赤外線吸收による分光分析

倉谷健治

赤外線吸收は從來，物理化學的な研究以外には餘り利用されていなかつたが，その有用性については以前から注目されていた。[1] ただ測定技術上の困難のため，本邦ではひろく利用されるにいたらなかつた。しかし最近 Baird の透過率自記赤外分光器が輸入されて（東京大學綜合試驗所に設置されている[2]）從來より測定がいちじるしく簡單となつたので（約 20 分で1試料の吸收曲線がえられる）今後多くの方面から利用されようとしている。したがつて本文でもどのように利用しうるかという具體的な例を二三あげて分析化學への寄與を概觀することにする。

赤外線吸收の測定は，ほとんどすべての物質について可能であつて，着色していようが，螢光を發していようが問題とはならない。しかも固體，液體，氣體のいずれでも測定を行いうるし，試料も約數 mg 程度のものがあれば十分である。ただ一つの缺點は吸濕性物質や，水溶液の吸收曲線がえられないことであるが，これも適當な測定容器を用いれば解決される。したがつて試料に對する條件だけを考えてみても極めて有利な立場にある。

定性分析

一般に有機物は赤外線を選擇的に吸收するので，横軸に波長をとり，縱軸に透過率をとると數個の山谷からなる吸收曲線が畫かれる。赤外線吸收では可視線，紫外線吸收とは異り，この山谷が比較的鋭く，かつ個々の吸收帶はたがいに分離している。しかもこの吸收曲線は測定された物質に固有のもので，異る物質が同一の吸收曲線を與えることはない。このように吸收曲線はその化合物の指紋のような役をするが，また一方同じ原子團をもつ數多くの化合物の吸收曲線を比較すると，その原子團と密接な關連性をもつた吸收帶が存在することがわかる。[3] これらの事實を利用すれば，物質の同定，構造不明の物質の構造または分子種を推定することができる。第1表に種々の原子團と，それに關連をもつ吸收帶の位置をまとめておく。

第 1 表

2～6.5 μ の吸收帶の在否によつて分類する．

- 2.7～3.2 μ
  - OH 基
    - 第1アルコール……9.3～9.6 μ (s)
    - 第2アルコール……8.8～9.1 μ (s)
    - 第3アルコール……8.3～8.6 μ (s)
    - 酸……3.0～3.8 μ (s), ～5.9 μ (s)
  - NH 基
    - 第1アミン……6.1～6.4 μ (s)
    - アミド……5.9～6.1 μ (s), 6.1～6.4 μ (m)
- 3.2～3.3 μ ……芳香族 CH 基
  - ベンゼン一置換體……～6.25 μ (m), ～6.7 μ (m), ～13.3 μ (s), ～14.3 μ (s)
  - ベンゼン *o*－二置換體……～6.25 μ (m), ～6.7 μ (m), ～13.3 μ (o)
  - ベンゼン *m*－二置換體……～6.25 μ (m), ～6.7 μ (m), ～12.9 μ (s)
  - ベンゼン *p*－二置換體……～6.25 μ (m), ～6.7 μ (m), ～12.4 μ (s)
- 3.3～3.6 μ ……脂肪族 CH 基
  - CH_3 基……～6.85 μ (s), 7.25 μ (s)
  - CH_2 基……～6.85 μ (s)
  - $-(CH_2)_4-$ 基……13.8 μ (s)
  - $-CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$, $-C-\langle^{CH_3}_{CH_3}$ 基……7.2 μ (s), 7.3 μ (s) [doublet]
  - アルデヒド……3.4～3.7 μ (m), ～5.9 μ (s)
  - エーテル……8.7～9.5 μ (s)
- 3.8～4.2 μ ……SH 基
- 4.2～4.8 μ ……
  - C≡C 基
  - C≡N 基
- 5.4～6.2 μ ……
  - C=O 基
    - ケトン……～5.8 μ (s)
    - アルデヒド……～5.8 μ (s), 3.4～3.7 μ (m)
    - 酸……～5.9 μ (s), 3.0～3.8 μ (s)
    - 酸鹽化物……～5.5 μ (s)
    - エステル……～5.8 μ (s), 8.0～8.7 μ (s)
  - C=N 基
  - C=C 基
    - $CH_2=CHR$……11.0 μ (s), 10.1 μ (s)
    - $R_1CH=CHR_2$（トランス）…10.3 μ (s)
    - $R_1CH=CHR_2$（シス）……14.0 μ (s)
    - $R_1R_2C=CH_2$……11.3 μ (s)
    - $R_1R_2C=CH_2R_3$……11.9～12.4 μ (s)

（ ）の中の s, m は吸收の強さがそれぞれ，强，中間であることを示す．

例 1　一方が十分結晶化されず混融法で同定できないような時に，両者の赤外線吸收を測定してそれが一致すれば（當然一方が少し不純故，吸收の强さがやゝ異つているであろう）これから両者が同一物質であることを確認できる。例えば 7 員環化合物 α-Thujaplicin（天然品，液狀）と o-isopropyltropolone [33°] とは同一の赤外線吸收を與えるから，同一物質であると考えられる。[4]

例 2　例えば α-BHC を鹽素化すると種々の heptachlorocyclohexane 異性體の混合したものがえられる。いま heptachlorocyclohexane の各異性體の純粹なものについてあらかじめ赤外線吸收をとつておけば，その反應生成物の吸收曲線と比較することによつて簡單に生成物中にどの異性體がふくまれているかを知ることができる。またその吸收の强さから，どの異性體が多量にふくまれ，どの異性體が少量しかふくまれていないかをも判定できる。[5]

例 3　完全に純粹な物質の赤外線吸收曲線と，やゝ不純なものの吸收曲線とを比較すると，後者の方には不純物による 2～3 の吸收帶が附加されていることがある。例えばベンゼンは 14.9μ に極めて强い吸收帶をもつているので，微量のベンゼンが不純物としてシクロヘキサン，n- ヘキサン等に入つている場合にも容易に檢出される。

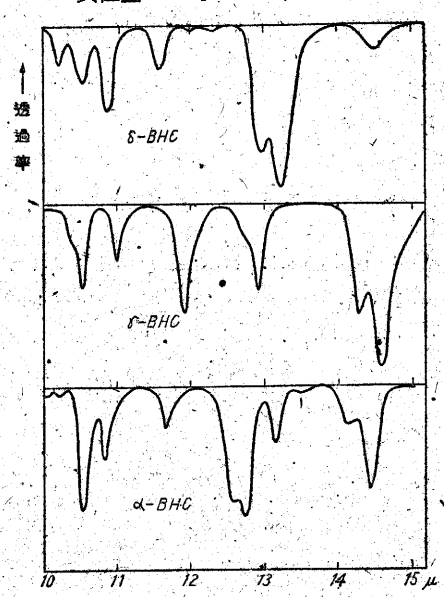
例 4　ブランデー，葡萄酒等の芳香性物質が何であるかを判定するために，油狀のこれらの物質の赤外線吸收を測定した。その結果，前者には 2.0～3.2μ，7.2μ，7.3μ，9.6μ 等の吸收帶のあることから，第 1 表を用いて isopropyl 基または tert-butyl 基をもつた第 1 級アルコールであることを，後者には 5.8μ，8.0μ の吸收帶のあることからエステルであることを結論した。一般にこのようにして物質を判定することは困難な場合が多い。

定量分析

わかりやすくするために，BHC の場合[6] を例にとつて定量分析の方法をのべる。すべての化合物はそれぞれ特有の吸收曲線を示すから種々の波長での各化合物の吸收係數も異つている。このことは立體異性をなす BHC の異性體についても適用される。しかしながら分析を行う場合に，できるだけ精度をあげるには任意の波長で吸收係數を求めずに，ある異性體のみがそこに强い吸收帶をもち，他の異性體はほとんど吸收を示さないような波長をえらんで，その波長での吸收係數を測定するのがよい。

このためにはあらかじめ，各異性體の吸收曲線を求めて，上記の條件をみたすような波長をさがさねばならない。測定の結果は第 1 圖のようで，これから次の吸收帶（これを key band とよぶ）の吸收係數を測定すればよいことがわかる。

α—異性體　$\lambda_1=12.71\,\mu$
γ—異性體　$\lambda_2=14.60\,\mu$
δ—異性體　$\lambda_3=13.26\,\mu$



第 1 圖

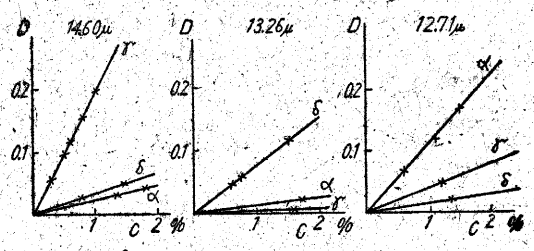
こゝで β- 異性體を問題にしなかつたのは，β が二硫化炭素にとけないので，不溶部分として秤量により定量されるからのぞいたのである。なおいまの場合では試料が固體であるので，赤外線を餘り吸收しない溶媒に一定量とかして測定しなければならない。このために二硫化炭素を溶媒にえらんだのである。

これらの波長がきまれば，次にはこれらの波長での吸收係數を測定せねばならない。全測定を同一の測定容器（セル）で行うとして，セルに溶媒たる二硫化炭素のみを入れた時の透過光の强さを I_0，濃度 c の溶液を入れた時の透過光の强さを I とすれば，一般に

$$I=I_0e^{-kct} \quad \therefore \quad D=ln(I_0/I)=kct \qquad (1)$$

なる Beer の法則が成立する。こゝに k は吸收係數，t はセルの厚さ，D は optical density である。(1) から D と c とを兩軸にとれば直線關係がえられることは明かである。

これを第 2 圖に示す。また混合物では (1) 式は



第 2 圖

$$D_{\lambda 1}=k_1c_1t+k_2c_2t+k_3c_3t+\cdots\cdots$$

となる。いまの場合では上記の $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ で

$$\left.\begin{aligned} D_{\lambda 1}&=k_{1\alpha}c_\alpha t+k_{1\gamma}c_\gamma t+k_{1\delta}c_\delta t \\ D_{\lambda 2}&=k_{2\alpha}c_\alpha t+k_{2\gamma}c_\gamma t+k_{2\delta}c_\delta t \\ D_{\lambda 3}&=k_{3\alpha}c_\alpha t+k_{3\gamma}c_\gamma t+k_{3\delta}c_\delta t \end{aligned}\right\} \quad \cdots(2)$$

という式が成立する。(2) 式の左邊は實測されるから，この連立方程式の係數 $k_{i\alpha}t$ 等がわかれば (2) をとくことによつて c_α 等が求められ，定量分析が完了される。

それで次に $k_{i\alpha}t$ 等を求めねばならない。それには純異性體の吸收係數を λ_i 等で求めれば，例えば γ- 異性體の D を $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ で求めると，この時には (2) 式で $c_\alpha=c_\delta=0$ であるから $k_{1\gamma}t, k_{2\gamma}t, k_{3\gamma}t$ が求められる。この値は第2圖の傾斜に相當する。同樣にして $k_{i\alpha}t, k_{i\delta}t$ も求められ，こうして混合物の分析はいつでも行える準備が完了したわけである。第2表に $k_{i\alpha}t$ 等の値を掲げておく。

第 2 表

$k_{1\alpha}t=0.110$	$k_{1\gamma}t=0.043$	$k_{1\delta}t=0.015$ ($\lambda_1=12.71\mu$)
$k_{2\alpha}t=0.026$	$k_{2\gamma}t=0.200$	$k_{2\delta}t=0.039$ ($\lambda_2=14.60\mu$)
$k_{3\alpha}t=0.019$	$k_{3\gamma}t=0.004$	$k_{3\delta}t=0.078$ ($\lambda_3=13.26\mu$)

實際に分析を行うには，未知試料の前に純異性體で，$k_{i\alpha}t$ 等の値をたしかめ，さらに混合比既知の試料を作つて，それが正確に分析されることを確認した後，10～15の未知試料をできるかぎり同一條件で測定した。混分比既知のものについて分析した一例を第3表に示す。

第3表　混合比既知の時の分析例 (%)

		α	γ	δ			α	γ	δ
I	混合比	82	11	7	IV	混合比	68	20	12
	分析値	81	11	7		分析値	66	22	10
II	混合比	70	15	15	V	混合比	68	20	12
	分析値	71	15	15		分析値	68	22	10
II	混合比	70	15	15	VI	混合比	76	11	13
	分析値	65	15	17		分析値	78	11	12

いわゆる BHC 原末について反復測定した時の分析値の再現性を第4表に示す。

またポーラログラフ法との比較を第5表に示す。ポーラログラフによる値は3人の異る實驗者が異る裝置によつて行つて得たもので，赤外線分析の結果と大體一致している。

第4表　再　現　性 (%)

	試料A I	試料A II	試料B I	試料B II	試料B III	試料C I	試料C II	試料D I	試料D II
α- 異性體	74	77	76	74	76	10	8	34	34
γ- 異性體	9	8	4	4	4	89	87	59	59
δ- 異性體	17	15	20	20	19	0	5	13	17
不溶物	0	0	0	1	1	0	0	0	0
計	100	100	100	99	100	99	100	106	109

第5表　ポーラログラフ法との比較

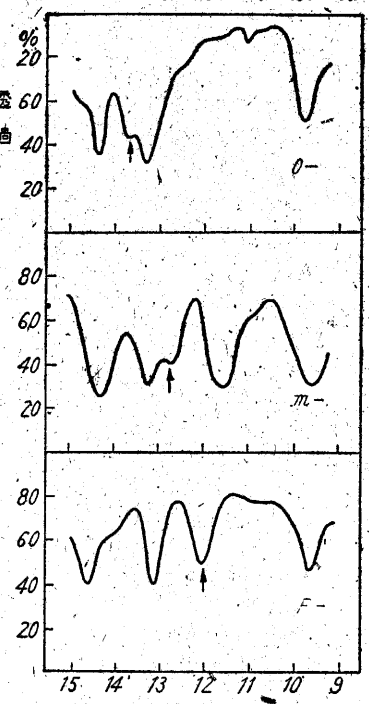
	赤外線分析				ポーラログラフ法 (γ のみ)			
	α	δ	不溶	γ	I	II	III	平均
試料A	64	19	4	19	17.0	19.0	14.8	17
試料B	64	20	5	14	15.5	15.5	14.7	15
試料C	70	15	0	16	11.2	16.0	13.8	14
試料D	57	17	11	18	17.2	18.0	15.9	17
試料E	54	16	10	19	16.0	22.0	16.3	18

したがつて 1～2% の精度で BHC の定量分析が行い得る。

次に上にのべた方法を用いて分析を行つた實例を 1～2 あげる。

例 1　*o*-, *m*-, *p*- methoxydiphhenyl

これら3異性體の吸收曲線を第3圖に示す。これから key band，として *o*- 13.7 μ，*m*- 12.8 μ，*p*- 12.0 μ，を用いればよいことがわかる。實際に *o*-, 90.4；*m*-, 4.6；*p*-, 5 %の混合物を作つて，上の方法で分析したところ *o*-, 90.5；*m*-, 5；*p*-, 6% の値をえた。この方法で反應生成物中の3異性體の混合比をしらべたところ *o*-, 66～68；*m*-, 17～19；*p*-, 14～16% となつた[7]。



第 3 圖

例 2　*o*-, *m*-, *p*-cresol

これら3異性體の吸收曲線は第4圖のようで，key band として *o*-, 13.28 μ，*m*-, 12.94 μ，*p*-, 12.32 μ が適している。このうち *m*-, *p*- クレゾールの分析についてはすでに發表したが[8]，*o*-, *p*- クレゾールの成分系についても最近燃研常富榮一，東大理學部化學科宮澤辰雄の兩氏によつて行われた。いづれも上の方法を用い，1～2% の誤差で分析を行いうることを證明した。

簡易定量分析[9]

A, B の2成分系で，おのおの key band をそれぞれ

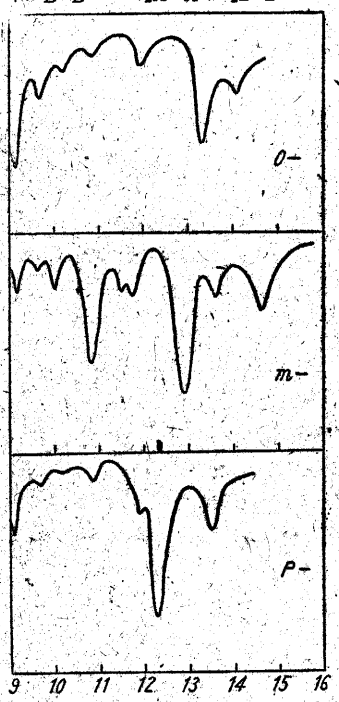
λ_1, λ_2 れとすると，(2)式は

$$\left.\begin{aligned} D_1 &= k_{1A}C_A t + k_{1B}C_B t \\ D_2 &= k_{2A}C_A t + k^2_B C_B t \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

となる。こゝに $C_A+C_B=1$ である。今混合物の $D_1 D_2$ をある厚さ t' のセルで測定してその比をとると

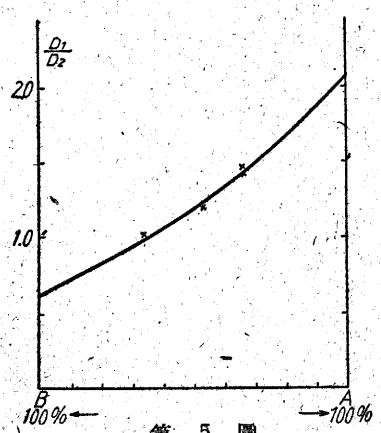
$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{k_{1A}C_A t' + k_{1B}C_B t'}{k_{2A}C_A t' + k^2_B C_B t} = \frac{k_{1A}C_A + k_{1B}C_B}{k_{2A}C_A + k_{2B}C_B} \quad (4)$$

となり厚さに無關係となる。いま純粋な A, B について λ_1, λ_2 での $(D_1)_A$ 等を同一の厚さ t のセルで測定し，この値を(4)式の k_{1A} 等に代入すれば，種々の C_A, C_B について $(D_1/D_2)_{mix.}$ の値を計算できる。これを圖示したものが第5圖である。であるから分析に際しては單に混合物の吸收曲線を任意の厚さのセルで測定し，それから $(D_1/D_2)_{mix.}$ を計算して，第5圖の値と一致する點の C_A, C_B をよみとれば，これが求める分析値となる。



第 4 圖

この方法によれば，先にのべたようにある厚さを固定したセルを常に用いることも，適當な溶媒を探してそれに一定量とかすことも不要となるから秤量を全く必要としない。最大の特色は第5圖の曲線を計算によつて得る點で，從來は種々の混合比のものを作つてその D_1/D_2 を實測して第5圖の曲線を得ている。もし純粋な A, B の $(D_1)_A$ 等を同一の厚さのセルで測定できなかつた時には（D_1 と D_2 ，D_{1B} と D_{2B} とはそれぞれ常に同一の厚さである）從來のように種々の混合比のもので D_1/D_2 を實測して第5圖の曲線を畫かねばならない。



第 5 圖

この方法で 1—cl-octane, 2—cl-octane の分析を行つた。[10] 精度はやはり 1～2％ でり，後者の方法（從來の簡易法）では m-, p-クレゾールの分析を行つた。[8]

以上を總括すると通常の方法では1試料 30～40 分で簡易法では 10 分程度で 1～2％ の精度の分析を行いうるといえる。

本稿の材料となつた實驗の大部分は文部省試驗研究費によつて行つたものである。なお試料を提供して下さつた諸氏に厚く御禮申しあげる。

文　献

1) 水島三一郎，化學と工業，1，4 (1948).
2) 武内次夫，化學の領域，4，490 (昭 25).
3) Barnes, Gore, Stafford, Williams, Anal. Chem., 20, 402 (1948); Thompsor, J. Chem. Soc., 328 (1918), Colthup, J. Opt. Soc. Amer., 40, 397 (195).
4) 野副鐵男，未發表.
5) 大岩俊彦，未發表.
6) 倉谷健治，島内武彦，水島三一郎，日化誌，70，58 (昭 24).
7) 末廣唯史，倉谷健治，未發表.
8) 武内次夫，倉谷健治，工化誌，投稿中.
9) 倉谷健治，日化誌，投稿の準定.
10) 淺原照三，金武克己，日本化學會第 4 年會講演.

"生産研究"　第 3 巻　第 3 號 (3 月號)

正　誤　表

頁	段	行	種別	正	誤
10	右	14	本文	…峯が起きる	…峯ができる
18	〃		第1圖	C_1)（圖中に加える）	
20	左		第4圖	UY 76	VY 76
27	〃	26	本文	イギリスのヴィッカース製は	イギリス製は
〃	〃	27～28	〃	R. C. A. 製は	R. C. A ヴッカース製は
〃	〃	下から 12, 13, 14	〃	ラインーマルヌの運河を平均	ライン平均…窓中マルヌ運河
33		30	表	實測値	實測値[3]
〃	右	18	脚註	34 Bb	Bb
〃	左	最下		5-オキシメチル	5-オキシナヂル
34	〃	〃	本文	NO_3	NO_3

28頁 文獻追加 (1) 例えはJ. Strong, Procedures in Experimental Physibs chap III. (2) 大谷四郎，山本孝明，富永五郎；機械の研究 1, (1949), 127. (3) 富永五郎，小川岩雄，兒玉理一郎；理工研報告 1, (1947) 63. (4) 兒玉理一郎，富永五郎；應用物理 19, (1950), 11.