

The calibration curve was linear in the range of about $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7}$ mol/l $\{(1.8 \sim 0.1) \mu\text{g/ml}\}$ of IAA.

(Received May 1, 1975)

Keywords

Fluorometric determination

Formaldehyde

Indole-3-acetic acid

アピゲニン-アルミニウム錯体のアルコール水溶液中における二、三の性質

阿部修治, 疋田彰夫, 星野敏雄*

(1975年4月16日受理)

1 緒言

Nowicka-Jankowska らは¹⁾, アピゲニン (5, 7, 4'-トリヒドロキシフラボン) が希土類材料中の微量アルミニウムの吸光度定量試薬として, 優れた選択性を持ち, 金属セリウム中の微量アルミニウムの定量への応用例を報告しているが, 実験操作諸条件などを詳細に検討するに至っていない。

本研究では, アピゲニン-アルミニウム錯体の紫外・可視吸収スペクトルに対する溶媒としてのアルコールの種類の影響と, 緩衝液としての酢酸-酢酸ナトリウム水溶液の影響とを検討したうえで, 同錯体の吸収極大波長と最適 pH 値とを決定し, 錯体組成並びにモル吸光係数の測定を行った。

2 実験及び結果

2.1 装置及び試薬

吸光度測定には日立製 EPU-2A 型光電分光光度計を使用し, セルは光路長 10 mm の石英セル (スペクトルの測定) とガラスセル (波長 388 nm での測定) を用いた。pH の測定には電気化学計器製 HG-II 型 pH メーターを使用した。

アピゲニン (Aldrich Chemical Co. 製) とエタノール (99%, 1 級) 以外の試薬は特級品を用いた。アルミニウム試料溶液は, 新鮮な無水塩化アルミニウムをひよ

う取し, 蒸留水に溶解し, 一定容積にうすめて調製した。

2.2 実験操作

吸光度と pH の測定は, すべてアピゲニン-アルコール溶液と試薬水溶液又は水との等容混合溶液を用いて, 室温で行った。pH 値は, pH メーターの指示値をそのまま記載した。

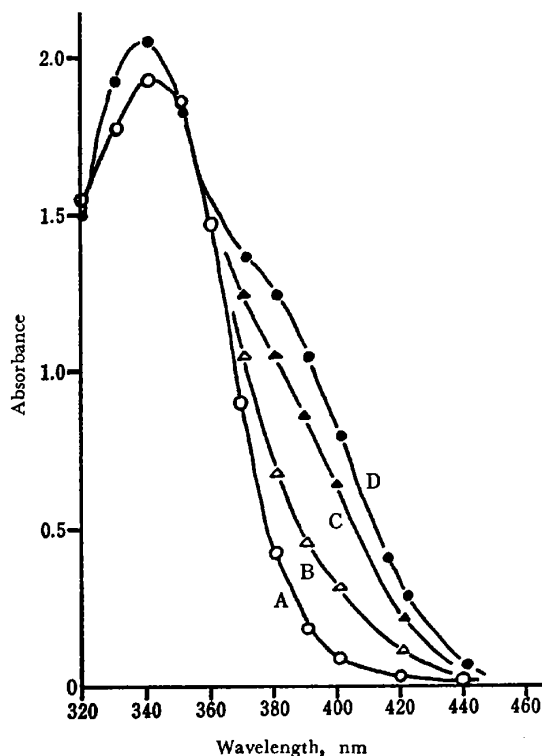


Fig. 1 Absorption spectra of apigenin and its aluminum complex

A: Apigenin (2×10^{-4} M in methanol): water=1:1 in volume (pH: 6); B: Apigenin (2×10^{-4} M in methanol): Al^{3+} (4×10^{-4} M in water): acetate-buffer (pH: 4.2)=2:1:1 in volume; C: Apigenin (2×10^{-4} M in ethanol): Al^{3+} (2×10^{-4} M in water)=1:1 in volume (pH: 4); D: Apigenin (2×10^{-4} M in methanol): Al^{3+} (2×10^{-4} M in water)=1:1 in volume (pH: 4)

2.3 アルコールと緩衝液の影響

Porter らは²⁾, 含水アルコール中では無水アルコール中に比べ, アルミニウム-フラボン錯体の形成が抑制され, その作用はメタノール, エタノール, 1-プロパノールの順に大きいと報告しているが, アピゲニン-アルミニウム錯体の場合もこの効果が明りょうである (Fig. 1 の曲線 D-C)。

又, Dev らによれば³⁾, 5-ヒドロキシフラボンによるウラニルイオンの吸光度定量に, 酢酸イオン, リン酸イオン, 硫酸イオン, 酒石酸イオン, シュウ酸イオン,

* 東京農工大学工学部工業化学科: 東京都小金井市中町 2-24-16

クエン酸イオンなどが妨害するが、アピゲニン-アルミニウム錯体の場合も、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液の添加により、その吸光度が減少した(曲線 D-B)。メタノールの代わりにエタノールを用いた場合も同様で、その場合の吸収曲線は、曲線 A と B の間に描かれた。

上記の結果により、下記の実験ではすべて、アルコールとしてメタノールを用い、pH 調節には塩酸と水酸化ナトリウムの希薄水溶液を用いた。

2.4 吸収極大波長

曲線 D, C, B から曲線 A を差し引くと、いずれも 388 nm に極大をもつ吸収スペクトルとなった。

2.5 最適 pH 値

Fig. 2 に示したように、388nm でのアピゲニン-アルミニウム混合液の吸光度は pH 5.1 で極大値を示した。pH 6 以上での吸光度の増大は、アピゲニンの 7 位の水酸基の解離に伴う現象である⁴⁾。pH 2 付近では、沈殿が生成した。ちなみに Katyal らは⁵⁾、クリシン (5, 7-ジヒドロキシフラボン)-トリウム錯体のアルコール水溶液の吸光度 (380nm) が、pH 2.8 で鋭い極大値を示

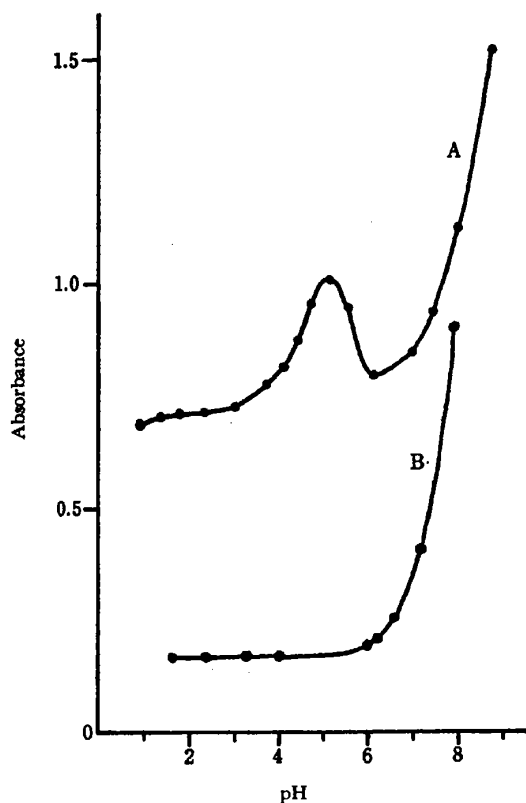


Fig. 2 Variation of absorbance with pH at 388nm

A : Apigenin (2×10^{-4} M in methanol) : Al^{3+} (2×10^{-4} M in water) = 1 : 1 in volume; B : Apigenin (2×10^{-4} M in methanol) : water = 1 : 1 in volume; Reference—methanol : water = 1 : 1 in volume

すことを報告している。

2.6 錯体組成

Job の連続変化法による測定結果を Fig. 3 に示した。388nm に吸収極大をもつ錯体種の組成は、pH 5.1 で AlL_2 (L : アピゲニン) と考えられる。

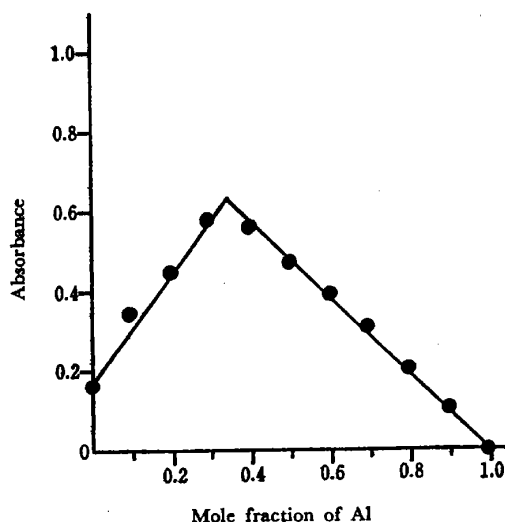


Fig. 3 Determination of composition of the complex by continuous variation method

pH : 5.1; Wavelength : 388 nm; Total concentration : 1.00×10^{-4} M; Reference—methanol : water = 1 : 1 in volume

2.7 モル吸光係数

10^{-3} M アピゲニン-メタノール溶液とアルミニウム水溶液の等容混合溶液の吸光度は、波長 388nm, pH 5.1 で、水溶液中のアルミニウム濃度が $2 \mu\text{g/ml}$ までベール則に従った。メタノールと水の相互溶解による体積縮小(室温で $1/1.03^6$)を無視すると、この検量線から、錯体の“見掛けのモル吸光係数”として、23800 が得られた。

吸光度測定の対照液に、 10^{-3} M アピゲニン-メタノール溶液と水との等容混合溶液を用いているので、錯形成が、大過剰のアピゲニンにより完全に進行していると仮定すると、次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} (\text{錯体のモル吸光係数}) &= (\text{見掛けのモル吸光係数}) \\ &+ 2 \times (\text{アピゲニンのモル吸光係数}) \end{aligned}$$

アピゲニンのモル吸光係数 (388nm, pH 5.1) の実測値は 1700 であるから、錯体のモル吸光係数は上式により、27200 となる。

更に、前記のメタノールと水の相互溶解による体積縮小に対する補正を行うと、アルミニウム-アピゲニン錯

体のモル吸光係数 (388nm, pH 5.1) は, 26400 となる.

pH. (Fig. 2)

(Received Apr. 16, 1975)

2.8 錯体の安定性

錯体の吸光度は, 2.7 に述べた条件下では, 室温で 24 時間放置しても変化しなかった.

本研究の結果, アルミニウム-アピゲニン 錯体の吸光度は, メタノール水溶液の pH により鋭敏に変化することが判明した. この点が, 本法の最大の欠点であろう.

(1975 年 4 月, 日本化学会第 32 春季年会で発表)

文 献

- 1) T. Nowicka-Jankowska, J. Minczewski : *Chem. Anal. (Warsaw)*, **10**, 129 (1965).
- 2) L. J. Porter, K. R. Markham : *Phytochem.*, **9**, 1363 (1970).
- 3) B. Dev, B. D. Jain : *Z. Anal. Chem.*, **196**, 178 (1963).
- 4) 阿部修治ほか : 日本化学会第 30 春季年会講演要旨集, II, p. 775 (1974).
- 5) M. Katyal, R. P. Singh : *Proc. Indian Acad. Sci.*, **56A**, 125 (1962).
- 6) 日本化学会編 : “化学便覧・基礎篇”, II, p. 461 (1966), (丸善).

☆

Some characteristics of apigenin-aluminum complex in alcohol-water solutions. Shuhji ABE, Akio HIKITA and Toshio HOSHINO (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16, Naka-machi, Koganei-shi, Tokyo)

Basic studies were made of the spectrophotometric determination of aluminum using apigenin (5, 7, 4'-trihydroxyflavone), which had been proposed as a possible reagent by Nowicka-Jankowska et al. {*Chem. Anal. (Warsaw)*, **10**, 129 (1965)}. Experimental emphases were put on the measurements of the maximum absorption wavelength, the optimum pH-value, the molar composition, the molar absorptivity and the stability of apigenin-aluminum complex in 50% (v/v) alcoholic medium.

Preceding experiments confirmed that ethanol was unsuitable as a solvent for the complex formation, and revealed also that the acetate-buffer-solution interfered (Fig. 1). The following results were thus obtained in 50% (v/v) methanolic media, the pH of which was adjusted with a dilute sodium hydroxide solution or with dilute hydrochloric acid;

- (1) the maximum absorption wavelength; 388 nm
- (2) the optimum pH value; 5.1 (Fig. 2)
- (3) the molar composition; Al(apigenin)₂ (Fig. 3)
- (4) the molar absorptivity; 26400 (388 nm, pH 5.1)
- (5) the stability of the complex; No change of absorbance was observed even on keeping it for 24 hours at room temperature.
- (6) The disadvantage of this reagent is the sensitive dependence of the absorbance of the complex on

Keywords

Aluminum-apigenin complex

Spectrophotometry

水溶液中の有機酸抽出条件の検討*

岩瀬 広, 杉山妙子**

(1974 年 12 月 13 日受理)

1 緒 言

既に水溶液中の有機酸の測定法としてソックスレー抽出装置を用いてエーテルで 90 時間抽出¹⁾²⁾してから分析した報告はあるが, 詳細な抽出時間の検討及び抽出率については報告されていない. 既報³⁾において著者らは不揮発性有機酸を分析する際の分析条件について検討したが, 本報では水溶液中の揮発性及び不揮発性有機酸を液-液型ソックスレー抽出装置を用いてエーテルで抽出し, 各有機酸の抽出時間, 抽出率及びエーテル抽出液の処理法について報告する.

2 試薬, 装置及び器具

2.1 試 薬

エチルエーテル, メタノール及び無水硫酸ナトリウム : 試薬特級品.

有機酸及び有機酸メチルエステル : 試薬特級品.

3N 硫酸 : 試薬特級品を用いて調製した.

2.2 装置及び器具

ガスクロマトグラフ : Hewlett-Packard 402 型, 水素炎イオン化検出器.

ソックスレー抽出装置 : 液-液抽出用⁴⁾.

3 実験操作法

3.1 ガスクロマトグラフィ

ガスクロマトグラフの操作条件を Table 1 に示す.

* ガスクロマトグラフィによる有機酸の定量 (第 2 報). 前報は岩瀬 広, 木村敏子, 杉山妙子 : 本誌, **24**, 272 (1975)

** 味の素中央研究所 : 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1-1