4, 236 ('56)

91) R. Santi, B. Bazzi: C. A., 51, 4632 ('57); 92) B. Bazzi: C. A., 51, 4632 ('57); 93) 梶村工, 山本茂: 分化, 4, 152 ('55); 94) 小竹森正人, 半田久夫: 高峰研年報, 8, 231 ('56); 95) 梶村工: ポーラログラフィ, 4, (2) 39 ('56); 96) V. H. Chambers, F. R. Cropper, H. Crossley: J. Sci. Food Agr., 7, 17 ('56); 97) H. F. Walton, H. Smith: Anal. Chem., 28, 406 ('56); 98) H. F. Sporek: Analyst, 81, 474, 478 ('56); 99) F. R. Barrett: ibid., 81, 294 ('56); 100) D. Polley, V. L. Miller: Anal. Chem., 27, 1162 ('55)

101) 山本茂: 高峰研年報, 7, 215 ('55); 102) J. T. Martin, J. A. Pickard: C. A., 51, 1521 ('57); 103) A. Henrikson: Nature, 178, 499 ('56); 104) J. Erkama, A. Laamanen: C. A., 50, 16565 ('56); 105) S. S. Sakornbut, H. L. Morrill: Anal. Chem., 27, 1259 ('55); 106) P. Fontana, R. Martelli: C. A., 50, 730 ('56); 107) D. Firestone, P. J. Vollmer: A. O. A. C., 39, 866 ('56); 108) J. W. H. Zyp:

Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, 75, 1083 ('56); 109) C. C. Watson: J. Agr. Food Chem., 4, 452 ('56); 110) D. P. Johnson: A. O. A. C., 38, 946 ('55)

111) J. Wagner, V. Wallace, J. M. Lawrence: J. Agr. Food Chem., 4, 1035 ('56); 112) L. C. Mitchell: A. O. A. C., 39, 484 ('56); 113) R. P. Marquardt, N. E. Luce: J. Agr. Food Chem., 3, 51 ('55); 114) L. C. Erickson, D. L. Brannaman: C. A., 50, 12389 ('56); 115) A. N. Shebuew: C. A., 50, 5220 ('56); 116) 藤田光: 科学, 25, 310 ('55); 117) R. Hill: Analyst, 81, 323 ('56); 118) W. C. R. Bouwman, L. Westenberg: C. A., 51, 5345 ('57); 119) K. Gardner: J. Sci. Food Agr., 7, 11 ('56); 120) 武内次夫, 横内成人, 古沢源久: 分化, 5, 399 ('56)

121) 武内次夫, 古沢源久, 小野田潔: 同誌, 5, 404 ('56); 122) F. Bergmann, R. Segal: Biochem. J., 62, 542 ('56); 123) F. Dybing: C. A., 50, 9238 ('56); 124) J. B. La Clair: A. O. A. C., 38, 299 ('55)

25 液 体 燃 料

舟 阪 渡・小島次雄・安藤貞一*

25.1 ま え が き

全般的なことについては項目 22 を参照されたい。紙数の都合で極めて狭い範囲に取扱えるに過ぎず、タールについても割愛せざるを得ない。また石油においても試験法については、触れる余裕は残念ながら無い。ここでは石油（炭化水素ガスを部分的に含む）の成分の分析に関することに主体をおいて簡単に述べる。なお石油およびタールの分析試験に関する J I S¹⁾ を第 1 表に参考を示しておく。

第 1 表

1) 石油関係の分析試験法の J I S

- K2250 (1956) 原油および石油製品比重試験方法
K2251 (1954) 原油および石油製品試料採取方法
K2252 (1952) 石油製品反応試験方法
K2253 (1952) エーベルペンスキー引火点試験方法
K2254 (1952) ガソリンおよび燈油分留試験方法
K2255 (1952) 石油製品腐食試験方法
K2256 (1952) アニリン点および混合アニリン点試験方法
K2257 (1952) 工業ガソリンの斑コン試験方法
K2258 (1952) 石油製品蒸気圧試験方法(リード法)

- K2259 (1952) オクタン価測定試験方法
K2260 (1952) 加鉛ガソリン中の四エチル鉛定量試験方法
K2261 (1952) ガソリン中の実在ガム試験方法(空気噴射蒸発法)
K2262 (1953) 石油製品ランプ式硫黄分試験方法
K2263 (1953) 石油製品ボンブ式硫黄分試験方法
K2264 (1953) 3号燈油(信号燈油)点燈試験方法
K2265 (1953) 石油製品ペンスキーマルテンス引火点試験方法
K2266 (1953) 石油製品曇り点試験方法
K2267 (1953) 石油製品セイボルト色試験方法
K2268 (1953) 軽油分留試験方法
K2269 (1953) 石油製品流動点試験方法
K2270 (1954) 石油製品残留炭素分試験方法(コンラッドソン法)
K2271 (1953) 石油製品セタン価測定方法
K2272 (1954) 石油製品灰分試験方法
K2273 (1954) 石油製品燃焼管式硫黄分試験方法
K2274 (1955) 石油製品引火点および燃焼点試験方法(クリーブランド開放式試験方法)
K2275 (1954) 石油製品水分試験方法(蒸留法)
K2276 (1953) 航空燃料の水溶解度試験方法
K2277 (1953) 航空燃料の析出点試験方法
K2278 (1953) 航空燃料の酸化安定度試験方法(潜在ガム法)

* Wataru Funasaka, Tsuguo Kojima, Teiichi Ando: Dept. Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto Univ. (京都大学工学部工業化学教室)

- K2279 (1953) 石油製品発熱量試験方法
 K2290 (1953) 灯油点灯試験方法
 K2501 (1955) 石油製品全酸価, 強酸価および強アルカリ価試験方法 (指示薬滴定法)
 K2503 (1955) 石油製品ケン化価試験方法
 K2504 (1955) 石油製品沈澱価試験方法
 K2505 (1955) 石油製品キョウ雑物試験方法
 K2508 (1955) 石油製品希釈流動点試験方法
 K2509 (1955) 航空潤滑油酸化安定度試験方法
- 2) タール関係の分析試験法の J I S
- K2411 (1954) ベンゾール類パラフィン分定量試験方法
 K2412 (1954) ベンゾール類硫黄分定量試験方法
 K2413 (1954) オルトクレゾール定量試験方法
 K2414 (1954) 粗ナフタリンの試験方法
 K2415 (1954) 粗アントラセンのアントラセン分定量試験方法
 K2416 (1954) コールタールの試験方法

この方面における最近の傾向は, 化学的な反応を利用する分析は次第に姿を消し, いわゆる機器分析によるものが圧倒的に多くなってきた. 例えばガソリンの成分 (オレフィン, 芳香族, ナフテン, パラフィン) を化学的な方法で定量するというような文献はあまり見当らないで, 物理的方法, 例えばガスクロマトグラフィー, 赤外吸収, 紫外外部吸収, 質量分析等によるものが多い. 成分を分離する立場でも, シリカゲルやアルミナゲル等を利用することが多い. かかる傾向は軽質油のみならず重質油にも及んでいる. また石油における硫黄の問題はやはり重要であり, 元素状硫黄, メルカプタン硫黄, その他を物理的方法で定量する方法がよく発達している. なお石油中に含まれている無機成分の定量, 石油工業に用いられる触媒の分析に関する研究も多い.

25.2 炭化水素油の分析

25.2.1 蒸溜ならびに物理的性質 精溜については多くの報告²³⁾はないが, Fluorocarbon との共沸混合物が利用されているのは興味がある²⁾.

25.2.2 不飽和度 (オレフィンの存在) 臭素価や沃素価そのものの研究は少なく, Kaufmann 法の改良⁴⁾がみられる程度である. Coulometric に発生させた臭素を用いてオレフィンを滴定し, その終点を amperometric に求めているものもある²⁾. その他, 水銀の附加化合物を利用するもの²⁾, NaHSO₃ と H₂SO₄ との作用を利用するもの²⁾, HIO₄ で不飽和化合物を酸化してアルデヒド

とし, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンまたはジメトンとして確認する方法もある²⁾.

25.2.3 芳香族, ナフテン, パラフィン等 これ等は硫酸に対する作用, アンリン点, 比重, 屈折率, refractivity intercept 等によって定量されるのが一般であるが, 最近ではかかる方法それ自身に関するものは少ない. また比較的重質油では芳香族環, ナフテン環, パラフィン側鎖に別けて定量するいわゆる Ring analysis が行われていたが, かかる方法も非常に少ない²⁾. それより分離にシリカゲルやアルミナゲルを用いたり, 溶剤によって分離し, それぞれを機器分析で確認する方向に進んでいる. しかし個々の物理的性質の測定等については少ないながらも興味のある方法が発表されている. 例えば比較的高温において屈折率の測定¹⁰⁾, 装置の改良によって重質炭化水素の屈折率の測定¹¹⁾, Critical soln. temp. (例アニリン点) の測定の自動化¹²⁾ 等であり, refractivity intercept を用いて C₆~C₈ の飽和炭化水素中のナフテンの定量も行われている¹³⁾. また重質油の分析に粘度が比重や屈折率と共に利用されるようになってきている¹⁴⁾¹⁵⁾.

分離にシリカゲルまたはアルミナゲルを用い, あるいはこれと溶剤を利用したものが多い. 例えば螢光指示薬を含むシリカゲルカラムに試料重質油を吸着させ, イソプロピルアルコールで展開すると, 下から飽和, オレフィン, 芳香族の順に吸着され, 各吸着帯は紫外線下で特有の色を示すので, 各帯の長さでそれぞれを求めることができる¹⁶⁾. また 420~600°F の溜分中の芳香族を, シリカゲル吸着で濃縮し, アミレンに溶かし, アルミナゲルによる吸着と, *n*-ペンタンやイソプロピルアルコールによる脱着により, 細かく分離することも行われている¹⁷⁾. その他, シリカゲルと尿素アダクト等によって, gilsonite 中の炭化水素を分離し, 紫外外部吸収や赤外吸収等によって細かく分離している例もある¹⁸⁾. またワックス中のパラフィン分を, 試料を CS₂ にとかし, シリカゲルを利用してパラフィンを分ち, 定量している例もある¹⁹⁾. このような例は他にも極めて多く, また方法的には相関連していて明確に区別するのが困難なものもあるので, 文献^{20)~23)}のみをあけておく.

25.2.4 機器分析の利用 炭化水素油の分析に質量分析, 紫外外部吸収, 赤外部吸収等が利用された例は極めて多い. これ等の個々については, 次年度に紹介される筈であり, ここでは紙数もないので, それぞれについて代表的な文献をあげるにとどめておく. なお最近では, これ等が比較的重質油の分析に利用されつつあるのが大きな進歩である.

- a. 質量分析法の利用^{24)~29)}
- b. 赤外吸収法の利用³⁰⁾³¹⁾
- c. 紫外外部吸収法の利用³²⁾³³⁾
- d. 吸光光度法の利用³⁴⁾.

なおこれ等の各法の特徴や適用される特色については次の文献³⁵⁾が参考になるであろう。

25.2.5 ガスクロマトグラフィーの利用 ガスクロマトグラフィーはまさにガス分析に革命をもたらしたというべく、最近ではさらに比較的沸点の高い物質にまで適用されるようになった。これ自身についてはやはり次年度に紹介される筈であるから、ここでは主として炭化水素系に適用された最近の代表的な例をあげるにとどめておく。なおこれについては最近 C. Phillips の書物³⁶⁾を始めとして多くのものされた (1957 年になって多くなつた。省略)。

これは現在でも装置、操作等において種々改良されつつある³⁷⁾ことはいふまでもなく、その進歩はとどまることを知らない状況である。

吸着ガスクロマトグラフィーについては、比較的文献³⁸⁾³⁹⁾⁴⁰⁾は少ない。活性炭を用いる場合に、elution にあたり、次第にカラムの温度を常温より 150~170°C まで連続的に高めると、沸点範囲の広いガス試料 ($C_1 \sim C_5$ の炭化水素) の場合にも、操作時間は短かく、ピークはシャープにかつ対称形になる利点がある³⁹⁾。

吸着ガスクロマトグラフィー (チャーコール、アルミナゲル) において carrier gas として N_2 , H_2 , CO_2 を用い、 H_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_6 等の混合ガスを始め、天然ガス、市販のプロパンガス、直溜ガソリン、熱分解ガソリンの分析を行った例がある³⁹⁾。

また吸着剤に少量の液状溶剤 (例えばカーボンブラックにスクアレンを加える) を加えることによってテーリングを防ぐことができ、 C_6 のナフテンが C_7 のパラフィンより先きに出てくる (ガス-液の場合の逆) ことが認められた⁴⁰⁾。また活性炭に Br_2 をしみこませてエチレン中の不純物を定量した例もある⁴¹⁾。

Partition chromatographyでは、やはり適当な条件を探索したものが多く、次第に試料の範囲が広まり、分析精度が増しつつある。

この場合、特に種々の物質を液相として用いることが提案され、それに応じて種々の特色が発揮される^{42)~45)}。また2段階で行うようにして2種類の同族体が存在する場合や、ガソリンのように沸点範囲の広い場合にも有効に行えるようになった⁴⁶⁾⁴⁷⁾。

なおその他における綜説的なもの⁴⁸⁾、分離された成分を燃焼法 (CuO) によって定量しているもの⁴⁹⁾、また各

種の炭化水素の retention vol. を求めたもの⁵⁰⁾等がある。

25.3 硫 黄

25.3.1 硫黄化合物の検索 石油中の硫黄化合物はその含量のみならず、その種類が製品の性状に関係があるので、その種類を定性的に調べる研究が多い^{51)~55)}。ポーラログラフィー、アルミナゲルによる吸着、赤外吸収等が利用されている。

25.3.2 全硫黄 ポンプ法またはランプ法によって燃焼するのが普通である^{56)~59)}が、その後の処理は種々である。 SO_4^{2-} を HI で還元してヨードメトリーによるもの⁵⁶⁾、燃焼生成物を H_2O_2 に吸収させて電導度によるもの⁵⁸⁾、等がある。また試料を ZnO と混合して燃焼させ、 SO_2 をヨードメトリーにより定量し、一方、燐分は燐酸亜鉛として残留しているから、これを molybdivanado phosphoric acid として比色定量する (S と P の同時定量)⁵⁹⁾。なお X 線吸収によって全硫黄を定量している例もある⁶⁰⁾。

25.3.3 元素状硫黄 試料をベンゾインと熔融し、発生する H_2S を湿った酢酸鉛紙で検出 (0.5γ まで検出) する⁶¹⁾。試料をアセトンに溶かし、 $NaCN$ を加えて SCN^- とし、 $FeCl_3$ によって比色定量する ($2\text{ ppm } S$)⁶²⁾。

25.3.4 有機硫黄 石油中の有機硫黄はメルカプタンおよび硫化物系のものが主とみられるが、研究としては CS_2 の定量に関するものもある⁶³⁾。メルカプタン (チオール) の定量については、以前に Kolthoff 一派により電流滴定によるのが提案された (省略) が、その後も電流滴定によるもの⁶⁴⁾、coulometric titration によるもの⁶⁵⁾等が発表されている。なおアルミナ吸着、アルコール、 $NH_2CH_2CH_2NH_2$ 処理等によってメルカプタンを分離する研究もある⁶⁶⁾。硫化物硫黄の定量も電気分析的に行われており (ポーラロ⁶⁷⁾⁶⁸⁾、電流滴定⁶⁸⁾、また I_2 とのコンプレックスの比色によるものもある⁶⁹⁾⁷⁰⁾。

25.4 その他の元素成分

湿式酸化による C の定量の綜説的紹介⁷¹⁾、封管中で金属銅の存在下で酸素とともに加熱し、 H_2O , CO_2 , N_2 を測定して、 H , C , N を定量する方法がある⁷²⁾。また乾式焼成と $C-14$ assay に関するものもある⁷³⁾。

なお β -ray 吸収を利用した水素定量法がある⁷⁴⁾。

N の定量では、ter Meulen 法の改良⁷⁵⁾、ケルダールの改良法⁷⁶⁾がみられる。

25.5 四 エ チ ル 鉛

最近は物理的方法によるものが多い。例えばポーラログラフイーによるもの⁷⁷⁾、X線蛍光分析によるもの⁷⁸⁾がある。(X線吸収法に比較して硫黄等による影響が少ない)。

25.6 無 機 成 分

石油中における無機成分の定量、ならびに石油工業において使用される各種の触媒における金属成分の分析は最近著しく発達した。これ等では主として発光分析により、一部では分光分析やX線分析によっている。また試料作成上に問題があり、湿式処理で調製していることが多いようである。金属は有機の揮発性物質として存在していることが多いとみられるからである。なお主として問題となる成分は V, Ni, Cu, Fe 等である。

Ni, V, Fe, Cu の porphyrin 化合物をつくり、合成試料について湿式灰化法と乾式灰化法を比較したところ、回収率は後者における 45~88% に対し、前者では 95~104% であった。この場合、Ni はジメチルグリオキシム、Fe は thiocyanate, V は phosphotungstate の比色により、Cu はポーラログラフイーによっている。

潤滑油、グリース等の試料に、内部標準として CaO を含むグラファイトを多量加え、燃焼さして粉碎し、よく混合して電極につけてスペクトルグラムをとる⁸⁰⁾。これは乾式灰化の例であるが、このような例は、Ti を内部標準とし、グラファイトとシリカで希釈して V を定量する⁸¹⁾、また Li_2CO_3 や In_2O_3 (内部標準) を加え、対数セクターを用いてスペクトルグラムをつくり、線の高さの差で intensity ratio をとる (種々の金属)⁸²⁾ 等にみられる。湿式灰化によるものでは、試料を先ず H_2SO_4 で処理し、次に HCl-アセトン-水でリフラックスして金属を抽出し、蒸発乾涸し、炭素がなくなるまで灼熱し、残渣を HCl に溶かし、濃縮して分光分析にかける⁸³⁾。Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, V の回収率は 95% 以上であり、0.5 ppm 以下の金属を含む溜分に対して適当である。また Ni や V の定量に当り、試料を、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒および濃硝酸によって接触的に分解し、灰化物を分光分析にかけている例もある⁸⁴⁾。Ni, V, Mn (0.1~2 ppm) を定量するのに、湿式灰化、分光分析、比色分析で比較している例もある⁸⁵⁾。試料に硫酸を加えて灰化し灰に硝酸を加え、蛍光 X 線法によって V および Ni を定量している例もある⁸⁶⁾。

石油工業によく用いられる触媒中の金属の定量も、大体上記と要領は同じである。次に文献のみをあげてお

く。接触分解用触媒中の Ni をジメチルグリオキシムで比色分析⁸⁷⁾、シリカーアルミナ系触媒中の Cr と V の定量 (電流滴定法)⁸⁸⁾、リフォーミング用触媒をブリケットにし、蛍光 X 線法により Pt を定量⁸⁹⁾。

文 献

- 1) JIS 総目録 ('56); 2) A. G. Nerheim, R. A. Dinerstein: Anal. Chem., **28**, 1029 ('56); 3) B. J. Mair: *ibid.*, **28**, 52 ('56); 4) R. E. Byrne, J. B. Johnson: *ibid.*, **28**, 126 ('56); 5) F. A. Leisey, J. F. Grutsch: *ibid.*, **28**, 1553 ('56); 6) G. Spengler, H. Frömmel, R. Schäff, Ph. Faul, P. Lonsky: Brenn. Chem., **37**, 47 ('56); 7) F. E. Critchfield, J. B. Johnson: Anal. Chem., **28**, 73 ('56); 8) A. Chatterjee, S. G. Majumdar: *ibid.*, **28**, 878 ('56); 9) S. Miron: *ibid.*, **27**, 1947 ('55); 10) J. L. Lauer, R. W. King: *ibid.*, **28**, 1697 ('56)
- 11) R. T. Davis: *ibid.*, **27**, 1824 ('55); 12) J. R. Moseley, C. A. Luccheal, R. H. Muller: *ibid.*, **27**, 1440 ('55); 13) J. C. S. Wood, A. Sankin, C. C. Martin: *ibid.*, **28**, 526 ('56); 14) S. S. Kurtz, J. W. King, W. J. Stout, D. G. Partikian, E. A. Strabek: *ibid.*, **28**, 1928 ('56); 15) J. Cornelissen, H. I. Watermann: Brenn. Chem., **37**, 404 ('56); 16) H. S. Knight, S. Groennings: Anal. Chem., **28**, 1949 ('56); 17) C. M. McKinny, R. L. Hopkins: *ibid.*, **26**, 1460 ('54); 18) J. M. Sugihara, T. F. McCullough: *ibid.*, **28**, 370 ('56); 19) G. Spengler, E. Wöllen: Fette, Seifen, Anstrich., **57**, (1) 5 ('55); 20) C. C. Martin, et al. (Comm. on Anal. Res., API.): Anal. Chem., **28**, 491 ('56)
- 21) M. B. Epstein, C. B. Willingham, B. J. Mair, F. D. Rossini: *ibid.*, **28**, 1924 ('56); 22) F. W. Melpolder, R. A. Brown, T. A. Washall, W. Doherty, C. E. Headington: *ibid.*, **28**, 1936 ('56); 23) T. R. Crompton, V. W. Reid: Analyst, **80**, 605 ('55); 24) F. W. McLafferty: *ibid.*, **28**, 306 ('56); 25) R. S. Clerc, A. Hood, M. J. O'neal: *ibid.*, **27**, 868 ('55); 26) S. H. Hastings, B. H. Johnson, H. E. Lumpkin: *ibid.*, **28**, 1243 ('56); 27) F. H. Field, S. H. Hastings: *ibid.*, **28**, 1248 ('56); 28) B. K. Fritts, C. G. Peattie: *ibid.*, **28**, 1518 ('56); 29) H. E. Lumpkin: *ibid.*, **28**, 1946 ('56); 30) J. U. White: *ibid.*, **20**, 768 ('55)
- 31) S. A. Francis: *ibid.*, **28**, 1171 ('56); 32) L. C. Jones, L. W. Taylor: *ibid.*, **27**, 228 ('55); 33) G. Brandes: Brenn. Chem., **37**, 263 ('56); 34) W. Hancock, E. Q. Laws: Analyst, **81**, 37 ('56); 35) 浮田忠之進, 荒木峻, 益子洋一郎, 田中誠之, 鎌田仁: 分化, **5**, 104 ('56); 36) C. Phillips: Gas Chromatography, (Butterworths Scientific Pub., ('56)); 37) D. Martin, M. Dimbat: Anal. Chem., **28**, 290 ('56); 38) S. A. Greene, M. L. Moberg, E. M. Wilson: *ibid.*, **28**, 1369 ('56); 39) H. W. Patton, J. S. Lewis, W. I. Kaye: *ibid.*, **27**, 170 ('55); 40) F. T. Eggertsen, H. S. Knight, S. Groennings: *ibid.*, **28**, 303 ('56)
- 41) N. H. Ray: Analyst, **80**, 853 ('55); 42) P. H. Lichtenfels, S. A. Fleck, F. H. Burow: *ibid.*, **27**, 1510 ('55); 43) B. J. Mair, M. J. Montjar, F. D. Rossini: *ibid.*, **28**, 56 ('56); 44) L. J. Sullivan, J. R. Lotz, C. B. Willingham: *ibid.*, **28**, 495 ('56); 45) E. M. Fredericks, F. R. Brooks: *ibid.*, **28**, 297 ('56); 46) D. H. Lichtenfels, S. A. Fleck, F. H. Burow, N. D. Coggeshall: *ibid.*, **28**, 1376 ('56); 47) J. S. Lewis, H. W. Patton, W. I. Kaye: *ibid.*, **28**, 1370 ('56); 48) F. van de Craats: Anal. Chim. Acta., **14**, 136 ('56); 49) L. Blom, L. Edalhausen: Anal. Chim. Acta., **15**, 559 ('56); 50) A. T. Janses, A. J. P. Martin: J. appl. Chem., **6**, 105 ('56)
- 51) C. Karr: Anal. Chem., **26**, 528 ('54); 52) R. N. McCoy, F. T. Weiss: *ibid.*, **26**, 1928 ('54); 53) C. J. Thompson, H. J. Coleman, H. T. Rall, H. M. Smith: *ibid.*, **27**, 175 ('55); 54) H. J. Coleman: *ibid.*, **28**, 1380

(‘56); 55) J. C. Thompson: *ibid.*, **28**, 1384 (‘56); 56) R. E. Kreider, J. G. Foulds: *ibid.*, **26**, 1983 (‘54); 57) L. Granatelli: *ibid.*, **27**, 266 (‘55); 58) E. R. Quiram: *ibid.*, **27**, 274 (‘55); 59) P. B. Gerhardt, G. V. Dyroff: *ibid.*, **28**, 1725 (‘56); 60) B. H. Eccleston, M. L. Whisman: *ibid.*, **28**, 545 (‘56)

61) F. Feigl, C. Stark: *Anal. Chem.*, **27**, 1838 (‘55); 62) J. K. Bartlett, D. A. Skoog: *ibid.*, **26**, 1008 (‘54); 63) F. E. Gritchfield, J. B. Johnson: *ibid.*, **28**, 430 (‘56); 64) M. D. Grims, J. E. Puckett, B. J. Newby, B. J. Heinrich: *ibid.*, **27**, 152 (‘55); 65) F. A. Leisay: *ibid.*, **26**, 1605 (‘54); 66) R. L. Hopkins, H. M. Smith: *ibid.*, **26**, 206 (‘54); 67) J. H. Karchmer, M. T. Walker: *ibid.*, **26**, 271 (‘54); 68) W. Stricks, I. M. Kolthoff, N. Tanaka: *ibid.*, **26**, 299 (‘54); 69) S. H. Hastings, B. H. Johnson: *ibid.*, **27**, 564 (‘55); 70) H. V. Drushel, J. F. Miller: *ibid.*, **27**, 495 (‘55)

71) D. D. van Slyke: *Anal. Chem.*, **26**, 1706 (‘54); 72) W. Kirsten: *ibid.*, **26**, 1097 (‘54); 73) D. R. Christ-

man: *ibid.*, **27**, 1935 (‘55); 74) R. B. Jacobs, L. G. Lewis, F. J. Piehl: *ibid.*, **28**, 324 (‘56); 75) R. W. King, W. B. M. Faulconer: *ibid.*, **28**, 255 (‘56); 76) E. D. Noble: *ibid.*, **27**, 1413 (‘55); 77) W. Hubis, R. O. Clark: *ibid.*, **27**, 1009 (‘55); 78) W. Lamb, L. M. Niebylski, E. W. Kéefer: *ibid.*, **27**, 129 (‘55); 79) J. T. Horeczy, B. N. Hill, A. E. Walters, H. G. Schutze, W. H. Bonner: *ibid.*, **27**, 1899 (‘55); 80) L. L. Gent, C. P. Miller, R. C. Pomatti: *ibid.*, **27**, 15 (‘55)

81) J. A. Kanehann: *Anal. Chem.*, **27**, 1873 (‘55); 82) E. B. Childs, J. A. Kanehann: *ibid.*, **27**, 222 (‘55); 83) J. E. Barney II: *ibid.*, **27**, 1283 (‘55); 84) J. E. McEvoy: *ibid.*, **27**, 1869 (‘55); 85) L. W. Gamble, W. H. Jones: *ibid.*, **27**, 1456 (‘55); 86) E. N. Davis, B. C. Hoeck: *ibid.*, **27**, 1880 (‘55); 87) A. T. Blackwell, A. M. Daniel, J. D. Miller: *ibid.*, **28**, 1209 (‘56); 88) T. A. Hiatt, P. Kobetz: *ibid.*, **28**, 1495 (‘56); 89) E. L. Gunn: *ibid.*, **28**, 1433 (‘56)

26 薬事分析

前川義裕*

26.1 緒論

医薬品は複雑な構造の有機物であることが多く、しかも種々の物質との共存時に定量する必要が多いためその分析は一般に難しい点が多い。又医薬品には非常に多種類のものを含んでいるので到底その全てにわたって述べることは出来ないもので、ここでは主に複雑な有機物について述べ、その他は主要なもののみにとどめ、更に国内文献を主体とした。尚 1955~1956 年初期にわたる外国文献については優れた綜説(報文数 567)²¹⁹⁾がある。

薬事分析は上述の特殊性のためこれに用いられる分析法は分析技術の殆んど全ての分野にわたっているが特に主要な方法と考えられるのは非水溶媒滴定法、クロマトグラフ法、分光光度法、比色法であろう。特に非水溶媒法の応用例は多い。しかし本法は微量定量には適しない欠点がある。一方微量物には呈色反応を用いて比色その他により定量することが従来からよく行われているが、この方法の鋭敏さのため本法は今でも主要な分析法の一つである。なお超微量定量には isotope dilution 法¹²³⁾¹²⁴⁾²²²⁾が優れている。

又分析法を他の面から見ると推計学的取扱いが広く利用されるようになってきている。特に動物実験ではこれ

が必須となり 2-2 用量分析法¹³⁹⁾¹⁴⁰⁾¹⁴²⁾等が用いられている。

26.2 アルカロイド及び有機塩基類

各種のアルカロイドの分離、検出、定量に濾紙クロマトグラフ法が広く利用され、阿片アルカロイド外 40 種のアルカロイド⁵⁸⁾、レセルピン¹⁰⁾¹⁵⁾²⁸⁾、デギタリス配糖体¹¹⁾³⁷⁾、数種の *Veratrum alkaloid*¹²⁾、*Digitoxine*、*Digoxine* とこれらのアセチル誘導体との混合物¹³⁾、モルヒネとその分解物¹⁴⁾、*Morphine* と *Narorphine*¹⁶⁾ 製剤中コデイン及びヒドロコデイン³⁰⁾、ドーフル散中エメチン³¹⁾、植物中モルヒネ^{32)~34)}、カフェイン、テオフィリン等³⁵⁾、製剤中アトロピン、スコポラミン³⁶⁾、ニコチン類³⁹⁾⁴⁰⁾等についての報告がある。なお部分的に pH の異なる緩衝液で浸した濾紙を用いることによりストリヒニン、パバベリン、モルヒネ、コデイン、ナルコチン等の同時分離が可能である⁶¹⁾。なお定量には比色法¹¹⁾、分光光度法¹⁰⁾、分光反射率測定法¹⁷⁾等が用いられている。

濾紙電気泳動法によってもモルヒネ型アルカロイド³⁸⁾、カフェイン等のキサンチン塩基類³⁹⁾の分離検出が行はれている。

非水溶液滴定法も広くアルカロイドの定量に利用され、阿片アルカロイド類⁴⁰⁾⁴¹⁾、トロパンアルカロイド類⁴²⁾、局方塩基性薬品 80 種中の 40 種について⁴³⁾キニ

* Yoshihiro Maekawa: Osaka Pharmaceutical College.
(大阪薬科大学)