



1963 No. 4

(通巻第 30 号)

CHEMICAL TIMES

目 次

工業分析化学随説 (Ⅲ)	東北大学 教授 理学博士 加 藤 多 喜 雄 東北大学助教授 理学博士 武 井 信 典 東北大学大学院 工学修士 六 本 木 晃	2
生命現象における SH	山形大学助教授 理学博士 中 沢 信 午	9
ケイ光分析 (3)	東京都 衛生局技師 坪 川 忠	11
ミネラルと衛生	岩手県 衛生研究所 佐 藤 彰	14

KANTO CHEMICAL CO., INC.

工業分析化学随説(Ⅲ)

抽出試薬としての有機リン酸化合物

東北大学教授
理学博士 加藤多喜雄

東北大学助教授
理学博士 武井信典

東北大学大学院
工学研究科 工学修士 六本木晃

1. 序

分析化学の分野のみならず湿式精錬においても溶媒抽出法が金属の分離、回収に古くから利用されている。ウランがエーテルに抽出される現象は古くから知られているがこれは水溶液におけるウラニルイオンと陰イオンのイオン対に塩基性の酸素を含むエーテルがその酸素でウラニルイオンに溶媒和してエーテル中に移るイオン会合系の溶媒抽出でありエステル、ケトンなどが同じような反応で金属を抽出する。このような化合物の一つとしてリン酸エステルのTri-Butyl-Phosphate (TBP) によってウランを選択的に抽出する方法⁽¹⁾が1945年に米国のAmes研究所で研究されて以来現在では原子炉燃料の製造あるいは再処理の行程ではほとんどがTBPによる溶媒抽出法を採用しており、一つのエンジニヤリングとして成立している。

TBPによる抽出の研究はOak Ridge研究所で続けられ発展してきたがその間にTBPの加水分解物であるDibutyl Phosphoric Acid, Monobutyl Phosphoric Acidが陽イオン交換的にウランを抽出することが知られた。⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾

TBPによる溶媒抽出法を化学工学的に成立させるための多くの研究とともに有機リン酸化合物の種々の型の合成、反応機構、金属相互の分離などの基礎研究も非常に多く行われておりTBPのような中性エステルによる抽出、酸性エステルによる陽イオン交換的抽出は高分子アミンによる陰イオン交換的抽出とともに溶媒抽出法の代名詞となるほどに発展してきている。

有機リン酸化合物が溶媒抽出試薬として用いられるためには一般の溶媒抽出法で考えられるのと同じように次のような条件を備えていることが必要である。

- 1) 適当な有機溶媒に溶ける。
- 2) 水に難溶である。
- 3) 化学的、物理的に安定である。
- 4) 分相性がよい。
- 5) 金属イオンに対する選択性が良く、反応速度が大きい。

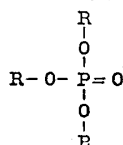
6) 安価である。

種々の有機リン酸化合物が以上の条件に対しどのような性質をもっているかを検討することにより効果的な抽出法の開発がなされてきている。

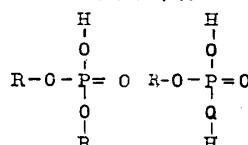
現在までに使用されあるいは研究されている化合物は5価のリン酸の誘導体で次のように分類される。

Phosphate (Orthophosphate, Pyrophosphate)

中性試薬

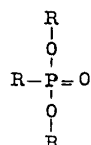


酸性試薬

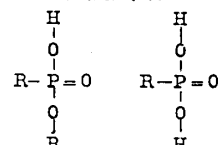


Phosphonate

中性試薬

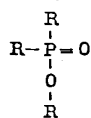


酸性試薬

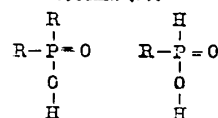


Phosphinate

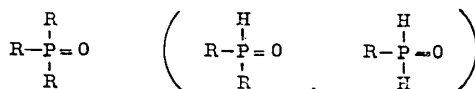
中性試薬



酸性試薬



Phosphine Oxide



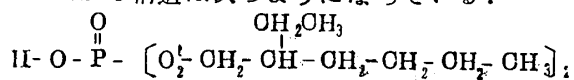
中性のトリエステルによる抽出では例えばウランの場合、数モルの硝酸酸性水溶液から抽出を行なうが、酸性エステルによる抽出は一応陽イオン交換的に金属イオンと反応することによってなされるので広い pH 範囲で抽出が行なわれ酸性が強くなると抽出率は低下する点で相違しているが、被抽出錯体の生成に最も影響する $\text{P}-\text{O}$ 基の反応に対する活性に及ぼす諸々の因子の影響は共通して考察することができる。中性エステルの研究に比し酸性エステルによる抽出の研究はここ数年間になされるようになってきており最近ではSynergistic effect (協同効果) という現象がみいだされてから特に酸性エステルについての研究が多くなってきている。従って中性エステルについて得られている知識からの類推で酸性エステルによる抽出を考察するのが順序であるが、中性エステルによる抽出の機構に比し酸性エステルによる抽出は複雑なものであり現在尚問題点が多いので酸性試薬の方から述べることにする。

2. 酸性試薬の性質

2.1 種類

酸性試薬は陽イオン交換的に反応するので陽イオン交換液とも呼ばれており、現在実用化されて

いるものはPhosphateで、Phosphonate、Phosphonateは研究段階にある。Phosphateの中でも米国において工業的に採算のとれるものとしてジアルキルリン酸の di-2-ethyl hexyl-Phosphoric acid (HDEHP) が注目されており⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾ Dialkyl phosphoric acid extraction) の名称で工業的にウランの抽出に用いられている。HDEHPの構造は次のようになっている。



モノアルキルリン酸では mono-(2, 6, 8-trimethyl nonyl-4) phosphoric acid (H_2MDDP) がウラン抽出プラントで使用されている。

その他に多く研究されているPhosphateでは mono-para(1, 1, 3, 3-tetra methyl butyl) phenyl phosphate ($\text{H}_2\text{MO}\phi\text{P}$), および同じ基のもう一つ入ったジエステル ($\text{HDO}\phi\text{P}$), mono-2-ethyl hexyl phosphate (H_2MEHP), などがある。

Phosphonateでは 2-ethyl hexyl-Hydrogen-2-ethyl hexyl phosphonate ($\text{HEH}[\text{EHP}]$), Phosphinateでは Di-2 ethyl hexyl phosphinic acid などが研究されているがまだ化合物の性質などの知識は多くなく基礎的研究の段階である。

これらの試薬はいずれもケロシン、四塩化炭素、ベンゼンなど水と混じない有機溶媒には容易に溶け水には難溶である。通常このような溶媒に溶かして使用する。アルコキシ基やアルキル基が小さい低分子量の化合物では水に対する溶解度が大きく、また余り長鎖状のものになると粘度が高く、エマルジョンの生成も起りやすくなるのでアルキル基の大きさとか側鎖の有無などにはこの面からみて適当な範囲がある。希釈に用いられる溶媒の影響も重要である。これらについては後で述べる。

2.2 有機溶媒中における試薬の会合

酸性試薬は有機溶媒中で強く水素結合して会合体を形成しているので後に述べるようにその反応機構も単純なイオン交換反応とみなすことができない場合もある。

中性試薬は単量体で存在しているが酸性試薬は溶媒の性質、即ち水素結合能力の有無により会合数が異なる。表1、2に氷点降下法で得られた結果を示す。

表1 ベンゼン中における中性試薬の分子量

	測定値	理論値
TBP	263	266
Tris-(2-ethylhexyl)phosphate	408	434
Tris-(n-butyl)phosphite	240	250
Bis-(n-butyl)-n-butyl phosphonate	254	250

表2 酸性試薬の会合数

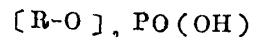
(測定分子量/単量体分子量)

Monoacid	ベンゼン	ナフタリン	氷酢	樟脳
Carboxylic acid				
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$	1.96	1.65	1.00	1.0
Dialkyl phosphoric acid				
HDEHP	1.94	1.99	1.06	1.9
HDO ϕP	2.00	2.03	1.06	1.9
Dialkyl phosphonic acid				
HEH(EHP)	1.95	1.92	0.98	1.8
Phosphinic acid				
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}(\text{OH})$ Insol	2.33	1.00		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HP}(\text{OH})$ Insol	2.70	1.03		1.8
Dibasic acid				
Monoalkyl phosphoric acid				
H_2MEHP	6.35	6.12	1.00	1.9
$\text{H}_2\text{MO}\phi\text{P}$	Gel	8.16	1.05	2.0
Phosphonic acid				
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}(\text{OH})_2$ Insol	Insol	1.06		2.4

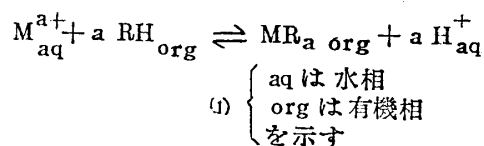
表からわかるように $-\text{PO}(\text{OH})$ を含む酸の水素結合は樟脳の m.p. の 180°C ぐらいでも安定でカルボン酸の水素結合より強いものであることがわかる。monoacid はベンゼン中で2量体であるが dibasic acid は6量体程度、更にシクロヘキサン中では12量体ぐらいにまで会合しているのが大きな相違である。赤外吸収スペクトルからもこのような水素結合が存在していることがわかっていて。

2.3 抽出反応

2.3.1 Dialkyl phosphoric acid



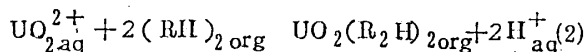
酸性リン酸エステルがイオン交換的に金属イオンと反応して金属イオンを有機相に抽出することが見出された当初は



の反応形式が考えられていたが、前述のように試薬は有機溶媒中で会合しており単純なイオン交換反応式で表わされない場合もあることがわかってきた。

一例として n-ヘキサンに溶かした HDEHP による過塩素酸溶液からのウランイオンの抽出に及ぼす試薬濃度、酸濃度の影響は、ウラン濃度の低い場合には図1にみられるようにそれぞれ+2,

—2の傾斜の直線的関係を示している。試薬はヘキサン中で2量体の形で存在することが等蒸気圧法による測定からわかっている。2量体2ヶとウラニルイオン1ヶが結合して水素イオンを2ヶ出す反応で抽出されと考えられ、被抽出錯体中に水素と結合した形での試薬分子が存在する。



低濃度における金属イオンの抽出反応は表3⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾のように表わされることが同様の実験から考えられ、被抽出錯体は右のような構造をもつと推定される。

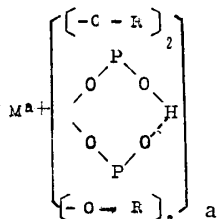
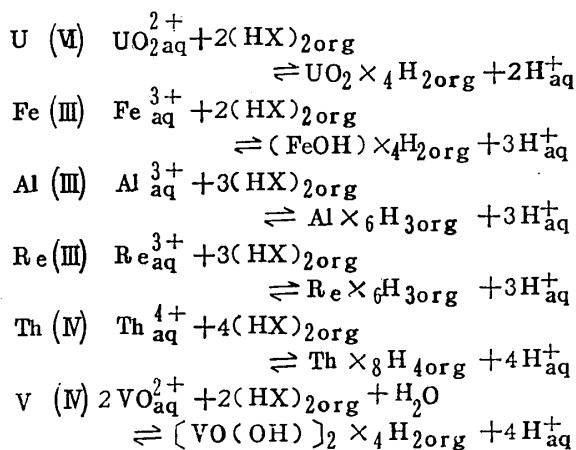
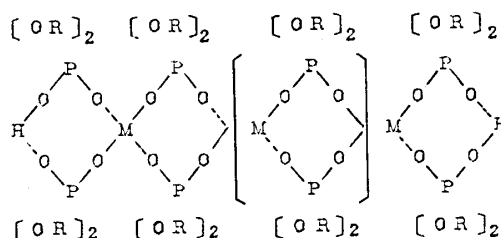


表3 HDEHPによる金属の抽出
希釈剤：ケロシン 水溶液：硫酸酸性

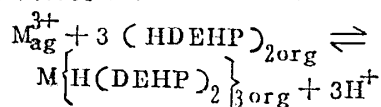


金属が低濃度の場合は金属イオンの電荷の2倍の試薬分子が金属イオンと結合しているが、金属イオン濃度が大きくなると錯体の構造が変り飽和状態では金属イオンの電荷と試薬分子数が一致した形になるものが多い。金属イオン濃度が増加すると錯体の種が変わることは図2に示されている金属イオンの有機相と水相への分配からわかる。即ち低濃度においては表3に示されている反応式に基づいて計算した曲線にのっているが、高濃度では正にずれ飽和値はウランと試薬分子の結合比が1:2, トリウムでは1:4になっている。

このような錯体は結合比からみても、ポリマーであると考えられ、HDEHPのn-ヘキサン溶液中でウランと試薬の錯体がウラン濃度の高い所でポリマーであることが粘性の測定等蒸気圧法による粒子数の測定結果からも示されている。モデル的に構造を示せばウランの場合は次のようなものになる



3価の希土類元素、アクチノイド元素の幾種類かについてトレーサーを用いた場合のHDEHP, HDOPのトルエン溶液への抽出においては試薬濃度、水素イオン濃度依存性は図3, 4にみられるようにそれぞれ3乗、-3乗に比例している。ベンゼン中で試薬は2量体でありトルエン中でも同じような会合度を考えて表3にあるように



の反応が考えられる。

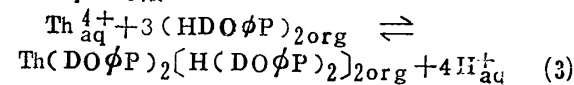
di-n-butyl phosphoric acid⁽¹⁵⁾のジブチルエーテル溶液による希土類元素の抽出においても同じ反応機構を示す試薬濃度、酸濃度依存性を示す。

4価のトリウムになるとジアルキルリン酸でも反応は複雑になり単純なイオン交換反応とみなせない試薬濃度、酸濃度依存性を示す⁽²⁰⁾。

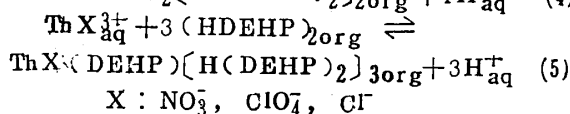
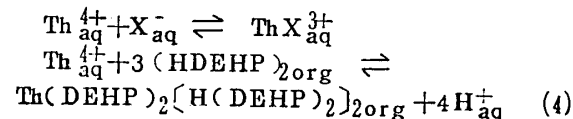
表3に示されている反応は硫酸酸性溶液からの抽出に対するものであるが硝酸、塩酸、過塩素酸溶液からの抽出に及ぼすHDEHP, HDOPの濃度の影響は図5, 6にみられるように3乗に比例し、HDEHPとHDOPでは酸の種類による抽出係数の大小の順が逆になっている。

また水素イオン濃度依存性はHDOPでは-4乗に比例しているが、HDEHPではHNO₃溶液からの抽出では-3乗、HClO₄, HCl溶液からの抽出では低水素イオン濃度で-4乗に比例し濃度が大きくなるにつれ-3乗に比例してくる。硝酸イオン濃度の影響をみるとHDOPでは濃度が大きくなると抽出係数は減少するが、HDEHPでは増加している。図7, 8, 9にそれらの影響を示してある。

これらの結果からTh(IV)の抽出反応はHDOPでは



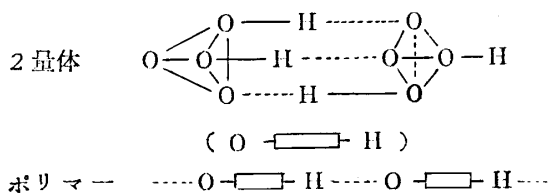
HDEHPでは



で表わされ、硝酸溶液からの抽出では酸の濃度の低いところでも NO_3^- が入った錯体が生じ、過塩素酸、塩酸からの場合はそれぞれの酸濃度が大きくなると ClO_4^- , Cl^- を含む錯体が抽出されることが考えられる。このように陰イオンを含む錯体が抽出されるか否かについては、陰イオンの性質、試薬の形、大きさ、濃度、酸の濃度などによってきまるものであろうが、それぞれの条件についてはまだはっきりとしていない。また Th 以外の金属で陰イオンを含んだ形で抽出されるかどうかについてはほとんど知られていない。表 3 の中に示される反応式では試薬濃度の 4 乗に比例して抽出されることになっている。同じ試薬ではあるが硫酸溶液からの抽出反応があるので試薬濃度依存性が異なるのかもしれないが更に検討を必要とする。

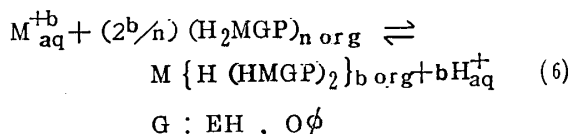
2.3.2 Monoalkyl phosphoric acid

Monoalkyl phosphoric acid は前述の dialkyl phosphoric acid と異なり有機溶媒中で高次の多量体を形成していること、1 分子当りに $-\text{OH}$ が 2 ケあるため次のように PO_4 4 面体が面で接している構造が考えられることなどにより、試薬濃度、会合に影響を及ぼす溶媒の種類などの影響が大きく、実験条件により反応機構はいろいろの解釈が必要となることが予想される。



研究結果をみると実際にジアルキルリン酸の場合と異って簡単に解釈できないようである。

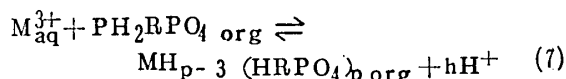
3 価の希土類、アクチノイド元素の $\text{H}_2\text{MO}\phi\text{P}$, H_2MEHP による抽出反応をみると試薬濃度、水素イオン濃度依存性は図 10, 11 にみられるように +1 乗, -3 乗に比例している。この結果の説明としては、仮定として被抽出錯体中には一つだけ水素イオンが解離した形の 2 量体が金属イオンに配位しているとする有機溶媒中で試薬が n 量体であるとして



の反応式を考えると実測値から n は b となる。ベンゼン中ではモノアルキルリン酸は大体 6 量体程度の会合をしているがトルエン中では異った会合状態が推測される。即ち H_2MEHP のトルエン溶液を水と接触させるとゲル状の固体を生じ酸を加えると溶解することから水とエステルの相互作用で高分子構造ができると考えられる。従ってモノ

アルキルリン酸の性質は純溶媒中での状態と水を含んだ系での状態を区別して考えなければならないと思われる。トレーサー量の実験ではこのような高分子構造のエステルの会合体の 1 ケと金属イオン 1 ケとが反応するとすれば濃度依存性は 1 乗に比例することになるが今後の研究が必要である。

同じモノアルキルリン酸でも溶媒がアミルアルコールで、0.2 M 硝酸酸性溶液からの抽出では

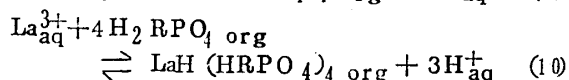
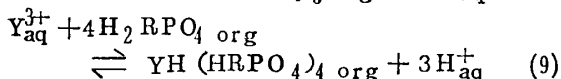
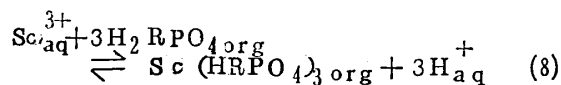


の反応式において実測された p と h の値は表 4 のようになっている。

表 4 モノアルキルリン酸による M^{3+} の抽出における試薬濃度、酸濃度の影響

	Sc^{3+}		Y^{3+}		La^{3+}	
	p	h	p	h	p	h
$\text{H}_2\text{Butyl PO}_4$	2.4	2.2	3.5	1.9	3.2	1.4
$\text{H}_2\text{Amyl PO}_4$	2.9	2.4	3.8	2.6	4.0	2.5
$\text{H}_2\text{Hexyl PO}_4$	3.0	2.8	4.0	2.6	3.6	2.8
$\text{H}_2\text{Octyl PO}_4$	2.8	3.0	4.1	3.1	4.0	2.8

$\text{H}_2\text{Butyl PO}_4$ では単純な反応式で表わされないが、アミル、ヘキシル、オクチルエステルでは大体

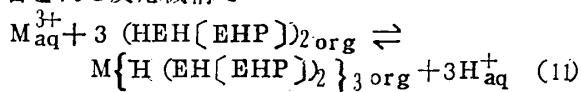


と表わされる。アミルアルコール中での試薬の会合状態が不明であるので上の反応式は適当ではない。また後で述べるがアルコールが錯体中に入っている可能性もありモノアルキルリン酸による抽出反応は種々の因子で機構が変わることを考慮して研究結果を考察せねばならない。

2.3.3 Phosphonate

Phosphonate 型のリン酸化合物は化合物自体の知識が Phosphate に比し少ないが、Phosphate のエステルがすぐれた抽出能力をもつこと、中性の Phosphonate が $\text{C}-\text{P}$ 結合をもつために Phosphate より抽出能が大きいことから酸性の Phosphonate も抽出試薬としてすぐれていることを期待して研究されはじめています。

monobasic な $\text{HEH}[\text{EHP}]$ による 3 価の希土類アクチノイド元素の抽出⁽³⁾ではジアルキルリン酸の場合と同じ反応機構で

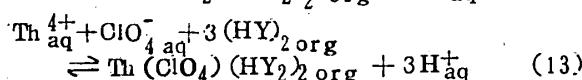
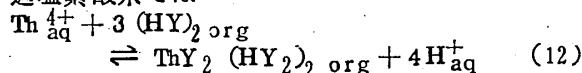


で抽出される。monobasic な Phosphonate もまた前述のようにベンゼン中で 2 量体である。

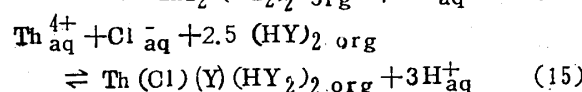
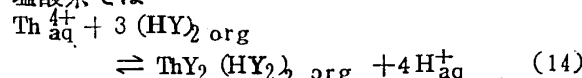
4 価のトリウムではこれまたジアルキルリン酸の場合のように陰イオンを含んだ錯体が抽出される。

硝酸、塩酸、過塩素酸溶液からの抽出では酸濃度が 1 M 以下で次のような反応が共存していると考えられる実験結果が出されている。

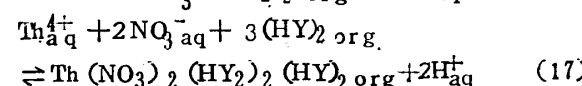
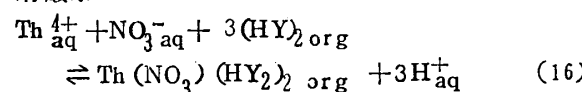
過塩素酸系では



塩酸系では



硝酸系では



2・3・4 Phosphinate

Phosphinate による抽出の反応機構については研究されていないが monobasic であるのでジアルキルリン酸と同じような反応によって抽出されることが想像される。

2・4 抽出平衡に影響する諸因子

液-液抽出反応の平衡には両相の組成に関係した幾つかの因子が影響する。試薬の構造、濃度、溶媒の種類、金属イオン濃度、水素イオン濃度、陰イオンの種類、濃度などである。これらを適当に組合せることにより金属の抽出分離を効果的に行なうことが出来る。

試薬濃度、水素イオン濃度などの影響については前に述べてきたが、金属イオン濃度が大きくなるとポリマー状の錯体になり場合によってはどちらの相にも不溶になり抽出操作を不可能にする。このようなポリマー状錯体の構造、性質を明らかにし不溶性にならないように諸々の因子を組合せて高い金属イオン濃度でも抽出操作が行なえるようにすることが望ましい。

陰イオンの影響についてはその陰イオンが被抽出錯体中の一要素になっているか、或は錯体中に入らないかによってその濃度の影響、種類の影響は逆になってくる。陰イオンが錯体中に入らない系では水溶液中におけるその陰イオンと金属イオンの錯体の安定度と関係していることは予想され

ることである。

(16)

HDEHP による抽出に及ぼす影響について表 5 のような結果が出されておりリン酸溶液からの抽出係数が一番低い値である。陰イオンの種類による抽出係数の大小の順は予想される順になっている。Th の抽出反応にみられたように陰イオンが錯体中に入る場合は図 5, 6 でみられるように順序が反対になってくる。陰イオンの影響は金属イオンとの錯体の生成による影響ばかりでなくイオン強度の変化による平衡への影響も含まれるのでその点も考慮して解析することが必要である。

図 12, 13 にリン酸イオン、硫酸イオンの濃度の影響が示されている。

表 5 HDEHP による抽出に及ぼす陰イオンの影響

有機相：HDEHP 0.1 M ケロシン $E_{\text{org}}^{\text{org}}$
水相：pH = 1
U(VI) Fe(III) Al(III) Er(III) Th(IV)

ClO_4^- (2M)	10,000	10,000		$> 10^6$
Cl^- (0.5M)		~2000	~2000	
SO_4^{2-} (0.5M)	200	135	0.03	50
SO_4^{2-} (1.5M)	28			
PO_4^{3-} (1.4M)	1			

希釈剤としての有機溶媒の影響は大きく一般には溶媒の誘電率の増加と共に減少する。(16)(21)

最近 Synergistic effect 或は Antisynergistic effect (協同効果、反協同効果) と呼ばれる現象が多く研究されている。それは酸性試薬に TBP のような中性試薬を加えるとそれぞれが単独の場合より抽出能が大きくなる或は小さくなる現象であるが、溶媒の影響もこの効果と同じように考えられる場合もあるので後で更に述べるが溶媒が錯体の一要素として入っているために金属イオンとの反応が妨げられたり或は促進されたりすると考えられている。水素結合能力のあるアルコールやクロロホルムなどを溶媒とした場合に表 6 でみられるように抽出係数が小さいのは単に誘電率が支配するイオン間の相互作用への影響ばかりでなく溶媒と試薬の間に水素結合による相互作用のための影響も大きいと考えられる。協同効果、反協同効果についての研究はその機構の解明、或は実際の金属分離の操作への応用などで数多くなされている。それらの中で酸性試薬と中性試薬との反応についての研究もありその知識に基いて金属イオンの反応が考察されている。(27)(28) 一例を挙げるとベンゼン、シクロヘキササン中における H_2MEHP と TBP の反応は氷点降下法、赤外吸収スペクトルによって調べられ図 14, 15 でみられるように $(\text{TBP})_2(\text{H}_2\text{MEHP})_6$ の組成の会合体ができている。

表6 ウランの抽出に及ぼす溶媒の影響

溶媒	誘電率	HDEHP	$\text{H}[\text{EH}]_2\text{P}$ Di-ethyl (hexyl phospho-) inic acid	H_2MDOP
		0.5MSO_4^{2-}	0.4MPO_4^{3-}	0.4MPO_4^{3-}
クロシン	2	135	25	14
四塩化炭素	2.2	17	3	6
ベンゼン	2.3	13	2	6
クロロホルム	5.1	3	0.5	1.4
2-エチル ヘキサノール		0.1	0.02	

このような会合ができるために酸性試薬分子中の金属イオンと結合する基が不活性になるか或はより活性になるかという面から会合体のモデルを考えて協同効果、反協同効果が考察されてきている。中性リン酸エステル或はホスフィンオキサイドに限らずアルコール⁽²⁹⁾とかケントとかいったようなものでも同じような現象がみられている。

酸性試薬の酸としての強さと抽出係数の関係は表7のような値が報告されている。ジアルキルリン酸では酸の強さの減少と共に抽出係数は小さくなっている。しかしこのことは被抽出錯体の安定度がこの順になっていることを必ずしも意味するものではない。モノアルキルリン酸、ホスフィン酸でも同じ傾向がみられる。

monobasic acid と dibasic acid では dibasic acid の方が抽出能が高い。同じアルキル基の場合はジアルキルリン酸よりホスフィン酸の方が抽出能は高い。monobasic phosphonate, dibasic phosphonate については同じ条件での実測値がないので phosphate, phosphonate, phosphinate の差が抽出能にどれ程影響するか結論できない。

表7 酸性試薬のウランの抽出係数

水相: 0.5MSO_4^{2-} , $p^H = 1$, U(VI) 0.004M

有機相: 0.1M

 pK_a は 70% エタノール中の半中和点のみかけの pH で相対的

な意味だけの数値

試薬	pK_{a1}	pK_{a2}	CCl_4	クロシン
I Dialkylphosphoric acids				
n-octyl	2.9		90	450
3·5·5-trimethyl hexyl	3.0		40	260
2-ethyl hexyl	3.2		17	135
2-ethyl-4- methylpentyl	3.2			90
2-propyl-4- methylpentyl	3.1			60
octyl-2	3.6		11	
Di isobutyl methyl	4.4		2	10

II Dialkyl phosphinic acids

γ -phenyl propyl	4.6	300
Phenyl-2-ethyl hexyl	5.1	300
n-decyl	5.2	180
n-octyl	5.2	160
3·5·5-trimethyl hexyl	5.1	120
2-ethyl hexyl	5.6	30

III Monoalkyl phosphoric acids

n-octyl	3.4	82	580
3·5·5-trimethyl hexyl	3.7	8.6	>1000
2-ethyl hexyl	3.1	8.4	>1000
Di isobutyl methyl	4.1	9.3	450
2·6·8-trimethyl nonyl-4	4.2	9.6	650
1-isobutyl-4- ethyloctyl-1	4.2	9.6	600
3·9-diethyl tridecanol-6	4.1	9.4	550

3. 酸性試薬の応用

歴史からみてもウランの抽出に関する研究が最も多く Dapex 法の名で工業的にもすでに行なわれているが希土類元素の分離、アクチニド元素の分離にも利用されている。

以下文献のみを紹介しておく。

ウランの抽出

Dapex 法⁽³¹⁾⁽³²⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾ H_2MDDP による方法⁽³⁾octyl pyrophosphoric acid による方法⁽³⁵⁾

アルカリ金属の抽出

HDEHP による方法⁽¹⁶⁾

アルカリ土類の抽出

HDEHP による方法⁽¹⁶⁾ H_2MHDP (mono-heptadecyl phosphoric acid) による方法

希土類元素の抽出

HDEHP による方法⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽³⁶⁾

Ti, Zr, Hf, Nb の抽出

HDEHP による方法⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾

アクチニドの抽出

HDEHP による方法⁽¹⁷⁾⁽⁴¹⁾

これらの例でわかるように酸性試薬は多くの元素の抽出、分離に利用できる。中性試薬による抽出とくらべての長所、短所を補い合うように抽出操作を組合せることにより一そうの有効な抽出法の成立が期待される。

編者註: 本文中の各図は P 492 にまとめました。

- 1) Wurf, J. G., J. Am. Chem. Soc., 71, 257 (1949)
- 2) R. L. Moore, USARO HW-15453 (1949)
- 3) D. O. Stewart, USARO UCL-585 (1950)
- 4) C. E. Higgins, W. H. Baldwin and J. M. Roth, USARO ORNL-1338 (1952)
- 5) Narrative Status Report, USARO ORNL-2092 (1955)
- 6) C. A. Blake, K. B. Brown and O. F. Coleman, USARO ORNL-1903 (1955)
- 7) C. A. Blake, D. J. Croove, C. F. Coleman, K. B. Brown and A. D. Kohners, USARO ORNL-2172 (1956)
- 8) R. R. Christened, K. G. Shaw and R. S. Long, NUS-1, 1st Geneva Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, (1955)
- 9) J. R. Ross, J. R. Rosenbaum and J. B. Glemser, USARO AOU-3181 (1956)
- 10) O. F. Hill and F. J. Lella, USARO HW-1915 (1956)
- 11) O. F. Hill, J. R. A. Ziegler and O. F. Coleman, J. Phys. Chem., 60, 200 (1956)
- 12) O. M. Kozlovskii and J. S. Powell, J. Chem. Soc., 3535 (1956)
- 13) D. F. Peppard, J. R. Ferraro and O. W. Mason, J. Inorg. and Nuclear Chem., 1, 231 (1958)
- 14) D. F. Peppard, J. R. Ferraro and O. W. Mason, J. Inorg. and Nuclear Chem., 12, 60 (1960)
- 15) D. F. Peppard, J. R. Ferraro and O. W. Mason, J. Inorg. and Nuclear Chem., 12, 60 (1960)
- 16) C. A. Blake, Jr., C. F. Bess, Jr., K. B. Brown, C. F. Coleman and J. C. White, NUS-1, 2nd Geneva Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, (1956)
- 17) D. F. Peppard, O. W. Mason, J. C. White, and W. J. Driscoll, J. Inorg. and Nuclear Chem., 43, 34 (1957)
- 18) D. F. Peppard, O. W. Mason, W. J. Driscoll and R. J. Simon, J. Inorg. and Nuclear Chem., 22, 25 (1958)
- 19) O. Drachentz, P. D. Rie and A. Simon, J. Inorg. and Nuclear Chem., 12, 32 (1960)
- 20) D. F. Peppard, O. W. Mason, W. J. Driscoll, J. Inorg. and Nuclear Chem., 12, 32 (1960)
- 21) D. F. Peppard and J. R. Ferraro, J. Inorg. and Nuclear Chem., 12, 32 (1960)
- 22) C. O. Warren and J. P. Battle, J. Inorg. and Nuclear Chem., 12, 32 (1960)
- 23) D. F. Peppard, O. W. Mason and I. Humber, J. Inorg. and Nuclear Chem., 12, 32 (1960)
- 24) D. F. Peppard, M. N. Namondiri and O. W. Mason, J. Inorg. and Nuclear Chem., 24, 979 (1962)
- 25) C. A. Blake, Jr., C. F. Bess, Jr. and K. B. Brown, Ind. Eng. Chem., 52, 653 (1960)
- 26) M. Tabor, J. Inorg. and Nuclear Chem., 12, 32 (1960)
- 27) J. R. Ferraro and D. F. Peppard, J. Phys. Chem., 62, 200 (1958)
- 28) H. T. Baker and O. F. Bess, Jr., J. Inorg. and Nuclear Chem., 24, 1277 (1962)
- 29) O. W. Mason, S. M. Curry and D. F. Peppard, J. Inorg. and Nuclear Chem., 24, 998 (1962)
- 30) K. B. Brown, C. F. Coleman, D. J. Croove and H. D. Ross, USARO ORNL-2346 (1957)
- 31) K. B. Brown, C. F. Coleman, D. J. Croove, C. A. Blake, Jr. and H. D. Ross, NUS-1, 2nd Geneva Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, (1956)
- 32) J. P. Valler, USARO DOW-119 (1954)
- 33) H. O. Petrov, K. F. Quinlan, N. N. Marzhanov and J. C. Apidunakis, USARO WIN-28 (1956)
- 34) H. M. McLeod, USARO ORNL-1914 (1956), ORNL-2025 (1956), ORNL-2046 (1956), ORNL-2034 (1956), ORNL-2035 (1956), ORNL-2112 (1956), ORNL-2121 (1956), ORNL-2213 (1956), ORNL-2215 (1956)
- 35) R. S. Long, D. A. Rittenberg, R. H. Bailey, NUS-1, 1st Geneva Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, (1955)
- 36) D. F. Peppard, O. W. Mason and S. W. Molise, J. Inorg. and Nuclear Chem., 1, 141 (1958)
- 37) J. C. White and W. J. Ross, USARO ORNL-2498 (1958)
- 38) E. M. Scadden and N. E. Ballou, Anal. Chem., 31, 1602 (1959)
- 39) D. G. Stewart and H. W. Crandall, J. Am. Chem. Soc., 73, 1377 (1951)
- 40) C. J. Hardy and D. Scargill, J. Inorg. and Nuclear Chem., 17, 32 (1961)
- 41) D. F. Peppard, O. W. Mason, W. J. Driscoll and S. M. Curry, J. Inorg. and Nuclear Chem., 12, 32 (1960)

図1 HDEHPによるウランの抽出に及ぼす試薬濃度の影響

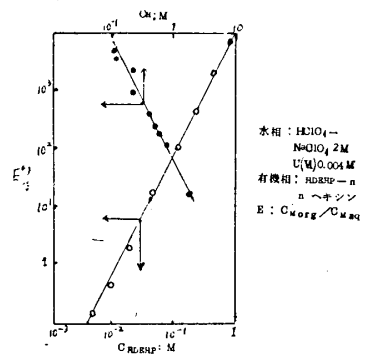


図2 HDEHPによる金属の抽出に及ぼす金属濃度の影響

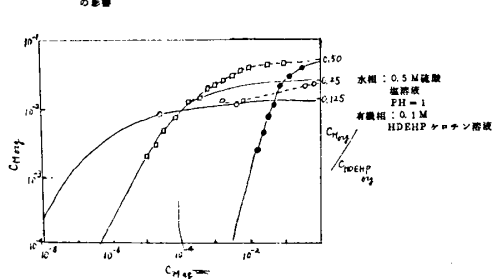


図3 HDEHPのトルエン溶液による M^{3+} の抽出に及ぼす試薬濃度の影響

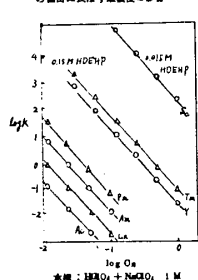


図4 HDEHPのトルエン溶液による M^{3+} の抽出に及ぼす試薬濃度の影響

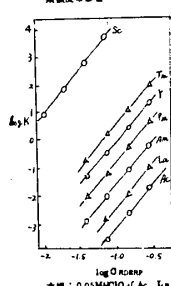


図13 ウランの抽出に及ぼす PO_4^{3-} の影響

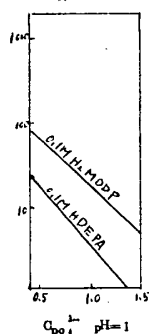


図5 HDOφPによるThの抽出に対する試薬濃度の影響

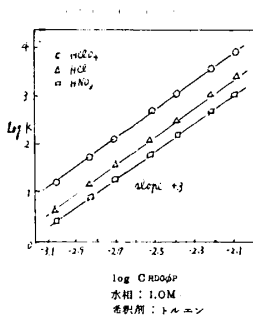


図6 HDEHPによるThの抽出に対する試薬濃度の影響

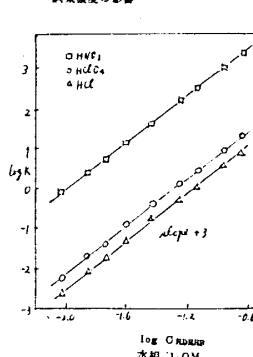


図8 HDEHPによるThの抽出に対する試薬濃度の影響

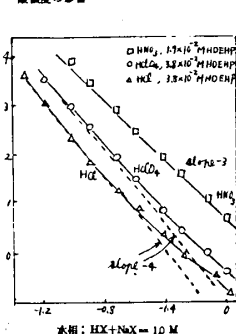


図9 Thの抽出に対する硝酸イオン濃度の影響

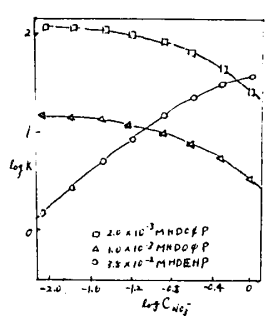


図11 モノアルキルリン酸による M^{3+} の抽出に及ぼす試薬濃度の影響

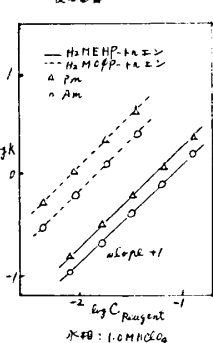


図12 ウランの抽出に及ぼす SO_4^{2-} イオンの影響

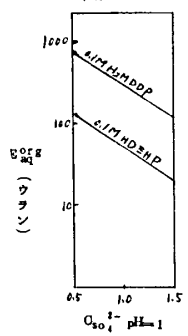


図15 H2MBHPとTBPのベンゼン溶液の紫外吸収スペクトルによる濃度測定

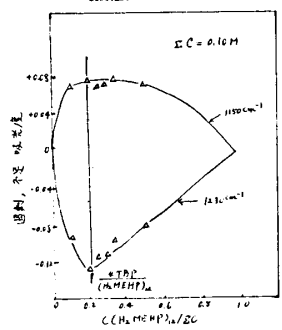
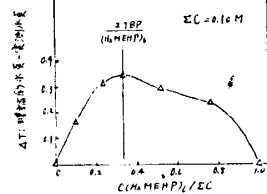


図16 H2MBHPとTBPのベンゼン溶液の濃度測定



生命現象における SH

山形大学助教授
理 学 博 士 中 沢 信 午

“生命はタン白質の存在様式である” という Engels (1877年)の古典的名句があり、現代ソ連の生化学者 Oparin はこの立場から酵素タン白を中心とした研究をすすめて、彼のいわゆる生命の起源の理論を組み立て、関連した実験をすすめているのは有名である。タン白質が生命の基本物質であることは細胞を構成する原形質の大部分が各種のタン白質からなる事実からもうなずかれる。では、タン白質のどういう存在様式が生命の基本をなしているか？これについては二つの局面がある。第一はタン白質が細胞内でたえず消費されてはまた合成される自己更新、つまり代謝という存在様式こそ生命の本態だという説である。第二はタン白質分子の構造におびただしい種類があり、それらはすべてタン白質をつくっているアミノ酸の種類とそれらの順列組み合わせの多様性にもとづくことは常識である、つまりタン白質分子がどういう構造をもつかという存在様式である。

ところがおなじ種類のタン白質でも、それらがさらに高次構造をつくって各種の存在様式を示すそれは分子の -SH 基が酸化されて -SS- となり他の分子と結合したり、またはおなじ分子の他の部分とブリッジをつくって分子が折りたたまれたりする変化である。この変化 -SH -SS- はデリケートな条件で可逆的に起こり、生命現象にいろいろの変化をもたらす。近年この問題が生理学・生化学にとりあげられつつあるが、特に興味深いものをひろって紹介してみよう。

(1) 細胞分裂と SH

細胞分裂のときに染色体があらわれ、紡錘体が形成されて染色体を両極に引きはなすことはよく知られている。さてその紡錘体はあきらかに複屈折を示すことから、縦軸方向に細長い糸状構造があると考えられ、ここから出発して、タン白質分子が -SS- 結合によって細長くつらなって平行に配列した状態にあることが知られた¹⁾²⁾。そしてこの -SS- 結合の前段階には -SH があることが必要で、これが酸化されて -SS- 結合をつくる仕くみになっている³⁾⁴⁾。こうして -SS- 結合したタン白質糸は細胞分裂の後期にふたたび -SH に還元される。したがって、たとえばニリ (Lilium) の花粉形成のときに細胞分裂にともなう -SH の消長を測定すると、細胞のタン白窒素 1mg について最初 0.4 μM の SH が細胞分裂前期で 0.8 μM まで高まり、分裂の後期に入る 0.3 μM に減じ、つぎの分裂でまた 0.8 μM まで高ま

るというリズムをくりかえしている³⁾。

したがって細胞分裂をひきおこす条件の一つは原形質中の -SH の存在と考えられる。だから分裂の初期に細胞に -SH 阻害剤をあたえると分裂はおこらなくなるであろう。事実その通りである。たとえば HgCl₂, ヨード酢酸, クロロピクリン, chloroacetophenone, PCMB (=p-chloromer-curibenzoic acid), N-ethylmaleimide などは分裂阻害作用をもつ、反対にシステインのような SH 付活剤を加えると分裂は促進される。しかし β-mercaptoethanol は -SH をもつにもかかわらずタン白質の -SH が -SS- に酸化されるのを妨げる性質をもつので、やはり細胞分裂をも妨害する²⁾。Mazia⁵⁾の研究によるとウニの卵におけるタン白質の SH 量は還元型グルタチオン (GSH) の量と比例するという事実から、紡錘体の形成機構は第1図Dのようにして -SS- 結合

をおこすことにあるという。つまり図の a と b と二つの可能性のうち、a の方式だとすると途中で酸化型グルタチオン (GSSG) が出現せねばならないが、実際にはこれが detect されないで、b の方式が真実だと推定されている。

第1図
細胞内タン白質の分子間 -SS- 結合ができる
2種の可能性。ウニの卵には酸化型グルタチオン
GSSGがないことから a よりも b の可能性が高い
(Mazia⁵⁾)

Stern⁸⁾によると大腸菌の分裂が正常に進行しつつある培養中に N-ethylmaleimide 10⁻⁵ M を1分間だけ菌に接触させると、正常では60分サイクルの分裂が80~120分にまでひきのばされる。

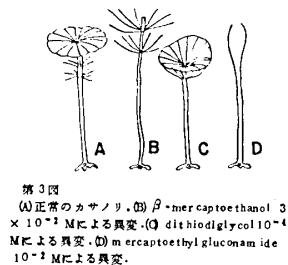
細胞分裂における SH の役割はほかにも多種多様にわたり、単純ではない。その一つに細胞分裂の前提となる染色体中の DNA の合成が SH 支配をうけている事実がある。たとえば大腸菌について、細胞分裂周期のうちの後期に N-ethylmaleimide をあたえると DNA の増加が止まり、したがって分裂も止まるが、やがて回復しておよそ60分おくらせてまた DNA 増加がはじまる。これにもう一度 N-maleimide を加えると、今度は全く正常に DNA 合成が進行する。これは細胞内に適応がおこった結果とみられるが、その本質的メカニズムは未知である⁸⁾。

(2) 凍害

ミズーリ大学の Levitt⁶⁾ は凍害の -SH 説をかかげている。彼によると凍害は細胞内タン白質の unfolding denaturation に原因する。凍結によって原形質が脱水され、ためにタン白質分子がたがいに接近し、その -SH の H と他の分子の S とがいがわって分子間に結合エネルギーのより大きな -SS- 結合ができ、つぎに凍結が解ける

ときに急激に水が侵入して -SS- 結合のまま分子が離散しようとして展開し、このときに分子内にあつて結合エネルギーのより小さい他のボンドをこわして分子の変性を生ずるのである。したがって凍結に抵抗性の高い細胞では $-SH \rightarrow -S-S-$ の変化がれこり難くなっている。実際に凍結の前後において細胞の SH 量を測定すると、凍結によって害を受けた場合だけが SH 量の低下を示している。たとえばキャベツは -6°C で凍害をうけるが、凍結前には単位乾量につき $1.18 \mu\text{M}$ の SH が凍害を受けない程度の低温 -3°C に 29 日間置いた結果は SH $1.02 \mu\text{M}$ にまで低下したにすぎないが、 -10°C で凍害を受けたものでは SH $0.60 \mu\text{M}$ にまで低下した結果がでていゝ。同様のことはユキノシタ、コムギその他についても確かめられている。

(3) 遺伝情報の記憶喪失



第3図 (A) 正常のカサノリ、(B) β -mercaptoethanol $3 \times 10^{-2} \text{M}$ による異常、(C) dithiodiglycol 10^{-4}M による異常、(D) mercaptoethyl glucosamine 10^{-2}M による異常。

ベルギーの生化学者 Brachet は緑藻類カサノリ (*Acetabularia*) についておもしろい実験を行った。カサノリは海産で長さ 5cm にもおよぶ1個の長い細胞からなり、その下端は仮根となって岩石などに附着し、上端にカサを開いた形のキャップを形成する(第3図A)。キャップのすぐ下には毛状の輪生枝をつける。キャップと輪生枝の形は種類によって独自で、これを決めるものは仮根の部分にただ1個存在する核の遺伝子から発信された遺伝情報(RNA)であることは他の実験から知られている。

さて Brachet の実験⁷⁾によると β -mercaptoethanol 10^{-2}M をふくむ海水にカサノリを培養するとキャップができなくて伸長生長のみが行われる。また $3 \times 10^{-2} \text{M}$ ではキャップのかわりに輪生枝だけが異常によく発達する(第3図B)。一方において -SH 阻害剤として有効な dithiodiglycol 10^{-4}M をふくむ海水で培養すると、こんどは輪生枝が生じないでキャップだけが巨大に発達する(第3図C)。つぎにやはり -SH 活性化の作用をもつが原形質内に入ることなく原形質表面だけに影響をあたえる mercaptoethylglucosamine 10^{-2}M をふくむ海水で培養すると、キャップも輪生枝も生ずることなく、単にコン棒状の奇型をつくる(第3図D)。そのほか -SH 阻害剤として PCMB 10^{-7}M 、ヨード酢酸 10^{-5}M などを用いるとキャップが早期に発達する。

これらの実験から Brachet は生物が種に固有の形態をとって発生をすすめるには原形質をつくらしているタン白質の SS:SH 比が重要な役割を演じ、この比を乱すことによって形態形成に異常がおこること、しかもそれは原形質表面近くの SS:SH 比の異常にもとづくことを強調している。遺伝情報が核から出発して細胞質へ伝達され、情報に応じたタン白質が合成されるには SS:SH の固有のバランスが必要であり、これが破れることによって遺伝情報が混乱し、あるいは情報内容が忘れられてしまうのだ、と Brachet はいう。

SH 量の影響はシダ植物の配偶体に仮根が分化するときにもみられる(筆者未発表の実験)。

β -mercaptoethanol 10^{-4}M 、還元型グルタチオン $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 、パール 10^{-5}M などをふくむ Knop 液にシダの胞子発芽体を培養すると正常の数倍以上の巨大な仮根が生ずる。これはあきらかに -SH 過剰の結果とみられる。ところが SH 阻害剤とみられる dithiodiglycol、酸化型グルタチオン、シスチンなどは反対に仮根形成をも阻害するかと期待すると、そうではない、ここで Brachet 理論とはやや異なる見解が必要になってくる。

以上のほかに生命現象における SH の作用については重要問題がたくさんあるが、他に紹介されているものもあるのでここでは割愛することにする。

文 献

- 1) Rapkine, L.: Ann. Physiol. 7 382 (1931).
- 2) Brachet, J.: The Biochemistry of Development, London (1960).
- 3) Stern, H.: J. Biophys. Biochem. Cytol. 4, 157 (1958).
- 4) Kawamura, N. & Dan, K. ibid. 4 615 (1958).
- 5) Mazia, D.: Sympos. Soc. Exp. Biol. 9 335 (1955).
- 6) Levitt, J.: J. Theor. Biol. 3, 335 (1962).
- 7) Brachet, J.: J. Exp. Zool. 142, 115 (1959).
- 8) Stern, H.: in Developing Cell Systems and Their Control, edited by D. Rudnick, New York (1960).

ケイ光分析 (3)

東京都 坪川 忠
衛生局技師

III ケイ光消失分析

1 消ケイ光定性および定量分析

ケイ光発生分析のところでも述べたように、ケイ光物質に対して特定の物質が強い消ケイ光効果を持つ場合これを定性分析に利用することができる。また消光性物質の濃度と消ケイ光現象の関係を見出すことができれば、これを定量分析に応用することもできる。硫酸キニーネの稀硫酸酸性水溶液におけるケイ光は、ハロゲンイオン、 SON^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} などによって強く消光され、他の陰イオンの消ケイ光作用は非常に弱い。従って例えば SO_4^{2-} と SO_3^{2-} との混合検体に対して用いれば硫酸キニーネは SO_3^{2-} により特異的に消光されることとなりこれを検出できる。

消光性物質の効果は次の経験式によってあらわすことのできる場合が多い。

$$F = F_0 - F_k [C]$$

ここで F_0 、 F はそれぞれ消光性物質が存在しないときとしたときのケイ光強度、 $[C]$ は消光性物質の濃度で k は常数である。消光の小さな範囲ではこれを次のように近似的に考えることができる。

$$F = F_0(1 - k[C]), \quad F_0 - F = F_0 k [C]$$

この式からわかるように、消光の小さな範囲ではケイ光強度の減少は消光性物質の濃度に比例するので、これより消光性物質を定量することができる。この場合注意しなければならないことはケイ光の減少が直線的である範囲でのみこの式が適用できることで、これは消光性物質の種類により各々その濃度範囲が異なることは勿論、用いるケイ光物質によっても異なり、さらに発ケイ光分析のときと同様に共存物質などによっても影響されるので、消ケイ光定量にあたっては予め消ケイ光曲線を描いてその定量法の適用範囲を決めることが重要なことである。

消光性物質の濃度を大にしてゆくと、ケイ光の減少はもはや直線的ではなくなりそれぞれの物質に特有な曲線を描くようになる。これはケイ光物質と消光性物質相互間の反応による消光の機制的な相違と考えられる。

2 ケイ光消失の機構

ここで、ケイ光消失の機構について考えてみよう。ケイ光発生時においてケイ光物質は紫外線などにより励起されており、この励起状態から基底状態にもどるとき予剰エネルギーがケイ光として発生していることは前にも述べたが、ここでケイ光の発生となるべきエネルギーを何らかの方法で奪うならばケイ光の消失を見るであろうことは相

像に難くない。励起状態にあるケイ光物質が、ケイ光の発生以外にそのエネルギーを失ってゆく過程は次のようである。

- 熱エネルギーとして散逸
- 他の安定状態への遷移
- 前期解離
- 他分子へのエネルギー移動
- 化学反応

ケイ光消失分析として問題になるのは b、および d、e であって、消光性物質の存在によってひきおこされるこれらのエネルギー消失はすべて広義の化学反応を含んでいると考えることができる。

3 ケイ光消失の状態

ケイ光の消失現象をみてゆくと、温度によって消ケイ光が影響されていることがわかる。これには正負の二種があって、温度が高くなるにつれて消光の著しいもの（温度係数正）とその逆（温度係数負）のものがある。この現象は次のように説明される。すなわち、消光性物質とケイ光物質との反応の型式に、附加又は重合の形のもの（I）と反応の形のもの（II）とがあって、前者の場合は温度係数負、後者の場合正である。（I）において、ケイ光物質分子は励起前に消光性物質分子と附加又は重合のような形でゆるく結合しており、この結合分子が無ケイ光であるとき、温度の上昇によって結合分子の解離が起りケイ光は増大する傾向となる。（II）においては励起されたケイ光物質分子が消光性物質分子と反応（広義の化学反応でお互いの分子の衝突により電子またはエネルギーの移動等により励起エネルギーが消費される）を行ない、その結果励起エネルギーが消費され、かつ反応物質が無ケイ光であるとき^註、温度の上昇により反応の進行が促進され、ケイ光の消失が著しくなる結果となる。（I）の場合を現象論的に静的消ケイ光と呼び、（II）の場合を動的消ケイ光と呼んでいる。

註 本質的にはそれぞれの物質はエネルギーを失いながら複雑な過程を経た上もともどつてしまうので、この場合の反応物質は中間体のすべてを指す

消ケイ光はまた消光性物質との間において起るほか同種分子との間においても起り、これは自己消ケイ光と名付けられるが、これが濃度消光として現れることは既に述べた。（I）（II）についてその相違を Table V にあげる。

（I）の実例として、アントラセンのケイ光のナフタリンによる消ケイ光¹⁹⁾や、ラクトフラビンのカフェインによる消ケイ光²⁰⁾をあげることができる。また（II）の実例としては、キニーネやフルオレッセインの KI による消ケイ光²¹⁾、アントラセンの COI4 による消ケイ光¹⁹⁾などがある。

最近の研究によれば、消光性物質の混在によってケイ光が消されていると見られるときでも、励

起波長を変えると消ケイ光が起らずケイ光の発現をみる場合があることが明らかにされた。すなわち、キニーネの $365\text{ m}\mu$ 光の励起によるケイ光はクエルセチンにより明らかに消光されるが、これは励起光 $320\text{ m}\mu$ において消光されない²²⁾

このことは従来最も多く用いられた水銀輝線のみによる励起では不充分であることを示すものであらう。

消ケイ光現象の研究は、ケイ光発生ばかりでなく、増感作用、溶液中のケイ光物質の分子状態、消ケイ光物質との相互作用等の解明に重要な手がかりを与えるものと思われるが現在はまだ不完全な状態で、将来の期待される分野である。

4 不可逆的消ケイ光

これまでに述べた消ケイ光は、若しその共存している消光性物質がとり除かれれば、ケイ光は再び強くあらわれてくるのでこれは可逆的消ケイ光といえることができる。ところが、消光性物質がとり除かれてももはやケイ光の発現がなくなってしまう場合、これは不可逆的消ケイ光と呼ばれ、真の消ケイ光であるところの可逆的消ケイ光とは区別される。不可逆的消ケイ光は、消光性物質の添加により化学反応がおこりケイ光物質がその本質を変えてしまう場合で、ケイ光物質を KMnO_4 により酸化してケイ光を失わしめるが如き、表面的には消光現象と何ら変りはないがこれは真の消ケイ光ではない。

可逆的か不可逆的かを見わけ、すなわち真の消ケイ光か否かを検する場合にはペーパークロマトグラフィ、毛管分析などを用いるのが良い方法である。これらによってそれぞれの成分を分離した場合、目的とするケイ光が発現するならばこれは真の消ケイ光であるといえる。さきのキニーネに対するクエルセチンの消ケイ光において伊東²²⁾は毛管分析による毛管像にふたたびキニーネのケイ光があらわれることから、これが可逆的なすなわち真の消ケイ光であることをみとめた。

5 ケイ光消失に関係する諸因子

ケイ光消失に対する温度の影響はすでにのべたが、そのほかケイ光発生に対して pH、粘度、などが影響を及ぼしたと同様に消失においてもこれらが種々の影響を及ぼす。pH は消ケイ光そのものに対しては間接的な効果を与えるのみであるが、粘度は消光性物質の効果を左右する場合が多い。例を Table VI にあげる。

また消ケイ光に対しては中性塩の効果（イオン強度）が大きく影響する。例を Fig3 にあげる。

これらのことから、分析にあたっては標準曲線作製の条件を厳密に守ることが必要であって、特に中性塩の混在が予想されるときはその影響の有無を試験する一方、標準試料にもこれを検体と同様に

混ずるなどして測定条件を整えることが望ましい。

IV ケイ光指示薬

ケイ光物質のケイ光が、pH や酸化剤の有無などによって、発生したり消失したりすることはこれまでに述べた。これを指示薬として応用したものが、ケイ光指示薬である。ケイ光指示薬の特徴は、非常にわずかの量の使用にもかかわらず感度が良いこと、通常の指示薬の使用が困難な濁った液や、着色の強い溶液に使用できることなどである。ただ使用する指示薬によっては、現在のところはほとんどのものが紫外線の発生装置を必要とすること、これの肉眼観察の場合は暗室またはそれに近い場所か暗箱などを用意しなければならないことなどが欠点である。したがってケイ光指示薬は、現段階では変色指示薬のように普及されず特殊な例にのみ使用されているが、昼光性のケイ光指示薬が更に開発されればもっと一般的に使用されるであらう。

ただ、ケイ光指示薬の使用にあたっては共存物質の如何によってその鋭敏度や変色点が著しく変り、時にはケイ光の発生がみられない場合もあり得る。その上例えば HCl でアルカリを中和するような場合でも pH の変化以外に Cl によるケイ光消失が起ることもあるので、指示薬の選択が重要であるとともに適用の範囲も自ら制限されることを充分注意しなければならない。

通常使用される酸一塩基滴定指示薬を Table VII にあげる。

V ケイ光分析の手法*

1 肉眼検査法

肉眼検査法のために簡易にケイ光を発生させるための紫外線燈としては、市販品に携帯用紫外線発生装置がある。Fig4. これは低圧水銀灯の一種で水銀輝線の $253.7\text{ m}\mu$ の光を多量に発生し、またこの管の内面に磷酸カルシウムを主体としたケイ光顔料を塗布したものは $360\text{ m}\mu$ 附近の紫外線を発生する。これらを可視光線をカットするフィルターを組合わせて使用する。また紫外線発生管自体がフィルターを兼ねたものもあり Fig5. これは普通のケイ光燈取付器具に装着できるので便利であるが、可視光線の青色部を相当に透過せしめるので不都合な場合もある。

ケイ光々度計に用いられる超高压水銀燈もフィルターと組合わせて良い光源となるが、定電圧装置などが大きくなり不便である上に点灯しているものを一度消すと再び点灯するまでに 10~15 分の冷却時間をおかなければならない欠点がある。しかしケイ光々度計のメーター部を使用せずに紫外線光源として利用することは、実験室ではよく行なわれている。

* はじめに掲げた目次と異なるこの項目を入れた。

肉眼観察における光源、試料、および眼の位置は Fig 6 のような関係におく。これは紫外線がなるべく眼に入らないようにするための工夫で、特に 300 μ 以下の紫外線を用いるときは更に厳重な注意を要する。この紫外線は眼に対してばかりでなく皮膚に対しても化学作用をひきおこし、炎症をおこさせるからである。これらのことから紫外線をあつかう場合はその直射をさけることは勿論、紫外線よけの眼鏡をかけることが望まれる。

2 ケイ光の記録

肉眼観察の記録は試料名のほか通常次の各項についての記載を行なう。すなわち、色、できれば主波長、輝度、用いた励起光線又は光源の種類およびその波長、溶液の場合は溶媒の名称、試料の濃度、液性およびその変化に対するケイ光の変化など、固体の場合は粉碎度によるケイ光の変化および周縁のケイ光状態などである*。溶液の場合試料の濃度によってケイ光が変化することがあり、特に試料が濃すぎて自己消ケイ光をおこしているようなとき、試料溶液の稀釈をこころみることは是非行なうべき操作である。

主波長の決定には簡単なハンドスペクトロスコープを用いるのが良い。輝度は標準となるようなケイ光物質を用いて比較するのが便利であり、固体では Table VII にあげたような物質がよいと思われる。溶液の場合は硫酸キニーネの稀硫酸溶液を種々濃度を変えて調製し、これを標準に用いることが多い。しかし、何れにせよ、肉眼観察では正確な輝度を求めることはむずかしく、全体を 3 ～ 5 段階ぐらいに区別できればよい。

粉末試料の場合、これを適当な液体中に分散せしめてケイ光をみることがある。太幡らは数十種の粉末医薬品および生薬粉末を無ケイ光の流動パラフィンや濃グリセリン中に分散せしめてそのケイ光をみている²⁵⁾。このような場合、分散した固体の周縁は特に輝度や色が異って見えることが多いので、これにも注意して記載する。Radley, Grant の著書²⁶⁾には生薬エキス類のケイ光観察が紹介されているが、エキスを濾紙に点滴したのちアンモニア水、稀硫酸を更に滴下してその変化を観察している。生薬エキスのように多くのケイ光性物質や消光性物質の混在が予想されるとき、このように濾紙上に点滴するとか、毛管分析、ペーパークロマトグラフィー等によって分離するということは多くの利点がある。

ケイ光物質の中には濾紙或は他の吸着剤に吸着された時、特にケイ光を発したり又はケイ光が強くなるという例がある。このことは発ケイ光がその物質の分子の状態に強く支配されるということを示すもので、多くの問題を含むと思われるが、* ペーパークロマトグラフィー、薄点分析などの濾紙上の場合や、カラム中のものも上に準じて記載する。

まだ系統的な研究がなされず今後の大きな課題であると考えられる。

文 献

- 19) E. J. Bowen et al: Trans Faraday Soc. **43** 27 (1947)
- 20) G. Weber: ibid **44** 185 (1948)
- 21) S. L. Wawilow: Z. physik **53** 665 (1925)
- 22) 伊東 et al: 日本薬学会中国四国支部例会 (昭 38. 5. 25)
- 23) J. M. Franck et al: Z. physik **69** 100 (1931)
- 24) R. W. Stoughton et al: J. Am. Chem. Soc. **61** 2632 (1939)
- 25) 太幡 et al: 薬誌 **76** 1031 (1956); 市村, 太幡; ibid, **76** 1087 (1956)
- 26) J. A. Radley & J. Grant, "Fluorescence Analysis in U. V. Light" (1939)

Table V 異なる粘度の溶媒中におけるローダミンBのKIによる消ケイ光

溶媒	粘度 (cP)	Cn (mol/L)*
メタノール	0.0074	0.083
水	0.0108	0.133
	0.0184	0.154
水+グリセリン	0.0295	0.179
	0.0590	0.222
水+砂 糖	0.265	0.461
水+グリセリン	0.461	0.755
グリセリン	2.27	2.05
水+砂 糖	19.0	2.41

* Cn: 半ケイ光消失濃度

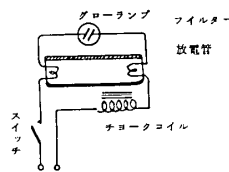


Fig 5 フィルターを兼ねた紫外線発生管

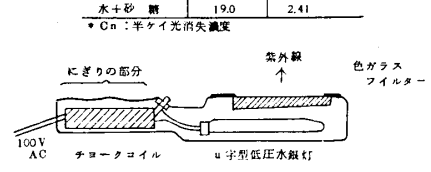


Fig 4 携帯用紫外線発生装置

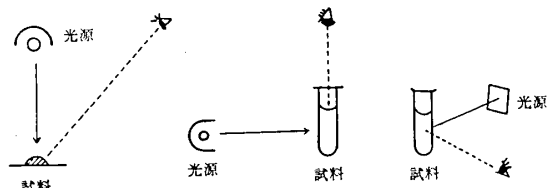


Fig 6 肉眼観察

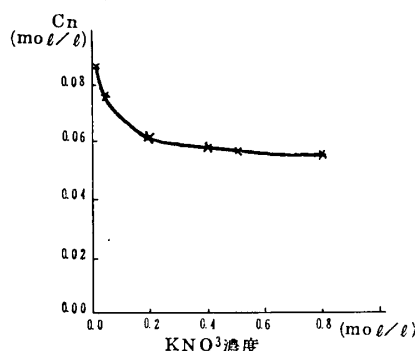


Fig 3 KJ によるアントラセンスルホン酸の消ケイ光に及ぼす KNO₃ の影響²¹⁾

Table VII 指示薬

指示薬	変色点 (pH)	ケイ光変化
α-ナフチルアミン	3.4 ~ 4.8	→ 青
フルオレセイン	3.8 ~ 6.1	→ 緑
エリスロシン	4.0 ~ 4.5	→ 緑
アリジン	4.8 ~ 5.0	緑 → 紫
ウンベリフェロン	6.5 ~ 7.6	→ 青

Table VIII 輝度の強弱 (15)

輝度 (視感度)	試薬名	フィルム黒化度による比較
+	スルファナゾール	最弱
++	アミノ安息香酸ナトリウム	弱
+++	フタール酸ナトリウム	中等度
	ナリタル酸ナトリウム	強
	アミノアリジン	最強

ミネラルと衛生

岩 手 県 佐 藤 彰
衛 生 研 究 所

1 はじめに

近年医薬品や食品に人為的にミネラルを添加し、所謂ミネラル入りビタミン剤、強化食品などと称して市販されている。添加される微量元素には鉄、銅、亜鉛を始めとし、コバルト、マンガン、ニッケル、モリブデンなどの稀有元素も利用されている。最も一般的には学童給食用パンや粉乳にビタミン類と同時にカルシウム等を添加し、学童の体育向上に寄与することを目的としているわけである。併しこの種々のミネラルを自然の形で摂るためには日常生活につながる食物より吸収するのが最も合理的であり、日本人は外人に比し植物性食品を多量にとる関係上、ミネラルにはめぐまれているとの説がある。勿論植物体は土壤中の各種微量元素を吸収蓄積し、動物体はこれを食して生命の糧とするのは自然の理である。これからこのミネラルについていろいろの角度より衛生学的に論じてみたい。

2 ミネラルの効罪とその所在

i) 鉄(Fe) … 昔から鉄、銅、バナジンなどの微量元素が人体の造血作用に関与するという事は周知の事実である。Feは第1鉄の形で還元性の強いものが有効であり、この外に微量の銅、バナジンなどが介在することによって効能が増大することが臨床的にも証明されている。筆者が温泉研究の対象にしているものの一つに秋田県の玉川温泉があるが、この温泉は日本でも著明な強酸性泉で、鉄の量は100ppm以上にも達し、その他のミネラルに富んでいる。次表にその含量を参考までに示す。

表一 大噴源泉の微量元素
(昭和31. 8)

Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Pb ⁺⁺	As ⁺⁺⁺	F ⁻	p.H	泉温
ppm 118	0.55	59.0	0.30	4.32	1.53	2.70	66.0	1.2	98

大自然の温泉は天与の配剤の妙を得ており、このような鉄泉を適量飲用を継続すると貧血症の患者は急激な赤血球の増加をみとめ著効あることは勿論で、人間が作った医薬品の外に、自然界は豊富な薬物資源を我々に与えてくれているわけである。

ii) マンガン(Mn) … 次に鉄と化学的性質においても兄弟関係にあるMnを登場させたい。MnはKuhmanの説によれば現在の知識でいわゆる四無機性ビタミン(Mn, Cu, Zn, Co)の一つであり、Mnは一種の生活要素で人間1日の必要量は6~8mgで人体中の所在は生殖組織中に含

まれ、もしこの成分が欠如すると不妊症となり、逆に女子の疾病にその必要量を与えれば効能のあることが認められている。中央温泉研究所長服部安蔵博士の研究によると、昔から子宝の湯と云われている温泉にMnが著量見出されることが多く、これは婦人病に卓効ありという事実に徴して甚だ興味深いと報告されている。又最近の筆者の研究の中で健康者頭髪に含有されている微量金属元素中Mnの多くは女子のみに検出され、男子は各年令層を通じて含量が極めて微量か、或いは全然検出されないと云う結果が出ているが、前述の服部博士の「女性必須ミネラル」としてのMn説を裏書きするものとして興味のあることで参考までにそのデータを次表に示す。

表一 健康者頭髪中Mn含有量

(数字はr/gで示す)

年令 性別	0~10	11~20	21~30	31~40	41~50	51~60	61~70	71~80
♀	13	10	16	15	20	16	10	7
♂	7	(-)	5	(-)	7	(-)	(痕跡)	(-)

◎ 各年令層20名づつの平均値を示す

このようなMnは自然界に広く分布し、動植物体、天然水(特にMn鉱区付近)、温泉などに溶存していることがある。最近Mnが神経系統をおかす慢性中毒を惹起させると云うことで衛生学的に問題になっているが、これは人体に摂取される時の形でその毒性の程度が異なることを指摘している。それによると無機性の形で体液中に溶解され易い化合物として飲料水に含まれている場合や、作業場の空气中に蒸気や粉塵の中に混在しており、従業員が長期間呼吸器系より吸収される場合などであるが、いずれにしても慢性中毒化することがMn始めZn, Asなど有害性重金属の特徴といえよう。

iii) 亜鉛(Zn) … この元素は最近特にヒ素などと共に発癌素因物質として重要視されている。その理由として癌化した細胞中に著量に存在することが確められており、又疫学的にみて胃癌原因死亡者の職業別分類上よりみれば亜鉛を取扱う第1次金属作業者に最も多いと云う統計が発表されている。Znは人体の特に分泌腺、殊に睪丸、陰莖、膵臓、脳下垂体中に存在し、Zn製剤は糖尿病に対して効力があることが明らかにされている。前述した如く、癌細胞の急激な増殖に関与するといわれるZnは動植物の細胞成長に働くことは興味のあることで最近筆者は岩手医大薬理学教室の高橋富雄博士と協同研究を行ったものに「キノコ類の微量無機成分の薬理作用」があるが、その実験結果によればいずれ(毒、無毒)にも亜鉛が多く検出された。同博士はZnは「無機性成長促進ホルモン剤」的役割があり、特に成長力の著しいキノ

ノコ、タケノコ、などに多いものと結論づけておられる。参考までに乾燥キノコの微量元素のデータを示す。

表—3 キノコ：無機微量成分

番号	名称	灰分	Zn	Cu	Mn	Co	備考
		g%	mg%	"	"	"	
1	シロタマゴ テングタケ	12.23	5.37	12.00	痕跡	(-)	猛毒
2	ツキヨタケ	4.78	3.18	4.33	(-)	(-)	"
3	シイタケ	7.81	2.71	4.39	(-)	6.29	食用
4	ナラタケ	6.96	3.97	10.52	(-)	8.24	"
5	ムラサキシ シメジ	10.93	6.96	41.29	3.10	9.81	"

又前述の如く筆者の研究による健康者頭髪中に含まれる微量金属元素のうちZnは他のCu, Mn, Asなどに比し最も含量が多く、殊に頭髪の成長が早いと思われる女性に多いことが認められた。次にその値を次表に示そう。

表—4 健康者頭髪中亜鉛含有量

(数字はr/g量で示す)

年令別 性別	0~10	11~20	21~30	31~40	41~50	51~60	61~70	71~80
♀	117	261	280	210	201	186	176	147
♂	174	148	202	156	182	182	146	182

◎ 各年令層20名づつの平均値を示す

男女共成長期の20~30才台に含量のピークがみとめられることは興味のあることであろう。

IV) コバルト(Co) … この微量元素は我々人間生活上の必要量は極めて微量であり、Cuの約 $\frac{1}{100}$ でたりる。動物界では真正コバルト欠乏症を生ぜしめ、即ち全身衰弱症及び運動機能障害が認められる。最近ビタミンB₁₂の分子内錯化合物としてCoを検出しており、特にCoはFeの抗貧血性作用を著しく強化して悪性貧血症を快癒せしめるというWiessleckerの説がある。自然界では植物体殊にキノコ類に多いので悪性貧血症の患者はいたづらに医薬にのみ頼ることなく、天与の宝である酸性泉のFeの豊富な温泉を飲用すると共に山野に自生するキノコ類を食すれば医療上よりは勿論保健的にも効果があるというべきであろう。

V) フッ素(F) … 非金属微量元素であるがFと云えば虫歯予防として練歯磨中に微量混和されていることは悉知のことであろう。この理由は2つある。1つはFは抗酵素作用のあること、もう1つはFを歯の表面(リン酸カルシウム)に接触することによって耐酸性のフッ化リン酸カルシウムの被膜が出来るがこの物質は耐酸性が強いことがそれである。我国の水道法にある水質基準で

は水道水のFの総限量を0.8 ppm以下と規定している。これより過量に含まれると人体に有害になり歯の珐瑯質がFにより浸蝕され所謂「琺瑯歯」の原因となり、又FはCaと極めて親和性が強いので体内のCaと結合して体液中に難溶性のCaF₂が生成され、体外に排泄されてしまうので甚だしいCa代謝機能障害を起す。これに似た例として昔は栄養のあるものとして殊に幼児にすすめていた「ホーレン草」であるが、栄養化学上、ホーレン草の中に含まれているシュウ酸が体内のCaと作用して体液中に難溶性のシュウ酸Caを生成し有害であるという説もある。このようにCaを例にとってもミネラルの摂取法も仲々むずかしくなった様である。Fは自然界に割合広く分布し動植物体の外天然水(温泉、井戸)に含まれていることがある。これらの利用については一種の薬物として考慮することが当然必要であり、毒を以って毒を制するたとえの通り科学性が要望されるわけである。

VI) ケイ素(Si) … これは微量元素ではなくFeとともに自然界に多く存在しているもので我々の日常摂取している飲料水中にも含有している。最近厚生省で発表している成人病の中で高血圧症の死亡率がトップレベルにあるようであるが、この高血圧症原因の一つにケイ酸が関係ありという報告がある。特に前述した飲料水(井水に多い)中のメタケイ酸(H₂SiO₃)の含量が問題になっている。わが国の中で最も高血圧症の死亡率の高い秋田県の井水中のH₂SiO₃量は雄物川流域の農村にあっては平均43.4 ppm、能代市の井戸水においては41.7 ppmという多量検出をみており、これを日本一高血圧症の少ない大阪市の上水道水に含まれるH₂SiO₃は7.43~7.8 ppm、京都市の場合8.32~9.18 ppmを示すに過ぎない。これらに比するに秋田県の場合相当多量といわねばならない。筆者は特に岩手県内の飲料水中H₂SiO₃平均値とその都市、町村の中樞神経系の血管損傷死亡実数の数年間平均値とを比較してみているが相当の高い相関性が認めることが証明されているので今後新しい角度からこれらの関聯性について吟味が必要と考える。

H₂SiO₃と血圧の原因としてはH₂SiO₃濃度の高い飲料水を長期常飲していると血管内壁に沈着し、血管が細く、もろくなるためといわれており、水中H₂SiO₃と硬度が相関性があるので血管内のスケール沈着という事実は、今後成人病対策の一つの課題を提供することになるものと考えられる。

3 おわりに

以上我々の健康保持ということに関連を持ついろいろのミネラルについて論じて来たが、結論よりいって我々は余りミネラルの摂取に神経質にな

ることではないということである。何となれば日常の飲食物を通して自然の形で摂られているからに外ならない。この点より言えば偏食ということは極力改める必要があろう。ミネラルは動物体内の蛋白質と結合状態にあるものの多くは無害であり、それに引き換え、飲料水のような無機物質の中に塩類の形で含まれる場合、その多くは人体に慢性的な害作用を与えることが明らかになっている。例えばかつての粉乳ヒ素事件のように蛋白質でも、無機物質（酸性磷酸カリウム）に夾雑物として混入したヒ素は強く体液に吸収される状態にある（ NaAsO ）ため毒作用があり、魚介類の体内に多量含有されるヒ素は蛋白質と強く結合状態にあるため無毒であるという事実である。この意味よりいって萬物の靈長たる人間においてはその知能をよりよく働かせ、人間に対して有能なミネラルをその生命の糧としてよりよく安全に、しかも適量摂取するように努め、いつまでも快適な健康な生活を送られるよう祈念して筆を擱く。

（岩手県衛生研究所化学部長：薬剤師・医博）

38. 7. 7 たなばたの夕べ 記す

《 編輯後記 》

本号を以てケミカルタイムスの昭和38年発行は4回目になり、編輯委員一同もようやく本年度の目標を遂行出来たとの喜びにひたっている次第であります。今回は印刷方式を変更した為に一部に無理して詰めた個所や縮小図版を使用しているため読みにくく感じられる点も見受けられると存じますが、次号には改善する所存ですから御寛容願います。

次年度にはより一層の発展を期して努力いたします故、御愛読と共に御叱声、御鞭撻の程併せて御願い申し上げます。

発行日 昭和38年11月10日

発行所 関東化学株式会社
ケミカルタイムス編輯委員会



関 東 化 学 株 式 会 社

本 社 東京都中央区日本橋本町3丁目7番地
電話(241)5126~9・2882・4958・5059・5502・1083・7423・5120

工 場 日本工業規格表示許可工場
無機試薬第6835号・有機試薬第6336号
埼玉県草加市稲荷町2048番地 電話(草加-2) 4177~4178

札幌出張所	札幌市北九条東1丁目	電話(札幌)	(71)0724, 1446
九州出張所	北九州市戸畑区天神町2丁目76番地	電話(戸畑)	(88)3961, 3962
蒲田連絡所	東京都大田区大森町7丁目236番地	電話(761)	5 5 8 5
国分寺連絡所	東京都北多摩郡国分寺町1392	電話(国分寺-2)	3 4 8 9
千葉連絡所	千葉市今井町268番地	電話(千葉-2)	3 1 1 7
大宮連絡所	大宮市東町2丁目17番地	電話(大宮)	2 0 9 4

大 阪 関 東 化 学 株 式 会 社

大阪市東区瓦町3丁目1番地 電話(大阪) (231) 1672~1674

横 浜 関 東 化 学 株 式 会 社

横浜市西区桜木町7丁目42番地 電話(横浜) (44) 5784・5796