

化学实验操作法

続編 (II)

薬学博士 緒方 章 共編
薬学博士 野崎 泰彦

株式会社

東京 南江堂 京都

化学実験操作法

続編 (II)

薬学博士 緒方章 編
薬学博士 野崎泰彦

株式会社

東京 南江堂 京都

執 筆 者 (ABC 順)

飯 村 富 士 郎

(元東京大学理学部)

野 崎 泰 彦

(国立衛生試験所)

鹿 島 哲

(国立衛生試験所)

大 八 木 義 彦

(東京教育大学理学部)

倉 谷 健 治

(東京大学航空研究所)

谷 久 也

(大阪大学理学部)

まえがき

“化学実験操作法”の読者から、その内容について、いろいろの要求を頂戴している。その内で最も多い要求は新しく物理化学的に、化合物を探究する操作法をのせることと、価格を安くしてもらいたいの二項目であつた。“化学実験操作法”は、そのまえがきに書いた通り、あくまでも、化学実験の手ほどきを、目的としている。これに物理化学操作法を追加することは、本来の目的にそわない上に、本の価格をますます高くして、読者の要望に反することになる。そこで、私は読者の要望に心して、現在の“化学実験操作法”から物理化学操作に関連のある透析やクロマトグラフィー、などの章をはずし、それらに他の物理化学的操作を加えた別の本を書く計画をたてた、それがこの“化学実験操作法続編”である。続編(Ⅰ)において透析・電気透析、イオン交換、クロマトグラフィー、沔紙電気泳動および弱電技術を取りあげたが、この続編(Ⅱ)では赤外線吸収スペクトル、可視部および紫外部吸収スペクトル、水素イオン濃度測定法ならびにカウンターカーレントを収載した。今後必要に応じて、続編の数を加えてゆくつもりである。そうなると、到底私一人で、それを書くことは、困難となり、間違を起す原因にもなると思い、各項目について、実地に装置や操作に、毎日経験を積まれている方々に参加執筆を乞い、われわれがその原稿に目を通し、また校正の仕事にも加わり、全編を統一した体形のものとなし完成に心掛けた。共著者近藤龍を亡つた今日、そのあとは東大に於て長く私の助手であり、現在国立衛生試験所部長である薬学博士野崎泰彦君に、継承してもらうことにした。

昭和33年4月

緒 方 章

目 次

赤外線吸収スペクトル	倉谷健治	1
序 論		1
原 理		1
構造化学への応用		2
定 性 的 応 用		3
定 量 的 応 用		6
赤外線分光器		8
Single beam single pass 型分光器		9
透過率自記分光器		15
Single beam double pass 型分光器		22
光学系の部品について		25
検 出 器		30
増 巾 器		34
記録上の注意		41
その他の分光器		43
赤外線分光器使用上の二、三の問題および付属設備		44
迷光の除去について、付フィルター		44
透過式フィルター		46
反射式フィルター		46
分光器内部の乾燥について		48
透過率の簡単な計算法		49
赤外線単色器の調節法		51
波 長 の 補 正		52
赤外線用偏光子の作り方		59
赤外線顕微鏡		61
反射率の測定		63
窓板について		65
結晶ブロックから窓板用の薄板を作る方法		66
板のみがき方		69
ハロゲン化アルカリ単結晶の作り方		72
塩化銀膜の作り方と取扱い上の注意		75
そ の 他		76
セルについて		76
気 体 セ ル		76
液 体 セ ル		81

特殊セル (液体用)	88
セルの厚さの測定およびセルの位置	90
固体試料の取扱い方	92
ペースト法 (または mulling 法)	92
CS ₂ または CCl ₄ 懸濁液を用いる方法	95
加 圧 法	95
マイクロトーム法, その他の機械的方法	99
粉末法, その他	99
融 解 法	99
溶液から固体の薄層を析出させる方法	100
溶液からフィルムを作る方法	103
溶 液 法	103
蒸 着 法	112
可視部及び紫外部吸収スペクトル	大八木義彦・飯村富士郎 113
吸収スペクトルに関する用語と定義	113
波長, 振動数, 波数のあらわし方	121
光電分光光度計	122
光 学 系	123
電 気 系	132
その他の部分	133
試料の準備	134
試 料 の 精 製	134
試 料 の 秤 取	134
試 料 の 溶 解	136
溶媒の選択と精製	136
溶 媒 の 選 択	136
溶 媒 の 精 製	142
測定の準備	146
セルの選び方	146
容器の洗浄仕方	147
セルの洗浄の仕方	148
セルの補正の仕方	150
溶液の入れ方	151
セルの外面のぬぐい方	151
セルホルダーへのセルの入れ方	152
セルの「ふた」	154
溶 液 の 濁 り	155
セル スペイサーの使い方	155
サーモ スペイサーの使い方	157

測定の操作	158
光 源.....	158
増幅および測定回路の結線.....	160
測 定 の 実 施.....	162
波長間隔とスリット幅の決定.....	167
溶液の希釈と測定の方角.....	168
測定結果の記録と吸収曲線の作製.....	169
測定に関する一般注意	174
溶 媒 効 果.....	174
加 熱 変 化.....	176
温 度 効 果.....	176
照 射 効 果.....	177
経 時 変 化.....	179
Lambert の法則および Beer の法則からのずれ.....	179
その他の注意.....	181
各種の調整	191
焦 点 調 整.....	181
波 長 調 整.....	183
蓄電池の管理と乾電池の交換.....	185
装置の乾燥状態の維持.....	189
水素イオン濃度 (pH) 測定法野崎泰彦・鹿島 哲	193
まえがき.....	193
電気の実用単位と定数.....	193
濃度の表わし方.....	194
水 の 解 離.....	195
pH の 定 義.....	196
pH 測定 の 原理.....	199
解離定数の測定.....	205
電池に関する規約.....	207
緩 衝 液.....	209
緩衝液の作り方.....	212
pH 測定法.....	224
基 準 電 極.....	225
甘 コ ウ 電 極.....	225
銀-塩化銀電極 (塩化銀電極).....	228
指 示 電 極.....	228
水 素 電 極.....	228
キンヒドロソ電極.....	233
アンチモン電極.....	234

ガラス電極	236
起電力の測定	241
電位差計の使い方	243
標準電池	244
鉛蓄電池の扱い方	245
pH メーターの使い方	245
Beckman pH meter, Model. G の使い方	246
pH メーター・HM-5 の使い方	251
交流増幅装置を用いた pH メーターの回路 (HM-5)	254
故障の判別とその処理	254
pH メーターの測定方式の利害得失	256
pH メーター維持に関する注意	257
参考文献	259
追 補	309~318
カウンターカーレント(向流分配法)	谷 久 也 261
向流分配の原理	261
実験装置	263
実験の仕方	270
基本操作	272
上層除去法	272
再循環法	272
再分配法	272
計算の仕方	275
基本操作のとき	275
上層除去法のとき	283
再循環法のとき	286
その他の注意事項	287
溶剤系の選び方	289
溶剤系の選択に当つて考慮すべき点	289
付 表	303

赤外線吸収スペクトル

序 論

赤外線分光学の研究は測定方法が面倒であつたため、これまで一般にはあまり利用されなかつたが測定機器が進歩してきたので有機化学で物質の同定、純度検定に融点試験と同じ位に使用されるようになり、工業化学でも重要な分析方法の一つとなつた。以下操作法を主として述べる前にまず、赤外線吸収の原理について述べよう。

原 理

原理を簡単にしかも正確に記述することは極めて困難であるから、他の専門書で分子分光学に関する基礎的な勉強を一応されることを初めにおすすめておきたい¹⁾。

いま分子に光が当たると、光のエネルギー $h\nu$ (ν は振動数、 h はプランクの定数) を分子が吸収して、分子は高いエネルギー状態におし上げられる。ただしどんな波長の光でも吸収されるのではない。分子はいくつかの定まつた固有のエネルギー単位にのみ存在しうが、これらのうちの二つの単位間のエネルギー差に、入射する光のエネルギーが等しい場合だけ光は選択的に吸収される。従つて入射光の波長をだんだんに変えて行くと、透過光の光量は所々上に述べた選択的吸収のおこる波長で吸収されて弱くなる。この状態を曲線で示したものがその物質の吸収曲線であつて、紫外線、可視光線の吸収が電子のエネルギー単位の遷移によるのに対して、赤外線のもつエネルギーが分子の廻転または分子内の原子の振動にもとづくエネルギー単位の差に対応する。これから主として述べようとする岩塩領域 (光学系を通る波長範囲が $2\sim 15\mu$ である) では、振動スペクトルが主として現われ、場合によつては振動スペクトルに廻転スペクトルが重なつて現われる。しかしこの分子振動の際に分子全体としての双極子モーメントの変化がなければ赤外線の吸収は起らないか

選択的吸収のおこる理由

分子振動の際分子の双極子モーメントが変化しないと赤外線は吸収されない

1) 水島三一郎、島内武彦、構造化学、(近代化学全書、物理化学—I) (1948).
S. Mizushima, "Structure of Molecules and Internal Rotation" Academic Press (1954).

ら、振動スペクトルの全部が赤外線吸収として観測されるわけではない（選択律）。

振動数は
分子構造
の決定に
数と関係
している

分子の振動状態を理解する一助として HCl など二原子分子を考え、その換算質量* (reduced mass) を μ 、二原子間の力の定数を k とすると、その振動数 ν は調和振動を表わす一般式

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

で表わされる。多原子分子でも同様な関係があつて、分子内の振動エネルギー単位も、分子の形、構成原子の質量、原子間に働く力の定数で定まるから、その分子の振動スペクトル、ひいては赤外線吸収スペクトルは、その分子の構造と密接な関係をもっていることがわかる。

吸収の異
方性は何
故おこ
るか

一方結晶のように原子が規則正しく配列している場合には、分子振動に際して双極子モーメントが変化する方向も結晶軸に対して一定するため、その方向と入射する赤外線の電気ベクトルの振動方向とが平行すれば吸収が強くなり、両者が交叉して 90° に近づくとつれて吸収が弱くなり、いわゆる吸収の異方性が観測される。

構造化学への応用

赤外線吸収の化学への応用のうちで最も重要なものは分子構造の研究に関する諸問題である。この研究方法としては“正攻法”がとられ、主として比較的簡単な分子に適用される^{2,3)}。この他に複雑な分子に應用して経験的に構造を決定する比較法があるが、後者については次頁で説明する。

正攻法で
分子の構造
を決定する
手順

正攻法によつて研究を行う場合には、まず想定される分子の構造と、その対称性から何本の振動帯が赤外線吸収として現われるかということ、すなわち赤外線吸収に対する選択律を求め、それが実測の結果と矛盾しないかどうかを確かめる。次ぎに振動-廻転スペクトルの微細構造、あるいは band envelope** を指針として、それらの吸収帯の振動型がいかなる類 (class) に属するかを分類し、最後に基準振動を妥当と思われる位置エネルギー函数と力の定数とで計算して、実測値と比較するという順序をふむ。

しかし正攻法を適用するに当つて、赤外線吸収のみを論じていることはあまり有

2) G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra" of Polyatomic Molecules", (1951).

3) 倉谷健治, 実験化学講座“分子構造の決定” p. 186

* 二原子の質量をそれぞれ m_1 , m_2 とすると $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ で換算質量が現わされる。

** 分解能が充分でないと、廻転スペクトルが分離されずに、その包絡線の如きものが観測される。

力な研究の仕方とはいえず、ラマン効果⁴⁾をもあわせ測定することが望ましい。ラマン効果についても同様に選択律が存在し、すべての分子内振動がラマン線として出現するわけではない。結論だけいえば双極子モーメントの変化を起す振動だけが赤外線吸収として現われ、分極率の変化を起す振動だけがラマン効果に現われる。このように赤外線吸収、ラマン効果に対する選択律が異つてゐることは重要なことで、たとえば対称の中心のある分子では、その赤外線吸収とラマン線とは全く一致せず、いわゆる交互禁制律が成立する。したがつてこの事実を利用すれば、基準振動の計算を行わずとも、その分子の構造に対称の中心のあるかないかを簡単に決定できる。

赤外線吸収とラマン効果とを兼制すればその分子には対称の中心がある

基準振動を計算して実測値と比較するという方法はより一般的で、理論的には分子内の原子間の力が全部わかつていれば、実測値と完全に一致する計算値を与えるような構造を trial and error 法で探せばよいことになるのであるが、実際には分子内の原子数が多く、対称性が悪いようなときには、このような計算は極めて複雑になり、残念ながら実行不可能となる場合が多い。

このほか、吸収帯に対応する振動型を決定し、原音のみを拾いだして、分子の振動によるエントロピー項⁵⁾を求め、さらに熱力学的諸函数を導いて化学平衡を論ずることや、偏光赤外線を用いて結晶における吸収の異方性を測定して、結晶構造との関連を求めることや、吸収帯の絶対強度を測定して、原子間結合のモーメントを求める^{6,7)}ことなどの多方面にわたる応用がある。

物理化学的応用例

定性的な応用

。元来分子振動は分子内のあらゆる原子の微小変位と関連するものであり、しかも n -原子分子では内部振動の自由度が $3n-6$ 個もあるので、多原子分子の吸収曲線は非常に複雑となり、その解釈(吸収帯に対応する振動型を割当てること)も困難となる。それにもかかわらず、案外に解析しうることが多い。これはある種の分子振動では、その分子内のある原子団のみの振動が非常に優勢となつて、その原子団だけが振動しているかのような様相を示し、分子の他の部分にはほとんど無関係となる場合がある(このことを振動がその原子団に局在化*しているという)。従つて

特性吸収帯とは

4) 中村倭文夫, 実験化学講座, “分子構造の決定” p. 95

5) 三川幸夫, “赤外線吸収スペクトル II.” [化学の領域, 増刊 23], 1 (1956).

6) 倉谷健治, “赤外線吸収スペクトル” [化学の領域, 増刊 21], 27 (1956).

7) 栗田雄喜生, 化学の領域, 10, 24 (1956).

* ある振動がある原子団に局在化するためには、その原子団の近くの原子団に由来する振動 ν と、振動数がかけ離れているか、対称性が異つていればよい。局在化する振動は平面外変角振動を除き、 7μ より短波長側に出ることが多く、一方局在化しえない振動は 7μ より長波長側に出ることが多い。この意味で 7μ より長波長側を finger print region とよぶ。

局在化する振動型

このような振動はその原子団特有のものとなつて、その原子団が存在する限りは物質が何であろうと、常にほぼ一定の振動数のところに赤外線吸収帯が現われる。このような、原子団に特有な吸収帯としては $\nu(X-H)$, $\nu(X=Y)$, $\nu(X\equiv Y)$, $\delta(CH)$ out of plane (ν は伸縮振動, δ は変角振動を表わす) があげられる。この種類の原子団特有の吸収帯は特性吸収帯とよばれ、表にして発表されている^{8,9,10,11}。

しかし初めに述べたように分子振動がある原子団に厳密に局在化するということはむしろ例外で、普通はあらゆる原子の微小な変位と関連するから、たとえばある吸収帯が C—C 伸縮振動によるものであるなどと結論することは困難である。すなわち、このような場合には、問題としている C—C 結合の近くの原子の状況によつて振動数、したがつて吸収帯の位置もかなり広範囲に変化する。しかしながらこの場合にも広い波長範囲へ振動数が分布することを許してやれば、原子団に特有の吸収帯を近似的に想定することもできる。TABLE 1 にはこのような場合も含まれている。

比較法で分子の構造を推定する場合の注意

化合物の構造決定に赤外線吸収を利用する^{12,13,14})のは、上に述べた原理に基づいて、これらの表を活用して行うのであるが(これを比較法とよぶ)、ここで注意して頂きたいのは局在化する振動の場合には、吸収帯の出現と原子団の存在とを対応させても、あまりひどい誤りを生じないが、局在化しない振動の場合には許容範囲も広いから、多くの可能な場合を考えねばならぬわけで、十分用心して推論を進める必要がある。すなわち、

① もしその原子団があるならば、別の振動数のところにも二三の吸収帯が出るはずであるから、これらの吸収帯も実測されているか、

② 強度が特性帯で予想される強度と矛盾しないか(原子団1個当りの強度もほぼ一定しているが、その値は十数種の特性吸収帯以外ではまだ正確に決定されていないのでこゝでは省略する)、

③ その原子団を持ち、しかも現在対象としている物質に近い構造をもつ他の化合物の吸収曲線と比較して似ているかどうか、

8) R.B. Barnes, R.C. Gore, R.W. Stafford, V.Z. Williams, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 20, 402 (1948).

9) H.W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1948, 328.

10) N.B. Colthup, *J. Opt. Soc. Am.*, 40, 397 (1950).

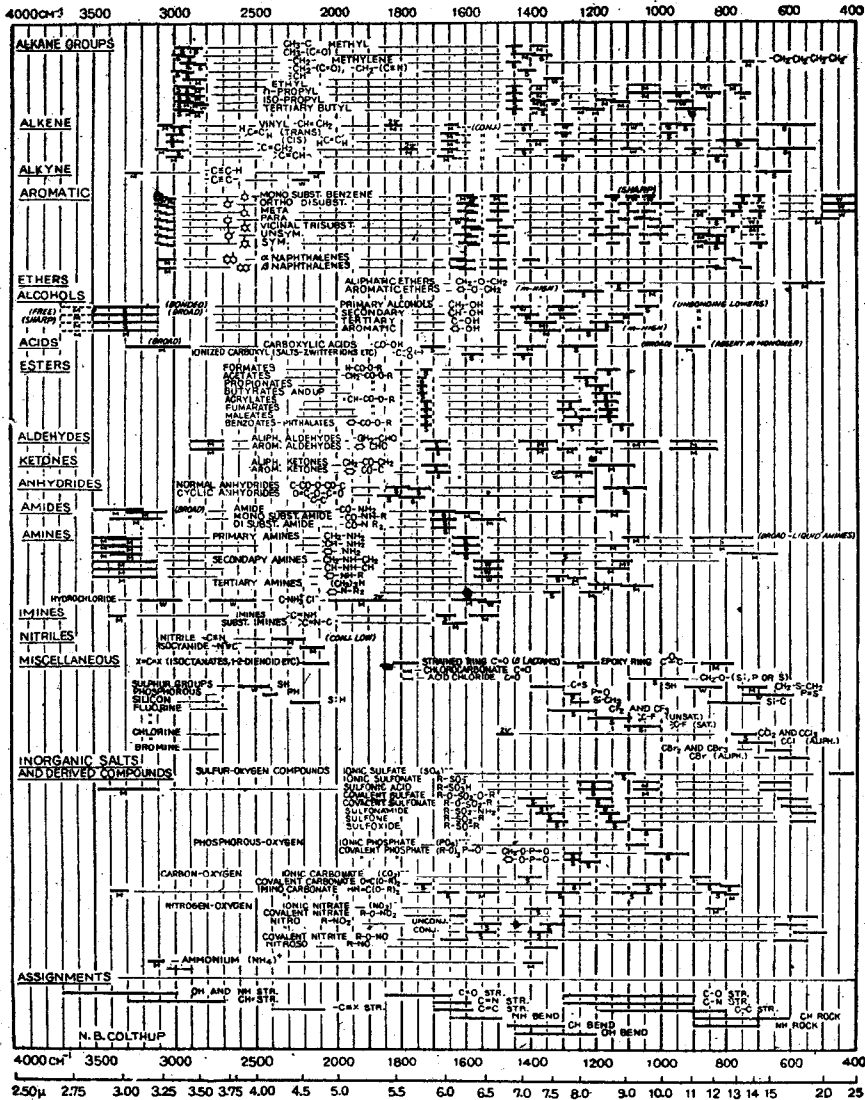
11) N. Sheppard, *J. Inst. Petrol.*, 37, 95 (1951).

12) H.M. Randall, R.G. Fowler, N. Fuson, J.R. Danyl, "Infrared Determination of Organic Structures," (1949).

13) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", (1954).

14) 赤外線吸収スペクトル[化学の領域, 増刊21号(1955)]に児島邦夫, 早尾進, 中西香爾, 松井芳樹の諸氏が適切な例を示されている。

TABLE 1 colthup の特性吸収帯の表



④ さらにで書けば、これに化学的処理（水添、重水素化など）を行つたとき、その原子団が存在するとして予想されるスペクトル変化が実際に起るかどうかが、

⑤ 他の化学的証拠、たとえば元素分析値と矛盾しないか、などと細心の検討を行つてからにするべきである。

赤外線吸収が定量分析上有用な理由

吸収曲線カテゴリー

同族列の区別はできない

分子振動がある原子団に局在化しえないという場合は、分子構造のわずかな差によつても吸収曲線が激しく変化することを意味する。従つて逆にこの事実を利用すれば、物質の確認、同定、異性体の識別、結晶の多形の観測などに広く用いることができる。（このためには既知の物質の吸収曲線を集めたもの¹⁵⁻¹⁹⁾が必要である）。定量分析に赤外線吸収が利用されるのも、この原理によるのであつて、*n*-パラフィンの同族列などは例外であるが、同一物質でない限り全波長範囲で数種の化合物の吸収曲線が完全に一致することはありえず、どれかの吸収帯がある特定の物質のみに見られるから、この吸収帯の強さで、その物質を定量することができる。

定量的応用²⁰⁾

各化合物の赤外線吸収スペクトルは、その物質に固有のもので、混合物のスペクトルは各成分がそれぞれ単独で存在している場合に示すスペクトルを加え合わせたものとなるから、混合物中に存在する各成分が何であるかがわかっている場合には、その定量分析を速にかつ正確に行うことができる。

混合物中に含まれる各成分がわかっているときに、その内のある成分を定量するためには、まずこれらの各成分の吸収曲線を純品について測定し、その吸収曲線を比較して、目的の成分のみが極めて強い吸収を示し、他の成分はほとんど吸収を示さないような波長を選ばねばならない。この波長がきまれば、分光器をその波長に合わせておいて、濃度のわかっている標準試料と、未知試料との吸収の強さを比較すれば、未知試料中のその成分の濃度がわかる。混合物中に含まれる他の成分についても同様にその成分のみが強い吸収を示すような波長をきめ、その波長で濃度標準試料と、未知試料との吸収の強さを比較すればよい。

15) R.B. Barnes, R.C. Gore, U. Liddel, V.Z. Williams, "Infrared Spectroscopy" (1944).

16) Landolt-Börnstein Tabellen, 6 Auflage, 1 Band, 2,3 Teilen (1951).

17) Am. Petroleum Inst., *Proj.* 44, "Catalog of Infrared Spectral Data"

18) S.P. Sadtler, "Catalog of Infrared Spectrograms"

19) Punched Card Committee of the National Research Council-National Bureau of Standards のカード.

20) 定量分析にも種々の方法が工夫されている。詳細は倉谷健治, "最近の物理化学実験法1" [化学の領域, 増刊, 7, 59 (1957)]

吸収の強さと成分の濃度との間には BEER の法則* が成立する、試料を通過する前と、通過後とのある波長の赤外線吸収をそれぞれ I_0, I とすると

定量分析に用いられる基本式

$$I = I_0 \cdot 10^{-kct}, D = \log_{10}(I_0/I) = kct \quad (1)$$

で示される。ここに k は吸収係数、 c は濃度、 t は試料の厚さ D は吸光度 (absorbancy)**. である。しかも混合物の場合には、ある波長 λ で吸光度の間に加成則

$$D = k_{11}c_1t + k_{12}c_2t + k_{13}c_3t + \dots \quad (2)$$

が成立する。ここに k_{1i} は λ_1 での成分 1, 2, 3, ... の吸収係数、 c_i は成分 1, 2, 3, ... の濃度を示す。それゆえ n 成分系の場合には n 個の波長 λ_i (それぞれ別のある一成分のみが強い吸収を示す波長を選ぶ) で吸光度 D_i を測定すれば

$$D_i = k_{i1}c_1t + k_{i2}c_2t + k_{i3}c_3t + \dots + k_{in}c_nt \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

となり、 n 個の方程式を得る。 k_{ij} は純粋な j 成分について、波長 λ_i での吸収の強さを測定することにより、あらかじめ求めることができるから、(3) 式を c_j についてとくことができる。

赤外線吸収を用いる定量分析の特色は通常の可視、紫外部の分光分析と同様に試料が少量で済み、分析を速くかつ正確に行いうる点にあるが、他の分光分析と異っている一つの点は、赤外線吸収スペクトルが各化合物に固有で、他の物理的、化学的性質に大差のない異性体間でも著しく違っていることで、このためその利用範囲はずつと広くなり、ことに異性体の混合物の分析に適している。も一つの相異点は赤外線吸収帯の巾が狭くて、分光器のスリットの有効巾と同程度であることで、鋭い吸収帯を与えることは分析の精度に好結果をもたらすが、吸収帯の巾がスリットの有効巾と同程度であるために、その吸収係数は分光器の性能によつて左右され、絶対的な値となりえないという不利な点がある。可視部と紫外部では吸収帯の巾の方がずつと広いので、純粋物質についての文献に出ている吸収係数の値をそのまま用いることができるが、赤外線分析を行う時には、自分の使う分光器で純粋物質の吸収係数をあらかじめ測定しておく必要がある。

赤外線定量分析の特色

全般にわたつて参考とした文献を脚註 p. 7, 8 に記しておく²¹⁻²³⁾。

21) “赤外線吸収スペクトル I, II” [化学の領域, 増刊 21 号 (1955), 同, 増刊 23 号 (1956)]

22) 水島三一郎, 島内武彦, “赤外線吸収とラマン効果” 共立全書 (1958)。

23) 島内武彦, “最近の物理化学実験法—第 1 集” [化学の領域, 増刊 7, (1957)]

* この法則は単色光の場合について成立する、従つて分解能の悪い分光器では吸光度が大きくなると、この式よりも D の実測値が小さくなる。

** optical density とよばれることもあるが、最近では absorbancy に統一しようという傾向にある。

赤外線分光器

赤外線吸収を測定するための分光器を自分で組立てることはまずないと思うから、本文では一般に使われている分光器がどういう機構で動いているかを述べ、またいろいろの部品について説明する。

化学分析や構造決定などに使うものは $1\sim 25\mu$ (中でも $2\sim 15\mu$) 程度の赤外線領域のものが最も重要であるから、それより長波長部の遠赤外部については省略する。また非常に分解能のよい格子分光器を使う必要もないから、プリズム分光器について述べる。

分光器に対して要求される性能は

- ① 分解能がよいこと、
- ② 吸収の強さや波長目盛などが再現性よく正確であること、
- ③ 散乱光(迷光)の少いこと、
- ④ 測定が速く行えること、
- ⑤ 取扱いが簡便であること、
- ⑥ 外界の気温変化などの乱れに影響されにくいこと、
- ⑦ 付属設備の取付けが簡単にできること、

よい分光器とはどのような性能をもっているか

市販分光器の比較

などである。実際に使われている数種の分光器について、これらの性能を比較したものが TABLE 2 である。

TABLE 2 各種赤外線分光器の性能表

	Perkin-Elmer 112	Perkin-Elmer 21	Perkin-Elmer 13	Baird	Hilger	光学研 D-101	Leitz
応答速度	2, 4, 8, 12秒 (90%)	4~108秒	0.3~5秒 (filter の)	約 4 秒	4秒以下各種 (非常に速い)	4~21秒	不明
記録速度	30分 標準 8~480分	6分~ 数時間	4分~ 数時間	9, 12, 24分	7~120分	15分~ 4時間	20~250分
分解能 ($10\sim 12\mu$) 付近	1cm^{-1}	1.5cm^{-1}	2cm^{-1}	2cm^{-1}	1.5cm^{-1}	1.5cm^{-1}	不明
透過率の 精度(再現性)	$\pm 0.2\%$	$\pm 0.5\%$	$\pm 0.5\%$	$\pm 0.5\%$	$\pm 0.5\%$	$\pm 0.5\%$	$\pm 1.5\%$
波長 scale の精度 (10μ にて)	0.01μ	0.015μ	0.01μ	0.02μ	0.02μ	0.02μ	0.02μ

24) 吉永研究室, 応用物理, 23, 51. 97 (1948), 吉永弘, 工業物理学講座 “赤外線分析法” (1956).

25) V.Z. Williams, Rev. Sci. Inst., 19, 135 (1948).

26) R.C. Lord, R.S. McDonald, F.A. Miller, J. Opt. Soc. Am., 42, 149 (1952).

27) M.G. Mellon, “Analytical Absorption Spectroscopy” (1953).

28) 中西香爾, 実験化学講座 “基礎技術 I” p. 170

散乱光 (15μ にて)	0.1% 以下	2% (フィル ター)*	5%	10% 2%(フィル ター)*		3%	3% (フィル ター)*
試料の置 き場所と その空間 の広さ	焦点の直 前 ~20cm	焦点の直 前 ~20cm	焦点の直 前 ~20cm	収束光の 途中 7cmに限 定	焦 点 非常に広い	焦点の直 前 17cm	収束光の 途中 不 明
プリズム (base× ht)	7.5×6 (2回)	7.5×6	7.5×6	10×8	9.5×5.5	7.5×6	15×10
焦点距離	27	27	27	75	66	50	100
方 式	double pass	optical wedge	electrical ratio	optical wedge	shutter aperture	optical wedge	shutter aperture

これら最近の赤外分光器はいずれも赤外線光束を適当な周波数で断続し、この交流を応答の早い検出器にうけて電気的交流に変え、電子管回路による交流増巾の後、光の断続と位相を同期させつつ整流して記録計に導くという方式をとっている。増巾器は断続周波数の交流のみを増巾するように同調をとつてあり、しかも増巾器出力を前述のように同期整流してあるので、この方式は外界の乱れに余り影響されない。その上測定も速くかつ自動的に行いするので非常に便利となつた。

Single beam single pass 型分光器

Fig. 1 は Perkin-Elmer 12C の光学系で、光束は標準光束、試料光束の別はなく1本(single beam)で、しかも光はプリズムを1往復している(single pass)だけの最も簡単な分光器である。

beamと
passの
意味

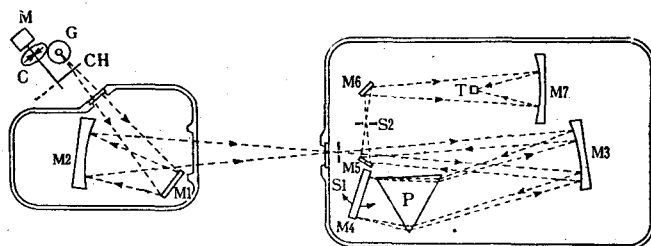


Fig. 1 赤外線分光器の基本型 (Perkin-Elmer 12C)

G 光源, CH チョッパー, M_1, M_4, M_5, M_6 平面鏡 M_2, M_3, M_7 凹面鏡 (M_3 は 18° 軸外しの回転抛物面鏡, $f=27\text{cm}$) S_1, S_2 スリット, P プリズム, T 熱電対, C 整流用接点

* フィルターを用いた時の散乱光の強さを示す、その他の値はフィルターを入れない場合の散乱光の強さである。