

有機ゲルマニウム（ β -カルボキシエチルゲルマニウムセスキオキシド）の定量方法

小林 登茂子¹・松原 英隆¹

Development of Analytical Method of Organic Germanium

(β -Carboxyethylgermanium Sesquioxide)

Tomoko KOBAYASHI, Hidetaka MATSUBARA

一般に薬用に用いられているゲルマニウムには無機ゲルマニウムと有機ゲルマニウムとがあり、各々の毒性あるいは薬効^{1, 2)}はかなり異なるものと考えている。本研究では、無機ゲルマニウムと有機ゲルマニウムの分別定量方法の開発を行った。測定原理と分析方法を次に示す。

無機ゲルマニウムおよび有機ゲルマニウムを塩酸溶液とし、電気加熱原子吸光法で測定の際に高温にすると無機ゲルマニウムは四塩化ゲルマニウムとなり揮散してしまうのに対し、有機ゲルマニウムは四塩化ゲルマニウムを生成しないという性質を利用した。すなわち試料を1N塩酸溶液として有機ゲルマニウムの定量を行い、硝酸溶液として全ゲルマニウムを測定した。無機ゲルマニウムは全ゲルマニウムと有機ゲルマニウムの差として求めることができる。

Key Words : 有機ゲルマニウム organic germanium,
無機ゲルマニウム inorganic germanium
 β -カルボキシエチルゲルマニウムセスキオキシド
 β -carboxyethylgermanium sesquioxide

I はじめに

一般に薬用に用いられているゲルマニウムには、無機ゲルマニウムと図1に示す有機ゲルマニウム（ β -カルボキシエチルゲルマニウムセスキオキシド）があり、それぞれの毒性あるいは薬効はかなり異なるものと考えられている。したがって、ゲルマニウムの分析の際には無機ゲルマニウムと有機ゲルマニウムを別個に定量することが必要である。ゲルマニウムの定量方法については、原子吸光光度計やICPを用いる方法が報告されているが、無機ゲルマニウムと有機ゲルマニウムの分別定量方法は確立されていない。本研究では、無機ゲルマニウムが共存する試料中の有機ゲルマニウムの定量方法を開発した。無機ゲルマニウムと有機ゲルマニウムの差として求めることができる。

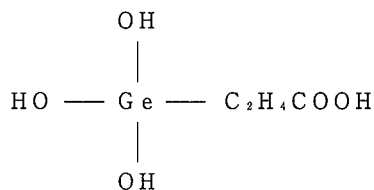


図1 有機ゲルマニウム
(β -カルボキシエチルゲルマニウムセスキオキシド)

II 実験方法

1. 試薬

- 1) β -カルボキシエチルゲルマニウムセスキオキシド：和光純薬（特級）
- 2) ゲルマニウム標準液 1000 mg/l：和光純薬（原子吸光分析用）
- 3) 硝酸，塩酸：和光純薬（有害金属測定用）

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

2. 実験操作

試料水に含まれる塩濃度に応じてロータリーエバポレーターで10～100倍に濃縮した後、全ゲルマニウムは少量の濃硝酸を加え電気加熱原子吸光度計で定量した。また、有機ゲルマニウムは試料を1N塩酸溶液となるよう調整した後、電気加熱原子吸光度計で定量した。ここで有機ゲルマニウムは塩化物イオンの濃度の違いにより原子吸光度計による測定の際に感度に差が認められたので標準試料も1N塩酸素溶液となるように調整した。

原子吸光度計で測定の際、感度が灰化温度に依存するため検討したところ、900度位の高温にした方が感度がよく原子化温度も3,000度と高温の方が感度がよかった。更に金属間化合物を生成させ熱的に安定させる目的で硝酸パラジウム100 ppm、硝酸マグネシウム100 ppmを試料注入量20 μlに対し5 μl添加した。電気加熱原子吸光度計の温度条件を次に、分析操作を図2に示す。

〈電気加熱原子吸光度の分析条件〉

装置：偏光ゼーマン原子吸光分光光度計

日立製作所、Z-8100形

測定条件	開始温度 (°C)	終了温度 (°C)	時間 (秒)	キャリアーガス (ml/min)
乾燥	80	120	30	200
灰化	900	900	30	200
原子化	3000	3000	10	30
クリーン	3000	3000	4	200

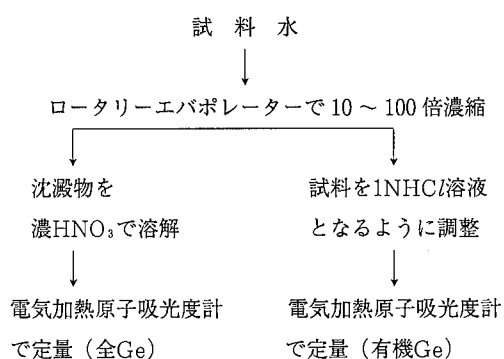


図2 分析操作

3. 検量線の作成

標準品の濃度が0.025, 0.050, 0.10 mg/lになるように調整した標準溶液を電気加熱原子吸光度計で測定し、ピーク高さより検量線を作成した。図3に検量線、図4に電気加熱原子吸光度計によるチャートを示す。

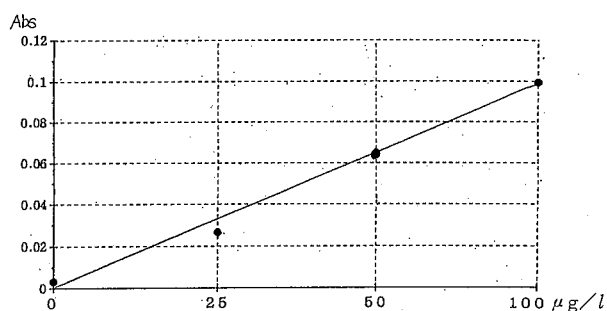


図3 標準品(有機ゲルマニウム)検量線

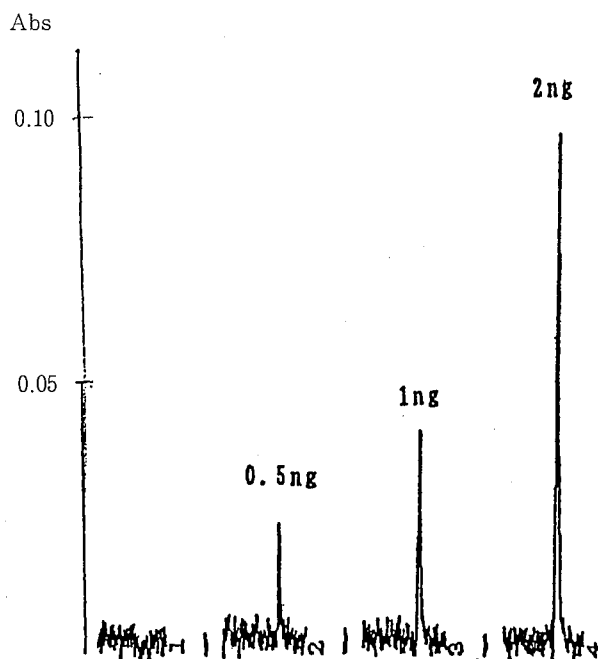


図4 電気加熱原子吸光度計チャート
(標準品:有機ゲルマニウム)

III 結果および考察

本研究において、はじめに溶媒抽出³⁾や共沈法⁴⁾も試みた。溶媒抽出法の文献では無機ゲルマニウムでも高濃度塩酸溶液にするとほとんどが四塩化炭素に抽出されると述べられているが、実際には8N塩酸溶液としても抽出率は有機ゲルマニウムで約50%、無機ゲルマニウムで約20%と低かった。したがって、塩酸濃度を変化させることによって有機ゲルマニウムと無機ゲルマニウムを分別定量することはできないものと考えられる。また、共沈法でも分別定量はできなかった。このような経過を経て今回の分析方法を開発した。

無機ゲルマニウムおよび有機ゲルマニウムを塩酸溶液として電気加熱原子吸光度計で測定したところ、無機ゲ

ルマニウムは灰化の際に揮散してしまい検出しなかったが有機ゲルマニウムは900度の高温の灰化条件下でもほとんど揮散することなく定量することができた。これは無機ゲルマニウムは塩化物イオンが存在すると灰化の際に四塩化ゲルマニウムを生成して、四塩化ゲルマニウムとして揮散するのに対し、有機ゲルマニウムは四塩化ゲルマニウムを生成しにくく揮散しなかったためと思われる。以上のことを利用して無機ゲルマニウムが共存する試料中の有機ゲルマニウムの定量方法を開発した。

本分析方法の定量下限値は全ゲルマニウム、有機ゲルマニウム共に $0.1\mu\text{g}/\text{l}$ であった。

IV ま と め

一般に薬用に用いられているゲルマニウムには有機ゲルマニウムと無機ゲルマニウムがあり、毒性あるいは薬効はかなり異なると考えられている。したがって、有機ゲルマニウムと無機ゲルマニウムの分別定量が必要であると考えられる。本研究では、無機ゲルマニウムの共存する試料中での有機ゲルマニウムの定量方法を開発した。

有機ゲルマニウムは水溶解度が非常に大きく、溶媒抽出を利用することができなかった。本研究では、測定溶液を塩酸溶液とし塩化物イオン存在下で電気加熱原子吸

光度計で測定すると灰化段階で900度となり高温下で無機ゲルマニウムは四塩化ゲルマニウムを生成し揮散してしまうのに対し、有機ゲルマニウムは構造上、四塩化ゲルマニウムを生成しにくいという性質を利用し、無機ゲルマニウムが存在する試料中の有機ゲルマニウムの定量方法を開発した。

文 献

- 1) 水野 卓, 他: キノコ類の薬効・食効とその利用, THE CHEMICAL TIMES, 1, 8 - 131992
- 2) 和田 攻, 他: 有機金属の生物活性, ぶんせき, 5, 322 - 329, 1988
- 3) Yosiki Sohrin: Determination of organometallic and inorganic germanium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Analytical Chimica 247, 1 - 6, 1991
- 4) Lan D. Brindle, 他: Part I. Rapid Method for the Determination of Ultra-trace Amounts of Germanium in National Waters by Hydride Generation-Atomic Emission Spectrometry, JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY, 6, 129 - 132, 1991