Table II Determination of scopolamine in reaction mixtures

Synthetic method	Reaction time (days)	Sample take (mg)	Amount of scop. found (mg)	Survival rate (%)
A method ¹⁾	1	198.6	55.5	51.5
	2	221.5	19.2	16.0
	3	653.3	36.9	10.4
	4	721.3	39.4	10.1
	5	748.3	43.1	10.6
B method ²⁾	1	256.7	62.5	63.1
	2	276.2	28.6	26.8
	3	708.5	39.5	14.5
	4	798.2	37.0	12.0
	5	1127.6	52.7	12.1

ンを測定するためには、なおふじゅうぶんで紫外吸収法⁵⁾、ガスクロマトグラフ法⁶⁾による以外になかった。

終わりに、ご助言、ご校閲をいただきました国立衛生試験所薬品部柴崎利雄室長、また本研究の発表を許可されました伊藤安夫社長、松村十郎工場長に深謝します。

文 献

- 1) 足立亀久夫：特許公告，No. 4079 (1967)。
- 2) フラントツ，アディックス：特許公告，No. 6183 (1953)。
- 3) R. S. Browning, S. E. Wiberley, F. C. Nachod: *Anal. Chem.*, **27**, 8 (1955)。
- 4) 南川伝憲：薬誌，投稿中。
- 5) 南川伝憲，山岸法明：未発表。
- 6) 南川伝憲，山田絹代：未発表。

☆

Determination of scopolamine by infrared absorption spectroscopy. (Analysis of tropan alkaloids. II.) Tsutanori MINAMIKAWA and Noriaki YAMAGISHI (Hokuriku Pharmaceutical Co., Ltd., Inokuchi, Katsuyama-shi, Fukui-ken)

To determine the residual percentage of material scopolamine in the preparation of *n*-butyl scopolamine bromide, a method by infrared absorption was examined.

An aliquot of the reaction product was made acidic with 1 *N* hydrochloric acid and shaken with carbon tetrachloride. The aqueous layer was then made alkaline with ammonia. It was then extracted with an equi-volume mixture of chloroform and carbon tetrachloride, and the extract was evaporated to dryness under reduced pressure. The residue was taken up and made up to volume with carbon tetrachloride and filtered through absorbent cotton. The infrared absorption was measured by using a 0.5 mm KRS-5 cell against carbon tetrachloride employing 1720 cm⁻¹ as the key band. The minimum detecting sensitivity (S/N=2) was 0.1 mg/ml.

(Received Mar. 13, 1970)

けい光 X 線分析装置による X 線回折分析

米 田 実*

(1970 年 4 月 6 日受理)

1 緒 言

けい光 X 線分光計と X 線回折計とは非常に類似した点を持っているため、けい光-回折共用型が市販されているが、共用型でないけい光 X 線専用装置を X 線回折分析に使用する場合には、X 線管球を試料の位置に移動し、分光結晶のかわりに試料をそう入すればよい。しかしけい光 X 線専用装置の構造上、このように改造することは非常な困難が予想され、簡単に X 線回折分析が行なえそうもない。そこで著者は結晶モノクロメーターの考え方を基に、試料の位置に純金属、分光結晶の位置に試料をそう入し、純金属板から放射されるけい光 X 線を試料に照射する構成によって X 線回折分析を試みた。

この方法では、純金属板から放射されるけい光 X 線を回折法の線源として使用するため、じゅうぶんな回折 X 線強度が得られるかどうか重要なポイントになるが、ほぼ満足できる結果が得られたので報告する。

2 装置および材料

けい光 X 線装置として、理学電機社製けい光 X 線分析装置 IKF-III 型を使用した。

純金属板には、純銅板、クロームメッキ板を用いた。

試料ホルダーはアルミニウム板を分光結晶と同じ大きさに切断し、適当な大きさにくりぬき試料を詰めれるようにした。

3 実験結果

3.1 回折分析の可能性

酸化カルシウム、炭酸カルシウム、および水晶の回折角度と強度を測定し、ASTM のデータと比較したところ、Table II, III, IV に示すように、よく一致した結果が得られた。ただ、強度比は、本法のほうが若干低めに出る傾向があるが、装置の特性として知っておけば、物質の同定に支障はない。

本法の測定条件を Table I に示す。

* 日本重化学工業株式会社高岡工業所：富山県高岡市吉久 1 丁目

Fig. 1 Diffraction peaks of the mixture of CaCO_3 and CaF_2

(1) CaCO_3 87.5%, CaF_2 12.5%; (2) CaCO_3 50%, CaF_2 50%;
 (3) CaCO_3 12.5%, CaF_2 87.5%; (4) CaCO_3 6.25%, CaF_2 93.75%

Table I Operating conditions

X-Ray tube	50 kV, 30 mA
Detector	S. C.
Count full scale	400 cps
Time const.	4 sec
Scanning speed	1°/min
Chart speed	20 mm/min
Filter	—
Slit	0.45 mm
Path	Vac.

Table II d spacings and intensity ratios of CaO

Data of ASTM		Data of proposed method	
d	I/I_1	d	I/I_1
2.76	0.40	2.79	0.30
2.39	1.00	2.42	1.00
1.69	0.63	1.70	0.59

Table III d spacings and intensity ratios of CaCO_3

Data of ASTM		Data of proposed method	
d	I/I_1	d	I/I_1
3.86	0.08	3.87	0.09
3.04	1.00	3.06	1.00
2.49	0.20	2.50	0.13
2.28	0.24	2.29	0.20
2.09	0.20	2.10	0.17
1.92	0.32	1.92	0.24
1.87	0.24	1.88	0.24
1.60	0.16	1.60	0.13

3.2 検出限界

炭酸カルシウムとフッ化カルシウムをいろいろな割合に混合し、検出限界を調べた。その結果を Fig. 1 に示す。

Table IV d spacings and intensity ratios of quartz

Data of ASTM		Data of proposed method	
d	I/I_1	d	I/I_1
4.25	0.25	4.29	0.16
3.35	1.00	3.34	1.00
2.45	0.15	2.45	0.06
2.29	0.10	2.28	0.05
2.23	0.06	2.23	0.02
2.12	0.09	2.12	0.03
1.97	0.08	1.98	0.02
1.82	0.25	1.81	0.19
1.66	0.08	1.67	0.06
1.54	0.20	1.54	0.16
1.45	0.02	1.45	0.02
1.375	0.25	1.372	0.20

す。Fig. 1 より炭酸カルシウム、フッ化カルシウムの検出下限は約 10% である。またマンガン鉱石を定性分析した結果 58% 三酸化マンガンでは 88 cps, 67% 二酸化マンガンで 88 cps を得た。5 cps あればピークとして認められるので三酸化マンガン、二酸化マンガンはもっと低含有量のものまで検出できる。

実用上の検出下限は結晶度によっても異なるが、Fig. 2 より 10~20% であると考えてよい。

3.3 分解能

水晶の 5 重線の分離を Fig. 3 に示す。また Fig. 1 の各ピークの半値幅は約 0.4 度である。

4 結 言

けい光 X 線装置を何の改造も加えることなく回折装置として使用できた。その検出下限は 10~20% である。

Fig. 2 Relations between content and intensity

(1) The first peak of CaF_2 ; (2) The second peak of CaF_2 ; (3) CaCO_3

Fig. 3 Resolution of fivefold lines of quartz

Slit : 0.45 mm ; Scanning speed : $1/4^\circ/\text{min}$

本法の特徴はスキャンニング機構を持つけい光X線分析装置すべてに適用でき、またターゲットも自由に選べることである。回折強度が弱いため、定量分析には使用できないが、けい光X線分析との併用により主成分の定性分析にはじゅうぶん役だつものと考ええる。

本実験に際し、終始ご指導くださった小埜木昭三氏、林長太郎氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 松村源太郎記：“X線回折要論”，p. 213(1963)，(アグネ)。

- 2) 桃木弘三，内川 浩：“X線工業分析法”，p. 225 (1965)，(オーム社)。

☆

X-Ray diffraction analysis by fluorescent X-ray apparatus. Minoru YONEDA (Japan Metals and Chemicals Co., Ltd., Takaoka Factory, Takaoko-shi, Toyama-ken)

An X-ray diffraction analysis was done by using a fluorescent X-ray apparatus without any modification. Pure metal was placed on the sample holder of fluorescent X-ray spectrometer, and the analysing crystal was substituted by the analytical specimen. The pure metal was bombarded by the X-rays from the X-ray tube, and the fluorescent X-rays produced were diffracted by the sample. The diffracted X-rays were detected by a scintillation counter. Copper plate as pure metal and calcium carbonate, calcium oxide and quartz as specimen were used in this experiment, and the detection limit was examined on the mixture of calcium carbonate and calcium fluoride. The limit of detection was about 10% for calcium carbonate. (Received Apr. 6, 1970)

分取ガスクロマトグラフ気化器について

伊 奈 和 夫*

(1970 年 4 月 13 日受理)

1 緒 言

分取ガスクロマトグラフで分取実験をくりかえしていると分離効率の低下，試料の逆流，炭化による逆止弁の不良化の現象をよく経験する。特に天然精油を分取するときにはこの現象がはなはだしく分取ガスクロマトグラフの欠陥の一つとされている。これらの原因については de Wet¹⁾，岸本²⁾らの報告もあり，さらにはその改良型³⁾として気化器に熱の供給をじゅうぶんにするためステンレスの球を詰めた型のものも考案されている。

著者はこの欠陥を改良する目的で気化器への加圧状態と導入試料量との関係が気化に及ぼす影響を検討した。

2 原理および方法

2.1 原 理

試料気化器は柳本製 GC-100 型を用い分析にはこれに GCG-3 型を連結した。試料の導入は 10 ml の注射器を用いセラムキップを通し手動方式で注入する。この

* 静岡大学農学部：静岡県磐田市見付