無機塩中の全水分の測定*

岡 宗次郎, 間宮 真佐人**

近赤外吸収スペクトルを利用して無機塩中の水分を定量するために二つの方法を検討した。(1) 試料をそのまま測定する方法と、(2) 試料を溶媒に溶かして測定する方法とである。(1) については試料塩だけで錠剤を作るもの、アルカリハライドと錠剤を作る方法およびペースト法について測定した。これらの方法では近赤外の透明度が割合よいアルカリ金属および土類塩に含まれている水分の測定は可能であるが、バラツキが大きく定量することはむずかしい。重金属塩の水分はその透明度が悪いので測定しにくい。(2) の方法では重水を溶媒として使用した。測定は簡単で一定量の試料を重水に溶かし、一定容積にしてその近赤外吸収から水分量を求めるのである。分析精度は重水の濃度により比例的な差はあるが、20% の重水を使用しても約 1% の誤差で定量することができ、他の方法に比べ迅速でまた安定した値が得られた。

1 はじめに

水分を定量するには乾燥法、蒸留法、抽出法、等温吸収法、カールフィッシャー法など数多くの方法があるが、光学的な吸収を使うのも一つの方法である。それには紫外^①、可視^②、近赤外^③および赤外^④のいずれの波長領域も使用することができるが、無機塩の水分(結晶水)を測定するときには妨害物質がほとんどないこと、発色操作がいらないこと、光学系に石英を使っているの、試料中にいくら水分が入っていても吸収セルなどを傷めることがないなどの点から、近赤外の吸収を使うのが最も有利である。

この吸収を使って結晶水を定量するには、(1) 試料を固体のまま測定する方法、(2) 試料を溶媒に溶かして測定する方法、(3) 試料中の水分を溶媒と一緒に共沸蒸留して測定する方法、(4) 試料中の水分を溶媒で抽出して測定する方法などが考えられる。

(1) および (2) は試料中の全水分を測定するものであり、(3) および (4) は適当な条件において付着水と結晶水および結晶水の種類をも分別定量できる可能性がある。本報では(1)および(2)の方法によって無機塩中の全水分量を定量した結果を述べ、次報で(3)、(4)の方法および(2)との組合せについて報告する予定である。

2 試料および試薬

試料は硫酸銅、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム、

* 近赤外吸収による結晶水の定量(その1)

** 東京工業試験所：東京都渋谷区本町

塩化ナトリウムを使った。その純度は市販の特級またはこれに準ずるものである。溶解法で使った重水は昭和電工製のものでその純度はモル%で99.65である。

3 測定装置

吸収スペクトルの測定は Applied Physics Co. の Cary 14 M 型自記分光光度計を使用した。この装置の近赤外部の光源は水冷式のタングステンランプで、検出器は硫化鉛光電導セルである。スリットは対照側を通る光電信号が一定になるよう自動的に0から3.0mmまで開閉するようになっていて、その信号量はコントロールできる。吸光度の測定は2本のペンで0から2.0の範囲を記録するが、高感度スケールを使用するときは0から0.2の間が測定可能領域となる。溶液内吸収測定に使った吸収セルは石英製のもので、0.03mm から 10.0 cm の幅のもの 10 種をそれぞれの測定に適したものを選んで使用した。測定速度はチャート速度 1 in/min、波長速度 2.5 m μ /sec のスピードで主におこなった。

4 水の吸収スペクトル

Fig. 1 は近赤外領域の水の吸収スペクトルである。水の吸収は O-H 振動によるもので、その基準振動は Fig. 2 の3種類がある。この波長域では 2.677 μ の ν_3 基準振動によるもののほかに、1.93 μ の ν_2 と ν_3 、1.45 μ の ν_2 と ν_3 、1.20 μ の ν_1 と ν_2 および ν_3 それから 0.98 μ の ν_1 と ν_3 の四つの結合振動と倍振動による吸収がある^⑤。これらの吸収は長波長側ほど強く短波長に行くほど弱くなるので、實際上 0.98 μ および 1.20 μ の吸収は使わない。2.677 μ の吸収は最も強いもので

あるが、光源に使っているタンゲステン灯の発光エネルギーの限界に近く、安定した測定値が得にくいと、いろいろな吸収と重なりがあるので水分定量には不向きである。したがって、 1.92μ または 1.45μ の吸収値から水分量を求めるのが有利である。これらの測定から水分定量をおこなうわけであるが、試料が単結晶のようなものであればそのまま測定することができる。しかし、無機塩は一般に塊状または粉末のことが多いので、固体のまま測定するには適当な試料調製をおこなわなければならない。

Fig. 1 Near infrared spectra of water

— 0~1.0 ---- 1.0~2.0

Fig. 2 Vibration of water

5 固体試料の調製

試料を固体のまま測定するには、赤外領域で使われている多くの方法を応用することができると思われるが、近赤外部の吸収は赤外部の吸収に比べ相当弱いのが普通であるから、そのまま適用できるかどうか疑問である。この研究では水分定量を目的としているので、加熱処理を必要とする試料調製法は使うことはできない。したがって、マイクロトーン法⁹⁾、ペースト法(Nujol Mull 法)、または錠剤法のいずれかでおこなう必要がある。ミク

トーン法は水の吸収があまり強くないこと、および試料の形状からその適用は非常に限られるので、今回はペースト法、アルカリハライド錠剤法および試料そのままを錠剤にする方法について測定し検討をした。

これらの方法で調製するには試料を粉砕しなければならない。このとき塩の種類によって相当の差はあるが大気中の水分を相当吸収する。たとえば塩化アルミニウムを 100 メッシュ程度に粉砕した場合、湿度 70% 前後の大気中に放置すると約 5 分間でその水分量は 2 倍近くに増加する。この影響を防ぐには湿度を低くした赤外分光室などで粉砕しなければならないが、そのときは逆に付着水などが蒸発逸散するおそれもあり、水分量を正確に測定することは非常にむずかしい。しかし、水の吸収を測定することは錠剤法、ペースト法ともにできる。

5.1 試料をそのまま錠剤にする方法

錠剤は赤外で使われている方法にしたがって成型した⁹⁾。すなわち、試料をメノー乳鉢でできるだけ細かく砕き、その一定量を直径 10.0mm の錠剤成型器に入れ 12 t/cm² の圧力で 2 分間押しをつくった。Fig. 3 はこうしてつくった試料錠剤の吸収スペクトルである。いろいろな塩の単結晶はどの程度の吸光度があるかわからないが、錠剤法の結果からはアルカリ金属および土類の塩のほかは透過率が悪く、またクリスチャンゼン効果¹⁰⁾が大きいため水の吸収を測定することはできない。アルカリ塩類では 200 mg 以下の錠剤では 1.45 および 1.92μ の結合振動による吸収は美しく現われるが、その吸光度は非常にバラツキ $\pm 10\%$ 以上にもなることがあるので、水分量を定めることは不可能である。また、他の方

Fig. 3 Absorption spectra of sample tablet

法に比べて一般にその定量値は低く出ることが多い。これは透明度が悪いことおよびクリスチャンゼン効果¹⁰⁾のため吸収ピークが崩れること、および成型時に付着水がとぶことなどが原因と思われる。錠剤の厚さは薄ければ薄いほど水分量は多く出るが、100 mg 以下で成型することはむずかしく、とくに錠剤を取り出すときにこわれてしまう。

5.2 アルカリハライド錠剤法

マトリックスとしては食塩、塩化カリウム、臭化カリウムおよびフッ化カルシウムを使用した。Fig. 4-1 はこれらマトリックス錠剤の近赤外吸収スペクトルである。錠剤のつくり方は5.1と同じで粉碎した試料を150メッシュ程度のマトリックスと混合し成型した。成型状態は臭化カリウムがもっともよいが、透明度はフッ化カルシウムが一番よい。この方法による測定結果は5.1と全く同じで、重金属塩の水分はマトリックスおよび試料

Fig. 4-1 Absorption spectra of alkali halide tablet (300 mg)

Fig. 4-2 Absorption spectra of CuSO_4 and MgCl_2 by KBr tablet method

の混合割合をいくら変えても水の吸収は現われず、近赤外吸収の少ないアルカリ塩類にだけ1.45および1.92 μ に吸収ピークを測定することができる。

Fig. 4-2 に硫酸銅および塩化マグネシウムの例を示した。マグネシウムのような透過率のよい試料の結晶水およびアルカリ金属塩の付着水などは、この方法により定量可能と思われたが、定量値のバラツキが大きい($\pm 10\%$ 程度)ことおよび低い値になることから不可能である。これは錠剤成型のとき付着水は浸み出して成型器の壁に付着すること、およびクリスチャンゼン効果¹⁰⁾のためと考えられる。

5.3 ペースト法 (Nujol Mull 法)

ペーストの基材は流動パラフィンを使用した。Fig. 5-1 は液層3.0mmの吸収セルを使って流動パラフィンの近赤外吸収スペクトルを測定した結果である。普通は1.0mm以下の液層で測定する場合が多いので1.92 μ 以下の波長の水の吸収を測定するには都合がよい。試料の調製はできるだけ細かくした塩に流動パラフィンを加えてペースト状にねり、石英板にこれをはさんで測定する。この方法では硫酸銅などの水分も一応現われる。

Fig. 5-2 では Nujol による1.73 μ の吸収から厚さは数百 μ と思われるが1.45 μ に水の吸収が表われている。しかし、バックグラウンドが高く、またサンドウィッチ法なので一定の厚さにすることがむずかしく定量はとても無理である。現在の吸収セルでは無理であるが、適当な工夫をすればセル中にペーストを入れて測定することはできよう。しかし、結晶粒子による散乱などもあり、水分の検出または定性分析にしか利用はできそうもない。結局、試料を固体のまま吸収スペクトルを測定し水分定量をすることは不可能であり、適当な溶媒に試料を溶かして、その吸収値から水分量を求めた方が有利であろう。

Fig. 5-1 Near infrared spectra of liquid paraffine

Fig. 5-2 Absorption spectra of water in salts by Nujol mull method

6 試料を溶かして測る方法

6-1 溶媒の必要な条件

まず, i) 水の吸収と重ならないスペクトルをもつもの, ii) 水とよく混和するもの, および iii) 試料(無機塩)の溶解能力の大きなことが必要である。近赤外の最もよい溶媒は四塩化炭素, 二硫化炭素などであるが, これらは 2, 3 の性質が不足である。i) および ii) の条件をみたすものには酸無水物, アミン, エステル, ケトン類などがあるが, これらの有機溶媒は一般に無機塩の溶解力が少なく, 特殊な場合には使用することができるが, すべての物に使うことはできない。以上三つの条件を備えるものはほとんどないが, 重水がもっとも有望な溶媒である。

6-2 重水の吸収スペクトル

重水の吸収スペクトルを測定したのが Fig. 6 である。これは 4 の軽水の吸収に比べ約 $\sqrt{2}$ 倍だけ長波長によったものである¹¹⁾。1.92 μ の軽水の吸収は少し影響を受けるが, 1.45 μ のピーク付近には重水の吸収はなく, この吸収値から軽水量を求めることは容易である。重水と軽水は相互に解離し ($D_2O + H_2O \rightleftharpoons 2DHO$), その解離平衡は濃度によって違うので, 吸収値と軽水量とは単純な比例関係にはならない。しかし, 検量線を作ることによって 1.20 または 1.45 μ の吸光度(透過率)から約 $\pm 0.25\%$ の精度で定量をしている⁷⁾。この方法を直接水溶性無機塩の水分定量に応用することができるが, その精度は十分悪く $\pm 1.0\%$ 程度である。著者の一人, 間宮は, さきにスクリーンフィルター示差法を用いて重水中の軽水量を $\pm 0.03\%$ の高精度で定量できる方

法を發表したが¹²⁾, この方法を適用すれば他の水分定量法に十分匹敵できる精度であり, 無機塩中の水分を重水溶解法から定量することは可能である。

Fig. 6 Near infrared spectra of deuterium dioxide

6-3 実験方法

実験操作は非常に簡単で試料(水溶性のもの)を一定量 (1.0~0.1 g) 正確にはかり取り, これを 10 cc のメスフラスコに入れ少量の重水で溶かしてから標線まで重水を加える。この溶液の 1.45 μ における近赤外吸収スペクトルを測定し, あらかじめ作ってある検量線から水分量を求めるのである。このとき当然, 水の吸収に影響を与えるもの, 妨害イオンが問題になるが著者の一人¹³⁾が先に指摘したように, 1.45 μ の水の吸収に影響するのは, 希土類元素のプラセオジウム, サマリウムおよびジスプロシウムで, それにコバルトが少し与えるだけで, 他のものは全く影響しない。したがって, 普通の塩類の測定には何も補正をする必要はなく, 1.45 μ の吸光度から直接水分量を定めることができる。ただ, 温度が違うと水の密度変化が起きるので, 一定の温度で吸光度を測定する必要がある。

6-4 検量線について

使用する重水の 1.45 μ における吸光度を A_1 とし, 試料溶解後の吸光度を A_2 とすればその差 $dA = A_2 - A_1$ が求める試料中に含まれている水による吸光度である。この吸光度と量的な関係から水分定量を行なうのであるから, 使用する重水の吸光度さえ求めておけば正確な軽水量は知る必要はない。吸光度と水分量との関係, 検量線を作るには重水を 100 cc 以上用意し, 普通の検量線を作る方法で規定量の軽水を加えた標準液を調製し, その吸光度を測定してグラフにプロットする。重水と軽水との量的な変化は吸光度と直線的な関係にはならない¹²⁾。しかし, 高感度スケールで測定するような狭い吸光度範囲では割合により直線的関係が得られる。

Fig. 7 はスクリーンフィルター示差法を用いて約 80%, 50% および 20% の重水を使用して作った検量線である。ここに表われる吸光度 A_c はつぎの関係にある。

$$A_c = A_D - kA_f$$

ただし, A_D は重水溶液の吸光度, A_f はスクリーンフィルターの吸光度, k はスリットによって定まる数である。したがって, 使用する重水の吸光度をフィルターによって打消し吸光度を 0 にすることはむずかしい。また, 0 に調製しても実験上大した利益もないので, そのままおこなった。

重水濃度が高ければ高いほど 1.45μ 付近の吸収は弱

Fig. 7 Calibration curve of water in deuterium oxide by differential method measurement using screen filter assembly

Water content	Cell length	Screen filter
50~58%	1.0 mm	0.510 A_s
80~88%	1.0 mm	1.018 A_s
20~21%	10.0 mm	1.506 A_s

くなるので, 厚いセルを使用して測定することができ。セルが厚くなれば測定水分量はかぎられるが, 精度は高くなり検量線の直線性もよくなる。

20% の場合は重水と軽水との解離が安定してきて 50% のものより吸光度変化は大きい, 相当吸収が強いためノイズが大きくなって正確な吸光度の測定はむずかしくなる。したがって, 正確な検量線を作ることもむずかしい。

6.5 定量結果

重水溶解法によっていろいろな塩の水分を定量した結果が Table I である。使用する重水の濃度が高ければ高いほど軽水量は正確に求めることはできる。100% に近いものであれば 0.0005%¹⁴⁾ の測定もできる。しかし, 重水の値段は濃度に指数関係的に高くなり, 特殊なものを除いて絶えず高濃度のものだけを使っては経済的に合わない。したがって, 濃度の落ちた重水も回収し使用する必要がある。濃度が落ちれば 1.45μ における溶媒のみの吸光度は高くなり, 機器的な誤差が大となり, それによって生じる検量線の信頼性も弱まり分析精度は悪くなる。

Table I の理論値は結晶水の量であり, 付着水は考慮に入れてない。したがって, この方法だけで正確さを検討することはできないが, データから見て, 20% の重水を使用しても約 1% 程度の誤差で測定することが可能である。求める分析精度によって特に高濃度の重水だけを使用する必要はあまりないと思われる。吸収スペクトルの測定に必要な液量は, 1mm のセルを使う場合では約 0.3 cc あれば十分であるので, 試料を数十 mg とし, 0.5 cc 程度の重水に溶解させる micro 法¹⁴⁾ を使えば気軽に高濃度の重水を使うことができよう。

Table I Determination of total water content in common salts by dissolution method

Sample	Concentration of D ₂ O (%)	Cell length (mm)	Absorbance (Screen filter)	Slit width (mm)	Absorbance ($\times 10$)	Mean water content found(%)	Theoretical water content(%)
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	50 (about)	1.0	0.510	0.52	0.631	56.7	55.9
	50	1.0	0.510	0.52	0.632	56.8	
	20	1.0	1.018	0.95	1.137~9†	57.2 $\pm$ 0.2†	
MgSO ₄ ·7H ₂ O	50	1.0	0.510	0.52	0.625	52.3	51.1
	50	1.0	0.510	0.52	0.623	52.0	
	20	1.0	1.018	0.95	1.126~8†	52.7 $\pm$ 0.2†	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	50	1.0	0.510	0.52	0.627	53.6	53.1
	50	1.0	0.510	0.52	0.628	53.7	
	20	1.0	1.018	0.95	1.128~30†	53.4 $\pm$ 0.2†	
CuSO ₄	50	1.0	0.510	0.52	0.602	37.1	36.1
	50	1.0	0.510	0.52	0.601	37.0	
	20	1.0	1.018	0.95	1.091~3†	36.4 $\pm$ 0.2†	
NaCl add. 5.01% H ₂ O	80	3.0	0.510	0.52	0.551	5.2	
	80	10.0	1.506	1.43	1.586	5.0	

† Due to the absorbance fluctuation induced by the increase of instrumental noise at upper 0.1 absorbance unit.

7 む す び

無機塩中の水分を近赤外吸収スペクトルから定量するために、試料を固体のまま測定する方法、および重水に試料を溶かして測定する二つの方法について研究した。前の方法は試料を粉碎したとき大気中の湿度に非常に影響を受けること、媒体中の分散が均一にならないこと、試料の厚さが一定にならないこと、および結晶水の吸収が塩自体の透過率に影響されることなどから水分量を定量することはできない。しかし、定性的な測定は可能である。

重水溶解法は非常に簡単で、また迅速に (5 分以内) 測定でき、また安定した定量値が得られる。使用する重水は高価であるが、相当希釈したものを使っても定量は可能であり、水溶性の塩中の全水分量を定量するには最もよい方法であると思われる。

文 献

- 1) 佐藤善重, 高橋忠男: 本誌, 9, 456 (1960).
- 2) S. Bruckenstein: *Anal. Chem.*, 28, 1920 (1956).
- 3) G. H. Ayres, B. V. Glanville: *ibid.*, 21, 930 (1949).
- 4) H. F. Gordes, C. W. Tait: *ibid.*, 29, 485 (1957).
- 5) R. M. Adams, J. J. Katz: *J. Opt. Soc. Am.*, 46, 895 (1956).
- 6) G. Herzberg: "Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", (1945), Van Nostrand Co. Inc., New York).
- 7) 酒井 馨ほか: 工化, 62, 632 (1959).

- 8) H. Hausdorff: *Anal. Chem.*, 23, 680 (1951).
- 9) M. M. Stimson, M. J. O'Donnell: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1805 (1951).
- 10) W. C. Price, K. S. Tetlow: *J. Chem. Phys.*, 16, 1157 (1948).
- 11) W. C. Waggener: *Anal. Chem.*, 30, 1569 (1958).
- 12) 間宮真佐人: 本誌, 10, 196 (1961).
- 13) 間宮真佐人: 日本化学会第 13 年会講演 (1960 年 4 月).
- 14) 間宮真佐人: 未発表.

☆

Determination of total water in common salts.
(Determination of the water of crystallization by near-infrared spectra. I.) Sojiro Oka and Masato MAMIYA (Government Chemical Industrial Research Institute)

Water in salt can be determined by its near-infrared absorptions at 1.45 and 1.92 μ , in which the measurement is carried out on the salt in solid state and/or on it dissolved in solvents. The former procedure utilizes plain tablet method, alkalihalide tablet method and Nujol mull method. Those methods are useful for the determination of water in alkalimetal salts and alkali earth salts by near infrared spectrometry, but cannot be applied for heavy metal salts since they are opaque in the said near infrared region. The results of estimation for alkali salts are less accurate and precise than the other methods.

The latter procedure utilizes deuterium dioxide for dissolving the sample salts, in which water can be determined with the same accuracy as the determination of water in deuterium dioxide. The latter method gives more simple, rapid and reproducible results than the other methods.

(Received Dec. 19, 1960)

生薬成分中のベルベリンの螢光定量*

市村 陽二, 太幡 利一**

ベルベリンを含有する生薬, オウバク, オウレンより酢酸酸性でベルベリンを抽出し, その抽出液をペーパークロマトグラフ法により展開し, これをろ紙上で定量するため, 抽出原液, ペーパークロマトグラフ法により得た各 fraction の吸収スペクトル, 螢光スペクトル, および発螢光性, 定量条件などについて検討した結果, ペーパークロマトグラフ法により展開した生薬成分中よりベルベリンのみを取りだし, 0.1 γ /spot~1.0 γ /spot の微量において螢光定量することができることが判明した。

1 緒 言

生薬成分中のベルベリンの定量は日本薬局方 VI に規

* 医薬品の螢光分析に関する研究 (V)

** 国立衛生試験所: 東京都世田谷区玉川用賀町

定されている, アセトンベルベリンとして重量法による方法と, 山口ら¹⁾の行なった分光光度計を利用する吸収法などがあるが, これらの方法はその操作がはん雑で長時間を要し, あるいは精度の点において完全とはいいいく