

a double bond and a methyl or isopropyl group. The values of these increments were determined by the least-squares method from the data for C_6 and C_7 hydrocarbons with a six-membered ring and some monoterpene hydrocarbons. The calculated ΔI values for most hydrocarbons agreed with the observed values within ± 5 index units. The possible molecular structures for a observed ΔI value can be estimated by comparison with the calculated values. It was tried to identify pyrolysis products from carvone semi-

carbazone by using ΔI values, whose mass spectra were similar to one another.

(Received May 21, 1979)

Keywords

Gas chromatography
Monocyclic monoterpene hydrocarbons
Retention index

アルミはく薄層クロマトグラフィーにおける 薄層はく作製時の条件

今枝 一男, 大沢 敬子, 白石 文子*[Ⓐ]

(1979年2月24日受理)

表面処理したアルミはくを用い, 薄層クロマトグラフィーを試みてきたが, 本報では, 吸着層を生成させる際の水酸化アルミニウム皮膜形成に及ぼす, 温度と湿度の影響について実験検討した. 薄層作製時の温度と湿度が, 皮膜形成に大きく影響することを見いだした.

得られた薄層はくを用い, アマランス外 27 種類の食品着色料, アゾベンゼン外 11 種類の油溶性色素, キニーネ外 10 種類のアルカロイド, エストラジオール外 4 種類のステロイド, グルコース外 3 種類の糖の分離確認を行い, 良好な結果を得た.

1 緒 言

既報¹⁾において著者らは, 厚さ 40μ のアルミはく上に吸着層を 2 回生成させる方法と, シリカゲル生成処理段階においてアルコールを添加する, 吸着層の改良調製法について報告した. 1 回生成法によるよりも, 更に多孔構造を持つ疎水性のシリカゲル活性面が得られるようになった. 本報では, 薄層作製時皮膜形成に及ぼす温度と湿度の影響について検討した. その結果, 両者が皮膜形成における, 非常に重要な因子であることを新たに見いだした.

得られた薄層はくを用い, 既報¹⁾²⁾と同様にアマランス外 27 種類の食品着色料, アゾベンゼン外 11 種類の油溶性色素, キニーネ外 10 種類のアルカロイド, エストラジオール外 4 種類のステロイド, D(+)-キシロース外 3 種類の糖の分離確認を行った.

2 材料と装置

2.1 アルミはく

厚さ 40μ のアルミはく (福田金属箔粉 K. K. 製)
又, 本薄層はくとの比較展開のために, 市販のシリカゲル薄層板 (メルク社製, アルミプレート) を用いた.

2.2 試料及び試薬

食品着色料: 食品着色料検査用対照試液セット A, B (東京化成工業 K. K.) を用いた.

油溶性色素: Table 4 に示した試料を用いた.

アルカロイド: Table 5 に示した試料を用いた.

ステロイド: Table 6 に示した試料を用いた.

糖: Table 7 に示した試料を用いた.

展開溶媒は, すべて試薬 1 級品を用いた.

3 実験方法

3.1 アルミはく薄層の作製

既報¹⁾と同じ.

* 星薬科大学: 東京都品川区荏原 2-4-41

4 実験と考察

4.1 薄層作製時の温度と湿度の影響

25°C の 2N 水酸化ナトリウム溶液中で 2 回処理した薄層はくを風乾する際、温度については、5°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, (40~50)°C で、湿度については、(40~50)%, 60%, 70%, 80% の条件下で行った。風乾後の薄層はくの厚さを Table 1 に示した。

Table 1 Effect of temperature and humidity on aluminum hydroxide film formation

Temperature (°C)	Humidity			
	(40~50)%	60%	70%	80%
5	—	—	—	63.5 μ
15	49.0 μ	68.0 μ	68.5 μ	69.3 μ
20	55.7 μ	70.1 μ	71.8 μ	71.4 μ
25	55.9 μ	73.6 μ	77.6 μ	77.8 μ
30	67.2 μ	75.3 μ	78.9 μ	82.1 μ
40~50	62.3 μ	—	—	—

その結果 {15°C, (40~50)%} の条件下では、層は非常に薄く生成した皮膜の厚さは片面約 7 μ であった。

又、低温高湿の冷蔵庫内 (5°C, 80%) で作製した場合、灰黒色の比較的硬化したむらのある層が生成した。逆に、高い温度で低湿度の条件下 {(40~50)°C, (40~50)%} でも、厚い皮膜は得られなかった。Table 1 には示さなかったが、最も高温高湿の沸騰水蒸気上で作製したものは 78.9 μ であり、水蒸気の圧力と薄層表面に付着する水滴により不均一な層が生成した。

均一で厚い皮膜は {(25~30)°C, (70~80)%} の条件下において得られ、風乾後の薄層はくの厚さは 82.1 μ であり片面約 25 μ の水酸化アルミニウム皮膜が形成された。この薄層はくを用いて、以下の実験を行った。

4.2 食品着色料の分離確認

4.2.1 許可色素 食品衛生法で食品への使用が許可されているアマランス外 10 種類の水溶性食用色素の 0.1% 水溶液を試料として、数種類の展開溶媒で展開した結果の R_f 値を Table 2 に示した。

キサントレン系色素である、エリスロシン、フロキシン、ローズベンガルは、いずれの展開溶媒でも共通に大きな R_f 値を示した。インジゴカルミンは展開されず、その試料溶液は、長期間放置すると分解して脱色した。

10 cm の展開は、メチルエチルケトン：水 (48 : 2)、酢酸エチル：エタノール：アンモニア (31 : 13 : 6) では (20~30) 分で完了した。特に、メチルエチルケトン：水 (48 : 2) では、キサントレン系色素しか展開されず³⁾、

Table 2 R_f values of water-soluble dyes(I) on surface treated aluminum foil

Sample	Solvent			
	EtOAc 7 C ₅ H ₅ N 3 H ₂ O 1	EtOAc 31 EtOH 13 NH ₃ 6	MEK 48 H ₂ O 2	AmOH 24 EtOH 24 NH ₃ 1
Amaranth	0.06	0.00	0.00	0.00
Erythrosine	0.91	0.94	0.88	0.54
New coccine	0.03	0.00~0.06	0.00	0.00
Phloxine	0.95	0.94	0.70	0.76
Rose Bengal	0.97	0.95	0.74	0.82
Acid Red	0.29	0.85	0.00~0.20	0.35
Tartrazine	0.01	0.03	0.00	0.00
Sunset Yellow FCF	0.03	0.11	0.00	0.00
Fast Green FCF	0.04	0.06	0.00	0.02
Brilliant Blue FCF	0.05	0.38	0.00	0.00~0.09
Indigocarmine	0.00	0.00	0.00	0.00

酢酸エチル：エタノール：アンモニア (31 : 13 : 6) では、キサントレン系色素は溶媒前線付近に集中した。ピリジンや 1-ペンタノールを用いる溶媒は、不快な臭気があり操作上好ましいとは言えないが、スポットの形などから、酢酸エチル：ピリジン：水 (7 : 3 : 1) が最適と考える。吸着層が薄く、試料濃度がうすい (市販の検査用対照試液セットを用いた) ため、スポットの色が不鮮明なものもあり、混合色素の分離確認はできなかった。

丸山⁴⁾らは、食品着色料を薄層スティッククロマトグラフィで分析し、塩化水素、アンモニアを顕色に用いた。この方法に従って展開後の薄層はくを塩化水素にさらすと、フロキシン、ローズベンガルのスポットは消失するため、他の赤色色素との区別ができ、エリスロシン、ファーストグリーン FCF、ブリリアントブルー FCF、インジゴカルミンは、わずかに変色した。

4.2.2 不許可色素 食品への使用が禁止されているボンソー 3 R 外 16 種類の水溶性色素の 0.1% 水溶液を試料として、先の許可色素の項と同様の展開溶媒を用いて展開した結果の R_f 値を Table 3 に示した。

ボンソー 3 R, SX, R は、酢酸エチル：エタノール：アンモニア (24 : 24 : 1) では原点から尾を引いた形で、酢酸エチル：ピリジン：水 (7 : 3 : 1) でも同様に、原点の上方に濃い呈色が見られ、そこからテーリング現象とは逆の形のスポットとなった。それぞれ尾をひいた全体の R_f 値を右側に示した。

1-ペンタノール：エタノール：アンモニア (24 : 24 : 1) では、全体にテーリング傾向を示した。吸着層の厚さとスポット量、スポットの形の関係については、今後更に研究の余地があるが、展開時間やスポットのまとまりから、メチルエチルケトン：水 (48 : 2) が最適と思われる。

Table 3 R_f values of water-soluble dyes(II) on surface treated aluminum foil

Sample	Solvent							
	EtOAc 7 C ₅ H ₅ N 3 H ₂ O 1		EtOAc 31 EtOH 13 NH ₃ 6		MEK 48 H ₂ O 2		AmOH 24 EtOH 24 NH ₃ 1	
Ponceau 3R	0.02~0.11	0.00~0.19	0.00	0.00				
Ponceau SX	0.04~0.16	0.00~0.21	0.00	0.00				
Ponceau R	0.03~0.14	0.00~0.20	0.00	0.00				
Acid Magenta	0.00	0.09	0.05	0.07				
Naphthol Yellow S	0.63	0.56	0.31	0.05				
Orange I	0.95	0.76	0.66	0.47~0.28				
Orange II	0.25	0.78	0.76	0.60~0.37				
Martius Yellow	0.73	0.94	0.89	0.59				
Uranine	0.62	0.24	0.04	0.40~0.28				
Guinea Green B	0.08	0.86	0.07	0.31~0.21				
Brilliant Milling Green	0.04	0.87	0.11	0.33				
Patent Blue	0.14	0.72	0.09	0.53~0.32				
Lionol Blue	0.00	0.00	0.00	0.00				
Azure Blue VX	0.15	0.55	0.07	0.57~0.35				
Eosine	0.86	0.91	0.51	0.61				
Light Green SF, Yellowish	0.00	0.00	0.00	0.00				
Acid Violet 6B	0.24	0.92	0.14	0.15~0.00				

展開後の薄層はくをアンモニアにさらすと、アシッドマゼンダのスポットは消失し、ポンソーSXは桃色からだいたい色に変わるため赤色色素間の区別ができる。又、ナフトールエローS、マーチウスエロー、ギニアグリーンB、ブリリアントミリンググリーン、ライトグリーンSF黄口、アシッドバイオレット6Bは退色する中で、アンモニアの入った展開そう中では発色が弱くなる。オレンジIは、アンモニアガスでだいたい色から桃色に変わり、塩化水素ではだいたい色から赤紫色に変わるため、未変化のオレンジIIとの区別ができる。塩化

水素で、ライトグリーンSF黄口は消失し、緑色系及び青紫色系の色素は変色した。これらの色素の色調変化を考慮に入れて観察すれば、更に明確な確認が容易にできると考える。

4.3 油溶性色素の分離確認

油溶性色素については、藤井ら⁵⁾がシリカゲル薄層板を用いて良好な分離結果を得ている。著者らは、アゾベンゼン外11種類の油溶性色素の0.1%クロロホルム溶液を試料として、数種類の展開溶媒で展開を行った。又、同時に市販品(メルク社製シリカゲル塗布アルミ薄層板)と本薄層はくとの分離状態を比較し R_f 値をTable 4に示した。

本薄層はくを用いた場合、クロロホルムやジクロロエタンなどの脂肪族クロロ炭化水素系の溶媒や酢酸エチルでは、全体にスポットの移動距離が大きく、*p*-ヒドロキシアゾベンゼン以外の試料は、 R_f 値が0.7~0.8付近に分布していていっせい分離は困難であった。特に、クロロホルムと酢酸エチルではスポットが広がる傾向がある。トルエンやベンゼンなどの芳香族炭化水素系の溶媒は、比較的スポットのまとまりはあるが、展開速度がやや小さい。ヘキサンでは、10cmの展開が約15分ほどで完了しスポットもはっきり確認できるが、 R_f 値が全体に小さいため、ヘキサンにベンゼンを混合したところ、4:1のとき良好な結果が得られた。

なお、ヘキサンで展開したとき、アゾベンゼンと*p*-アミノアゾベンゼンにおいて、分解物と思われる副スポットを、それぞれ R_f 値0.25と0.22に認めた。オイルオレンジSSとオイルレッドXOは、一部濃い呈色が

Table 4 R_f values of oil-soluble dyes on surface treated aluminum foil

Sample	Solvent												
	C ₆ H ₅ CH ₃		C ₆ H ₆		CHCl ₃		C ₂ H ₄ Cl ₂		EtOAc		Hex.		Hex. 4 C ₆ H ₆ 1
	†	††	†	††	†	††	†	††	†	††	†	††	†
Azobenzene	0.51	0.59 0.19	0.55	0.57 0.21	0.76	0.68 0.44	0.65	0.64 0.33	0.74	0.61	0.25 0.06	0.10	0.11
<i>p</i> -Aminoazobenzene	0.54	0.38 0.12	0.66	0.41 0.15	0.73	0.29	0.67	0.32	0.67	0.55	0.22 0.05	0.00	0.10
Butter Yellow	0.75	0.35	0.83	0.40	0.77	0.59	0.83	0.54	0.76	0.59	0.24	0.00	0.51
<i>p</i> -Methoxyazobenzene	0.69	0.48	0.67	0.50	0.81	0.60	0.85	0.60	0.70	0.61	0.43	0.02	0.50
<i>p</i> -Hydroxyazobenzene	0.16	0.54	0.26	0.55	0.44	0.65	0.32	0.17	0.43	0.58	0.02	0.00	0.04
Oil-Yellow AB	0.74	0.49	0.85	0.50	0.75	0.61	0.81	0.61	0.71	0.61	0.26	0.01	0.56
Oil-Yellow OB	0.71	0.53	0.79	0.53	0.81	0.63	0.80	0.62	0.69	0.58	0.21	0.02	0.46
Sudan I	0.64	0.29	0.63	0.37	0.83	0.55	0.77	0.46	0.70	0.60	0.17	0.01	0.39
Oil Orange SS	0.61	0.26	0.70	0.34	0.79	0.55	0.79	0.46	0.76	0.61	0.08	0.01	0.22
Oil-Red XO	0.59	0.34 0.29	0.79	0.44 0.37	0.82	0.60 0.56	0.69	0.54 0.46	0.77	0.61	0.08	0.01	0.27
Sudan III	0.55	0.23	0.69	0.32	0.84	0.55	0.78	0.42	0.81	0.61	0.03	0.00	0.07
Sudan IV	0.61	0.24	0.78	0.33	0.83	0.59	0.79	0.48	0.72	0.61	0.02	0.00	0.04

† Al thin-layer-foil; †† Silicagel plate (Merck)

みられ、そこから逆に尾を引いた形となり、オイルレッド XO では、濃い部分が桃色、尾の部分がだいたい色であった。

市販品の場合、クロロホルムやジクロロエタン、酢酸エチルで本薄層はくの場合と同様に、比較的大きな R_f 値を示している。ヘキサンでは、アゾベンゼンがわずかに移動しただけで、他のスポットはほとんど原点である。本薄層はくの場合には、移動距離は小さいがヘキサンでも展開される。又、アゾベンゼンと *p*-アミノアゾベンゼンにおいては、同様に分解物と思われる副スポットを認めた。オイルレッド XO では2個のスポットが現れ、本薄層はくの場合とは逆で、 R_f 値の小さいスポットのほうがだいたい色で、大きいほうが桃色であった。市販の薄層板は、いずれの溶媒を用いた場合にも、 R_f 値は本薄層はくの場合よりも小さくなっている。

神蔵⁶⁾が、オイルオレンジ SS とオイルレッド XO の展開剤について、酢酸イソペンチル：ヘキサン (15:100) を報告しているが、本薄層はくの場合、両者の分離はベンゼン及びジクロロエタンで可能であった。又、オイルエロー AB 及び OB の両者も、ヘキサン：ベンゼン (4:1) を用いて分離できた。

混合色素において、アゾベンゼン、スダン III、オイルオレンジ SS の組み合わせのとき、アゾベンゼンのスポットが確認できず、代わりに R_f 値 0.83 付近に他の黄色スポットが確認できた。そこで、それぞれ2種類ずつの色素を組み合わせで展開した。その結果、アゾベンゼンとスダン III、アゾベンゼンとオイルオレンジ SS の組み合わせのとき、いずれもアゾベンゼンのスポットは確認できず、代わりに R_f 値 0.83 に他のスポットを確認した。すなわち、混合によりアゾベンゼンに分解物が結合して展開されたためと考えられる。

4.4 アルカロイドの分離確認

キニーネ外 10 種類のアルカロイドを数種類の展開溶媒で展開したときの R_f 値を Table 5 に示した。

すべての試料がヨウ素蒸気で確認でき、キニーネ、レセルピン、塩化ベルベリンは、紫外線下でけい光としても確認できる⁷⁾。クロロホルムとシクロヘキサン：クロロホルム (3:7) では、塩酸パパベリンの R_f 値がやや大きいだけで他の試料は R_f 値が小さく、スポットは原点付近に集中している。この中では、クロロホルム：アセトン：ジエチルアミン (5:4:1)、ベンゼン：酢酸エチル：ジエチルアミン (7:2:1) が、分離再現性も良く適当な溶媒と考える。しかし、ジエチルアミンの入った溶媒は、展開後すぐヨウ素蒸気にさらすと、薄層表面全

Table 5 R_f values of alkaloids on surface treated aluminum foil

Sample	Solvent				
	CHCl ₃	C ₆ H ₁₂ 3 CHCl ₃ 7	C ₆ H ₁₂ 9 Et ₂ NH 1	CHCl ₃ 5 Me ₂ CO 4 Et ₂ NH 1	C ₆ H ₆ 7 EtOAc 2 Et ₂ NH 1
Quinine	0.02	0.00	0.12	0.44	0.58
Atropine H ₂ SO ₄	0.03	0.00	0.19	0.59	0.70
Cinchonine	0.04	0.02	0.13	0.51	0.60
Pilocarpine HCl	0.20	0.06	0.00	0.76	0.30
Brucine	0.11	0.06	0.02	0.54	0.44
Strychnine nitrate	0.07	0.03	0.15	0.60	0.52
Reserpine	0.16	0.12	0.06	0.83	0.79
Papaverine HCl	0.43	0.38	0.17	0.65	0.79
Berberine chloride	0.00	0.00	0.24	0.40	0.42
Matrine	0.11	0.10	0.44	0.82	0.67
Theophylline	0.07	0.01	0.00	0.10	0.06

体が黄かっ色に呈色するため、やや長く放置し完全に溶媒を蒸発させてからでないと確認できない不都合がある。塩化ベルベリンは、テーリング傾向がある。テオフィリンとマトリンは発色が非常に弱いため、スポット量を多くし長くヨウ素蒸気にさらして確認した。

他の呈色試薬として、塩化白金酸ヨウ化カリウム試薬を用いたところ、薄層上では、ほとんど淡紫色の同様な発色なため、あまり適当でない。酸塩基指示薬であるブロモクレゾールグリーンを用いると、レセルピンと塩化ベルベリンが黄色に呈色する外は、水色から灰色に呈色するが、薄層表面も薄く青く呈色するため、スポットの確認はやや困難であった。塩酸酸性ドラージェンドルフ試薬を用いると、わずかに表面が腐食される欠点はあるが呈色は鮮明であった。

4.5 ステロイドの分離確認

薄層クロマトグラフィーによるステロイドの分析については、原ら^{8)~10)}により系統的な分析結果が報告されている。著者らは、ステロイドホルモンとしてエストラジオール、テストステロン、コルチゾン、ステロールとしてコレステロール、胆汁ゅう酸としてデソキシコール酸の 0.1% エタノール溶液を試料とし、数種類の展

Table 6 R_f values of steroids on surface treated aluminum foil

Sample	Solvent				
	CHCl ₃ 9 EtOAc 1	Cy-Hex. 1 EtOAc 1	C ₆ H ₆ 8 Me ₂ CO 2	CHCl ₃ 19 Me ₂ CO 6	<i>i</i> -PrOH 1 C ₆ H ₆ 1
Estradiol	0.03	0.05	0.07	0.13	0.63
Testosterone	0.68	0.73	0.67	0.83	0.77
Cortisone	0.04	0.06	0.15	0.29	0.53
Cholesterol	0.79	0.90	0.92	0.83	0.85
Desoxycholic acid	0.76	0.79	0.76	0.85	0.79

Table 7 R_f values of sugars on surface treated aluminum foil

Sample	Solvent						
	EtOAc 3 65% i-PrOH 2	BuOH 4 Me ₂ CO 5 H ₂ O 1	H ₂ O-satd. BuOH 4 CH ₃ COOH 1	C ₅ H ₅ N 9 EtOAc 9 CH ₃ COOH 2 H ₂ O 5	BuOH 23 C ₅ H ₅ N 15 H ₂ O 12	MEK 3 CH ₃ COOH 1 H ₂ O 1	
D(-)-Ribose	0.20	0.19	0.23	0.30	0.42	0.40	
D(+)-Xylose	0.15	0.23	0.25	0.27	0.45	0.42	
Glucose	0.07	0.11	0.18	0.22	0.27	0.33	
Sucrose	0.15	0.10	0.14	0.20	0.24	0.35	

開溶媒で展開したときの R_f 値を Table 6 に示した。

顕色には、硫酸やクロソルホン酸-酢酸が広く用いられ、特有の発色の色調が報告されている¹¹⁾。しかし、クロソルホン酸などは取り扱いに注意を要するため、著者らは最も手軽なヨウ素蒸気を確認に用いた。

その他、10% リンモリブデン酸-エタノール溶液を噴霧後、約 100°C で 10 分間加熱すると、エストラジオール、コルチゾン、コレステロール、デスオキシコール酸が青紫色のスポットとして確認できたが、背景も薄く同系色に着色するため、あまり適当でなかった。

エストラジオールとコルチゾンは、いずれの展開溶媒でも比較的 R_f 値が類似しており、テストステロン、コレステロール、デスオキシコール酸は、大きな R_f 値で類似している。エストラジオールとコルチゾンの分離には、クロロホルム：アセトン (19:6) が最適と考えるが、他の三者の R_f 値がほぼ一致しているため、いっせいで分離には不適當である。中でもベンゼン：アセトン (8:2) は再現性も良く、良好な分離結果が得られた。

4.6 糖類の分離確認

グルコース、D(+)-キシロース、D(-)-リボース、サッカロースの 0.1% 水溶液を試料として、数種類の展開溶媒で展開した結果の R_f 値を Table 7 に示した。

発色には、ナフトレゾルシン-リン酸試薬¹²⁾を用いた。噴霧後、約 100°C で 10 分間加熱すると、淡赤紫色の背景に特異な呈色を示した。すなわち、アルドースであるグルコース、キシロース、リボースは青紫色に、サッカロースは黄かっ色に呈色した。更に高温 (約 500°C) の炉上にかざすと、グルコース、キシロース、リボースが紫かっ色に、サッカロースが茶かっ色に直ちに確認できた。

その他、酢酸ナトリウムを用いたキーゼルグールの薄層の場合に使われるアニスアルデヒド硫酸試薬¹³⁾を噴霧し約 100°C に加熱すると、ろ紙上では約 10 分後にサッカロースが鮮明な灰緑色、キシロースとリボースが淡灰緑色に呈色したが、グルコースは確認できなかつ

た。しかし、本薄層はくの場合炉上にかざすと、数秒で茶かっ色の類似した色調のスポットとしてすべて確認できた。このことは、本薄層はくは熱伝導度が良く耐熱性にも優れているため、ろ紙よりも反応が迅速に進むためと考えられる。

酢酸エチル：65% 2-プロパノール (3:2) では溶媒上昇速度が非常に小さく、展開に (30~40) 分を要するが、スポットのまとまりは良かった。ブタノール：アセトン：水 (4:5:1)、水飽和ブタノール：酢酸 (4:1)、メチルエチルケトン：酢酸：水 (3:1:1) では、展開は短時間で完了するがスポットがやや広がる傾向がある。ピリジンの入った溶媒は、非常に再現性良好であり、スポットのまとまりもある。中でも、ブタノール：ピリジン：水 (23:15:12)、水飽和ブタノール：酢酸 (4:1) が適当な溶媒と考える。

5 総 括

薄層作製時の温度と湿度が、水酸化アルミニウム皮膜形成に大きく影響する。温度と湿度のどちらか一方の因子が欠けていても厚い皮膜は形成されず、(25~30)°C、(70~80)% のとき、均一で厚い皮膜が形成されることが分かった。温度と湿度とを調整することにより既報のものより性能の良いものが得られたが、理論的な裏付けについては又別の実験を行っている。

最後に、本研究に協力された本学二ノ宮克実氏、丸山都嬢に深謝します。

(1978年10月、日本分析化学会)
第27年会において一部発表)

文 献

- 1) 今枝一男, 大沢敬子, 白石文子: 分化, **28**, 217 (1979).
- 2) 今枝一男, 大沢敬子, 白石文子: 分化, **27**, 510 (1978).
- 3) 神蔵美枝子: 食衛誌, **7**, 338 (1966).
- 4) 丸山幸三, 川鍋康治: 食衛誌, **15**, 226 (1974).
- 5) 藤井清次, 神蔵美枝子: 食衛誌, **4**, 96 (1963).
- 6) 神蔵美枝子: 食衛誌, **7**, 45 (1966).
- 7) 古谷 力: "薄層クロマトグラフィー・基礎と応

- 用”, p. 102 (1974), (南山堂).
- 8) S. Hara, M. Miyaki : *Chem. Pharm. Bull.*, **15**, 1032 (1967).
 - 9) S. Hara, K. Mibe : *Chem. Pharm. Bull.*, **15**, 1036 (1967).
 - 10) 原 昭二 : 日化, **86**, 1344 (1965).
 - 11) 原 昭二 : 分化, **12**, 202 (1963).
 - 12) 糸川秀治 : 分化, **19**, 1598 (1970).
 - 13) E. Stahl, U. Kaltenbach : *J. Chromatogr.*, **5**, 351 (1961).

☆

Condition for preparation of aluminum hydroxide film on aluminum foil for thin-layer chromatography. Kazuo IMAEDA, Keiko OHSAWA and Fumiko SHIRAIISHI (Hoshi College of Pharmacy, 2-4-41, Ebara, Shinagawa-ku, Tokyo)

Previously we reported an improved method of preparing an adsorbent layer for aluminum foil thin-layer chromatography. The present experiment was carried out to determine the optimum temperature and humidity for preparation of aluminum hydroxide

film. Aluminum foil (40 μ in thickness) was treated twice with 2N NaOH solution and air-dried at temperatures of 5°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C and (40~50)°C and humidity of (40~50)%, 60%, 70% and 80%. The thickest uniform aluminum film was obtained at temperatures of (25~30)°C and humidity of (70~80)%. Almost film was not formed at the lower temperatures and lower humidity, and a film with most suitable thickness obtained only when the temperature and humidity were at both their optima. Water-soluble dyes (Amaranth etc.), oil-soluble dyes (Azobenzene etc.), alkaloids (Quinine etc.), steroids (Estradiol etc.) and sugars {D(+)-xylose etc.} were satisfactorily separated with this foil.

(Received Feb. 24, 1979)

Keywords

Surface treated aluminum foil

Thin-layer chromatography

VIB 族元素の水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) への共沈殿山崎 秀夫, 合田 四郎[®], 西川 泰治*

(1979 年 8 月 3 日受理)

種々の塩類共存下における水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) に対するクロム(III), (VI), モリブデン(VI), タングステン(VI) の共沈挙動を検討した。クロム(III) は種々の無機塩が共存する溶液から pH 5~9 で定量的に共沈するが, 有機酸共存下では影響を受ける。クロム(VI) は pH 5~6 で最大共沈率を示し, 塩基性溶液で共沈率は急激に減少した。アルミニウム(III), 鉄(III) イオンに対する配位能の大きい陰イオンほどクロム(VI) の共沈率を低下させた。クロム酸, モリブデン酸, タングステン酸の pK 値と共沈挙動から, これら金属水酸化物に共沈する VIB 族オキソ酸イオン種は HMO_4^- 形イオンであると推定した。水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) の各種 pH におけるゼータ電位を測定し, VIB 族オキソ酸イオンの共沈が水酸化物表面の荷電に基づく共沈よりもむしろ錯形成による共沈の可能性の大きいことを見いだした。

1 緒 言

水中における微量元素の溶存状態と固相への分配を明らかにすることは分析化学的, 地球化学的立場から極めて重要である。特にオキソ酸イオンの水溶液中における溶存状態, 液相-固相の分配については分析化学的, 錯体化学的に多数の研究が行われている^{1)~14)}。

一般に, 周期表 VIB 族元素は天然水中でクロム(III),

* 近畿大学理工学部: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

(VI), モリブデン(VI), タングステン(VI) として存在することが指摘されている。天然水中でクロム(III) は種々のヒドロキソ錯体又は有機錯体を形成していると考えられている^{15)~17)}。一方, 天然水中で VIB 族オキソ酸イオンは HMO_4^- 又は MO_4^{2-} として存在することが認められている。

これら元素の天然水中における存在量は極めて少なく, 従って, その分離濃縮法として水酸化アルミニウム, 水酸化鉄(III) を担体とする共沈濃縮法がしばしば