

*Ein Beitrag zur Entwicklung der Harztüpfel-methode mittels Zentrifugierens der fein zerriebenen Ionenaustauscherteilchen\*,<sup>1)</sup>*

Von Masatoshi FUJIMOTO

(Eingegangen am 6. Mai, 1960)

Beim Zentrifugieren einer mit einem Farbreaktionssystem berührenden, wäßrigen Suspension der fein zerriebenen Ionenaustauscherteilchen lassen sich die an den Austauscher stark adsorbierten, stark sich färbenden Bestandteile der genannten Reaktion an die Spitze des Zentrifugenrörchens schnell und dicht ausammeln. Durch raffinierte Anwendung dieser Erscheinung auf die Harztüpfelmethode<sup>2)</sup> wurde es bei der vorliegenden Arbeit eine Reihe von schnellen und wesentlich empfindlichen Nachweismethoden neu festgestellt.

Die wesentlich größere Ausdehnung der Oberfläche an den fein geteilten Harzteilchen

\* Mikroanalyse mit Hilfe von Ionenaustauschernharzen.  
XVI.

1) XV. Mitteilung: M. Fujimoto, *Naturwissenschaften*, **47**,

Heft 11, im Druck (1960).

2) In bezug auf die Einzelheiten der Harztüpfelmethode,

vgl. M. Fujimoto, *Chemist-Analyst*, **49**, 4 (1960). Vgl. auch hierzu die in 1954–1957 in diesem Bulletin vom Verfasser nacheinander mitgeteilten Veröffentlichungen.

im Vergleich mit der an der gleichen Menge der Harzkugeln mit größerem Durchmesser ist an der hier vorgeschlagenen Methode besonders günstig, denn ein einziger Nachteil der empfindlichsten Harztüpfelmethode, d. h., die langsame Diffusion der gewöhnlich größeren, sich färbenden Ionen in die größeren Harzkugeln mit nur beschränktem Flächeninhalt\*\*, kann erfolgreich beseitigt werden.

**Ausführung:** (1) *Darstellung der Harzsuspension mit beinahe gleicher Korngröße.* — 0.5 bzw. 1 g völlig gereinigten, farblosen Ionenaustauscherharzes wird in einem Achatmörser mit geringer Menge entionisierten Wassers etwa 15 Min völlig zerrieben. Das Harz geht in eine weiße und zähe Paste über. Danach wird dieser Harzschlamm mit entionisiertem Wasser zur Suspension umgeschüttelt. Diese wird durch wiederholtes Zentrifugieren unter bestimmtem Bereich der Drehungsanzahl, 0~1000, 1000~2000 Drgg. pro Min, u. s. w., und jedesmaliges Auswaschen mit entionisiertem Wasser raffiniert, um die Korngröße der Harzteilchen möglichst gleichmäßig regulieren zu lassen. Die hier erhaltenen Harzteilchen werden mit entionisiertem Wasser zur bestgeeigneten Konzentration verdünnt.

(2) *Anreicherung der mit den sich färbenden Reaktionsprodukten beladenen Harzteilchen durch Zentrifugieren.* — In einem Spitzrörchen (Abb. 1) wird ein Tropfen der Probelösung (od. der

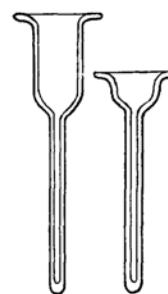


Abb. 1. Mikrospitzrörchen (1/2 nat. Gr.).

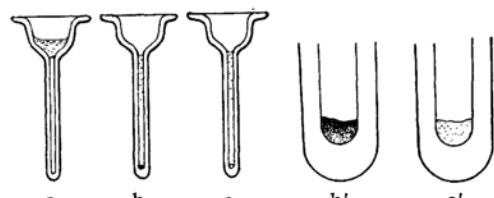


Abb. 2. Die Zustände der Harzteilchen im Mikrospitzrörchen.

- a: Die in dem Gemische der Probe- und Reagens-lösungen schwelenden Harzteilchen.
- b: Die an die Spitze abgeschleuderten Harzteilchen beim Nachweise.
- c: Die gleichen Harzteilchen beim Blindversuche.
- b' und c': Die zehnfach vergrößerten Bilder der Spitzen an b und c.

TABELLE I. VERGLEICHUNG DER BEI DEN VERSCHIEDENEN NACHWEISMETHODEN ERHALTENEN EMPFINDLICHKEITEN

	Ionen Reagens	Kobalt(II) 1 M NH <sub>4</sub> NCS stark basisches Harz in Chloridform	Kupfer(II) 0.001proz. PAN**** stark saures Harz in H- od. NH <sub>4</sub> -Form
Erfassungs- grenze* bei	gewöhnlicher Tüpfelmethode	0.5 µg <sup>a)</sup> (0.30)	0.004 µg <sup>a)</sup> (2.40)
	Harztüpfel- methode**	0.16 µg <sup>b)</sup> (0.80)	0.0016 µg <sup>c)</sup> (2.80)
	vorliegendem Verfahren***	0.023 µg (1.64)	0.00008 µg (4.10)

\* Die einklammerten Werte sind die p.E.G. entsprechenden Nachweise, worunter man die negativen gemeinen Logarithmen der auf Mikrogramme ausgedrückten Erfassungsgrenze, d. h.,  $-\log_{10}$  (E. G. in µg) versteht.

\*\* Die hier gegebenen Erfassungsgrenzen wurden erst 10 bis 20 Min nach der Mischung erlangt.

\*\*\* Die hier beobachteten Erfassungsgrenzen wurden schon 1 bis 3 Min nach der Mischung erlangt.

\*\*\*\* 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol.

a) F. Feigl, „Spot Tests in Inorganic Analysis“, 5. Aufl., Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1958), S. 146ff.

b) M. Fujimoto, Dieses Bulletin, 27, 48 (1954).

c) M. Fujimoto und T. Iwamoto, unveröffentlichte Resultate.

\*\* Dieser Nachteil wurde dadurch teilweise verbessert, daß man die fein zerriebenen Harzteilchen als Träger

der stark sich färbenden Bestandteile an die Grenzfläche zweier flüssiger Phasen ansammeln läßt<sup>1)</sup>.

Reagenslösung) mit einem Tropfen der Harzsuspension versetzt. Sodann wird ein Tropfen der Reagenslösung (od. der Probelösung) hinzugefügt, wobei die Harzteilchen eine Weile in der ganzen Lösung schweben und sogleich die in der Lösung vorhandenen, stark sich färbenden Ionen adsorbieren (Abb. 2a). Nach 1 bzw. 3 Min langem Stehen wird das Gemisch etwa 1 Min zentrifugiert. Es ist dabei empfehlenswert, daß man dies unter einer Anzahl der Drehung wesentlich größer als die bei der Reinigung der Harzsuspension abschleudern läßt, um die gefärbten Harzteilchen an die Spitze der Kapillare möglichst scharf, dicht und schnell ansammeln zu lassen. Das 1 Min lange Abschleudern unter höchstens 3000 Drgg. pro Min ist zur Abtrennung des Harzteilchens genügend. Die Farbe der auf solche Weise an die Spitze angesammelten Harzteilchen ist mit einer Lupe (20 mal) leicht zu erkennen.

Weil die kleineren Harzteilchen, die sich färbenden Bestandteile schneller als die größeren Teilchen anreichern können, sich in der Kapillare langsamer als die größeren fallen, färbt sich die dabei an der Spitze gebildete Harzsicht von unten nach oben allmählich stärker (Abb. 2b'), und infolgedessen wird die Nachweisempfindlichkeit bedeutend erhöht.

Zwei sinnfällige Beispiele für die Erhöhung der Empfindlichkeit des Nachweises mittels oben vorgeschlagenen Verfahrens, sogenannter „Harz-zentrifugierenmethode“, stehen in Tabelle I, in der das Erfassungsgrenze beim vorliegenden Verfahren mit dem bei der gewöhnlichen Tüpfelmethode sowie der Harztüpfelmethode verglichen wird.

Die obenerwähnte Methode ist nicht nur der gewöhnlichen Tüpfelmethode sondern auch der Harztüpfelmethode daran weit überlegen, daß man durch einfaches Zentrifugieren der gereinigten Harzsuspension eine wesentlich verbesserte Empfindlichkeit schnell und sicher gewinnen kann. Die große Austauschgeschwindigkeit beim kleinsten Harzteilchen ermöglicht den schnellen und empfindlichsten Nachweis gegen größere Menge der hoch verdünnten Probelösung. Überdies sei es möglich, durch Vergleichung der an der gleichen Menge der Harzteilchen entstehenden Farben mit den einer Reihe von Standards entschieden kleine Stoffmenge ziemlich genau zu bestimmen, worüber der Verfasser zur Zeit einige Versuche durchführt.

*Laboratorium der analytischen Chemie  
Chemisches Institut der  
wissenschaftlichen Fakultät  
Universität zu Tokyo  
Hongo, Tokyo*