

光電管を應用せる比色定量法に就いて

近 藤 金 助
村 山 仁

緒 言

定量分析に當つては重量法及び容量法の外に所謂“比色法”が常用せられて居る。而して現在では各種の金屬⁽¹⁾、非金屬⁽²⁾はもとより、有機化合物の殆んど全種類を網羅する多數の有機物質群⁽³⁾をも比色法によつて定量し得るのである。

由來、比色定量法はその操作を簡易迅速に行ひ得るので、多數の測定を短時間内に完了し得るのがその特長の最たるものとせられて居るが、又他面屢、重量法や容量法では企及し得ない微量成分の定量を可能ならしむるものである。従つて比色法は單なる迅速定量の目的以外に微量定量法として近時益、賞用せられつゝある。

その結果、測定の精密度が愈、高く要求せられつゝあるのは蓋し當然である。

然るに實際の比色定量に當つては、所謂 Dubosq 式の比色計が一般に利用せられて居る。けれども、此の種の比色計を用ふる方法には多くの誤差源が包藏されて居るのである⁽⁴⁾。夫故に單なる迅速定量用の計器としては簡便であるが、測定値の精密度と反覆性とに關しては到底その高きを望み得ないのである。加ふるに多數の測定を連続的に行ふ場合には、眼の疲勞によつて測定の精密度は愈、低下するに到るのである。勿論かゝる場合にも實驗者に熟練と周到なる注意とがあれば多くの誤差源を排除し得て豫期以上の結果を得ることが出来るのは云ふまでもないが、測定法の原理から判すれば視覺能力に起因する誤差、特に個人差に對しては之を輕減するに途がないのである。加之此の種の比色計はその性能上比色定量用以外に用途を擴大し得ないのである。

然るに今 Dubosq 式の比色計に強力なる人工光源を使用し、その光路に適當なる單色濾光板(或は濾光液)を挿入して一樣なる明るさの單色視野を作り、濃度既知の呈色標準液と濃度未知の呈色供試液とに就いて該單色光に對する吸收度の相違を比較測定するならば、眼の疲勞と個

(1) Al, Cr, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Ti, W, V, Zn 等。

(2) As, B, C, N, O, Si, S, P, 水素イオン等。

(3) アルコール、アルデヒド、有機酸、エステル、フェノール、炭水化物、アルカロイド、ヘモグロビン、(ビタミン)等。

(4) John H. Yoe: "Photometric Chemical Analysis" vol. I. Colorimetry (1928) p. 83 以下参照。

人差とは著るしく軽減せられるわけである。従つて測定は容易となり、測定値も亦それだけ精確緻密となるわけである。

かゝる原理に基いて製作せられた比色計(或は光度計)は現在數種類にも上るが、就中巧緻なる機構と簡便なる操作法とによつて卓越した成果を収めて居るものに Zeiss 製の Stufenphotometer (或は Pulfrich Photometer) がある⁽⁵⁾。本装置を比色定量の目的に使用するには、反應液の色調に應じて適當なる單色濾光板——一般には反應液が示す色を最も強く吸収するもの——を選定して單色視野を作るのである。而して先づ被檢物質の既知濃度を含む呈色標準液の一列と、該標準液と全く同一の組成を有するも、ただ發色試薬を加へざる液即ち呈色せしめざる對照液とに就いて該單色光に對する被檢物質の吸収度を求むるのである。かくすれば以後は一々の測定に際してその都度、標準液を調製するの要なく、上述と同様にして對照液との比較から求め得たる呈色供試液の吸光度によつて直ちに被檢物質の濃度を算出し得るのである。従つて從來の比色計に比し觀測が容易であるのみならず測定値も亦遙かに精密である。のみならず本装置は單なる比色定量以外に、溶液の濁濁度、近似的吸光係數の測定並に色調分析をも可能ならしむるものであつて、甚だ廣汎なる用途を有するのである。

然し乍ら、測定方法と計測器の構造とを如何に精緻ならしむるとも、比較觀測を吾人の眼によつて行ふ限り、例へ最良の條件下に於て測定を行ふとも視覺能力の限界以上に精密度を擧げ得ることは不可能である。又測定値の反覆性、個人差の低減度に對しても自から限界の存することは説明するまでもないであらう。

今吾々が二つの光の強さを比較せんとする場合を考ふるに、吾々の眼は光の絶對的な強さを判定し得るものではなく單に二つの光の強さの比を判斷し得るに過ぎないのである。此のことは Weber-Fechner の “Psychophysisches Gesetz”⁽⁶⁾ も教ふところである。即ち或範圍内に於て、その強さが同一比に在る二つの光は同一の知覺差を惹起せしむるのである。従つて一般に尙未だ識別し得る所の差異を示す二つの面(或は視野)の明るさはその絶對値とは無關係に同一比に於て存在するから、此の如き場合に於ける二つの光の強さの對數差 (logarithmische Differenz) は恆定である。此の “識別閾 (Unterschiedschwelle)” が測定條件の如何によつて變化することは勿論であるが、最善の條件に於て疲勞して居ない熟練者が觀測を行ふ場合にも、明暗の差が約 1% 以下である時には最早その差を識別し得ないのである。たとへ其の差を識別し得るとしてもその “識別閾” は $\log(I_1/I_2) = \log 1.01$ 即ち 0.004 である。従つて測定の基礎を吾々の視覺に委ぬる限り、吾々が調へ得る最善の觀測條件に於ても尙測定値の精密度に關し

(5) C. Pulfrich: *Z. Instrument.*, 45 (1925), 35, 61, 109; Zeiss-Katalog “Pulfrich Photometer”;

藤田: 東京醫事新誌 2934 號(昭和 10 年), 1606.

(6) F. Weigert: “Optische Methoden der Chemie” S. 121 (1927).

上記の制限を脱し得ない事が判る。況や最良の條件を必ずしも常に調ふるを得ない實際の測定に當り、加ふるに熟練の不足が相伴ふ時、計測器の精密化にも不拘、測定値の不同と個人差に惱さるゝことの避け難いのは蓋し屢、吾人の經驗する處である。

其處で今、適當なる装置により二つの光の強さを全然機械的に即ち所謂“客觀的(objective)”に測定して、光の“エネルギー比”ではなく“エネルギー差”を求め得るならば、視覺による主觀的測定に比して遙かに微小なる差異を検出し得るわけである。のみならず個人差は全く排除せられ、且多數の測定を長時間に亙つて繼續するも眼の疲勞を來すことなく、従つて主觀的測定によつては到底望み得ない精密且反覆性の測定値を容易に得らるゝのである。

其處で今、光のエネルギーを電氣のエネルギーに轉換せしめ得るならば上記の望みが達成せらるゝわけであつて、“光電器”は宛も此の要求を都合よく充たすものである。光電器には多くの種類があるが⁽⁷⁾東京電氣株式會社製の眞空セシウム光電管が其の性能に於て吾々の希望に最もよく適合するものである。

一般に光電管に光をあてた場合に流れる光電流は甚だ微弱である。かゝる微弱電流も現在に於ては極めて容易に増幅し得るのであるが、光電流を直接測定すれば最も精確なる數値を得るわけである。従つて光電管を使用して吸光係數、吸收スペクトル等の如き極めて精密を必要とする數値を求めんとする場合には眞空管増幅法の發達せる現在に於ても尙ほ高感度の電位計又は檢流計による直接測定法が専ら行はれてゐるのである⁽⁸⁾。かゝる場合にはその機械的装置、絶縁等に関して萬全の注意を要することは云ふまでもなく、加ふるに光源として嚴密なる單色光を必要とするが故に分光器の裝備を缺くことが出来ない。夫故に錯雜せる大設備と複雑なる測定操作とが不可避である。所が比色定量等の目的にて日常の分析實驗に供せんには、その装置が出來得る限り簡單にして容易に操作し得るものでなければならぬ。此が爲には適當なる回路を選んで三極眞空管により光電流を増幅すると共に光源としては強光小型電球等による白色光を用ふるのが便利である。

此の原理に基き眞空セシウム光電管 (PT-65-V) と三極眞空管 (UX 112 A) とを組合せ之にミリアムメーターと電壓計とを配したものが本文に報告する “Photoelectric Photometer” である。此の光度計は試作品にすぎずして、使用法及び利用途に就いては全然未知であつたが、前述せる如く理論的には利用の可能なることが了解せられるので、その装置と使用法とに筆者

- (7) 淺居：日、化、誌, **55** (1934), 153; 埜川：電氣化學, **3** (1935), 10; 十合、福田：“光電管とその應用” (1935), p. 3; Zworykin, Wilson: “Photocells and their Application” (1934), 188.
 (8) G. Kortüm, H. v. Halban: *Z. physik. Chem., A* **170** (1934), 212; F. P. Zscheile, T. R. Hogness, T. F. Young: *J. Phys. Chem.*, **39** (1934), 1; K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, K. H. Kreuchen: *Z. physik. Chem.*, **B** **29** (1935), 363; G. Brauer: *Z. physik. Chem.*, **B** **26**. (1934), 71.

の創案を加へた結果、一般比色定量に使用して精密なる測定値を容易に得るのみならず、色調分析その他多方面の測定に利用して効果を擧げ得ることを信じ得たれば、以下その詳細を報告する次第である。

光電管の化學的應用

1887年 H. Hertz⁽⁹⁾ によつて發見せられた光電現象(或は光電効果又は Hallwachs 効果)は引續き Hallwachs, Elster 及び Geitel その他の研究を得て既に 1889 年には光電理論を實際化する最初の光電器——光電管——と看做す可きものが Elster 及び Geitel⁽¹⁰⁾ によつて考案、作製せられたのである。かゝる光電器を用ゐて各種光源の光度を測定せんとせる試みには、既に 1892 年に於て太陽紫外線の強度を測定せる Elster 及び Geitel⁽¹¹⁾ の業績がある。爾來、主として物理及び天文學者の間に紫外線その他の光度測定用装置として利用せられたのであつたが、光電理論の闡明と光電器製作法の發達に伴ひ、次第に他の科學研究領域にも實用せらるゝに至り、現在では極めて多方面に於てその利用法が企圖せられ又實施せられつゝあることは驚く可きものがある。

特に化學的研究領域に於ける光電器の應用に關しては、初めて光電管を裝備せる吸光度測定器を作製し之を用ゐて無機及び有機物質溶液の吸光行爲を極めて嚴密に検討せる H. v. Halban 及びその共同研究者の業績⁽¹²⁾が著名である。

即ち Halban 等は光電管(瓦斯入)を使用せる吸光計を考案して^{(12)a} 1920 年以來該装置による吸光係數測定方法と、その精密度とに就いて研究を重ね、装置の改良に苦心して居るが^{(12)a,b,d} 光電的に測定した極めて精密なる數値に基いて Lambert-Beer の法則を論じ又逆に供試溶液中に於ける可檢物質の解離その他の物理化學的行爲を適確に検討、論議し得た事は注目に値する處である^{(12)c}。氏等の装置に依るならば、從來の如き視覺による主觀的測定に於ては、到底不可能であつた吸光度即ち濃度の極微小なる差をも正確且容易に判別し得るのである。従つて之を微量比色又は比濁定量に應用するときは、50 cc 中に Fe ならば 0.001 mg, Ti ならば 0.01 mg 存在するが如き稀薄供試液に就いても、よく 1% の精密度を以て比色又は比濁定量し得ると云ふ⁽¹³⁾。

(9) Hughes, Du Bridge: "Photoelectric Phenomena" (1932), p. 2; H. Hertz: *Ann. Physik.*, **31** (1887), 983.

(10) Hughes, Du Bridge: 前出, p. 3; Zworykin, Wilson: "Photocells & their application" (1934), p. 12; J. Elster, H. Geitel: *Ann. Physik.*, **38** (1889), 497; **41** (1890), 161; **42** (1891), 564.

(11) Hughes, Du Bridge: 前出, p. 3; J. Elster, H. Geitel: *Ann. Physik.*, **48** (1892), 338, 625.

(12) a) H. v. Halban, H. Geigel: *Z. physik. Chem.*, **96** (1920), 214. b) H. v. Halban, K. Siedentopf: *Z. physik. Chem.*, **100** (1922), 298. c) H. v. Halban, L. Ebert: *Z. physik. Chem.*, **112** (1924), 321, 359. d) G. Kortüm, H. v. Halban: *Z. physik. Chem.*, **A 170** (1934), 212.

(13) H. v. Halban, E. Zimpelmann: *Z. Elektrochem.*, **34** (1928), 387.

又近年に於ては、吸収スペクトルの測定又は之に類似せる研究に於て光電管を利用せる業績が擧げられて居る。

例へば供試料の吸光係数を光電的に測定して、吸収曲線を書き之によつて試料中の Vitamin を光學的に檢出せる R. Pohl⁽¹⁴⁾ の如き、又は吸収スペクトル並に螢光スペクトルの測定を光電的に行つてその精密度を研究し、寫眞的測定法が5%の精密度以上に達し得ないのに反し、光電的測定法によるならば1.5%、或はそれ以上の精密度を以て測定し得らるゝ事を實證した F. P. Zscheile 及びその共同研究者⁽¹⁵⁾がある。又 G. Brauer⁽¹⁶⁾ は反應速度の測定に利用し得る光電光度計を考案、作製し、K. W. Hausser⁽¹⁷⁾ 等は光電光度計を用ゐて吸収スペクトルと二重結合との關係に就いて研究を試みてゐる。

其の他 Partridge⁽¹⁸⁾ は光電管の化學的應用が廣範圍であつて何れも好果を收め得ることを示し併せて光電管の利用方法を詳記して居ることは參照するに足ると云つてよい。

我國に於ても既に1922年飯盛及び武部氏⁽¹⁹⁾は沃化銀感光發電池を製作してその光電的特性を吟味し、光度計、比濁計等への應用を例示して居る。1928年には内山氏⁽²⁰⁾が該電池を用ゐて吸光計を作り、血色素の定量法に就いて研究してゐる。更に1930年以降に於ては松井及びその共同研究者諸氏⁽²¹⁾の業績がある。松井氏等は比色法^{(21)a}比濁法^{(21)b}に於て光電管を利用せる装置を考案し之によつて得たる比色、比濁測定値を吟味したのであるが、氏等の装置を用ゐて光電的に測定を行ふならば連続的分析實驗に於ても何等の疲勞なく精密且つ容易に微量分の定量を成し得ることを報告して居る。

又山本及び阿部氏⁽²²⁾は光電的比色法に於ける各種の條件を吟味し、その結果、有色水溶液、有機物質の分析法として適當なることを認めて居る。又富田氏⁽²³⁾はセシウム光電管回路に於ける真空管増幅法を研究し、併せて比較的低感度の檢流計と分光器による單色光とを用ゐて各種有色液の吸光度測定に關する研究を試み、供試液の濃度が極めて稀薄なる場合にも、よく2%

(14) R. Pohl: *Naturwissenschaften*, **15** (1927), 433.

(15) F. P. Zscheile, T. R. Hogness, T. F. Young: *J. Phys. Chem.*, **38** (1934), 1.

(16) G. Brauer: *Z. physik. Chem.*, **B 26** (1934), 71.

(17) K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, K. H. Kreuchen: *Z. physik. Chem.*, **B 29** (1935), 363.

(18) H. M. Partridge: *Ind. Eng. Chem.*, **2** (1930), 207.

(19) 飯盛、武部; 理研彙報, 1 (大正11年), 219.

(20) 内山; 理研彙報, 7 (昭和3年), 635.

(21) a) 松井, 野田; 工業化學雜誌, **33** (昭和5年), 1421, 1424. b) 松井, 野田, 神原, 小山田; 工業化學雜誌, **35** (昭和7年), 1427, 1434; 松井, 野田, 岩井; 工業化學雜誌, **36** (昭和8年) 1656.

(22) 山本, 阿部; 早稻田應用化學會報, **21** (1933), 1; **25** (1935), 1.

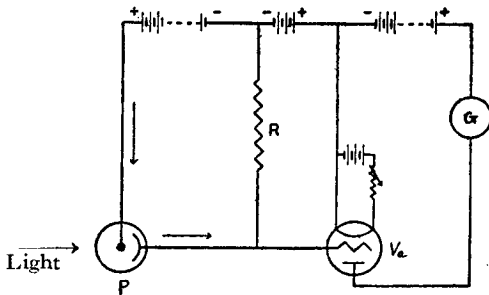
(23) 富田; 慶應醫學, **15** (1935), 891.

以下の誤差を以てその濃度を測定し得ることを報告して居る。

尙ほ、此の外、比色定量法とは無關係であるが、太陽紫外線測定に於ける勝田氏⁽²⁴⁾、鹽の色相に關する研究に於ける藤貫氏⁽²⁵⁾、所謂光電滴定法の研究に於ける宗宮氏等⁽²⁶⁾、平野氏等⁽²⁷⁾及び笠井氏等⁽²⁸⁾諸氏の業績は化學研究領域に於ける光電器(光電管及び光電池)の利用例として甚だ興味あるものである。

装置及び測定法

装置及び測定法の原理 三極真空管によつて光電流を増幅せんとする場合、最も簡單なる直回路の一つとして第1圖の如きものを考へ得る。即ち真空管 V_a のグリッド (grid) と光電管 P の陰極とを直接に接續するのである。



第1圖
光電流増幅法の一例

かゝる増幅法の原理とする處は、光電管 (P) の回路に於ける電壓出力を三極真空管のグリッドにかけて増幅する、即ち光電管に光をあてた場合に流れる光電流によつて抵抗 R 内に生ずる降下電壓を真空管のグリッドにかけて擴大せんとするに在る。此のとき光電管にあたる光束の變化は之に對應してグリッド電壓 (grid voltage) の偏倚を惹起せしめ、その結果、板電流 (plate

current) が忠實に且つ擴大的に此の變化を表現することとなるのである。而して第1圖の如き回路に於ては、光電流は圖示の矢の方向に流れてグリッド電位を上昇せしむるが故にプレート電流も亦それに従つて増大するのである。即ち光電管への入射光束が増せばプレート電流も増大し兩者の間に正比例的關係が成立するのである。

而して此の場合豫めグリッドにかゝる電壓を調節して該真空管の“グリッド電壓—プレート電流特性曲線”の直線部分の中央に於て真空管が働く様になし置けば、光電管に入射する光束の僅少なる變化、換言すれば光電流の微少なる増減に由來するグリッド電壓の僅少なる變化も、プレート電流としては著しく擴大表現せらるゝが故に、真空管回路に挿入した檢流計 G (例へばミリアムメーター) により示さるゝプレート電流を読めば光電管を刺戟する光の強さ又はその變化を極めて容易に知ることが出来るのである。

(24) 勝田：衛生試験所彙報，47 (1935)，75。

(25) 藤貫：專賣局中央研究所研究報告，59 (1935)，1，11。

(26) 宗宮，中村：工業化學雜誌，38 (昭和10年)，643。

(27) 平野：工業化學雜誌，37 (昭和9年)，323，407，408，1244。工業化學雜誌，38 (昭和10年)，1033，1324，1627。

(28) 笠井，瀧井：大阪工業試験所報告，16 No. 3 (1935)。

けれどもグリッド電壓の變化に伴ふプレート電流の變化が充分擴大せられ且つ嚴密に前者と正比例關係を示すのは該真空管の特性曲線中の直線部分に限られて居るのである。處が比色定量その他の目的の爲に上記の原理を實用化せんには極めて廣範圍に亙り光電流即ちグリッド電壓とプレート電流との間に嚴密なる比例關係が保たれるのでなければならぬ。かゝる希望を充たすためには所謂“零位法”を採用するのが便利でもあり且つ一般的にみて正確でもある。即ち今第1圖のグリッド—フィラメント (Filament) 回路並びに之と共通回路をなす光電管回路に適當なる補助電源と二個の可變抵抗 r_A 、 r_B とを挿入し(第2圖参照)、先づ r_A によつてグリッドにかゝる電壓を調節して、檢流計 G により示さるゝプレート電流の値を真空管 V_a のグリッド電壓—プレート電流特性曲線中の直線部分の一定値たらしめ、その時に於ける檢流計 G の讀みを A ミリアンペア、(以下 m_a と記す)とする。次に光源を點じて光電管に光をあてれば光電流のためにグリッド電壓が増大し、その結果プレート電流も亦増大して檢流計 G の針は前記の定點 A_{r_A} から B_{m_a} に移動する ($B > A$)。其處で光電管回路の可變抵抗 r_B を動かしてグリッドにかゝる電壓を減少せしめ、プレート電流即ち檢流計 G の針を元の位置 A_{m_a} に戻すならば、グリッド電壓を最初の狀態に復せしむるために必要なる可變抵抗 r_B の調節度、換言すれば光電流に由來するグリッド電壓の偏倚度は、直ちに r_B に並列せるボルトメーターによつて讀み取ることが出来るわけである。

而して上述の回路に於ては、光束—光電流—グリッド偏倚電壓の三者間に嚴密なる正比例關係が成立するから上の如くにしてボルトメーターを讀めば此の値は光電管を照す光の強さを表すものである。然も真空管を常にその増幅作用の最も鋭敏なる一定點 A_{m_a} に於て動かして居るのであるから、グリッド電壓に於ける僅少の變化もプレート電流即ち檢流計の針の動きとしては著るしく大きく表現せられる。従つて光電管を照射する光束の僅かの相異も檢流計 G によつて極めて鋭敏に知り得ると共に可變抵抗 r_B の調節も亦正確且つ容易に行ひ得るのである。

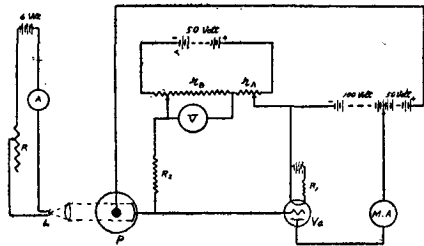
従つて以上の如くにするならば、廣範圍に跨る光の強さ又はその變化——之を比色定量に就いて云ふならば反應液の着色度の強弱——は全く機械的に且極めて容易に測定するを得るのである。此處に於て個人差は全く排除せられ、實驗者の眼の疲勞に基く誤差も絶無となり、反覆性を有する精密なる測定値を常に易く得られるのである。

装置及び測定法の実際 上述の原理に基いて組み立てたる Photoelectric Photometer の回路を第2圖に示し其の俯瞰圖を第3圖に示した。

第2圖に於ける可變抵抗 r_A は真空管 V_a のグリッド電壓を調節するものにして第3圖に於ける Compensator A に當る。従つて之を動かすことによりプレート電流即ちミリアンペア—M. A の針を任意の一定點に持ち來ることが出来るのであつて、本装置に於てはプレート

電流を 3~4 ma. たらしむる様 r_A を調整すれば、真空管 V_a (UX-112 A) の増幅作用が最も鋭敏に發揮せられるのである。

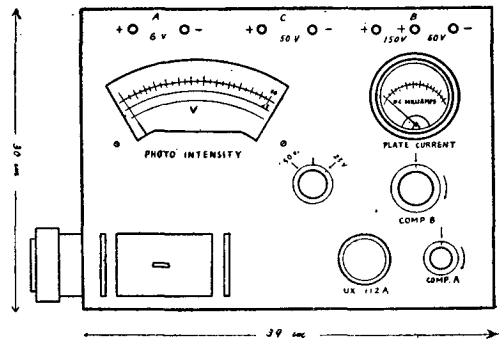
r_B は r_A と共通回路をなし第3圖の Comp. B により操作せられる。従つて Comp. B を*



- A: Ammeter (10 amp.)
- R: 抵抗器 (4 ohm)
- L: 光源 (自動車前燈用マツダ瓦斯入 6-8
32: 又は Osrum "Nitra lamp" 6 V
5 amp.)
- R_1 : 4 ohm
- R_2 : 6 Megohm
- V: Voltmeter (25 & 50 volt. 目盛 0.1 volt)
- M. A.: Milliammeter (10 m. a.)
- P: マツダ真空セシウム光電管 (PT-65-V)
- V_a : 真空管 (マツダ UX 112 A)
- r_A : Potentiometer (800 Ω)
- r_B : " (3000 Ω)

第 2 圖

Photoelectric Photometer の回路圖



第 3 圖

Photoelectric Photometer の俯視圖

* 廻すことによつて、光電流のために起るグリッド電壓の偏倚即ちプレート電流の變化を消却、調節し得るのである。 r_B 即ち Comp. B によるグリッド電壓の調節度はボルトメーター V により表示せらるゝが故に、此の讀みは光電流の強さ、従つて光電管を照す光の強さを表はすのである。

真空管 V_a の B 電池及び真空光電管 P 並に可變抵抗 r_A , r_B を働かせるためには、96 ヴォルト、1.5 アンペア時のラヂオ用 B 電池 2 個を適當に分割使用した。真空管の A 電池及び光源用電池としては 6 ヴォルトのものを使用するのであるが、光源用電池はその消費量を考慮して別に 60 アンペア時なる大容量のものを充てた。

光源用電球としては初め自動車前燈用の瓦斯入低壓球 (6-8 ヴォルト 32 c. p.) を使用したが、之によつては安定にして強さの充分なる光束を得難かつた。それで、後には Osrum の "Nitra lamp" (6 ヴォルト 5 アンペア) を裝備せる Leitz 製 Universal-Lampe "Monla" に換へた所満足す可き結果を得たのである。

各種の負荷抵抗並に負荷電壓は供用器具夫々の特性を考慮の上、決定せることは云ふまでもない。例へば光電管 P の陽極電壓として 150 ヴォルト (實際には 144 ヴォルト) を加へたるは、陽極電壓と光電流との間の關係に基くものである。即ち真空セシウム光電管 "PT-65-V" に在りては、その陽極電壓が約 120 ヴォルト以上になれば所謂飽和電壓に達し、一定光束によつ

て發生する光電流の値は陽極電壓の如何に不拘、實際上恆定となる。従つて 120 ヴォルト以上に於ける陽極電壓の僅少の變化は實際上光電流の強さに影響しないのである⁽²⁹⁾。

筆者が本装置を用ゐて吸光度測定によつて比色定量を行ふに際して實施せる方法を第 3 圖に就き説明すれば次の様である。

實驗開始約 30 分以前に所要の電池をそれぞれ接續して全系を平衡状態ならしむる。測定に當つては先づ Comp. A を廻してグリッド電壓を調節し、プレート電流即ち第 3 圖右上方のミリアムメーター M. A の針を 4.0 ma. の目盛上に正しく合せる⁽³⁰⁾。

次に Comp. B を廻し第 3 圖左上方のボルトメーター V の針を 25 ヴォルトの目盛に正しく合せるのである。然るときはグリッド電壓の降下によつてプレート電流が減少し、M. A の針は 0 ma. に復歸する。

其處で光源を點じて光電管に光を照射すれば、光電流のためにグリッド電壓は再び増大して M. A の針は再び 4.0 ma. の目盛に向つて動くのである。此のとき光源回路の摺動抵抗 R (第 2 圖)により光の強さを調節すれば、丁度 M. A の針が 4.0 ma. を指す様になし得る。

此の状態即ち V の讀みが 25 ヴォルトであり、M. A のそれが 4.0 ma.——“25 ヴォルト—4.0 ma.”——なる状態を以て測定の零點とする。

此の状態に在りては、グリッドの偏倚電壓は光電流によつて與へられ、而もプレート電流 4.0 ma. に於ては真空管の増幅作用が最も鋭敏に働く、従つて光電管に入射する光の強さ即ち光電流の強さの僅かな變化も M. A の針により著るしく擴大的に表現せられるから測定の零點は嚴密に規定することが出来る。同時にかゝる光路に着色檢液を挿入するならば、吸収のために光電管に到達する光の強さが變化するが、此の變化も亦上述せる處により著しく擴大表現せらるゝことは云ふまでもない。

上記の如くにして零點を得た後、實驗液の性質(吸光度、吸収スペクトル等)に應じて適當なる長さの吸収管⁽³¹⁾を選び、先づ對照液(例へば實驗液が水溶液ならばその溶媒たる水)を容れて光路に挿入する。然らば光電管に當る光の一部は檢液に吸収せられて、此れがために M. A の針は 4.0 ma. より 0 ma. に向つて移動の後停止する。其處で Comp. B を元に戻してゆけば M. A の針が再び 4.0 ma. を正しく指す様になし得る。此時に於けるボルトメーター V の讀みを V_c とすれば $(25 - V_c)$ ヴォルトはグリッド電壓の降下度、即ち被檢液層に依る光の吸

(29) 東京電氣株式會社型錄“光電管”p. 8.

(30) 測定中 M. A の針は此の状態に於て、常に 4.0 ma. を指さなければならぬ。若し順次左方即ち 0 ma. に向つて動くときは、それは A 電池の電壓不足を意味し之と反對の場合には B 電池の電壓降下を意味する。従つてかゝる場合は直ちに充電しなければならない。

(31) 筆者は長さ 1 cm, 2 cm 及び 3 cm (直徑 1.5 cm) なる三種の圓筒形硝子吸収管を使用した。孰れも耐酸、耐アルカリ性の硝子熔接のものである。

收度を表はすものである。而して V_c は被檢液層を通過せる光の強さを意味するわけであるから此の値は一般吸光度測定に於ける I_0 に相當するものと考へることが出来る。

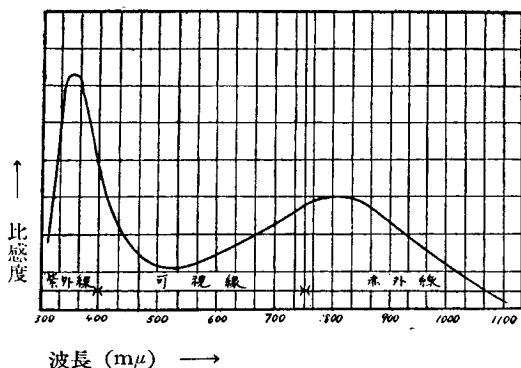
次に對照液と全く同様にして、同一吸收管に容れたる呈色供試液に就きボルトメーターの讀みを取つて此の値を V_s とすれば、前記同様 $(25 - V_s)$ ヴォルトは供試液層による吸光度であり、 V_s は之を通過せる光の強さと看做することが出来るから、 V_s は一般吸光度測定に於ける I に相當するものと考へ得る。

其處で今 $\log I_0/I = E$ に相當する $\log V_c/V_s = E_v$ を求むるならば、此の E_v 値は所謂“Extinction” に相當するものと考へられる。従つて此の値は供試溶液中に溶存する吸光性物質の濃度に正比例するわけである。

光源に就いて 本装置はその構造と操作法との簡易化を目的とせるため光源としては單色光を使用しない。又光電管を照射する光の強さとボルトメーターが示す値とは必ずしも嚴密には正比例しないと考へられるのである。従つて溶存物質の濃度と E_v 値との間に Lambert-Beer の法則が指摘する直線的比例關係は成立しない。けれども豫め供試物質の各種既知濃度に就いて E_v 値を求め“ E_v -濃度曲線”を作製して置けば爾後は測定によつて得たる E_v 値を該曲線上に挿入して之より直ちにその濃度を求むることが出来るわけである。

又測定中光源より發する光の強さが常に一定不變に保たれなければならないことは云ふまでもないが、光源用電池の充電状態が完全であれば點火後約2分を経たる後には測定中——通常30秒を要しない——光の強さが變化する様なことはない。のみならず測定中光の強さが果して不變に保たれたるや否やは次の如くにして容易に吟味し得るのである。即ち被檢液の吸光度(逆に云へば透光度)をボルトメーターにて讀みたる後、Comp. B を廻して V (ボルトメーター)

波長を異にする等エネルギーの光に對する感度*
東京電氣真空セシウム光電管



*東京電氣株式會社型錄“光電管”に依る

第 4 圖

の針を初めの状態即ち 25 ヴォルトの目盛に正しく戻して吸收管を光路より取去つた後に、ミリアンメーター M. A の針が再び元の 4.0 ma. を正しく指すならば、測定中に光源の變化がなかつた事を示すのである。此の如く極めて容易に且つ正確に光源の強さを吟味し得ることは本装置の價値を著るしく高むる所以である。

濾光法に就いて 本装置を使用するに當つては光電管の感度、光源から發出する光の分光學的組成並に供試溶液の吸收スペク

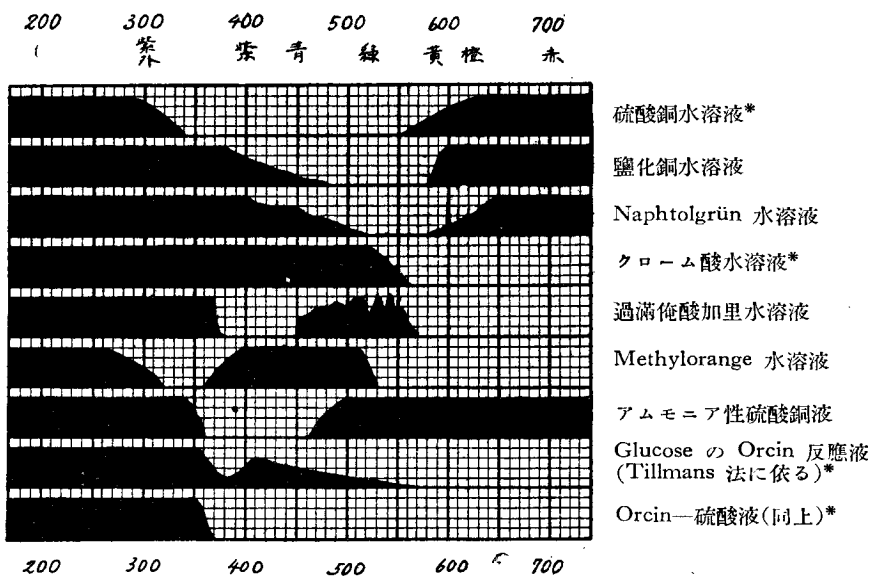
* 崎川：電氣化學，3 (1935)，97.

トル等を了知して置くことが必要である。真空セシウム光電管は第4圖によつて知り得る如く可視スペクトル域の全部に亙つて良き感度を有するばかりでなく紫外線及び赤外線に亙つては特に鋭敏なる感度を有するのである。之に對して光源としては Osrum の Nitra lamp (6 ヴォルト—5 アンペア) に約 2.5 アンペアの電流を通じて發光せしむるが故に、此の光は専ら赤外及び赤色並に黄色部から成り立ちて綠色部以下の短波長部を殆んど全く含まないと見なし得るのである。従つて此の光によつて生ずる光電流は専ら赤外及び赤色線によつて生ずるのであると見なし得るのである。

夫故に溶液が赤外及び赤色線等を吸収し得るものであれば光電管に到達する光束は溶質の濃度と反比例的に鋭敏なる増減を示すわけである。而も之を受く可き光電管はその感度曲線が明示する如く此の種、長波長光束の僅かなる變化にも極めて敏感に働くと云ふのであるから、此の場合に於ける光電流の強さ即ち電壓計によつて示さるゝ V の讀みは溶質濃度と相關的に極めて鋭敏に變化することゝなるのである。

所が第5圖に示してある如くに、硫酸銅、鹽化銅及び Naphtolgrün 等の水溶液は赤外及び赤色線を強く吸収するのである。従つて上記の如き赤外及び赤色線を吸収する物質の水溶液は色調の如何に拘はらず本法によつて簡単に比色定量し得られるわけである。

之に反して一般の呈色液はクロム酸、過滿俺酸加里又は Methylorange の水溶液の如くに赤外及び赤色線の如き長波長線を吸収しないのが普通である(第5圖参照)。



* 山田孝雄氏の測定に依る

その他は F. Weigert: "Optische Methoden d. Chemie" S. 52.

第5圖 各種供試物質の吸収スペクトル

夫故に斯かる供試液を光路に挿入すると光源よりの光は供試液によつて殆んど全く吸収せらるゝ事なく光電管に到達するのである。其處で各實驗液相互の間に相當の濃度差即ち色度の強弱があるにも不拘、その間に何等の電壓差を認め得ないことゝなるのである。

此の場合に於ても若し光源光から赤外及び赤色線等の長波長線を取除き同時に供試液が吸収し得る處の短波長光を充分増強せしむれば吾人の希望を達成し得るわけである。

第5圖によつても了解し得られる通り、硫酸銅又は鹽化銅の水溶液は赤色及び赤外線の如き長波長部をよく吸収するのである。夫故に適當なる濃度の此の水溶液を選んで濾光を行へば赤外及び赤色線は除去し得るのである。けれども單に濾光だけを行へば光源よりの光は殆んど光電管に達せずして光電流は起り得ないことゝなるのは必然である。其處で光電管回路に充分なる光電流を流して測定の零點即ち 25 ヴォルト—4.0 ma. なる状態を得るためには光源光度を著るしく増大せしめなければならない。それには光源回路の抵抗を調節して従前 (2.5 アンペア程度) とは遙かに多量の電流 (例へば 5.0 アンペア) を光源電球に通ずればよいのである。かくすれば従前の状態に於ては殆んど存在しなかつた短波長部の光線が著るしく増加し、而も之等の光線は硫酸銅濾光液によつて、少しも吸収せらるゝ事なく自由に透過して光電管に到達し得るのである。處が同様に増加すると考へられる所の赤外及び赤色線は硫酸銅液のために吸収せられて光路より除き去られるのであるから、濾光後の光路を流れるものは専ら綠色以下の短波長光であり、之が光電管に働いて所期強度の光電流を發生せしむることになるのである。

即ち此の場合には光電管を刺戟して光電流の發生を促すエネルギーは専ら短波長光より由來するのである。従つてかゝる光路に短波長光を吸収し得る供試液を挿入するならば、光電管に到達して光電流を生ぜしむ可き光エネルギーの量は、供試液中に於ける溶質濃度の大小に應じて鋭敏に變化することゝなる。従つて電壓計に示さるゝ V の値、結局供試液の E_V 値は溶存物質の濃度に伴つて充分明瞭なる増減を示すに到り、濾光液を使用せざれば不可能である測定も充分可能となるのである。即ちクロム酸水溶液、過滿飽酸加里液等の如き長波長線を吸収しない所の一般の呈色液の場合には光源に電流を 5 アンペア位通じて短波長光をも發出せしめ長波長光をば所定濃度の硫酸銅液等にて濾光除去すれば比色定量し得るのである。

實驗成績並に吟味

硫酸銅液の比色定量 硫酸銅の水溶液の如くに赤外線並に赤色線を吸収する溶液の場合には濾光を行はずして直ちに簡単に比色定量し得るのである。

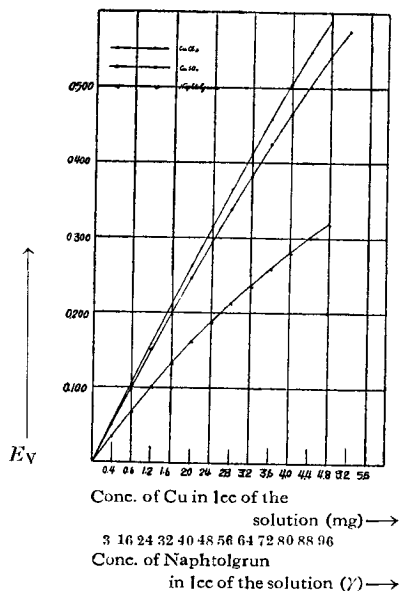
供試原液として $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 39.1816 g を水に溶解して、500 cc に充した。従つて原液の CuSO_4 濃度は 0.3146 mol であり、その 1 cc 中には 20 mg の Cu を含むわけである。此の原液を水にて適當に稀釋し、 CuSO_4 の濃度が異なる 13 種の實驗液を調製してその各々に就き E_V 値即ち $\log (V_C/V_S)$ を測定してみたのである。

測定の零點は 25 ヴォルト—4.0 ma. (以下總て同じ) にして實驗液を容る可き吸收管は長さ

第 1 表 硫酸銅水溶液の E_V 値
供試原液 1 cc = 20 mg Cu (= 0.3146 mol CuSO_4), 吸收管の長さ; 1 cm

實驗液番號	實驗液の組成					測定結果					E_V 平均値
	供試原液 cc	水 cc	全容 cc	實驗液中の Cu 量 mg	CuSO_4 の mol 數	實驗 I.			實驗 II.	實驗 III.	
						V	$\log V$	E_V	E_V	E_V	
0	0	50	50	0	0	20.68	1.31555	—	—	—	—
1	1	49	"	0.4	6.292.10 ⁻³	18.40	1.26482	0.05073	0.05152	0.05086	0.051
2	2	48	"	0.8	12.584."	16.38	1.21431	0.10124	0.10064	0.10102	0.101
3	3	47	"	1.2	18.876."	14.63	1.16524	0.15031	0.14861	0.14907	0.149
4	4	46	"	1.6	25.168."	13.07	1.11628	0.19927	0.19821	0.19779	0.198
5	5	45	"	2.0	31.460."	11.79	1.07151	0.24404	0.24346	0.24341	0.244
6	6	44	"	2.4	37.752."	10.57	1.02407	0.29148	0.29150	0.29149	0.292
7	7	43	"	2.8	44.044."	9.50	0.97772	0.33783	0.33772	0.33775	0.338
8	8	42	"	3.2	50.336."	8.64	0.93651	0.37904	0.37929	0.37937	0.379
9	9	41	"	3.6	56.628."	7.80	0.89209	0.42346	0.42365	0.42318	0.423
10	10	40	"	4.0	62.920."	7.12	0.85248	0.46307	0.46311	0.46269	0.463
11	11	39	"	4.4	69.212."	6.52	0.81425	0.50130	0.49858	0.49816	0.499
12	12	38	"	4.8	75.504."	5.98	0.77670	0.53885	0.53794	0.53824	0.538
13	13	37	"	5.2	81.796."	5.48	0.73878	0.57677	0.57565	0.57603	0.576

* 1 cm のものを用いた.



第 6 圖

硫酸銅、鹽化銅及び Naphtholgrün (Grübler) の E_V 値(濃度曲線)
吸收管の長さ: 1 cm 濾光液: 無し

實驗液の組成並に E_V 値の測定結果は第 1 表に掲ぐる如くであつて、實驗の日時を異にするも同一實驗液に就いての測定値は極めてよく一致するのである。其の結果を圖示すれば第 6 圖となつて、嚴密なる直線とはならないが濃度未知の硫酸銅水溶液に就いて、その E_V 値を求むるならば、上記曲線上に此の値を挿入して直ちにその濃度を知ることが出来るわけである。

今第 1 表に就いて實驗液の CuSO_4 濃度即ち Cu 濃度と電壓計の読み即ち V との關係をみるに、實驗液 1 cc 中の Cu 量 0.4 mg のものと 0.8 mg のものとの間には (18.40—16.38) ヴォルト 即ち 2.02 ヴォルトの電壓差を示す。従つて假に電壓計の読みが 0.1 ヴォルトまで正確なりとするならば 0.4 mg~0.8 mg なる濃度域に於ては (0.8 mg—0.4 mg)/20 = 0.02 mg を正確に判別し得ることゝなる。其處で 1 cc 中の Cu 含量 0.5 mg (7.865×10^{-3} mol)

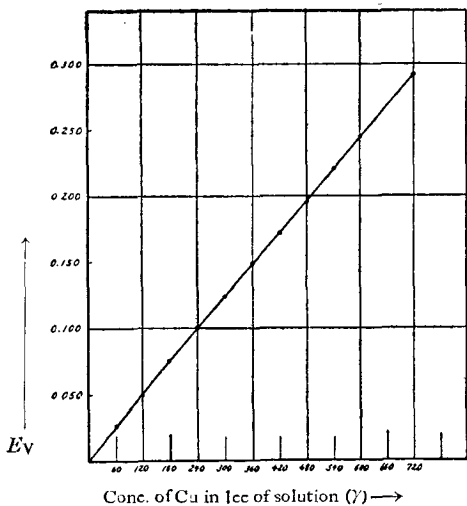
なる稀薄溶液の測定に於てすらも實驗誤差の範圍は $(0.02 \times 100)/0.5$ 即ち 4% 以下である。

此の例は長さ 1 cm の吸収管を用ゐて 6.3×10^{-3} mol より 81.8×10^{-3} mol の範圍に於ける硫酸銅が光電的に容易く定量し得ることを示したのであるが、吸収管の長さを増せば更に微量域を定量し得ることは云ふまでもない。第 2 表及び第 7 圖は長さ 3 cm の吸収管を用ゐた時の*

第 2 表 硫酸銅水溶液の E_v 値

供試原液 1 cc = 750γ Cu ($= 11.7975 \cdot 10^{-3}$ mol CuSO_4), 吸収管の長さ; 3 cm

實驗液番號	實驗液の組成					測定結果				E_v 平均値
	供試原液 cc	水 cc	全容 cc	實驗液 1 cc 中の Cu 量 γ	CuSO_4 の mol 數	實驗 I.			實驗 II.	
						V	$\log V$	E_v	E_v	
0	0	50	50	0	0	18.61	1.26975	—	—	—
1	4	46	"	60	$0.9438 \cdot 10^{-3}$	17.59	1.24527	0.02448	0.02680	0.026
2	8	42	"	120	1.8876 "	16.63	1.22089	0.04886	0.04933	0.049
3	12	38	"	180	2.8314 "	15.73	1.19673	0.07302	0.07641	0.075
4	16	34	"	240	3.7752 "	14.80	1.17026	0.09949	0.10146	0.100
5	20	30	"	300	4.7190 "	14.02	1.14675	0.12300	0.12492	0.124
6	24	26	"	360	5.6628 "	13.26	1.12254	0.14721	0.14977	0.148
7	28	22	"	420	6.6066 "	12.53	1.09795	0.17180	0.17263	0.172
8	32	18	"	480	7.5504 "	11.93	0.07664	0.19311	0.19603	0.195
9	36	14	"	540	8.4942 "	11.22	1.04999	0.21976	0.22232	0.221
10	40	10	"	600	9.4380 "	10.62	1.02612	0.24363	0.24578	0.245
11	48	2	"	720	11.3256 "	9.54	0.97955	0.29020	0.29276	0.291



第 7 圖
硫酸銅水溶液の E_v 値(濃度曲線)
吸収管の長さ: 3 cm
濾光液: 無し

* 實驗結果を示すものである。

以上 2 組の實驗例を對照すればわかる通り 1 cm の吸収管による測定可能の最低濃度が實際上約 3×10^{-3} mol 程度であるのに対して吸収管の長さを 3 cm に増せば 1×10^{-3} mol 以下迄も精確に定量し得られるのである。而して本装置に於ては 5 cm の吸収管を支障なく使用し得るから、 10^{-4} mol 程度の微量硫酸銅も上記と同様極めて迅速、簡易に且つ精確に定量し得ると信するのである。

鹽化銅—及び Naphtholgrün—液の比色定量 此の場合にも濾光を行はずして比色定量し得るのである。實驗液の組成並に E_v 値の測定結果は第 3 表及び第 4 表に掲ぐる如くであつて、第 6 圖にはそれぞれの E_v 値曲線(濃度曲線)を示した。此の

第3表 鹽化銅水溶液の E_V 値

供試原液 1 cc = 10 mg Cu (= 0.1573 mol CuCl_2), 吸収管の長さ; 1 cm

實驗液番號	實驗液の組成					測定結果					E_V 平均値
	供試原液 cc	水 cc	全容 cc	實驗液 1 cc 中の Cu 量 mg	CuCl_2 の mol 數	實驗 I.			實驗 II.	實驗 III.	
						V	$\log V$	E_V	E_V	E_V	
0	0	50	50	0	0	20.90	1.32056	—	—	—	—
1	2	48	"	0.4	$6.292 \cdot 10^{-3}$	18.60	1.26951	0.05105	0.05141	0.05110	0.051
2	4	46	"	0.8	12.584."	16.46	1.21643	0.10413	0.10285	0.10372	0.104
3	6	44	"	1.2	18.876."	14.56	1.16316	0.15740	0.15704	0.15729	0.157
4	8	42	"	1.6	25.168."	12.92	1.11126	0.20930	0.20812	0.20956	0.209
5	10	40	"	2.0	31.460."	11.44	1.05843	0.26213	0.26183	0.26172	0.262
6	12	38	"	2.4	37.752."	10.15	1.00647	0.31409	0.31194	0.31411	0.313
7	14	36	"	2.8	44.044."	9.05	0.95665	0.36391	0.36330	0.36398	0.364
8	16	34	"	3.2	50.336."	8.16	0.91169	0.40887	0.40917	0.41059	0.410
9	18	32	"	3.6	56.628."	7.30	0.86332	0.45724	0.45688	0.45981	0.458
10	20	30	"	4.0	62.920."	6.56	0.81690	0.50366	0.50185	0.50724	0.504
11	22	28	"	4.4	69.212."	5.91	0.77159	0.54897	0.54687	0.55077	0.549
12	24	26	"	4.8	75.504."	5.40	0.73239	0.58817	0.58739	0.59099	0.589

第4表 Naphtolgrün 水溶液の E_V 値

供試原液 1 cc = 200 γ Naphtolgrün, 吸収管の長さ; 1 cm

實驗液番號	實驗液の組成				測定結果					E_V 平均値
	供試原液 cc	水 cc	全容 cc	實驗液 1 cc 中の Naphtolgrün 量 γ	實驗 I.			實驗 II.	實驗 III.	
					V	$\log V$	E_V	E_V	E_V	
0	0	50	50	0	20.62	1.31429	—	—	—	—
1	2	48	"	8	19.02	1.27921	0.03508	0.03531	0.03508	0.035
2	4	46	"	16	17.62	1.24691	0.06828	0.06878	0.06878	0.069
3	6	44	"	24	16.36	1.21378	0.10051	0.10157	0.10104	0.101
4	8	42	"	32	15.22	1.18241	0.13188	0.13188	0.13188	0.132
5	10	40	"	40	14.24	1.15351	0.16078	0.16139	0.16078	0.161
6	12	38	"	48	13.40	1.12710	0.18719	0.18751	0.18686	0.187
7	14	36	"	56	12.63	1.10140	0.21389	0.21323	0.21323	0.213
8	16	34	"	64	12.00	1.07918	0.23511	0.23511	0.23511	0.235
9	18	32	"	72	11.38	1.05614	0.25815	0.25891	0.25815	0.258
10	20	30	"	80	10.80	1.03342	0.28087	0.28087	0.28006	0.281
11	22	28	"	88	10.28	1.01199	0.30230	0.30230	0.30230	0.302
12	24	26	"	96	9.86	0.99388	0.32041	0.32129	0.31953	0.320

實驗に於ても硫酸銅の場合と全く同様な結果を得たのである。

尚、濃度未知の供試液に就いて E_V 値を測定し然る後、豫め作製し置きたる濃度曲線に従つてその濃度を求めた場合實驗値と理論値とを比較してみた結果が第5表及び第6表である。

今、第5表に就いて説明すれば、1 cc 中の Cu 含量が 0.75 mg ($11.7975 \text{ mol} \times 10^{-3}$) なる硫

酸銅原液を適當に稀釋して濃度を異にする3種の實驗液を調製して長さ3cmの吸收管によつて E_V 値の測定を行ひ第7圖の曲線に此の値を挿入して Cu 濃度を求めたのであるが理論濃度が 0.15 mg, 0.39 mg 及び 0.63 mg なる場合に測定の誤差はそれぞれ -0.7%, -0.5% 及び -0.3% にすぎなかつたのである。

同様にして Naphtolgrün 水溶液に就いても 1 cc 中の理論濃度 20 γ なるものを尙 +2.0% の誤差にて測定し得たのである。

以上實驗の場合の如く赤外線(及び赤色線)を吸收する物質の比色定量は本装置によつて極めて容易に而も精確にその微量を定量し得ることは明白である。

第5表 硫酸銅水溶液に就いての濃度測定結果
供試原液 1 cc = 0.750 mg Cu (= 11.7975 mol $\times 10^{-3}$), 吸收管の長さ; 3 cm

實驗液番號	實驗液の組成				各實驗液に就いて			供試原液に就いて			
	供試原液 cc	水 cc	全容 cc	實驗液 1 cc 中の Cu 量 mg	實驗液の CuSO ₄ mol 數	E_V (3 回測定) の平均値	E_V より求めたる實驗液 1 cc 中の Cu 量 mg.	誤差 %	測定値より算出せる供試原液 1 cc 中の Cu 量 mg.	平均 mg.	誤差 %
1	10	40	50	0.150	2.3565.10 ⁻³	0.062	0.149	-0.7	0.745	0.746	-0.5%
2	26	24	"	0.390	6.1347. "	0.159	0.388	-0.5	0.746		
3	42	8	"	0.630	9.9099. "	0.254	0.628	-0.3	0.748		

第6表 Naphtolgrün 水溶液に就いての濃度測定結果
供試原液 1 cc = 200 γ Naphtolgrün, 吸收管の長さ; 1 cm

實驗液番號	實驗液の組成				各實驗液に就いて			供試原液に就いて		
	供試原液 cc	水 cc	全容 cc	實驗液 1 cc 中の Naphtolgrün γ	E_V (3 回測定) の平均値	E_V より求めたる實驗液 1 cc 中の Naphtolgrün γ	誤差 %	測定値より算出せる供試原液 1 cc 中の Naphtolgrün γ	平均 γ	誤差 %
1	5	45	50	20.0	0.086	20.4	+2.0	204.0	201.7	+0.85%
2	11	39	"	44.0	0.174	44.0	± 0.0	200.0		
3	17	83	"	68.0	0.248	68.4	+0.6	201.2		

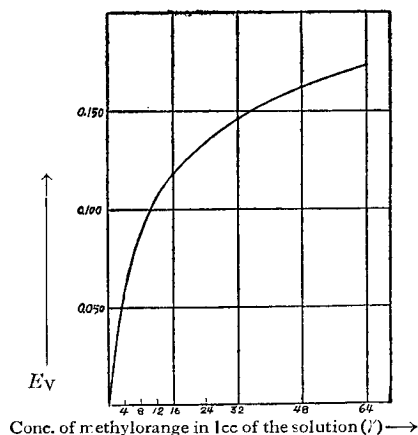
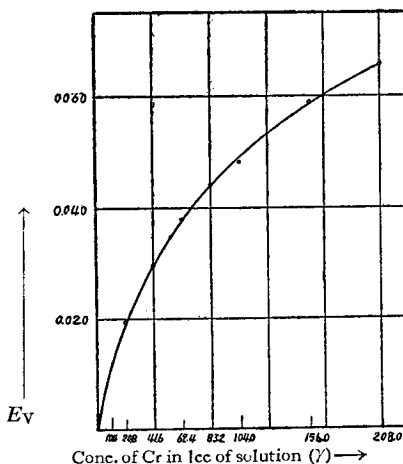
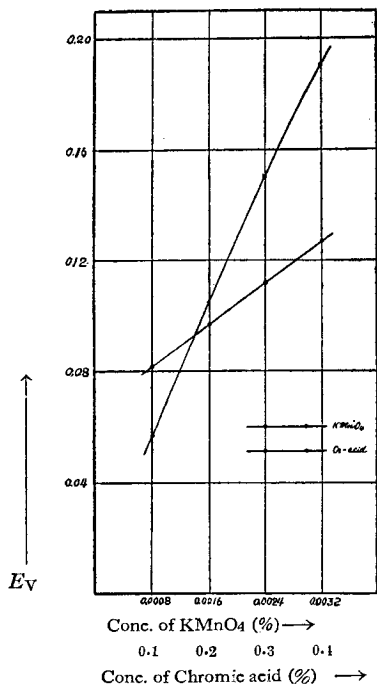
第7表 クローム酸水溶液の E_V 値
供試原液 { 0.5% CrO₃ 水溶液
1 cc = 2.6 mg Cr (= 0.05 mol CrO₃), 吸收管の長さ; 2 cm

實驗液番號	實驗液の組成						測定結果			
	供試原液 cc	水 cc	全容 cc	實驗液中の CrO ₃ %	CrO ₃ の mol 數	實驗液 1 cc 中の Cr 量 mg	實驗 A. (濾光液を使用せず)		實驗 B. (濾光液として約 0.15n CuSO ₄ を 1 cm の厚さに挿入)	
							V	V	log V	E_V
0	0	50	50	0	0	0	18.45	22.50	1.35218	—
1	10	40	"	0.1	0.01	0.52	18.42	18.62	1.26998	0.082
2	20	30	"	0.2	0.02	1.04	18.42	18.00	1.25527	0.097
3	30	20	"	0.3	0.03	1.56	18.42	17.40	1.24055	0.112

第8表 過滿俺酸加里水溶液の E_V 値

供試原液 { 0.02% $KMnO_4$ 水溶液
 1 cc = 69.52 γ Mn (= 12.658×10^{-4} mol $KMnO_4$), 吸收管の長さ; 2 cm

實驗液番號	實驗液の組成						測定結果			
	供試原液 cc	水 cc	全容 cc	實驗液中の $KMnO_4$ %	$KMnO_4$ の mol 數	實驗液 1 cc 中 の Mn 量 γ	實驗 A. (濾光液を使用せず)		實驗 B. (濾光液として約 0.15n $CuSO_4$ を 1 cm の厚さに挿入)	
							V		V	$\log V$
0	0	50	50	0	0	0				
1	2	48	"	0.008	0.5063.10	2.78	18.35	21.78	1.33806	—
2	4	46	"	0.016	1.0126."	5.56	18.02	19.10	1.28103	0.057
3	6	44	"	0.024	1.5189."	8.34	17.90	17.10	1.23300	0.105
4	8	42	"	0.032	2.0252."	11.12	17.82	15.42	1.18808	0.150
							17.42	14.05	1.14768	0.190



クローム酸-及び過滿俺酸加里-水溶液その他一般呈色液の比色定量 クローム酸-, 過滿俺酸加里-又は Methylorange- 水溶液の如く赤色及び赤外線を吸収せざる溶液の場合には(第5圖参照) 濾光を行はずして直ちに本装置によつて吸収度を測定せんとすれば期待に反し, 各實驗液間に相當の濃度差が存在して視感的に明瞭なる色度の差異が認めらるゝにも不拘, 實驗液相互間にはもとより, 對照液即ち水との間にも, 認む可き電壓差即ち ($V_C - V_S$) は生じないのである(第7表及び第8表参照)。

之は濾光法に就いて詳述した如く當然のことである。けれども光源に電流を強く加へて短波長線をも充分に發光せしめ併せて硫酸銅-又は鹽化銅-水溶液を用ゐて濾光して赤色及び赤外線

第9表 クローム酸水溶液の E_V 値

供試原液 { 1% CrO_3 水溶液 (約 0.15 n)
 { $1cc = 5.2mg$ Cr ($0.1mol$ CrO_3), 吸收管の長さ; 2 cm, 濾光液; $CuSO_4$ 水溶液 2cm

實驗液番號	實驗液の組成					測定結果					E_V 平均値
	供試原液 cc	水 cc	全容 cc	實驗液 1cc中の Cr量 γ	CrO_3 の mol數	實驗 I.			實驗 II.	實驗 III.	
						V	$\log V$	E_V	E_V	E_V	
0	0	50	50	0	0	24.78	1.39410	—	—	—	—
1	0.1	49.9	"	10.4	0.2 ⁻³ 10	24.10	1.38202	0.01208	0.01189	0.01207	0.012
2	0.2	49.8	"	20.8	0.4 "	23.68	1.37438	0.01972	0.01970	0.01915	0.020
3	0.4	49.6	"	41.6	0.8 "	23.14	1.36436	0.02974	0.02934	0.02934	0.029
4	0.6	49.4	"	62.4	1.2 "	22.70	1.35603	0.03807	0.03709	0.03842	0.038
5	0.8	49.2	"	83.2	1.6 "	22.36	1.34947	0.04463	0.04381	0.04420	0.044
6	1.0	49.0	"	104.0	2.0 "	22.19	1.34616	0.04794	0.04732	0.04829	0.048
7	1.5	48.5	"	156.0	3.0 "	21.62	1.33486	0.05924	0.05879	0.05899	0.059
8	2.0	48.0	"	208.0	4.0 "	21.28	1.32797	0.06613	0.06526	0.06566	0.066

第10表 Methylorange 水溶液の E_V 値

供試原液; 1 cc = 200 γ Methylorange. 吸收管の長さ; 3 cm, 濾光液; $CuSO_4$ 水溶液 2 cm (1 cc = 7.5 mg Cu)

實驗液番號	實驗液の組成				測定結果					E_V 平均値
	供試原液 cc	水 cc	全容 cc	實驗液 1cc 中の Methylorange 量 γ	實驗 I.			實驗 II.	實驗 III.	
					V	$\log V$	E_V	E_V	E_V	
0	0	50	50	0	24.00	1.38021	—	—	—	—
1	1	49	"	4	21.03	1.32284	0.05737	0.05712	0.05769	0.057
2	2	48	"	8	19.58	1.29181	0.08840	0.08811	0.08880	0.088
3	3	47	"	12	18.83	1.27485	0.10536	0.10539	0.10684	0.106
4	4	46	"	16	18.28	1.26198	0.11823	0.11746	0.11780	0.118
5	6	44	"	24	17.68	1.24748	0.13273	0.13475	0.13367	0.134
6	8	42	"	32	17.18	1.23502	0.14519	0.14667	0.14509	0.146
7	12	38	"	48	16.59	1.21985	0.16036	0.16283	0.16227	0.162
8	16	34	"	64	16.12	1.20737	0.17284	0.17341	0.17313	0.173

を除去すれば目的を達し得るのである。

其の實驗結果は第7表乃至第10表及び第8圖乃至第10圖に示す通りである。約 0.15 n の硫酸銅水溶液を長さ 1 cm の硝子管に入れて濾光を行つたのであるが、濾光液の厚さを 2 cm にすれば測定は更に精密に行はれるのである。此のことは第7表と第9表との結果を對照すれば判然とするのである。

筆者は更に數種の着色溶液即ち鹽化ニッケル、鹽化コバルト、重クロム酸加里等の水溶液に就いても上記と同様に比色定量し得られることを實驗し得たのである。

斯くの如く供試液が黄色線以下の短波長部にのみ吸收帶を有して赤外線(及び赤色線)を吸収しないが爲に本装置をその儘用ゐては各實驗液間に電壓差を全く認め得ないか、又は認むることが困難なる場合には、硫酸銅水溶液を濾光液として規定の方式に従つて測定を行へばよいのである。

濾光液の濃度と厚さ 吸收管の長さを増せば測定が更に容易となり、精密度も高まつて測定可能の最低濃度域が擴大することは前節の硫酸銅液の比色定量の實驗例に於て示した通りである。

之と同様に濾光液の濃度と厚さとを増すことによつても亦比色定量の精密度は一層高まるわけである。之を實驗例によつて示してみよう。

試みに濃度を異にする 9 種の硫酸銅水溶液を調製し、夫々を濾光液として 1 cm の厚さに光

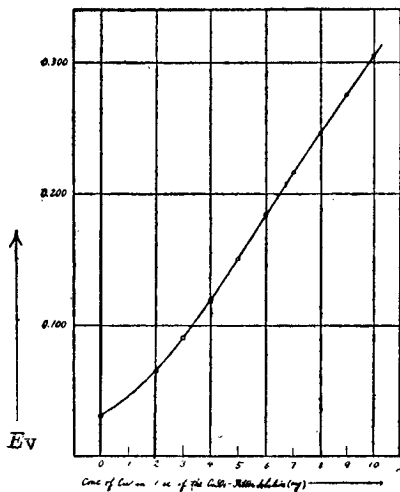
第 11 表 硫酸銅濾光液の濃度と供試液の E_V 値との關係
供試液; Methylorange 水溶液 (1 cc = 0.6 mg) “M.O.” にて表はす
吸收管の長さ; 2 cm. 濾光液層; 1 cm.

硫酸銅 濾光液 1 cc 中の Cu 量 mg.	實 驗 液	實 驗 I.			實 驗 II.	實 驗 III.	E_V 平均 値
		V	$\log V$	E_V	E_V	E_V	
0	H ₂ O	21.95	1.34143	—	—	—	0.031
	M.O	20.45	1.31069	0.03074	0.03213	0.03149	
2.0	H ₂ O	22.39	1.35005	—	—	—	0.065
	M.O	19.32	1.28601	0.06404	0.06688	0.06325	
3.0	H ₂ O	22.60	1.35411	—	—	—	0.090
	M.O	18.42	1.26529	0.08882	0.09260	0.08864	
4.0	H ₂ O	22.86	1.35908	—	—	—	0.119
	M.O	17.42	1.24105	0.11803	0.12126	0.11896	
5.0	H ₂ O	23.06	1.36286	—	—	—	0.150
	M.O	16.24	1.21059	0.15227	0.14980	0.14936	
6.0	H ₂ O	23.32	1.36773	—	—	—	0.184
	M.O	15.26	1.18355	0.18418	0.18450	0.18164	
7.0	H ₂ O	23.39	1.36903	—	—	—	0.216
	M.O	14.19	1.15198	0.21705	0.21574	0.21439	
8.0	H ₂ O	23.45	1.37014	—	—	—	0.246
	M.O	13.36	1.12581	0.24433	0.24683	0.24824	
9.0	H ₂ O	23.52	1.37144	—	—	—	0.275
	M.O	12.43	1.09447	0.27697	0.27375	0.27520	
10.0	H ₂ O	23.79	1.37639	—	—	—	0.305
	M.O	11.79	1.07151	0.30488	0.30328	0.30498	

路に挿入した場合に同一供試液の E_V 値が如何に變化するかを吟味してみたのである。供試液は 1 cc 中の含量が 0.6 mg なる Methylorange の水溶液である。第 5 圖に掲げた如く此の溶液は綠色光以下の短波長部に吸収帶を有し長波長光線は吸収し得ないのである。

測定結果は第 11 表及び第 11 圖に示す通りであつて、濾光液の濃度と供試液の E_V 値との間には一般的に直線的な正比例關係が成立するのである。

之によつて了解し得る如く供試液の E_V 値を大ならしめて測定を容易となして同時に測定の可能域を擴大するためには、吸収管の長さを増すことも必要であるが、濾光液の濃度を能ふ限り大ならしめて濾光を完全たらしむることも亦必要である。勿論光源電球の光度には一定の限度



第 11 圖

硫酸銅濾光液の濃度と E_V との關係
 供試液; Methylorange
 (1 cc = 0.6 mg) 水溶液
 吸収管の長さ; 2 cm
 濾光液層; 1 cm

が存在するが故に、濾光に用ふる硫酸銅液の濃度にも自ら限度が生ずるわけである。例へば第 11 表に掲げた實驗に於ては自動車前燈用の低壓瓦斯入電球 (6~8 ヴォルト 32 c.p.) を使用したので 1 cm の厚さに於て 1 cc 中の Cu 量が 10 mg 以上の濾光液では測定の零點即ち 25 ヴォルト—4.0 ma に達し得る光源光度が安全に得られなかつたのである。けれども強き光源を選択することによつて濾光液の濃度は或る程度まで高め得るわけである。例へば現在推奨使用して居る所の Osrum の “Nitra lamp” (6 ヴォルト 5 アンペア) を裝備せる Leitz 製光源用電燈 “Monla” に 5 アンペアの電流を通すれば光源は強くなつて 1 cc 中に 15.0 mg の Cu を含む濾光液を妨げなく使用し得るに到つたのである⁽³²⁾。第 10 表の實驗には本光源と上記濃度に相當する濾光液とを使用したのである。

光の分光學的組成の影響 測定中に光の強さが一定であることは必要條件である。而して此の條件が満足せられ併せて之を吟味し得ることは既述した通りである。それと類似して光の分光學的組成が不變であることも亦必要條件である。然るに本装置を使用するに當つては光源電球に通ずる電流を増減すること又は電球の老成或は取換へ等によつて光の分光學的組成は幾分變化するわけである。そこでかくの如き變化(あまり大ならざる)が測定値に著しい影響を與ふるや否やを吟味するために次の實驗を試みたのである。

(32) 筆者は最近光力調節用の抵抗器として特に考案を加へたものを作製し、之を用ふることによつて 1 cc 中の Cu 量 25 mg なる濾光液を容易に使用し得るに到つた。

A 液として 1 cc 中の Naphтолgrün 量 12 γ のもの、B 液として同じく 44 γ のもの二つを供試液に選び測定の際の零點を變化して一即ち檢流計の讀みは 4.0 ma に恆に一定させるが電壓計の讀みをば變化せしめて一測定を試み各の場合に於ける E_v 値並びに對照液(水)との間の電壓差即ち $V_c - V_s = V_D$ を算出してみたのである。その結果は第 12 表及び第 12 圖に示す通りである。此の場合、測定の際の零點を變ずるのであるから光源電球に通ずる電流を増減せしめた。その結果光源電球より發出せらるゝ光の分光學的組成も亦變化したわけである。それにも不拘實驗が示す通り同一供試液に就いての E_v 値は實際上變化しないのである。

此の結果に依つて光源電球の特性の僅かな變化に原因する光の分光學的變化(餘り大ならざる)は供試液の E_v 値に認む可き影響を與へないことが了解出來たのである。従つて同一電球を相當期間に互つて使用しても又は同種類の電球であれば隨時取換へても差問へがないと云ひ得るのである。

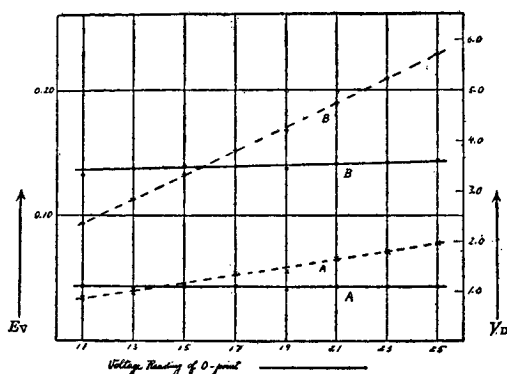
第 12 表 測定の際の零點と E_v -及び V_D -値との關係

供試液; Naphтолgrün 水溶液 {A: 1 cc = 12 γ, B: 1 cc = 44 γ} 吸収管の長さ; 1 cm

測定の際の零點 4.0 ma	實 驗 液	V	V_D	$\log V$	E_v
volt 25.0	H ₂ O	20.36	—	1.30878	—
	A	18.41	1.95	1.26505	0.044
	B	14.62	5.74	1.16495	0.144
23.0	H ₂ O	18.66	—	1.27091	—
	A	16.87	1.79	1.22712	0.044
	B	13.44	5.22	1.12840	0.143
21.0	H ₂ O	17.07	—	1.23223	—
	A	15.42	1.65	1.18808	0.044
	B	12.32	4.75	1.09061	0.142
19.0	H ₂ O	15.38	—	1.18696	—
	A	13.99	1.39	1.14582	0.041
	B	11.19	4.19	1.04883	0.138
17.0	H ₂ O	13.79	—	1.13956	—
	A	12.45	1.34	1.09517	0.044
	B	10.00	3.79	1.00000	0.140
15.0	H ₂ O	12.14	—	1.08422	—
	A	11.00	1.14	1.04139	0.043
	B	8.80	3.34	0.94448	0.140
13.0	H ₂ O	10.46	—	1.01953	—
	A	9.49	0.97	0.97727	0.042
	B	7.62	2.84	0.88195	0.138
11.0	H ₂ O	8.87	—	0.94792	—
	A	8.01	0.86	0.90363	0.044
	B	6.53	2.34	0.81491	0.133

考 察

上記の實驗例によつて明かなる通り本装置は特に赤外線(及び赤色線)を吸収し得る溶液の微量分析に用ゐて甚だ便利なるのみならず、濾光液として硫酸銅水溶液を使用することによつて上記の長波長線を吸収し得ざる一般呈色溶液に就いても、よく比色定量を行ふことが出来るのである。のみならず各實驗例に於て見る如くに同一供試液の E_v 値は測定の日時を異にするも極めてよく一致し、 $\log(V_c/V_s) = E_v$ に於て ± 0.001 以上の變動を示すものは稀にして \pm



第 12 圖

測定の零點と E_v - 及び V_d - 値との關係
供試液; Naphtolgrün 水溶液 吸収管の長さ; 1 cm

する供試液に於ては、赤外線と赤色線の一部のみ吸収する Schott & Gen (Jena) の光學用濾光硝子⁽³³⁾ BG 19 と綠色線以下を完全に吸収遮斷する OG 1 とを組合せて比較的純粹なる黄色光を以て測定を行ふならば一層良好なる結果を得るであらう。此等に關しては別に機會を得て報告したいと思ふ。

尙ほ比色定量その他の目的にて光電管を日常手軽く利用するためには装置並びにその操作法が能ふる限り、簡易にして而も光電的測定法の長所を充分保有するものであることが必要である。之がためには真空管増幅法を選んで光電流を増幅し、直接測定法に於けるが如き高感度計器の使用を廢するのが最も適當である。又、光電的光度測定法は増幅の有無に不拘光電管の使用數に基いて單管式と双管式とに大別せられる。此のうち双管式のものゝは光學的又は電氣的に平衡を成就し得るが故に、或範圍内に於ける光源強度の變化は之を相殺し得るから、光源の變動を測定結果に無影響たらしめ得るのであるけれども、感度特性が全く一致した光電管 2 個を求むる事は容易でなく、又装置を簡易化するためにも單管式を採用する事が望ましいわけである。一方單管式の測定装置に於ては、測定中光源の強度が恆に一定不變なる事が絶対に必要條件となり、而も此の事を達成するのは相當困難であつて、特別の注意と装置とが必要である⁽³⁴⁾。此の點單管式にして而も光源の變動を實際上無影響たらしめた“Flicker type”⁽³⁵⁾の装置が理想的であるが、装置が複雑である事は缺點である。然るに本光電装置は單管式に真空管増幅法を採用して、構造と操作法とを極度に簡易化し得たのみならず、測定中光源の強さが不變に保たれるこ

0.002 以上變動するものは絶無である。此の事は測定値の優秀なる反覆性を物語るものである。夫故に此の光電装置を利用すれば個人差を一掃して如何なる呈色液に就いても容易く且つ迅速、精確に比色定量を行ひ得る次第である。

尙ほ個々の測定に當りその供試液が如何なる吸収スペクトルを有するかを知るならば、此の場合に最も適合した濾光液又は濾光板を選び得て測定條件を更に改善することが出来るであらう。例へば黄色部にのみ吸収帯を有

(33) 光學用濾光硝子としては從來 Schott & Gen (Jena) 等の外國製品が専ら使用せられてゐるが、近年國産品として岩城ガラス製作所のものが販賣せらるゝに到つた。之に關しては二神氏の研究がある。二神哲五郎; “濾光板としての岩城色ガラス” 理研彙報第 13 輯(1934), 1328.

(34) 富田: 前出; R. Müller: *Ind. Eng. Chem.*, 7 (1935), 223.

(35) G. M. B. Dobson: *Proc. Roy. Soc., London*, A 124 (1923), 248.

とを極めて容易に吟味し得るが故に吾々の目的に最もよく適合したものと云ひ得るのである。

従つて本装置を比色定量に用ゐて簡易且つ迅速に精確なる結果を與へ得るのであるが、此以外に装置の構造と測定法の原理とから考察すれば、色調の分析、比濁定量等に應用して効果を擧げ得るのみならず、着色液又は溷濁液の中で起る發色反應をも明確に測定し得るであらう。

されば本装置の應用は化學的研究のすべての部門に互つて顯著なる貢獻を擧げ得ることゝ信するのである。

尙ほ近時、堰層光電池 (Barrier-layer cell, Sperrschicht-zelle; 感光起電性光電器) による光電的比色装置が盛んに研究せられ⁽³⁶⁾ 既に商品として市販せられて居るものも少くない。堰層光電池はその作働に當つて光電管の如く補助電源を必要とせず、又感度曲線が視感度のそれに酷似し、装置と操作法との簡易なる點に於て理想に近いものであるが、多少共時間的の遅れが存在し、且つ起電力が外界温度の影響を蒙る等の缺點がある。夫故に單なる迅速定量用装置としては兎に角、現在の處では測定の精密を目的とする限り補助電源を必要とするにも拘はらず光電管の使用は不可避であると云ふのが研究者の一致した意見である⁽³⁷⁾。

要 約

1) Pulfrich の Stufenphotometer によつて比色定量を行へば Dubosq 式の比色計を用ふる場合に比して遙かに精確なる結果を得ることは、此の兩比色計の構造の原理から考察しても了解出来ることである。けれども測定が視覚によつて行はれる限り多くの誤差源を有するのみならず、連続的に多數の實驗を行ひ難い缺點を有するのである。然るに光電管を利用すれば、比色に當つて光のエネルギー差を、電氣のエネルギーに轉換して全く機械的に測定し得る所以を詳述した。

2) 光電管を化學的研究に應用したる内外の主なる文獻を紹介して、應用が廣汎に互つて而も極めて有効に利用されて居ることを説明した。

3) セシウム真空光電管によつて生ずる光電流を三極真空管を用ゐて増幅して測定する装置と、測定法の原理と實際とを詳述し、併せて光源と濾光法とに就いて理論的並に實際的の考察を與へた。

4) a) 硫酸銅、鹽化銅又は Naphtolgrün の水溶液の如く赤色及び赤外線を吸収する溶液にありては、此の装置によりて濾光法を行はずに、簡單に而も迅速精確に比色定量し得ることを實證した。

(36) Th. Herke, N. Rempel: *Deutsche Zuckerind.*, **59** (1934), 379, 397; R. H. Müller: *Ind., Eng. Chem.*, **7** (1935), 223; Ch. Zinzadze: *Ind. Eng. Chem.*, **7** (1935), 280; J. H. Yoe, Th. B. Crumpler: *Ind. Eng. Chem.*, **7** (1935), 281; 崎川: 電氣化學 **3** (昭和 10 年) No. 3, 96.

(37) 例へば R. H. Müller: 前出。

- b) クロム酸-, 過錳酸加里-, メチルオレンジ水溶液等の如き赤色及び赤外線を吸収しない所の一般呈色液にありても、赤色及び赤外線を濾光して除去すれば、迅速精確に比色定量し得ることを示して此の装置の利用價値を一層擴大した。
- c) 濾光液の濃度又は厚さを適當に變更することによつて實驗結果の精確度を一層高め得ることをも實驗によつて示した。
- d) 光源からの光の分光學的組成の變化はあり得べきことであるが、本装置による時は此の變化は小であつて測定値に影響を及ぼさないことを實驗例によつて示した。
- 5) 本装置を利用すれば如何なる呈色液に就いても迅速且つ精確に比色定量し得ることは勿論のこと、濾光法を改良すれば一層良好なる結果を擧げ得るのみならず、色調の分析又は比濁定量にも應用し得る外に着色液又は濁液内の發色反應をも明確に測定し得らるゝが故に、本装置の應用は化學的研究の極めて廣汎なる部門に互つて顯著に貢獻し得ることを説述した。

(1936年6月2日)