

# 日立 EPS-3T 形自記分光光度計による二、三の応用例

## Hitachi Model EPS-3T Spectrophotometer and Its Application Results

小 森 律 夫\* 須 藤 健 吾\*  
 Ritsuo Komori Kengo Sudô  
 青 木 哲\* 赤 松 貫 之\*\*  
 Satoshi Aoki Kanji Akamatsu

### 要 旨

近年分析化学界における吸光光度分析は、目ざましい普及を遂げ各分野できわめて重要な役割を占めるに至った。これは各種の光度計の性能が向上し、測定値の再現、個人誤差の低減、検出感度の向上などによるところが大きい。

現在では、実験室にとどまらず、広く産業界の品質管理や臨床医学方面にまで応用されている。

われわれは、自記分光光度計を製作し始めてから約10年になるが、この実績を採り入れ、日立 EPS-3T 形自記分光光度計を完成した。その特長は

- (1) 波長目盛が等間隔 (波長リニア方式) である。
- (2) 測光方式を変えたため、特に高濃度物質の測定が有利となった。
- (3) 回路を、すべてトランジスタ化した。

ことである。本報告は、その機能、応用例などについて述べる。

### 1. 緒 言

機器分析法を除外しては、現代分析化学は成立しないといえる現状にある。これは世界的な傾向と思われる。特に吸光光度分析は主要な地位を占めている。光電装置の未開発な段階では、視覚に頼る一時期があったが、近年の光電管および光学部品の発達に伴い高度な客観性を得るに至った。

一方使用者側から見た自記分光光度計に対する要望は、年々きびしさを加えている。その内容はきわめて多方面にわたるが、二、三の具体例で示すと

- (1) 高濃度溶液の測定
- (2) 高濃度溶液における差スペクトル
- (3) 混濁液の測定および混濁液中の物質の吸収スペクトル
- (4) 分析操作の単一化

などがある。

これらはいずれも、優秀な分光器および高性能電気系を必要としている。(1)は、近年有機化学の分野においての要望であり、吸光度4~6程度の原液のまま測定したい場合が多い。

(2)は、高濃度溶液中の他成分、高濃度の標準溶液に対する、同種溶液の濃度差の測定などである。(3)は、混濁液中の物質の吸収スペクトル、たとえば血液中のヘモグロビンや、マイクロゾーム中のチトクロームCなどの測定がそれである。

(4)は検量線の拡張、拡大である。これは近年の分析対象の多量化、品質管理の問題であり、成分量の変動が大きい場合である。

従来、吸光光度分析では、試料はかり取り量を変えて操作し、濃度を決定しているが、このように分析操作がめんどうであり、また試料再製の段階的な稀釈作業などに遭遇する場合が多い。

分析操作を単一化すれば、当然吸光度は、低濃度から高濃度におたる。この場合検量線が延長または拡大されておれば、変動量の大きな物質でも一括測定が可能であろう。

本報告では、日立 EPS-3T 形自記分光光度計を使用した応用例を述べるが、混濁試料および高濃度試料の実測分析例については、後日報告する。

### 2. 装置の概要

#### 2.1 原 理

日立 EPS-3T 形自記分光光度計は、吸光光度分析の分野で、遠紫外域から近赤外域 (185~2,500 m $\mu$ ) にわたる波長域が守備範囲である。その測定原理は Double Beam, 電気的零位法によっている。波長送りによって、分光透過率または吸光度を記録するものである。

光源からでた光は分光器により単色光となり、出射スリットから出た単色光は交照室の回転半円鏡によって、試料側、標準側を交互に通じ、検知器で光信号に変換され、それぞれの増幅器により増幅されて、その比が自動的に記録される。機能図を図1に、光学系統を図2に示す。

#### 2.2 機 能

日立 EPS-3T 形自記分光光度計の外観および操作つまみ類を図3に示す。

操作つまみは前面にまとめられ、操作性が良く、起動に対しては

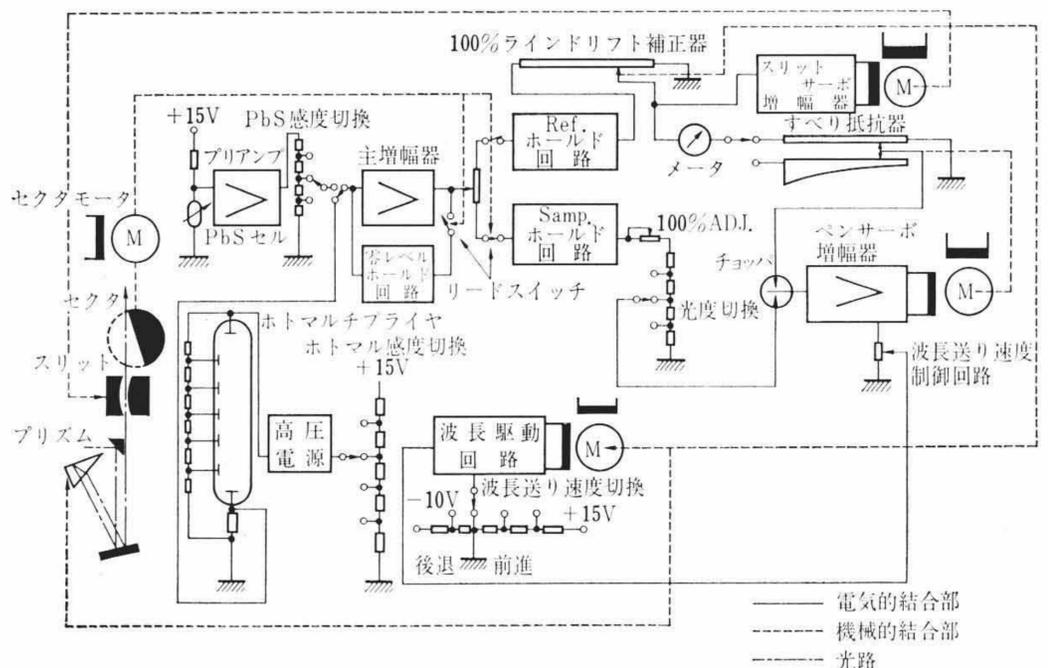


図1 機能系統図

\* 日立製作所那珂工場

\*\* 日立製作所那珂工場 工博

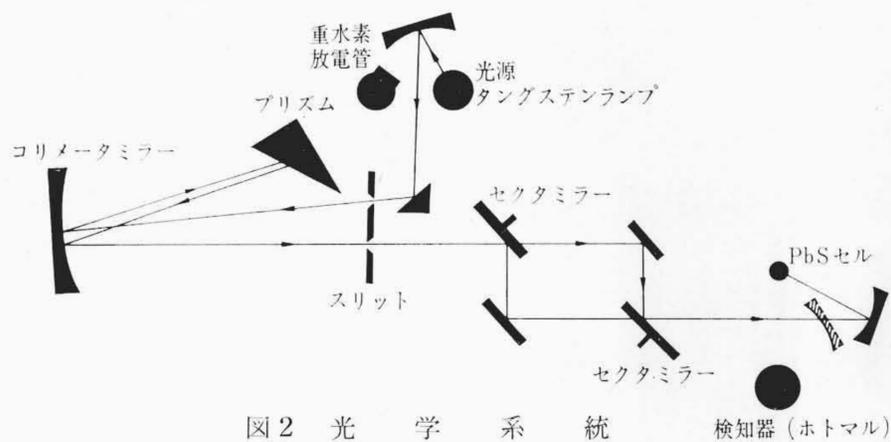


図2 光学系統

すべて one touch 方式が採用されている。全トランジスタ化によってスイッチを投入すれば、ただちに使用できる。また紫外域の光源に使用している重水素放電管の点灯も、光源選択用ミラーの切換と点灯回路が連動されている。

波長領域は、遠紫外、紫外、可視、近赤外域に4分されて、そのチャートは、それぞれの波長域用のほかに波長記入のないチャートが用意され、それぞれの波長域間の連結、部分記録に便利である。

検知器は、波長  $650\text{ m}\mu$  で二次電子増倍管から PbS 光電導セルに切換えて使用される。スケールは透過率用として5個、吸光度用として4個、エネルギー測定用(炎光、蛍光、その他)として1個合計10個を備えている。また波長スケールの拡大、縮小および波長送り速度変換(6段階)がある。

### 3. 特長および応用測定例

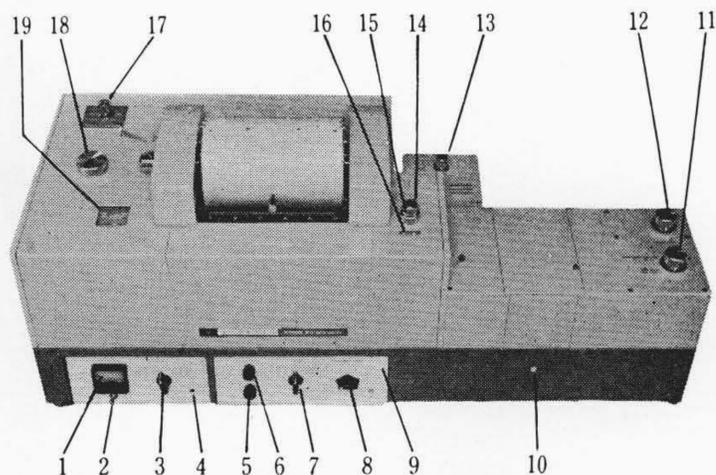
#### 3.1 波長等間隔

日立 EPS-3T 形自記分光光度計では、波長等間隔方式が採用されている。これは文献発表、照合などのときにきわめて便利なものである。しかしそれ以外にも、利点がある。

紫外、可視域では、一般に全波長域の測定を必要としない場合が多く、せいぜい  $100\text{ m}\mu$  の波長範囲にわたって測定すれば事足りる場合が多い。また検量線作製および試料測定の場合は、目的とする波長付近のみ記録する場合がある。可視域で例をとると、 $340\sim 700\text{ m}\mu$  であるから、少なくとも4個のスペクトルを1枚のチャートに分割記録することが可能である。

分散リニアの分光光度計では、一つの記録に1枚のチャートを必要とするが、EPS-3T 形は波長リニアであるから単にチャート上の記録位置をずらせばよい。

また紫外域と可視域の接点にある部分を連結したい場合には、各領域とも等間隔であるから連結記録ができる。図4,5はその例である。分散リニアの分光光度計では、おのおの1枚のチャートが必要



- |                  |                    |
|------------------|--------------------|
| 1 REF OUTPUT メータ | 11 検知器切換つまみ        |
| 2 動作 S W         | 12 PbS感度(増幅度)切換つまみ |
| 3 光度切換 SW        | 13 光源切換つまみ         |
| 4 増幅器 I シヤン      | 14 スリットつまみ         |
| 5 ペン 0% ADJ.     | 15 スリットロックつまみ      |
| 6 ペン100% ADJ.    | 16 スリット目盛板         |
| 7 送り速度切換 SW.     | 17 波長軸伸縮切換つまみ      |
| 8 ホトマル感度切換 SW.   | 18 波長つまみ           |
| 9 増幅器 II シヤン     | 19 波長目盛板           |
| 10 ミラー室乾燥剤点検窓    |                    |

図3 操作つまみ説明図

であるうえ、連結記録は不可能である。

また0~200% 透過率スケールとスケール縮小とをあわせ用いて、1枚のチャートに、遠紫外から近赤外域まで全領域の記録も可能である。図6はその例を示したものである。

#### 3.2 重水素放電管

従来の分光光度計の紫外域用光源は、水素放電管であったが、この装置では、重水素放電管を採用しエネルギーを倍増した。このため、スリット幅が狭くなり、したがって分解能は約2倍に達する。図7は、重水素放電管を使用したときのベンゼン蒸気の吸収スペクトル、図8は水素放電管を使用したときの同じベンゼン蒸気の吸収スペクトルの記録である。○印を付した位置における吸収を比較するとわかるように、重水素放電管のエネルギーが、水素放電管よりも高いために、分解能が高まっている効果を明瞭に認めることができる。また水素放電管には、エネルギーの経時変化が見られるが、重水素放電管では長時間使用しても、エネルギーの低下は少ない。

#### 3.3 迷光

分光器の良否は、いかに波長純度の高い単色光を取り出し得るかということにつける。一般に分光器の出射スリットから出てくる光は、分散光のほかに迷光と呼ばれる光が含まれている。この迷光は光学系のミラー類、プリズムなど光学部品による要因以外にも、空気中のゴミなどによる影響も無視できない。この装置の迷光比を図9に示した。この図からもわかるとおり迷光比が小さいので、吸光



図4 過マンガン酸カリによる分割記録

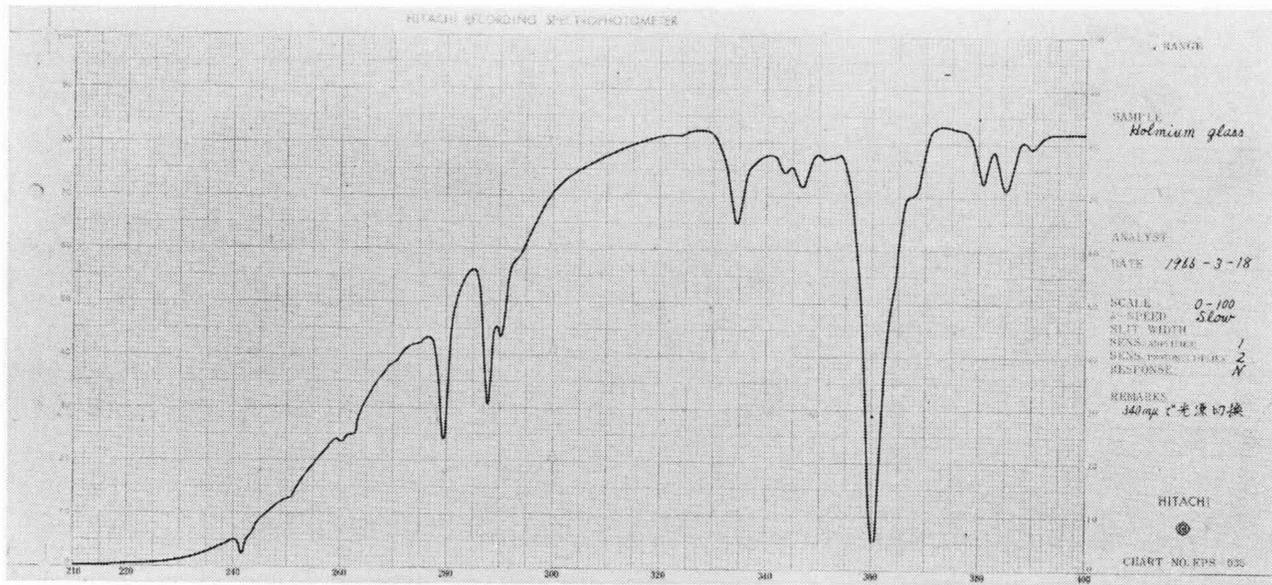


図5(a) 紫外域と可視域の連続記録 (ホロニウムガラスフィルタによる)

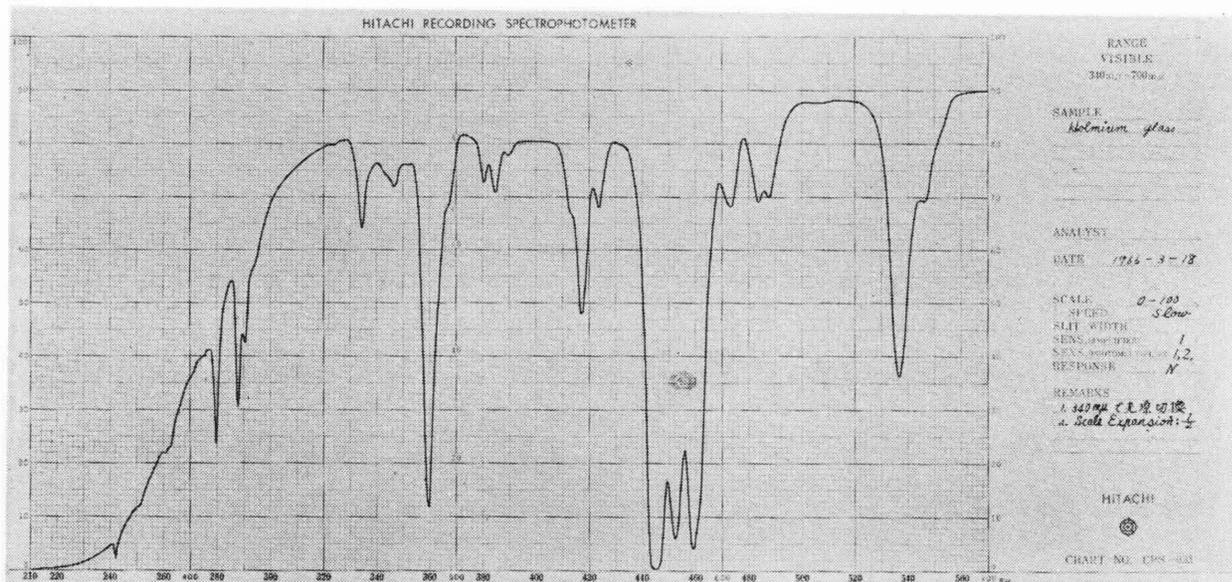


図5(b) 紫外域と可視域の連続記録 (ホロニウムガラスフィルタによる)

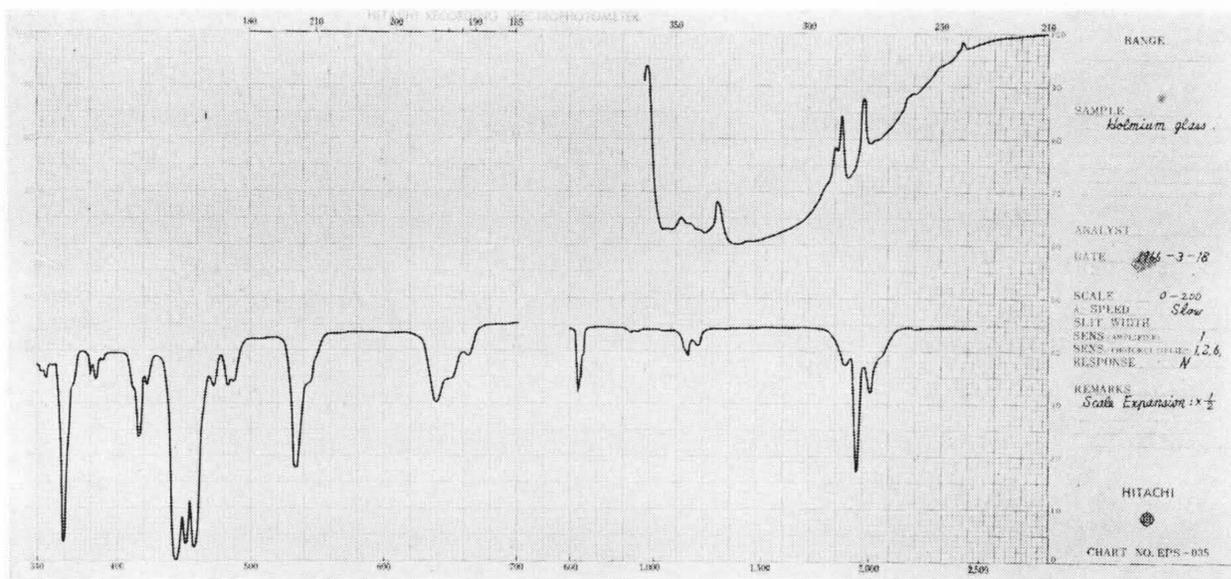


図6 全波長域記録例 (ホロニウムガラスによる)

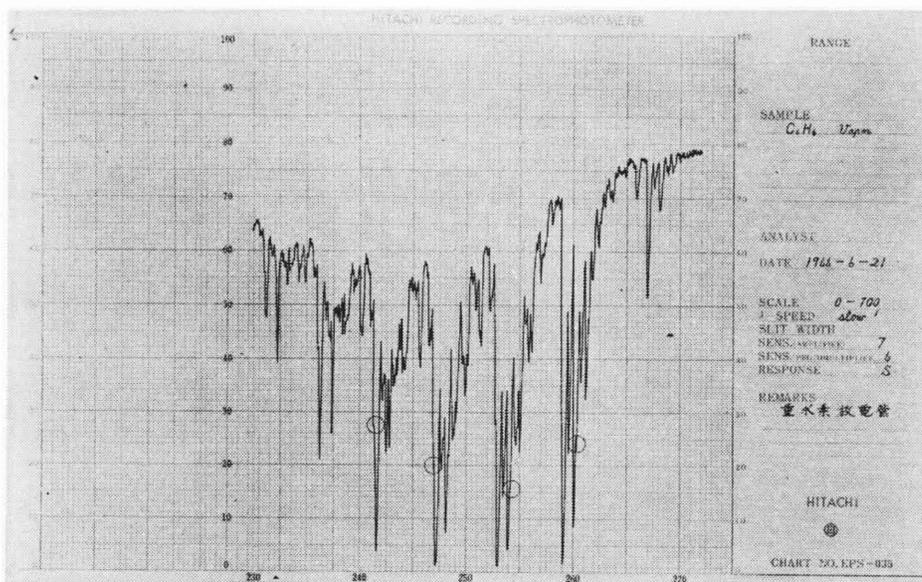


図7 ベンゼン蒸気による分解能 (重水素放電管による)

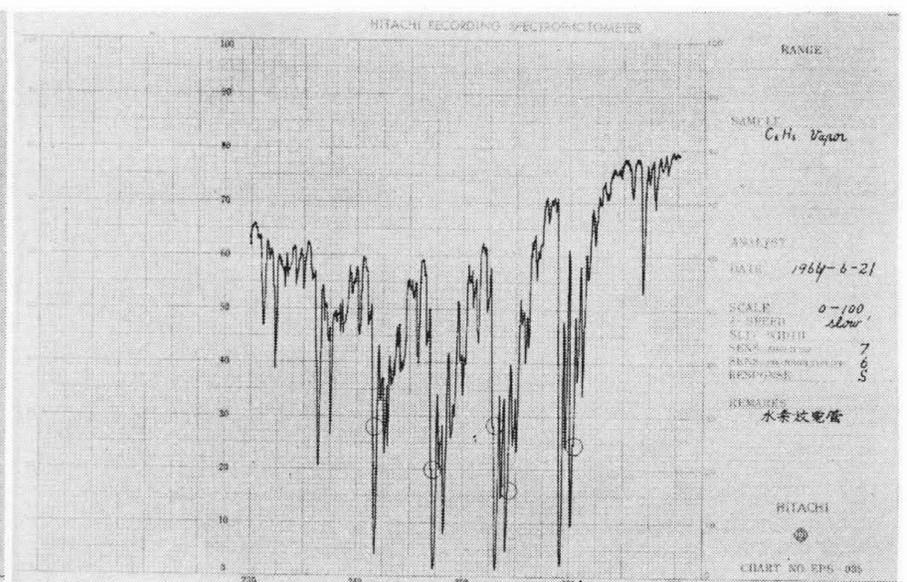


図8 ベンゼン蒸気による分解能 (水素放電管)

度3~4の状態の差スペクトルを描かせても十分な情報を得ることができる。

3.4 差スペクトル

迷光が少ないことから、高濃度溶液の差スペクトルの測定が可能である。図10(a)は、蒸留水を標準としたときのKMnO<sub>4</sub>水溶液の吸収スペクトルである。これはごく普通の測定法であり、その最大吸収は吸光度で約3である。次に、上記のKMnO<sub>4</sub>水溶液を標準側と試料側におく。当然、KMnO<sub>4</sub>水溶液の吸収のある所では、スリットが開き、吸収の少ない所ではスリットは狭くなる。

この状態でO Abs ラインを記録させると、はたしてどのようになるか、その結果を示したのが、(b)の①ラインである。ほぼ完全に補償されていることがわかる。このとき、試料側のみをさらに高濃度(吸光度で3.95程度)のKMnO<sub>4</sub>水溶液に置き換えて記録したの

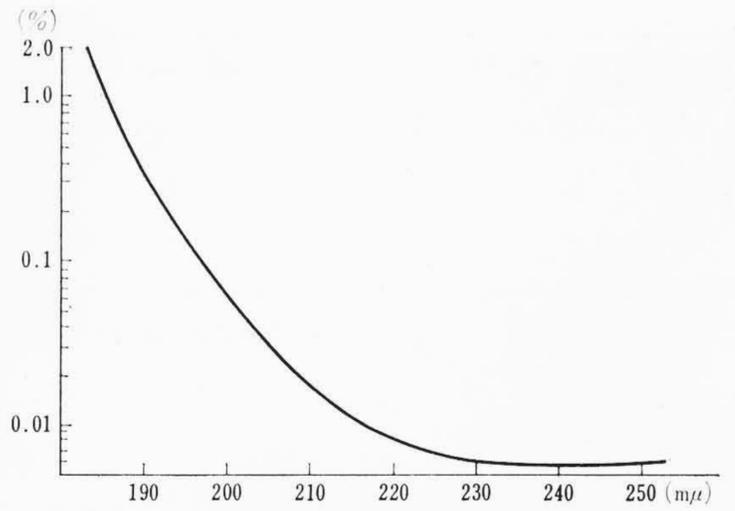
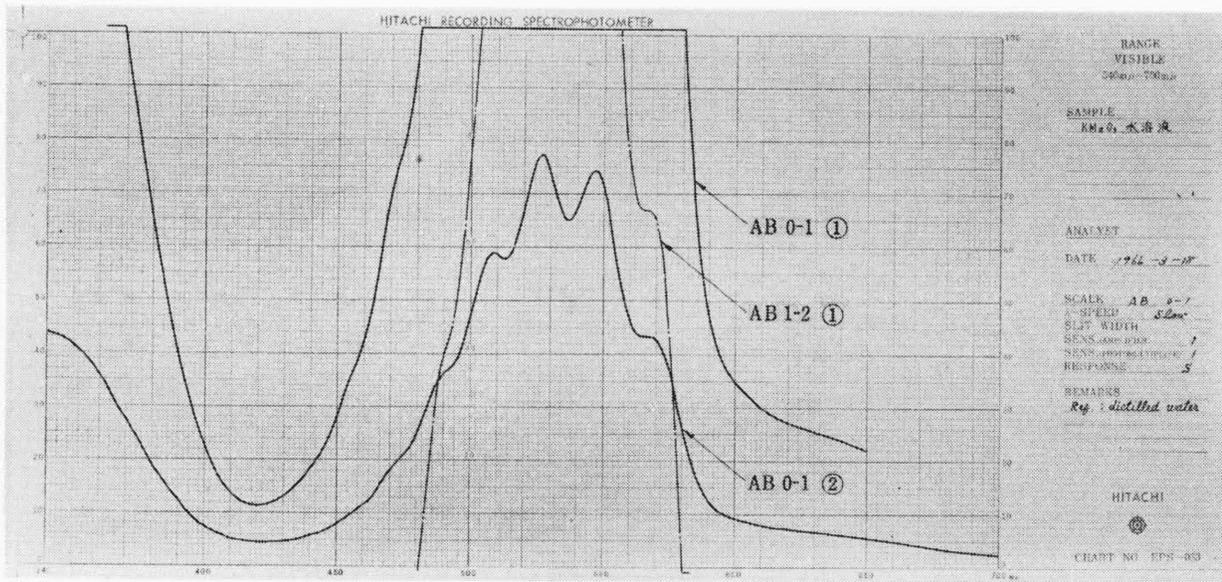
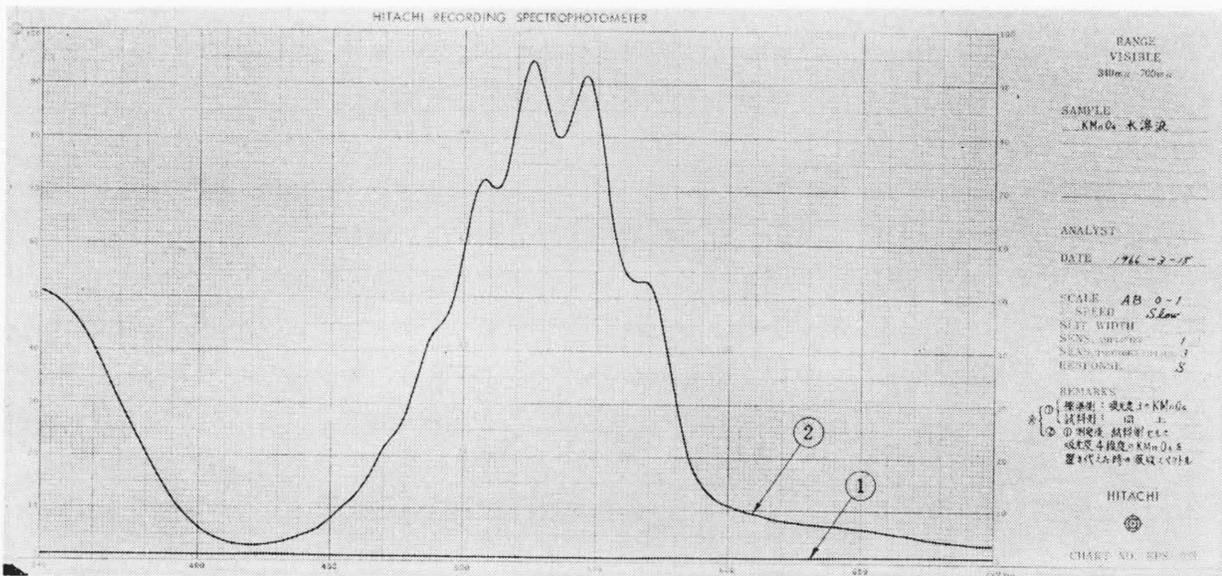


図9 迷光比

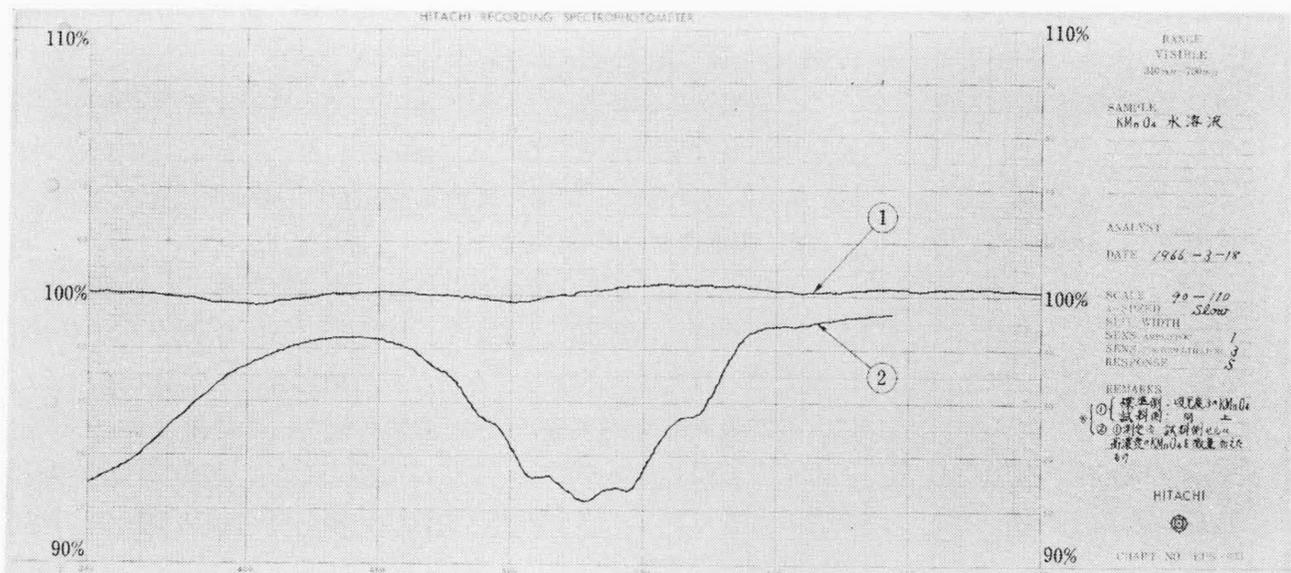


注：②は①①に示す試料を1/4に希釈したもの  
図10(a) 高濃度KMnO<sub>4</sub>水溶液の吸収スペクトル



注：① { 標準側：吸光度3のKMnO<sub>4</sub>  
試料側：吸光度3のKMnO<sub>4</sub>  
② ①測定後試料側セルに吸光度4程度のKMnO<sub>4</sub>を置き代えた時の吸収スペクトル

図10(b) 高濃度KMnO<sub>4</sub>水溶液による差スペクトル



注：① { 標準側：吸光度3のKMnO<sub>4</sub>  
試料側：吸光度3のKMnO<sub>4</sub>  
② ①測定後試料側セルに高濃度のKMnO<sub>4</sub>を微量加えたもの(約吸光度3.035)

図10(c) 高濃度KMnO<sub>4</sub>水溶液による差スペクトル

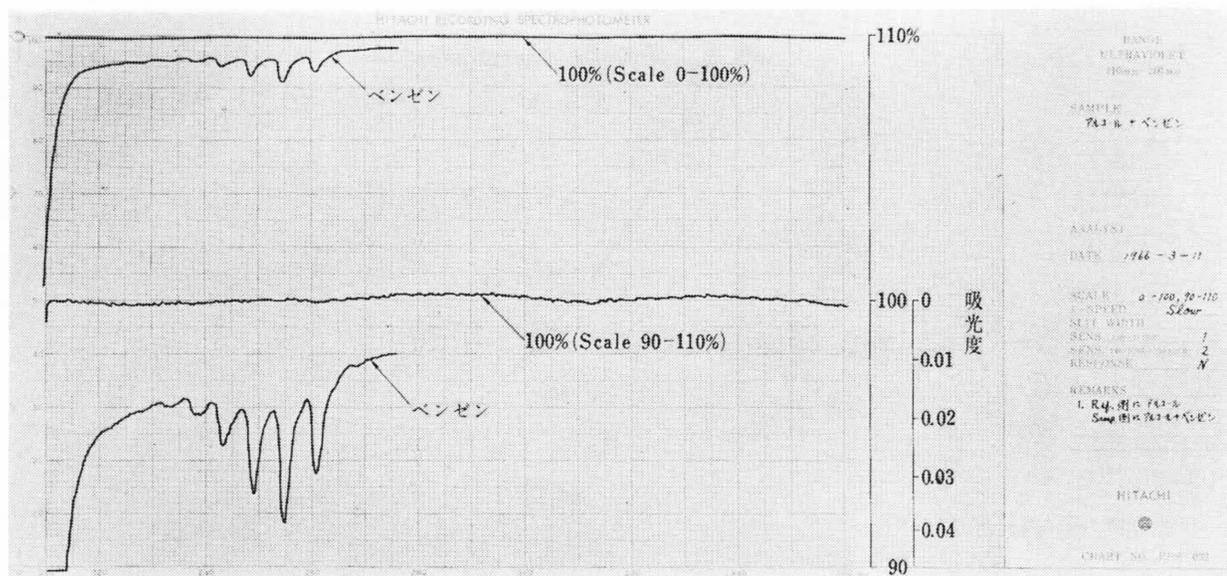
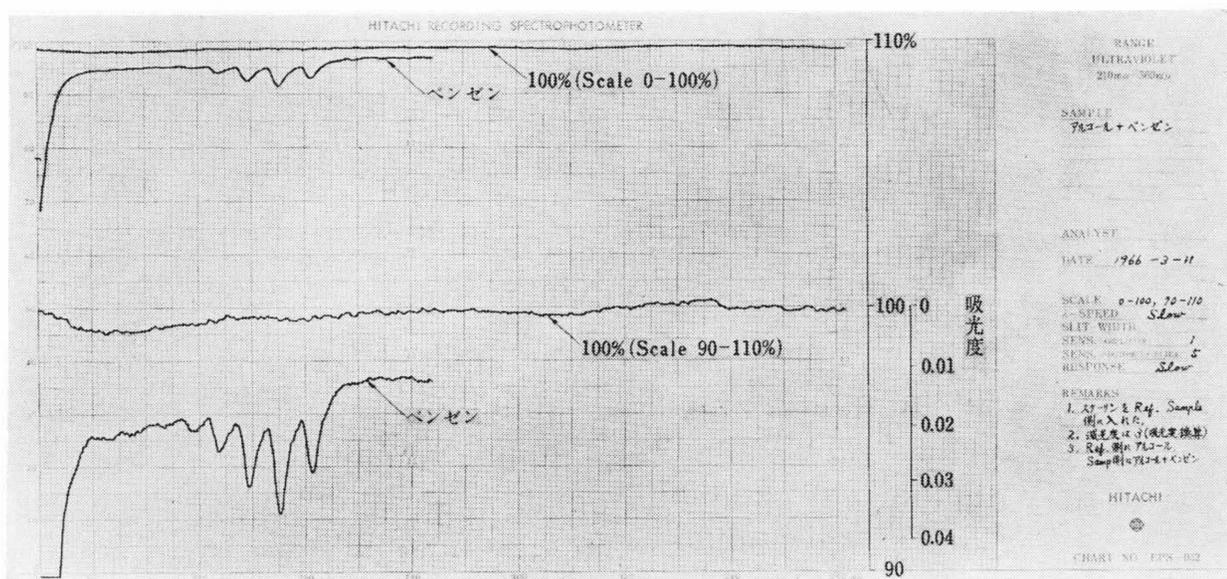


図11(a) アルコール中のベンゼン標準状態



注：1. スクリーンを Ref. Sample 側に入れた。  
2. 減光度は3(吸光度換算)  
3. Ref. 側にアルコール  
Sample 側にアルコール+ベンゼン

図11(b) アルコール中のベンゼン(減光1/1,000)

が(b)の②のスペクトルである。(a)の結果と比較してみればその吸収の位置、スペクトルの形などに異状が認められないことがわかるであろう。このことから吸光度4~5におよぶ試料でも、差スペクトル法によって測定が可能であることがわかる。さらに(c)は、試料側、標準側とも吸光度3程度の $\text{KMnO}_4$ 水溶液であって、試料側にさらに高濃度の $\text{KMnO}_4$ 水溶液を加えて、わずかの濃度差を生じさせたときの吸収スペクトルを、透過率90~110%のレンジで測定したものである。これにより測定精度が吸光度に換算して0.01も可能であることが明らかとなった。これらの結果は迷光が少ないことと、すぐれた電気的動作に裏打ちされたものである。

同様の実験を紫外域で行なった。アルコール中のベンゼン溶液の測定である。吸光度3相当の減光状態における、試料の検出能力について調べた。

図11(a)は、標準状態で測定したアルコール溶媒中のベンゼンの記録である。図11(b)は、減光板により標準および試料の光量を1/1,000に減光した場合の同試料の測定である。これからわかるようにスペクトルの形はほとんど害されず、吸光度0.005程度に再現されている。

### 3.5 検量線の拡張、拡大

吸光度分析の普遍化の原因は、きわめて簡単で、経験に照しても自然な Beer の法則

$$\log T = -kcl$$

に基づいているからであろう。もちろん、この法則が適用できないいくつかの例外はある。

しかし大多数の物質においては、この法則性の適用が可能であり、濃度と吸収度の直線的関係から物質の定量が迅速、確実に行なわれる。

従来の測定器では、この適用範囲は吸光度0.3~0.7の間で行なわ

れているが、これは光度計の性能によるところが多い。一般の試料測定では稀釈または濃縮作業により、上記の濃度以内に測定試料を準備する作業を行なう必要があった。

また、近年の分析対象には、濃度範囲が大きく変動している場合が多い。たとえばニッケル地金中のCu, Fe, 廃水中のアンモニアやFe, Si, 鉄鋼中のMn, Moなどである。

また、アルミニウム再生地金1~8種のように1%近いMn成分を有するものから、電気用アルミニウム地金中の0.01%Mn成分という例もある。この場合、濃度を吸光度0.3~0.7付近に選択稀釈することはきわめて厄介な作業である。試料はかり取り量を単純、一定化するためにも、検量線の高濃度域への拡張、低濃度域での拡大によって、変動試料群を一括処理できることが望ましい。

前項で述べたように、このEPS-3T形では、きわめて高濃度まで測定できるけれども、定量する場合には実際にどの濃度範囲まで有効に使用できるか、二、三の試料に対して、検量線を測定した例は図12~14に示すとおりである。

この結果から紫外域では、吸光度5程度、可視域では4程度まで検量線は直線範囲内にあることが確認された。また低濃度領域では90~110%スケールを使用して吸光度0.001まで定量可能である。

### 3.6 測定スケールの拡大

3.4項で述べた方法を積極的に利用して測定スケールを拡大することが当然考えられるはずである。実際に、光を1/10または1/100に減光する減光板を試作してみた。この減光板を標準側に適用すれば、当然吸光度3~4の試料が測定できる。その結果は3.4項に述べたものと同じであるからここでは省略するが、前項の実験結果とを合わせ考えれば、測定結果は十分に信頼し得るものである。また測定範囲も各種多様な変化をもつことになり、この装置の有する特色がさらに生かされる結果となっている。

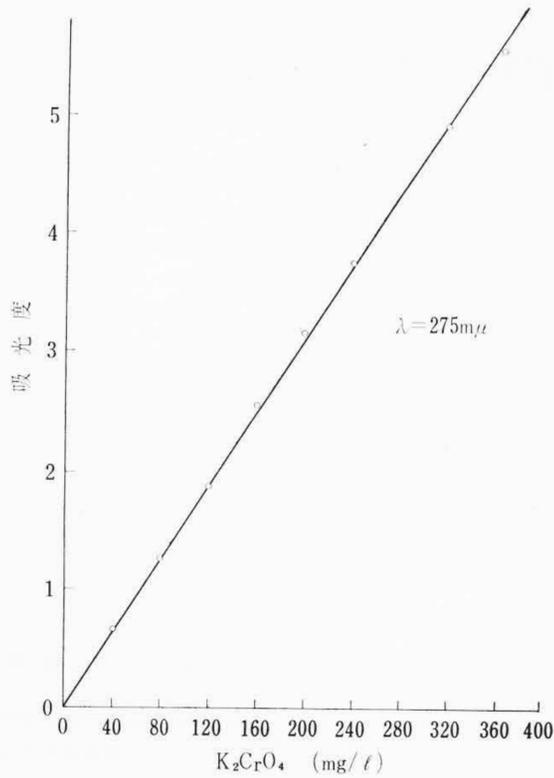


図12 クロム酸カリの検量線

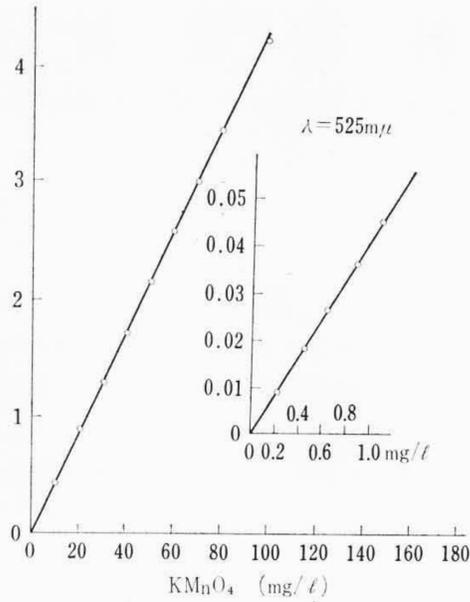


図13 過マンガン酸カリ (KMnO<sub>4</sub>) の検量線

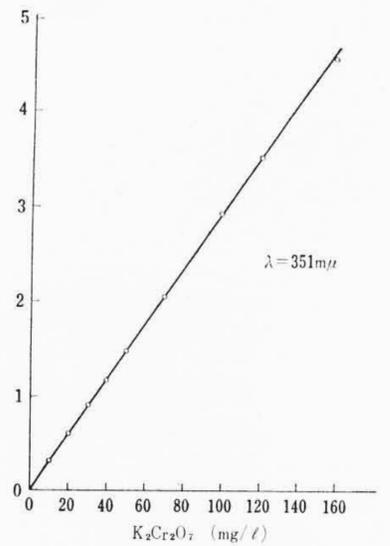


図14 重クロム酸カリの検量線

混濁試料の測定例および検量線の拡張を応用した高濃度域での定量に対しては、後日報告する予定である。

終わりに臨み、関係各位のご援助に対して謝意を表する次第である。

4. 結 言

分析化学界における吸光度分析の役割は、今後ともますます高まるものと思われる。本報では、日立 EPS-3T 形自記分光光度計の原理、機能について述べ、さらに二、三の応用例について述べた。

参 考 文 献

- (1) 武者宗一郎著：新分析化学講座 第9巻
- (2) 酒井，中村，黒羽著：光電光度法



特 許 の 紹 介



特許第437440号(特公昭39-11901)

大矢雄一

パ ル ス 列 遅 延 回 路

遅延ケーブル、磁気ひずみ遅延線、超音波遅延線などを用いた遅延回路における遅延時間は数マイクロ秒、数百マイクロ秒程度である。このため、記憶容量は数ビット～数十ビットと小さいが長い遅延時間を必要とする遅延回路に用いるには技術上難点を有し、記憶容量もむだになる。

この発明はこれらの点を除去するためになされたもので、たとえば図1に示すように、入力パルス列を、1ビットずつずれた多相同期パルス cp<sub>1</sub>～cp<sub>m</sub> でゲートされるアンド回路 A<sub>1</sub>～A<sub>m</sub> によって1

ビットずつ分離し、さらに、たとえば図2に示すような構成を有する一時記憶回路 M<sub>1</sub>～M<sub>m</sub> に記憶させ、次いで上記多相同期パルス cp<sub>1</sub>′～cp<sub>m</sub>′ からそれぞれ一定時間 T 遅れた読出用同期パルス cp<sub>1</sub>′～cp<sub>m</sub>′ によって読み出し、オア回路 OR およびパルス整形回路にて再び合成整形されるように構成されている。したがって多相同期パルスの周期 T を変えることにより記憶時間を任意に変えることができ、特に時分割多重化ダイナミックフリップフロップ内の遅延回路として好適である。(萩原)

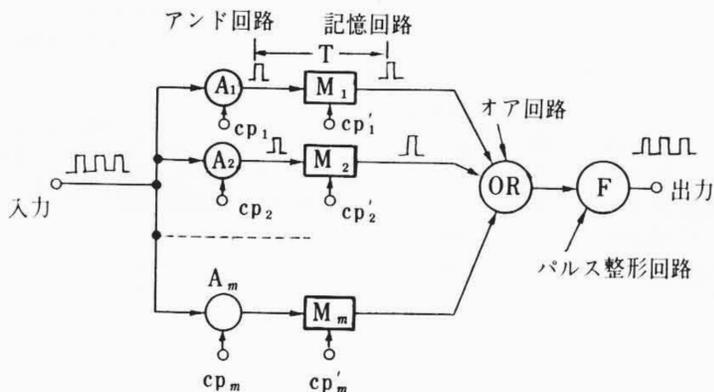


図1

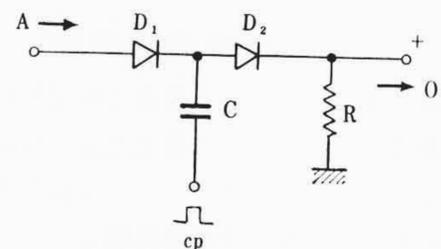


図2