

光電池と OHP を利用した吸光光度分析

Absorptiometry by using Solar Cell and OHP

原 稔 ・ 江 守 恒 明*
HARA Minoru and EMORI Tsuneaki

1. はじめに

近年、環境に対する意識が高まり、小学校から高等学校までの「総合的な学習の時間」等ではしばしば環境問題が取り上げられるようになってきた。その際、自分達が住む地域内の環境試料を自分達で化学分析して議論すると、問題がより身近に感じられ、学習効果を高めることができる。現在では、比色法による簡易型化学分析キットが数多く市販されているので、初心者にもある程度の精度で測定が可能である。しかし、さらに精度の高い測定が必要になったときには、吸光光度法等による定量分析が必要になる。この吸光光度法には分光光度計や光電光度計が不可欠であるが、市販品はかなり高価である。そこで前報では安価な装置として、光源としてオーバーヘッド・プロジェクター (OHP)、光センサーには小学校理科実験で使用されている光電池を利用した光電光度計を製作し、それを利用した吸光光度分析について報告した¹⁾。本研究では前報の装置よりも測定精度を向上させることを目的として、新たなフィルターや複光束方式を採用して、より詳細な検討を行った。光源に使用した OHP は、最近では教育現場でもほとんど使われなくなったが、理科の光学実験には大変使い勝手がよく、理科準備室の片隅にあったものを本研究専用に使うことができた。幸いなことにランプ等の消耗品は現在でも容易に入手することができる。

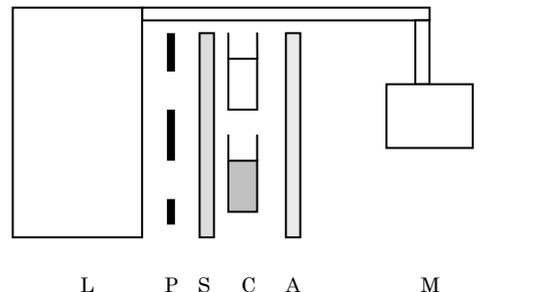
2. 実験

使用した器具・装置等は以下のものである。

OHP: どのようなタイプでも利用できるが、本研究ではエルモ製の HP-A305SQ 型を使用した。使用するときには図 1 に示すように OHP を横に倒して、セルに栓をしないでも試料溶液がこぼれないようにした。図 1 では見やすいように、L、P、S、C、A を互いに離してあるが、実際にはそれぞれをほとんど密着させて使用した。

着色アクリル板: 厚さ 2mm の三菱レイヨン製アクリライト (赤色、緑色、青色) を使用した。

カメラ用フィルター: ケンコー製 3 色フィルタ



L: 光源ランプ室 C: 試料セルと参照セル
P: 穴あき厚紙 A: アクリル板フィルター
S: 溶液フィルター M: OHP のレンズとミラー

図 1. OHP、セル、フィルターの配置図

* 関西大学高等部

一 (赤色、緑色、青色) を使用した。

試料セル：無色透明の亚克力板で光路長 1cm の角型セルを作製した。

分光光度計：着色亚克力板等の透過率特性の測定及び比較用の検量線を作成するために、島津製作所製分光光度計 UV-1200 型を使用した。

試薬類：市販 1 級試薬を用いた。

光電池：シリコン微結晶型光電池として、エム・エス・ケイ製 SMM1-400 型を使用した。また、アモルファス型光電池として、教材用の島津理化製アモルファス太陽電池を使用した。

電圧計：0.1 mV まで読み取れる日置製デジタルハイテスタ 3205 型を使用した。

電流計：光電池の電流-電圧特性を測定する際に、ヒューレットパッカード社製デジタルマルチメーター HP3478A 型を使用した。

照度計：照度を変えて光電池の電流-電圧特性を測定する際に、TOPCON 製デジタル照度計 IM-3 型を使用して照度を調節した。

水溶液フィルター：OHP 光源の近赤外光をカットするために、光路長 1cm のゴム栓付き無色透明亚克力板製容器を作製し、内部に 0.080 mol/L 硫酸銅-2 mol/L 塩酸混合溶液を満たした。

3 結果および考察

3.1 光強度の測定方法

試料溶液の吸光度 Abs は、参照溶液及び試料溶液の透過光強度をそれぞれ I_0 および I とすると、

$$\text{Abs} = -\log(I/I_0)$$

で与えられる。光電池で光強度を測定する方法には、同様な動作原理であるフォトダイオードと同じく、電流計を直接接続する短絡電流測定法、電圧計を直接接続する開放電圧測定法、光電池と並列接続した抵抗の両端電圧を測定する負荷抵抗法の三つがある^{2, 3)}。ここで、三つの測定方法の相互の関係を説明するために、本研究で使用した光電池の電流-電圧特性を測定し、その結果を図 2 に示す。光電池に光を照射しないときは曲線 1 のように原点を通る曲線となり、照射光の強度が大きくなるにしたがい、曲線 1 を下方に平行移動した形の曲線 2 及び 3 が得られた。図 3 は図 2 の一部を拡大したものであり、光電池と並列に入れた負荷抵抗の負荷線と呼ばれる直線 3 本を追加してある。この負荷線は、オームの法則における電流と電圧の直線関係と同様であるが、電流値の符号が反転した直線になっている。まず、短絡電流測定法は、それぞれの光強度における特性曲線と縦軸が交わっている点の電流値を測定する方法である。また、開放電圧測定法は、

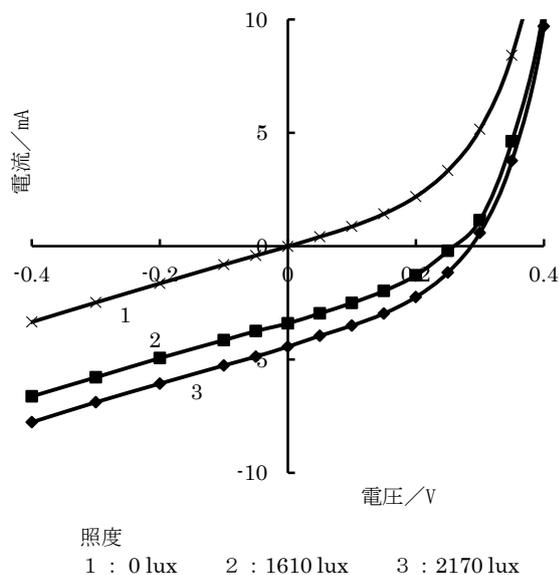


図 2. 光電池の電流-電圧特性曲線

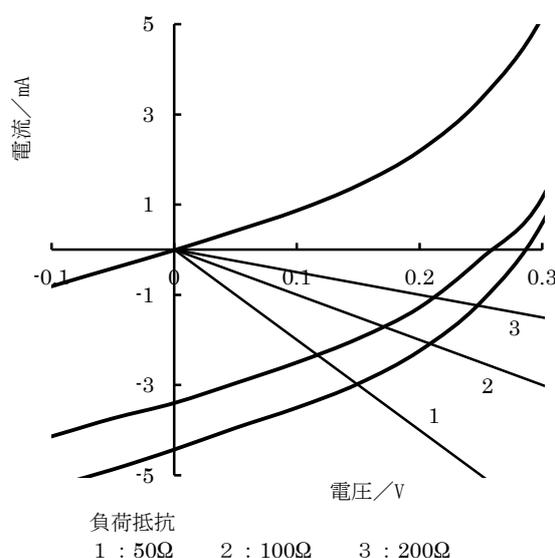


図 3. 光電池の電流-電圧特性曲線と負荷線

それぞれの特性曲線と横軸の交点の電圧を測定する方法である。さらに、負荷抵抗法は、各抵抗線と特性曲線との交点（動作点と呼ばれる）の横軸成分すなわち電圧を測定する方法である。図3から容易に分かるように、短絡電流測定法では縦軸が特性曲線の直線部分と交わっているので、測定した電流値は光強度に比例する。解放電圧法では、光強度が小さくて動作点が特性曲線の直線部分にある場合には出力電圧（動作点の電圧）は光強度に比例するが、光強度が大きい場合には動作点が特性曲線の曲線部になるため、出力電圧は飽和して光強度に比例しなくなる。負荷抵抗法では、負荷抵抗が大きくなるほど、あるいは光強度が強くなるほど動作点が特性曲線の曲線部分になってしまい、その場合には電圧-光強度は直線関係を示さなくなる。一方、負荷抵抗が大きくても光強度が小さい場合には、動作点は特性曲線の直線部分にあるので、電圧-光強度は直線関係を示すことになる。表1には、図3の光強度のときに、負荷抵抗法の抵抗値を50Ω、100Ω、200Ωとした場合の各出力電圧の実測値を示す。なお、この種の測定では、光強度を調節するため

表1. 負荷抵抗法における抵抗値による出力電圧値の違い

照度/lux	50Ω	100Ω	200Ω	抵抗なし
0	0 mV	0 mV	0 mV	0 mV
1610	120 mV	168 mV	210 mV	254 mV
2170	155 mV	212 mV	250 mV	289 mV

に光源の電源電圧を変化させると光源の波長特性に影響を与える恐れがあるので、どの可視光波長でも光透過率がほぼ等しい透明フィルム（OHP用）を使用し、OHPステージに載せるフィルム枚数を変えて光強度を調節した。表1の電圧値は、対応する図3の動作点電圧とよく一致しており、光電池と負荷抵抗、電圧計を並列に接続するだけの簡単な方法で光強度を正確に測定できることが明らかになった。次に、負荷抵抗法における光強度と出力電圧との比例関係を確認するために、前述のフィルム枚数を変える方法でOHPの光強度を変化させ、OHPのスクリーン位置に市販照度計と負荷抵抗法用の光電池を並べて出力電圧-照度の関係をプロットしたところ、図4に示す結果が得られた。図4ではどの場合も原点を通る直線を示していることから、負荷抵抗が50~200Ωのときばかりでなく、負荷抵抗がない場合（負荷抵抗は電圧計の入力抵抗）でも、すなわち解放

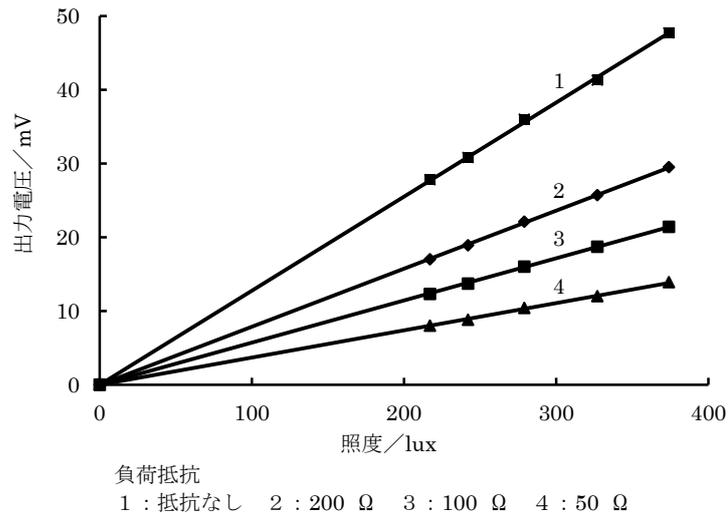


図4. 負荷抵抗法における照度と出力電圧の関係

電圧測定法でも出力電圧が50 mV以下であれば、光強度と出力電圧との間に比例関係があるということが分かる。本研究では図4の結果から、負荷抵抗は200Ωとして、出力電圧が50mV以下に

なる条件で以後の測定を行うことにした。また、この装置を生徒実験として採用する際、同程度の精度であればデジタル電圧計の方がデジタル電流計よりも一般に安価であることから、負荷抵抗法を採用することは実験経費の面で大きなメリットがある。

以上のように、本研究では光強度と出力電圧との関係が良好な直線性を示す負荷抵抗法を採用したため、参照溶液および試料溶液に対する出力電圧をそれぞれ V_0 および V とすると、吸光度は $-\log(V/V_0)$ で与えられる。

3.2 複光束方式光電光度計

本研究における初期の頃は、1個の溶液セルと1組の光センサーを使用する単光束方式を採用していたが、電源の100V交流電源のふらつきに依ると考えられる光源光度の不安定さに悩まされた¹⁾。一日のうちのある時間帯では検量線の再現性が低下したり、極端な場合には検量線が原点を通らなかつたりした。その後、図1に示したOHP、フィルター、参照セルおよび試料セルの2個のセルを使用する複光束方式を採用した。すなわち、光源の光はセルの部分だけを通過できるように、OHPステージのセル以外の部分は厚紙で覆った。スクリーン代わりに部屋の壁に投影された2個のセルそれぞれの位置に200Ω負荷抵抗付き光電池を固定し、二つの電圧計で両者の電圧 V_0 および V を同時に読み取り、吸光度を求めた。2組の光電池、抵抗、電圧計を同じ規格のものにしても、OHP画面の中央と端の方では照度が異なり、電圧出力は全く同じにはならない。しかし、両方のセルに蒸留水を入れたときの2つの電圧計出力の比は変わらないため、この比で補正した V_0 を使用して吸光度を算出したところ、光源光度が変動しても吸光度の変動が小さくなり、再現性が格段に向上した。

3.3 フィルターの選択

溶液の吸光度が着色物質の濃度に比例するというBeerの法則は、厳密には溶液に単色光を照射した場合に成立する。プリズムや回折格子を使用しない光電光度計では、目的の波長域の光のみを通過させるフィルターが一般的に使われている。そこで、本研究では安価なフィルターとして、ホームセンター等で容易に入手できる着色アクリル板を検討した。また、比較のためにカメラ用の3色フィルターについても検討した。着色アクリル板については、紫、青、緑、赤など7種類の透過率-波長曲線を測定したところ、図5に示した赤色をはじめとして、橙と黄も短波長側の光をほぼ完全に遮断するカットフィルターとして良好な特性を示した。また、緑や青のアクリル板は、図5のように相当する波長域に透過率のピークを持つ特性を示した。しかし、検討した7種すべてのアクリル板は約700nmより長波長側では80%程度の透過率を示した。これは、比較のために使用したカメラ用の緑色や青色のフィルターがそれよりも長波長側の光をほとんど通さない

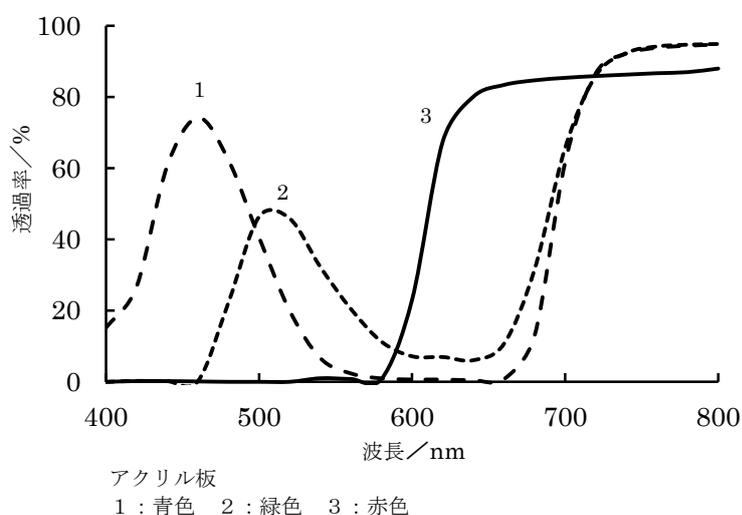
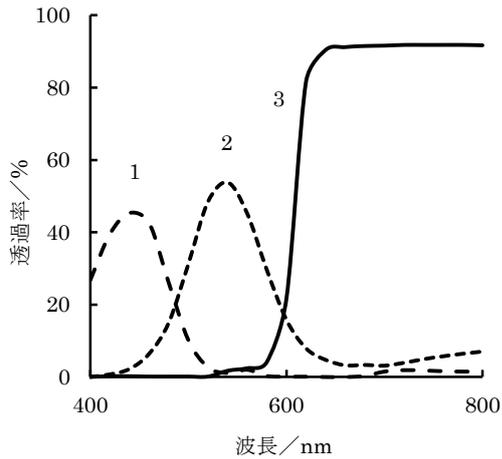
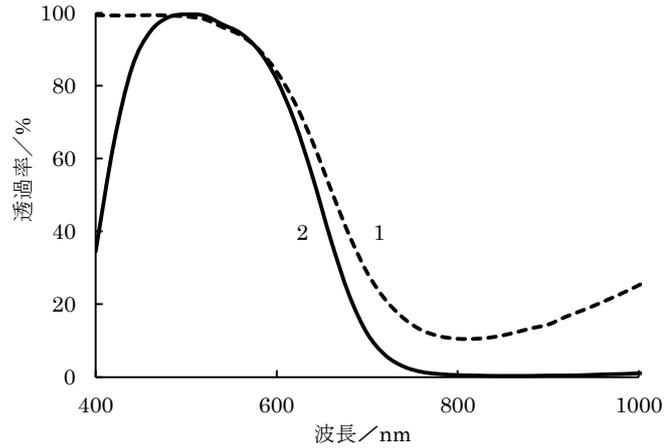


図5. 着色アクリル板の透過率特性

のとは対照的である(図6)。このことは、一般的な結晶型シリコン光電池が近赤外部に分光感度特性の極大をもち、OHPの光源ランプが近赤外光成分を多く含んでいることを考えると、可視光領域の吸光度測定の際には近赤外光が妨害して定量感度を低下させるので、光源からの近赤外光を除去する必要があることを意味している。そこで種々検討したところ、硫酸銅水溶液は図7のように近赤外光を選択的にかなり吸収し⁴⁾、これに塩酸を加えた溶液は近赤外光をさらに強く吸収するようになるとともに、近紫外光もかなり吸収することが分かった。しかし、500nm付近の可視光はほとんど吸収されず、この硫酸銅-塩酸混合溶液の分光特性は人間の目の視感度曲線に類似している。そのため、硫酸銅-塩酸混合溶液を着色アクリル板と併用することによって、可視吸光度法の良好なフィルターとして使えることが明らかになった。



ガラスフィルター
1 : 青色 2 : 緑色 3 : 赤色



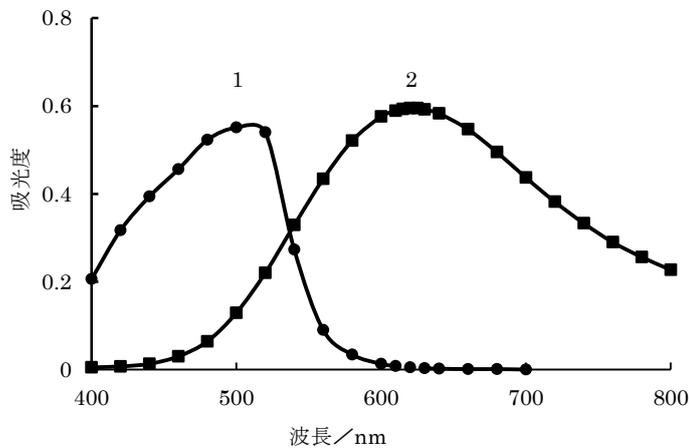
1 : 0.080 mol/L 硫酸銅
2 : 0.080 mol/L 硫酸銅+2mol/L 塩酸

図6. カメラ用3色フィルターの透過率特性

図7. 銅(II)水溶液の透過率特性

3.4 吸収スペクトル

これまで検討してきた光電光度計を使用して重金属イオンを定量することをもくろみ、身近な銅(II)及び鉄(II)を取りあげた。銅(II)の発色試薬には、発色反応式がよく知られているアンモニア水、鉄(II)については比較的高感度な定量試薬として有名なo-フェナントロリンを採用した。図8に銅(II)-アンモニア錯体及び鉄(II)-o-フェナントロリン錯体水溶液の吸収スペクトルを示す。銅(II)-アンモニア錯イオンの吸収極大の波長と吸光度はアンモニア濃度に依存することが知られており⁵⁾、本研究でのアンモニア濃度 2 mol/L の場合には吸収極大波長は 620nm 付近にあった。



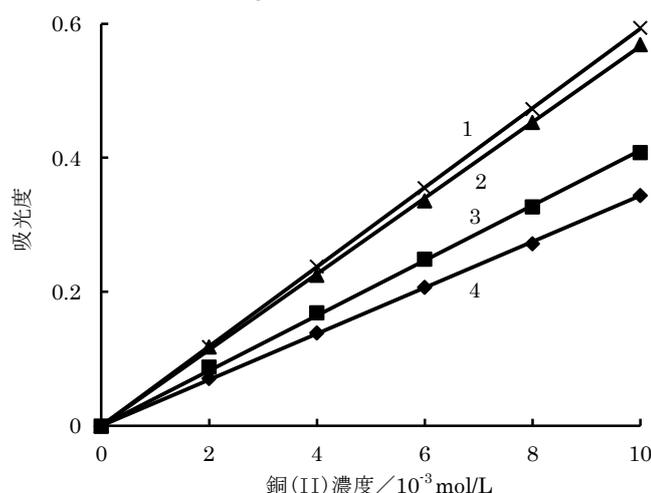
1 : 鉄(II)-フェナントロリン(Fe: 5.0×10^{-5} mol/L)
2 : 銅(II)-アンモニア(Cu: 1.0×10^{-2} mol/L)

図8. 吸収スペクトル

o-フェナントロリンによる鉄(II)の発色操作については、JIS K0102「57.1 フェナントロリン吸光度法」に依った⁶⁾。この吸収極大波長は510nm付近にある。一般に吸光度法では、定量目的物質の吸収極大波長が吸光度測定に利用される。フィルターを選択する場合には、その透過光の波長が極大吸収波長に近く、なるべく透過波長領域の狭いフィルターが適していることになる。

3.5 銅(II)の検量線の作成

これまで検討してきた光電光度計を使用して、発色試薬にアンモニア水を用いる銅(II)の吸光度定量におけるフィルターの影響を検討した。図9には、フィルターとして赤色アクリル板単独、赤色アクリル板と硫酸銅-塩酸混合溶液フィルターを併用した検量線の測定結果を示すとともに、比較のために市販分光光度計を使った620nmでの検量線及びフィルターを全く使用しない場合の検量線も示した。硫酸銅-塩酸混合水溶液と赤色アクリル板を併用したフィルターの場合には、分光光度計で得られたデータに非常に近い結果が得られた。また、赤色アクリル板とほとんど同様な特性を持つカメラ用赤色フィルターと硫酸銅-塩酸混合溶液フィルターを組み合わせた場合も、図には示していないが、直線2にほぼ一致する結果が得られた。直線3は赤色アクリル板のみをフィルターとした場合であり、直線4はフィルターを使用しなかった場合を示す。直線3や直線4に見られる検量線の勾配の低下すなわち定量感度の低下は、セルに入射する光の波長幅が広がっているために、入射光強度に対する吸収光強度が減少すなわち入射光強度に対する透過光強度の比率が増加し、同じ銅(II)濃度の溶液でも吸光度が低下してしまうためである。これらの結果から、硫酸銅-塩酸混合水溶液と赤色アクリル板を併用することにより、優れたフィルター効果を安価に利用できることが明らかになった。



- 1 : 市販分光光度計 (620nm)
 2 : 赤色アクリル板+硫酸銅-塩酸フィルター
 3 : 赤色アクリル板 4 : フィルターなし

図9. 銅(II)の検量線

次に、光センサーとしてアモルファス型シリコン光電池を使用して検討した。アモルファス型光電池は分光特性が人の視感度曲線に類似していることが知られており⁷⁾、紫外線や赤外線に対する感度が低い。銅(II)-アンモニア錯体による検量線を作成したところ、フィルターなしでは結晶型シリコン光電池でフィルターなしの場合の図9の直線4とほとんど同じであったが、赤色アクリル板の場合には単独でも、結晶型光電池で赤色アクリル板と硫酸銅-塩酸混合溶液フィルターを併用した場合の図9の直線2とほとんど同じになり、アモルファス型光電池を使用すると溶液フィルターを使う必要がないことが明らかになった。しかしながら、教材用のアモルファス型光電池は結晶型光電池に比べてかなり高価であるので、現時点では結晶型光電池の方が使いやすい。

3・6 鉄(II)の検量線

o-フェナントロリンを発色試薬とした鉄(II)の検量線におけるフィルターの効果をアモルファス型シリコン光電池で検討し、結果を図10に示す。赤外線に対する感度が低いアモルファス型光電池を使用したため、硫酸銅-塩酸混合溶液フィルターは使用しなかった。分光光度計での結果に最も近いのはカメラ用青色フィルターの場合であるが、図のように両者にはかなりの差が見られた。青色アクリル板フィルターの場合には、検量線の勾配はさらに低くなった。図には示してないが、緑色フィルターの場合にはカメラ用もアクリル板も検量線勾配はさらに低くなった。これらの結果は、図5のアクリル板の透過率特性及び図6のカメラ用フィルターの透過率特性と図8の鉄(II)-o-フェナントロリン錯体の吸収スペクトルとの関係から説明できる。すなわち、フィルターを透過してきた光の波長範囲が試料溶液で吸収される光の波長範囲よりも狭いほど、また、試料の吸収極大波長に近いほど、検量線の勾配は分光光度計の場合の値に近づき、反対に試料溶液で吸収される波長範囲よりも広がるに従って、検量線の勾配は低下することになる。

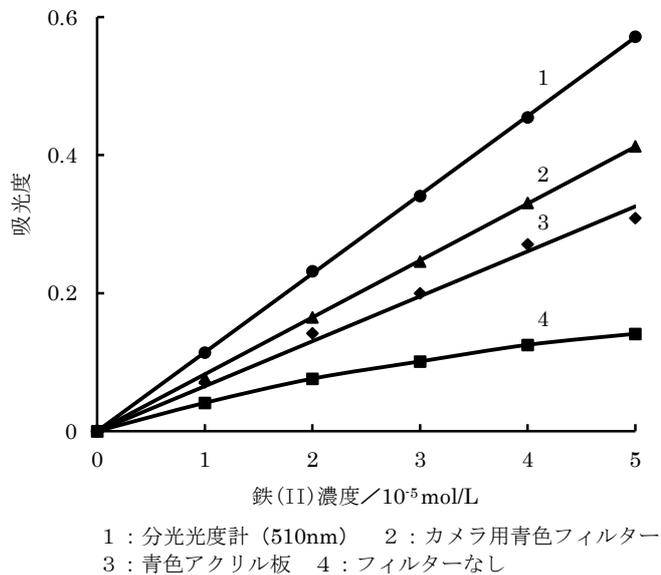


図10. 鉄(II)の検量線

3・7 応用：ハウレンソウ中の鉄の定量

本研究で開発した光電光度計を使用した実際の例として、ハウレンソウ中の鉄分の定量を行った。吸光度測定には図10の検量線2に相当する条件を採用した。すなわち、光センサーにはアモルファス型シリコン光電池を使用し、フィルターにはカメラ用青色フィルターを用いた。ハウレンソウの前処理は以下のように行い、吸光度測定は前述のJIS法⁶⁾にしたがって行った。

- (1) ハウレンソウ1株を水道水で洗った後、蒸留水で洗浄し、表面の水滴をキムワイプで吸い取り、しばらく常温で風乾した。
- (2) このハウレンソウを上皿電子天秤で秤量した。
- (3) このハウレンソウを恒量化済みの磁製ルツボに入れ、105℃に設定した乾燥機で1時間乾燥後、デシケーター中で室温まで放冷した後、電子天秤で秤量し、乾燥重量を求めた。
- (4) この乾燥ハウレンソウを磁製ルツボごとガスバーナーで強熱して灰化した。
- (5) デシケーターで室温まで放冷して電子天秤で秤量し、灰の重量を求めた。
- (6) この灰を希塩酸に溶かした後、50mlメスフラスコに移し、水で希釈して50mlにした。
- (7) 操作(6)の試料溶液をホールピペットで10ml取り出し、もう一つの50mlメスフラスコに入れ、o-フェナントロリンによる鉄の検量線作成の際と同一の操作で発色させた。この溶液の一部を吸光度測定用セルに移して吸光度を測定した。

この結果、本実験で使用した生のホウレンソウでは 100g あたり 0.86mg の鉄が含まれていることが分かった。ほとんどの食品成分表では、生のホウレンソウ中の鉄として 100g 中 2.0mg という値が採用されている⁸⁾。本実験で得られた値はこれらの値よりやや小さいものの、品種、産地などによるバラツキを考えれば妥当な値と考えられる。

4 結論

OHP、光電池、電圧計、アクリル板、硫酸銅と塩酸というありふれた器具・材料を組み合わせることによって、利用価値の高い光電光度計を構成することができた。これを利用して銅(II)-アンモニア吸光光度法および鉄(II)-o-フェナントロリン吸光光度法の検量線を作成したところ、良好な直線が得られた。また、応用として、ホウレンソウ中の鉄分の定量を行ったところ、妥当な値が得られたことから、本装置を使用することにより身近な物の中の微量成分を測定できることが明らかになった。本装置で使用した光電池が光センサーとしてはそれほど高感度ではないため、暗幕で暗くした程度の教室でも多数の生徒・学生に対して吸光光度法の演示実験を行うことができること、さらに構造的にもブラックボックスではなく測定原理がよく分かることから、環境教育や化学教育の現場において受講者がより一層の興味・関心を抱くことが期待できる。

参考文献

- 1) 江守恒明, 原稔: 理科の教育, **43**, p.54(1994).
- 2) 谷腰欣司: “光センサとその使い方”, 日刊工業新聞社, p.52(1988).
- 3) 島田義人: トランジスタ技術, **40**, p.115(2003).
- 4) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析 6”, 共立出版, p.22(1979).
- 5) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析 2”, 共立出版, p.165(1979).
- 6) 日本規格協会: “環境測定”, JIS ハンドブック 10, p.1265(1998).
- 7) 文献 2), p.180, p.185.
- 8) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会 (編): “日本食品標準成分表”, 国立印刷局, p.96(2005).