

発光ダイオードとフォトダイオードを用いるフローインジェクション分析のための吸光光度検出器の試作と応用

伊 永 隆 史・井 勝 久 喜

岡山大学 環境管理センター

〒700 岡山市津島中 3-1-1

フローインジェクション分析法(FIA)の発展は目覚ましいものがあり、広範な分野への応用研究が急速に進んでいる。FIA装置を小型化・高性能化するための研究の一環として、検出器の小型化を図るため発光ダイオード・フォトダイオード・対数アンプなどの小型電子部品を駆使して吸光光度検出器を試作、その基本性能を評価した。さらに、この検出器をFIAへ応用する場合の基本特性を検討、試作検出器の有用性を明らかにした。

緒 言

環境水域の水質汚濁の時空間的解析および種々な排水の水質変動経過研究のための簡易な化学計測法の開発が望まれている。これには、多点的試料採取が必要であり、かつ採水現場において相当程度の分析まで可能な技法が要求される。現状では、この目的のため水質分析キットあるいは携帯用光電比色計(Bausch & Lomb製 Mini 20など)が使用されているが、あくまでJIS規格に基づく手動分析が主体となっているため普及しているとはいいがたい。

この目的のためには、化学反応を細管内で行わせ、しかも流通式で

あるため操作が簡単で、測定時間が短く、分析精度の高いフローインジェクション分析法(FIA)^{1,2)}の原理を基本とする分析装置が有望と思われるが、従来の装置をさらに小型化する必要がある。この種の研究については既に一部報告されており、発光ダイオードとフォトダイオードを組合せたFIA用の吸光光度検出器の考え方^{3,4)}は新規なものとは言えないかもしれないが、光エレクトロニクス素子は日進月歩で発展している最先端技術分野の商品であり、これを利用する小型検出器開発の基礎研究は分析化学分野においてもその将来が期待されるものといえよう。

そのため、本研究では将来レーザー光のような細く広がり少ない光源と長光路のフローセルとを組合せた超高感度検出器への発展を指向して、FIA装置に使用するための小型吸光光度検出器を試作・開発した。ここでは高輝度タイプの発光ダイオードを光源とし、受光波長領域の広いフォトダイオードを受光素子として用い、広範な用途への対応を目的とした。その性能確認のため、水中の鉄の比色分析に応用したところ、安定化時間、感度、ベースラインの安定性などの点で市販の携帯用光電比色計と同等以上の性能を示すことが明らかになった。さらに、FIA装置の検出器としての基本特性を知るため、硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液中に室温でシュウ酸ナトリウム溶液を注入して検討した結果も合わせて報告する。

実 験

装置

試作した吸光光度検出器の回路図をFig. 1に示す。東芝製TLUG-153型高輝度タイプ発光ダイオードから出た可視光を、東芝製KL-53型干渉フィルターを通し532 nmの中心波長をもつ透過光として、光路長10 mmの角型石英セルを透過させる。透過した光は浜松フォトニクス製G-1120型フォトダイオードにより受光する。フォトダイオードから

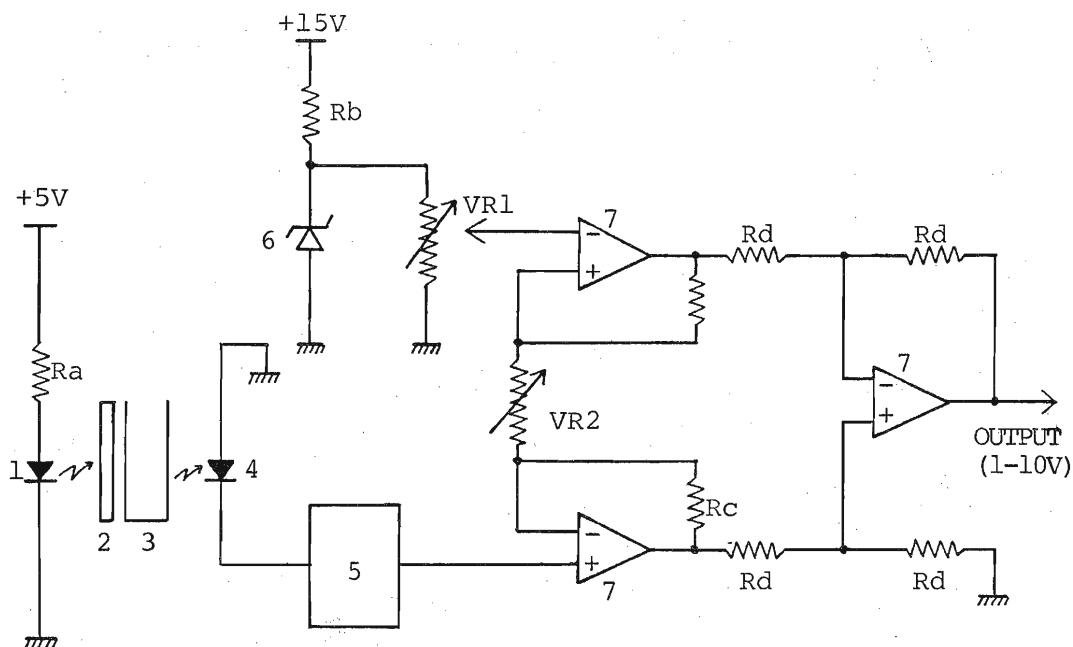


Fig. 1 Circuit diagram of the micro spectrophotometric detector

1: Light emitting diode; 2: Interference filter; 3: Quartz cell; 4: Silicone photo diode; 5: Logarithmic amplifier; 6: Diode (RD5A); 7: OP amplifier (LM308); Ra: 200 Ω ; Rb: 1.2 K Ω ; Rc: 20 K Ω , 1%; Rd: 47 K Ω , 1%; VR1: 20 K Ω potentiometer; VR2: 50 K Ω potentiometer

の微小電流は、ANALOG DEVICES製759N型対数アンプにより電圧に変換したのち三増幅器形差動増幅器(OPアンプLM308)に入力する。増幅器の他方の入力端子にはゼロ点調節用の基準電圧を入力する。増幅器からの出力は、日本電子科学製U-228型マルチレンジ記録計により0~10 Vレンジで記録する。なお、試作検出器の大きさはセル室も含め高さ5 cm, 幅20 cm, 奥行10 cmである。

操作法および試薬

試作吸光光度検出器による鉄の分析は次の方法で行った。100 ml

ビーカーに40 mlの試料を採り、10 %塩酸2 ml、10 %塩酸ヒドロキシルアミン溶液0.5 mlを加え、ホットプレート上約90 °Cで30分加熱し、放冷後50 mlメスフラスコに移す。ビーカーの内容物を少量の蒸留水で洗いメスフラスコに移し、 1.25×10^{-3} M パソフェナンスロリンスルホン酸ナトリウム溶液2 mlおよび20 %酢酸ナトリウム溶液2 mlを加え、蒸留水で全容を50 mlとする。なお、試薬はすべて市販の特級品を用いる。約30分ののち、この溶液を光路長10 mmの角型石英セルに移し、532 nmの波長で吸光度を測定する。ただし、本研究ではFIAへの応用を目的としているため吸光度表示を設けてないので、吸光度は記録計のチャート紙上から読みとる。

結果および考察

小型吸光光度検出器の試作

FIA考案者のRůžička教授らも既に同じような思想からBausch & Lomb製Mini 20型光電比色計を用いたFIAstarを発表している。⁵⁾ Mini 20は小型タングステンランプとセレン光電池の組合せと思われるが、小型化の目的は十分果たしており、波長調節も可能な構成が採られている。

本研究では光エレクトロニクス素子の技術的進歩の早さに期待をかけ、吸光検出器の光源には ①応答速度が速い、②寿命が長い、③消費電力が少ない、④安定性が高いなどの特徴を有する発光ダイオードを使用した。⁶⁾ 現在市販されている発光ダイオードは、材料の種類によりピーク波長が異なり、タングステンランプのように一つの光源で可視全域をカバーするのは難しいが、反面このことは受光素子の感応波長との組合せにより干渉フィルターを使わないで波長の選択ができる可能性があるとの見方もできよう。また、発光ダイオードの光度はタングステンランプに比べてかなり低いですが、試作器では発光面から受光面までの距離を50 mmとし、かつ高輝度タイプの発光ダイオードを使用することで解決した。

干渉フィルターは最大透過率41.2 % (532 nm)のものを使用した。

受光素子としては、やはり光エレクトロニクス素子からの採用が最も発展性が期待できるので、①小型である、②応答速度が速い、③光電変換の直線性に優れる、④暗電流が小さい、⑤感応波長範囲が広い、⑥機械的強度に優れるなどの特徴を有しているフォトダイオードを使用することとした。⁷⁾

その出力は、微小電流を対数アンプに入力することにより、簡単な回路で電圧出力を得ることができるようにした。なお、この回路では特別に周波数フィルターを設けなくても、高周波ノイズの影響に対して十分対応できることが分かった。

本検出器の回路は特に新しい点があるとはいいがたいが、初歩的なエレクトロニクスの知識で自作可能なよう、特に配慮したものであることを断っておきたい。最近普及の著しいマイクロコンピュータに直接接続してデータ処理を行わせ、オンライン自動計測を目指す場合の化学センサーとしての使用なども今後考慮されてよからう。⁸⁾

試作検出器の基本性能評価

吸光光度検出器としての性能評価を水中の鉄分析により行った。本試作器を用いた場合、前述の操作法により作成した検量線は0~1 mg/lの範囲で直線となり、標準鉄試料を分析したところ鉄濃度1 mg/lの吸光度は0.48、定量限界濃度は0.02 mg/l、分析精度は変動係数で1.5 %であった。Table 1に岡山大学の排水および水道水中の全鉄について、本法および原子吸光光度法⁹⁾によって測定した結果を示している。

これにより、本試作器は吸光光度検出器として利用可能な性能を基本的に有していると思われる。なお、本研究では検出器の吸光度スパンを約6倍としたが、本検出器は理論的には無限大まで増幅可能な機構になっており、検討の結果350倍以上の高倍率となった場合には高周波変動が起こることが分かった。したがって、本検出器はまだ50倍以上の高感度化がスパン調整により可能な性能を有している。

Table 1 Evaluation of the results for total iron determination

Sample	No.	This method	AAS method ⁹⁾	Difference
Waste water	1	0.61 mg/l	0.60 mg/l	0.01 mg/l
	2	0.70	0.70	0.00
	3	0.63	0.81	-0.18
	4	0.34	0.30	0.04
	5	0.18	0.15	0.03
	6	1.04	1.30	-0.26
	7	2.80	3.50	-0.70
Tap water	8	0.13	0.15	-0.02
	9	0.50	0.58	-0.08
	10	1.22	1.20	0.02

FIA用検出器としての応用

試作検出器にフローセルを付けてFIA装置の検出部として用いる場合の、最も簡単な構成をFig. 1に示す。本研究ではこの構成で検討した。

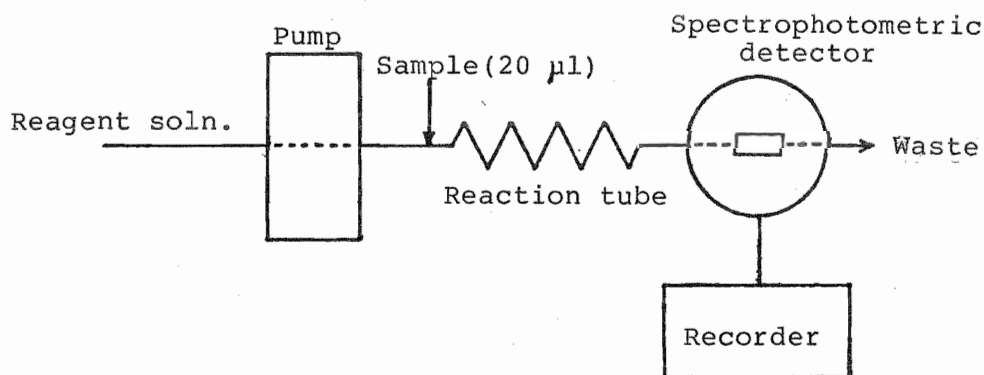


Fig. 2 Schematic diagram of the simple FIA system for evaluating the proposed detector

Pump: Peristaltic micro pump (Tokyo-rika, MP-3A); Reaction tube: Poly(tetrafluoroethylene) tubing, 0.5 mm ϕ x 10 m; Flow cell: 10-mm length, 32- μ l volume quartz cell

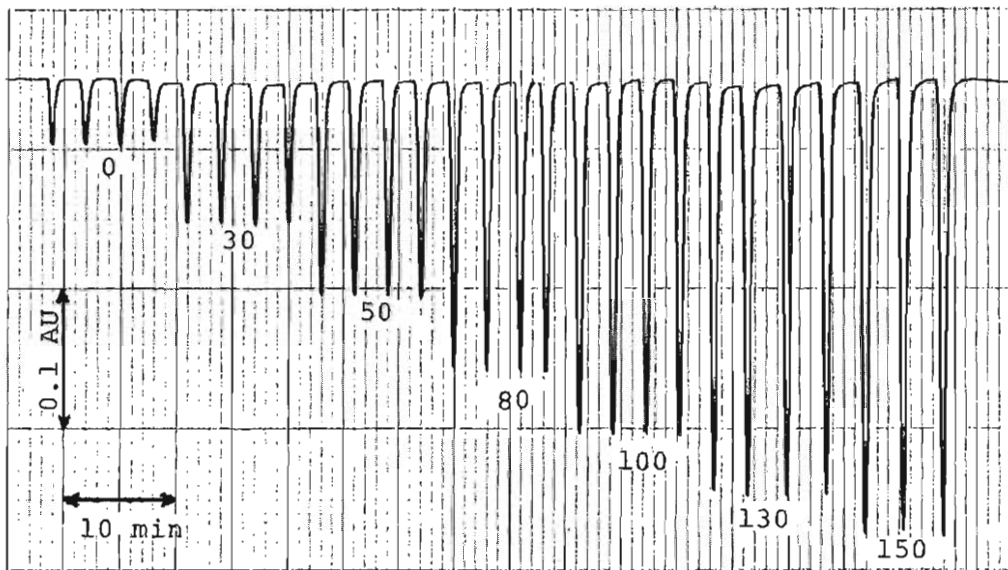


Fig. 3 Flow injection results for various concentrations of aqueous sodium oxalate solutions (mg/l)

Fig. 2 のFIAシステムにおいて、試薬溶液として硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液を、ペリスタポンプにより1 ml/minの流速で送液し、六方バルブを用いて20 μ lの各種濃度のシュウ酸ナトリウム溶液を注入した¹⁰⁾。反応管は内径0.5 mm、長さ10 mのテフロン管を用いた。フローセルは光路長10 mm、内容積32 μ lのものを試作検出器に設置した。なお、干渉フィルターは波長532 nm用のものをそのまま用いた。記録計もマルチレンジ式の前述のものをそのまま使用している。

得られたチャートをFig. 3に示している。滞留時間は約3.6 minで、1時間に約30検体を測定可能である。単一流路での色落ちを検出しているため蒸留水20 μ lを注入したブランクピークでも相当大きなピークを示しているが、0~150 mg/lのシュウ酸ナトリウムに対する検量線の直線性は優れている。繰返し注入による分析精度は変動係数で0.5%程度と、非常に優れていることが分かった。

以上により、本試作吸光光度検出器はFIA用の検出部として十分適用できる基本特性を有していると考えられる。

結 言

発光ダイオード、フォトダイオードなどの光エレクトロニクス素子の利用により、小型吸光光度検出器を試作、水中の全鉄分析に応用し基本性能を明らかにした。さらに、この検出器にフローセルを付設し、FIAの検出器として使用する場合の基本特性を、室温での過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウムとの酸化還元反応により検討、試作検出器がFIA用に使用可能で、FIA装置の小型化にも十分貢献できる可能性を示唆した。

今後は、本研究を基礎にしてレーザー光源、光ファイバー、長光路フローセルなども活用して、FIA用検出器の高感度化・FIA装置の小型化などを目指した検討を進める予定である。

終わりに、御指導を賜りました岡山大学工学部高橋照男、森分俊夫両教授に感謝します。なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(井勝久喜：奨励研究(B) 課題番号58918034)および財団法人日産科学振興財団の援助によって行われたものであり、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) J. Ružička, E.H. Hansen, 石橋信彦, 与座範政訳, “フローインジェクション分析法”, 化学同人 (1983).
- 2) 上野景平, 喜納兼勇, “フローインジェクション分析法入門”, 講談社 (1983).
- 3) D. Betteridge, Fresenius' Z. Anal. Chem., **312**, 441 (1982).
- 4) D.J. Hooley, R.E. Dessy, Anal. Chem., **55**, 313 (1983).
- 5) J. Ružička, E.H. Hansen, A.U. Ramsing, Anal. Chem. Acta, **134**, 55 (1982).
- 6) 青木昌治, “発光ダイオード”, 工業調査会 (1977).
- 7) 水野博之, “オプトエレクトロニクス”, 日刊工業新聞社 (1982).

- 8) 伊永隆史, “分析機器のためのマイコン技術” (化学PC研究会編, “化学領域のパソコン 1”), 丸善 (1984).
- 9) JIS K0102 (1981).
- 10) 伊永隆史, 分化, 29, 222 (1980).

(1984年11月26日受理)

DEVELOPMENT OF MICRO SPECTROPHOTOMETRIC DETECTOR USING LIGHT EMITTING DIODE AND PHOTO DIODE, AND ITS APPLICATION TO FLOW INJECTION ANALYSIS

Takashi KORENAGA and Hisayoshi IKATSU

Center for Environmental Science and Technology, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama, 700

A micro spectrophotometric detector was prepared for an application of flow injection analysis (FIA). It was made of a light emitting diode, a silicone photo diode, a logarithmic amplifier, etc. It was relatively small (5-cm height, 10-cm depth, 20-cm width). The detector was tested by an analysis of total iron in water samples with bathophenanthroline disulfonic acid disodium salt. The reproducibility was obtained at a concentration range of 0 - 1 mg-Fe/l. The limit of detection and precision were 0.02 mg-Fe/l and 1.5 %, respectively. The results obtained by this method were compared satisfactorily with those obtained by the atomic absorption spectrophotometric method. The detector was also applied as a detector of FIA by attaching a flow through cell. In the single line FIA system, various concentrations of

aqueous oxalate solutions were reproducibly detected with an acidic permanganate reagent solution. The precision with the method was 0.5 %. From these conclusions, the detector developed here was considered acceptable in a micro FIA system. It can be advanced to a highly sensitive FIA detector by using a laser beam and a flow through cell having long light path.

(Received November 26, 1984)