

報 文

# レーザーラマン分光法による無機いおう化合物の キャラクタリゼーション

佐 藤 宗 衛\* 早 野 弘 道\*\* 八 丁 直 義\*\*\*

## Characterization of Inorganosulfur Compounds by Laser Raman Spectrometry

Soei SATO\*, Hiromichi HAYANO\* and Naoyoshi HATCHO\*\*

\*Tokyo Customs Laboratory, 5-5-30, Konan, Minato-ku, Tokyo 108, Japan

\*\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi,  
Chiba-ken271, Japan

A new identification method of inorganosulfur compounds was examined by laser Raman spectrometry. The Raman spectra of 9 kinds of inorganosulfur compounds in solid states were measured, and the bands observed in the 1300-200  $\text{cm}^{-1}$  region were discussed in relation to their chemical structure. These Raman spectra exhibited characteristic spectral pattern for inorganosulfur compounds. A graphic representation on the correlation between the Raman spectra and their chemical structure was made up for the identification of inorganosulfur compounds.

It was found that this spectrometry is applicable to the identification and discrimination of inorganosulfur compounds .

- Received Sep. 7, 1982 -

### 1 緒 言

亜硫酸塩, チオ硫酸塩, 亜二チオン酸塩, 硫酸塩, 過硫酸塩等の無機いおう化合物は酸化, 還元など種々の化学的作用を有するため, 染料, 写真, 洗剤農薬, 肥料, 医薬品等の各種工業製品原料として広く用いられており, 我国には単一の化合物あるいはその調製品として多量に輸入されている。

無機いおう化合物ならびにその調製品は化合物の種類, 組成及び用途により関税率が異なるため, 輸入に際しては化合物の種類とともに組成を知ること

が必要となる。

従来, これらの分析は試料の性状に応じて, 湿式法, 発光分光分析法, 原子吸光光度法, X線回析法等から得られる知見を総合的に判断し, 結論を得る方法が一般的に用いられている。この中で, 発光分析法, 原子吸光光度法は金属イオンの分析に非常に有力であるが, 陰イオンについての知見を得るのは困難であり, また, X線回析法は液体試料や非晶質試料に適用し得ないなどの問題がある。

陰イオンについての知見は湿式法及び赤外分光法により得られるが, 化合物の種類が多く, 複雑で類似した構造や性質をもつ無機いおう化合物では必ずしも満足すべき結果が得られていない。

\*東京税関分析室 108 東京都港区港南5-5-30

\*\*大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬531

ラマン分光法は赤外分光法同様、化合物の構造に関する知見が得られ、しかも、赤外分光法では困難な水溶液試料の直接的測定が可能なことや赤外分光法では得にくい結合様式に関する情報が容易に得られることなど優れた特長をもっている。最近では、その特長を利用した分析化学的な研究報告も次第に増加している<sup>1) - 5)</sup>。

ここでは、無機いおう化合物の分析法を主にラマン分光法により検討した結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 試料

標準の無機いおう化合物として亜硫酸水素塩

Table 1 Standard samples used in this experiment

Compounds	Structures
Sodium bisulfite $\text{NaHSO}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}-\text{S}-\text{ONa} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Sodium sulfite $\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{NaO}-\text{S}-\text{ONa} \end{array}$
Sodium sulfate $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{NaO}-\text{S}-\text{ONa} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Sodium thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{S} \\    \qquad    \\ \text{NaO}-\text{S}-\text{SNa} \quad \text{NaO}-\text{S}-\text{ONa} \\   \qquad \quad   \\ \text{O} \qquad \quad \text{O} \end{array}$
Sodium dithionite $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{NaO}-\text{S}-\text{S}-\text{ONa} \end{array}$
Sodium pyrosulfite $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \qquad \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \quad    \quad    \\ \text{NaO}-\text{S}-\text{S}-\text{ONa} \quad \text{NaO}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{ONa} \\   \qquad \quad   \\ \text{O} \qquad \quad \text{O} \end{array}$
Sodium dithionate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{NaO}-\text{S}-\text{S}-\text{ONa} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
Sodium pyrosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{NaO}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{ONa} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
Sodium persulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{NaO}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{ONa} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

( $\text{NaHSO}_3$ )、亜硫酸塩( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、硫酸塩( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、チオ硫酸塩( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )、亜二チオン酸塩( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )、ピロ亜硫酸塩( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )、二チオン酸塩( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ )、ピロ硫酸塩( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ )及び過硫酸塩( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )で、和光純薬製又は関東化学製試薬一級以上のものを用いた(Table 1)。また、応用例として若干の輸入品を用いた。

### 2・2 装置及び測定

X線回折の測定は理学電機 D 9C 型 X線回折装置を用い、Cu 管球、管電圧 35KV、管電流 20mA の条件下で、粉末法により行った。

ラマンスペクトルの測定は、日本電子 JRS 1 型ラマン分光光度計を用い、励起光として東芝製 LAI 107 型アルゴンイオンレーザーの 488nm の発振線を出力 150~200mW の条件下で行った。固体試料はキャピラリー法で、溶液試料は 10% 水溶液で測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3・1 無機いおう化合物の X 線回折図

結晶性無機化合物の同定法として X 線回折法は有効な方法であり、単結晶構造解析のほか、多くの未知化合物の分析法として広範囲に用いられている。Fig.1 は代表的な無機いおう化合物の X 線回折図形を相対強度で模式的に図示したものである。Fig.1 に示されるように、これら無機いおう化合物の X 線回折図形は主に回折角 ( $2\theta$ )  $20 \sim 40^\circ$  付近に回折線が認められ、 $\text{NaHSO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等は単純な回折ピークのパターンを示すため各化合物の同定が可能と考えられる。また、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  は同じ陰イオン ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) からなるが、固体では結晶状態が異なるため回折ピークのパターンが明らかに異なり、単一化合物の場合は両者の判別が可能である。しかし  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  などでは、構造が複雑になるに従って回折ピークのパターンが複雑になり、これら化合物間の判別は容易でないと考えられる。とくにこれら化合物が混合された試料では回折ピークが相互に重複するため各化合物の同定が困難と考えられる。

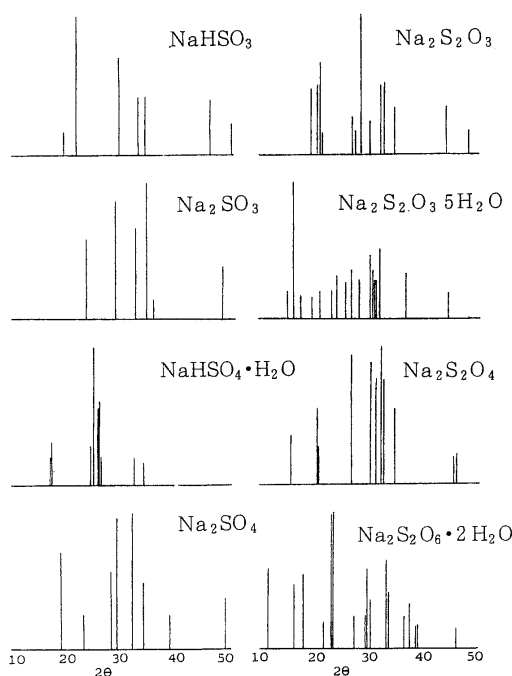


Fig.1 X-ray diffraction pattern of inorganosulfur compounds

### 3・2 無機いおう化合物の赤外吸収及びラマンスペクトル

無機いおう化合物の赤外吸収スペクトルに関しては、これまで、いくつかの報告があり、また、化合物の同定への利用という点からスペクトルの収録もみられる<sup>6)・7)</sup>。一方、ラマンスペクトルに関しては構造化学的見地から Shimon ら<sup>8)9)</sup>, V.Devarajan ら<sup>10)</sup>, B.Meyer<sup>11)</sup>らにより個々の化合物について断片的に報告されている程度である。

ここでは、主としてラマン分光法による無機いおう化合物の同定という観点から、スペクトルと化学構造との関係について検討した。

Table 1 は、本実験で使用した無機いおう化合物の構造式<sup>12)</sup>を示したものである。また、Fig.2, 3 及び 4 はこれら化合物の赤外吸収及び固体状態におけるラマンスペクトルを示したものである。

赤外吸収スペクトルの各吸収帯及びラマンスペクトルの各バンドは化合物の結合状態（結合様式）を反映するので、無機いおう化合物では、Table 1 に

示されるように主に、 $S=O$ ,  $S-O$ ,  $O-S-O$ ,  $S-S$ ,  $S=S$ ,  $O-O$  等の結合様式がスペクトルに示される。

Fig.2 に示されるように、無機いおう化合物の赤外吸収スペクトルは  $1200 \sim 1000\text{cm}^{-1}$  付近に  $\nu_{as}S=O$  による吸収が共通に観測され、 $700 \sim 400\text{cm}^{-1}$  付近には  $\nu_{s-o-s}$ ,  $\nu_{o-s-o}$  等による吸収帯が観測される。スペクトルの質的な面としては、単一の化合物では各々に特徴的な吸収スペクトルを示すため同定法として有用である。しかし、全体的には  $S=O$  による吸収が幅広い吸収帯であること、 $Na_2S_2O_4$  以上の化合物では複雑な吸収を示すので、これら化合物が混合されている試料では各々の化合物の吸収帯が複雑に重なるため、各化合物の同定が困難になると考えられる。また、亜二チオン酸塩、二チオン酸塩などのチオン酸塩では  $S-S$  結合を有すると考えられるが、この結合による吸収帯が明らかでないこと、さらに、過硫酸塩のパーオキサイド結合 ( $-O-O-$ ) による吸収帯はほとんど観測されなかった。

これに対し、ラマンスペクトルでは Fig.3 及び 4 から明らかなように、赤外吸収スペクトルに比較して次のような特徴がみられる。まず、固体状態ではスペクトルが単純で、バンド幅が鋭く、赤外吸収スペクトルで観測しにくい  $S-S$  結合及びパーオキサイド結合に関連するバンド並びに  $400\text{cm}^{-1}$  以下の低波数領域におけるバンドの観測が容易である。従って、無機いおう化合物のように構造が類似した化合物でも同定が容易と考えられる。

次に、各化合物の構造とラマンバンドとの関係を考察した。

亜硫酸水素塩 ( $NaHSO_3$ ) のラマンスペクトルは高波数側から、 $1050\text{cm}^{-1}$  付近 ( $\nu_{sO}$ ),  $660\text{cm}^{-1}$ ,  $435\text{cm}^{-1}$  及び  $270\text{cm}^{-1}$  付近に強いバンドを示す。亜硫酸水素塩は水溶液でのみ存在し、固体状態ではピロ亜硫酸塩  $Na_2S_2O_5$  として存在するという報告がみられる<sup>13)</sup>。一方、Meyer<sup>11)</sup>は  $CsHSO_3$ ,  $Rb-HSO_3$  のラマンスペクトルを測定しているがこの点については言及していない。本実験で得られたラマンスペクトルでは  $270\text{cm}^{-1}$  付近に強いバンドを示すが、このバンドは亜二チオン酸塩や二チオン酸塩等の  $S-S$  結合を有する化合物に示される強いバン

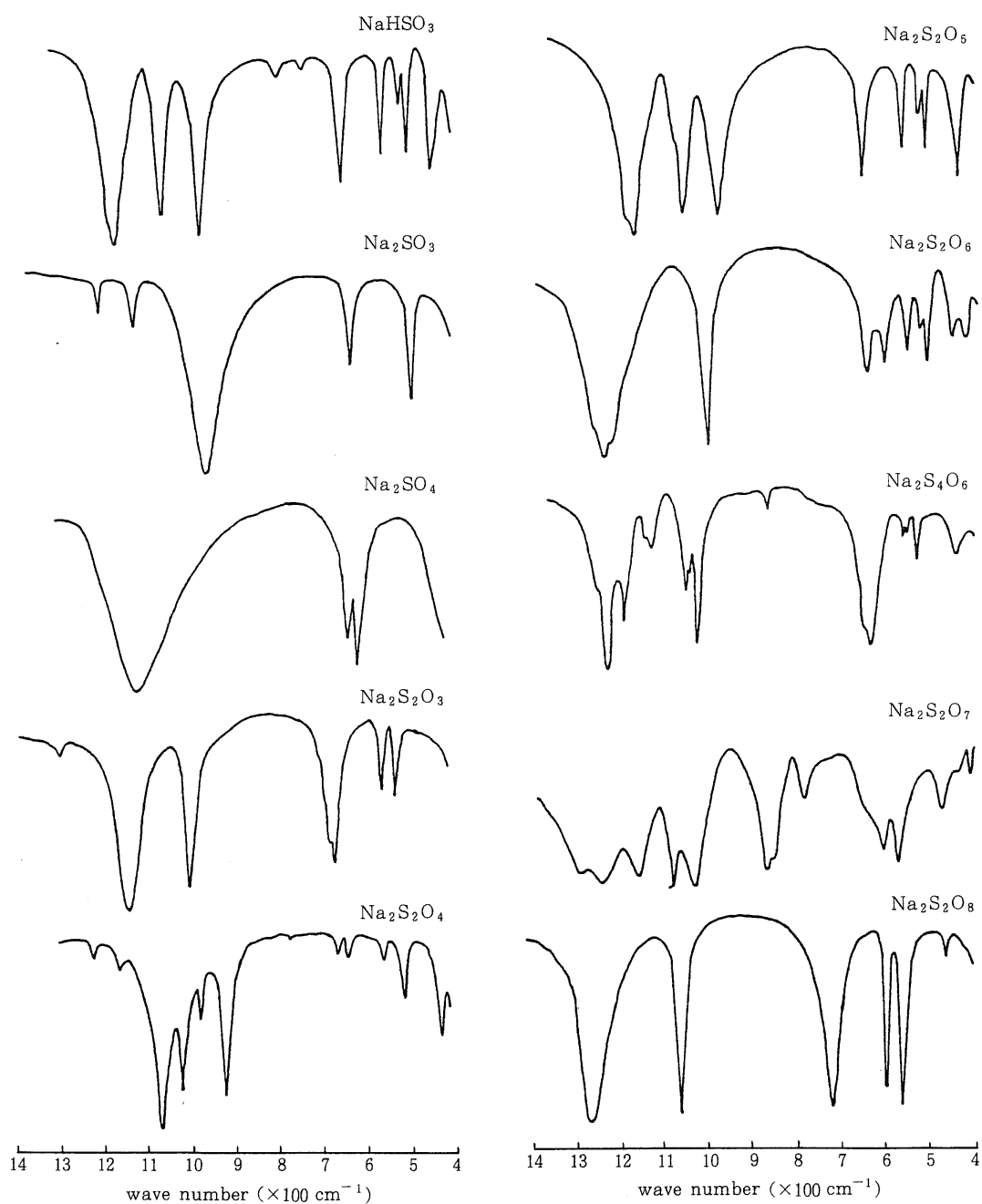


Fig.2 IR spectra of inorganosulfur compounds  
The spectra were measured by nujol method

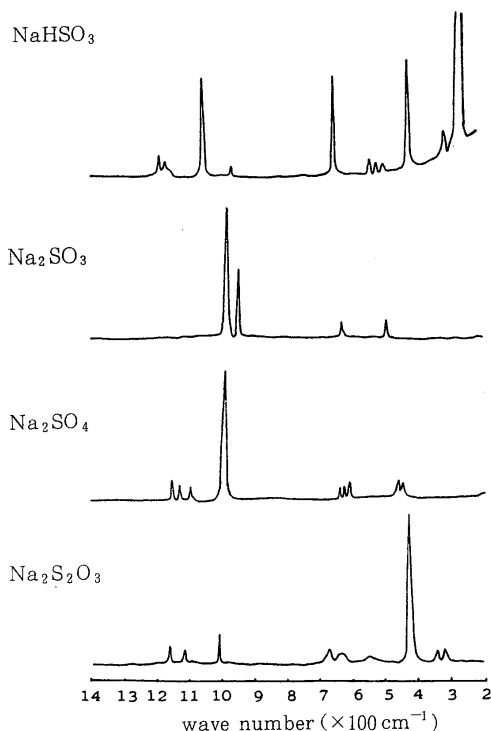


Fig.3 Raman spectra in solid sample of inorganosulfur compounds (1)

ドとほぼ同じ領域に相当するものであり、また、スペクトルパターンもピロ亜硫酸塩のスペクトルに類似している。これらのことから亜硫酸水素塩は固体状態では大部分がピロ亜硫酸塩として存在するものと考えられる。

なお、スペクトルの図は示さないが、この化合物は水溶液におけるラマンスペクトルが固体状態のスペクトルと著しく異なっている。これは水溶液中で存在する  $\text{HSO}_3^-$  か、あるいは水和等によって新たに生成したイオン種のいずれかによるものと考えられるが現在では明らかでない。

亜硫酸塩 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) のラマンスペクトルは  $960\text{cm}^{-1}$  及び  $990\text{cm}^{-1}$  付近に強い 2 本のバンドを示す。一方、亜硫酸塩と構造が類似する硫酸塩 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) は  $980\text{cm}^{-1}$  付近に強い 1 本のバンドを示すことから両者の判別が可能である。

チオ硫酸塩 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) のラマンスペクトルは  $1020\text{cm}^{-1}$  付近に中位程度のバンドと  $430\text{cm}^{-1}$  付近に

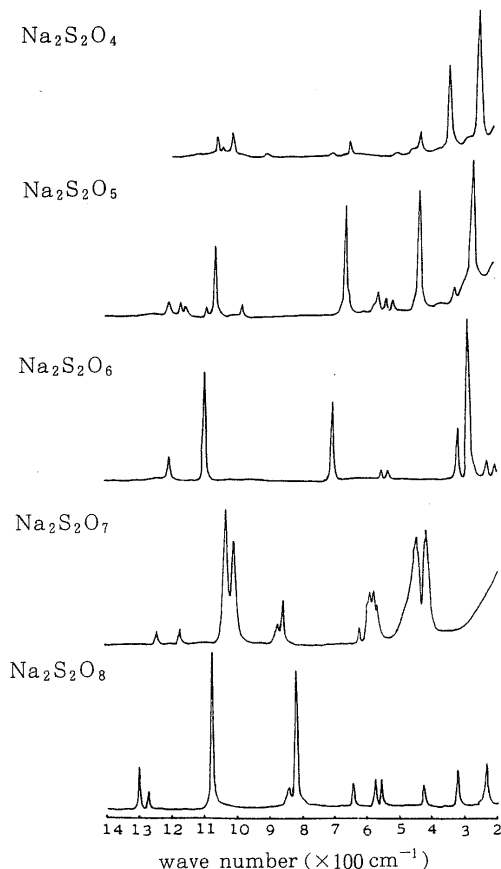


Fig.4 Raman spectra in solid sample of inorganosulfur compounds (2)

強いバンドを示す。チオ硫酸塩の構造は硫酸塩の酸素原子が 1 個いおう原子に置換された化合物で、Table 1 に示されるような 2 種の構造の存在が考えられている。 $1020\text{cm}^{-1}$  のバンドは  $\text{sS}=\text{O}$  であり、 $430\text{cm}^{-1}$  付近のバンドは  $-\text{s} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} ]^2$  の主に S-S 結合に関連するものと推定される。

亜二チオン酸塩 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) のラマンスペクトルは、 $330\text{cm}^{-1}$  付近及び  $240\text{cm}^{-1}$  付近に 2 本の強い特徴的なバンドのほかに、 $1100 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 、 $630\text{cm}^{-1}$  付近、 $420\text{cm}^{-1}$  付近にも弱いバンドを示す。 $330\text{cm}^{-1}$  付近のバンドはこの構造の主に S-S 結合の非対称伸縮振動、 $240\text{cm}^{-1}$  付近のバンドは対称伸縮振動に関連するものと考えられる。

ピロ亜硫酸塩 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) のラマンスペクトルは  $1050\text{cm}^{-1}$ 、 $670\text{cm}^{-1}$  付近、 $450\text{cm}^{-1}$  及び  $280\text{cm}^{-1}$

付近にいずれも強いバンドを示す。ピロ亜硫酸塩の構造は Table 1 に示されるように、S-S 結合をはさんだ非対称性分子と酸素原子を中心とした対称性分子の存在が考えられている。そこで、 $1050\text{cm}^{-1}$  のバンドは  $\text{S}=\text{O}$ 、 $670\text{cm}^{-1}$  のバンドは  $\text{sS}-\text{O}-\text{S}$ 、 $450\text{cm}^{-1}$  のバンドは  $\text{S}-\text{O}-\text{S}$ 、 $280\text{cm}^{-1}$  のバンドは非対称性分子の主に S-S 結合に関連するバンドと推定した。また、このバンド強度から推定すると、ピロ亜硫酸塩は固体状態では大部分が S-S 結合を有する非対称性分子として存在するものと思われる。

ニチオン酸塩 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ) のラマンスペクトルは  $1220\text{cm}^{-1}$  に弱いバンド、 $1100\text{cm}^{-1}$  に非常に強いバンド、 $720\text{cm}^{-1}$  に強いバンド、 $330\text{cm}^{-1}$  に弱いバンド、 $290\text{cm}^{-1}$  付近に非常に強いバンドを示す。 $1220\text{cm}^{-1}$  と  $1100\text{cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ  $\text{asS}=\text{O}$  と  $\text{sS}=\text{O}$  に帰属され、 $330\text{cm}^{-1}$  及び  $290\text{cm}^{-1}$  のバ

ンドはそれぞれ S-S の非対称伸縮及び対称伸縮振動によると考えられる。

ピロ硫酸塩 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) のラマンスペクトルは  $1100\sim 1000\text{cm}^{-1}$  に 2 本の強いバンド、 $870\text{cm}^{-1}$  付近に強いバンドのほかに、 $630\sim 550\text{cm}^{-1}$  付近及び  $470\sim 400\text{cm}^{-1}$  付近に中位の強度をもつ多数のバンドを示す。ピロ硫酸塩の構造は Table 1 に示されるように、酸素原子をはさんで  $\text{SO}_3$  が 2 個対称的に配置した分子と考えられている。 $1100\sim 1000\text{cm}^{-1}$  のバンドは  $\text{sS}=\text{O}$ 、 $870\text{cm}^{-1}$  及び  $470\sim 400\text{cm}^{-1}$  の複数のバンドは  $\text{S}-\text{O}-\text{S}$  などの骨格振動が複雑に重なっているものと推定される。

なお、スペクトルの図は示していないが、ピロ硫酸塩の水溶液におけるスペクトルでは、 $1000\text{cm}^{-1}$  付近のバンドが消失し、 $980\text{cm}^{-1}$  に新たなバンドが出現することを観測している。 $980\text{cm}^{-1}$  のバンドは

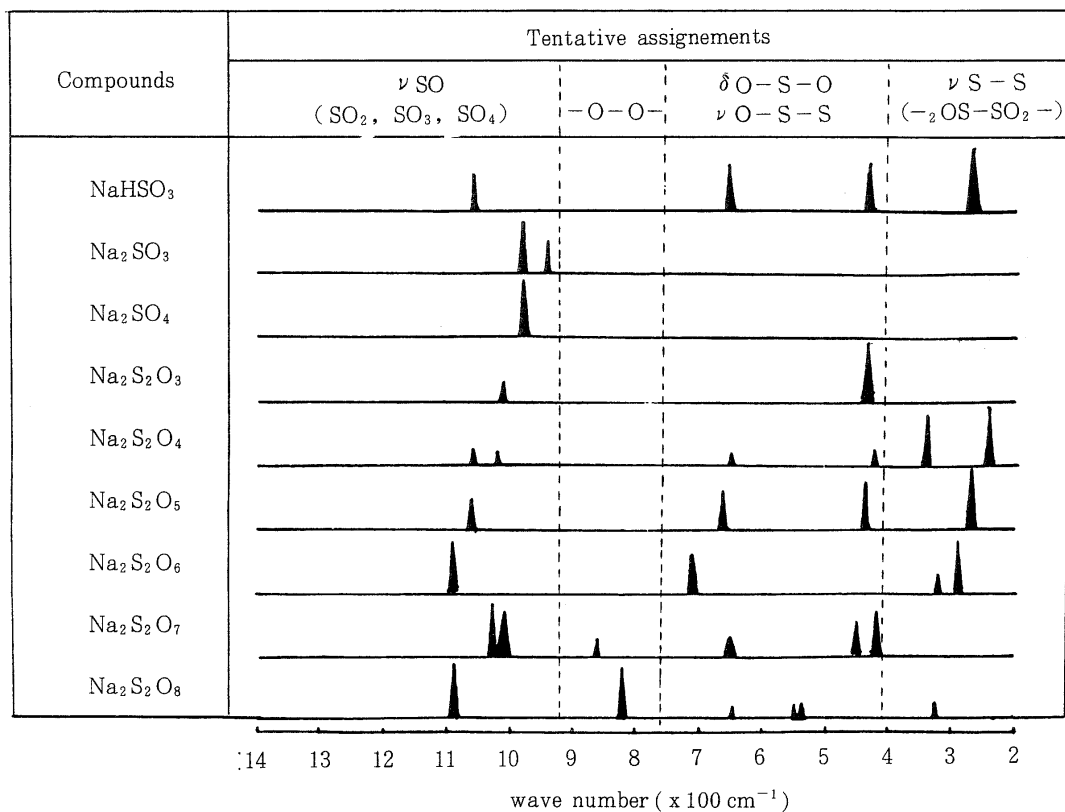


Fig.5 Characteristic Raman bands profile for the identification of inorganosulfur compounds

硫酸イオンとしても存在することが推定される。

過硫酸塩 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) のラマンスペクトルは  $1090\text{cm}^{-1}$  付近,  $855\text{cm}^{-1}$  及び  $840\text{cm}^{-1}$  に強いバンドを示すほか,  $700\text{cm}^{-1}$  以下にも多数の弱いバンドを示す。過硫酸イオンの構造はパーオキサイド結合を中心とし,  $\text{SO}_3$  基が対称的に結合した  $[\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3]$  であると考えられている。 $1090\text{cm}^{-1}$  のバンドは  $\text{sS}=\text{O}$  で,  $860\sim 840\text{cm}^{-1}$  のバンドは  $\text{O}-\text{O}$  結合の対称伸縮振動によると考えられる。このパーオキサイド結合は高度の対称性を有するため赤外吸収スペクトルではほとんど観測されないが, ラマンスペクトルでは明瞭に観測されるため, この種の化合物の確認法として非常に有用である。

### 3・3 無機いおう化合物の特性バンドの図表化

Fig.3 及び 4 のラマンスペクトルより, 各無機いおう化合物のキャラクタリゼーションを行うために, 化合物とラマンバンドとの関係を整理し図表化して Fig.5 に示した。

ここで, 亜二チオン酸塩, ニチオン酸塩のように 1 個の  $\text{S}-\text{S}$  結合を有する化合物では  $370\sim 220\text{cm}^{-1}$  付近に 1~2 体の強いバンドを共通に示すので, これらのバンドは  $\text{S}-\text{S}$  結合に関連するものと推定されるが, 通常の有機化合物のジスルフィド結合 ( $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ ) のラマバンドが  $550\sim 400\text{cm}^{-1}$  に観測される<sup>14)</sup>のに比較して, 低波数側に存在する。これは, 1 つの要因として, 前者 (チオン酸塩) の場合酸素原子が隣接するために  $\text{S}-\text{S}$  結合の結合次数が低下していることが考えられる。

また, 亜二チオン酸塩, ピロ亜硫酸塩及びピロ硫酸塩の水溶液におけるラマンスペクトルは固体試料のものと一部異なるため, 溶液試料を取り扱う際には注意する必要がある。これは, これらの塩が水溶液中で水和等により新たな化合物 (イオン) が生成している可能性もあり, 更に検討を要する。

### 3・4 応用例

これまで得られた知見を実際の輸入試料に含まれる無機いおう化合物の同定に利用した。

Fig.6 は布地の脱色剤として輸入された試料 A の赤外吸収スペクトル及びラマンスペクトルを示したものである。本試料からは発光分光分析法により金

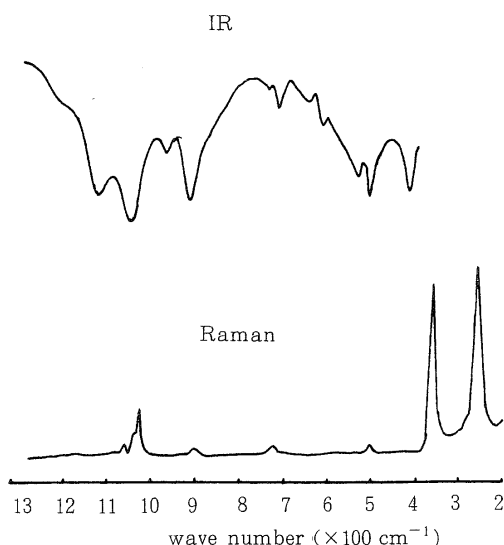


Fig.6 IR and Raman spectra of sample A imported as bleaching agents. of textile fiber.

属元素として多量のナトリウムが検出された。赤外吸収スペクトルでは  $1040\text{cm}^{-1}$ ,  $920\text{cm}^{-1}$  付近に強い吸収を示すほか,  $1120\text{cm}^{-1}$ ,  $500\text{cm}^{-1}$  及び  $410\text{cm}^{-1}$  付近にも中程度の強さをもつ吸収を示す。

$1040\text{cm}^{-1}$  付近の吸収は多くの無機いおう化合物の吸収帯にみられる  $\text{S}=\text{O}$  による吸収と考えられるが,  $920\text{cm}^{-1}$  付近の強い吸収は亜二チオン酸塩 (ハイドロ亜硫酸塩) にみられる吸収帯である。一方, 固体試料のラマンスペクトルでは  $360\text{cm}^{-1}$ ,  $260\text{cm}^{-1}$  付近に強く特徴的な 2 本のバンドを示している。この 2 本のバンドは Fig.5 より, 亜二チオン酸ナトリウムの  $\text{S}-\text{S}$  の伸縮振動に関連するものと考えられる。これらのことから, 試料 A は亜二チオン酸塩 (ハイドロサルファイト) を主体とするものと考えられた。

Fig.7 は織物の漂白剤として輸入された試料 B の赤外吸収及びラマンスペクトルを示したものである。本試料からも多量のナトリウムが検出された。赤外吸収スペクトルでは  $1120\text{cm}^{-1}$ ,  $970\text{cm}^{-1}$ ,  $620\sim 610\text{cm}^{-1}$  付近に強い吸収を示している。 $1120\text{cm}^{-1}$  付近の吸収及び  $620\text{cm}^{-1}$  付近の吸収より硫酸塩の存在が推定されるが明確でない。一方, 固体試料のラマ

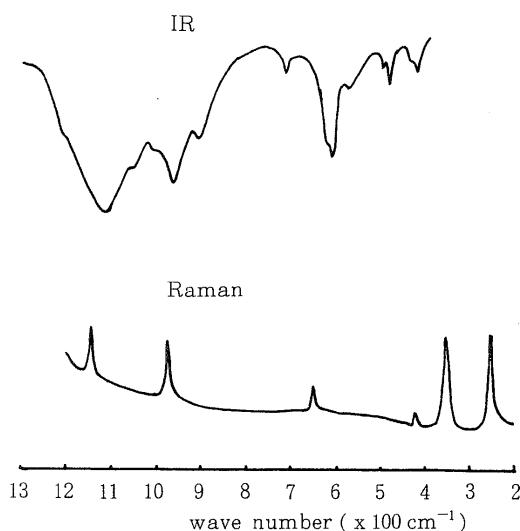


Fig.7 IR and Raman spectra of sample B imported as bleaching agents of textile fiber.

ンスペクトルでは、本試料にけい光性物質が共存するため、けい光の強いバックグラウンドにより高波数領域のラマン光は弱くなっている。 $360\text{cm}^{-1}$ 及び $260\text{cm}^{-1}$ 付近のラマンバンドは亜二チオン酸塩のS-S結合の伸縮振動に関連するものと考えられ $980$

$\text{cm}^{-1}$ のバンドは硫酸塩によるものと考えられる。一方、 $420\text{cm}^{-1}$ 、 $650\text{cm}^{-1}$ 及び $1050\text{cm}^{-1}$ 付近の弱いバンドはその帰属が明確でないが、ピロ亜硫酸塩による可能性がある。これらのことから、試料Bは亜二チオン酸塩及び硫酸塩等よりなるものと考えられた。

#### 4. 要 約

レーザーラマン分光法による無機いおう化合物の分析法を検討するために、各種無機いおう化合物のラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルは、これら化合物の構造に応じた特徴的なスペクトルパターンを示した。各無機いおう化合物の構造とラマンバンド表を作成することにより、各化合物のキャラクタリゼーションを行った。

ラマン分光法は、前処理なしで直接的な知見が得られるので、前処理操作で変質しやすく、且つ構造が類似する無機いおう化合物の分析法として有用である。本法を従来のX線回折法、赤外分光法と併用すればよりの確な分析が可能であると考ええる。

最後に、本論文を作成するにあたり、種々の御助言と御配慮下さいました東京税関輸入部分析第2部門白井正澄統括分析官に感謝致します。

#### 文 献

- 1) 橋本茂, 柳生不二子, 樋口精一郎, 田中誠之: 分析化学, **26**, 433, (1977)
- 2) 後藤正志, 水野泰伸, 石井大道: 分析化学, **27**, 241, (1978)
- 3) J. Bus: Anal. chem., **46**, 1824, (1974)
- 4) 佐藤宗衛, 樋口精一郎, 田中誠之: 日化誌, **7**, 879, (1979)
- 5) 佐藤宗衛, 大野幸雄: 本誌, **22**, 29, (1981)
- 6) 中本一男, 藤田純之祐, 森本行洋: 化学の領域増刊 54, (南江堂) (1963)
- 7) 和田一夫: 本誌, **17**, 111, (1977), **18**, 131, (1978)
- 8) A. Simon, H. Kuchler: Z. Anorg. chemie., **260**, 159, (1949)
- 9) A. Simon, K. Waldmann: Z. anorg. allgem. Chemie, **281**, 135, (1955)
- 10) V. Devarajan, H. F. Shurvell: Spectrochimica Acta, **33A**, 1041, (1976)
- 11) B. Meyer: Spectro chimica Acta, **35A**, 345, (1977)
- 12) 千谷利三: 無機化学, 上巻 (産業図書)
- 13) 化学大辞典. Vol. 1, 340 (共立出版)
- 14) S. K. Freeman: "Application to Laser Raman Spectroscopy" P.218, A. Wiley-Interscience Publication (1974)