吸光度線形光電比色計の正確さと精度

京谷 武朗， 半井 達明， 仁木 栄次*

(1969 年 6 月 24 日受理)

比色法における光電比色計において，メーターの目盛が，吸光度 A を線形表示とした吸光度 A 線形光電比色計を試作した。

さらに吸光度 A 線形表示における，メーターの読み取り誤差，ゼロ合わせ誤差，フルスケール合わせ誤差，吸光度範囲切り替え法における誤差などを検討し，従来の透光度 T 線形表示の誤差と比較した。

吸光度 A 線形表示におけるメーターの各誤差に対する吸光度 A の相対誤差は，読み取り誤差では $1/A$ ，ゼロ合わせ誤差では $1/A$ ，フルスケール合わせ誤差では $(1-A)/A$ で示される。それらを総合した誤差において， A が大きくなるほど，誤差は小さくなる。吸光度範囲切り替え法における読み取り誤差では， A の相対誤差は $1/(A+A_1)$ で示される。これらは実験でも証明された。

1 緒 言

比色分析において，従来の光電比色計の表示は，メーターの目盛が透光度 T 線形のものであり，その精度や誤差については，過去多くの研究者によって報告されている。しかし最近では，メーターの目盛が吸光度 A 線形のものも用いられてきた。そこで吸光度 A 線形表示の光電比色計を試作し，さらに，吸光度 A 線形表示の誤差について理論的に考察し，透光度 T 線形表示の誤差と比較検討し，また，理論式と試作器による実験結果とも比較検討したので報告する（透光度 t をここでは T で示した）。

2 装置の試作と測定結果

2.1 吸光度 A 線形光電比色計の試作

吸光度 A 線形光電比色計の光学系装置は，市販の光電比色計（平間 6 型）の装置を用いた。

電気系回路の増幅器には演算増幅器を用いた。その基本回路を Fig. 1 に示す。

(a) 電流増幅回路：最大入力電流 ($A=0$ のとき) は 1×10^{-8} (A) であり，最小入力電流 ($A=2$ のとき) は 1×10^{-10} (A) であるので，最大出力電圧を 1×10^{-1} (V) とするために，Fig. 1 の負きかん抵抗 R_{f1} を 10^7 (Ω) とした（使用演算増幅器，NEXUS，QFT-2B）。

(b) メーターゼロ合わせ用，1/10 出力回路：吸光度 A 線形光電比色計のメーターのゼロ合わせは，フルス

ケール出力の 1/10 出力を必要とするので，Fig. 1 の R_{f2} を切り替えることによって 1/10 出力を得るようにした。

(c) 吸光度範囲切り替え回路： $A=0 \sim 1$ の入力に対して， $A=1 \sim 2$ のときは入力電圧がその 1/10 になるので，出力電圧を $A=1 \sim 2$ のときは 10 倍増幅して， $A=0 \sim 1$ のときと同じ出力電圧を対数変換器へ加える。10 倍増幅は Fig. 1 の R_{f3} を切り替えて得るようにした。

(d) 対数変換回路¹⁾²⁾：対数変換素子には，対数変換トランジスタ (PHILBRICK PPL-1P) を用いた。

対数変換トランジスタのエミッタ電圧 V_E に対するコレクター電流 I_C の関係は，22°C において

$$V_E(V) = 0.0615 \log I_C(\mu A) + 0.46(V)$$

であり，5°C から 50°C の間で温度変化によるこう配変化はほとんどみられなかった。これにより使用範囲を $I_C = 5 \times 10^{-4}$ (A) $\sim 5 \times 10^{-5}$ (A)， $V_E = 0.625$ (V) ~ 0.56 (V) とした。

(e) メーターゼロ合わせ，フルスケール合わせ回路：入力電圧は $+0.56$ (V) $\sim +0.625$ (V) で出力電圧を $0 \sim 1 \times 10^{-1}$ (V) にするため，入力電圧に -0.56 (V) を加算する回路を付け，Fig. 1 の可変抵抗 VR_1 でメーターのゼロ調整をする。フルスケール合わせは，Fig. 1 の R_{f5} の一部 VR_2 を可変して行なうようにした。

(f) メーター：フルスケール 100 μA ，0.5 級のもので目盛板の目盛を補正して用いた。

* 東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本郷7丁目

Fig. 1 Simple circuit of linear absorbancy spectrophotometer

A₁: NEXUS QFT-2B; A₂~A₅: NEXUS SA-3a; Log. tr.: PHILBRICK PPL-1P

2.2 試作器の入出力特性の測定

電流増幅回路の入力に入力抵抗 10^7 (Ω) を接続し、標準電位差計から、入力電圧 E_i を加えたときの出力 (メーターの指示) 吸光度 A を、 $A=0\sim1$, $1\sim2$ について測定した。結果を Table I に示した。

Table I Determination of character with linear absorbancy spectrophotometer

$A=0\sim1$			$A=1\sim2$		
Input voltage ($\times 10^{-3}$ V)	Readout A	Calculation A	Input voltage ($\times 10^{-3}$ V)	Readout A	Calculation A
100	0.000	0.000	10	1.000	1.000
90	0.046	0.046	9	1.044	1.046
80	0.097	0.097	8	1.098	1.097
70	0.155	0.155	7	1.156	1.155
60	0.222	0.222	6	1.227	1.222
50	0.300	0.301	5	1.302	1.301
40	0.397	0.398	4	1.400	1.398
35	0.452	0.456	3	1.524	1.523
30	0.521	0.523	2	1.700	1.699
25	0.600	0.602	1.7	1.771	1.770
20	0.699	0.699	1.5	1.824	1.824
18	0.745	0.745	1.2	1.922	1.921
15	0.823	0.824	1.0	2.000	2.000
13	0.886	0.886	σ	0.0016	
12	0.922	0.921	$\sigma/\bar{y}$	0.001	
11	0.958	0.959			
10	1.000	1.000			
σ	0.0012				
$\sigma/\bar{y}$	0.002				

2.3 試作器による比色定量

試料として結晶硫酸銅を用い、アンモニア法で銅の比色定量を行なった。その結果を Table II に示した。

各濃度において、1 回ごとにメーターのスケール合わせを行ない 3 回測定した。試料 1 と 2, 3 と 4 は、日を変えて作製したものを用いた。

3 誤差の検討

メーターで指示値を読み、定量測定する際には、種々の誤差に対して、吸光度 A の誤差がどのような関係をもつかが重要な問題となる。吸光度 A 線形表示において、メーターの読み取り誤差、ゼロ合わせ誤差、フルスケール合わせ誤差について考察し、透光度 T 線形表示と比較検討した。さらにメーターの精度および対数変換器前後のノイズによる誤差について考察した。

3.1 読み取り誤差

3.1.1 読み取り誤差の誤差関数³⁾ A 線形表示において、メーターの指示値 E と、吸光度 A との関係は

$$A = a_1 E + b_0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

で示される。ここで E はメーターの読み (0~1), a_1 はメーターのフルスケールにおける係数, b_0 はメーターのゼロにおける定数である。

読み取り誤差 ΔE に対する吸光度 A の誤差 ΔA は

Table II Determination of copper in cupric sulfate solution by ammonia method

$A=0\sim1$							$A=1\sim2$						
Cu concentration ($\times 10^{-2} M$)	Sample 1			Sample 2			Cu concentration ($\times 10^{-2} M$)	Sample 3			Sample 4		
	①	②	③	①	②	③		①	②	③	①	②	③
0.25	0.126	0.128	0.129	0.129	0.130	0.128	2.0	1.047	1.044	1.046	1.047	1.047	1.049
0.5	0.233	0.254	0.253	0.257	0.256	0.255	2.5	1.304	1.305	1.303	1.309	1.309	1.310
1.0	0.514	0.514	0.514	0.519	0.517	0.518	3.0	1.577	1.575	1.576	1.579	1.578	1.578
1.5	0.777	0.778	0.778	0.782	0.783	0.783	3.5	1.836	1.835	1.835	1.838	1.838	1.838

620 m μ , 2M NH₄OH-2M NH₄Cl soln.

$$\Delta A = a_1 \Delta E \quad \dots\dots\dots (2)$$

A の相対誤差は

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{a_1 \Delta E}{a_1 E + b_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ΔE に対する A の相対誤差は

$$\frac{\frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta E}{E}} = \frac{a_1}{a_1 E + b_0} \equiv -F_A \quad \dots\dots\dots (4)$$

F_A を誤差関数とし, a_1 および b_0 に誤差はないとすると

$$-F_A = \frac{a_1}{A} \quad \dots\dots\dots (5)$$

で示される。

Fig. 2 に $a_1 = -1$ とし, $A = 0 \sim 1$ における誤差関数を F_A の実線で示す。

Fig. 2 Error function curves of reading error

$$F_T = \frac{-1}{T \ln T}; \quad F_A = \frac{1}{A}$$

一方, 透光度 T 線形表示における読み取り誤差の誤差関数曲線は Twyman-Lothian 曲線として知られており, 同じく Fig. 2 に $T = 1 \sim 0.1$ までにおける誤差関数を F_T の点線で示した。

3.1.2 A 線形表示と T 線形表示の読み取り誤差の比較 A 線形表示における E 読みの誤差関数 F_A と, T 線形表示における T 読みの誤差関数 F_T とを比較す

るため, F_A の次元は (1/ボルト) であるので, F_T と同じ無次元にするため $1/a_1$ を掛け

$$\frac{-F_A}{a_1} = \frac{1}{A} \equiv F'_A \quad \dots\dots\dots (6)$$

とする。

一方の F_T において, 同じ規格, 条件の線形のメーターを用いると, T 読みの 0.1 は E 読みの 1, 1 は 0 に対応するとすると, $T = -0.9A + 1$ ($0 < A \leq 1$) の関係となる。したがって F_T は

$$F_T = \frac{-1}{T \ln T} = \frac{-0.4343}{(1-0.9A) \log(1-0.9A)} \quad \dots\dots (7)$$

で示される。

その差を求めるにあたって, メーターの読み取り誤差の関係を考慮すると, $\Delta E = 0.9 \Delta T$ であるから, 差は

$$\frac{F_T}{0.9} - F'_A = \frac{-0.4343}{0.9(1-0.9A) \log(1-0.9A)} - \frac{1}{A} > 0$$

($\because 0 < A \leq 1$) $\dots\dots\dots (8)$

となる。

この結果, 同じ規格, 条件のメーターを用いて, E 読みと T 読みの読み取り誤差を比較したとき, $F_T/0.9 > F'_A$ となり, 吸光度 A 線形のほうが透光度 T 線形より読み取り誤差の誤差関数値は小さい。

Fig. 3 に $F_T/0.9$ と F'_A の差を実線で示す。

Fig. 3 Difference curves between two error functions

$$\text{— } F_T/0.9 - F'_A; \quad \text{--- } F_{T0.1}/0.9 - F'_{A0.1}$$

3.2 ゼロ合わせ誤差およびフルスケール合わせ誤差

3.2.1 ゼロ合わせ誤差の誤差関数⁴⁾ E 読みの基本

式 (1) から, ゼロ合わせ誤差を Δb_0 とすると

$$\Delta A = \Delta b_0 \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta b_0}{A} \quad \dots\dots\dots (10)$$

Δb_0 に対する A の相対誤差は

$$\frac{\frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta b_0}{A}} = \frac{1}{A} \equiv F_{A0} \quad \dots\dots\dots (11)$$

となる.

Fig. 4 に $A=0\sim 1$ のときの誤差関数を曲線 F_{A0} で示す.

一方, T 線形におけるゼロ合わせ誤差の誤差関数を Fig. 5 に曲線 F_{T0} で示した.

3.2.2 フルスケール合わせ誤差の誤差関数⁴⁾ E 読みの基本式を変形し

$$A = \frac{b_0}{E_1} E + b_0 \quad (E_1 a_1 = b_0) \quad \dots\dots\dots (12)$$

今, a_1 のみの誤差を考え Δa_1 とすると

$$a_1 + \Delta a_1 = a_1' = \frac{b_0}{E_1 + \Delta E_1} \quad \dots\dots\dots (13)$$

Fig. 4 Error function curves of zero setting error and full scale setting error with linear absorbancy spectrophotometer

$$F_{A0} = \frac{1}{A}; \quad F_{A1} = \frac{1-A}{A}$$

Fig. 5 Error function curves of zero setting error and full scale setting error with linear transmittancy spectrophotometer

$$F_{T0} = \frac{T-1}{T \ln T}; \quad F_{T1} = \frac{-1}{\ln T}$$

$$A' = \frac{b_0}{E_1 + \Delta E_1} E + b_0 \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta A &= A' - A \\ &= \frac{b_0}{E_1} E \left(\frac{E_1}{E_1 + \Delta E_1} - 1 \right) \\ &\simeq -a_1 E \frac{\Delta E_1}{E_1} \quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{-a_1 E \Delta E_1}{A E_1} \quad \dots\dots\dots (16)$$

ΔE_1 に対する A の相対誤差を求め, E を A 表示とする

$$\begin{aligned} \frac{\frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta E_1}{E_1}} &= \frac{-a_1 (A - b_0)}{A (A_1 - b_0)} \equiv F_{A1} \quad \dots\dots\dots (17) \\ &\quad (A_1 \text{ は } E_1 \text{ のときの } A \text{ 値}) \end{aligned}$$

となる.

今, $A=0\sim 1$ を考え, $a_1 = -1$, $b_0 = 1$, $A_1 = 0$ であるので

$$F_{A1} = \frac{1-A}{A} \quad \dots\dots\dots (18)$$

となる.

Fig. 4 にその誤差関数を曲線 F_{A1} で示す.

一方, T 線形におけるフルスケール合わせ誤差の誤差関数を Fig. 5 に曲線 F_{T1} で示した.

3.3 ゼロ合わせ, フルスケール合わせ, 読み取りの各誤差を含めた誤差

3.3.1 全誤差の誤差関数⁹⁾ ゼロ合わせ誤差を読み取り誤差 ΔE と対応させるため, $U\Delta E$ とし, フルスケール合わせ誤差も読み取り誤差と対応させるため, $Z\Delta E$ とし, それぞれ U, Z の係数を考える.

ゼロ合わせ誤差の E 値

$$E \pm \frac{\Delta b_0}{a_1} = E \pm U\Delta E \quad U = \frac{\Delta b_0}{a_1 \Delta E} \dots (19)$$

フルスケール合わせ誤差の E 値

$$E \pm \frac{\Delta E_1}{E_1} E = E \pm EZ\Delta E \quad Z = \frac{\Delta E_1}{E_1 \Delta E} \dots (20)$$

読み取り誤差の E 値 $E \pm \Delta E$

$$\text{全誤差を含めた } E \text{ 値} \quad E \pm \Delta E \sqrt{U^2 + Z^2 E^2 + 1} \dots (21)$$

全誤差の誤差関数は (5) 式に (21) 式の ΔE の係数を掛け

$$\begin{aligned} \frac{\Delta A}{\Delta E} &= \frac{a_1}{A} \sqrt{U^2 + Z^2 E^2 + 1} \\ &= \frac{a_1}{A} \sqrt{U^2 + Z^2 \left(\frac{A - b_0}{a_1} \right)^2 + 1} \equiv -F_{A01} \dots (22) \end{aligned}$$

となる.

$U=Z=1$ とし, $A=0 \sim 1$ を考え, $a_1=-1, b_0=1$ とすると

$$F_{A01} = \frac{\sqrt{A^2 - 2A + 3}}{A} \dots (23)$$

となり, Fig. 6 に実線 F_{A01} で示す.

一方, T 線形における全誤差の誤差関数を, Fig. 6 に, $U=Z=1$ で $T=1 \sim 0.1$ までを点線 F_{T01} で示した.

3.3.2 A 線形表示と T 線形表示の全誤差の比較

3.1.2 における読み取り誤差での操作と同様に, E 読みの誤差関数 (22) 式に $1/a_1$ を掛け, $U=Z=1, A=0 \sim 1$ を考え誤差関数 F'_{A01} を求め

$$F'_{A01} = \frac{\sqrt{A^2 - 2A + 3}}{A} \dots (24)$$

T 読みも $U=Z=1$ とし, 誤差関数 F_{T01} は

$$F_{T01} = -\frac{\sqrt{2T^2 - 2T + 2}}{T \ln T} \quad (0 < T < 1) \dots (25)$$

メーターの規格, 条件が同じとし, $\Delta E = 0.9 \Delta T$ とすると, F_{T01} の T 値が 1 から 0.1 までと, F'_{A01} の A 値

Fig. 6 Total error function curves of three errors

$$F_{T01} = \frac{-\sqrt{2T^2 - 2T + 2}}{T \ln T}; \quad F_{A01} = \frac{\sqrt{A^2 - 2A + 3}}{A}$$

が 0 から 1 までにおいて

$$F_{T01} > F'_{A01}$$

となる.

Fig. 3 に $F_{T01}/0.9$ と F'_{A01} の差を点線で示す.

3.4 吸光度範囲切り替え法における誤差

3.4.1 読み取り誤差の誤差関数⁹⁾ $A=0 \sim 1$ の範囲を $A=1 \sim 2$ などに切り替えたときの誤差は, T 線形表示における示差法の誤差と対比できる.

今, フルスケールに合わせた吸光度 A_1 , 試料液の吸光度 A_2 , メーターの指示 E 値を見かけの吸光度に変換したもの $A_r, A_2/A_1 \equiv \alpha$ とすると

$$A_r = A_1(\alpha - 1) = a_1 E_r + b_0 \dots (26)$$

$$\alpha = \frac{a_1 E_r + b_0}{A_1} + 1 \left(= \frac{A_r + A_1}{A_1} \right) \dots (27)$$

$$\Delta \alpha = \frac{a_1 \Delta E_r}{A_1} \dots (28)$$

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta A_2}{A_2} = \frac{a_1 \Delta E_r}{A_r + A_1} \dots (29)$$

誤差関数は

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{a_1}{A_r + A_1} \equiv -F_{A\alpha} \dots (30)$$

となる。

$A=1\sim 2$ を考え、 $A_1=1$, $a_1=-1$ であるから、 $F_{A\alpha}=1/(A+1)$ となり、Fig. 7 にその誤差関数を実線 $F_{A\alpha}$ で示す。

Fig. 7 Error function curves of reading error with differential method and absorbancy scale change method

$$F_{T\alpha} = \frac{-0.4343}{T(\log T - 1)}; \quad F_{A\alpha} = \frac{1}{A+1}$$

一方、 T 線形における示差法において、参照液の吸光度を 1 としたときの誤差関数を Fig. 7 に $T=1\sim 0.1$ までを点線 $F_{T\alpha}$ で示した。

3.4.2 ゼロ合わせ、フルスケール合わせ、読み取りの各誤差を含めた誤差の誤差関数 3.3.1 と同様に、 U, Z の係数を考え、(30) 式の誤差関数に (21) 式の ΔE の係数を掛け、 E を A で表示すると

$$\frac{\frac{\Delta\alpha}{\alpha}}{\Delta E_r} = \frac{a_1 \sqrt{U^2 + Z^2 \left(\frac{A_r - b_0}{a_1} \right)^2 + 1}}{A_r + A_1} \equiv -F_{A\alpha 01} \quad (31)$$

となる。

$U=Z=1$ とし、 $A_1=1$, $A_r=0\sim 1$ ($a_1=-1$, $b_0=1$) とすると、

$$F_{A\alpha 01} = \frac{\sqrt{A^2 - 2A + 3}}{A+1} \quad (32)$$

となり、Fig. 8 に実線 $F_{A\alpha 01}$ で示す。

一方、 T 線形における示差法において、参照液に用い

Fig. 8 Total error function curves of errors with differential method and absorbancy scale change method

$$F_{T\alpha 01} = \frac{-0.4343\sqrt{2T^2 - 2T + 2}}{T(\log T - 1)};$$

$$F_{A\alpha 01} = \frac{\sqrt{A^2 - 2A + 3}}{A+1}$$

た溶液の吸光度を 1 としたときで、 $U=Z=1$ におけるこれら三つの誤差を含めた誤差関数を $T=1\sim 0.1$ まで Fig. 8 に点線 $F_{T\alpha 01}$ で示した。

3.4.3 A 線形表示と T 線形表示の全誤差の比較

E 読みにおいて、吸光度範囲切り替え法における、ゼロ合わせ、フルスケール合わせ、読み取りの各誤差を含めた誤差関数と、 T 読みにおいて、示差法におけるそれら三つの誤差を含めた誤差関数を比較するために、3.1.2 および 3.3.2 と同様の操作を行なう。 E 読みでのフルスケールの吸光度を 1 としたとき誤差関数 $F'_{A\alpha 01}$ は

$$F'_{A\alpha 01} = \frac{\sqrt{U^2 + Z^2(1-A)^2 + 1}}{A+1} \quad (33)$$

となり、一方 T 読みで参照液に用いた溶液の吸光度を 1 としたときの誤差関数 $F_{T\alpha 01}$ は

$$F_{T\alpha 01} = \frac{-0.4343\sqrt{(U^2 + Z^2)T^2 - 2U^2T + U^2 + 1}}{T(\log T - 1)} \quad (34)$$

メーターの条件、規格は同じで $\Delta E=0.9\Delta T$ としたときの $F_{T\alpha 01}/0.9$ と $F'_{A\alpha 01}$ の差を Fig. 9 に示す。

実線は $U=Z=0$ で、読み取り誤差のみのとき、点線は $U=Z=1$ で全誤差のときの誤差関数の差で、関数が

Fig. 9 Difference curves between two error functions with differential method and absorbancy scale change method

正のときは, $F_{T\alpha 01}/0.9 > F'_{A\alpha 01}$ である.

3.5 入力大きさに依存しない誤差

入力大きさに依存しない誤差として A 線形表示において, メーターのゼロ合わせ誤差 Δb_0 , メーターの精度による誤差 Δb_m , 対数変換器以後のドリフト電圧 Δb_n がある. それらを加算したものを Δb_c とすると, Δb_0 に対応させるため, Δb_m , Δb_n に v, w という係数を考える

$$\Delta b_c = \Delta b_0 \sqrt{1+v^2+w^2} \quad (35)$$

となる. 今, E 読みの基本式 (1) 式から Δb_0 を Δb_c に変えと,

$$\Delta A = \Delta b_c \quad (36)$$

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta b_c}{A} = \frac{\Delta b_0 \sqrt{1+v^2+w^2}}{A} \quad (37)$$

誤差関数は

$$\frac{\frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta b_0}{A}} = \frac{\sqrt{1+v^2+w^2}}{A} \quad (38)$$

となる.

3.6 対数変換器の誤差

対数変換器の特性を

$$E = \alpha \log I + \beta \quad (39)$$

で示したときの, β, α, I に誤差がはいったときの誤差は,

(a) β に誤差がはいったとき

$$\Delta E = \Delta \beta \quad (40)$$

となり, 入力大きさに依存しない誤差である.

(b) α に誤差がはいったとき

$$\Delta E = \Delta \alpha \log I \quad (41)$$

となる. ただし α と β が温度のみの関数であるとき

$$\Delta E = \Delta \alpha \log I + \Delta \beta(\alpha) \quad (42)$$

$$\Delta E = \Delta \alpha(\beta) \log I + \Delta \beta \quad (43)$$

となる.

(c) I に誤差がはいったとき

$$\Delta E = \frac{\alpha \Delta I}{I} \quad (44)$$

となり, ΔI は, 光電管の暗電流, 変換器前のドリフトノイズなどである.

E 読みの基本式 (1) 式の E と (39) 式の E を対応させ, 吸光度 A に対する誤差関数を求めると

$$A = a_1(\alpha \log I + \beta) + b_0 \\ = a_1 \alpha \log I + a_1 \beta + b_0 \quad (45)$$

$$\Delta A = \frac{a_1 \alpha \Delta I}{I} \quad (46)$$

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{a_1 \alpha' \Delta I}{AI} \quad (\alpha' = 0.4343\alpha) \quad (47)$$

誤差関数を求めると

$$\frac{\frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta I}{AI}} = \frac{a_1 \alpha'}{AI} \quad (48)$$

となる. これにより, 入力電流 I が大きいほど誤差は小さくなるので, 対数変換器への入力信号レベルは大きい信号で使ったほうが有利である.

4 実験による誤差関数の測定

4.1 ゼロ合わせ誤差による誤差関数の測定

ゼロ合わせ誤差を測定するため, 試作器のメーター合わせ回路を利用して, Fig. 10 (a) の回路を用いた.

回路式は $E_0 = -(E_{i1} + E_{i2})$ で, E_{i1} に $0 \sim +0.1$ (V) を標準電位差計に加え, E_{i2} に $+0.001$ (V) の誤差電圧を加え E_0 を測定した. E_{i2} はフルスケールに対して 1% の誤差に相当する.

Fig. 10 Simple circuit diagrams for measurement of errors

(a) Zero setting error measurement; (b) Full scale setting error measurement

$$E_0 = 1 - A \quad (49)$$

$$F_{A0} = \frac{\frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta E}{E_{i2}}} = \frac{\frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta A}{A}} \quad (50)$$

の関係から F_{A0} を計算した。

結果を Fig. 11 に○印で示した。実線は F_{A0} の理論誤差関数曲線である。

4.2 フルスケール合わせ誤差による誤差関数の測定

フルスケール合わせ誤差を測定するため、やはり試作器のメーターの合わせ回路を利用して、Fig. 10 (b) の回路を用いた。

回路式 $E_0 = -KE_i$ においてフルスケール電圧 $E_0 = 0.1$ (V) になっているものに 0.09 (V) を加えたときの E_0 を測定した。つまり $K=1$ が $K=0.1/0.09$ になったときの E_0 の誤差電圧を測定した。(49) 式と

$$F_{A1} = \frac{\frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta E}{\Delta E_i}} = \frac{\frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta A}{A}} \quad (51)$$

の関係から F_{A1} を計算した。

結果を Fig. 11 に△印で示した。点線は F_{A1} の理論誤差関数曲線である。

Fig. 11 Zero setting error and full scale setting error with linear absorbancy spectrophotometer

○ F_{A0} ; △ F_{A1}

4.3 試作器による比色定量結果の標準偏差および変動係数と吸光度との関係

2.3 の Table II に示した結果の標準偏差 σ と変動係数 $\sigma/\bar{y}$ を Table III に示した。

Table III Determinations of standard deviation and coefficient of variation

Cu concentration ($\times 10^{-2}M$)	0.25	0.5	1	1.5
$A=0\sim 1$	Sample 1 { $\frac{\sigma}{\sigma/\bar{y}}$			
	0.0015	0.0006	0.0006	0.0006
	0.012	0.002	0.001	0.001
	Sample 2 { $\frac{\sigma}{\sigma/\bar{y}}$			
	0.0010	0.0010	0.0019	0.0011
	0.008	0.004	0.002	0.001
Cu concentration ($\times 10^{-2}M$)	2	2.5	3	3.5
$A=1\sim 2$	Sample 3 { $\frac{\sigma}{\sigma/\bar{y}}$			
	0.0017	0.0010	0.0011	0.0010
	0.002	0.001	0.001	0.0003
	Sample 4 { $\frac{\sigma}{\sigma/\bar{y}}$			
	0.0012	0.0006	0.0006	0.000~
	0.001	0.0004	0.0004	0.000~
$A=0\sim 1$		$A=1\sim 2$		
Sample 1		Sample 2		Sample 3
Sample 2		Sample 3		Sample 4
σ	0.0026	0.0021	0.0034	0.0022
$\sigma/\bar{y}$	0.006	0.005	0.002	0.001

この結果、 $A=0\sim 1$ においても、 $A=1\sim 2$ においても、 A が大きいほど変動係数が小さく、また $A=0\sim 1$ と $A=1\sim 2$ を比較しても $A=1\sim 2$ のほうが変動係数が小さい。

また, E 読みでは, 濃度 C とメーターの読み E (ただしフルスケールは 1.0) とが σ にして $0.0006 \sim 0.0019$ 程度のばらつきの直線であるが, 0.5 級のメーターで読んだので, メーターの精度が 1% (E にして 0.01) であることを考慮すれば, じゅうぶんな直線関係になっている. したがって $A = KC = a_1 E + b_0$ という関係を用いて算出した誤差関数 F_{A01} の曲線と, 実験によって求めた F_{A01} とを比較する意味があることになる.

4.4 試作器による 比色定量結果を用いた 誤差関数の実測

2.3 の Table II の比色結果を基にして, ゼロ合わせ, フルスケール合わせ, 読み取りの各誤差を含めた誤差関数を計算し, 理論誤差関数曲線と対応させた.

Fig. 12 に $A = 0 \sim 1$ における試料 1 の結果を用いて, 誤差関数 $(\Delta A/A)/\Delta E$ を計算した値を○印で示す. 点線は F_{A01} において $U=Z=0$, $U=Z=1$ の理論誤差関数である. この結果 $U=Z=0$ の曲線上にほぼのったことにより, 読み取り誤差に比較して, ゼロ合わせ, フルスケール合わせ誤差はほぼ無視できたものと考えられる.

Fig. 12 Measurement of error function by determination of absorbancy with linear absorbancy spectrophotometer

$$F_{A01} = \frac{\sqrt{Z^2 A^2 - 2Z^2 A + U^2 + Z^2 + 1}}{A}$$

Fig. 13 に $A = 1 \sim 2$ における試料 3 の結果を用いて同じく誤差関数を計算した値を○印で示す. これも同様に読み取り誤差に比較して, ゼロ合わせおよびフルスケール

ール合わせの合わせ誤差がほぼ無視できたものと考えられる.

Fig. 13 Measurement of error function by determination of absorbancy with linear absorbancy spectrophotometer

$$F_{A01} = \frac{\sqrt{Z^2 A^2 - 2Z^2 A + U^2 + Z^2 + 1}}{A + 1}$$

5 結 論

吸光度 A 線形光電比色計における, 各種の誤差に対する吸光度 A の相対誤差の誤差関数を Table IV に示す.

この結果, 吸光度 A 線形においては, A の大きいほど誤差が小さくなる. これらの結果は実験結果においても確認された.

Table IV Error functions in linear absorbancy spectrophotometry

Error function		
Reading error	$1/A$	
Zero setting error	$1/A$	
Full scale setting error	$(1-A)/A$	
Total error	$\sqrt{A^2 - 2A + 3}/A$	($A = 0 \sim 1$)
Absorbancy scale change method		
Reading error	$1/(A + A_1)$	(A_1 : Absorbancy of full scale setting)
Total error	$\sqrt{A^2 - 2A + 3}/(A + A_1)$	($A = 0 \sim 1$)
Precision of meter	$1/A$	
Noise current		
Before log amp.	$1/(AI)$	(I : Input signal current)
After log amp.	$1/A$	

終わりに, 本研究を行なうにあたり, 光電比色計の試作に種々ご便宜をいただいた平間理化研究所 中川元五氏に深く感謝いたします.

(昭和 44 年 4 月, 日本化学会)
(第 22 年会において一部発表)

文 献

- 1) J. J. Ebers, J. L. Moll: *Proc. I. R. E.*, **42**,

- 1761 (1954).
 2) W. L. Paterson : *Rev. Sci. Instr.*, **34**, 1311 (1963).
 3) F. Twyman, G. F. Lothian : *Proc. Phys. Soc. (London)*, **45**, 643 (1933).
 4) L. H. Hamilton : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 123 (1944).
 5) N. T. Gridgeman : *Anal. Chem.*, **24**, 445 (1953).
 6) C. F. Hiskey : *ibid.*, **21**, 1440 (1949).
 7) C. M. Crawford : *ibid.*, **31**, 343 (1959).

☆

Accuracy and precision of an absorbancy-linear spectrophotometer. Takero KYOYA, Tatsuki NAKARAI and Eiji NIKI (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo)

Photometric reading of the conventional spectrophotometer is generally done by a scale calibrated linear in transmittancy : T . We constructed a spectrophotometer having a linear scale in absorbancy : A , and compared its reading error, error by zero setting, error by full scale setting and error with absorbancy scale change with those of usual photometer with transmittancy-linear scale.

Relative errors by an absorbancy-linear spectrophotometer were found to be represented as functions of absorbancy : A , that is, the reading error $1/A$, the error by zero setting also $1/A$, the error by full scale setting $(1-A)/A$ and the reading error by a change of absorbancy scale $1/(A+A_1)$.

This indicated that each error function would decrease in accordance with an increase of absorbancy : A , which was confirmed by the experimental results.

(Received June 24, 1969)

セファロスポリン C の定量

近 藤 尚 志*

(1969 年 6 月 26 日受理)

セファロスポリン C は、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの過塩素酸溶液と沸騰水浴中で加熱すると、黄色のグリオキサール・ビス 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを生成するから、これを萃取し、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド含有のジメチルホルムアミドで溶解すると、 $\lambda_{\max}$ が $615\text{ m}\mu$ にある青色となり、 $2 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-7} \text{ mol/ml}$ の範囲でベールの法則を満足し、定量に利用できる。

本定量法において、グリオキサールの生成部位が、セファロスポリン母核の 6, 7 位の炭素からであるので、セファロスポリン類および、類似構造のペニシリン類の定量にも利用できることがわかった。

1 緒 言

セファロスポリン C (以下 Ceph C と略記) は、Cephalosporium acreonium の培養液から発見された抗菌性物質で、Abraham らによって分離され化学構造が決定され、 β -ラクタム環を持ち、ペニシリンと酷似している。

定量法としては、生物学的定量法のほかは、ヨウ素法¹⁾とヒドロキサム酸法²⁾などのペニシリンの定量法が準用されているが、著者は、安定な新しい定量法を見いだす目的で、Ceph C を酸性で、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (以後 DNPH と略記) と加熱反応させたところ、黄色のグリオキサール・ビス 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (以後 GBDNP と略記) を生成することを見いだしたので、これを萃取し、アルカリ性で、ジメチルホルムアミド (以後 DMF と略記) に溶解し、 $615\text{ m}\mu$ で吸光度を測定することにより、Ceph C を定量

* 藤沢薬品工業株式会社中央研究所：大阪市東淀川区加島町