

変色範囲の測定 Di-並びに Tetranitrophenolsulfonphthalein 0.10g に 1 当量の $N/50$ 水酸化ナトリウム溶液を加え、水で全量 250 cc とした紫赤色溶液、或いは 0.1 % エタノール溶液 (Dinitrophenolsulfonphthalein は黄色、Tetranitrophenolsulfonphthalein は赤色) を指示薬溶液とする。

Walpole の 1 m 酢酸ナトリウム—1 m 塩酸緩衝液, Clark, Lubs の 0.2 m リン酸二水素カリウム—0.2 m 水酸化ナトリウム緩衝液, 0.2 m ホウ酸・塩化カリウム—0.2 m 水酸化ナトリウム緩衝液, Kolthoff の 0.05 m 炭酸ナトリウム—0.05 m ホウ砂緩衝液, Sørensen の 0.1 m 水酸化ナトリウム—0.05 m ホウ砂緩衝液と島津 GU-1 型ガラス電極 pH メーターとを用い、30°C で変色範囲を測定した。

長瀬雄三, 河合 洋: イオン交換樹脂に対する pH 指示薬の行動と
その pH 測定への応用.

Yūzō Nagase and Hiroshi Kawai: Adsorption of pH Indicators to Ion Exchange Resins and Application to pH Determination.

イオン交換樹脂に対する pH 指示薬の応用について D. R. Idler¹⁾, D. E. Weise²⁾, 本田³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾等は白色乃至淡色のイオン交換樹脂に一定の平衡条件の下に適当な pH 指示薬を吸着させたものが、樹脂相の pH の変化に対応してその呈色を異にし、しかも吸着された指示薬の殆んどが一規定程度の酸あるいはアルカリに長時間浸漬しても溶離されないのを、これをイオン交換クロマトグラフの吸着帯の観察に利用しうる事を報告している。

著者等はこれを更に進め、各指示薬吸着樹脂の色の变化と pH 値との関係を検討した結果、これが各指示薬の溶液内に於ける変色範囲と同じように一定の変色範囲をもつことがわかり、pH 試験紙と同じように pH 測定に利用出来るものを見出し、後記の如き結果を得た。

Phthalein 系, Sulfonphthalein 系などのように水溶液中で、陰イオンとなる指示薬については、強塩基性陰イオン交換樹脂に交換吸着させたところ、その吸着は良好で pH 0 あるいは 14 附近で二三のものが極く微量溶離されるのみである。一方陽イオン交換樹脂については陰イオン交換樹脂に対応する淡色の強酸性型のものがなく、弱酸性型の Amberlite IRC-50 を用いたので強塩基性の IRA-410 や XE-98 に比較して指示薬の吸

- 1) D. R. Idler: J. Am. Chem. Soc., **71**, 3854 (1949)
- 2) D. E. Weise: Nature, **166**, 66 (1950)
- 3) 本田 雅 健: 日 化, **70**, 165 (1949)
- 4) " : 同 誌, **71**, 440 (1950)
- 5) " : 同 誌, **72**, 638 (1951)
- 6) " : J. Am. Chem. Soc., **73**, 2943 (1951)
- 7) " : 分析化学, **1**, 122 (1952)
- 8) " : イオン交換, 57, 83, (1954) (南江堂)

着が悪く、Na 型樹脂では二三のものが吸着されたのみであるが、H 型樹脂は Na 型樹脂に比較すれば良く吸着された。これを各種緩衝液を使用して、その変色範囲を調べたところ Table I に示すような結果を得た。

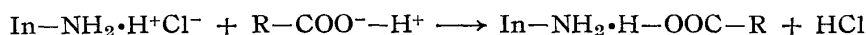
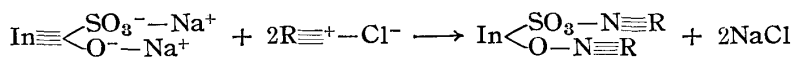
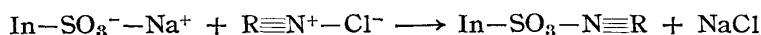
Table I

Indicators	pH Interval in Solution	Amberlite XE-98 pH Interval	Amberlite IRA-410 pH Interval	Note
Phenolphthalein	N 8.0-9.8 VR	pale Y 7.8-9.8 VR	Y 7.8-9.8 VR	IRA-410; trace. elutes above pH 14
Thymolphthalein	N 9.3-10.5 B	pale Y 8.3-10.0 B	Y 8.3-10.0 B	XE-98: good
o-Cresolphthalein	N 8.2-9.8 R	pale Y 8.0-9.8 RP	Y 8.0-9.8 RP	
Phenol red	Y 6.4-8.2 R	{ OY 0.5-1.2 Y Y 5.2-8.4 RP	{ OY 0.5-1.2 Y Y 5.2-8.4 RP	
Bromphenol blue	Y 3.0-4.6 P	Y 0.4-3.4 B	Y 0.4-3.4 B	
Chlorphenol red	Y 4.8-6.4 R	Y 1.4-6.8 V	Y 1.4-6.8 V	
m-Cresol purple	{ R 1.2-2.8 Y Y 7.4-9.0 P	{ R 0.5-1.8 YO YO 6.0-8.8 BV	{ R 0.5-1.8 YO YO 6.0-8.8 BV	IRA-410: trace elutes below pH 1.0
Bromcresol green	Y 3.8-5.4 B	Y 1.2-5.5 B	Y 1.2-5.5 B	
o-Cresol red	{ R 0.2-1.8 Y Y 7.0-8.8 R	{ OR 0.2-1.5 Y Y 5.6-8.8 V	{ OR 0.2-1.5 Y Y 5.6-8.8 V	XE-98: shorter time for color change IRA-410: trace elutes below pH 0.0
Bromcresol purple	Y 5.2-6.8 P	Y 2.0-6.6 BV	Y 2.0-6.6 BV	IRA-410: longer time for color change
Thymol blue	{ R 1.2-2.8 Y Y 8.0-9.6 B	{ R 0.4-1.4 Y Y 6.8-9.2 B	{ R 0.4-1.3 Y Y 6.8-9.4 B	
Bromthymol blue	Y 6.0-7.6 B	OY 0.2-1.2 Y Y 3.8-7.5 B	OY 0.2-1.2 Y Y 3.8-7.5 B	redishpurple below pH. 0.0 IRA-410: Homogenous adsorption
Methyl red	R 4.4-6.2 Y	R 4.2-6.4 Y	R 4.2-6.4 Y	IRA-410: shorter time for color change
Methyl orange	R 3.0-4.3 Y	—	—	acid color below pH. 0.0
Stilben purple	BP 3.0-4.0 R	Y-Brown -0.2 PinkR	Y-Brown -0.2 PinkR	XE-98: deep color
Stilben violet	BP 4.0-5.4 OY	P 0.2-1.4 PinkR	P 0.2-1.4 PinkR	
Stilben blue	B 7.6-8.2 R	BP 0.2-2.8 R	BP 0.2-2.8 R	XE-98: deep color
Brilliant yellow	Y 5.6-7.9 R-Brown	Y 5.3-8.0 R	Y 5.3-8.0 R	XE-98: clear color
Alizalin yellow R	Y 10.2-12.0 V	Y 0.6-1.0 YO Y 8.8-12.2 RP	Y 0.6-1.0 YO Y 8.8-12.2 RP	
Congo red	BV 3.0-5.2 R	BV 0.2-0.6 R	BV 0.2-0.6 R	
Poirrier's blue	B 10.0-13.0 P	B 1.4-4.8 Y	B 1.2-3.4 Y	Black-Blue by conc-HCl
Alizalin-S	{ Y 3.7-5.2 Pink BrownR 10.0-12.0 Y	{ PaleY 0.2-1.2 Y Y 2.7-3.3 Y-Brown Y-Brown 5.6-6.4 P P 7.2-7.6 R-Brown	{ PaleY 0.2-1.2 Y Y 2.7-3.0 Y-Brown Y-Brown 5.6-6.4 P P 7.2-7.6 R-Brown	
Gallein	{ Y-Brown 3.8-6.6 paleR paleR 10.6-13.0 P	PaleY-R 0.2-2.8 Y-Brown	PaleYR 0.2-2.8 Y-Brown	

Indicators	pH interval in Solution	Amberlite IRC-50		Note
		pH Interval of H-form	pH Interval of Na-form	
Methyl violet 6B	Y 0.1—3.2 V	B 0.0—1.2 V	pale B 0.0—1.0 V	
Malachite green	Y 0.0—2.0 G	G 0.0—1.0 B	—	H-form: trace elutes on pH 0.0 and pH 14 Na-form: nonadsorption
Neutral red	R 6.8—8.0 YO	pink 12.0—14.0 O	pink 12.4—14.0 pale Y	
Methyl yellow	R 2.9—4.0 Y	{ R 1.2—1.4 YR YR 12.4—14.0 O	pink 1.6—2.0 pale Y	H-form: small elutes below pH 10
Congo red	BV 3.0—5.2 R	B 2.4—4.8 pink	—	Na-form: nonadsorption
Methyl red	R 4.4—6.2 Y	R 12.4—14.0 OR	—	H-form: trace elutes Na-form: nonadsorption
Alizalin yellow R	Y 10.2—12.0 V	Y 12.4—14.0 O	pale Y 0.0—1.0 pale Brown	H-form: elutes above pH 10.0 readsorb above pH 14 Na-form: elutes above pH 4.0
Thymol blue	{ R 1.2—2.8 Y Y 8.0—9.6 B	pink 1.2—4.0 Y	—	Na-form: nonadsorption
Phenolphthalein	N 8.0—9.8 VR	—	—	H-form: elutes above pH 9.4 readsorb. on pH 14 Na-form: nonadsorption

B : Blue Bl : Black G : Green O : Orange N : Colorless
P : Purple R : Red V : Violet Y : Yellow

この際の交換反応は下式に示したような複分解反応を主とし、陰イオン交換樹脂に対しては指示薬中の $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, Phenol 性 $-\text{OH}$ などの酸性基の、又陽イオン交換樹脂に対しては $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$ などの塩基性基の解離によつて交換反応を行うものと考えられるが、更に分子のまま吸着する物理的な吸着も起つていゝと考えられる。特に陰イオン交換樹脂に分子吸着が起る⁹⁾。しかしそれぞれの基の解離度によつてその吸着の度合も異つてくるようである。



同型の二種の陰イオン交換樹脂を使用したのは、その吸着が分子量 400 以上のものでは Amberlite IRA-410 より多孔質の XF-98 の方が良好であるためである。

指示薬を吸着した樹脂の変色は陰イオン交換樹脂の方は一分以内のものが多く、かつ鋭敏である。これに反し陽イオン交換樹脂に吸着させたものは比較的時間を要し(5乃至10分)、アルカリ性側で少量溶離されるものがあり又その色調はやや鮮明ではあるが、うすく色の変化が微妙で見にくいきらいがある。

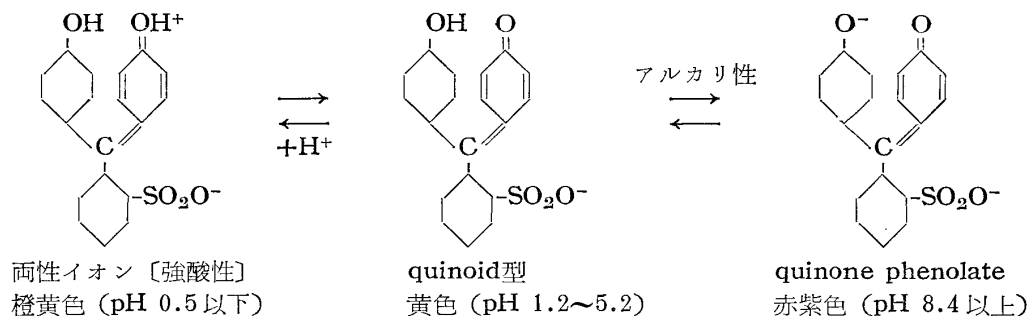
交換吸着させたものは酸あるいはアルカリによつて淡色性側にした方が濃色性側のものに比して変色に要する時間が若干早いようであるが、充分水洗すると中性色となるため、吸着後は表面に附着する色素を水洗するのみで止めた。

9) 本田雅健 ; イオン交換, 59 (1954) (南江堂)

一般に Sulfonphthalein 系指示薬は二色性を有するが溶液内における程変色は顕著でなく、樹脂 1 cc 当り 0.1 ミリモル以上だと、この二色性が表われる為 0.01~0.001 ミリモルが良好である。

変色範囲を調べる際多種の緩衝液を用いたが、この緩衝液中の成分によつては指示薬吸着樹脂の示す pH 値に変化はみられない。

変色機構については陰イオン交換樹脂に吸着された Phenol red を例にとつてみると次に示すように樹脂内においても溶液内における場合と同じと考えられるが、構造中の種々の基によつて大きく影響をうける。



今指示薬吸着陰イオン交換樹脂の場合指示薬中に存在する基と変色範囲との関係を要約すると：

- 1) $-\text{COOH}$ をもつものは溶液内の場合と殆んど変りがないが、 $-\text{SO}_3\text{H}$ の場合は酸性側が移動し変色範囲がそれだけ広がっている。
- 2) アルキルでは炭素数が増加すると全体に酸性側に移動する。
- 3) Sulfonphthalein 系は第一変色範囲が酸性側に移動し、Phenol red, Bromthymol blue は文献に記載がない変色範囲をも示す。
- 4) ハロゲンではアルキルと逆に数が少い程変色範囲が広がっている。
- 5) 両性のものでは強酸性のみで変色する。

この様に Sulfonphthalein 系、特にハロゲンを含むものでは変色範囲が広がって、このままでは使用できないため混合指示薬吸着樹脂を作つた結果、Table II の如く変色範囲もせまく変色も明色で充分利用できる。

Table II

Indicators	mix ratio	Amberlite IRA410 pH Interval	Amberlite XE 98 pH Interval	Note
Methyl red, Bromthymol blue	2 : 1	R 4.3-6.5 G	R 4.2-6.4 GB	trace of M. R. elutes below pH 1.0
Metlyl red, Bromcresol purple	3 : 1	R 4.0-5.6 YBr	R 4.0-5.6 YBr	
Methyl red, Bromcresol green	3 : 1.4	R 2.6-5.6 YG	R 2.6-5.6 YG	IRA-410 : nonhomogenous adsorption

B: Blue Br: Brown G: Green R: Red Y: Yellow

これを更に進めれば万能指示薬も可能であるが、この場合は指示薬の濃度比を考慮に入れないと変色にむらがあつたり、又濃淡や鮮明度に動きがあるようになる。

陽イオン交換樹脂の場合では指示薬の種類が少ないため、充分な検討が困難であつたが、pH 測定に利用できるものが殆んどない。

本法による pH 測定は試料液が微量の場合、あるいは多少着色している場合にも可能である。又樹脂層として

使えば動的に使用する事ができる。

保存性については約 10 ヶ月小試験管内にて乾燥状態あるいは湿潤状態で保存するも褪色，性能低下は起らず，その点 pH 試験紙に勝っている。種々の誤差については溶液の場合と同じ事が云い得る。

この実験に当り協力せられた安井治雄君に深謝する。

実 験 の 部

強酸性陽イオン交換樹脂及び弱塩基性陰イオン交換樹脂には淡色のものがなく，白乃至淡黄色のものとして下記の三種をえらんだ。

使用せる樹脂とその処理

Amberlite IRA-410 (Rohm & Hass 社製)： 強塩基性 Styrene 系 第 4 級アンモニウム塩基型の淡黄色粒状の陰イオン交換樹脂。2N-HCl と一夜放置後 CI 型となし充分水洗後用いた。

Amberlite XE-98 (同上)： 上記 IRA-410 と同型であるが，多孔質であり大きな陰イオン吸着の場合に有効である。上記同様 CI 型として膨潤したものを使用した。

Amberlite IRC-50 (同上)： 弱酸性カルボン酸型の白色不透明の球状の陽イオン交換樹脂。2N-HCl と一夜放置後充分水洗して得たものを H 型として用い，これを 2N-NaOH と一夜放置後充分水洗したものを Na 型として用いた。

なお水洗はいずれも炭酸ガスを除いた蒸留水で行った。

pH 変色範囲測定に使用せる緩衝液

Britton & Robinson	M/5-NaOH—M/35クエン酸, KH_2PO_4 , H_3BO_3 , Barbital	pH9.20~12.0
Clark-Lubs	M/5-HCl—M/5-KCl	1.0 ~ 2.0
	M/5-NaOH—M/5- KH_2PO_4	6.2 ~ 7.4
	M/5-NaOH—M/5- H_3BO_3 —KCl	7.8 ~ 9.0
Kolthoff	M/20—コハク酸—M/20- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	3.0 ~ 5.8
	M/10- KH_2PO_4 —M/20- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	5.8 ~ 9.2
	M/20- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ —M/20- Na_2CO_3	9.4 ~ 11.0
Mcllvaine	M/10—クエン酸—M/5- Na_2HPO_4	2.2 ~ 8.0
Sørensen	M/20- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ —M/10-NaOH	9.4 ~ 12.5
Walpole	N-HCl—N-NaAc	0.65~5.20
	M/5-HCl—M/5-NaAc	3.6 ~ 5.6

以上の緩衝液をガラス電極 pH 計で補正後用いた。

指示薬溶液の調製

水溶液中で陽イオンあるいは陰イオンとなる指示薬数十種をえらび，N/10 NaOH あるいは N/10 HCl で中和し，0.01 ミリモル溶液とした。

実施法

指示薬吸着樹脂は前記の指示薬溶液に樹脂を 3 乃至 24 時間，室温で浸漬した後水洗し，汙過して小試験

管に貯えた。

次に白色滴色板上に pH 既知の緩衝液をとり、この上に指示薬吸着樹脂 3 乃至 5 粒を入れ、1 乃至 10 分後の色の变化を観察した。

IRA-410 及び XE-98 においては Cl 型にのみ吸着させたが、IPC-50 では H 型と Na 型に夫々吸着させて検討した。

横山復次，松原仙吉：ペーパークロマトグラフィーを応用した色素分析法（第一報）

Matatsugu Yokoyama and Senkichi Matsubara : Microanalysis of Dyestuffs by Application of Paper Chromatography.

第一編 ペーパークロマトグラフィー

§ 1. 緒言

色素分析の簡易化，微量化を図るために著者の一人横山は色素の毛管分析法¹⁾ を発表した。この方法の欠点は混合色素の分離がやや困難であり，実験的結果を数量的に表現するのに不便であつた。マーチン²⁾ 等によつて創始されたペーパークロマトグラフィーを色素分析に応用し前研究の色素の毛管分析法の欠点を補つた。この方法によれば検体量は 5~50 r で分析が可能であり，色素相互の分離を濾紙上で行うことが出来，且上昇度を数量的に表現し得る利点がある。

§ 2. 材料

§ 2-1 色素 (染料) 色素を応用面より分類すれば，塩基性染料，酸性染料，直接染料，媒染々料，建染染料，硫化染料及び油溶性染料などとなるが塩基性染料及び酸性染料は濾紙に対する吸着性が比較的弱く，従つて色素の移動率に適当な値が得られたのに反し，直接染料は濾紙に対する吸着性が著しく強く，吸着体として濾紙を用いる方法の結果はよくない。直接染料相互の分析については別の機会にゆずることとした。又建染染料，硫化染料は何れも溶媒として適当なものがないので研究の対象としなかつた。従つて当研究に用いた色素は，塩基性，酸性，媒染及び油溶性染料である。研究に用いた色素類には製造所名を明記した。

§ 2-2 展開剤 展開剤として備えるべき条件は，分離能のよいこと，展開時間の短いこと，展開像がよくまとまること，展開後の乾燥の容易なこと，(蒸発のおそい展開剤は，風乾中に展開像の移動が起る)，悪臭の少ないこと，容易に入手し得ること，回収の容易なこと，附着力の弱い液体であること (例えば水を展開剤に用いた場合はブタノールを主成分とする展開剤よりも濾紙同志或は濾紙と器壁が互に附着することが多く，展開剤の上昇度及び Rf 値に著しい変化を来す。) などがあげられるが，これ等を総合的に検討して展開剤を決定しなければならぬ。

展開剤の選択： 酸性染料相互の分離にはブタノールを主剤とする展開剤が良好であつた。之は国立衛生試験

1) 横山：薬誌，Vol. 60, 492 (昭和18年) 2) 共立全書，73