- 2) Z. Holzbecher, P. Půlkráb : *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 1142 (1962).
- 3) Z. Holzbecher : *Microchem. J.*, **9**, 288 (1965).
- 4) Z. Holzbecher : *Acta Chim. Hung. Tomus*, **27**, 413 (1961).
- 5) Z. Holzbecher : *Collection Czech. Chem. Commun.*, **26**, 1204 (1961).
- 6) 宇野豊三, 谷口寛一 : 本誌, **20**, 997 (1971).
- 7) 宇野豊三, 中野三郎, 谷口寛一 : 同上, **20**, 1117 (1971).

六

Fluorometric determination of aluminum.

(Studies on the hydrazone derivatives in fluorometric analysis. II.) Toyozo UNO* and Hirokazu TANIGUCHI** (* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto-shi; **Meiji College of Pharmacy, Setagaya-ku, Tokyo)

Four derivatives of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde

hydrazones (from acetic acid hydrazide, phenylacetic acid hydrazide, benzoic acid hydrazide and isonicotinic acid hydrazide) were synthesized.

The spot test on the fluorescence due to the reactions between these hydrazones and various metal ions indicated that they were useful for the analysis of aluminum. 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde benzoic acid hydrazone (HNBH) gave the strongest fluorescence and a fluorometric method for the determination of aluminum was established by using HNBH. The recommended procedure was as follows. To a sample solution of 4 ml were added 1 ml of acetate buffer solution (pH 4.6), 6 ml of mixed solvent (CH_3OH : DMF = 2 : 1) and 2 ml of 0.004% HNBH in ethanol. The solution was then warmed at 40~42°C and was diluted to 20 ml with 50% methanol. Blue fluorescence with the maximum at 475 m μ was measured. From 0.1 to 1.0 μg of aluminum per ml was successfully determined.

(Received Mar. 1, 1971)

入射角度大の赤外全反射吸収スペクトル法による 高分子測定の研究

田中 誠之, 松井 とも子*

(1971 年 2 月 15 日受理)

多重反射 ATR 法で試料への入射角が通常 (45°) より大きくなるように KRS-5 高屈折率媒質の設計, 試作を行ない, 70~76° までの数種の入射角で 4~15 回の多重反射測定ができた。これらを用いて, 高屈折率試料の例として従来の ATR 法ではスペクトルを得ることが不可能であった高カーボンブラック含有ブタジエンアクリロニトリルゴムの測定を行なったところ良好なスペクトルを得ることができた。また薄い表面層の測定への応用としてシリコンゴムおよびセルロース表面にメチルメタアクリレートにコーティングした試料の測定を行なったところ, 45° 入射では第 2 層のピークのため不明りょうであったメチルメタアクリレートの吸収を検出することができた。

1 緒 言

高分子化合物の赤外吸収スペクトルを測定する場合, 従来の透過法ではすべての物質が測定できるとはかぎらない。たとえば溶媒に不溶で柔軟性, 弾力性のある物質などは微粉末にすることもできず, スペクトルを得ることは困難であるし, また厚い膜あるいは板の形でしか得られないもの, さらに不透明な物の上に塗られて調製さ

れた薄い膜などはそのままの形では測定不能である。このような試料に対しては現在赤外全反射吸収スペクトル法 (以下 ATR 法と略記) が適用され, この種の問題の多くのものが解決されている。

これらの測定条件としては一般に入射角 45° で 1 ないし十数回の多重反射法が用いられているが, まだこの方法でも満足なスペクトルを測定できないものがある。たとえば高分子表面を処理加工したものの非常に薄い処理層のみの測定, あるいは試料の屈折率が通常の有機物より高く全反射条件を満足しにくい状態にある試料の測定

* 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷 7 丁目

などの場合がそれであり, これらを取り扱う際には従来法とは異なるくふうが必要となる. そこでこれらのスペクトルを測定するために入射角を大きくするように高屈折率媒質の設計, 試作を行ない検討を行なった結果, 良好なスペクトルを得ることができたので報告する.

2 入射角度大の高屈折率媒質の試作

光が全反射するためには, 入射角と屈折率との間には (1) 式に示す関係がある.

$$n_2 < n_1 \sin \theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに n_1 は高屈折率媒質の屈折率, n_2 は試料の屈折率, θ は入射角である.

また ATR スペクトルでは全反射面において試料への光のもぐり込みがあり, その深さを表わす一つの表現方法として d_p (penetration depth) がある. すなわち光が表面から中にはいるにしたがい, その強度は指数的に減少するが, d_p は強度が表面の $1/e$ になった深さで定義され, 吸収がない場合には (2) 式のように表わされる¹⁾.

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに n_{21} は高屈折率媒質に対する試料の相対屈折率, θ は入射角, λ_1 は λ/n_1 すなわち高屈折率媒質中での波長である. このように d_p は θ , n_{21} , λ_1 の関数であるが, (2) 式の両辺を λ_1 で割った相対もぐり込み深さ d_p/λ_1 は n_{21} が一定のとき, 入射角 θ を大きいほうから臨界角 θ_c に近づけるにしたがい, しだいに大となり, 臨界角付近では急激に大きくなる. また臨界角以上の一定の入射角に対しては n_{21} が小になるほど d_p/λ_1 は小となる関係がある. この傾向は吸収がある場合でも同様に考えてよい²⁾.

高屈折率媒質として一般に利用されている KRS-5 をそのまま用いて高屈折率試料を測定する場合には, 試料の屈折率が KRS-5 のそれをこえないかぎり, (1) 式の関係から $\sin \theta$ をより 1 に近づければ, 全反射の条件を満たすことができるはずである. また表面薄膜を第 2 層の影響ができるだけ少ない状態で測定するには d_p/λ_1 をできるだけ小とすることが必要で, 同様に入射角を大きくすることにより測定が可能と思われる. なお, d_p/λ_1 が減少すると必然的にピークが小さくなるので, これらの測定には多重反射法を用いることが必要である.

したがって 従来の方より大きい入射角で入射させるために, KRS-5 の入射面の傾きを変え, 光が空気と

KRS-5 との界面で屈折することにより試料への入射角が変化することを利用して高屈折率媒質の設計試作を行なった. なお, これらの試作品は日本分光工業に依頼し作製した.

Fig. 1 に使用した各種の KRS-5 プリズムの形を示す. 今回使用した多重反射 ATR 付属装置は日本分光工業製 ATR-6 型 (Fig. 2, a) であり, Fig. 2, b, c に示すように第 2 ミラーが約 15° 程度回転可能であるので, この回転位置を選択することにより, Fig. 1 に示すような入射角を決めることができる. たとえば Fig. 1, a は通常の多重反射用高屈折率媒質で, その入射面は 45° にカットされており, $\varphi = 45^\circ$ で試料への入射角 θ は 45° であるが, このとき $\varphi = 55^\circ$ の位置にすると入射面で屈折し, θ は 49° となる. また試作品 b では同じく入射面で光が屈折し, $\varphi = 45^\circ$ のとき θ は 70° , $\varphi = 55^\circ$ のとき θ は 73° となる. 以下同様であるが, d では $\varphi = 45^\circ$ にすると入射面に光がはいらないため測定不能となる. このように種々の形の高屈折率媒質を製作し, 第 2 ミラーの角度と合わせて従来のものよりはるかに大きな入射角の選択を行なえるようにし, スペクトル測定を行なっ

Fig. 1 Various types of prisms and incidence angles for two kinds of φ † († See Fig. 2)

	a	b	c	d
$\theta (\varphi = 45^\circ)$	45°	70°	72°	Not applicable
$\theta (\varphi = 55^\circ)$	49°	73°	76°	69°
Number of reflection (at $\varphi = 45^\circ$)	13	7	15	—

Fig. 2 Optical systems of the ATR attachment

た。

なお、測定装置には日本分光工業製 IR-S 型赤外分光光度計を用いた。ATR 光学系は同じく日本分光工業製のもので、前記のもの以外に比較のため、1 回反射型 (ATR-1 型全反射測定装置：入射角 30° ~ 60° 可変、および PR-2 型偏光反射スペクトル測定装置：入射角 60° ~ 80° 可変) 装置も使用した。

3 入射角度大に設定した KRS-5 プリズムによる測定結果

3.1 プリズムの blanks および性能の比較

Fig. 1, d のプリズムのみの blanks を測定したところ Fig. 3, (1) d に示すように、全領域約 30% の透過光が得られた。その他のものについても最もエネルギーの少ないもの (Fig. 1, c) でも 15% 程度の透過光があり、補償側をある程度減光することによりスペクトル測定が可能であった。c は多重度を大とするために厚みが非常に薄く、光学系を合わせるのがやや困難であるが、このものを 2 枚重ねて使用することにより、利用エネルギーが増加し満足すべきスペクトル測定ができた。この際 2 枚のプリズムの間にも試料面がプリズム面に接するように試料をそう入する必要がある。しかし c はその薄さのために全体的に変形しやすい欠点があり、さらに製作上の問題、媒質がよごれた場合の再研磨などを考慮すると、かなりな多重度を必要としないかぎり b または d を使用するほうがよりよいように思われた。

なお、本報においては空気と KRS-5 との界面におけ

る入射角が直角でないため、通常の ATR 法に比べてさらに偏光の影響が大きくなるおそれもあるが、今回は導方性試料を対象としたため、この偏光の影響についての検討は除外した。配向性試料の場合については別に報告する。

3.2 高屈折率高分子試料への応用

高屈折率試料としてカーボンブラック入りブタジエンアクリロニトリルゴム (以下 NBR と略記) を取り上げ、Table I のようにカーボンブラック含有量の異なる各種

Table I The ratio of main components in rubber sample

Sample no.	Carbon black/Butadiene acrylonitrile
(1)	0/100
(2)	10/100
(3)	20/100
(4)	40/100

Fig. 3 ATR spectra of butadiene acrylonitrile rubber containing carbon black

(1) Sample 1†, (2) Sample 2†, (3) Sample 3†, (4) Sample 4† († See Table I) (1) ~ (3) four reflections, (4) two reflections; a --- $\theta: 45^{\circ}$, one reflection; b --- $\theta: 70^{\circ}$, one reflection; c — $\theta: 70^{\circ}$, multiple reflection; d — prism blank (no attenuator in reference beam)

ゴムを試料とした. 各試料とも Table I に記載した成分のほか, 酸化亜鉛 5%, イオウ 1.5%, ステアリン酸 1%, 加硫促進剤 1% を含有している.

これらの試料を入射角 45° , 70° 各 1 回反射法および 70° 多重反射法で測定を行なった結果を Fig. 3 に示す. すなわち, 試料 (1) は 45° 1 回反射でじゅうぶんにスペクトル測定が可能であるが (Fig. 3, (1)a), カーボンブラックの含有量が増加するにしたがいピークがくずれ (Fig. 3, (2)~(4)a), 全反射の条件を満たさなくなる. これを 70° 1 回反射で測定すると対称性のよいスペクトルが得られ (Fig. 3, (1)~(4)b), 大幅に改善されたが, 一般にピークの強度が小さくなったので 4 回あるいは 2 回多重反射法で測定を行なったところ, Fig. 3, (1)~(4)c のようなスペクトルが得られた. 以上の結果から今まで測定困難とされていたカーボンブラックが多量に含まれたゴム試料の測定が可能となり, この方面の表面状態の検討に非常に有用な知見が得られた.

3.3 表面薄膜コーティング層測定への応用

まずモデル試料としてシリコンゴムおよびセロファン表面にポリメチルメタクリレート (以下 MMA と略記) をコーティングした試料について検討を行なった. すなわち約 10cm^2 のシリコンゴムまたはセロファンに一定濃度に溶解した MMA のクロロホルム溶液一定量を窒素ガス加圧により吹きつけ, 表面層を形成した. この際表面層の厚みについて正確な値は求められないが, 同一手法をくりかえすことにより, ほぼ同一の厚みを再現できた. また厚みを変えるには濃度または液量を変えて調節した. Fig. 4 にシリコンゴムおよびセロファン表面に

Fig. 4 ATR spectra of methyl methacrylate coating

— θ : 72° , 15 reflections; ---- θ : 45° , 3 reflections; —→ Methyl methacrylate band

MMA 約 3μ をコーティングした試料のスペクトルを示す. Fig. 4, (1) の実線と点線を比較すると, 入射角 72° で測定すると 45° 入射ではシリコンゴムのピークに妨害されて不明りょうであった MMA の 750cm^{-1} のピークを明りょうに検出することができた. またセロファン表面の MMA コーティングのスペクトルを Fig. 4, (2) に示す. 72° 入射と 45° 入射とを比較すると, 前者ではセロファンのピークがほとんどなくなり, MMA のピークが主となった. このように 72° 入射法では表面層の吸収を第 2 層の吸収の妨害を少なくした状態で測定することができる.

次に表面処理ポリマーフィルムを 72° 入射および 45° 入射で測定したスペクトルを Fig. 5 に示す. この場合 $1300\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 領域に実線と点線とでピーク強度比の逆転がみられる. すなわち, 1300cm^{-1} と 1380cm^{-1} の 2 本のピークは二つの入射角で強度比が異なり, 45° 入射では 1380cm^{-1} のピークのほうが強かったのに反し, 72° 入射では 1380cm^{-1} が相対的に減少し, 1300cm^{-1} のほうが強くなっている. これによりこの試料は 1300cm^{-1} に吸収を持つ物質が 1380cm^{-1} に吸収をもつ物質の表面に加工されているものと推定することができる. この結果から明らかなように, 前 2 例と異なり, 表面層と第 2 層の特性吸収が重複していても 2 種の入射角で ATR スペクトルを測定し, その相対的なスペクトル強度比の消長を検討することにより表面加工されているかいか, および表面層と第 2 層の相対的に強い特性吸収位置の推定などにも有用であった.

Fig. 5 ATR spectra of a coating polymer

— θ : 72° , 15 reflections; ---- θ : 45° , 6 reflections

4 結 論

多重反射 ATR 法において試料への入射角を大きくするための高屈折率媒質の設計、試作およびこれを用いての高屈折率試料および表面処理試料の検討を行ない、良好な結果が得られた。すなわちカーボンブラック入りゴムなど屈折率が高いために今まで ATR 法でも測定困難であった試料が入射角 70° で測定可能であり、これらの化合物の表面劣化などの検討に有用であった。また同じく入射角を 45° から 72° に変えることにより、通常測定されている試料層より薄い表面層に関する各種の知見を得ることも可能であった。

(1970 年 7 月, 第 16 回高分)
(子研究発表会において講演)

文 献

- 1) N. J. Harrick: "Internal Reflection Spectroscopy", p. 30 (1967), (John Wiley & Sons, New York).

- 2) 田中誠之, 松井とも子, 黒田孝二: 第 6 回応用スペクトロメトリー 東京討論会講演要旨集, p. 91 (1970).

Studies on the measurements of polymers by the ATR method utilizing large incidence angles.
Shigeyuki TANAKA and Tomoko MATSUI (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo)

KRS-5 crystals were designed and prepared for ATR method utilizing large incidence angles. By using these crystals, samples with high refractive indices or thin coating samples were analyzed successfully. For example, the rubbers with high carbon black contents which were difficult to be measured by usual ATR method because of their high refractivity were possible to be measured by applying the incidence angle 70° . In the same way, changing the incidence angle from 45° to 72° , several informations were obtained about thinner surface layers than those having been measured by usual ATR method.

(Received Feb. 15, 1971)

スチルバゾによるジルコニウムの吸光光度定量

小 澤 敏 夫*

(1971 年 2 月 22 日受理)

スチルバゾはジルコニウムと反応して緑青色の錯体を生成する。この錯体の吸収曲線は、pH 2.4~5.0 で $585\text{ m}\mu$ に等吸収点を与える。これを利用して pH 3.0 で吸光光度定量法について検討した結果、 $0\sim 1.2\text{ }\mu\text{g/ml}$ のジルコニウムが定量できた。モル吸光係数は $5.6_5 \times 10^4$ であり、 $\log(I_0/I) = 0.001$ の感度は $1.6 \times 10^{-3}\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ であった。

妨害元素はベリリウム(II)、インジウム(III)、ハフニウム(IV)、マンガン(II)、モリブデン(VI)、チタン(IV)、トリウム(IV)、タングステン(VI) およびバナジウム(IV, V) などである。またリン酸、シュウ酸、クエン酸および EDTA などが微量でも妨害する。

マンガンおよび微量のチタンはスルホサリチル酸でマスキングできる。またモリブデンはチオグリコール酸、タングステンチオシアン酸カリウムとアスコルビン酸とで、それぞれ妨害をマスキングできる。また多量に存在すると妨害する鉄(III)、銅(II)、アルミニウム(III) などはそれぞれアスコルビン酸、チオ尿素、スルホサリチル酸でマスキングできる。

1 緒 言

ジルコニウム(IV) の吸光光度定量法については、こ

れまでに多くの有機試薬が検討されている。そのなかで特にアルセナゾ III^{2,3)} は高感度の試薬として一般に用いられている。

スチルバゾとジルコニウムの反応については Babko ら⁴⁾ が検討し、pH 1.5, $570\text{ m}\mu$ の波長でモル吸光係

* 東京都立工業技術センター：東京都北区稲付井根町