

## 論文

## 自作できる簡易比色計の感度及び精度向上に関する工夫

長谷川 浩, 高橋 真, 牧 輝 弥, 上田 一 正

(2005年4月7日受理)

## 1 はじめに

初等中等教育における化学実験において、分光光度計に類する教材として様々なタイプの簡易比色計が作成されている<sup>1-4)</sup>。簡易比色計は溶液の色の濃さを数値化する測定装置であり、比色分析の手法と組み合わせれば化学成分の定量分析を行うことができる。化学実験や課題授業における導入例として、水溶液中に含まれるリン酸イオンの分析や空気中の二酸化窒素の定量等の課題実験がこれまでも報告されている<sup>3, 4)</sup>。

ほとんどの簡易比色計では、光源に発光ダイオード、受光部に硫化カドミウム (CdS) 素子が採用されている。発光ダイオードの光は指向性が強くほぼ単色光であるので、スリットや回折格子を用いなくても光吸収の測定に適した光束を得ることができる。化学機器メーカーが製作販売する簡易比色計は数万円程であるが、生徒自身がフィルムケースや水道用塩ビ管等を利用して千円程度で自作もできる。両者の性能を比較すると、前者の方が感度や精度の点で優れている場合が多い。しかしながら、教育効果や教材の普及を考えると、生徒が自作する簡易比色計の性能を専門の分光光度計に近づけることができれば、簡易比色計の教材としての活用範囲が大きく広がると考えられる。本研究では、生徒が自作する簡易比色計の感度と精度を向上させる工夫について報告する。

## 2 実 験

## 2.1 材料

以下の材料をホームセンターや電子部品店、百元ショップで購入した。

カセットケース収納箱 (プラスチック製, 80 × 120 × 65 mm 程度の大きさ), ミノ虫クリップ, 1/4 W 炭素皮膜抵抗 (100 Ω), 発光ダイオード (赤 (Kingbright 社, L934SCG), 緑 (Kingbright 社, L934SRCG), 青 (日亜化学, NSPB-500S)), 硫化カドミウム素子 (浜松ホトニクス社, P201D-5R), デイスポーザブルセル (ポリスチレン製, Kartell 社, 1937),

The improvement in sensitivity and accuracy of selfmade simple colorimeter.  
Hiroshi HASEGAWA 金沢大学大学院自然科学研究科 助教授 博士(理学).  
Makoto TAKAHASHI 金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程2年.  
Teruya MAKI 金沢大学大学院自然科学研究科 助手 博士(農学).  
Kazumasa UEDA 金沢大学大学院自然科学研究科 教授 理学博士.  
[連絡先] 920-1192 金沢市角間町 (勤務先).

スイッチ, 6V 乾電池ホルダー (単3電池4個), デジタルテスター (A&D 社, DMM AD-5527), ダンボール紙, アルミホイル, 厚紙, リード線, ビニールテープ, ハンダ

## 2.2 簡易比色計の製作

今回開発した簡易比色計の設計図を図1に示す。容器として利用するカセットケース収納箱から仕切り板を取り外し、仕切り板と同じ大きさの厚紙2枚を作成した。厚紙製の仕切り板にアルミホイルを貼り、中央部の下から2 cm の箇所に発光ダイオードと硫化カドミウム素子をはめ込むための穴 (直径約5 mm) を開けた。次に、図1のように中央にプラスチックセルが入る穴 (13 mm × 13 mm) を開けた四角い筒を厚紙で作成して、内部にアルミホイルを貼り付けた。セル台と容器のフタはそれぞれダンボール紙で作成し、すべての部品をカセットケース収納箱にセロハンテープで固定した。

最後に、炭素皮膜抵抗とミノ虫クリップ、電池ホルダー、

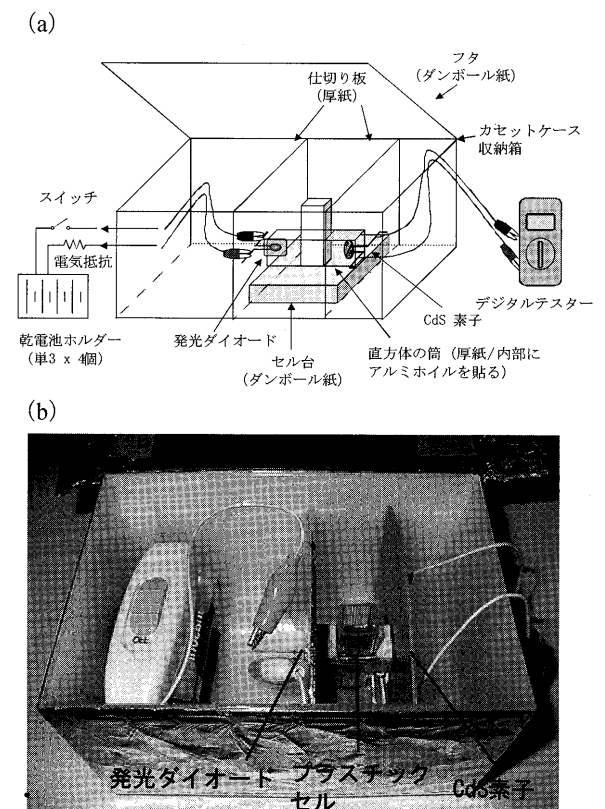


図1 簡易比色計。(a) 設計図 (b) 完成品の例。

及び、硫化カドミウム素子とミノ虫クリップをそれぞれハンダ付けし、発光ダイオードとともに容器にはめ込み、必要箇所をセロハンテープで固定した。

### 2.3 簡易比色計における比色分析の原理

簡易比色計では、発光ダイオードからの光を試料水の入ったセルに通し、硫化カドミウム素子で抵抗値として検出する(図2)。濃度  $C$  の溶液の入った  $L$ (cm) の試料セルに強度  $I_0$  の光が入射して光強度  $I$  で出ていく場合、Lambert-Beer 則より、

$$\log(I_0/I) = \epsilon CL \quad (1)$$

の関係式が得られる( $\epsilon$  は定数)。発光ダイオードの光強度  $I_0$  は一定である。また、硫化カドミウム素子では抵抗値  $R$  ( $\Omega$ ) と明るさ  $I$  との関係は、

$$\gamma = -\log R / \log I \quad (2)$$

である(ただし、 $\gamma$  は硫化カドミウム素子や環境条件に依存する定数で、一般には 0.7 ~ 0.9)。

式 (1)、(2) より定数をまとめると、

$$\log R = aC + b \quad (3)$$

が得られる( $a$ ,  $b$  は定数)。特に、抵抗値  $R$  が小さいときには、式 (3) は次式に近似することができる。

$$R = a'C + b' \quad (4)$$

従って、簡易比色計を用いた比色分析において、十分に希薄な溶液では、溶質の濃度と抵抗値は直線関係を示す。

### 2.4 亜硝酸イオンの比色分析 (ナフチルエチレンジアミン法)<sup>5)</sup>

亜硝酸イオンの標準溶液は、110℃で4時間乾燥させた亜硝酸ナトリウムを蒸留水で希釈して調製した。

試料 10 mL に  $5.8 \times 10^{-2}$  M スルファニルアミド / 10% 塩酸水溶液 1 mL を加え混合し室温で 15 分間放置し、その後  $3.8 \times 10^{-3}$  M ナフチルエチレンジアミン溶液 1 mL を加え混合し 20 分間放置した。

簡易比色計では、8 分目程度まで試料を入れたプラスチックセルを装置内にセットし、緑色発光ダイオードを用いて、フタを閉めた状態の抵抗値をテスターで測定した。

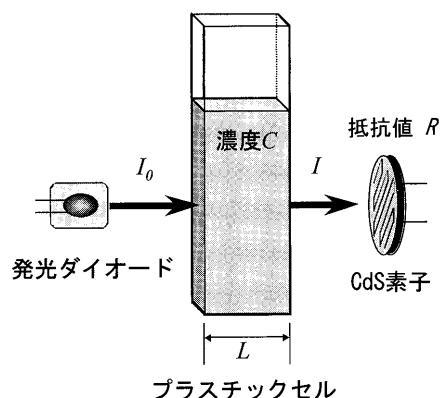


図2 簡易比色計における光吸収の原理。

## 3 結果及び考察

### 3.1 簡易比色計の改良点

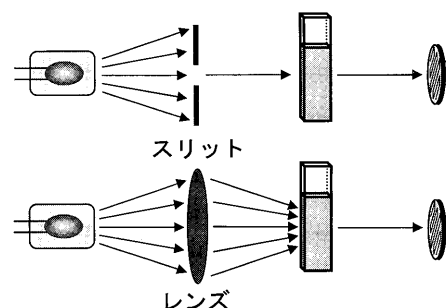
簡易比色計では、光源から受光部までの光軸に変動があると、受光部に到達する光量が大きく変化し、テスターで検出する抵抗値が大きく変動する。従来の簡易比色計では、光軸を安定に保つために、装置の容器や電子部品の取り付けを頑強にする様々な工夫がなされてきた。また、専門機関で用いる分光光度計と同様に、光源と試料セルの間にスリットを取り付けて入射光を絞ったり、レンズで集光することにより感度や精度を向上させる試みが報告されている(図3(a))。しかしながら、従来の仕組みでは、授業の中で簡易比色計を安価で短時間で自作する場合は、試料に対して光軸を確実に固定する程度には限界がある。日常の測定で複数回使用を続けると、同じ日に続けて測定する場合でさえも微妙にセルや電子部品の向きがずれ、その結果、抵抗値のバラつきが大きくなる。

そこで我々は、光源から受光部にいたる光路上に、内部にアルミホイルを付けて鏡面にした筒を取り付けることにより、受光部に到達する光量を安定に保つことのできる簡易比色計を設計した(図3(b))。筒の形状は、セルの横幅に合わせた直方体(断面積 1.4 cm × 1 cm)にすると適当であった。この装置では、発光ダイオードからのほとんどの光は、筒の内部で反射されてセル内の試料溶液を通過し、受光部の硫化カドミウム素子に到達する。筒内の受光部側では、光がほぼ均一に分布するので、試料セルや電子部品の角度や位置が多少ずれても安定した測定を行うことが可能になった。

### 3.2 試料量の影響

簡易比色計の光軸に前項で述べた改良を加えた効果を検証するために、水溶液中の亜硝酸イオンの比色分析を試み

(a) 従来装置の例



(b) 本装置における改良点

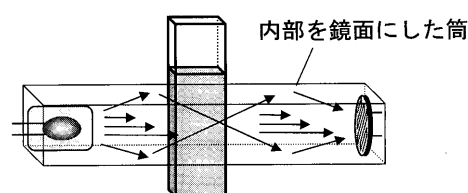


図3 簡易比色計における光軸の工夫。

た。亜硝酸イオンの呈色反応には、ナフチルエチレンジアミン法を用いた。この方法では、塩酸酸性下、亜硝酸イオンはスルファニルアミドと反応してアゾ化合物に量的に変換され、これにナフチルエチレンジアミンを加えると、カップリング反応によりジアゾ化合物(赤色)が生成する。

図4に本装置を用いて、プラスチックセル中の試料量が測定値に与える影響を検討した結果を示す。簡易比色計として図4(a)では改良前、図4(b)では光軸上に筒を設置した改良後の装置を用いており、試料溶液には10  $\mu\text{M}$  亜硝酸イオンをナフチルエチレンジアミン法で呈色した赤色溶液を使用した。

本研究における簡易比色計では、改良前、改良後の装置はともに、発光ダイオードからの主な光束は、プラスチックセルに試料溶液を1.4 mLから2.4 mL入れた際の試料表面の高さを通り過ぎる。テスターで検出された抵抗値は、試料量1.0 mLまでは発光ダイオードの光束が試料溶液を全く通過しないので、図4(a), (b)においてそれぞれのブランク値である407及び510  $\Omega$  でほぼ一定であったが、試料量1.4 mLから2.4 mLにかけて大きく増加した。試料量1.6 mL及び2.2 mLにおける抵抗値の一時的な減少は、試料溶液の表面における気液界面で光が反射した結果であると考えられる。

簡易比色計の通常の使用では、セルに試料溶液を十分に入れ、測定値に試料量の影響が生じないようにして測定を行う。本装置では、試料量2.6 mL以上が十分な試料量に相当する。改良前の装置では、セルに試料溶液を十分に入れた場合であっても試料量の増加に伴って抵抗値は徐々に増加し、試料量2.6 mLから4.0 mLにかけて5%程度増加した

(図4(a))。この現象は、発光ダイオードからの光の一部がダイオードやセル表面における乱反射や散乱により指向性を失うことが原因である。図4(a)における測定では、実際に目視によって、発光ダイオードからの光の一部が迷光となってセルの上部や側面を經由して硫化カドミウム素子に到達し、光吸収の測定を干渉する様子が観測された。

一方、改良後の装置では、光軸上に筒を設置することにより、装置内における迷光をほぼなくすることができた。図4(b)では、試料2.6 mLから4.0 mLにかけて安定した抵抗値が得られた ( $745.3 \pm 0.8 \Omega$  ( $n = 8$ , 平均値 $\pm$ 試料標準偏差))。従って、改良後の装置では、セル中に入れる試料量により生じる誤差はほぼ解消されたと考えられる。

### 3.3 検量線の比較

簡易比色計の改良効果を亜硝酸イオンの検量線で比較した結果を図5に示す。テスターにおける抵抗値は、改良後の方が約18%減少し、このことは硫化カドミウム素子に到達した光量が増加したことを示している。改良後の装置で抵抗値が低下する現象は図4においても同様に現れており、光軸上への筒の設置により発光ダイオードからの光が受光部に達する効率が向上することが確認できた。

図5における検量線は、改良前、改良後ともに、0~10  $\mu\text{M}$  の範囲内で良好な直線性を示した。この濃度範囲においては呈色の程度が十分希薄であり、抵抗値は亜硝酸濃度の増加とともに直線的に増加したと考えられる。しかしながら、同じ呈色の程度であっても、発光ダイオード、セル、CdS素子の配置や性能によっては、直線となる範囲が狭くなる場合があった。そのような場合は、2.3で述べたように、抵抗値の対数を縦軸にプロットすると直線性の高い検量線を得ることができた。

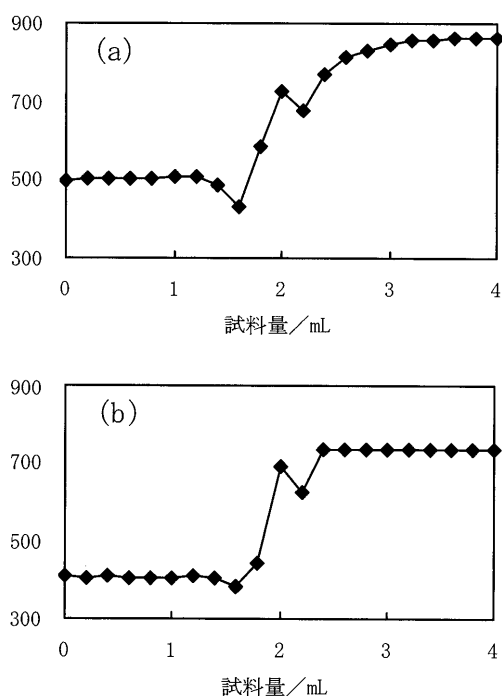


図4 簡易比色計における試料セル中の試料量と抵抗値の関係。(a) 改良前 (b) 改良後。

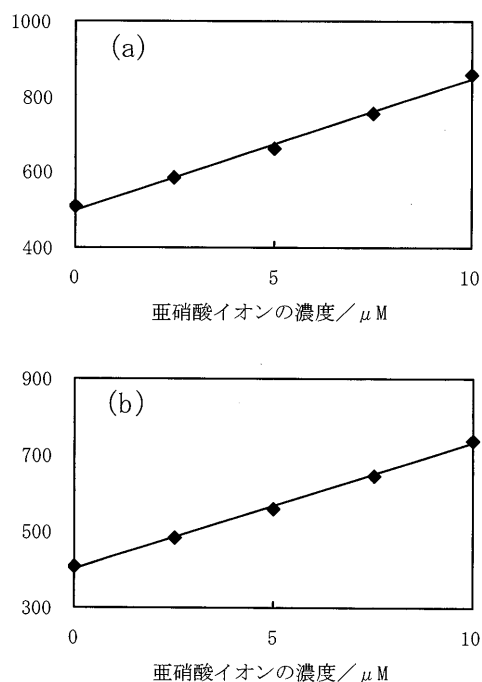


図5 簡易比色計で測定した亜硝酸イオンの検量線。(a) 改良前 (b) 改良後。

なお、対数の使用は高校生の学力では可能であるが、中学生以下では難易度が高いと考えられる。生徒の理解しやすさを考慮すると、抵抗値と濃度が直線性を示す濃度まで試料溶液を希釈することを推奨したい。小西らは、抵抗値と濃度が正比例する低い濃度領域を利用すれば、中学校の授業で簡易比色計による化学成分の定量が導入可能であることを報告している<sup>3)</sup>。また、生徒が簡易比色計の仕組みを把握するためには、光吸収の原理である Lambert-Beer 則を理解する必要があるが、2.3 における数式の展開は高校生でもやや難解であると予想される。そこで、我々が行った授業実践では、生徒に装置の仕組みを説明する際に、映像や実演で発光ダイオードからの光が溶液の色の濃さに比例して弱くなることを示した。光吸収の現象を現実を観察することにより、短い説明時間で小学校高学年の生徒でも装置の仕組みを直感的に把握できることを確認した。

### 3.4 再現性と検出感度

ナフチルエチレンジアミン法の定量の標準操作に従って、改良前後の簡易比色計を用いて空試験を繰り返した際の抵抗値を表 1 に示す。改良後の装置では、空試験値は 7 回の繰り返し測定において  $409.7 \pm 0.5 \Omega$  (平均値  $\pm$  試料標準偏差) で、十分な再現性を示した。S/N 比を 3 とした場

表 1 亜硝酸定量における空試験値と検出限界値。

測定回数	改良前	改良後
1 回目	507( $\Omega$ )	410( $\Omega$ )
2 回目	508	409
3 回目	508	410
4 回目	509	410
5 回目	512	410
6 回目	511	409
7 回目	511	410
平均値	509.4	409.7
試料標準偏差	1.90	0.49
検出限界値 <sup>a)</sup>	0.16( $\mu\text{M}$ )	0.04( $\mu\text{M}$ )

<sup>a)</sup> S/N 比 = 3 で算出した値。

表 2 比色分析法における検出限界値<sup>a)</sup> の比較。

測定成分	簡易比色計 <sup>b)</sup>	分光光度計 <sup>c)</sup>	比色法
亜硝酸イオン ( $\mu\text{M}$ )	0.04	0.02	ナフチルエチレンジアミン法
リン酸イオン ( $\mu\text{M}$ )	0.2	0.05	モリブデンブルー法
Ca <sup>2+</sup> イオン ( $\mu\text{M}$ )	2	0.9	MTB 法
クロロフィル a ( $\mu\text{g/L}$ )	0.2	0.1	エタノール抽出・吸光法

<sup>a)</sup> S/N 比 = 3 で算出した値。 <sup>b)</sup> 図 1 の装置を使用。

<sup>c)</sup> 日立, U-2000 で 1 cm セルを使用。

合の検出限界値は  $0.04 \mu\text{M}$  であった。改良前の装置で同様の測定を行った場合は、空試験値  $509.4 \pm 1.9 \Omega$ 、検出限界値  $0.16 \mu\text{M}$  であることから、本研究で示した工夫により感度及び精度が 4 倍向上したことになる。

表 2 に水溶液中における様々な成分を比色法で測定した際の検出限界値を分光光度計で得られた値と併せて示す。簡易比色計における検出限界値は、各項目とも専門研究で用いる分光光度計と比較して遜色のない感度を示した。

水溶液中における成分の比色分析では、目的成分を可視領域に色を有する化合物に変換する化学反応の知識が必要である。本論文では亜硝酸イオン以外の実験操作は割愛するが、表 2 の成分を含めて数多くの優れた比色分析法が開発されている。これらの分析方法の詳細については実践的な教本や総説が多くあるので参照されたい<sup>5)</sup>。また、学校で化学薬品を精密に扱うことが難しい場合は、市販の試薬キット (パケット (株) 共立理化学研究所等) を利用して成分に色を付ければ、試薬調整の手間を省くこともできる。

## 4 まとめ

本論文では、安価かつ簡便に自作できる簡易比色計の感度と精度を向上させる工夫を記述した。従来の仕組みでは光源や試料セルの位置変化に伴う光軸のずれや装置内の迷光・光散乱等が大きな測定誤差を引き起こしていたが、光軸に新しい改良を加えることによりその測定誤差をデジタルスターの精度よりも小さくすることができた。

簡易比色計を用いた成分分析の手法は、化学分野だけでなく、生物、物理、地学の実験・実習で利用でき、課題の目標を定性から定量的理解へと発展させる際に有用である。また、生徒が自由研究で簡易比色計の製作や改良を行うことも簡単で、制作過程を通して知識が実際の製品に結びつく「ものづくり」を体験できる。本研究が新世紀における化学教育の一助になることを願っている。

## 謝辞

本研究は、科研費特定領域研究「新世紀型理数科系教育の展開研究」(課題番号 15020225) の助成研究であることを付記し、この場を借りて感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 永川 元, 化学と教育, 37, 325 (1989).
- 2) 清水一幸, 天良和男, 化学と教育, 39, 566 (1991).
- 3) 小西吉治郎, 水上善博, 川嶋宗継, 滋賀大学教育実践センター紀要, 1, 45 (1993).
- 4) 紺野 昇, 大阪と科学教育, 大阪府教育センター, 9, 23 (1995).
- 5) 例えば, 水の分析 (第 4 版), 日本分析化学会北海道支部編 (2001).

