終りに、材質、機能試験にあたり、種々御便宜をはかっていただいた、都立衛生研究所田村部長、西田技師ならびに試料の提供をいただいた仁丹テルモ株式会社に感謝致します。

文 献

- 1) E. M. Darmady, K. E. A. Hughes, M. M. Burt, B. M. Freeman, D. B. Powell : J. Clin. Path., **14**, 55 (1961).
- 2) C. Artandi, W. Van Winkle : Nucleonics, **17**, No

3, 86 (1959).

- 3) J. J. Mayernike, T. Daniels : J. Am. Pharm. Assoc., **48**, 16 (1959).
- 4) 山地幸雄, 志波剛, 石岡忠一, 小嶋秩夫 : Radioisotopes, **6**, 129 (1957).
- 5) 木下商策, 加藤智雄, 木下正弘, 服部恵子, 砂田毅 : 日衛誌, **18**, 15 (1963).
- 6) 佐藤健二; 未発表

無機薄層クロマトグラフィーの研究 X^{*1}

金属ジチゾネートの薄層クロマトグラフィー

滝谷昭司, 鈴木政雄, 小屋明子, 寺前富美子

(東京理科大学薬学部^{*2})

Studies on Thin-layer Chromatography of Inorganic Compounds. X^{*1}

Thin-layer Chromatography of Metal Dithizonates.

Shoji Takitani, Masao Suzuki, Akiko Koya, Fumiko Teramae

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo^{*2})

Thin layer chromatography for the separation and identification of nine inorganic cations was investigated.

From mixed solution of metal ions, dithizonates of Pd²⁺, Hg²⁺, and Cu²⁺ were first extracted with 0.1% chloroform solution of dithizone at pH 0~1 (N-HCl solution) and then dithizonates of Bi³⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ at pH 7~8. These dithizonates were separated on MN-silica gel S-HR layer by using carbon tetrachloride : methylenechloride : benzene (1 : 7 : 4) as developer. It was possible to identify each dithizonate by characteristic color without detecting reagent.

(Received March 16, 1967)

金属ジチゾネートのクロマトグラフィーによる分離については、種々の方法が報告されている。すなわち Venturello ら¹⁾および Bhalmayer ら²⁾は、ペーパークロマトグラフィーにより、永井ら^{3,4)}および秋山ら⁵⁾は、ジチゾン含浸ろ紙を用い円形ペーパークロマトグラフィーにより数種の金属を分離している。芦沢⁶⁾は、多数の金属ジチゾネートの吸収スペクトルおよびアルミナカラムによる分離を試みジチゾネートの吸着順位について検討している。また山根ら⁷⁾は、数種の金属イオンをジチゾン

法により抽出したのち分解し、金属イオンとして、滝谷ら⁸⁾の薄層クロマトグラフィー (以下 TLC とする) による方法で分離定性している。

一方 TLC による金属ジチゾネートの分離については、Hranisavljević-Jakovljević ら¹⁰⁻¹³⁾は、白金 (II), 金 (III), 銀 (I), パラジウム (II) について pH 7.5, pH 5.5, pH 3 でジチゾンのベンゼン溶液で抽出分離したジチゾネートをシリカゲル G (Merck) 薄層上でベンゼン : 塩化メチレン (25 : 25) を展開溶媒として分離し、また、水銀 (II), ビスマス (III), 銅 (II), 亜鉛 (II), 鉛 (II), カドミウム (II), ニッケル (II), コバルト (II) については pH 3, pH 5, pH 7 でジチゾンのクロロホルム溶液で抽出したジチゾネートをシリカ

*1 滝谷昭司, 石倉俊治, 長尾善光 : 本誌, **10**, 151 (1964) を第9報とする。

*2 東京都新宿区市ヶ谷船河原町12; Ichigaya-Funakawara-cho, Shinjuku-ku, Tokyo.

ゲルG薄層上でベンゼン：塩化メチレン（50：10）で、また、ヒ素（Ⅲ）、アンチモン（Ⅲ）、スズ（Ⅱ）については、6*N*塩酸およびpH 4で抽出したジチゾネートをMN-セルロース300の薄層上でヘキサン：ベンゼン（4：1）を用い分離している。しかしながら著者らの追試の結果では各グループはともに金属イオンの数に比べて抽出分離の回数が多く、分離が不完全になりやすいこと、またシリカゲルGの使用は、分離後の変色、退色およびジチゾン酸化物との判別が困難となることが多かった。なお出口¹⁴⁾は、ジチゾン含浸シリカゲルの薄層を用い、薄層上で金属ジチゾネートを生成させ、円形展開法によりジチゾネートの安定性の差を利用した沈殿クロマトグラフィーにより水銀（Ⅱ）、銅（Ⅱ）、カドミウム（Ⅱ）、ニッケル（Ⅱ）、亜鉛（Ⅱ）のジチゾネートの分離を報告している。

著者らはいわゆる有害性金属を含む数種の金属イオンにつき、ジチゾン抽出法によりえられた金属ジチゾネートをそのまま薄層上でクロマト分離を行ない定性することを目的として本研究を行ない一応の知見をえたのでここに報告する。

金属ジチゾネートの生成および分離状態のよい条件を選択するために種々のpH領域の試料をジチゾンのクロロホルム溶液により抽出して、抽出状態、抽出される金属種などの検討を行なった結果、*N*塩酸溶液（pH 0～1）で銅（Ⅱ）、水銀（Ⅱ）、パラジウム（Ⅱ）、pH 7～8でコバルト（Ⅱ）、ニッケル（Ⅱ）、ビスマス（Ⅲ）、鉛（Ⅱ）、亜鉛（Ⅱ）、カドミウム（Ⅱ）を抽出するのが適当であると思われた。TLCにおける吸着剤については、シリカゲルGのほか種々のものについても検討した結果吸着剤としては、デンプンを含む精製シリカゲルのMN-シリカゲルS-HR（Macherey, Nagel & Co.）が、薄層上におけるジチゾネートの安定性、分離能、テーリングのないことなどの点で最適であった。展開溶媒については種々の単溶媒の結果を基礎として混合溶媒について行なった結果上記の2種類のpH領域から抽出された金属ジチゾネートについて、四塩化炭素：塩化メチレン：ベンゼン（1：7：4）を展開溶媒として分離を行なうのが最もよかった。

本法は、著者らの一人滝谷ら⁸⁾⁹⁾がすでに報告したTLCによる金属イオンの一斉分析と比較して、ジチゾン抽出後、ジチゾネートを分解して金属イオンとする操作および検出試薬を必要としないこと、スポットがコンパクトであり検出感度がよいことなどの利点を有するものとする。

実験の部

1. 試料および試薬

試料、試薬はすべて特級品を使用した。

試料として、水銀、カドミウム、パラジウム、ニッケルは塩化物、亜鉛、ビスマス、コバルト、鉛は酢酸塩、銅は硫酸塩を用いた。各金属イオンについては、0.02%の*N*塩酸溶液とし、混合試料溶液は、0.02%の各金属イオン溶液を等量混合して各金属につき約20ppmとした。

0.1%ジチゾン溶液：ジチゾンの0.1%クロロホルム溶液

水酸化ナトリウム溶液：1%，5%，30%の各水酸化ナトリウム溶液

5%酒石酸ナトリウム溶液

なお本実験ではすべてイオン交換水をさらに蒸留した精製水を使用した。

2. 抽出分離

混合試料溶液20mlを分液漏斗にとり0.1%ジチゾン溶液4mlを加え、クロロホルム相が緑色となるまで抽出をくり返す（3回）。ここで水銀、銅、パラジウムの各金属ジチゾネートが抽出される。つぎに残った水相に5%酒石酸ナトリウム溶液0.5～1mlを加え、水酸化ナトリウム溶液でpH 7～8とし、前と同様0.1%ジチゾン溶液で抽出する（3回）。ここではカドミウム、鉛、ビスマス、コバルト、ニッケル、亜鉛の各金属ジチゾネートが抽出される。

3. 薄層クロマトグラフィー

(1) 薄層の作製

MN-シリカゲルS-HR 4gを熱精製水8mlで攪拌混合し10×20cmのガラス板上に250μの厚さで作り、110℃、40分乾燥する。

(2) 試料の塗布

2.で抽出した金属ジチゾネートのクロロホルム溶液をキャピラリーで薄層の下端から2.5cmの位置に直径約1.5mm以上にならないように反覆してスポットする（約1～2μl）。

(3) 展開溶媒、展開

おもな単溶媒としては塩化メチレン、クロロホルム、ベンゼンを用い、混合溶媒としては、四塩化炭素：塩化メチレン：ベンゼン（1：7：4）を用いた。

横型展開そうに溶媒25mlを入れ15分間飽和後展開する。展開距離は12cm、展開時間は30～40分。

4. 結果および考察

(1) 抽出分離

各pHで抽出される金属は2.のとおりであるが、これらの抽出した各金属ジチゾネートについては、可視部吸収スペクトルおよびジチゾネートを分解して金属イオンの定性反応をおこなって確かめた。また、各抽出段階で

両方の領域で同じ金属が抽出されていないことは、TLCで確かめた。なお Hranisavljević-Jakovljević ら¹⁴⁾の方法では、金属イオンの抽出領域における分離は不完全であることがTLCにより確かめられた。

*N*塩酸からの抽出速度は、 $\text{Pd} > \text{Hg} > \text{Cu}$ の順であることがTLCからわかった。すなわち本実験条件では、1回目の抽出によりパラジウムの大部分が、2回目の抽出により水銀の大部分が、3回目の抽出で銅の大部分が抽出される。このことは、*Rf* 値の接近しているこれら金属ジチゾネートを分離確認するために有効であると思われる。

また抽出した金属ジチゾネートが互変異性体のどちらであるかは、Sandell¹⁵⁾の方法で抽出した各異性体と、著者らの試料とを、抽出pH, TLCによる*Rf* 値、ジチゾネートの色などによりきめた。この結果、パラジウムを除くほかの金属ジチゾネートは、ケト型であった。

(2) 薄層クロマトグラフィー

吸着剤としてシリカゲルGは、展開後ジチゾンの藍色のスポット以外にその上部に淡黄色、淡赤色のスポットがかなりはっきりあらわれる。これらの色は、金属ジチゾネート、とくに亜鉛のジチゾネートとまぎらわしかった。これはシリカゲルG中の金属による錯体かまたは、ジチゾンの酸化生成物と思われる。また、シリカゲルGは、MN-シリカゲルS-HRに比してテーリングが大きいことも欠点であった。このほかにアルミナ、セルロース末、結晶性セルロースについても検討したが、MN-シリカゲルS-HRが分離状態、金属ジチゾネートの安定性な

どの点でもっともすぐれていた。

溶媒は、単溶媒として、ベンゼン、塩化メチレン、クロロホルムを主として使ったが、ベンゼンによる展開は全体的にスポットはコンパクトではあるが、*Rf* 値が小さく、pH 7~8で抽出される鉛とビスマスおよびコバルトとニッケルの各ジチゾネートの*Rf* 値が同じであり、*N*塩酸から抽出される銅、パラジウムのジチゾネートも分離されない。塩化メチレンでは、pH 7~8で抽出される亜鉛とコバルト以外のジチゾネートは分離できるが、*N*塩酸で抽出されるジチゾネートは分離できない。クロロホルムでは、塩化メチレンよりテーリングが激しいが、*N*塩酸から抽出される銅（またはパラジウム）と水銀のジチゾネートが分離される。以上のように単溶媒でも数種のジチゾネートは分離できる。これらの結果をTABLE I に示す。TABLE I でジチゾンと同じ*Rf* のジチゾネートもあるが実際には遊離のジチゾンはほとんどなく、また色調も異なっているので確認も可能である。

つぎに上記3種の単溶媒のほか、各種の溶媒について検討した結果にもとずき9種のジチゾネートの分離に適当な溶媒としては、四塩化炭素：塩化メチレン：ベンゼン(1:7:4)がもっともよかった。その結果をTABLE I およびFig. 1に示す。Fig. 1にみられるように、0.02%単体試料から抽出したものでは、パラジウムは上方に二つのスポット、コバルトは下方に一つのスポットがみられるが、これらは各金属の互変異性体であるとおもわれる。すなわち、コバルトは、*Rf* 値の低いスポットがエノール型であり、パラジウムの場合は、もっとも*Rf* 値

TABLE I *Rf* Value of Metal Dithizonates

Metal Dithizonate	Developer Extra- cted pH	Benzene		Methylenechloride		Chloroform		$\text{CCl}_4 : \text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{C}_6\text{H}_6$ 1 : 7 : 4	
		<i>N</i> HCl (pH 0~1)	7~8	<i>N</i> HCl (pH 0~1)	7~8	<i>N</i> HCl (pH 0~1)	7~8	<i>N</i> HCl (pH 0~1)	7~8
$\text{Pd}(\text{HD})_2^{*1}$		0.29		0.71		0.37		0.48	
$\text{Cu}(\text{HD})_2$		0.30		0.71		0.37		0.52	
$\text{Hg}(\text{HD})_2$		0.38		0.71		0.43		0.57	
$\text{Cd}(\text{HD})_2$			0.09		0.31		0.10		0.19
$\text{Pb}(\text{HD})_2$			0.13		0.47		0.22		0.29
$\text{Bi}(\text{HD})_3$			0.13		0.51		0.22		0.32
$\text{Co}(\text{HD})_2$			0.13		0.63		0.33		0.38
$\text{Hi}(\text{HD})_2$			0.26		0.57		0.33		0.42
$\text{Zn}(\text{HD})_2$			0.37		0.63		0.43		0.46
Dithizone		0.13		0.36		0.22		0.26	

*1 HD represents the monovalent residue of dithizone.

の高いものがケト型であるとおもわれる (4. (1) 参照)。同じ金属イオンのジチゾネートのケト型とエノール型の Rf 値を比較すると、ケト型の方が大であるが、このことは、シロキサン構造をもつシリカゲルに対するジチゾネートの吸着性を、シリカゲルの活性中心である酸素原子と、ジチゾネートのイミノ基の水素原子との間の水素

結合によるものと考ええると、立体構造からみて、エノール型の方が吸着力が強いことが予想されることから一応説明される。しかしこの点および各種金属ジチゾネートとその Rf 値の関係については今後検討してゆくつもりである。

文 献

- 1) G. Venturello, A. M. Ghe : *Anal. Chim. Acta*, **10**, 335 (1965).
- 2) R. P. Bhatmayer, K. D. Sharma, R. P. Varny : *Indian J. Chem.*, **4**, 47 (1966); [*Chem. Abstr.*, **64**, 16599 (1966)].
- 3) 永井英夫, 出口俊雄 : *日化*, **83**, 499 (1963); **86**, 516 (1965).
- 4) 永井英夫 : 同上, **80**, 617 (1957).
- 5) 秋山知行, 塩川和子 : *京都薬科大学報*, No. 12, 51 (1964).
- 6) 芦沢峻 : *分析化学*, **10**, 350, 354 (1961).
- 7) 山根靖弘, 宮崎元一, 松村早苗 : *第22回日本薬学大会講演要旨集*, p. 138 (1966).
- 8) 滝谷昭司, 深沢ミチ子, 長谷川齊 : *分析化学*, **12**, 1156 (1963).
- 9) 滝谷昭司, 福岡紀子, 岩崎芳子, 長谷川齊 : 同上, **13**, 469 (1964).
- 10) M. Hranisavljević-Jakovljević, I. Pejčević-Tadić, K. Jakovljević : "E. B. Marini-Bettolo : Thin layer chromatography" Elsevier, New York, p. 222 (1964).
- 11) M. Hranisavljević-Jakovljević, I. Pejčević-J. Miljković-Stojanović : *Glasnik Hemijskog Drustva Beograd*, **29**, 115 (1964); *Chem. Abstr.*, **64**, 16599 (1966).
- 12) M. Hranisavljević-Jakovljević, I. Pejčević-Tadić, J. Miljković-Stojanović : *Mikrochim. Ichinoanal. Acta*, **1965**, 141.
- 13) M. Hranisavljević-Jakovljević, I. Pejčević-Tadić : *ibid.*, **1965**, 936.
- 14) 出口俊雄 : *分析化学*, **15**, 352 (1966).
- 15) E. B. Sandell : "Colorimetric determination of traces of metal, 3rd. Ed.", Interscience, New York, p. 142 (1965).

Fig. 1 Thin Layer Chromatogram of Metal Dithizonate

Absorbent : Silica gel S-HR

Solvent system : $\text{CCl}_4 : \text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 7 : 4$

Running time : 30-40 min

Length of run : 12 cm

Sample : $2\mu\text{l}$ of chloroform extracts of metal dithizonates

① $\text{Pd}(\text{HD})_2$ ② $\text{Cu}(\text{HD})_2$ ③ $\text{Hg}(\text{HD})_2$

④ $\text{Zn}(\text{HD})_2$ ⑤ $\text{Ni}(\text{HD})_2$ ⑥ $\text{Co}(\text{HD})_2$

⑦ $\text{Bi}(\text{HD})_3$ ⑧ $\text{Pb}(\text{HD})_2$ ⑨ $\text{Cd}(\text{HD})_2$

⑩ Dithizone

G₁ : Extract from N-HCl solution

G₂ : Extract from pH 7~8 solution