UDC 547.632.5 : 544.621 : 614.31

鈴木美智雄, 中村栄三, 長瀬雄三: 色素類の赤外部吸収スペクトルによる分析的研究
(第2報*) 緑色食用色素およびマラカイトグリンの分析

Michio Suzuki, Eizo Nakamura, and Yuzo Nagase: Analytical Studies for
Dyes by using Infrared Spectrum. II. Studies on Green
Dyes for Food and Malachite Green.

(Tokyo College of Pharmacy**)

In continuation of the previous work, infrared spectral analysis by the KBr-pellet method was carried out for detection of green dyes permitted for food (Guinea Green B, Light Green SF Yellowish, and Fast Green FCF) and Malachite Green. Examination of their absorption curves showed that it would be possible to detect up to ca. 40 γ by the use of their characteristic bands. As an example of this method, determination of Malachite Green present in Light Green SF Yellowish was carried out. Use of the absorption at 945 cm^{-1} as a key band for Malachite Green and that at 1024 cm^{-1} for Light Green SF Yellowish made it possible to determine each component from their mixture with a standard deviation, calculated by the method of Youden, of 0.878 for Light Green SF Yellowish and 1.159 for Malachite Green.

(Received February 12, 1959)

1. 定性的分析

各色素の鑑別波長と検出の確認限度をしらべるため, Chart 1 に掲げた公定色素(ギネアグリーン B (I), ライトグリーン SF 黄口 (II), ファストグリーン FCF (III)) およびマラカイトグリーン (IV) のそれぞれ約 2 mg を含む臭化カリウム錠剤を作り, これらの赤外部吸収スペクトルを検討した. 公定色素類はすべて $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を含み, これに起因すると考えられる 1042 cm^{-1} を, 公定外色素 (IV) は $>\text{NH}\cdot\text{HCl}$ によると考えられる 945 cm^{-1} を特性波長として, それぞれ 40 γ まで識別検出できた. また 3 種の公定食用色素それぞれの単一成分としての検出限界は (I) は 938 cm^{-1} において約 100 γ /700 mg まで, (II) は 1012 cm^{-1} において約 50 γ /700 mg まで, (III) は 893 cm^{-1} において約 400 γ /700 mg まで検出できた.

* 第2回日本薬学会関東支部総会講演 (1958. 10). ** Kashiwagi-cho, Shinjuku-ku, Tokyo.

2. 定量的分析

つぎに定量法の一例として (II) および (IV) の定量を, また混合物としては (II) 中の (IV) の定量に臭化カリウム錠剤法^{1,2)} の利用を試みた. まず (II) の 0.05/700~2.5 mg/700 mg の各濃度の臭化カリウム錠剤を作り, この定性的特性波長 1042 cm⁻¹ における各透過度を測定し, $\log I_0/I$ から吸光度を求める際に³⁾, 第1報で報告したように 1800±10 cm⁻¹ の一番よい透過度を I_0 として吸光度を求め, (II) の検量線を作成したところ Fig. 1 に示すように $y_{(1)}=0.284x+0.012$ (1) の一次式を得, 0.05/700~2.5 mg/700 mg の範囲で Lambert-Beer の法則に従った. また (IV) も各濃度における吸光度を求めて検量線を作成したところ, 0.1/700~2.5 mg/700 mg の範囲では $y_{(2)}=0.242x+0.006$ (2) の一次式に従う直線性を示した (Fig. 2).

Fig. 1. Absorption Curve

(1) Light Green at 1042 cm⁻¹(2) Malachite Green at 1042 cm⁻¹

Fig. 2. Absorption Curve

(1) Malachite Green at 945 cm⁻¹(2) Light Green at 945 cm⁻¹

つぎに (II) と (IV) の混合物中の各成分の場合は, Fig. 3 に示したように (II) および (IV) の吸収の重なり合わない, (II) は 1042 cm⁻¹, (IV) は 945 cm⁻¹ をそれぞれ特性波長として選んだ. しかし (II) の特性波長 1042 cm⁻¹ では (IV) の濃度を増すことにより, また (IV) の特性波長 945 cm⁻¹ においては (II) の濃度を増すことにより, これらの吸光度もわずかながら増加する. (II) は Fig. 2 中の $y_{(4)}$ 式で, (IV) は Fig. 1 中の $y_{(3)}$ 式で示すように増加する. したがってキーバンドにおいて測定した混合物の吸光度は (II) および (IV) の吸光度の和となつて現われる. ここで第1報 (4) 式が適用できる. すなわち 945 cm⁻¹ における混合物の吸光度から (IV) の混入量 $C_{(1)}$ を求めるには, 第1報 (4) 式に 945 cm⁻¹ における (II) および (IV) の吸光係数を代入して導いた式

$$C_{(1)} = \frac{E - 0.006 - 0.043 \times \text{Sample}}{0.242 - 0.043} \dots (3) \quad \text{を利用する.}$$

また 1042 cm⁻¹ における混合物の吸光度から (II) の混入量 $C_{(2)}$ を求めるには, 上と同じように導いた式

$$C_{(2)} = \frac{E - 0.012 - 0.111 \times \text{Sample}}{0.284 - 0.111} \dots (4) \quad \text{を利用して得られる.}$$

今混合比の異なつた, しかもその混入量のわかつている (II) および (IV) の混合物について定量を試み, (3) および (4) 式にそれぞれのキーバンドにおける吸光度を代入して, それぞれの混入量を求めたところ, Table I に示すような結果を得た. またこれらの分析結果と混合組成との回帰直線に対し Youden^{4,5)} の方法を用い標準偏差を推定したところ, (II) は 0.877, (IV) は 1.159 であつた.

本実験に臨み, 研究の機会を与えられた東京薬大村山義温学長ならびに助言をいただいた国立衛生試験所藤井清次博士に深謝する.

1) R. S. Browning, *et al.*: *Anal. Chem.* **27**, 7(1955).2) 田中, 小川: *分析化学* **6**, 285(1957).3) 長瀬, 馬場, 鈴木: *本誌* **79**, 705(1959).4) W. J. Youden: *Anal. Chem.* **19**, 946(1947).5) 鎌田, 田中: *分析化学* **2**, 334(1953).

Fig. 3. Infrared Absorption Spectrum of Light Green SF (II) and Malachite Green (IV)

Table I. Analytical Results (for Mixtures of Light Green SF and Malachite Green)

Light Green added (%)	Observed Light Green from 1042 cm^{-1} band (%)	Malachite Green added	Observed Malachite Green from 945 cm^{-1} band (%)
0.0	0.2	100.0	99.8
6.3	6.0	93.7	94.1
28.7	29.6	71.3	69.2
44.9	45.1	55.1	56.4
67.3	66.8	32.7	31.7
84.2	84.9	15.8	15.2
92.5	90.7	7.5	5.9
100.0	98.7	0.0	0.5

Computation for the Standard Deviation of Regression Line

Light Green		Malachite Green	
Slope	$b=0.9868$	Slope	$b=1.0037$
Intercept	$a=0.200$	Intercept	$a=-0.582$
Standard deviation	$\hat{\sigma}=0.877$	Standard deviation	$\hat{\sigma}=1.159$

実 験 の 部

測定条件 応用光研複光路式 DS 301 型赤外線分光器の補償光路に何もおかず試料光路にだけ KBr 錠剤をおき、ゆつくり廻わして透過度のもつとも良好な位置に装置し測定した。感度 5, サップレッション 0, 4000~650 cm^{-1} を 20 分で測定した。

試料と倍散調製の条件 試料としては (I)~(IV) の市販特級品を用いた。ただし沱紙法により色素としてスポット 1 つをあたえること、および無機物として混在の考えられる Na_2CO_3 , Na_2SO_4 について、IR 的には純粋であることを確かめて用いた。これら試料を細末にしたものに赤外線用 KBr (コロンビア商事) を 200 メッシュ粉末とし、一昼夜以上 120° で乾燥したものを加え 20 倍量として、5 分間バイブレーターでふりまぜた後、メノウ乳鉢にとり 5 分間よくすり、再び 5 分間バイブレーターにかけて 20 倍散とした。

製錠の条件 20 倍散の一定量に KBr を加え全量を 700 mg とした。これを 5 分間バイブレーターで混和した後製錠器にとり、減圧ポンプで 10 mm 以下にし 150~170 kg/cm^2 で 7~10 分間保ち製錠した。できた錠剤を秤量して製錠に伴う損失を補正した。

東京薬科大学