

沈殿試薬を用いる焦点クロマトグラフ法；第 2, 3 族金属硫化物及び水酸化物の溶解度積と泳動距離との関係*

古嶋 一敬**^⑨，品川 睦明***

(1981 年 8 月 18 日受理)

沈殿試薬による第 2, 3 族金属の焦点クロマトグラフ的挙動について検討した。本法による分離の基礎は溶解度積の差と泳動距離との関係にあるので、この点の検討をした。

実験は正極液に 0.01 M 塩酸、負極液に 0.0025 M 硫化アンモニウム、0.001 M 硫化ナトリウム、0.0125 M 水酸化アンモニウム、又は 0.01 M 水酸化ナトリウムを用いた。又加電圧は 1000V/30cm、通電時間は 30 分が最適の分離条件であった。

実験の結果、 $\log pK_s$ と泳動距離は、上のいずれの場合でも、ほぼ、直線上にのることが確認された。

1 緒 言

従来の焦点クロマトグラフ法^{1)~3)}は、正極液に解離剤、負極液に錯化剤を用い、錯イオンの形成及び解離の平衡反応を電気泳動法に適用したものであり、金属イオンの焦点化分離は錯体の安定度定数の差に起因するものである。

著者らは、負極液に用いる錯化剤の代わりに沈殿剤を用いる方法の検討をしてきた^{4)~7)}。この沈殿焦点クロマトグラフ法による金属イオンの分離は、溶解度積の大小に基づいている。すなわち、沈殿の溶解の程度は溶解度積の逆数で示され、可溶性錯体の安定度定数と相似的に考えられる。そこで沈殿焦点クロマトグラフ法において、沈殿の溶解の程度の差に帯形成位置がどのように関係するかについて吟味した。

本実験では、溶離剤に塩酸、沈殿剤に硫化アンモニウム、硫化ナトリウム及び水酸化アンモニウム、あるいは水酸化ナトリウムを用い、第 2, 3 族の金属イオンの溶解度積と泳動距離との関係について検討したところ、溶解度積の値が大きいものほど泳動距離が長くなる結果を得た。

* 沈殿試薬による焦点クロマトグラフ法の研究 (第 6 報)。前報は古嶋一敬、品川睦明：*Radioisotopes*, **30**, 299 (1981)

** 近畿大学理工学部原子炉工学科：大阪府東大阪市小若江 3-4-1

*** 松下電子(株)：大阪府高槻市幸町 1-1

2 実 験

2.1 試 薬

金属イオン溶液：試薬特級（関東化学製）の塩化物を用い、ニッケル、カドミウム、コバルト、銅、及びマンガン溶液は蒸留水で金属イオン濃度を各々 1 mg/ml に調製し、鉄イオン溶液は 0.007 M 塩酸溶液で、ビスマスイオン溶液は 0.560 M 塩酸溶液で、亜鉛イオン溶液は 0.001 M 塩酸溶液で、それぞれ 1 mg/ml に調製した。

沈殿剤：硫化アンモニウム、硫化ナトリウム（関東化学製、1 級）、水酸化アンモニウム、及び水酸化ナトリウム（関東化学製、特級）を各々 0.1 M 溶液に調製し、使用の都度、目的に応じて希釈したうえで用いた。

溶離剤：塩酸（関東化学製、特級）を使用の都度、0.01 M 溶液に調製して用いた。

冷却剤：四塩化炭素（関東化学製、1 級）を使用した。

金属イオンに対する呈色検出液：ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、第一鉄、及びマンガンの各イオンはそれぞれ試薬特級品（関東化学製）を用いて試薬調製法⁸⁾に従い、0.1 % ジメチルグリオキシム・アルコール溶液、50 % チオシアン酸ナトリウム・アセトン溶液、0.1 % フェロシアン化カリウム水溶液、0.0005 % ジチゾン・四塩化炭素溶液、0.1 % フェリシアン化カリウム溶液、0.5 % ベンチジン・酢酸溶液を調製して用いた。カドミウムイオン、ビスマスイオンには硫化水素を用いた。

2.2 装 置

泳動装置としては、東洋科学産業製泳動用安定電源 (PS-1510 型) とアクリル樹脂製の泳動槽及び正・負極

槽を使用した。又、pH の測定には、日立-堀場製 pH 計 M-7 型を用いた。

2.3 操作法

既報⁴⁾の沈殿焦点クロマトグラフ法の分離操作法に従い、沄紙(クロマトグラフィー用, No. 50, 東洋沄紙社製 2 cm×40 cm)の中央部(2 cm×2 cm)に金属イオン溶液 0.05 ml をマイクロピペットで塗着し、その塗着帯の負極側を沈殿剤で、正極側を溶離剤で一様に浸した後過剰の溶液を別の沄紙で吸いとり、泳動セルにセットし、一定の加電圧(800V~1000V)で、(20~30)分間通電した。通電後、沄紙片を泳動セルから取り外し、直ちに赤外ランプの下で乾燥した。分離後の金属イオンの検出には、ニッケル、コバルト、銅、及びマンガンなどの金属イオンには、それぞれの呈色液を沄紙上に噴霧し、カドミウム、ビスマスイオンは、硫化水素で発色させることにより検出した。

3 結果及び考察

3.1 硫化アンモニウム溶液の濃度による金属イオンの挙動

負極液に硫化アンモニウム溶液を、正極液に溶離剤である 0.01 M 塩酸を使用し、加電圧 1000 V/30 cm, 通電時間 30 分で通電した結果を、Fig. 1 に示す。

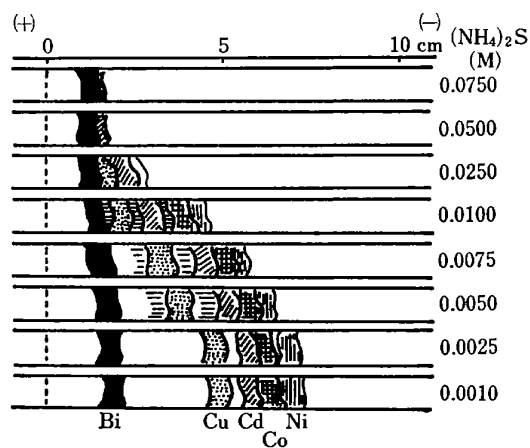


Fig. 1 Effect of concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution in negative cell on the band separations of several metals

Solution in positive cell: 0.01 M HCl; Intensity of field: 1000 V/30 cm; Migration time: 30 min; Initial band of sample solution is at 0 ± 0.5 cm.

ここで、硫化アンモニウム溶液の濃度が 0.025 M 以上では、各金属イオンは塗着帯付近に留まる。これは硫化物の沈殿 (CuS , CoS , CdS など)が生じたものと考え

えられる。各金属イオンは負極側に泳動し、ビスマスを除く金属イオンは、濃度が低くなるにつれて、塩酸による溶離作用を受ける程度が大きくなり分離帯の泳動距離も大きくなる。各金属イオンの分離帯は、0.0025 M で良好な焦点化を示した。又、ビスマスイオンは沈殿剤濃度にはほとんど関係なく、試料塗着帯の中心から負極側(1~2)cmの位置に他の金属イオンとよく区別できる分離帯を与えた。Fig. 1 に示す金属イオン以外のマンガ、鉄、亜鉛などについても、同条件の濃度で良好な分離帯を得ることができた。泳動距離は、ビスマス、銅、カドミウム、コバルト、ニッケルの順に大きくなったが、これは Table 1 に示した金属イオンの硫化物の溶解度積の大きさと対応していて、泳動距離の差は難溶性塩の酸への溶解性の差によるものと考えられる。その他の沈殿剤として用いた硫化ナトリウム溶液、水酸化アンモニウム溶液、あるいは水酸化ナトリウム溶液について最適条件を検討した結果、硫化ナトリウムの場合は、その濃度を 0.001 M とし、溶離剤に 0.01 M 塩酸を用い、加電圧 1000 V/30 cm, 通電時間 30 分としたとき、水酸化アンモニウムは 0.012 M (pH 11.0), 溶離剤 0.01 M 塩酸, 加電圧 1000 V/30 cm, 通電時間 20 分としたとき、水酸化ナトリウムは 0.01 M (pH 11.7), 溶離剤 0.01 M 塩酸, 加電圧 1000 V/30 cm, 通電時間 20 分のときにおいて、各金属イオンが最も良好な焦点化と帯域の分離状況を示した。

Table 1 Solubility products and related constants of sulfides^{a)}

Sulfides	Solubility product, K_s (20°C)	$\text{p}K_s$	$\log \text{p}K_s$
MnS	6.00×10^{-16}	15.2	1.182
NiS	3.16×10^{-19}	18.5	1.267
FeS	1.00×10^{-19}	19.0	1.279
ZnS	1.10×10^{-24}	24.0	1.380
CoS	2.00×10^{-25}	24.7	1.393
CdS	1.58×10^{-28}	27.8	1.444
CuS	6.31×10^{-38}	35.2	1.547
Bi_2S_3	1.00×10^{-97}	97.0	1.986†

† This value was calculated from Eq. (1).

3.2 沈殿剤用の硫化物溶液に対する pH の影響

沈殿剤である 0.0025 M 硫化アンモニウム溶液の pH を塩酸及び水酸化アンモニウムを使って、pH 6 から 12 の範囲に変化させ、溶離剤には常に 0.01 M 塩酸を用い、加電圧 1000 V/30 cm, 通電時間 30 分の条件下で、ビスマス、カドミウム、銅、コバルト、ニッケルの各金属イオンの挙動について検討した結果を Fig. 2 に示す。

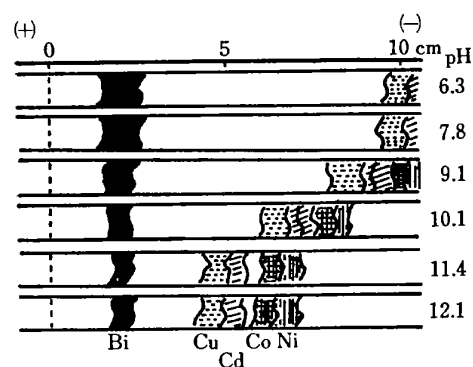


Fig. 2 Effect of pH of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution in negative cell on the band separations of several metals

Solution in positive cell: 0.01 M HCl; Solution in negative cell: 0.0025 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; Intensity of field: 1000 V/30 cm; Migration time: 30 min; Initial band of sample solution is at 0 ± 0.5 cm.

その結果, 各金属イオン (ビスマスを除く) は, pH 9 以下では, 分離帯の幅は広くなり泳動距離も負極室に及ぶほど大きくなる. pH 11 以上では泳動距離は適当で, 焦点幅も狭く良好な結果を得た. 又, ビスマスイオンでは泳動距離は pH に関係なくいずれの場合でも試料塗着付近に留まるが, pH が小さくなるに従って分離帯の幅が広がる傾向がある. 亜鉛, マンガン(II), 鉄(II) についても検討したところ, 銅及びカドミウムイオンなどと同条件の下で, 泳動距離及び焦点化は良好であった.

又, 沈殿剤に 0.001 M 硫化ナトリウム溶液を用い, この溶液の pH 変化による金属イオン挙動についても検討したところ, pH 11.7 付近で硫化アンモニウム溶液の場合と同様に良好な結果を得た.

3.3 金属イオンの硫化物の溶解度積と泳動距離の関係

沈殿剤として 0.0025 M 硫化アンモニウム (pH 11.4), あるいは 0.001 M 硫化ナトリウム (pH 11.9) を, 溶解剤に 0.01 M 塩酸を用いて, 加電圧 1000 V/30 cm, 通電時間 30 分で得られた泳動距離の 1 例を Fig. 3 に示す.

泳動操作において, 泳動距離や焦点化などは, 冷却剤 (四塩化炭素) の温度調製や沈殿剤の pH 調節により, その差異が生じるため, 各金属イオンについて, 数十回ずつ Fig. 3 のような実験を繰り返し, その平均値を考慮し帯形成位置の値と溶解度積の逆対数の対数値との関係を Fig. 4 に示す. その結果, $\log pK_s$ と帯形成位置との間に直線関係が得られた.

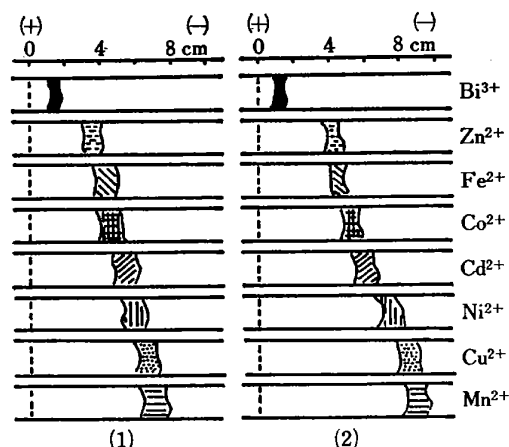


Fig. 3 Behavior of several metal ions as sulfide bands

(1) Concentration of solution in negative cell: 0.001 M Na_2S (pH 11.9); (2) Concentration of solution in negative cell: 0.0025 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (pH 11.4), Intensity of field: 1000 V/30 cm; Migration time: 30 min; Solution in positive cell: 0.01 M HCl; Initial band of sample solution is at 0 ± 0.5 cm.

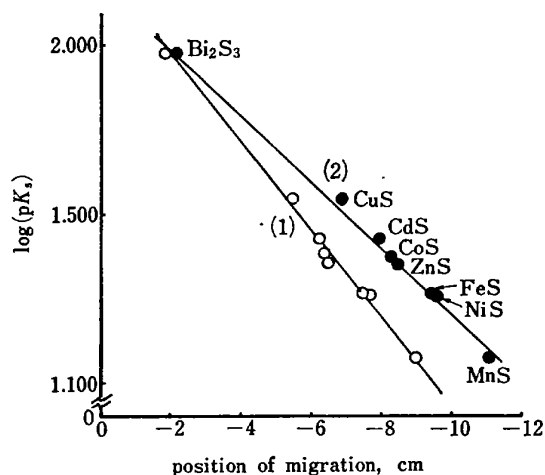


Fig. 4 The relation between $\log pK_s$ (cf. Table 1) and positions of sulfide bands (cf. Fig. 3)

(1) Series by 0.001 M Na_2S ; (2) Series by 0.0025 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

ここで, 硫化アンモニウム溶液の場合より硫化ナトリウムのほうが硫化物イオンが多く, 各金属イオンとも早く沈殿するため泳動距離が小さい. なお, これは硫化アンモニウム溶液中では, 鉄(II) 以外の各金属のアンミン錯カチオンの生成により負極側への泳動が助長されて, 硫化物生成が遅れることも原因の一つと考えられる.

3.4 金属イオンの水酸化物の溶解度積と泳動距離の関係

沈殿剤として, 0.012 M 水酸化アンモニウム溶液 (pH

11.0) 又は 0.01 M 水酸化ナトリウム (pH 11.7) を用い、溶離剤に 0.01 M 塩酸を用いて、加電圧 1000 V/30 cm, 通電時間 20 分で、それぞれの金属イオンの泳動について検討した。泳動距離の再現性については、硫化物の場合と同様に、実験回数を重ねて確認に努めた。その結果を Fig. 5 に示す。

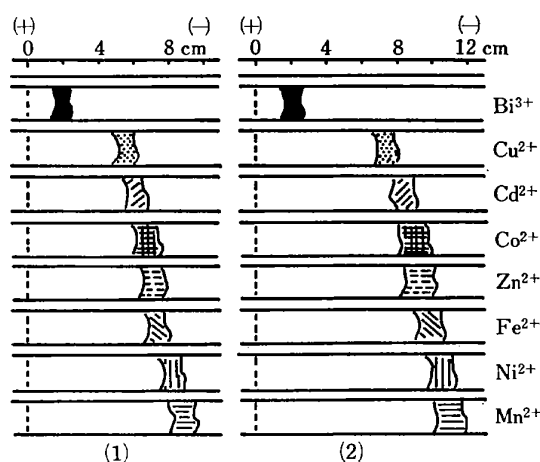


Fig. 5 Behavior of several metal ions with as hydroxide bands

(1) Concentration of solution in negative cell: 0.01 M NaOH (pH 11.7); (2) Concentration of solution in negative cell: 0.0125 M NH_4OH (pH 11.0), Intensity of field: 1000 V/30 cm; Migration time: 30 min; Solution in positive cell: 0.01 M HCl, Initial band of sample solution is at 0 ± 0.5 cm.

水酸化物の場合、各金属イオンの泳動距離は硫化物のときと同様に水酸化ナトリウムを用いた場合が、アンモニア水に比してほんのわずかに泳動距離が少ない。その場合も水酸化イオン濃度の外、アンミン錯体形成の影響があるものと考えられる。

水酸化物の場合も Table 2 の溶解度積と比較すると、溶解度積の大きい金属イオンほど泳動距離が大きくなっ

Table 2 Solubility products and related constants of several hydroxides⁹⁾

Hydroxides	Solubility product, K_s (20°C)	$\text{p}K_s$	$\log \text{p}K_s$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	1.9×10^{-13}	12.72	1.104
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	1.7×10^{-13}	12.77	1.106
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1.5×10^{-14}	13.82	1.141
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	7.0×10^{-15}	14.15	1.151
$\text{Co}(\text{OH})_2$	1.3×10^{-15}	14.89	1.173
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	4.8×10^{-16}	15.31	1.185
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	4.0×10^{-16}	15.39	1.187
$\{\text{Bi}(\text{OH})_3\}$	(2.7×10^{-19})	(18.57)	1.268†

† This value was calculated from Eq. (1).

ていることが分かる。金属水酸化物の溶解度積と泳動距離との関係を Fig. 6 に示す。

その結果、硫化物の場合と同様 $\log \text{p}K_s$ の大小と泳動距離の大小との間に直線関係が得られた。ただ、溶解度積が小さすぎると、ゆらぎが大きくなり泳動距離にばらつきが生じ Fig. 6 の直線上にのりにくい。又、溶解度積が非常に大きくなると実験装置の泳動槽の長さが不適當であるため、金属イオンの泳動が不能である。

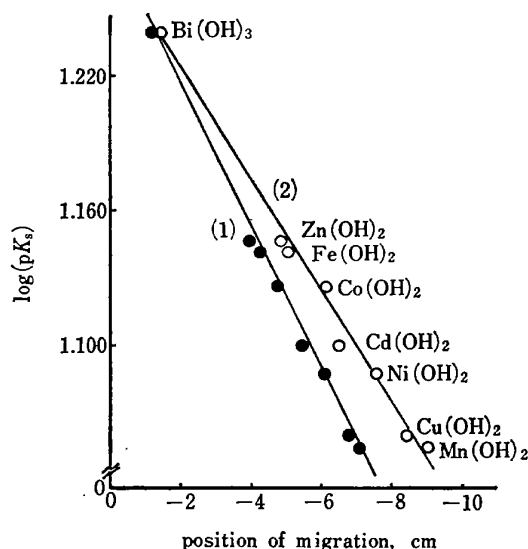


Fig. 6 The relation between $\log \text{p}K_s$ (cf. Table 2) and position of hydroxide bands (cf. Fig. 5)

(1) Series by 0.01 M NaOH, (2) Series by 0.012 M NH_4OH

3.5 溶解度積の求め方

Fig. 4, Fig. 6 に示したグラフの関係から、ある金属イオンの泳動距離が分かれば溶解度積を知ることができる。又その逆に、溶解度積が分かれば、帯位置を予知することができる。この帯位置は、もちろんグラフに用いたデータを得る実験条件下のものである。

グラフに示した直線は、 x を泳動距離 (帯位置), a をこう配, b を切片とすると、次の(1)式で表される。

$$\log (\text{p}K_s) = ax + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

これを書き換えると

$$\text{p}K_s = 10^{ax+b} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。 K_s 及び x のうち、一方が既知の場合、他方は算出できる。求めた a , b 値を Table 3 に示す。

Table 3 より、 a の絶対値が小さいほど、各焦点帯の分解能がよいことが分かる。それゆえ、今後の方針として、沈殿反応と錯化反応を併用する場合について、 a の

Table 3 Values of a and b calculated from the data in Fig. 4 and Fig. 6

Fig.	Linear	a	b
4	(1) Na_2S	-0.1475	2.400
	(2) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	-0.0896	2.190
6	(1) NaOH	-0.1222	1.272
	(2) NH_4OH	-0.1702	1.280

絶対値への影響を調べ, 分離効果の向上に努めたい.

3 結 語

沈殿試薬を用いる焦点クロマトグラフ法において, 沈殿剤に硫化アンモニウム, 硫化ナトリウム, 水酸化アンモニウム及び水酸化ナトリウムの希溶液を用いて, 第2族, 第3族の金属イオンについて泳動を行った結果, 硫化物は $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Bi}^{3+}$ の順に, 又水酸化物は $\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Bi}^{3+}$ の順に泳動距離が長くなり, それぞれの難溶性塩から成る帯域を形成した. 各金属イオンの難溶性塩の溶解度積の逆対数 ($\text{p}K_s$) の対数と泳動距離は, ほぼ直線上にのる.

この直線関係を利用すれば未知試料の溶解度積の概算あるいは大小順の決定が可能となるうえ, 沈殿試薬を用いる焦点クロマトグラフ法の分解能向上の方針を立てることができる.

文 献

- 1) 品川睦明, 木曾義之: 分化, **10**, 912 (1961).
- 2) 品川睦明: 電化, **32**, 182 (1964).
- 3) 木曾義之: “ゾーン電気泳動”, p. 168 (1972), (南江堂).

- 4) 品川睦明, 古嶋一敬, 中谷勁介, 原田武夫: 分化, **17**, 954 (1968).
- 5) 品川睦明, 古嶋一敬, 内田熊男, 原田武夫: 分化, **19**, 253 (1970).
- 6) 古嶋一敬, 品川睦明: 分化, **22**, 196 (1973).
- 7) 古嶋一敬, 品川睦明: *Radioisotopes*, **29**, 417 (1980).
- 8) 柴田村治, 寺田喜久雄: “ペーパークロマトグラフ法の実際”, p. 26 (1972), (共立出版).
- 9) 石橋雅義: “実験分析化学”, p. 付4 (1970), (共立出版).

☆

Focusing chromatography using precipitation reagent; The relation between solubility products of sulfide and hydroxide of II, III group metals and migration. Kazuyoshi FURUSHIMA and Mutsuaki SHINAGAWA (Department of Nuclear Engineering, Engineering of Nuclear Reactor, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka)

The focusing chromatography of II, III group metals were carried out by using 0.01 M hydrochloric acid in the positive electrode cell, and 0.0025 M ammonium sulfide (pH 11.4), 0.001 M sodium sulfide (pH 11.9), 0.0125 M ammonium hydroxide (pH 11.0) or 0.01 M sodium hydroxide (pH 11.7) in the negative electrode cell. The optimum conditions for the separation of metal ions were 1000 V/30 cm of the field intensity 30 and min for the duration of migration. A linear relation between antilogarithms of solubility product ($\log \text{p}K_s$) and position of migration was found.

(Received Aug. 18, 1981)

Keyword phrases

focusing chromatography; precipitation reaction; sulfides and hydroxide of II, III group metals; solubility products and position of migration.