

出エキスを本法 (7 M 塩酸, 0.5 M ヨウ化カリウム) を適用し, 水抽出エキス及び逆抽出液におけるニンヒドリン反応¹²⁾ 及びフェノール-硫酸反応¹³⁾ の吸光度を比較した。水抽出エキスでは吸光度がどちらも無限大であったが, 逆抽出液ではそれぞれ 0.04 及び 0.45 となった。これに対し, ヒ素の (90~97) % がこの方法によって抽出された。このように, 本法は生体試料の水溶性ヒ素化合物の精製・分離に有用であった。

4 結 言

無機態ヒ素及びメチル化ヒ素のベンゼンによる抽出率を調べた。その結果, ヨウ化カリウムの濃度が 0.5 M であれば, これらのヒ素は (7~8) M 塩酸からはほぼ完全にベンゼンに抽出された。一方, 本法におけるアミノ酸や糖質の抽出率は極めて小さいので, 本法は生体試料の水溶性ヒ素化合物の精製に応用できると思われる。

文 献

- 1) 田中 克: 分化, **9**, 574 (1960).
- 2) H. C. Beard, L. A. Lyerly: *Anal. Chem.*, **33**, 1781 (1961).
- 3) A. Yasui, C. Tsutsumi, S. Toda: *Agric. Biol. Chem. (Tokyo)*, **42**, 2139 (1978).
- 4) 阿部 洋, 安間勝男, 石川完爾: 第 16 回農薬研究会講演要旨集, p. 9 (1973).
- 5) R. S. Braman, C. C. Foreback: *Science*, **182**, 1247 (1973).
- 6) M. O. Andreae: *Deep-Sea Res.*, **25**, 391 (1978).
- 7) 山内 博, 山村行夫: 産業医学, **21**, 47 (1979).
- 8) 田川昭治, 小島良夫: 分化, **29**, 216 (1980).
- 9) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 285 (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 10) Y. Odanaka, O. Matano, S. Gotō: *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 505 (1978).
- 11) 石橋雅義: "定量分析実験法", 9 版, p. 423 (1962), (富山房).
- 12) 石井信一: "生物化学", **I**, 実験化学講座, 23 巻, p. 126 (1957), (丸善).
- 13) 阿武喜美子, 瀬野信子: "糖質実験法", 生物化学実験法, **XI**, p. 15 (1968), (共立出版).

☆

Extraction of inorganic and methylated arsenic with benzene. Shōji TAGAWA (Department of Food Science and Technology, Shimonoseki University of Fisheries, 1944, Yoshimi-cho, Shimonoseki-shi, Yamaguchi)

Inorganic arsenic (arsenite and arsenate), disodium methanearsonate (DSMA) and dimethylarsinic acid (DMAA) were extracted into benzene from the hydrochloric acid medium with or without potassium iodide. The extractability was estimated by determining the arsenic, after transferring it from benzene into water by back-extraction, with an atomic absorption spectrophotometer equipped with a graphite

furnace atomizer. Inorganic As(III) was the only species extracted with benzene alone although the extraction was not complete. Above (5~6) M in hydrochloric acid containing potassium iodide (0.5 M), essentially 100 % of both As(III) and As(V) were extracted. Ion-exchange chromatography, thin-layer chromatography and molybdenum blue formation reaction revealed that the greater part of As(III) and As(V) were extracted as As(V) in the presence of potassium iodide. Essentially 100 % of DSMA was extracted from the hydrochloric acid {(3~9.6) M} containing potassium iodide (0.5 M). A maximum extraction of DMAA was achieved from the (7~8) M hydrochloric acid medium containing potassium iodide (0.1 M or 0.5 M). The percent extraction, however, did not exceed ca. 90 %. Although the distribution ratio of DMAA between the benzene and aqueous (7 M hydrochloric acid, 0.5 M potassium iodide) phases was about 10, those of other three arsenicals were of the order of nearly 10³. This procedure was useful for separation and purification of water-soluble arsenic compounds present in the extract of a brown seaweed, *Hizikia fusiforme*.

(Received Jan. 31, 1980)

Keywords

Atomic absorption spectrophotometry
Back extraction
Inorganic arsenic
Methylated arsenic
Solvent extraction

フーリエ変換赤外高感度反射法による金属表面有機材料の定量的取扱法

下村正樹, 松井とも子[®], 田中誠之*

(1980 年 1 月 21 日受理)

1 緒 言

近年, 赤外高感度反射法が金属表面の測定手段として注目されるようになってきた¹⁾。本方法は, 金属へのガス吸着, 表面の有機物質の結晶の配向など多方面に応用されているが, 定量的取り扱いについてはまだ十分な検討がされていない。

そこで, 本研究においては本方法の定量性, 検出限界

* 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷 7-3-1

についてフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)^{2,3)} を使用して検討を行った。

2 実験

2.1 装置, 測定条件

FT-IR は Digilab 社製 FTS-15 型を使用した。検出器はトリグリシンサルフェート, 内蔵電算機は Data General 社製 NOVA 3 型である。反射測定用の光学系は, アルミニウム蒸着鏡及び KRS-5 ワイヤグリッド偏光子 (日本分光製・グリッド間隔 $0.3\mu\text{m}$) を用いて作製し, FT-IR の試料室内に設置した。反射測定用光学系の略図を Fig. 1 に示す。光学系の配置は FT-IR の偏光特性を考慮して決定した。

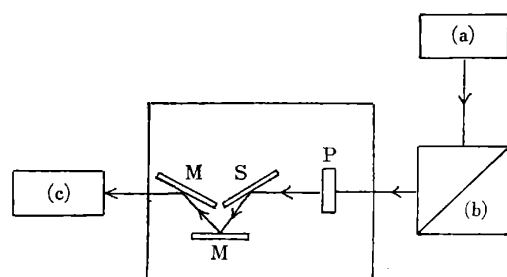


Fig. 1 Arrangement of reflection system

S: Sample; M: Mirror; P: Polarizer; (a) Source; (b) Interferometer; (c) Detector

測定条件は以下のとおりである。

入射角: 75° , 反射回数: 1 回, 分解能: 2 cm^{-1} 及び 4 cm^{-1} , 積算回数: 256 回及び 1024 回, フーリエ変換などの演算処理: 倍精度計算, アボダイゼーション関数: 三角形

なお, 空気中の水による吸収の妨害を除くために, 装置内に毎分 (20~30) l の乾燥空気を送り込んだ。

2.2 試料調製法

下地の金属は, ガラス板にアルミニウムを蒸着したものを用いた。試料はケイ皮酸 (エタノール), ポリスチレン (ベンゼン), ポリメタクリル酸メチル (クロロホルム) の 3 種類とし, それぞれ括弧内の溶媒で濃度既知の希薄溶液とし, マイクロシリンジを用いてアルミニウム表面上に一定量を滴下し, 乾燥させたものを測定試料とした。

2.3 測定法

はじめに, アルミニウム表面だけの反射スペクトルを測定した。次に, 同一アルミニウム表面上に有機試料層を作り, 反射スペクトルを測定し, 両者の比を求めた。

更に, 空気中の水の量の変動のためにスペクトル中に

現れるバンドを, あらかじめ測定して電算機に記憶させてある空気中の水のスペクトルとの演算によって除き有機試料層のスペクトルを得た。

本測定では強度の小さなピークを計測する際, スペクトルの縦軸を拡大したが, ベースラインの傾きも拡大されるため, 内蔵電算機の演算能力を利用してベースラインの補正を行った。

3 結果と考察

高感度反射スペクトルの 1 例としてケイ皮酸のスペクトルを Fig. 2 に示す。これを透過法によるスペクトルと比較したところ波数位置に一致がみられた。

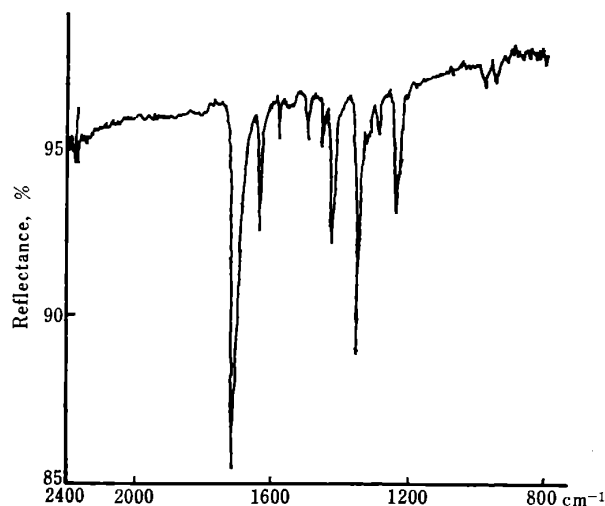


Fig. 2 Reflection spectrum of cinnamic acid

本研究では, 反射スペクトルの強度を Fig. 3, a に示すような ΔR と R の比 $\Delta R/R$ で評価した⁴⁾。キープバンドとして, ケイ皮酸 1705 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動), ポリスチレン 1490 cm^{-1} (芳香環 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動), ポリメタクリル酸メチル 1740 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動) を選び, 単位面積当たりの試料量と $\Delta R/R$ との関係について検討を行った。なお試料量は, 試料が溶媒の蒸発時及び測定操作中に失われず, 表面に様に存在するものとして計算した。

試料量を横軸, $\Delta R/R$ を縦軸にとって検量線を作成した。検量線を Fig. 3, b~d に示すが, 試料量がケイ皮酸で $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$, ポリスチレンで $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$, ポリメタクリル酸メチルで $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下の場合には良好な直線性が得られた。しかし試料量がこれらの範囲よりも増加した場合には, 文献⁴⁾で指摘されているように直線性が成立せず, 更にバンドの形状も崩れたためベースラインを引くことが難しくなり定量的検討が困難であった。

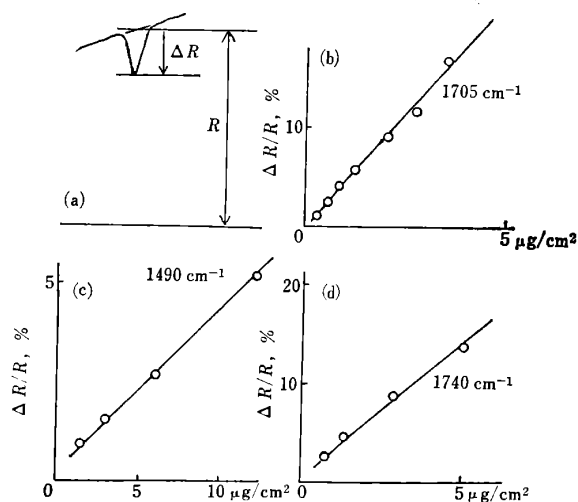


Fig. 3 Relation between the peak intensities and the quantities of samples

(a) Notation of peak intensity; (b) Calibration curve for cinnamic acid; (c) Calibration curve for polystyrene; (d) Calibration curve for polymethylmethacrylate

次に、反射強度の直線性とモル吸光係数 ϵ との関係について検討を行った。ケイ皮酸 1705 cm^{-1} 、ポリスチレン 1490 cm^{-1} 、ポリメタクリル酸メチル 1740 cm^{-1} の ϵ は、それぞれ、640, 45, 320 であり、 ϵ の値と直線性を示す試料量の範囲との間に直接比例関係はみられなかったが、一般に ϵ が小さいほど、より広い範囲で直線性が成立することがわかった。

試料調製を含めた繰り返し精度について測定した結果は、 $\Delta R/R$ の値でケイ皮酸では 0.030 ± 0.003 、ポリスチレンでは 0.035 ± 0.008 、ポリメタクリル酸メチルでは 0.103 ± 0.010 であった。精度が必ずしも良好でないのは試料調製時のばらつきによるもので、試料が完全に均一な膜になっていないためと考えられる。このことは、同一試料片について繰り返し測定を行った場合には、 $\Delta R/R$ の値はポリスチレンでは 0.038 ± 0.0005 、ポリメタクリル酸メチルでは 0.106 ± 0.0005 と良好な結果を得たことからもうなずける。

SN 比 2 としたときの検出下限は、平均の厚さがケイ皮酸で約 2 nm、ポリスチレンで約 10 nm、ポリメタクリル酸メチルで約 2 nm であった。なお、この際の検出下限は半導体検出器を使用することで向上する可能性がある。

FT-IR は短時間に SN 比の良好なスペクトルを測定することが可能であり、又検出器に達するエネルギーが光源のエネルギーの数 % 以下であっても容易にスペクトルを測定できる。本研究では、透過法に比べて 30 %

以下の光量における測定であり、更に強度も微弱なピークを測定対象としたにもかかわらず良好な定量性が得られたのは、FT-IR を使用したことによるものである。又、本測定では、すべて単光束で測定を行わなければならないが、試料側と補償側とで全く同一のアルミニウム鏡を使用できたことも良好な定量性の一因である。

以上の結果から、フーリエ変換赤外高感度反射法による金属表面の均一な有機試料層の定量的な取り扱い、吸収帯が本来有する強度にも依存するが、例えばケイ皮酸の 1705 cm^{-1} 及びポリメタクリル酸メチルの 1740 cm^{-1} では両者とも試料厚として (2~50) nm、ポリスチレンの 1490 cm^{-1} では (10~100) nm の範囲において可能と判明した。

(1979 年 10 月, 日本分析化学会)
第 28 年会において一部発表)

文 献

- 1) 末高 治: 分光研究, **26**, 251 (1977).
- 2) P. R. Griffiths: "Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy", (1975), (John Wiley & Sons, New York).
- 3) 田中誠之: 化学の領域, **31**, 510 (1977).
- 4) D. E. McIntyre, D. E. Aspnes: *Surface Sci.*, **24**, 417 (1971).

☆

Quantitative analysis of organic compounds on metal surface by Fourier transform infrared reflection spectrometry. Masaki SHIMOMURA, Tomoko MATSUI and Shigeyuki TANAKA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

The infrared reflection spectrometry was applied to the quantitative analysis of the organic compounds on metal surface by using a Fourier transform infrared spectrometer equipped with a triglycine sulfate detector. The light reflection system was made by authors. Samples were thin layers of organic compounds formed on the aluminum surface. A good linearity was obtained between the peak intensity ($\Delta R/R$) and the quantity of the organic compound. In the case of cinnamic acid, the linearity was observed when the thickness was less than about $5\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$. The detection limit of cinnamic acid was $0.2\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (about 2 nm thick) by the one-reflection method. This limit would be improved by the use of a photoconductive infrared detector.

(Received Jan. 21, 1980)

Keywords

Fourier transform infrared spectrometer
Infrared reflection spectrometry
Metal surface