研　究　速　報
UDC 543.544.4: 546.185-32

リン酸塩の微結晶セルローズ薄層クロマトグラフィ

Thin Layer Chromatography of Condensed Phosphates.

高 井 信 治・飯 田 貴 也・山 辺 武 郎
Nobuharu TAKAI, Takaya IIDA and Takeo YAMABE

1. 緒　　言

種々異なった重合度組成をもつリン酸およびリン酸塩の分離確認を行なうことは，リン酸およびその塩の研究にとって重要な基本的操作である．重合リン酸の分離確認法としてはすでに，分別沈殿法[1]，イオン交換クロマトグラフィ[2]，ペーパークロマトグラフィ[3)~5)]，電気泳動法などが良く知られているが，重合リン酸の加水分解をできるだけ防ぐために短時間に多くの試料を処理する場合には，不便なことが多く十分でない．

著者らはこのような場合に薄層クロマトグラフィを適用することにより，短時間で処理を行なうことができ，かつ分離性のすぐれていることを見いだした．この場合にすでによく知られているろ紙クロマトグラフィの展開剤がそのままの組成で適用でき，かつ得られたクロマトグラムはろ紙クロマトグラフィの挙動とよく一致することを見いだした．また吸着クロマトグラフィに比較して，分配クロマトグラフィの方が重合度の異なったリン酸に関して分離性のよいこともあわせて見いだした．

リン酸およびリン酸塩としては，各種重合リン酸，グレアム塩，濃縮リン酸について行なった．担体として均質な組成を持つと思われる微結晶性セルロースを用い薄層クロマトグラフィを行なった．

2. 実　　験

実験は微結晶性セルロース（アビセル・旭化成）10 g に対して純水 35 ml を加え，結合剤は特に加えずそのまま常法により 0.2 mm の厚さに薄層のクロマトプレートを作る．展開試料の調整法は次のようにして行なった．第一リン酸ナトリウム，ピロリン酸ナトリウム，トリポリリン酸ナトリウムはおのおの市販品試薬を常法により再結晶した．トリメタリン酸は第一リン酸ナトリウムを 520℃ で約 6 時間加熱して得た．またテトラメタリン酸は五酸化リン（P_2O_5）を氷水に溶解した後．カ性ソーダで冷時中和した後食塩添加による塩析によって得た．再結晶をくり返してからそれぞれ赤外吸収スペクトルにより純品であることを確認した．

グレアム塩もまた常法により新たに合成し，濃縮リン酸は試薬（82.5% P_2O_5）をそのまま使用した．これらの試料は 2 mg/ml になるように純水で希釈して保存した．実験の期間中これらの試料は 5℃ 以上にならないようにして分解をできるだけおさえた．混合試料については上記のようにして調整した溶液をほぼ同量ずつ混合することにより得た．

以上のように調整した試料を 0.5 μl ずつマイクロシリンジを用いてスポットし，常法により展開した．展開剤は塩基性側[6]として n-プロピルアルコール 60，純水 20，28% アンモニア水 20，のものをまた酸性側の展開剤としてイソプロピルアルコール 26.25，ジオキサン 30，トリクロル酢酸溶液（トリクロル酢酸 20 g を水に溶解しアンモニア水（d. 0.918）5.5 ml を加え水を加えて全量を 100 ml にする）15.60，酢酸溶液（96% 酢酸 20 ml を水 80 ml と混合）3.00 水 13.75 の組成のものを使用した．この組成の展開剤は予備実験で比較的分離性がよいので選んだ．

まず加水分解が少ないと思われる塩基性の展開剤を用いて試料をつけた原点より，溶媒を 10 cm 上昇させ風乾後 90° 回転させて酸性の展開剤で同様に 10 cm 展開する．

展開後素速くよく乾燥して重合度の高いポリリン酸を硝酸（1:1）で加水分解した後に，モリブデン酸試薬で発色し，さらに塩酸一塩化第一スズ試薬で還元して青色に発色させた．そして薄層プレート上に同時に展開させた標準物質と比較して確認を行なった．

3. 結果および考察

実験の結果のクロマトグラムを図 1～図 3 に示す．また標準物質の Rf 値を表 1 に示した．これらの結果から種々の興味ある現象を知ることができた．

まず塩基性の展開剤では環状のメタリン酸系の移動が大きく，また酸性側では直鎖状のポリリン酸系の移動が大きい．このことは他の担体を使用したときの薄層クロマトグラフィおよびすでによく知られているペーパークロマトグラフィとよく一致する．またリン酸の分離分析に微結晶性セルロースの薄層クロマトグラフィを用いた場合には，粉末状ろ紙およびシリカゲルなどに比較して分離の再現性もよく，かつ同一組成の展開剤を使用した場合に対して他のペーパークロマトグラフィに比べてきわめて短時間で分離できる．

また展開時の温度は低い方がテーリングが起こりにく

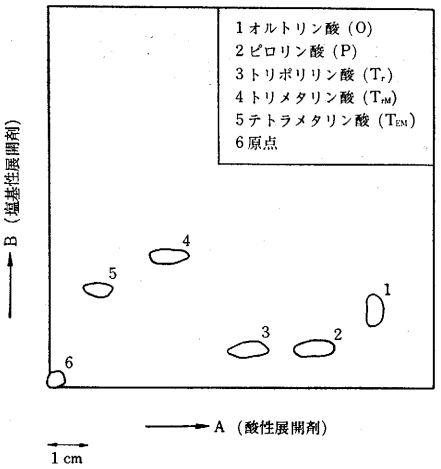

図 1　混　合　物

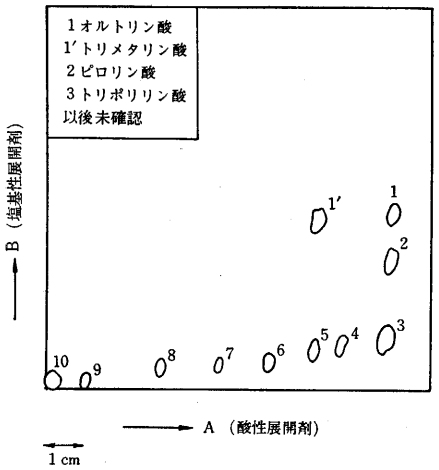

図 2　グレアム塩

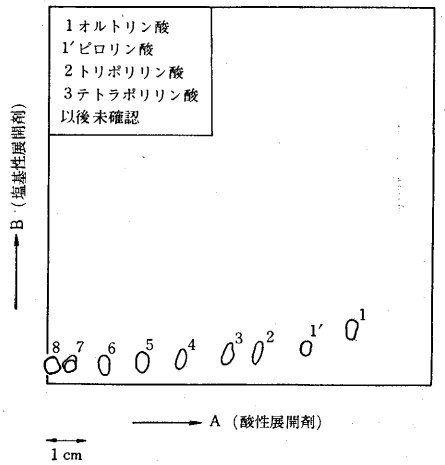

図 3　ポリリン酸

表 1　標準物質の Rf 値

	O	P	T_r	T_{rM}	T_{EM}	展開時間
酸性展開剤	0.81	0.64	0.46	0.22	0.06	12 分
塩基性展開剤	0.18	0.06	0.05	0.36	0.22	48 分

O: 正リン酸
P: ピロリン酸
T_r: トリポリリン酸
T_{rM}: トリメタリン酸
T_{EM}: テトラメタリン酸

く分離性もよいこともペーパークロマトグラフィと同様の傾向である．ただし，このような場合に上昇時間は少し長くなる傾向がある．

結合剤を含まないこのような微結晶性セルロースの薄層クロマトグラフィは，結合剤を含む薄層クロマトグラフィに比べて取扱時にはがれやすい欠点があり，特に発色後はガラス面よりはがれやすい．このような場合にジアゾ感光紙上に日光で感光させてから複写機で発色させた後に移動距離を実測すれば十分使用することができる．[7]

この実験をするに当たり本所第四部，早野助教授，妹尾助教授に実験技術などで種々ご教示を得た．厚くお礼申し上げる．　(1966 年 12 月 13 日受理)

参 考 文 献

1) L. T. Jones: Ind. End.chem. Anal. Ed. **14** 536 (1942). R. N. Bell: Anal. Chem. **19** 97 (1947), **24** 1997 (1952).
2) J. Beukenkamp., W. Rieman and S. Lindenbaum: Anal. Chem. **26** 505 (1954), **28** 1497 (1956).
3) J. P. Ebel: Comp. Rend. **233** 415 (1951), A.E.R. Westman and A. E. Scott: Nature **168** 740 (1951).
4) J. Crowther: Anal. Chem. **26** 1383 (1954).
5) E. Karl-Kroupa: ibid. 1091 (1956).
6) O. Pfrengle: Z. Anal. Chem. **158** 81 (1957).
7) 飯田，高井：化学と工業 **19** 1558 (1966).

(p. 26 よりつづく)

他の二要素は第一近似としては考慮しなくてもよい．減衰定数は正規の荷重分に対してかなりの値を示しているが十分であるとはいえず，ダンパを付加するかあるいはワイヤ・ネットを主ばねにからませることによるなど，適当な減衰要素を付加することが望ましい．

最後に被実験体のコンスタント・ハンガを提供された三和鉄軌(株)，加振機を貸与された建築研究所中川研究室に厚くお礼申し上げる．　(1967 年 1 月 10 日受理)

参 考 資 料

三和鉄軌工業(株)編：管系支持装置，220 pp. (1963).