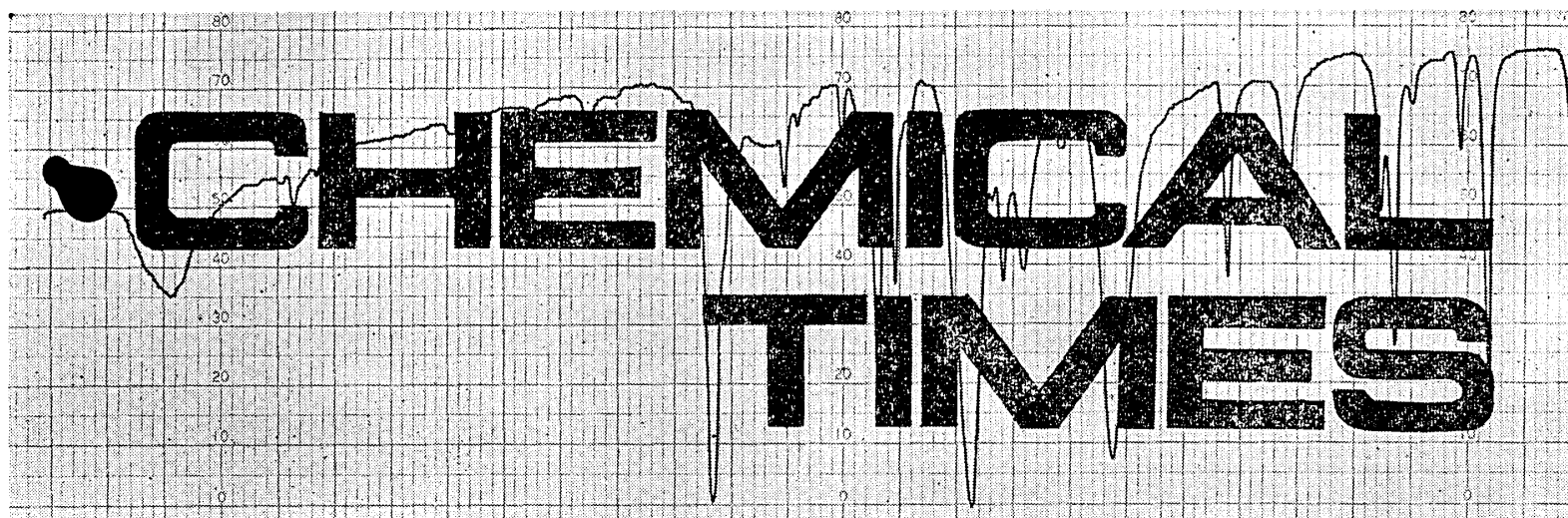


昭和三十九年四月十日 発行

1964 No. 2

(通巻第 32 号)



発行者 関東化学株式会社

目 次

(通巻ページ)

工業分析化学随説(V) 抽出試薬としての有機リン酸化合物(III).....	東北大学 教授 理学博士 東北大学 助教授 理学博士	加藤 多喜雄 武井 信典	526
アミノ酸醗酵(2).....	東北大学 教授 農学博士	志村 憲助	531
ケイ光分析(4).....	東京都衛生局薬務部技師	坪川 忠	534
Preparations Merck for Thin Layer Chromatography			539
編 集 後 記.....			539

ケミカルタイムス編集委員会

KANTO CHEMICAL CO., INC.

工業分析化学随説 (V)

抽出試薬としての有機リン化合物 (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

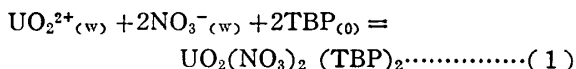
前号においては TBP による種々の酸の抽出について述べたが、引き続き金属塩の抽出について記すこととする。

TBP 等多くの有機リン化合物による金属塩の抽出は原子炉用核燃料の精製或は再生処理等の工業的目的、或は分析化学的な分離に広く利用されており、その抽出反応機構も詳細に検討されている。しかしながら酸の抽出と同様、金属塩の抽出も最初 TBP から出発し、次第に種々の誘導体の利用へと発展したため TBP による抽出の研究が最も多く、利用されている範囲も最も広い。従って、まず TBP による抽出について述べ、次で他の誘導体について述べることにする。

1. TBP による金属塩の抽出

i. UO_2^{2+} 塩

先に述べたように有機リン化合物による金属塩の抽出は、その利用が原子炉用核燃料の精製或は再処理に集中されており、従って UO_2^{2+} 塩の抽出に関する報告はかなり多い。まず Healy, McKay¹⁾ は種々の金属硝酸塩の TBP 飽和溶液の分析結果から UO_2^{2+} は TBP 相で $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ として存在し、水和は認められず、Walden's rule [本随説 (IV) 参照] から推定される錯体の TBP 中における解離度は極めて小さいことを認め、更に TBP 相の可視部における吸収スペクトルから UO_2^{2+} 塩と同時に抽出される硝酸が TBP 相中で UO_2^{2+} 錯体と $\text{HUO}_2(\text{NO}_3)_3$ のような形の錯体をつくる反応は認められないことを明らかにしている。次で Hesford, McKay²⁾ は抽出反応平衡に影響する種々の因子について詳細な検討を行なっている。その後、内藤³⁾ も同様に UO_2^{2+} の硝酸酸性溶液からの抽出反応は

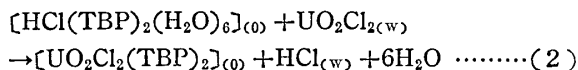


で示されることを認め、また、共に抽出される硝酸、及び塩析剤について検討し、更に UO_2^{2+} 抽出反応の熱力学的検討も行なっている。その外、Marcus⁴⁾ も抽出反応解析の理論的な扱いを行ない、Siddall⁵⁾ は TBP をはじめとする多くの phosphate, phosphonate による硝酸、硝酸ウラニルの抽出反応の熱力学的定数を求めている。また、Hahn⁶⁾ は抽出反応の律速段階を検討するために水相、有機相における UO_2^{2+} の拡散を検討し

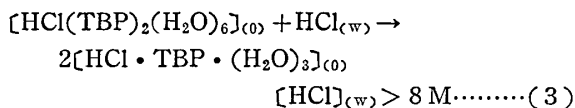
ている。一方佐藤等⁷⁾ は TBP により抽出された硝酸ウラニルの硫酸、塩酸、酢酸、シュウ酸及びその Na^+ , NH_4^+ 塩、炭酸塩による逆抽出を検討し、逆抽出能はシュウ酸 > 硫酸 > 酢酸、シュウ酸塩 > 炭酸塩 > 硫酸塩 > 酢酸塩で、また、 NH_4^+ 塩は Na^+ 塩より若干逆抽出能の大きいことを認め、塩溶液による逆抽出時は溶液の pH も影響すると推定している。塩酸、塩化物は UO_2^{2+} の逆抽出を阻害するが、これは塩化ウラニルと TBP の親和力が大きいためであるとしている。

硝酸以外の酸性溶液からの UO_2^{2+} の抽出についてもかなり検討されている。

まず塩酸酸性溶液からの抽出反応については Irving 等⁸⁾、石森等⁹⁾、その他が検討しているが、抽出反応機構について Kertes 等¹⁰⁾ の得た結果を紹介せる。Kertes 等は抽出反応平衡時の水相及び TBP 相の UO_2^{2+} , Cl^- , HCl の濃度及び TBP 相の体積、粘度、密度、電気導度の変化、更に可視部の吸収スペクトルの測定結果から次のような結果を得ている。まず、塩酸濃度 1 M 以下では TBP 相の塩酸濃度は UO_2^{2+} の添加により増加するが、これは塩酸が HUO_2Cl_3 の形で抽出されるか、或は TBP 相で HUO_2Cl_3 が生成されるためと推定している。更に塩酸濃度を高くすると塩酸 1 ~ 7 M では塩酸濃度の増加とともに UO_2^{2+} の分配比は増加するが、これは



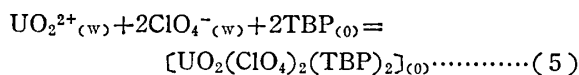
で示される反応によるとしている。[(II) II-2 参照]。更に塩酸濃度が増加すると UO_2^{2+} の分配比は減少するが、これは (3) の反応で生成される塩酸錯体と塩化ウラニルの間に成立する (4) の平衡が塩酸濃度の増加とともに左にかたよるためとしている。



$2[\text{HCl} \cdot \text{TBP} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_{(\text{o})} + \text{UO}_2\text{Cl}_{2(\text{w})} \rightleftharpoons [\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{TBP})_2]_{(\text{o})} + 2\text{HCl}_{(\text{w})} + 6\text{H}_2\text{O} \cdots \cdots (4)$
内藤等¹¹⁾ も UO_2^{2+} は $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{TBP})_2$ として抽出されるという結果を得ている。

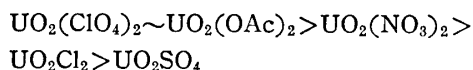
次に、過塩素酸酸性からの UO_2^{2+} の抽出については Hesford 等¹²⁾、内藤等¹¹⁾ の報告がある。Hesford 等によると Walden's rule により推定される TBP 中の UO_2^{2+}

錯体の解離度は著しく高く、濃度 $10^{-5}M$ ではほぼ定量的に解離しており、TBP 中では過塩素酸よりは弱電解質であるが、他の何れの酸よりも強電解質であるという。過塩素酸酸性から UO_2^{2+} を抽出するときはこれにともなう TBP 中の含水量は徐々に増加し、硝酸酸性溶液からの抽出時と全く逆の傾向を示すが、これは TBP 相で解離し、遊離の状態にある UO_2^{2+} が水和しているためであろうとしている。抽出反応は過塩素酸濃度 $10 \sim 12 M$ では



で示されるが、他の条件では溶媒と数の異なる錯体の生成も考えられるとしている。 UO_2^{2+} の分配比は水相の過塩素酸濃度 $0.2M$ で極大値を、 $1M$ 附近で極小値を示した後酸濃度の増加に伴ない急激に増加する。これに対し Hesford 等は余り明確な説明をしていない。一方、内藤等¹¹⁾ は $UO_2(ClO_4)_2 \cdot NaClO_4 (5M)$ 系における抽出結果から生成する錯体は $UO_2(ClO_4)_2 (TBP)_4$ であるとしており、赤外部の吸収強度の変化からもこれをたしかめている。また水相の酸濃度の変化に伴ない UO_2^{2+} の分配比の変化については、低濃度領域の現象は UO_2^{2+} と過塩素酸の競走反応によるものであり、過塩素酸高濃度域における UO_2^{2+} の分配比の急激な増加は TBP 相の過塩素酸濃度が増すために UO_2^{2+} 錯体の活量が増加するためとしている。

この外に内藤等¹¹⁾ は酢酸酸性溶液からの UO_2^{2+} の抽出も検討し、生成する錯体は $UO_2(OAc)_2 (TBP)_2$ であるとしている。また、ウラニル塩の抽出率の順序は酸濃度の低い領域では



であるとしている。

この外、Small¹³⁾ はスチレン-ジビニルベンゼン共重合体(球状)に TBP 溶液を加え、次で溶媒だけを除いて得た TBP ゲルを用いる UO_2^{2+} , Th^{4+} , Y^{3+} 等の抽出、分離を行なっている。

ii Th^{4+} 塩

Hesford 等²⁾ ¹⁴⁾ は硝酸酸性溶液から TBP により Th^{4+} を抽出するとき生成される錯体は $Th(NO_3)_4 (TBP)_2$ であるとしているが、Peppard 等¹⁵⁾ は硝酸濃度の高い領域では TBP は 4 個結合し、酸濃度の低くなるに従って TBP の数は減少するという結果を得ている。また、Katzin 等¹⁶⁾ は $Th(NO_3)_4 (TBP)_2$, $Th(NO_3)_4 (TBP)_3$ の混合物が生成されるとしている。このように TBP による Th^{4+} の硝酸酸性溶液からの抽出反応機構については一致した結果は得られていない。Hesford 等¹⁴⁾ は硝酸塩の形で Th^{4+} を抽出するときは

塩析剤の効果は極めて大きく、多量の硝酸ナトリウムが共存すれば、硝酸は Th^{4+} の加水分解を防ぐ程度に加えるだけで大きな分配比の得られることを認めている。また、Healy 等¹⁷⁾ は TBP の希釈剤として脂肪族炭化水素を用いると有機相の Th^{4+} 濃度が増すと有機相は 2 層に分れるが、ベンゼン、キシレン、クロロホルム、四塩化炭素等を希釈剤として用いるときはこのような現象のおこらないことを認め、クロシンを希釈剤として用いたときの Th^{4+} 錯体の溶解度と TBP, 硝酸濃度の関係を検討している。この外 Peppard 等¹⁵⁾ ¹⁷⁾ は塩酸及び硝酸酸性溶液における Th^{4+} と他の金属イオンの分離を、八木等¹⁸⁾ は Th^{4+} -希土類元素の分離を、Siekierski¹⁹⁾ は過塩素酸酸性における Th^{4+} , Zr^{4+} , Y^{3+} 等の分離を検討している。

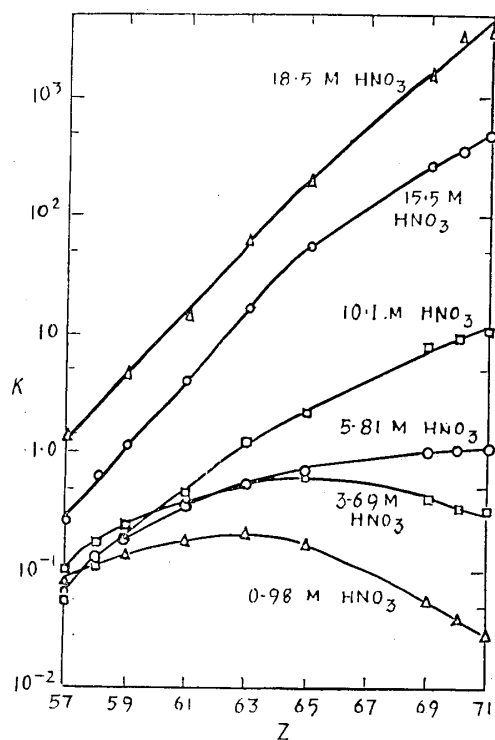
iii 希土類元素

まず Peppard 等²⁰⁾ は硝酸並に塩酸酸性溶液からの TBP による抽出を行ない、 $8 \sim 15.6M$ 硝酸酸性溶液から抽出すると各元素の分配比と原子番号の間には

$$\log D = aZ - b \dots \dots \dots (6)$$

なる関係が成立することを認めている。ここに D は分配比、 Z は原子番号であり、 a , b は酸濃度に定まる定数を示す。そして向流分配抽出法等により希土類元素の分割は可能であり、また、 Sc^{3+} , Y^{3+} , 希土類元素は

図 1 希土類元素の分配比と原子番号の関係



夫々分離可能であると述べている。その後 Peppard 等²¹⁾ は硝酸酸性溶液からの抽出について更に詳細に検討し、

次のような結果を得ている。まず種々の硝酸濃度における各元素の分配比は図1に示す如くで、原子番号57~64 ($\text{La}^{3+} \sim \text{Gd}^{3+}$) のイオンの分配比は硝酸濃度の如何にかかわらず原子番号の増加に伴って直線的に増加するが、原子番号 65~71 ($\text{Tb}^{3+} \sim \text{Lu}^{3+}$) のイオンの分配比は酸濃度が低くなると原子番号の大きくなるにつれて逆に減少するようになる。

そして、二つの直線の交点は常に原子番号 64 (Gd) の点にある。これに対し Peppard 等は 4f 軌道が Gd の所で丁度半分だけ満たされていることに関係があると推定している。この外 Y^{3+} のこの系における位置づけについても検討している。また、抽出反応により生成される錯体の組成は $[\text{M}(\text{TBP})_a(\text{H}_2\text{O})_{x-a}](\text{NO}_3)_3$ で示され、 x は 6, a は 2M硝酸から抽出するときは 2, 16M硝酸酸性のときは軽希土では 3, 重希土では 4 であるとしている。一方 Hesford 等も同様の研究を行ない、Peppard 等とは若干異なる結果を得ている。まず Hesford 等²²⁾は Y^{3+} 及び軽希土について、硝酸酸性における抽出反応で生成される錯体の組成は $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3$ で、水和は認められないとし、TBP の結合数が 2, 或は 4 という結果が得られるのは有機相の活量の影響によるとしている。水相硝酸濃度の変化に伴って、各元素の分配比は硝酸低濃度域で一旦極大値を示した後減少し、次で硝酸濃度の増加により分配比は再び増加する傾向を示す。これに対し Hesford 等は硝酸低濃度域における分配比の増加は硝酸イオンの塩析効果によるものであり、次で分配比の減少するのは TBP に対する金属塩と硝酸の競走反応によるものとし、また、硝酸高濃度域における分配比の増加は活量の変化によるものと推定している。更に Hesford 等は先に Peppard 等が提出したと同様の次のような関係がほぼ成立することを認めている。

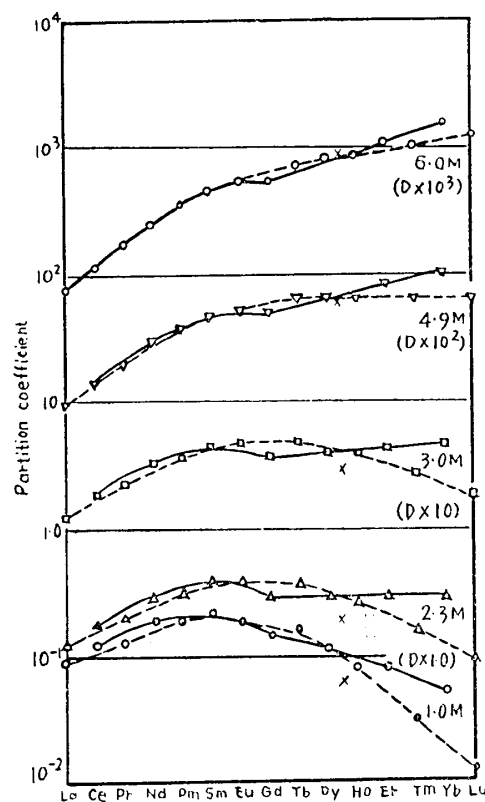
$$\log D = Z \log S + \text{constant} \dots\dots\dots(7)$$

ここに D は分配比, Z は原子番号, S は分離係数 (分配比の比) を示す。また、分離係数は硝酸濃度の高い程、硝酸低濃度で硝酸塩を高濃度を含むとき高いことを認めている。次で Hesford 等²³⁾は重希土についても検討し、希土類元素を硝酸酸性で抽出したとき生成する錯体はすべて $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3$ だけであるとしている。また、種々の条件における分配比と原子番号の関係について検討し、図2に示すような結果を得ている。

この結果から TBP による抽出反応において希土類元素の示す性質は Gd を境として異なるとする Peppard 等の説は必ずしも正確ではないとし、むしろ原子番号が奇数の希土、偶数の希土の間に夫々類似点のあることを指摘している。

硝酸以外の溶液からの抽出については吉田²⁴⁾がチオン

図 2 種々の硝酸濃度における希土類元素の分配比と原子番号の関係



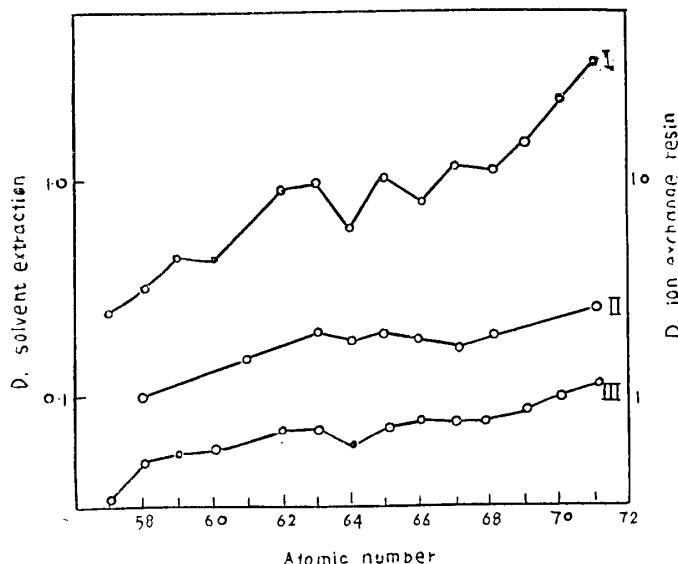
アン酸塩の抽出を行なっている。そして分配比は水溶液のpHが低くなると減少することなどを認め、 Eu^{3+} を抽出したとき生成する錯体は $\text{Eu}(\text{SCN})_3(\text{TBP})_3$ であるとしている。また、分配比と原子番号は図3のような関係を示し、陰イオン交換樹脂を用いたときの希土類元素の分布係数の変化と類似していることを認めている。

この外 Isaac等²⁵⁾は $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ 熔融塩中の希土、アクチニドの TBP ~ ポリフェニルによる抽出を行なっている。

まずMckay等²⁶⁾は Th^{4+} , UO_2^{2+} , Np^{4+} , NpO_2^{2+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} の硝酸酸性溶液からの抽出を検討し、生成する錯体は何れも4価のときは $\text{M}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$, 6価のときは $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ であり、同一条件では $\text{Th}^{4+} < \text{Np}^{4+} < \text{Pu}^{4+}$, $\text{UO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^{2+}$ の順に分配比は変化するという。また、Mackay等²⁷⁾は Am, Cm, Bk, Cf, Es 等の3価金属イオンの硝酸酸性溶液からの抽出を検討し、生成する錯体は $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3$ で示されるとした。またそれぞれの分配比を原子の電子配置の類似する希土類元素の分配比と比較すると図4のようにアクチニドの分配比は何れも小さいが、これをイオン半径の等しいもの間で比較するとほぼ等しいことを指摘している。

その後 Keder²⁸⁾は Np^{4+} , NpO_2^{2+} の硝酸一過塩素

図3 希土類元素チオシアン酸塩の分配比と原子番号の関係



- I Solvent extraction— NH_4SCN /TBP/kerosene system. Initial concentrations of NH_4SCN and TBP are 3.0M and 0.19M, respectively. Equilibrium pH 4.0.
 II Ion exchange resin—Elutions with 2M NH_4SCN from Dowex-1, 8% DVB at 33°C
 III Ion exchange resin—Elutions with 10M LiCl from Dowex-1, 8% DVB at 87°C

酸混合溶液からの抽出を行ない、抽出相の可視及び近赤外部の吸収スペクトルから、水相の水素イオン濃度が一定でも酸の混合比により生成する錯体は一種類ではないとしている。従って、TPB抽出法を利用して水相における金属イオンの錯体の生成定数を求めたりする場合に水相のイオン強度を過塩素酸で一定に保って行なうことは好ましくないという。この外 Pm の過塩素酸酸性溶液からの抽出例もある¹⁹⁾。

iv Zr^{4+} 塩

まず Levitt等²⁹⁾は塩酸酸性溶液からの Zr^{4+} の抽出を検討し、生成する錯体は $\text{ZrCl}_4(\text{TBP})_2$ であるとし、更に水相の Zr^{4+} の重合について検討している。一方 Alcock等³⁰⁾は硝酸酸性溶液からの抽出を検討し、生成する錯体は $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ であり、水相の硝酸濃度の増加とともに Zr^{4+} の分配比は増すが、硝酸の一部を硝酸塩でおきかえても分配比は変化せず、硝酸塩の塩折効果は認められないとしている。その外 Peppard等¹⁵⁾は硝酸及び塩酸酸性における Zr^{4+} , Th^{4+} , Se^{3+} の分離を検討している。

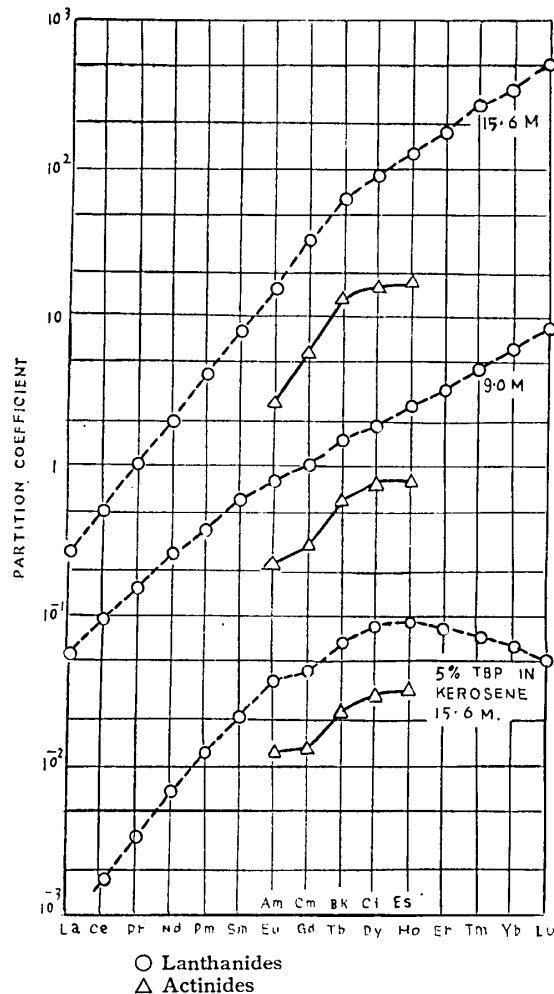
v その他

以上の外に Au^{3+} , Co^{2+} , Nb^{5+} 等種々の金属イオンの抽出についての報告があるが省略する。

vi 溶媒の影響

いわゆるイオン会合体抽出系における溶媒の選択は金属イオンの分配比に大きな影響を及ぼすことが知られており、この方面の研究もかなり多い。しかしながら今尚金属イオンの分配比と直接関連する希釈剤の性質が何で

図4 種々の硝酸濃度におけるランタナイド、アクチナイド元素の分配比と原子番号の関係



あるかについては定説はないようである。TBP抽出系においても Taube³¹⁾, Siekierski 等が詳細な検討を加えているが、ここでは Siekierski³²⁾の報告を紹介する。

金属イオンの分配比は水相の組成が一定であれば有機相における TBP と金属錯体の活量により変化する。まず TBP の活量は TBP-希釈剤- H_2O 系における TBP の水相に対する溶解度により求められ、表1に示すような結果が得られている。

この結果から Siekierski は溶媒を三つの群に分類している。即ち、TBP の活量の最も高い脂肪族炭化水素群、これに次ぐ芳香族及び置換脂肪族並に芳香族炭化水素、並にクロロホルム、ブromoホルムである。脂肪族炭化水素では炭素数の増加と共に活量は減少する。そして TBP の活量と溶媒の双極子能率の間には簡単な関係は見出されないが、大体において双極子能率の小さい溶媒程大きな活量を与える。一方 TBP の活量は Hildebrand の与えた溶解度パラメーターの小さい溶媒のとき程大きいことを著者は指摘し、図5を示している。

表 1 各種溶媒中における TBP の活量

Diluent	Activity a_{TBP}	Dipole moment μ_{dil}	Solubility parameter		$\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{TBP}}}$
			δ_{dil}	δ_{TBP}	
Kerosene	0.35	0.0	7.8*	10.1	0.15
Heptane	0.21	0.0	7.45	9.8	0.19
Hexane	1.155	0.0	7.30	9.6	0.20
Cyclohexane	0.12	0.0	8.20	10.5	0.18
Nitrobenzene	0.036	3.99	10.0	11.7	1.0
Toluene	0.029	0.39	8.90	10.4	0.34
Carbon tetrachloride	0.0245	0.0	8.6	10.1	0.21
Ethyl iodide	0.0245	1.78	9.4	11.4	—
Benzene	0.0215	0.0	9.15	10.8	0.41
o-Dichlorobenzene	0.016	2.26	10.0	10.6	—
Chlorobenzene	0.0137	1.56	9.5	10.2	0.35
1,2-Dibromoethane	0.0133	1.12	10.4	11.7	—
Bromoform	0.0049	0.99	10.5	—	0.47
Chloroform	0.0012	1.15	9.3	—	0.49

* value for dodecane

次に Eu^{3+} , Th^{4+} , 硝酸の分配比を種々の溶媒を用いて求め表2に示すような結果を得た。

そしてこの値を用いて金属錯体の有機相における活量を求め、これを TBP の活量に対してプロットして図6のような結果を得ている。

これより著者は先に分類した溶媒の中では TBP と金属錯体の活量の間ではほぼ直線関係の成立することを認めている。

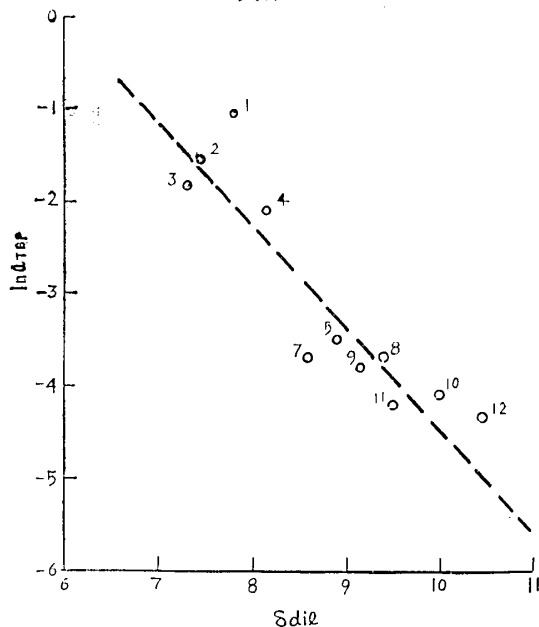
以上で TBP による酸、金属塩の抽出についての紹介を終るが、ここに示した文献は今までに発表されたもののすべてではなく一部にすぎないことをお断りしておく。

次号では種々の誘導体による抽出反応、有機相の赤外スペクトルその他について紹介する。

表 2 種々の溶媒-TBP 系における Eu^{3+} , Th^{4+} , 硝酸の分配比

	Partition coefficient				
	Eu aq. phase: 4M NaNO_3 + 0.06M HNO_3	Eu aq. phase: 6M NaNO_3 + 0.06M HNO_3	Th aq. phase: 4M NaNO_3 + 0.37M HNO_3	Th aq. phase: 4M HNO_3	HNO_3 aq. phase: 4M NaNO_3 + 0.37 HNO_3
Kerosene	0.020	—	0.46	0.080	0.13
Heptane	0.019	0.11	0.51	0.075	0.14
Hexane	0.019	—	0.52	0.070	0.15
Cyclohexane	0.020	—	0.55	0.075	0.155
Nitrobenzene	0.0095	—	0.28	0.075	0.14
Toluene	0.0038	—	0.19	0.035	0.14
Carbon tetrachloride	0.0020	0.0095	0.080	0.040	0.11
Ethyl iodide	0.0028	—	0.080	0.016	0.15
Benzene	0.0031	0.015	0.24	0.048	0.15
o-Dichlorobenzene	0.0039	0.024	0.12	—	—
Chlorobenzene	0.0032	0.0175	0.14	0.028	0.13
Bromoform	<0.001	0.004	<0.001	—	—
Chloroform	<0.001	—	<0.001	0.0026	0.013
Tributylphosphate	22.0	—	570	38.0	9.1

図5 5% TBP 溶液中の TBP と溶媒の溶解度パラメーターの関係

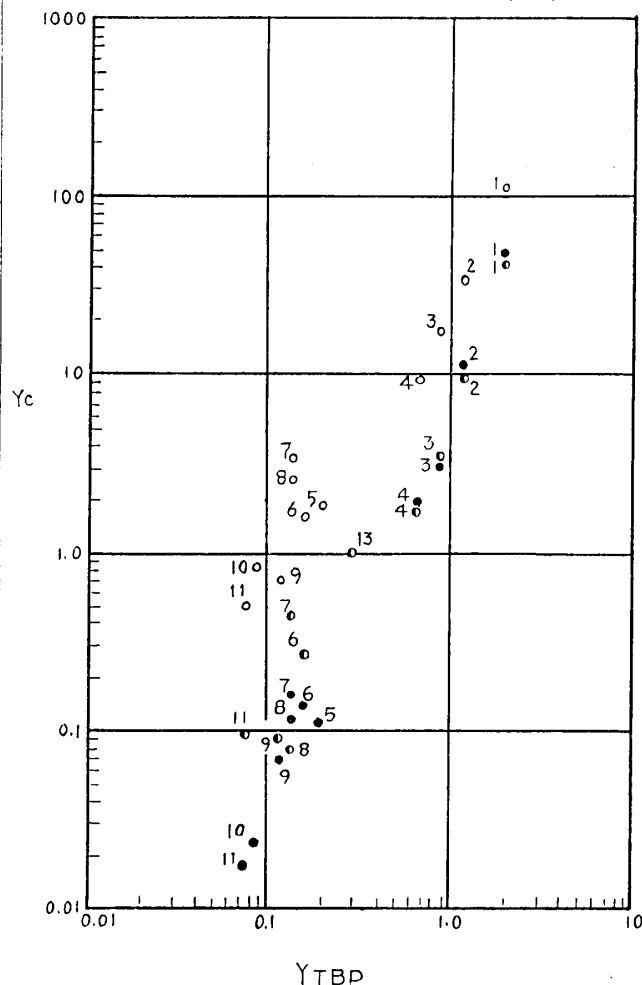


1 kerosene; 2 heptane; 3 hexane; 4 cyclohexane; 5 nitrobenzene; 6 toluene; 7 carbon tetrachloride; 8 ethyl iodide; 9 benzene; 10 *o*-dichlorobenzene; 11 chlorobenzene; 12 1,2-dibromoethane

文 献

- 1) T. V. Healy, H.A.C. Mckay: Trans. Faraday Soc., **52**, 633 (1956)
- 2) E. Hesford, H. A. C. Mckay: *ibid.*, **54**, 573 (1958)
- 3) 内藤: Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 363 (1960)
- 4) Y. Marcus: J. Phys. Chem., **65**, 1647 (1961)
- 5) T.H. Siddall III: J. Am. Chem. Soc., **81**, 4176 (1959)
- 6) H.T. Hahn: *ibid.*, **79**, 4625 (1957)
- 7) 佐藤, 後藤: 工化, **61**, 1570 (1958)
- 8) H. Irving, D. N. Edgington: J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 306 (1959)
- 9) 石森, 中村: Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 713 (1959)
- 10) A. S. Kertes, M. Halpern: J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 308 (1961)
- 11) 内藤, 鈴木: J. Phys. Chem., **66**, 989 (1962)
- 12) E. Hesford, H. A. C. Mckay: J. Inorg. Nucl. Chem., **13**, 165 (1960)
- 13) H. Small: *ibid.*, **18**, 232 (1961)
- 14) E. Hesford, et al: *ibid.*, **4**, 321 (1957)
- 15) D. F. Peppard, et al: *ibid.*, **3**, 215 (1956)
- 16) L. I. Katzin, et al: J. Am. Chem. Soc., **78**, 5139 (1956)
- 17) D. F. Peppard, et al: J. Inorg. Nucl. Chem., **3**, 370 (1957)
- 18) 八木, 勝又: 工化, **63**, 1926 (1960)
- 19) S. Siekierski: J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 129 (1959)
- 20) D. F. Peppard, et al: J. Phys. Chem., **57**, 294 (1953)
- 21) D. F. Peppard, et al: J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 326 (1957)
- 22) D. Scargill, K. Alcock, J. M. Fletcher, E. Hesford, H. A. C. Mckay: *ibid.*, **4**, 304 (1957)
- 23) E. Hesford, E.E. Jackson, H.A.C. Mckay: *ibid.*, **9**, 279 (1959)

図6 種々の溶媒中における TBP と Eu^{3+} , Th^{4+} 錯体の活量の関係 (数字は図5を参照)



●date for europium extracted from 4M $\text{NaNO}_3 + 0.06\text{M HNO}_3$
○date for thorium extracted from 4M $\text{NaNO}_3 + 0.37\text{M HNO}_3$
●date for thorium extracted from 4M HNO_3

- 24) H. Yoshida: *ibid.*, **24**, 1257 (1962)
- 25) N. M. Isaac, et al: *ibid.*, **21**, 152 (1961)
- 26) K. Alcock, G.F. Best, E. Hesford, H.A.C. Mckay: *ibid.*, **6**, 328 (1958)
- 27) G.F. Best, E. Hesford, H.A.C. Mckay: *ibid.*, **12**, 136 (1959)
- 28) W.E. Keder: *ibid.*, **16**, 138 (1960)
- 29) A.E. Levitt, et al: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1543 (1956)
- 30) K. Alcock, et al: J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 100 (1957)
- 31) M. Taube: *ibid.*, **12**, 174 (1959)
- 32) S. Siekierski: *ibid.*, **24**, 205 (1962)

アミノ酸醗酵 (2)

東北大学教授 農学博士 志村 憲助

2. アスパラギン酸

グルタミン酸とならんで酸性アミノ酸として知られているアスパラギン酸は、最近医薬品として注目されてきた。肝臓の障害や筋無力症に対して有効ということであ

るが、通常K, Mg, Feなどの塩として使用しているの、これらの無機イオンとの相乗作用も考えられている。

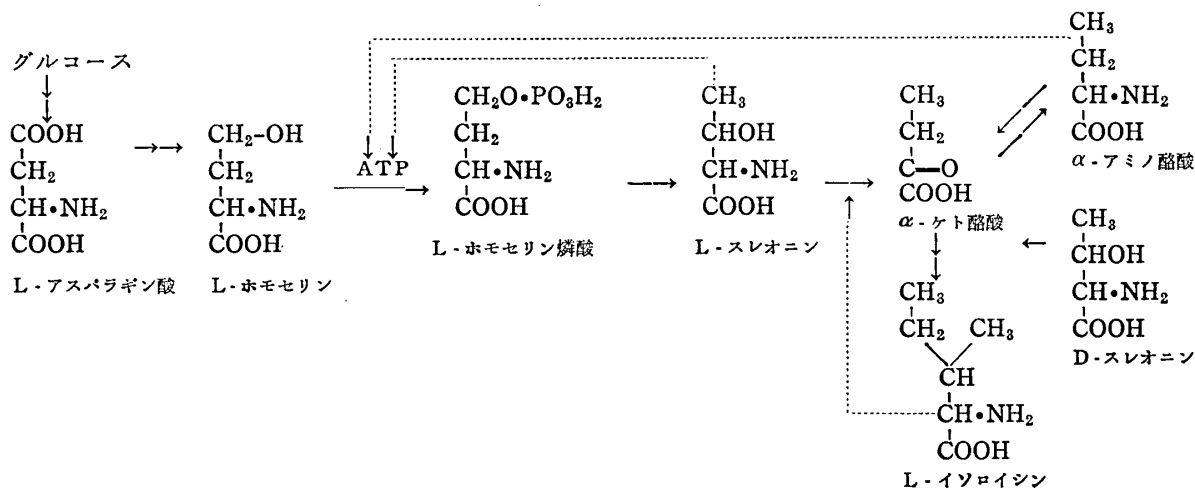
アスパラギン酸のもっともよい製法は、フマル酸とアンモニウム塩から、微生物あるいは酵素の作用でL-

と、4種の異性体の分離ということになり、アミノ酸生産の上からはもっとも厄介なアミノ酸の一つとされていた。ところが最近醗酵法によってL-イソロイシンを容易に生成させる方法が見つかり、すでに工業化にまで発展した。その方法は、筆者の研究室で偶然見つけられたものであるが、*Bacillus subtilis* の一菌株を、 α -アミノ酪酸を1%添加した培地中で培養すると、L-イソロイシンが培養液1ml当り10mg位蓄積するのである。もともこの実験は、L-スレオニンを経由して生成させようとして、スレオニンと同じく炭素4個からなる α -アミノ酪酸を培地に添加したのであるが、実験の結果は、目的とするスレオニンは全く生成せず、著量のイソロイシンが蓄積してきたわけである。研究というものにはこんなことが多いものである。

α -アミノ酪酸を添加すると何故イソロイシンが蓄積するかという問題は面白い研究課題である。現在のところ α -アミノ酪酸には2つの作用が考えられる。1つは第2図で示したように、脱アミノを受けて α -ケト酪酸となり、これがイソロイシンの炭素骨格に利用されることである。他の1つは、 α -アミノ酪酸が代謝調節機構に影響し、正常ではイソロイシンが蓄積しないように調

節されている菌体内の代謝を、イソロイシン蓄積の方向に促進させる効果である。なおD-スレオニンを添加してもやはりイソロイシンの顕著な蓄積が見られる。D-スレオニンも脱アミノされて α -ケト酪酸を生ずるので、 α -アミノ酪酸やD-スレオニンが α -ケト酪酸となって利用されるとする第1の機構は確実である。このことは放射性化合物を用いても証明された。

一般にL-スレオニンから α -ケト酪酸を生ずる反応は、L-イソロイシンによつて阻害を受け、イソロイシンの濃度がある程度高くなると、この阻害が強くなってイソロイシンの合成反応はひとりでに停止するようになる。これをイソロイシンによる feed-back inhibition と呼んでいる。同じような作用がスレオニンの生合成段階にもあり、L-ホモセリンからL-ホモセリンリン酸への反応がL-スレオニンによって阻害される。第2図中 feed-back inhibition の場所を $\cdots\rightarrow$ で示した。図からも知られるように、 α -アミノ酪酸やD-スレオニンから α -ケト酪酸を経てイソロイシンへ行く径路は、イソロイシンの feed-back inhibition を避けていることになり、イソロイシンの蓄積を可能としているわけである。



第2図 イソロイシンの生合成と α -アミノ酪酸およびスレオニンとの関係

6. その他のアミノ酸

醗酵法によって生産が可能となったその他のアミノ酸としては、L-アラニン、L-オルニチン、L-ホモセリンなどがあげられる。これらのアミノ酸はその用途があまりはっきりしていないので現在の所それ程注目されていないが、後の2者は代謝的には重要な位置を占めるアミノ酸であり、医薬品としての用途が期待されている。

L-スレオニンも醗酵法で生産出来ればもっとも望ましいと考えられているアミノ酸の一つであり、すでにいくつかの報告もあるが、実用的な段階には入っていない

ようである。適当な変異株を使用して直接醗酵が可能と考えられるので、今後の研究課題として価するものであろう。

以上アミノ酸の生産という面からアミノ酸醗酵の現在の段階について簡単にまとめて見た。すでに工業化されているものについてのみ述べたが、アミノ酸を栄養剤として使用する場合にはなるべく多くの種類を調和のとれた形で用いることが望ましく、したがってその他のアミノ酸についても量産が要求されているわけである。グル

コースとアンモニアより L-型アミノ酸が直接得られるということは、何といっても醗酵法の大きな魅力であり、今後の一層の発展が期待される。しかしアミノ酸は、一つ一つが代謝的には独特の性質を有しており、今後は益々しっかりした生化学の基礎の上にたった研究が必要であろう。またアミノ酸醗酵で得られた貴重な知識

と体験は、さらに他の有機化合物の醗酵法による生産を可能ならしめるであろう。事実アミノ酸醗酵に続いて、核酸醗酵の名のもとに、ヌクレオシドやヌクレオチドの生産が、わが国の研究者によって開発されてきたことはよい例といえよう。

ケイ光分析 (4)

東京都衛生局薬務部 技師 坪川 忠

V. ケイ光分析の手法 (続き)

3. ケイ光々度計

ケイ光々度計は次の各部にわけられる。

- 1) 励起光源部
- 2) 励起光選択部
- 3) 試料装着部
- 4) ケイ光選択部
- 5) 受光部

これらについて、簡単な説明を加える。

1) 励起光源部

この部分は、励起用の光源灯を装着し、励起光を発生させるところで、光源灯としては、多くは超高圧水銀灯 (例、マツダ SHL-100uV) が用いられている。これは 200 ~ 400m μ において強い水銀輝線を持ち、ケイ光発生にはこの 365m μ 線がよく用いられている。この光源灯は連続スペクトルでないため、輝線波長しか用いることができない。連続スペクトルを得るためには、普通のタングステンランプを電圧をあげて点灯する。このようにして紫外部にもバンドスペクトルを得るが、ランプの寿命が非常に短くなる欠点がある。紫外部の良い光源としてキセノンランプがあるが、寿命が比較的に短いこと、高価であること、装置が比較的大きくなること等の点で、多く普及するまでに至っていない。水素放電管も紫外部光源として利用できるが、光源としては光力が弱く、また定電圧装置等が大きくなり取扱いには若干不便である。太幡らは、ケイ光体を塗布した紫外線灯を作り、これを光源として利用したが、まだ一般化していない。

2) 励起光選択部

これは、光電光度計におけると同様に、フィルターを用いるものと、プリズム又は廻折格子を用いて分光し選択するものがあるが、通常の励起光は水銀輝線を用い

るので、フィルターによる選択で充分である。紫外線透過ガラスフィルターが一般的であるが、最近では、干涉フィルターを用いるものも多い。有機化合物を用いたゼラチンフィルターは特殊な目的に供される以外、フィルター自体に化学変化がおこりやすいため用いられない。

モノクロメーターによる選択は、連続スペクトル光源より励起光を得るためのもので、プリズムでは強い励起光を得るため反射型を用いるものが多い。この方法による選択では、目的とするケイ光が、どの範囲の励起波長で強くおこるかははっきりわかり、励起主波長を決定できる利点があるが、一般に励起波長分布の研究には紫外部吸収スペクトルが利用できるのも、これまで特別の研究のほかはあまり用いられなかった。しかし、前にも述べたとおり、消光性物質共存時の励起波長の決定など今後はもっと利用されると思われる。

このようにして取り出された励起光線の強弱は、励起エネルギーの強弱として直接ケイ光の強弱に関係している。したがって、ケイ光々度計の光源の安定性は強く要求されている。この目的のために、ダブルビームのケイ光々度計があり (例えばヒルガー・スペッカー、フィッシャー、ルメトロン、クレット等)、これらは、対照に光電池又は光電管をおき、複式セルによって光源のふらつきを完全に補償している。シングルビームの場合は、定電圧装置等にメーカーは多くの苦心をはらって居り、相当大型な装置となっている。

3) 試料装着部

試料を保持するものの素材は厳密に紫外線を透過し、かつ無ケイ光でなければならない。通常のケイ光々度計は溶液用として作製され、試料をキューベット又は試験管にとるようになっているが、これらは共に石英ガラス製のものを用いる。注意しなければならない事は、キューベットの接着部分とか、試験管底部よりの反射で、これは、それらを正しく装着すれば、これらによる迷光を防ぐこ

とができるが、肉眼観察の際、特に青色部をやや透過するフィルターを用いた時、この反射光をケイ光の一部と見あやまる恐れがある。またキューベット、試験管の洗滌は充分に行なう、附着物による不純ケイ光を観測したりするようなことのないよう注意しなければならない。

4) ケイ光選択部

励起光の場合と同様にフィルター又はモノクロメーターによって必要な波長の光を取り出すのであるが、一般に、ケイ光は可視部のものについて論議されるので、これらの素材は紫外線透過性のないもので良い。勿論紫外線外部にあるケイ光を扱うような場合は、それに適した素材を選ばねばならぬことは言うまでもない。通常ケイ光選択フィルターの前に、励起光遮断フィルターを設け、わずかの紫外線迷光をもさえぎるように設計されている。

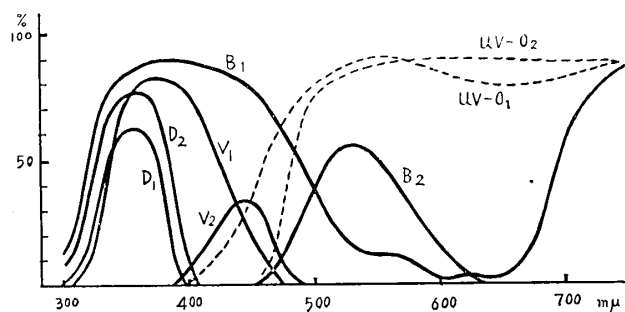


Fig 7 市販ケイ光光度計用フィルター特性
(透過率/波長)

D₁, D₂ : UV-D₁, UV-D₂
B₁, B₂ : AKA-FL-B₁, AKA-FL-B₂
V₁, V₂ : UV-V₁, UV-V₂

5) ケイ光々度計の一般的使用法

モノクロメーターによるケイ光の選択、および以後の受光、増巾、記録等の各部分は、光電光度計と同様であるのでここでは省略し、次に一般的なケイ光々度計の使用法について述べて見たい。

ケイ光々度計の種類によりそれぞれの操作法は異なるが、大体次の順序にしたがって行なう。

- i 光源の点灯、増巾用電源スイッチ ON。
- ii 励起フィルター、選択フィルター、励起光カットフィルターなどを装置する。
- iii 装置は i の操作後約15分すれば安定するので、メーター、暗電流の調整を行なう。
- iv 標準液をキューベットに入れて装着し、シャッターを開いて次に徐々に絞りをあげ、メーターを定点(100%, 50%等)にあわせる。…………… f_s

v 試料をキューベットに入れて装着しメーターを読む。…………… f_x

vi 盲検液(溶媒のみ)をキューベットに入れて装着しメーターを読む。…………… f_o

vii 次式により試料中の含量 A を算出する。

$$A = \frac{f_x - f_o}{f_s - f_o} \times a \quad a: \text{標準液中の含量}$$

6) ケイ光々度法における注意

定量操作を行なう前にこの定量分析に必要な二つの条件の決定を行なっておかねばならない。即ち、励起光用フィルター、ケイ光選択フィルターおよび励起光カットフィルターの三者の決定、それと、この定量法における濃度範囲の決定の二つである。

物質濃度とケイ光強度は、他の条件を一定にしたとき比例関係にあることが望ましく、その直線性を検討した上でなければ、その定量法における濃度範囲を決めることができない。前にも述べたように、ケイ光物質溶液のケイ光強度とその溶液中における物質濃度とは、濃度が或る一定度以上になると直線性を失い、いわゆる濃度消光が起ってくる。したがって種々濃度の標準液を作り、そのケイ光強度を求めてグラフに描き、回帰分析を行なってその定量性を検討するわけである。

フィルターの選定は、その物質のケイ光特性によってそれぞれが決定されるが、普通には一定濃度の試料により、種々の組合せの時のメーターの読みを比較し、最もメーターを振らせる、即ち最も感度の高い組合せを採用している。

ケイ光定量に当って、試料に長時間励起光を照射することはつしまねばならない。各試料について予めケイ光の安定性をみておくことが望ましい。特にビタミン類では急激にケイ光の減弱が起るので注意しなければならない。

VI 定性分析

1. 局方に収載の発ケイ光定性分析

日本薬局方第1部に収載の医薬品で、発ケイ光定性によりその確認を行なっているものを表示すれば Table IX~XI のようである。便ぎ上これを次の三つのグループにわけた。即ち、1) そのものの自身の水溶液またはアルコール溶液がケイ光を発するもの、2) 濃硫酸中でケイ光を発するもの、3) 反応によりケイ光物質に導びくもの、の三つである。2) においては、濃硫酸中のハロクロミーのみならず、濃硫酸によって或る反応をおこし、ケイ光物質に変化することも考えられるが、これらは共に濃硫酸に溶かすという共通な操作によるため、特に3) とわけて一グループとした。

Table IX

1) そのものの溶液がけい光を発するもの。

*性状の項記載

品 名	操 作 概 略	液 性	けい光色	準 用 製 剤
ア ク リ ノ ー ル*	希水溶液	中	緑色	
エ チ ル 炭 酸 キ ニ ー ネ	希硫酸水溶液 (1→100)	酸	青緑色	
塩 酸 キ ニ ー ネ	水溶液+水または希硫酸	酸	青色	
サリチル酸 フィゾスチグミン	5mg+NH ₃ 5~10滴→蒸発→ +EtOH+HOAc過量	酸	赤色	
フルオレッセイソナトリウム	水溶液 (1→100)	ア	緑色	
マ ー キ ュ ロ ク ロ ー ム	水溶液 (1→2000)	中~ア	黄緑色	マ ー キ ュ ロ ク ロ ー ム
マレイン酸エルゴメトリン	水溶液 (1→50)	中	青色	錠, 注射液
マレイン酸メチルエルゴメトリン	水溶液 (1→200)	中	青色	
リ ボ フ ラ ビ ン	1mg+水 100 ml	中	黄緑色	散, 錠
硫 酸 キ ニ ー ネ	飽和水溶液+希硫酸 2~3 滴	酸	青色	
硫 酸 キ ニ ジ ン	飽和水溶液+希硫酸 2~3 滴	酸	青色	錠
硫 酸 フィゾスチグミン	5mg+NH ₃ 5~10滴→蒸発→ +EtOH+HOAc過量	酸	赤色	
ロ ー ト コ ン (スコボレチン)	粉末3g+クロロホルム10ml, 抽出 濾過, 濾液+NH ₃ 5mlふりまぜる, NH ₃ 層	ア	緑青色	

Table X

2) 濃硫酸溶液中でけい光を発するもの。

品 名	操 作 概 略	けい光色	準 用 装 剤
安息香酸エストラジオール	2mg+硫酸 2ml	青 色	水性懸濁注射液
エ ス ト ラ ジ オ ー ル	2mg+硫酸 2ml	緑 色	水性懸濁注射液
エチニルエストラジオール	2mg+(EtOH+硫酸) 1ml	黄緑色	錠
酢 酸 コ ル チ ゾ ン	2mg+硫酸 2ml, 5min放置	淡黄色	水性懸濁注射液, 錠
酢 酸 デ ス オ キ シ コ ル ト ン	2mg+無水EtOH 1ml+硫酸 2ml, 80~ 90°, ふりまぜる	紅赤色	注射液
酢 酸 ヒ ド ロ コ ル チ ゾ ン	2mg+硫酸 2ml①+水10ml②	①帯黄緑色 ②緑 色	水性懸濁注射液
G-ス ト ロ フ ァ ン チ ン	2mg+硫酸 2ml	類緑色	注射液
ヒ ド ロ コ ル チ ゾ ン	2mg+硫酸 2ml①+水10ml②	①黄緑色 ②緑 色	錠
プ レ ド ニ ゾ ン	2mg+硫酸 2ml, 5min放置	淡緑色	錠
精 製 ラ ノ リ ン	クロロホルム溶液 (1→50) 1ml+硫 酸 2ml層積 硫酸層	緑 色	加水ラノリン

Table XI

3) 反応によりけい光物質を得るもの

品 名	操 作 概 略	けい光色	準 用 製 剤
塩 酸 チ ア ミ ン	5mg+NaOH 2.5ml+H ₂ O 2.5ml+K ₃ Fe(CN) ₆ 0.5ml +iso-BuOH 5ml 振りまぜる→iso-BuOH層	紫青色	散, 錠, 注射液
サ ッ カ リ ン ナ ト リ ウ ム	0.02g+レゾルシン 0.04g+H ₂ SO ₄ 1滴→加熱 →+H ₂ O 10ml+NaOH 10ml	緑 色	
ニコチン酸アミド	1mg+(KH ₂ PO ₄ ・NaOH) 100ml-① ①2ml+BrCN 1ml →80°7min→急冷→+NaOH 5ml→30min放置	青 色	
フタリルスルファチアゾール	0.02g+レゾルシン 0.02g+H ₂ SO ₄ 0.5ml→160°30min →冷後→(NaOH 20ml+H ₂ O 20ml)中にそそぐ	鮮緑色	錠
リン酸リボフラビン	水溶液 (1→10000) 1ml+IN-NaOH 1ml→ 20~40°けい光灯照射30min→+HOAc酸性 +クロロホルム抽出→クロロホルム層	緑 色	液注射液

レセルピン	1 ml + クロロホルム 5 ml + トリクロル酢酸クロロホルム溶液 (1 → 10) 5 ml → 少時ののち	緑色	散, 錠
-------	--	----	------

2. 金属イオンの定性

Feigl の著書 Spot Tests 中にはケイ光反応による検出法が多く記載されて居り, 微量検出にケイ光定性分析の効果を遺憾なく発揮している。著書中にはケイ光法を特にとりあげていないので, 参考のためこれをまとめて見ると, (Table XII) のようである。操作法等の詳細

しくは彼の著書または原報を御覧願いたい。

3. 有機化合物(官能基)の定性

金属イオンと同様に, Feigl の著書 Spot Tests のうち, 有機官能基のケイ光定性についてまとめると, (Table XIII) のようである。

Table XII

Cation identified	Reagents or test reactions	Color of fluorescence	Limit of identification, γ	References
Aluminum	Morin	Green	0.2	27, 28
Ammonium	8-Hydroxyquinoline and ZnCl_2	Yellow-green	0.2	29
Beryllium	Morin	Green-yellow	0.07	30
〃	2-(o-Hydroxyphenyl)-benzthiazole	Blue	0.03	31
Hydrazine	Salicylaldehyde and sodium acetate	Yellow	0.1	32
〃	p-Dimethylaminobenzaldehyde	Salmon → Blue-green	0.001	33
Molybdenum	Tincture of cochineal	Flame-red	0.02	34
Sodium	Zinc uranyl acetate	Green-yellow	2.5	35
Thallium	Rhodamine B	Yellow	0.03	36
〃	Uranyl sulfate	(Yellow-green) → disappear	1	37
Tin	Morin	Yellow-green	0.05	38
Uranium	Sodium fluoride (fuse)	deep Yellow	0.001	39
〃	Sodium phosphate	strong Yellow	(in 0.001 ml) 2.5	40
〃	Cochineal	Red	2.5	41
Zirconium	Morin	Green	0.1	42

Table XIII

Group identified	Reagents or test reaction	Color of fluorescence	Limit of identification, γ	References
Amines (pyrrole bases)	Melting with fluorescein chloride and ZnCl_2	Blue	12~40	43
(primary aliphatic)	Melting with fluorescein chloride	Yellow-green	10~30	44, 45
(secondary aliphatic)	Melting with fluorescein chloride	Orange-red	4~20	46
1, 2-Dicarboxylic acids	Resorcinol	Yellow, green, blue	1~25	47
1, 2-Diketones	Benzilic acid transformation	Orange	1~2.5	48
Hydrazides of	Formation of salicylaldazine	Orange-Y ~ Yellow-green	0.15~5	49
Carboxylic acids	Condensation with salicylaldehyde	Blue-green ~ Yellow-green	0.5~2	50
〃	p-Dimethylaminobenzaldehyde	Red ~ Salmon	0.05~0.5	51
o-Hydroxyaldehydes	Formation of aldazines	Yellow-orange	0.8~6.4	52
o-Hydroxyketones	Formation of ketazines	Yellow-orange	0.5	53

8-Hydroxyquinoline and Derivatives	Adsorption on magnesium hydroxide	light yellow, whitish Blue	0.4~1	54
acidic Polynitro comp.	Rhodamine B	Orange	0.025~5000	55
Phenols	Chloroform and alkali	Yellow~Orange	2.5~50	56

VII. 定 量 分 析

定量分析におけるケイ光光度計の操作についてはVにおいて概説しておいたので、ここでは実例についてのべることにする。

1. ケイ光物質定量の例 生薬茵陳蒿中のエスキュレチン-6, 7-ジメチルエーテルの比較定量⁵⁷⁾

今井らは生薬茵陳蒿中の有効成分 esculetin-6, 7-dimethyl ether の検出と、その含量の比較のために、このものが水溶液またはクロロホルム溶液中でケイ光を発生し、しかもそれが濾紙上では更に鋭敏となることを巧みに利用した。すなわち、試料の少量を濾紙上にのせ、これにクロロホルム2~3滴を滴下した後試料を除き、或は試料のクロロホルム抽出液1滴を濾紙上点滴後乾燥、これらを紫外線下で観察した。試料中に多量のクロロフィルがある時は、点滴部に更に水の1滴を滴下することにより、点滴部周辺に esculetin-6, 7-dimethyl ether が展開しケイ光がリングとなって現れるので、クロロフィルの消光作用を除くことができた。彼らの方法による視感度における確認限度を Table XIVに示す。この方法を用いて茵陳蒿原植物中の成分は、花蕾1に対して果梗 $1/100$ 、茎の上部と葉に $1/500$ 、茎の中部に $1/1000$ しか存在せず、また花蕾着生前の茎葉には全く存在しないことを発表している。

Table XIV

試 料	方 法	視感度
結 晶	0.5mg%CHCl ₃ Sol. 0.01cc=0.05γ	+
花 蕾	1粒+CHCl ₃ 3滴	+++
〃	苞1片+CHCl ₃ 3滴	+
〃	CHCl ₃ 抽出液(1:1000)0.01cc=0.01mg	+

2. 簡単な操作によってケイ光物質に導いて定量する例 ガランタミンのケイ光定量⁵⁸⁾

各濃度 (0.2~2.0γ/ml) の標準溶液* 10 mlずつを共栓試験管にとり、またこの範囲の濃度の試料を同様にとり、これら一群の試験管を同時に5±1°Cの水槽に約30分間浸して定温としたのち、それぞれに0.01N-過マンガン酸カリウム液 1.0 ml ずつをすみやかに加え、軽くふりまぜて5±1°Cに2時間保つ。この間約30分目に1度軽くふりまぜる。

2時間後、それぞれに0.0N-シュウ酸溶液2.0 ml ずつをすみやかに加えて軽くふりまぜ、脱色するまで更に5±1°Cに保つ。脱色後蒸留水を加え室温で正確に20.0 mlとし、1夜放置後それぞれのケイ光相対強度を測定する。ブランクは同時に0.2N-硫酸のみをとり、同様に測定補正する。この定量法では、同一操作群については試料濃度とケイ光相対強度との間には直線関係が認められるが、各操作群間では濃度/強度の方向係数が必ずしも一致しないので、検量線から濃度を求めることは出来ない。したがって、各定量ごとに標準溶液を試料と一群として操作し、対照法によって定量を行なう。使用するフィルターは次のとおり。励起光用フィルター: UV-D_{1b}, 励起光カットフィルター: UV-O₁, ケイ光選択フィルター: AKA-FL-B₁.

3. 一定の操作によりケイ光物質を定量的に得てケイ光光度法を適用する例 アトロピンのケイ光による定量法⁵⁹⁾

アトロピン1~100μg含有の試料溶液および標準溶液をそれぞれ小ビーカーにとり、水浴上蒸発乾固する。おのおのの残留物にHNO₃ 0.5 mlを加えてふたたび水浴上で蒸発乾固する。つぎに、これらの残留物を水1 ccずつで溶かし、さらに10% NaOH 2 mlを用いて内容物を小三角フラスコに洗い入れる。これにZn粒約0.2gを投じ冷却器をつけて水浴上で加温するとZn粒からは水素の気泡が生じて還元が行なわれる。30分後、反応液をそれぞれ10 mlメスフラスコに入れ、EtOH-水で容器、Zn粒などを洗い、洗液はさきのメスフラスコ中に合しEtOH-水で正確に10 mlとしたのちこの溶液をケイ光光度計用キュベットに入れ測定する。フィルターは、励起光源用UV-D₂ ケイ光選択用AKA-FL-B₁, 励起光カット用AKA-UV-O₁を用いる。ブランクはHNO₃のみを蒸発乾固したのち試料と同様に処理したものをを用いる。

この定量法においては、HNO₃による処理、Zn粒およびNaOHによる還元等が一定の操作により定量的に行なわれることを示している、このような場合ケイ光物質の本体が不明であっても、それが定量的に生成することが確認されれば、すなわち、試料濃度とケイ光強度が良好な直線関係を示せば、充分定量法として利用できるわけで、ケイ光性物質の収量が非常に少ないものであっても、ケイ光法の特長上、これで十分な量となる場合が多い。

以上、ケイ光分析について、思いつくまま長々と書いて

て参りました。浅学菲才、このような大きな問題について綜説を書くことは到底よくなし得ることではありませんが、実際にケイ光分析にたずさわる者として、初学の方の為に少しは何かの御役に立てば思い、筆を進めた次第です。分割して原稿を書きましたので文章の不統一の点もあり、また不足の説明、冗長の言等多く、全く赤面の到りです。何卒大方の御叱声をいただき、今後の資と致し度い考えです。

末尾ながら、本稿を草するに当り、国立衛生試験所太幡利一博士より多くの御教示を得ました事を深く感謝します。またこの発表を許可された、東京都衛生局、木村博薬務部長に謝意を表すとともに、種々の便宜を与えられた、関東化学、ケミカルタイムス編集長稲垣清二郎氏に感謝します。

* 0.2N - 硫酸溶液とする。

- 27) Fr. Goppelsroeder, Z. anal. Chem. 7 195 (1868)
- 28) E. Egrime, *ibid.*, 76 440 (1929)
- 29) L. Veinz & M. Pesetz, Ann. Pharm. France 4 10 (1946)
- 30) F. Feigl, "Spot Tests" 5th ed. (1958) P 191
- 31) G. Holzbecker, comp. Z. anal. Chem 148 201 (1955)
- 32) F. Feigl et al., Mikrochem. ver Mikrochim. Acta 40 50 (1952)
- 33) F. Feigl "Chemistry of SSS Reactions (1949) P 530
- 34) L. Szebelledy, et al., Mikrochim. Acta 1 46 (1937)
- 35) F. Feigl, Rec. trav. chim 58 473 (1939)
- 36) F. Feigl, et, Anal. chim. Acta 9 393 (1953)
- 37) H. Goto, Chem. Zentrbl., (1941) I 1068
- 38) F. Feigl, "Spot Tests" 5th ed. (1958) p. 110
- 39) F. Hernegger, Chem. Abstracts 30 408 (1936)
- 40) H. Goto, Sci. Rep. Tohoku Univ. 29 287 (1940)
- 41) H. Goto, *ibid*
- 42) G. Charlot, Anal Chim Acta 1 234 (1947)
- 43) F. Feigl et al., Mikrochemie 16 71 (1934)
- 44) F. Feigl et al.; *ibid.* 16 67 (1934)

- 45) P. Friedlaender, "Fortschritte der Teerfarbenfabrikation" Vol II (1891) P 79, 81, *ibid* vol III (1896) P 174 *
- 46) F. Feigl, et al., * P 263
- 47) * P. 243
- 48) * P. 199
- 49) * P. 297
- 50) * P. 298
- 51) F. Feigl, et al., Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta 40 355 (1953)
- 52) * P. 220
- 53) * P. 220
- 54) F. Feigl, Mikrochem. ver Mikrochim. Acta 39 404 (1952)
- 55) F. Feigl, et al., Anal. Chem. 27 432 (1955)
- 56) * P. 185
 Simbol *: F. Feigl "Spot Tests" 5th ed. (1958) unpublished studies.
- 57) 今井, 三瓶; 高峰研 Vol. 4 54
- 58) 市村, 西本; 分析化学 11 1024 (1962)
- 59) 山崎; 薬誌 83 402 (1963)

【編 集 後 記】

東北大学農学部志村教授のアミノ酸醗酵は本誌で完結いたしました。重要アミノ酸の醗酵工業の進歩として読者には参考になったことと思う。

坪川忠技師のケイ光分析法は本誌で完了しました。このケイ光分析法は明治薬大山崎友久教授のアイソトープによるダツラアルカロイドの成分含量測定において、微量アトロピンを同時に多数の試料について迅速に測定する必要から本ケイ光分析法を考案し詳細なる実験による新定量法を確定し薬学雑誌に発表されたものです。

国際天然物化学会議は本年4月13日から6日間京都市左京区岡崎の京都会館で開催された。こんどの会議にはノーベル賞受賞者R・クーン博士(西独)やT・ライヒシュタイン教授(スイス), ら参加, 国際学会では今春最大のスケール。「スタンホード大学の一隅から」を本誌に寄稿された大橋守博士はC. Djerrassi 教授らとの共同研究でトロパン核の合成と分解について発表された。(稲垣)



Preparations Merck for Thin Layer Chromatography

Aluminium Oxide G for thin layer chromatography according to Stahl.

Item No. 1090 250g in plastic bottle

Aluminium Oxide G contains calcium sulphate as binder and is widely applicable for the separation of various substances including alkaloids, polyenes and other less polar compounds.

Kieselguhr G for thin layer chromatography according to Stahl.

Item No. 8129 500g in plastic bottle

Kieselguhr G (diatomaceous earth) is especially suited for partition separations of substances which are strongly hydrophilic or amphoter. After impregnation, it can also be used as an inert carrier for hydrophobic substances.

Silica Gel G according to Stahl for thin layer chromatography.

Item No. 7731 500g in plastic bottle

Silica Gel G contains a binder (calcium sulphate) and is especially suited for the rapid separation of neutral, acid and basic substances. Because of its universal application, Silica Gel G is the adsorbent which was used in the majority of current references.

Silica Gel H according to Stahl for thin layer chromatography.

Item No. 7736 500g in plastic bottle

Silica Gel H is free of calcium sulphate and organic binders. Nevertheless, it has excellent adhesion characteristics and will not flake off even when used with solvents containing water. Silica Gel H is recommended for the separation of substances where the inclusion of calcium

sulphate in Silica Gel G may have an adverse effect; i. e., thin layer chromatography of inorganic compounds and for the separation of hydrophilic substances such as sugar. The developing time is slightly longer than with Silica Gel G. In contrast to Silica Gel G, the prepared slurry can be preserved so that it is not necessary to prepare a fresh slurry every time a few plates are needed.

Aluminium Oxide GF₂₅₄ according to Stahl for thin layer chromatography.

Item No. 1092 250g in plastic bottle

Aluminium Oxide GF₂₅₄ contains calcium sulphate as binder and the same fluorescent indicator as Silica Gel GF₂₅₄

Silica Gel GF₂₅₄ according to Stahl for thin layer chromatography.

Item No. 7730 500g in plastic bottle

Silica Gel GF₂₅₄ contains calcium sulphate as binder and the same fluorescent indicator as Silica Gel HF₂₅₄

Silica Gel HF₂₅₄ according to Stahl for thin layer chromatography.

Item No. 7739 500g in plastic bottle

Silica Gel HF₂₅₄ like Silica Gel H contains neither calcium sulphate nor organic binders. It is prepared with a luminous indicator which exhibits strong fluorescence in short wave UV light (peak 254 mμ). It is especially suited for the separation of substances which indicate absorption in this range. The separated components are made visible without recourse to dyes which may result in an undesirable chemical reaction.

POLYAMIDE POWDER for Thin Layer Chromatography according to Stahl

Item No. 7435 100g in plastic bottle

Polyamide Powder "Merck" is a substance especially prepared for thin layer chromatography. It allows additional possibilities of separations which have not been possible with the adsorption substances used hitherto. Above all it is used for thin layer chromatographic separations of phenols and phenolic substances. The product is supplied as a fine-grain yellowish-white powder.

Neatan® "new" for preservation and documentation of Thin Layer Chromatograms

Item No. 6746 1L in plastic bottle

Neatan "new" "Merck" is a ready-for-use plastic dispersion created especially for this purpose. Neatan "new" is sprayed on the developed thin layer chromatogram. After drying the Neatan film may be detached from the plate together with the carrier layer. In this manner it is possible to store original thin layer chromatograms without distortion, while the glass plate is ready for further use.

ドイツ・エ・メルク社の薄層クロマトグラフ用試薬類を輸入在庫いたしました。今後補助試薬類も整備いたしますので御照会下さい。

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

工 場 日本工業規格表示許可工場

埼玉県草加市稲荷町 2048 番地

出張所 札幌市北九条東 1 丁目

北九州市戸畑区天神町 2 丁目 76 番地

連絡所 東京都大田区大森町 7 丁目 236 番地

東京都北多摩郡国分寺町 1392

千葉県今井町 268 番地

大宮市東町 2 丁目 17 番地

電話 草加 4177~4178

電話 札幌 (71) 0724・1446

電話 戸畑 (88) 3961・3962

電話 東京 (761) 5786 (763) 3070

電話 国分寺 (2) 3489・1935

電話 千葉 (61) 0209

電話 大宮 (41) 9260

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) 代表 1672~4

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