

遠心分析法

武藤 義一

1 はしがき

遠心分離機は化学実験にも広く用いられるが化学分析にはあまり利用されない。これまで分析に利用された方法としては

- (a) 沈澱を遠心沈降させその容積を測定して定量をおこなう。
- (b) たがいに溶解しない液體の混合試料を遠心力で二相に分離しその容積を測定して定量をおこなう。
- (c) 濾過の代りに沈澱の分離と先濾に利用する。
- (d) 再結晶のとき母液から結晶を分離するのに利用する。

このうちで(c)と(d)は補助的手段にすぎないが、かなり利用されているのに、遠心分析法ともよばれるべき、(a)と(b)はあまり利用されていない。それは精度が劣つたり再現性の悪いという缺點のためであるが、いちじるしく分析時間を短縮できる長所があるので、精度を多少犠牲にしても早く分析したい場合などもしばしばあるからそういう際にもつと利用されてもよいと思う。筆者は遠心分析法について研究を行つてきたからその概要を述べて参考に供したい。

2 これまでの遠心分析法

もつとも有名なのは牛乾中の脂肪の定量に用いられる方法で、例えば Babcock の法などが相當廣く利用されている。遠心沈降させた沈澱の容積を測定して定量する方法は Arrhenius⁽¹⁾ によつて試みられ、また Gotz および Wedding⁽²⁾、Greene⁽³⁾ などにより鐵鋼の迅速分析に利用された。わが國でも鐵鋼の迅速分析に利用するため俵氏の Si や佐藤氏の P に關する研究があり、鐵鋼迅速分析のいわゆる學振法⁽⁴⁾に採用されている。

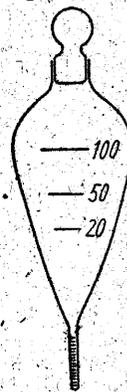
第 1 表

遠心分離機の種類	毎分最高廻轉數	遠心管の容積と數
國優マルサン式 90C 型	3000	100 c.c. × 4
同 90 A 型	4000	50 c.c. × 4
豊津 型 5725b	4000	50 c.c. × 4
マルサン式超遠心機 180 型	12500	5 c.c. × 8

磷酸の酸性溶液と、エーテルと、モリブデン酸ナトリウムとの混合溶液を振盪すると三相に分離するが、最底の黄色層の容積は磷酸の量に比例して生ずる。Copaux⁽⁵⁾ はこの原理を遠心法に應用して P_2O_5 の定量を試み、また Poussignes⁽⁶⁾ は同様の原理を利用して As_2O_3 を定量した。

3 實驗の方法

實驗には第 1 表に示す遠心分離機を使用した。従來用いられた遠心管は第 1 圖に示すような Gotz 氏の型 (A) や學振法の型 (B)



(A)



(B)

であるが、筆者等⁽⁷⁾は第 2 圖に示すような各種の型を試作し、沈澱の種類や多寡によつて適當な型を撰定した。下方の細管部には等間隔の目盛を施しておき、對應曲線を作成して目盛の讀みから沈澱の容積がわかるようにした。

第 1 圖



(C)



(D)



(E)

第 2 圖

沈澱の上面が水平にならぬことが多いがその傾きがほぼ一定であるので、細管部より僅かに大きい内徑の硝子管にその傾斜を有する目盛を附しておき、それに細管部を挿入して讀取ることができた。なおエムのダッシュヨで遠心管を交え先端の破損を防止した。

分析をおこなうには適當な化學的處理で生成させた沈澱を遠心管に移して沈降させ、遠心管の目盛から沈澱の量を読み對照曲線によつてその容積を知る。さらに豫め沈澱の容積からその重量を知る檢量曲線を求めておきそれによつて試料中の該成分の量が決められる。

4 分析の條件

遠心分析法に影響を及ぼす諸因子については Greene (3) の研究があり、BaSO₄ の定量に關して沈澱生成の温

第 2 表

成分	添 加 試 薬	適否	成分	添 加 試 薬	適否
SO ₄	BaCl ₂	◎	K	亜硝酸コバルチナトリウム	◎
Cl	AgNO ₃	×		ヘキシル・カルシウム	×
Si (水酸化物とする)		○		ヘキシル・ナトリウム	×
Mg	オ キ シ ン	×	ニトロ・バルピタール酸	×	
	カニトロベンゼン・アゾ・α・ナフトール	○	Li	燐酸ナトリウム・アンモニウム	×
	カニトロベンゼン・アゾ・レグジュノール	△		NH ₄ OH	○
燐酸ナトリウム	○	Al	アウリン・トリカルボン酸アンモニウム	○	
Ca	燐酸アンモニウム	◎	Fe	NH ₄ OH	△
Sr	H ₂ SO ₄	△	Ni	ジメチル・グリオキジム	○
Na	醋酸ウラニル亜鉛	△	Zn	オ キ シ ン	○
	K ₂ H ₂ Sb ₂ O ₇	×			

◎: 精度良好 ○: 適宜 △: 稍適宜 ×: 不適宜

度や速度、試薬の種類や濃度、遠心分離の迴轉數や時間などの影響が報告されている。

筆者は種々の沈澱について遠心分析法に適するか否かを試みたがその結果を第 2 表に示す。その際に沈澱生成の條件や粒子の状態を検討したが結論を簡単に述べると、

(1) 沈澱粒子の大きさが 1μ 以下の場合には沈降が不充分であつて遠心法に適さない。例えば AgCl の沈降は利用できないし、また BaSO₄ が充分沈降しない場合が往々にして起るのは 1μ 以下のものをふくんでいる時である。した

がつて常に粒子を大きくする工夫が必要である。

(2) 沈降の結晶形が多少變化しても影響が少い。例えば MgSO₄, K₂SO₄, Na₂SO₄, H₂SO₄ にそれぞれ BaCl₂ を加えて沈降させたとき生成する BaSO₄ の結晶形が少し宛異なるがその容積にはほとんど差を生じない。

(3) 沈澱の比重の大なる程操作も樂で精度や再現性も良好である。この點で有機試薬よりは無機試薬を用いた方がよい。

(4) 有機試薬は特有反應が利用できて便利ではあるが上記の點以外に沈澱が遠心管の壁に附着しやすい缺點がある。

(5) Al(OH)₃ のようなゲル状沈澱は微量の場合に再現性が悪く適當でない。微量でなければ利用できる。

(6) 沈澱生成の温度、放置時間、試薬の添加法などに影響されることが多いからそれらを一定にしておこなうかあるいは適當に補正する必要がある。

(7) 遠心分離は普通の場合には 3000 r. p. m. で 4 分間が適當であつた。なお超遠心機を用い、8,000~12,000 r. p. m. として試みた結果は精度は向上するが再現性はあまり良好でなく、かつ實用的でないと思われる。

5 分析例

苦汁を加熱濃縮したとき各温度で採取した試料について通常の化學分析法と遠心法を同時に行つて比較した結果を第 3 表 (8) に示す。これらの成分は 15 分間程度で全部を定量できるから精度が満足すべきものでなくとも苦汁工業の作業分析に應用できるものと思う。ただし、Na は遠心法には適さない。

6 遠心比重法

遠心法の精度を向上し再現性をよくするため沈澱の積

第 3 表

番 號	沈澱温度 °C	KCl		NaCl		MgCl ₂		MgSO ₄	
		S	C	S	C	S	C	S	C
0	原 苦 汁	2,670	2.8	15,776	15.2	11,792	11.7	7,949	7.5
1	100	2,937	2.8	22,685	16.7	8,913	8.2	9,394	9.6
2	110	3,337	3.3	24,070	16.7	8,780	8.2	9,835	9.6
3	112	2,326	2.2	8,929	15.2	14,952	14.0	8,928	9.6
4	113	2,632	2.8	11,555	16.2	17,070	16.4	11,583	11.6
5	115	3,433	3.5	16,107	16.2	16,558	16.4	13, 52	13.7
6	117	4,024	3.9	6,430	16.7	24,668	18.3	11,340	11.0
7	120	3,565	3.9	13,991	16.7	23,693	23.4	5,739	6.0
8	124	4,462	4.3	25,817	21.6	17,603	16.0	4,929	4.6
9	濃厚苦汁	0.201	0	23,790	20.3	15,124	14.4	3,867	3.8

S は標準分析法, C は遠心分析法, 數値は試料 100 c.c. 中の g 數

標準とした分析法は

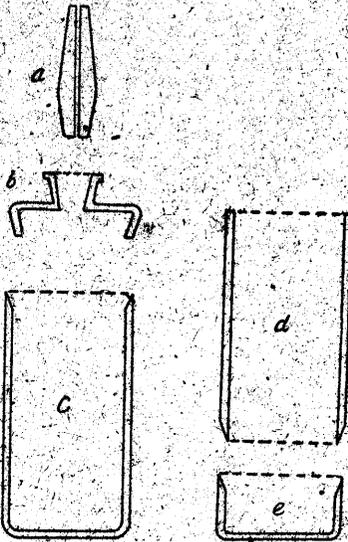
- K.....ヘキシル鹽として中和法
- Mg.....オキシソルとして臭素酸法
- Cl₂.....モール法
- SO₄.....BaSO₄として重量法
- Na.....(計算による)

遠心分析法に使用した沈澱剤は

- K.....亜硝酸コバルチナトリウム
- Na.....K₂H₂Sb₂O₇
- Mg.....Na₂HPO₄
- SO₄.....BaCl₂

測定法を改良する必要が生じた。しかるに沈殿の容積の測定に比重瓶が用いられることがあるから、筆者はこの理を應用して同時に比重瓶として用い得る遠心管を考えて、第3圖のような遠心比重計を試作して實驗をおこなつた。

沈殿を含む溶液をaに入れて沈殿を遠心沈降させ上澄液を捨てる。これに洗滌液を入れ充分に攪拌してから再び沈降させて洗液を捨て、次に適量の水(多くは水)を加えてbの蓋をしさらに液を加え、最後にaを挿入して溢れた液をよくぬぐつてから秤量する(W瓦)。



第3圖

秤量後すみやかに液温(°C)を測定しておく。豫め遠心比重計の重量(A瓦)と容積(V c.c.)を測定しておけば、この沈殿の比重がd、液の比重がρCでl₁となるとき、この沈殿の重量(p瓦)は次式から求められる。

$$p = [W - (A + Vd)] / l_1 - d$$

精度向上の目的ではじめに第3圖のeにdを嵌めて遠心管とし洗滌、沈降後にdを去りeにbの蓋をしてaと同様に操作してみたが、大した成果は得られなかつた。また正確を期するためには一定時間たとえば恒液槽に入れる等の處理が必要であるが、迅速分析を目的としたので省略した。

7 實驗例

約1NのH₂SO₄を一定量とり、BaCl₂を加え生じたBaSO₄の量を遠心比重計で測定し、これを重量法で分析した結果と比較して第4表に示す。本實驗に用いた遠心

第4表

番號	試料採取量 (c.c.)	遠心比重法 (g)	理論量 (g)	誤差 (%)	測定溫度 (°C)
1	1	0.1062	0.1049	+1.2	24.8, 24.8
2	2	0.2078	0.2098	-0.9	25.1, 25.0
3	5	0.5535	0.5245	+5.5	17.0, 17.4
4	10	1.1115	1.0490	-5.9	14.2, 15.8
5	15	1.5540	1.5735	-1.2	19.6, 20.5

比重計はA=37.8215瓦、V=30.3414c.c.でいづれも2回の實驗の平均値である。なおa=4.50とし水の比重は各溫度の値を用いた。この表で3, 4の誤差が大であるのは溫度の低い水を用いたためと思われ、室溫に近い液

體を用いる必要をみとめた。

この方法は従來の遠心法に比すれば精度も再現性も向上しているが、秤量や測溫のため操作が困難であり、また計算も稍、複雑である。しかし重量法や容量法に比して精度が多少落ちるのみで迅速に定量できるのであるから應用の途も多いと信ずる。

8 その他の遠心機の利用

分析操作において濾過の代りに遠心分離機を利用すると便利なきことが多い。たとえばゲル状沈殿を扱うときには分析時間を短縮できるし、またPbSO₄などのように濾紙とともに灼熱することを嫌う場合にも好都合である。

明礬を試料としてそのAlをAl(OH)₃として分離することを遠心分離機を用いて試みたが、洗滌も遠心比重計の場合と同様にしておこなつたところ、2度の操作でCl⁻が完全に消失した。最後にやや細長い磁製ルツボに沈殿を移しやはり遠心沈降させて液をすて、一たん乾燥させて灼熱したが、精度は通常の重量法と全く同一であつた。しかも分離、洗滌が10分間以内で操作できるから、はなはだ便利である。

9 遠心分析法の應用

前にも述べたように従來も牛乳の分析や鐵鋼の迅速分析の一部に應用されている。筆者は若汁の分析に試みた結果として海水工業や苦汁工業に利用できることを確かめた。さらに遠心比重法を用いるときは鐵鋼や鑛滓の爐中分析にもなお應用の途があり、その他珪酸鹽の迅速分析や輕合金の作業分析にも用い得るし、さらにたとえばフューリング溶液による糖の定量など有機工業方面にも若干の利用法があると思われる。これらの應用に關してなお研究中である。

10 お 結 語

以上で遠心分析法の概要を紹介したが工業方面では精度を多少犠牲としても迅速にある成分の量を知りたいことが多いから種々の應用が今後もひらかれると思う。それらの應用に關して讀者諸賢の御指示でも得られれば望外の幸である。

本研究は文部省科學研究費の一部を以て岡宗次郎教授の指導の下におこなわれたものであり、實驗には藤田義忠、永塚澄子兩氏の得た。協力をさらに遠心分離機の使用に關して友田教授、中村助教の御好意による所多大であつた。附記して厚く感謝する次第である。

文 献

- (1) O. Arrhenius, J. Am. Chem. Soc. 44, 132 (1922)
- (2) Wedding, Stahl u. Eisen, 7, 118 (1887)
- (3) H. S. Grene, J. Am. Chem. Soc. 55, 3275 (1931)
- (4) 日本學術振興會, 繼續迅速分析法 (改訂) 昭和23年
- (5) H. Copaux, Comp. rend. 173, 66 (1921)
- (6) M. Poussigues, Ann. Chim. anal. chim. appl. 5, 265 (1923)
- (7) 岡 宗次郎, 武蔵工業, 工業化學會第50週年記念年會 (昭和22年4月) にて講演
- (8) 岡 宗次郎, 同, 學術報 33 特別號 XXI-106 (昭和24年)