

分光光電光度計

篠田 慎吾*

Photo-Electric Spectrophotometer

By Shingo Shinoda
Taga Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The photo-electric spectrophotometer has become to represent a most efficient means for chemical researches and many of routine testings.

The Hitachi Photo-electric Spectrophotometer incorporates such a remarkable merit of affording a direct reading, making a good comparison with troublesome indirect system. Also it ensures easy handling which needs only one half the handling time compared with conventional types. Furthermore, as it is provided with an optical "100%" adjuster, it is possible to get a measurement of the whole range with a constant spectral band.

〔I〕 緒 言

分光化学の歴史は古く、広く化学研究の有力な手段として認められていた。併し発光、吸収の何れに於ても専ら写真法によつていたため、面倒な操作を必要とするので全く専門的な研究者以外には余り普及しなかつた。最近光電測光技術の急速な発達によつて取扱いの簡便な多くの分光光電光度計が出現して分光化学的研究に大いに寄与している。その成果は純研究方面のみならず実用的な日常の分析手段としても不可欠な方法として広く利用せられるようになって来た。この事は端的に言えば便利な分光光電光度計が作り出されたためである。本稿に於ては日立分光光電光度計の構造及び性能を紹介し更に物体表面の分光反射率の測定法の一部を記述して御参考に供する次第である。

〔II〕 日立分光光電光度計の構造

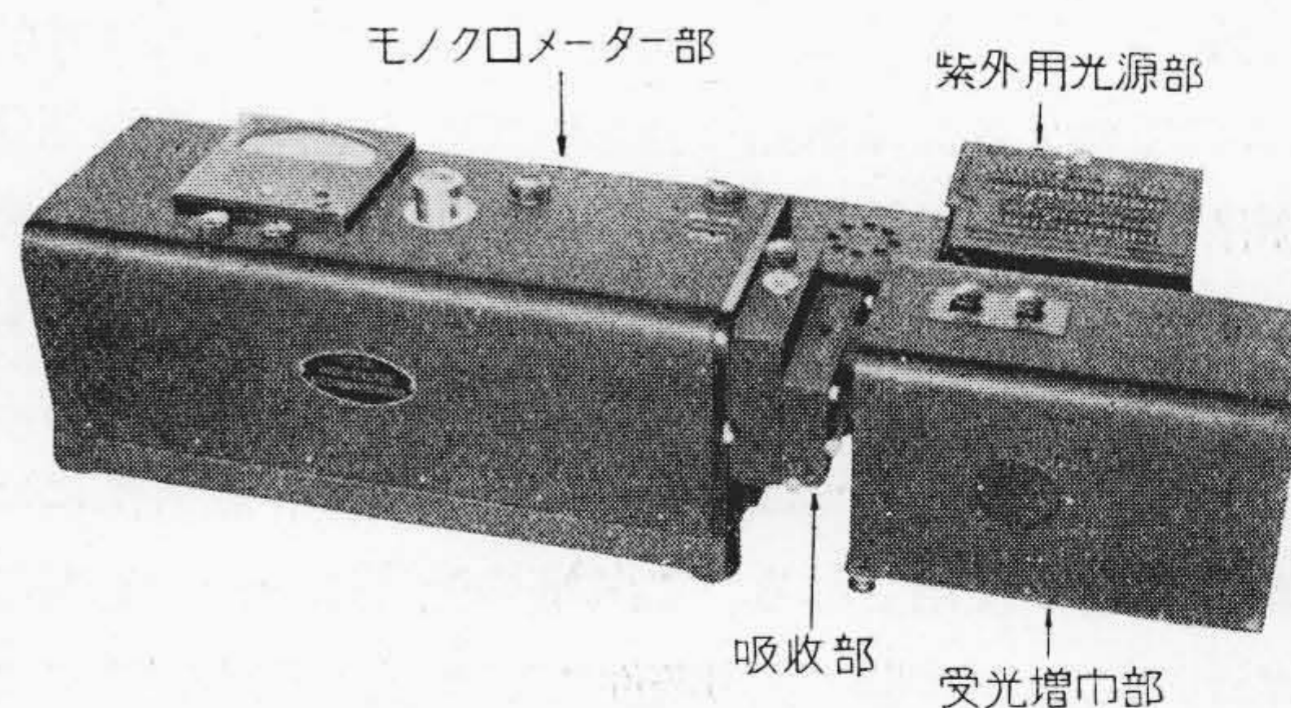
現在の分光光電光度計の構造は⁽¹⁾被検体を通過せしめてその吸収を調べるために必要な単色光を発するモノクロメータ、⁽²⁾被検体を定位置に安置するための吸収部及び⁽³⁾光の強さを測る測光部の部分から出来ており、更に⁽⁴⁾これ等諸部分が満足に働くために必要な補助部分を附属している。この補助部分のうちで主なるものは電源

装置であつて、現在の如く電力事情の不安定な時代にあつては電源装置が分光光電光度計のかなり重要な役割を占めている。

第1図は EPB-U 型日立分光光電光度計の主要部分を、又第2図(次頁参照)に於てはこの内部を原理的に示したものである。以下各部分について述べる。

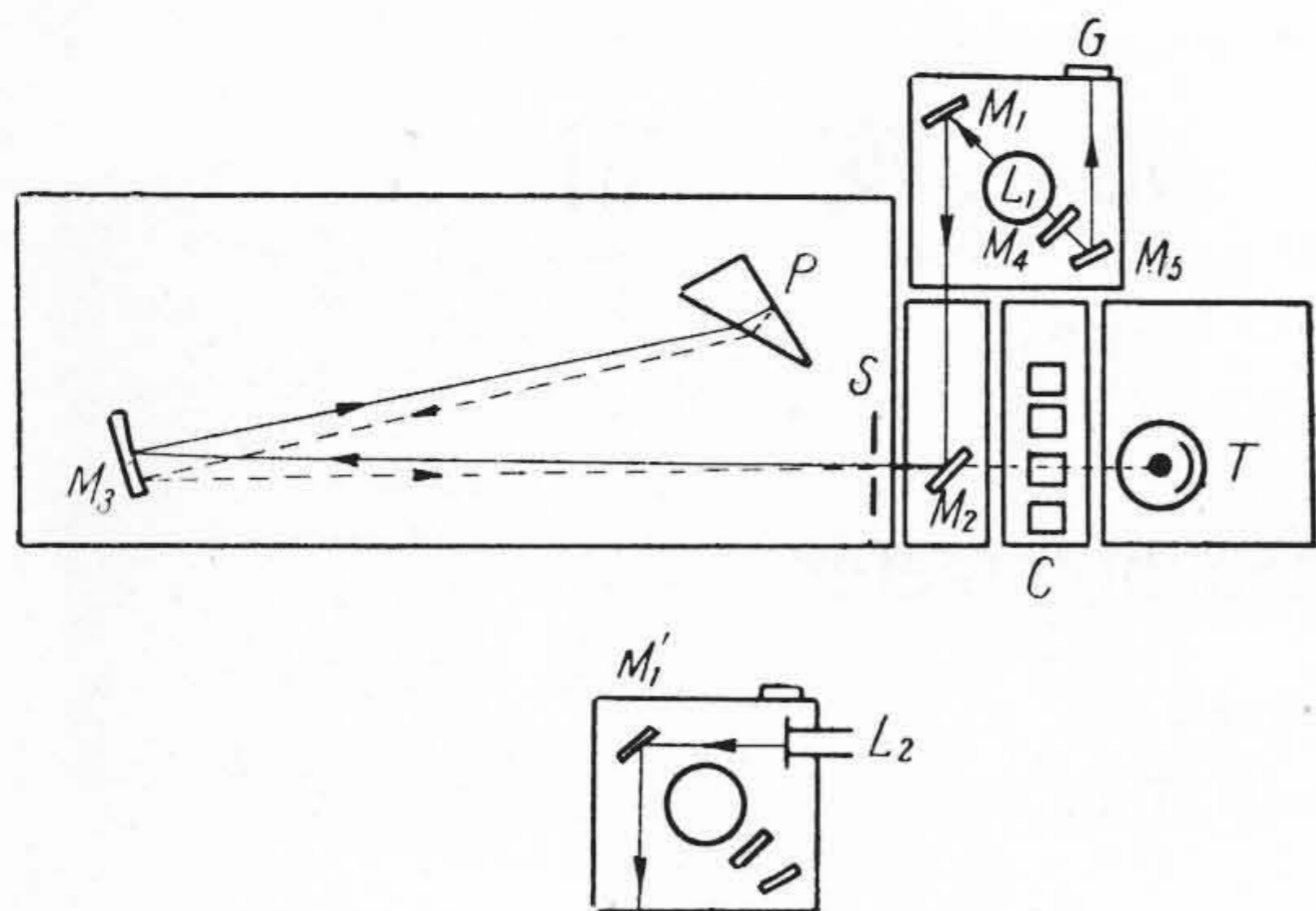
(1) モノクロメータ部 (第3図) (次頁参照)

この部は一言にして述べればリトロ型分光器であつて、分散プリズムを回転させることによつてスペクトルを移動させ、射出スリットにより任意の単色光を取り出すものである。第2図に於て光源より発した光は鏡 M_1 、 M_2 によつて射入スリット S に入り凹面鏡 M_3 によつ

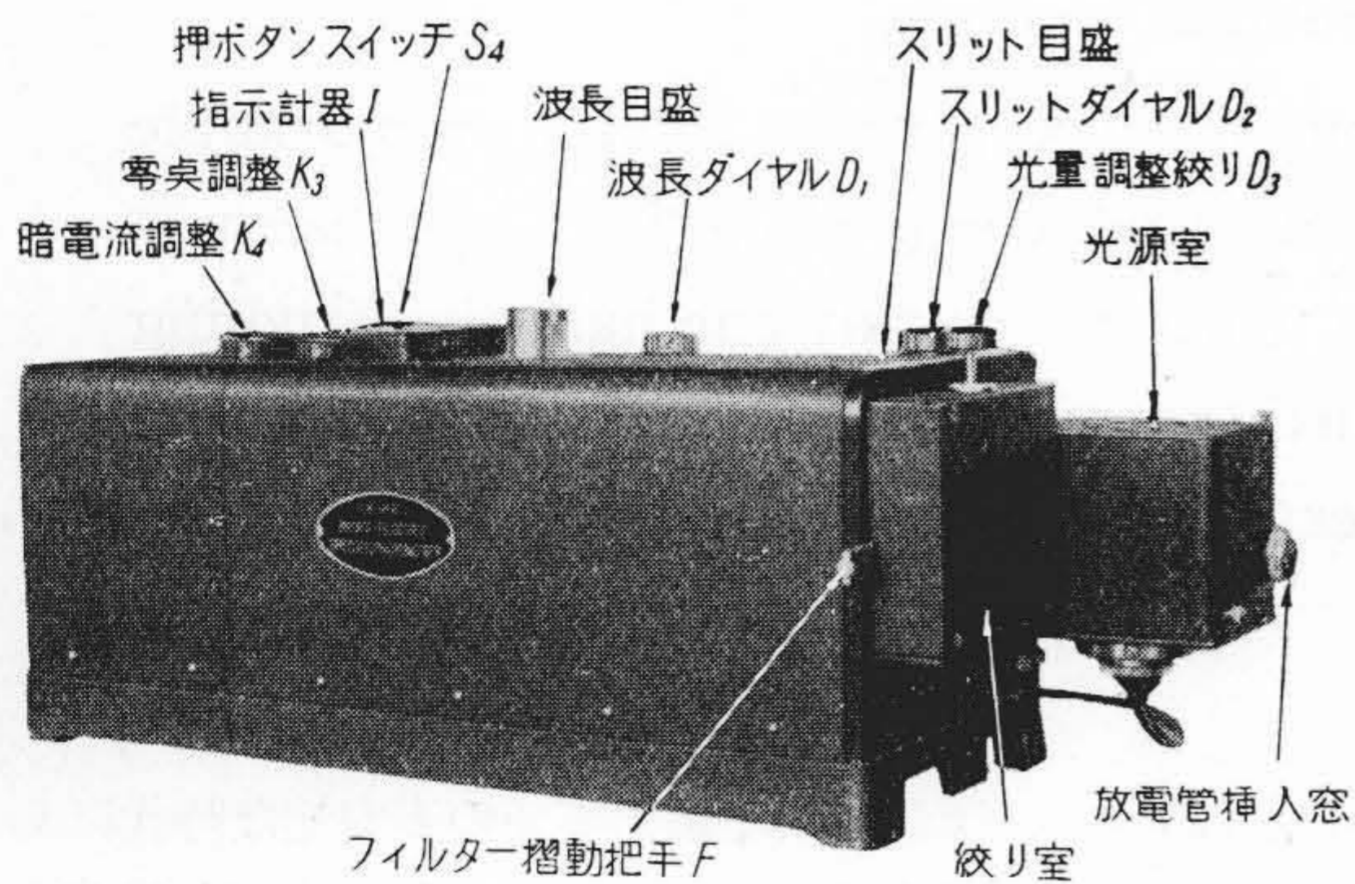


第1図 日立光電分光光度計 EPB-U
Fig. 1. Type EPB-U Hitachi Photo-electric Spectrophotometer

* 日立製作所多賀工場



第2図 光学系
Fig. 2. Optical System

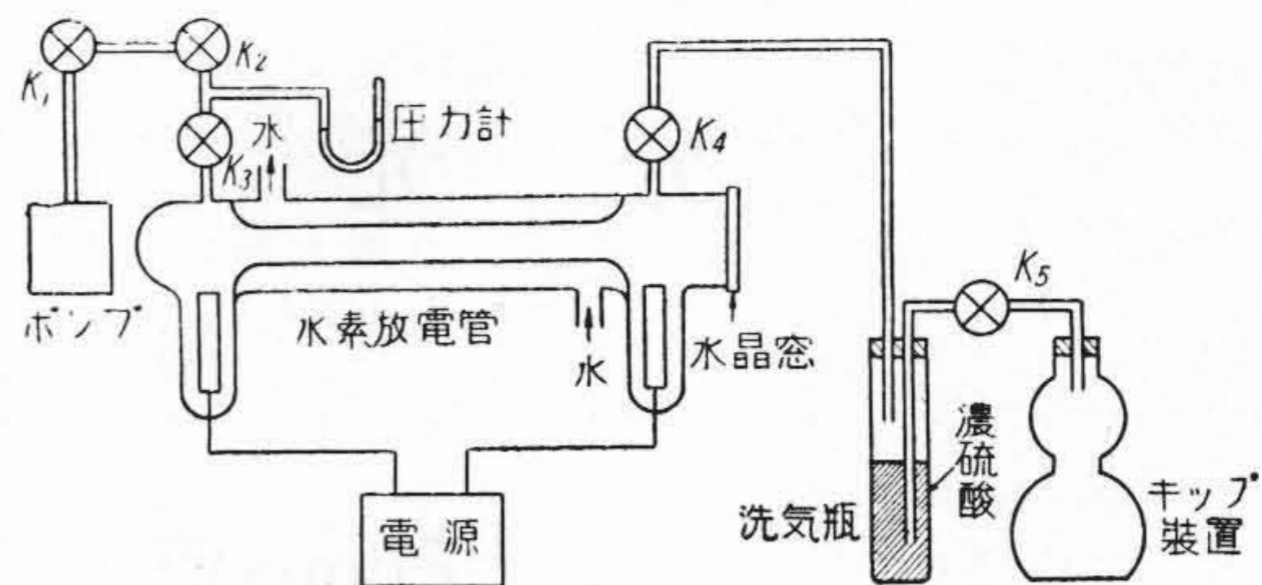


第3図 モノクロメーター部
Fig. 3. Monochrometer

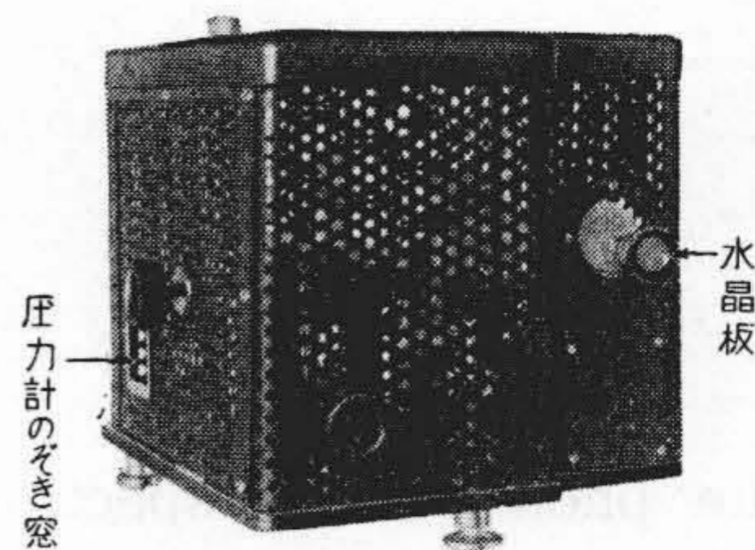
て平行となり（コリメートさせる）プリズム P に向つて進む。

プリズムに投入された光は分散され背面のアルミ鍍金面より反射せられて再び M_3 に戻り、更に射入スリットの直上にある射出スリット S 面にスペクトルを結像する。このスペクトルはプリズム P の回転とスリット巾の変化によつて任意の波長の単色光を任意の波長巾で取り出すことができる。こゝに取り出された単色光束は試料を通つた後光電管に入り測光される。プリズムは目的によつてガラス又は水晶で作られている。これらの部分は密閉された金属製の室に納められ、乾燥剤によつて完全に防湿されている。又モノクロメーターにとつて最も重要なフレイヤー防止に就ては特に注意が払われている。

光源 可視部に於てはタングステン電球、紫外部には水素放電管が使用される。これ等の光源は一定の光度に保たれることが本器の必須条件で、後述の電源装置によつて定電圧定電流が加えられ、光度の安定が保たれているので光電管に感ずる光の変化は全く試料の特性のみを表わすことが出来る。又電球が切れた際に新しいものと



第4図 紫外光源（水素放電管）
Fig. 4. Hydrogen Discharge Tube



取換える時は光源室のピントガラスの十字線にフィラメントの像を合わせれば正しい位置に光源が置かれ、十分な光が入射スリットに入るようになっている。可視部用光源としての水素放電管にはいろいろの方式があつて一長一短を免れないが、本器では開放型のものを採用している。即ち水素は放電によつて徐々に消耗されるものであるから時々コックによつて補充するようになっている。この式は所謂封込式より取扱いに稍複雑の憾がある。しかし一方破損しない限り永久的なもので、封込式のものでは寿命が短いために安心して使つていられないという欠点もち、この点大きくカバーしている。（第4図）
波長目盛 プリズムの回転角によつていろいろの波長の単色光が出るからプリズムの軸に目盛板を付け、これに波長が目盛つてある。

(2) 吸収部

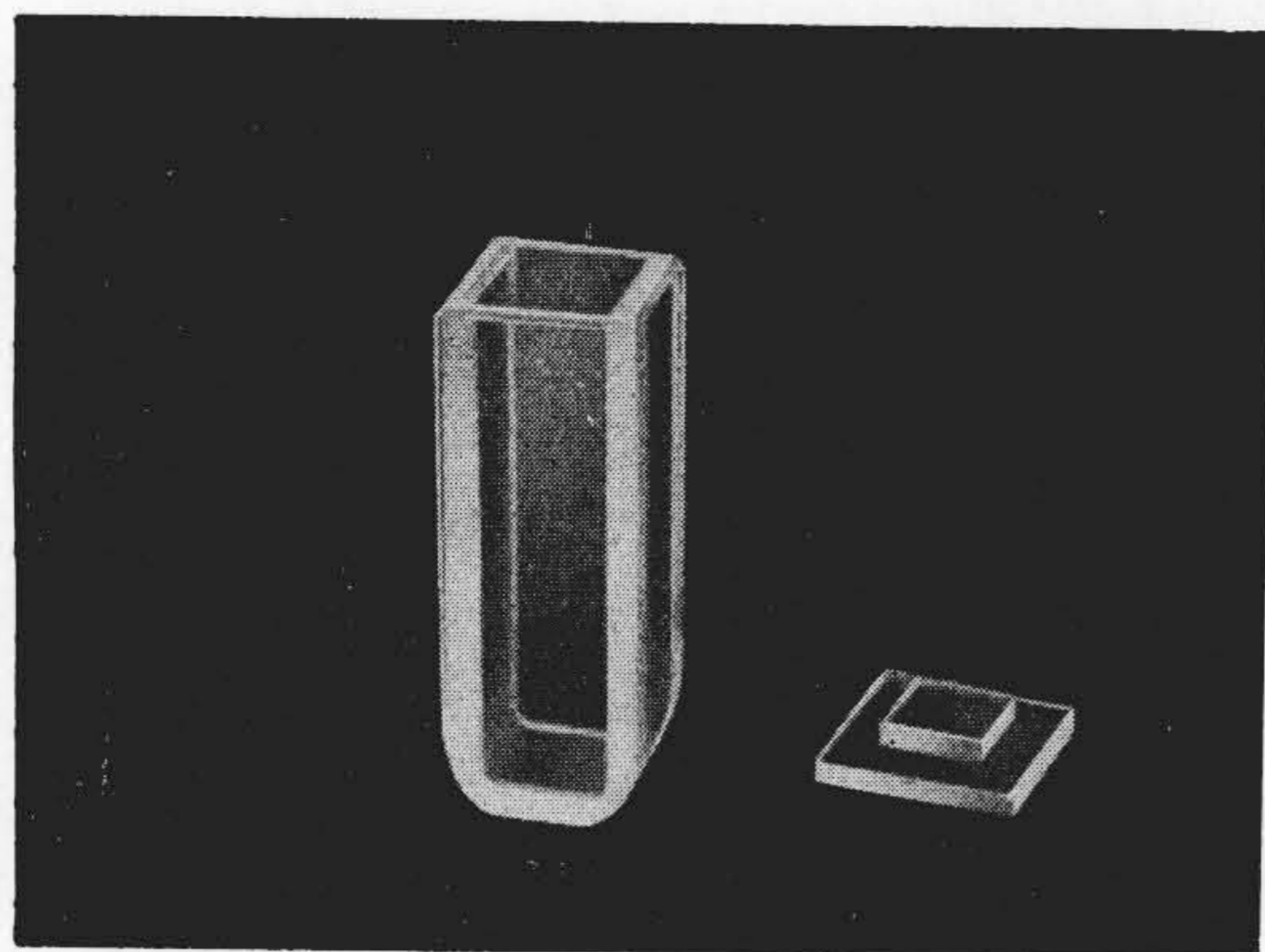
被検液を容れた吸収セルを收容する部分であつてその出口にはシャッターが付いている。

吸収セル 吸収セルは光学的な平面を持つたガラス又は石英の板で作られた容積 3 cc の液槽で、透光距離（液層の厚さ）が正確に 10 mm の平行な間隔に保たれている。このセル 4 箇がセルホルダーに装入され、更にスライダに載せられ、スライダの把手によつて任意のセルがモノクロメーターより出た光束中におかれるようになっている。（第5図及び第6図）

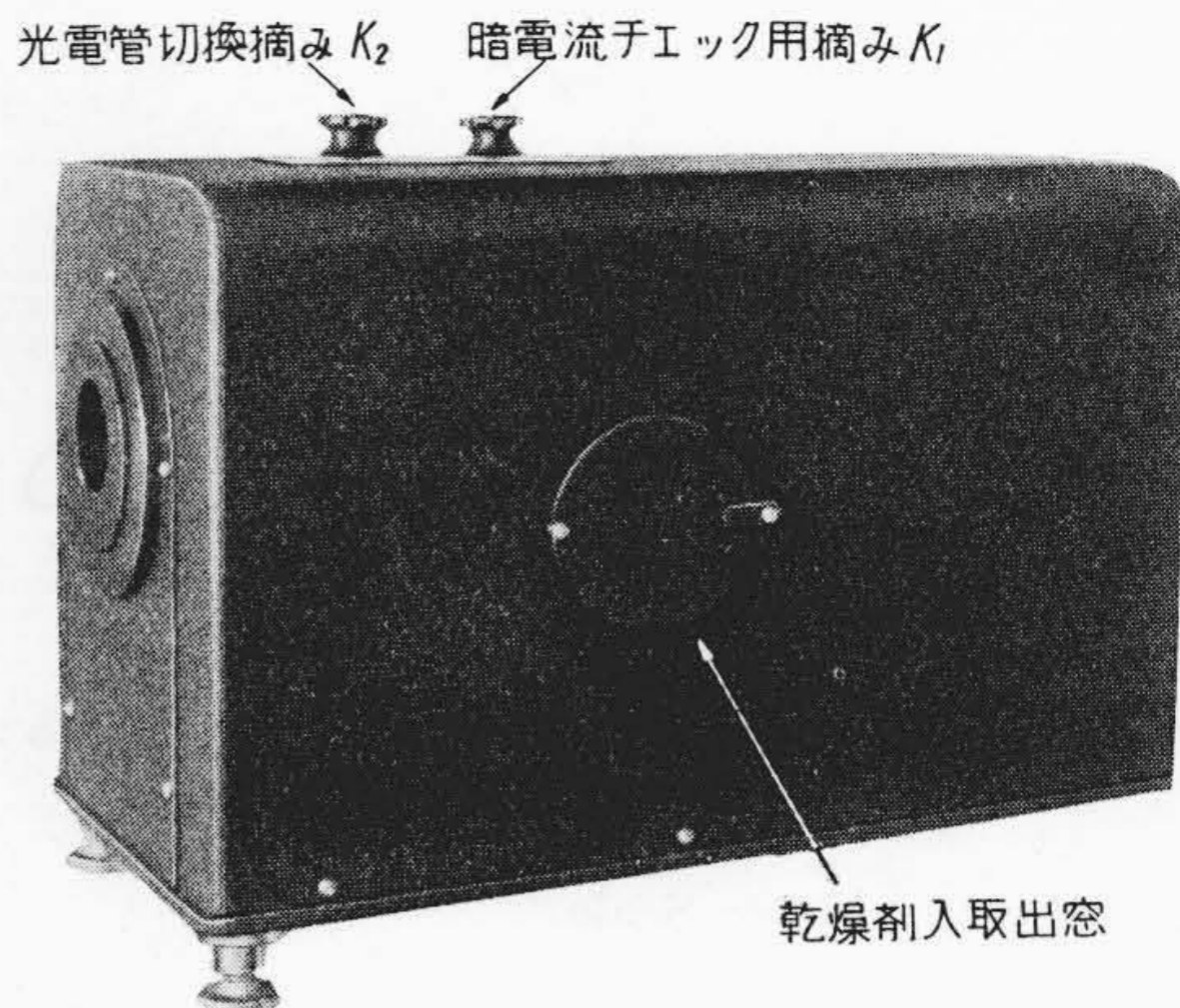
シャッター 測定の途中に於て光電管に入る光を全く遮断する必要があるので吸収部の最後部にシャッターが付いてある。

(3) 測光部（第7図）

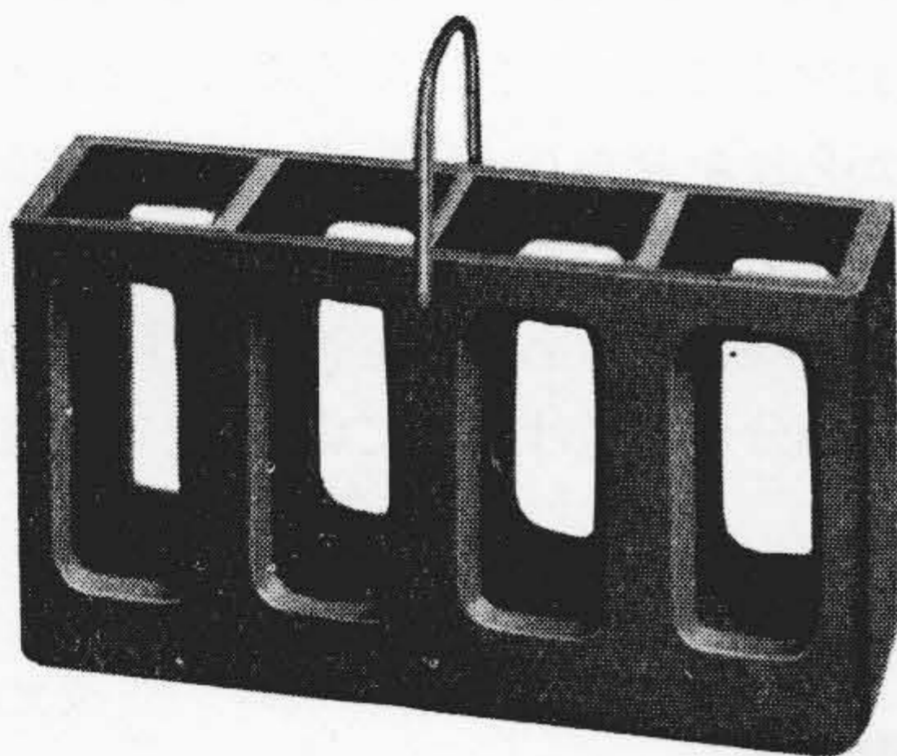
この部分は二つの光電管、増幅器、及び光電流を読み



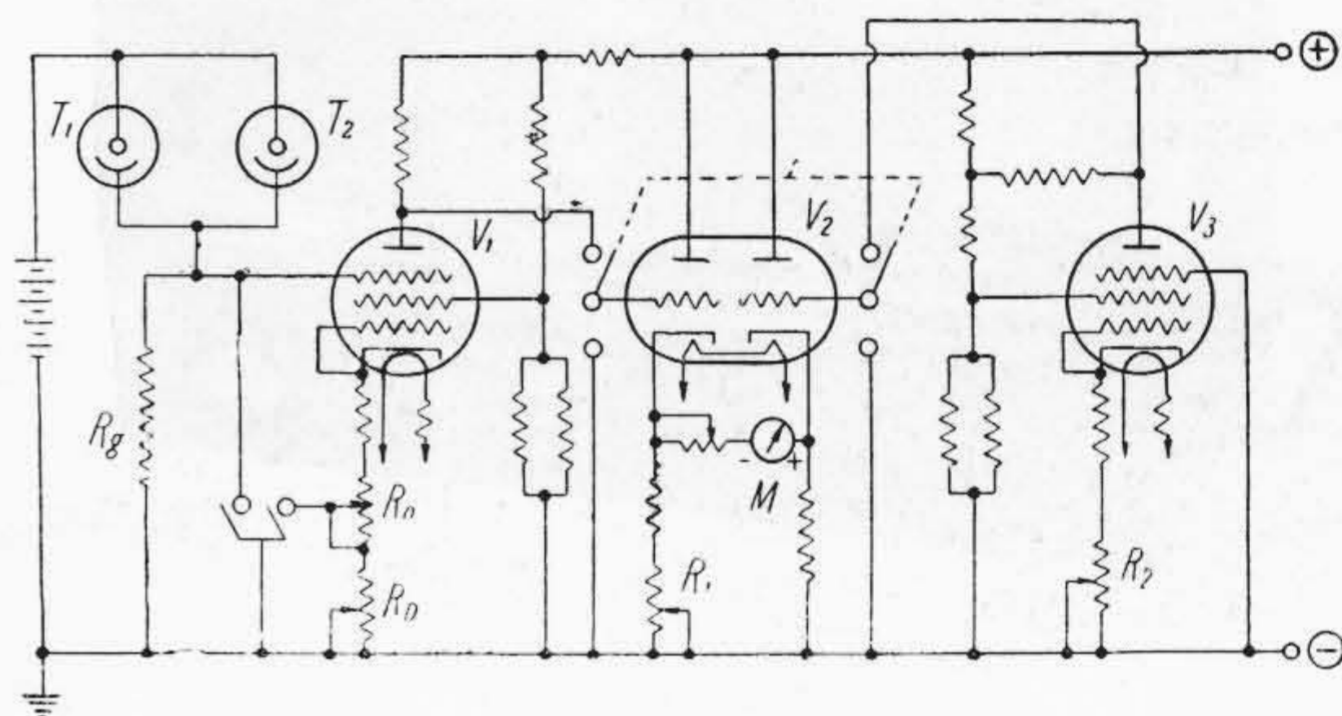
第5図 吸収セル
Fig. 5. Absorbing Cell



第7図 測光部
Fig. 7. Photometric Part



第6図 セルホルダー
Fig. 6. Cell Holder



第8図 光電流増幅回路図
Fig. 8. Connection Diagram of Amplifier

取るメーター（このメーターは読み取りの便利のためモノクロメーター部に付いている）より成つている。

光電管 吸収セルを透過してきた光（単色光）は光電管に当り、これによつて光電流に変えられる。光電管は短い波長の光に適するものと長い波長の光に適するものとの2種があつて、 $6,000\text{\AA}$ 以下に於てはアンチモンセシウム光電管を、又 $6,000\text{\AA}$ 以上に於てはセシウム光電管が使われ、この切換は摘みによつて行われる。

増幅器 光電管より出る光電流は一般に頗る小さく 10^{-10} A 程度であるからこれをメーターによつて読み取るためには増幅を十分行はねばならない。微小電流の増幅には格子電流の少い真空管を使用しなければならないので、本器に於てはこれに適した特別の真空管が使用されている。増幅回路は第8図に示すようにネガティブフィードバックとカソードフォロア方式を採用したものである。図中 V_3 は初段真空管 V_1 と平衡させてあるので安定性と直線性が十分に保たれる。 R_0 は零点調整、 R_D は暗電流調整用の可変抵抗であつて、又 R_g は光電流の負荷抵抗で、これによつて光電流の変化は電圧変化に変換されて V_1 に与えられる。

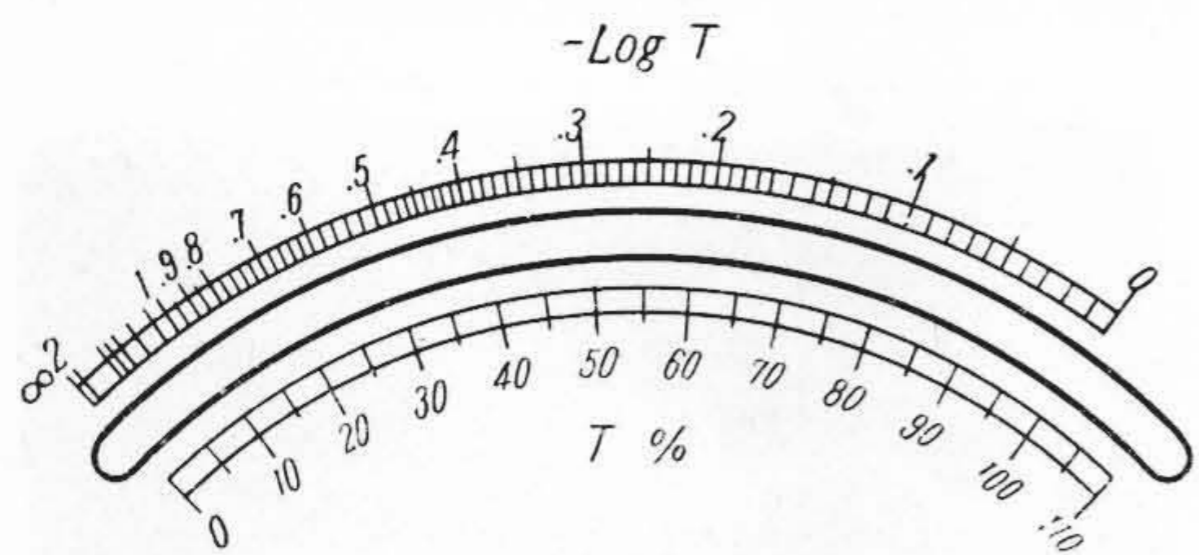
光電流読取り用メーター（第9図次頁参照）これは $100\text{ }\mu\text{A}$ を 100 等分したマイクロアムメーターでモノクロ部に取付けられ、増幅器によつて増幅された光電流はこれによつて読みとられる。

遮蔽及び乾燥、光電管、真空管及び増幅部一般は外部からの電氣的、磁氣的攪乱を受け易いものであるから厚い鉄箱内に納められ、内部は気密となつて乾燥状態に保たれている。乾燥にはシリカゲルを用い、乾燥度は外部より点検出来るよになつている。

（4）電源部（第10図次頁参照）

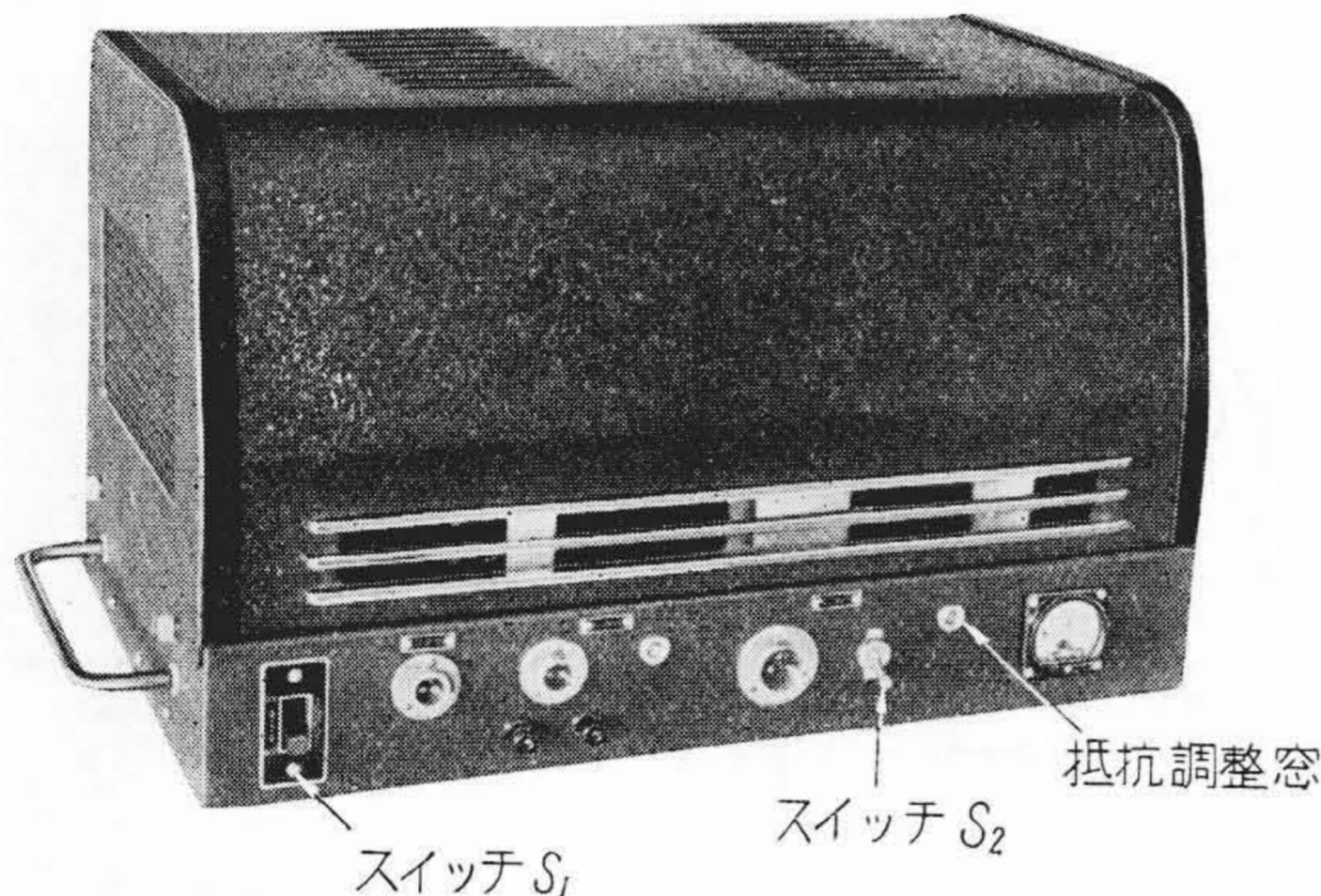
日立分光光度計は不便な電池を使用することなく全交流式として室内線からすべての電源を採るよになつている。従つて配電線の周波数、電圧の変化によつて光度計の機能が乱されないよにななければならない。本器に於ては光源の点灯、及び増幅器に所用の安定した電力を供給できるように設計せられ、その結線は第11図（次頁参照）結線図の如く磁気飽和型定電圧器と電子管応用の制御装置を組み合わせたもので周波数及び電圧の変動に対して広範囲の動作能力を持つている。

紫外光源用の水素放電管の電源は上記と別の装置が

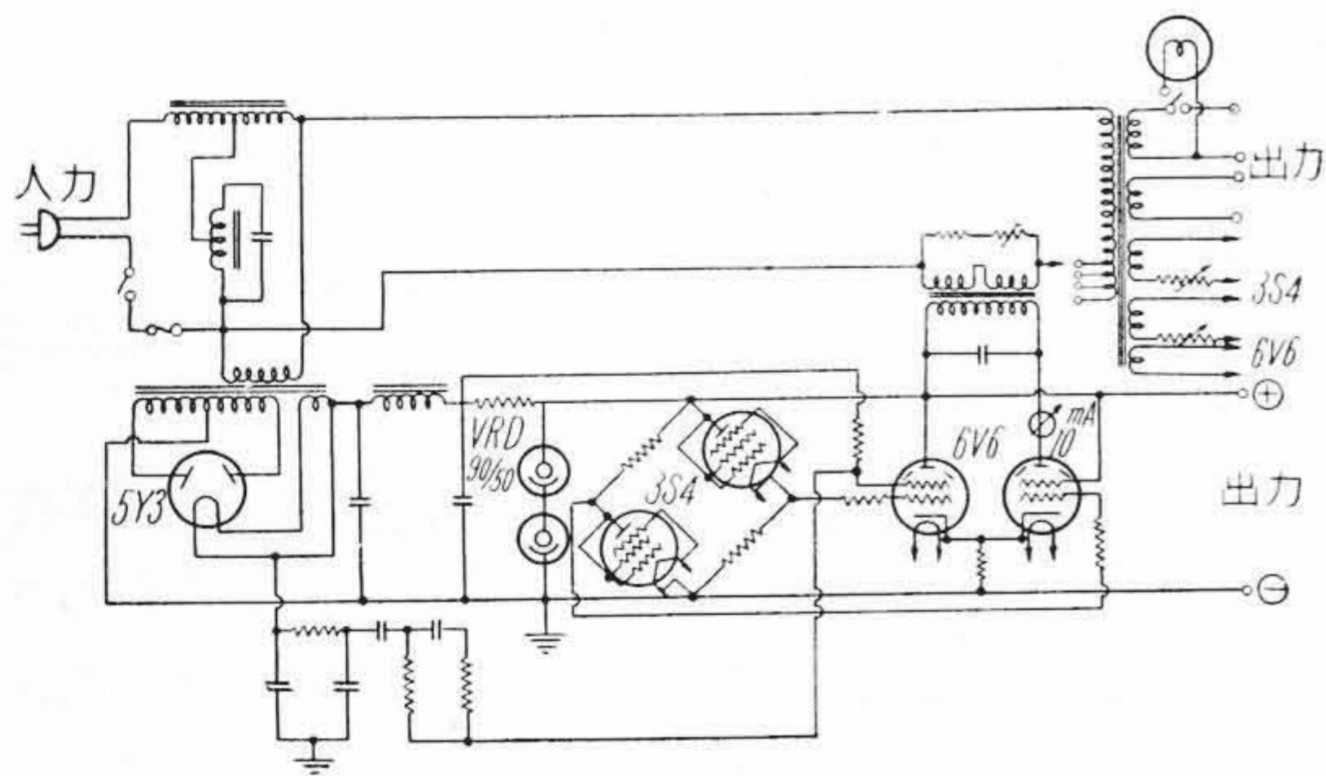


第9図 メーターのスケール面
(T%目盛は実際は1%毎に刻してあるが縮尺の都合上5%毎に表わしてある。)

Fig. 9. Meter Scale



第10図 電源部
Fig. 10. Stabilizer



第11図 電源部結線図
Fig. 11. Connection Diagram of Stabilizer

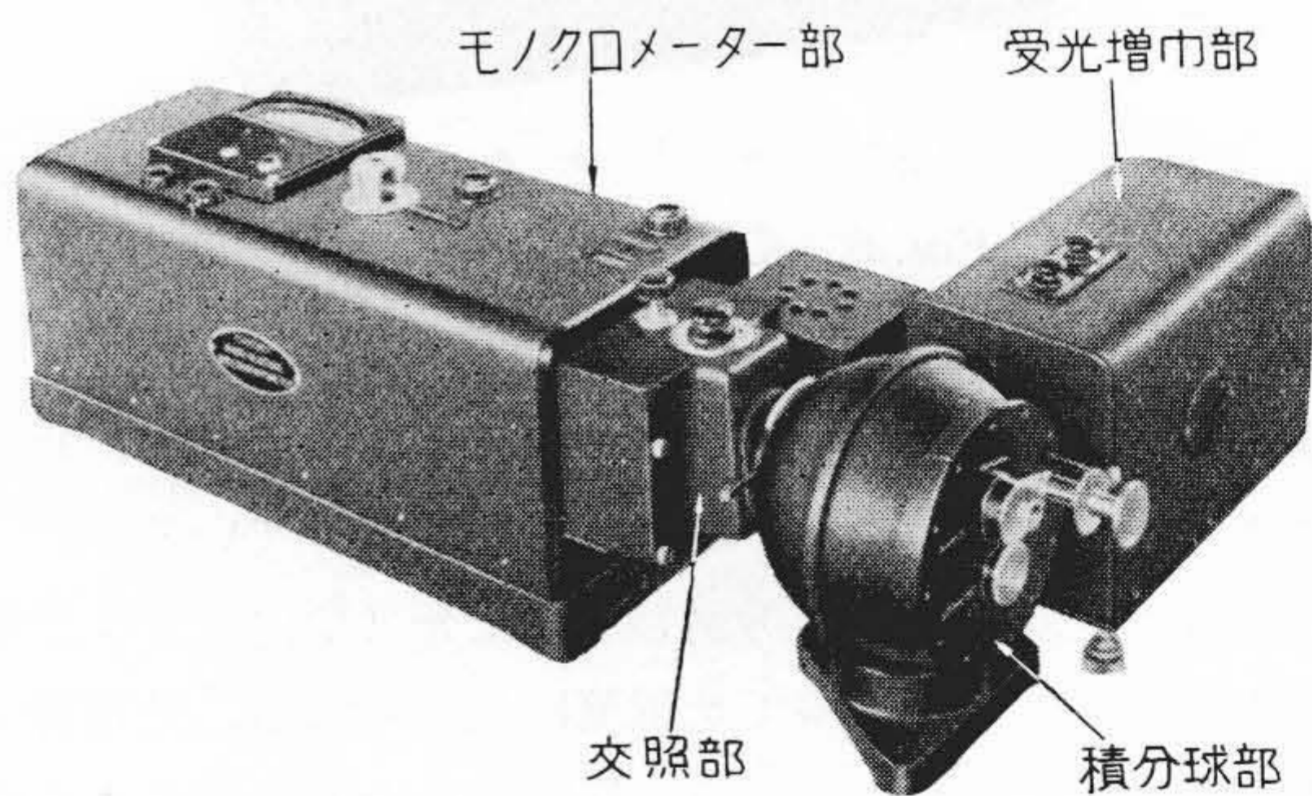
つけられ、放電を安定にし、定常な発光をさせるようになっている。

〔III〕 反射率の測定

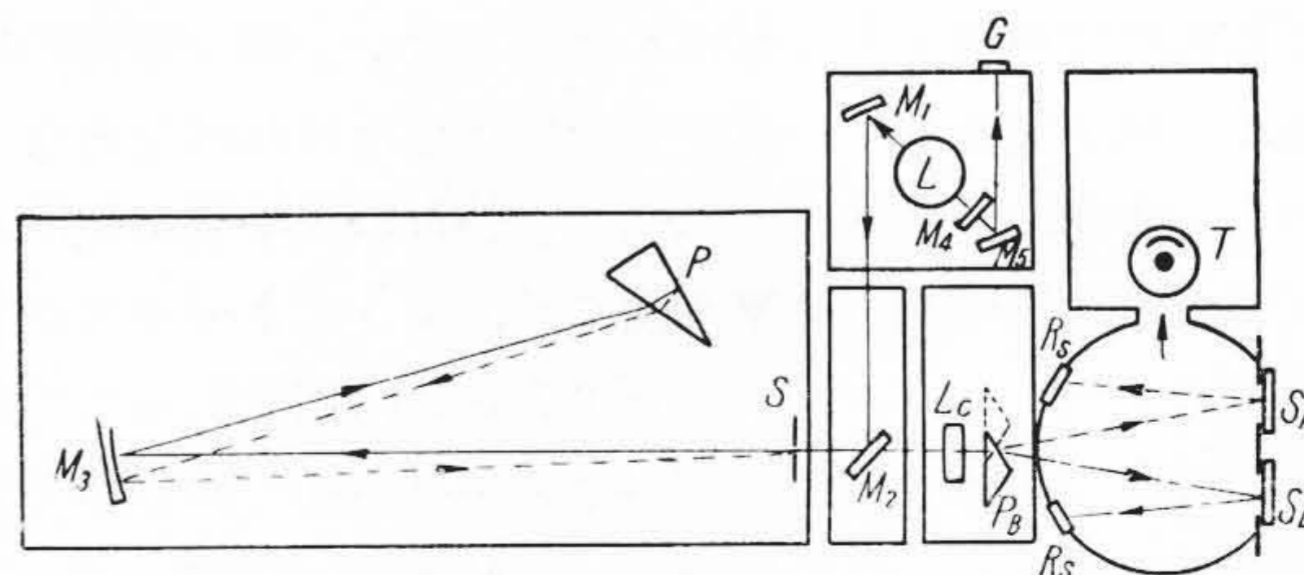
上記は主として化学上の測定たる溶液の吸収を対象として記述したが最近「色」の測定として紙、織物等の表面からの反射率を測定して、その色を数量的に表わすことが行われて来た。このためにはモノクロメーターより出た単色光を試料面に当て、これによつて反射された光

を測光部に受けて測定すればよいので僅かの附属部分を追加すれば直ちに用いられる。第12図は分光反射率測定用としての日立分光光電光度計である。

「色」を測るといってもその根本は分光反射率特性を得ることであつて、それには純白な表面——注意して作られた酸化マグネシウムの燻着面——よりの反射率を各波長について100と規定し、(CIE規約)それに対する試料上よりの反射率を比較測定するのである。第13図はこの光学系を示すものでモノクロメーターより出た単色光は交照部を通過し積分球の正面に並置された標準白板及び試料面を照す。交照部とは標準白板又は試料面の何れか一方に単色光を当てるためにモノクロメーターより出た単色光を偏向させる部分であつて1箇のバイプリズムを移動する機構及び所要のコンデンサーレンズが納められていて、外部より把手により標準白板又は試料面の任意の一方に光を当てる事が出来るものである。標準白板及び試料面から反射せられる反射光の強さは空間的に様に分布されないのので、これを白色の球面内で乱反射を繰り返えさせ一様化した上で光電管に受けねばならない。そのために積分球が付けられている。



第12図 日立光電分光光度計 EPB-R
Fig. 12. Type EPB-R Hitachi Photoelectric Spectro-Photometer



第13図 反射率測定光学系
Fig. 13. Optical System of Reflectance Measurement

〔IV〕 仕 様 及 び 特 性

日立分光光電光度計には紫外可視吸収用、可視吸収用及び可視反射用の3種があり、それぞれ EPB-U 型、EPB-V 型、EPB-R 型と命名され、下表の如き仕様及び性能を持つている。

尙下記の仕様、性能を充たすために日立分光光電光度計の製作上特に工夫研究された事項は次の通りである。

(1) モノクロメーターのフレアー

前述の如きモノクロメーターは型式上所謂シングルモノクロメーターに属するものである。この型式のものにはフレアー（目的とした波長以外の邪魔な光が入り混ること）がある恐れが多分にあるので、特にやかましい目的にはダブルモノクロメーターとしてこれを防いでいる。併し一般の化学上又は色測定用として日常実用する

ものに対しては大規模なダブルモノクロメーターを使う事は価格の点で不適當と考えられるのでシングルモノクロメーターを採用している。日立分光光電光度計に於ては内部の遮光を十分にし、目的以外の波長の混入を防止しておくので射出光の分光検査を行つても混入光線は主光線の1/100以下の強さで実用上支障の無いことが確められている。

(2) 測光方式

微小光電流の測定には屢々示零式が賞用されている。示零式 (zero method) は精度の良い測定法とされているが、この方式は用いるガルバノメーターとポテンシヨメーターの感度精度に頼るものであるから、これを十分に吟味しないで軽率に用いることが出来ない。

又示零式は実際の測定に際して取扱動作が少々複雑である欠点もあるので本器に於ては操作の簡易を目的とし

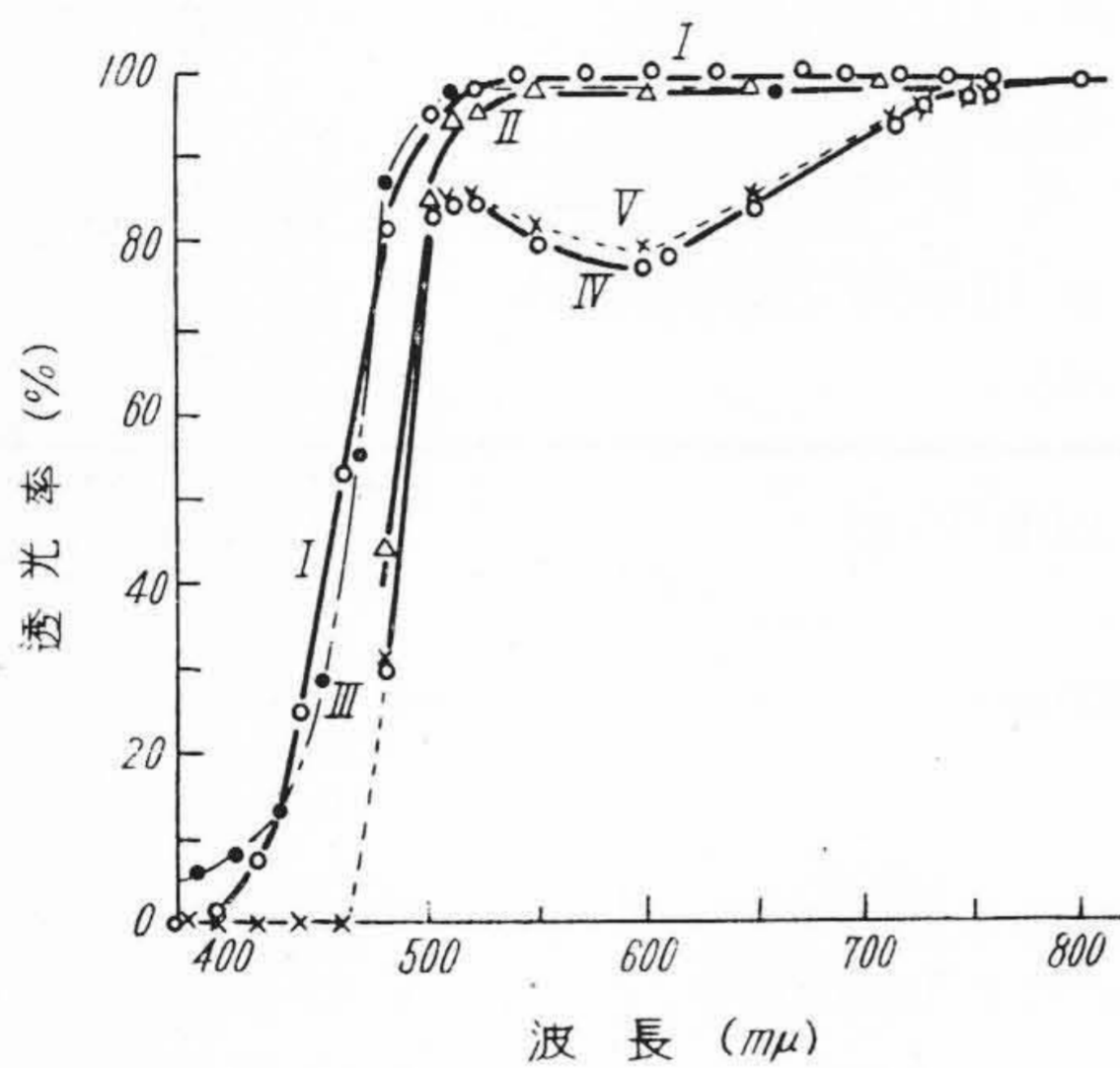
第 1 表 日 立 分 光 光 電 光 度 計 仕 様 及 び 性 能 表

Table 1. Characteristic and Specification of Hitachi Photoelectric Spectro-Photometers

	EPB-U 型	EPB-V 型	EPB-R 型
測定波長範囲	220~1,000 m μ	380~800 m μ	380~800 m μ
全域最小波長巾	2 m μ	1 m μ	10 m μ
単色最小波長巾	220 m μ にて 2 m μ 250 m μ にて 2 m μ 300 m μ にて 2 m μ 400 m μ にて 0.5 m μ 500 m μ にて 0.5 m μ 600 m μ にて 1 m μ 800 m μ にて 1 m μ 1,000 m μ にて 0.5 m μ	400 m μ にて 0.25 m μ 500 m μ にて 0.25 m μ 600 m μ にて 1 m μ 700 m μ にて 0.5 m μ 800 m μ にて 0.5 m μ — — —	V の 10 倍 V の 10 倍 V の 10 倍 V の 10 倍 V の 10 倍 — — —
波長選択精度	250 m μ 附近 ± 0.5 m μ 300 m μ 附近 ± 0.5 m μ 330 m μ 附近 ± 0.5 m μ 400 m μ 附近 ± 0.5 m μ 430 m μ 附近 ± 0.5 m μ 540 m μ 附近 ± 1.0 m μ 580 m μ 附近 ± 1.5 m μ	400 m μ 附近 ± 0.5 m μ 430 m μ 附近 ± 0.5 m μ 540 m μ 附近 ± 1 m μ 580 m μ 附近 ± 1.5 m μ 640 m μ 附近 ± 2 m μ — —	Vに同じ Vに同じ Vに同じ Vに同じ Vに同じ — —
透過率目盛	0~110% 迄 1% 毎 (吸光度—log T 0~ ∞)	Uに同じ (Uに同じ)	Uに同じ (反射率として)
所要電力	増巾及び白熱灯用 A.C. 100 V 180 W 放電管用 A.C. 100 V	Uに同じ 不 要	Uに同じ 不 要
許容電源変動	電圧 90~110 V 周波数 { 48~51 \sim 55~61 \sim	Uに同じ Uに同じ	Uに同じ Uに同じ

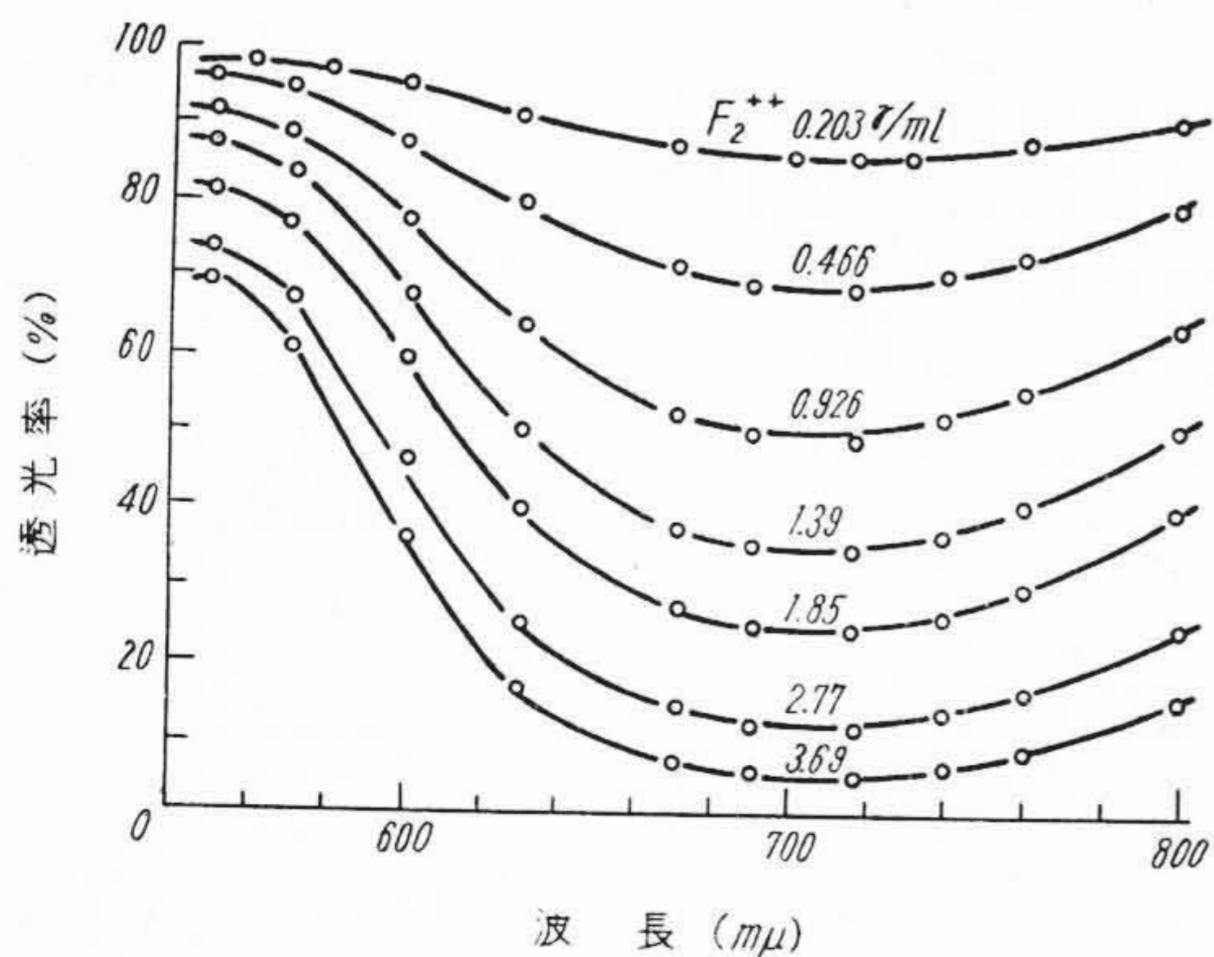
て直読式を採用し、しかも高精度と安定性（ラフツキのないこと）を具現するよう測光方式特に増幅回路の研究を行つた結果、カソードフォロア方式にフィードバックをかけて高度の直線性と安定性を確保する事が出来た。従つて測定中のフラツキ及び零点移動等に煩わされることがなく、安心して使うことが出来る。光源ランプの点灯及び上記の増幅回路には電源として一切室内電灯線より供給されているので、配電線の電圧変動及び周波数変動も十分に消去するように、電子管を応用した定電圧定電流装置を附属している。

上記のような測光方式の下では一箇の測定に要する時間は 10~15'' 程度で示零式が 30~45'' を必要とするのに対して大きな利点である。



第14図 Nitroso R Salt 溶液の吸収に対する pH の影響

Fig. 14. Light Absorbance Curves of Nitroso R Salt Solution in Several pH Values



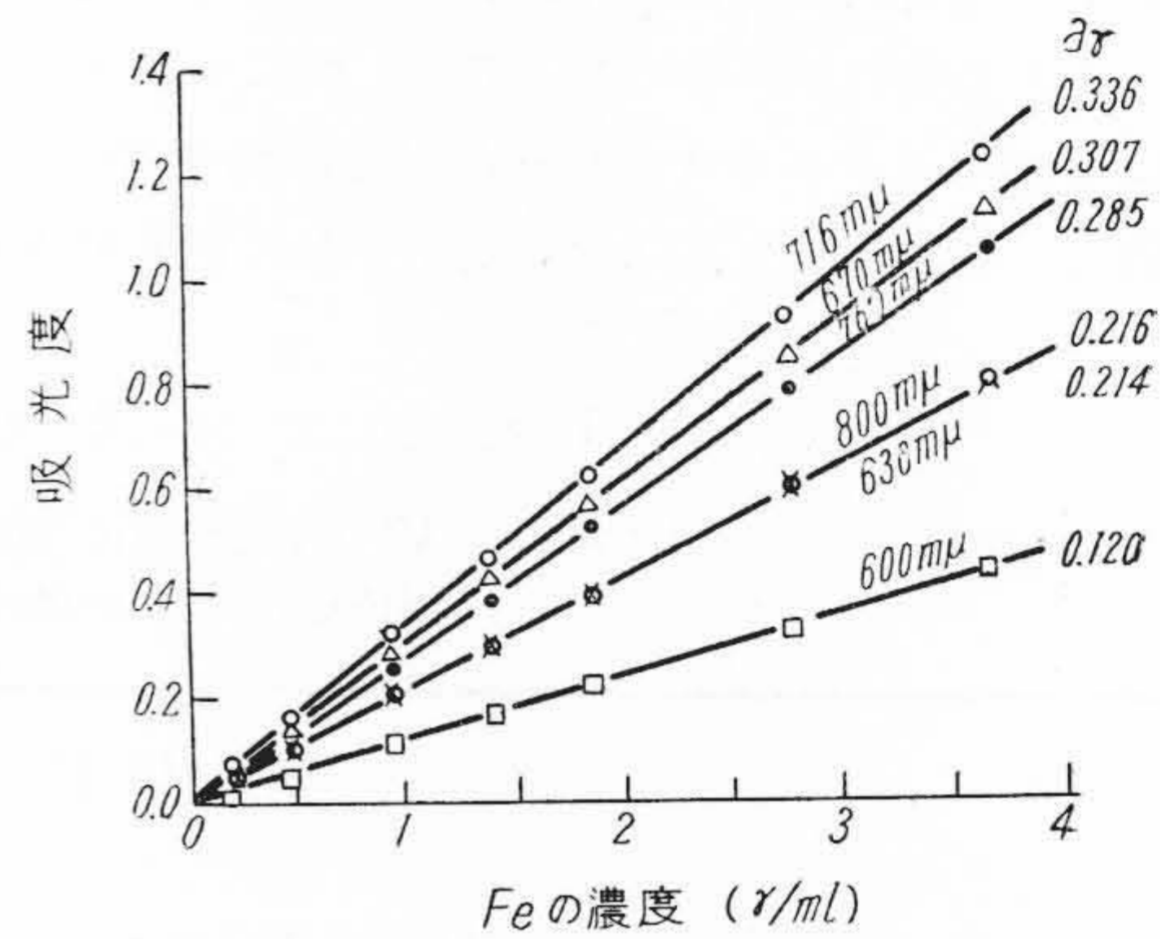
第15図 鉄の量と透光曲線 Nitroso R Salt 0.06%, pH 6.0~6.2

Fig. 15. Light Absorbance Curves of Fe⁺⁺ Solution Coloured by Nitroso R Salt 0.06%, pH 6.0~6.2

〔V〕 日立分光光度計の実用例

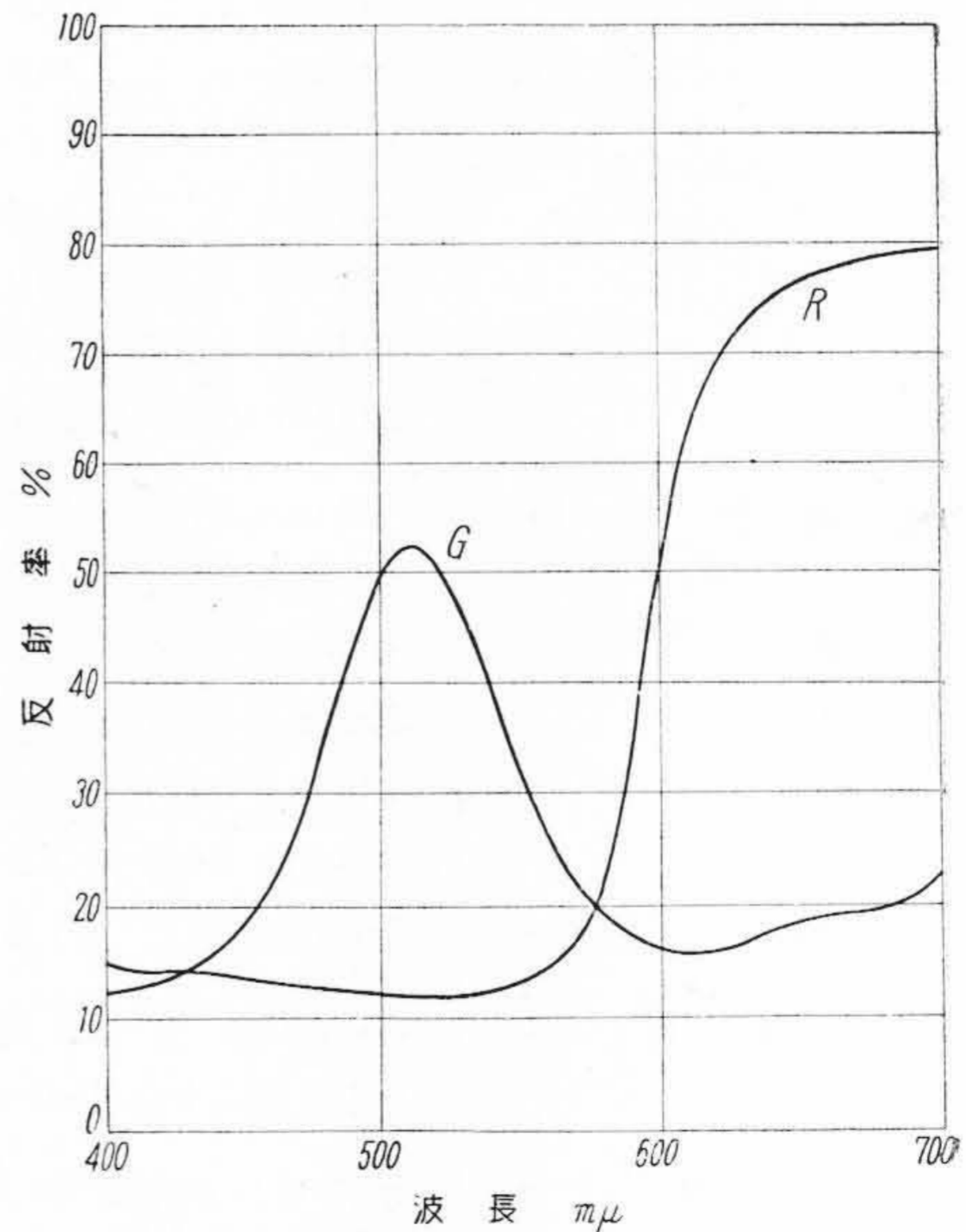
(1) 微量の第一鉄を比色定量するのに Nitroso R Salt による発色は頗る鋭敏で、然も安価で実用的に有利なものであるが、その発色状況は pH その他で変化が多い。第14図、第15図及び第16図は本器によつて測定したもので、従来の濾光板光度計 (Filter Photometer) によつて解明し得なかつた点を明らかにしたものである。 (“分析化学” 誌第1号所載岡好良氏論文より引用)

(2) 第17図は “みどり” 及び “あか” の色紙(イ



第16図 鉄の検量線

Fig. 16. Fe Content-Absorbance Curves



第17図 色紙の分光反射率曲線

G: みどり色の紙

R: あか色の紙

Fig. 17. Spectral Reflectance Curves

G: Green, R: Red

ロガミ)の分光反射率特性の曲線である。この曲線よりCIE(国際照明委員会)の規約による方法で三係数を計算すれば色を数値を以て示すことが出来る。このように色を三係数で示せば古来より行われていたような見本に頼つて示さなくとも数値によつて疑義なく一義的に表現することが出来る。本例では

あ か $x=0.475$ $y=0.319$ $Y=24.8$
みどり $x=0.251$ $y=0.408$ $Y=32.4$

が得られる。

〔VI〕 結 言

以上化学分析及び表面反射率の測定に最近頃に重要性が叫ばれて来た分光光度計につき日立分光光度計 EPB-U, V, R型に例をとつてその構造と性能とを紹介し、その実用例を示した。今後本器の性能が理解されると共にその応用範囲も拡大されるものと確信している。



(その5)

創刊号(大正7年1月) ~ 第34巻第12号(昭和27年12月)

- 545.721** 酸素ガスの定量
水電解槽用酸素ガス分析計
梅原保: 日立評論 **25** 12 (昭 17. 12) 745~748
- 545.73** 燃焼法による定量分析
燃焼法による鉄鋼中全硫黄の定量
片山武司、神原豊三: 日立評論 **26** 12 (昭 18. 12) 717~720
- 545.81** 比色定量
- 1) 高純度アルミニウムの一迅速分析法
小林武: 日立評論 **34** 3 (昭 27. 3) 505~509
 - 2) 絶対比色法による鉄鋼の定量分析(第1報)
チタン及びタンゲステンの定量分析
高堂千代吉、中村信夫、木村伸: 日立評論 **34** 11 (昭 27. 11) 1353~1358
 - 3) モリブデン酸バナジン酸法による鉄鋼中の隣比色分析法
佐藤信次、古渡賢助: 日立評論 **33** 9 (昭 26. 9) 811~819
- 545.827** 陽極線分析
- 1) 60°型単収斂質量譜分布器
神原豊三、好本寛、島史朗: 日立評論 **26** 12 (昭 18. 12) 691~696
 - 2) ガス分析用質量分析計とその応用(その1)記録式質量分析計の概要
神原豊三: 日立評論 **33** 10 (昭 26. 10) 885~890
 - 3) ガス分析用質量分析計とその応用(その2)
神原豊三: 日立評論 **33** 12 (昭 26. 12) 1067~1074
- 545.83** 微量定量分析
日立光電光度計によるタンゲステン中の微量モリブデンの定量
小林馨、長岡為行、松木健一: 日立評論 **34** 8 (昭 27. 8) 993~997
- 548.74** 電子放射による研究
電子廻析の応用
光石知国: 日立評論 **33** 11 (昭 26. 11) 953~959
- 620.174.225** 弾性係数測定
彎曲法による刷子の弾性率測定
一木利信: 日立評論 **34** 2 (昭 27. 2) 403~409
- 620.178.152** 押込式硬度測定
- 1) 表面硬さメータに就て
小坂誠市郎: 日立評論 **25** 12 (昭 17. 12) 749~756
 - 2) 新抜型 S.B.D. 鋼について
小柴定雄、九重常男: 日立評論 **34** 6 (昭 27. 6) 817~822
- 620.178.16** 磨耗試験
- 1) 超仕上面の磨耗(附、マイクロメータの寿命試験)
小坂誠市郎、俵卓郎: 日立評論 **26** 9 (昭 18. 9) 499~507
 - 2) 冷凍機用弁板材料に関する研究
角田善雄: 日立評論別冊 1号 (昭 27. 11) 61~67
 - 3) アミラン被覆電線の特性
山本三郎、大内末夫: 日立評論 **34** 12 (昭 27. 12) 1483~1487
- 620.178.162** 摩擦による磨耗試験
- 1) 電動起重機用メカニカルブレーキ摩擦試験
阿部哲義: 日立評論 **21** 5 (昭 13. 5) 381
 - 2) HDR炭素刷子試験器の理論
高橋広治: 日立評論 **23** 3 (昭 15. 3) 193
 - 3) 刷子の摩擦特性
一木利信: 日立評論 **34** 3 (昭 27. 3) 479~487
- 620.178.311.4+620.178.311.62** 材料の応力と振動減衰能の測定
振動吸収物質の弾性率及び減衰率測定の一方法
光石知国、河合麟次郎: 日立評論 **33** 5 (昭 26. 6) 423~426

- 620.178.7 衝撃荷重による強度試験
鍛造用型鋼に関する二三の基礎実験
小野健二、根本正、八重樫敏雄：日立評論 34 9
(昭 27. 9) 1143～1150
- 620.179.4 粘着性試験
有機接着剤の接着強度について
福村勉郎、河合鱗次郎：日立評論 34 10 (昭 27
10) 1225～1238
- 620.179.6 表面性状の試験
- 1) 高倍率の粗さメーター試報告作
小坂誠市郎：日立評論 24 12 (昭 16. 12) 541
 - 2) 鋳肌の粗さに就て(第1報)
根本明：日立評論 32 1 (昭 25. 1) 25～31
 - 3) ガラス面の精密加工法に関する研究(総合報告第
2報) ガラス面の粗さ測定法
久本方：日立評論 32 3 (昭 25. 3) 189～204
 - 4) 粗さ測定機
山田昇、藤原勝喜、栗原茂：日立評論 33 10 (昭
26. 10) 891～895
- 620.193.4 耐蝕性の試験
車輛用 13 Cr 鋼板の熔接並びに耐蝕性に関する
研究
小林年夫：日立評論 34 9 (昭 27. 9) 1107～1115
- 621-59.08 制動の測定
- 1) ケーブルカー工場内制動試験
森脇斌夫、多賀讓次、東島享：日立評論 32 12
(昭 25. 12) 982～989
 - 2) 六甲ケーブル展望車工場内制動試験
高森恒男、東島享：日立評論 34 9 (昭 27. 9)
1099～1106
- 621-755.08 運動質量の平衡の測定
携帯用回転平衡調整装置
今尾隆：日立評論 33 5 (昭 26. 6) 375～381
- 621.3.083.7 電氣的遠隔測定法
- 1) 位置指示計
村山茂：日立評論 8 6 (大 14. 6) 237
 - 2) 日立遠隔測定装置
好井良三：日立評論 18 7 (昭 10. 7) 445
 - 3) 衝流型搬送式遠隔測定装置
三木正一、磯崎薫 日立評論 24 5 (昭 16. 5) 199
 - 4) 日立搬送式遠隔測定装置
三木正一、川井晴雄：日立評論 34 7 (昭 27. 7)
847～853
- 621.317.3 電氣諸量の測定法
- 1) 変流器の過電流特性の測定
小川毅、大塚一政：日立評論 25 6 (昭 17. 6)
298～301
 - 2) Qの直視測定装置
中野義映：日立評論 30 3 (昭 23. 6) 93～97
 - 3) 真空管陰極絶縁物としてのアルミナの電氣的諸特
性
千秋英一：日立評論 34 7 (昭 27. 7) 893～901
 - 4) 中短波送信用新型五極管及びビーム四極管の陽極
電流特性
中原富士朗、内田淳美：日立評論 34 12 (昭 27.
12) 1407～1417
- 621.317.31 電流の測定
電車用電動機の起動電流の測定
井上昇：日立評論 10 3 (昭 2. 3) 167
- 621.317.311 直流の測定
Q型フィギュアメーター
(紹介)：日立評論 17 8 (昭 9. 8) 387
- 621.317.313 高周波電流の測定
- 1) 三相交流発電機の高周波試験
馬場桑夫：日立評論 1 4 (大 7. 6) 1
 - 2) 高周波試験
馬場桑夫：日立評論 1 6 (大 7. 8) 1
- 621.317.32 起電力・電位・電圧の測定
- 1) 直流電磁線輪の回路遮断に於ける電圧上昇試験
和島藤助：日立評論 2 9 (大 8. 9) 390
 - 2) 交流発電機電圧変動率測定に就て
鎌居大蔵：日立評論 4 3 (大 10. 3) 104
 - 3) 水銀整流器の電弧電圧測定法
久保俊彦：日立評論 18 10 (昭 10. 10) 560
 - 4) 高周波妨害電圧測定結果
山田太三郎、川井次雄、日原良造：日立評論 31
7 (昭 24. 12) 302～311
 - 5) 国鉄小千谷連絡送電線用
搬送保護継電装置の人工故障試験
川井晴雄：日立評論 34 12 (昭 27. 12) 1377～
1372
- 621.317.331 抵抗・導電率の測定
- 1) 高抵抗測定法に就て(その1)
和島藤助：日立評論 3 8 (大 9. 8) 177
 - 2) 高抵抗測定法に就て(その2)
和島藤助：日立評論 3 9 (大 9. 9) 212
 - 3) 高抵抗測定法に就て(その3)
和島藤助：日立評論 3 10 (大 9. 10) 268
 - 4) 鋼アルミ電車線の直流抵抗測定
大和和夫：日立評論 27 3 (昭 19. 3) 162～168