

### 3. 本装置の再現性

本装置を用いた結果は別に報告するが、<sup>9)10)</sup>それらのものおよび有色色素について、それぞれの至適条件における泳動値を繰返して得た結果は次の如くである。

Table 1. Electromigration Distances used Ice Cooling Apparatus.

Substance	Condition	n	Electromigration Distance
Sunset Yellow	800V/38cm 1.5hr 30% AcOH	5	52.4±1.03
Tartrazin	800V/38cm 1.5hr 30% AcOH	5	57.2±1.32
St <sup>++</sup>	500V/38cm pH2.7 5hr	6	88.7±2.2
	10mA/12.5cm pH1.8 5hr	10	85.8±1.6
Ba <sup>++</sup>	500V/38cm pH2.7 5hr	6	64.5±1.4
	10mA/12.5cm pH1.8 5hr	10	63.5±1.0
Gulcuronic Acid	600V/38cm pH 9.2 4hr	10	101.7±2.8mm
	20mA/12.5cm pH 9.2 4hr	10	104.8±3.0
Galactouronic Acid	600V/38cm pH 9.2 4hr	10	70.3±2.1
	20mA/12.5cm pH 9.2 4hr	10	65.9±1.9
Gulcoseamine	600V/38cm pH 9.2 4hr	10	16.7±1.3
	20mA/12.5cm pH 9.2 4hr	10	8.8±3.0

この結果から本装置の再現性はかなり高いものと認められ、従つて実用的価値あるものと考えられる。

本研究に対し終始御鞭撻を賜つた学長宮道悦男博士、製作上に御便宜ならびに御協力を賜つた夏目製作所に厚く御礼を申上げる。

小瀬洋喜, 池田 坦, 広瀬一雄: 濾紙電気泳動法の衛生化学への応用研究

(第2報)\* Sr, Ba, Zr の分離について\*\*

Yōki Ose, Taira Ikeda and Kazuo Hirose: Hygenic Chemical  
Analysis by Paper Electrophoresis. II  
Separation of Sr, Ba and Zr.

Sr, Ba and Zr were separated by paper electrophoresis by acetic acid buffer mixed with N/10-EDTA (1:1). Sr and Ba could not be separated in the absence of N/10-EDTA.

This method will be applicable to the determination of the components of fallouts.

9) 小瀬, 池田, 広瀬: 本誌 8, 60 (1958).

10) (第3報) 小瀬, 池田, 広瀬: 日本薬学会東海支部1958年9月例会講演

\*(第1報) 小瀬, 池田, 広瀬: 本誌 8, 57 (1958).

\*\*日本薬学会東海支部1958年7月例会講演.

## 1. 緒言

核爆発実験による放射性降下物の成分元素として従来 Sr, Zr, Nb, Y, I, Te, Ba, La, Ce, Pr, Cs, Np, U など多数のものが知られているが, 衛生化学的な見地から考えると, これらのうちで生理的半減期の長い物質だけが問題となる. 従つて放射性降下物の全成分の分析とは別にそれらの生理的半減期の長い元素だけについて迅速な分析を行うことが実際問題として要求される.

放射性降下物の成分は何れも微量であるため普通の化学反応に基づく検出法を採用することは, 困難であり, また非放射性元素との混合をもさけるために専らガイガーミューラーカウンターによる計測によつて放射線の半減期測定が行われてきた. そして各成分の分離のために担体を使用する方法,<sup>1)</sup> イオン交換樹脂を用いる方法,<sup>2)</sup> パークロマトグラフィーによる方法などが報告されている.<sup>3)4)</sup> これらの方法によるときは時間的にかなり長時間を必要とするので, 放射性物質をできるだけ迅速に分析するという衛生化学的な見地からするとこれらの方法は必ずしも適切な方法ということとはできない.

濾紙電気泳動法はよく知られているように目的物質を迅速に分離, 確認するのに用いられ, また Sato, Noris, Strain<sup>5)</sup> 等が報告しているように放射性同位元素を非放射性同位元素に混ぜて濾紙電気泳動にかけると両者は同一の泳動値を示す. しかしながら濾紙電気泳動をこうしたものの分析に応用した例はまだ報告されていない.

これらの事実に基づき筆者らは濾紙電気泳動法によつて降下物中の重要放射性同位元素の迅速分析を行う目的で本研究に着手した. 生理的半減期の長い降下物生成物としては Sr, Ba, Cs, Y, Zr などがあるが今回はまず Sr, Ba, Zr の分離についての基礎実験を行った.

濾紙電気泳動法による Sr, Ba の分離については牧の無機電気クロマトグラフィーに関する広汎な実験の中で触れられている<sup>6)</sup> が, 各種の緩衝液を使用した実験においてその分離が何れも完全でないことが認められている. そこで筆者らは N/10-EDTA を酢酸緩衝液に加えたものを泳動液として分離実験を行った結果, EDTA を加えない場合には悪かつた分離が, これによつて明確な分離の可能であることが判明した.

そこでこれを実地に応用するために天然物中の放射能について測定を行い, その高カウントのものを試料として Sr, Ba, Zr の分離を試みようとした. しかしながら別に報告するように<sup>7)</sup> 天然物からは希望したような高カウントのものを見出すことができなかつたので, 人工放射性 Sr<sup>90</sup> についてのみの実験を行い, この方法が放射性物質の迅速分析に応用できることを認めた.

## 2. 実験方法及び実験材料

### (1) Sr, Ba, Zr の顕色法

Sr, Ba の顕色試薬としてロジゾン酸ナトリウムを用いた. ロジゾン酸ナトリウムは 0.2% として用時に調製した. Zr はアリザリンの 0.5% 液を用いた. これらは N/10-EDTA 液の共存でも顕色に支障をきたさなかつた.

### (2) 濾紙電気泳動

1) 木村, 南, 他15氏: 分析化学 **3**, 336 (1954).

2) 木村, 南, 他15氏: 分析化学 **3**, 337 (1954).

3) 大羽, 大橋, 柴田, 水辺: 分析化学 **3**, 362 (1954).

4) 石橋, 石田, 重松: Res. Effects Influences, Nuc. Bom. Explosions, 583 (1956).

5) T. R. Sato, W. P. Noris, H. H. Strain: Anal. Chem. **27**, 521 (1955).

6) 牧: 分析化学 **4**, 314 (1955).

7) 小瀬, 池田, 広瀬: 本誌 **8**, 55 (1958).

装置は第1報に報告した氷冷式装置を用いた。電極は白金、電解液は1%塩化カリウム、寒天ブリッジは1%塩化カリウムを含む3%寒天、濾紙は東洋濾紙 No. 50 を  $12.5 \times 40$  cm としたもの、試料には  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  の  $0.001\text{g}/\text{cc}$  の水溶液を  $0.01\text{cc}$  ずつマイクロピペットで点滴し、泳動液は酢酸緩衝液  $10\text{cc}$  に  $\text{N}/10\text{-EDTA}10\text{cc}$  を加えてその pH を pH メーターで測定した。泳動液は1回毎に新製して用いた。

所定条件で30分空泳動をさせてから泳動試料を濾紙上に点滴して泳動させ、泳動終了後直ちに赤外線乾燥器中で乾燥してから顕色させた。

### (3) G.M カウンター

神戸工業製の SA-1000 C, 1000 進法 放射能測定器, G.M 管は G.M131 である。

### (4) $\text{Sr}^{90}$ 添加による Sr, Ba 分離

$0.001\text{g}/\text{cc}$  の濃度の非放射性  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  液  $0.01\text{cc}$  ずつを点滴し、この上に放射性  $\text{Sr}^{90}$  ( $0.1\text{MC}/\text{cc}$ ) を  $0.01\text{cc}$  ずつ点滴したのちに常法のように泳動させ、泳動後濾紙を  $1\text{cm}$  づつに細断し、計測皿に入れて GM カウンターでカウントを測定した。この際濾紙の灰化は危険を伴うことが考えられたので行わず、濾紙片をできるだけ細断し、均一にするに止めた。

## 3. 実験結果

### (1) 分離条件の検討

i) 至適電圧 (A) pH4 において3時間泳動させた。実験結果は Fig. 1 のごとくで  $13.2\text{V}/\text{cm}$  ( $500\text{V}/38\text{cm}$ ) における分離が最もよかつた。

ii) 至適 pH  $13.2\text{V}/\text{cm}$  ( $500\text{V}/38\text{cm}$ ), 2時間の泳動をさせた結果は Fig 2. のように pH4 以上になると Sr のスポットが消えてくる。そして pH1.8~4 の間には著しい差異を認めることができなかった。

iii) 至適電圧 (B) pH1.8~4 の間での pH の影響が著しくは認められなかつたので、pH4 の至適電圧との差を見るために pH1.8 で泳動させたところ Fig. 3 のように、この際にも  $500\text{V}/38\text{cm}$  が至適電圧であつた。

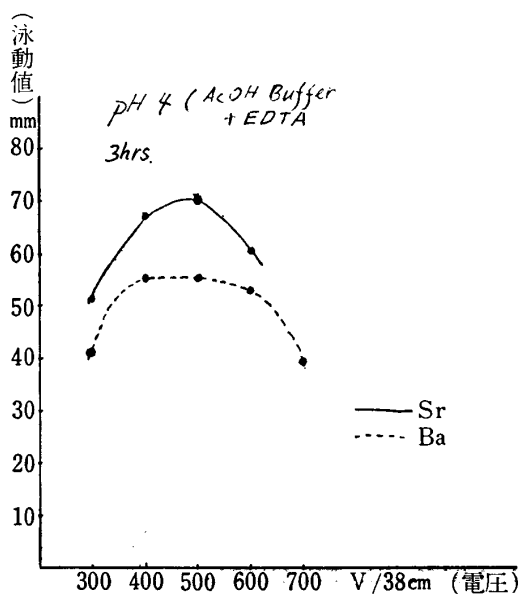


Fig. 1

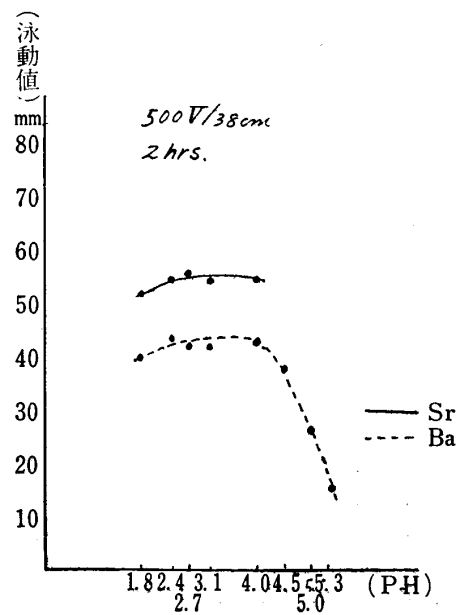


Fig. 2

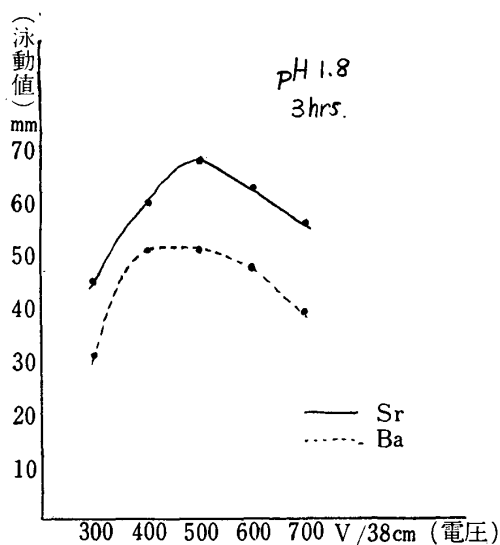


Fig. 3

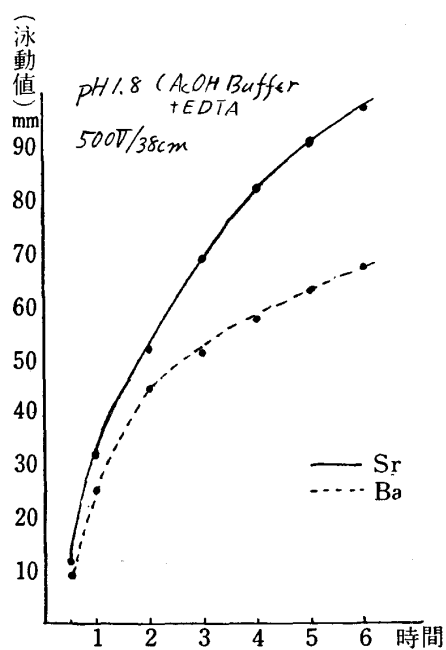


Fig. 4

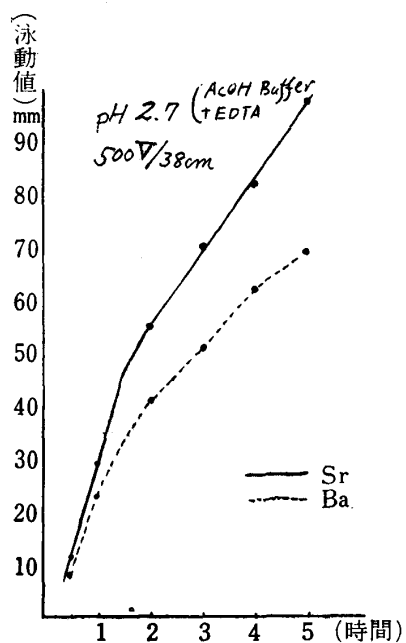


Fig. 5

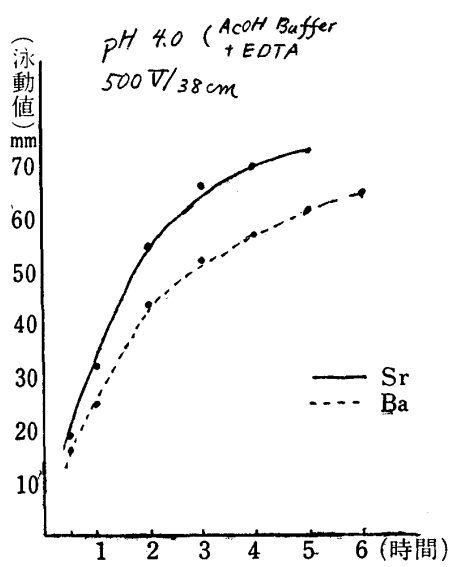


Fig. 6

iv) 至適時間 (定電圧) 500V/38cmで pH1.8, 2.7, 4.0のそれぞれについて時間と泳動値との関係を検討した結果, Fig. 4~6のように, pH 1.8, 2.7では時間と泳動値との間にかなり直線な関係を認められ, pH4.0の場合にはその関係が認められなかつた。これらの場合も pHが高くなると6時間の泳動でスポットが消失した。

500V/38cm, 5hr, pH1.8又は2.7の条件では Sr, Ba, Zr の分離が完全であることが認められた。

v) 至適電流 pH1.8, において3時間泳動させた結果 Fig. 7 のように 10mA/12.5cm における分離が最もよかつた。

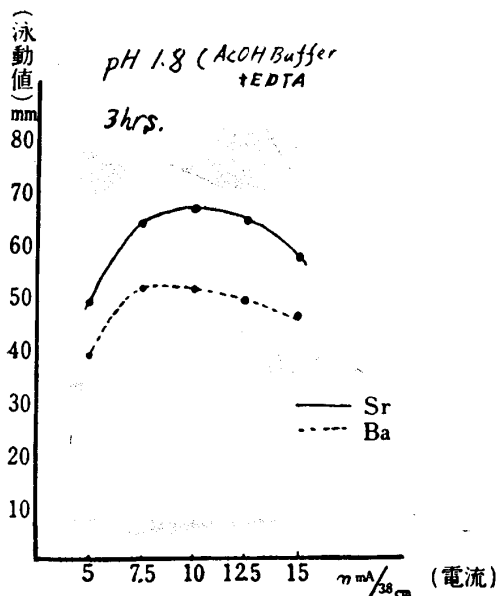


Fig. 7

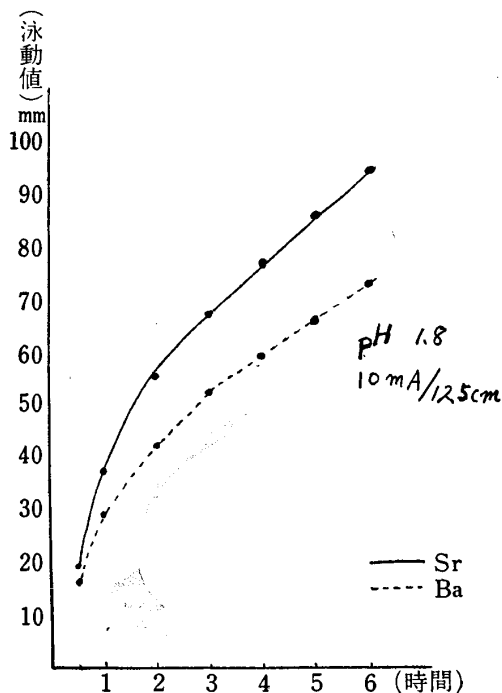


Fig. 8

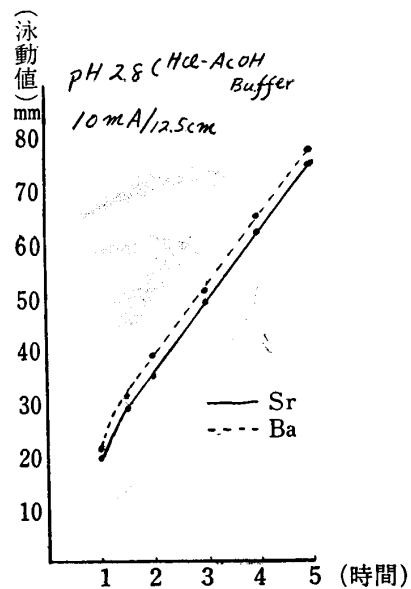


Fig. 9

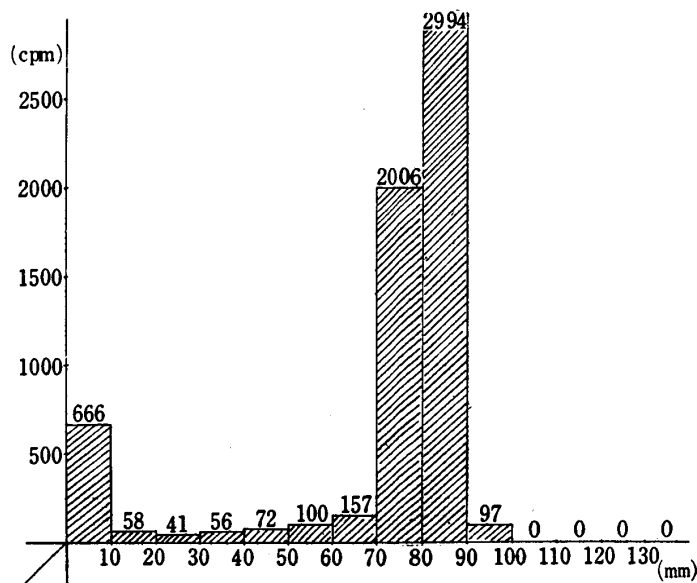


Fig. 10

vi) 至適時間 (定電流) 10mA/12.5cm, pH 1.8において時間と泳動値との関係を検討した結果 Fig. 8のように, 5時間で完全に分離する。

vii) EDTAの効果 以上は何れも酢酸+酢酸ナトリウムの緩衝液に N/10-EDTA を加えたものを泳動液としているが, 塩酸+酢酸ナトリウムによつて pH2.8とし, EDTA を加えぬ場合には Fig. 9のように Sr, Ba の分離は悪く, また Baの方がSrより泳動値が大きくなつている。

viii) 再現性 以上によつて求めた分離の至適条件につき繰返して実験を行つた結果は Tabl. 1のごとくでその再現性は大きいと考えられる。

Table 1.

Condition	n	Sr	n	Ba
10mA/12.5cm, 5hr pH 1.8	10	85.8±1.59mm	10	63.5±0.98mm
500V/38cm 5hr pH 2.7	6	88.7±2.2	6	64.3±1.4

viii)  $Sr^{90}$  を用いた分離実験 500V/38cm, pH 2.7, 5時間の条件で非放射性 Sr と放射性  $Sr^{90}$  とを混じて泳動させた際の出発点からのカウント数の消長を Fig.10 に示す. 図のようにロジゾン酸顕色部, 即ち 70~90 mm間の切片に高カウントがある. 途中にあるものは崩壊によつて生成した娘核種であると考えられるが, 出発点にあるものは Zr のみとは断定しがたい.

#### 4. 考察および要約

1. 放射性降下物を迅速に分析するために, 検体を担体とともに濾紙電気泳動にかけ, 担体を適当な試薬で発色させ, その部分のカウント数を計測することにより放射性降下物の成分分析を行う方法を考察した.

2. 生理的半減期の長く衛生化学的に問題となる放射性同位元素のみを対称として考えた場合には全成分でなくて, 少数の代表的元素について行えばよいことになるので今回は Sr, Ba, Zr についてその基礎実験を行った.

3. Sr, Ba は従来濾紙電気泳動での分離が困難とされていたが, EDTA を加えることにより分離が完全に行えることを見出した. この際 Zr は出発点から殆んど動かず, 三者とも分離が完全である.

4. 分離の至適条件は(酢酸+酢酸ナトリウム)の緩衝液 10cc に N/10-EDTA 10cc を加えて pH1.8~2.7 とした場合に 500V/38cm, または 10mA/12.5cm で5時間である. この際の泳動値を Table 1. に示す.

5. 高カウントの放射性降下物が得られなかつたので,  $Sr^{90}$  について1.の方法による分離を行い, 所期の如くロジゾン酸ナトリウム顕色部のみを切取つて測定すればよいことを認めた. しかし娘核種と考えられるものや原点での高カウント物質をも認めたので, 今後はこれらの点についての検討を要するものと考えられる.

本研究に対して終始御鞭撻を賜つた学長宮道悦男博士, 御助言を戴いた本学分析化学教室松本潮講師, ならびに  $Sr^{90}$  を御恵与賜つた岐阜医大歯科教室, 御便宜を賜つた同大学第二内科安藤守宣氏に厚く御礼申し上げる.

堀 幹夫, 阿部 恭, 山川 豊\*, 藤村 一\*: ラセミ-9-ジメチル

アミノ-9, 10-ジヒドロフェナンスレンの合成

Mikio Hori, Yasusi Abe, Yutaka Yamakawa and Hajime Fujimura:  
Synthesis of *dl*-9-Dimethylamino-9,10-dihydrophenanthrene.

For purpose of elucidating the relationship between analgesic action and effective partial structure of morphine skelton, *dl*-9-dimethylamino-9,10-dihydrophenanthrene [IX] was prepared by the action of lithium phenyl on 6,7-dihydro-6,6-dimethyl-5H-dibenz (c, e) azepinium bromide (VIII).