

エストロジェンのポリアミドクロマトグラフィー における各種ナイロンのアミド基密度の影響*

徐 型 堅**

(1975 年 10 月 21 日受理)

ナイロン 6, 66, 610 の薄層プレートを用い単一溶媒系 (ギ酸エチル, アセトン, クロロホルム, ジクロロメタン) で展開すると, いずれも R_f 値の大小はエストロン>エストラジオール>エストリオール及びナイロン 6>66>610 の序列を示した. 後者はポリアミドのアミド基密度に基づく親水性・疎水性の差異による序列と考えられ, ナイロン 3 種の水中浸せき水分率, 大気中平衡水分率の値と試料の R_m 値とはほぼ直線的に相関した.

ナイロン 11 は 610 よりも更に疎水性であるが, 試製した薄層がはく離してしまうのでカラム液体クロマトグラフィーを行った. エストロンとエストラジオールの保持容量はナイロン 66 カラムでの値に比較してかなり増大し, 又エストリオールのほうがエストロンよりも移動しやすくなる.

疎水性のナイロンほど移動率が減少することは, 試料と水素結合するアミド基の密度から期待される移動率の大小とは逆の傾向であり, ナイロン 6 から 66, 610, 11 へと増大する疎水性のメチレン鎖部分と試料との相互作用を示すものと考えられる. 以上から, ポリアミドとエストロジェンとの間には水素結合のほかに, これと相乗的に働く疎水性相互作用も寄与することを指摘した.

1 緒 言

第 1 報¹⁾ではエストロン, エストラジオール, エストリオールを 23 種類の非水単一溶媒で展開し, 試料の移動率と溶媒の溶離能との関係を調べた. 前報²⁾ではエストロジェン関連化合物 20 種類の移動率に及ぼす化学構造の影響について検討した. これらの報告では, いずれもポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体とするナイロン 6 の市販の薄層プレート “Polyamide Layer” を用いた.

一方, ポリアミドクロマトグラフィーに関する論文のなかには, 使用したナイロン 6 あるいは 66 などの種類が明示されず単にポリアミドとしか記載されていない例も多い. しかるに, メーカーを異にするクロマトグラフィー用ポリアミドにはときに特性の大きな相違が認められ, 試料物質の保持値の大小が逆になる場合すら報告されている. 例えば Wagner ら³⁾によれば, Macherey-Nagel & Co. や E. Merck, AG. のポリアミドと M.

Woelm の製品とでは, フェノール類の R_f 値の序列が逆転することが指摘されている. そこで著者はエストロン, エストラジオール, エストリオールの 3 種を試料として, ナイロン 6, 66, 610 及び 11 などのポリアミドの種類の違いが, 試料の保持値や分離能に及ぼす影響について検討した.

2 実 験

2.1 装 置

既報¹⁾と同じく, 矢沢科学器械工業製の角型薄層クロマトグラフ展開そう 100-70 型を用いた.

2.2 材 料

ナイロン 66, 610, 11, 12 は東レ(株)より, ナイロン 6 は良友工業公司より, 又ポリエチレンテレフタレートフィルムは富士写真工業より提供された. ガラス板は市販の薄層クロマトグラフ用平板ガラスを用いた.

2.3 試料及び試薬

エストロン (estrone), エストラジオール (estradiol) 及びエストリオール [estriol (16 α , 17 β)] は帝国臓器製薬神戸川明博士から提供された.

展開溶媒は, いずれも和光純薬工業の特級試薬を精製して用いた.

* エストロジェンおよびその関連化合物のポリアミドクロマトグラフィー (第 3 報). 前報は徐 型堅: 本誌, 23, 1226 (1974)

** 台北医学院薬学系: 中華民国台湾省台北市 吳興街 250 号

各種のナイロンの溶媒とした 80% ギ酸は、林純薬 1 級試薬をそのまま用いた。

2.4 ポリアミド薄層の作製

粒状の各種 ナイロン 20 g をひょう取してそれぞれ 100 ml の 80% ギ酸を加え、40°C の水浴中で加温、かくはんして溶解した。ナイロン 11 と 12 は、ギ酸と (80~90)°C に加熱しなければ溶解できなかった。

ポリエチレンテレフタレートフィルムはナイロンの付着を均一にするため、両面ともサンドペーパーで縦横によく研磨した。

それぞれポリエチレンテレフタレートフィルム (5×20 cm) 及び平板ガラス (5×20 cm) を支持体として、dipping 法で各種のナイロンを固着させた薄層を作製した。Wang ら⁴⁾の方法に従い水蒸気を飽和した器内に 1 夜放置後、ギ酸の臭気が感じられなくなるまで常温で乾燥した。

2.5 展開条件

既報¹⁾と同じく、1 次元上昇法で展開し、展開距離は 7 cm とした。

2.6 検出方法

既報¹⁾と同じく、ヨウ素蒸気によりかっ色の呈色像として確認した。

2.7 カラム液体クロマトグラフィー

Waters Associates ALC-201 型液体クロマトグラフを用い、長さ 600 mm、内径 2.3 mm (外径 1/8 インチ) のステンレススチールカラムに粉末ナイロン 66 (粒子径 100 μ 以下)、11 (40 μ 以下) を乾式法で充てんし、カラム温度は室温、溶離液はアセトン、流速は 300 psi で 0.43 ml/min (ナイロン 66) 又は 600 psi で 0.26 ml/min (ナイロン 11) とした。

検出器には示差屈折計 R-400 型を用い、その出力を横河電機 3047 型ペンレコーダーにより記録紙送り速度 20 cm/h で溶出曲線として記録し、試料の保持時間を測定して保持容量を求めた。

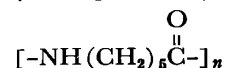
3 結果と考察

3.1 ナイロン 6, 66 及び 610 プレートによるエストロジェンの薄層クロマトグラフィー

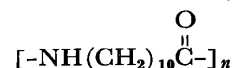
脂肪族長鎖状合成ポリアミドの一般名であるナイロンは、ポリマーの構成要素を区別するための数字を付けて示され、ナイロン n とナイロン mn の二つの型に大別さ

れる。ナイロン n (n は ω -アミノ酸又はラクタムの炭素原子数) にはナイロン 6, ナイロン 11, ナイロン 12 などがこれに属する。一方、ナイロン mn (m はジアミン主鎖の、 n はジカルボン酸の炭素原子数) にはナイロン 66, ナイロン 610 などが属する。

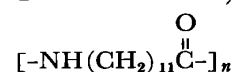
Nylon 6 (poly- ϵ -caproamide)



Nylon 11 (poly- ω -undecanoamide)



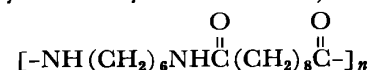
Nylon 12 (poly- ω -dodecanoamide)



Nylon 66 (polyhexamethyleneadipamide)



Nylon 610 (polyhexamethylenesebacamide)



これらのほかにも各種のナイロンが知られているが、上記の 5 種類は工業的規模で製造されているものである。

薄層クロマトグラフィーに用いられるポリアミドプレートの作製については既に多数の報告がある^{4)~13)}。Wang ら⁴⁾はポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体とする“Polyamide Layer”(ナイロン 6)を創製し、その詳細な製法を Weinstein とともに報告している⁵⁾。

著者はポリエチレンテレフタレートフィルム又はガラス板を支持体に用い、ナイロン 6, 66, 610, 11 及び 12 をギ酸溶液として dipping 法により薄層プレートの作製を試みた。しかしナイロン 11 と 12 とは薄層の均一なプレートにすることが困難であり、又いずれを支持体としても作製後の薄層がはく離しやすいため、実験には使用できなかった。

ポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体として作製した薄層プレートについて、単位面積当たりの重さと比重 (ナイロン 6 1.13, 66 1.14, 610 1.09, いずれも東レのデータによる) から計算したポリアミド薄層の厚さは、いずれも約 0.01 mm であった。又ガラス板を支持体として作製したナイロン 3 種類のプレートについて同様に計算した薄層の厚さは、いずれも約 0.027 mm であった。

Neher¹⁴⁾は R_f 値の再現性に影響する最も重要な 10 項目の因子を列挙したが、溶媒蒸気の前吸着は第 2 番目

の重要な因子として指摘されている。薄層の厚さが大になればなるほど、溶媒蒸気の前吸着処理は、 R_f 値の再現性により大きな影響を与えるものと考えられる。

次に、主要なエストロゲンであるエストロン、エストラジオール、エストリオールを試料として、その移動率に及ぼすポリアミドの種類の影響を検討した。第1報¹⁾での結果からエストロジェンの相互分離に適当な単一溶媒として、3者の R_f 値が比較的高くなる hydrogen bonding parameter (γ 値) 5 以上の求プロトン性溶媒のギ酸エチルとアセトン、比較的低い R_f 値を与える γ 値5以下の非プロトン性溶媒のクロロホルムとジクロルメタンの4種を展開溶媒に用いた。

ポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体とするナイロン 6, 66 及び 610 の薄層プレートにより得られた結果を Table 1 に示した。いずれのナイロンでも分離能は十分であり、各 R_f 値の再現性は良好であった。一方、ガラス板を支持体とするナイロン3種の薄層プレートによっても Table 1 とほぼ同様な結果を得ることができたが、 R_f 値の再現性がやや劣ることが認められたので結果の表示を省略した。

Table 1 R_f values of estrogens on three kinds of polyamide layers (supported with polyethylene terephthalate film) in several developing solvents

Solvent system	Nylon	Estrone	Estradiol	Estriol
Ethyl formate	6	87.4	62.4	30.8
	66	81.7	52.4	25.3
	610	68.6	39.2	15.4
Acetone	6	89.3	72.5	40.3
	66	85.5	68.7	37.6
	610	76.3	63.5	36.0
Chloroform	6	83.2	36.1	3.0
	66	79.8	30.0	2.9
	610	76.4	28.1	2.4
Dichloromethane	6	68.7	19.3	2.6
	66	59.0	15.3	2.6
	610	50.5	12.1	2.3

Table 1 のように、ポリアミド薄層プレートの作製に用いた3種のナイロンの相違によって試料の R_f 値が最も変化するのはギ酸エチルを展開溶媒とするときのエストロンであり、ついで同じ溶媒によるエストラジオール、エストリオール及びアセトンによるエストロンの R_f 値が比較的大きく変化する。これはギ酸エチルのように γ 値と solubility parameter (δ 値) とがともに中等度に高い (8.4 と 9.4)¹⁾ 求プロトン性極性溶媒によると、エストロゲンは3種とも比較的高い移動率を示すために、ナイロンの相違に基づく R_f 値の変化が大きく現れ

るものと考えられる。又、いずれの薄層プレートと展開溶媒でもエストロン>エストラジオール>エストリオールという R_f 値の序列が示された。

3.2 エストロジェンの保持値に及ぼす各種ナイロンのアミド基密度の影響

前述のように、各種のナイロンは一般式 $[-(\text{CH}_2)_m-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-]_n$ 又は $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-]_n$ で表され、その化学構造は一定の間隔を置いてアミド結合がポリエチレン中に散在しているとみなすことができる。アミド結合の間隔はナイロン 6 から 66, 610 を経て 11 及び 12 になるほど大きくなり、それによってポリアミドの物性も極性のあるアミド基の影響が小さくなってポリオレフィンの性質が増大していくことが知られている。すなわち一般的にポリアミドの主鎖を構成するメチレン基の平均個数が増大するに従って疎水性が高まる傾向を示す。このような、ポリアミドの親水性・疎水性の度合はアミド基に由来する吸水性の大小によって端的に表される。各種ナイロンの水中浸せき時又は大気中平衡時の水分率 (吸水率) の文献値¹⁶⁾ を Table 2 に示した。

Table 2 Moisture regain (% of dry) of Nylon

Nylon	20°C, immersed in water	20°C, equilibrated in atmosphere, 60%RH
6	10.7	4.3
66	8.6	3.5
610	3.5	1.8
11	2.6	1.1

Table 1 に示した R_f 値の変化は、ポリアミドのアミド基密度の差異すなわち親 (疎) 水性の差異に依存することが考えられる。ナイロン 6, 66 及び 610 に基づく移動率の変化を拡大して表すために、Table 1 の各 R_f 値を R_m 値 ($=\log[1/R_f-1]$)¹⁰⁾ に換算して、ナイロン 6, 66 及び 610 の水中浸せき水分率、大気中平衡水分率の値 (Table 2) に対してそれぞれプロットすると Fig. 1, A~D が得られる。各 R_m 値は水中浸せき並びに大気中平衡水分率のいずれとも相関し、両者の間にはほぼ直線的な関係が認められた。溶媒系4種のいずれについてもエストロゲン3種の移動しやすさはナイロン 6>66>610 の序列となり、試料の移動率はナイロンの親水性・疎水性の度合と関係していることが明らかになった。高い水分率を示す親水性のより大なナイロン6薄層でエストロジェンの移動率が高く、低い水分率を示す

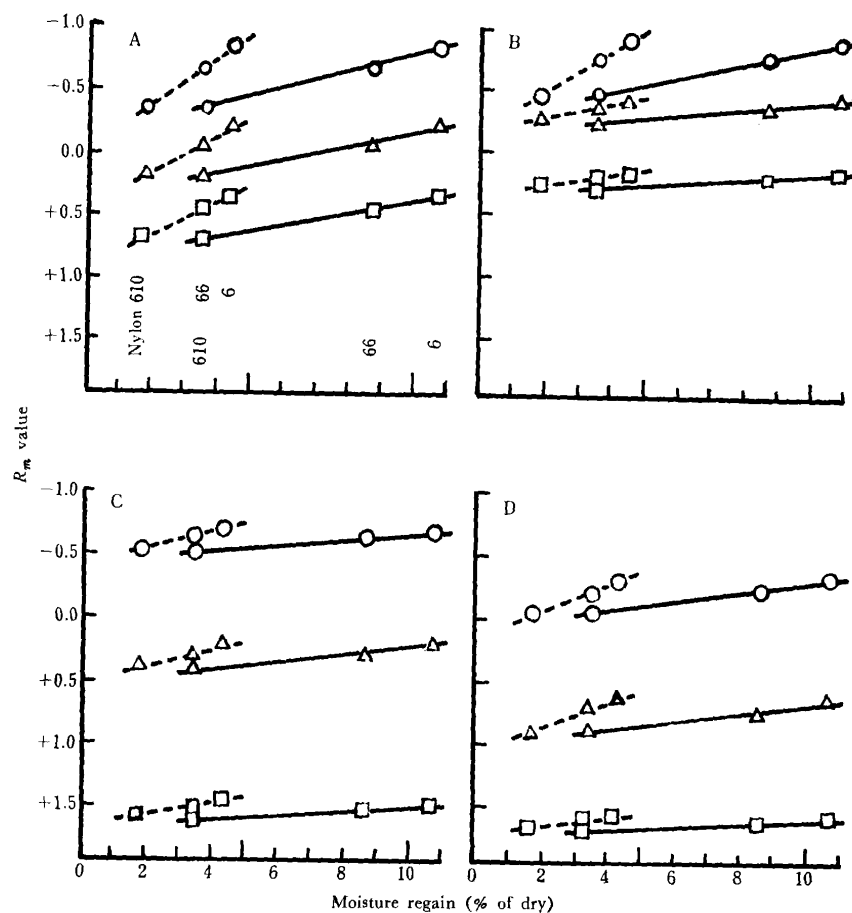


Fig. 1 Relationship between R_m values of estrogens and moisture regain of three kinds of Nylon

○ Estrone; △ Estradiol; □ Estriol; — Immersed in water; ---- Equilibrated under 60% RH;
Developing solvent: (A) Ethyl formate, (B) Acetone, (C) Chloroform, (D) Dichloromethane

疎水性のより大なナイロン 610 薄層で移動率が低くなるという実験結果は、試料との水素結合形成による吸着にあずかると考えられるアミド基の密度の高いナイロン 6 のほうが展開による試料の移動が容易であり、アミド基密度の低いナイロン 610 のほうが移動しにくいことを示している。それゆえ、ポリアミドとの水素結合による吸着の寄与はエストロン>エストラジオール>エストリオールという移動率の大小から明らかであるにせよ、試料とポリアミドとの間に働く相互作用のすべてを水素結合のみによって説明することはできない。

Bark ら¹³⁾ はフェノール類のポリアミドクロマトグラフィーでの展開溶媒による溶離機構に関し、移動相による試料の溶媒和のサイトとして、水性溶媒がフェノール性水酸基へ溶媒和するのに対し、疎水性溶媒は試料分子の疎水性部分に溶媒和するものと推論している。又 Copius-Peereboom ら⁶⁾ は油溶性色素のポリアミドクロ

マトグラフィーにおいて、石油エーテル-ベンゼン-酢酸を展開溶媒とすると正常相の汚紙クロマトグラフィーでのセルロース-水複合体の形成と同様に、ポリアミド-酢酸複合体をつくって無極性の移動相に対する極性固定相として働く分配クロマトグラフィー的挙動を示す一方、クロロホルム-メタノール-水、アセトン-エタノール-水を用いれば、極性の移動相に対してポリアミドが一種の無極性固定相として働く逆相分配クロマトグラフィー的な様相を示すことを指摘している。

これらの報告は、展開溶媒の極性によってポリアミドクロマトグラフィーでときに認められる逆相分配的な移動序列を説明したものであるが、Wagner ら³⁾ は展開溶媒として同一の 50% エタノールを用いたときでも M. Woelm のポリアミド及びポリカプロアミド (ナイロン 6) である Ultramid BM 228 ではフェノール>レゾルシン>フロログルシンになる R_f 値の序列が、Macherey-

Nagel & Co. と E. Merck, AG. のポリアミドでは逆にフロログルシン>レゾルシン>フェノールという逆相分配クロマトグラフィー的序列になることを報告している。各社のポリアミドがどの型のナイロンに属するのか明らかにされていないが、かれらの知見は前記のような展開溶媒の極性差とその試料、ポリアミドへの溶媒和の様式の相違によっては説明できず、ポリアミド自身の化学構造の差に基づく親（疎）水性の差異、及び試料とポリアミドとの間に働く水素結合以外の相互作用を考慮する必要がある。

既に Hörmann ら¹⁷⁾ はポリアミドと水との間でのフェノールの分布等温線が広い濃度範囲にわたって直線性を示すこと、無機性の吸着剤に比較してポリアミドによる試料の捕集容量が高く展開溶媒の溶出順位も異なることなどの点から、ポリアミド自身を一種の固定相液体とみなし、これと移動相液体との間の分配を考えてポリアミドと試料との相互作用を説明している。

著者は親水性ナイロンの薄層でエストロジエンの移動率が高く、疎水性のナイロンでは移動率が低いという Fig. 1, A~D の実験結果を説明するためには、試料分子の極性部分による水素結合の形成に加えて、相乗的に働く試料分子の疎水性部分とポリアミドとの相互作用をも推論する必要があるものと考え、ポリスチレン-ジビニルベンゼン系のポーラスポリマーによる液体クロマトグラフィーでは、試料とポリマー充てん剤との間の相互作用として疎水結合と van der Waals 力とが考えられている。ポリアミドをポリエチレン骨格をもつアミド誘導体とみなすとき、ポリアミドのポリエチレン的部位である疎水性部分は Copius-Peereboom ら⁶⁾ のいう無極性固定相あるいは Hörmann ら¹⁷⁾ のいう固定相液体が無極性の場合と考えることができ、この疎水性部分と試料エストロジエン分子の疎水性部分との間には疎水結合の形成を含む疎水性相互作用の働くことが推察され、疎水性のより大なナイロン 610 によって試料の移動率が低くなることを説明できる。

ナイロン 11 はナイロン 6, 66 に比べてアミド基密度が低くメチレン基鎖長が長いため、ナイロン 6 とポリエチレンとの中間的な化学構造を持ち、ナイロン 610 に比べてもよりポリエチレン的な性質を増大する。ナイロン 11 のアミド基密度はナイロン 6, 66 の約 1/2 であるが、水分率は約 1/3 ないし 1/4 程度に減少する。これはメチレン基鎖が長くなることによって、無定形部分のアミド基に水和する水分子の数が制限を受けるためであると説明されている。このようなナイロン 11 でのエストロジエンの移動率はナイロン 610 よりも更に低くな

るであろうことが Fig. 1, A~D から予想されるが、3.1 で述べたようにナイロン 11 の薄層プレートはいずれの支持体を用いてもはく離しやすく実験に使用できなかった。そこで上記の予想を確かめるために、ナイロン 11 の粉末を充てんしたカラムを用いる液体クロマトグラフィーによってエストロジエン 3 種の保持値を求めた。比較のためにナイロン 66 を使用し、アセトンを溶離液として両種のカラムについて、溶出曲線から測定した試料の保持時間及び流速から求めた保持容量を Table 3 に示した。又 3 種のエストロジエンを混合試料としたときの両種カラムによる溶出パターンは Fig. 2 のとおりである。

Table 3 Retention volume of estrogens eluted from hydrophilic and hydrophobic polyamide columns with acetone

Nylon	Retention volume (ml)		
	Estrone	Estradiol	Estriol
66	1.88	2.63	5.51
11	3.26	3.95	2.95

Column size: 600×2.3 (i. d.)mm

Table 3 の結果から、予期のとおり疎水性のより大なナイロン 11 のほうがナイロン 66 よりもエストロン及びエストラジオールの保持値をかなり増大し、これらの移動を遅くすることが示された。この実験結果は先に推察したポリアミドの疎水性部分とエストロジエンとの疎水性相互作用の働きを確認させるものと考えられ、この相互作用はより疎水性のアミド基密度の低いナイロンのほうが顕著になってエストロジエンの移動率を低くする。

又、Table 3 のようにナイロン 66 のカラムでは、単一及び 2 成分系の非水展開溶媒による薄層クロマトグラフィーの場合と同様にエストロン>エストラジオール>エストリオールという移動の序列が得られるのに対して、ナイロン 11 のカラムではエストリオールの保持容量がエストロンよりも小となりエストリオール>エストロン>エストラジオールという移動の序列に変わる。又、Fig. 2 のようにナイロン 66 のカラムでは上記の序列で 3 者を相互分離できるのに対して、ナイロン 11 のカラムではエストリオールとエストロンの保持値が接近しているためにピークが重なって分離しなくなる。このようなエストロンに対するエストリオールの保持値の逆転は、ナイロン 11 による逆相分配クロマトグラフィー的な現象が単一溶媒系のアセトンでも起こることを示すも

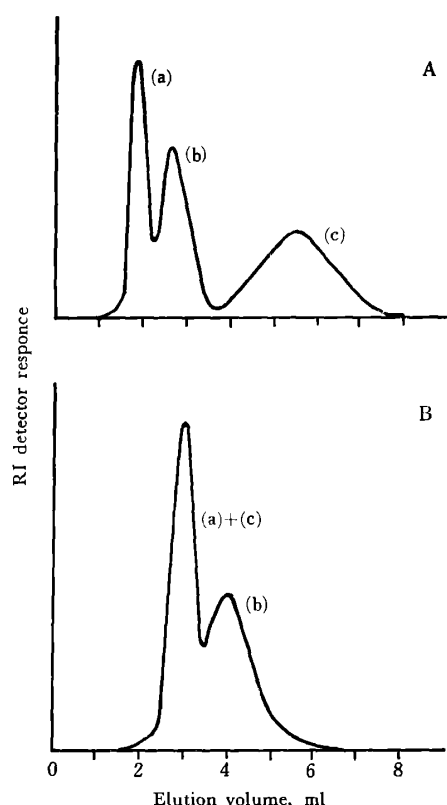


Fig. 2 Liquid chromatographic patterns of a mixture of estrone, estradiol, and estriol by hydrophilic and hydrophobic polyamide
(A) Nylon 66 column, flow rate: 0.43 ml/min (300 psi); (B) Nylon 11 column, flow rate: 0.26 ml/min (600 psi); Column size: 600×2.3 (i. d.)mm; Eluant: Acetone; (a) Estrone; (b) Estradiol; (c) Estriol

のとして注目される。前報²⁾ではナイロン6プレートによる薄層クロマトグラフィーの場合、含水2成分溶媒系で展開するときのみにエストリオールの R_f 値が他の2者よりも高くなることを認めたが、Table 3とFig. 2の結果は疎水性のより大なナイロン11ではアセトンのような非水単一溶媒系の使用によっても、最も親水性のエストリオールの保持値が最小となる。これはHörmannら¹⁷⁾の指摘するようにポリアミド自身が固定相液体のように働き、ナイロンの親水性が小となると移動相であるアセトンに対して相対的に疎水性の固定相として挙動する結果、より親水性の試料とポリアミドとの水素結合形成の傾向よりも、より疎水性の試料とポリアミドとの疎水性相互作用のほうが勝って保持値の逆転をもたらし、逆相分配クロマトグラフィー的な序列になると説明することができる。

以上の実験結果は、ポリアミドと試料との間の水素結合形成能の大小が保持値に及ぼす影響の重なりによって隠されていた疎水性相互作用の寄与を、親(疎)水性の

異なる数種のナイロンを用いて比較検討することによって明らかにしたものと考えられる。

本研究に御懇篤な御指導を賜りました東京薬科大学教授松本 潮先生に謹んで感謝致します。又、御好意にあずかった台湾大学理学院教授王光燦先生、台北医学院教授楊文勳先生、助教陳亮名さんに深謝致します。

なお、本研究は中華民国国家科学委員会の補助により東京薬科大学留学のときから行ったものであり、併せて深謝致します。

文 献

- 1) 徐 型堅：本誌，**20**，1026 (1971)。
- 2) 徐 型堅：同上，**23**，1226 (1974)。
- 3) H. Wagner, L. Hörhammer, K. Macek : *J. Chromatogr.*, **31**, 455 (1967)。
- 4) K. T. Wang, I. S. Y. Wang, A. L. Lin : *J. Chinese Chem. Soc., Ser. II*, **13**, 77 (1966)。
- 5) K. T. Wang, B. Weinstein : "Progress in Thin-Layer Chromatography and Related Methods", Vol. III, Edited by A. Niederwieser, G. Pataki, p. 180 (1972), (Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor)。
- 6) J. W. Copius-Peereboom, H. W. Beekes : *J. Chromatogr.*, **20**, 40 (1965)。
- 7) K. T. Wang, I. S. Y. Wang : *ibid.*, **27**, 318 (1967)。
- 8) K. T. Wang, J. M. K. Huang, I. S. Y. Wang : *ibid.*, **22**, 362 (1966)。
- 9) K. T. Wang, I. S. Y. Wang : *ibid.*, **24**, 458 (1966)。
- 10) J. P. Marais : *ibid.*, **27**, 321 (1967)。
- 11) U. Freimuth, B. Zawta, M. Buchner : *ibid.*, **30**, 607 (1967)。
- 12) 田村善蔵，中嶋暉躬：日本薬学会第89年会講演要旨集，p. 419 (1969)。
- 13) L. S. Bark, R. J. T. Graham : *J. Chromatogr.*, **27**, 131 (1967)。
- 14) R. Neher : *ibid.*, **48**, 7 (1970)。
- 15) O. A. Pickett, Jr. : "Polymer Handbook", Edited by J. Brandrup, E. H. Immergut, p. VI-82 (1966), (Interscience Publishers Inc., New York)。
- 16) 仏性尚道：工業材料，**15**，94 (1967)。
- 17) E. C. Bate-Smith, R. G. Westall : *Biochim. Biophys. Acta*, **4**, 427 (1950)。
- 18) H. Endres, H. Hörmann : *Angew. Chem.*, **75**, 288 (1963)。
- 19) W. Grassmann, H. Hörmann, A. Hartl : *Makromolekulare Chem.*, **21**, 37 (1956)。

☆

Effect of amide group-density of Nylon on polyamide chromatography of estrogens. (Polyamide chromatography of estrogens and its related compounds. III.) Hsing-Chien Hsu (School of Pharmacy, Taipei Medical College, 250, Wu-shin St., Taipei, Taiwan, Republic of China)

The effect of various properties of polyamides on the chromatographic behavior of estrone, estradiol, and estriol has been investigated. Thin-layer plates of Nylon 6, 66, 610, 11, and 12 were prepared by dipping process with polyethylene terephthalate film or glass

plate as supporting materials. The polyethylene terephthalate resulted in a thinner film, and gave better resolution of spots and reproducibility of the R_f values on Nylon 6, 66, and 610.

The three estrogens were developed with protophilic and aprotic solvents on the above polyamide thin-layers. The order of R_f values of estrogens were estrone > estradiol > estriol. With both types of the developing solvents, the R_f values decreased in the order of Nylon 6 > 66 > 610, indicating that hydrophilic or hydrophobic property of the polyamide influences the R_f values. R_m values of the estrogens had a linear relationship with the moisture regain of Nylon 6, 66, and 610 immersed in water or equilibrated under an atmosphere of 60% RH.

Since relatively hydrophobic Nylon 11 and 12 peeled off from the supporting materials, column chromatography was used for Nylon 11 with acetone as an eluting solvent. The Nylon 11 column gave rise to faster elution of estriol than estrone, and the retention volumes of estrone and estradiol were larger than those on Nylon

66.

The fact that more hydrophobic Nylon gave larger retention values was contrary to the tendency expected from hydrogen binding ability of the amide group of polyamide with estrogens. On the basis of these results, not only hydrogen bonding but also the hydrophobic interaction with methylene chain play an important roles in the interaction between the estrogen and the polyamide.

(Received Oct. 21, 1975)

Keywords

Amide group-density in Nylon

Hydrophilic polyamides

Hydrophobic interaction

Hydrophobic polyamides

Migration of estrogens

Polyamide chromatography

排水中微量油分自動分析装置の試作

鈴木 良一， 山口 直治， 松本 竜太郎*

(1975 年 12 月 13 日受理)

排水中の微量油分を、鉱物油、動植物油、及び動植物油が分解して生じた高級脂肪酸の 3 成分に分けて自動分析する装置を開発した。

本装置の原理は、四塩化炭素による油分の溶媒抽出と赤外吸収スペクトル法による定量であるが、自動化のための抽出装置、分離機構その他を考案し、間欠連続自動分析する方式をとった。

本装置によれば、所要時間 23 分で、3 成分を 0.5 ppm の微量まで精度よく分析できる。

1 緒 言

排水中の油分分析法として、現在実施されている n -ヘキサン抽出-重量法¹⁾に代わるものとして、著者らは四塩化炭素抽出-赤外吸収スペクトル法について検討し、微量油分を鉱物油、動植物油及び高級脂肪酸（炭素数 18 程度）の 3 成分に分別定量できることを既に報告²⁾した。

今回は実験室における省力化及び排水口におけるモニタリングシステムの開発という点からこの四塩化炭素抽出-赤外吸収スペクトル法の自動化を検討し、抽出機構、

分離機構、制御機構などを考案し、油分自動分析装置を試作した。

2 装 置

装置の構成を Fig. 1 に示すが、抽出部、測定部、解析部及び制御部に大別できる。

2.1 抽出部

2.1.1 抽出装置 抽出方法としては、(1) 振とう機によるかくはん、(2) 電磁的なスターラー又はプロペラなどによるかくはん、(3) 空気流入による循環を利用したかくはんなどがある。(1)の方法は機械的振動が大きいために赤外分光光度計やその他の装置に悪影響を及ぼ

* 新日本製鉄株式会社基礎研究所：神奈川県川崎市中原区井田 1618