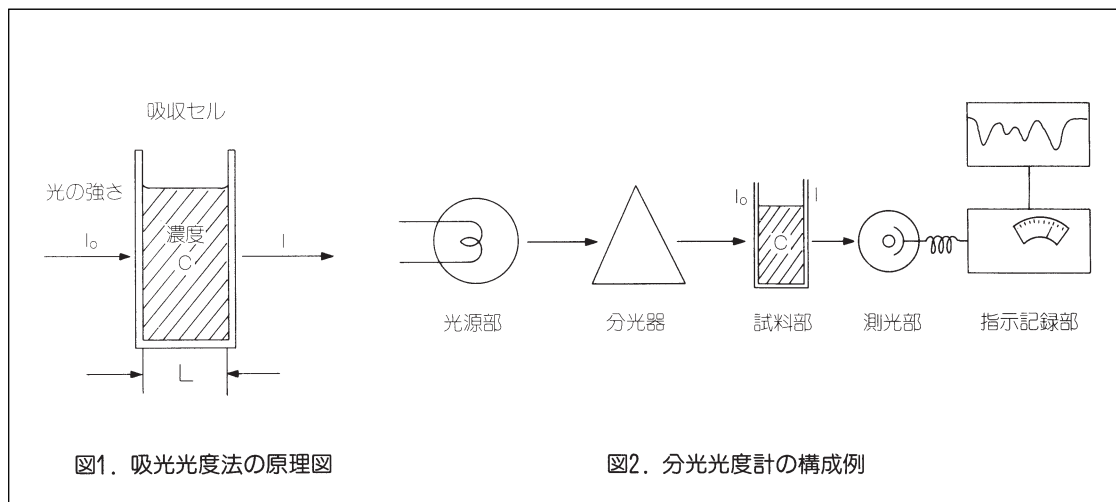


1.2 光分析装置

1.2.1.1

紫外・可視分光光度計

Ultraviolet and visible spectrophotometer



原理 目に見える波長(400~800nm)の光を可視光線と呼び、それより短い波長の光を紫外線と呼ぶ。可視、紫外領域の光が物質を通過するとき、光のエネルギーによって物質の電子状態に変化を起し、そのエネルギーの一部を失う。この現象を吸収と呼び、光が失うエネルギーはその物質の電子状態に対応している。そこでどの波長の光によって変化が起っているかを調べるため、光の波長を連続的に変えながら試料に照射し、光が試料にはいる前と、試料から出た後の光の強度の比を透過パーセントで表し、吸収の強さ(吸光度)に変換してから照射した光の波長との関係曲線を求めたものが吸収スペクトルである。

可視紫外領域に現れる吸収スペクトルは、分子の電子状態に関する情報を与えてくれることになり、その化合物の構造を知る上での重要な手がかりを与えてくれる。また、試料が溶液の場合は吸収の強さ(吸光度)は溶液の濃度に比例するので定量分析に使用できる。いま、強さ I_0 の単色光が濃度 C 、長さ L の液相を通過すると、図1に示すように光が吸収されて強さが減少する。その減少した光の強さを I とすると、 I/I_0 をパーセントで表したものを透過パーセント(%T)、 $\log I_0/I$ を吸光度(E)と呼ぶ。試料を入れたセルを光が通過する長さ(L)及び、試料の濃度(C)との間に次の関係が成立つ。

$$E = \log I_0/I = KC\ell$$

これは吸光分析で定量する場合の基本式であり、ここで $C = 1 \text{ mol}/\ell$ 、 $L = 10\text{mm}$ のときの K の値をモル吸光係数と呼び、 E で表す。 L を一定にした状態で既知濃度 C の試料を用いて吸光度 E を測定し、 K を求めておけば、濃度未知の試料溶液について吸光度を測定することによって濃度を知ることができる。

しかし一般的には K を求めないで、セルの厚さを一定にして、いくつかの濃度既知の試料を用い、その各々の試料濃度と吸光度の関係より検量線を作成しておき、濃度未知の試料の吸光度を測定して検量線から濃度を求めることが多い。

分光光度計の構成例を図2に示す。光源部、分光器、試料部、測光部、指示記録部より構成される。光源から出た光は、分光器で単色光に分けられ、試料に照射される。試料を通過した光は検出器に到達し、光の量が電気信号に変換される。これを増幅し、表示記録部に吸光度または透過パーセントで表す。

光源には一般に D_2 ランプ(重水素放電管)と W - I_2 ランプ(タングステンヨウ素ランプ)が用いられている。 D_2 ランプは180 - 400nmの範囲の連続光源として使用され、 W - I_2 ランプは320 - 3000nmの連続光源として使用される。通常の分光光度計の測定範囲は200 - 900nmで、 W - I_2 ランプと D_2 ランプの切り替えは340nm付近で行うが、記録式分光光度計ではほとんどが自動的に行われる。

1. ラボ用分析機器

分光器は光源から放射される連続光の中から分析に必要な波長を選択するためのもので、回折格子やプリズムが用いられている。回折格子は光の回折を利用して、連続光を分散するもので、通常多数の等間隔の平行な溝をガラスまたは金属表面に刻んであり、入射角に対応した波長の単色光が得られる。

試料室は一般的な液体試料測定用としてセルとこれを保持するセルホルダからなっている。セルは通常角型のもを用いるが、フローセル、電子冷熱式セルなどが目的に応じて使い分けられる。セルの材質は石英とガラスが普通であるが、ポリスチレン樹脂やアクリル樹脂のものもある。この中で石英は紫外、可視いずれにも使用でき、他は可視領域でのみ用いられる。

測光部の検出には光電管、光電子増倍管、フォトダイオード、光電池、光電導セルなどが使用される。

表示方式はアナログ方式とデジタル方式があるが、最近ではデジタル方式でCRT画面上に測光値やスペクトルが表示されるものが増えてきている。記録計も単なるアナログの信号を記録するものから様々なタイプのプリンタ、XYプロッタに測光値やスペクトルを印字できるようになってきている。

分光光度計にはシングルビーム型とダブルビーム型がある。光源からの光の強度は波長によってかなりの差があるが、シングルビームの場合には、分光器から出た光がそのままセルを通り、検出器に入射する。この場合、波長によって入射光の強度が直接変化するので、測定波長毎にその都度、透過パーセントの100目盛合わせ（または吸光度の0合わせ）を行う必要がある。一方ダブルビームの場合には、分光器から出た光を対照光束と試料光束の二光束に分け、その二光束の強度を比率演算するため、光源から出た光の、波長による強度の違いや、ふらつきは除くことができる。従ってスペクトル測定用には一般にダブルビーム型が使用されている。

特徴 吸収スペクトルとその強度は原子団によって特徴を示し、化合物の定性、構造解析に有用な情報を与えてくれる。また分光光度計は感度が高く、測定結果の再現性もよく、操作も簡単なことから定量分析によく使用される。試料自身に吸収がある場合にはそのままその吸収極大波長を利用して定量が行えるが、その試料と同じ波長の光を吸収する成分が混じっている場合にはそのままでは正しい測定結果が得られないので、前処理によってその妨害成分

の影響をなくすようにする。また吸収を特に持たない試料については、特定の試薬を加えて呈色させるという前処理を行ってから、特定波長の光を吸収させて測定する。従って吸光光度法はほとんどの化合物について測定が可能である。また使用できる溶媒も水をはじめ、アルコール、ヘキサン等ほとんどの有機溶媒が使用できる。

試料は液体の他に固体や気体も測定対象となる。

用途 応用範囲は極めて広く、溶液試料についてはスペクトル測定による試料の同定や、化合物の電子状態の研究、ほとんどの陽イオン、陰イオンの定量分析に用いられる。また工業用水試験法（JIS K 0101）、工場排水試験法（JIS K 0102）、食品分析法、衛生試験法、日本薬局方などの種々の公定法や臨床検査に数多くの項目が測定対象として決められている。

また、特定の波長に固定し、その物質の経時変化、温度による変化、劣化の過程の追跡にも利用される。

最近では装置のコンピュータ化が進み、得られたデータに対して様々な演算処理が行えるものが多い。濁りによるバックグラウンドの上昇を補正する二波長演算による定量を初めとして、スペクトルの微分処理による吸収の裾に隠されたピークの確認、スムージング処理によるノイズレベルの改善などが行える。

また、通常の透過法では強い散乱光のため測定が困難な懸濁試料に対しては、積分球測定装置を使用する。

この積分球測定装置は、光を全く透過しないか部分的にしか透過しない固体試料についても反射スペクトルや透過スペクトルを測定することができる。

固体試料の反射測定についてはこの他に鏡、蒸着膜などの試料を測定するために正反射測定装置が使用される。積分球測定装置が散乱光をまとめて検出するのにに対して正反射測定装置は正反射光だけを検出するのを特徴としている。