

超長光路による可視吸収スペクトル光学セルの製作と評価

中島 道夫, 石原 秀太

Evaluation of a New Super Long Cell System for Measuring Visible Absorption Spectra

Michio NAKASHIMA, Hideta ISHIHARA

Abstract

A new long cell (1m and 2m) system for measuring visible absorption spectra was designed and the spectral data using the new system were presented. The system was proven to be effective by the results of less contaminated (drinking) waters and spin forbidden absorption of Mn (II) ion (low absorption coefficient) solution at the moderate concentration.

序論

一般に可視紫外分光高度測定においては溶液の濃度を1 cmの光学セルや紫外線領域では1 cmより光路の短いセルが用いられている。特に紫外線領域では溶媒の吸収により溶質の吸収が覆い隠されてくるのを防ぐ必要があるからである。また、紫外部では試料分子の吸光係数が大きいので、希薄な溶液や短い光路の測定となっている場合が多い。ただし、可視光領域の測定においては、分子吸光係数の小さな分子の溶液や、溶解度が小さく希薄溶液しか調整できず、吸光度を大きくできない場合の測定が必要になる場合がある。特に、自然界に存在する試料の中には希薄な溶液として存在していたり、希薄のまま利用されている水溶液の素材が多い。濃縮してスペクトルが測定できる状態にすることは考えられる前処理ではあるが、濃縮によって性質が変化する恐れがある。したがって希薄溶液のままスペクトル装置の有効な測定可能範囲にするための方策の一つとして光路長を大きくする工夫の意義は大きい。

装置の基礎

水や光学セルとして使用されるガラス、プラスチックなど種々の物質の屈折率は空気よりも大きいことはよく知られていることである。したがって、それらの材質の中空管の一端から中を光を通して他端で検出しようとした場合検出できる光は検出器の面積に直進してきた分のみである。空気中では、屈折率の関係で、光照射口から周りへと広がった光は管にすべて入り、管から外へすべて出ていくようになる。しかし中空の中に管の材質と屈折率の近い水などの溶媒が入っている場合には、材質へ入るときと材質から出るときの屈折率

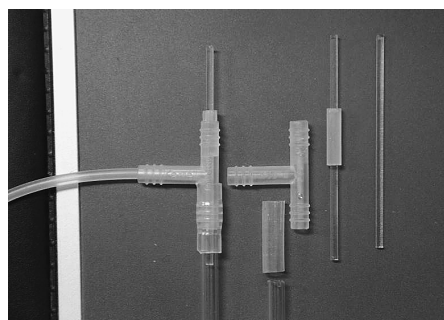


写真1. 光入射・検出ガイドと注入パイプ

の関係は大きく異なるため、かなりの部分が全反射して溶液内へ戻ることになる。

その結果として、強い光源や高感度の受光システムを持たなくても長い距離の透明管を通ってきた光の吸収スペクトルが測定できることになる。初期テストの結果は、管径 4 mm 長さ 1 m の石英管の場合、空気の場合と比べて50倍以上 (図3)。

希薄水溶液用光学セルの制作

1. 石英管 (ϕ 4 mm : 内径2.5mm) 1 m カットして使用 (1本または2本)

写真1. 光導入及び検出器への出力

2. Tコネクタ (三洋化成) 外径 4 mm : 内径 2 mm
3. 端末保護キャップ (黒) (2、2.5、3 mm)
4. シリカ棒、光ファイバー (外径 2 mm) 5 cm に切って両面光学磨き
5. シリコンチューブ (2 mm : 内径 1 mm、4 mm : 内径 3 mm)

石英管の加工：適当な長さ (25、45cm) にカット処理、及び購入時の約 1 m そのまま

簡易測定用にはビニールパイプ (25cm) を用いた

Tコネクター：外径が大きすぎる場合にはボール盤のチャックに取り付け回転させながらやすりでけずり、石英管の内径に合わせた。

端末保護キャップ：末端を切り取り Tコネクターの内径と光ファイバーの間隙調整パイプとして使用

光ファイバーまたは石英棒：Tコネクターより長くカットし、カット面を紙やすり (石英の場合はダイヤモンドやすり)、高精度の光学やすりで磨いた

ストップバルブ：カタログ中の最小サイズ

組立 ①間隙調整パイプにファイバーを通し、②ファイバーの先端が数ミリ反対側から出るようにTニップルに挿入し固定した。③中空となっている側を石英管に挿入した。④石英管の反対側にも同様に挿入して、枝分かれの向きを互いに180度方向に向けセットした。枝管は光入射側を上にし、分光器のスリットに接近させて設置し、枝管にサンプル導入用にシリコンチューブを挿入した。(受光計測側はフォトダイオードをセットするためにファイバー長が長め)最後に余分な光が入らないように3の保護キャップ (黒) をかぶせた。

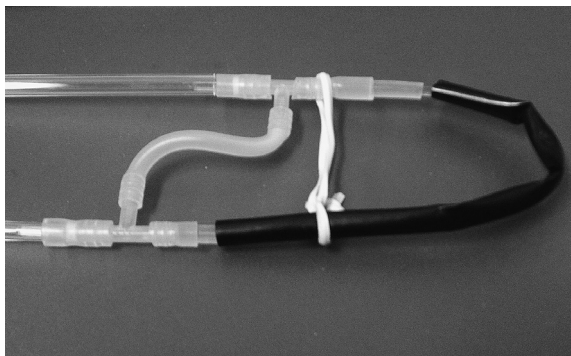


写真2. パイプ 1 m を結合して 2 m (溶液・光)



写真3. 注入 (左: 受器、右: 試料)

試料注入：

溶液フラスコにシリコンチューブを入れ、逆流ストップバルブを装着したシリンジ、シリコンチューブ、光学セル、シリコンチューブ、受液フラスコと連結した。シリンジで溶液をセルを通して吸い上げ、排出受器へ押しだす仕組みに構成しており、繰り返し操作により、途中で混入した気泡が取り除かれる。注入が完了したら、シリコンチューブの光学セルに近い両側をストップコックで閉じた。写真2の通り、逆流ストップバルブをシリンジに連結し、繰り返し注入を連続で行えるようにした。

分光測定系

1. 光源：分光光度計の分光器部分のみを使用

波長はもともとセットされていた波長送りダイヤルをプーリー（約1：3）に取り換え外部から微速モータ（1回/min）で回転させて変化させた。

2. 検出：フォトダイオード（増幅器内蔵型）S7183（浜松ホトニクス）

9V電池駆動の電流-電圧変換器（ R_L ）により光電流を電圧に変換して出力

3. 記録：デジタルマルチメータ KAISE KT-2011（DVM）及びPC出力ユニット

単一スケール（0～500.000mV）設定で全波長範囲が測定できるように R_L を調整した。

4. データ処理：マルチメータのPC専用ソフトで取り込み後 EXCEL で処理

5. 波長送りタイミングと実波長との校正はダイヤル表示波長：時間（秒）の測定値から EXCEL の4次多項式最小二乗法を用いて最適化した多項式と係数により行った。

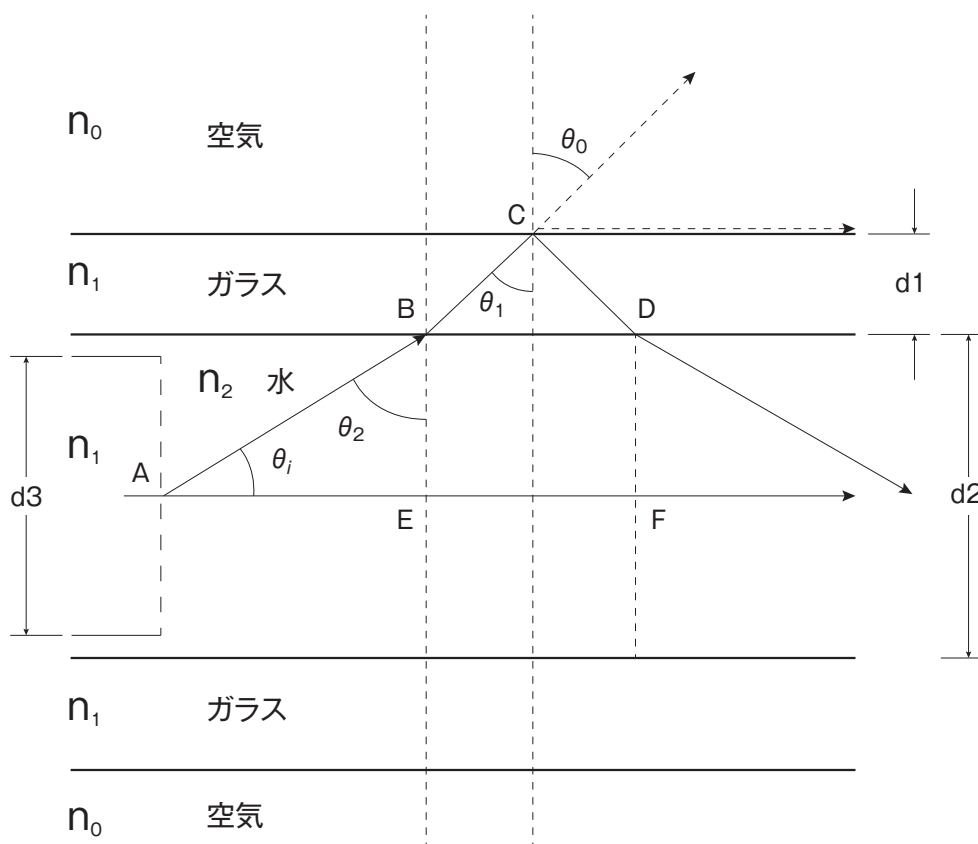


図1. 全反射の説明

パイプセル光学

単純化した概算：上図に点 C の周りで $\sin \theta_0 / \sin \theta_1 = 1/2^{-1/2} = 1.414$ ($\theta_1 = 45^\circ$) でガラスから空気への向きではほぼ全反射となる場合の関係を例示する。空気、ガラス（熔融シリカ）水の屈折率をそれぞれ、 $n_0 = 1.0$ 、 $n_1 = 1.414$ 、 $n_2 = 1.3$ とすると $\sin \theta_2 / \sin \theta_1 = 1.414 / 1.3$ となる θ_2 は 50° ほどになる。

分光器の出力はシリカ熔融ガラスまたはプラスチック製光ファイバーの光ガイドを通りその先端（d3部：代表点 A）から出た光は AEF と直進する場合と、ABCD → とガラス管壁を通る場合とに分けられる。この概算によれば θ_2 が 50° 以上、したがって θ_1 が 40° 以下の光はガラスセルの中を長い距離、反射を繰り返しながら伝わって行けることになる。一般に、プラスチックや普通のガラスでも屈折率の関係を満足するケースが多いので、パイプセルとして使用できるし、管はまっすぐでなくてもよい。ただし、この時の光路に管媒体（ガラス等）が加わるため管の長さや“溶液の実質光路”に違いが生じること、管媒体の吸収が加わることを考慮することが必要である。また、溶液の屈折率は溶媒、溶質の種類や濃度によって違いがあることを常に考慮しておく必要がある。

基礎実験

単色光導入（シリカ棒、ファイバー）：簡易システムとして、また、1 m 以上の光路を必要とする時のために光ファイバーを光ガイドとして管セルに導入する場合のためにシリカ棒（熔融シリカ Qrtz）とプラスチックの光ファイバーの光透過を測定し透過度で表した。波長依存性はなだらかであり、重要なことは極端な特性差がないことが確認できたことである。

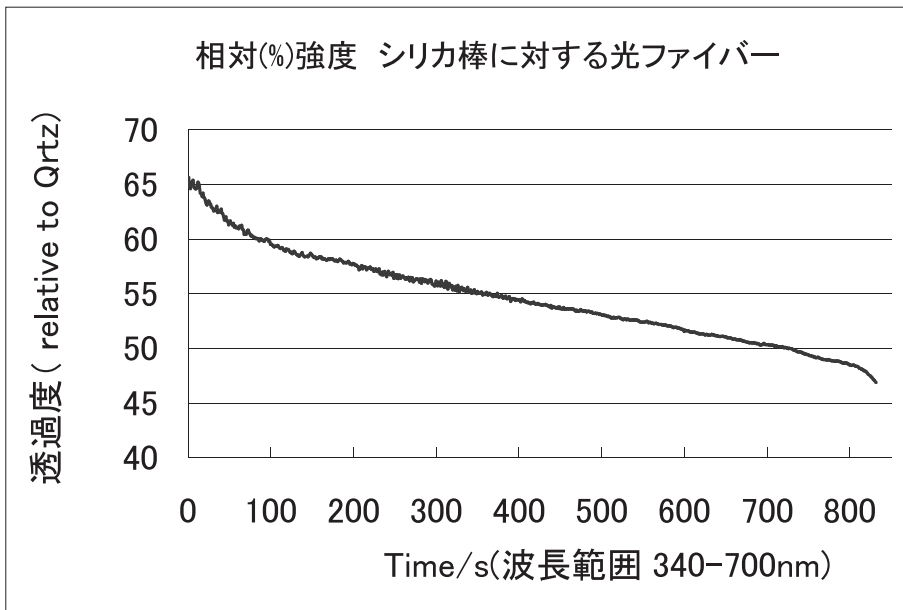


図2. 光ファイバーとシリカの比較

光ファイバーの利点は表面加工（光学磨き）が簡単なことと小さな半径で曲げることができるので通常 1 m のパイプをファイバーで連結して 2 m とすることができることである。

ただし、今回の基本データは 1 m で、実用例報告では 2 m は飲料水について、1 m は錯イオンの実験結果を例として挙げている。

空気と水溶液：パイプセルが空（Air）の場合と蒸留水（Dist Water）の場合の測定強度比を図3. に示した。時間軸のまま表しているが、表題からわかるように負荷抵抗を40倍にして測定範囲に入っている。

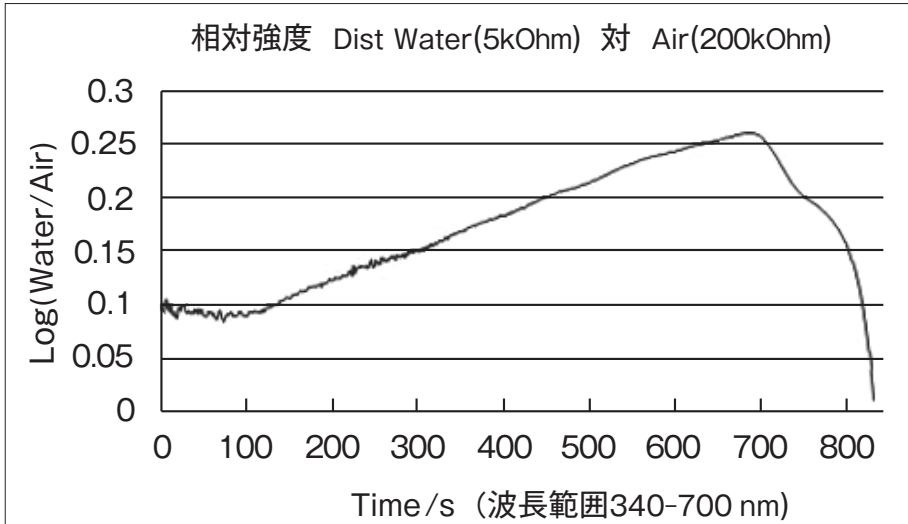


図3. Qrtz パイプセル 水：空気（負荷抵抗 1：40）

空気中では直進する光のみが受光センサーに届くのに対し管内に水があると40倍以上の光が届いていることと波長による変動があることがわかる。

参照液（純水：実験室蒸留水）の評価（以下、横軸：波長校正で表示）：水の純水性の程度に関しては市販（薬品会社：WAKO）の2回精製（蒸留、ろ過、各2回）の高純度純水と研究室の1回蒸留水との比較を行い、以下の図に示した通り、短波長側で差があるものの全体として光学濃度として0.01以下の変動であることから、研究室の蒸留水を標準にできることが確かめられた。そこで、通常測定では対照を研究室蒸留水（Dist. Water）とした。今回は性能評価としてシリカパイプで極低濃度の水溶液のスペクトル

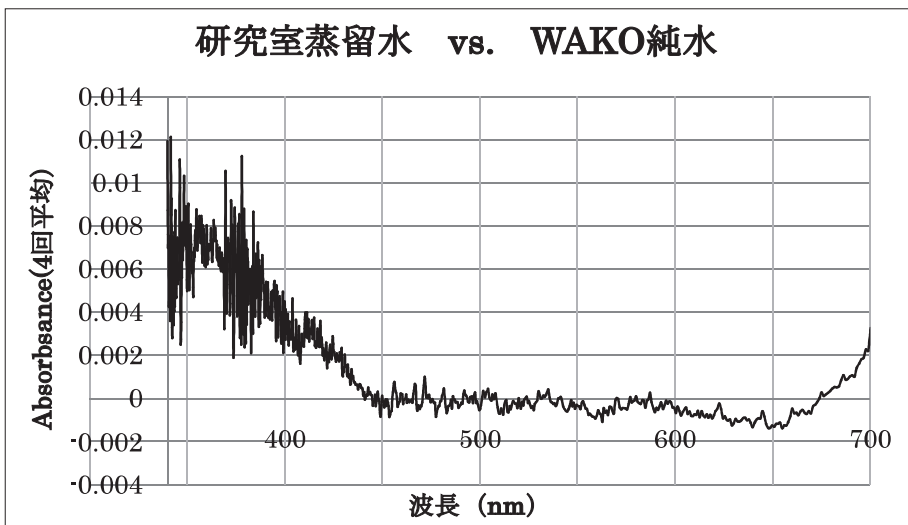


図4. 蒸留水の評価テスト

を測定する場合と、比較的高濃度のマンガン (II) の吸収スペクトルを測定する場合を選んだ。断らない限りスペクトルは対照 (Dist. Water)、試料溶液各 3 回以上測定の平均値による計算結果である。

実用実験

通常の飲料水

最初に、ほとんど何も入っていないはずの水の例として、1 m パイプをプラスチックファイバーで 2 本連結した、2 m セルで身の回りの水道水、浄水器を通した水、脊振山湧水 (吉野ヶ里道の駅) について測定した。以下の図 5. に示したように、いずれも短波長領域にわずかな吸収があることがわかる。水道水の 400nm 付近の吸収はアスコルビン酸を加えて還元すると消失することから、鉄 (III) イオンの吸収である可能性が高い。また、この吸収は月曜日に顕著でその後、日常の使用後、減少することから、水道管内の鉄さびが土日に蓄積されると考えると説明がつく。なお全体についての短波長側へ向かっての吸収上昇は浄水器の濾過で減少していることから微小な粒子状物質の影響と思われる。

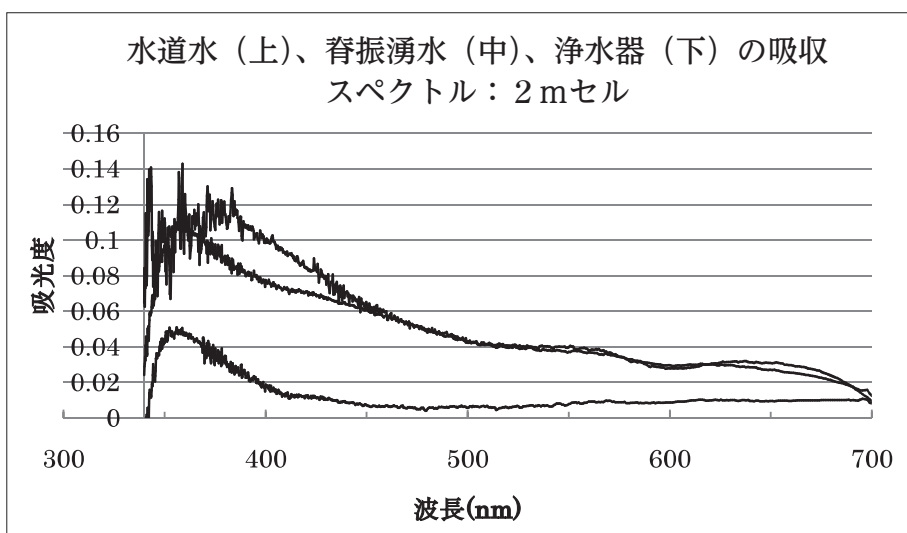


図 5. 飲料水のスペクトル

高濃度 (0.1M 程度) 金属錯体

管面での屈折率の違いによる全反射を利用しているため、溶液の濃度が大きくなると屈折率の違いによる影響を考慮しなければならなくなることも考えられる。希薄ではないがモル吸光係数の非常に小さな 2 価のマンガンイオンの可視吸収スペクトルを純水を対象として測定したのはそのテストのためである。文献通り 340nm~700nm の範囲に 4 個の吸収極大を示した (1)。また、純水と溶液との屈折率の差については 0.1M 程度では影響が現れていないように思われたので、溶液屈折率の濃度変化についてこの程度の濃度範囲であれば現段階では必要ないものと思われた。

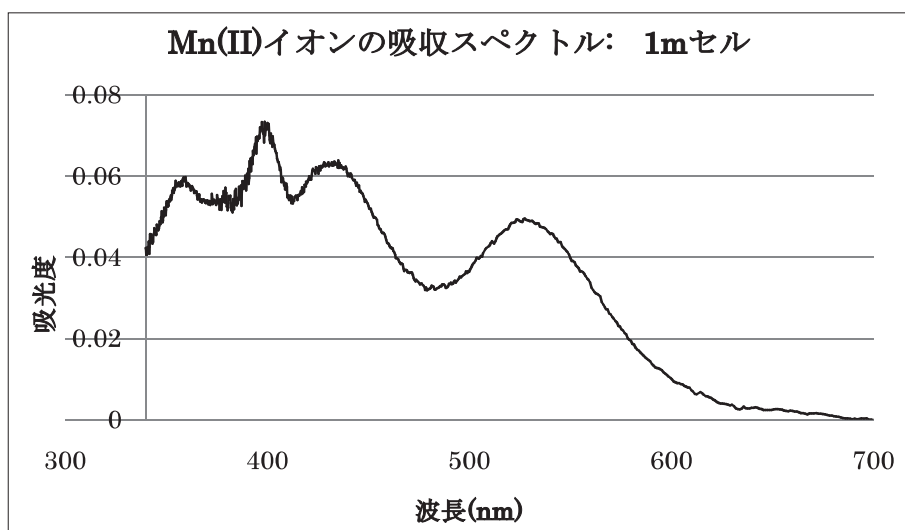


図6. 低吸光度係数の錯イオンの吸収スペクトル

結論

長光路の光学セルを光の屈折率の解釈から、利用可能と判断し、光導入及び連結に石英棒やプラスチック光ファイバーを組み合わせて作成した。作成したセルシステムは超低濃度の水溶液や通常濃度の低吸光係数の溶質の可視吸収スペクトルを測定するのに十分使用できることを明らかにした。ただし、1 m パイプを連結して2 m のセルを構成した場合には気泡を生じやすく、それを取り除くために多くの溶液を流す必要があることがあるため、限られた量の資料測定には向かないことが分かった。本法はプラスチックパイプでも可能であり、さらに、アルコール等の他の溶媒についても屈折率の関係に注意して利用すれば発展可能な技術であり、当然、管壁表面の反射が期待できる。内面を鏡面磨きできればステンレス等のパイプが使用でき、その場合には曲げ加工に耐えるので連結部の複雑さによる気泡形成も抑えられることから、さらに長光路のパイプセルが可能であるといえる。ただし、本法は管壁の反射を利用しているため光路長は実際のパイプの長さとは異なっているはずであり、単位光路長に対するモル吸光係数を正確に決定しようとする場合には向いていないといえる。

参考文献

- (1) Basic Inorganic Chemistry 3rd Ed., pp. 535(1995) F. A. Cotton, G. Wilkinson, and P. L. Gaus, John Wiley & Sons, Inc.