

# 広波長域光電管を用いたフィルタ光電光度計

## Photoelectric Filter Photometer Using Wide-range-sensitive Phototube

黒羽 逸平\*  
Ippei Kuroha

### 内容梗概

分光光電光度計は理想的な吸光分析装置であるが、日常の用途には操作の簡便なフィルタ光電光度計がなおよく用いられている。フィルタ光電光度計は一般に波長領域が可視域に限定され、また波長幅が広いと検出感度が低く、被検物質が制限される。この欠点を除くため 350~815m $\mu$  の波長範囲に感度をもつ広波長域光電管を用い、波長幅 5~10m $\mu$  の干渉フィルタを組合わせて新しい光電光度計を試作した。この光電光度計を用いて試料を実測した結果、近紫外域および近赤外域における定量の検出感度を大幅に上げ、波長の連続的選択についてフィルタ式の制約を多少受けるが、全般的に分光光電光度計の検出感度に近づけることができた。

### 〔I〕 緒言

光電光度計が有用な分析装置として広く研究用あるいは工業製造過程の品質管理に用いられるとともに、吸光分析法は引続いて進歩改善が行われ、ますます普遍的に利用されるようになってきた。分光光電光度計が用いられるようになってから単色光による理想的な吸光分析ができるようになり、また測定波長は可視域から紫外域および近赤外域に拡張され、これが標準の吸光分析装置になっている。しかしながら、日常の用途には操作の簡単なフィルタ光電光度計がなお有用であつて、その用途はきわめて広い。フィルタ光電光度計は構造と操作を簡便にするために、一般に波長領域が可視域に限定され、波長の連続選択ができず、また波長幅が広い。その結果検出感度が低く被検物がおのずから制限される。

フィルタ光電光度計の簡便さを保つたまま、性能を分光光電光度計に近づけることは現今の緊急な要求である。ここに紹介する広波長域光電管と干渉フィルタとを使用した光電光度計はこの要求を満足するものである。

### 〔II〕 吸光分析における波長および波長幅の選択<sup>(1)</sup>

吸光分析によつて溶液の濃度を定量する基本原理はつぎの Lambert-Beer の法則である。

$$-\log T = \epsilon_{\lambda} c d$$

ここに  $-\log T$  : 吸光度 ( $T$  : 透過率)

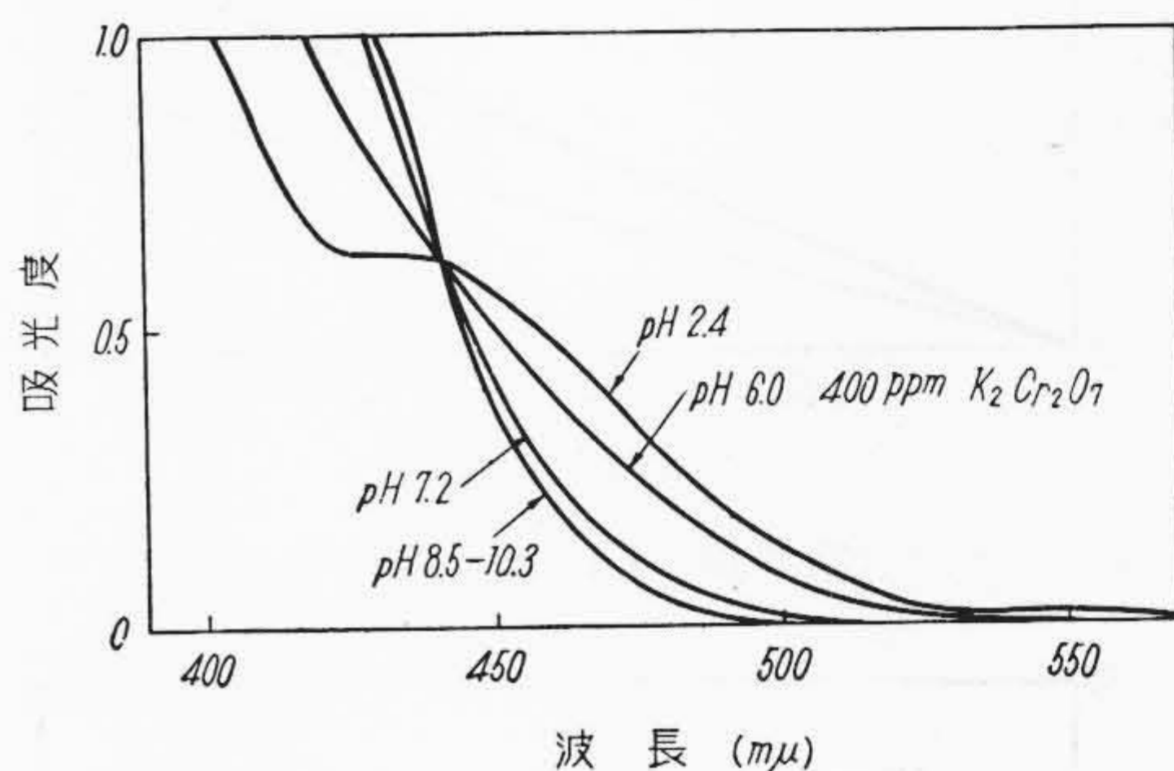
$\epsilon_{\lambda}$  : 吸光係数

$c$  : 溶液の濃度

$d$  : 溶液の厚み

すなわち光度計によつて吸光度  $-\log T$  を測定し、濃度  $c$  を算定する。ここに定数  $\epsilon_{\lambda}$  は溶液中の溶質によつて特有の波長特性をもち、 $\epsilon_{\lambda}$  が最大になる波長を選択して測定すれば最大の検出感度が得られる。一般には吸光分析

\* 日立製作所多賀工場

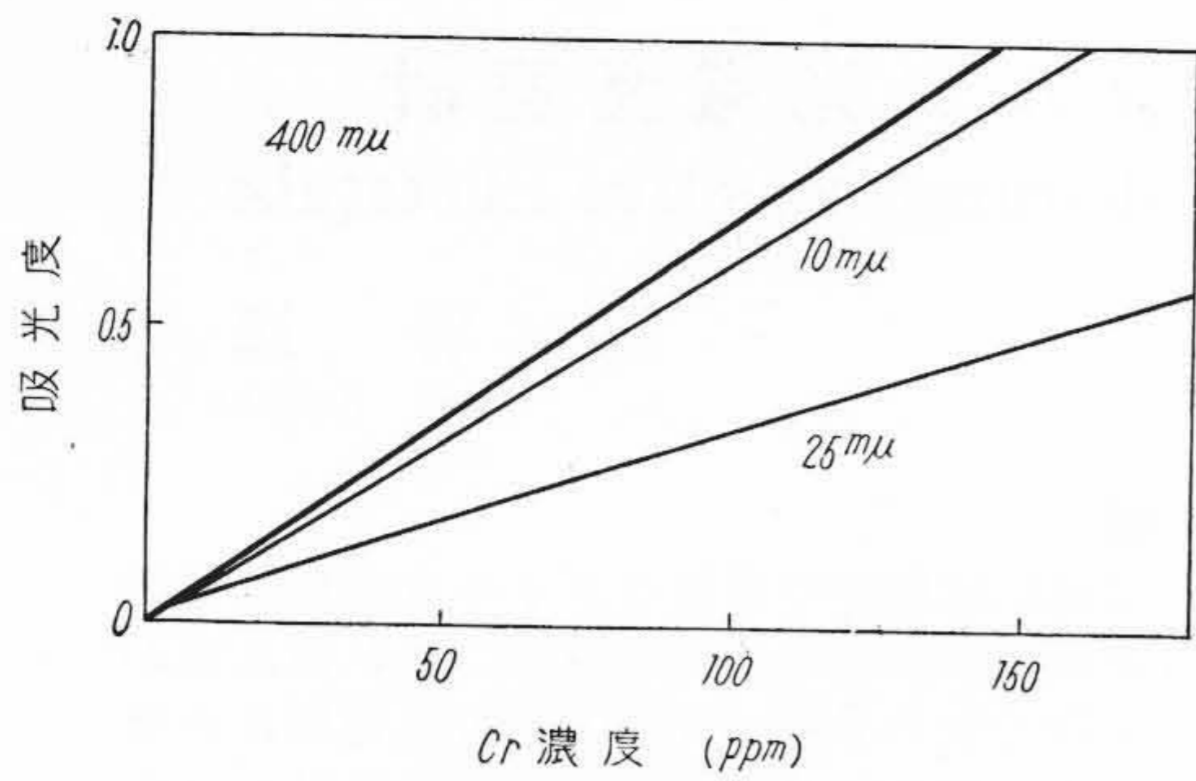


第1図 重クロム酸イオンの分光吸光度特性と pH との関係

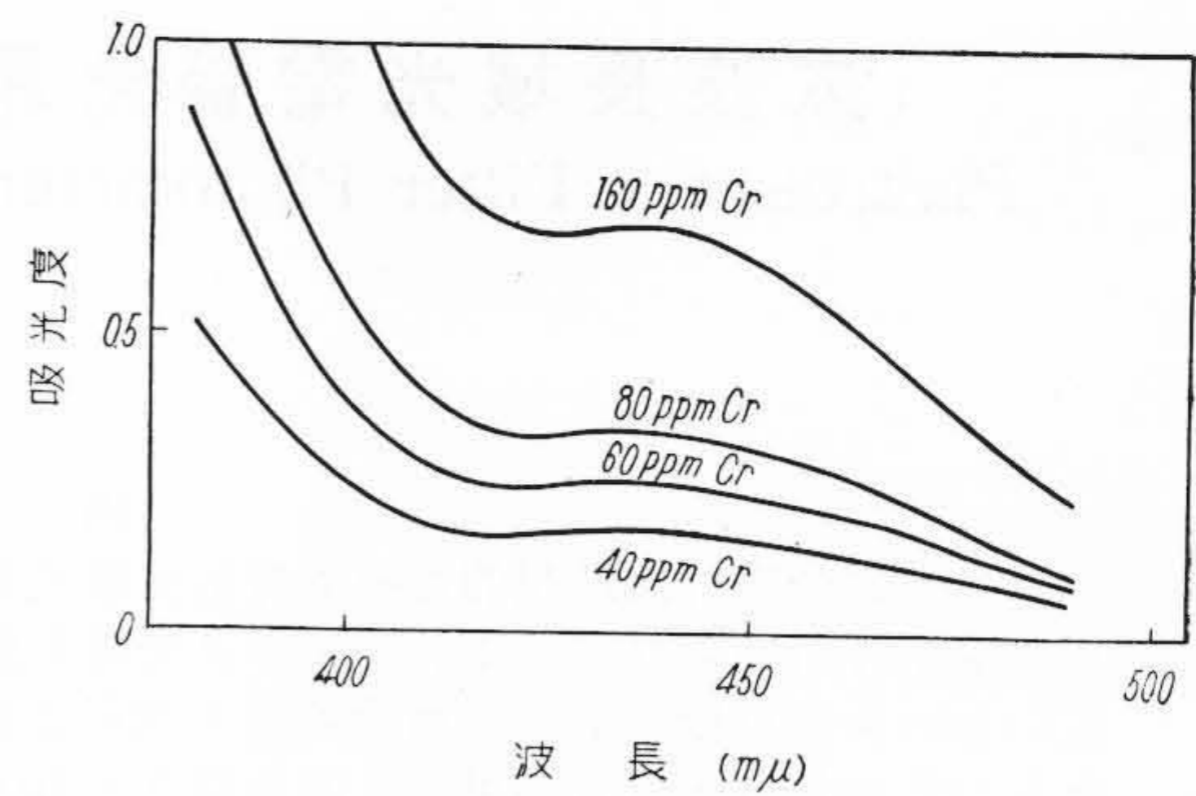
における波長には最大吸光係数をもつ波長を選択するが、測定値の安定性を考慮するとかならずしも最大吸収波長を用いることは適切でない場合がある。まず共存元素あるいは試薬の発色条件によつて影響のある波長を避けなければならない。また吸光係数が溶液の pH, 温度, 経過時間などによつて変化する物質は波長を適当に選ぶことにより変化を最小限に止めうる場合がある。第1図は pH の影響を受けない波長のある例として重クロム酸イオンの吸光係数を示す。

光電光度計の単色光はタングステン電球から発する連続スペクトルから狭い波長幅の波長を取出すのが目的であるから、単色光とみなしうるほど波長幅を狭くすると、光量はきわめて微弱となり、光量検知器によつて検出できなくなる。また前述のような波長選択の条件を満足するためには、近紫外または近赤外の波長を選択しなければならないため、光源の輝度あるいは検知器の感度が低くなることもある。

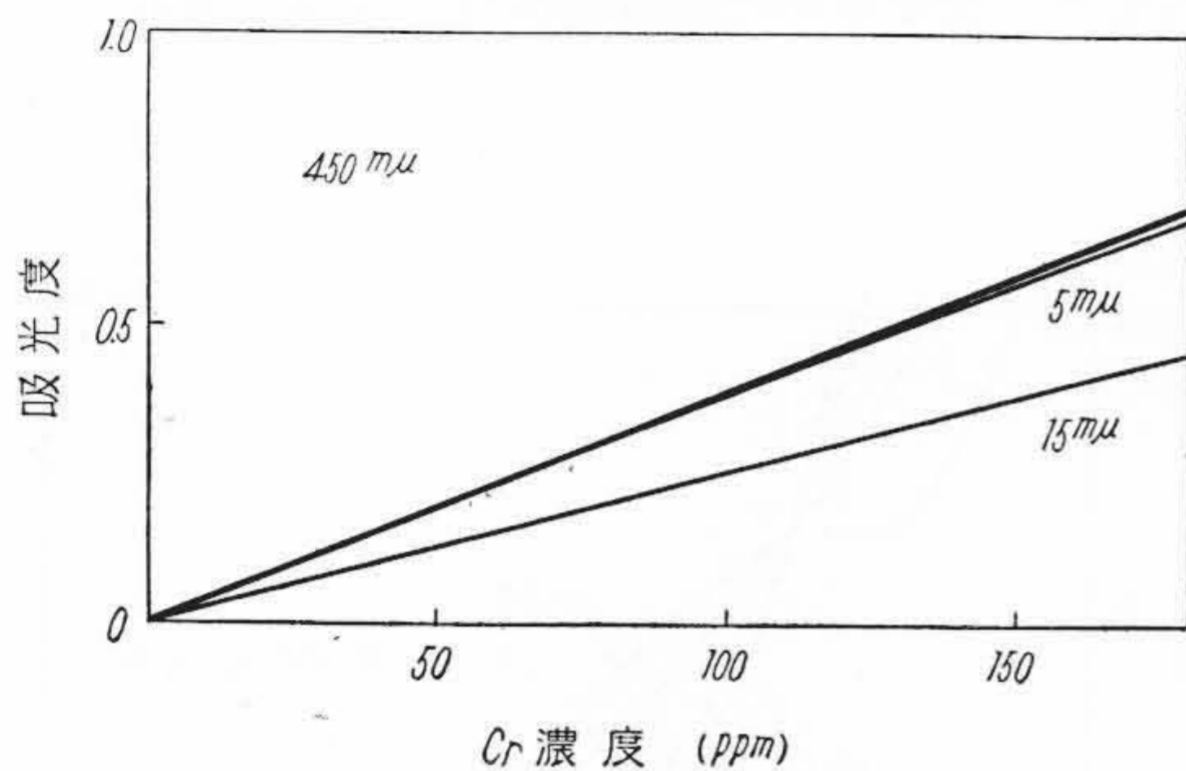
光電光度計の単色光を得るために用いるフィルタは一般に 30~60m $\mu$  の波長幅をもつたものを採用しているが、このため吸光係数は波長幅に対する平均値となつて、中心波長に対する厳密な意味の吸光係数と相異した値となるのが通例である。



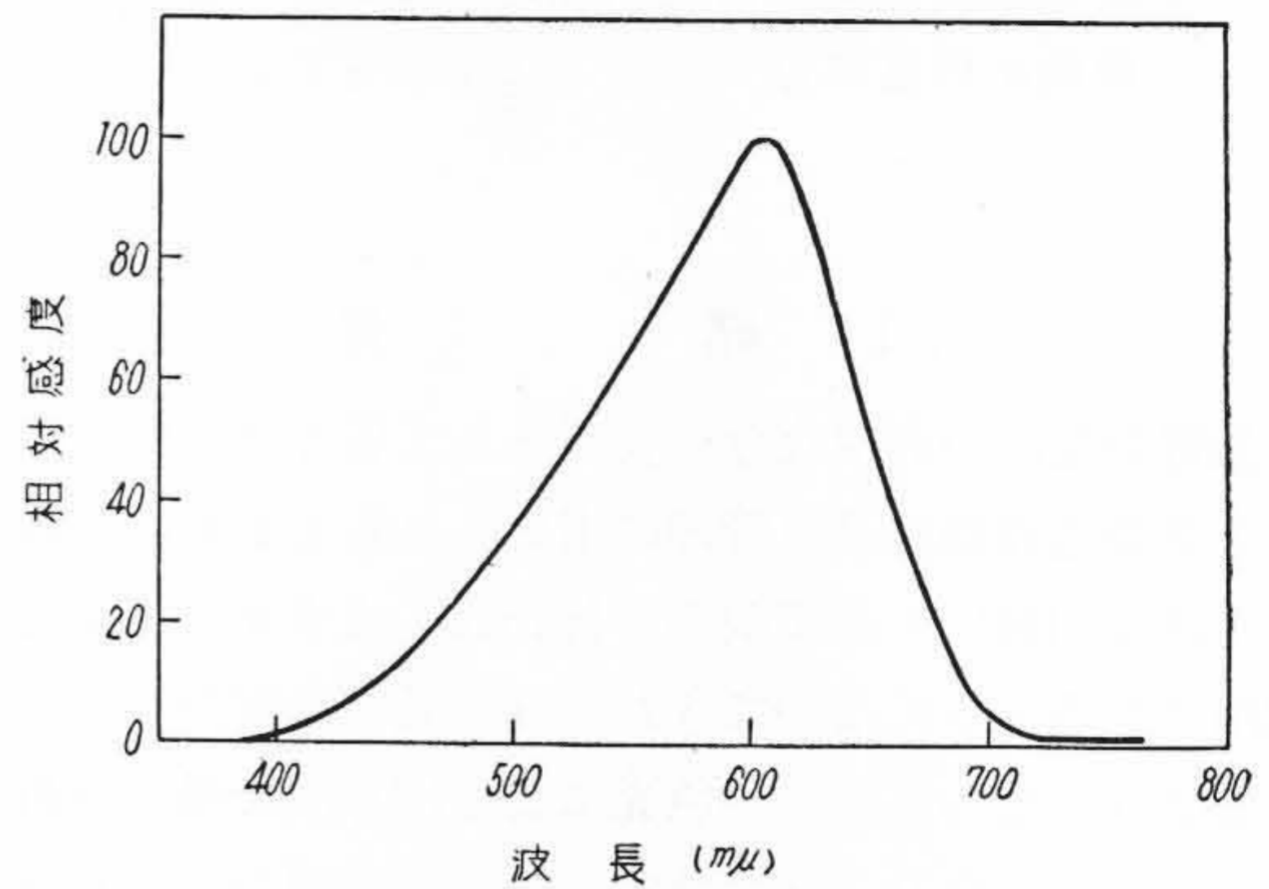
第2図 Cr 検量線



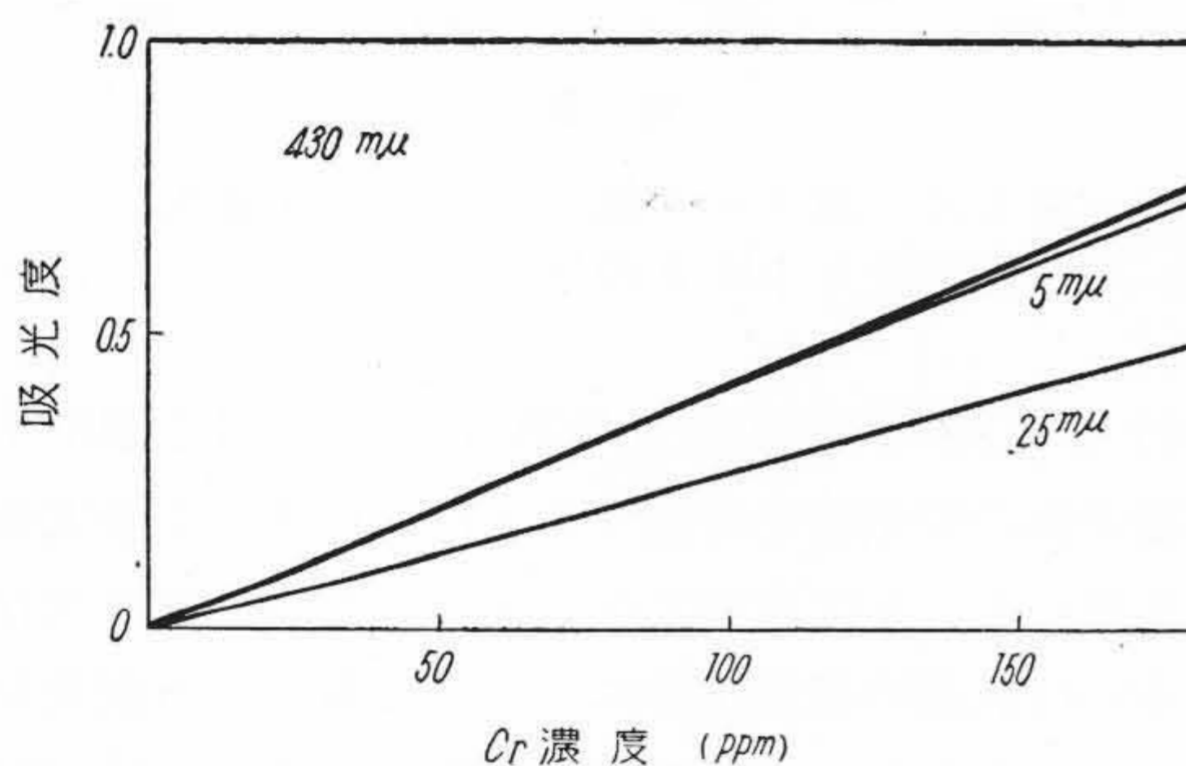
第5図 重クロム酸カリの分光吸光度特性



第3図 Cr 検量線



第6図 光電池の分光感度特性



第4図 Cr 検量線

第2, 3, 4図は波長幅5~10m $\mu$ と15~25m $\mu$ のフィルタを用いて重クロム酸カリ溶液の吸光度を測定した検量線である。図中太線で示したものはEPU-2型日立分光光度計で測定したもので理想的とみなしうる検量線である。重クロム酸カリは第5図のような吸収特性をもち、400m $\mu$ では吸光特性は極端に傾斜しているため25m $\mu$ のフィルタを用いた検量線は感度が下がるばかりでなく弯曲する。すなわち見かけ上の吸光係数が溶液の濃度によつて変化する。波長幅10m $\mu$ のものでは弯曲は認められない。430m $\mu$ および450m $\mu$ における検量線では5m $\mu$ の波長幅のものは実用上は理想的検量線にほぼ一致する。

### 〔III〕 光電光度計の性能改善方策

光電光度計が分光光度計に比して本質的に劣る点は前節に述べたように適切な任意の単一波長を選択すること

ができず、波長幅の広い数種の主波長をもつフィルタを用いるため、

(1) 測定条件や共存元素の影響を自由に避ける事がやや困難である。

(2) 検出感度が低下し検量線が弯曲しやすい。

ことである。フィルタ光度計でこの性能を改善するにはフィルタの波長幅を狭くし、多数の主波長のものを準備するとともに、広波長域にわたつて感度をもつ検知器を採用することに尽される。

広波長域において任意波長、任意波長幅のフィルタを得るには干渉フィルタがもつとも適切である。検知器としては一般に堰層光電池が用いられているが、光電池は第6図のように感度が可視域にのみ限定される。光電管の感度は光電池に比して低いが、内部抵抗が高いため、増幅に適しかえつて微量光量測定に用いられる。しかし一般に光電管は近紫外より近赤外にわたる感度をもつものはなく、2種の光電管を切換使用せねばならない欠点がある。日立中央研究所において試作完成した広波長域光電管<sup>(2)</sup>はアンチモン・セシウム酸化被膜と銀セシウム酸化被膜とを二層にすることによつて二種の光電管の特性をもたせて、前述の欠点を除いたものである。第7図の実線はこの広波長域光電管の相対感度特性を示す。

### 〔IV〕 FPW-3型日立光電光度計

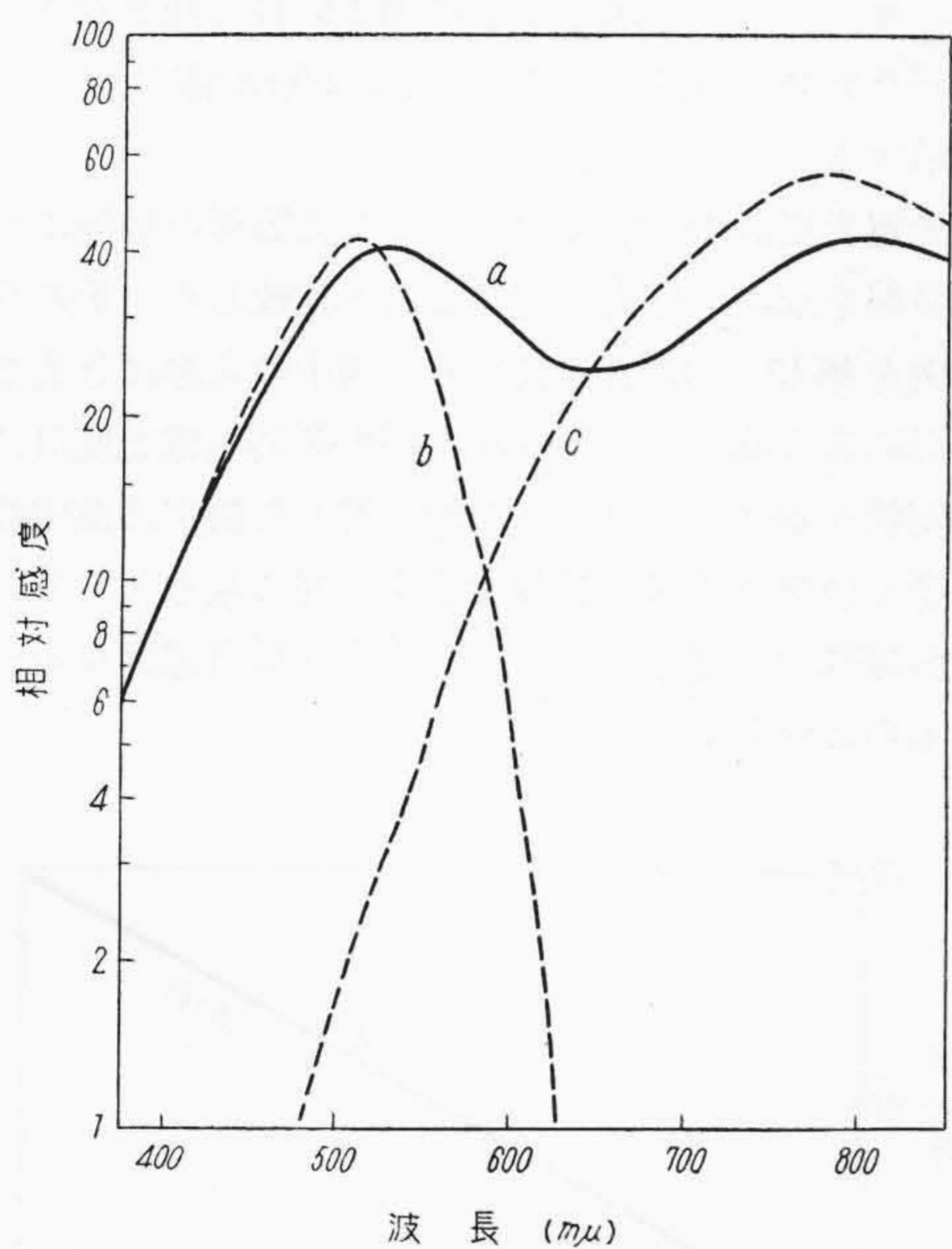
FPW-3型日立光電光度計は干渉フィルタと広波長域

光電管とを用いて上述のようなフィルタ光電光度計の欠点を改良したものである。第8図はその外観図、第9図は光学系統図を示す。

光源は5V30Aスポット電球を用い、コンデンサレンズによつて平行光線として、干渉フィルタ、セルを透過して光電管に投射する。有効光束はできるだけ小さく10mm円として平行光線のみを透過させるため、斜光線によつてセルを透過する光路長がセル層厚よりも伸びることがない。また有効光束が小さいため10×10mmの小型角セルを用いることができる。干渉フィルタは第10図および第1表に示す特性をもつ10枚組のものを用い、レボルバに装着して随時切換えることができる。セルは標準溶液および被検溶液用の2個を装着してレバーによつて切換える。標準溶液を透過したときの吸光度を0に

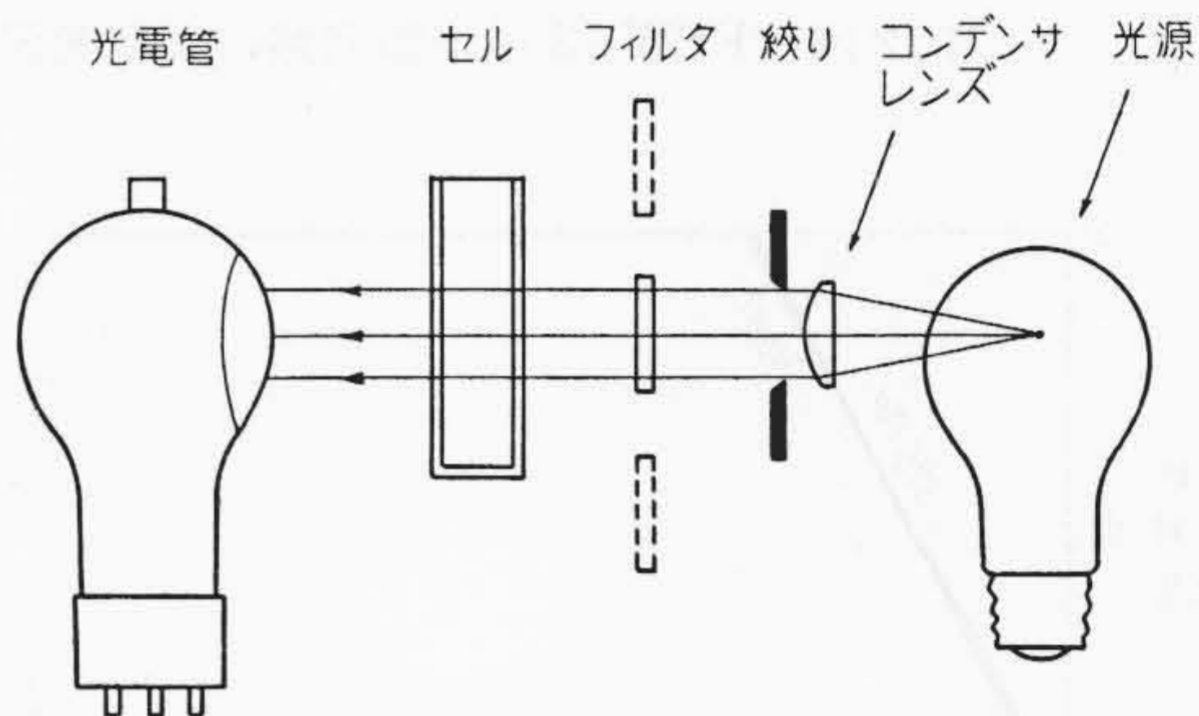
第1表 干渉フィルタ性能

フィルタ No.	主波長 (m $\mu$ )	透過率 (%)	波長幅 (m $\mu$ )
37	370	20以上	30以下
43	430	12以上	10以下
47	470	"	"
50	500	"	"
53	530	"	"
55	550	"	"
57	570	"	"
61	610	"	"
66	660	"	"
75	750	12以上	10以下

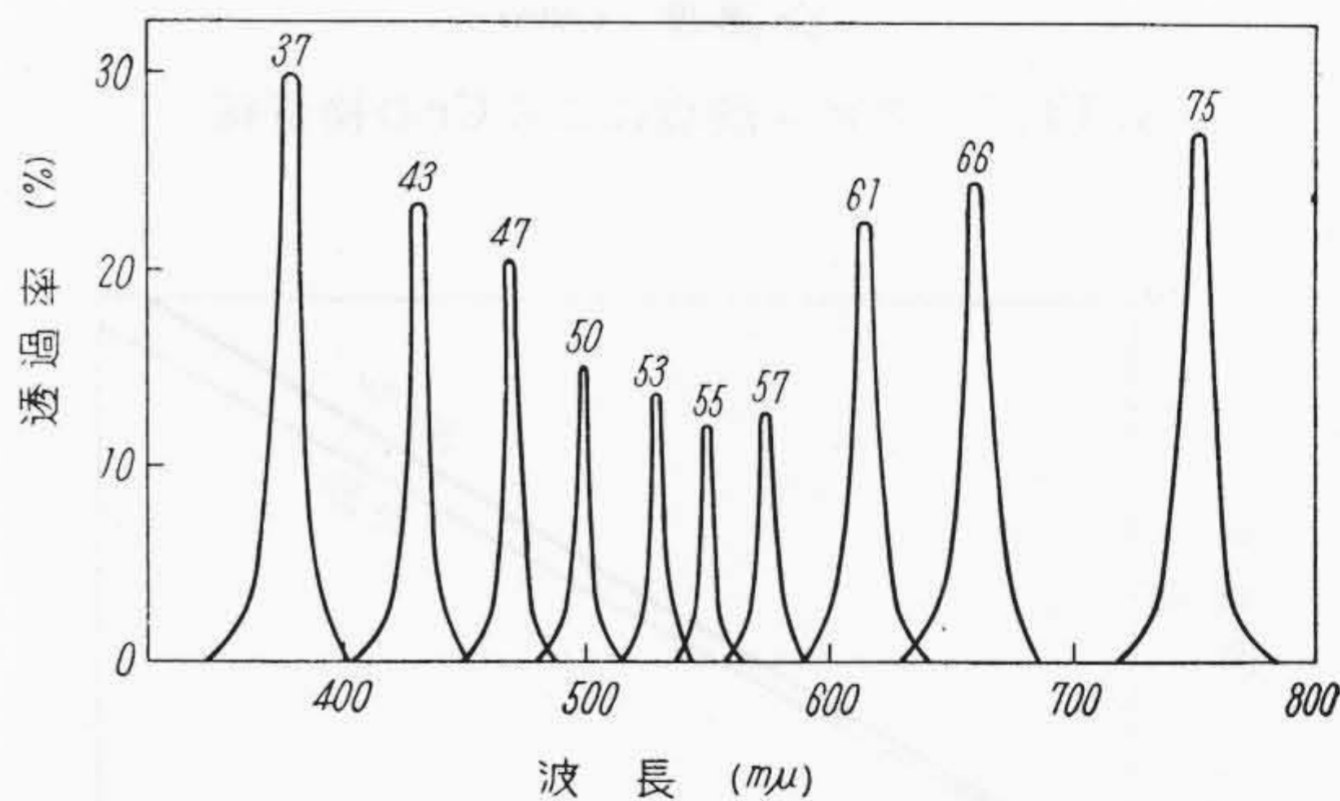


第7図 広波長域光電管の分光感度

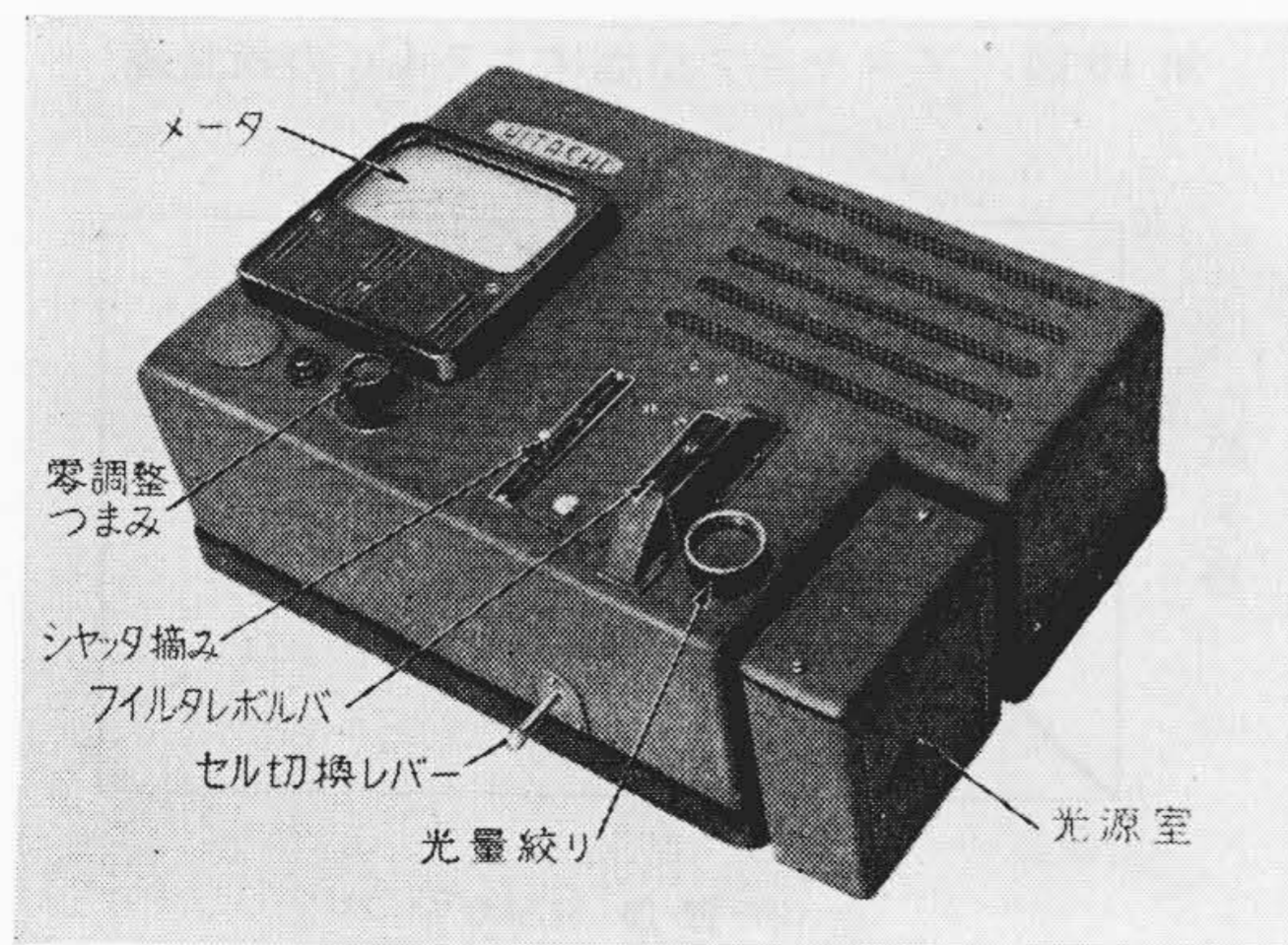
- a 広波長域光電管
- b アンチモンセシウム光電管
- c 銀セシウム光電管



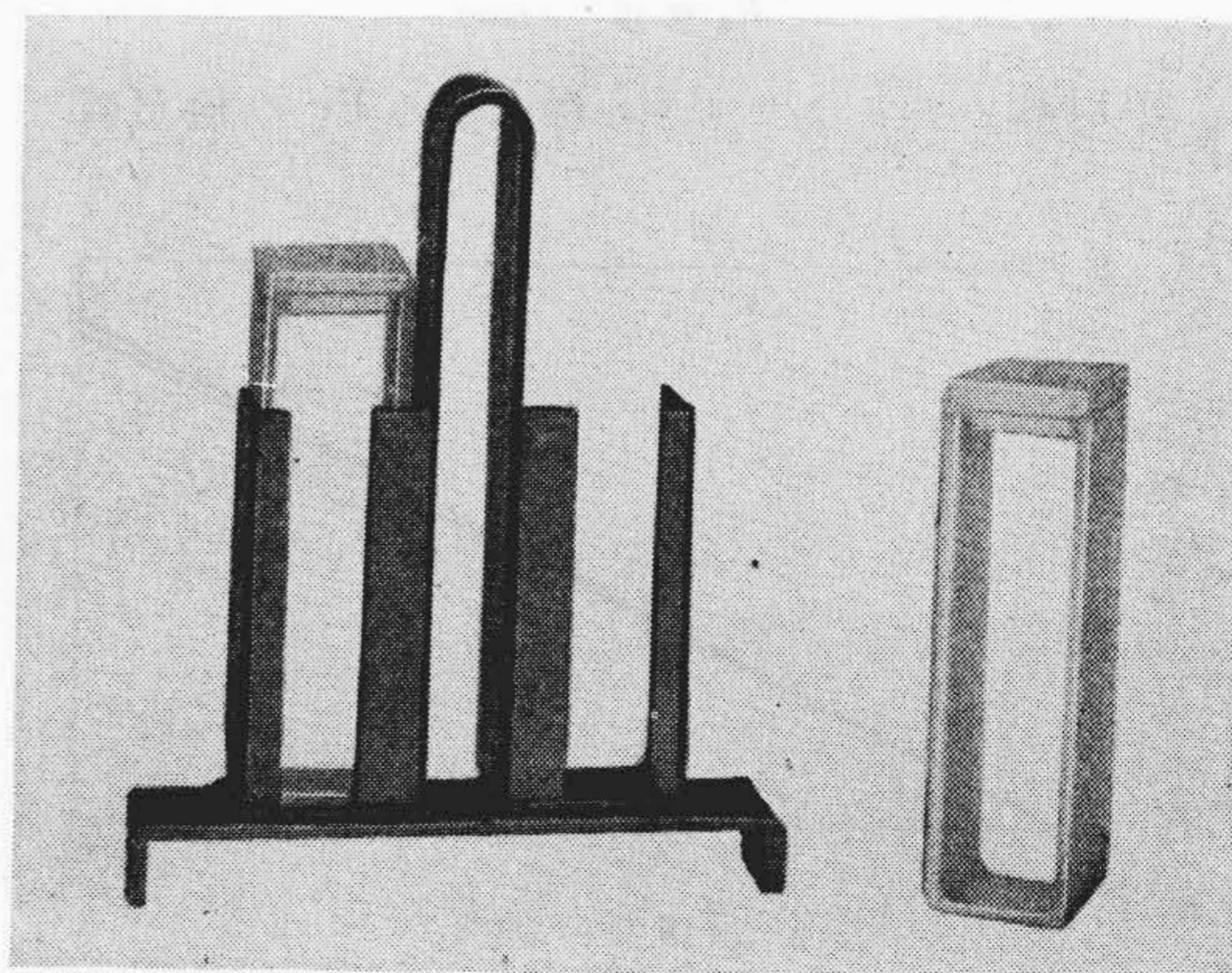
第9図 FPW-3の光学系統図



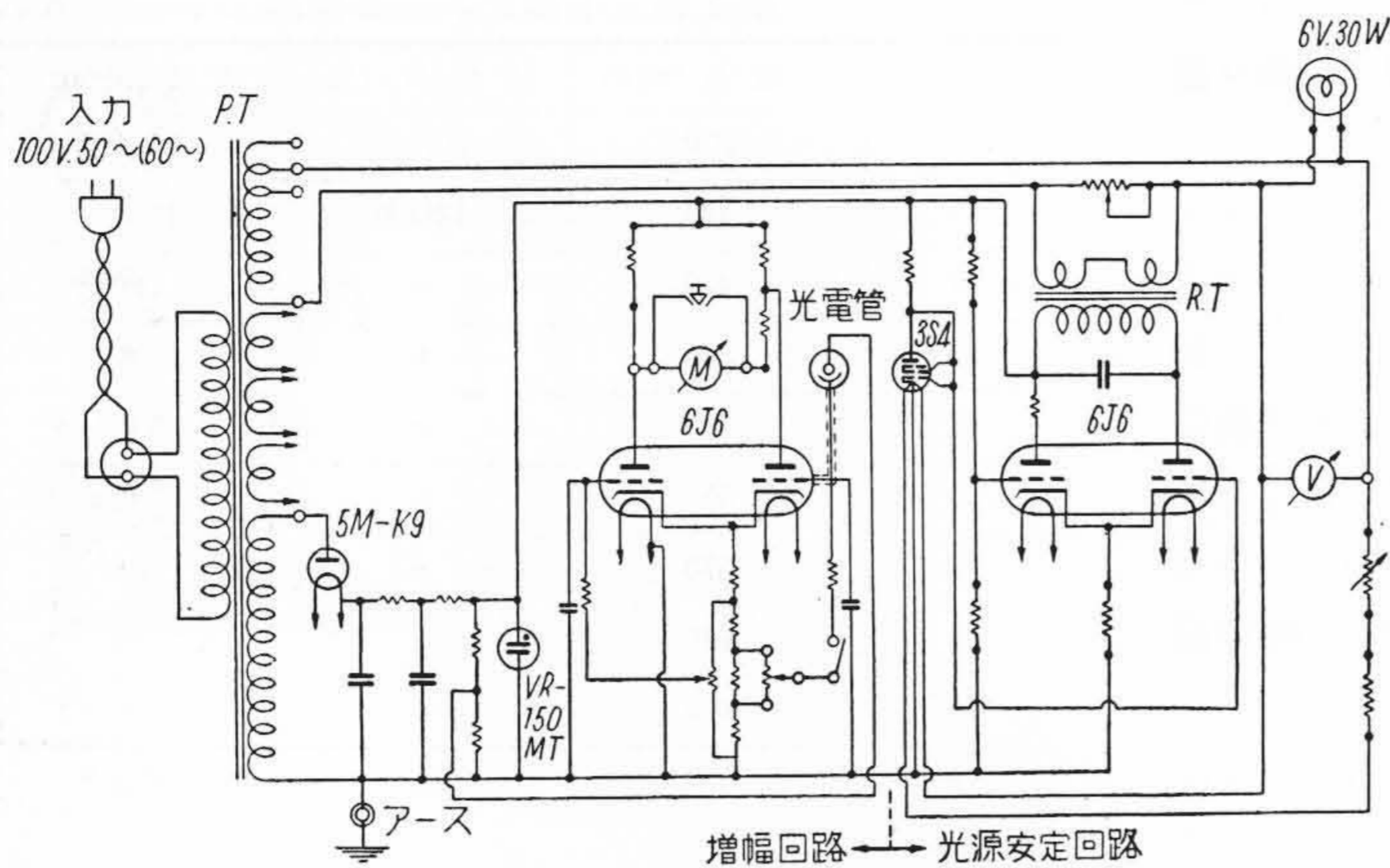
第10図 干渉フィルタの分光透過率特性



第8図 FPW-3型光電光度計



第11図 セルおよびホルダ

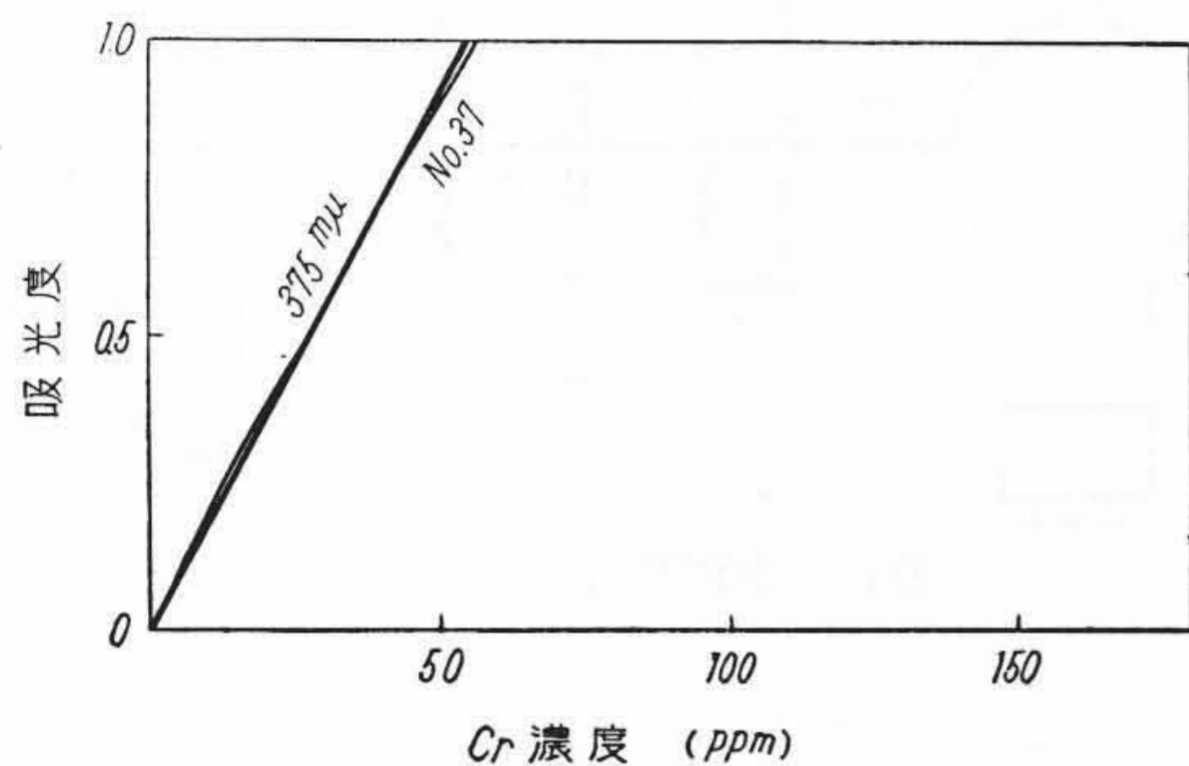


第 12 図 FPW - 3 の増幅回路および光源安定回路

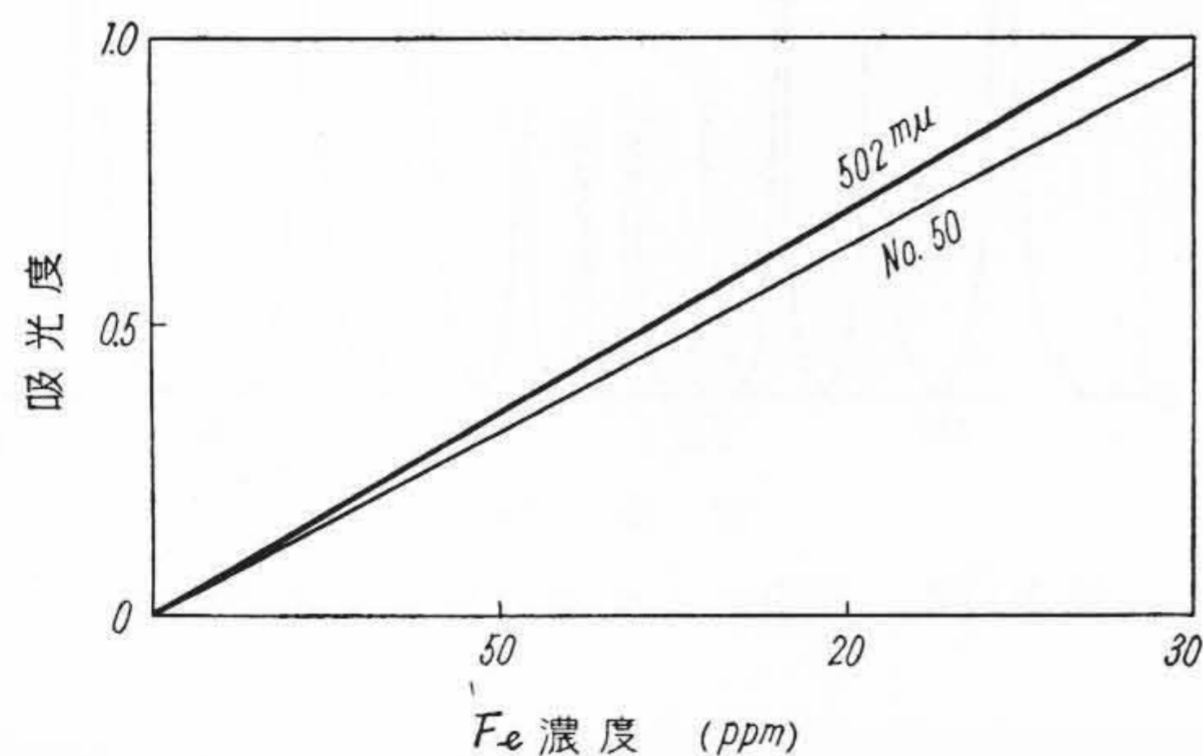
合わせるためには光量絞りによつて光量を調節し、そのまま被検溶液を切換えて光路に入れれば、メータによつて被検溶液の吸光度を直読することができる。吸光度の小さな溶液に対しては 20mm および 30mm の層厚のセルを用いて検出感度を上げることができる。第 11 図は 10mm セルおよびそのホルダを示す。

光源の電圧は第 12 図の右半に示す電子管回路によつて安定させているため、入力電圧および周波数の変動に対して十分に安定した指示を示す。また光電流は第 12 図の左半に示すように 6J6 双三極真空管を用いたバランス回路によつて増幅し、55 $\mu$ A 電流計によつて指示する。

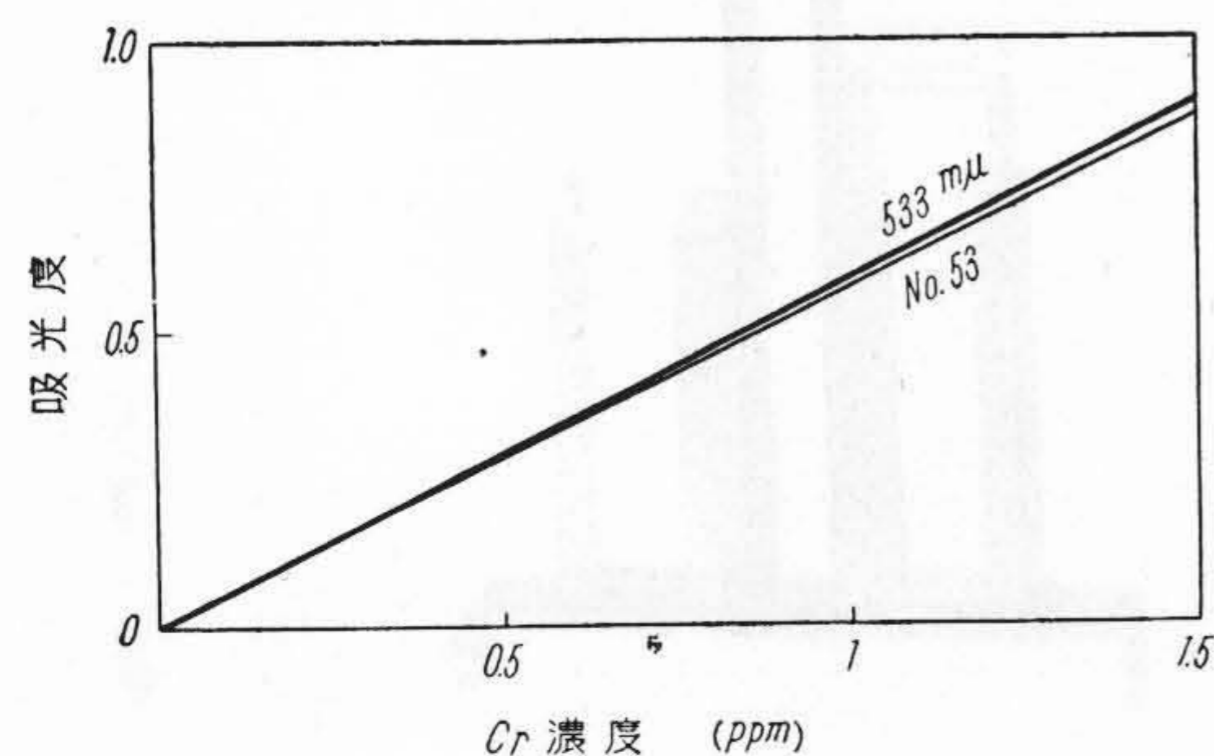
本光電光度計の性能を検討するため数種の溶液について検量線を求め、分光光電光度計と比較した。そのうちの数例を第 13 ~ 17 図に掲げる。図中の太線は分光光電光度計による測定値、細線は FPW-3 型光電光度計による測定値を示す。それぞれの線に附した数字は測定波長および干渉フィルタの番号を示す。図に見るとおり二つの検量線はよく近づいており、十分な検出感度をもっているものといえる。



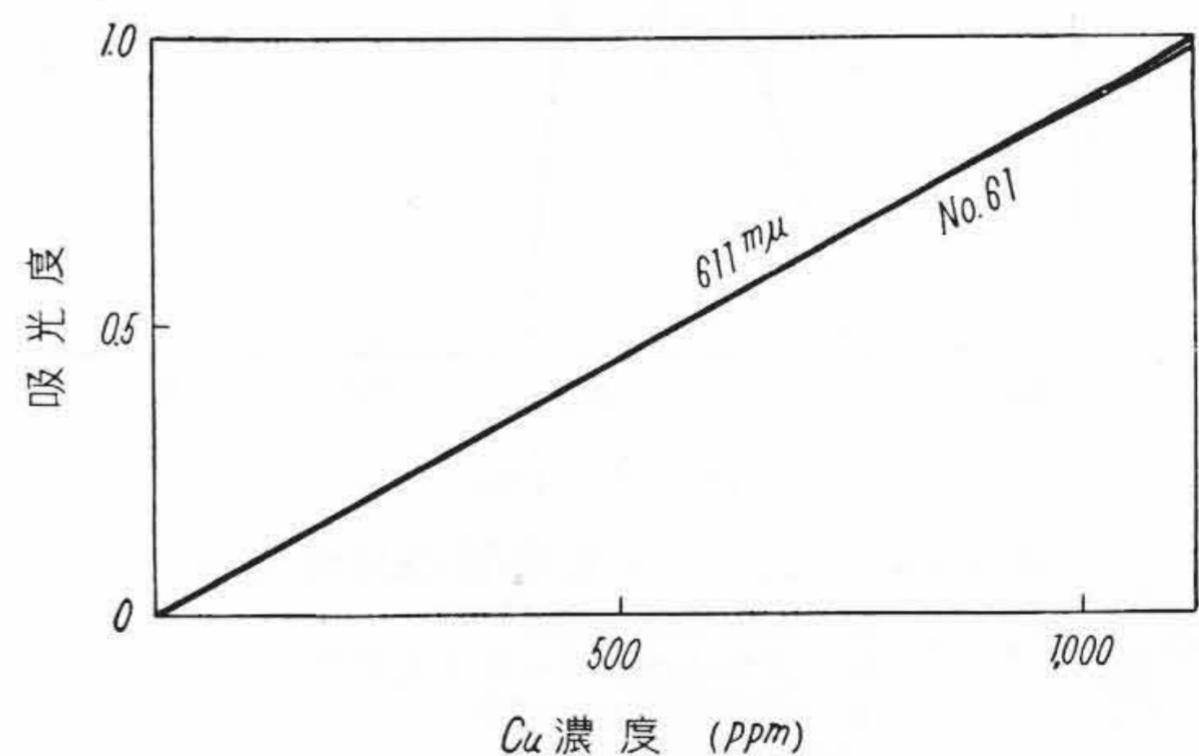
第 13 図 クロム酸塩による Cr の検量線



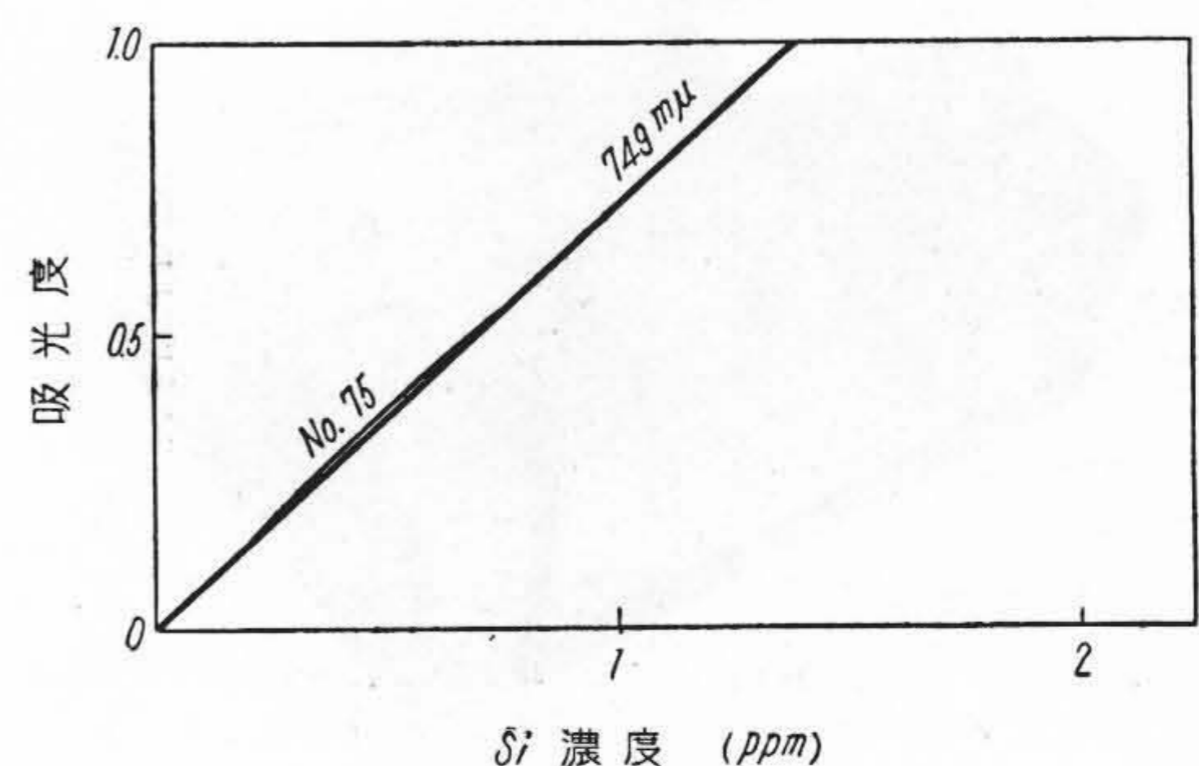
第 14 図 スルホサリチル酸による Fe の検量線



第 15 図 ジフェニルカルバジドによる Cr の検量線



第 16 図 アムモニア錯塩による Cu の検量線



第 17 図 モリブデン青による Si の検量線

第2表 FPW型日立光電光度計仕様表

測定波長域	350~815 m $\mu$
光源	白熱電灯 6V 30W
フィルタ	干渉フィルタ 10枚 (370, 430, 470, 500, 530, 550, 570, 610, 660, 750m $\mu$ )
光電方式	広波長域光電管
読取方式	直読式透過率および吸光度二重目盛 1分画 1%
吸収セル	層厚 10mm 容量 4cc
消費電力	A.C. 100V, 50~60~60W
寸法	470×300×170(高)mm
重量	20kg

FPW-3型日立光電光度計は(1)波長範囲の広いフィルタを備え、(2)その色は単色性のよいフィルタであり、(3)そのためにくる光量の減少を光電度と増幅器によつて補い、(4)しかも光電管は二本の切換えを必要としない広波長域光電管をただ一本だけ用いたもので、性能の高いことと取扱い簡便なことが大きな特長であり、フィルタ式光電計の理想とするところにもつとも近いものであろう。またこの種のもは国内はもちろん先進国にも見られないものである。その仕様は第2表のとおりである。

〔V〕 結 言

吸光分析法の応用分野が拡張され、近紫外、近赤外における吸光分析が工業製造過程における品質管理に用いられる機会が多くなつた。このような目的のためには、



従来のフィルタ光電光度計のもつ操作の簡便さを維持したまま分光光電光度計の性能に近づけることが要求される。日立製作所独創の広波長域光電管を検知器に用いて切換操作の手数をはぶき、波長幅の狭い干渉フィルタを単色器としたFPW-3型日立光電光度計はほぼこの目的を満すものといふことができる。

本光度計の完成には日立製作所中央研究所の援助に負うところが多かつた。ここに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) 篠田：日立評論 別冊 10, 65 (昭30-8)
- (2) 菅原：日立評論 38, 347 (昭31-2)

日 立

Vol. 19 No. 7

目 次

- ◎工芸と電化
- ◎日本最大のディーゼル電気機関車
- ◎電気のメモ
- ◎換気と衛生
- ◎電気器具の上手な使い方(座談会)
- ◎わが家の調理室
- ◎私のデザインノート
- ◎ビルとポンプ

誌代 1冊 ¥60 (〒12)

発行所 日立評論社  
東京都千代田区丸の内1丁目4番地  
振替口座東京 71824番

取次店 株式会社オーム社書店  
東京都千代田区神田錦町3の1  
振替口座東京 20018番

日立造船技報

Vol. 18 No. 2

目 次

- ◎隔壁構造の強度
- ◎流電陽極による防食法の研究
- ◎小形艦艇用ウインドラスの軽量化および非磁性化について
- ◎ディーゼル機関のクランク軸の強度に関する研究
- ◎特殊型給排気用通風筒および機動用通風筒の性能に関する研究
- ◎T-2タンカー“スタンバック・シドニー号”の貨物油倉内船殻構造の取替えについて

~~~~~

本誌につきましての御照会は下記発行所へ御願致します。

日立造船株式会社技術研究所  
大阪市此花区桜島北之町60

日立製作所社員社外講演一覽

(昭和32年5月受付分)

| 講演月日     | 主催                        | 演題                                          | 所属    | 講演者          |
|----------|---------------------------|---------------------------------------------|-------|--------------|
| 5. 29    | 日刊工業新聞社                   | 電気集塵器の特性                                    | 日立工場  | 橋本清隆         |
| 7. 17    | 学術振興会                     | 鍛造肌に及ぼす微量 <i>Bi</i> の影響について                 | 日立工場  | 渡辺準平         |
| 9. 7~9   | 日本学術会議力学研究連結委員会           | 防振ゴムの剪断疲労について                               | 笠戸工場  | 齋田信幸<br>平塚幸哉 |
| 8. 24~26 | 全国選炭大会                    | 選炭作業に活用されるブレードレスポンプ                         | 亀有工場  | 寺田進          |
| 6. 21    | 日本機械学会                    | 多種少量生産への I. B. M の適用                        | 亀有工場  | 麻生武          |
| 5. 22    | 日刊工業新聞社                   | 熱処理技術問題点                                    | 亀有工場  | 割石宮市         |
| 5. 21    | 日本機械学会                    | 荷役および運搬機械の種類とその特長                           | 亀有工場  | 赤木進          |
| 5. 23    | 農林省農地局                    | 整備の基準 (要すれば日立の実情を含めて)                       | 亀有工場  | 稲葉英二         |
| 7. 5     | 日刊工業新聞社                   | 多種少量生産工場における標準原価の立て方                        | 亀有工場  | 麻生武          |
| 5. 23    | 農林省                       | (イ) ショベルの構造, 性能 (ロ) ショベル最近の傾向 (構造, 性能などの点で) | 亀有工場  | 阿部哲義         |
| 6. 8     | 日本機械学会                    | 化学工場用圧縮機の構造                                 | 川崎工場  | 寺田勇夫         |
| 5. 30    | 日本機械学会                    | ラビリンス型圧縮機の性能について                            | 川崎工場  | 大谷巖          |
| 5. 27    | 質量分析研究会                   | 日立 RMU~5 型質量分析計について                         | 多賀工場  | 野田保          |
| 6. 4     | 神奈川県商工指導所                 | わが社の工程管理                                    | 戸塚工場  | 小林季八         |
| 6. 1     | 高分子学会                     | 接着剤に関する基礎的研究 (ノボラック樹脂の接着特性)                 | 中央研究所 | 福村勉朗         |
| 5. 31    | 質量分析研究会                   | 質量分析計による炭化水素の研究                             | 中央研究所 | 岡本潤一         |
| 5. 27    | 質量分析研究会                   | RMU~5 型質量分析計について                            | 中央研究所 | 岡本潤一         |
| 5. 21    | 自動制御研究会                   | パラメータを座標軸とする自動制御系の図式安定判別法 (I)               | 中央研究所 | 沼倉俊郎         |
| 5. 10    | 日本電気協会                    | 積算電力計の軸受磨耗について                              | 中央研究所 | 和島常隆         |
| 5. 18    | 学術振興会議                    | 腐蝕の研究 (第9報) 中研報告第1511号)                     | 中央研究所 | 北川公人         |
| 7. 27~28 | 日本分析化学会                   | 酸化物固溶体中の成分分析方法について                          | 中央研究所 | 北川公人<br>相本吉人 |
| 7. 11    | 日本化学会<br>電気化学協会<br>日本金属学会 | 腐蝕に対する流速の影響 (第3報)                           | 中央研究所 | 杼窪一郎<br>北川公  |
| 6. 中旬    | 日本化学会<br>電気化学協会<br>日本金属学会 | 蛍光放電灯について                                   | 中央研究所 | 中村純之助        |
| 6. 18    | 自動制御研究会                   | パラメーターを座標軸とする自動制御系の図式安定判別法 (II)             | 中央研究所 | 沼倉俊郎<br>三浦武雄 |
| 4. 26    | 日科技連                      | 設備計算のあらまし                                   | 本社    | 村川武雄         |
| 5. 16    | 日本能率協会                    | 統制的手法による在庫品管理                               | 本社    | 加藤正男         |
| 5. 24    | 日鉄鋳業 KK                   | 設備計算のあらまし                                   | 本社    | 村川武雄         |

Vol. 39

日立評論

No. 8

- ◎最近における水車调速機の諸問題 (その2)
- ◎ポンプタービン
- ◎日立KE型界磁喪失継電器
- ◎ $\gamma$ 線液面計
- ◎ロープの多層巻きにより巻胴が受ける外圧
- ◎トランスファマシンのオイルブレーキ生産合理化に対する経済的考察
- ◎運輸省技術研究所納日立低速度型アナログ計算機

- ◎継電器磁気特性測定装置
- ◎電子管特性の検討に対する実験計画法の応用
- ◎防震ゴムの剪断疲労について (第3報)
- ◎各種電力ケーブルの短絡電流
- ◎鋳鉄の黒鉛組織に及ぼすガスの影響
- ◎CO<sub>2</sub>プロセス用粘結剤の研究
- ◎炭素綱の球取仕処理について

発行所 日立評論社 東京都千代田区丸の内1丁目4番地 振替口座東京 71824 番  
 取次店 株式会社オーム社書店 東京都千代田区神田錦町3丁目1番地 振替口座東京 20018 番