる無機イオンの分離

Studies on the Ion Exchange Thin Layer Chromatography of Inorganic ions.

高井信治*・飯田貴也*・田中龍彦*・山辺武郎*

Nobuharu TAKAI, Takaya IIDA, Tathiko TANAKA and Takeo YAMABE

1. ま え が き

薄層クロマトグラフィ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所があるので使用できない場合もある。

このようなことに対してセルロース薄層クロマトグラフィ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などの物質を使用して良い結果を得られることもすでに報告¹⁾した。

そこでセルロースと共にイオン交換樹脂を混合して用いてこれらの挙動を明らかにする実験を行なった。

2. 実 験

実験に使用したセルロースは微結晶セルロース末 (アビセル) とイオン交換樹脂として Amberlite CG-120 (強酸性イオン交換樹脂) Amberlite CG-50 (弱酸性陽イオン交換樹脂) Amberlite CG-400 (強塩基性陰イオン交換樹脂) Amberlite CG-4B (弱塩基性陰イオン交換樹脂) のおのおの200~400メッシュのものを用いた。

薄層プレートはイオン交換樹脂が 10% (W/W) になるようにあらかじめセルロースとよく混和してから純水を加え約 1 時間放置後 0.2mm 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 μ² ずつスポットし、スポットした位置から溶媒を 10 cm 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で通常行な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なった。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, おのおの 0.1 モル水溶液を調整した。

展開溶媒はペーパークロマトグラフィに使用されているアセトン-HCl (100 : 1) を用い呈色はアンモニアガスにさらして 1% オキシニ- (60%) エチルアルコール溶液

表 1 R_f 値

イオン種 吸着剤	Al	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	Zn	時間 (sec)
アビセル	0	0.09	0.11	0.64	0.09	0	0.54	186
CG-120	0	0	0.16	0.96	0.15	0	0.18	197
CG-50	0	0	0.3	1.0	0.16	0	1.0	320
CG-400	0	0.01	0.15	0.97	0.14	0.17	0.15	254
CG-4B	0	0	0.05	0.22	0.02	0	0.24	277

表 2 R_f 値

イオン種 吸着剤	Cu	Pb	Hg	Cd	Bi	時間 (sec)
アビセル	0.22	0.10	1.00	0.32	1.0	—
CG-120	0.52	0.29	1.00	0.84	0.93	206
CG-50	0.52	0	0.87	0.83	0.97	259
CG-400	0.15	0.19	0.87	0	0.41	170
CG-4B	0.12	0.07	0.61	0.13	0.78	208

表 3 R_f 値

イオン種 吸着剤	Al	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	Zn	時間 (sec)
(CG-120 CG-400)	0.01	0.02	0.20	0.67	0.19	0.04	0.27	283
(CG-120 CG-4B)	0	0	0.13	0.37	0.10	0	0.48	225
(CG-50 CG-400)	0	0	0.18	0.80	0.11	0	0.24	272
(CG-50 CG-4B)	0	0	0.04	0.41	0.07	0	0.47	230

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²⁾した。

次にイオン交換樹脂クロマトグラフィの際、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合したカラムでクロマトグラフィを行なうと単独のイオン交換樹脂で分離できない系でも分離できる場合のあることが知られているので併せて実験を行なった。さらに Amberlite CG-400 を用いて展開溶媒の塩酸の量を変えて実験を行ない検討を行なった。

3. 結 果

実験の結果を表 1~表 4 および図 1, 図 2 に示す。表 1 と表 2 は一種類のイオン交換樹脂を用いた場合の R_f 値, 表 3 と表 4 は混合イオン交換樹脂の R_f 値を示す。また図 1 と図 2 に Amberlite CG-400 を用いて塩酸の濃度を変えた時の R_f 値を示した。

一般にアビセルのみの場合よりもイオン交換樹脂を混合した場合の方がテイリングが少なく単位面積当りの吸

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

表4 R_f 値

イオン種 吸着剤	Cu	Pb	Hg	Cd	Bi	時間 (sec)
(CG-120 CG-400)	0.27	0.20	0.84	0.36	0.38	213
(CG-120 CG-4B)	0.23	0.20	0.82	0.63	0.97	195
(CG-50 CG-400)	0.30	0.16	0.83	0.37	0.78	218
(CG-50 CG-4B)	0.26	0.24	0.87	0.37	0.78	232

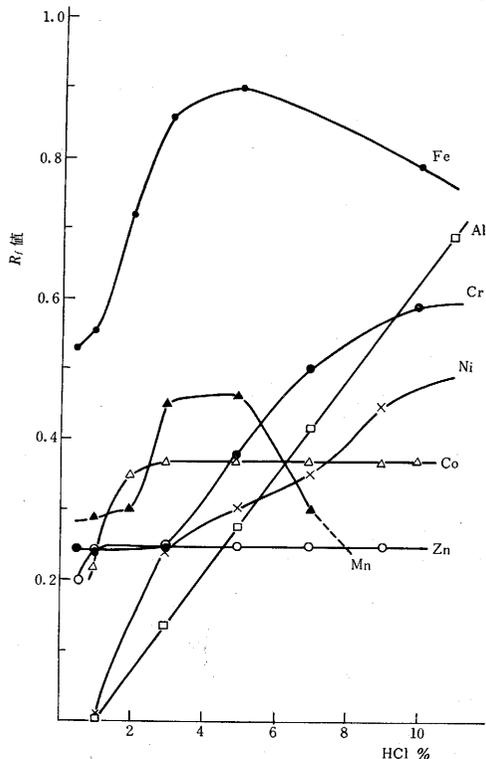


図1

着量が大きいためスポットが小さい。したがって R_f 値の差が小さくて、アビセルで分離できなくてもイオン交換樹脂薄層クロマトグラフィでは分離できる場合もあった。

展開時間はイオン交換樹脂の混合されたものと、混合されないものとの差は見られなかった。

次に混合樹脂の薄層クロマトグラフィはイオン交換樹脂を一種のみ用いた場合に比較して R_f 値の差が大きくスポットはさらにテイリングが少なくなる。たとえば、Fe はイオン交換樹脂を一種用いた場合に多少テイリン

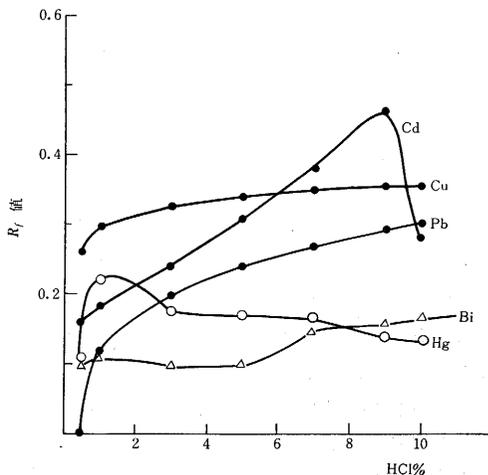


図2

グが見られたが、混合の場合にはほとんどテイリングが見られない、またイオン交換樹脂の単独使用の場合に分離できない系でも混合樹脂系では分離できる場合³⁾も見い出された。たとえば Amberlite CG-120 で Fe と Zn, Hg と Bi の分離はむずかしいが、Amberlite CG-120-Amberlite CG-400 系では完全に分離できた。

次に強塩基性陰イオン交換樹脂の Amberlite CG-400 を用いて、アセトン-塩酸系で塩酸の添加量を変えて薄層クロマトグラフィを行ない図1、図2のような結果を得た。Al 等のように一般に塩酸陰イオン錯塩を作り難いイオンは R_f 値が一定の割合で増加し、逆に錯塩を形成する場合にはイオン交換樹脂 (Amberlite CG-400) に捕集されるため R_f 値は種々異なった挙動を示した。

以上からイオン交換樹脂薄層クロマトグラフィはイオン交換樹脂カラムクロマトグラフィの指針を示すものと思われる、予備実験として使用できるものと思われる。またイオン交換紙クロマトグラフィ・パピログラフィ等に比較して樹脂量または他の物質の添加量を任意にまぜ合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。

(1969年3月29日受理)

文 献

- 1) 高井, 飯田, 山辺, 生産研究 19, 87(1967) T. YAMABE, T. IIDA, N. TAKAI, Bull. Chem. Soc. Japan 41 1959 (1968)
- 2) 飯田, 高井 化学と工業 19, 1558 (1966)
- 3) 山辺, 山泉, 妹尾, 日化誌 89, 772 (1968)