著しく低下する。抗生物質は薄層上でテーリングする傾向があるが、これはプレートに *p*-トルエンスルホン酸を加えることによって防がれた。

終わりに、TBHC-酢酸溶液を提供された生化学工業株式会社の 藤田 佳正博士、バルビツール酸系、ヒダントイン系化合物を提供された本学の黒岩幸雄教授に感謝する。

文 献

- 1) E. Stahl: "Thin Layer Chromatography", p. 533 (1969), (Springer Verlag, Berlin).
- 2) 黒岩幸雄, 奥井誠一, 内山 充, 鈴木康男: 法医学の実際と研究, **1**, 13 (1967).
- 3) J. R. Broich, D. B. Hoffman, S. Andryauskas, L. Galante, C. J. Umberger: *J. Chromatog.*, **60**, 95 (1971).
- 4) R. H. Mazur, B. W. Ellis, P. S. Cammarata: *J. Biol. Chem.*, **237**, 1619 (1962).
- 5) S. D. Killilea, P. O'Carra: *J. Chromatog.*, **54**, 284 (1971).
- 6) L. F. Fieser, M. Fieser: "Reagents for Organic Synthesis", p. 90 (1967), (John Wiley and Sons, Inc., New York).
- 7) 藤田佳正: 私信.

☆

Microdetection of pharmaceuticals having amide, imide or amino groups on thin-layer chromatogram utilizing *tert*-butyl hypochlorite.
Toshio KINOSHITA, Fumio INUMA and Akio TSUJI
(School of Pharmaceutical Sciences, Showa University, Hatanodai, Shinagawa-ku, Tokyo)

The plate was prepared with Silicagel G, Merck Co., suspended in 1.5% aqueous soluble starch solution. It was activated at 90°C for 1 h. Following solvent systems were employed in the development: A, petroleum ether-acetone-methylethylketone (8:1:1); B, chloroform-acetone (9:1); C, cyclohexane-acetone (3:1); D, carbon tetrachloride-99% ethanol (8:1); E, 99% ethanol-acetic acid-water (5:0.1:2); F, 99% ethanol-water (5:2). Solvent system A and B were proved to be excellent for the separation of amides and imides tested. Solvent system E was suitable for antibiotics. The plate was dried at 100°C for 15 min when the solvents A-D were used and for 30 min when solvents E and F were used. The dried plate was placed in a Petri dish in which two drops of 10% *tert*-butyl hypochlorite in acetic acid had previously been added. The plate was supported by a twisted glass rod and its silicagel layer should be faced towards the bottom of the dish to assure fast reaction with the vapor of the reagent. The Petri dish was immediately covered with its lid and allowed to stand for 2 min. The plate was then taken out and left for 10 min at room temperature to remove excess hypochlorite. The plate was sprayed with 1% potassium iodide to give blue-brown spots on a almost colorless background. The color was stable overnight when the layer was covered with polyethylene film.

The present method was found to be markedly sensitive and simple. Limits of detection for barbi-

turates and hydantoins tested were 10 ng. On the other hand, antibiotics having amino sugar moieties showed limit of detection of 400 ng.

(Received Aug. 13, 1974)

Keywords

tert-Butyl hypochlorite

Barbiturates

Hydantoins

Thin layer chromatography

Antibiotics

シアニオン希薄標準溶液の安定性の検討

田中龍彦, 本田武志, 吉森孝良*

(1974 年 7 月 17 日受理)

1 緒 言

機器分析, 特に公害成分の分析において常に必要な標準溶液は, 一般に希釈された状態で用いられるが, これは濃度変化を起こしやすい. 高精度で安定な希薄標準溶液を得ること, またはその分解の程度を知ることは公害成分の分析において不可欠である. シアニイオンの溶液は空気中で放置したときかなり不安定であることが知られている^{1)~4)}. Wick¹⁾は, シアン化カリウム溶液を浅い容器に入れて 25°C の空気中に 10 日間放置したとき, その溶液の濃度は約 70% 低下したと報告している. また pH と安定性との間の関係についての研究も行われた⁵⁾⁶⁾. しかし, これらの研究は一般にかなり濃度が高いところで行われ, シアニイオンの希薄溶液についてはあまり検討されていない. 更に, 保存容器によるその分解性への影響も検討されていない.

そこで, 本研究では 4 種類の容器を用い, 1, 10 及び 1000 µg CN⁻/ml の溶液について, 水溶液及びアルカリ性溶液中におけるその安定性を検討した.

2 実験方法

2.1 装置及び試薬

吸光度測定には間置式分光光度計 6 型及び 10 mm

* 東京理科大学工学部: 東京都新宿区神楽坂 1-3

のセルを用いた。

シアン標準溶液：JIS⁷⁾に基づき、特級シアン化カリウム約2.5gを脱炭酸した蒸留水で1lに溶解した。これ以下の希薄溶液にはこの原液を水で適当に希釈して使用した。アルカリ性溶液は水のかわりに約0.1N水酸化ナトリウム溶液を用いた。

その他の試薬はいずれも特級品をそのまま用いた。

2.2 実験操作

シアン水溶液の保存は、透明及び着色ガラス、ポリエチレン、テフロンびんを、アルカリ性溶液の場合はポリエチレンとテフロンびんを用いた。これらはすべて1lの細口試薬びんであり、密せしめて冷暗所に保存した。また、溶液のかくはんは必要以上に行わないようにした。

約1000 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ の水溶液及びアルカリ溶液中のシアンイオンの定量は、*p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン指示薬を用いる銀滴定法によった。また、約10 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ 溶液は1mlを、約1 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ 溶液は10mlを採取し、フェノールフタリンを用いた比色法⁸⁾(波長：556nm)によりその濃度を求めた。アルカリ溶液ではJIS法⁹⁾により蒸留分離後比色定量した。

3 結果及び考察

3.1 1及び10 $\mu\text{g/ml}$ シアンイオン標準溶液

1及び10 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ 標準溶液の経日変化をそれぞれFig. 1及び2に示す。アルカリを加えない溶液では2日間安定であるが、約20日後にいずれも20%程度の分解を示した。アルカリを加えた溶液では11日間は全く濃度変化がみられず、20日後もポリエチレンび

Fig. 1 Stability of cyanide solutions

Without alkali (pH 8.7) : $\triangle$ — Glass bottle, $\blacktriangle$ — Colored glass bottle, $\circ$ — Polyethylene bottle, $\bullet$ — Teflon bottle; With alkali (pH 12.2) : $\circ$ — Polyethylene bottle, $\bullet$ — Teflon bottle

Fig. 2 Stability of cyanide solutions

Without alkali (pH 9.5) : $\triangle$ — Glass bottle, $\blacktriangle$ — Colored glass bottle, $\circ$ — Polyethylene bottle, $\bullet$ — Teflon bottle; With alkali (pH 12.4) : $\circ$ — Polyethylene bottle, $\bullet$ — Teflon bottle

ん中のものは約9%, テフロンびんのほうは2%の濃度減少しか認められなかった。これらから1及び10 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ の水溶液は不安定であり標準溶液として使用できない。

3.2 1000 $\mu\text{g/ml}$ シアンイオン標準溶液

JISにおけるシアン化物の基準原液⁷⁾である1000 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ 標準溶液の分解の程度をFig. 3に示す。水溶液の場合、いずれも同じような分解傾向を示し、約20日間で1~2%の減少がみられる程度であった。5か月

Fig. 3 Stability of cyanide solutions

Without alkali (pH 10.7) : $\triangle$ — Glass bottle, $\blacktriangle$ — Colored glass bottle, $\circ$ — Polyethylene bottle, $\bullet$ — Teflon bottle; With alkali (pH 12.6) : $\circ$ — Polyethylene bottle, $\bullet$ — Teflon bottle

後では8~9%の減少を示した。更に、ポリエチレンびん中に冷暗所で1年間保存した溶液の濃度変化は、4, 8, 12か月後でそれぞれ6, 12, 21%の減少がみられた。

アルカリ性溶液の場合、ポリエチレンびん中のものは20日間で約1%、テフロンびんでは14日間ほとんど変化しないが、20日間では約1%とポリエチレンびんと同程度の分解を示した。5か月後では両方とも約8%の減少がみられた。

西山ら³⁾によればアルカリを加えない約3000 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ 溶液 (pH10.9) は7日後に約90%と著しい濃度減少があり非常に不安定としているが、本研究の結果とは分解の程度がかなり異なっている。また、前述したWickの結果¹⁾ともかなり異なっているが、これは保存容器及び保存方法の違いによるものと思われる。市川ら⁶⁾は、シアニオン濃度が50ppmの溶液の種々のpHのものを自然放置した場合の分解を検討しており、その結果はpH12以上でかなり安定であり、ここでの結果とほぼ同じ傾向を示している。このようにシアニオンが揮散する最大の原因として、溶液中に溶存したあるいは空気中の二酸化炭素の影響が考えられる。

(1973年11月25日、日本分析
化学会第22年会において発表)

文 献

- 1) R. M. Wick : *Quart. Rev. Am. Electroplaters' Soc.*, **19**, 20 (1933); CA, **27**, 2394.
- 2) H. Saenger : *J. Electrodepositors' Tech. Soc.*, **27**, 23 (1951); CA, **46**, 6292.
- 3) 西山誠二郎, 入部和男 : 公衆衛生年報, **1**, 43 (1953).
- 4) E. Deltombe, M. Pourbaix : *Proc. 6th Meeting Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinet.*, **1955**, 138; CA, **50**, 6896.
- 5) 西山誠二郎, 狐塚 寛 : 公衆衛生年報, **2** (2), 37 (1954).
- 6) 市川重春, 山手 昇 : 衛試報, **79**, 29 (1961).
- 7) JIS K 8003 (1961).
- 8) 藤沼 弘, 斎 加実彦, 平野四蔵 : 本誌, **23**, 153 (1974).
- 9) JIS K 0102 (1971).

☆

Stability of dilute standard solutions of cyanide.

Tatsuhiko TANAKA, Takeshi HONDA and Takayoshi YOSHIMORI (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

The stability of dilute cyanide solutions was investigated. The potassium cyanide solutions of 1, 10 and 1000 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ were stored in glass, colored glass, polyethylene and Teflon bottles. The solutions of the same concentration of cyanide in 0.1 N sodium hydroxide were also stored in polyethylene and Teflon

bottles. During the storage the concentration of cyanide was determined for 1 and 10 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ by spectrophotometry with phenolphthalin and for 1000 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ by argentimetry.

About 20% of cyanide was lost from the solutions of 1 and 10 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ after 20 days in every bottles. However cyanide in the alkaline solutions of the same concentration degraded in the same period only about 2% in Teflon bottle and about 10% in polyethylene bottle. The loss of cyanide in the solution of 1000 $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ stored in polyethylene bottle, without alkali, was 2, 8 and 21% for 20 days, 6 and 12 months, respectively, and was approximately the same as that in the alkaline solution. The addition of alkali and the use of polyethylene or Teflon bottle seemed to be advisable, although their effectiveness has not been noticed for cyanide solution of higher concentration.

(Received July 17, 1974)

Keywords

Cyanide solution

Influence of container

ベルベリンの溶媒抽出による比色定量法

酒 井 忠 雄*

(1974年7月1日受理)

1 緒 言

ベルベリンは塩化物、硫酸塩のみならずタンニン酸とともに整腸剤、下痢止めに使用されている。ベルベリンの定量法としてはピクロロン酸ベルベリン法¹⁾、アセトンベルベリン法²⁾などの重量法、ヨウ化水素酸ベルベリンによる吸光光度法³⁾があげられている。しかしこれら重量法や吸光光度法は操作の複雑性や感度あるいは選択性などに欠点があった。そこで最近テトラフェニルホウ素ナトリウムによる直接滴定法⁴⁾が報告され、迅速で 10^{-2}M ベルベリン溶液の定量を可能にし、実試料への応用も試みられている。しかしベルベリンをタンニン酸塩として用いる試料ではタンニン酸がベルベリンの定量を妨害するためイオン交換法によってタンニン酸とベルベリンを分離した後定量しなくてはならない。そこでこの欠点を補うためテトラブromフェノールフタレインエチ

* 岐阜歯科大学化学教室 : 岐阜県穂積町高野 1851