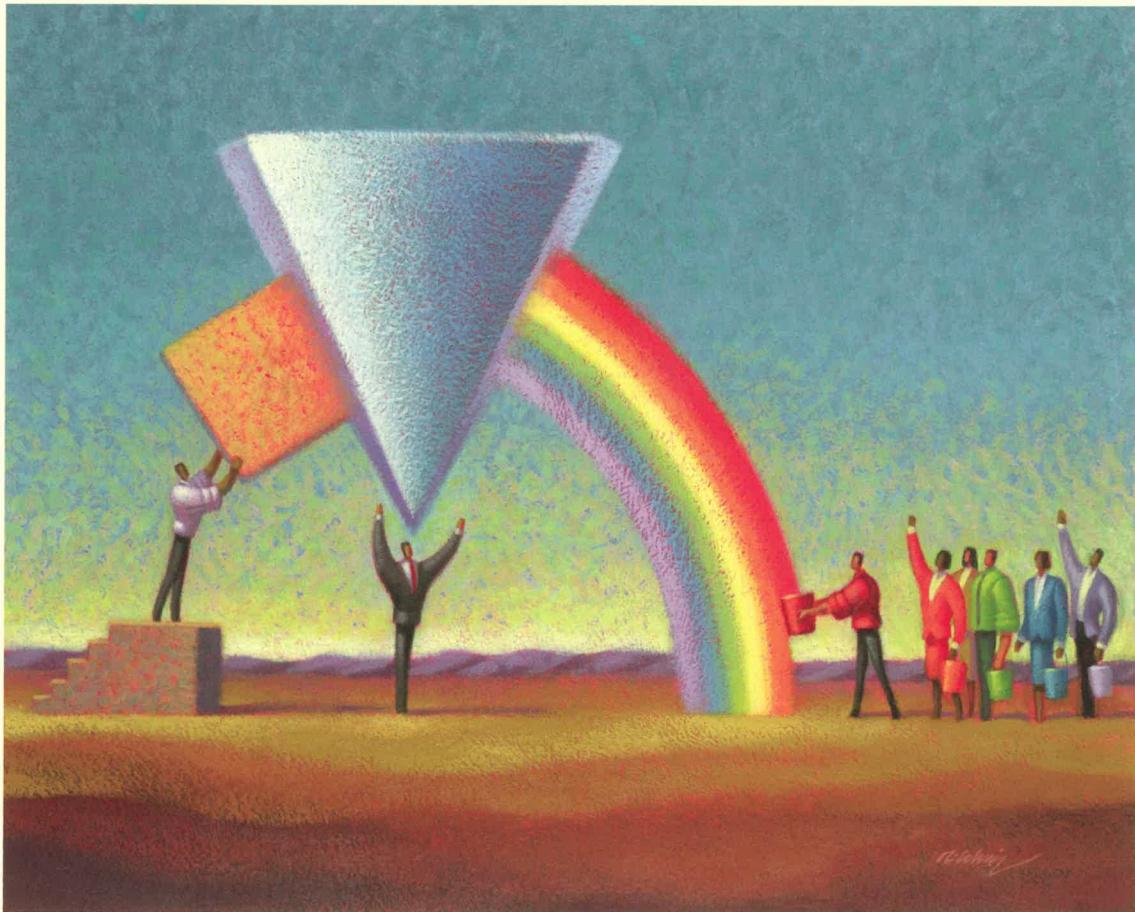


UV TALK LETTER



UV TALK LETTER 検出器

分光光度計において、検出器とは光のエネルギーを吸収して電気的な変化を起こす受光素子を指します。光電変換には、光電面から真空中への光電子放出で代表される外部光電効果と、光電子を伝導帯へ励起する内部光電効果とがあり、前者の代表的なものが光電子増倍管です。今回は、UV talk letter Vol.2の「分光光度計の構造」で解説した分光光度計の中でこの「検出器」について解説します。

1.はじめに

光を感じて信号に変換するものとして、最も身近なものに人間の視神経があります。人の目はおよそ400nmから700nmの波長の光を感じ、神経組織を通じて脳へと信号を送ります。いわば目は可視光を検出する最も身近な光検出器です。人の目は可視光領域に感度を持ち、最も感度が高い波長は緑色の550nm辺りになります。分光光度計用の検出器も同様に使用できる波長領域があり、波長により感度が異なります。紫外可視域において感度を持つ代表的な検出器としては、光電子増倍管（フォトマルチプライヤーチューブ）とシリコンフォトダイオードがあります。光電子増倍管はフォトマルとも呼ばれています。また、近赤外域用検出器としては、専らPbS光導電素子が使用されてきましたが、最近ではInGaAsフォトダイオードが近赤外領域の一部に用いられる装置もあります。図2に各検出器と波長範囲の対応表を示します。

2.光電子増倍管

光電子増倍管は光電面に光が当たると光電子が放出される現象、すなわち外部光電効果を利用した検出器です。図3に光電子増倍管の動作原理図を示します。光電面から出た光電子（一次電子）は多段に組まれたダイノード（電子増倍電極）で二次電子放出を繰返し、陽極（アノード）に達します。一次電子1個当たり δ 個の二次電子を放出し、これを n 段繰り返すと δ^n 倍の増倍率が得られます。少ない光量で最終的に大きな出力が得られるため、光電子増倍管の最大の特長は、他の光センサーでは得られない際立った高感度にあります。 δ を二次電子放出比と呼びます。電子を加速するために外部から高電圧（-HT）を印加しますが、二次電子放出比はこの高電圧の値が大きくなると、大きな値が得られます。従って、高電圧を制御

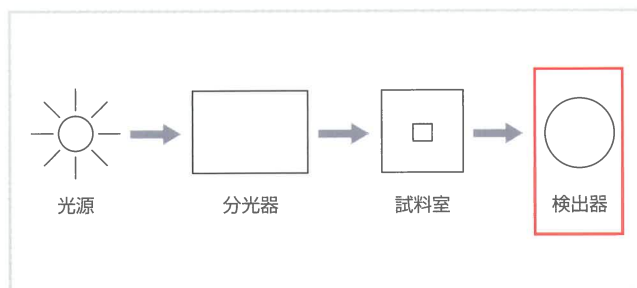


図1 分光光度計の構成

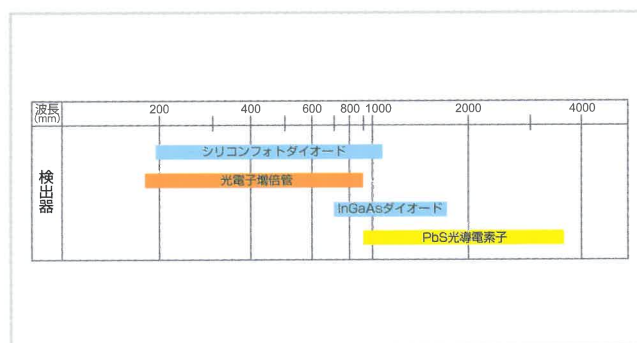


図2 検出器と波長範囲

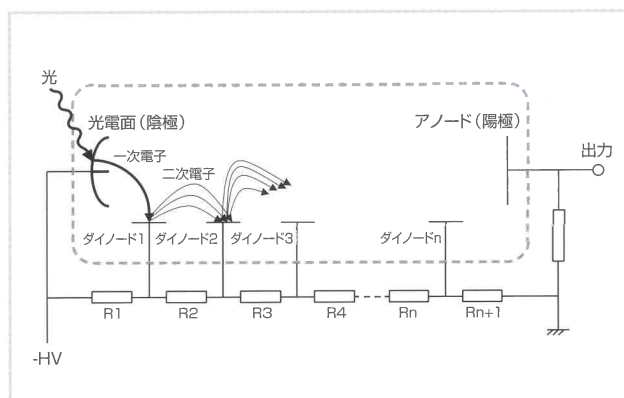


図3 光電子増倍管の動作原理

することで増倍率を変えることができるのも光電子増倍管の特長です。光量が十分ある場合には、高電圧を小さくし、光量が減る場合には高電圧を大きくして使用します。スリットを切り替えたり、積分球などの極端に光量が減少する付属装置を使用したりする場合には、この光電子増倍管の特長が生きてきます。このため、光電子増倍管は、高いグレードの装置に使われています。

光電面の感度と入射光の波長との関係を分光感度特性といいます。分光感度特性は、主として光電面の材料により決まります。紫外可視領域に感度を持つマルチアルカリ光電面の分光感度特性の例を図4に示します。

3.シリコンフォトダイオード

シリコンフォトダイオードは、光が当ることにより検出器自体の電気的性質が変化する現象、すなわち内部光電効果を利用した検出器です。シリコンフォトダイオードはその名のとおり半導体です。半導体に光を当てると、そのエネルギーが禁止帯の幅（バンドギャップ）よりも大きい場合に、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、元の価電子帯には正孔が残ります。図5に示すようにこの電子-正孔対は半導体のいたるところでできますが、空乏層中では電界のため電子はN層へ、正孔はP層へ加速されます。これにより電子はN層に、正孔はP層に蓄積されそれぞれ正と負に帯電します。これを回路に接続すれば電流が流れるという仕組みです。

シリコンのバンドギャップは1.12eV程度なので、これを越える波長の光エネルギーがないと電流は流れません。従ってその限界波長は1100nm程度になります。シリコンフォトダイオードの分光感度特性の例を図6に示します。

シリコンフォトダイオードは、光電子増倍管と比較して、低価格、受光面における感度ムラが少ない、特別な電源を必要としない等の長所を持っています。感度面においても、光量が比較的大きい場合には、光電子増倍管と比べても遜色の無い測光データが得られます。しかしながら、光量が少ない場合には、電流を取り出す電子回路にて信号の増幅を行うため、増幅率を大きく取ると時間応答が遅くなります。

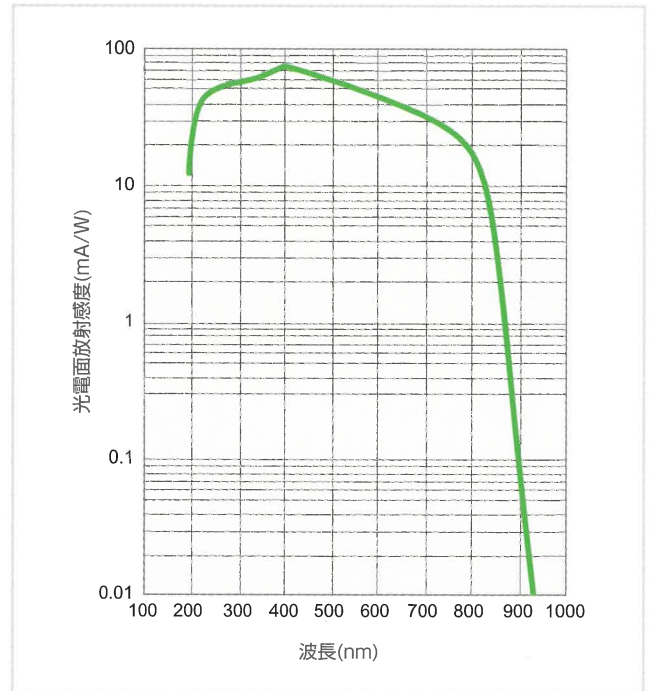


図4 光電子増倍管の分光感度特性²⁾

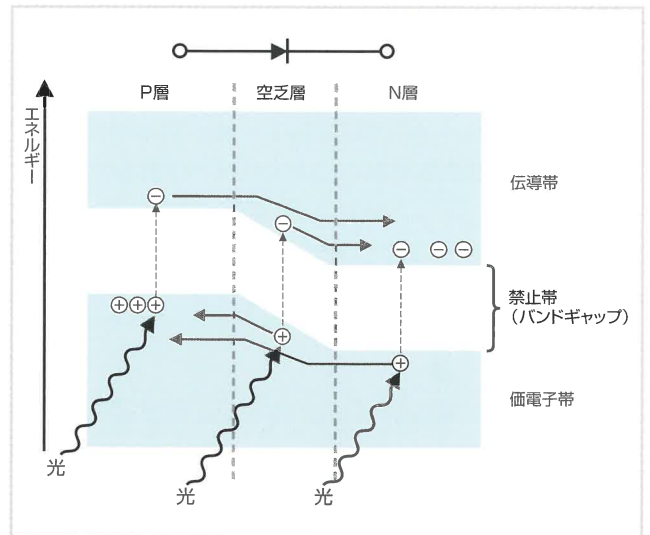


図5 シリコンフォトダイオードのエネルギーモデル

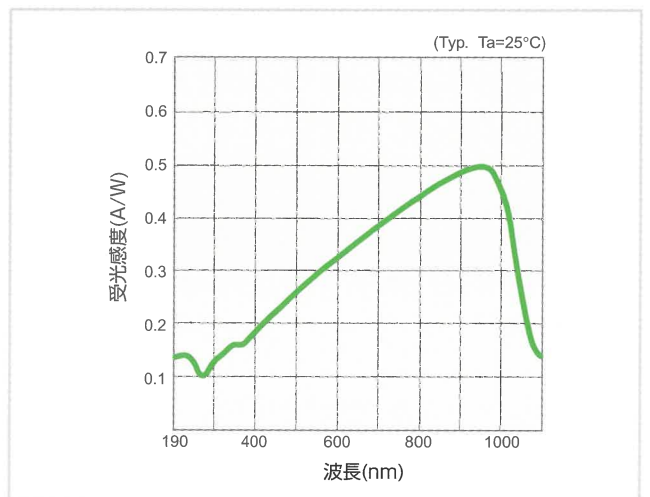


図6 シリコンフォトダイオードの分光感度特性³⁾

4. InGaAsフォトダイオード

InGaAs (インジウムガリウムヒ素)は化合物半導体です。InGaAsフォトダイオードはシリコンフォトダイオードと同様にPN接合を持つ光起電力素子ですが、Si(シリコン)と比べてバンドギャップのエネルギーが小さいのでより長い波長の光を吸収します。このためInGaAsフォトダイオードはシリコンフォトダイオードより長い波長に対して感度を持っています。InGaAsフォトダイオードの分光感度特性の例を図7に示します。

5. PbS光導電素子

光導電素子は光の照射によって電気伝導度(抵抗)が変化する光導電現象を利用した光電変換素子です。動作原理を図8に示します。伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップより大きいエネルギーを持つ光が入射すれば価電子帯の電子は伝導帯に励起され、その後正孔ができます。PbS光導電素子では入射光量により抵抗が減少しますので、これを外部回路により信号として取り出します。

冷却して使用すると分光感度特性が長波長側にシフトするため、長波長側の感度が向上します。一方で応答速度が遅くなります。PbS光導電素子は他の近赤外検出素子に比べて室温で使用できるというメリットがあるのですが、それでも温度によって感度、応答速度、暗抵抗が変化するデリケートな素子です。図9にPbS光導電素子の分光感度特性を示します。

6. おわりに

今回は、「光を電気信号に変換する」検出器について解説しました。

溶液試料を測定する場合には意識する必要はありませんが、ガラス板やレンズなど厚みをもった固体試料の透過測定を行うときに、試料の有無によって検出器に入射する光束形状が変化することがあります。この場合、検出器の検出面の感度むらによって測定誤差が生じます。この検出器の感度むらの影響をなくして測定を行うことができる積分球という付属装置があります。

次回は検出器の一部ともいえる積分球に関する解説を予定しています。引き続きご愛読くださいますよう、よろしくお願いいたします。

1) 島津吸光分析講座 講義テキスト

「分光光度計の原理・構造・応用」(島津製作所)

2) 浜松ホトニクス株式会社 光電子増倍管カタログ

3) 浜松ホトニクス株式会社 光半導体素子カタログ

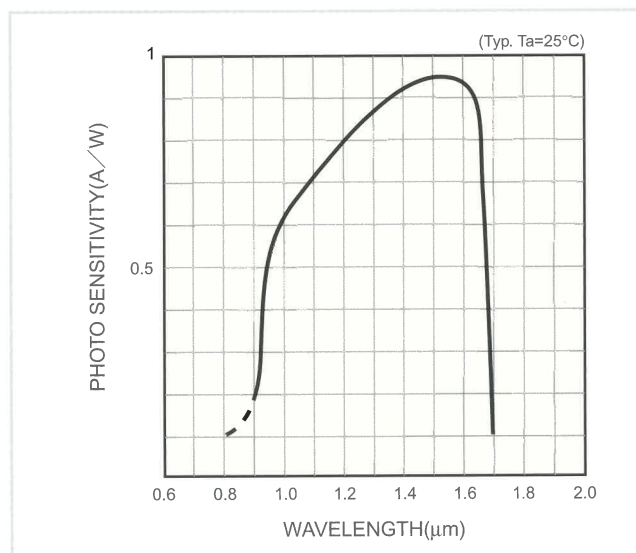


図7 InGaAsフォトダイオードの分光感度特性³⁾

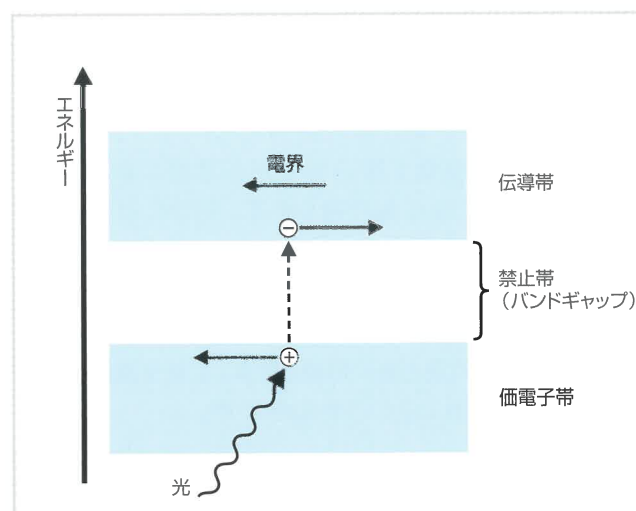


図8 光導電素子の動作原理

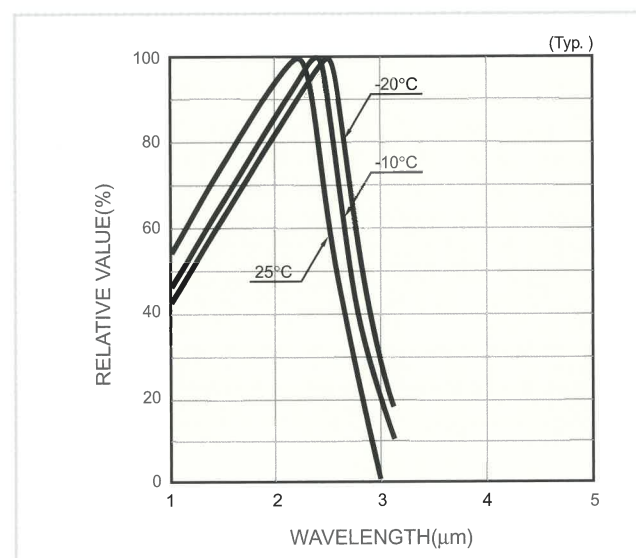


図9 PbS光導電素子の分光感度特性³⁾

セルの種類と選択

紫外可視分光光度計を用いた測定では溶液の測定が広く行われています。溶液測定で用いられるセルには多くの種類があります。セルの材質、光路長、容量により用途や目的が異なり、使用する際に注意すべき点もそれぞれ異なります。

これら種々のセルの特長と使用する際に注意すべき点について紹介します。

1. セルの材質

セルに使われる素材は測定を行う波長で吸収がないことが求められます。一般にセルによく用いられる素材はガラスと石英です。使い捨てのセル(ディスポーザブルセル)では主にポリスチレン(PS)やポリメチルメタクリレート(PMMA)がセル素材として用いられています。各種セルが使用できる波長を表1に示します。

セルの種類	測定波長範囲
ガラスセル(Gセル)	320 ~ 2500nm
石英セル(Sセル)	190 ~ 2500nm
石英セル(IRセル)	220 ~ 3200nm
ディスポーザブルセル(PS製)	340 ~ 750nm
ディスポーザブルセル(PMMA製)	285 ~ 750nm

表1 各種材質のセルの測定波長範囲

このようにセルの素材により測定可能な波長範囲が異なります。空気を対照とした各セルの透過スペクトルを図1に示します。表1に示している測定波長範囲においてセルによる吸収がないことが確認できます。

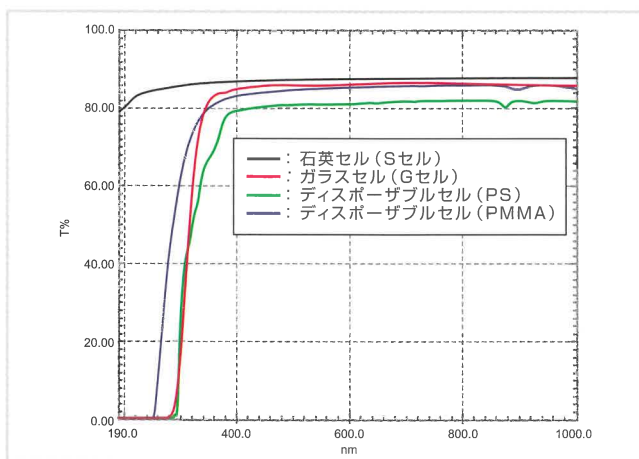


図1 各種セルの透過率

また測定波長とは別に耐薬品性の問題があります。ガラス、石英は強アルカリ性の溶液以外には非常に優れた耐薬品性を示します。これに対して樹脂製セルは材質により耐薬品性が異なりますので注意が必要です。

その他の注意すべき点としてディスポーザブルセルは基本的に使い捨てで使用しますが、個々のセル光路長は若干の差異があります。このため定量値に誤差を生じることがあります。

まず測定する波長、使用する溶媒によりセルの種類(材質)を選択します。

2. 低濃度試料、高濃度試料の測定

多くの溶液測定では主に光路長10mmのセルが用いられます。しかし試料濃度が低い場合は、十分な吸光度が得られないことがあります。試料を濃縮することで10mmのセルを用いることができますが、濃縮の過程で試料が揮発する場合や化学変化を起こす場合などでは濃縮が困難です。このように濃縮が難しい場合には光路長の長い「長光路長セル」を用いた測定が有効です。長光路長セルにはセル光路長が20mm、50mm、100mmのセルがあります。セルの光路長に比例して吸光度が大きくなります。図2に光路長10mmセルと光路長100mmセルを用いて10mg/L過マンガン酸カリウム溶液を測定した結果を示します。100mmセルの吸光度が10mmセルの吸光度より10倍大きいことが確認できます。

よく知られている長光路長セルを用いた測定に水の濁度測定があります。濁度の低い試料を測定する際に光路長50mmのセルや100mmのセルがよく用いられます。

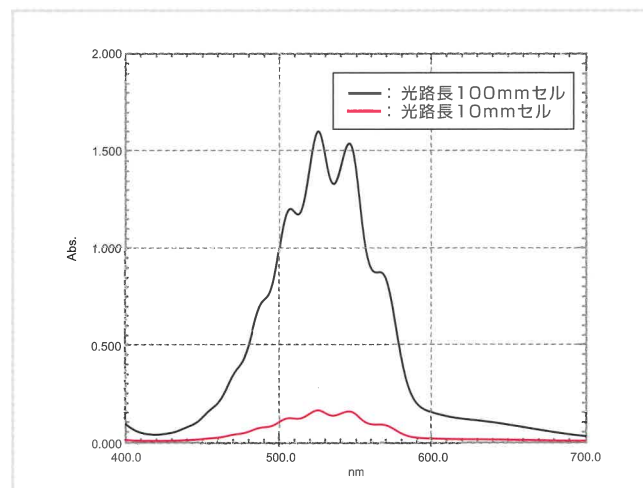


図2 過マンガン酸カリウムの吸収スペクトル(光路長100mmおよび10mm)

一方、高濃度試料の場合、試料を希釈すれば光路長10mmのセルでの測定が可能ですが、しかし溶媒との相互作用の関係で試料を希釈すると吸光度変化(ピーク波長移動)が起きてしまうなど、希釈が容易ではない試料があります。

このように吸光度が高いにもかかわらず、希釈が困難な場合には「短光路長セル」を用いた測定が有効です。短光路長セルには光路長1mm、2mm、5mmのセルがあります。図3に光路長1mmセルと光路長10mmセルを用いてトルエンを測定した結果を示します。1mmセルでは10mmセルと比較して吸収の飽和（透過率が0%になること）が起きにくいことが確認できます。

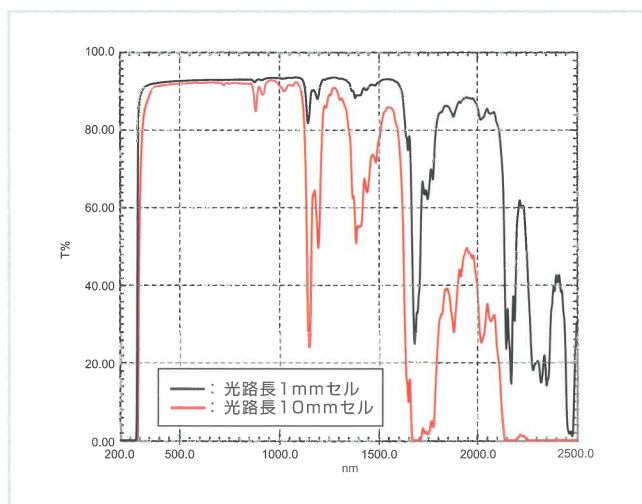


図3 トルエンの吸収スペクトル（光路長1mmおよび10mm）

短光路長セルを用いた測定でよく知られているものに近赤外領域の溶液測定があります。近赤外領域の測定において10mmセルを用いると溶媒による吸収が飽和し、試料の吸収が得られないことが少なくありません。溶媒による吸収の飽和が起こらないようにするために短光路長セルが用いられます。

低濃度試料、高濃度試料では、吸光度や透過率の大きさを目安にセル光路長を選択します。

3. 微量試料の測定

試料量が少なく通常の10mmセルでは測定に必要な量（必要試料量3mL）に達しない場合に有効なのが微量測定用のセルを用いた測定です。微量測定用のセルは、セルの容量により「セミマイクロセル（必要試料量1mL）」、「マイクロセル（必要試料量400 μ L）」、「超マイクロセル（必要試料量50~100 μ L）」があります。使用する装置の光束のサイズにもよりますが試料部分以外に測定光が当たらないようにするため、各微量測定用セルでは専用のセルホルダを使用します。図4に超マイクロセル（試料量50 μ L）を用いた試料の測定結果を示します。容量が少ないセルでは試料に照射する光量が減りますので若干ノイズが増えますが良好な結果が得られていることが確認できます。

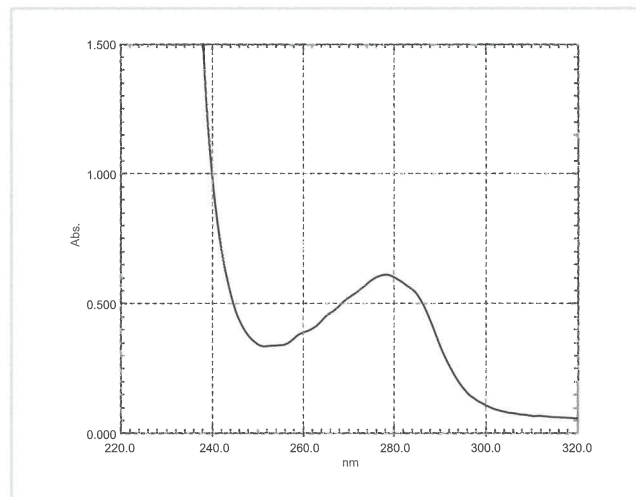


図4 ウシ血清アルブミンの吸収スペクトル（超マイクロセル 試料量50 μ L）

これらのセル以外にも「3 μ L超微量測定キャピラリーセルセット」があります。非常に細いガラス管に試料を入れるため光路長は0.5mm相当になりますが僅か3 μ Lの試料量で測定可能です。

微量測定用のセルを用いる測定としては水中の非イオン界面活性剤の分析や抽出タンパク質、DNAの定量などがよく知られています。

試料が微量の際には得られる試料量を目安にセルの容量を選択します。

4. 揮発性試料の測定

溶液測定で使用される一般的なセルでは揮発性の強い試料を測定すると、測定中に試料や溶媒が揮発して濃度が変化してしまいます。このような揮発性試料に有効なのが「密栓付きセル」です。セルに試料を入れたのち密栓をすれば、試料の揮発を防ぎ正確な測定が可能です。

揮発性の試料の場合は密栓付きセルを選択します。

5. まとめ

今回は一般的に使用されているセルを中心に特長や注意点を紹介してきました。この他にも光路長0.05mm（50 μ m）と非常に光路長の短い組み立て式セルや試料量わずか10 μ Lで光路長10mmの測定が可能なセルなど種々のセルが市販されています。測定に適したセルを使用することで、より正確で簡単な測定が実現できるようになります。

Q

バリデーションという言葉をよく耳にしますが、具体的にどういったことを意味するのでしょうか？

A

バリデーションとは

『製造所の構造設備ならびに手順、工程その他の製造管理および品質管理の方法が期待される結果を与えることを検証し、これを文書とすること』¹⁾です。

もう少し、紫外可視分光光度計に関して、具体的に考えますと、

『①点検整備を行う手順を文書化する。②文書化された手順に従って、機器の点検整備(構成を含む)を行う。③点検は定期的に行う。④点検した記録を残す。』ということになります。

具体的な点検方法に関してはJIS K0115および日本薬局方が参考になります。JISには具体的な数値など合格基準の記載がないということもあり、医薬品製造関連会社では、日本薬局方を参考にされているところが多いです。

JISの9項目および日本薬局方の4項目は下記に示すとおりです。

また、JISには全9項目ありますが、実際に使用されている用途に応じて必要項目の点検をしていただければ結構です。

紫外可視分光光度計では、特に重要なのが『波長正確さ』、および『測光正確さ』です。

波長正確さは、波長校正用光学フィルター^{*2)}、または、紫外可視分光光度計の光源として搭載している重水素ランプの輝線スペクトルを測定することで確認できます。

測光正確さに関しては値付けされた光学フィルター^{*2)}を用い、添付の校正基準値と実測値との差をもって測光正確さを確認できます。

JIS K0115 (日本薬局方は*印の4項目)

- (1) *波長正確さ
- (2) *波長設定繰り返し精度
- (3) 分解
- (4) 迷光
- (5) *測光正確さ
- (6) *測光繰り返し精度
- (7) ベースライン安定度
- (8) ベースライン平坦度
- (9) ノイズレベル

参考

1) 厚生省令第3号、平成6.1.27告示、医薬品の改正GMP第一条(定義)4項

*2) 米国国立標準技術研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)、財団法人日本品質保証機構(JQA)、などが供給

NEW PRODUCTS



島津原子吸光分光光度計

AA-7000 Series

ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER

頂点のさらなる先を見つめ、幅広い分析に対応します

充実のフレーム分析

ダブルビーム光学系と堅牢なハードウェアにより優れた安定性を実現しました。

世界に誇る高感度ファーンズ

光学系の追求と新設計のグラファイト炉により優れたパフォーマンスを発揮します。

さらに進化したデュアルアトマイザシステム

新開発の駆動機構により、フレーム測定/ファーンズ測定の切り替え時間を1/2(当社比)に短縮しました。

先進のセーフティーテクノロジー

世界で初めて*標準装備された振動センサーを始め、ガス漏れ検査機構等各種の安全機構が充実しました。

*2009年1月 当社調べ



UV
TALK LETTER
Vol.4

- 発行日 ● 2009年9月1日
- 編集・発行 ● 株式会社島津製作所分析計測事業部
- 連絡先 ● 応用技術部内 **UV** TALK LETTER 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