

EPS-2 形 日 立 自 記 分 光 光 度 計

Hitachi Recording Spectro-photometer, Type EPS-2

赤 松 貫 之*

Kanji Akamatsu

水 野 仙 太 郎*

Sentaro Mizuno

内 容 梗 概

紫外線可視線の領域で試料物質の吸収分光特性を測定する、いわゆる分光光度計の化学分析における有用性は今や広く認められ、現に国内に 3,000 台程度普及しているものとみられる。これに伴って分光光度計を自動化した自記分光光度計の出現が要望されるようになった。たとえば毎日多くの試料を取り扱わねばならぬ生産管理のための日常分析または比較的短時間に測定を終ってしまわねばならぬ生体試料の分析、あるいは一般的に分析の能率化を計る場合が代表的なものである。

本報告は、この要望に応じて製作した EPS-2 形自記分光光度計について、その原理、構造、機能の概略、測定例について記述するものである。

1. 緒 言

分光光度計は化学分析の広い面にわたって使用されているが、その使用法は比較的煩雑である。すなわちある特定の波長 λ_0 における試料の透過率を測定するには、次の 6 動作を必要とする。

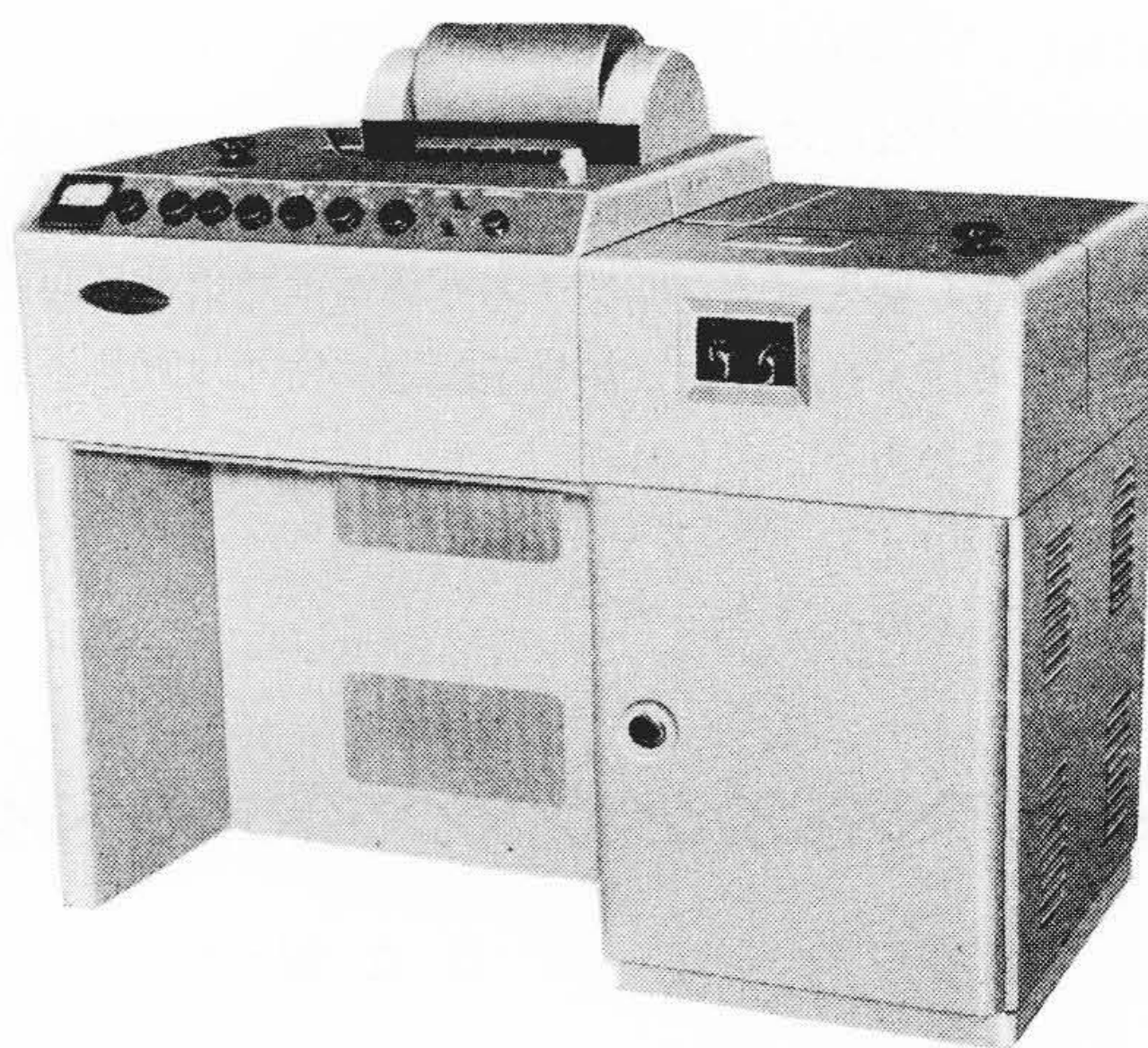
- (1) 波長ダイヤルを回して、分光器の波長を λ_0 にセットする。
- (2) 光路に標準試料をセットする。
- (3) 透過率読取用の電流計（またはポテンシオメータ）の零点をチェックする。
- (4) 受光部のシャッタを開く。
- (5) 上記電流計の 100 点調整を行う。
- (6) 光路に測定試料をセットし、電流計の目盛を読む。

この動作を波長 $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots$ について繰り返し、かつ横軸に波長、縦軸に透過率をとりこれにデーターをプロットして初めて、試料の分光吸収曲線が求まるわけである。測定を行う波長の数によって区々であるが大体 10~60 分（極端な場合には 2~3 時間）が一回の測定を行う所要時間と考えられる。したがって単一波長において透過率を求める場合は別として、個々の試料について分光吸収特性を測定する場合には、上記 6 動作を自動化して、能率向上を計る必要に迫られることとなる。

EPS 形自記分光光度計はこのような要望に応じて製作されたものであって、下記の事項を満足することを目標に設計されている。

- (1) 試料の透過率~波長の関係を自動的に記録できること。
- (2) 記録計のペンの動きは、透過率、吸光度いずれにもリニアになしうること。
- (3) 試料の透過率のみならず、任意光源（たとえば炎光、蛍光など）のエネルギー~波長の関係も測定

* 日立製作所多賀工場



第 1 図 EPS-2 形日立自記分光光度計外観図

かつ記録しうること。

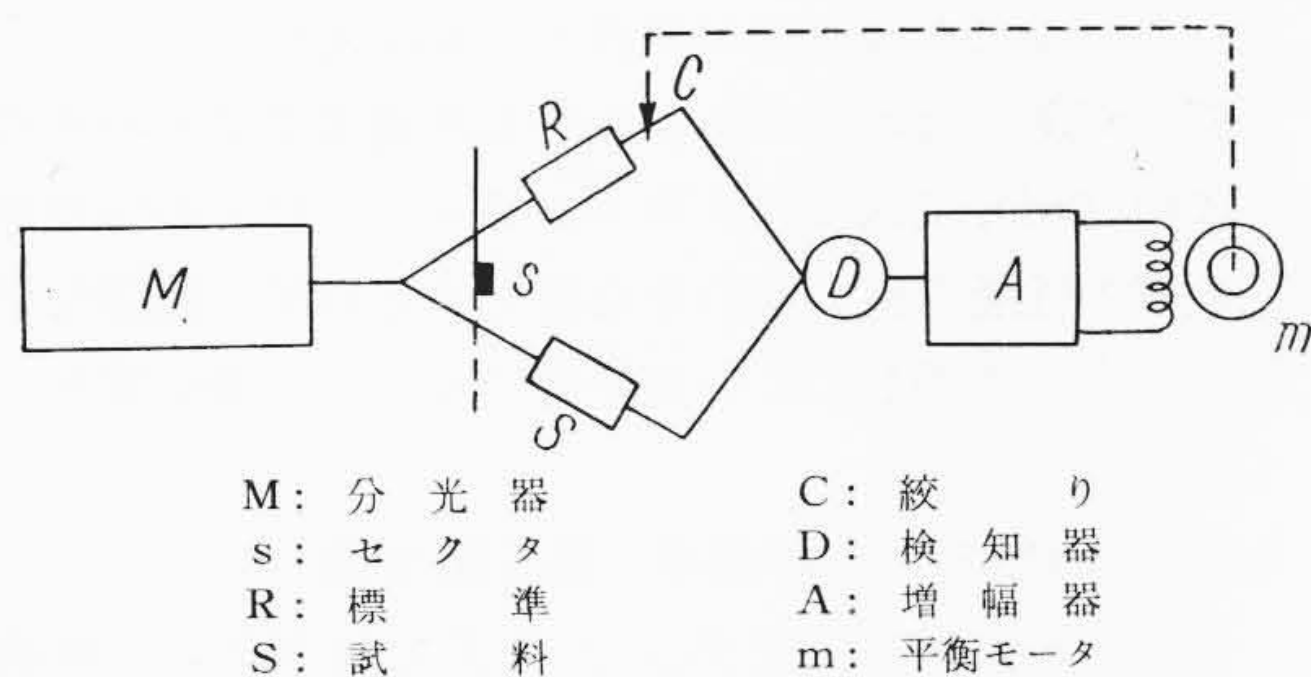
- (4) 測定可能な波長範囲は 200~2,700 m μ

2. 原理—その種類と選択⁽¹⁾—

一般に光線（紫外、可視、近赤外域を含めて）を測定するには絶体的な測定法がない。実用的な測定法には、写真乾板のように光線の化学作用を利用したり、光電管や光電池のように、半導体と光線の相互作用たる光電効果を利用したりするが、いずれも受光体（乾板、光電管）の個差があり、また入射光線の波長によって感度が著るしく異なるために測定精度からいえば疑点のあるもののみである。このため光線の強さを正確に測定するためには、標準光線と比較しこれに対する比を求めることが古くから行われてきた。分光光度計では、標準側を通過した光と試料側を通過した光の比を求めるのであるから、この技法がそのまま使用できる。

2.1 光学的零位法

一般に照度計・光度計にはこの方法が用いられてき



第2図 光学の零位法機能図

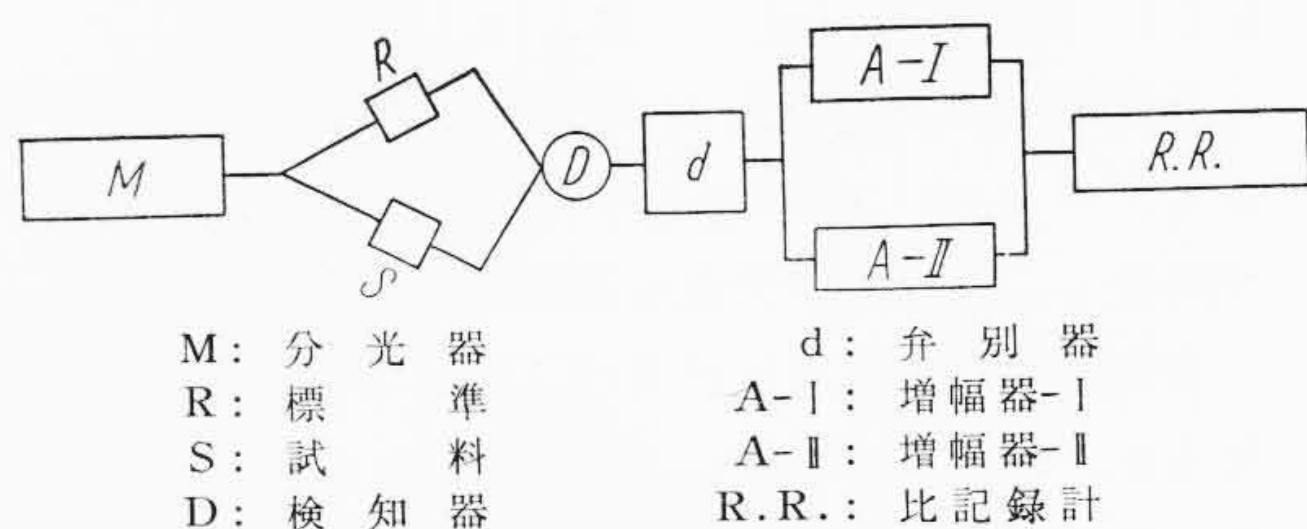
た。すなわち標準光源と被測定光源で相隣る視野を照明し、二つの光源による視野の照度が等しくなるように、一方の光源と視野との距離を変化させるのである。Rumford, Joly, Lummer-Brhadnum などの光度計がこれである。この考え方を自記分光光度計に持ち込んだものが Hardy によってつくられ、現在 G. E. によって製作販売されている自記分光光度計⁽²⁾および EPR 形日立自記分光光度計⁽³⁾である。

第2図にその機能図を示してある。分光器を出た光をセクタによって試料側と標準側を交互に通過させ、検知器Dによって電気信号とする。試料側と標準側を透過する光線に差があれば、Dから交流信号が発生する。これを増幅しその出力をモータに入れ、これで標準側の光束を絞る。試料による光の吸収と、絞りによる遮光が等しくなったときに、Dからの出力は0となり、したがって絞りも静止する。この絞りの程度を読めば試料の透過率が判明する。EPR 形日立自記分光光度計では絞り機構としてセクタを用い、G. E. の製品では偏光方式を採用している。このような装置では検知器は二つの光束の強さを判別する判断器として使用しているので、多少の感度の変動は測定精度に影響を及ぼさない。EPS 形の設計にあたっては、この方式を採用しなかったが、その理由は次のとおりである。

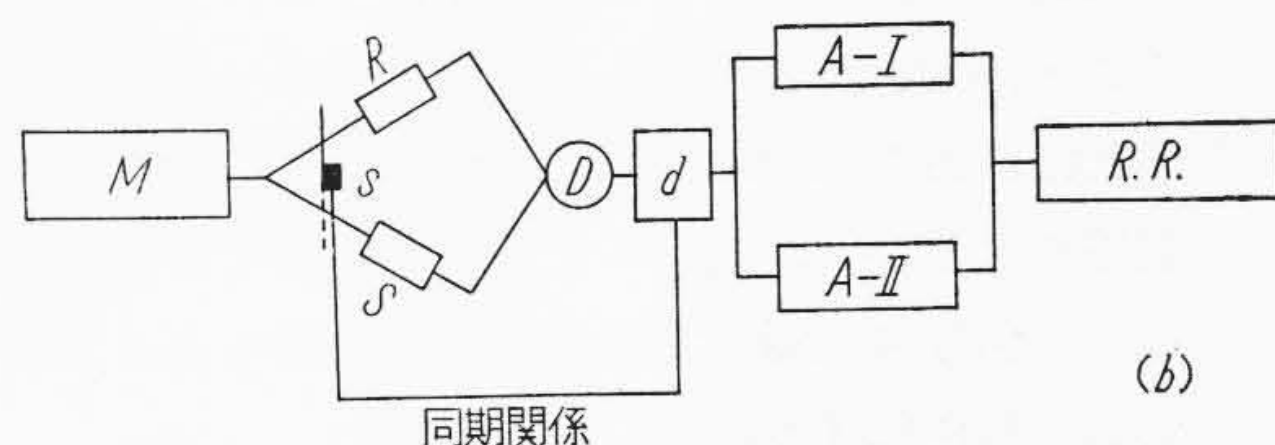
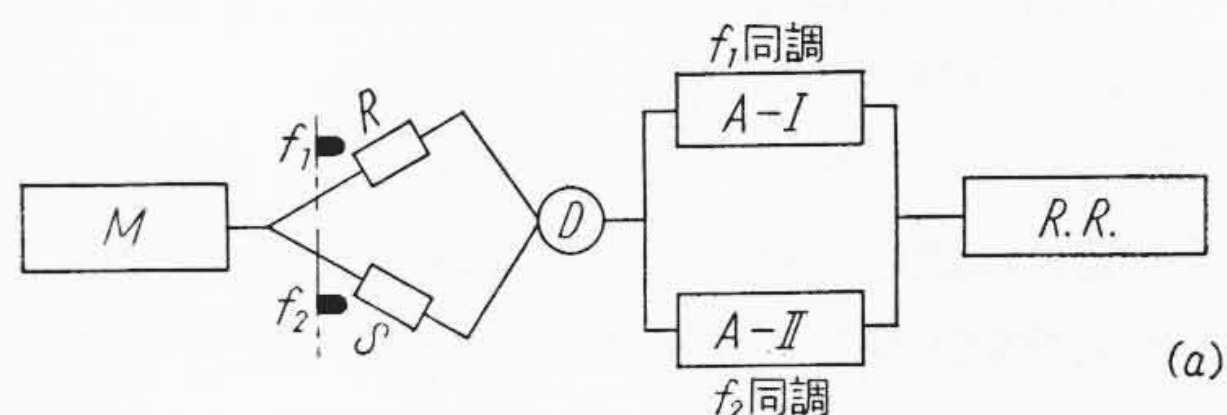
(1) 絞り機構の光学的、機構的精度さえ良ければ相当高い精度 (0.1%程度) が実現される。しかしこのために装置が大形かつ複雑になり、したがって商品としても価格も高くなる。

(2) 光源のエネルギー～波長特性を測定することは、不可能である。

(3) 記録計のペンの動きを透過率、吸光度いずれにもリニアにするためにはペン駆動部の機構が複雑になる。ちなみに Hardy は「当時、一度校正しておけば長い間その校正が成立するような検知器と増幅器が存在していたら、零位法を採用した複雑な測光器を考えなかったかもしれない」と述懐しているが、光学的零位法の性格を端的に物語るものであろう。

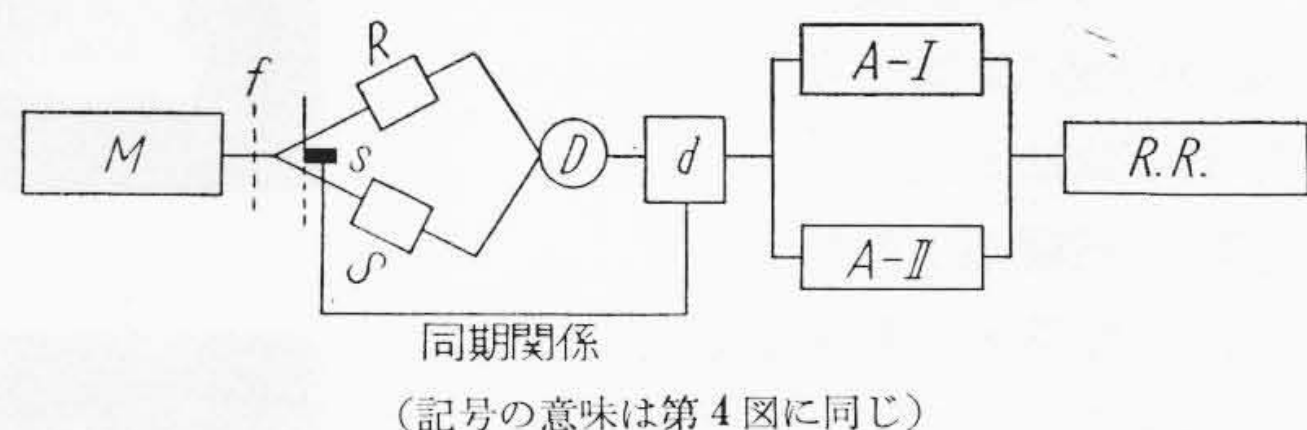


第3図 光学的直接電気の平衡法原理図



(a) 周波数弁別法 (b) 位相弁別法
M: 分光器 A-I: 増幅器-I f₂: チョッパ-II
R: 標準 A-II: 増幅器-II s: セクタ
S: 試料 R.R.: 比記録計 d: 弁別器
D: 検知器 f₁: チョッパ-I

第4図 信号弁別法



第5図 EPS 形 原理図

2.2 電氣的零位法

近時電子管回路およびこれに付随する部品関係の技術が進歩しているので、これを取り入れることによって光学的直接法、かつ電氣的零位法ともいふべき方法が可能となった。すなわち第3図に示すように分光器を出た光を同時あるいは交互に試料側、標準側を通過させる。

検知器Dからこの二つの信号の混合したものが出力として出るが、なんらかの方法を用いて分離し、別々に増幅し、最後にこの比を取る方式である。試料、標準側の照射の仕方、信号の分離法によって、具体的には種々の方法があるが、その二、三の例をあげる。なお二つの電圧の比を測定するには電子管式自動平衡計器を用いればよい。

2.2.1 周波数弁別法⁽⁴⁾ (第4(a)図参照)

分光器を出た光を二つに分けて標準、試料側を通過させ、チョッパ f_1 によって標準側の光束を周波数 f_1 で断続し、試料側の光束を周波数 f_2 で断続する。

検知器から出る電気信号はこれらの混合したものになるが、増幅器Ⅰは f_1 、増幅器Ⅱは f_2 に同調しているので、Ⅰ・Ⅱの出力は、おのこの標準・試料側を透過した光束の大きさのみに比例する。この比を求めれば、試料の標準に対する透過率が直読できる。

2.2.2 位相弁別法 (第4(b)図参照)

分光器を出た光を交照用セクタによって標準、試料側を交互に通過させる。検知器Dからは、おのこの標準・試料を透過した光束による信号が相ついで発生する。交照用セクタと同期した信号弁別器(リレー、リustonチョッパ、スリップリングなど)を用いてこれらを分離して、おのこの増幅器Ⅰ、Ⅱに入力として入れることができれば目的を達する。標準・試料側を交照すれば、おのこのに対応する信号は互に180度ずれた関係になるが⁽⁵⁾、場合によっては90度ずらすこともある⁽⁶⁾。信号弁別器の種類および使用法によって位相弁別法を具体化するには、さらに種々の方法が考えられるし、現に商品としての自記分光光度計に採用されているものもある(Cary)。

この電氣的零位法の特長としては、次の点があげられる。

- (1) 検知器感度の変動は透過率測定精度に影響を及ぼさない。—光学的零位法と同じ—
- (2) 機構系が簡単である。
- (3) 標準・試料側を通過した光束の大きさに比例する電気出力を一度作るの、光源エネルギーの波長特性を測定するのに簡単である。またこのために記録計の目盛を透過率リニアから吸光度リニアに切り替えたり、または伸縮したりするのにカム機構を必要とせず電氣的に比較的簡単にできる。

このような利点のため、EPS形においては電氣的平衡法を採用し、信号弁法としては位相弁別法を採用した。周波数弁別法においては、第4図に見るように、試料および標準を透過した光束が相異なる方向から検知器Dを照射するので、入射光束は同じでも出力としての光電流が異な

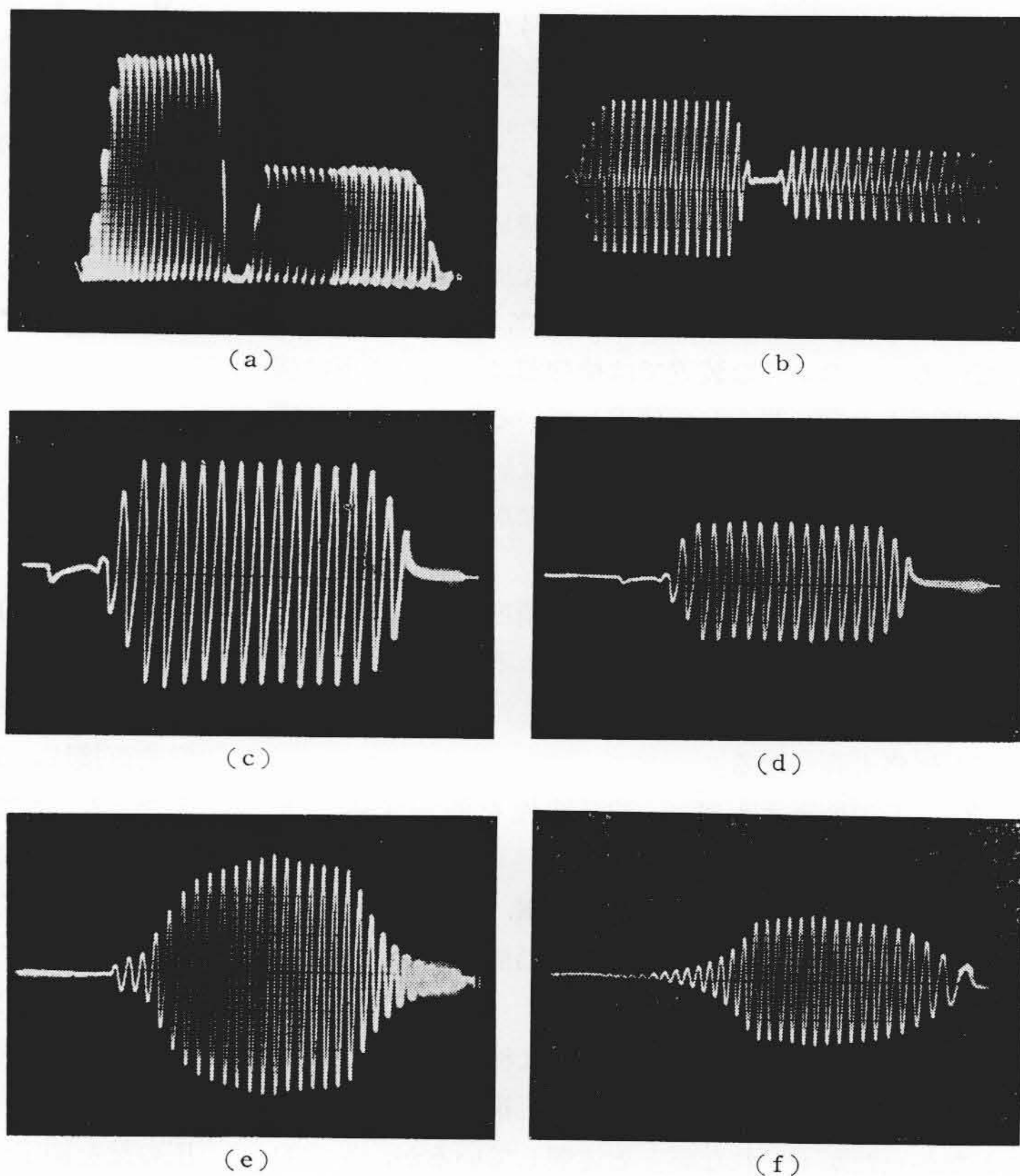
ったり、またその程度が波長とともに変化したりする可能性があるためである。しかし上述2.2.2の形そのままの位相弁別法ではリustonチョッパなどの信号弁別装置の性能の良いものを必要とするので、優秀な部品が国内で入手しにくい点を避けるために多少変形してある。

2.2.3 EPS形の動作原理 (第5図参照)

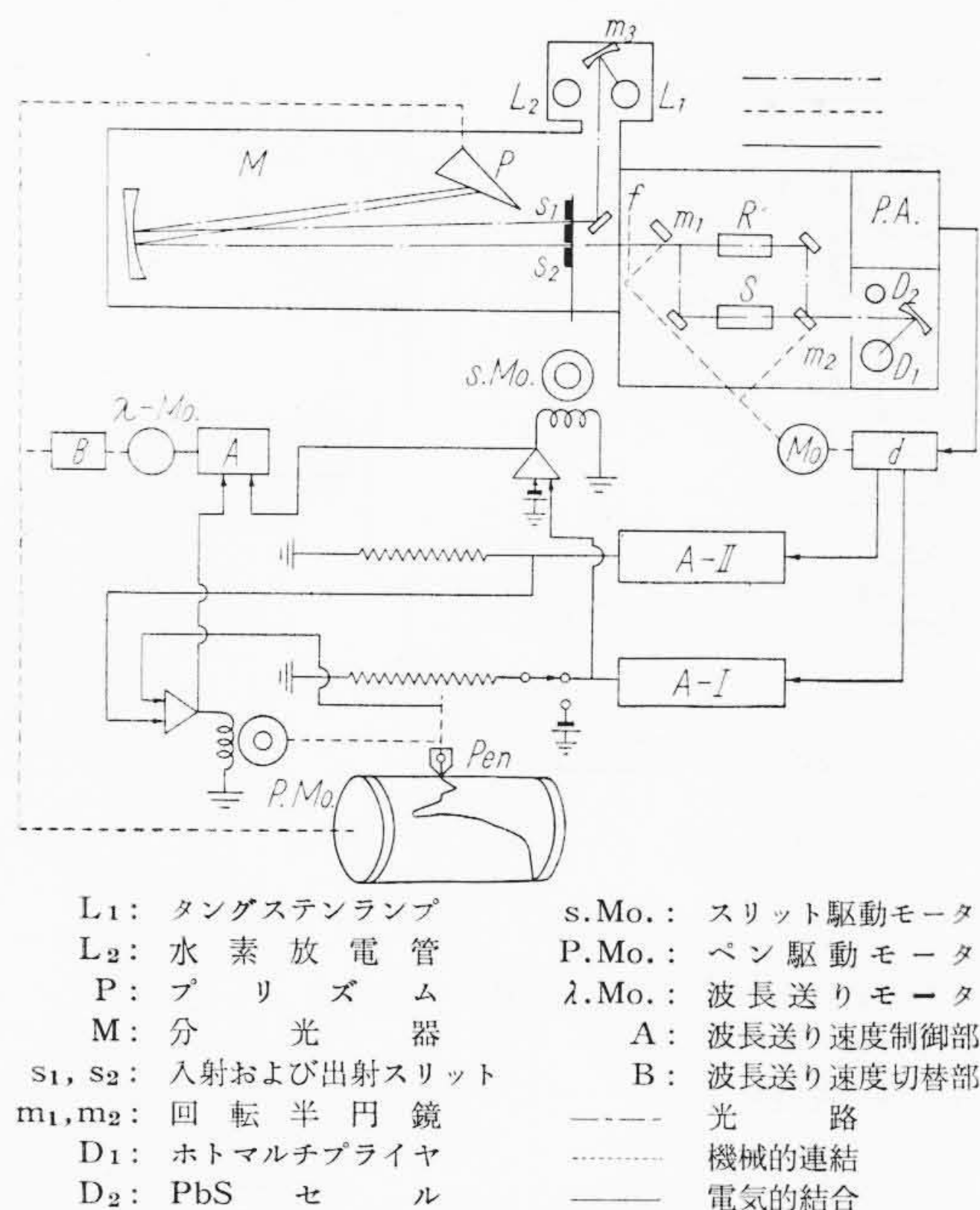
分光器から出た光をチョッパ f で約500 $\sim$ に断続し、これをセクタによって標準、試料側を交照させる。この周期は約15 $\sim$ 程度である。このため検知器Dに発生する電気信号は、第6図(a)のようになる。交照用セクタと機械的に同期したスリップ、リングによって、信号弁別を行えば増幅器Ⅰには、第6図の(c)のみ、Ⅱには(d)のみ入力としてはいる。おのこの増幅、整流し、その比を求めれば目的とする透過率が判明する。

3. 各部動作および機能

第7図はやや詳細なEPS形の機能図である。 L_1 (タングステンランプ)、 L_2 (水素放電管)の切替えは、ミラー m_3 で行う。光源からの光は水晶プリズム(6cm $\times$ 4cm、



第6図 EPS-2形による信号図



第7図 EPS-2 機能図

30度プリズム) によって分光される。

分光器を出た光はチョッパによって500 $\sim$ で断続される。交照用セクタとしては、 $m_1 \cdot m_2$ なる半円鏡を同期して回転させ、図のような光学系を用いる。これによれば標準・試料おののおを透過した光束はまったく同一方向から検知器を照射することができる。前述のように検知器からの信号は、第6図(a)のとおりであるが、これでは信号の取扱い不便であるので、Wienブリッジを用いて(b)のような形にする。半円ミラー $m_1 \cdot m_2$ と同期した信号弁別部によって標準・試料おののおに相当する

信号は分離され、別々の回路で増幅、整流されて直流出力となる。この比を求めるには、電子管式自動平衡電圧計において、標準電圧の代りに標準側回路の出力を用いて試料側回路の出力を測定すればよい。また標準側出力をチョッパによって一定電圧と比較すれば、これらに差があるときには電源周波数の信号を発生する。これを増幅しその出力で二相平衡モータを回転させ、スリットを開閉してやれば、標準側出力は常に一定に保たれることとなる。このため、標準として相当吸収のある物質を用いたり検知器の感度を変えたりしても、それに見合うだけスリットが自動的に開閉する。また試料によっては分光吸収特性に急峻な勾配をもつが記録計のペンの速度は有限であるから、この場合記録曲線は遅れがちで、いわゆる追尾誤差を生ずる。EPS形では、ペンに遅れがあった場合には自動的に波長送り速度を小にして追尾誤差を防いでいる。

3.1 検知器

(a) 紫外可視用: R. C. A. 製光電子倍增管 1 p 28

(b) 近赤外用: 日立製 PbS 光伝導池

PbS 光伝導池は、波長 1.2μ 付近に感度最高を有する光伝導池で、受光面積は $0.2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 程度、暗抵抗は $50 \text{ k}\Omega \sim 1 \text{ M}\Omega$ 程度である PbS を検知器として、タングステンランプ (色温度は約 $2,800^\circ \text{K}$) の近赤外域における光源エネルギー特性を測定すれば第8図のようになる。もちろん“光源エネルギー $\sim$ 波長”の関係といってもその絶的な値が出るわけではない。

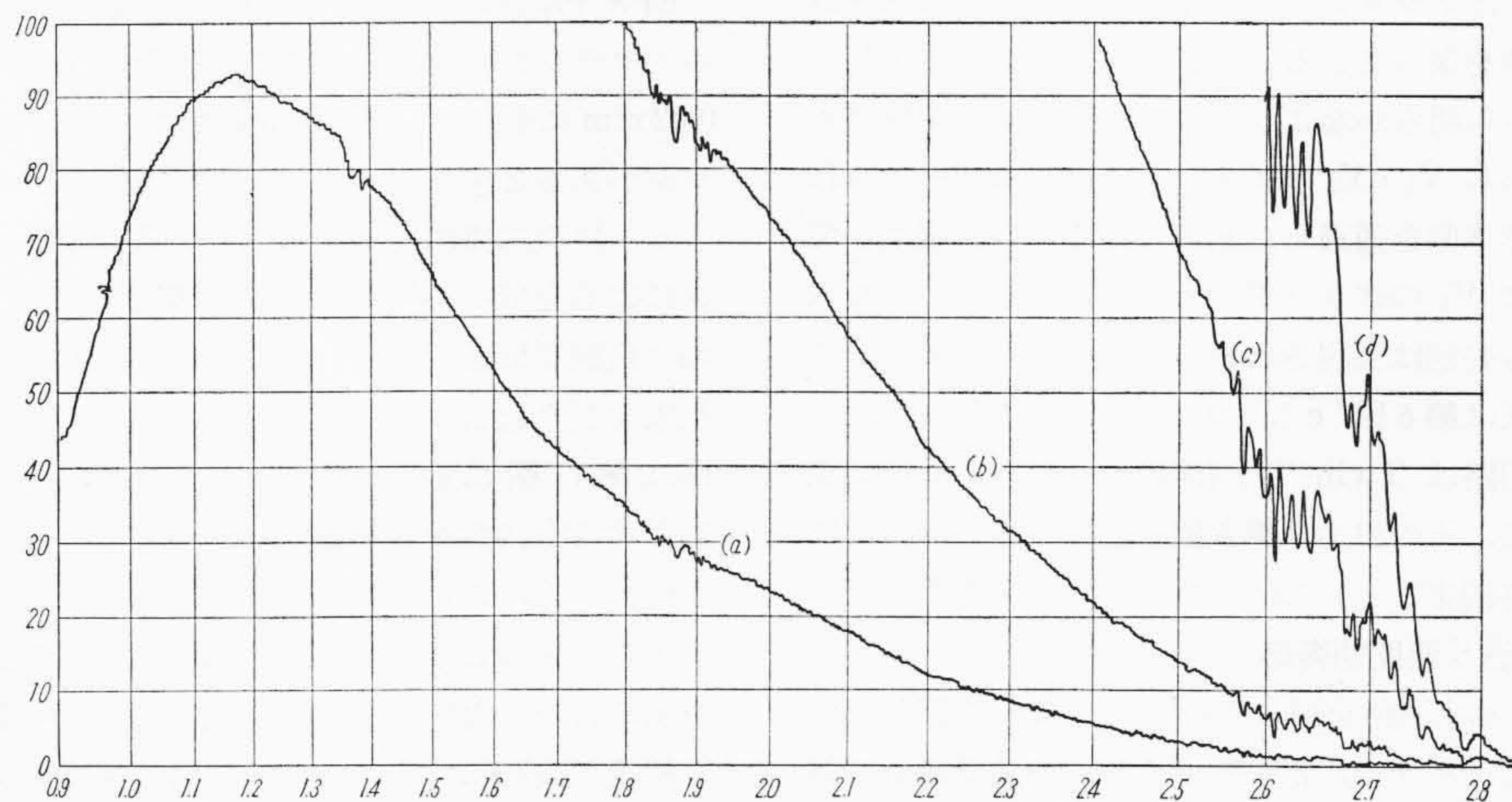
$E\lambda$: 波長 λ における $1 \text{ m}\mu$ あたりエネルギー

$T\lambda$: " 光学系透過率

$S\lambda$: " 検知器感度

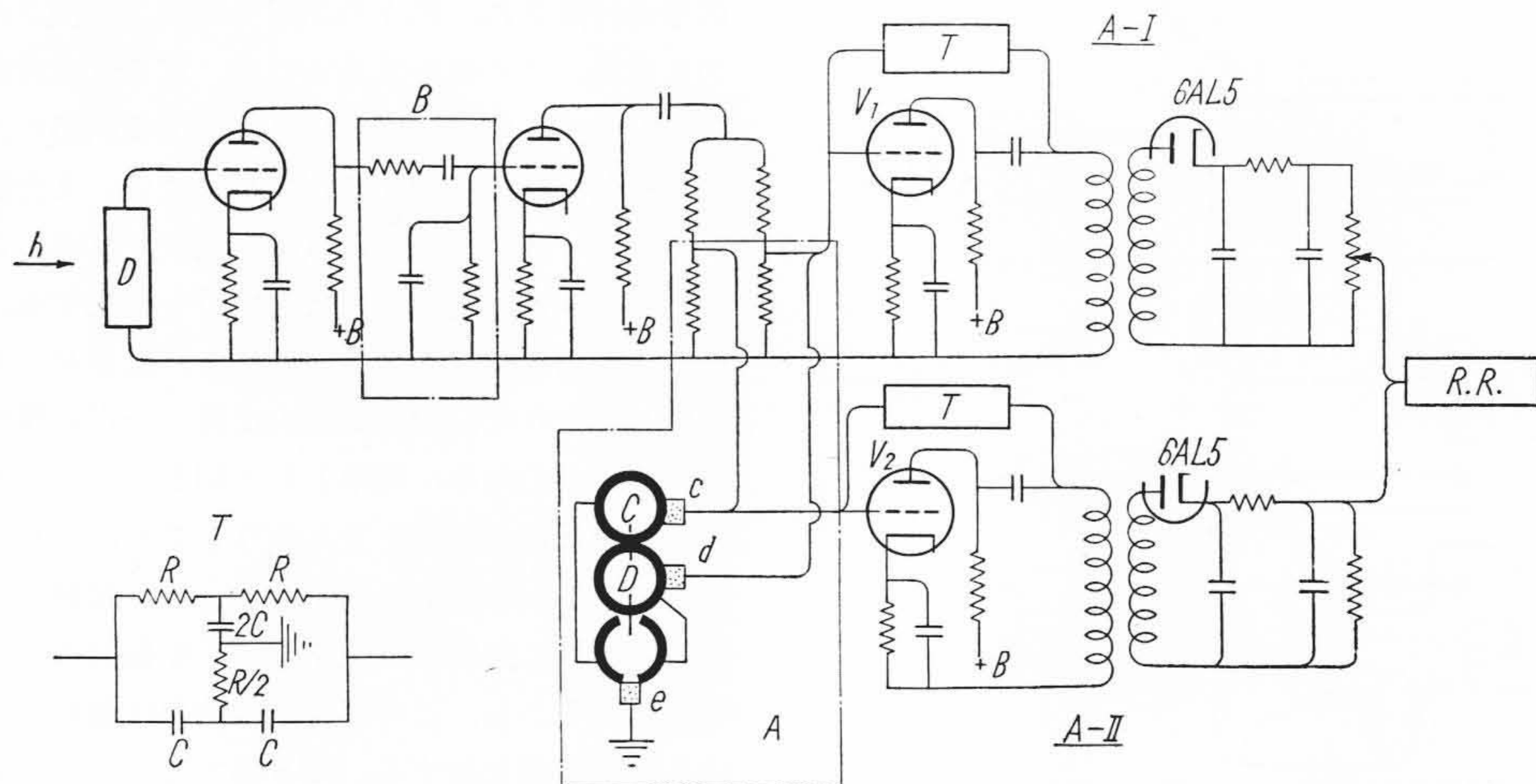
$J\lambda(S \cdot \lambda)$: " スリット幅 S のときの波長幅

$A\lambda$: 分光器の波長を λ にしたときの波長幅



(a) (b) (c) (d) の順で増幅度を上げた。

第8図 Pb-S 光伝導池分光特性



r : 入射光線 B : 15 $\sim$ カット回路 $A-I$: 標準側信号増幅整流回路 $R.R.$: 比記録計
 A : 信号弁別部 T : トイン・ティー回路 $A-II$: 試料側信号増幅整流回路

第9図 光電信号処理回路

とすれば

$$A\lambda = KE\lambda \cdot S\lambda \cdot T\lambda \cdot \Delta\lambda(S \cdot \lambda)$$

である。 $\Delta\lambda$ は、近赤外の範囲で $\pm 50\%$ 程度変化するにすぎないから、第8図は大略 $E\lambda \cdot T\lambda \cdot S\lambda$ に比例するものとみられる。

$T\lambda$ は 1.4μ , 1.8μ 付近以外では平坦な分光特性をもつからこの吸収の谷を除いて考えれば $E\lambda \cdot T\lambda$ の形が判明する。

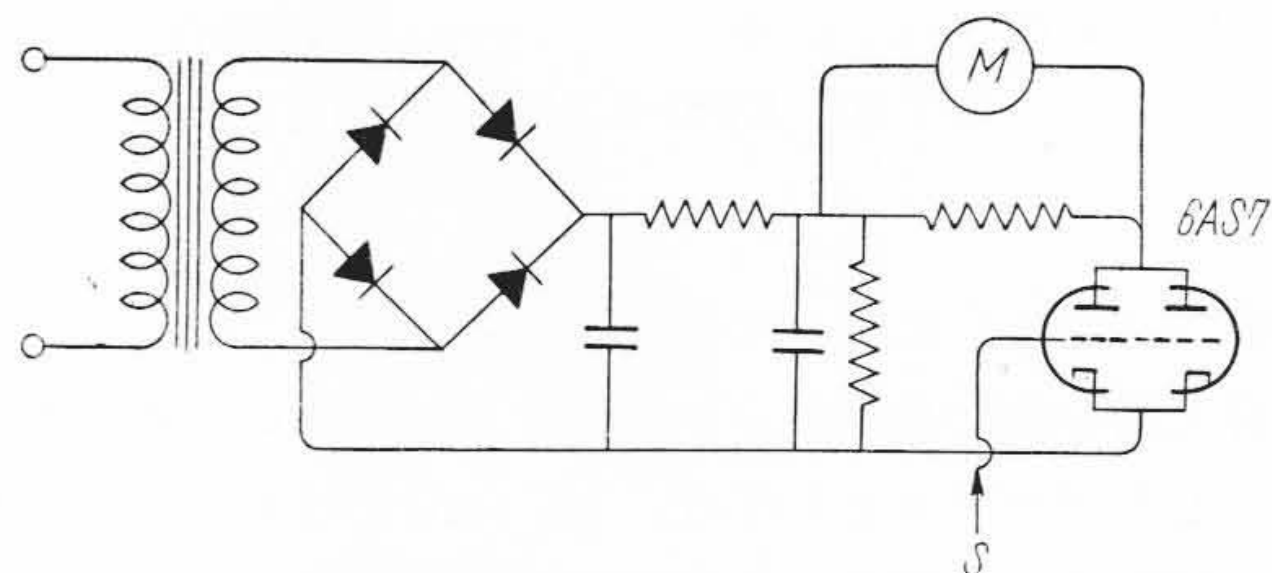
3.2 増幅部

第9図は増幅部の概要である。 B 部がWineブリッジ回路であって、第6図(a)を(b)に変形している。第9図A部が、信号弁別部である。

標準・試料側回路の最初の電子管が $V_1 \cdot V_2$ であるがそのグリッドはブラッシュ $c \cdot d$ によって、リング $C \cdot D$ と電気的接触を保っている。ブラッシュ e はアースしてある。A部から明らかなように、リングが回転すれば $c \cdot d$, すなわち $V_1 \cdot V_2$ のグリッドは交互にアースされる。よって標準側を通過した光束による信号が発生しているときには V_1 のグリッドがアースされるようになっていけば信号弁別は実現される。 $V_1 \cdot V_2$ のグリッドに表われる電圧は第6図(c), (d)のとおりであるが、分離後の増幅回路はTwin-T回路によって500 $\sim$ に同調しているので、その出力は第6図(e), (f)のようになる。なお整流素子としては二極管6AL5を用いた。

3.3 波長送り速度制御部

第10図に示す回路を用いている。すなわち波長駆動モータは直流モータで、電子管6AS7の負荷にしてある。記録曲線の勾配が急で、記録におくれが生ずるほどのときには、ペンモータの入力には大きな交流電圧が現



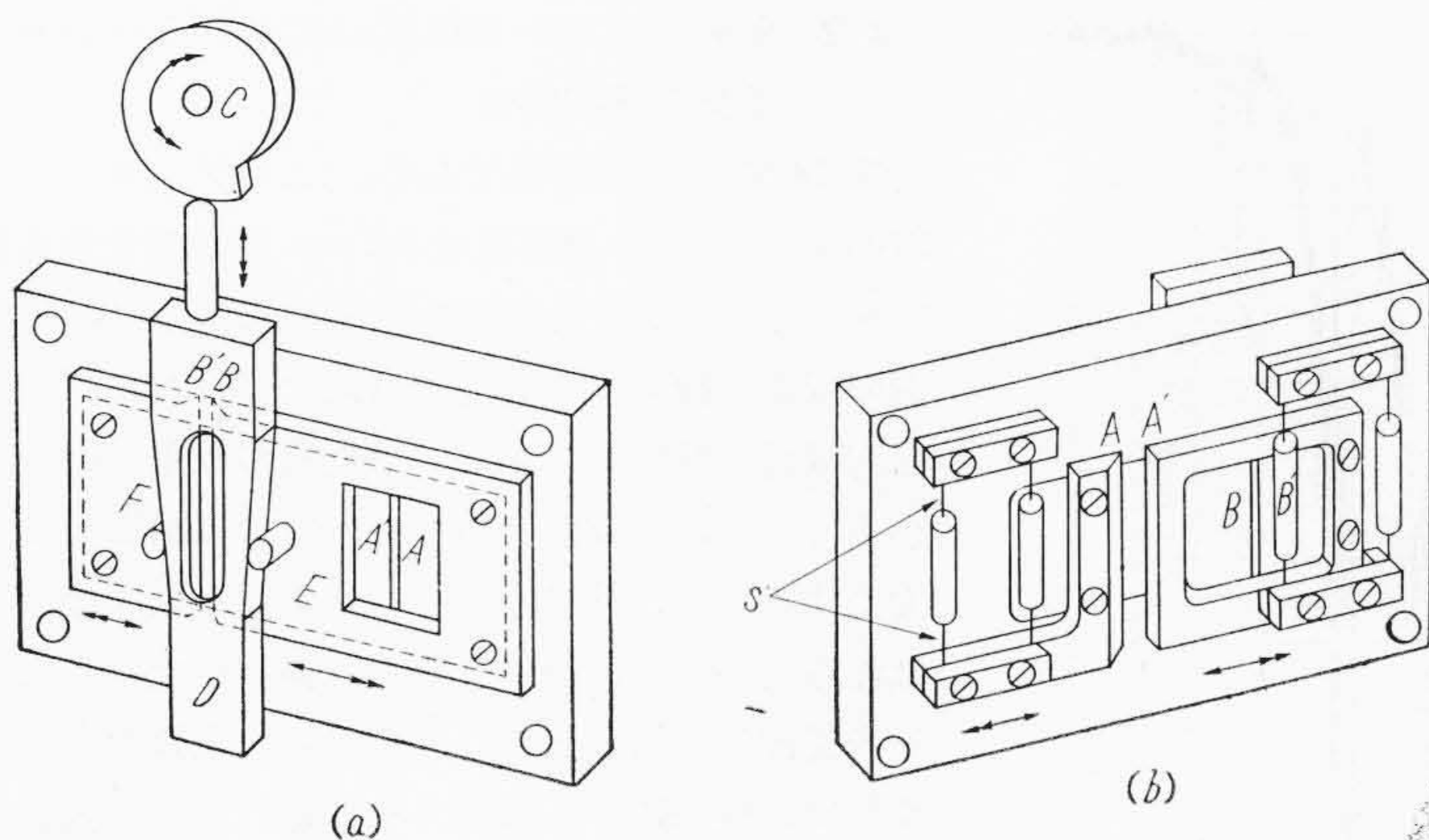
M : 波長駆動モータ S : 制御信号

第10図 波長駆動回路

われているはずであるから、これを整流して負の直流電圧とし、6AS7のグリッド信号とすれば、6AS7のプレート電流が減少し、モータの回転は遅くなる。

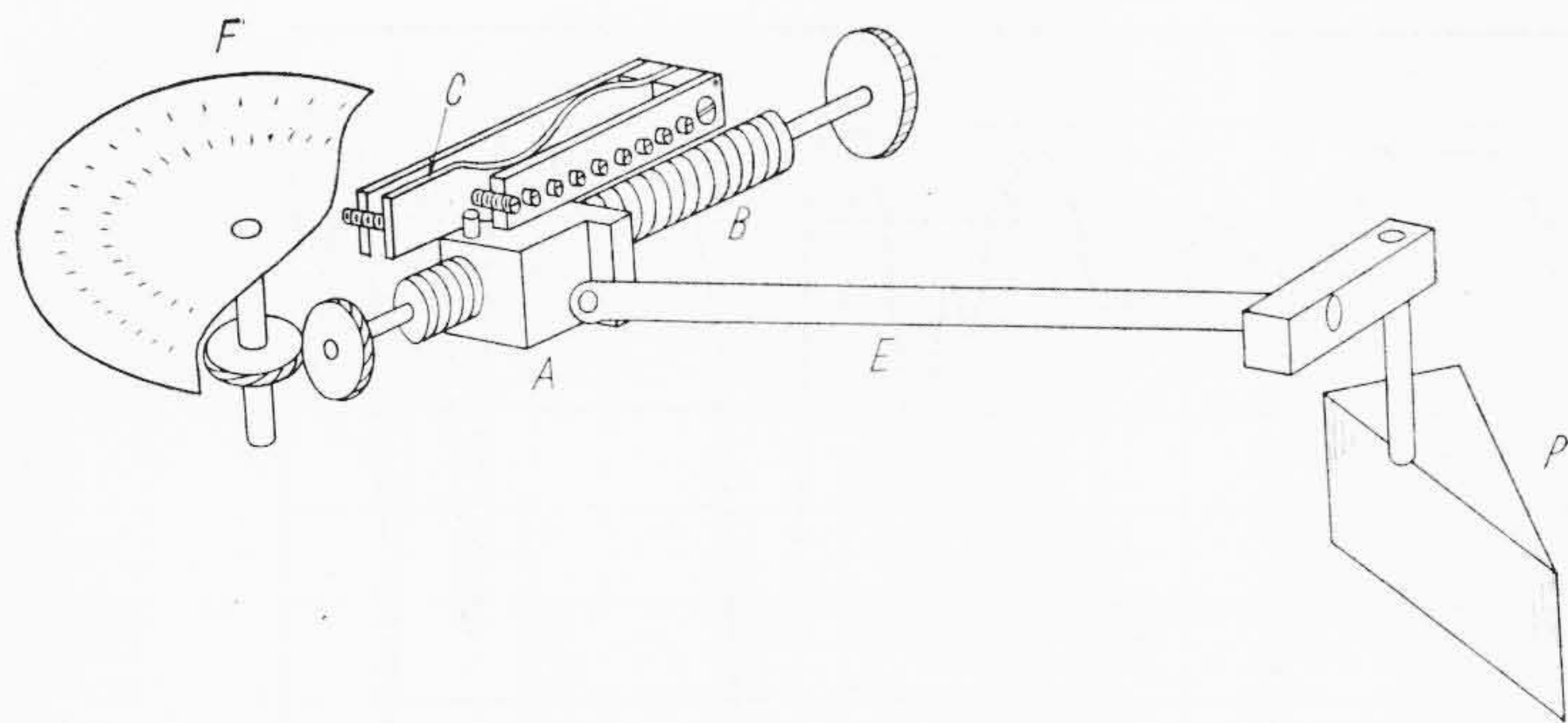
3.4 スリット機構部

EPS形においてスリット機構に要求されることはバックラッシュのないことである。たとえばスリット幅0.02mmにおいて、0.001mmすなわち 1μ のバックラッシュがあるとすると、スリットを出射するエネルギーはスリット幅の二乗に比例することを考えれば、バックラッシュによる光量の不規則な変動は10%に及ぶ。今スリット幅は自動制御を行っているのではこれはハンチングに似た現象を引き起し非常に好ましくない。スリット機構の概略は第11図に示されるがその要点は、スリットの動きに対する案内溝を全然使用しなかったことである。案内を用いると、これとスリットの間に間隙があればバックラッシュの原因となり、また間隙が小さすぎると、滑動が円滑に行われない。たとえ調整によって、必要かつ十分な程度の間隙にすることができても温度が変化すると、条件が崩れたりする。第11図において $AA' \cdot BB'$ がおのおのの入射および出射スリット刃であって $A \cdot B$ は枠



AA', BB'はおのおのスリット刃, カムCの回転によって開閉する。Sはバネ。
(a)(b)は機構の両面を示す。

第11図 スリット機構



A: めネジ
B: 送り用おネジ
C: 補正板

E: うで
F: 波長目盛板
P: プリズム

第12図 波長送り機構

Eに, A'B'はFに固定されている。カムCの回転によってくさびDが上下し, E・Fが左右に動くので, AA'・BB'は同時に開閉する。(b)図のバネの復元力と, くさびDがE・Fに与える力のバランスのみによってスリットの位置が決められる。このような機構を用いて, スリット幅 0.02mm まで自動制御によって円滑に動作させることができた。

3.5 波長送り機構

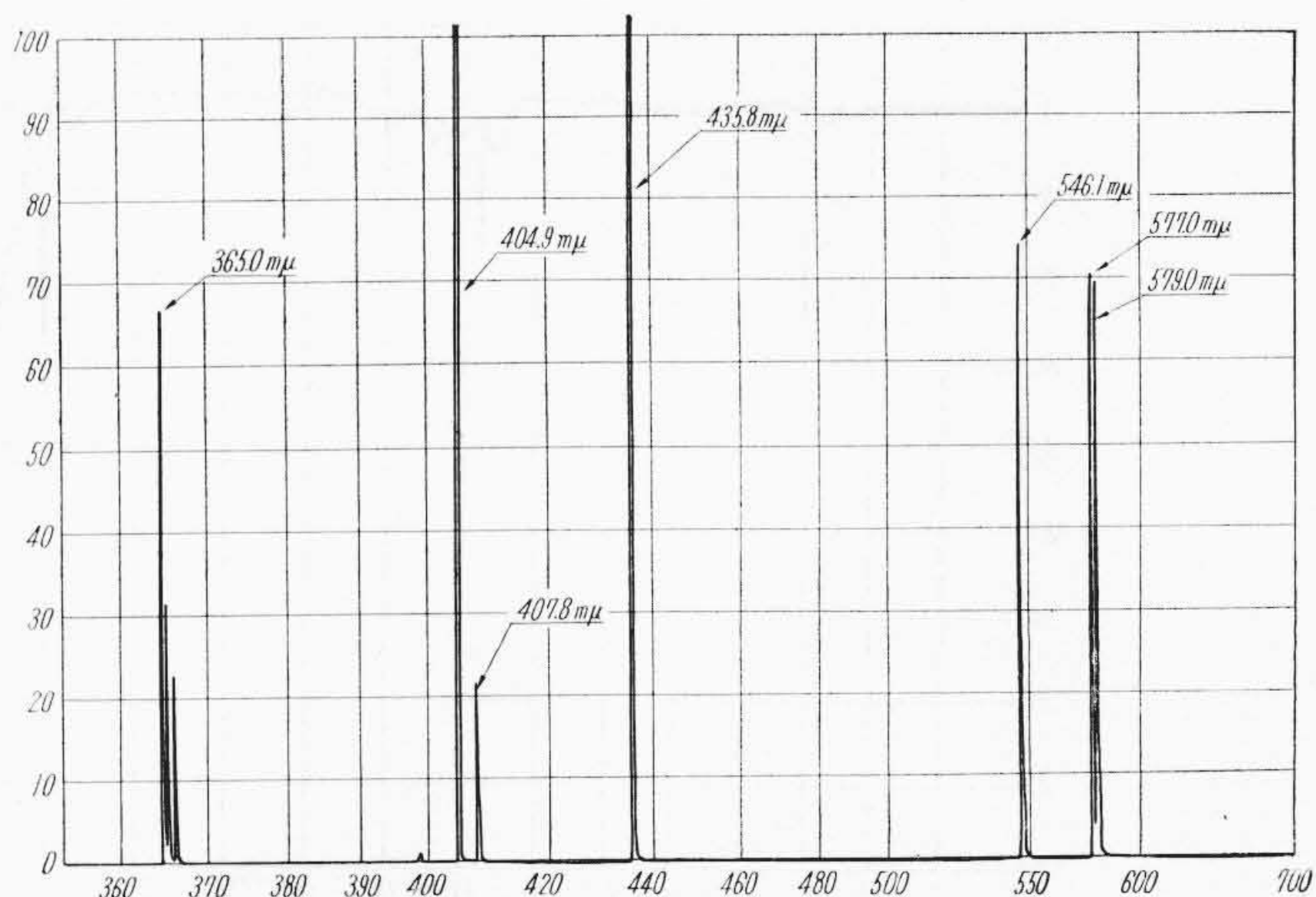
分光吸収特性曲線を記録した場合精度は波長精度と, 透過率精度によって決定される。後者は, 分光器の迷光, 検知器, 増幅器の直線性, 記録計の精度などの総合性能によって決定される。これに反して波長精度は, 波長送り機構のいかににかかっている。EPSにおいては第12図のような機構を用いた。おネジBが回転すれば, めネジ

Aが前後に動き, うでEを通じてプリズムが回転する。Bの回転と連動する波長目盛板Fにはプリズムの分数に見合った波長を目盛っているが, プリズム頂角, そのほか機械的精度には有限の工作誤差を伴うのでプリズム回転部には, 補正装置が必要である。これがCの役目である。すなわちBの回転によってAが前後する際, CがAの案内になっており, Bの回転軸に対するAの角位置をある範囲内で変化することができる。結果的には, Aの前後運動に関しては, おネジBのピッチを変化させたことになる。Cが直線である場合は無補正であり, 第12図のネジによって調整する。

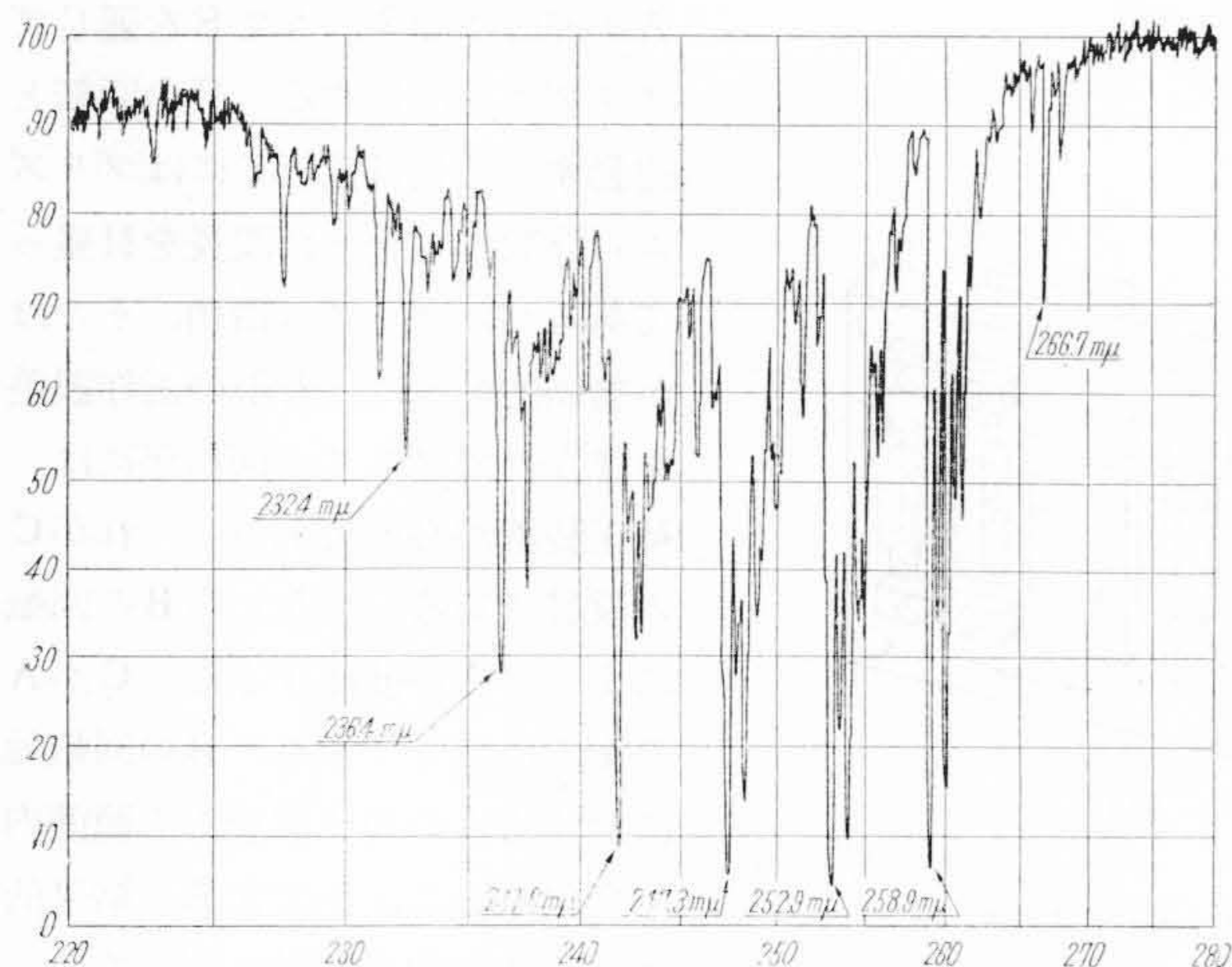
4. 測定例および性能

4.1 水銀ランプのエネルギー分光特性

第13図は測定曲線である。365 mμ, 578 mμにおいてそれぞれトリプレット, ダブレットがよく分解されているのが認められる。波長送り制御装置が良く, その機能を発揮しているため, このようなデーターのときにも波長送り速度を初めから極端にはおそくする必要はなく, またペンおくれもほとんど認められない。



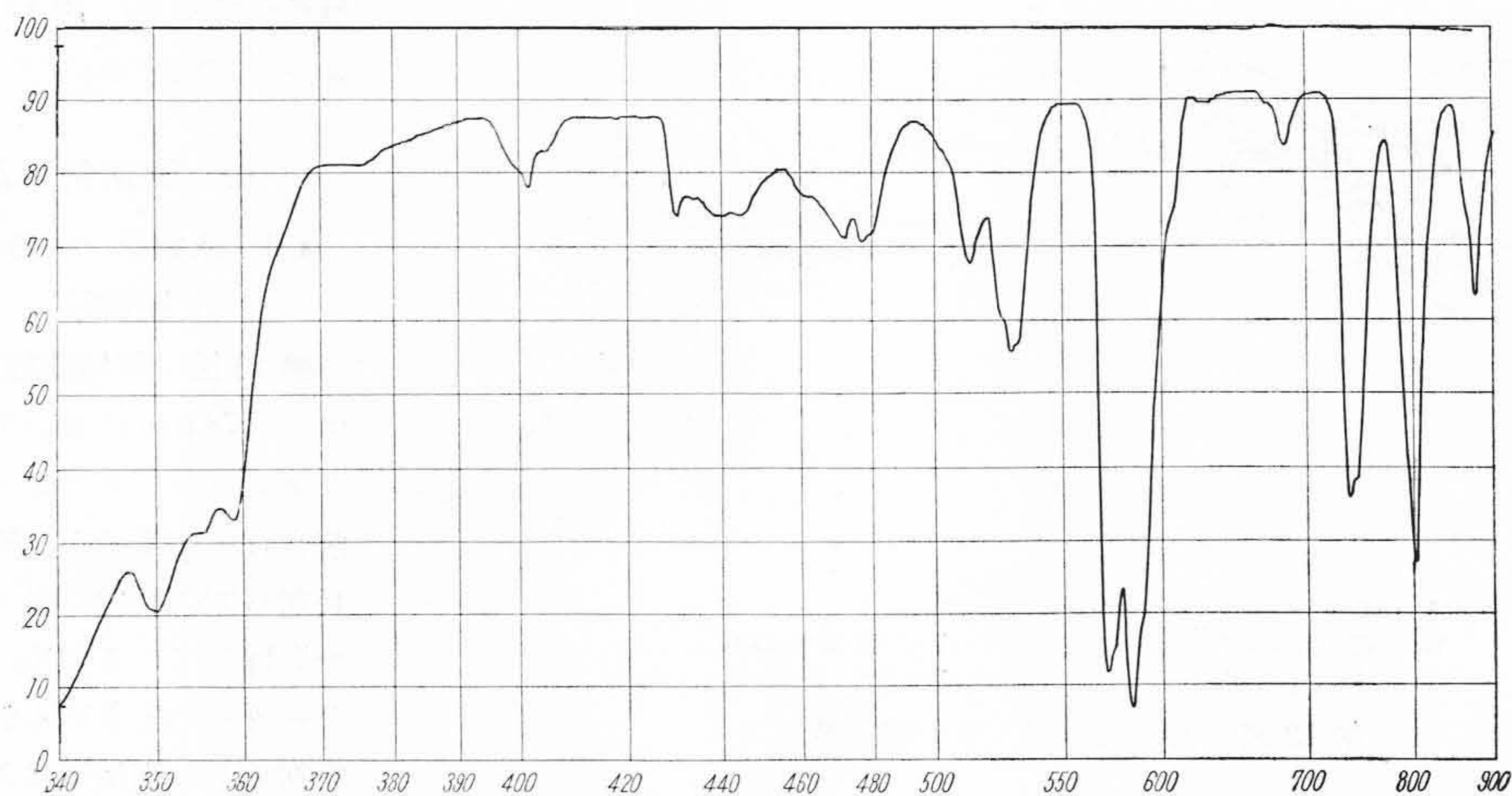
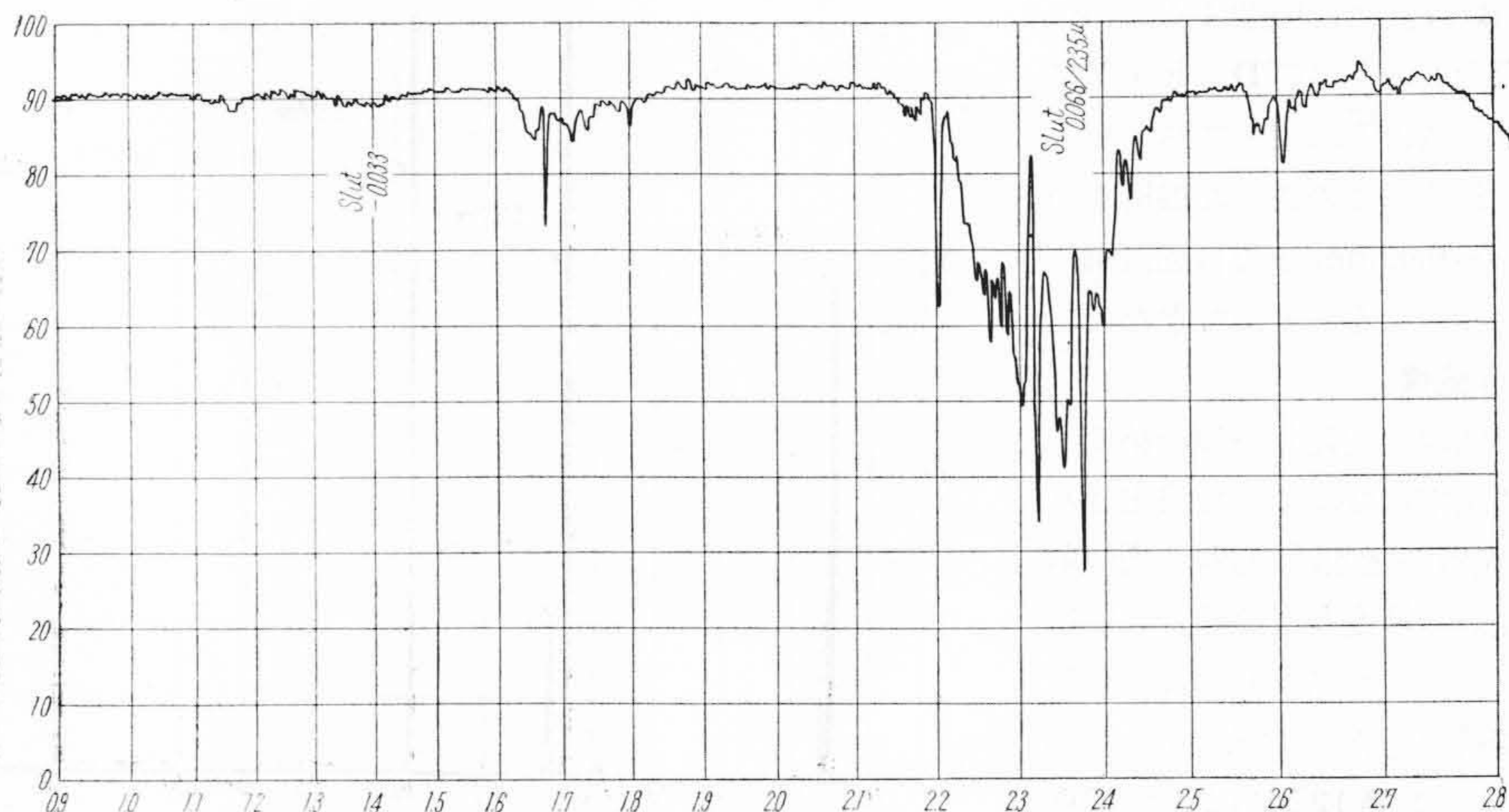
第13図 水銀ランプエネルギー特性



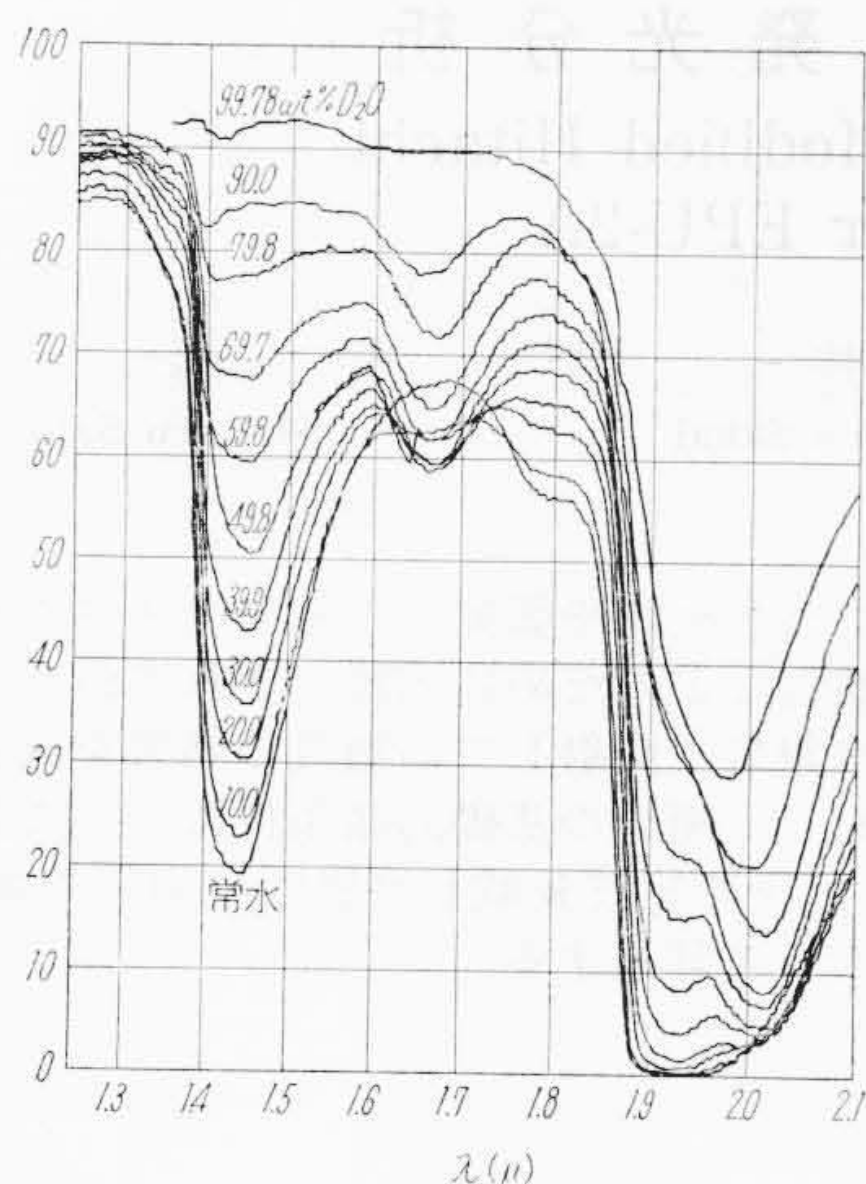
第14図 紫外域におけるベンゼンガスの吸収特性

4.2 紫外域 (220~280 m μ) におけるベンゼン蒸気の吸収特性

第14図は測定曲線である。このデーターから240 m μ 付近での分解能は0.2 m μ 以下で十分良好であるといえる。分解能を決定する因子は、分光器の収差、検知器の感度雑音比(S/N)および増幅器記録計の時定数である。分光器の収差がいかに小さくとも、検知器の感度が悪ければ結局光量を大にするため、分光器のスリット幅を広げなければならないので、良い分解能は得られない。ただし光電流増幅器あるいは記録計の時定数を大きくすれば、検知器からの雑音を記録計の上に表わさないですむから、この場合には、スリット幅を広げる必要がなくなる。このように分解能は前記三つの因子の値およびその大小の関係によって異なる。

第15図 340~900 m μ 域のネオジウムガラスの吸収特性および100%ライン

第16図 近赤外域におけるメタンガスの吸収特性



第 17 図 重水の分光吸収特性

るので、分光光度計について、一義的に決定するわけにはゆかない。ちなみに第 15 図のデーターは記録計時定数 0.5", 測定時間は 10' であった。分光器の収差の限界にはほぼ近い分解能を発揮していると考えられる。

4.3 可視域 (340~900 mμ) における Nd ガラスの透過率

第 15 図が測定曲線である。700 mμ 以下の波長では、ホトマルを検知器として用い、それ以上では PbS セルを用いた。再現性は最悪 0.5% 程度である。可視域の場合分解能を決定するのは、分光器のスリット幅そのものである。すなわちスリット機構のところで述べたように機構的にスリット幅を 0.02mm 以下にすることは困難である。しかし可視域で吸収分光特性を測定する場合、この程度以上の分解能を要求されることはほとんどない。また図の上端は 100% ラインすなわち標準試料側を空気のままにして描いた線である。理論的には、完全に 100% 一定となるはずであるが種々の要因のため、多少曲りがちである。

4.4 近赤外域 (0.9~2.7 μ) における CH₄ ガスの吸収特性

第 16 図が測定曲線である。近時主として有機化学の分析および構造決定に、赤外域 (2~15 μ) での分光吸収特性が活用されているが、近赤外域にはその倍振動による吸収があるはずである。したがって特定の物質については、EPS の近赤外域での測定は赤外分光光度計の代用とすることができる可能性がある。この範囲で分解能を決定するのは、検知器たる PbS セルの S/N 比である。

4.5 応 用 例

紫外、可視域での分光吸収特性測定の分析化学における有用性は広く認められているところである。しかし、近赤外域は現在ほとんど用いられていない。その理由お

よび将来性については筆者の明らかになし得ないところである。しかるに最近意外なところにその使用例が発見された。重水の濃度測定がこれである。第 17 図は厚 0.2 mm のセルに満した重水と常水の混合物の分光吸収特性である。測定曲線上の数字は重水の重量濃度を測定することが可能である⁽⁷⁾。

5. 結 言

最近の要望に応じて、自記分光光度計 EPS-2 形を設計製作した。測定値精度 0.5%, 波長精度は 500 mμ において 1 mμ 以内、再現性 0.5% 以内の値を示している。

実用的には十分なものと考えられるが、今後いっそうの努力によってより完璧な製品に仕上げてゆきたいと考えている。

参 考 文 献

- (1) 野中：電気試験所調査報告 第 144 号 自記分光測光
- (2) J. L. Michaelson: Construction of the General Electric Recording Spectrophotometer, J. O. S. A. 43, (1943) 866~869
- (3) 角野：自記分光光度計の試作, 照明学会誌 37 巻 (1953) 18-20, 53-55, 250-252
- (4) H. W. Etzel: A Single Detector Split Beam Automatic Recording Spectrophotometer, J. O. S. A. 43, (1953) 87-90
- (5) John H. Daniel & Erederrick S. Bracket: Infrared Recording of Optical Deosity U. S. Livear Frequency, J. O. S. A. 43, (1953) 960~968
- (6) William H. King: A Ratio-Recording Double Beam Ultraviolet Spectrophotometer, J. O. S. A. 43, (1953) 866-869
- (7) 赤松：近赤外における重水の吸収スペクトル The Hitachi Scientific Instrument News Vol. 1 (1958) No. 3

「日立評論」綴込カバー

特価 1 組 ￥50 (送料共)

「日立評論」の綴込み用として綴込みカバーを発売いたしております。
御希望の方には実費でおわち致しておりますから下記に御申込み下さい。

東京都千代田区丸の内 1 の 4 (新丸ビル 7)

日 立 評 論 社

階 振 替 口 座 東 京 7 1 8 2 4