薄層クロマトグラフィーによる陰イオンの一斉分析-1*

川鍋康治**, 滝谷昭司***, 宮崎元一, 田村善蔵**

薄層クロマトグラフィーによる、陰イオンの一斉分析法を試み、一般的な 20 種の陰イオンを直接定性しうる方法を見いだした。検液は水溶液とし、各イオンにつき、0.2~0.5%を含み、炭酸ナトリウムについて5%の溶液となるよう、冷時調製した。プレートの作製にあたっては、すべて金属イオンの一斉分析の場合に準じた。また、展開溶媒と呈色試薬をペーパークロマトグラフィーによる陰イオンの一斉分析に準じ検討した結果、1) アセトン：水 (10:1) でチオシアン、ヨウ素、臭素、塩素、フェリシアン、フェロシアン、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、硝酸などの各イオンを、2) メタノール：ブタノール：水 (3:1:1) でフッ素、亜硝酸、チオ硫酸、硫酸、クロム酸、リン酸、ヒ酸、亜ヒ酸などの各イオンを、3) 2*N* 硝酸飽和 *n*-ブタノールではシュウ酸、ホウ酸などの各イオンを分離定性できた。また、任意の時間プレートを溶媒蒸気で飽和させ、このまま展開できる、回転式展開そうを考案し使用した。

1 緒 言

薄層クロマトグラフィーによる無機イオンの一斉分析のうち、金属イオンの分析^{1,2)}に関しては、すでに滝谷らにより報告したが、今回はさらに、一般的な 20 種の陰イオンにつき、薄層クロマトグラフィーによる一斉分析を試みた。

薄層クロマトグラフィーによる陰イオンの分離は、すでに Seiler らにより、ハロゲン³⁾、リン酸⁴⁾ などにつき報告されている。すなわちハロゲンイオンの分離には、精製したシリカゲルに結合剤としてギブスを加えたプレートをを用い、アセトン：*n*-ブタノール：濃アンモニア水：水 (60:20:10:5) の溶媒で展開し、ブロムクレゾール紫、アンモニア性硝酸銀、フルオレセイン、ジルコンアリザリンなどの試薬により分離確認している。*R_f* 値の順は、フッ素イオン<塩素イオン<臭素イオン<ヨウ素イオンである。

またリン酸類については、結合剤としてギブスの代わりに、でん粉を用いたシリカゲルプレートで、メタノール：濃アンモニア水：10% トリクロル酢酸：水 (50:15:5:30) を展開溶媒とし、焦性(ピロ)リン酸イオン<リン酸二水素(オルトリン酸)イオン<亜リン酸イオン<次亜リン酸イオンを分離し、モリブデン酸アンモニウム、塩化亜鉛を試薬として確認している。一方、ペーパークロマトグラフィーによる一般的な陰イオンについ

ての一斉分析法は、すでに田村、宮崎^{5,6)}により報告されているが、今回われわれは、展開時間の短縮、検出の鋭敏性などを期待して、一般的な 20 種の陰イオンにつき、三種の展開溶媒による分離と特異的または選択的な試薬による検出を組み合わせた、薄層クロマトグラフィーによる一斉分析法を検討したのでここに報告する。

2 装置、器具

装置、器具は金属イオンの一斉分析の場合と同様であるが、展開そうは改良したものを使用した。これについては実験操作法で述べる。

3 実験操作法

プレートは金属イオンの場合と同様、吸着剤としては、E. Merck 社シリカゲルを塩酸処理し精製したもの(200~300)メッシュを、また、結合剤は可溶性でん粉を用いた。その作製法は前報のとおりである。検液は、シュウ酸、ヨウ素酸、クロム酸、フェロシアン、フェリシアン、チオシアン、ヨウ素、臭素、フッ素、塩素酸、臭素酸などの各イオンがカリウム塩のほかはすべてナトリウム塩の水溶液とし、必要に応じ単独に、または混合し、炭酸ナトリウムを加え、各イオンにつき 0.2~0.5% を含み、炭酸ナトリウムについて約5%の溶液となるよう冷時調製した。これはペーパークロマトグラフィーによる陰イオンの一斉分析ですでに報告されているとおり、各イオンを安定に保つため、と同時にある陰イオンは対イオンにより *R_f* 値が若干変化するので(ハロゲン化アルカリなど)、ナトリウムイオンを大過剰に存在させて対イオ

* 無機薄層クロマトグラフィーの研究 (第3報)

** 東京大学薬学部：東京都文京区本富士町1丁目

*** 東京理科大学薬学部：東京都新宿区市ヶ谷船河原町

ンの影響をなくすためである。

この検液をキャピラリーで、プレートの原点（下端から 2.5 cm）に直径 1~2mm のスポットをつくる。このとき、スポットは軽くあて、シリカゲルの表面をくずさないように注意する。また周縁効果を除くため、左右の両端を必要に応じ 5~10mm ほど削り取るとよい。スポットしたプレートを、約 10 分間風乾したのち、Fig. 1 に示した装置のように、展開そうの台を 向側に傾斜し、その低部分に、約 15 ml の展開溶媒を入れ、スポット部分が展開溶媒とは反対側の前部にくるようにプレートを置き、ガラス板のふたをし、そう内でこのまま約 30 分飽和させる。その後、静かに展開そう台を前方に傾けると、溶媒は上部より移動し展開が始まる。この方法では、ガラス板のふたをしたまま任意の時間まで飽和することができ、展開の始まるときの溶媒先端は均一に上昇し具合がよい。今回の実験では、展開距離を原点から 13 cm と定め、展開前にこの位置に印をつけ、溶媒先端がこの位置まで上昇したとき取りだし、風乾または 70~80°C で乾燥する (Fig. 1)。

Fig. 1 Developing chamber for thinlayer-chromatography

4 記 録

第 1 報のとおりである。

5 展 開 溶 媒

いずれも試薬特級品を使用し、特にアセトンは精製後、無水硫酸ナトリウムを加え、放置、脱水したものを使用する。展開溶媒はペーパークロマトグラフィーによる陰イオンの一斉分析に使用された三種類について検討した。

アセトン：水 (10：1)、メタノール：*n*-ブタノール：水 (3：1：1)、2*N* 硝酸飽和 *n*-ブタノール。

6 噴霧する呈色試薬

ペーパークロマトグラフィーに用いた試薬をほとんど使用した。

ジルコン-アリザリン：酸化ジルコンを塩酸に溶かしジルコンとして 0.05% とする。これにアリザリンのエタノール溶液をやや過剰に加え、約 10 分間水浴中で加温する。

スルファニル酸：スルファニル酸 1 g を 30% 酢酸 100 ml に加温し溶かす。

α -ナフチルアミン： α -ナフチルアミン 0.3 g を水 70 ml と煮沸し、無色上澄み液をとり氷酢酸 30 ml を混ぜる。

窒化ナトリウム-ヨウ素：0.1*N*ヨウ素溶液 100 ml にナトリウムアジド 3 g を溶かす。用時水で 5 倍にうすめて用いる。

塩化バリウム：0.2% 水溶液。

ロジノン酸ナトリウム：1% 水溶液用時調製。

ジフェニルカルバジド：1% アルコール溶液。

ヨウ化カリウム：5% 水溶液。

塩酸：10% 水溶液。

塩化第二鉄：5% 水溶液、0.2% 水溶液。

硫酸：5% 水溶液。

モリブデン酸アンモニウム：10% 水溶液。

チオシアン酸カリウム：5% 水溶液。

硝酸：10% 水溶液。

硝酸銀：5% 水溶液。

硫酸第一鉄：5% 水溶液。

フルオレセイン：0.1% エタノール溶液。

クルクミン：クルクミン 0.5 g をエタノール 100 ml に溶かす。

水酸化ナトリウム：10% 水溶液。

臭化カリウム：5% 水溶液。

ジチゾン：0.05% クロロホルム溶液。

アンモニア水：28% アンモニア水。

7 実験結果

7.1 アセトン：水 (10：1) による展開、15~25 分 (CNS⁻, I⁻, Br⁻, Cl⁻, Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, ClO₃⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻, NO₃⁻)

実験条件は 3~6 記載のとおりであるが、各種条件の検討結果のうち、結合剤の選択については、でん粉の含量の検討はしていないが、第 1 報で金属イオンの場合、可溶性でん粉を 5% 含有したプレートが、結合力、分離能が最も適当であったことを報告しているの、本実験も繁雑さを避けるため、金属イオンの場合と同様に 5% でん粉を含有したプレートを使用した。

20 種の各イオンの *R_f* 値を Fig. 2 に示す。この属で確認できるイオンは、CNS⁻, I⁻, Br⁻, Cl⁻, Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, ClO₃⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻, NO₃⁻ である。これらのイオンを呈色反応の共通なものごとにおいて説明す

る。

7.1.1 CNS^- , I^- , Br^- , Cl^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の分離定性 上記の溶媒で展開すると、 R_f 値の大きなほうから、 CNS^- , I^- , Br^- , Cl^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の順となり、他のイオンは、 BrO_3^- , ClO_3^- , NO_3^- を除いては、原点にとどまる。 CNS^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の確認には、10% 塩酸、5% 塩化第二鉄を使用した。 CNS^- は相当位置に赤かっ色のスポットを生じ、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ は黄緑色、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ は深青色のスポットを生成する。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ はほとんど原点から移動しないが、上記試薬と同様な呈色を生ずるイオンはほかにないので十分確認できる。また、結合剤として、でん粉を使用したことにより、二、三の利点が認められた。すなわち、 I^- は上記試薬である塩化第二鉄の Fe^{3+} により酸化されてヨウ素となり、これがプレート中のでん粉と反応し、紫色の鮮明なスポットを生成し、明らかに定性できる。

Fig. 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CO} : \text{H}_2\text{O}$ (10 : 1) (15~25 min)

また、 ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, CrO_4^{2-} などの酸化性イオンは、10% 塩酸、5% ヨウ化カリウムにより、ヨウ素を生成し、それぞれ相当位置に紫色のスポットを生ずるのでこれらのイオン推定に役立つ。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ は、メタノール：ブタノール：水(3:1:1)では R_f 値 (0.07) (0.72) と移動するので、この溶媒で展開した際確認してもよい。 I^- , Br^- , Cl^- は 10% 硝酸、5% 硝酸銀によりそれぞれハロゲン化銀を生成し、 I^- はヨウ化銀の微黄色のスポットをつくり、 Cl^- , Br^- はともに灰色のハロゲン銀のスポットを生成する。これらは紫外線ランプにさらすと感光がすみやかになり具合がよ

い。 I^- はこの方法でヨウ化銀として定性できるが、塩化第二鉄により CNS^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ と同時に確認する方法が、実験操作の点も簡単で具合がよい。

7.1.2 ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- の分離定性 これらのイオンは R_f 値の大きなほうから、 ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- の順に分離される。これらハロゲン酸の確認には、フルオレseinエタノール溶液、5% 臭化カリウム、10% 塩酸により、それぞれ相当位置に赤桃色のスポットを生成させる方法がより選択的であり、非常に明りょうなので良好である。 IO_3^- はほとんど原点に近いが、他の原点にとどまるイオンとは選択的に定性できる。 ClO_3^- は、このままではやや発色が困難なので、約 70~80°C の乾燥器に 1~2 分間入れて加熱するとすみやかに発色する。さらに、これらのスポットに対してアンモニアガスを洗気ビンよりふれさせると、この呈色は一層鮮明となる。 IO_3^- はメタノール：*n*-ブタノール：水(3:1:1)の場合でも分離定性できる。

7.1.3 NO_3^- の分離定性 この溶媒では NO_3^- は R_f 値 (0.55) 付近となり 10% 酢酸、スルファニル酸、 α -ナフチルアミン、噴霧後、亜鉛末をかけると、ただちに相当位置が赤桃色となる。このとき、亜鉛末は少量ずつふりかけ、必要以上に重ねると判定しにくくなる。もし判定しにくいときは、プレートの裏側から観察するとよくわかる。以上の操作により、 CNS^- , I^- , Br^- , Cl^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , NO_3^- が分離定性できる。上記の溶媒で 20 種のイオンを分析した結果を Fig. 2 に示す。分離定性に必要とした展開距離および時間は 13 cm, 15~25 分である。

7.2 メタノール：*n*-ブタノール：水(3:1:1)による分離定性、60~75 分 (F^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-})

F^- はほとんど原点だが、ジルコンアリザリンにより他のイオンと選択的に定性される。 NO_2^- はこの溶媒ではかなり移動し、Griess の反応 (Table I の 2) により明りょうな赤桃色となる。この際にプレートをしばらく放置すると、空気中の微量の亜硝酸ガスを吸収するためか、試薬を噴霧した箇所がしだいに呈色してくる。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は 5% 硝酸銀でしだいに黒灰色のスポットをつくる。また、ナトリウムアジド-ヨウ素試薬で相当位置が白色に抜ける。この場合、試薬のヨウ素はプレート中のでん粉と反応し、バックグラウンドは紫かっ色となりスポットの白色は特に判別しやすい。 CrO_4^{2-} は 5% 硝酸銀で呈色させてもよいが、10% 塩酸、ジチゾンによるほうがより選択的である。 SO_4^{2-} は 10% 酢酸、0.2% 塩化

バリウム, ロジゾン酸ナトリウムにより, プレート中に白色, または黄色の退色部分の生成により確認できる. この溶媒では, PO_4^{3-} と AsO_4^{3-} は 10% 硫酸, モリブデン酸アンモニウムにより確認できる. PO_4^{3-} と AsO_4^{3-} は R_f 値が接近しているが, PO_4^{3-} は試薬の噴霧により, ただちに AsO_4^{3-} は噴霧後 70~80°C の乾燥器で加熱すると, 同様黄色のスポットを生成する. Table I に従って分離定性した結果を Fig. 3 に示す. 展開距離は 13 cm, 時間は 60~75 分である.

ここでは既述の ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , CNS^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{4-}$ などの定性も可能であるが, Br^- , Cl^- などは重なってしまい判別が困難である.

Fig. 3 $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ (3 : 1 : 1)
(60~70 min)

7.3 2N 硝酸飽和 *n*-ブタノールによる分離定性 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_2^{2-}), 75~90 分

既述 2 種の溶媒で大部分のイオンが分離定性できたが, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_2^{2-} はこれによつては分離ができず, この溶媒により始めて大きく移動する. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の確認には, Table I に従って, 0.2% 塩化第二鉄, 5% チオシアン酸カリウム試薬により黄色の退色部分として表われる. また, BO_2^{2-} はクルクミンエタノール試薬により赤かっ色のスポットを生成し, そののち 10% 水酸化ナトリウムによりアルカリ性になると, スポットは青緑色に変わる. この溶媒で 20 種イオンを一斉分析した結果を Fig. 4 に示す. 展開距離は 13 cm, 時間は 75~90 分である. この溶媒では液性が酸性であるため, すでにペーパークロマトグラフィーの場合に報告されているような, 中性溶媒には見られなかった現象が起こる. すなわち, 展開中, ハロゲンイオンとハロゲン酸イオンとが反

応するらしく, ハロゲンイオンは遊離のハロゲンとなって追いだされるためか確認できず, わずか ClO_3^- が確認できる. 同時に NO_2^- も気化するらしく確認できない. CNS^- も不確実で, また $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ も展開中に分解するものと考えられ, 確認できない.

Fig. 4 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} : 2\text{N HNO}_3$ sat. (75~90 min)

また, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ もはっきりしたスポットを生成せず確認がむずかしい. この溶媒では $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_2^{2-} のほかに SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , ClO_3^- も分離してくるが, PO_4^{3-} と AsO_4^{3-} はほとんど重なるのでこの両者を同時に確認できない. しかし SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , ClO_3^- はここでも確認できる.

以上 3 種の展開溶媒により一般的な 20 種の陰イオンを分離定性したが, これらのイオンと使用した試薬の呈色状況を Table I に示す.

8 考 察

本実験に使用した試料は既述のとおり 5% 炭酸ナトリウム溶液に調製したものであるが, Na^+ の R_f 値は対イオンの種類によりかなり変化のある値を示し興味深い. すなわち, アセトン: 水 (10 : 1) の展開溶媒で, 塩化ナトリウムの水溶液を試料としてこの Na^+ を, 酢酸ウラニル亜鉛により紫外線下でそのケイ光スポットを見ると, R_f 値は 0.34 であるのに対し, 硫酸ナトリウム, チオ硫酸ナトリウムなどではほとんど原点から移動しない. また, メタノール: *n*-ブタノール: 水 (3 : 1 : 1) では, 塩化ナトリウムの Na^+ は 0.59 付近の R_f 値を与える. チオ硫酸ナトリウムでは, 0.45 の R_f 値を与える. 2N 硝酸飽和 *n*-ブタノールではすべてナトリウム塩は

Table I Color reaction of 20 common anions

呈 色 試 薬	Plate	F ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	IO ₃ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	AsO ₄ ³⁻
1. ジルコン, アリザリン		【黄】									
2. 10%酢酸, スルファニル酸, α-ナフチルアミン	白〜桃	微赤	【赤桃】		白		青紫		微赤	微赤	微赤
3. 10%酢酸, スルファニル酸, ナトリウムアジド, α-ナフチルアミン, 亜鉛末	}	白		【赤桃】							
4. ナトリウムアジド-ヨウ素		紫			白						
5. 10%酢酸, 0.2%塩化バリウム, ロジゾン酸ナトリウム		淡かつ				【黄白】	黄緑		黄とう		
6. ジフェニルカルバジド		赤かつ		淡紫		白	【濃紫】	淡紫			
7. 5%ヨウ化カリウム, 10%塩酸		白					紫かつ	紫かつ			
8. 10%塩酸, 5%塩化第二鉄		淡黄									
9. 5%硫酸, モリブデン酸アンモニウム		白				【青】	微黄			【黄】	【微黄】
10. 10%塩酸, 0.2%塩化第二鉄, 5%チオシアン酸カリウム		赤かつ				白			【淡黄】		
11. 10%硝酸, 5%硝酸銀		白			黒かつ		赤かつ				
12. 10%硫酸, 5%硫酸第一鉄		白									
13. 0.1% フルオレセイン, 5%臭化カリウム, 10%塩酸		黄						【赤とう】			
14. 10%塩酸, クルクミン, 10%水酸化ナトリウム		黄かつ					淡紫	紫			
15. 10%塩酸, シチゾン		茶かつ					【黄緑】	淡黄			
16. 5%硝酸銀		白		【黒かつ】			【赤かつ】			微黄	【淡かつ】

呈 色 試 薬	AsO ₃ ³⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	CNS ⁻	ClO ₃ ⁻	BrO ₃ ⁻	BO ₂ ²⁻
1. ジルコン, アリザリン										
2. 10%酢酸, スルファニル酸, α, ナフチルアミン									微赤	
3. 10%酢酸, スルファニル酸, ナトリウムアジド, α-ナフチルアミン, 亜鉛末	}									
4. ナトリウムアジド-ヨウ素		白						白		
5. 10%酢酸, 0.2%塩化バリウム, ロジゾン酸ナトリウム		赤かつ	だいだい							
6. ジフェニルカルバジド		淡紫	淡紫						淡紫	紫紅
7. 5%ヨウ化カリウム, 10%塩酸			紫かつ					紫かつ	紫かつ	
8. 10%塩酸, 5%塩化第二鉄		【青】	【黄緑】			【紫】	【赤かつ】			
9. 5%硫酸, モリブデン酸アンモニウム		かつ	かつ黄			青紫				
10. 10%塩酸, 0.2%塩化第二鉄, 5%チオシアン酸カリウム		青	青緑			淡紫				
11. 10%硝酸, 5%硝酸銀		微かつ	黄かつ	【黒かつ】	【黄かつ】	【淡黄】				
12. 10%硫酸, 5%硫酸第一鉄		青白	青			赤かつ				
13. 0.1% フルオレセイン, 5%臭化カリウム, 10%塩酸							【だいだい】	【赤とう】		
14. 10%塩酸, クルクミン, 10%水酸化ナトリウム							淡紫	淡紫	【青緑】	
15. 10%塩酸, シチゾン	【黄とう】		黄							
16. 5%硝酸銀	微黄	微かつ	黄かつ							

原点付近にとどまり, 移動しても R_f 値 0.12 ぐらいである。

以上のような結果を参考にして, 5% 炭酸ナトリウム溶液となっている 20 種の混合試料の Na⁺ の位置をそれぞれの展開溶媒について測定したところ, アセトン: 水(10:1) では原点から 0.35 まで, メタノール: *n*-ブタノール: 水(3:1:1) では原点から 0.64 まで長いケイ光が見られ, 2*N* 硝酸飽和 *n*-ブタノールでは原点から 0.12 付近までの短いケイ光部分が見られる。

これらの 20 種のイオンに対する妨害イオン, 確認限界についてはのちに報告する。

(昭和39年4月, 第19回日本薬学会総会において講演)

文 献

- 1) 滝谷昭司, 深沢ミチ子, 長谷川 斉: 本誌, 12, 1156 (1963).
- 2) 滝谷昭司, 福岡紀子, 岩崎芳子, 長谷川 斉: 本

誌, 13, 469 (1964).

- 3) H. Seiler, T. Kaffenberger: *Helv. Chim. Acta*, 44, 1282 (1961).
- 4) H. Seiler: *ibid.*, 44, 1753 (1961).
- 5) 田村善蔵, 宮崎元一: 本誌, 5, 566 (1956).
- 6) 田村善蔵, 宮崎元一: 同上, 12, 181 (1963).

☆

Total analysis of anions by thin layer chromatography-I. (Studies on inorganic thin layer chromatography. III.) Koji KAWANABE*, Shoji TAKITANI**, Motoichi MIYAZAKI and Zenzo TAMURA* (* Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo; ** Faculty of Pharmacy, Tokyo University of Science, Shinjuku-ku, Tokyo)

The separation and identification of 20 common anions were examined on a plate of HCl-treated silica gel containing 5% of soluble starch using 3 kinds of developing solvents.

The separation of CNS⁻, I⁻, Br⁻, Cl⁻, Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, ClO₃⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻ and NO₃⁻ by

acetone-H₂O (10:1), F⁻, NO₂⁻, S₂O₃²⁻, SO₄²⁻, CrO₄²⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻ and AsO₃³⁻ by methanol-*n*-butanol-H₂O (3:1:1), C₂O₄²⁻ and BO₂²⁻ by *n*-butanol saturated with 2*N* HNO₃ were successfully carried out.

An improved developing chamber of turning type has been made for the effective saturation of solvent vapour.

(Received Apr. 28, 1964)

180 m μ までの遠紫外波長領域を有する分光光度計の試作

小沢七兵衛, 木村 茂, 木田孝司, 中川貞司, 高畑重弘*

遠紫外部から近赤外部まで, すなわち 183 m μ から 1200 m μ までの波長範囲を測定する新しい手動の分光光度計を試作した。遠紫外部の測定のためにモノクロメーターに窒素ガスが効率よく封入できる構造とした。窒素ガス封入の場合の迷光レベルは波長 185 m μ において 0.1% 以下であった。アンモニア蒸気の吸光度を測定したところ, 183 m μ まで正確に測定できた。光度計回路はポテンシオメーターによる 0 点法を採用した。タングステンランプと水素放電管のための電源および測定回路用電源にはトランジスターを用いた。これらの考案によって装置がコンパクトになり, 精度の向上が得られ, 測定値の再現性として約 0.1% が得られた。アンモニア蒸気およびメチルエチルケトン蒸気の遠紫外部の測定を行なったところ, よい分解能が得られた。

1 緒 言

一般に, 電子のエネルギー状態の変化による吸収スペクトルは紫外部を中心にして, 長波長側は可視領域から近赤外に及ぶが, 短波長側は遠紫外領域に達している。従来の手動の分光光度計は, 国内では 210 m μ までの紫外領域までしか測定できず, 外国品でも 192 m μ まで測定できるもの²⁾ しかなかった。自動記録式のものでも短いほうが精度よく測定できるのは国内では 190 m μ までしかなく, 外国では最近 170 m μ のもの³⁾ が現われた。

しかし, 電子状態の変化による吸収スペクトルの研究には遠紫外領域は欠くことのできない領域である。これらの観点よりわれわれは 180 m μ 付近まで測定できる手動の分光光度計の製作を試みた。以下にその構造, 性能および測定結果について述べる。

2 光 学 系

光学系には従来から最も広く用いられているリトロ型を用いることにした。その光学系の概要は Fig. 1 に示すとおりである。

一般に分散系としては水晶, 熔融石英またはグレーティングを用いるのが普通であるが, 水晶および熔融石英

Fig. 1 Optical system of the spectrophotometer

L₁: Tungsten lamp, L₂: Hydrogen discharge lamp, L₃: Mercury discharge lamp, M₁, M₂, M₃: Mirrors, M₄: Collimating mirror, P: Prism, S: Slit, W: Window F: Filter, C: Cell, P_m: Photomultiplier

は, (1) 遠紫外部において分散が非常に大であること, (2) 波長範囲が広くとれること, (3) 迷光が少ないこと (ゴーストがない), などの理由によりグレーティングに比較してすぐれているので, 熔融石英プリズムを用いることにした。その材料はドイツヘラウス社製スープラジルを用いた。その透過特性の測定結果は Fig. 2 に示すとおりで, 170 m μ 付近まで光を透過させるので, われわれの目的に適している。プリズムは頂角 33°, 有効光断面積 40×40 mm となるような大きさに研磨した。コーメーティング鏡の大きさは 44×88 mm で焦点距離 500 mm とした。

この光学系を用いたときの分光器の分散と理論分解能

* 株式会社島津製作所科学器械工場: 京都市中京区西ノ京桑原町