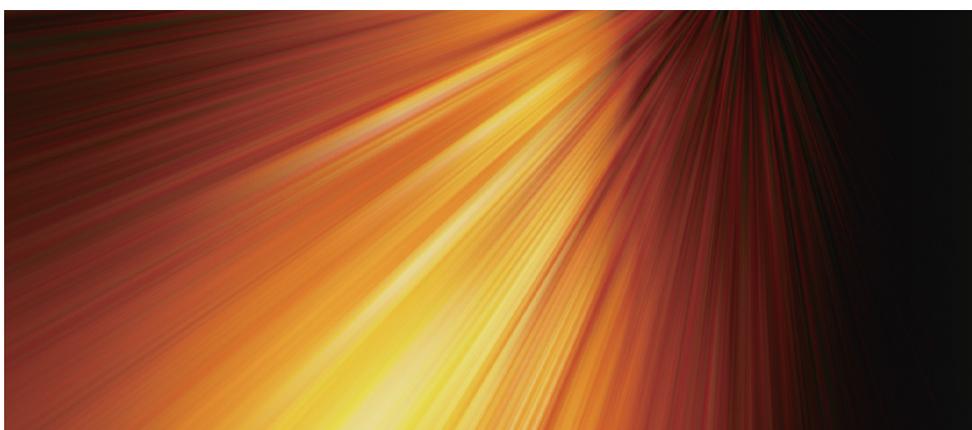


UV

TALK LETTER

Vol. 16
September 2015



島津製作所製紫外可視分光光度計の回想 …… P. 2

固体試料における透過測定ノウハウと測定例の紹介 …… P. 8

Q&A 紫外可視分光光度計は、電源を入れてからどれくらいで測定できますか? …… P. 11

UV TALK LETTER

島津製作所製紫外可視分光光度計の回想 — 誕生から現在まで —

1. はじめに

紫外可視分光光度計は光を利用した分析装置として最も多く使用され、定量分析、色彩測定、フィルムや薄膜の膜厚測定、光学素子の透過率や反射率の測定などの用途で種々の分野で使用されています。また、歴史的にも分析装置として最も古い部類の一つで、

当社は1950年代前半にプリズムを使用した紫外可視分光光度計を開発し上市しました。本稿では誕生から現在に至るまでの当社の紫外可視分光光度計の歴史を辿ります。

2. 島津製作所製紫外可視分光光度計の誕生

紫外可視分光光度計が誕生するまでは、比色計が定量分析に使われていました。当時の比色計では、ガラスフィルターを使って試料の色に対応した波長の光が取り出され、その光が標準試料と未知試料の入った容器を透過します。光が両試料を透過する際に、両方の光の明るさが同じになるように肉眼で標準試料側（または未知試料側）の容器の長さ（光路長）を調節し、その調節量から未知試料の濃度を求めました。そのため定量値に人的な誤差が生じる可能性がありました。

今から70年前の1945年に、世界で初めて米国で発売された紫外可視分光光度計はこのような状況を一掃しました。この紫外可視分光光度計は図1に示すようなプリズムを使って光を分光し、試料を透過した光を光電管（光電子効果を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する真空管）で測光する装置でした。紫外可視分光光度計は性能面で比色計を凌駕し、また他の定量手法に比べても精度が格段に優れていたため、画期的な分析装置として米国で急速に普及していきました。

米国での発売直後に日本にも紫外可視分光光度計が輸入されました。輸入された紫外可視分光光度計は当時日本で主流だった比色計に比べて定量精度が大幅に優れていたために分析化学の分野で大きな話題となりましたが、同時に国産の紫外可視分光光度計が囁かれるようになりました。この要望に応え、当社の技術者は米国製の紫外可視分光光度計のスケッチを一つの糧にして試行錯誤を繰り返しながら開発を進めました。

開発の過程で一つの大きな問題に直面しました。波長400 nm以下の紫外域で、米国製の紫外可視分光光度計は光源として水素放電管を使用していましたが、当時日本では水素放電管が

製造されていませんでした。そのため当時水銀灯を製造していた京都市内の当社の姉妹会社に協力をお願いし、当社が水素放電管の製造に必要な材料の入手と試作品の検査を行い、姉妹会社が設計と製造を担当して開発を進めました。その結果、姉妹会社の献身的な努力によって米国製と同等の水素放電管が完成しました。

米国から輸入された紫外可視分光光度計の検出器には光電管が使用されていましたが、光電管に比べて数百倍高感度な光電子増倍管が米国で開発されたという情報が伝わりました。光電子増倍管は光電管に電流増幅機能を付加したもので、現在の紫外可視分光光度計でも検出器として使われています。この情報を受けて、光電子増倍管の国産化を図り、当時では世界初の光電子増倍管を搭載した紫外可視分光光度計の開発を計画しました。光電子増倍管の国産化には、国内の光電管メーカーに共同開発をお願いしました。その光電管メーカーの尽力により、米国製に負けない性能の光電子増倍管が完成しました。

このような経緯を経て1952年に図2に示す当社初の紫外可視分光光度計QB-50型が完成しました。この装置は分光素子として水晶のプリズムを使い、検出器として世界で初めて光電子増倍管を使用した紫外可視分光光度計でした。京都市内の大学で米国製紫外可視分光光度計と比較試験が行われましたが、QB-50型は米国製では測定できなかった220 nmでも十分に感度があり、米国製と比較して性能面で遜色のない装置でした。時代のニーズに合致してよく売れ、当社の主力製品となりました。

プリズムは石英やガラスからできた三角柱です。光源からの白色光がプリズムに入射すると屈折します。長波長の光ほど屈折率が小さく、短波長になるにつれて屈折率が大きくなります。その結果、赤、黄、緑、青、紫の順で色分けされています。

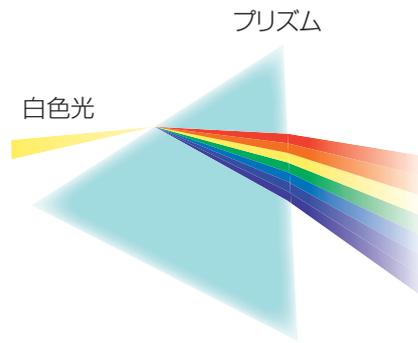


図1 プリズムによる分光



図2 島津紫外可視分光光度計QB-50型

3. 当社の紫外可視分光光度計の発展

当社は、紫外可視分光光度計QB-50型の発売以来、表1に示すように、現在までに70余種の紫外可視分光光度計を開発し販売してきました。その中で当社が「紫外可視分光光度計の島津」と呼ばれる基礎を作った装置の幾つかを紹介します。

表1 紫外可視分光光度計の歴史

発売年	型名	発売年	型名
1952	QB-50	1983	UV-260
1956	QR-50	1985	UV-160
1957	RS-20	1986	UV-265
1958	RS-27	1987	UV-2100, UV-3100
1961	SV-50	1989	UV-2200, UV-3100PC
1963	QV-50, SG-15, SP-20	1990	UV-1200
1964	MPS-50	1992	NIR-1500
1965	MPS-50L, AQV-50	1993	UV-1200V, UV-2100PC, UV-2200A
1966	Double-40S/ 40SB/ 40D/ 40DB/ 40R/ 40DF	1994	UV-1600, UV-1600PC, UV-2400PC, UV-2500PC
1968	コロリベット	1995	BioSpec-1600
1970	UV-200	1997	MultiSpec-1500, SP-20+
1972	MPS-5000	1998	UVmini-1240, MPS-2400
1973	UV-210, SP-20A	1999	UV-1650, UV-2450, UV-2550
1974	UV-300	2000	UV-3150
1975	UV-140, UV-150	2001	UV-1700
1976	UV-100, UV-110, UV-180, UV-190	2004	UV-3600, SolidSpec-3700/3700DUV
1977	UV-220, UV-350, UV-360	2006	BioSpec-mini, MPS-2450
1979	UV-365	2007	UV-1800
1980	UV-120, UV-240	2008	BioSpec-nano
1981	UV-250, UV-3000	2011	UV-2600, UV-2700
1982	MPS-2000	2014	UV-3600 Plus, UV-1280

3-1. ダブルビーム分光光度計の歩み

分光器の波長を連続的に走査し、レコーダにスペクトルを自動的に記録する装置を自記分光光度計と言います。自記分光光度計では、分光器からの単色光を対照光束と試料光束の2つに分け、交互に試料室を透過させて、その透過光を測定するダブルビーム方式が採用されています。QB-50型は試料室を透過する光束が一つのシングルビーム方式です。ダブルビーム自記分光光度計も米国で最初に開発され日本に輸入されました。スペクトルが測定できるために需要が高まり、これに応じて1957年に図3のRS-20型を発売しました。RS-20型の分光器はQB-50型と同形で、これにダブルビームの光学系を取り付けました。現在主流となっているダブルビーム分光光度計の当社の原点がRS-20型です。

ダブルビーム分光光度計の小型化、低価格化を達成した装置が1970年に発売した図4のUV-200型です。UV-200型は図5に示すような対照光束と試料光束が対称となったダブルビーム光学系を採用し、対照側と試料側の二つの光束の光路長が同じで、また光が反射する鏡の数も同じであるために、ベースラインの平坦度や透過率の精度に優れ、時間的安定性も優れていました。現在でもこの方式が踏襲されています。

1980年に操作部と測光部を分離した図6に示すUV-240型を発売しました。それまで操作部と測光部を分離した紫外可視分光

光度計は例がなく、斬新的なモデルとして賞賛されました。操作部にはグラフィックレコーダが搭載され、スペクトル、測定条件、定量演算結果等をチャート紙に印字することができました。また、光の分散素子としてホログラフィックグレーティングを採用しました。ホログラフィックグレーティングはレーザーフォトリソグラフィックの干渉縞で平行溝を作り、その溝をイオンビームでエッチング加工して作った回折格子です。従来の機械加工の回折格子に比べて、回折効率がよく、低迷光でした。UV-240型は当時のベストセラーで、世界で3,600余台が販売されました。

1990年頃になるとパーソナルコンピュータ(PC)が安価になり、PC制御の紫外可視分光光度計の需要が高まりました。これに応じて、1993年にUV-2100PC型、1994年にUV-2400PC型、UV-2500PC型を発売しました。これらの後継機として現在UV-2600型、UV-2700型を販売しています。

CRT画面、タッチキー、プリンターなど必要な機能全てを1台に搭載したダブルビーム分光光度計として、1985年に図7のUV-160型を発売しました。安価でコストパフォーマンス性に優れていたために、世界で20,000余台が販売され、紫外可視分光光度計の普及に大いに寄与しました。現在販売しているUV-1800型はこの系統の装置です。

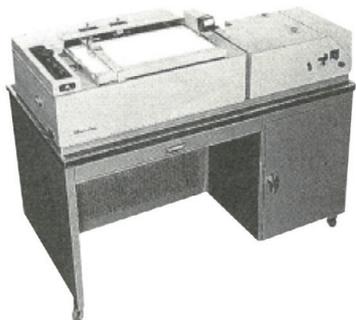


図3 島津紫外可視分光光度計RS-20型

(真壁英樹 企画編集「島津分析機器『ひと・モノがたり』パイオニアからリーダーへの60年」、株式会社島津製作所発行、2006年、p.275より引用)



図4 島津紫外可視分光光度計UV-200型

(真壁英樹 企画編集「島津分析機器『ひと・モノがたり』パイオニアからリーダーへの60年」、株式会社島津製作所発行、2006年、p.289より引用)

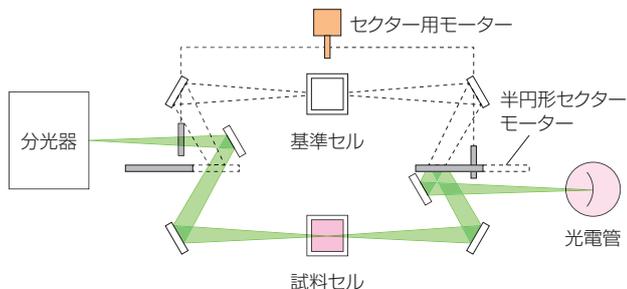


図5 対称型ダブルビームの光学系

(真壁英樹 企画編集「島津分析機器『ひと・モノがたり』パイオニアからリーダーへの60年」、株式会社島津製作所発行、2006年、p.289より引用)



図6 島津紫外可視分光光度計UV-240型

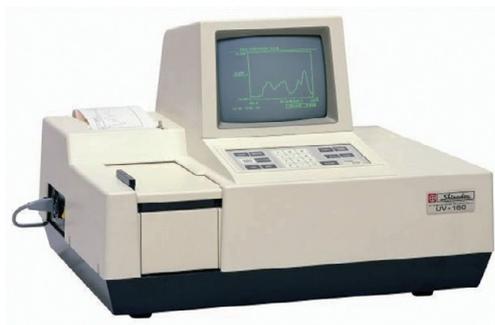


図7 鳥津紫外可視分光光度計UV-160型

3-2. ダブルモノクロ分光光度計と紫外可視近赤外分光光度計の歩み

光源からの光を直列で2回分光し、迷光を低減させた装置をダブルモノクロ分光光度計と言います。当社初のダブルモノクロ分光光度計は1966年に発売したDouble-40シリーズです。Double-40シリーズはプリズムと回折格子を使用したダブルモノクロ分光光度計で、シングルビーム方式とダブルビーム方式がありました。その後、先に述べたUV-240型のダブルモノクロ方式として1981年にUV-250型を発売し、その系列として前節でも記載したUV-2500PC型、UV-2550PC型、UV-2700型を発売しました。現在販売しているUV-2700型は超低迷光を実現した回折格子を搭載し、吸光度8の測定が可能で、0.000001% (1億分の1)の透過率の正確な判別を可能としました。

紫外、可視、近赤外域が測定可能な装置を紫外可視近赤外分光光度計と言います。前節で述べたRS-20型を近赤外域まで測定

範囲を拡張させた装置として1958年にRS-27型を発売しました。当社初の紫外可視近赤外分光光度計です。RS-27型はプリズムを使った分光器を搭載し、シングルモノクロ方式の装置でした。1977年に発売したUV-360型は分光器にプリズムと回折格子を使用した当社初のダブルモノクロ紫外可視近赤外分光光度計でした。1979年にUV-360型の後継機として図8のUV-365型を発売しました。紫外可視(近赤外)分光光度計として、当時普及し始めたマイクロコンピュータを初めて搭載しました。現在販売しているUV-3600 Plus型とSolidSpec-3700型は、RS-27型からの流れを汲んだ紫外可視近赤外分光光度計で、光電子増倍管・InGaAs検出器・冷却形PbSセルの3検出器を搭載して測定波長域全体で感度を高め、当社の紫外可視分光光度計の頂点となっています。



図8 鳥津紫外可視近赤外分光光度計UV-365型

4. ユニークな紫外可視分光光度計

1960年頃、東京都内の大学から濁度のある半透明の試料でもスペクトル測定が可能な紫外可視分光光度計の開発を要請されました。その要請に応じて他に例のないユニークな装置の開発を進めました。この装置では試料によって散乱された光の検出効率を高めるために、図9に示すような頭部に受光面があるエンドオン型光電子増倍管を検出器として使用しました。透明、半透明、不透明（この場合は反射測定）の試料のスペクトル測定が可能な装置でしたので、「マルチパーパス」の名を冠してMPS-50型として1964年に発売しました。生化学関連の大学や企業から大きな反響がありました。MPS-50型ではまだ真空管が使われていましたが、1972年にその後継機としてトランジスターやICを使用してコンパクト化と性能の向上を図った図10のMPS-5000型を発売しました。

もう一つのユニークな紫外可視分光光度計は1974年に発売した

UV-300型です。「二波長/ダブルビーム自記分光光度計」の名を冠したUV-300型は並列した二つの分光器を内蔵し、通常の一つの分光器を使ったスペクトル測定と共に、一方の分光器を特定の波長に固定して他方の分光器を操作することで二つの波長の吸光度差をスペクトルとして記録することができました。これにより濁度の影響を受けずスペクトルを測定することができました。この後継機として1981年にマイクロコンピュータを搭載し機能を向上させた図11のUV-3000型を発売しました。測定波長範囲は190 nm～900 nmでした。

MPSシリーズ、UV-300シリーズともユニークな紫外可視分光光度計でしたが、需要が減少したために、現在この系列の紫外可視分光光度計は販売していません。



図9 エンドオン型光電子増倍管

(真壁英樹 企画編集「島津分析機器『ひと・モノがたり』バイオニアからリーダーへの60年」、株式会社島津製作所発行、2006年、p.282より引用)

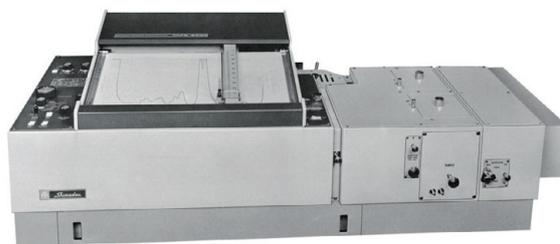


図10 島津マルチパーパス自記分光光度計MPS-5000型



図11 島津二波長/ダブルビーム自記分光光度計UV-3000型

5. むすび

1952年のQB-50型の発売から現在に至るまでに、世界で販売され使用されてきた当社の紫外可視分光光度計の累計は約19万台に達しました。紫外可視分光光度計は定量分析や物質の光学特性を求める際に必需の分析装置で、今後もユーザーニーズに応じてさらなる発展を遂げていきます。

なお、本稿は、真壁英樹 企画編集「島津分析機器『ひと・モノがたり』パイオニアからリーダーへの60年」、(株)島津製作所発行、2006年を参考にして執筆しました。

固体試料における透過測定のコツと測定例の紹介

UV Talk Letter Vol.11では、透過測定の原理を説明しましたが、実際に測定を行っているとき、スペクトルに段差が発生するなど思わぬ困難に遭遇することが少なくありません。本稿では、透過測定において役立つ実用的なノウハウを三つ紹介致します。

1. スペクトルの段差を抑えるテクニック ～ 厚い透明試料の透過測定 ～

スペクトル測定を行っているとき、検出器やグレーティング(回折格子)の切り替え波長で、段差が発生することがあります。とくに厚みが2 mm以上あるような分厚い透明試料(ガラス板やプラスチック板など)を標準試料室に設置して透過測定を行うと、段差が発生しやすくなります。その場合は付属装置の積分球を用いて測定を行う必要があります。

厚さ5 mmの透明ガラス板を標準試料室と積分球の両方で測定して

比較した結果を図1に示します。標準試料室に試料を設置した状況を図2に、積分球に試料を設置した状況を図3に示します。図1より積分球を使うと段差が小さくなっていることがわかります。また、厚さ約2 mm未満の薄い透明試料の場合は、標準試料室で測定しても段差は小さくなります。なお、曇った試料を測定する場合は、拡散光を検出する必要があるため、試料の厚みによらず積分球を用いる必要があります。

[段差発生の原因と積分球の使用により段差が小さくなる理由]

段差の発生原因と積分球を使用することで段差が小さくなる理由を説明します。

測定の手順として、まず試料を設置せずにAirでベースライン補正を行い、次に試料を測定します。ベースライン補正時には、光は図4に示すように検出器の受光面の青色と緑色を合わせた位置に照射されます。次に、厚い試料を測定すると光は試料を通過する際に屈折し、受光面の青色位置に照射されます。このため、検出器の受光面に光が当たる領域(面積)がベースライン補正時(「青色+緑色」領域)と異なり、検出器からの出力が変わります。さらに、検出器の感度も受光面の場所によって異なる(感度ムラがある)ので、その影響も受けます。ベースライン補正時と試料測定時で検出器の受光面に光が当たる領域が異なったり、面積が

変わったりすると、測定されたデータは正しいものとはなりません。また複数の検出器にまたがる範囲の測定では、それぞれの検出器の感度ムラの差の影響がデータに加わって、検出器切り替え波長で段差が発生しやすくなります。また同一検出器の波長領域であっても、グレーティングが切り替わると光束の形が変わり、試料で光が屈折する結果、ベースライン補正時と試料測定時での受光面の感度ムラの影響がデータに加わって段差が発生します。

積分球を用いた測定では、ベースライン補正時、試料測定時とも、光が検出器の受光面全体に均等に照射されるため感度ムラの影響はなくなります。そのため発生する段差は小さくなります。積分球の構造の詳細に関してはUV Talk Letter Vol.5をご参照ください。

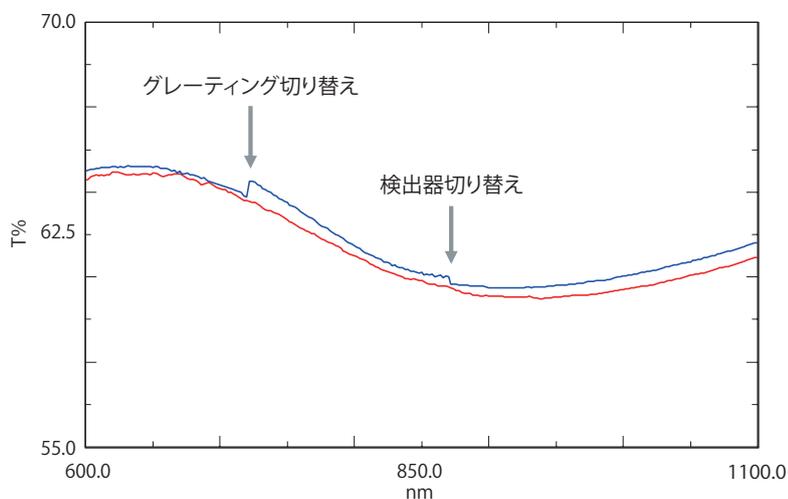


図1 厚さ5 mmのガラス板の透過スペクトル(青線:標準試料室使用、赤線:積分球使用)

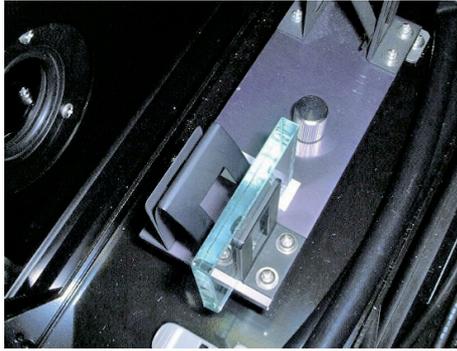


図2 標準試料室(フィルムホルダ)に設置した厚さ5 mmのガラス板

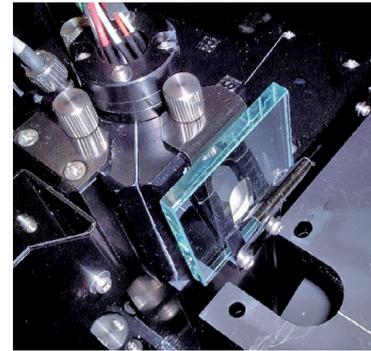


図3 積分球に設置した厚さ5 mmのガラス板

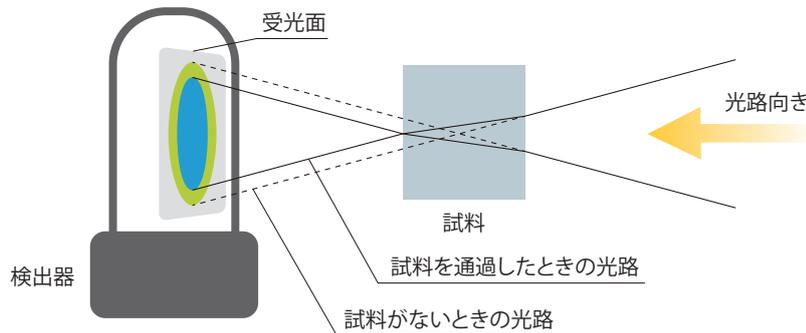


図4 検出器受光面への光の入射

2. ノイズを抑えるテクニック ～ 低透過率試料の測定 ～

スペクトルにノイズが目立つ場合、ノイズを小さくする一般的な方法として、「スキャン速度を遅くする」、「サンプリングピッチ(測定間隔)を小さくする」という二つの方法があります。前者は積算回数を増やすことで、後者は移動平均を増やすことでノイズを減らします。一般的には、この二つを組み合わせることでノイズを減らします。

しかし、透過率が非常に低いサンプルの場合、サンプル光とリファレンス光の光量バランスが崩れるため、通常の測定よりさらにノイズが出やすい状況になります。この場合、上記の二つの方法に加え、ノイズを有効に減らす別のテクニックがあります。それはメッシュフィルターを用いる方法です。メッシュフィルターは、網目状の金網フィルターで減光用に使用するものです。その外観写真を図5に示します。低透

過率の試料を測定する場合は、メッシュフィルターをリファレンス光側に差し込み、リファレンスの光量を減らしてサンプル光とリファレンス光の光量バランスをとることでスペクトルのノイズを減らすことができます。なお、リファレンス光の役割については、UV Talk Letter Vol.9をご参照ください。

PET容器は紫外域で透過率が低く約1%以下となります。今回、それを数cm角に切り取り、紫外域の透過率を積分球を用いて測定しました。メッシュフィルターを使用した場合と使用しなかった場合を比較した結果を図6に、測定状況の写真を図7に示します。メッシュフィルターを使用した場合の方が、ノイズが小さいことがわかります。

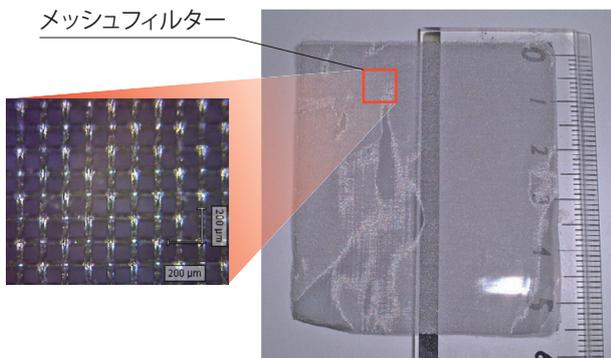


図5 メッシュフィルター

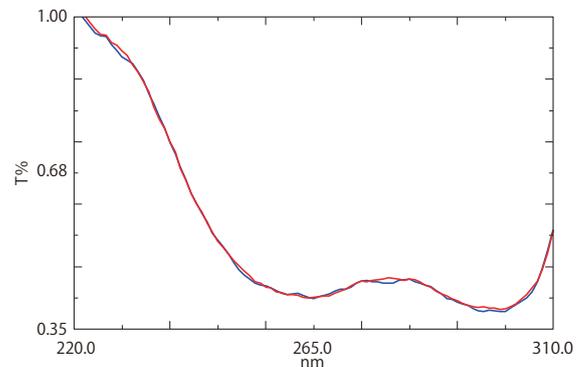


図6 PET容器の透過スペクトル
(赤線:メッシュフィルター使用、青線:メッシュフィルター不使用)



図7 試料(PET容器)の測定状況

(注意)

紹介したメッシュフィルターは当社にて販売しております。

下記のP/Nでご注文ください。

- 縦横線(一枚)P/N 204-04694-01
- 斜め線(一枚)P/N 204-04694-02

減光の度合いを強める場合はメッシュフィルターを複数枚重ねて使用します。

その場合、縦横線と斜め線を交互に重ねて使用します。

また標準試料室用のメッシュフィルターは下記のP/Nとなります。

- メッシュフィルターASSY (縦横、斜めそれぞれ3枚入り)
P/N 206-82299-91

3. 干渉波形を抑えるテクニック ～ フィルムの測定 ～

フィルムの透過測定を行っているとき、図8のような波打った干渉波形が発生することがよくあります。これはフィルムの透過光と、フィルム内部で反射したのち透過方向に戻った光とが干渉した結果生じる現象です。干渉波形が発生するとピークとバレイ(谷)が交互に現れるため、ある特定波長の透過率値を正確に求めることが難しくなります。このような場合、スリット幅を大きくすると干渉波形を軽減することができます。図8は厚み約46 μmの透明フィルムを標準試料室(フィルムホルダを設置)にセットし、スリット幅1.0 nmの

条件で測定した透過スペクトルです。これをスリット幅5.0 nmに変更して測定した結果を図9に示します。干渉波形がほぼ無くなり、スペクトルがかなり滑らかになっています。スリット幅を大きくすると、細かなスペクトル変化を分解する能力が落ち、平均的なデータが得られるため、干渉波形の発生が抑えられます。ピークとバレイの波長間隔が大きな干渉波形を消すことは容易ではありませんが、今回のように細かな波形に対しては、スリット幅を変えることでほとんどの場合対処できます。

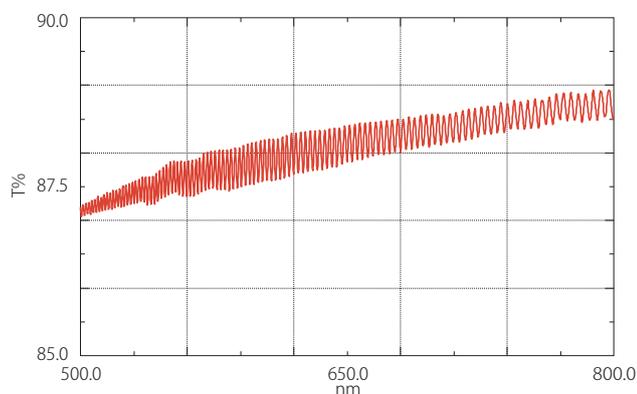


図8 フィルムの透過スペクトル(スリット幅1.0 nm)

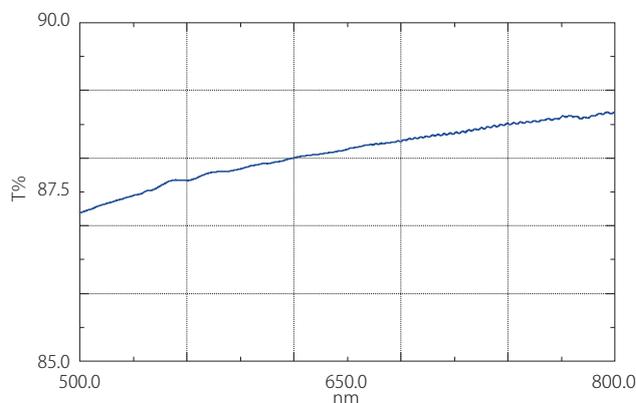


図9 フィルムの透過スペクトル(スリット幅5.0 nm)

4. まとめ

今回は、透過測定で役に立つテクニックを三つ紹介しました。段差、ノイズ、干渉波形の問題は日々の測定でもよく出てくるものですので、これらに遭遇された場合は本方法を試していただければ幸いです。次号以降で反射測定におけるノウハウを紹介する予定です。



紫外可視分光光度計は、 電源を入れてからどれくらいで測定できますか？



1 シングルビーム紫外可視分光光度計の場合 (UVmini-1240)

シングルビーム紫外可視分光光度計では光源の輝度(明るさ)の変化が直接測定データに影響を及ぼします(図1. シングルビーム分光光度計の構造参照)。光源の輝度(明るさ)が十分に安定する電源投入後1時間程度経ってから測定を行ってください。

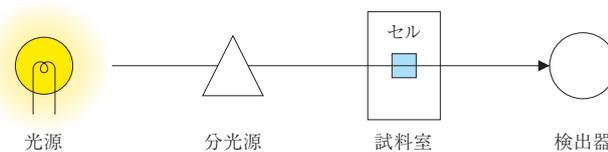


図1 シングルビーム分光光度計の構造

2 モニタダブルビーム紫外可視分光光度計の場合 (UV-1280)

モニタダブルビーム紫外可視分光光度計はシングルビームと異なり光源の光量を別の検出器でモニタリングすることで光源の輝度(明るさ)の変化が測定データに影響を与えにくい構造となっています(図2. モニタダブルビーム分光光度計の構造参照)。しかしながら光源の輝度(明るさ)は明るい方が測定データのノイズが小さくなるため、点灯後しばらく時間を置いてから測定した方がよいとされています。このほかにも光源を点灯したことによる装置の温度変化や電気回路の安定時間なども考慮し、電源投入後30分程度経ってから測定を行ってください。

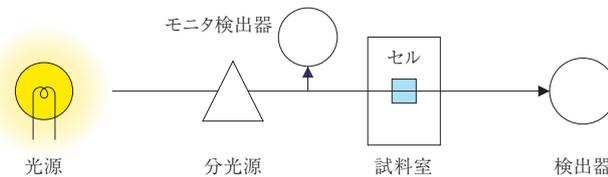


図2 モニタダブルビーム分光光度計の構造

3 ダブルビーム紫外可視分光光度計の場合 (UV-1800/ UV-2600/ UV-2700/ UV-3600 Plus/ SolidSpec-3700)

ダブルビーム紫外可視分光光度計は、対照側の光量をモニタリングすることで光源の輝度(明るさ)の変化が測定データに影響を与えにくい構造となっています(図3. ダブルビーム分光光度計の構造参照)。さらにモニタダブルビームより、溶媒の吸収の影響が低減できるようになっています。光源の輝度(明るさ)は明るい方が測定データのノイズが小さくなることは同じであるため、点灯後しばらく時間を置いてから測定した方がよいとされています。光源を点灯したことによる装置の温度変化や電気回路の安定時間なども考慮し、電源投入後30分程度経ってから測定を行ってください。

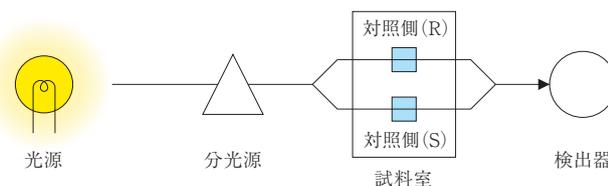


図3 ダブルビーム分光光度計の構造

シングルビームとダブルビームの違いの詳細は、UV Talk Letter Vol.9を参照してください。

紫外・可視・近赤外分光光度計

UV-3600 Plus

新製品



UV-3600 Plus用

150mm大型積分球付属装置

ISR-1503/ISR-1503F



150mm大型積分球ISR-1503を搭載したUV-3600 Plus

- 粉体、紙、布地などの固体試料の反射スペクトル測定および溶液試料、固体試料の透過スペクトル測定に使用する、150mm ϕ 大型積分球です。
- 試料の表面状態などに影響されない安定した測定が可能で、色彩測定などに最適です。
- ISR-1503Fはスペクトロン型積分球です。水分の吸収の影響を受けないので近赤外領域での高感度測定が可能です。

UV
TALK LETTER

Vol. 16
September 2015

発行日 ● 2015年9月10日
編集・発行 ● 株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター
連絡先 ● 分析計測事業部事業企画部“Shim-Solutions Club”事務局
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
E-mail: analytic@group.shimadzu.co.jp