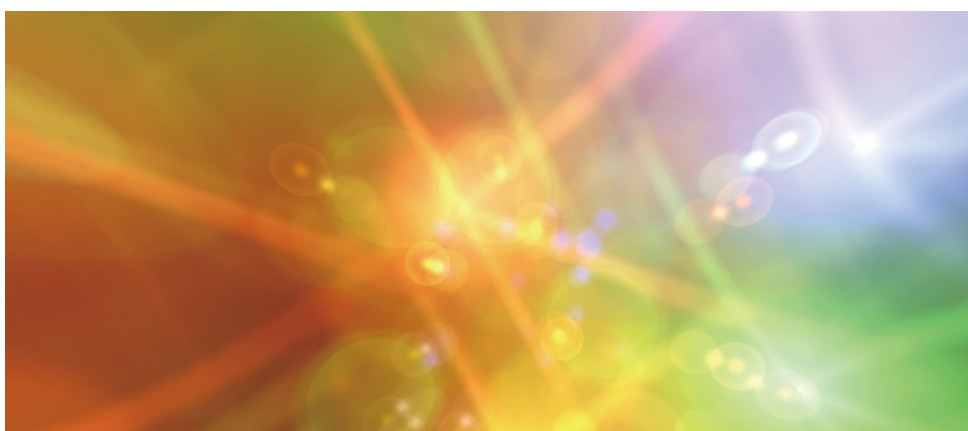


UV

TALK LETTER

vol. 10
September 2012



紫外可視分光光度計におけるシングルモノクロメータ方式とダブルモノクロメータ方式の特徴 …… P. 2

アプリケーション 工業用水試験法JIS K0101に従った濁度測定 …… P. 5

Q&A 透過率と吸光度はどのような関係になっているのでしょうか? …… P. 8

UV TALK LETTER

紫外可視分光光度計における シングルモノクロメータ方式とダブルモノクロメータ方式の特徴

紫外可視分光光度計には、シングルモノクロメータ方式とダブルモノクロメータ方式の2種類の装置があります。シングルモノクロメータ方式は分光器を1つ備えた装置で、ダブルモノクロメータ方式は分光器を2つ備えた装置です。なぜこのようなタイプの異なる装置が存在するのでしょうか。本稿ではその理由を解説し、それぞれの装置の特徴について説明いたします。

1.モノクロメータとは

光源からの単色の光を取り出す機構を“モノクロメータ”または分光器といいます。分光器については UV TALK LETTER Vol.3 でも解説していますのでご参照ください。単色の光を得るためには分散素子、一般的にプリズムもしくは回折格子を使用します。プリズムはガラス内に光を通し、光の波長によって屈折率が異

なることを利用して分光します。回折格子の表面は刻線が等間隔に並んでおり、鋸歯状の各刻線にて反射した光が回折を起こすことにより分光します。図1ではプリズム方式と回折格子方式の分光器のイメージを示しています。

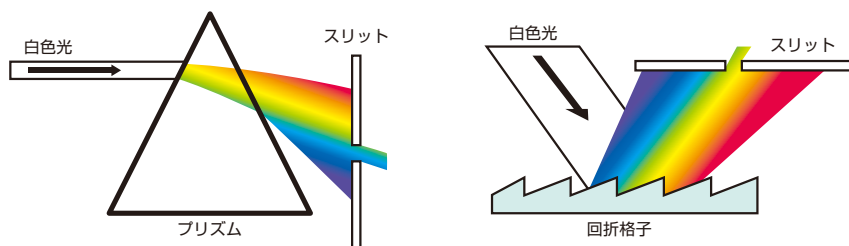


図1 分光器の原理

2.迷光

モノクロメータのスリットより取り出される単色光には、目的波長以外の波長もわずかですが含まれています。これを「迷光」といいます。例えば試料に照射する単色光の中に迷光が0.01%含まれている場合に、その波長での吸光度が3(透過率は0.1%)の吸収ピークがある試料を測定すると、透過光の0.1%に吸収されない迷光の0.01%が加わるので、結果として透過率は0.11%となります。吸光度に換算すると2.959と測定され、実際の吸光度よりも0.041低い値となります。図2は重クロム酸カリウムの吸光度を測定した例で実際に迷光が混入している場合には正しい吸光度より低い吸光度を示していることがわかります。

図2のような高い吸光度の試料を測定する場合は迷光の極めて少ない「ダブルモノクロメータ方式の分光光度計」を使用します。

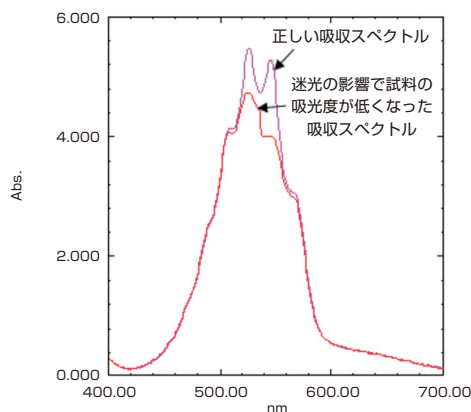


図2 迷光の影響

重クロム酸カリウムを測定した例

3. シングルモノクロメータ方式とダブルモノクロメータ方式の構成

下図3はシングルモノクロメータ方式とダブルモノクロメータ方式の構成の違いを示します。

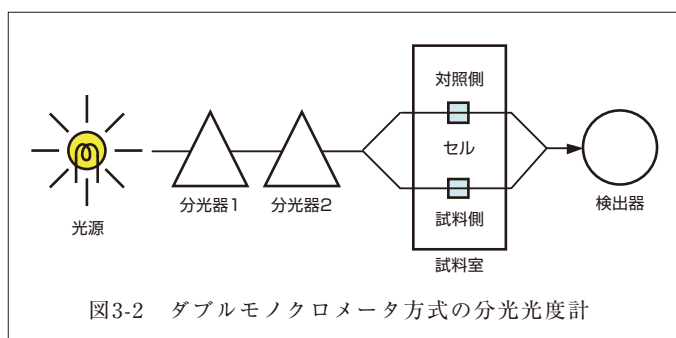
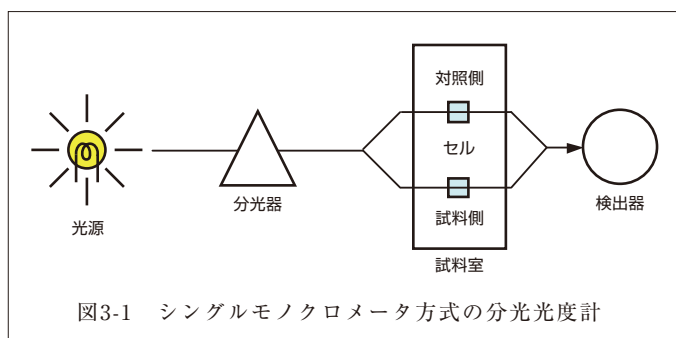


図3 シングルモノクロメータ方式とダブルモノクロメータ方式の構成

シングルモノクロメータ方式は分光器が一つなのに対してダブルモノクロメータ方式では分光器が二つ直列に配置され、第一分光器（上図の分光器1）で分光した光をさらに第二分光器（上図の分光器2）で分光して迷光を減らし高い純度の単色光を作り出します。

4. シングルモノクロメータ方式とダブルモノクロメータ方式の光学レイアウトと特徴

図4に島津製作所製紫外可視分光光度計 UV-2600 と UV-2700 を例とした光学系統図を示します。

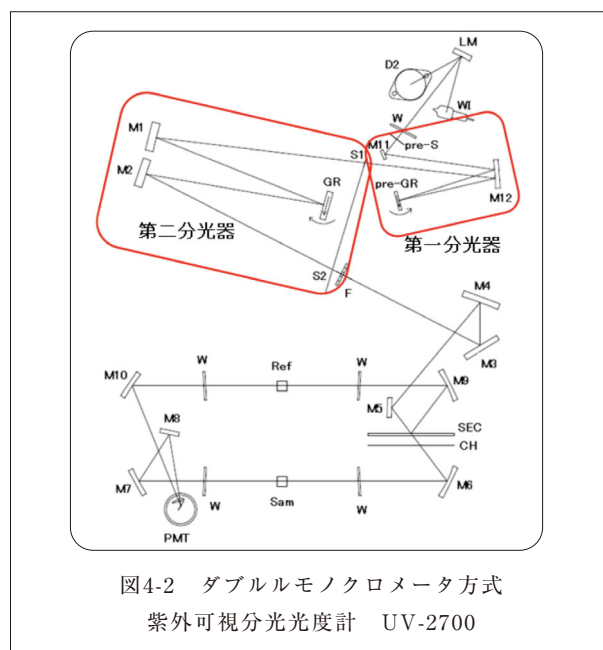
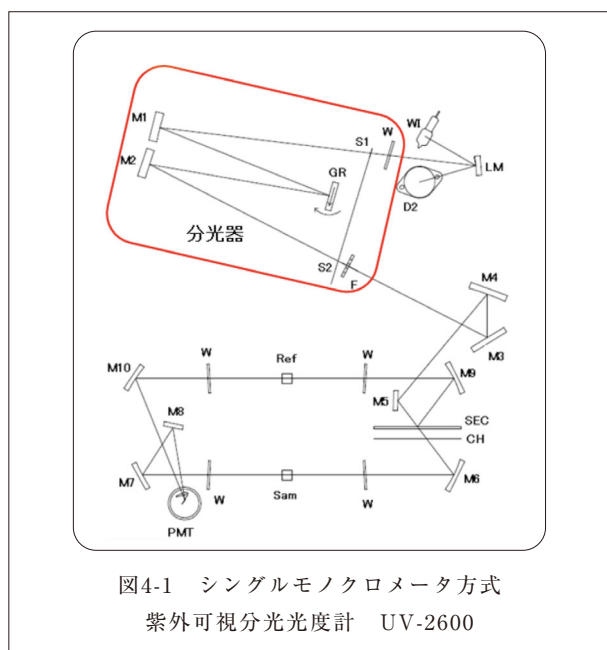


図4 分光光度計の光学系統図

4-1 シングルモノクロメータ方式の特徴

シングルモノクロメータ方式はダブルモノクロメータ方式と比べて光学系が明るいという特徴があります。散乱性のある透過材料や反射材料のスペクトル計測を目的とする積分球付属装置を使用する場合や、光束を小さく絞る必要のある微小試料の計測など光量ロスの大きな測定に適しています。図5にシングルモノクロメータ方式に適した付属装置を紹介します。



図5-1 積分球付属装置ISR-2600



図5-2 微小試料ホルダ

図5 シングルモノクロメータ方式の分光光度計に適した付属装置

4-2 ダブルモノクロメータ方式の特徴

ダブルモノクロメータ方式はシングルモノクロメータ方式に比べ迷光量が極めて少ないため高い直線性を実現しています。光学フィルタなど低透過率材料や高濃度溶液試料の測定に適しています。図6に高吸光度試料の測定例を示します。ダブルモノクロメータ方式の島津製作所製紫外可視分光光度計UV-2700では8Absの吸収スペクトル計測が可能であることがわかります。

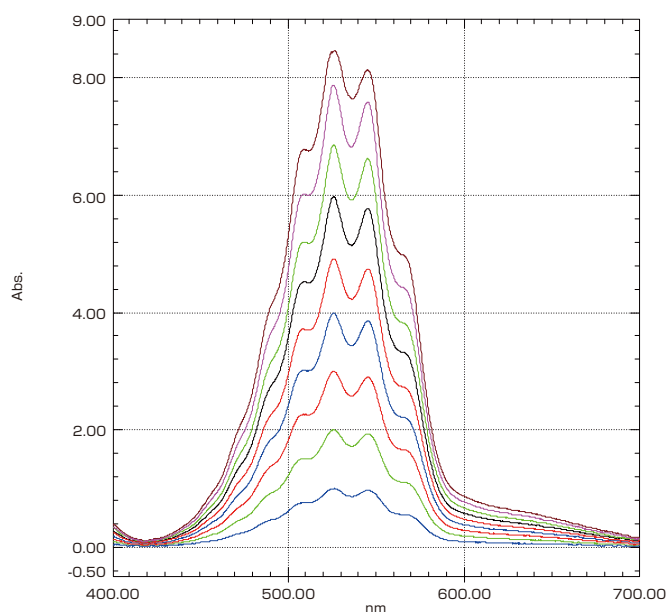


図6 高濃度の過マンガン酸カリウムを測定した例

5.最後に

今回は、シングルモノクロメータ方式とダブルモノクロメータ方式の分光光度計についてそれぞれの特徴を解説しました。精度の高いスペクトル計測をしていただくために分光光度計の特徴を理解し試料の特性や計測目的に応じたご使用をお勧めいたします。

分析計測事業部 スペクトロビジネスイニット
佃 康郎

工業用水試験法JIS K0101に従った濁度測定

濁度は水の濁りの程度を表すもので、JIS K0101「工業用水試験法」では、①視覚濁度、②透過光濁度、③散乱光濁度および④積分球濁度の4つの分析方法が記載されています。濁度を測定する場合、標準液としてカオリン又はホルマジンを使用しますが、カオリンを使用する場合は“度（カオリン）”、ホルマジンを使用する場合は“度（ホルマジン）”を単位として表します。ここでは、最初にJIS K0101における各濁度測定を列挙し、次に紫外可視分光光度計を使用した上述の透過光濁度の測定例を紹介します。

1.各濁度測定について

JIS K0101に記載されている4種類の濁度測定をTable1に示します。また、Table2～4に透過光濁度測定時、散乱光濁度測定時および積分球濁度測定時の標準液の作製方法を示します。

Table1 JIS K0101に記載されている4種類の濁度測定

	①視覚濁度	②透過光濁度	③散乱光濁度	④積分球濁度
概要	試料の濁りを肉眼によりカオリン標準液と比較して求める。	試料を通過した波長660 nm付近の透過光の強度を測定し、カオリン標準液又はホルマジン標準液を用いて作成した検量線から求める。	試料中の粒子によって散乱した光の強度を波長660 nm付近で測定し、カオリン標準液又はホルマジン標準液を用いて作成した検量線から求める。	水中の粒子による散乱光の強度と透過光の強度との比を求め、カオリン標準液又はホルマジン標準液を用いて作成した検量線から求める。
標準液	カオリン	カオリン又はホルマジン	カオリン又はホルマジン	カオリン又はホルマジン
測定範囲	1～10度(カオリン)	吸収セル50 mmのとき5～50度(カオリン)又は4～80度(ホルマジン)、 吸収セル10 mmのとき25～250度(カオリン)	1～5度(カオリン)又は0.4～5度(ホルマジン)	吸収セル50 mmのとき0.2～5度(カオリン)又は0.2～5度(ホルマジン)、 吸収セル10 mmのとき5～100度(カオリン)又は5～100度(ホルマジン)
器具・機器	暗箱・比色管	分光光度計又は光電光度計	散乱光濁度計	積分球濁度計
検量線	比濁用カオリン標準液 [1～10度(カオリン)]	Table2参照	Table3参照	Table4参照
操作	試料を入れた比色管および比濁用カオリン標準液を入れた比色管をよく振り混ぜ暗箱に入れ、上から透視して試料に該当する比濁用カオリン標準液を選び出す。	波長660 nm付近における透過光の吸光度を測定する。	波長660 nm付近における散乱光の強度を測定する。	試料の散乱光の強度 T_d を測定後、試料の全透過光の強度 T_t を測定する。
算出濁度	下記式から試料の視覚濁度を算出する。 $T = T_s \times \frac{100}{V}$ T_s : カオリン標準液の濁度 V : 試料 (mL)	検量線から試料の透過光濁度を求める。	検量線から試料の散乱光濁度を求める。	$T_d / T_t \times 100$ の値を算出し、検量線から積分球濁度を求める。 T_d : 散乱光強度 T_t : 試料の全透過光強度

Table2 透過光濁度測定時の標準液

	吸収セル50mm	吸収セル10 mm
カオリン標準液	[100度（カオリン）] 5～50 mLを段階的にとり カオリン標準液[5～50度（カオリン）]を調製	[1000度（カオリン）] 2.5～25 mLを段階的にとり カオリン標準液[25～250度（カオリン）]を調製
ホルマジン標準液	[400度（ホルマジン）] 1～20 mLを段階的にとり ホルマジン標準液[4～80度（ホルマジン）] を調製	[400度（ホルマジン）] 5～100 mLを段階的にとり ホルマジン標準液[20～400度（ホルマジン）] を調製

Table3 散乱光濁度測定時の標準液

カオリン標準液	[100度（カオリン）]1～5 mLを段階的にとりカオリン標準液[1～5度（カオリン）]を調製
ホルマジン標準液	[40度（ホルマジン）]を1～12.5 mL段階的にとりホルマジン標準液[0.4～5度（ホルマジン）]を調製

Table4 積分球濁度測定時の標準液

	吸収セル50 mm	吸収セル10 mm
カオリン標準液	[100度（カオリン）] 0.2～5 mLを段階的にとり カオリン標準液[0.2～5度（カオリン）]を調製	[1000度（カオリン）] 0.5～10 mLを段階的にとり カオリン標準液[5～100度（カオリン）]を調製
ホルマジン標準液	[40度（ホルマジン）] 0.5～12.5 mLを段階的にとり ホルマジン標準液[0.2～5度（ホルマジン）] を調製	[400度（ホルマジン）] 1.25～25 mLを段階的にとり ホルマジン標準液[5～100度（ホルマジン）] を調製

2.実試料の測定例

ここではTable 1の4種類の分析方法の中の透過光濁度に関して、河川水、水槽水、乳清（ヨーグルトの上澄み液）、米のとぎ汁の測定例を紹介します。

まず、ホルマジン標準液（400度）1～20 mLをフラスコ

100 mLに段階的にとり、水を標線まで加えて、Table5に示す通りの検量線用ホルマジン標準液[4～80度（ホルマジン）]を調製します。

Table5 検量線用ホルマジン標準溶液

ホルマジン400度標準溶液使用容量	調製後の濁度
1 mL	4度（ホルマジン）
2 mL	8度（ホルマジン）
5 mL	20度（ホルマジン）
10 mL	40度（ホルマジン）
20 mL	80度（ホルマジン）

次に、島津紫外可視分光光度計UV-2600を用い、Table6に示す分析条件で検量線用ホルマジン標準液を測定します。吸収セルは50 mmを使用します。得られた検量線結果をTable 7に、透過光濁度用ホルマジン標準液の検量線をFig.1に示します。検量線式は $y = 0.00776x$ 相関係数は $r^2 = 0.99996$ となりました。

また、10 mmセルを用いる場合は、ホルマジン標準液[400度（ホルマジン）]5～100 mLを段階的にとり、検量線用ホル

マジン標準液[20～400度（ホルマジン）]を調製します。

なお、市販のホルマジン標準液を使用しない場合は、硫酸ヒドラジニウム1.00gを全量フラスコ100 mLに移し入れ、水を標線まで加えます。別に、ヘキサメチレンテトラミン10.0 gを、全量フラスコ100 mLに移し入れ、水を標線まで加えます。この両溶液10 mLを全量フラスコ200 mLに取り、よく振り混ぜます。液温 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ で24時間放置した後、水を標線まで加えます。

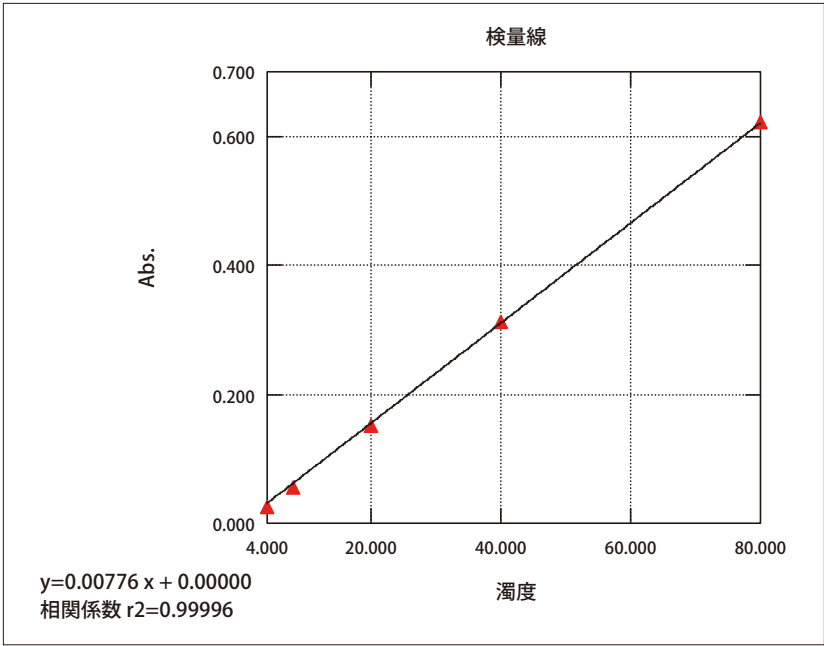


Fig.1 透過光濁度用ホルマジン標準液の検量線

Table6 分析条件

測定装置	: UV-2600
測定モード	: フォトメトリックー定量
測定波長	: 660 nm
スリット幅	: 2 nm
光路長	: 50 mm

Table7 検量線結果

透過光濁度 (ホルマジン)	吸光度値 (A)
4	0.025
8	0.056
20	0.152
40	0.311
80	0.622

これらの検量線を用いて、河川水、水槽水、乳清（ヨーグルトの上澄み液）、米のとぎ汁の濁度を測定しました。それぞれの測定結果はTable8に示す通りとなりました。

Table8 実試料測定結果

試料名	吸光度値 (A)	透過光濁度
河川水	0.023	3.0度 (ホルマジン)
水槽水	0.021	2.7度 (ホルマジン)
乳清	0.640	82.4度 (ホルマジン)
米のとぎ汁	0.436	56.2度 (ホルマジン)

3.まとめ

目で見て濁っていると感じる場合はかなり濁度が高く、透明に見えても濁度は0度ではないことがわかりました。濁度測定を行う際には、調製前や測定前に試料をよく振り混ぜることは重要であり、沈殿してしまっている試料に気づきにくいこともあるので注意が必要です。

なお、詳細はJIS K0101をご参照下さい。

■参考文献

JIS K0101 工業用水試験法



透過率と吸光度はどのような関係になっているのでしょうか？



図1に単色光が測定試料を透過する模式図を示します。単色光が試料を透過するとき図1に示す入射光束の強度 (I_0) と試料を透過した透過光束の強度 (I_t) の比を透過度 (t) といいます。透過率 (%T) は、透過度を百分率で示したものです。以下の式 (1) で表されます。

$$\text{透過度 (t)} = \frac{I_t}{I_0} \quad \dots\dots\dots \text{式 (1)}$$

$$\text{透過率 (\%T)} = \frac{I_t}{I_0} \times 100$$

このとき試料の吸光係数を ϵ 、試料の濃度を c 、長さ (光路長) を l とすると、 I_0 と I_t の間には以下の式 (2) の関係が成り立ちます。この関係をランバート・ベアーの法則 (JIS K0212 分析化学用語 (光学部門) による表記) といいます。

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon cl} \quad \dots\dots\dots \text{式 (2)}$$

一方、吸光度 (A) は、どれくらい光が吸収されたかを示す値です。透過度の常用対数を取り、負号を付けたもので以下の式 (3) で表されます。

$$\text{吸光度 (A)} = -\log t = -\log \frac{I_t}{I_0} = \log \frac{I_0}{I_t} \quad \dots\dots\dots \text{式 (3)}$$

この式 (3) に式 (2) を代入すると

$$\text{吸光度 (A)} = \log \frac{I_0}{I_0 \times 10^{-\epsilon cl}} = \log \frac{1}{10^{-\epsilon cl}} = \log 10^{\epsilon cl} = \epsilon cl \quad \dots\dots\dots \text{式 (4)}$$

となり吸光度は、吸光係数、濃度、長さを乗算した値であることがわかります。このため目的物質を決定し (吸光係数 ϵ が決まる)、同じセルを用いて測定する (長さ l が一定になる) と吸光度は、濃度 (c) に比例する値として得られます。これにより吸光度を用いて定量を行うことが可能となります。

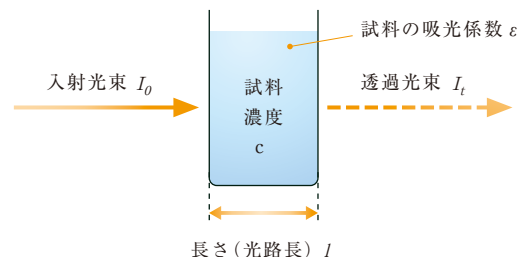


図1 単色光が試料を透過する模式図

UV TALK LETTER 専用バイнда進呈します！

おかげさまで UV TALK LETTER は Vol.10 を発行することができました。読者のみなさまに感謝申し上げます。これをひとつの区切りと考え、ご要望もいただいております「UV TALK LETTER 専用バイнда」を作成しました。ご希望の方には当方よりお送りします (無料)。宛名用紙の『お便り欄』に、ご希望を何う項を設けておりますので、チェックを入れて FAX いただきますようお願いいたします。今後とも UV TALK LETTER をよろしくお願いいたします。