

THE HITACHI

Scientific Instrument

NEWS

JANUARY 1959

Vol. 2 No. 1

自記分光光度計 EPR 型 に用い る関数変換用カムについて

赤 松 貫 之*

EPR-2 型自記分光光度計は試料の透過率および表面反射率の分光特性の測定を自動的に行うものである。その場合に反射率、または透過率そのものの値よりは、むしろこれらの或る関数値を知る事が便利であったり、またはそれが真の目的である事が多い。このために EPR のペン機構部に種々のカムを取り付けて、ペンがこれらの関数値にリニアに動くようになっている。そのカムの種類には次のカムがある。

名 称	表 示	上 限	下 限
標 準 カ ム (T カ ム)	T	100%	0 %
$-\log T$ カ ム	$-\log T$	0 (100%)	1.0 (10%)
"	"	0 (100%)	2.0 (1%)
"	"	0 (100%)	2.5 (0.3%)
$\log(-\log T)$ カ ム	$\log(-\log T)$	0 (10%)	-1 (79.4%)
"	"	+0.5 (0.7%)	-2.5 (99.97%)
R カ ム	$\log \frac{(1-T)^2}{2T}$	-3 (96%)	2 (0.05%)
フックカム	V 値	(100%)	(0%)

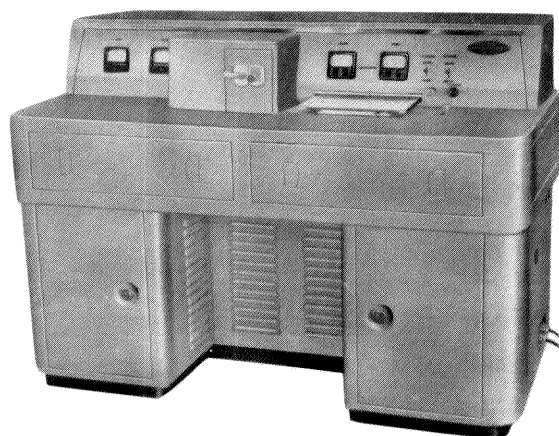
但し、透過率、反射率を T で表わした。また上限、下限というのは、ペンの記録し得る範囲を、その関数値で表わしたもので()中の数字はそれに対応する透過率または反射率である。次にこれらを使用した測定値の二三の例について述べる。

1) T カム、 $-\log T$ カム $\log(-\log T)$ カム

一般に試料(主に溶液)の透過率は、次式で表わされる。

$$T = 10^{-\alpha c l} \dots\dots\dots (1)$$

但し、 α は物質および透過波長によって決る定数、 C は溶媒中



日立 EPR-2 型自記分光光度計

溶質の濃度、 l は試料中を光の通る厚さである。(1)式の $-\log$ を作れば

$$-\log T = \alpha c l \dots\dots\dots (2)$$

即ち $-\log T$ から、濃度 C を求める事が出来る。

$$\log(-\log T) = \log \alpha + \log c l \dots\dots\dots (3)$$

ここで $\log \alpha$ のみが波長の函数である。よって、 $\log(-\log T)$ ~ 波長の曲線の形は、試料によって一定である。また二種の溶質 A 、 B が混合した溶液では

$$T = 10^{-\alpha c l} \times 10^{-\beta c' l} \dots\dots\dots (4)$$

$$-\log T = \alpha c l + \beta c' l \dots\dots\dots (5)$$

即ち $-\log T$ ~ 波長の形は A 、 B のみの曲線を加え合わせたものになる。第1図(a)からは直接には情報を得られないが、(b)ではイロハの $-\log T$ の比は波長に無関係に 0.54 : 1 : 2.0 になって濃度比もこの関係になっている事が判明する。 C では三つの曲線は明に同じ形である。

2) R カム

二種以上のラッカー等の塗料を混合した時、如何なる色が生ずるか、あらかじめ予言する際ケルカ・ムンクの理論を使用する時に有用である。即ち、十分厚い塗膜の反射率を R 、吸収係数を K 、散乱係数を S とした場合、次式が成立する。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

* 日立製作所多賀工場

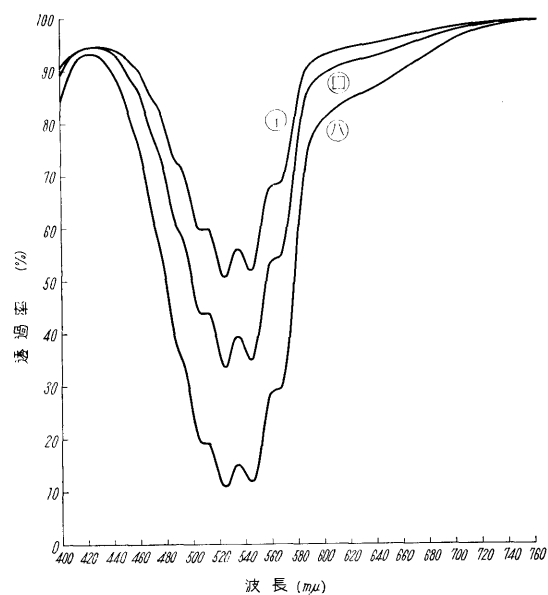
数種のラッカーを混合して出来る色を M とすれば、更に次式が成立する。

$$\frac{KM}{SM} = \frac{\sum C_i K_i}{\sum C_i S_i} = \frac{(1-RM)^2}{2RM}$$

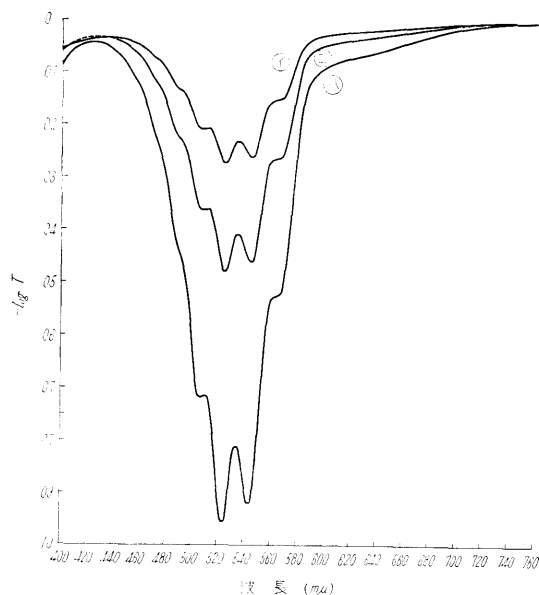
但し、 $C_1 C_2 C_3 \dots C_n$ は混合比である。よって

$$RM = 1 + KM/SM - (K^2/S^2 + 2K/S)^{1/2}$$

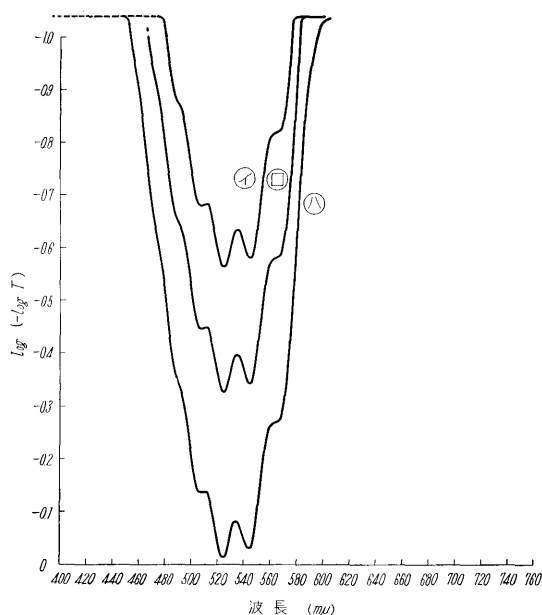
原色ラッカーの K/S を求める為にも $(1-R)^2/2R$ を知る必要が出てくるわけである。(第2図)



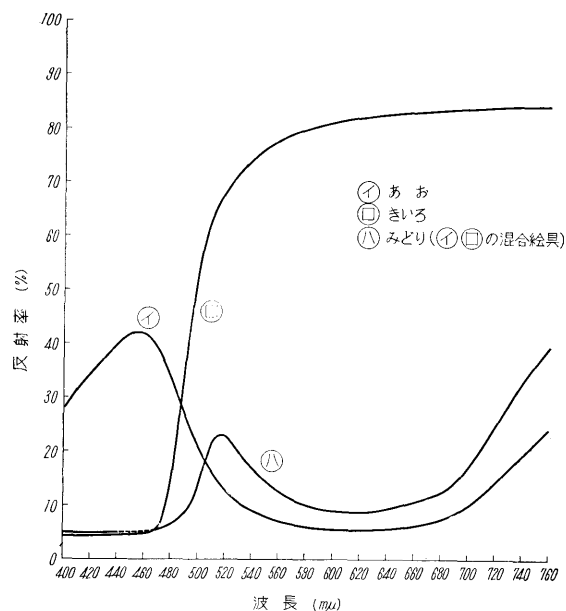
第1図(a) KMnO_4 水溶液透過率分光特性
標準カム使用



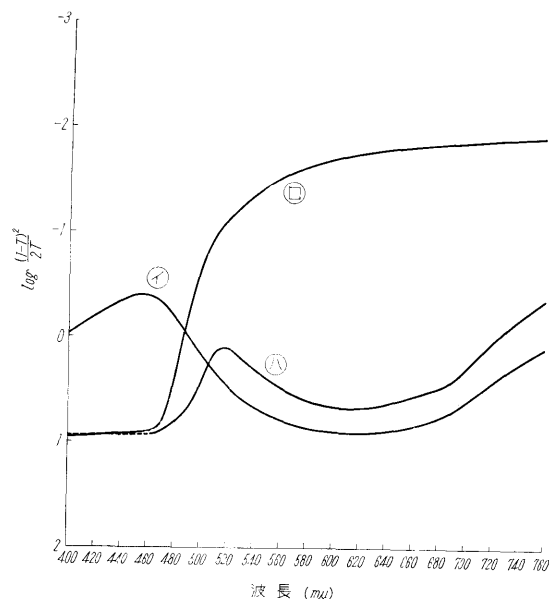
第1図(b) 試料は第1図(a)と同じ、 $-\log T$ カム使用



第1図(c) 試料は第1図(a)と同じ、 $\log(-\log T)$ カム使用



第2図(a) 標準カム使用



第2図(b) 測定試料は第2図(a)と同じ、 R カム使用

赤外顕微鏡装置について

吉 田 霞*

赤外顕微鏡装置は赤外分光光度計の補助装置として使用され、通常幅数十 μ 、長さ数百 μ の微少試料の吸収測定が可能である。このような微少試料測定の例としては、

(1) 単結晶の測定

結晶は吸収係数が非常に大きいので数 μ ～数十 μ の薄い試料で測定しなければならないが、そのためには普通の分光器のスリット幅を充すのに十分な大きさのものが得られない。

(2) 単繊維状の物質の測定

合成繊維の構造決定、筋肉や神経繊維の測定など。

(3) その他極微少試料の構造決定

天然物の構造決定や、国警鑑識課における微少物質鑑定などがある。

既成の赤外顕微鏡としては Norris 型 Blout 型 Perkin Model 85 および Hilger(H800用)などがあり日本には Perkin と Hilger が各 1 台ずつ輸入されている。この中 Norris Blout Hilger 等は複光束方式で顕微鏡を光源と入射スリットの間に挿入し、標準セル側に補償光学系を使用していたが、Perkin Model 85 は単光束方式で顕微鏡を出射スリットの後に入れている。

日立赤外分光光度計 EPI-2 型用赤外顕微鏡装置は、複光束方式の顕微鏡装置で、補償光路としては、1 m 気体セルを使用して空気中の CO_2 H_2O の吸収を除去し、かつ金網を利用した補償板により光量を調節している。一般に複光束方式の赤外顕微鏡では試料が光源の直射を受けるため、試料の温度上昇が問題とされているが、本器ではフィルタと放熱装置により温度上昇を緩和する方法を考慮している。

本器の光学系は第 2 図のごとくになっており、その光学常数を他社の赤外顕微鏡と比較したのが第 1 表である。

(1) N.A (開口率) は対物鏡の明るさを表わす数値で、一般に対物鏡の明るさは N.A の二乗に比例するが、赤外分光器に於いてはプリズムの形状から有効光束の横幅は縦の長さに比し小さいので縦方向の明るさだけ考慮すれば良く、従って対物鏡の明るさは N.A に比例すると考えて良い。

(2) C.O は対物鏡小鏡により主鏡が遮蔽される割合を示し $\text{C.O} = 40$ の場合は遮蔽による損失は $0.4^2 = 0.16$ 、従って効率率は 84% となる。

(3) 分光器のスリットの長さは 12mm であるが、これを全部利用出来るような反射対物の設計は困難である。Perkin Model 85 では 5.4 mm に絞って使用しているが本器では岩塩レンズを使用することにより 9 mm まで使用出来るよう設計されている。

(4) 測光倍率は 8.3 倍であるから試料の有効面積は $240\mu \times 1080\mu$ となる。これ以下の試料については、顕微鏡に取付けられた絞りにより有効スリット幅および長さを小さくして測定を行う。

(5) 試料をステージ上の光束焦点に合せるためファインダー

* 日立製作所多賀工場

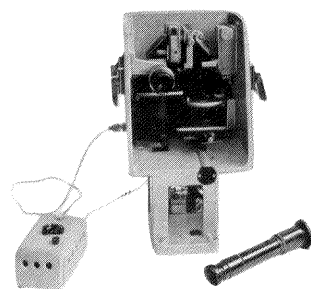
を取付けており、これにより試料を観測する倍率は 200 倍である。

以上のように本装置は対物鏡の明るさに於いては開口率と有効スリットが大きい点では Perkin M 85 に比し約 1.85 倍明るく設計されているが、一方、岩塩レンズ 1 枚と反射鏡 4 面多いための損失を考慮しなければならないので、総合の明るさは 1.4 倍位となっており、スリットの有効長が大きい点で繊維など細長い試料の測定に有利である。

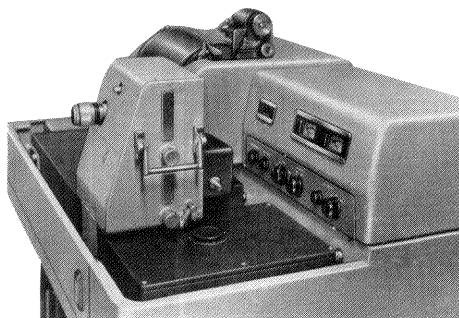
第 1 表 各社光学系常数の比較

製 品 名	Norris	Blout	Perkin	日 立
N.A ($\sin\theta$)	0.8	0.63	0.75	0.83
$\text{C.O} \left(\frac{\sin\theta}{\sin\theta'} \times 100 \right)$	40	37	41	40
M (測光倍率)	11	8	8.4	8.3
M' (観測倍率)			175×	200×
l (有効スリット長)			5.4mm	9 mm
有 効 試 料 面 積			$220\mu \times 650\mu$	$240\mu \times 1080\mu$

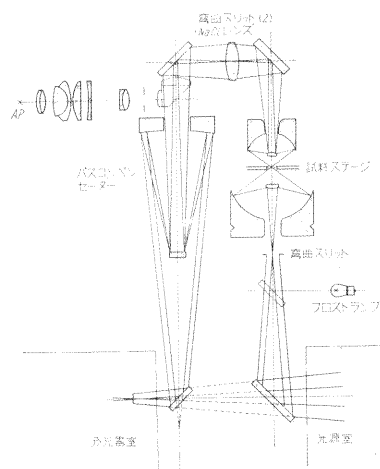
本装置はオリンパス社の反射対物鏡の技術をもとにして製作されたものである。



日立 EPI-2 型用赤外顕微鏡装置



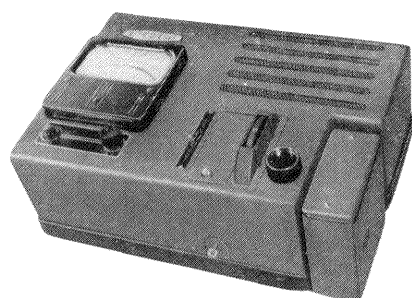
第 1 図 試料室に挿入された赤外顕微鏡と補償用 1 m 気体セル



第 2 図 光 学 系 統 図

フィルタ式光電光度計 によるシリカの分析

小 沼 武 男*



日立 FPW-3 型光電光度計

工業用水、特にボイラー、タービン等の水中に含まれているシリカの定量法については種々の方法があるが、シリカの比色定量法として代表的なものに弱酸性溶液中でモリブデン酸によって発色するモリブデン黄法がある。これは一般に 2 ppm 以上の高濃度の場合に有効であるが、2 ppm 以下の低濃度の場合にはモリブデン黄法をさらに還元する、いわゆるモリブデン青法が一般に用いられている。第 1 図はモリブデン青法による呈色の分光吸収特性を示し、近赤外の 815 mμ に最大吸収をもつ。

近時、光電光度計が微量分析のためよく用いられているが、一般に用いられている光電光度計は感度範囲が可視域に限定されているため、モリブデン青法の発色の最大吸収波長を採用することができず、可視域で測定するため検出感度は半減される。

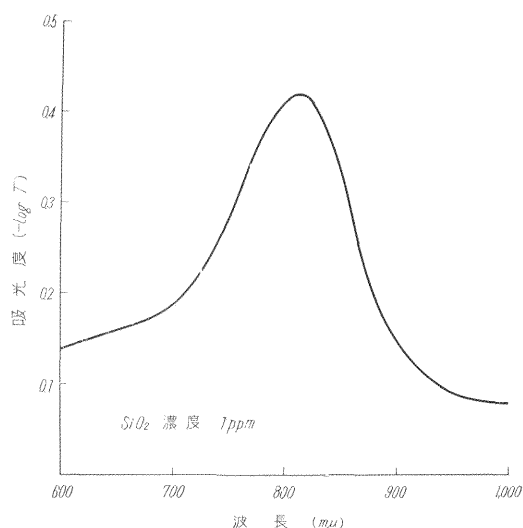
日立 FPW-3 型光電光度計に使用している光電管は紫外より近赤外にわたり感度をもつ広波長域光電管 (SI ニュース Vol. 1, No. 1, 1958 参照) を使用しており、これに高増幅率の直流増幅を加えているので近赤外部にも十分な感度があり、またフィルタは干渉フィルタ製作技術の進歩により、815 mμ のフィルタが製作できるので感度、精度共に非常に高い比色定量が可能である。

下記にフィルタとセル層厚を変えた場合の感度比較を示す。本装置の 660 mμ、750 mμ のフィルタと特に製作した 815 mμ のフィルタを用いて層厚 10 mm 濃度 2 ppm 以下の硅酸分の検量線は第 2 図の通りで Lambert-beer の法則に従い良い直線性を示しており、感度比は 1:1.7:2.4 と上昇し精度も感度に比例して高くなる。

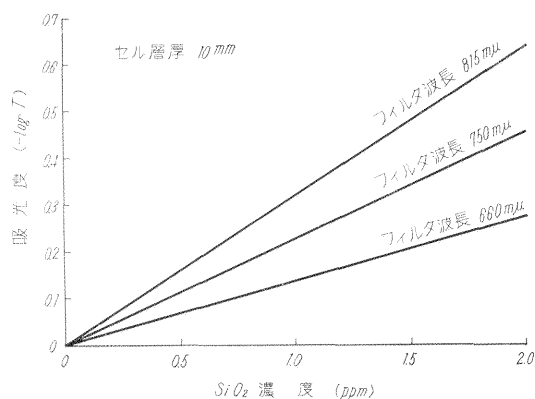
第 3 図は 815 mμ のフィルタの分光特性を示す。二次の干渉を使用しているので波長幅は 10 mμ 以下である。

第 4 図は 815 mμ のフィルタを使用して同一標準溶液で層厚を 10mm、20mm、30mm に変えた場合の検量線を示す。同図よりシリカの濃度 1 ppm に対する吸光度をあらわすと第 1 表の如くなり Lambert の法則とよく一致している。そこで本装置によるシリカ濃度の最小検出感度を算出すると第 2 表のようになり精度の高い微量定量が可能である。

* 日立製作所多賀工場



第 1 図 モリブデン青法による SiO_2 の分光吸収特性 (EPU-2A 型日立分光光電光度計測定)



第 2 図 各フィルタによる SiO_2 の検量線

第 1 表 各層厚セルによる SiO_2 濃度 1 ppm 当りの吸光度

層 厚	吸光度/ SiO_2 濃度 (ppm)
10mm	0.32
20mm	0.64
30mm	0.96

第 2 表 各層厚セルによる SiO_2 濃度の最小検出感度

層 厚	最 小 検 出 感 度
10mm	0.03
20mm	0.02
30mm	0.01

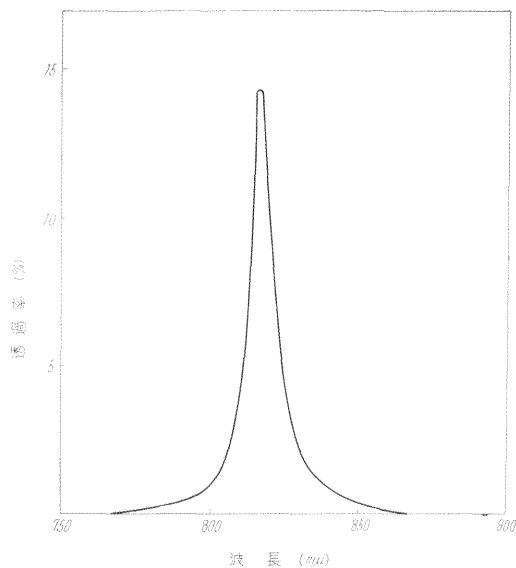
{第 2 表は透過率目盛 50% 付近において 1% (吸光度で 0.01 強) に相当する濃度差をもって最小検出感度とした。}

附記

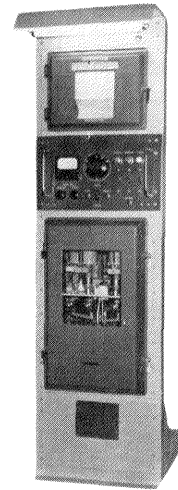
FPW-4 型光電光度計は層厚 50 mm まで付属できるので、最小検出感度を 0.006 ppm まで上げることができる。

日立シリカ分析計について

桜井 恒文* 谷島 喜之*



第3図 815 m μ 干渉フィルタの分光特性



日立 ASD-1 型シリカ分析計

シリカは従来汽罐で厄介な矽石を作るので問題とされていたが、高圧、高温、高容量のボイラの出現に伴いシリカは単に矽石を作るばかりでなく、キャリーオーバーして蒸気の塩類溶解性の増加が附加的に作用し、タービン翼に除去困難な附着物を作ったり、また矽石の堆積或は矽石等を生ずる原因となることが指摘されるようになった。

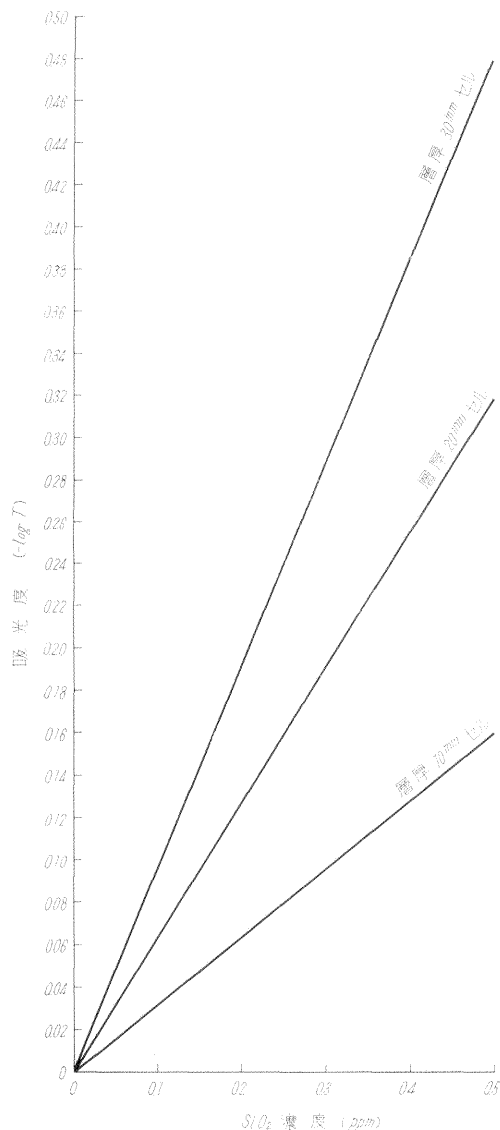
従って給水、罐水あるいは蒸気中のシリカの挙動について種々な研究がなされる一方、これ等の対策として罐内処理は勿論、積極的なシリカの除去方式が検討実施されるようになった。低圧小容量のボイラといえども一応適当な処理を行った水を使用するのを建前とするほど常識化している。シリカの除去法には最近まで満足すべきものがなかったが、強塩基性の陰イオン交換樹脂による全塩脱塩方式の脱硅法が発達して一応その目的を達することができ、支障なく汽罐を運転するだけの給水を得ることができるようになり、今後大型新式ボイラは純水装置主用になるように思われる。このような趨勢から採水或は必要ならば罐水中のシリカ濃度を自動的に連続測定して管理する必要が生じてきた。この要望に応じて製作された装置が日立シリカ分析計である。

日立シリカ分析計は、写真のような自立式の台枠に組込まれ、写真の上方より記録計、制御部、測定部の3部より構成されている。制御部は発色、測定、記録の操作を制御し、自動運転をつかさどる部分である。

検水の連続流より一定量を計量採取し、別に貯蔵しておいた試薬モリブデン酸アンモニウムにより発色させ、発色安定後、稀酸（または酒石酸）を加えて妨害元素の影響を蔭蔽した後、更に1アミノ・2ナフトール・4スルホン酸によって還元し、青色発色が安定した後に、吸光度を測定して記録させる。測定は20分の間隔で行われる。

元来水溶液中のシリカは分子状からコロイド状までの分子量分

* 日立製作所多賀工場



第4図 各層厚による SiO_2 の検量線

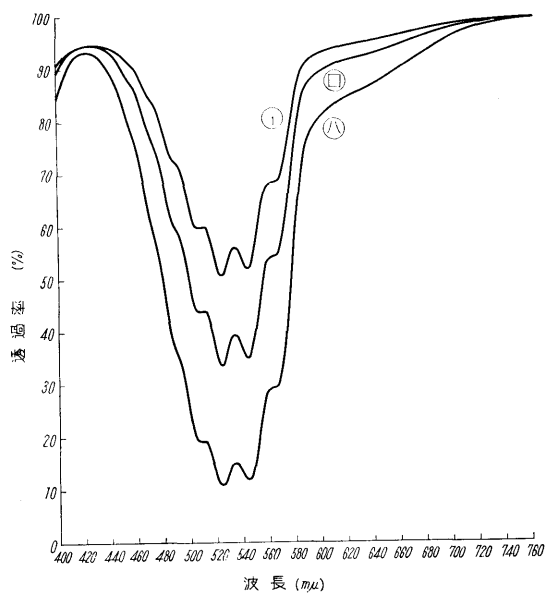
数種のラッカーを混合して出来る色を M とすれば、更に次式が成立する。

$$\frac{KM}{SM} = \frac{\sum C_i K_i}{\sum C_i S_i} = \frac{(1-RM)^2}{2RM}$$

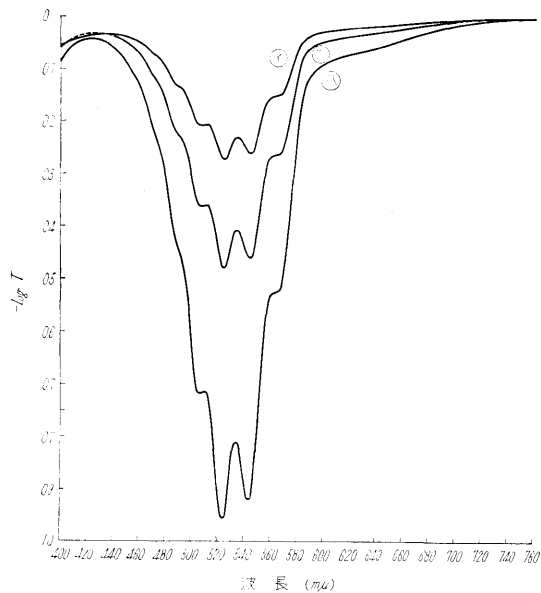
但し、 $C_1 C_2 C_3 \dots C_n$ は混合比である。よって

$$RM = 1 + KM/SM - (K^2/S^2 + 2K/S)^{1/2}$$

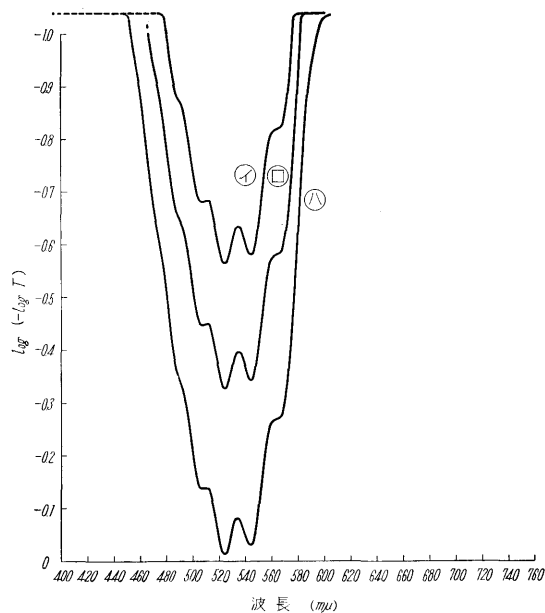
原色ラッカーの K/S を求める為にも $(1-R)^2/2R$ を知る必要が出てくるわけである。(第2図)



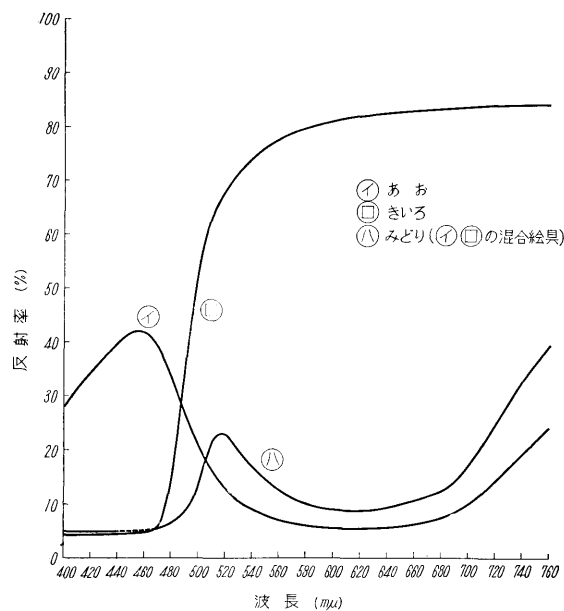
第1図(a) $KMnO_4$ 水溶液透過率分光特性
標準カム使用



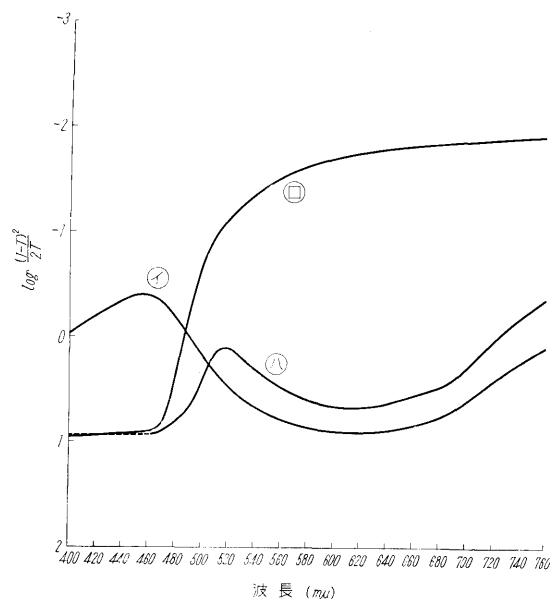
第1図(b) 試料は第1図(a)と同じ、 $-\log T$ カム使用



第1図(c) 試料は第1図(a)と同じ、 $\log(-\log T)$ カム使用



第2図(a) 標準カム使用



第2図(b) 測定試料は第2図(a)と同じ。 R カム使用