(東京文理科大学化学教室・慶応大学医学部)

生体内に於ける無機成分の研究 (第3報)

対数遮光廻転板を使用する生体内無機成分の一斉分光分析について

(昭和28年6月9日受理)

太田直一*・富田安雄

Studies on the Inorganic Constituents in Biological Materials III

Studies on the Simultaneous Spectrochemical Analysis of Inorganic Constituents with Logarithmic Sector Disc.

NAOICHI OHTA

(Department of Chemistry, Tokyo University of Literature and Science)

YASUO TOMITA

(Department of Medicine, Keio-Gijuku University)

The inorganic constituents in biological materials are so small in content and their relative contents differ so much that although their (simultaneous) determination had been desired such was found difficult by the ordinary spectral analysis. The writers attempted a spectrochemical analysis using a logarithmic sector disc and examined analytical conditions for the determination of Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, B, Al, and Mn. The spectrograph used was the Zeiss Q. U. 24. The sample was reduced to ash with fuming nitric acid and 30% hydrogen peroxide, derived to a chloride, and placed on an auxiliary electrode of copper. This was excited by continuous arc of 4A, 150V, D, C, for one minute, the paralleled light entering the slit

was shielded by a logarithmic sector disc, and record the spectra on the Fuji Al dry plate. The plate was developed by D76 developer and the length of the spectral line was measured under a projector. Nickel was preliminarily added to the sample to be measured as an internal standard. A linear quantitative curve was obtained with each pair of lines as to the relationship between the difference of line length and logarithm of concentration, within a specific concentration range. The analyses were carried out with the brain, liver, heart, kidney, muscle, and lung of five cases of normal rabbit and it was found that a (simultaneous) determination of Na, K, Mg, Ca, and Fe was possible.

(Received, June 9, 1953)

I 序 言

生体内の無機成分に関しては、従来種々の方面から多くの研究がなされているが、それらの多くは個々の成分について行われたものであり、各種の成分を同時に定量したものは極めて少い。¹⁾ 即ち生体試料は、通常大量の採取が困難であり、且つ試料中の大部分が、有機物及び水分であるため、その中の無機成分に到っては極めて微量であり、通常の化学分析では不可能とされていた。

然し乍ら無機成分の生体内に於ける機能を研究する場合、個々の成分の濃度及び変動のみからでは不十分であって、各種の成分を同時に定量して、それらの相対的変化を知ることによって、初めて明瞭にすることが出来る

と考えられる。

発光分光分析はこの場合有効な方法であるが、通常の写真法では生体内に於ける各種無機成分の、相互の量的差違が甚し過ぎるので、輝線の黒化度を適正露出域に入れるためには、夫々成分元素の量と揮発性の難易に依じて、分析条件を変えてやらなければならない、微量の試料で一回の分析だけしか行い得ない場合は目的を達することが出来ない。著者等は分析精度は若干犠牲にしても、上記の難点を避け、前述の目的に沿う分析を行うため、永續弧光により試料を発光させ、対数遮光廻転板²⁾を用い、乾板上の輝線の長さを測定して成分元素の濃度を知る定量法を試みた。

* 東京都板橋区板橋町，東京教育大学分室

II 実験の部

(1) 分析の方法

i) 発光条件

補助電極として精製した銅線⁹⁾を使用し、処理の済んだ試料を少量の 6N HCl に溶解して陽極上に載せ、加熱蒸発乾固させる。極間距離を約 3 mm とし、D.C. 150V 4A で 1 分間、永続弧光により発光させた。

ii) 分光写真器

Zeiss 製 Q. U. 24 を第 1 図に示す光学系と共に使用した。スリットの巾は 3/100mm である。

第 1 図

即ち光源 S の像をレンズ L_1 にてレンズ L_2 の焦点に結ばせ、 L_2 で平行光線としたものを Sector によって部分的に遮光してスリットに入れ、撮影した。

iii) 乾 板

富士 A. I を使用、Eastman D. 76 微粒子現像液で、18°C 6 分間現像を行った。

iv) 輝線の長さの測定

Projector で約 40 倍に拡大し、レンズの下の一位置に於て輝線の長さを測定した。楔形になる輝線の先端の決定が少々困難であったので、硫化カドミウムを使った照度計をそのために使用してみたが結果は良くはならなかった。

(2) 検量線の作製

i) 標準試料

合成するに当っては、生体内に於ける各元素の濃度を考慮し、第 1 表に示す 5 段階のものを作製した。

第 1 表 標準試料中の各元素の濃度 (mg)

試料番号		1	2	3	4	5	秤 量 形
元素							
A	B	1	0.316	0.1	0.0316	0.01	H ₃ BO ₃
	Ca	1	0.316	0.1	0.0316	0.01	CaCO ₃
	Sr	0.1	0.0316	0.01	0.00316	0.001	SrO
	Ba	0.1	0.0316	0.01	0.00316	0.001	BaCl ₂ ・2H ₂ O
	Na	20.	6.32	2.0	0.632	0.2	NaCl
	K	10.	3.16	1.0	0.316	0.1	KCl
	Mn	1	0.316	0.1	0.0316	0.01	MnCl ₂ ・4H ₂ O
B	Zn	1	0.316	0.1	0.0316	0.01	ZnSO ₄ ・7H ₂ O
	Fe	1	0.316	0.1	0.0316	0.01	Fe(NH ₄)(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O
	Al	0.1	0.0316	0.01	0.00316	0.001	KAl(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O
	Mg	1	0.316	0.1	0.0316	0.01	MgSO ₄ ・7H ₂ O

試薬の都合で標準試料は A, B 2 種類に分けて作った。之等の合成試料は一旦溶液として作成し、 $NiCl_2$ の一定量 (Ni 30.91mg/ml の溶液 1 ml¹⁰⁾ を内部標準として加え、実際の試料と同様な湿式灰化の処理を施してから前述のようにして発光させた。

ii) 分析線対

使用した線対を第 2 表に示す。

第 2 表 分析線対, (M. I. T による)

B_I	2497.733Å/ Ni_I 3002.491Å
Ca_{II}	3933.666Å/ Ni_I 3858.3 Å
Ca_{II}	3968.468Å/ Ni_I 3858.3 Å
Ca_I	4302.527Å/ Ni_I 3858.3 Å
Sr_I	4607.331Å/ Ni_I 3858.3 Å
Ba_{II}	4554.042Å/ Ni_I 3858.3 Å
Na_I	3302.323Å/ Ni_I 3002.5 Å
K_I	4044.14 Å/ Ni_I 3858.3 Å
Mn_I	4030.755Å/ Ni_I 3858.3 Å

Zn_I 4810.534Å/ Ni_I 3858.3 Å

Fe_I 3581.195Å/ Ni_I 3858.3 Å

Al_I 3961.527Å/ Ni_I 3858.3 Å

Mg_I 2802.695Å/ Ni_I 3002.491Å

元素の濃度を対数目盛で縦軸にとり、内部標準ニッケルと各元素との輝線の長さの差を横軸にとれば、夫々の元素に応じて一定の濃度範囲内で両者は直線関係を示した。それらの検量線を第 2 図 a~k に示す。

(3) 応 用 例

i) 試料及びその処理法

5 例の家兎の臓器中、夫々脳、肝臓、心臓、腎臓、横紋筋及び肺の 6 ケ所を分析試料とした。

それ等の約 1g を 50ml の三角フラスコ又は小型ガラスびんに採り、これに予じめ $NiCl_2$ 溶液の 1ml を内部標準として加え、発煙硝酸と 30% 過酸化水素水とにより湿式灰化した。 $6NHCl$ を加えて蒸発乾固したものを前記の方法で分析した。

第 2 図

第 3 表 家兎臓器中の無機成分 (単位 mg/g)

試料		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	犬の臓器 Kennedy(1927)*
臓器	Na	1.8	1.3	1.6	1.4	1.5	—
	K	3.0	2.4	3.2	3.7	3.7	—
	Mg	0.045	0.062	0.09	0.086	0.14	—
	Ca	0.028	0.04	0.033	0.044	0.028	—
	Fe	0.042	0.04	0.026	0.03	0.06	0.021
肝 臓	Na	1.4	1.1	1.3	1.2	1.1	—
	K	3.2	3.7	2.2	3.5	4.0	—
	Mg	0.15	0.14	0.16	0.14	0.11	—
	Ca	0.023	0.032	0.074	0.04	0.023	—
	Fe	0.52	0.41	0.27	0.34	0.48	0.178
心 臓	Na	1.3	1.3	1.0	1.5	1.5	—
	K	2.4	3.3	2.7	4.3	2.4	—
	Mg	0.18	0.15	0.17	0.16	0.13	—
	Ca	0.041	0.05	0.032	0.058	0.041	—
	Fe	0.074	0.079	0.055	0.07	0.063	0.042
腎 臓	Na	2.3	2.0	1.4	2.3	1.9	—
	K	2.6	3.7	2.5	3.5	4.3	—
	Mg	0.11	0.10	0.078	0.06	0.13	—
	Ca	0.035	0.02	0.032	0.022	0.035	—
	Fe	0.068	0.091	0.057	0.076	0.074	0.048
横紋筋	Na	1.1	0.99	0.72	0.61	1.0	—
	K	5.6	4.3	3.3	6.5	6.3	—
	Mg	0.14	0.18	0.16	0.18	0.14	—
	Ca	0.03	0.015	0.012	0.012	0.03	—
	Fe	0.03	0.025	0.016	0.025	0.027	0.058
肺	Na	n.d.	1.1	1.7	1.7	1.4	—
	K	n.d.	3.2	2.9	3.6	3.0	—
	Mg	n.d.	0.11	0.11	0.056	0.052	—
	Ca	n.d.	0.064	0.076	0.074	0.091	—
	Fe	n.d.	0.086	0.039	0.053	0.078	—

ii) 分析結果

結果を第 3 表に示す。

この表には犬の臓器中の鉄を定量した Kennedy (1927) の結果を最後の欄に附記した。第 4 表には火成岩及び他の若干の生体試料につき従来報告された値を参考のため、著者等の得た値の平均値と共に示した。

III 考 察

応用例の実験結果が示すように、著者等が今回行った分析条件では、試料が何れも正常の臓器であったため、定量の出来たものは Na, K, Ca, Mg 及び Fe の 5 成分であり、その他の成分は何れも濃度が一層低く、写真乾板の感光閾以下の光量であったため定量は不可能であった。

従って発光条件その他の分析条件を更に変えれば、それらの成分も定量可能になると考えられるが、その結果は恐らく前の

第 4 表

		Na	K	Mg	Ca	Fe
Igneous rock(Rankama, Sahama) ⁶⁾		28.3 mg/g	25.9 mg/g	20.9 mg/g	36.3 mg/g	50.0 mg/g
Edema fluid (Peter, VanSlyke) ⁷⁾		3.37 mg/ml	0.08 mg/ml	n. d.	0.096mg/ml	n. d.
Blood serum (" , ")		3.08 "	0.133 "	0.02 mg/ml	0.10 "	"
Blood cell (" , ")		0.379 "	3.13 "	0.048 "	0.00 "	"
Muscle (" , ")		0.799mg/g	3.20 mg/g	0.212mg/g	0.075mg/g.	"
Cowbeef (Mitteldorf, Landon) ¹⁾		0.41 "	3.0 "	0.21 "	0.026 "	0.031mg/g
Rabbit (太田, 富田)	Brain	1.5 "	3.2 "	0.085 "	0.035 "	0.040 "
	Liver	1.2 "	3.3 "	1.4 "	0.039 "	0.088 "
	Heart	1.3 "	3.0 "	0.16 "	0.044 "	0.068 "
	Kidney	2.0 "	3.3 "	0.94 "	0.029 "	0.073 "
	Muscle	0.88 "	5.2 "	0.16 "	0.020 "	0.025 "
	Lung	1.5 "	3.2 "	0.033 "	0.076 "	0.064 "

5成分の定量を困難にし、初めに意図した一斉分光分析の目的に沿はなくなるであらう。それ故、正常臓器中の無機成分の定量では前記5成分の一斉分析が可能な範囲である。勿論金属中毒等により、特定の元素の異常な濃縮が起れば正常臓器では定量の出来なかった低濃度の成分の定量も同時に可能となると考えられるが、それらについては分析法そのものと共に更に検討を進めたい。

終りに臨み御指導を賜った、東京教育大学、浜口博教授並びに試料を御提供下さった、東京都監察医務院、上野 佐氏に深く感謝の意を表する。

(昭和28年4月、日本化学会第6年會に於て講演)

文 献 その他

- 1) A. J. Mitteldorf, D. O. Landon : *Anal. Chem.*, **24**, 469 (1952) .
- 2) 渡瀬 : 化学実験学, 分析化学, **2**, 639 (1942).
G. R. Harrison, R. C. Lord, J. R. Loofbourow : *Practical Spectroscopy*, 335 (1949).
- 3) 太田, 富田 : 人体臓器中のホウ素の分光分析, 日化に投稿中に詳記
- 4) Merck 製純ニッケル金属 3.0910g を HCl に溶解, 1l にうすめたものを 1ml 加える.
- 5) R. P. Kennedy : *J. Biol. Chem.*, **74**, 385 (1927).
- 6) K. Rankama Th, G. Sahama : *Geochemistry*, 39 (1950).
- 7) J. P. Peters, D. D. Van Slyke : *Quantitative Clinical Chemistry*, 753(1937).

(岩手県工業指導所*)

タングステンの光電比色定量法 SnCl₂-KCNS 法の検討

(昭和28年6月23日受理)

西 田 宏

Photoelectric Colorimetry of Tungsten Examination of Stannous Chloride-Potassium Thiocyanate Method

HIROSHI NISHIDA

In the colorimetry of tungsten, coloration with the Wellknown stannous chloride, potassium thiocyanate, hydrochloric and sulfuric acids was comparatively examined in detail using photoelectric colorimeter. It was thereby confirmed that a rapid and accurate results can be obtained by following the conditions listed below, and some considerat-

ions were made : A sample solution containing up to 3 mg./100 ml. should be kept below 20 ml., to which are aded 5-10 ml. of sulfuric acid, approx. 20 ml. of hydrochloric acid, and 5 ml. of 2M stannous chloride. This mixture is cooled to below 25°, is diluted to 100 ml. with 10 ml. of 20% potassium thiothianate and 30 ml. water, and measured at once.

(Received, June 23, 1953)