

スペクトル 應用の 進歩

—特に有機工業分析に關聯して—

藤 森 榮 二

ニュートンが、1666年太陽光線をガラスプリズムで分光してスペクトルを観測して以来、X線・紫外線・可視線・赤外線等の電磁波と物質の相互作用が、スペクトルにより解明され、現在では廣く化學技術の諸分野に應用されている。その原理方法・應用について紹介する。

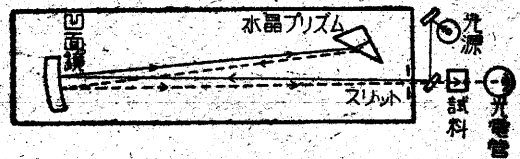
1. ま え が き

スペクトルは、化學研究の有力な武器となり、近時いちじるしく用いられ、これにより分子構造が究明されてきたが、化學工業に關連して、いろいろの有機化合物の分析に特に有效な手段を提供するものとなつた。X線・超紫外・近紫外・可視・赤外・超短波等廣い波長部にわたり用いられるが、それぞれ固有の原理・設備ならびに技術を要する。これらは、將來ますます進歩していくものと思う。そこで、これらにつき順次説明することとする。

2. 近紫外および可視線吸収スペクトル

吸収スペクトルの研究が、溶液に及ぼされて溶質の化學構造と一定の關係にあることがわかり、1880年頃からHartleyにより、色素類の吸収スペクトルが研究され色素の合成化合物に功績を収めた。その後Balyは、測定法を改良し液層を變えて吸収スペクトルをとり、おのおのの吸収端を知り、その波長を横軸に液層の厚さを縦軸にとつて吸収曲線を書くHartley-Baly法による測定が行われた。その後、石英・水晶によるプリズム・レンズ寫眞およびスペクトル器械の技術の進歩につれ、定量的研究が、ニコルプリズム・シヨリ・迴轉セクター・金網および露出時間の變化を用い、はじめの光を一定量弱め溶液のスペクトルを求める吸収スペクトルと對比して各波長に對する分子吸光係數 $\epsilon = \log I_0/I \cdot c \cdot l$ を求めて吸光曲線を作る方法で行われてきた。最近では光電管及びその増幅の進歩、さらに二次電子増倍管の出現と光學系の考案により、單色光による光電法が用いられている。一例として Beckman Ultraviolet Spectrophotometer をあげる。(第1圖)

可視部光源としては、通常のタングステン電球でよいが、紫外用としては多くの線からなる不連続スペクトル



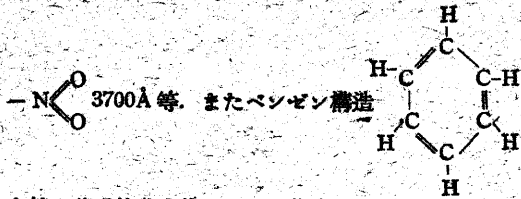
第1圖 紫外線分光光度計

を興える銀の閃光、連続光源としての水素放電管が望ましい。紫外吸収用の溶媒は、水・メタールおよびエタールアルコール・クロロフォルム・エーテル・ヘキサン・テクロヘキサンがよい。不純物は、シリカゲル吸着でよくのぞかれる。

以上は近紫外すなわち 2000 Å 迄の吸収に關するもので、これ以下の短い紫外線は、石英・空氣或いは感光劑のゼラチンにほとんど全部吸収されてしまふため、この超紫外線のスペクトルは別に後述する。

分子が 2000 Å 以上の輻射を吸収するには、一般に多くの可能な共鳴構造を持たねばならぬ。したがつて不飽和構造が必要である。電子基底状態は非イオン型構造の共鳴により、光吸収で達する勵起状態はイオン型構造の寄與によるものである。例えばエチレンの基底状態は、 $H_2C=CH_2$ で表わされるが、勵起状態は主にイオン型 $H_2C^+-C-H_2$, $H_2C-C^+-H_2$ の間の共鳴から生ずる。この共鳴形の數が増し、分子が安定になる場合、一般に基底状態に寄與する數を増すよりも勵起状態に寄與する配置の數を増し、基底状態より安定化されて、二つのエネルギー差は減ずる。このため二状態間の遷移による吸収は長波長にずれる。これは二重結合が共軛に連なるにつれ、吸収は可視部に近づき色を持つことである。吸収スペクトルは、分子全體の構成に非常に敏感であるが吸収原子團が孤立して存在する時は、それぞれ個有の吸収を示す。

例えば $>C=C<$ (1800 Å), $>C=O$ (2800 Å),



を持つ芳香族化合物はよく吸収する。

これにより、可視及び近紫外吸収スペクトルは、有機合成や天然物その他動植物に重要な物質の分析に用いられる。最近油脂および脂肪酸、ビタミン類の分析に広く用いられている。脂肪及び脂肪酸の不飽和度と紫外線吸収の關係が注目されている。またオレフィン系飽和炭化水素中の芳香族または二重結合を持つ炭化水素の分析に利用される。その他、アセトン、ブタジエン、ナフタレン、アズラセン、またガソリン中のベンゼン、トルエンの分析、フェノールおよびクレゾール異性体混合物、アニリン、N-メチルアニリン、デメチルアニリン混合物、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン混合物、o,m,p, キシレンの分析も可能である。また最近では、ステレンおよびブタジエン重合装置の連続分析及びこれら氣體の制御に用いられてきた。

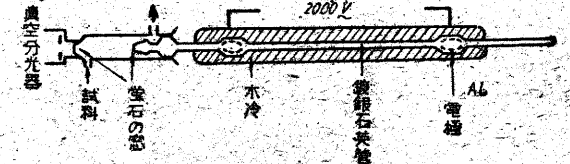
3. 超紫外線吸収スペクトル

近紫外に透明な飽和化合物または孤立した共軛しない二重結合をもつ化合物は、さらに短い紫外線を吸収する。この部の紫外線スペクトルはすでに古く 1890 年 Schaumann により螢石プリズム・レンズの真空分光器とゼラチンのない特殊乾板で 1200Å, Lyman は凹面廻折格子で 150Å まで達した。が、主に簡単な氣體で、有機化合物の吸収は、ようやく最近活版になつてきた。しかし実験的技術がまだ相當限外である。

超紫外の研究には、真空装置、真空分光器真空に耐える透明窓、高真空乾板、光電管、連続光源、また溶液では透明な溶媒を必要とする。まず光源としては、はじめはいろいろの金属の火花放電が用いられたが、1652Å まで幅広い連続スペクトルを興え、さらに短波長で多くの線を興える水素放電管が望ましい。レンズプリズムとしては螢石 CaF_2 や弗化リチウム LiF が最良で 1200 Å には充分である。高真空乾板は、螢光性の塗装を施した増感乾板、ゼラチンぬきの特殊乾板が用いられる。光電管ではルンペウム或いは白金光電管が使用される。溶媒としては、飽和化合物の層を小にして用いる。イソ・オクタノ (1780Å) π -ヘキサン、 π -ヘプタン (1700Å), テトラヘキサン (1850Å) が良い。更に短波長にするには厚さをできるだけ小にする。超紫外線では、試料が光分解その他光化学變化をうけやすいが、それは液體でも氣體でも連続流出法で最少限に避けられる。(第 2 圖)

飽和化合物の結合電子は、短い紫外線を吸収して勵起された、またまイオン化その他光分解を起すが、地く結

合した原子の電子はさらに容易に勵起される。これらが共軛して、近紫外及び可視吸収を示すことは前述したメタン、アルコール、エーテルの他、アルデヒド、ケトン、酸、エチレン、ブタジエン等がよく吸収位置及び強度が知られている。なお吸収に預る結合中のアルキル化による長波長へのずれ、二重結合の共軛の効果特にシス・トランス型の相違、孤立吸収部の獨立と加成性は觀察された規則性のいちじるしいものである。



第 2 圖 超紫外線吸収容器

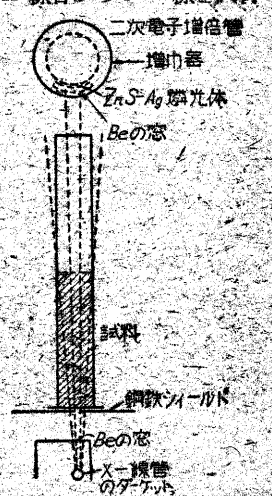
これらのことから化学構造や混合物の分析に役立ち、多くの應用が考えられる。近紫外では全く透明な脂肪酸オレイン酸・リノレイン酸等、油脂オリゴ油、ヒマシ油等の分析、ブテン -2、ペンテン -2 のシス・トランス異性体の分析、その他、アルコール、エーテル等飽和化合物の分析が可能である。またオム分子の二重結合の配列研究にも用いられてきた。

4. X線吸収

X線の化学分析への應用としては、まず廻折・特性スペクトルによるものがあるが、最近 X線吸収が便利に測定されるようになってきた。X線は小波長 (〜1Å) で高いエネルギーを持つため、X線吸収は原子核に近い電子の遷移による。これに反して上述の可視及び紫外線の吸収は、化学的性質を決定する外殻電子によることはすでに述べた通りである。したがって、X線吸収は、原子的で、物理化学的狀態にはよらず、例えば Br の質量が變らないかぎり、液體、氣體、單體、化合物の如何にかかわらず一定となる。

X線吸収を測定するには、X線管からの X線を試料に通し、出てくるもの (I) を detector のにうけて、その電流 (i) を讀む。

一般に $\log [I_0/I] = \log [i_0/i] = km$ (m は試料の質量) この直線關係が成立するためには I と i が比例するように、detector および amplifier を操作することが必要で、さらに X線吸収の根本的性質から k の値となり、波長の長い程強く吸収される detector としては古くは、寫真法で合金の成分を知ろうとしたが、その後 ionization chamber,



第 3 圖 X線吸収器

Geiger counter, 更に最近では磷光體——二次電子増倍管が用いられてきた(第3圖)既知量の試料を用いて、直接 $\log i_1/i_2 = k(m_2 - m_1)$ の直線の傾斜から、 k と成分の量の関係を知つて、その成分の定量が出来る。鹽化ビニールその他鹽素化された重合體中の Cl の定量に用いられる。X-線管の電壓變動による電流の動揺のため直接法より、Al を標準とする比較法が有効で、これよりガツリン中の 4 テチル鉛、粗 oil 中の S の決定等に用いられる。

X 線の分光は廻折装置により適當に廻折して行われ、mg の試料 S 中の成分 X の割合 x を知るには次のようにすればよい。

X の吸収波長より長いところでは、

$$\log I_0/I = kxmx + ks.m(1-x)$$

短いところでは、 $\log I_0'/I' = kx'mx' + ks'm(1-x')$

この値を吸収波長にまで外挿すれば、 $I_0 = I_0'$, $ks = k's$

$$\therefore \log I/I' = (kx - kx')mx'$$

これから x を知り得る。この方法で、イソオクタシン中の臭化エチルがわかる。

このようにして、自記 X-線光度計が自動制御として用いられる日も近いであろう。

5. 發光スペクトル

金屬の發光スペクトルは古くから金屬の定性・定量に用いられてきた。現在なお、各種金屬・合金・潤滑油・ガソリン・セメント・稀土類元素の工業と關連して用いられている。このような金屬原子の發光以外に、いろいろの分子が、氣相、液相或いはまた固相において發光する。この發光すなわち磷光の強さやスペクトル分布より化學分析する方法は、その特異性のため、いちじるしく顧られるにいたつた。

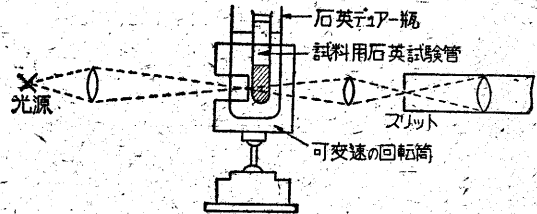
一般に二重結合をふくむ有機化合物は、特種な性質を示すもので、その不飽和性による反應性、色、その他特異な作用を持ち、いろいろ利用されている。さらに、ビタミン、生體色素、蛋白質等生物學的に重要な物質もこれに屬するものである。この二重結合の中、一つの結合は一重結合と似た性質のものだが、もう一つは全く異なる電子状態の 2 種の π 電子の相互作用によるもので、ゆるく擴がった結合をしており、これが可視および紫外線の吸収に預るものである。普通分子の基底状態では、この二電子はそれぞれスピン反平行の状態にあり一重項状態にあるが、電子が勵起されて別々の分子軌道に入ると今度はスピン平行にも反平行にもなり得て、勵起状態は一重項状態にも、三重項状態にもなり得る。一重項基底状態 S より一重項勵起状態 S* に遷移した電子が再び S にもどるとき發光を發し、S* 状態と三重項勵起状態 T* とが共鳴し、S* → T* への無輻射遷移が起れば T* → S で發光が起ることになる。

● 實際多くの二重結合を持つ有機化合物が發磷光性を有

するもので、ベンゼン、ナフタレン、アンソラセン、アニリン、アントラニル酸、等かぎりない。最近ビタミン、ホルモン、蛋白質、アミノ酸、有機酸、ストレプトマイシン・ペニシリン等の抗菌性物質、糖、澱粉、纖維素等廣く應用されている。

これら發光スペクトルの測定は、寫眞法と光電法がある。寫眞法は、乾板の特性曲線・感度曲線・かぶり・現象條件等に左右されるため、精度は落ちるが、エネルギー分布既知の標準光源(タングステンリボン電球)を用いて強度目盛として、既知の割合に弱めて發光スペクトルと並べて撮影し、強度目盛の中に黒さの等しい點をマイクロフォトメーター曲線より求むればよい。最近二次電子増倍管を用いて不變轉換角型波長分光計で測定されている。これを Beckman 分光光度計につけたような装置もある。

磷光の測定は、古く Becquerel の考案した磷光計で行われる。これは、二枚の圓板を中心の圓りに對稱的に小窓をつけてあるが、その位置は交互である。その距離と回轉速度より發光の繼續時間を知り得る。またこのような状態で繼續時間の間に分光すれば磷光スペクトルが得られぬわけである。磷光計の改良型がいろいろ用いられているが、原理はこの Becquerel 法によるものである。



第4圖 磷光スペクトル測定装置

6. 赤外線吸収スペクトル

1800年 W. Herschel による赤外線の見つけ、續いて、1840年 J. Herschel による大氣中の水蒸気や炭酸ガスの吸収による太陽光線の赤外部の Fraunhofer 暗線の発見後、約一世紀熱電堆、ボロメーター、凹面格子その他プリズム等赤外線を研究する器械の發展にささげられてきた。1892年双極子能率を持つ二原子分子はその振動および廻轉の振動數に近い輻射を吸収することが Rayleigh 卿により示されたが、1905年 W. W. Coblentz は多くの有機化合物の吸収をしらべ、OH, CH₃, C₂H₅, NH₂ 等が一定波長で吸収することを示したが、これは、分子構造と赤外線吸収波長との相關關係を示す最初の實驗的支持であつた。その後の 35 年間は、簡単な分子の吸収が研究され、量子論による分子の振動・廻轉の振動數と強度の計算と實驗値の比較による分子構造の理論的解明は活發につづけられている。有機分析の觀點から、1936年工業に應用され、それ以來、定性定量分析の有利な武器として特に米國において活發に用いられるにいたつた。

双極子能率の變化を伴ふ分子内原子の振動は、その振動數に應ずる赤外線を吸収する。その振動は N ケの原子からなる分子では $3N-6$ の基準振動の集りで、たまたま縮退する以外は、それぞれ他に獨立に起りうる。基準振動というのは、分子の重心は動かないで、すべての原子が同じ振動數で動くものである。これらの振動數は、空間配置、原子間力の函数故、これらを理論的に計算できれば、實驗値との一致より分子の構造が決定されるわけであるが、この計算には、すべての原子間の力の恒數を知らねばならぬ。實際には H_2O のような原子數の少ないもの、 C_6H_6 のような對稱性のものしかできていない。化學工業に關係深いものは複雑なものが多いため、分子構造とスペクトルを關係づける他の方法が必要だが、純經驗的方法でかなり成功している。

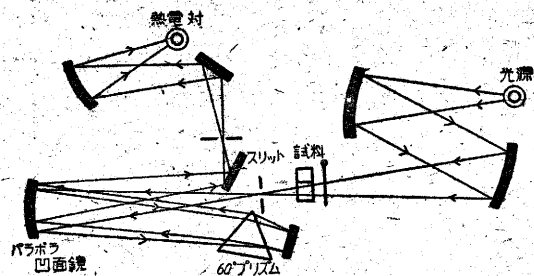
例えば $CHCl_3$ で C-H の伸縮および變角運動は、個々の振動數で振動し、Cl 原子は重いため、これにしたがい得ないと考えられる。このように、C-H の原子間力が、これら 2 原子だけの函数であるとすれば、分子の他の部分には無關係に少くとも 2 つの赤外吸収が起る。實驗的にも何百かの C-H を含む分子で $2900cm^{-1}$ (伸縮) および $1450cm^{-1}$ (變角) の邊りに吸収を示す。分解能よいの分光器では、C-H 振動數は C-H 結合の性質により少し影響される。例えば C の飽和度または CH, CH_2, CH_3 の形を區別する。或いは $>C=O$ では $2150\sim 1650cm^{-1}$ を強く吸収するが、その正確な位置は酸無水物、ラクタム、エステル、ケトン、カルボン酸を區別する。實際に觀察された吸収の少數が、これら原子團に應じ原子團の分析に用いられるが、大部分は分子全體としての特徴である基準振動から生ずるもので、構造變化に敏感で異性體等混合物の分析に役立つ。吸収波長について Lambert-beer の法則、 $I/I_0 = e^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$ が成立する時 $(\log I_0/I - c)$ の關係から定量分析が可能である。

このような方法で多くの有機化合物の定性定量分析が行われる。オクタン混合物、合成ゴムおよび樹脂、ベニシリン、B. H. C. D. D. T. ガソリン中のオレフィン、ブタジエン等、特に石油及びゴム工業の迅速分析、操作の制御に注目されてきた。

この赤外分光器の光源は、ネルンスト燈、ガスマントルもよいが、ガスマントルの絲をほぐしてニクロム線に巻き赤熱するのが便利である。プリズムは、石英 ($\sim 2.5\mu$)、螢石 ($2.5\mu \sim 8\mu$)、岩鹽 ($6\mu \sim 15\mu$)、KCl ($11\mu \sim 20\mu$)、KBr ($14\mu \sim 25\mu$)、廻折格子 ($\sim 150\mu$) であるが普通には岩鹽が用いられる。光學系としては、諸種のものがあるが普通の Wadsworth-Littrow 型のものを示す。(第 5 圖)。熱電對は Bi-Bi-Sn 合金がよい。熱電對は、高感度檢流計に接續されるか、増幅される。増幅の進歩により自記使用が發展してきた。

なお最近質量分析器の進歩により、この赤外分光器と

質量分析器を結合した炭化水素分析が行われ出した。



第 5 圖 赤外線吸収分光器

7. マイクロウェーブ・スペクトル

Magnetron および Klystron による極超短波 (極波) の吸収スペクトルは、化學分析や反應制御に新しい有效な方法を提供した。極超短波のような小さいエネルギーの吸収は、分子内の比較的重い原子核の、ある軸の周りにお互に廻る廻轉運動による。廻轉スペクトルは、分子全體に特性的で、振動スペクトルのように原子團にはよらない。この分野での分析研究は近い將來重要になるであろう。また、同位元素をふくむ有機化合物の分析にも役立つ。核の廻轉運動の電子運動による影響の様な微細構造に關連して核のスピンや四極子能率の決定に役立つ。

このマイクロウェーブスペクトルは、1934 年 Cleeton および Williams が、 1.25 cm での NH_3 のスペクトルを研究したのにはじまるが、その後何故か顧られず、1945 年にいたり、戦争中のレーダーの發達の結果として、はじめて興味ある研究が行われはじめた。

分子の廻轉スペクトルの型は分子の對稱性に左右される。線状または對稱廻轉體の分子では比較的簡單であるが、非對稱廻轉體の分子では、非常に複雑になる。簡単な二原子分子では、廻轉エネルギー $E = h^2/8\pi^2 A \cdot J(J+1)$ (A : 慣性能率, J : 角運動量の量子數) 故、軽い分子で、 A が大きくなると、エネルギー差は小で λ は長くなる。また A から原子間距離が求められる。

スペクトル強度の定量的測定は相當困難で、永久双極子を持たない分子は檢出されないが、分解能の大きいため、重り合うスペクトルの干渉はなく分子の構造に非常に敏感で、振動數測定が正確になされるため、特定の吸収線で化合物の確認がなされる便宜がある。

8. ラマン・スペクトル

1928 年、印度の Raman がはじめて實驗的に Raman 効果を見出して以來、20 年餘り分子構造や定性定量分析に用いられてきた。

任意の分子を振動數 ν の光で照射し、その散光を分光すると、入射線の兩側に $\pm \nu_0$ の線が現われる。これがラマン・スペクトルで分子の振動スペクトルと關係するが、ただ分極率の變化のある時のみ表われる。勵起光線は可視または近紫外線故、電子が強制振動をうけ、分子

の分極率が基準振動により変化をとまなう時、その振動する能率が、ラマン・スペクトルを生じる。

赤外吸収スペクトルの項で論じたように、分子の基準振動と分子構造の関係は複雑になるが、幸い特定の原子間の振動が、他の部分にあまり影響されず生じる便利がある。したがて、混合物のスペクトルから各成分に固有のスペクトルを拾い出すことができる。この原理から炭化水素、石油の成分等の分析研究に用いられる。光源は水銀燈の水銀線、特に 5461, 4358, 4047, 3537Å が用いられる。5461 は、4358 を吸収する着色物質で有効であるこれに適當なフィルターが用いられる。フィルターとしては、Na NO₂, Pd Cl₂, K₃ Fe(CN)₆, Cu(NO₃)₂, NdCl₂ 等の溶液が一般に用いられる。容器は、Wood の考案したものを改良したものが多く、ラマン管と稱されている最近は、容量を小にして、少しの試料で利用できるように考案されてきた。プリズムは、ガラスのプリズムで、明るい、分散度のよいものが用いられる。

混合物中の一つの物質によるラマン線の強さが、濃度の函数ならば定量できるわけである。構造的に同類の無

極性化合物の混合物では、強度-濃度の関係は大體直線的であると見出された。二〜四成分系でそれぞれの適當な線の強度比と濃度の関係から定量分析が行われる。醋酸、クロール醋酸や水のような混合物、ベンゼン-チオキサン、水中の電解質等では直線関係になく困難である強度の決定は、従来寫眞法でなされて来たが、時間がかかるのと、誤差の多いため、ここ二・三年の間に二次電子増倍管および直流増幅を用いて、自記光電ラマン分光器が、米國で用い出された。

9. あとがき

以上各種スペクトルの應用、特に有機分析に關連してその原理・設備・技術について簡単に説明し、數種の應用について述べた。特に有機化學工業において、反應物の分析、殊に混合系の分析は、他の化學的方法では相當困難な場合が多く、その反應進行狀況・收量等相當迅速に知りたい場合、何等の試料の損傷なくこれを行い得る得點がある。しかも、plant に適當に整備することにより刻々の濃度變化を自記させて、またそれにより反應條件等を自動制御しうるまで發展が可能のものである。

速報 1

スラッグの鹽基度の新しい考え方

松下 幸雄

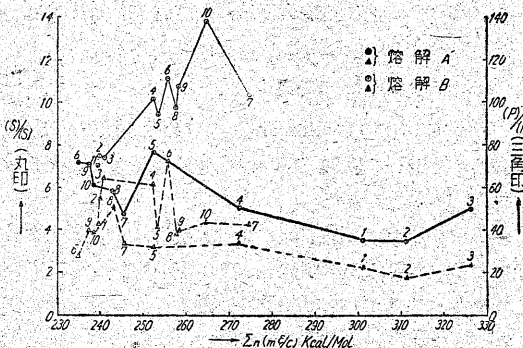
この欄で3回にわたつて標題の研究を逐次推し進めてきたが、それにしたがうと現場の作業をどのように説明できるかを述べる。まずこの考え方の裏付となる基礎をやや詳しく話し、實驗事實とくらべてみる。いま扱つたスラッグの構成成分には CaO, FeO, MnO, MgO 等の鹽基と、SiO₂, P₂O₅, Fe₂O₃, Cr₂O₃ 等の酸、ならびに濃度の高くなるにつれて酸から鹽基に移る Al₂O₃ がある。

鹽基は O⁻ を酸に與えるものであるから、Ca⁺⁺, Fe⁺⁺ 等が O⁻ を捕えている力を e_j kcal/Mol で表わすと、例えば CaO の 839, FeO の 919 をくらべて e_j の小さな CaO の方が比較的 O⁻ を放ちやすく、したがつて強鹽基といえるのである。酸ならば、O⁻ を捕捉する力 e_j kcal/Mol の大きいほど強い酸ということになる。そこで一般にスラッグの鹽基度を表わすのに $\sum n(me/c)$ kcal/Mol を用いた。この e は e_j あるいは e_j を意味し、n は構成成分のモル分率、m は酸化物 M_mO_x の M 原子数であり、c は配位數である。この

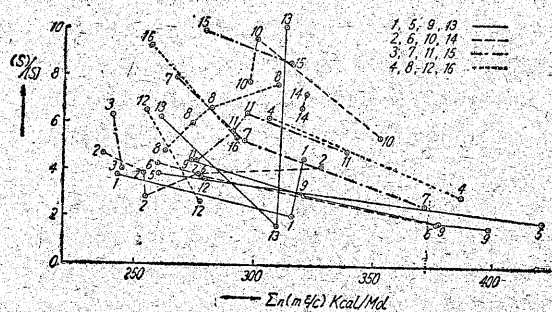
c が Al₂O₃ の兩性を説明する鍵であるのは前に述べた。

この \sum 値を計算するには、まず前記鹽基の放つ O⁻ のモル濃度を集計し、それを酸の n(me_j/c) にしたがつて SiO₂, P₂O₅ 等に按分した後、O/Si, O/P 等を求める。たとえば O/Si=R の比率が 4, 3.5, 3, 2.5 になるにしたがつて SiO₂ は SiO₄⁴⁻, Si₂O₆⁶⁻, SiO₃⁻, Si₂O₅²⁻ の形になつてゐるから、一般に R が 3.5~3 の範囲にあれば Si₂O₆⁶⁻ と SiO₃⁻ が共存するとし、その存在の割合から \sum に對する SiO₂ の寄與を求めた。P₂O₅ 等についても同様の扱いであり、これら酸の外に鹽基の e_j を集めれば \sum が得られる。

このようにしてきめた鹽基度とスラッグの反應性を比較するため、本邦の或る工場の鹽基性平爐のデータから第1圖のように \sum と脱硫能(スラッグ中の S と鋼浴中の S の比)および脱磷能を見くらべた。番號は時間の経過順になつてゐる。同様にアメリカの 16 組の溶解記録によると第2圖のとほりである。復硫と脱磷といつてゐるスラッグから P や S が鋼にもどつてしまう現象もよくその圖によつて説明される。したがつて \sum の小さい程、俗にいう鹽基度は高いと考えれば、スラッグそのものの物性がよくその反應性を示すものとして興味深く、何等かこの考え方が作業に貢獻できると思う。



第 1 圖



第 2 圖