

教員養成系学部の化学実験における光電光度計の製作

Construction of Photometer in Chemical Experiment
of Teacher-Training Department原 稔 片岡 弘*
HARA Minoru KATAOKA Hiroshi

1. はじめに

現在の教員養成系学部における理科実験は、小学校教員免許取得に必要な授業科目である「理科」や「理科教育論」、中学校および高等学校理科免許取得に必修である「理科教育法」、「物理学実験」、「化学実験」、「生物学実験」、「地学実験」、教員免許取得に関して選択必修になっている授業科目などで行われている。本研究では富山大学人間発達科学部において第3の選択必修グループに属する「化学計測実験」の中で、光電光度計の製作を新規実験項目として取り入れたので、この項目の導入の適否を含めて考察を行った。

光電光度計は、機器を使用した化学分析法の中ではもっともポピュラーな吸光光度法に利用されている装置である。吸光光度法の原理・方法を学習するには市販の分光光度計を使用して、公定法の一つである日本工業規格（JIS）の環境に関する分析操作等を学ぶだけで十分であるが、本授業で光電光度計の製作を取り入れたのは、吸光光度法の原理を装置の構造からより深く理解することを目論むとともに、理科におけるコンピュータの活用にも役立てたかったからである。周知のように、平成元年改訂の学習指導要領で、小中高のすべての教科等においてコンピュータの活用が推奨されて以来、どの教科でも情報収集、データの解析、結果の整理、プレゼンテーションなどにコンピュータが利用されている。これに対して理科特有の活用法として、実験における計測・制御への利用があり、例えば中学校理科における音の単元では、コンピュータ利用計測によって音声波形をリアルタイムで画面に表示することができ、音の大小、高低、音色の違いを容易に理解できるようになった。この種のインターフェースは、市販品をブラックボックスとして扱えばよいのであるが、理科教員に電子回路技術があれば、自作もそれほど難しくはない。このように、他の単元においても生徒が使いやすく、市販機器にはない機能を持った実験器具を安価に製作することができると、生徒の観察・実験に対する興味・関心をさらに高めることが可能になる。本授業で光電光度計を組み立てる体験は、受講生にとって機器の詳細な内部構造に接す

* 富山大学人間発達科学部

る出発点であると著者らは捉えている。このような目的で化学専攻生に電子回路の知識や技術を習得させることは古くから行われており、大学の化学系学科で使用されてきた大抵の物理化学実験書には電子回路に関する項目が含まれ、本の出版年により、真空管回路^{1), 2)}、トランジスタ回路、オペアンプ回路^{3), 4)}、コンピュータ・インターフェース回路³⁾へと変わってきている。

本研究の研究場所は富山大学人間発達科学部人間環境システム学科であり、研究時期は2009年度後期である。この年度は、富山大学教育学部を大幅に改組して誕生した新学部・人間発達科学部の4年目に当たる完成年度であり、この数年間は新カリキュラムのために授業科目の整理が行われ、化学実験科目はそれぞれ90分授業1コマの3科目だけとなり、これらのすべてを履修したとしても化学実験の総時間数は、1970年代の4分の1以下になっている。この時数での実験項目の模索が続いており、現在は、必修の「基礎化学実験」では、滴定実験、有機化合物の元素検出実験、石鹼の合成、コンピュータを活用した炎光分光分析などを行い、「化学計測実験」・「環境化学実験」では吸光光度法、水溶液の電気伝導度測定、振動反応、その他を扱っている。参考までに1970年代の化学実験科目を紹介すると、1コマ100分授業が3コマ連続する各2単位の「定性分析化学実験」、「定量分析化学実験」、「有機化学実験」、「物理化学実験」の4科目が開講されていた。土曜午前中にも授業が行われていた当時でさえ、通常の時間割には組み込みきれず、平日の5限目、土曜日の3限目、4限目に喰い込まざるを得なかったため、しばらくして実験項目の整理が行われ、3コマずつの化学実験を3科目とする体制が教育学部廃止まで続いた。

なお、本授業「化学計測実験」の受講生は、その講義版である「化学計測システム設計」において、センサーとオペアンプに関する基本回路の講義、PIC組み込みコンピュータ・ボードとPIC-BASICプログラミングによる計測・制御の講義・実習をすでに受講済みである。

2. 装置の製作

教材用に製作された簡易型光電光度計の光源－受光部の組み合わせとしては、豆電球－CdS光センサー⁵⁾、小型蛍光灯－太陽電池⁶⁾、発光ダイオード(LED)－CdS光センサー⁶⁾、LED－フォト・ダイオード－オペアンプ－AD変換器⁷⁾、LED－コンピュータインターフェースの光センサー⁸⁾などが報告されている。本授業で製作する光電光度計では図1に示すように、光源は白色

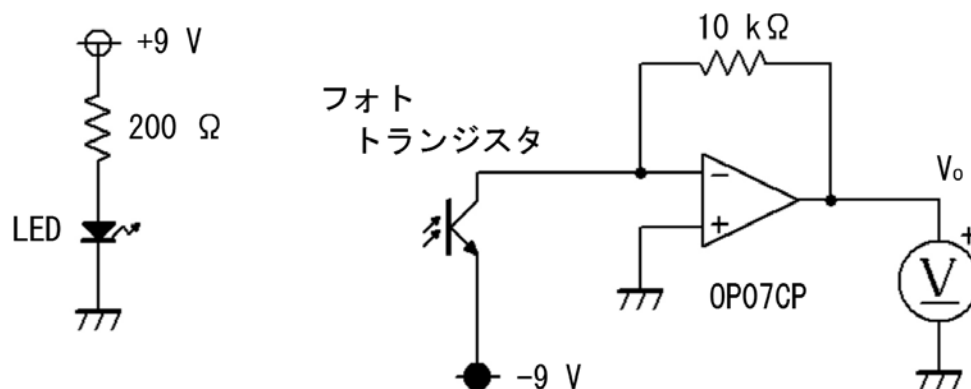


図1. 製作した光電光度計の回路図

LED とし、受光部にはフォトトランジスタを使用し、光強度に比例して流れる電流をオペアンプのカレント・フォロア回路で電圧に変換し、その出力電圧をデジタル電圧計で読み取ることにした。光源に波長幅が広い白色光を用いたのは、光フィルターを交換するだけで照射光の波長範囲を変えられるようにするためである。図1のオペアンプの出力電圧は、試料セルを透過してきた光の強度に比例するので、試料セルにブランク溶液を入れた時の出力電圧を V_0 、試料溶液を入れた時の出力電圧を V とすると、吸光度 (absorbance, Abs) は Lambert-Beer の法則から、(1)式で表すことができる。ここで、 ϵ は目的物質の種類や溶媒の種類、照射光の波長などで決まる定

$$\text{Abs} = -\log(V/V_0) = \epsilon / c \quad (1)$$

数であり、 l は試料溶液中の光路の長さ、 c は目的物質の濃度である。同一セル、同一照射光を使用する場合は ϵ / l は一定値となり、吸光度は c に比例する。そのため、目的物質の濃度を段階的に変えた標準溶液を使用して、各吸光度と濃度の関係をプロットしたグラフは検量線と呼ばれ、一般的には原点を通る直線となる。製作した光電光度計の性能は、アンモニア水を発色試薬とする銅(II)の吸光光度法の検量線を作成し、その直線性とデータの再現性によって評価した。

電子回路は、両面スルーホール・ユニバーサル基板上に、部品をなるべく回路図と同じ位置関係になるように配置して、ビニル被覆銅線とハンダを使って配線した。オペアンプはテキサスインスツルメンツ社製 OP07CP 型、フィード・バック抵抗には金属皮膜型の $10\text{k}\Omega$ を用いた。フォトトランジスタにはピーク波長が 560nm で人間の視感度特性に近い特性をもつ新日本無線製 NJL7502L 型、LED には LED&アプリケーションテクノロジズ社製、OSPW5111A-Z3 型を使用した。電源には 006P 型 9V アルカリ乾電池 2 個を使用し、オペアンプ出力電圧の測定には横河電機製デジタル電圧計、73201 型を使用した。

一方、光学系の LED や光フィルター、試料セル、フォトトランジスタを格納するセル室は、受講生各々が身近にある不用容器などを利用して設計・製作することにした。試料セルには、通常の直径 15mm の丸型ガラス製試験管を使用した。白色 LED から目的の波長範囲の可視光を取り出すための光フィルターには、ホームセンターで装飾用に市販されている三菱レイヨン製 2mm 厚メタクリル樹脂板、赤色アクリライトを使用した。この赤色アクリライトの光透過率-波長曲線は、 590nm 以下の波長では透過率がほぼ 0% 、 650nm 以上では 80% 以上、その間の波長では右上がりの S 字型曲線を示す⁹⁾。本実験で吸光度測定に使用した銅(II)-アンモニア錯イオン水溶液の極大吸収波長は 620nm であるので、この近辺の可視光のみを効率よく透過する赤色アクリライトは優れた光フィルターとして利用できることになる。吸光度測定時に邪魔になる外界の光を遮断するために、墨汁で内側を黒く塗った段ボール箱をセル室全体に被せることにした。

3. 結果及び考察

受講生にとって、ハンダ付けは中学校の技術・家庭でラジオを作った以来であったが、すぐに慣れることができた。しかし、配線図と実際の基板のハンダ面は左右が逆であったり、回路図にはない 2 回路 2 接点電源スイッチやオペアンプのオフセット調整用可変抵抗の取り付けが必要であったりして、ほとんどの受講生が配線ミスの修正に時間を費やしたため、電子回路の完成までに 90 分授業 4 コマが必要であった。作業時間を節約するためには、プリント基板を使って部品

を基板に差し込んでハンダ付けすることを繰り返すようにすれば、90分授業の1コマで十分であろう。しかしながら、プリント基板の利用はプラモデルの組み立てに似ていて、内容をよく理解していなくても上手くできてしまうので、学習効果に疑問が残る。それよりも、配線を間違えたり、修正したりしながら進める方が、結局は電子回路技術習得の早道になるので、今後もこの授業でプリント基板を採用することは考えていない。

受講生たちが設計・製作したセル室は、厚紙製の空き箱、プラスチック製の空き箱等を利用して種々の工夫がされていた。LEDとフォトトランジスタは円筒形のため、厚紙やプラスチック板にドリルであけた同寸法の穴に差し込んで容易に固定できたが、セルとして使用した直径15mmの試験管は測定時に出し入れしなければならず、しっかり固定するのが難しかったようである。

受講生たちが自作装置を使って作成した検量線は、原点通過1直線型、折れ線2直線型の2種類に分かれたが、どれも再現性はかなり悪く、繰り返し測定における相対標準偏差が20~30%は珍しくなく、はなはだしい場合は60%を超えることもあった。図2には、折れ線2直線型検量線の例を示す。横軸は標準列溶液中の銅(II)濃度をmM単位 (mmol/l) で表した数値であり、縦軸は(1)式で求めた吸光度である。なお、標準列溶液中の銅(II)濃度は硫酸銅(II)標準溶液を適宜希釈して表示濃度に調製してあり、アンモニア濃度は2.0mol/lと一定にした。原点を通る1本の直線を示すはずの検量線が、この例では低濃度側の原点を通る水平線と高濃度側の右上がりの直線の二つの部分から成っている。この原因として考えられるのは、オペアンプの出力飽和である¹⁰⁾。オペアンプのカレント・フォロワ回路には図1のようにフィード・バック抵抗 R_f があり、入力電流 i が R_f 中を左から右方向に流れるとき、出力電圧 V_o は(2)式で表される。 R_f が一定のとき、

$$V_o = -R_f i \quad (2)$$

(2)式は電流 i が増大すればするほど出力電圧 V_o の絶対値が増大することを示している。しかし、

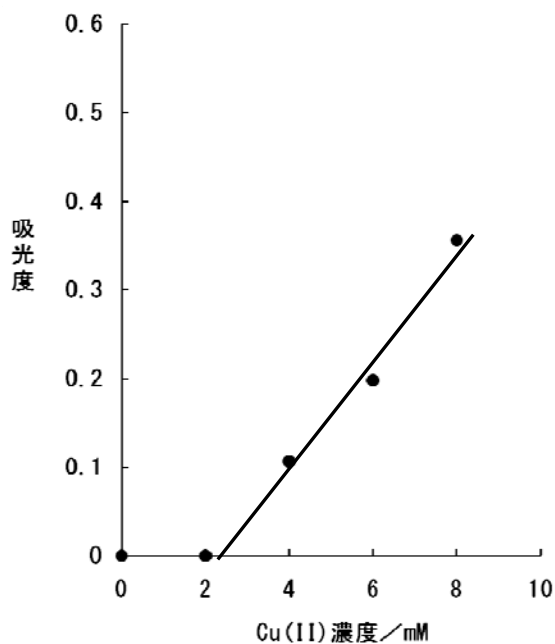


図2. 受講生の検量線の例

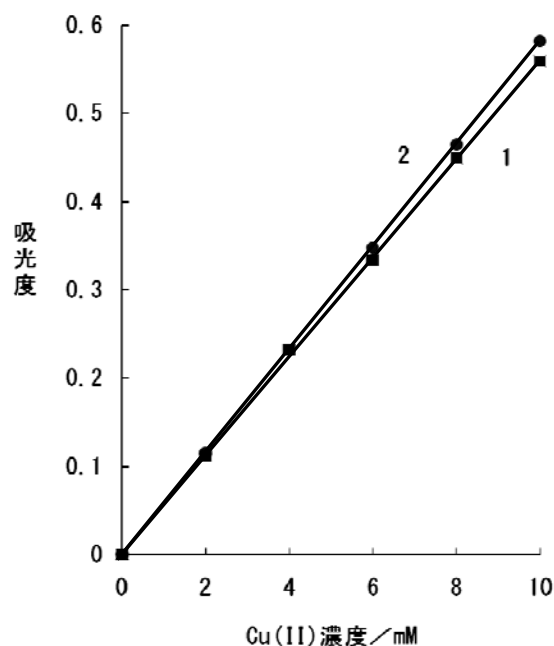


図3. 改良装置と市販装置の検量線
1: 改良装置 2: 市販装置

実際には、 V_0 はどのような電圧にもなり得るわけではなく、電源電圧に左右されて、大抵のオペアンプでは出力電圧の最大値は電源電圧より約 2V 小さい値になる。光電光度計による吸光度測定では、光吸収がほとんどない V_0 の測定時の光強度がもっとも強く、フォトトランジスタ回路に流れる電流が最大になるので、条件によっては出力飽和が一番起こりやすい。標準列溶液の場合も目的物質の濃度が低いときほどフォトトランジスタに流れる電流は大きくなり、オペアンプの出力飽和が起こりやすい。出力飽和が起こる条件では、 V_0 や V の測定値がすべて同じになるので、 V/V_0 は常に 1 となり、その結果 $\log(V/V_0)$ は常に 0 となって、図 2 の検量線の低濃度側での異常を説明することができる。授業ではオペアンプの出力飽和を説明しなかったので、受講生たちは結果がおかしいとは気づきながらも、考察では苦勞していた。吸光度測定での出力飽和に起因するミスを防ぐには、下記のような対策をして、出力電圧が飽和しない条件のみを使用しな

(1) 各電源電圧での飽和電圧を前もって測定しておく。

(2) 出力が飽和しにくいように、LED を暗くするか、 R_f を小さくしておく。

なければならない。(1)の場合には、電源電圧と飽和電圧の関係を前もってグラフ化しておけば、実験開始時に電源電圧を測定しておくだけで、乾電池が多少消耗していても飽和電圧を知ることができる。この方法は、製作した回路に手を加えないので実現は容易である。(2)の方法は、光センサーに最も強い光が達した場合でも、たとえばオペアンプ出力が 5V を超えないように、LED の電流制限抵抗を大きくして LED を暗く点灯させるか、オペアンプのフィード・バック抵抗 R_f を小さくしてオペアンプでの増幅率を下げ、出力電圧を低下させるという方法である。(2)の方法は、2 個の抵抗のどちらか一方を交換するだけなので、回路変更は煩雑ではない。ただし、出力を小さくし過ぎると、読み取る電圧値の有効桁数が減少し、吸光度の測定精度が低下するので注意が必要である。その他には、出力が飽和したら警告用 LED が点灯する回路を追加する方法、電源に AC アダプタを利用した直流安定化電源を用いて飽和出力電圧を一定にする方法などが考えられるが、やや複雑になるので詳細については省略する。

次に、検量線の再現性が極端に悪かった点について検討したところ、二つの原因が考えられた。一つ目は、セルとして使用したガラス製丸型試験管に水溶液を入れると一種のレンズが形成されて、その焦点近くでは光強度の差が大きくなり、光センサーの位置がわずかにずれても測定値に大きな影響を与えることが分かった。実際に、吸光度の測定中にセルやセル室筐体に触れるだけで、オペアンプ出力の電圧計の読みが大きくずれることが分かった。セルとして試験管を使用したのは、ガラス製の標準型セルがかなり高価なためであるが、最近では使い捨てタイプの角型アクリル製セルが非常に安価に入手できるので、レンズ効果が小さい角型セルを使うことによって、再現性の改善が期待できる。二つ目は、受講生が製作したセル室はセルの固定が不完全であったために、測定の度に LED とセル、受光部の相互の位置関係が微妙にずれて光強度測定に誤差を与えていたことが分かった。そこで、互いに関係がある二つの欠陥を取り除くために、角型アクリル製セルを使用した改良型セル室を試作して検討した。この改良型セル室では、安価な角型アクリル樹脂製ディスコーザブル型 1cm セルを使用し、筐体及びフタは黒色 3mm 厚メタクリル樹脂板と金属製ビス・ナットを使用して堅固な構造とし、セル室だけで外部の光を遮光できるようにした。この改良型セル室を受講生の一人が製作した回路と組み合わせ、その改良型光電光度計で得られた検量線を図 3 の直線 1 に示す。検量線は原点を通る直線を示し、各濃度での吸光度の

相対標準偏差は 2%未満で再現性が優れていた。図 3 の直線 2 は、比較のために市販の分光光度計（島津製作所製 UV-1200 型）を使用して測定したものであり、この装置では銅(II)-アンモニア錯体の極大吸収波長である 620nm の単色光を使用しているため、検量線の勾配はやや大きくなっている。しかし、両者の差はわずかであり、アンモニアを発色試薬とする銅(II)の吸光光度法では、改良型自作装置が高価な市販装置に劣らず優れていることが明らかになった。

4. まとめ

教員養成系学部の化学実験授業に、最も古典的な機器分析装置の一つである光電光度計の製作を取り入れて、受講生に自作装置を使って吸光光度法を行わせたところ、異常な検量線がいくつも得られ、どれも再現性が非常に悪かった。その原因について検討した結果、安価な角型セルを採用した堅固な構造のセル室を作製した上、オペアンプの出力飽和が起こりにくい回路に変更することにより、光電光度計としての性能を大幅に改善できることが明らかになった。今後、これらの点を改良した学生実験用マニュアルを作成して、「光電光度計の製作と応用」という実験項目を実施することにより、受講生の中に自分たちでも実際に使える計測機器を作ることができるという自信が芽生え、児童・生徒の自然理解に役立つ新規理科実験機器の開発への意欲が高まることが期待できる。

参考文献

- 1) 小寺 明, 「物理化学実験法」, 朝倉書店, p.69(1955)
- 2) 鮫島実三郎, 「物理化学実験法 (増補版)」, 裳華房, p.333(1977)
- 3) 小笠原正明, 瀬尾真浩, 多田旭男, 服部 英, 「新しい物理化学実験」, 三共出版, p.190, p.233(1986)
- 4) 千原秀昭, 徂徠道夫編, 「物理化学実験法 (第4版)」, 東京化学同人, p.253(2000)
- 5) 松尾 勉, 化学教育, 32 巻, p.430-433(1984)
- 6) 水島耕成, 化学と教育, 38 巻, p.560-563(1990)
- 7) 清水一行, 天良和夫, 化学と教育, 39 巻, p.566-567(1991)
- 8) Christine M. Pharr , Barry J. Maimberg , John D. Jegla and Steven D. Gammon, *J.Chem.Educ.*, **73**, 238(1996)
- 9) 江守恒明, 「高等学校における化学計測実験の開発」, 富山大学大学院教育学研究科修士論文, p.20(1997)
- 10) 岡村迪夫, 「オペアンプ回路の設計」, CQ 出版, p.22(1973)