Osaka University Knowledge Archive

Title	機器分析のための動的分光計測法の開発とその応用に関する研究
Author(s)	岩田, 哲郎
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1613
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

機器分析のための動的分光計測法の開発とその応用に関する研究

昭和58年12月

岩田哲郎

機器分析のための動的分光計測法の開発とその応用に関する研究

昭和58年12月

岩田哲郎

目　　次

緒　　論 …… 1

第一章　高周波再励起パルス動作ホローカソードランプの基礎的研究 …… 4

1.1　緒　　言 …… 4

1.2　原子吸光分析と原子けい光分析 …… 6

1.2.1　原　　理 …… 6

1.2.2　分析線プロフィルに関する考察 …… 7

1.3　ホローカソードランプ駆動回路 …… 10

1.3.1　ホローカソードランプ …… 10

1.3.2　駆動回路 …… 10

1.3.3　RFバーストパルス発生器 …… 12

1.4　アナログ方式サンプリング型時間分解測光装置 …… 13

1.4.1　サンプリング法 …… 13

1.4.2　測光光学系 …… 15

1.5　パルス動作ホローカソードランプの過渡発光特性 …… 15

1.6　高周波再励起パルス動作ホローカソードランプの過渡発光特性 …… 16

1.6.1　RFパルス印加タイミング …… 16

1.6.2　RFパルス幅 …… 17

1.6.3　初期直流パルス電流値 …… 18

1.6.4　RFパルス振幅 …… 19

1.6.5　近接イオン線の過渡発光特性 …… 20

1.7　線幅の拡がりについての評価 …… 22

1.7.1　原子けい光分析による評価 …… 23

1.7.2　原子吸光分析による評価 …… 24

1.8　結　　言 …… 26

第二章　高速パルス動作ホローカソードランプの原子けい光分析への応用（I）
時間分解型二波長原子けい光分析装置の試作 …… 27

2.1　緒　　言 …… 27

2.2　散乱補正の原理 …… 28

2.3　時間分解二波長原子けい光分析装置 …… 30
2.3.1　測光装置 …… 30
2.3.2　高輝度発光線による原子けい光測定 …… 35
2.3.3　散乱補正 …… 36
2.4　光電子増倍管内部ゲート方式を用いる方法 …… 36
2.4.1　光電子増倍管内部ゲート法の概要 …… 37
2.4.2　装　置 …… 37
2.4.3　測定結果 …… 40
2.5　光子計数型時間分解原子けい光分析装置 …… 40
2.5.1　光子計数型測光装置 …… 41
2.5.2　測定結果 …… 45
2.5.3　可逆カウンタ方式による光子計数器 …… 47
2.6　結　言 …… 50

第三章　高速パルス動作ホローカソードランプの原子けい光分析への応用（II）
タングステンフィラメントアトマイザーによる高感度化 …… 51
3.1　緒　言 …… 51
3.2　タングステンフィラメントアトマイザーの試作 …… 52
3.2.1　フレームレスアトマイザー …… 52
3.2.2　タングステンフィラメントアトマイザー …… 52
3.3　装置の概要 …… 53
3.4　分析条件の最適化 …… 55
3.4.1　アルゴン流量 …… 55
3.4.2　タングステンフィラメントアトマイザーの電流－温度特性 …… 56
3.4.3　原子化温度 …… 56
3.4.4　サンプル注入量 …… 57
3.4.5　励起光の高さ …… 57
3.4.6　フィラメント発光の遮光と補正 …… 57
3.4.7　再 現 性 …… 58
3.4.8　原子けい光，原子吸光同時測定 …… 58
3.4.9　散乱の影響について …… 59
3.5　光子計数法によるダイナミックレンジの拡大 …… 59

3.5.1　光子計数法の採用 …… 59
3.5.2　測定結果 …… 60
3.5.3　励起周波数 …… 60
3.6　結　言 …… 62

第四章　光子列同時検出型時間分解測定法 …… 63

第五章　バーニアクロノトロンを用いた多チャンネルナノ秒測光装置 …… 67
5.1　緒　言 …… 67
5.2　多チャンネルバーニアクロノトロン …… 67
5.2.1　バーニアクロノトロン方式遅延一致装置 …… 67
5.2.2　多チャンネルバーニアクロノトロンの動作原理と構成 …… 68
5.3　装置の詳細 …… 70
5.4　装置の性能評価 …… 77
5.4.1　ダイナミックレンジ …… 77
5.4.2　微分直線性 …… 79
5.4.3　けい光減衰波形の測定 …… 79
5.5　結　言 …… 80

第六章　ＥＣＬシフトレジスタを用いた多チャンネルナノ秒測光装置 …… 82
6.1　緒　言 …… 82
6.2　動作原理と構成 …… 82
6.2.1　動作原理 …… 82
6.2.2　装置の構成 …… 83
6.3　装置の詳細 …… 84
6.4　装置の性能評価 …… 89
6.5　結　言 …… 91

第七章　高速光子計数回路評価用疑似フォトンパルス発生器の試作 …… 93
7.1　緒　言 …… 93
7.2　疑似ダブルフォトンパルス発生器 …… 93
7.3　指数分布型ナノ秒パルス発生器 …… 95
7.3.1　動作原理 …… 95

7.3.2　回路の詳細 …… 97
7.3.3　測定結果 …… 99
7.4　結　言 …… 100
第八章　デジタル制御 N_2 レーザー電源の試作 …… 101
8.1　緒　言 …… 101
8.2　N_2 レーザー …… 101
8.3　動作原理と回路 …… 102
8.3.1　動作原理 …… 102
8.3.2　回路の詳細 …… 103
8.4　性能評価 …… 104
8.5　結　言 …… 104
第九章　光子列同時検出法におけるフォトンパイルアップの補正 …… 106
9.1　緒　言 …… 106
9.2　寿命測定における計算機シミュレーション …… 106
9.2.1　シミュレーションの方法 …… 106
9.2.2　シミュレーションの結果 …… 109
9.2.3　波形歪の補正 …… 110
9.3　けい光寿命測定への応用 …… 112
9.4　結　言 …… 114
第十章　高速分光測光法の顕微分光測光への応用 …… 115
10.1　緒　言 …… 115
10.2　落射型けい光顕微鏡 …… 115
10.3　顕微分光測光システム …… 116
10.4　測定結果 …… 119
10.4.1　生物試料のけい光寿命測定 …… 119
10.4.2　けい光寿命自動マッピング …… 120
10.5　結　言 …… 122
総　括 …… 123
参考文献 …… 126
謝　辞 …… 130

緒　　論

分光測定は物質情報を収集するための手法として極めて有効な手段であり，古くから用いられている。しかしながらその測定法のほとんどは物質の過渡的な変化を考慮しないか，あるいは時間的に平均化してしまう，いわゆる静的分光測光法であった。これに対して最近の急激なエレクトロニクスの進歩，高速検出器の開発は，時々刻々と変化する物質の過渡的な情報を，精度並びに再現性良く得ることを可能にした。

静的分光測光法に対してこのような測光法を動的分光測光法，あるいは高速分光測光法と呼んでいる。このような動的分光測定では，分光測定操作が現象の変動に追従する速度で行われなければならず，一般にパルス的な現象が扱われる。その実施方法は，平衡状態にある幾つかの系を瞬間的に混合して反応を開始させるとか，平衡状態にある系に外部からゆさぶりをかけるなど試料に直接パルス的攪乱を与える場合や，光源や受光系をパルス動作させて測光を行う手法を静的な試料に適用する場合など，さまざまである。いずれにしてもスペクトルの強度情報Ｉは，波長λのほかに時間というパラメータｔが追加されて，それらの関数　Ｉ＝ｆ（λ，ｔ）として与えられる。

現在まで数多くの高速測光法が開発されてきており，それらはデータの取得形態によって多岐に分類される。[1] これらの方法は一般に静的分光測光法に対して２つの問題点を有している。一つは光量の低下の問題であり，ＳＮ比の低下をもたらす。もう一つは時間パラメータの追加に伴う膨大な出力データの処理の問題である。後者の問題は最近のコンピュータの進歩により，ほぼ完全に解決されたといって良い。前者の問題に対しては高感度検出器や高輝度光源の開発があるものの，分光光学系の集光効率の低さや試料自身の性質に帰着させられることが多く，基本的には解決されていない。

しかしながら現象が繰り返し再現可能なものであれば，そのような事情は幾分緩和される。それはサンプリング法という高速測光法を用いる場合である。サンプリング法は検出器として光電検出器を用い，繰り返し現われる信号の一部を毎回サンプリングし，その出力を狭帯域の電気系で処理した後，表示記録系へ導くものである。ＳＮ比はサンプリング回数の平方根に比例して改善される。サンプリング法は単発現象には適用できない，信号利用率が非常に低いという欠点を有するにもかかわらず，ＳＮ比，分解時間，精度，そして操作性，経済性といった総合的観点から利用価値は極めて高い。このような理由から，本研究では一貫してこのサンプリング法を採用した。

高速分光測光技術はレーザーによる極超短パルス発生の試みとともに，高速，高精度の方向に拍車がかかり，物性研究には欠かせないものになっている。[2] しかし実用的な機器分析への応用という観点から見直すと，フローサンプルの分析やスパーク光源を用いた発光分析のバックグラウンド

除去といった例はあるものの，その数は多くは見当たらない。

実用分析という立場では，分析機器のコストパーフォーマンスがまず第一に考慮されなければならない。このため測光の高速化，測光感度，精度などが，調和の取れた形でしかも簡単に実現できる手法の開発が要求される。そのような装置の実現の一つの形態として，時間というパラメータをパルステクニックとともに導入し，従来からある静的分光測光法のＳＮ比や選択性をより向上させることが考えられる。あるいは静的分光測光法では得られない過渡的な情報を分析に利用するということが考えられる。もう一つの方向としては，測光の高速化と測光感度の向上という相反する二つの要求を満足する高性能の時間分解測光装置を開発することがある。後者の要求は，現在関心を集めている生物化学の分野で強い。そのような分野で取り扱われる生物試料の発光は，一般に非常に微弱でありかつ短い。試料の変質防止という観点から照射エネルギーに厳しい制限が課せられる場合も多く，測定を困難にしている。このような背景で，筆者は上記二つの方向で高速分光測光法の中でも特にサンプリング法を主体とした分光分析システムの開発と応用に関する研究を，原子，分子の微弱なけい光測定という分野に絞って行った。

本論文は十章から構成されている。このうち第一章から第三章までは，サンプリング型時間分解測光法の分光分析への実際的な応用という点に重点を置き，高周波再励起パルス動作ホローカソードランプの原子けい光分析への応用に関する一連の研究結果について記述する。このうち第一章では，高周波再励起型パルス動作ホローカソードランプの基礎的研究について述べる。原子けい光分析用の高輝度光源を得る目的で，通常原子吸光分析用光源として用いられるホローカソードランプを大電流パルス動作させ，さらに効果的に輝度を増大させるためバースト状高周波を電流パルスに同期重畳させた。また時間分解測光装置を試作してその過渡発光波形を測定し，各ランプに対して最大輝度を得るための最適動作条件を求めた結果について詳述する。ついで原子吸光，原子けい光分析による線幅の評価を行った結果について述べる。

第二章では第一章で得られた基礎的なデータを基に開発した，時間分解型原子けい光分析装置について述べる。ここでは原子けい光分析時に問題となる散乱の補正を目的とした時間分解型二波長測光法を提案する。次に装置を高感度化させる目的で試作した，光電子増倍管内部ゲート型ならびに光子計数型原子けい光分析装置について述べる。

第三章では新しく開発した高感度原子けい光分析装置について述べる。すなわちタングステンフィラメントアトマイザーを試作してそれを光子計数型時間分解測光装置と結合させることにより，新しい原子けい光分析システムを構成した。従来，ホローカソードランプを光源とした原子けい光分析は，ＳＮ比の点で必ずしも満足のゆく結果が得られていなかったが，光源，原子化部，そして信号検出系の改良により，十分精度，再現性の良い原子けい光分析が可能であることが示された。

第四章以後は，光子計数型時間分解測光装置の性能向上に主点を置いて行った研究結果について述べる。この分野では従来単一光子遅延一致法が広く用いられてきたが，その信号利用率は極めて低いものであった。その欠点を克服するため光子列同時検出法に基づく装置を二種類考案試作した。まず第四章において従来の測定法の分類を行う。ついで光子列同時検出法についての説明を行い，それが測定法の中に占める位置を明らかにする。

第五章，第六章は実際に考案試作した装置についての記述を行う。第五章ではバーニアクロノトロンを原型とした高能率マルチチャンネルナノ秒測光装置について述べ，次の第六章でＥＣＬシフトレジスタを用いたマルチチャンネルナノ秒測光装置について述べる。性能評価の結果，いずれも従来の方式と比較して２０倍以上測定能率が向上していることが確認された。

次の第七章，第八章ではこれらのシステムをサポートする周辺回路，装置についての記述を行う。そのうち第七章では高速光子計数回路の性能評価，動作確認のために製作した二種類の疑似フォトンパルス発生器について述べる。次の第八章では試料の励起用光源として使用した N_2 レーザー用デジタル制御型高圧電源について述べる。

第九章では光子列同時検出法におけるフォトンパイルアップについて，計算機シミュレーションを行った結果について述べる。またフォトンパイルアップの補正法を提案し，実際のけい光寿命測定に応用した結果を示す。

第十章では光子列同時検出法の装置を検出部とした顕微分光測光システムを製作し，細胞内のＤＮＡのけい光寿命を測定した結果について述べる。

第一章　高周波再励起パルス動作ホローカソードランプの基礎的研究

1.1　緒　　言

1955年，オーストリアのA.Walshによって提唱された原子吸光分析法[3]は，精度の良さ，取り扱いの簡便さから，現在では一つの確立した機器分析法として，必要欠くべからざるものとなっている。この分析法の発展はホローカソードランプの開発に負うところが大きい。ホローカソードランプは被測定元素の吸収線と同一波長の幅の狭い発光線を有し，近接線が極力抑えられるように設計されている。この光源の出現により，比較的低分散の分光素子を用いてSN比の良い信号検出が可能になった。

一方，1962年から1964年にかけて，Alkemade，Winefordnerらによって原子けい光分析法が提案され微量金属元素分析への可能性が示された。[4] 積分吸光量を測定する原子吸光分析に対し，試料からの発光そのものを測光する原子けい光分析は，原理的にダイナミックレンジが広く，高い感度を有するものと考えられた。また多元素同時分析の可能性も有している。このように原子けい光分析には多くの長所があると考えられたのであるが，原子けい光分析装置単体としての実用化は遅れている。その最大の理由は原子けい光分析に要求される適当な高輝度光源が得られなかったためであるといっても良い。

これまで無電極放電管[5]や高輝度型ホローカソードランプ[6]などをはじめ多くの種類の光源が原子けい光分析用光源として考案試作されてきたが，高輝度，発光の安定性，多くの元素への適用性，そして低価格といったような励起光源に対する一般的な要求を完全に満足するものは，未だ開発されるには至っていない。元素分析の検出限界の点からいえば，最も成功したといえる光源は波長可変色素レーザーである。[7]しかしながら装置が複雑になり，経済的な問題が生じる。さらに紫外域での発振の困難さとか，あるいは発振の不安定性といったような解決すべき問題点も多く残されている。多元素同時分析という点からは，高出力のキセノンランプを用いている報告もあるが，[8]高分解能の分光器を必要とする，散乱光が無視できないなどの問題点もある。特殊なものとしては，高周波誘導プラズマからの高輝度発光線を励起光として用いるという例もあるが，[9] やはり装置の複雑化，価格の問題点は残る。

ところで，その原子吸光分光分析用の光源として用いられているホローカソードランプ（以下HCLと略す）を，大電流パルス点灯させると通常の定格直流電流値のときと比較して，輝度が数十～数百倍に増加することが確められている。[10][11] しかしながらパルス電流値をある程度以上に増大させても，期待したほどの輝度の増加は得られない。この理由は大電流パルスによりホローカ

ソード内に多量の原子蒸気が生成し，それによる自己吸収あるいは自己反転が生じているためと考えられる。

一方，発光輝度を効果的に増大させたものとして村山らの中空電極を用いた高周波放電ランプがあり，通常の直流点灯ＨＣＬの 10～100倍程度の輝度の増大が報告されている。[12] これに対して筆者は，大電流パルス動作させた市販のＨＣＬの発光輝度をさらに効果的に増大させる目的で，電流パルスに大電力高周波（ＲＦ）パルスを同期重畳させた。[13] これは電流パルスによってホローカソード内，およびその前部に多量に生じた原子蒸気を，高周波電場により効率よく励起発光させようというものである。既に報告された例[14] では，Cu－HCL を繰り返し周波数１KHz，パルス幅10μs，パルス電流値最大1.2Ａで大電流パルス点灯し，400 Vp－p，幅10μs，150MHzのＲＦパルスをその直流電流パルスに同期重畳させている。その結果，直流10ｍA 点灯時と比較して，スペクトル線幅の劣化を殆んど受けずに最高数千倍の輝度増加が得られている。しかしながらそこでは直流パルス電流値をはじめとする種々のパラメータの最適化は完全には行われていない。

最適動作条件は，目的分析線の全積分強度およびスペクトル線幅の二つの観点から求める必要がある。既に報告された例では，主に原子吸光分析において高いＳＮ比を得るという目的から，後者の方に重点が置かれている。しかし，原子けい光分光分析用の光源として用いるには，わずかな線幅の拡がりが生じても高い輝度が得られる方が望ましい。

本章ではランプの発光輝度を増大させ原子けい光分析用の光源として使用するという観点から，各パラメータを変化させ最適動作条件を見い出すことを試みた。この目的のため高周波発振器およびランプの駆動回路を設計製作した。いくつかの元素の HCL についての測定を行ったが，ここでは Ni，Cd（いずれも日立製 HLA－Ⅲ型）および Ca－Mg（浜松ホトニクス製L733-202NU）の３本のランプの結果を中心に記述する。測定は主に，ＲＦパルスの注入タイミング，ＲＦパルスの幅，初期パルス電流振幅，ＲＦパルスの電圧振幅が発光強度および過渡発光波形に及ぼす影響について行った。また Ni，Mg の各ＨＣＬに対しては，分析線に近接するイオン線の挙動についての測定も合わせて行った。

線幅の拡がりの評価は，原子けい光，原子吸光測定における検量線の直線性から間接的に行った。また，これらの結果より市販のＨＣＬは原子けい光分析用励起充源として十分実用可能であることがわかった。なお，本章で述べる装置ならびに測定結果は，次の第二章，第三章の実験に応用される。

1.2　原子吸光分光分析[15] と原子けい光分光分析[16]

本論に入る前に原子吸光分光分析および原子けい光分光分析（以下，原子吸光分析，原子けい光分析と略す）について簡単に述べる。

1.2.1　原　　理

分析すべき金属塩溶液を霧状にしてフレーム中に噴霧すると，金属元素は熱解離により原子状となる。*(注) これを原子化と呼んでいるが Maxwell－Boltzman の熱平衡の式によりその大部分は基底状態にある。この金属塩溶液を噴霧したフレームに，その金属塩特有の発光線を有する光源の光を照射すると，その光の一部は基底状態の原子に吸収され，フレーム透過後の光は吸収を受ける。この光量子吸収量を測定するのが原子吸光分析である。吸光量はフレーム中の原子数，つまり分析すべき金属塩濃度に比例するということから定量分析がなされる。

一方励起された原子は，ごく短時間の後にもとの基底状態に励起エネルギーを失って戻る。この失活過程において，吸収したエネルギーを再び光として放出する過程を原子けい光と呼んでいる。この強度が試料濃度に比例するということから，やはり定量分析がなされる。この二つの分析法の基本的な測定方法を Fig. 1－1 に示す。原子吸光分析法では光源からの入射光強度と透過光強度の比を測定するため，光源，アトマイザー，検出器は同一光軸上に配置される。それに対して原子けい光は，この光軸と適当な角度をもつ方向で測定される。

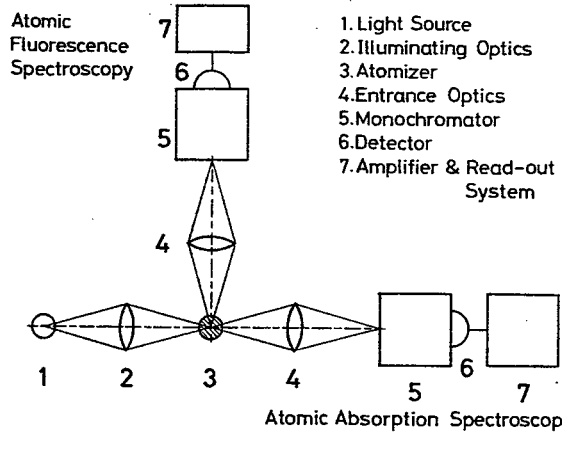


Fig. 1－1　原子吸光，原子けい光分析の基本的な実施方法

---

*(注)　試料の原子化の方法は上述したフレーム法の他にも数多くある。[15]

1.2.2 分析線プロフィルに関する考案

ここでは光源の発光線プロフィルおよび吸光線プロフィルが原子吸光分析，原子けい光分析の感度に及ぼす影響について考察する。

入射光の発光線プロフィルを Io（ν）とおく。ここでνは波数を表わす。この入射光が厚さℓの原子蒸気を透過して光の強度が It（ν）になったとする。原子蒸気による吸光係数を k（ν）とおくと，

$$dI(\nu) = -k(\nu)\, I(\nu)\, dl \tag{1.1}$$

これを透過領域ℓにわたって積分すると

$$\int_{I_o(\nu)}^{I_t(\nu)} \frac{dI(\nu)}{I(\nu)} = -k(\nu) \int_o^l dl \tag{1.2}$$

$$I_t(\nu) = I_o(\nu)\, e^{-k(\nu)l} \tag{1.3}$$

したがって波長νでの吸光量 Ia（ν）は，

$$I_a(\nu) = I_o(\nu) \left\{ 1 - e^{-k(\nu)l} \right\} \tag{1.4}$$

ここで ℓ＝1 としても一般性は失わない。したがって

$$I_a(\nu) = I_o(\nu) \left\{ 1 - e^{-k(\nu)} \right\} \tag{1.5}$$

吸光分析における吸光度 A（ Absorbance ）は，一般に入射光強度と透過光強度の比の常用対数で定義される。

$$A = \log_{10} \frac{\int I_o(\nu) d\nu}{\int I_t(\nu) d\nu} = \log_{10} \frac{\int I_o(\nu) d\nu}{\int I_o(\nu) e^{-k(\nu)} d\nu} \tag{1.6}$$

観測波長域で入射光強度 Io，吸光係数 k が一定とすると（ 1.6 ）式は

$$A = 0.4343\, k \tag{1.7}$$

となる。ただしここで吸光長 ℓ を 1 と置いたこと，低蒸気密度では k が光吸収物質の濃度 C に比例すると考えて良いので（ 1.7 ）式は一般に次のように書ける。

$$A = \varepsilon C l \qquad (\varepsilon：比例係数) \tag{1.8}$$

また，（ 1.6 ）式において光源の発光線の線幅が吸収線の線幅にくらべて非常に狭く，k（ν） が Doppler 幅 Δν のみで決まると仮定すると，次式が古典的理論から導かれる。(17)

$$A = \frac{2}{\Delta\nu} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\, \frac{\pi e^2}{mc^2}\, Nfl \times 0.4343 \tag{1.9}$$

ここで e，m，c，N，f はそれぞれ電子の電荷，電子の質量，光速，単位体積中の吸光にあずかる原子数，振動子強度である。（ 1.8 ）式あるいは（ 1.9 ）式より，吸光度と試料濃度は直接の比

例関係にあることがわかる。特に（ 1.9 ）式では A を測定することにより N の絶対量の分析を行なうことが可能であるように思われる。しかし Io が有限の幅を有すること，k(ν) は Doppler 幅だけによらないこと，またフレームや光源が完全には熱平衡になっていないこと，さらには $\Delta\nu$ や f の測定誤差を考慮すると事実上不可能である。そこであらかじめ既知の原子濃度の標準試料で検量線を作成しておいてから未知試料の分析を行う方法が一般的にとられている。分析感度は検量線の傾き（濃度差に対する吸光度差 $\Delta A/\Delta C$ ）で表現される。（ 1.6 ）式よりこれは発光線プロフィルに対する吸光線プロフィルの形で決定されるといえる。したがって，もう一度（ 1.6 ）式に逆戻り，それらを考慮する。k（ν） は原子吸光分析の観測波長域では一定とは考えられず，一般に次式の Voigt 波形で近似される。[18]

$$k(\nu) = k_0 g(\nu-\nu_0)$$

$$g(\nu) = \frac{\alpha}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp(-y^2)}{\alpha^2+(\nu-y)^2}\,dy \qquad (1.10)$$

α はダンピング定数，ν_0 はピーク振動数，k_0 は最大吸光係数である。ここでは簡単のためさらにこの式を半値幅 $\Delta\nu$ の三角形で近似する。

$$k(\nu) = \begin{cases} k_0\left(1-\dfrac{|\nu-\nu_0|}{\Delta\nu}\right), & |\nu-\nu_0| \leq \Delta\nu \\ 0 & , |\nu-\nu_0| > \Delta\nu \end{cases} \qquad (1.11)$$

次に有限の幅を持つ発光線のプロフィルを幅 $a\Delta\nu$ の矩形で近似する。

$$I_0(\nu) = \begin{cases} I_0, & (p-1)a\Delta\nu \leq \nu-\nu_0 \leq pa\Delta\nu \\ 0, & \text{その他の範囲} \end{cases} \qquad (1.12)$$

ここでパラメータ p（ $0 \leq p \leq 1$ ） は発光線と吸光線の中心周波数の不一致を表わす分割比である。（ 1.11 ），（ 1.12 ）式の意味を Fig．1－2 に示す。

この（ 1.11 ），（ 1.12 ）式を（ 1.6 ）式に代入して

$$A = \log_{10}\frac{ak_0}{e^{-k_0}\left(e^{(1-p)ak_0}+e^{pak_0}-2\right)} \qquad (1.13)$$

A は k_0 と a と p の関数となる。まず両者の中心の不一致を表わすパラメータ p に注目し，吸光度 A が最大となる p を求めると $dA(p)/dp = 0$ より $p = 0.5$ となる。よって Fig. 1－2 より発光線と吸光線の中心波長が一致するとき最大吸光度が得られることが確認された。 以下 $p = 0.5$ とすると（ 1.13 ）式は、

$$A = 0.4343\left\{k_0 - \ln\left(\frac{e^{\frac{1}{2}ak_0}-1}{\frac{ak_0}{2}}\right)\right\} \qquad (1.14)$$

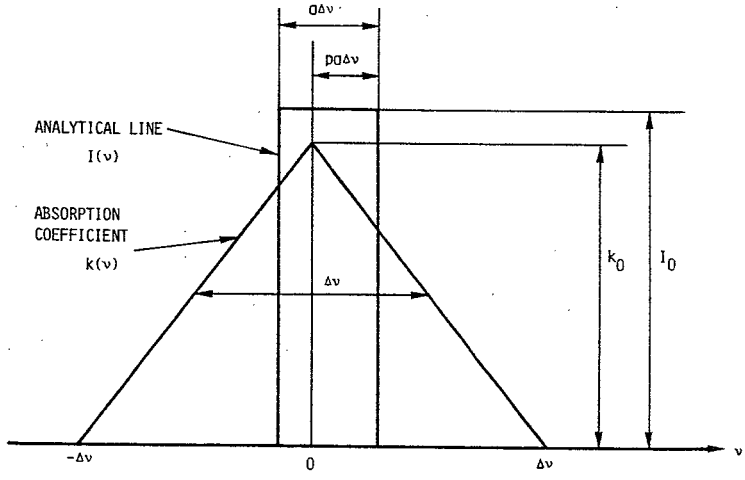


Fig. 1−2　発光線と吸光線のプロフィル

試料濃度は薄く ko は十分小さいとして，この式の二次近似までとると，

$$A = 0.4343\left\{k_0 - \frac{1}{4}ak_0 - \frac{1}{32}(ak_0)^2\right\} \qquad (1.15)$$

この式より光源の発光線の幅 a が零のとき A と ko が比例し（1.7）式と同様な結果が得られることがわかる。しかし a が有限の値を持つときは，ko の増加とともに検量線が湾曲することを（1.15）式は示している。この湾曲は a の値が大きいほど顕著である。以上の考察から光源の線幅が拡がり，かつ吸収線中心波長とのずれが大きくなるほど，湾曲の度合が大きくなることがわかる。

次に原子けい光分析の場合について同様の考察を行う。けい光波長は励起光波長と同一とし，けい光強度 I_F は吸光量に比例するとする。またけい光量子収率 ϕ は波長に依らず一定とする。けい光の再吸収は考慮しない。よって（1.5）式より

$$I_F(\nu) = \beta\phi I_0(\nu)\left\{1 - e^{-k(\nu)}\right\} \qquad (\beta：比例定数) \qquad (1.16)$$

全けい光強度 I_F は，

$$I_F = \int I_F(\nu)\,d\nu = \beta\phi\int I_0(\nu)\left\{1 - e^{-k(\nu)}\right\}d\nu \qquad (1.17)$$

ここで再び Io（ν），k（ν）を（1.11），（1.12）式で近似すると，

$$I_F = \beta\phi I_0\int_{\nu_0-\frac{1}{2}a\Delta\nu}^{\nu_0+\frac{1}{2}a\Delta\nu}\left\{1 - e^{-k_0\left(1-\frac{|\nu-\nu_0|}{\Delta\nu}\right)}\right\}$$

$$= \beta\phi I_0\left\{a + \frac{2}{k_0}e^{-k_0}\left(1 - e^{\frac{1}{2}k_0 a}\right)\right\} \qquad (1.18)$$

$k_0 \ll 1$ として，k_0 について一次の近似までとって次式を得る。

$$I_F = \beta\phi I_0 \Delta\nu a \left(1-\frac{a}{4}\right) k_0 \qquad (1.19)$$

この式で $a\Delta\nu I_0$ は発光線の全強度を表わしている。したがってけい光強度は入射光強度，および試料濃度に直接比例することが示された。線幅の影響について考えると，光源の強度 $a\Delta\nu I_0$ が同じなら a が小さいほどけい光強度が強くなることがわかる。しかし I_0 が一定のときは $a=2$ の場合，つまり，連続光源と等価になるときにけい光強度が最大になることがわかる。以上の考察により，原子けい光分析時には発光線プロフィルの拡がりは原子吸光分析の場合ほど大きな障害とはならないが，それでも強度 I_0 が大きく線幅 a が狭い方がより望ましいという結論が得られた。

1.3 ホローカソードランプ駆動回路

1.3.1 ホローカソードランプ

ホローカソードランプ（HCL）は被測定元素に固有な波長の，極めて幅の狭い発光線を放射する輝線光源であり，特に原子吸光分析用光源として開発された。その構造は通常 Fig. 1－3に示すようなものである。陰極の内面は被測定元素そのもの，あるいはその合金を含有する金属で作られており，陰極物質のスペクトル線を放射する。HCL は低温度光源であり，しかも内部ガス圧が数 torr と低いので，吸収線幅（通常数10 mÅ）に比べて Doppler 拡がり，Lorentz 拡がりも小さい。測定元素のスペクトル線のうち分析線として用いられる輝線は，吸光感度が高く（(1.9)式において振動子強度 f が大きく）しかもその付近に吸収に関与しない線（近接線）が存在しないような共鳴線が一般に選ばれる。

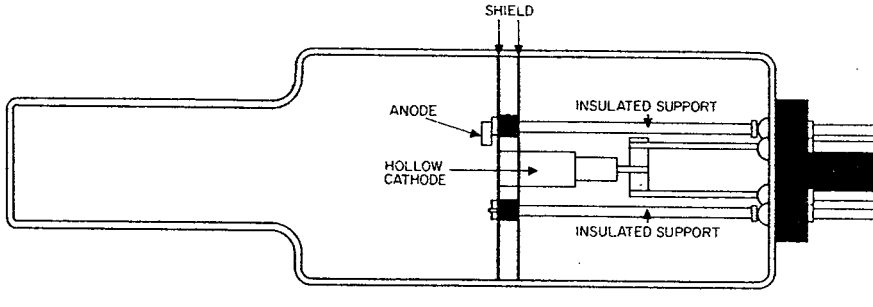


Fig. 1－3　ホローカソードランプの構造

1.3.2 駆動回路

本実験で用いたHCL駆動回路の原理図を Fig. 1－4 に示す。ここで用いた駆動方式は低いデ

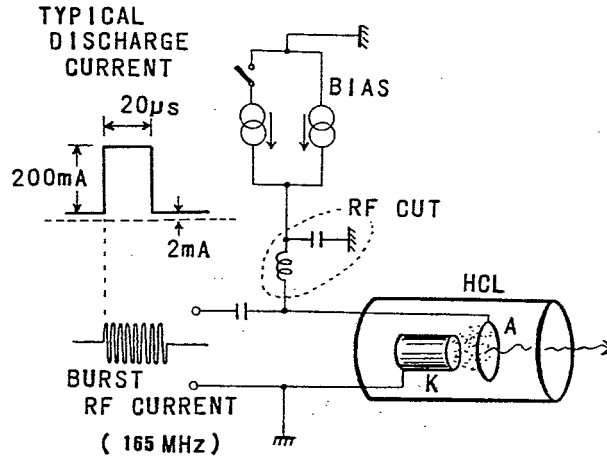


Fig. 1−4　ホローカソードランプ駆動回路の原理図

ューティ比の高速大電流パルスでHCLを瞬間的に放電させ，さらに再励起用高周波（RF：radio frequency）パルスを重畳できるようにしたものである。

実験においては，ランプのターンオンジターを減らし，かつ安定なパルス発光をさせるため2～3 mA の直流バイアス電流を流している。この直流電流は最大 50 mA まで可変であり，これだけで通常の DC モード点灯も可能である。図中の電流スイッチはパルスモード駆動を表わしている。典型的な動作条件は，繰り返し周波数 1 KHz，パルス幅 20 μs，ピーク電流値 200 mA であるが，[11]いずれも任意の値に設定可能であり，パルス幅は 1 μs 間隔で，ピーク電流値は最大 1 A まで連続可変である。全システムのタイミングは，10 MHz の水晶発振器の基準クロックによってコントロールされている。

直流電流パルスによって多量の原子蒸気がホローカソード内に生じた後，再励起用の RF パルスを直流電流パルスに同期させてランプに印加する。RF パルスの電圧振幅は最大 240 Vp−p まで連続可変であり，パルス幅および印加時刻は，各々独立に 1 μs 単位で任意設定可能である。RF パルスの周波数は 165 MHz に固定した。

図中の LC フィルターは、直流電流パルスに対しては低域通過フィルターとして働き，RF パルスに対してはその電流がパルス回路に逆流するのを防いでいる。インダクタンスとキャパシタンスの値を各HCLに対して微調整することにより，最大RF 電力がランプに注入されるようにする。駆動回路の詳細は Fig. 1−5 に示す。

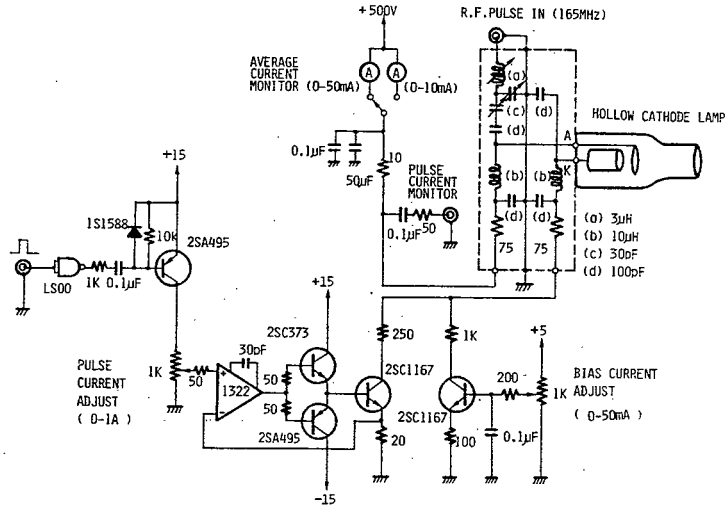


Fig. 1−5　ホローカソードランプ駆動回路

1.3.3　RFバーストパルス発生器

本実験においては高周波発振器は電力源として用いるため，周波数の安定度はそれほど重要ではなく発振電力のみが要求される。したがって回路構成の簡単な 1／4 波長平行伝送線共振型発振器を製作した。その回路を Fig. 1−6 に示す。

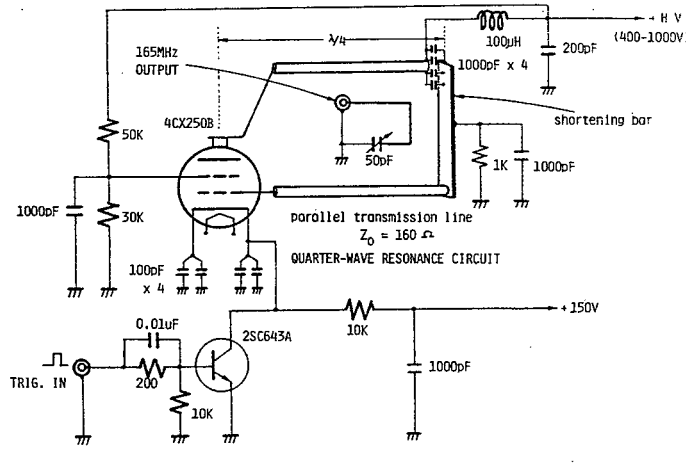


Fig. 1−6　RFバーストパルス発振器

発振周波数は 165 MHz，平行伝送線の特性インピーダンスは 160 Ω とした。 数百WのRF電力を得るため発振器としてはパワービーム管 4 CX 250 B (EIMAC社) を，伝送線には 6 ㎜ φの銅パイプを使用した。 1/4 波長共振回路中に定在波を発生させるため，伝送線の一方はビーム管のプレートに，もう一方はコントロールグリッドに接続し，他端はショートバーによって短絡してある。伝送線の長さが 50 ㎜ と理論値の約 1/10 となっているのは，パワービーム管のコントロールグリッドと他の電極間の浮遊容量が非常に大きいためである。

パルス発振はビーム管のカソード電位を高速パワートランジスタ 2SC643Aでスイッチングさせることにより実行させている。ビーム管のカソード電位がグラウンド電位になったとき発振が開始する。発振の立上り時間を 100 ns 以下に短縮するために，トランジスタは 24 V の電圧パルスでオーバードライブされた。100 pF のコンデンサーは高周波のバイパス用のものであり，165 MHz でのインピーダンスが伝送線のインピーダンスと比較して十分小さくなるようにしてある。

出力回路としては，50 Ω 負荷へ高周波電力を取り出すため，ループ状にした直径 2 ㎜の銅線と同調用可変コンデンサーから成るLC直列共振回路を採用した。RF出力電圧振幅はパワービーム管のプレート電圧を 400 V から 1000 V に変化させることにより，50 Ω 負荷において 60 V p−p から 240 Vp−p の間の任意の値に設定できる。

1.4 アナログ方式サンプリング型時間分解測光装置

HCL の放電は周波数 1 KHz で繰り返されるため，その過渡発光波形の測定には SN 比の優れたサンプリングの手法を用いることができる。HCL の発光の持続時間は数十マイクロ秒と比較的長く，しかもその立ち上がりもそれほど鋭くないため，市販の MOS 型アナログスイッチをサンプリング素子として用いたアナログボックスカー積分器を試作した。

装置の詳細は次章(2.3)節で述べるので，ここでは基本的な測定原理であるサンプリング法についての説明を行うに留める。

1.4.1 サンプリング法[19]

サンプリング法の原理図を Fig. 1−7 に示す。この方式は繰り返して再現される信号波形上の一点を Δt 時間だけサンプルし，その出力を狭帯域信号処理系を介してチャートレコーダー上に記録させる。図に示したように，サンプリング時刻 t_d を光源の発光毎に，t_0，t_1，…… t_n と順次移動させていき，しかもチャートレコーダーの送りがこれと同期されていれば，もとの光源の過

渡的な信号波形が正確に再現される。分光器を挿入して，サンプリング時刻 t_d を信号波形上のある一定の位置に固定した状態で波長走査を行うと，時刻 t_d における時間分解スペクトルが得られる。

高速現象の観測時間分解能はサンプリングゲート幅 Δt そのものである。一回の現象毎に Δt 時間の情報のみを取り出すだけであるため信号利用率は極めて低い。また，単発現象には適用できず分解時間の短縮に伴い SN 比が低下するという欠点もある。しかし信号源とサンプリング操作の間に完全な同期さえ取れていれば，測定系固有の雑音，パルス放電などによる高周波誘導雑音の混入する要素が少なくなり，測定系各部の結合が容易になるなど SN 比の点で微弱光測定には極めて有利である。

Fig. 1－8 にはそのようなサンプリング手法の原理を用いたアナログボックスカー積分器[20][21]の原理図を示す。入力に振幅 Vin のステップ電圧を与えたとすると，出力 Vout は次のようになる。

$$\mathrm{Vout} = \mathrm{Vin}\left\{1-\exp\left(-\frac{t}{\mathrm{RCT}/\Delta\mathrm{T}}\right)\right\} \qquad (1.20)$$

ここで ΔT はサンプリングゲートパルスの幅，T は周期である。したがってみかけ上の時定数 τ は，$\tau = \mathrm{RCT}/\Delta\mathrm{T}$ である。この期間に τ/T 回のサンプリング操作が実行されるので，SN 比は $\sqrt{\tau/\mathrm{T}} = \sqrt{\mathrm{RC}/\Delta\mathrm{T}}$ に比例して改善される。ただし信号と雑音の間には相関がなく，雑音の振幅分布はガウス分布に従うものとする。以上のことから逆に時間走査を行って波形歪なく信号波形を抽出するためには，遅延時間掃引速度 α に注意しなければならないこともわかる。（1.20）式において $\mathrm{Vout} \geq 0.99\,\mathrm{Vin}$ が成立するためには $t \geq \frac{5\,\mathrm{RCT}}{\Delta\mathrm{T}}$ でなければならない。ゲート幅 ΔT 分だけ走査するには t だけの観測時間を要するので，掃引速度 α は次式のようになる。

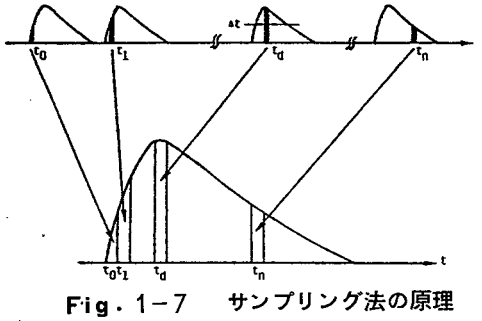


Fig. 1－7　サンプリング法の原理

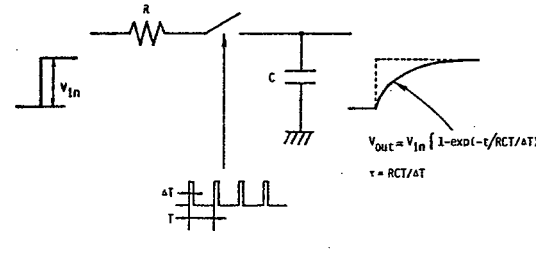


Fig. 1－8　ボックスカー積分器の原理

$$\alpha \leq \frac{\Delta\mathrm{T}}{\mathrm{t}} = \frac{\Delta\mathrm{T}^2}{5\,\mathrm{RCT}} \qquad (\text{delay time/sec}) \qquad (1.21)$$

後に示す過渡発光波形の測定に際してはこの点にも特に留意した。

1.4.2 測光光学系

HCLの発光特性の定量測定のためには，エバート型分光器（回折格子 1200本／mm，ブレーズ波長 3000Å）をスリット幅 15 μm で使用した。これはスペクトルバンド幅 0.25 Åに相当する。使用した光電子増倍管は R 106 U（浜松ホトニクス社製）である。その出力は試作したアナログボックスカー積分器に入力し，チャートレコーダー上に記録させた。

線幅の評価を行うための原子けい光測定時には，ツェルニターナ型分光器（回折格子 600本／mm，ブレーズ波長 3000 Å）をスペクトルバンド幅 20 Å（スリット幅 0.2 mm）で使用した。測定はアナログボックスカー積分器の代わりに，バックグラウンド補償型の2チャンネル光子計数器（第二章（2.5）節で述べる）により実行した。使用したバーナーは，原子吸光分析用予混合式スロットバーナー（日立207型）で，空気－アセチレン（各 4 ℓ/min，1.5 ℓ/min）フレームを使用した。原子けい光信号は光軸に対して直角方向から採光した。用いた光電子増倍管は R 585（浜松ホトニクス社製）である。また原子吸光分析によって線幅の評価を行うときには，分光器，光電子増倍管ともHCLの発光波形の測定時と同一の装置を同じ条件で使用した。

1.5 パルス動作ホローカソードランプの過渡発光特性

HCL を高速大電流パルス点灯させることにより得られる高輝度発光線については，線幅の評価も含めて既に荒木らによって詳細に調べられている。(22)(23)(11) 本研究ではそれらの事実を確認した後に，高周波再励起を試みた。本節では特に，パルス電流値と得られるHCL発光輝度の関係についての測定結果について述べる。

HCLの分析線の発光輝度を I，ランプ電流を i とすると両者の間には次の関係式が一般に成り立つといわれている。(10)

$$I = A\,(i^n + C)$$

ここで A，C は正の定数であり，n はランプの種類，および動作状態によって変化する。実際に各元素のHCLに対してピークパルス電流値を変化させて n の値を測定した結果を表1－1に示す。この結果からある一定のパルス電流値までは n は一定の値を保ち，その電流値を越えると n の値は急に減少することがわかる。この傾向は Cd や Zn のような低融点金属元素の HCL に対して著しい。このことから n の値が低下する原因は自己吸収によるものと考えてよい。自己吸収は大電流パルスによって陰極物質が多量にスパッターされ，それがアノード前方にまで噴出することによって生ずると考えられる。

表１－１　ＨＣＬの分析線の発光輝度をＩ，ピークパルス電流値をｉとしたときのｎのパルス電流依存型。ここでｎは $I = A(i^n + C)$ で与えられる。Ａ，Ｃは正の定数。

$I = A(i^n + C)$

ELEMENT	WAVELENGTH(A)	LAMP	0	100	200	300	400	500
Cd	2288.0	(1)		3.1	1.8	1.0	0.2	
Zn	2138.6	(2)		3.0	2.4	1.7	0.4	
Ni	2320.0	(3)		4.5	2.7		1.7	
Fe	2483.3	(4)		3.5	2.5		1.4	
Cu	3247.5	(4)		3.3	2.2		1.4	
Mg	2852.1	(5)		3.2			2.3	
Ca	4226.7	(5)		3.1	2.2		1.9	
Al	3092.7	(5)		3.2	2.3		1.7	
Ba	5535.5	(6)		3.5	3.2	1.9		

PULSE CURRENT (mA) ⟶

(1) Hitachi HLA-III Cd
(2) 〃 Zn
(3) 〃 Ni
(4) 〃 Fe-Cu-Ni
(5) 〃 Al-Ca-Mg
(6) 〃 Ba

1.6　高周波再励起パルス動作ホローカソードランプの過渡発光特性

前節の結果からＨＣＬを大電流パルス駆動させることによって瞬間的に大きな発光輝度が得られることが確められた。しかしピークパルス電流値をむやみに増しても自己吸収のために期待したほどの輝度の増大は得られない。そこで効果的に輝度を増大させる方法として，高周波（ＲＦ）による再励起を試みた。本節ではそれに関連した一連の測定結果について記述する。

1.6.1　RF パルス印加タイミング

ホローカソード内の原子蒸気は，初期直流パルス遮断後，数百 μs 程度まで存在していることが確認されている。[14] したがってその期間内ならば，再励起用 RF パルスはいつでも印加可能である。ここではまず最初に，最大発光輝度を与える最適 RF パルス印加時刻を決定する目的で，直流電流パルスの立上りに対して RF パルスの印加時刻を遅延させながら過渡発光波形の測定を行った。ＨＣＬは繰り返し周波数 1 KHz，パルス幅 20 μs，ピーク電流値 200 mA でパルス駆動し，印加した RF パルスは幅 20 μs，振幅 180 Vp−p とした。

Cd（I），Ni（I），Mg（I）の各分析線に対して RF パルス印加時刻を変化させたときの過渡発光波形を Fig. 1－9 に示す。図からわかるように，各 RF パルス印加タイミングに対して得られる最大輝度は異なっており，いったん最大輝度に達した後，指数関数的に減衰する。最大輝度が得

られるRFパルスの遅延時間は，Ni および Ca－Mg－HCL では 10 μs であり，Cd－HCL に対しては 30 μs であった。ここで時間軸 0 から始まる小さな過渡波形は，直流電流パルスのみによる発光を表わしている。また，各RFパルス印加タイミングでの過渡発光波形の包絡線は，ホローカソード内の原子蒸気密度の減衰を表わしていると考えられる。この包絡線波形は連続RFを印加した場合に得られた別の実験結果の波形と相似であるが，発光輝度は 1.2～1.5 倍程度大きい。

1.6.2 RFパルス幅

次に各HCLの分析線に対し印加するRFパルス幅を 20～100 μs まで変化させて，その過渡発光特性を測定した。結果を Fig. 1－10 に示す。ここでRF印加時刻（遅延時間）は Fig.

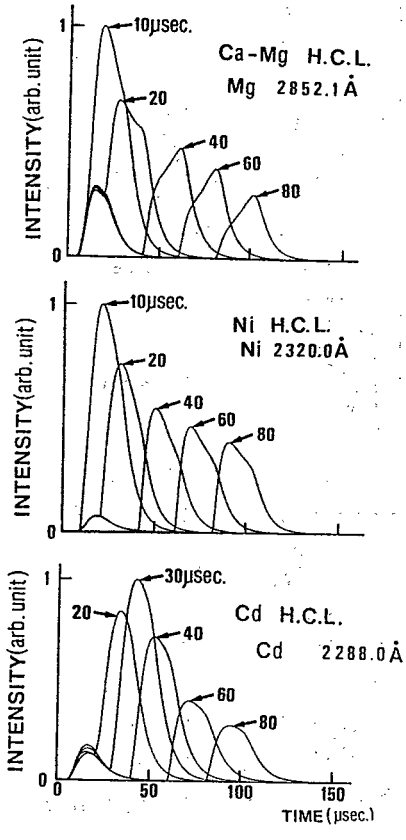


Fig. 1－9　RFパルス印加タイミング

初期直流パルス電流　200 mA
初期直流パルス幅　20 μs
RFパルス幅　20 μs
RFパルス振幅　180 Vp－p

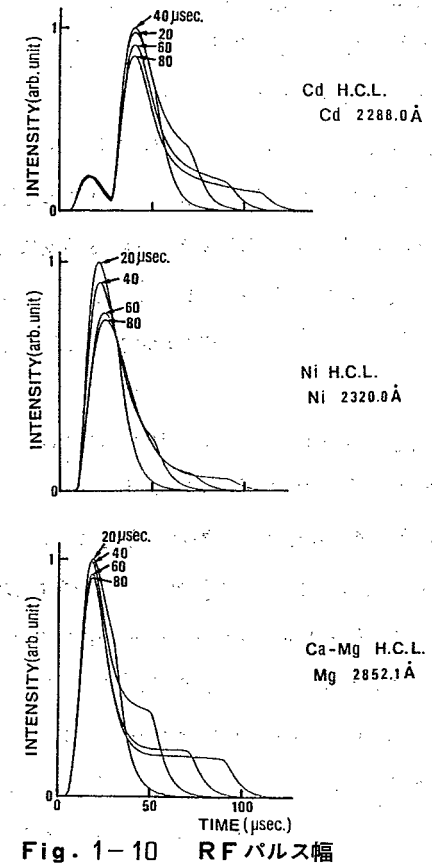


Fig. 1－10　RFパルス幅

初期直流パルス電流　200 mA
初期直流パルス幅　20 μs
RFパルス振幅　180 Vp－p
RFパルス印加時刻はFig. 9において最大発光輝度が得られた位置に固定。

1－9 の過渡発光波形で最大強度が得られる時刻に固定した。初期直流電流パルス幅は 20 μs，ピーク電流値は 200 mA，印加した RF パルスの振幅は 180 Vp－p である。

過渡発光波形の測定結果からわかるように RF パルス幅を拡げた場合，最大強度になる時刻は変化しないものの，得られる輝度は幾分減少する傾向があることがわかる。したがって RF パルスのパルス幅は，HCL 内での消費電力を考慮して 20 μs が適当であると判断された。

1.6.3 初期直流パルス電流値

一般にパルスモードで駆動された HCL の分析線の発光輝度は，駆動電流値が小さいうちは飛躍的に増大し，駆動電流値が大きくなると飽和する傾向がある。これは先に述べたように自己吸収，あるいは自己反転による結果である。したがって RF パルスを印加して再励起を行う場合，初期パルス電流値は得られる輝度に対して重大な影響を与える。またこれは HCL の元素の種類，電極構造などにも大きく依存している。

Fig. 1－11 に各元素の HCL に対して，RF パルスを印加した状態で初期直流パルス電流値をいろいろと変化させた場合の発光強度の変化を示す。ここで RF パルス印加タイミングは前述の測定により発光強度が最大となった位置に固定し，RF パルス幅は 20 μs，振幅は 180 Vp－p とした。Fig. 1－11 には比較のため RF パルスを印加しない場合の結果もあわせて表示した。

Ni と Cd の HCL では，RF 再励起によるピーク輝度は初期パルス電流値の増加とともに増大し，最大値を経て減少していることがわかる。最大発光輝度を与える初期パルス電流値は，Ni－HCL で 0.4 A，Cd－HCL で 0.2 A であった。一方 Mg－HCL に対しては，RF 再励

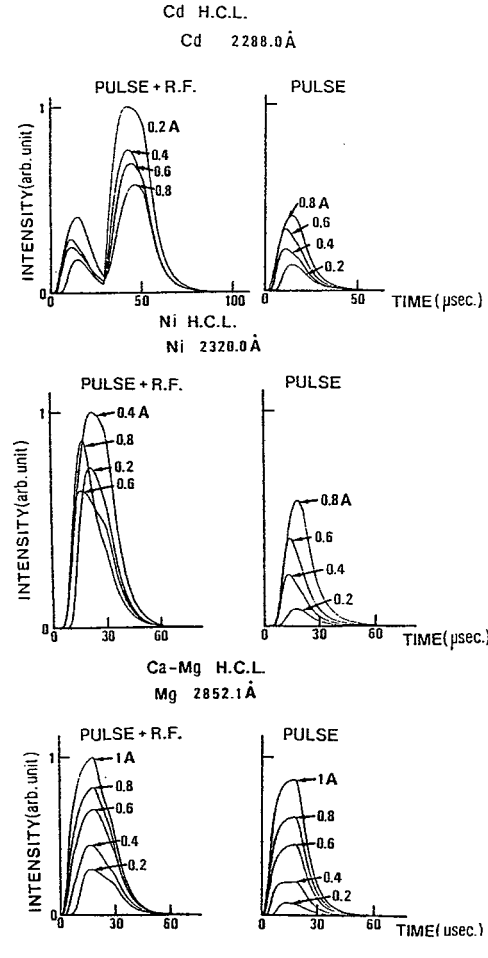
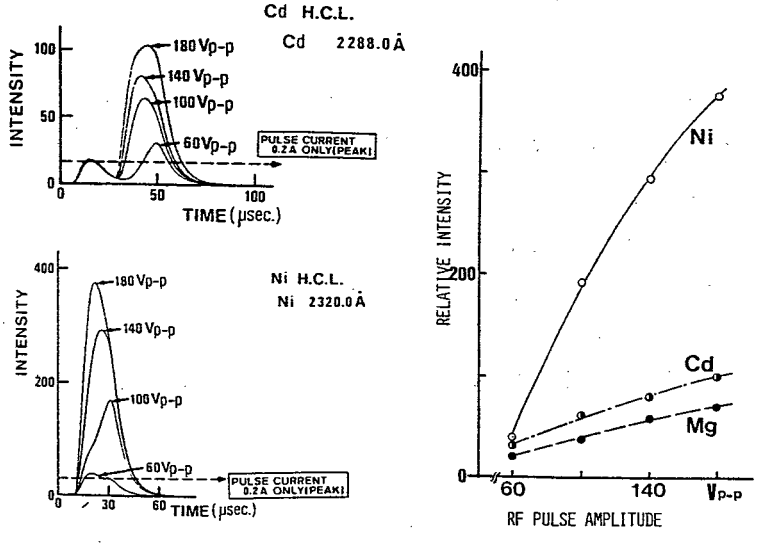


Fig. 1－11 初期直流パルス電流値への依存性
初期直流パルス幅　20 μs
RF パルス幅　20 μs
RF パルス振幅　180 Vp－p
RF パルス印加タイミングは Fig. 1－9 で最大発光輝度が得られる位置に固定。

起による発光輝度は初期パルス電流値の増加とともに増大し，１Ａまでのパルス電流値の変化に対しては最大値を与えていない。これらのことよりＲＦ再励起によって最大の輝度を得るためには，ＲＦ印加タイミングを考慮するとともに，各 HCL に対して最適な初期直流パルス電流値を求める必要があることがわかる。特に Cd，Zn，Na などの低融点金属元素の ＨＣＬ に対しては，この点に注意せねばならない。また Mg のような傾向を示す ＨＣＬ では，発光輝度に関する限り初期直流パルス電流値が大きい方が望ましいが，そのような大電流ではランプの寿命の問題が生じる。したがって平均電流値がランプの直流定格電流値を越えないように設定すべきである。

1.6.4　ＲＦパルス振幅

次に印加するＲＦパルスの振幅を変化させて ホローカソード内に注入される高周波電力を変化させ，そのときの分析線の過渡発光を測定した。測定結果を Fig．1－12 左図に示す。ここで縦軸は直流 10 mA 点灯時の輝度に対する比で表わしている。図の横方向の点線は，200 mA の直流電流パルスのみによる点灯時の輝度レベルを示している。



Fig．1－12　ＲＦパルス振幅

初期直流パルス電流　200 mA

初期直流パルス幅　20 μs

ＲＦパルス幅　20 μs

ＲＦパルス印加時刻はFig．1－9で

最大発光輝度が得られる位置に固定

180 Vp−p の RF パルスを印加することにより，Cd − HCL では直流点灯時の 100 倍，200 mA 直流電流パルス点灯時の 5 倍の輝度の増大が得られている。また Ni − HCL では直流点灯時の 300 倍，パルス点灯時の 12 倍，Mg − HCL ではそれぞれ 70 倍，4 倍であった。Fig. 1 − 12 右図はピーク値と RF パルスの振幅との関係をプロットしたものである。縦軸のスケールは同じく直流 10 mA 点灯時における輝度に対する比である。これより HCL に注入される電力が大きいほど，再励起が効果的に行われていることがわかる。

なお，RF パルスの電力のピーク値は 80 W（50 Ω負荷）程度であるが，実際にそれだけの電力がランプ内に入っているかどうかの確認はここでは行っていない。使用している HCL は市販されている直流点灯用のものであり，より効果的に RF 電力を注入するためには電極構造等を高周波用に設計すべきである。

1.6.5 近接イオン線の過渡発光特性

HCL からの発光線の中には，目的元素の分析線の他に，そのイオン線，カソード含有物質や封入ガスの中性線，イオン線が含まれている。通常，これらの余分な線は測定のダイナミックレンジを悪化させるため，分光器等を用いて除去している。

これに対して荒木らは，HCL を大電流パルス点灯させたときに得られる共鳴線とイオン線の過渡発光波形の違いを積極的に分析に利用し，時間分解型二波長原子吸光分光光度計を開発した。[22][23] そこでは，共鳴線は電流波形と同様な過渡発光特性を示したのに対し，イオン線は共鳴線と比較して立上りが遅く，さらに極めて長いアフターグローを示した。このような過渡変化の違いが RF パルスの印加によってどのような影響を受けるかを十分検討することは，RF 印加 HCL の二波長分光測定への応用を考慮する上で重要である。ここでは Ni − HCL の共鳴線 Ni（I） 2320.0 Å とそれに近接するイオン線 Ni（II） 2316.0 Å，および Mg − HCL の共鳴線 Mg（I）2852.1 Å とそれに近接するイオン線 Mg（II） 2795.5 Å について RF パルスを印加した場合の過渡発光特性を測定した結果について述べる。

Fig. 1 − 13 に RF パルス振幅を変化させながら測定した結果を示す。各ランプとも初期直流電流パルスは 200 mA で，RF パルス印加時刻および RF パルス幅は最適な位置に，つまり最大発光輝度が得られている状態に設定してある。横軸の点線は 200 mA 直流電流パルス点灯時の輝度レベルを示している。

Ni − HCL に対しては，共鳴線，イオン線の両方とも RF パルス印加による輝度の増大が得られている。しかしながら RF パルスの振幅を 60 Vp−p から 180 Vp−p に変化させた場合，共鳴線の輝度増大はイオン線のそれと比べて著しい。これは，この範囲程度の RF パワーでは RF パ

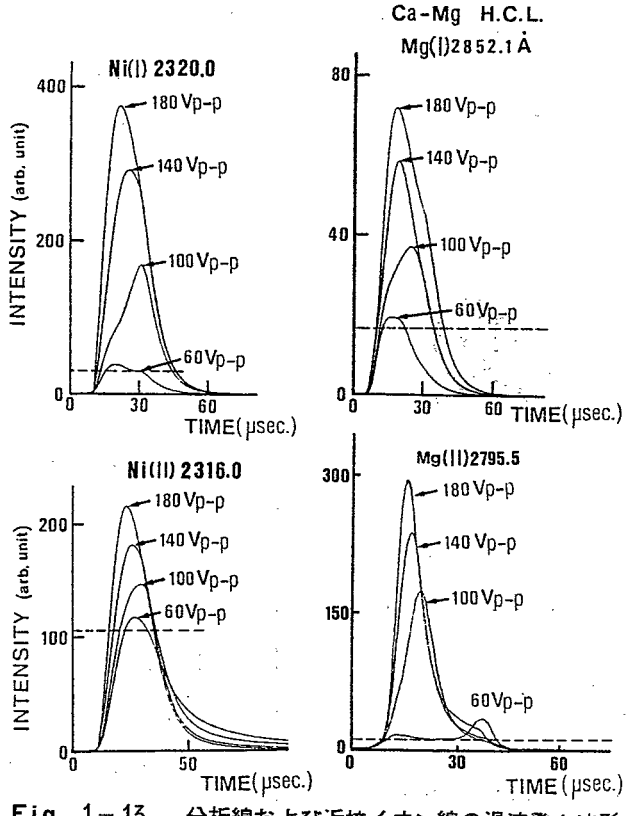


Fig. 1－13　分析線および近接イオン線の過渡発光波形
初期直流パルス電流およびRFパルスのパラメータの設定は，Fig. 1－12と同様

ルスによる再励起が共鳴線に対して選択的に行われていると考えられる。このことをもっと明確に示しているのが Fig. 1－14 である。ここでは RF 再励起の効果を明確にするため RF パルスの印加タイミングを最大輝度が得られている位置からずらし，直流電流パルス終了後 5 μs 経てから印加した場合の結果を示す。（a）は 180 Vp－p，（b）は 60 Vp－p の振幅の RF パルスを印加し，（c）は 200 mA 直流電流パルスのみの場合である。このように Ni イオン線に対しては，180 Vp－p 程度の RF パルスの振幅では，殆んど輝度増大の効果がないことがわかる。

Mg の HCL に対して同様の測定を行った結果が Fig. 1－15 である。この場合は RF パルスによる再励起は共鳴線，イオン線ともに効果的になされている。特に RF パルス振幅を増したときのイオン線の輝度増大が著しい。二本のランプに対して異なる結果が得られたが，これは各元素の HCL の対応する遷移波長，イオン化レベルや電極構造，カソード材料，封入ガス等に依存するものと予想される。この点に関しては，さらに大電力高周波を印加するなどの詳しい検討が必要である。

時間分解型分光分析への応用という観点からみると，振幅 60 Vp−p 程度の比較的小電力印加時にはほとんどのHCLの共鳴線とそれに近接するイオン線に対して明確な分離が可能であり，原子吸光分析におけるバックグラウンド補正，原子けい光分析における散乱補正（この詳細は第二章で述べる）が可能である。また大電力を印加しても適当なサンプリングゲート位置，ゲート幅を選択すれば，その目的は，ある程度達成できると考えられる。

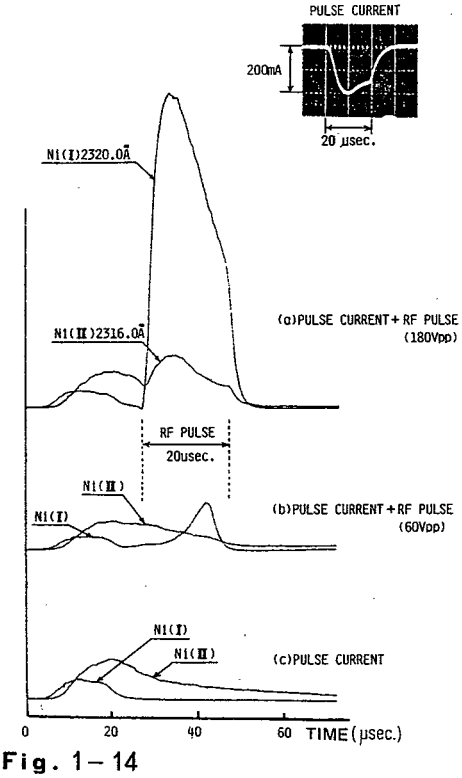


Fig. 1−14

Ni−HCLの分析線Ni(I) 2320.0Åと近接イオン線Ni(II) 2316.0 Åの過渡発光波形の比較

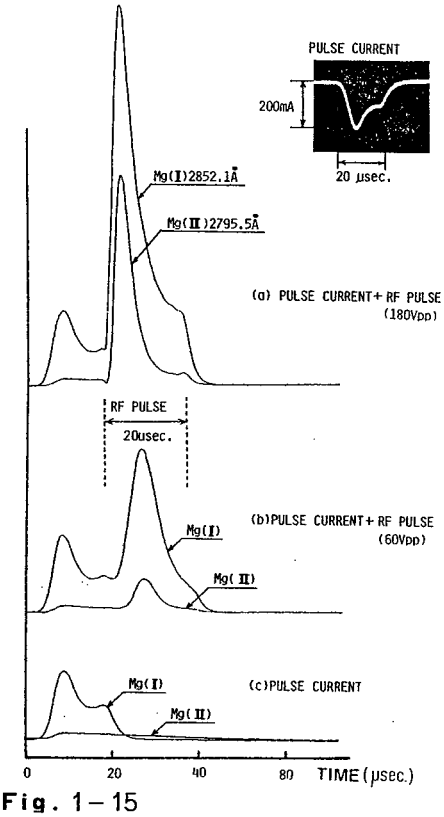


Fig. 1−15

Mg−HCLの分析線Mg(I) 2852.1 Åと近接イオン線Mg(II) 2795.5 Å の過渡発光波形の比較

1.7 線幅の拡がりについての評価

大電流パルス駆動HCLにRFパルスを同期重畳させることにより，原子けい光分析用光源に要求される高輝度が得られることが確認された。ここではもう一つの条件である線幅の拡がりについて検討し，実際に応用を試みた結果について記述する。

（1.2）節で述べたように，原子けい光分析用光源にとって，線幅の拡がりは原子吸光分析の場

合ほど重大な問題とはならないが，それでも効率の良い励起を行うためには線幅の拡がりのない状態が望ましい。本研究では以下に述べるように，線幅の拡がりを，原子けい光分析，原子吸光分析を実行することにより，間接的な方法によって調べた。

1.7.1 原子けい光分析による評価

線幅の拡がりの程度についての知見は，まず実際に原子けい光分析を行い，単位励起光強度当りのけい光強度を算出して得た。

Cd および Ni－HCL に対する結果を Fig. 1－16に示す。（a）はそれぞれのピーク電流値の直流電流パルスでHCLを駆動したときのHCLの発光輝度，およびその状態に幅 20 μs，振幅 180 Vp−p のRFパルスを最適状態で同期重畳させたときのHCL発光輝度である。（b）は（a）の発光輝度レベルのHCL を励起光源として原子けい光を測定したときの信号強度である。ここで用いた試料は原子吸光分析用標準試料溶液（和光純薬社製）を純水で 10 ppm に希釈したものである。測定装置として用いた光子計数器のサンプリングゲート幅は，光源の発光波形のピー

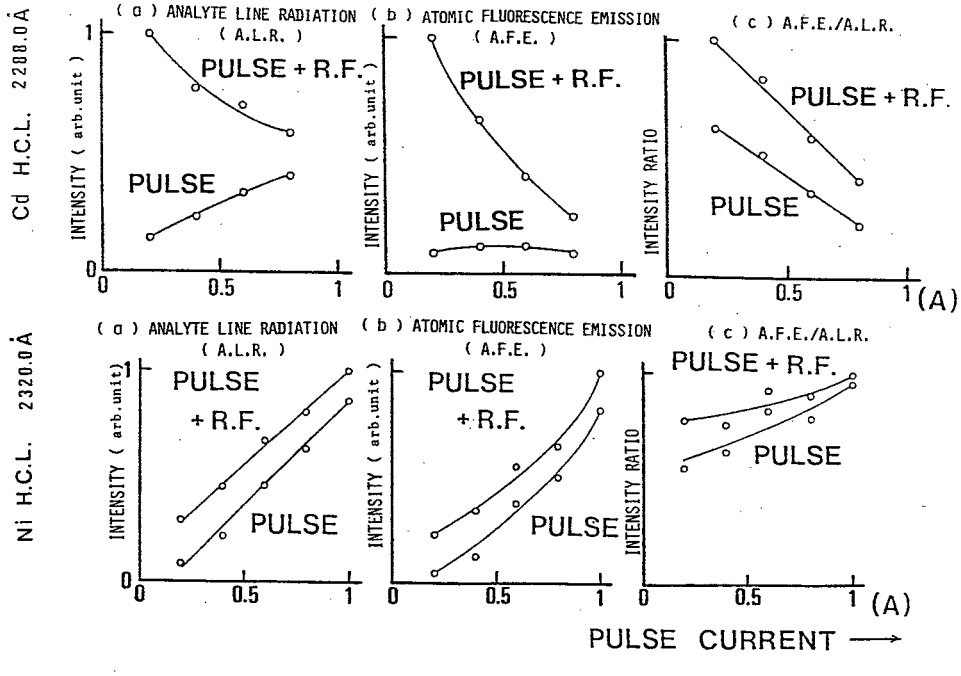


Fig. 1－16　原子けい光分析による線幅の拡がりの評価

（a）　HCLのピーク発光輝度

（b）　10 ppm標準試料分析時の原子けい光強度

（c）　単位励起光強度当たりの原子けい光強度（b）／（a）

ク部をカバーする 10 μs に固定した。（c）は各 HCL のパルス電流値に対して（b）／（a） をプロットしたものであり，各状態における単位励起光強度当りの原子けい光信号強度を示す。

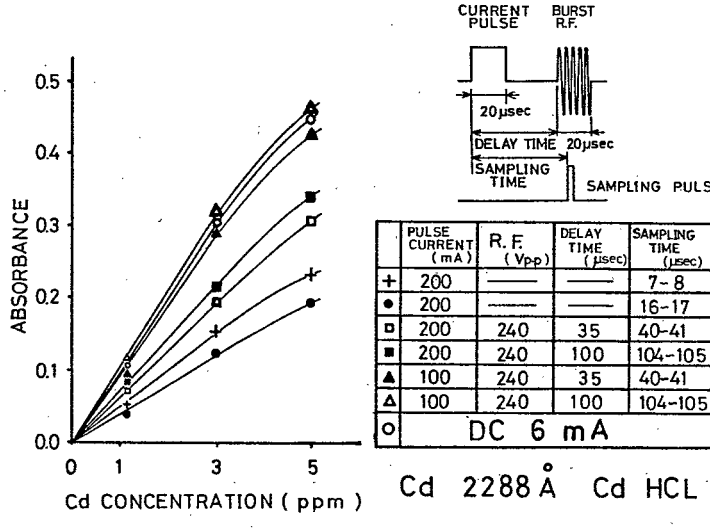
この結果より Cd－HCL に対しては，直流パルス電流値を増しても原子けい光信号強度は増加せず線幅の拡がりが著しいといえる。この状態で RF パルスを印加しても同様な傾向を示し，直流パルス電流値 200 mA で印加するのが最も適当であるといえる。Ni－HCL に対しては，パルス電流値を増加させても，またこれに RF パルスを重畳させても原子けい光信号強度はほぼ光源輝度に比例して増大し，線幅の拡がりは Cd－HCL の場合ほど著しくないといえる。一方（c）図において直流電流パルスの値を同一にして RF パルスを印加した場合としない場合の単位励起光強度当りのけい光信号強度を比べると，前者の方が大きいことから RF パルスの印加により線幅が細くなっていることが推察される。

1.7.2 原子吸光分析による評価

上で述べたことから，RF 再励起 HCL の原子けい光分析用光源としての有効性が確認された。ここでは線幅の拡がりの過渡的な変化の様子を，原子吸光分析で得られる検量線の勾配（感度）から求めた結果について記述する。（1.2）節での考察でも述べたように，発光線のプロフィルが拡がると検量線の勾配は小さくなる。

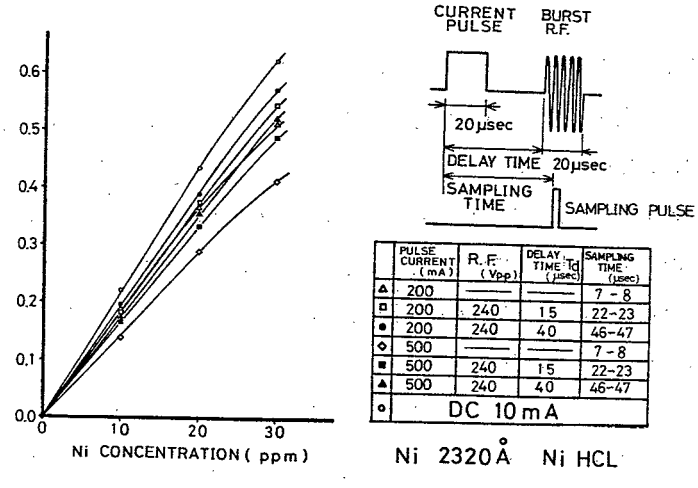
RF パルスを重畳しないパルス点灯のみの場合には，放電開始直後の線幅は直流点灯時とほとんど変わらず，放電終了時刻に最も拡がるということが測定されている。[11] ここでは RF パルスを印加した状態で初期直流パルス電流値，RF 印加タイミングを変えながら，各サンプリング時刻における線幅を調べた。

Fig. 1－17 に Cd，Fig. 1－18 に Ni－HCL についての測定結果を示す。いずれの場合も初期直流パルス電流値を増加させるほど，また直流電流パルスの放電の後部をサンプリングするほど検量線の傾きが小さいことがわかる。RF 再励起部をサンプリングした場合には，初期直流パルス電流値が小さいほど，また RF パルスの印加時刻を遅らせるほど検量線の傾きが大きくなることがわかる。特に初期直流パルス電流値，RF 印加時刻を適当に選べば，通常の直流点灯時の場合よりも良い結果が得られる場合があることを Fig. 1－17 は示している。一般に RF パルスによる発光部をサンプリングした場合は，直流電流パルスのみによる部分よりも線幅は細くなっているといえる。以上のことから RF パルス再励起によって，輝度，線幅ともに良好な光源が得られることが確認された。



	PULSE CURRENT (mA)	R.F. (Vpp)	DELAY TIME (μsec)	SAMPLING TIME (μsec)
+	200	——	——	7-8
●	200	——	——	16-17
□	200	240	35	40-41
■	200	240	100	104-105
▲	100	240	35	40-41
△	100	240	100	104-105
○	DC 6 mA			

Fig. 1－17　原子吸光分析の検量線の傾きによる線幅の拡がりの評価（Cd）



	PULSE CURRENT (mA)	R.F. (Vpp)	DELAY TIME Td (μsec)	SAMPLING TIME (μsec)
△	200	——	——	7-8
□	200	240	15	22-23
●	200	240	40	46-47
◇	500	——	——	7-8
■	500	240	15	22-23
▲	500	240	40	46-47
○	DC 10 mA			

Fig. 1－18　原子吸光分析の検量線の傾きによる線幅の拡がりの評価（Ni）

1.8 結　言

原子けい光分析用の線幅が狭くかつ輝度の高い光源を得る目的で，市販のＨＣＬを大電流パルス駆動させ，さらに再励起用ＲＦパルスを直流電流パルスに同期して重畳させた。そしてRFパルス印加タイミング，ＲＦパルス幅，初期直流パルス電流値，ＲＦパルス振幅などの各パラメータを変えながら過渡発光波形の測定を行い，各ランプに対して最適動作条件を見い出した。

その結果，通常の直流点灯時と比較して数百倍の輝度の増大が確認できた。ここでは Cd，Ni，Mg の元素のＨＣＬについての結果のみを述べたが，その他に Zn，Ca，Fe，Cu，Na，Aℓ，の各元素のＨＣＬについても同様に大幅な輝度の増大を確認している。発振器の最大出力振幅 240 Vp−p のRFパルスを印加した場合は，千倍近くの輝度の増大が得られるランプもあった。しかしながら輝度の増大の程度は元素の種類，電極構造，カソード共存物質，封入ガスの種類および圧力等によって異なり，これらの点の検討が今後必要である。

次に分析線とそれに近接したイオン線の過渡発光特性の比較を行った。その結果，直流電流パルスのみで点灯した場合には分析線とイオン線に対して波形の明確な時間的分離が観測された。しかし最大電圧振幅 240 Vp−p の範囲の再励起用ＲＦパルスを印加した場合には，スペクトル線の種類によって分離される場合とされない場合の両方が存在することが観測された。これは発光線の励起緩和のメカニズムに依存しているものと思われる。この点に関する詳しい研究も課題の一つである。

線幅の電流依存性の大まかな評価は実際に原子けい光分析と原子吸光分析を行うことにより行った。測定結果から，直流電流パルスの値を一定の条件に保つならば，ＲＦパルスを印加することによって線幅の細い共鳴線が得られることがわかった。

以上の実験結果から，市販のＨＣＬでも十分原子けい光分析用光源として使用できることが確認された。ランプの寿命に関しての特別の測定は行っていないが，直流パルス電流値を 200 mA 以下にし，平均電流値がランプの定格直流電流値以下になるような繰り返し周波数で使用する限り，通常の直流点灯時と変わらないようである。

今後の課題は，上で述べたイオン線の過渡発光特性，ランプの寿命の問題を含め，重畳する高周波の最適周波数の検討が必要である。また，パルス点灯用，高周波印加用の専用のＨＣＬの開発も必要であると考えられる。その際，カソード物質あるいは封入ガス中に，分析線とは時間的に異なる過渡発光特性を示し，しかも分析線に近接した波長の発光線を有する元素を混入すれば，時間分解二波長分光分析用ＨＣＬの開発も可能であると思われる。

第二章　高速パルス動作ホローカソードランプの原子けい光分析への応用（I）
時間分解型二波長原子けい光分析装置の試作

2.1 緒　　言

第一章では高速大電流パルスで繰り返し放電させたHCLから得られる分析線やイオン線の過渡的な挙動についての基礎的な測定を行った。その結果直流大電流パルスに再励起用RFパルスを同期重畳させることにより，大幅に輝度が増大することが確認された。本章ではその次の段階として，このRF再励起パルス動作HCLを原子けい光分析用光源として積極的に応用することを試みた結果について述べる。

市販のHCLを原子けい光分析用光源として採用することは，多くの元素への適用性，操作および駆動回路の簡便さ，価格，そして従来の原子吸光分析装置が容易に原子けい光分析装置へ改造できるという点などで利点が多い。そのため市販の原子吸光分析装置に原子けい光分析用の光学系をアタッチメントとして取り付けたり,[24] パルス点灯したHCLを光源とした原子けい光分析装置もいくつか報告されており,[25][26][27] 一部，市販されたものもある。[25] しかしアタッチメント方式のものは原子吸光分析に対して必ずしも優位性が得られず,[24] またパルス点灯方式のものも，パルス駆動の条件，信号処理方式の点で満足のゆくものではなかった。そのため市販されたものもすぐに市場から消え，現在のところ市販品は一部のもの[28] を除けば殆んど出回っていないといってもよい状況である。本章ではこのようなことを考慮して，前章で得られたHCLの高輝度発光線を励起源とし，なおかつそれに適した信号処理回路を製作してパルス動作HCLの原子けい光分析用励起光源としての実用性について言及する。

ところで原子けい光分析時に問題となるのはフレーム中の未解離粒子による励起光の散乱である。その影響を避けるため非共鳴けい光を利用する方法が報告されているが,[24] 多くの場合感度的に共鳴けい光に劣る。本章では，RF再励起パルス動作HCLを用いて原子けい光分析が可能であるということを確認するのに加えて，HCLの分析線とそれに近接する線の過渡発光波形の差を積極的に利用した、時間分解二波長方式による散乱補正法を提案する。この方式の利点は，不純物を多く含んだ試料の分析時にも特別な前処理が不必要になるため分析時間が短縮できるという点にある。また一般の補正法では補正用白色光源を併用する形にせざるを得ないのに較べ，本法では一本のHCLしか使用しないため，面倒な光学系の調整がほとんど不必要という利点もある。

その信号処理の目的のために三種類の時間分解測光装置を設計試作した。それぞれ光電子増倍管

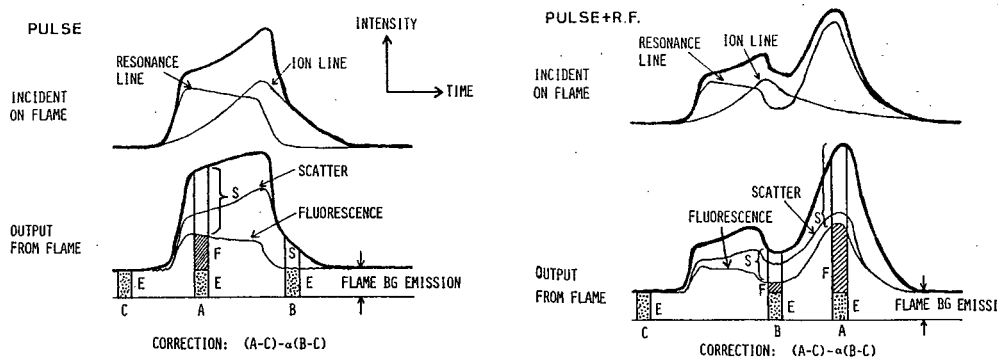
アナログ出力サンプリング型測光装置，光電子増倍管内部ゲート方式を用いた装置，そして光子計数型時間分解測光装置である。

2.2 散乱光補正の原理

原子けい光分析時の散乱の問題は，原子吸光分析におけるバックグラウンド吸収の問題に類似している。それはけい光と散乱光が同一波長にあり，しかも光源と同期しているため，どのような分散素子を用いても，また変調光源を使用したりダブルボックスカー積分器を用いたとしても除去できない点にある。そのため原子吸光の分野では，その原因となる物質をなくすための努力が，フレーム中の化学反応過程の研究や燃料ガスの組成を研究するなど化学的な面から，あるいはネブライザーやバーナーを改良するなど物理的な方法の両面から今なお精力的になされている。

信号処理の段階で，近似的に補正する方法としては，1951年 B. Chance によって開発された二波長法[30] が広く用いられている。その原理は分析線から数十Å離れた波長における吸光度が分析線の波長におけるバックグラウンド吸収に等しいと仮定して，目的元素の吸光度から差し引いて補正を行うものであり，原子吸光の分野では連続光源である重水素ランプが補正用光源として一般に用いられている。この二波長法の最大の欠点は分析用と補正用の二本の光源を必要とする点である。二本の光源のマッチング並びに光学系の調整にはかなりの困難をきたす。そのためゼーマン効果を利用する方式や[31]，最近ではHCLを大電流パルス点灯させたときのスペクトル線幅の拡がりを利用したS－H方式と呼ばれるバックグラウンド吸収補正法に基づく装置が市販されている。[32] これに対して荒木らは時間分解型二波長原子吸光分析装置を報告している。[23] 筆者は同様の補正原理を原子けい光分析の散乱補正に応用した。

Fig. 2－1 に散乱補正の原理図を示す。左図は初期直流電流パルスのみによるHCLからの分



左図　パルス点灯時　　右図　RFパルス印加時

Fig. 2－1　散乱補正の原理図

析線と近接イオン線の過渡発光波形を模式的に描いたものである。分析線の波形は放電電流波形と同じく速く立上り，すみやかに減衰する。これに対してイオン線は立上りが遅く長いアフターグローを示す。フレーム中に入射する光はこれらを合成したものである。したがってフレーム中に試料が噴霧されていた場合，フレームからの発光は次の三種類から成っている。すなわち分析線による原子けい光信号，分析線およびイオン線による散乱，そしてフレームからの直流バックグラウンドノイズである。したがってモノクロメーターのスリット幅を分析線と近接イオン線が通過できるように十分広く開けておき，光電子増倍管からの出力信号を図に示したようなサンプリングゲートA，B，Cのタイミングで，それぞれに対応した3チャンネルのボックスカー積分器に振り分ければ，ボックスカー積分器Aには分析線による原子けい光信号，サンプリング点Aの分析線およびイオン線の強度和に比例した散乱，そしてフレームバックグラウンド発光が積算される。ボックスカー積分器Bには，サンプリング点Bのイオン線のみの強度に比例した散乱（この時刻には分析線はすでに減衰しているので）およびフレームバックグラウンド発光が，ボックスカー積分器Cにはフレームバックグラウンド発光のみがそれぞれ積算される。図のサンプリング点A，B，Cでのフレーム発光が等しく光散乱に波長依存性がないと仮定すれば，

$$F=(A-C)-\alpha(B-C) \qquad (2.1)$$

の演算を電気的に行うことにより，原子けい光強度のみに比例した信号が得られる。ここで，A，B，Cは各積分器の出力であり，Fは原子けい光信号強度を表わす。αはサンプリングのA点とB点での，全光源発光輝度の違いによって生ずる散乱強度の違いを補正する係数であり，空試料の分析で $F=0$ となるようにして電気的に決定できる。

この補正法は，（i）同一光源から分析線とイオン線を時間的に分離しているので従来の単光束の装置がそのまま使用できる。（ii）一本の光源のみを使用するので機械的なチョッパーなどは不要であり，かつそれに伴う光軸合わせの手間も不用である。（iii）特別な試料の前処理が不要となり懸濁溶液もそのまま分析できる。などの利点を有する。一方，問題点としては，（i）分析線の近くに適切な非吸収線が存在しなくてはならない。（ii）そのような適切な線が存在しても分析線との強度比が大幅に異なると（2.1）式の α の決定に誤差が混入しやすくなりSN比の低下をもたらす。といった点がある。（i）の問題に対しては，ほとんどの元素のHCLの分析線の近くに適当なイオン線あるいは封入ガスの線が存在していることが確認されている。[23]しかしながら，（ii）の問題に対しては必ずしも十分な解決がなされているわけではなく，第一章の結言で述べたような（i）（ii）の問題を同時に解決するような新しいHCLの開発が必要である。

2.3　時間分解二波長原子けい光分析装置

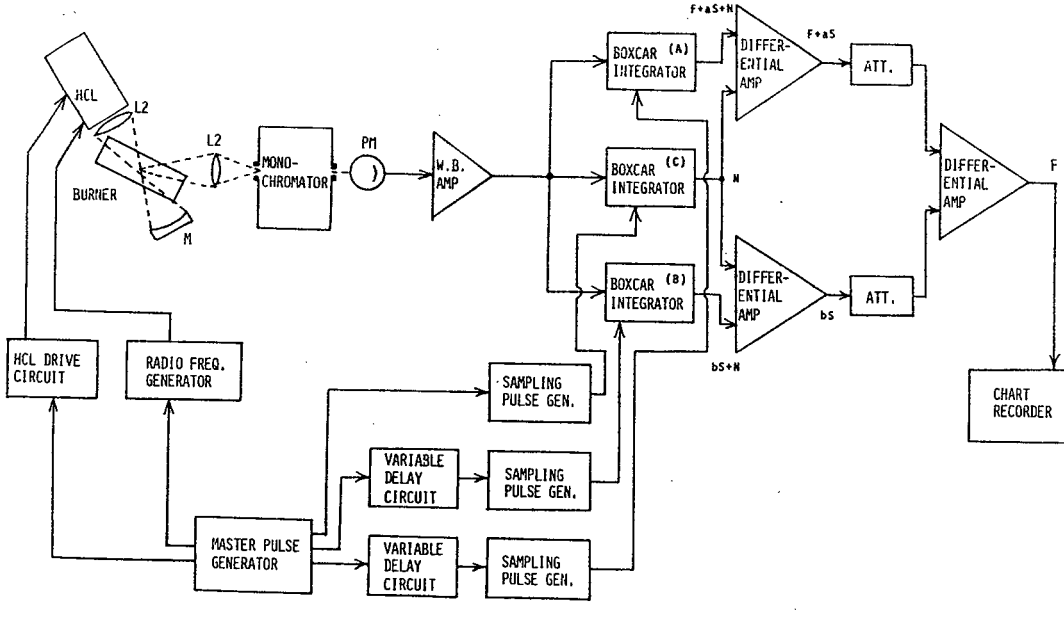
前節で述べた散乱補正の機能を備えた時間分解型二波長原子けい光分析装置を三種類試作した。そのうち本節では光電子増倍管のアナログ出力をサンプリングする方式の装置について記述する。この装置は第一章で述べたＨＣＬの過渡発光特性の測定に用いたものと同一である。

2.3.1　測光装置

Ａ．システムの概要

Fig．2－2 に装置のブロック図，Fig．2－3 にサンプリングパルスのタイミング図を示す。装置は，ＨＣＬ駆動回路，タイミングコントロール部，３チャンネルボックスカー積分器で構成される信号処理部，そして光学系で構成されている。このうちＨＣＬ駆動回路については第一章で述べたので説明は省略する。

各部の動作を以下簡単に述べる。ＨＣＬは主パルス発振器に同期して大電流パルス点灯される。このときＨＣＬからの分析線と近接イオン線の二つには過渡発光波形に時間的な差が生じる。したがって Fig．2－3 のタイミング図に示すような３種類のサンプリングゲートパルスを用意すれば，前節で述べた原理により散乱補正のされたけい光信号が得られる。そのようなサンプリングパルスを作成するため，主パルス発生器の出力は２つの固定遅延回路に送られる。そこで適当な遅延とパルス幅を有するサンプリングパルスＡ，Ｂが作成される。また主パルス発生器の立下りに同期して



Fig．2－2　アナログ方式時間分解二波長原子けい光分析装置のブロック図

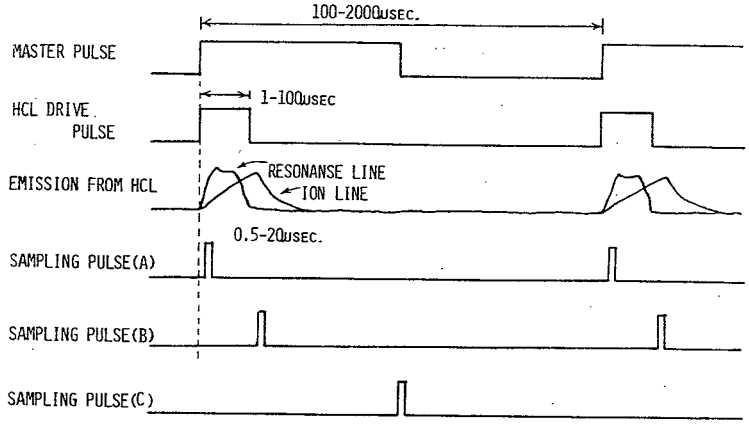


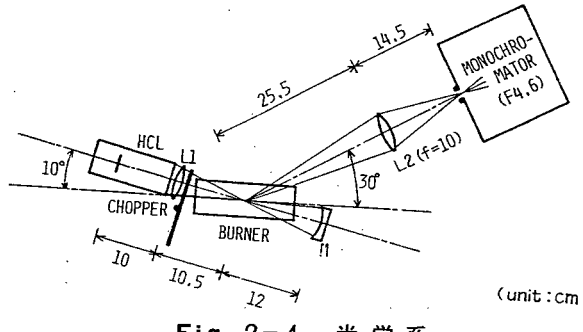
Fig. 2−3　サンプリングパルスのタイミング図

サンプリングパルスCが作成される。それらはボックスカー積分器A，B，Cのゲートパルスとして用いられる。信号処理部では，それらの出力に対して電気的な補正演算を行う。必要ならばRFパルスを直流電流パルスに重畳させてHCLの輝度増大を施すこともできる。ただしその場合にはサンプリングパルスA，Bは別の適当な位置に移動させる。ここでもしサンプリングパルスAとCのみを使用するならば，フレームバックグラウンド発光の補正のみを目的とした2チャンネル原子けい光測光装置となる。（次章ではこの装置をこのモードで使用する。）実験ではHCLの駆動パルス幅を 20 μs に固定したことから，サンプリングゲートパルス幅は 10 μs に固定した。

主パルス一回の発生毎に，遅延回路Aからのサンプリングパルスの位相をHCL駆動パルスに対してある一定の割合で遅らせていけばHCLの過渡発光波形が記録できる。第一章で述べたHCLの過渡発光波形は，本装置をそのようなモードで動作させることによって測定した。

B．光 学 系

光学系を Fig．2−4 に示す。けい光側の分光器には，逆線分散度 10 nm／mm のツェルニターナ型分光器（回折格子 600本／mm，ブレーズ波長 3000 Å）をスリット幅 0.2 mm で使用した。したがってスペクトルバンド幅は 20 Å である。これは分析線，近接イオン線を取り入れるのに十分広い。分光器のスリットの高さ方向は，信号の集光量を増すために，フレーム中を通る励起光と平行になるように配置した。使用したバーナー，光電子増倍管は第一章で述べたものと同一のものである。



Fig．2−4　光 学 系

C．回路の詳細

Fig．2－5 に主パルス発生器，Fig．2－6 に時間遅延回路，Fig．2－7 に参照電圧発生回路，Fig．2－8 に信号処理部の回路図を示す。また表2－1には本装置の性能をまとめた結果を示す。

主パルス発生器はデューティ比50％の基準クロックを0.5 KHzから10 KHz までの5段階で発生する。同時にそのクロックの立上りに同期して 1 μs から 100 μs までの6種類のパルス幅を有するHCL駆動用パルスを作成する。また外部トリガモードを使用することにより任意のタイミングで装置を動作させられる。

時間遅延回路は可変および固定の2つのモードがあり外部スイッチで切換え可能である。本装置はその遅延回路を2系統有している。2つのモードの回路方式，ならびに動作原理は同じである。時間遅延は次のようにして得られる。まず主パルスによってブートストラップ回路を駆動し直線性の優れた鋸歯状波を発生させる。この出力を電圧コンパレーター（μA 710)の非反転入力端子に入力する。一方，反転入力端子にあらかじめ決められた参照電圧を入力する。このようにすると，鋸歯状波の電圧レベルが参照電圧より高くなった時点で，コンパレータ出力からパルスが発生する。したがって主パルスの立上りからコンパレータ出力にパルスが現われるまでの遅延時間は参照電圧のレベルに比例する。固定時間遅延はこの参照電圧を 10 回転型マルチダイアルポテンショメータによって与えている。鋸歯状波の傾きを変化させることにより最大遅延時間が変えられる。本装置では 1 μs，3 μs，30 μs，100 μs，300 μs の中から選択できる。ここで参照電圧に比例した電圧をXYレコーダのX軸に入力すればX軸が遅延時間に相当することになる。従って参照電

表2－1　測光装置の性能

Operation Frequency	internal mode 0.5,1,2,5,10 KHz external mode
Light Source Trig. Channel pulse width	1,5,10,20,50,100 μs
Signal Sampling Channel Fixed Time Delay scanning delay range	1,3,10,30,100,300 μs
Variable Time Delay scanning delay range (Fix.or Variable)	1,3,10,30,100,300 μs
auto scanning time	0.5,1,2,5,10,20 min.
Level	TTL level
Time Delay Signal Output	0-5 V
Operation Mode	transient waveform measurement (time delay : auto-scanning) time resolved spectral measurement (time delay : manual)

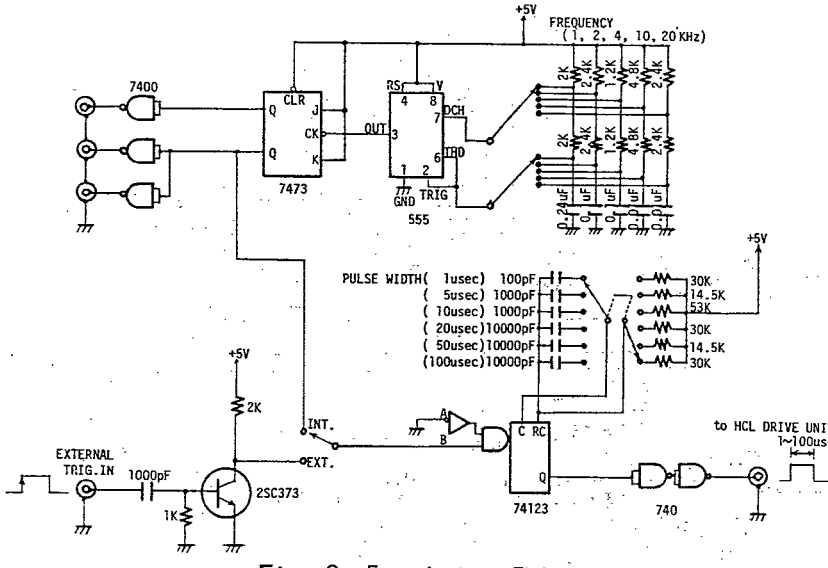


Fig. 2−5　主パルス発生器

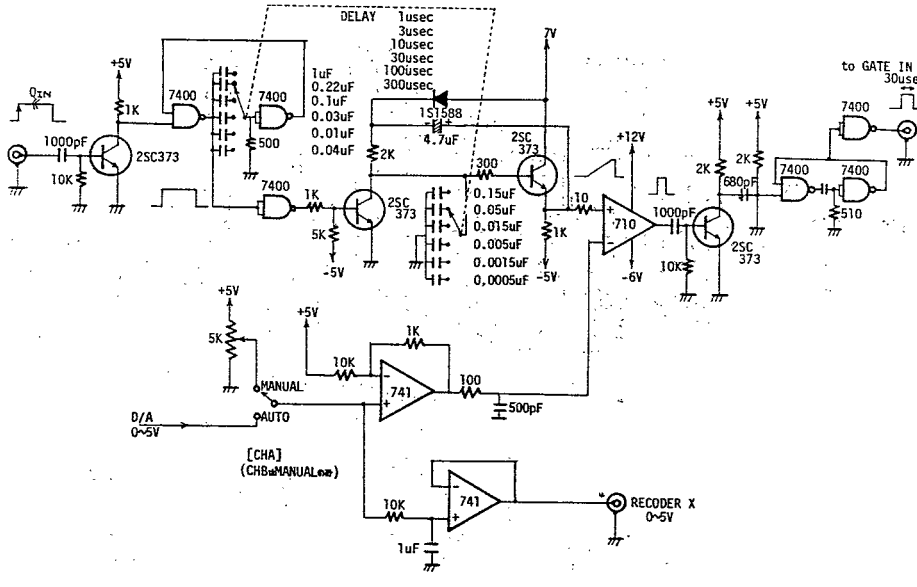


Fig. 2−6　時間遅延回路

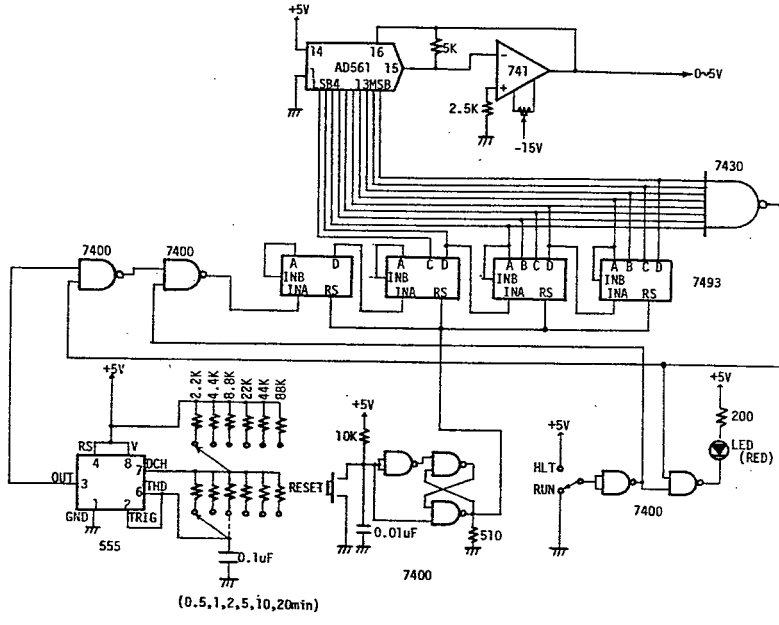


Fig. 2−7　参照電圧発生回路

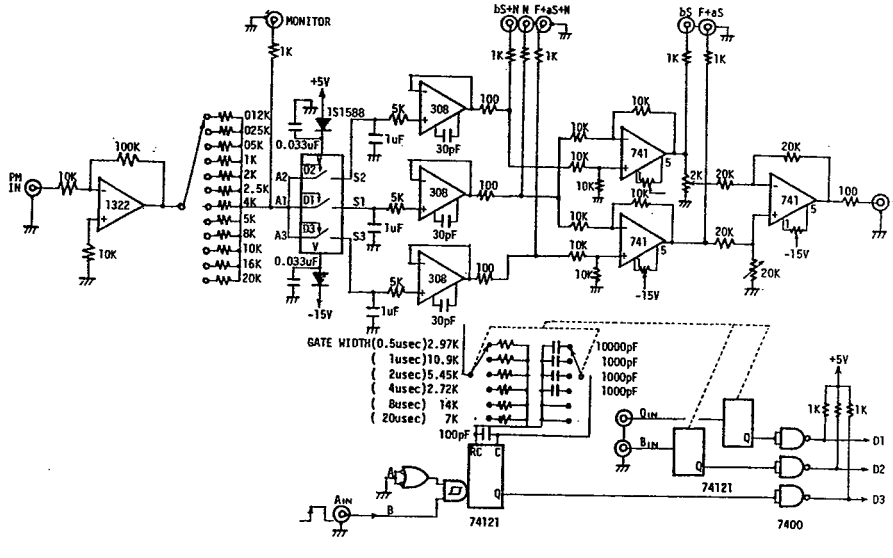


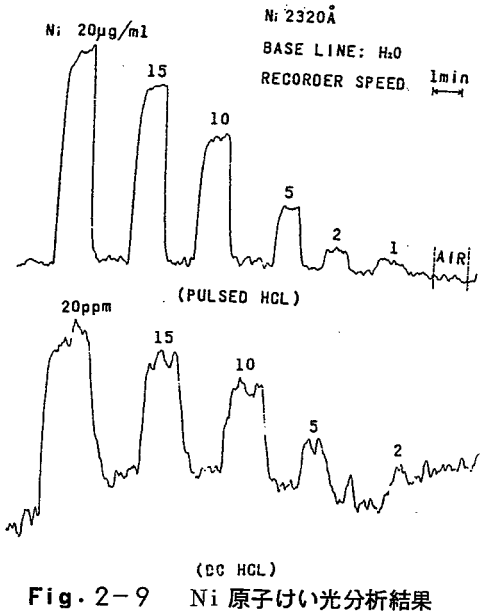
Fig. 2−8　信号処理回路

圧を主パルスの発振に同期させて増加させていくと，上で述べた固定遅延は一定の割合で増加していき，ＸＹレコーダ上には繰り返し現象の過渡波形が記録されることになる。可変時間遅延とはそのような動作モードのことをいう。一定の割合で増加していく参照電圧はパルス発生器と１０ビットＤＡ変換器（ＡＤ５６１）によって作成している。電圧増加率はパルス発生器の周波数を変化させることによって可変であり，最大可変遅延時間域を最小３０秒から最大２０分までの掃引時間で遅延させることができる。

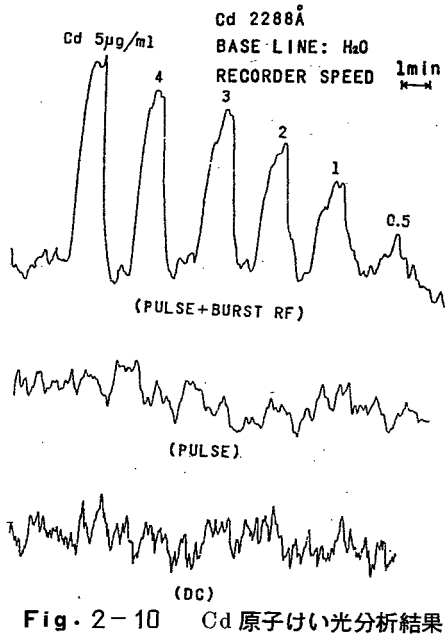
信号処理部は既に述べたように，３チャンネルのボックスカー積分器と補正演算用の差動増幅器から成っている。光電子増倍管からのアナログ出力は広帯域アンプ（テレダイン社 1322）によって増幅され，アナログスイッチ（ＡＤ 7510）によって構成される３チャンネルのボックスカー積分機に振り分けられる。ここでサンプリングパルス幅は 0.5 μs から 20 μs の間で６段階の中から選択できる。また積分回路の抵抗値を１２段階に可変としたので過渡入力信号に対する，みかけ上の時定数を任意に選択できる。

2.3.2　高輝度発光線による原子けい光測定

本装置を使用してＮｉ標準試料溶液の原子けい光測定を行った結果を Fig。2－9 に示す。上図はＨＣＬをピーク電流値 400 mA で点灯させたときの結果であり，下図は同一のＨＣＬを直流 20 mA で点灯し，信号処理にロックインアンプ（ＮＦ社，ＬＩ－５７２Ｂ）を使用した場合の結果である。これよりＨＣＬを大電流パルス点灯させることにより，直流点灯時よりもSN比の良い測定



Fig．2－9　Ni 原子けい光分析結果



Fig．2－10　Cd 原子けい光分析結果

がなされていることがわかる。

Fig. 2－10 には Cd 標準試料溶液に対する結果を示す。Ni の場合には HCL を大電流パルス点灯させることにより原子けい光測定が可能であったが，Cd の場合には SN比の良い測定は不可能であった。そこで直流電流パルスのピーク電流値を 200 mA に固定した状態で RF パルスによる発光輝度の増大を試みた。この RF 再励起により SN 比の良いけい光測定が可能となっていることがわかる。

用いた試料は原子吸光分析用 1000 ppm 標準試料溶液（和光純薬社製）を0.1N硫酸溶液で順次希釈したものである。以下の実験で用いる標準試料も同様に作成した。

2.3.3 散乱補正

以上の実験により，市販のHCL を使用して原子けい光測定が可能であることが確認された。したがって次の段階として（2.2）節で述べた散乱補正を試みた。Ni－HCL を用い，分析線 Ni（I）2320.0 Åに対してそれに近接するイオン線 Ni（II）2316.6 Å を散乱補正用の線として用いた。結果を Fig. 2－11 に示す。（A）はけい光＋散乱，（B）は散乱，（C）は（A）－（B）の結果を示している。（A）が試料濃度とともに信号が増加しているのに対し，（B）は試料の濃度に無関係であることからフレーム中の水滴による散乱であると結論できる。なお，ここで示した実験では補正の原理の正当性を確かめるために，バーナーの試料溶液の吸込量が特に多くなるように調整した。

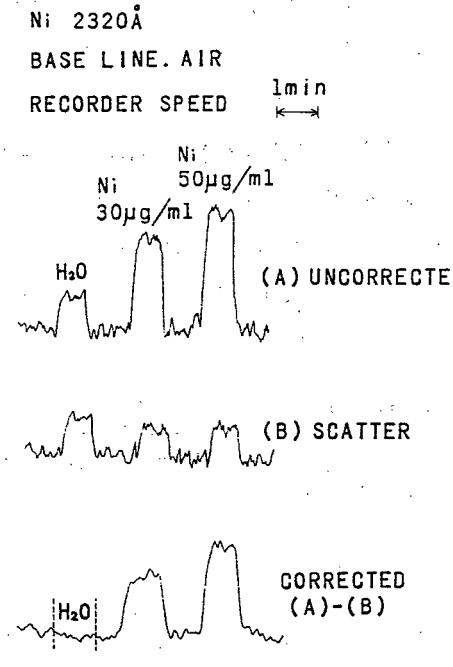


Fig. 2－11 散乱補正結果

2.4 光電子増倍管内部ゲート方式を用いる方法

前節の装置では光電子増倍管からのアナログ出力信号をサンプリングした。サンプリング法の原理から考えるとサンプリング動作はなるべく系の前段で実行させた方が SN 比の点で有利である。このことを考慮して光電子増倍管内部ゲート法を採用した。

2.4.1 光電子増倍管内部ゲート法の概要

光電子増倍管内部ゲート法はダイノードに制御パルスを与えて光電子増倍管そのものをサンプリング素子として用いる方式である。その制御方式から全ダイノード同時制御法,[33]部分ダイノード制御法,[34][35]特殊なものとして制御グリッドを有する光電子増倍管を用いる方法[36]に分類できる。このうち全ダイノード同時制御法は，バイアス抵抗群に幅の狭い高圧パルスを印加してゲート動作を行わせる。この方式では過電圧状態で動作させて利得の向上を図ることができ，ゲートパルスが印加されていないときは完全にカットオフ状態にできる。その反面，印加パルス電圧による利得変動が大きく，また幅の狭い高圧パルスの作成が困難であるという難点を有する。部分ダイノード制御法では1個もしくは複数個のダイノードにバイアスを与えて光電子増倍管をカットオフにしておき，それに比較的低電圧の制御パルスを印加する。この方式では全ダイノード同時制御方式の欠点はカバーされているものの，バイアス電圧を与えているためゲートオフ時でも増倍管を完全にはカットオフ状態にできないという欠点を持つ。しかしこれは信号処理の段階で補償されるため重大な問題とはならない。制御グリッドを有する光電子増倍管を用いる方式は僅か数Vの電圧で制御できるが，やはり完全カットオフは難しくその上非常に高価である。

より高速な現象へ応用する場合，分解時間は最終的に増倍管内の二次電子走行時間広がりによって制限される。それらをさらに高速化させたものとして Bennett による走行電子同期法,[37]内田らの偶数番ダイノード遅延制御方式[38]などがあり 1 ns の分解時間を達成している。

内部ゲート法の特徴をまとめると以下のようになる。

i) サンプリング部が検出器内部であるためその出力を直接狭帯域増幅器に接続できる。その結果高周波内部雑音，誘導雑音が軽減される。

ii) 検出器出力側の浮遊容量や浮遊インダクタンスの影響を受けずに，またインピーダンス整合の問題にわずらわされることなく検出器出力を高負荷抵抗を介して能率的に取り出せる。

iii) 検出器出力を増幅する増幅器の雑音による飽和を防ぐことができる。

iv) 感度の増加，分解時間の短縮が可能。

本節ではこれらのうち特に(i)(iii)の利点による装置の性能向上を期待した。

2.4.2 装　置

A　偶数番ダイノード同時制御回路

光電子増倍管内部ゲート法を時間分解型原子けい光分析装置に適用するにあたっては，回路構成の簡単な偶数番ダイノード同時制御方式を採用した。この理由は目的とする分解時間がマイクロ秒のオーダーであるため，この方式の欠点である洩れ電流が全く問題とはならないためである。

回路図を Fig. 2－12 に示す。偶数番ダイノード同時制御方式では増倍管の偶数番ダイノードのバイアス電圧を正規の状態よりも 50～60 V 低く与えておき，60 V 程度の正パルスを印加してゲート動作をさせる。この回路でのバックグラウンド電流比（ゲートオフ時の利得／ゲートオン時の利得）は 10^{-4} 以下であった。この偶数番ダイノード同時制御法に関しては次のことが既に調べられている。(34) （i）奇数番ダイノードを制御する方式は偶数番ダイノード制御法と比較して入射光束のカソード照射位置の差による利得変動が大きい。（ii）正方向のバイアスを与えておき，負のゲートパルスで制御する方式は，制御に要するパルスの電圧が大きくなる傾向がある。

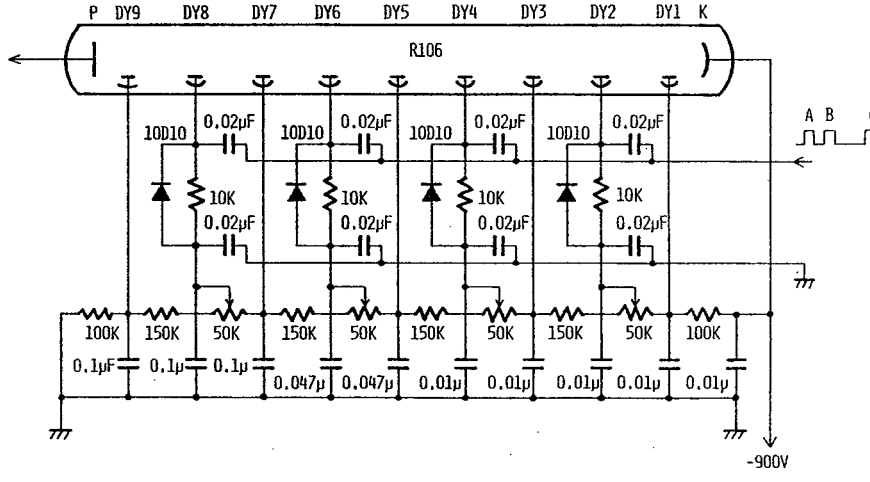


Fig. 2－12　偶数番ダイノード同時制御回路

Fig. 2－13 には制御用正パルス発生回路を示す。パワーMOSFET 2N 6658（シリコニクス社）のドレイン電圧を 45～80 V と変化させることによりパルス波高を可変にできる。パルス電圧 60 V のときの立上り，立下り時間とも 1 μs 以下である。

B　装　置

ブロック図を Fig. 2－14 に示す。装置の目的およびタイミング回路は（2.3）節の場合と同様である。HCL の一回の発光毎に 3 個のサンプリングパルスが光電子増倍管に与えられる。そのサンプリングパルスに同期して 3 チャンネルのボックスカー積分器が動作する。インダクタンス L は増倍管ゲート動作時の誘導雑音を除去させる目的で取りつけた。補正演算用の差動増幅器は前節のものよりも性能を向上させた。回路図を Fig. 2－15 に示す。

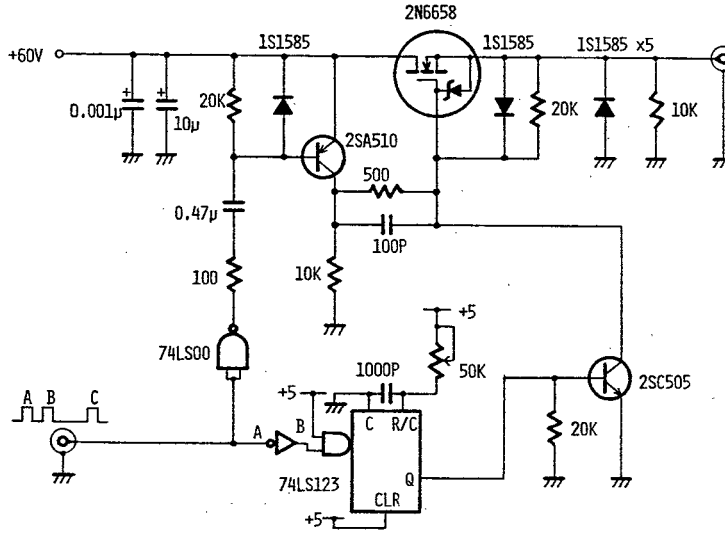


Fig. 2－13　ゲートパルス発生回路

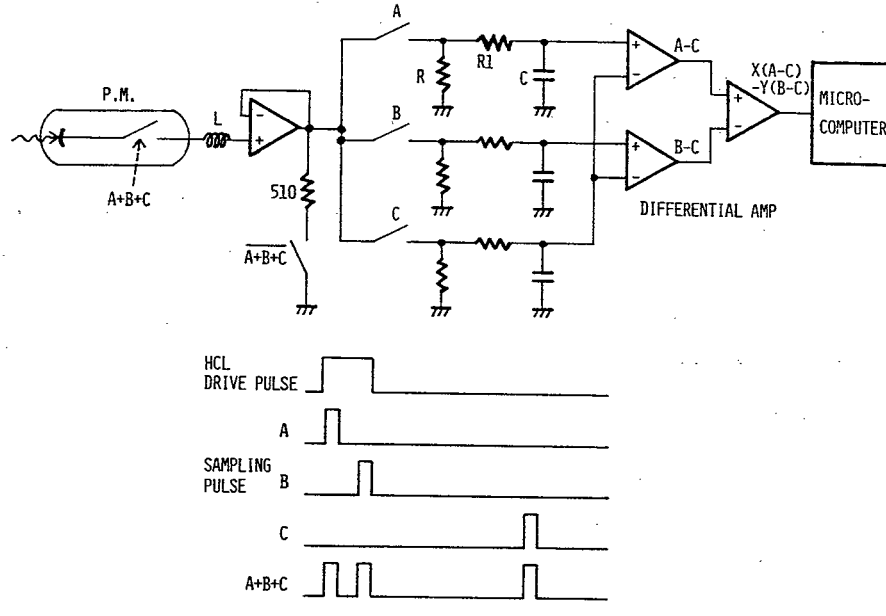


Fig. 2－14　PM内部ゲート方式時間分解測光装置のブロック図
およびサンプリングパルスのタイミング図

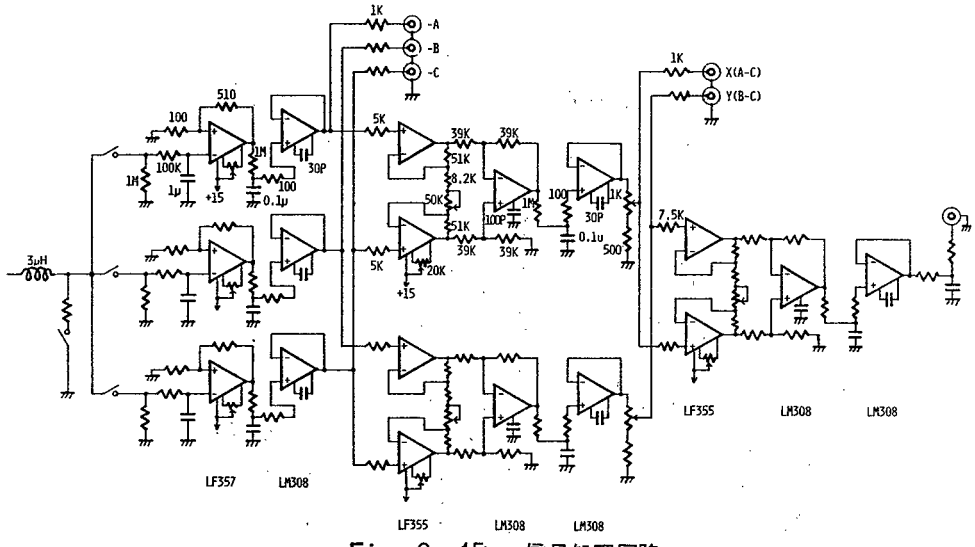


Fig. 2－15　信号処理回路

2.4.3　測定結果

Mg の標準試料溶液に対して原子けい光分析を行った結果を Fig. 2－16 に示す。これよりSN 比の良い測定がなされていることがわかる。ここでの Mg－HCL のピークパルス電流値は 800 mA とした。検量線の高濃度側での湾曲はフレーム中での自己吸収によるものと思われる。

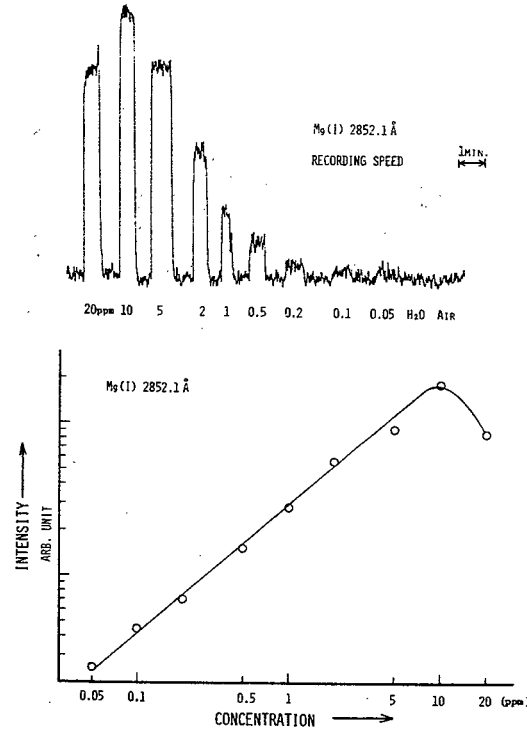


Fig. 2－16　原子けい光分析結果（Mg）

2.5　光子計数型時間分解原子けい光分析装置

原子けい光分析の検出限界をさらに下げる目的で光子計数法を採用した。装置は既に述べた2種類の装置とほぼ同様の動作原理にしたがう。本節では装置ならびに測定結果について述べる。

2.5.1 光子計数型測光装置

Fig. 2-17に全システムのブロック図，およびタイミング図を示す。光子計数法を採用したことによる主な変更点は，既に述べたアナログ方式の3チャンネルボックスカー積分器が3チャンネルデジタルボックスカー積分器に変わった点である。装置の基本的な動作原理に変わりはない。

光子計数用光電子増倍管 R 585（浜松ホトニクス社）からの光電子パルスは高速広帯域アンプで増幅されディスクリミネータによって雑音パルスが除去される。出力光電子パルスはサンプリングゲートパルスA，B，Cによってそれぞれに対応するカウンターに振り分けられ一定時間だけ計数される。ここでは補正演算の結果が直ちにチャートレコーダー上にも記録できるようにするため，各カウンターの出力を直接D－A変換するというアナログ的な処理を行った。光子計数回路はサンプリングゲートパルスのタイミングと幅，および積算時間を決定するタイミングコントロール回路によって制御されている。

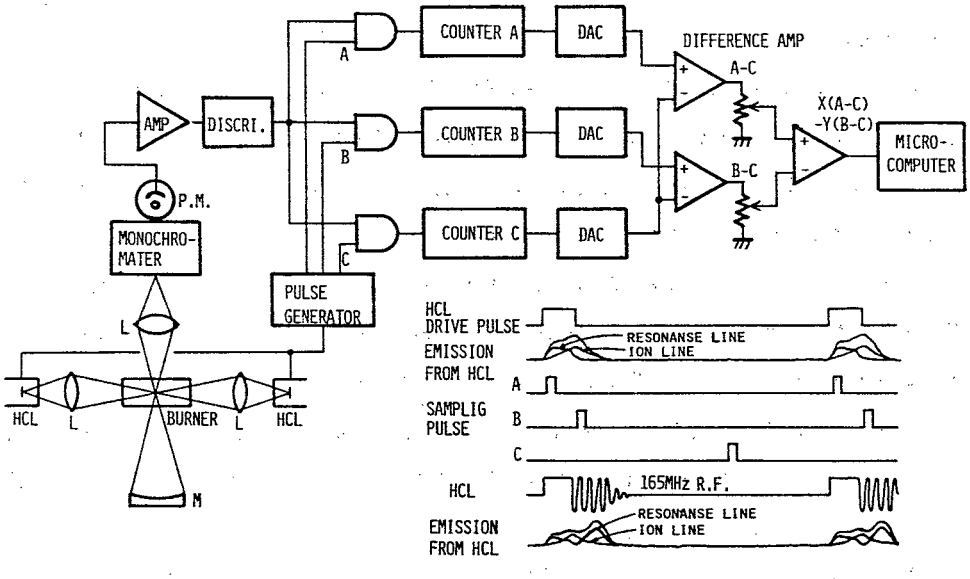


Fig. 2-17　光子計数型時間分解原子けい光分析装置のブロック図およびサンプリングパルスのタイミング図

B　光学系

Fig. 2-18 に光学系を示す。用いた分光器およびバーナーは（2.3）節で述べたものと同一のものをそのまま使用した。変更点は，同一の元素のHCL二本で同時に試料を励起し，原子けい光の発光強度の増大を図った点である。このため原子けい光は励起光軸に対して直角方向から採光した。

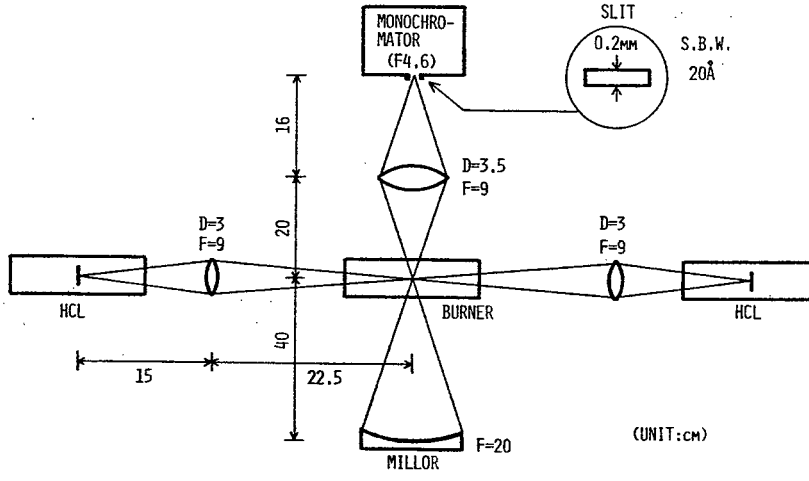


Fig. 2－18　HCL二本同時励起の光学系

C　光子計数回路

Fig. 2－19 にアンプディスクリミネーターの回路図を示す。光電子増倍管 R 585 の出力は 50 Ω 負荷，供給電圧 － 1 KV において平均パルス波高 － 15 mV，パルス半値全幅（ FWHM ） 9 ns 程度である。この光電子パルスを利得 10 倍，帯域幅 120 MHz の広帯域アンプ（μA733）によって増幅した後，高速電圧コンパレーター（ μA760 ）によって雑音パルスの除去を行った。コンパレータの出力パルスは波形整形の目的で高速 NAND ゲートで構成される単安定回路に入力される。ディスクリミネータの波高弁別レベルはマルチダイアルポテンショメーターで微調でき，その電圧レベルはパネル面の 3½ 桁デジタルボルトメータでモニターできる。アンプーディスクリミネータ部の実際の使用状態でのパルス対分解能は 15 ns であった。実際の原子けい光測定時における光電子パルスの発生個数が 10^6 個／sec 以下であったことから，カウンターによる計数損失は 1 % 以下であると考えられる。

Fig. 2－20 はタイミングコントロール回路の詳細を示す。全システムは 10 MHz の水晶発振器の基準クロックに基づいて動作するように再構成した。各タイミングのサンプリングパルスの幅，遅延時間，HCL の駆動パルス幅，RF パルスの印加タイミングおよびバーストの幅はすべてパネル上のデジタルスイッチを通じて 1 μs単位で任意の値に設定できる。

Fig. 2－21 の回路は積算時間を決定するための回路である。積算時間は，0.1 秒から 400 秒の間の 12 段階の設定が可能である。ここで積算時間 T とはサンプリング動作を継続している全時間を意味しており，実質的な積算時間 τ は HCL の繰り返し周波数を 1 KHz として，τ =1000 T ×（ゲートパルス幅）となる。測定はフレーム中に試料を噴霧した後，フレームが安定した適当な

時刻に光子計数器の計数をスタートさせることにより行なう。

Fig. 2－22 にはカウンターおよび信号処理回路を示す。カウンターの最大動作周波数は100 MHz である。各カウンターの計数状況はパネル面のLEDによってモニターできる。また 1／16 のプリスケールを行うことにより，みかけ上，測定のSN比を向上させることもできる。

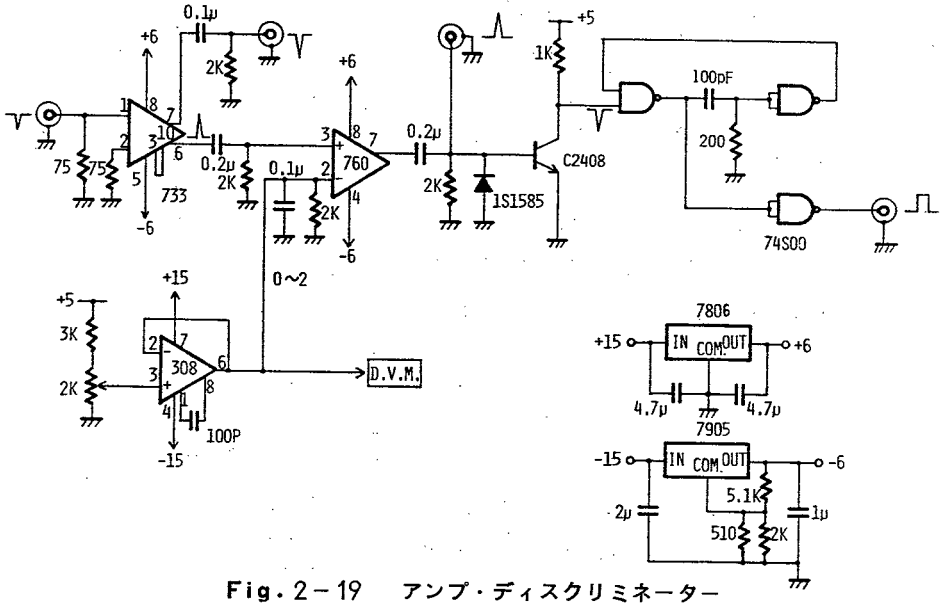


Fig. 2－19　アンプ・ディスクリミネーター

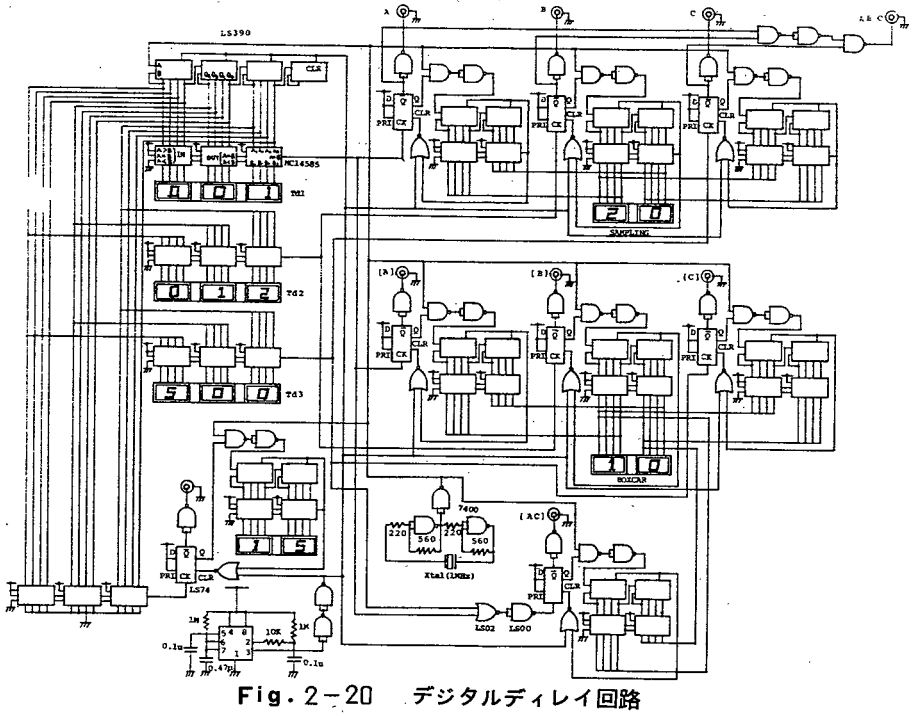


Fig. 2－20　デジタルディレイ回路

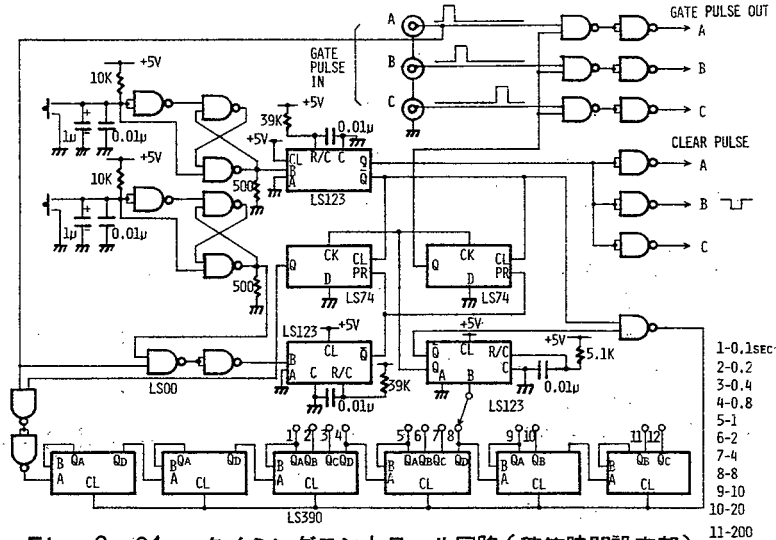


Fig. 2－21　タイミングコントロール回路（積算時間設定部）

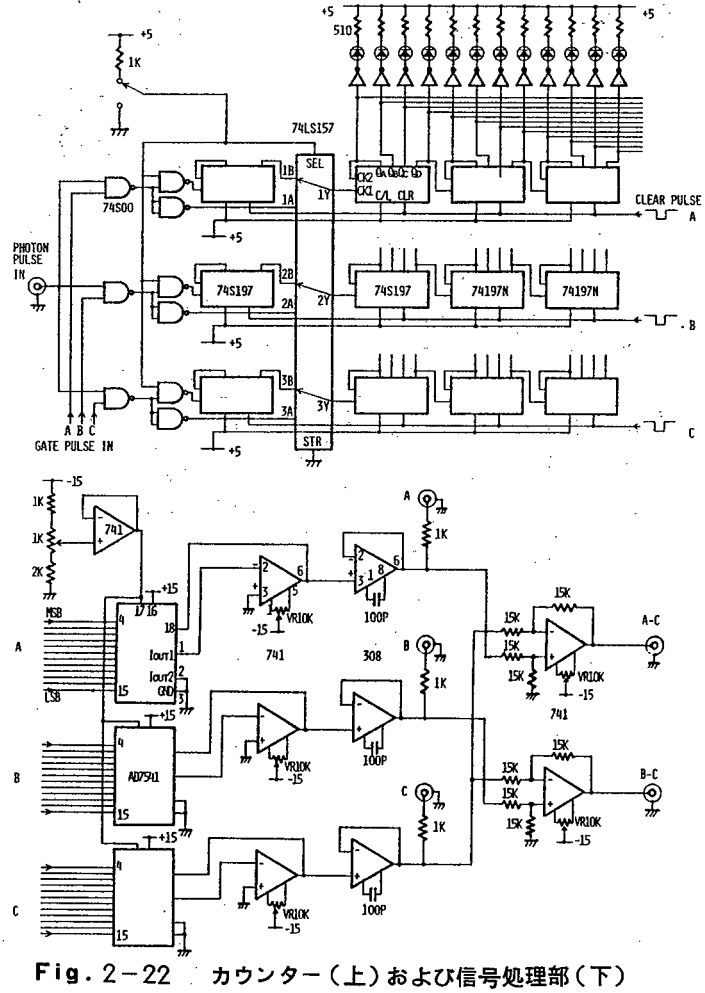


Fig. 2－22　カウンター（上）および信号処理部（下）

2.5.2 測定結果

A 複数個のHCLによる同時励起について

けい光法の特徴の一つにけい光強度が励起光強度に比例するということがある。また励起光軸と測定光軸の一致が必要でないため多元素同時分析への拡張性に富むという点が挙げられる。これらのことを考慮して二本のHCLによる同時励起が可能な光学系を作成した。各ランプの駆動条件を別々に制御できるようにしたので，異なる元素のHCLによる多元素同時分析も可能である。ここでは基礎実験として同一元素のHCLによるけい光強度増大の効果を確めた。

Fig. 2－23 に Cd 標準試料溶液に対する測定結果を示す。上図は1本のHCLのみをピークパルス電流 750 mA でパルス点灯させた場合，中段の図はもう1本のHCLのみをピークパルス電流 200 mAでパルス点灯させ，さらにRFパルスを重畳させた場合の結果である。下図はその2本のHCLを同時に点灯させた場合の結果である。得られたけい光強度は上の2つの場合の和になっていることがわかる。その他 Mg，Ni，Caの各HCLに対しても同様にけい光強度の増大を確認した。

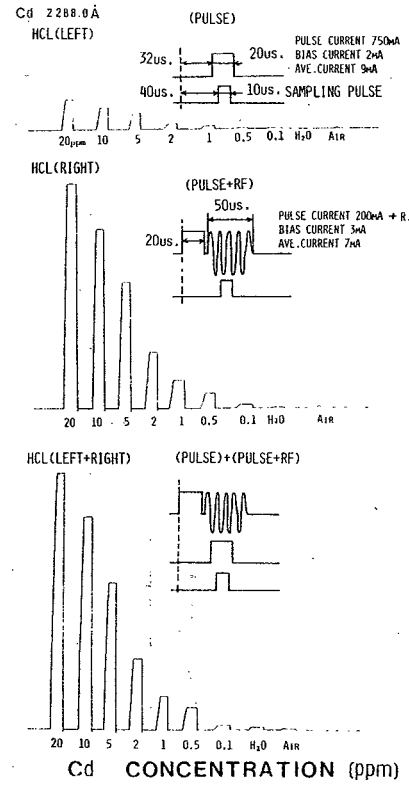


Fig. 2－23 Cd原子けい光分析結果
上、パルス点灯
中、パルス点灯＋RF印加
下、二本のHCL同時励起

B 各元素に対する原子けい光分析の結果

各元素に対して原子けい光分析を行った。一例としてMgに対する結果を Fig. 2－24に示す。高濃度領域での検量線の湾曲は自己吸収によるものと考えられる。検出限界は 0.05 ppm まで改善され光子計数法の有効性が確かめられた。その他，Zn，Sr，Ca，Feの各元素に対しても原子けい光分析が可能であった。各元素に対して得られた検出限界を表2－2に示す。ここで検出限界はSN比が2となる試料濃度で定義している。光子計数法を採用することにより検出限界は前述した二方式と比較してかなり改

表2－2
各元素に対する検出限界

ELEMENT	DETECTION LIMIT (ppm)
Cd	0.1
Mg	0.05
Ni	2
Fe	5
Sr	4
Ca	1
Zn	0.5

善された。しかしながらここで得られている値は文献値と比較して必ずしも満足できるものではない。測定が各元素に対して最も良い状態でなされていないこともあるが，一番の原因はフレームバックグラウンドノイズのゆらぎにあると考えられる。この点は次で述べる可逆カウンタ方式の光子計数器を製作して確認される。

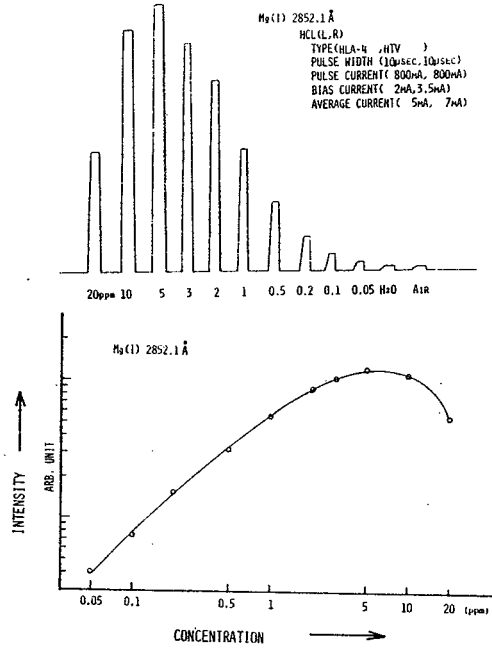


Fig. 2－24　Mg 原子けい光分析結果

C　散乱補正について

散乱補正はNi および Fe の標準試料溶液に対して行った。補正用の線は，Niの分析線Ni（I）2320.0 Å に対してはイオン線Ni（II）2316.6 Å，Fe の分析線 Fe（I）2483.3 Å に対してはイオン線 Fe（II）2486.3 Å を用いた。Ni に対する結果を Fig. 2－25に示す。FおよびSはそれぞれけい光，散乱を示す。散乱強度の再現性はあまり良くないが，この理由はもともと散乱の影響の少ない原子吸光用バーナーを使用したこと，不純物を全く含まない標準試料を測定したこと，フレームノイズのゆらぎが散乱光強度よりも大きいことなどが挙げられる。しかしながら安定した原子けい光専用フレームを開発すれば，有機不純物を多く含む試料の分析に対しては，この方法は有効であると考えられる。

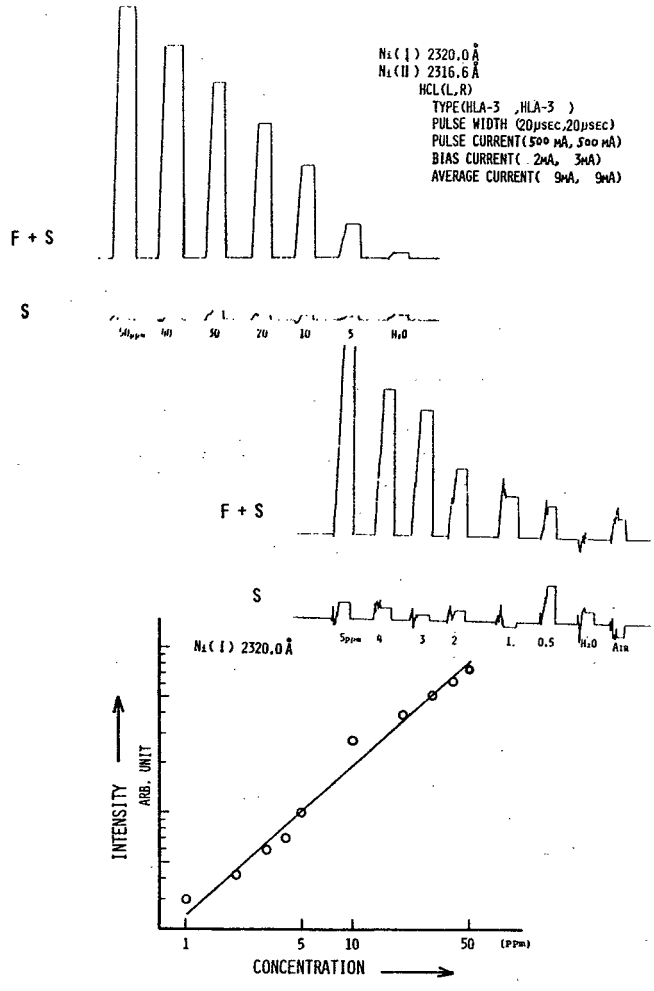


Fig. 2－25　Ni 原子けい光分析結果（散乱補正）

2.5.3　可逆カウンター方式による光子計数器

前述の光子計数器を用いた原子けい光分析の検出限界はフレームバックグラウンドノイズに大きく影響された。これはけい光信号が極めて微弱であるのに対しノイズが非常に大きいためである。そこで積算時間が十分に長くとれるような可逆カウンター方式の光子計数器を製作した。一方けい光信号の計数値をあらかじめ決めておいてその計数値に達するまでの時間の長短で分析を行うようなモードでの測定も試みた。このモードをここでは仮にタイムモードと呼ぶ。このタイムモードでは SN 比が低下する低濃度試料の分析時にも一定の SN 比で測定ができるという利点を持っている。タイムモードに対して一定時間内の信号計数値を計数する今までのモードをここではカウンターモードと名づけることにする。

A 装 置

ブロック図を Fig. 2－26 に示す。光子計数部以外は前述した装置と同様のものを使用した。光子計数部には可逆カウンター（74 S 168）を使用し，HCL 放電の一周期中にアップダウンを各々一回行うことにより，信号の加算，ノイズの減算をそれぞれ一回ずつ行う。したがって少ないビット数のカウンターで長時間の積算を行うことができ，フレームバックグラウンドノイズのけい光信号に対する影響を調べることができる。カウンターモードの積算時間は 10 秒から 200 秒の間の 6 段階で選択可能であり，タイムモードにおける信号計数値は 10 から 10^5 の 6 段階でプリセットできる。回路の詳細は Fig. 2－27 に示す。

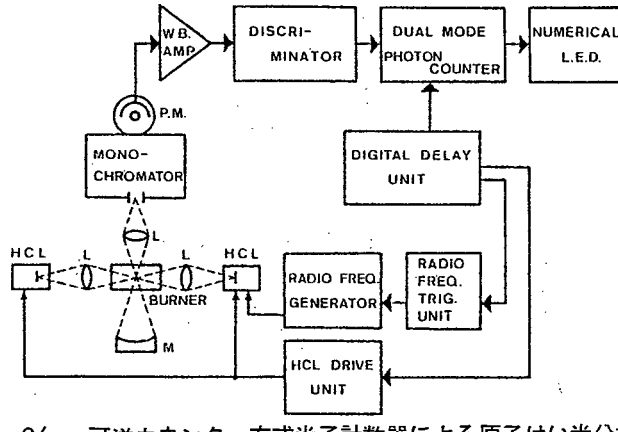


Fig. 2－26　可逆カウンター方式光子計数器による原子けい光分析装置のブロック図

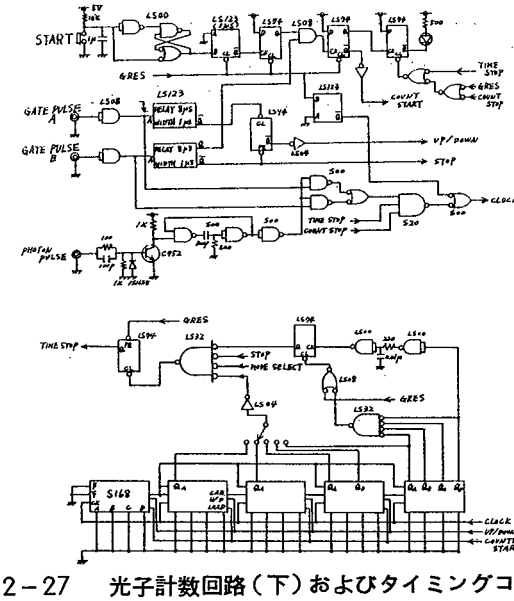


Fig. 2－27　光子計数回路（下）およびタイミングコントロール回路（上）

B　測定結果

Cd，Ni，Mg の各元素に対してカウンターモードで測定を行った結果を Fig. 2－28に示す。ここで積算時間は 100秒に固定した。図には同時にそれぞれの濃度における 20回連続測定時の相対標準偏差（R.S.D.）を示す。Fig. 2－29 には同一試料に対してタイムモードで測定を行った結果を示す。この場合の信号のプリセット値は 1000 とした。

カウンターモードにおける検出限界は前述の装置と比較して改善されているが，100秒以上の積算を行っても，それ以上の改善はみられなかった。またタイムモードでも同様の結果であった。これらのことより検出限界はフレームバックグラウンドノイズのゆらぎによって決定されてしまうことが明らかになった。解決策として本研究では原子化部をフレームレスにするという根本的な方法を採用した。これについては次章で述べる。

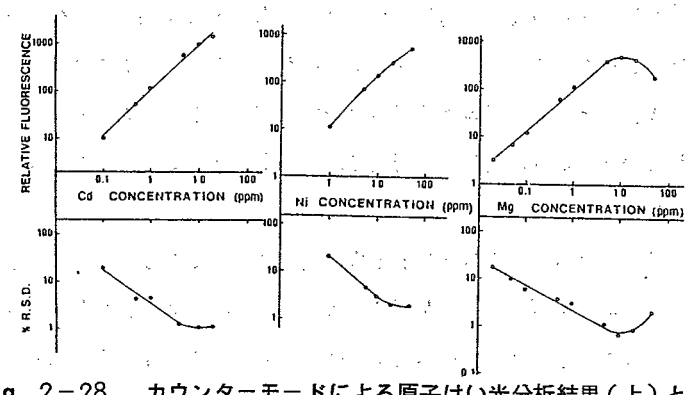


Fig. 2－28　カウンターモードによる原子けい光分析結果（上）と各濃度での20回連続測定時の相対標準偏差（下）

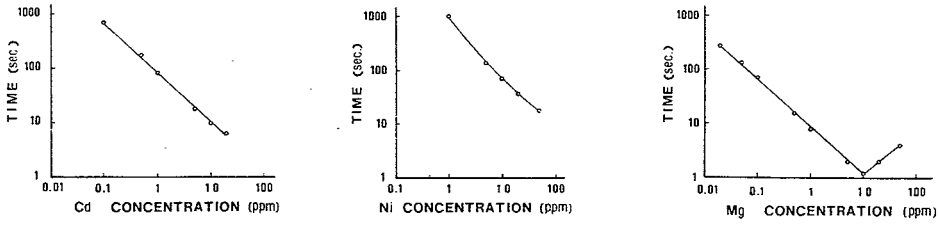


Fig. 2－29　タイムモードによる原子けい光分析結果

2.6 結　　言

RF再励起パルス動作HCLは，原子けい光分析用光源として十分実用可能であることがわかった。またHCLの分析線と近接イオン線の過渡発光波形の違いに着目した時間分解二波長法による散乱補正法を提案した。さらに将来の多元素同時分析への応用を想定して，複数のHCLによる同時励起を試みた。

上記の目的を達成するためにいくつかの信号処理法を試み，時間分解型測光装置を試作した。まず最初に光電子増倍管アナログ出力サンプリング型測光装置を試作した。ついで測定のSN比を向上させる目的で光電子増倍管内部ゲート方式を採用した。さらに検出限界を下げる目的で光子計数法を採用した。

検出限界，測定の再現性，装置の安定性から光子計数法が最も適しているということが実際の実験で示された。しかしながら各元素に対して得られた検出限界はppmオーダーであり必ずしも満足のゆくものではなかった。この理由はフレームバックグラウンドノイズのゆらぎが非常に大きいためである。この改善策として原子吸光分析の分野では安定な化学炎やバーナー，ネブライザーなどの研究がなされている。これに対して本研究では第三章で述べるフレームレスアトマイザーによって根本的な解決を行った。

提案した時間分解二波長方式による散乱補正法は実際に可能であるということも確認された。しかし，前述したフレームノイズのゆらぎが優性であったために，必ずしも良い再現性は得られていない。本方式の利点は本文中で詳しく述べたように多くあるため，今後その応用が期待される。そのためにも各元素のHCLの分析線の波長の近傍で分析線とは過渡的な発光波形が異なりしかも強度の強い線を出すようなHCLの開発が必要である。

第三章　高速パルス動作ホローカソードランプの原子けい光分析への応用（II）
タングステンフィラメントアトマイザーによる高感度化

3.1　緒　　言

第一章，第二章において高速パルス動作ＨＣＬの過渡発光特性について基礎的な研究を行い，ついで時間分解型原子けい光分析装置への応用に関する研究を行った。第一章の目的が光源輝度の向上という点にあったのに対し，第二章では効果的な信号検出法の開発という点に重点が置かれた。その結果原子けい光分析の高感度化という課題に対して，予想したことではあるがフレームからの強いバックグラウンドノイズのゆらぎが大きな障害となることが判明した。高感度原子けい光分析という目的に対しては，光源，信号検出の面の改良だけでなく，信号情報源である原子化部の改良が必要であることはいうまでもない。

フレーム中で安定かつ効率の良い原子化を行うための研究は，スポイラー付ネブライザー，加熱－冷却型ネブライザー，超音波ネブライザー[39][40]など均質でしかも粒径の小さなミストを作るネブライザー[41]の開発や，各分析元素の解離に最も適したフレーム温度を達成できしかも化学干渉の少なくなるような化学炎の研究[42]など非常に多くなされている。そのような化学炎以外の原子化手法としては高温炉を用いる方法，[43][44][45]プラズマフレーム法，[46][47][48]スパッター法，フラッシュランプやレーザーによる方法，[48]特殊なものとして水銀の分析に適用される還元気化法などがある。そのうち V．B．L'vov，H．Massmann らによって提唱された高温炉フレームレスアトマイザーは，原子吸光分析の黎明期からフレームに代わる原子化手段として注目されていた。

この方法は再現性がフレーム法に劣り，化学干渉の問題があるものの，固体試料に対しても前処理なしで分析できるという点，瞬間的に高い原子蒸気密度が得られるので高感度分析が期待できるといった点で多くの研究がなされている。中でもメタルアトマイザー[49]は試料の浸み込みがない，メモリー効果がない，耐久性に優れている，電源の容量を小さくできる点などから有望と考えられる。また構造的に原子けい光測定に適している。このような理由から筆者はタングステンフィラメントアトマイザーを試作し，第二章で述べた時間分解型測光装置を検出部とした新しい原子けい光分析システムを製作した。本章ではこれら一連の研究結果について記述する。

3.2 タングステンフィラメントアトマイザーの試作

3.2.1 フレームレスアトマイザー

化学炎を用いないフレームレスアトマイザーは以下に示すような利点を有している。

i) 試料溶液を連続的に導入するフレーム法と異なり，$\mu\ell$ のオーダーの試料量で分析可能である。

ii) 原理的には固体試量にも適用できる。

iii) フレーム法のように燃料や助燃ガスで試料が希釈されず，またドレーンも出ないので感度の向上が見込まれる。

iv) 短時間に原子化を行うので高い原子蒸気密度が得られ検出限界が大幅に改善され得る。

一方，以下に示すような欠点もある。

i) 原子化のための熱エネルギーがフレーム法より少ないためフレーム法ではあまり考慮されなかった再結合や消失の問題が生じる。そのため分析条件の設定が困難である。

ii) 試料量が少ないことから生じる測定誤差が大きくなる。

iii) フレーム法と比較して一般に再現性に劣る。

しかしこれらの欠点も原子化過程の研究，オートサンプラーの開発，信号処理法の改善などによって克服されつつあり現在では市販品も出回るようになった。

フレームレスアトマイザーの中では炭素炉発熱体，金属発熱体を用いる方法が一般的である。炭素炉発熱体を用いる方法はカーボンロッド，グラファイトファーナスアトマイザーの名称で呼ばれており，市販の大部分の装置に採用されている。これは L'vov，Massman の高温炉から発展したものであり，原子吸光分析に対して高い感度が得られている。しかし内面壁への試料の浸み込みやメモリー効果の問題がある。また数百Aという容量の大きな電源を必要とする。一方，金属発熱体を用いる方法では Ar あるいは N_2 雰囲気中でタングステン，タンタル，モリブデンなどの高融点金属フィラメントに電流を流してそのジュール熱で原子化を行う。この方法は West の高温炉に端を発しており，炭素炉を用いる方法よりも小さな電流で急速に高温が得られ試料の浸み込みがないという利点を有する。しかし試料の拡散が速く，感度という点では炭素炉を用いた方法に劣る。その他これらの方式の変形が数多く報告されているが，[50]本研究では原子けい光測定に構造的に適し，操作の簡単な金属発熱体を用いる方式を採用した。

3.2.2 タングステンフィラメントアトマイザー

Fig. 3－1 に試作したアトマイジングチェンバーの構造図を示す。金属リボンフィラメントには真空蒸着用のタングステンボート（ 8 ㎜×50㎜×0.1㎜ ）を用いている。フィラメントの支

持電極には直径14㎜の真鍮棒を用い，フィラメントと電極との接触が完全になるように合計4個のねじで固定した。電極の中心部にはその温度上昇を防ぐために直径6㎜の通水管を通してある。チェンバーの壁は黒く塗装した厚さ1㎜のアルミ板でできており，電極部との絶縁はベークライト板によって行った。チェンバーの四方の壁のうちの三つには，後で述べる原子吸光，けい光同時測定の目的のため直径38.1㎜，厚さ3.1㎜の円形石英窓をとりつけた。試料はチェンバー上部に設けた直径3㎜のガス排気口からマイクロピペットでフィラメント中央部のくぼみに注入する。原子化は純度99.99％のAr雰囲気中で行われ，Arガスはフィラメント下方からチェンバー内に送り込まれて，排気口から流出させる。典型的なAr流量値は8ℓ/minである。

フィラメント加熱用の電源は日立GA−2グラファイトフレームレスアトマイザーの電源部を改造して使用した。この電源は原子化の各過程（乾燥，灰化，原子化）の温度（フィラメント電流値）および継続時間を任意に設定できる。原子化過程の最後には，フィラメントのクリーニングのために原子化時の120％の電流が3秒間自動的に流れる。

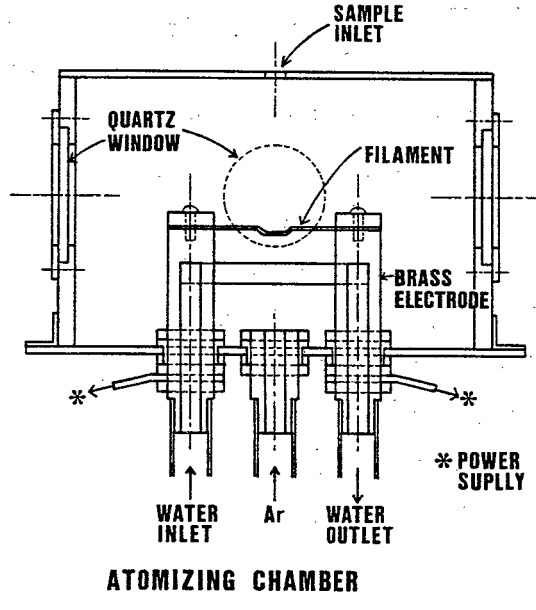


Fig.3−1　タングステンフィラメントアトマイザー

3.3　装置の概要

Fig.3−2に全システムのブロック図を示す。光源，信号検出系は前章までで製作したものをそのまま使用した。RF再励起によって輝度増倍されたパルス動作HCLからの分析線の放射束は，タングステンフィラメントの上部に生成した原子蒸気中に石英レンズによって集光される。けい光

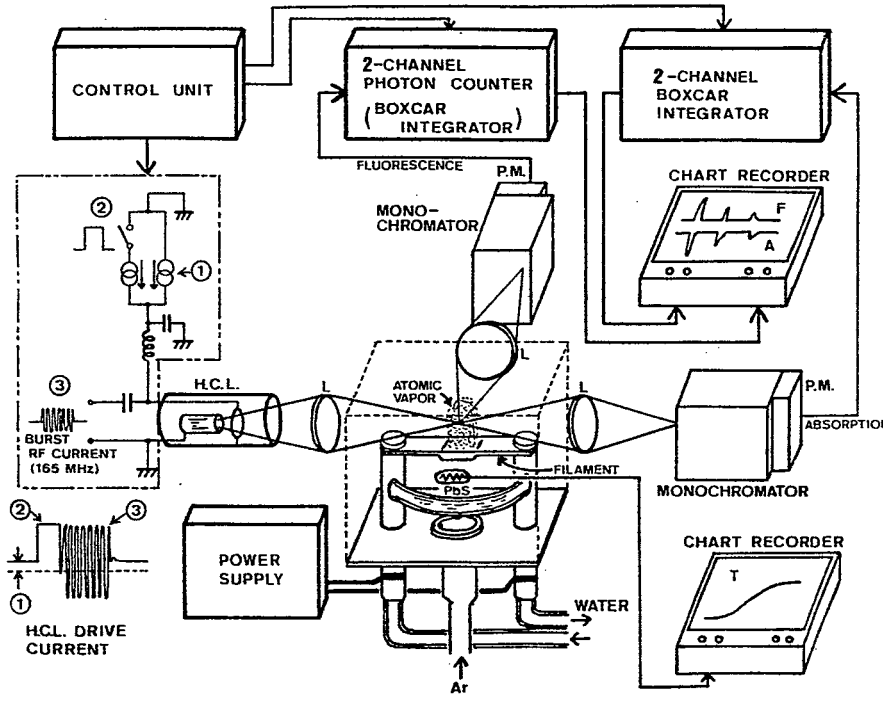


Fig.3−2　全システムのブロック図

は励起光軸に対して直角方向から採光され，エバート型分光器（回折格子 1200本/㎜，ブレーズ波長 3000 Å）を通じて光電子増倍管で受けられる。けい光の集光量を増大させるため分光器のスリット幅は最大の1㎜まで広く開けた。スペクトルバンド幅は 16.6 Å である。

光電子増倍管からの出力は，光源の発光に同期して動作する2チャンネルボックスカー積分器または2チャンネル光子計数器に入力させる。ボックスカー積分器は過渡的なけい光発光のプロフィルを測定するのに使用される。この場合検量線は信号波形のピーク値によって作成される。これに対して光子計数器では積分法が採用される。積分法は信号波形の面積で検量線を作成する方法である。使用した光電子増倍管はそれぞれ R 106 U，R 585（浜松ホトニクス社）である。

2チャンネルボックスカー積分器あるいは2チャンネル光子計数器によってバックグラウンドノイズの減算が実行される。そのタイミング図を Fig. 3−3 に示す。サンプリングパルスAによりけい光信号とバックグラウンドノイズが，サンプリングパルスBによりバックグラウンドノイズのみがサンプリングされる。したがってAの出力からBの出力を電気的に差し引くことによって，けい光信号のみが得られる。サンプリングゲートパルスの幅は 10 μs に固定し，ゲートパルスAのサンプリング時刻はHCLが最大発光輝度を与える時刻をカバーするように設定した。なお本装置では第二章で述べた散乱補正は行っていない。散乱の影響については後で改めて述べる。

本システムでは原子けい光測定と同時に原子吸光測定が可能である。この原子吸光測定によりフィラメント上に生成した原子蒸気密度が容易にモニターできる。フィラメントアトマイザーの電流温度依存性測定には温度計測が必要であるため，200℃から1000℃の範囲はPbSセル（P394A，浜松ホトニクス社）を用いた放射測温手法をそれ以上の温度は光高温計（YEW社2674型）を用いて測定した。PbSセルの温度較正は，Sn（231.8℃），Pb（327.4℃），Zn（419.4℃），Aℓ（660.2℃），Ag（960.8℃），Cu（1083℃）の各金属元素の融点を基準にして行った。

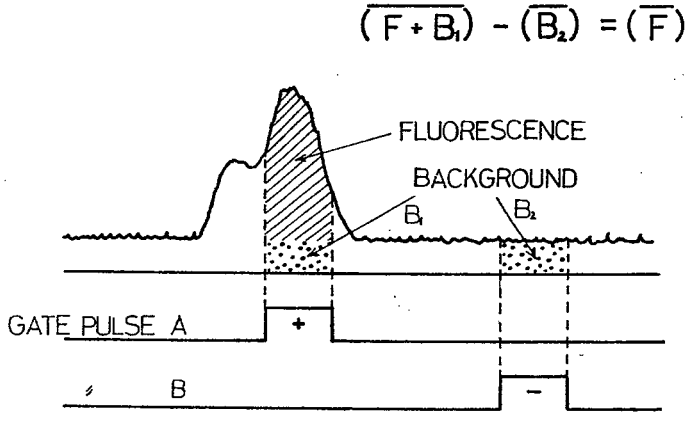


Fig.3−3　バックグラウンド補償のタイミング図

3.4　分析条件の最適化

実際の原子けい光分析を実行する前に，試作したタングステンフィラメントアトマイザーの基本的な特性や各元素に対する最適な操作条件を見い出すための測定をいくつか行った。

3.4.1　アルゴン流量

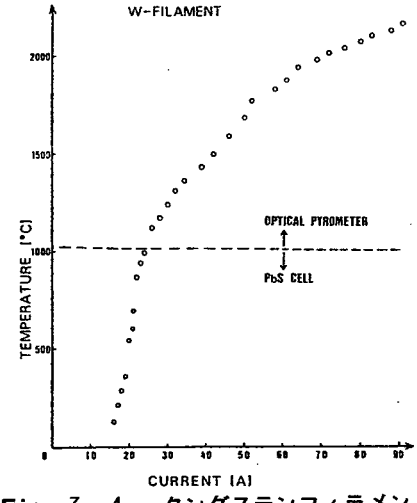
フィラメントの劣化を招かない範囲で最大温度が得られるような最適なアルゴン流量値（純度99.99％）をまず最初に求めた。最適な流量値はフィラメント電流を20Aに固定し，アルゴン流量を5ℓ/minから10ℓ/minまで1ℓ/minずつ増加させながらフィラメント温度を測定することにより求めた。その結果8ℓ/minより少ない流量ではフィラメント表面に酸化物が生成し温度上昇も妨げられることが判明した。8ℓ/min以上ではアルゴンガスによる冷却効果でやはり温度上昇が妨げられた。これらのことからアルゴン流量は8ℓ/minに固定した。この流量値では数百回の原子化のサイクルを行った後もフィラメントに変化は生じなかった。

3.4.2　タングステンフィラメントアトマイザーの電流－温度特性

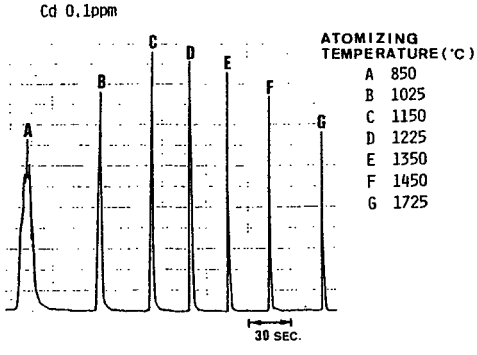
各元素の原子化過程に対する最適な操作温度を決定するためと，良好な温度再現性を得る目的でタングステンフィラメントアトマイザーの電流温度特性を求めた。測定結果を Fig．3－4 に示す。これより試作したアトマイザーは 90Aの電流値で最大 2300℃の温度が得られることが確認された。測定はモリブデンフィラメントと幅が5㎜のタングステンフィラメントに対しても行った。しかし前者は得られる最大温度がタングステンより低く，後者は幅の広いフィラメントよりも内部抵抗が大きくなるため電流に対する温度勾配が急になり温度の再現性が悪化した。このため実験では Fig．3－4 の特性を示すタングステンフィラメントを使用した。

3.4.3　原子化温度

分析元素はその解離エネルギーが小さく飽和蒸気圧が高いほど原子化され易いことが知られている。(50) したがって各元素の原子化温度はそれぞれ異なっている。Fig．3－5 は 0.1 ppm の Cd 標準試料溶液 30 μℓ に対してフィラメント温度を変えながら原子けい光測定を行った結果である。1150℃で最大のピーク値が得られ，それ以下それ以上の温度でもピーク値は減少している。低い温度でピークが減少するのは原子化がゆっくり行われるためと考えられる。高い温度でピーク値が減少するのは原子蒸気が急速に拡散し検出系の応答が追いつかないためと考えられる。したがって本装置における Cd の最適原子化温度は 1150℃と決定された。他の元素に対してピークけい光強度を与える原子化温度の測定結果は，Zn（1400℃），Pb（1400℃），Ni（1800℃），Mg（2000℃）であった。



Fig．3－4　タングステンフィラメントアトマイザーの電流－温度特性



Fig．3－5　原子化温度（Cd）

また 30 μℓ の試料溶液の乾燥は 150℃の温度で 40秒行うのが最も適当であると実験から判断された。ここでは試料として標準溶液を用いたので灰化の過程は省略した。

3.4.4 サンプル注入量

本タングステンフィラメントアトマイザーへの試料注入量は 30 μℓ に固定した。この量は 0.1 ppm Cd 溶液に対して原子化温度を 1150℃とし，試料量を変化させながら原子けい光測定を行うことによって決定した。けい光強度は試料量とともに増加するが 20 μℓ 以下では試料の注入量の誤差，注入位置のばらつきなどのために得られる信号の再現性が大幅に低下した。試料量を 30 μℓ にしたのはこのような理由による。

3.4.5 励起光の高さ

フィラメント上に生成した原子蒸気は急速に拡散するため得られるけい光強度は Fig. 3－6 に示すように，フィラメント上の励起光の高さとともに減少する。図の試料は 1 ppm の Mg である。励起光束の一部がタングステンフィラメントの電極でさえぎられるため 3 mm以下では強度が減少している。したがって励起光束はフィラメント上 3 mmの点に集光されるようにした。

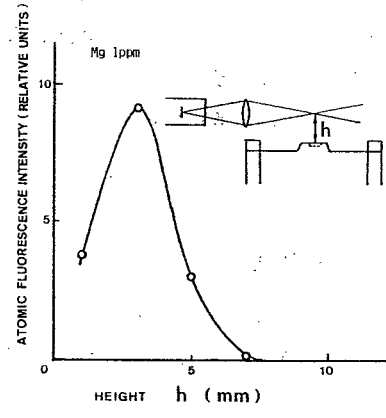


Fig. 3－6 励起光の高さとけい光強度の関係

3.4.6 フィラメント発光の遮光と補正

フィラメント温度を 1200℃以上にすると フィラメント自身の発光が非常に大きくなり SN 比の良いけい光測定が困難であった。そこでこのフレームバックグラウンド発光を除去するために，フィラメントのレベルよりも 0.5 mmだけ高い遮光板をチェンバー内のけい光観測側に取りつけた。この遮光板がない状態および取りつけた状態でいろいろな濃度の Mg 試料溶液の原子けい光定を行った結果を Fig. 3－7 に示す。遮光板を取りつけることによって SN 比が 10 倍以上改善されていることがわかる。

このようにして大きなバックグラウンド発光を除去した後，残りの雑音成分の除去がダブルボックスカー積分器によってなされる。補正が正確になされている様子を Fig. 3－8 に示す。

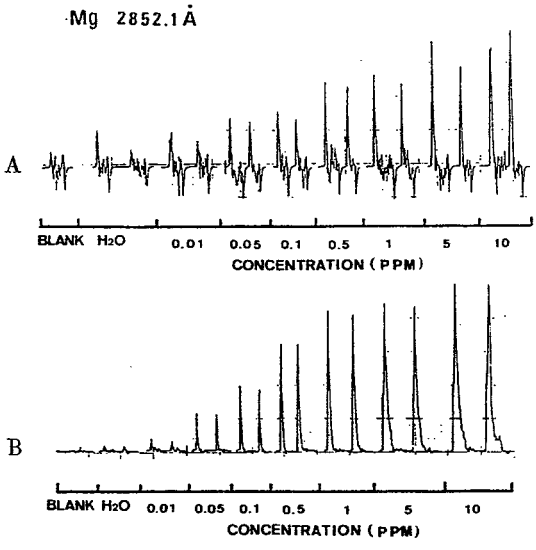


Fig. 3−7　フィラメント発光の遮光板の効果

A　遮光板なし

B　遮光板あり

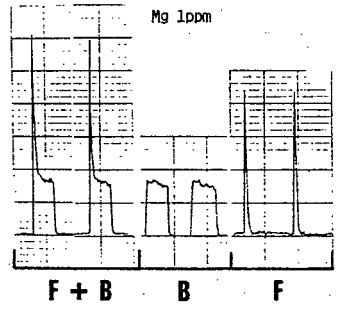


Fig. 3−8 ダブルボックスカー積分器による

バックグラウンドノイズの除去

F　けい光信号

B　バックグラウンドノイズ

3.4.7　再現性

0.1 ppm の Zn 標準試料に対して けい光測定を 30 回連続して行いピーク値の相対標準偏差を求めた。得られた結果は 5 % であった。この比較的大きなばらつきは試料注入時の誤差によるものと思われる。

3.4.8　原子けい光，原子吸光同時測定

Fig. 3−9 に原子けい光並びに原子吸光信号の同時測定を行った結果を示す。どちらも高濃度試料に対して飽和していることが認められるが，原子吸光信号の方がより低い濃度で飽和が始まっている。検出限界に関しては両者の差は認められなかった。原子吸光信号の波形はけい光信号波形よりも長く尾を引いている。これはフィラメント上に生成した原子蒸気のうち光軸方向へ拡散したものは長時間フィラメント上に滞在して原子吸光

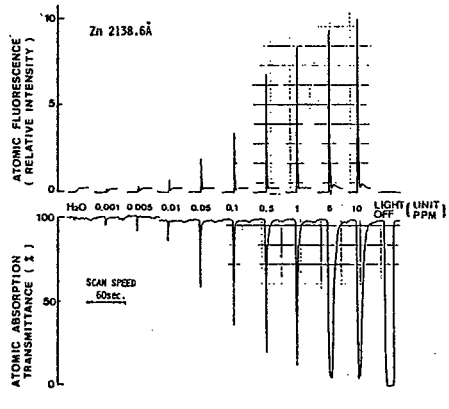


Fig. 3−9 原子けい光，原子吸光同時分析

信号に寄与するのに対し，それ以外の方向に拡散した蒸気はすぐに冷却されてけい光信号に寄与しないためと考えられる。

3.4.9 散乱の影響について

一般にフレームレスアトマイザーでは試料溶液は乾燥，灰化，原子化の過程を踏んで分析が行われる。したがって試料中に含まれている有機不純物などは灰化の過程までで除去される。そのためフレームレスアトマイザーでは試料中の不純物による励起光の散乱は原理的に起こり得ない。散乱が生じるとすれば原子化された原子蒸気そのものからと考えられる。その点を確認するために，1 ppm，20 ppm，100 ppm，1000 ppm の各濃度の Cd および Zn 標準試料に対して，Zn の原子化時には Cd－HCL からの Cd（I）2320.0 Å の線で，Cd の原子化時には Zn－HCL の Zn（I）2138.6 Å を励起光として用い散乱が観測されるか否かを調べた。しかしながら散乱信号の濃度依存性は観測されず，いずれも空試料分析時と同じ雑音レベルであった。このことから本装置では前章で述べたような散乱補正は不必要であるとの結論を得た。

3.5 光子計数法によるダイナミックレンジの拡大

3.5.1 光子計数法の採用

Fig. 3－9 にも示したようにけい光発光の過渡的なプロフィルは試料濃度が高くなるにしたがい，ピーク値が増加するよりも幅の拡がりが生じて長いテーリングを有するようになる。そのような高濃度試料に対する原子けい光の典型的な測定結果を Fig. 3－10 に示す。この理由の一つとしてボックスカー積分器のみかけ上の時定数 τ を 0.1 秒に固定したため急峻な過渡信号に追随していないことが考えられる。しかし高濃度試料の測定のために時定数を短くすると，低濃度試料の測定時に十分な SN 比を確保できなくなる。また高濃度試料の測定に際して時定数を 0.1 秒の一定値に保ったまま原子化温度をさらに上昇させるとピーク値は増加するが，やはり低濃度試料の測定に困難を来たす。

すべての濃度の試料に対する測定条件を一定に保ったまま直線性の良い検量線を得る目的で，ボックスカー積分器のかわりに光子計数器を導入した。ボックスカー積分器ではけい光信号のピーク値で検量線を作成したのに対し，光子計数器はけい光発光プロフィルの期間に生じる光電子を計数積算して検量線を作成する。したがって信号波形の面積を求めていることに相当し，ピーク法に対して高濃度領域でのダイナミックレンジの拡大が期待できる。Fig. 3－11には積分法の効果を確認するために，0.1 ppm Cd 標準試料に対して ボックスカー積分器を用いた原子吸光測定と光子

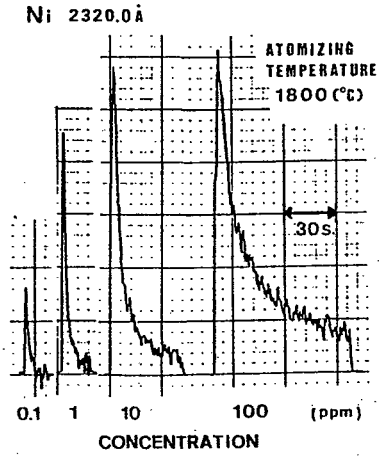


Fig. 3－10　高濃度試料分析時の信号波形
（ボックスカー積分器の出力）

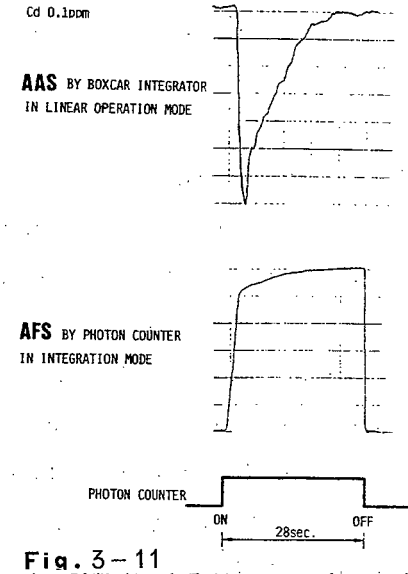


Fig. 3－11
光子計数法によるダイナミックレンジの拡大
光子計数器による原子けい光およびボックスカー積分器による原子吸光信号の同時測定

計数器を用いた原子けい光測定を同時に実行した結果を示す。吸光信号のピークを過ぎた後も，けい光信号は増加しており，積分法の効果がわかる。

3.5.2　測定結果

Cd，Zn，Pb，Ni，Mg の各元素に対して原子けい光分析を行い検量線を作成した。ピーク法と積分法の比較のため測定はボックスカー積分器および光子計数器の両者で行った。Fig. 3－12 から Fig. 3－14 には Ni，Mg，Pb に対する結果を示す。Pb を除いた他の元素に対して積分法による検量線のリニアーレンジがピーク法のものに対して高濃度領域で2桁以上改善されていることがわかる。

表3－1には本実験で得た結果ならびに前章で述べた光子計数型フレーム原子けい光法で得られた結果をまとめて示す。本章での積分法による結果と比較して検出限界で 1／4 ～ 1／1000，リニアーレンジで2桁の改善がみられる。

3.5.3　励起周波数

元素が原子化されてフィラメント上部に滞在している時間は元素の種類や濃度によって異なるが，数秒から十数秒程度である。それに対して今までの実験では HCL の繰り返し周波数を 1 KHz に固定してきた。しかし光子計数器を用いる積分法では HCL の繰り返し周波数を増加させるとそれ

に比例して信号取得量が増え，低濃度試料に対してもSN比の良い測定が可能となる。一例として0.1 ppm Cdに対して，HCLの繰り返し周波数を0.5 KHzから10 KHzまで変化させてけい光強度を測定した結果をFig.3－15に示す。信号強度は励起周波数に比例して増加することが確認できる。しかしながら実際にはそのような高い周波数で点灯させるとランプの寿命の問題が生じる。したがってランプの平均電流値が定格直流電流値内におさまるような周波数で使用するべきである。

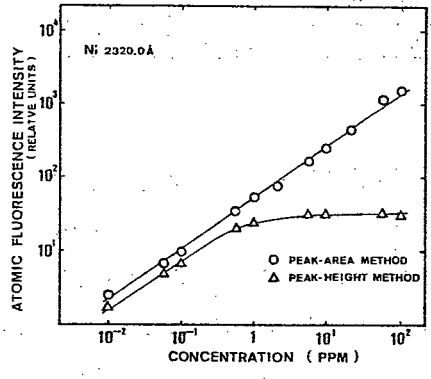


Fig.3－12
ピーク法と積分法による検量線（Ni）

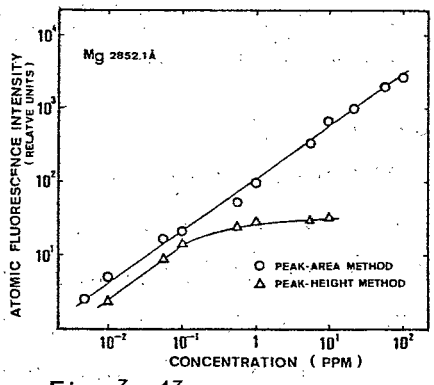


Fig.3－13
ピーク法と積分法による検量線（Mg）

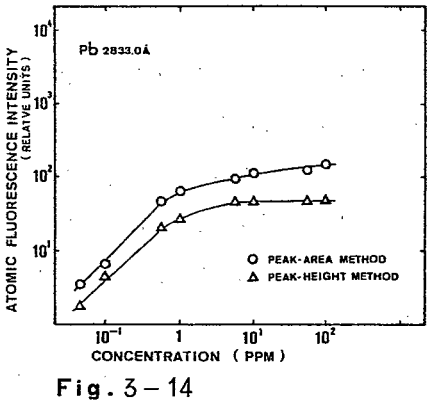


Fig.3－14
ピーク法と積分法による検量線（Pb）

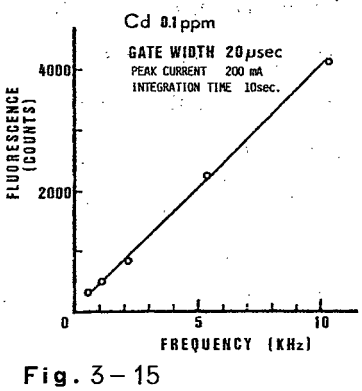


Fig.3－15
励起周波数のけい光信号強度への依存性
（光子計数法による）

表3－1　実験結果のまとめ

ELEMENT	WAVELENGTH (Å)	ATOMIZING TEMPERATURE (°C)	THIS WORK (FLAMELESS)						PREVIOUS WORK (FLAME)	
			ATOMIC FLUORESCENCE				ATOMIC ABSORPTION		ATOMIC FLUORESCENCE	
			BOXCAR INTEGRATOR		PHOTON COUNTING		BOXCAR INTEGRATOR		PHOTON COUNTING	
			DETECTION LIMIT Pg (ppb)	LINEAR RANGE	DETECTION LIMIT Pg (ppb)	LINEAR RANGE	DETECTION LIMIT Pg (ppb)	LINEAR RANGE	DETECTION LIMIT (ppb)	LINEAR RANGE
Cd	2288.0	1150	15 (0.5)	2×10^2	3 (0.1)	2×10^4	15 (0.5)	2×10^2	— (100)	2×10^2
Zn	2138.6	1400	30 (1)	10^2	15 (0.5)	5×10^2	30 (1)	10^2	— (500)	2×10
Mg	2852.1	2000	300 (10)	2×10	150 (5)	2×10^4	300 (10)	10^3	— (20)	2×10^2
Ni	2320.0	1800	300 (10)	10^2	300 (10)	10^4	300 (10)	10^2	— (500)	5×10
Pb	2833.0	1400	1500 (50)	2×10	1500 (50)	2×10	1500 (50)	2×10		

3.6 結　　言

本章では前章までで行った高輝度光源および微弱な信号検出処理法に関する研究結果を踏まえ，新たにタングステンフィラメントアトマイザーを試作することによって新しいタイプの原子けい光分析システムが構成できることを示した。従来原子けい光分析法には主として静的な測定法が適用されていたが，通常市販されているＨＣＬは輝度不足のため実用分析のための光源としては使用が難しいと考えられていた。このような原子けい光分析法にパルステクニックを導入し，光源，信号処理，そして原子化部を改良することにより ppb オーダーの分析が可能であることが示された。このような機器分析に対するアプローチの方法は原子けい光分析法一つにとどまらず，一般に有力なものであると考えられる。本研究の第一章から第三章までの一連の研究はこのような意味で一つの研究開発の方向を示したものと考えられる。

さて本章では試作したタングステンフィラメントアトマイザーの基本的な測定結果，および光子計数法を採用したことによる測定のダイナミックレンジの拡大を中心に述べた。本章で得られた結果は表３－１にまとめてある。さらに検出限界を向上させるためには，主として原子化部の詳細な検討研究が必要である。この部分に残された課題は原子化効率が良く生成した原子蒸気を拡散させないようなフィラメントアトマイザーの開発，オートサンプラーなど試料注入誤差を最少するような装置の開発，そして雰囲気ガスに H_2 などを混入し分析感度を向上させる試みなどがある。多元素同時分析という観点からはフィラメント温度の正確なフィードバック制御が不可欠であると考えられる。また本研究では原子けい光測定の際，比較的低分散の分光器のスリットを広く開けて，バックグラウンド発光の除去の目的に使用した。オプティカルスループットを増大させるという意味からは干渉フィルターを使用するのが望ましく，ＳＮ比の点で両者の定量的な比較を行うことも残されている課題の一つである。

第四章　光子列同時検出型時間分解測定法

ナノ秒領域の微弱光を高い精度でしかも効率良く測定したいという要求が物性研究などの基礎的分野のみならず，生物化学の分野においてでも最近強くなってきている。中でも，物質の定性定量分析のための常套手段として用いられているけい光分光測定法[51][52]のうち、パルス光励起時のけい光減衰波形あるいはけい光平均寿命を迅速に測定したいという要求は特に強い。

けい光励起スペクトルおよびけい光発光スペクトル，けい光量子収率，あるいはけい光の偏光状態の変化などけい光測定に関連した他の諸量が静的な測定であって，市販の装置を用いて十分精度の良い測定がなされるのに対し，けい光減衰波形の測定は動的な測定であり，必ずしも満足のゆく装置が得られていないのが現状である。

この最大の理由はほとんどの有機物質のけい光寿命がナノ秒のオーダーに集中し[53]，しかもその発光強度が微弱であるためである。あるいは発光そのものは微弱でなくとも，被測定試料の変質や破壊を防ぐという観点から励起光強度をおさえざるを得ない場合もある。

けい光減衰波形を含めた過渡発光現象を測定する方法としては，現在のところ光子計数法を用いた単一光子遅延一致法[54][55][56]による測定法がSN比，感度，分解時間の総合的観点から最も優れたものとされている。しかしこの方式は，分解時間の点では満足のゆくものが開発されているものの，測定原理上信号利用率が極端に低い。ある程度の発光強度のある試料の測定の場合でも無理に強度をおさえて測定しなければならず，測定のダイナミックレンジを損っている。SN比の良い測定を行なうためには観測時間を非常に長くしなければならず，試料の経時変化が無視でさなくなる。このため，分解時間をある程度犠牲にしても入射光量に対するダイナミックレンジを拡大して測定に要する時間を短縮したいという要求が強い。

このような要求を満足させるため，筆者は光子列同時検出法に基づく多チャンネルナノ秒測光装置の研究開発を行なった。装置はバーニアクロノトロン方式のものとECLシフトレジスタを用いる方式のものの二種類である。これらの装置の詳細についてはそれぞれ第5章，第6章で述べる。本章ではそれらの装置の基本原理である光子列同時検出法についての説明を一括して行なう。また従来の測定法についての分類と説明を行ない，ここで提案した光子列同時検出法の占める位置を明らかにする。

パルス光励起による高速過渡発光現象の測定法は表4－1に示すように分類される。まず現象が繰り返し現象であるか否かに大別される。繰り返し現象であれば，サンプリングオシロスコープによる波形観測に代表されるようなアナログサンプリング法が適用できる。しかし測定対象が極めて微弱になると，アナログ的な光電測光ではもはや必要なSN比を確保できなくなる。このような状況に

おいては光子計数法による測光がSN比，分析感度，分解時間の総合的観点から最も優れた方法とされている。[57]

光子計数法は検出器に光電子増倍管を用い，その出力の光電子パルスの個数が入射光強度に比例

表4－1　けい光寿命測定法の分類

- パルス光励起
  - 単発現象
    - 光量大：実時間オシロスコープによる直接観測法
      - 蓄積型撮像管による方法
    - 光量小：マルチ・チャネル・ディジタル・サンプリング法
  - くり返し現象
    - 光量大
      - 実時間オシロスコープによる直接観測法[60]
      - アナログ・サンプリング法
        - 検出器前に高速シャッタを置く方法
        - 検出器内部ゲート法 (64)(65)
        - 検出器出力サンプリング法
      - イメージ・コンバータ・カメラ＋光電子増倍管による方法 etc.[61]
    - 光量小
      - ディジタル・サンプリング法（ディジタル・ボックスカー積分法）
        - シングル・チャネル法[62]
        - マルチ・チャネル法[63]
      - 統計的サンプリング法
        - 単一光子遅延一致法（TAC法）
        - ↕
        - 光電子パルス列同時検出法
- ↕
- 定常光励起
  - くり返し現象
    - 光量大 ── 位相法[58][59]

するという性質を利用して，光電子パルスの発生個数をデジタル的に計数し入射光の強度情報を得るものである。光子計数法の特長は次のようにまとめられる。

(1)　入射光強度が小さい場合に，高感度でSN比の大きな測光が可能である。

(2)　光電子増倍管やそれに続く増幅器の利得変動に対し，直流測光時と比べて影響を受けにくく，測定系の利得を長時間一定に保つことができる。

(3)　光電子増倍管の暗電流ドリフトの影響をほとんど受けない。

(4)　積算によるSN比改善において，原理的には積算時間を無限に長くとれる。

(5)　光電子パルスの発生時刻のみが測定量であるような測光方式の場合，光電子増倍管の帯域を超える高速現象をも観測することができる。

さて，このような微弱な過渡光入射時の光電子増倍管からの出力は光電子パルスの発生時刻の確率密度関数の形が，入射過渡光の強度が強いときの光電子増倍管のアナログ出力波形に相似であるような光電子パルス列となって現れる。このような光電子パルス列に対してデジタルサンプリング法あるいは統計的サンプリング法が適用される。

デジタルサンプリング法は現象に対して充分狭いサンプリングゲートを設け，そのゲート内に発

生した光電子パルス数を一定励起回数だけ計数し，順次サンプリング時刻を移動させながら，もとの波形を抽出する方式である。これは原理的にはデジタルボックスカー積分器と同じであり，時間分解能はサンプリングゲート幅で決まる。しかしながら，確率的に発生する光電子パルスに対してサンプリング法を適用しているため，信号利用率は極めて低い。サンプリングゲートの外に発生した光電子パルスの情報はすべて破棄している。

特に微弱光の過渡測定に優れたものとして，統計的サンプリング法に基ずくTAC法（Time to Amplitude Converter）[54]～[56]がある。まず統計的サンプリング法の原理をFig. 4－1に示す。デジタルサンプリング法がサンプリングゲート内に到来した光電子パルスの数を計数したのに対し，統計的サンプリング法では試料励起後の光電子パルスの発生時刻を測定する。そしてその時刻に対応するメモリー内に1を加算する。この操作を何百万回と繰返すことにより，メモリー内にはもとの波形と相似なヒストグラムが得られる。TAC法はその光電子パルスの発生時刻を時間振幅変換器で測定する方法である。したがってその構成は，直線性の良い鋸歯状波を発生する時間振幅変換器とパルス波高分析器から成る。これにより数10 psのオーダーの測定も可能となり，測定精度や分解時間の点では，充分満足のゆくものが市販されている。それゆえ現在では，統計的サンプリン法といえばTAC法を示すのが慣例となっている。

しかしながら，TAC法は信号利用率が本質的に低いという欠点をもっている。一回の励起に対して複数個の光電子パルスが発生した場合，最初の1個のみ計数し，残りは計数されず計数損失が生じる。結果として得られたヒストグラムは波形歪を受ける。けい光寿命値は実際の値より短くなる傾向を示す。波形歪を防ぐためには，一回の励起に対して高々1個の光電子パルスしか発生してはならない。このため光電子増倍管の出力がポアソン過程であるとして，通常は10～30回程度の励起に対して平均1個の光電子パルスが検出できる程度にまで光量を落とさなければならないという厳しい制限が課せられる。シングルチャンネルデジタルサンプリング法をマルチチャンネル化するという意味で用いられているTAC法も，信号利用率の面では同様に低いのである。したがって一つのデータの取得に数時間という例も珍しくなく，試料の経時変化の面か

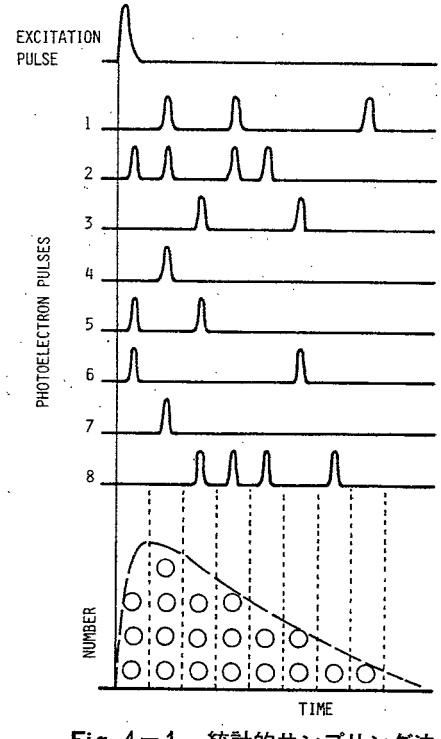


Fig. 4－1　統計的サンプリング法の原理

らも測定時間の短縮化が望まれていた。

筆者は冒頭で述べたように，時間分解能を多少犠牲にしても信号利用率を向上させるという目的で光子列同時検出法[1][66]に基づく２種類の装置を考案試作した。Fig. 4－2に光子列同時検出法の原理をTAC法と比較して示す。TAC法では光電子パルスの発生個数が一励起当り高々１個に制限されたのに対し，本検出法では原理的に最大，チャンネル個数分だけの光電子パルスを同時に検出することが可能である。したがってダイナミックレンジの拡大とともに，比較的発光強度の強い試料に対しては大幅な観測時間の短縮が期待できる。

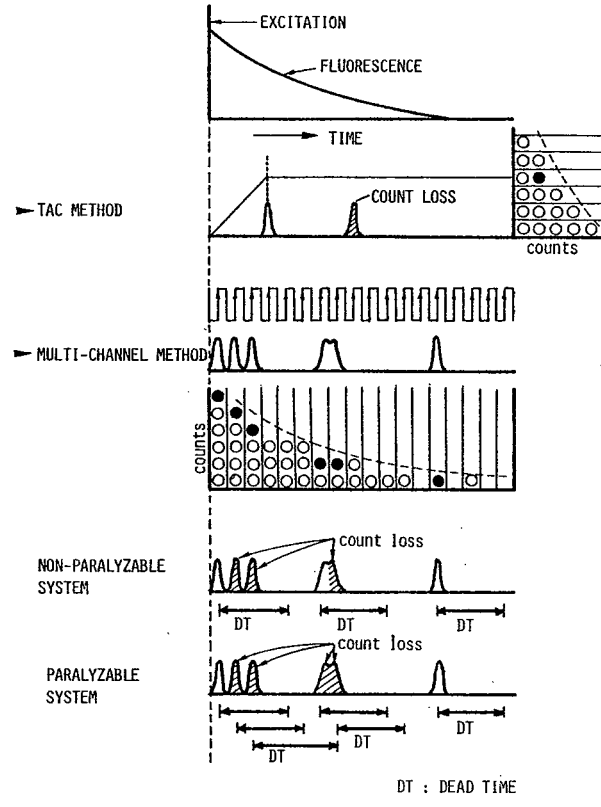


Fig. 4－2 光子列同時検出法と単一光子遅延一致法の比較

このような目的のために，マルチチャンネルコインシデンス型[67]やマルチチャンネルフォトンカウンター型[68]の装置の報告がなされている。しかしそれらの装置は時間分析の安定性や分解時間などの点において満足できるものではない。筆者は，バーニアクロノトロンの安定かつ高い時間分析能力に着目して，これを効率良くマルチチャンネル化することを試みた。一方，ECLシフトレジスタを並列駆動させることにより，分解時間を向上させた装置を考案試作した。次章以降でこれら各々の装置について述べる。

第五章　バーニアクロノトロンを用いた多チャンネルナノ秒測光装置

5. 1　緒　言

本章ならびに次章では，前章で説明した光子列同時検出法に基づいて考案試作した2種類のナノ秒測光装置についての記述を行なう。これらのうち本章ではバーニアクロノトロンを原型とした高能率の多チャンネルナノ秒測光装置について述べる。

バーニアクロノトロンは1959年核物理計測の分野において，2つのパルス間隔を精度良く測定する目的で，H.W. Lefevre と J.T. Russel によって開発された。[69] その後1965年 Bennett によって同期式バーニアクロノトロンが励起状態の寿命を測定するのに応用されている。[70] しかしながら，その後高性能のTACが市販されるに至りその研究はあまりなされていない。

しかしながらバーニアクロノトロンの安定かつ高い時間分析能力は，微弱な過渡光計測にとって非常に有益である。筆者は，このバーニアクロノトロンにバッファメモリーとしてシフトレジスタを追加することにより，複数個の入力パルスの時間間隔を同時に測定することを可能にした。さらに複数個のコインシデンス回路を設けることにより，時間分析効率の向上をはかった。

その結果，信号利用率が従来のTAC法と比較して20倍以上改善されることが確認された。通常の動作モードでは144nsの現象を1.5ns の分解時間で測定できる。より長い時間現象に対して時間軸拡張モードが選択できる。ヒストグラム作成はすべてハードウェアでなされるので，現象の最大繰り返し周波数は17 KHz まで高速化されている。

5. 2　多チャンネルバーニアクロノトロン

5. 2. 1　バーニアクロノトロン方式遅延一致装置

バーニアクロノトロンの基本構成をFig.5－1に示す。バーニアクロノトロンは2本のパルス循環用同軸遅延ケーブルとそれらの間に接続されたコインシデンス回路およびパルス循環回数を計数するスケーラーから成っている。各ケーブルの終端はリフレッシュアンプに接続されパルス循環が持続するようになっている。今，間隔を測定すべき2つのパルスのうち最初のパルスをスタートパルス，後のパルスをストップパルスとし，それぞれのケーブルの中に入力して循環をさせる。循環している各々のパルスは1循環毎にコインシデンス回路にタイムマーカーを与える。したがって2つのパルスの循環周期をわずかに変えれば，タイムマーカーの周波数もわずかにずれる。このことから測定すべき2つのパルス間隔は，2つのパルスが一致する（コインシデンスがとられる）までのパルスの循環回数に，2本のケーブルの循環周期の差を掛けることによって算出することができる。[71][72]

5. 2. 2　多チャンネルバーニアクロノトロンの動作原理と構成

上で述べたバーニアクロノトロンは2つのパルス間隔を測定するために開発された装置である。したがってこれをけい光減衰波形の測定に応用した場合，従来のTAC法と同様の欠点があらわれる。この点を改良するため，筆者は以下に示すような特徴をもった多チャンネル型バーニアクロノトロンを考案試作した。

(1)　各測定のサイクル毎に（試料一回励起当り）連続して発生する光電子パルス列すべての発生時刻を同時に検出記録する。

(2)　与えられた時間範囲の測定に対し，時間分析に要するパルスの循環回数を増加させることなしに分解時間を短縮する。

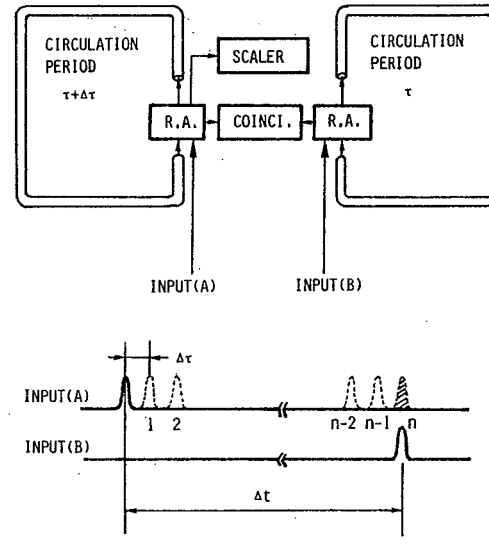


Fig. 5－1　バーニアクロノトロンの基本構成と原理

(1)の要求を実現するために従来のバーニアクロノトロンで用いられていたスケーラーをシフトレジスタに置き換えた。このシフトレジスタはコインシデンスデータのバッファメモリーとして用いられる。一方，(2)の要求に対しては複数個のコインシデンス回路を導入した。

装置の動作原理図ならびに時間分析におけるタイミング図をFig. 5－2，Fig. 5－3に示す。2つのコインシデンス回路C_A，C_BにはそれぞれシフトレジスタSR_A，SR_Bが接続されている。

理解を容易にするために，説明は単一のコインシデンス回路C_AとシフトレジスタSR_Aの場合から行なう。この構成は上記の要求(1)のみが実現されている状態である。[73] スタートパルスは励起光源から得られ，これが測定の時間軸の原点を決定する。そのスタートパルスは，伝搬遅延時間$\tau+\Delta\tau$の同軸ケーブルとリフレッシュアンプ（RA）で構成されるクロックループに入力される。ここでリフレッシュアンプはケーブル伝搬によって減衰したパルスの振幅の再生を行なう。リフレッシュアンプの出力は2方向に分けられる。そのうちの1つは再びケーブルに入力され，さらに循環を続ける。もう一方はコインシデンス回路C_Aのクロック入力端子に入力され，さらにSR_Aのクロックパルスとして用いられる。そのクロックパルスによりコインシデンスデータがSR_A上に読み込まれる。一方，光電子増倍管からの光電子パルス列はアンプディスクリミネーターを経てシグナルループに入力され，周期τで循環する。2つのループの循環周期の差は$\Delta\tau$であるので，光電子パルス列は1回の循環につき$\Delta\tau$ずつスタートパルスに追いつくことになる。

コインシデンス回路はスタートパルスと信号パルスの時間的な一致を検出し，その出力はスター

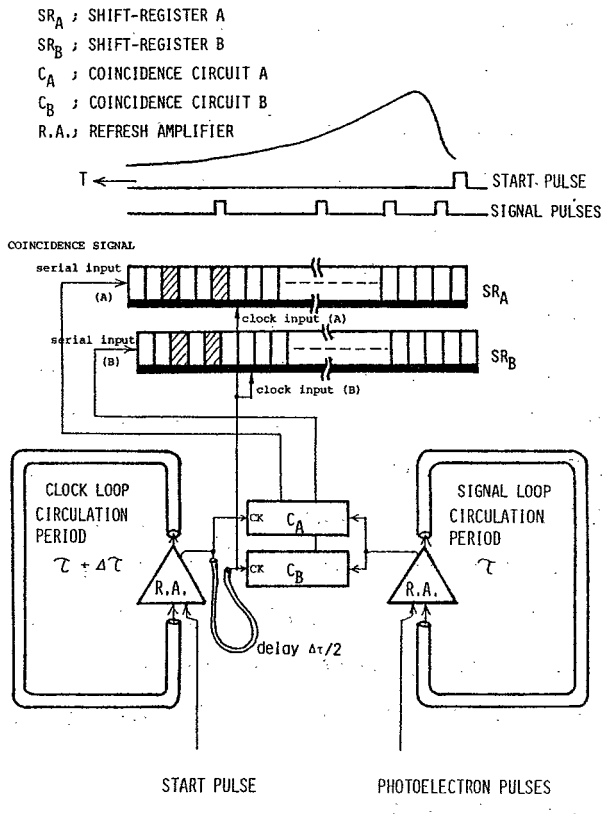


Fig. 5−2　装置の基本構成図

トパルスの1循環に同期してシフトレジスタ上に送り込まれていく。このコインシデンス検出動作は前もって設定された値N（$N \leq \tau/\Delta\tau$）の回数だけ繰り返される。この場合，全測定時間範囲は $N\Delta\tau$ となる。最初，時間差 t のスタートパルスと信号パルスの場合，そのコインシデンス情報は SR_A の右端から $n = t/\Delta\tau$ ビット目に蓄えられる。このようにして光電子パルス列の時間情報はシフトレジスタ上のビットパターンに変換される。このビットパターンは試

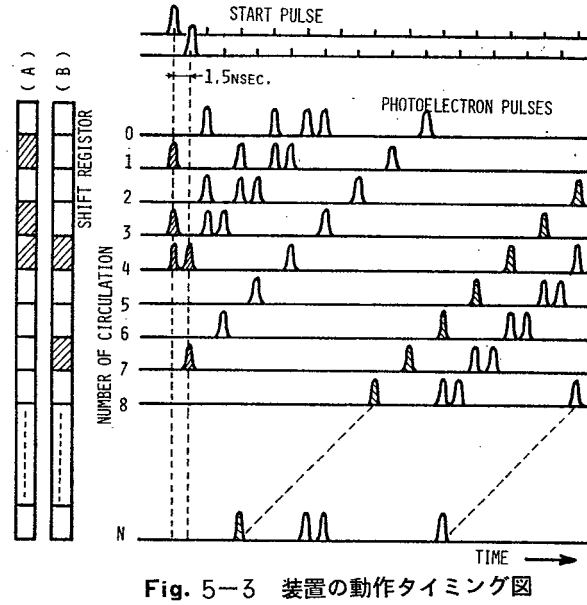


Fig. 5−3　装置の動作タイミング図

料1回励起毎に得られヒストグラム作成用のデータとして用いられる。

以上述べてきたマルチチャンネル化されたバーニアクロノトロンは，従来のものと比較して信号利用率の点で非常に優れている。しかし高い分解時間を得るために $\Delta\tau$ を小さくすると不感時間の問題が生じる。それは，ある与えられた測定時間範囲をより高い分解時間で測定しようとすると，ループを循環するパルスの循環回数がそれだけ増加するという問題である。循環回数が増加すればシステムの不感時間が長くなり，現象の最大繰り返し周波数が制限される。それに加えて循環するパルスの波形歪によるタイミング誤差も無視できなくなる。

この問題点を解決し，さらに前述の要求(2)を満たすため，2個のコインシデンス回路 C_A，C_B を導入した。クロックループ側のリフレッシュアンプの出力は2つに分けられ一方は直接 C_A のクロック入力端子に入力される。もう一方は適当な長さの同軸遅延ケーブルで $\Delta\tau$ の丁度半分である $\Delta\tau/2$ の時間遅延を与えられた後 C_B のクロック入力端子に入力される。信号パルスは C_A，C_B に同時に入力されているので，スタートパルス一循環毎に $\Delta\tau/2$ の時間間隔のコインシデンスが連続してとられることになる。2つのコインシデンス回路の出力は，チャンネル間隔 $\Delta\tau$ でそれぞれに対応するシフトレジスタ SR_A，SR_B に送り込まれるため，SR_A のタイミングは SR_B より $\Delta\tau/2$ だけ進んでいることになる。以上述べたようにしてパルスの循環回数を一定に保ったまま分解時間を容易に½に短縮できる。

本装置ではコインシデンス回路の数を2個としたが，一般にn個のコインシデンス回路を採用することにより分解時間を $1/n$ にできる。

5.3 装置の詳細

A システムの構成

パルス励起によるけい光寿命測定用にアレンジした全システムのブロック図をFig.5－4に示す。全システムは大きく分けて三つの部分から構成されている。本システムの中心部である2個のコインシデンス回路を有するマルチチャンネルバーニアクロノトロン，ヒストグラム作成回路，およびマイクロコンピューターシステム（SWTPC 6800）である。ここでコンピューターは，測光システムの初期化と得られたヒストグラムデーターの処理，表示を行なう。各部の説明を行なう前に装置の性能を表5－1にまとめておく。

表5－1　装置の性能

Measurement Time Range	144 ns
Channel Number	96 (48 x 2)
Time Resolution	1.5ns/channel
Counting Characteristics (Amp.and Discri.)	
maximum sensitivity	-15mVp-p at 50Ω
dead time	6.0 ns
timing error	less than 0.5ns (input pulse height 50 - 150 mV)
Repetition Rate of Operation	max. 17 KHz
Constitution	high-speed amplifier and discriminator pairs coaxial cable(30m,5D2V) and refresh amplifier(SP 9685) coincidence circuit(F100131) histogram generation circuit interface for microcomputer
Microcomputer	SWTPC 6800 microcomputer system
Measurement Mode	normal mode time range 144ns (96 data points) expansion mode time range 288ns (192 data points) time range 432ns (288 data points) interpolation mode

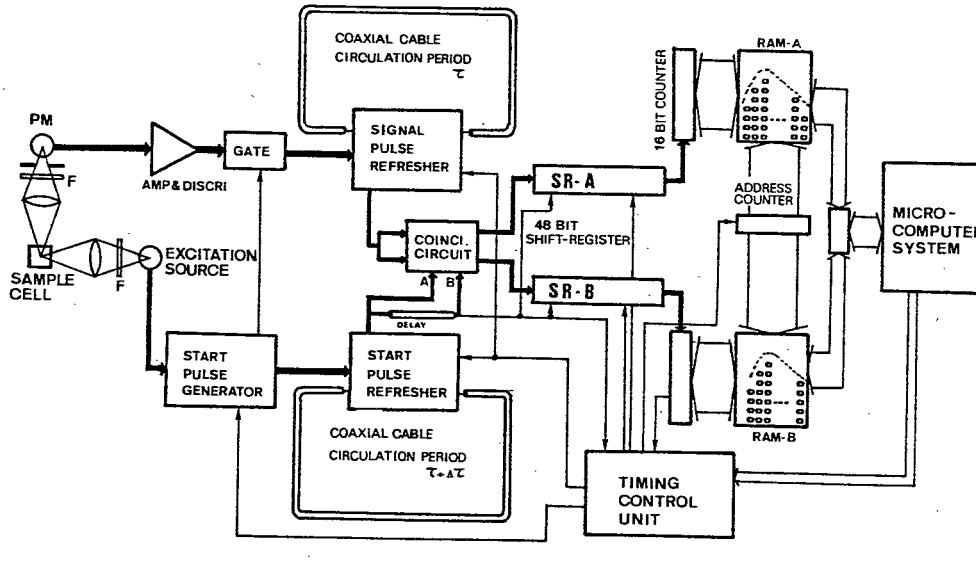


Fig. 5－4　装置のブロック図

B　光電子増倍管と高速パルスアンプ・ディスクリミネーター

本実験で用いた光電子増倍管は時間分解光子計数用に設計されたRCA 8850である。その出力は供給電圧－2KV，50Ω負荷においてFWHM 2ns，平均パルス波高200mVの鋭い負パルスを与える。

一般に，時間分解型光子計数装置における分解時間は，光電子増倍管の後に接続される高速パルスアンプ・ディスクリミネーターのタイミング精度と高周波特性によって決定される。また，測定のダイナミックレンジはその回路の不感時間によって大きく影響される。

これらのことを考慮して，Fig. 5－5に示すトンネルダイオードを用いた前縁型ディスクリミネーターを製作した。ディスクリミネーターのプリアンプおよびバッファーアンプはJacksonの設計[74]にしたがった。プリアンプの利得および帯域幅はそれぞれ10倍，300MHzである。ディスクリミネーターの波高弁別レベルは10mVから300mVまで連続可変である。この回路のパルス対分解能は6ns以下であった。

C　スタートパルス発生回路

Fig. 5－6にスタートパルス発生回路を示す。励起光モニター用光電子増倍管R106U（浜松ホトニクス製）からの電流パルスから，あるいは励起光源の放電電流そのものから，測定の時間軸の絶対原点を決める基準パルスが作成される。その基準パルスはタイミングコントロールユニットに入力される。そこからの出力パルスは，高速NANDゲート（74S00）を2回連続して通過させることにより，立上り時間を2.2ns以下に減少させられる。さらに時定数τ＝1nsのCR微分回路で微分した後マイクロ波トランジスタ2SC2115に入力する。トランジスタは入力正パルスの0.6V以

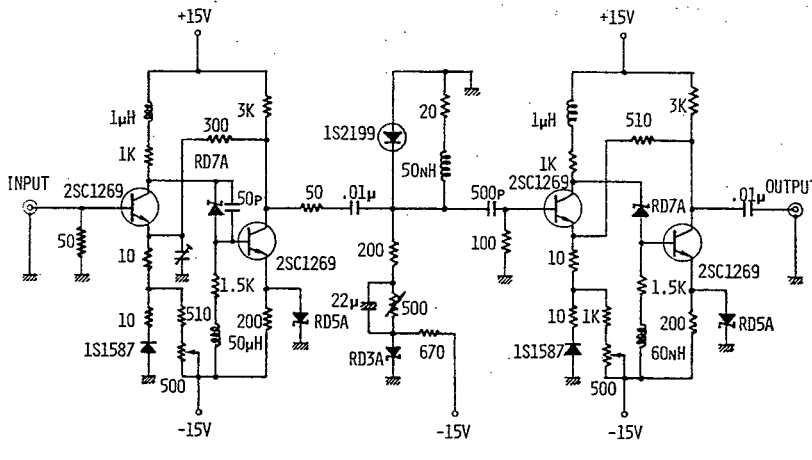


Fig. 5－5　高速パルスアンプ・ディスクリミネーター

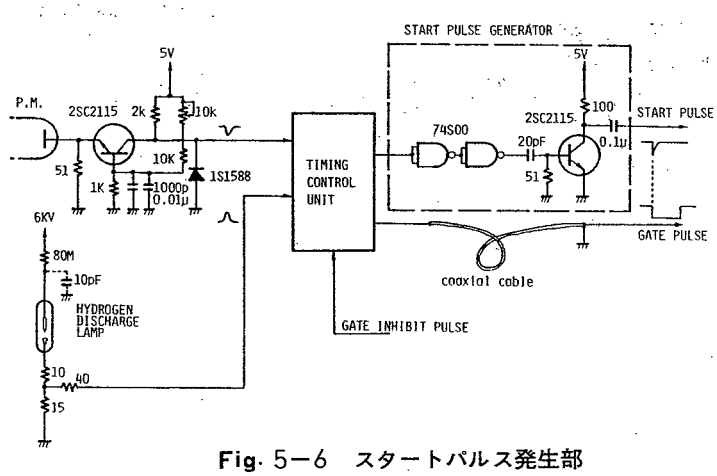


Fig. 5−6　スタートパルス発生部

上をクリップして増幅する。得られる出力負パルスは，FWHM 1.8 ns，パルス波高 800 mV と非常に細い。これがスタートパルスとしてクロックループに入力される。

スタートパルスに同期してサンプリングゲートパルスも作成される。サンプリングゲートパルスはシグナルループの入力ゲートに与えられ，全測定時間範囲（本装置では144ns）の光電子パルス列のみが，ループに入力されるようにする。ここでゲートパルスは時間軸拡大の動作（後述）のために，その立下りとスタートパルスの立下りが正確に一致するように調整してある。

D　バーニアクロノトロン回路

2個のコインシデンス回路を用いたバーニアクロノトロン回路の詳細をFig. 5−7に示す。本装置ではループの循環周期の差 $\Delta\tau$ を3ns，バッファーメモリーとして用いたシフトレジスタのビット数を48に設定した。したがって144nsの現象を1.5 nsの分解時間で測定することができる。

各ループは30 mの同軸ケーブルとリフレッシュアンプ，それに関連ゲート回路から成っている。リフレッシュアンプとゲート回路には，それぞれ超高速コンパレーターSP9685（プレッシー社）およびECLNORゲートF100102（フェアチャイルド社）を使用した。スタートパルスはコンパレーターSP9685によってECLレベルに変換された後クロックループに入力される。同様に，アンプ・ディスクリミネーターからの信号パルスはサンプリングゲートパルスでゲートされた後シグナルループに入力される。二つのケーブルを循環するパルスはクリアーパルスで禁止されるまで循環を続ける。

コインシデンス回路にはECL D型フリップフロップF100131（フェアチャイルド社）を2個使用した。スタートパルスの1循環中に2つの連続したコインシデンスを取るため2個のコインシデンス回路のうちの一方のクロックは，もう一方に対して相対的に30cm長い同軸ケーブルで1.5nsの

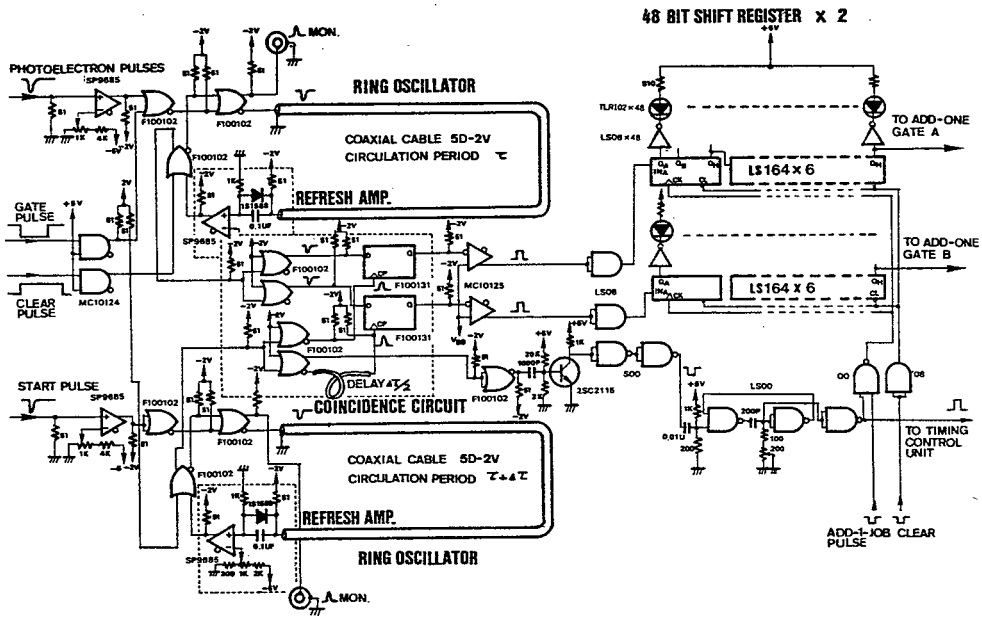


Fig. 5−7　バーニアクロノトロン回路

遅延を与えてある。各々のコインシデンス回路の出力は，TTLレベルに変換された後，クロックパルスの立上りに同期してそれぞれに対応する48ビット シフトレジスタに送り込まれる。ケーブル中の光電子パルスの時間情報がすべてシフトレジスタ上のビットパターンとして蓄えられた後，両ケーブル中のパルスはすべてクリアーされる。

ケーブル中を伝搬するパルスの減衰特性を考慮して，同軸ケーブルには5D−2V型を使用した。その特性インピーダンスおよび200MHzでの標準減衰量はそれぞれ50Ω，125dB/km である。実際にナノ秒パルス発生器（第7章で詳述する）の出力パルスを伝搬させて，30mのケーブルのパルス応答を測定したところ，パルス波高で 35％の減衰が生じることが確められた。しかしケーブル中を循環するすべてのパルスは一様に減衰し，コインシデンスが取られる前に ECL レベルに規格化されるので，この減衰は時間分析に殆んど影響を与えないと考えられる。

リフレッシュアンプとして使用した超高速コンパレーターSP9685の性能も上と同様のパルスを入力して測定した。その結果，以下の3つの条件のうち少なくともどれか1つを満たしていれば，電圧コンパレーターとして安定な応答を示すことが確認された。(i)入力パルス幅は2 ns以上であること。(ii)差動入力電圧は150mV以上であること。(iii)コンパレーター参照電圧は −900mVよりも小さい（0Vに近い）こと。これら(i)〜(iii)の条件を満たし，かつ同軸ケーブルを50Ωで整合終端させるため Fig. 5−7に示すような回路をSP9685の入力部に設けた。この回路でのパルス対分解能は Fig. 5−8 に示すように 2.5 ns であった。したがって全システムのパルス対分解能は，前述し

たアンプ・ディスクリミネーター部の 6 ns で主に決定される。Fig. 5－9には クロックループの循環パルスとコインシデンスパルスの出力波形の例を示す。

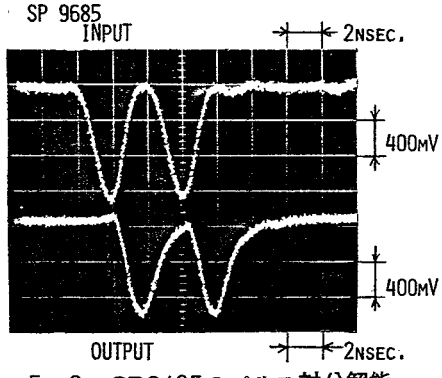


Fig. 5－8　SP9685のパルス対分解能
上.入力　下.出力

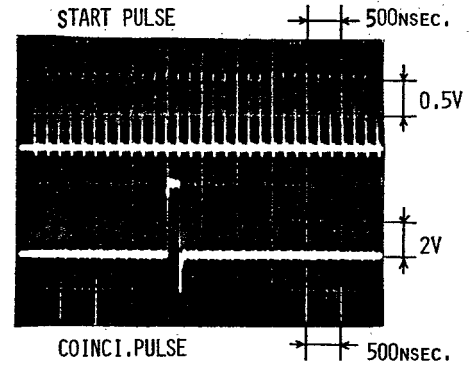


Fig. 5－9　クロックループの循環パルス(上)
とコインシデンスパルス(下)

E　ヒストグラム作成回路

2つのユニットから成るヒストグラム作成回路のブロック図をFig. 5－10に示す。各ユニットは，ヒストグラム作成用のRAM(アクセスタイム 150 ns，16 bit × 1 K word)とヒストグラムデータの積算のため‘add－one－job’を行なう16ビット プリセッタブルカウンターから構成されている。

Fig. 5－7の2組の48ビットシフトレジスタからの出力は，ADD ONE GATEを経てカウンターのカウントアップクロック入力端子に入力される。シフトレジスタの各ビットに対してそれぞれ RAM の特定のアドレスを割り当てることによって‘add－one－job’が実行される。その手順を次に述べる。まず，一番地のメモリーの内容をカウンターに読み出す。そしてシフトレジスタの一番右端のビットの内容が‘add－one－job’パルスでストローブされカウンターの内容に加算される。ここで‘add－one－job’パルスはクロックパルスに同期して作成されている。カウンターの新しいデータは再び同じアドレスのメモリーに格納される。その後，‘address pulse’がアドレスカウンターの内容を更新し，同時にシフトレジスタの内容を右へ1ビットシフトさせる。同様な操作が二番地のメモリーの内容に対して行なわれる。このような操作が48回繰り返されたところで試料一励起当りのヒストグラム計算が終了する。この手続きは2つのメモリユニットに対して並列に実行される。

Fig. 5－11にはバーニアクロノトロンによる時間分析とヒストグラム作成中の各部の信号のタイミング図を示す。48点のヒストグラムデータの作成に48 μs要し，クロノトロンによる時間分析に7.2 μs要するので，システム全体の不感時間は55.2 μsである。したがって本装置は 17 KHz以下の繰り返し現象に適用できる。なお，不感時間中に次のスタートパルスが到来して回路が誤動作

するのを防ぐために，本システムには禁止回路が設けられている。

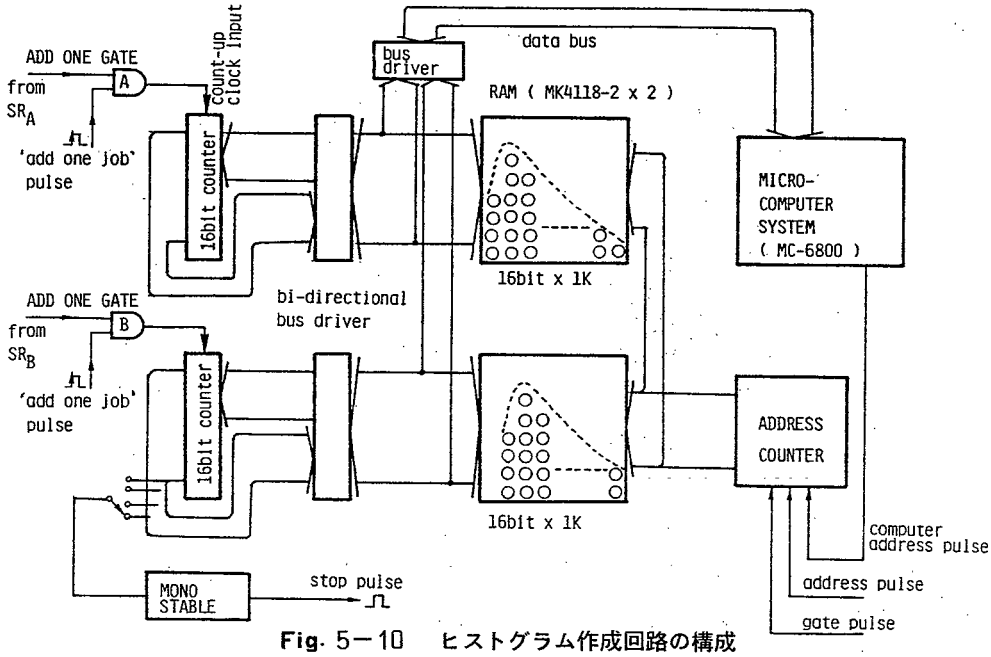


Fig. 5－10　ヒストグラム作成回路の構成

F　時間軸拡張

上で述べた動作モードに加えて，本装置では時間軸拡張モードの選択が可能である。そのモードは 144 ns よりも長い現象の測定に有効である。例えば全測定時間域を 3 倍に拡張するには次のようにする。まず，励起パルスに対して 0 ns，144 ns，288 ns と遅延した 3 種のサンプリングゲー

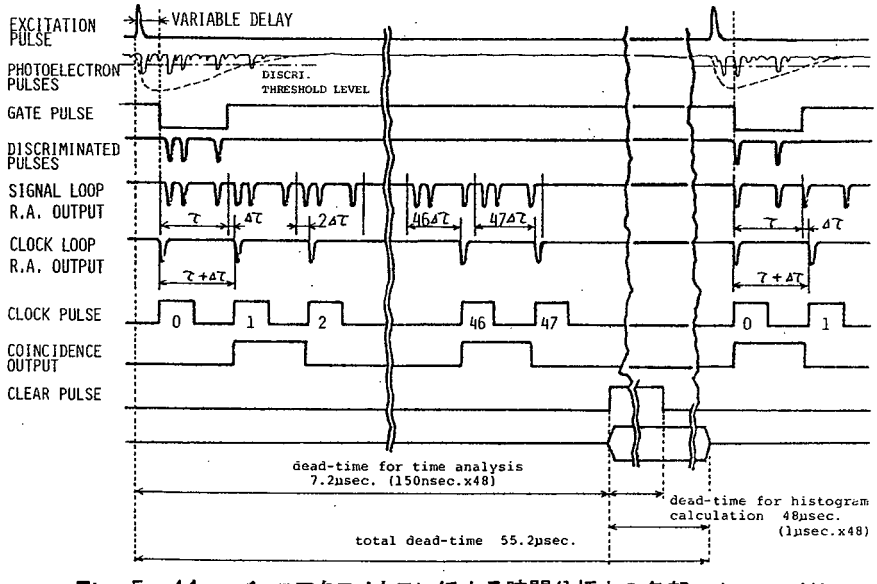


Fig. 5－11　バーニアクロノトロンによる時間分析中の各部のタイミング図

トパルスを周期的に入力ゲートに印加する。その周期に合わせて各ヒストグラムメモリーに3つのブロック（1ブロックは144 nsの現象をカバーする）を割り当てておけば，結果として288個のデータ点で432 nsの時間域の現象が測定できる。またサンプリングゲートパルスを励起パルスに対して適当に遅延させることにより，144 nsの測定時間域を時間軸上の任意の領域に移動させることもできる。

5. 4　装置の性能評価

試作した測光装置の性能を評価する目的で，いくつかの基本的な実験を行なった。

5. 4. 1　ダイナミックレンジ

試作した多チャンネル光子計数型測光装置を用いると，原理的にはチャンネル数分の光電子パルスを同時に計数することが可能である。しかし実際にはアンプ・ディスクリミネーター部の不感時間（6 ns）のために，同時検出可能なパルスの最小時間間隔はこれと等しい値になってしまう。ここでは本装置で同時検出される光電子パルス数の入射光量に対する直線性の測定を行なった。測定は，直流点灯させた緑色 LED からの放射光強度をニュートラルデンシティフィルターを用いて段階的に変化させて光電子増倍管に入射させ，そのとき一測定サイクル当りに計数される平均光電子パルス数（計数率）を算出することにより行なった。Fig. 5－12に測定結果を示す。これより計数率2以上まで直線性が保たれていることがわかる。これは入力光電子パルス数に換算して 1.4×10^{7}個/sec程度であり，従来の TAC法と比較して20倍以上信号利用率が改善されているといえる。

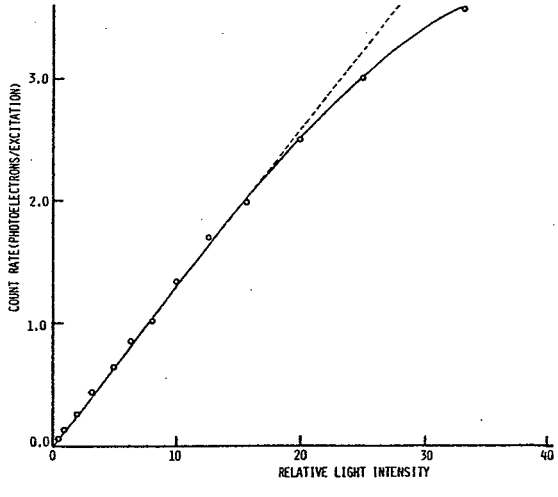


Fig. 5－12　ダイナミックレンジ

以下ではTAC法に代表される単一光子遅延一致法と光子列同時検出法の測定能率に関する考察を行なう。結論として測光装置のダイナミックレンジが装置の不感時間で決定されることを示す。光子列同時検出法の不感時間は，主としてアンプ・ディスクリミネータ部の不感時間で決定されたのに対し，単一光子遅延一致法の不感時間は測定時間域そのものである。この不感時間の違いが許容される最大入射光量に換算して具体的にどの程度の差になるかということも合わせて示す。

光子の発生が Poisson 分布に従うとすると，光電子増倍管からの出力光電子パルスを適当なレベルで波高弁別した後のパルスも Poisson 分布に従う。今，時間Tの間にn個のパルスが発生する確率を P（n，T）とする，次式が成立する。

$$P(n, T) = \frac{(TR)^n e^{-TR}}{n!} \qquad (5.1)$$

ここでRは単位時間内に発生するパルスの平均個数である。次に不感時間τを有する検出系にランダムなパルスが入射したときの計数損失 P_{LOSS}を次のように定義する。

$$P_{LOSS} = \frac{P(n \geq 2, \tau)}{P(n \geq 1, \tau)} \qquad (5.2)$$

（5－1）式を（5－2）式に代入して

$$P_{LOSS} = \frac{1-\{P(0, \tau)+P(1, \tau)\}}{1-P(0, \tau)} = \frac{1-(1+\tau R)e^{-\tau R}}{1-e^{-\tau R}} \qquad (5.3)$$

今，計数損失による誤差を1％以下とすると，$P_{LOSS} \leq 0.01$ より次式を得る。

$$\tau R \leq 0.02 \qquad (5.4)$$

試作した測光装置の不感時間τは前述したように6 nsである。したがって上式より装置に許容る単位時間当りの入力光電子パルス数は，$R = 3.3 \times 10^6$ 個/secとなる。このような光電子パルスがすべてディスクリミネーターの閾値以上であるとし，さらに光電子増倍管の量子収率ηを考慮すると，許容される入射光強度Pは次のようになる。

$$P = \frac{Rh\nu}{\eta} \qquad (5.5)$$

ここでhはPlanck定数 6.624×10^{-34}(Jsec)，νは波数である。Rに上で求めた 3.3×10^6個/secを代入し，5000Å の波長を考えて $\nu = 6 \times 10^{15} cm^{-1}$ を，また光電面（KCsSb）の波長5000Åでの量子収率ηを14％として，それぞれ（5－5）式に代入すると，試作装置に許容される入射光強度 P_M は次のようになる。

$$P_M \leq 9 \times 10^{-11} \quad (\text{watt}) \qquad (5.6)$$

一方，従来の単一光子遅延一致法の不感時間τは，全測定時間域そのものである。したがって（5－4）式からも明らかなように，全測定時間域τが長くなるほど，一定の計数損失で計数される単位時間当りの許容入力光電子パルス数Rは小さくなる。今，バーニアクロノトロン方式の多チャンネル測光装置との比較を行なう場合，$\tau = 144$ nsとなる。よって（5－4）式より $R = 1.4 \times 10^5$個/secとなり，上と同様の計算を行なって許容される入射光強度 P_S は次のように求まる。

$$P_S \leq 4\times10^{-12} \quad (\text{watt}) \qquad (5.7)$$

（5－6）式と（5－7）式を比較することにより，試作した多チャンネル装置はTAC法と比較して，20倍以上入射光強度が強くとも，同一の計数損失で測定ができることがわかる。ここでは便宜上入射光強度で比較を行なったが，このことは先に述べたように（5－4）式からも直接明らかである。つまり検出系の不感時間が，そのまま装置のダイナミックレンジを決定すると考えて良い。

5. 4. 2 微分直線性

チャンネル幅の一様性（微分直線性）の測定を，ランダムに光子を発生する光源に対するシステムの応答を調べることによって行なった。光源にはFig. 5－12の測定に使用したものと同じLEDを用い，Fig. 5－12に示したような応答がリニアーな入射光量の範囲内で行なった。Fig. 5－13に測定結果を示す。平均カウント数4030で相対標準偏差 0.8％の平坦な特性は，全チャンネルのチャンネル幅の良好な一様性を示しているといえる。

次にチャンネル間隔の直線性の測定を行なった結果をFig. 5－14に示す。測定は疑似ダブルフォトンパルス発生器（第7章で詳述する）のダブルパルスの間隔を段階的に変化させて装置に入力し，そのときの出力チャンネル間隔をプロットすることにより行なった。これよりチャンネル間隔の直線性は極めて良好であることがわかる。ここで直線の傾きより求めたチャンネル間隔は1.41nsであった。

5. 4. 3 けい光減衰波形の測定

全測光システムの性能評価を行なう目的で，減衰特性が既知の標準試料の測定を行なった。用いた試料は0.1 N硫酸溶液中の1㎎硫酸キニーネである。Fig. 5－15に励起光源として用いた水素放電管の過渡発光波形とけい光減衰波形の測定結果を示す。使用した放電管は，電極間隔3㎜，150 torr水素封入型である。放電繰り返し周波数は，印加電圧6 KVで約5 KHzであった。パルス半値全幅（FWHM）は8 nsであり，1発光当り放出される光子数は10^8程度と見積られる。紫外の発光波長域は250nm程度にまでおよび350nm付近にピークを持っている。このため励起用フィル

ターには330 nmに透過ピークを有する色ガラスフィルター（UV-D－33S）を，けい光側には低域カットフィルター（L－42）を配置してフィルター分光を行なった。得られたけい光寿命値18.2 ns は文献値[75]と良く一致している。

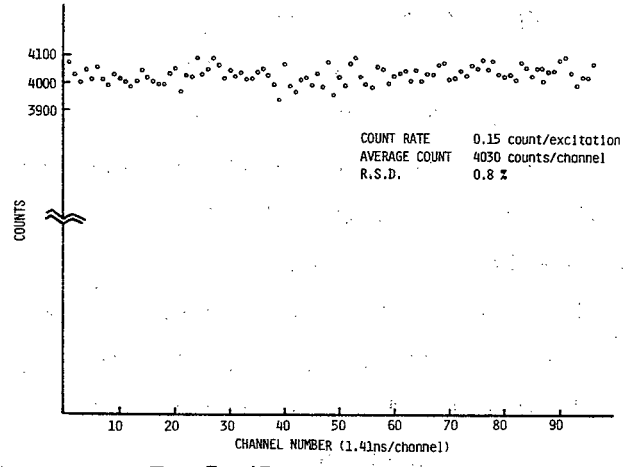


Fig. 5－13　チャンネル幅の一様性

5. 5　結　言

本章では，TAC法で問題となった低い信号利用率を改善する目的で考案した多チャンネルバーニアクロノトロンについて詳述した。装置の性能評価を行なった結果，本装置は従来のものと比較して20倍以上の信号利用率の改善がなされていることが確認された。これはバーニアクロノトロン回路をマルチチャンネル化した結果である。また複数個のコインシデンス回路を採用することにより，与えられた測定時間範囲で，バーニアクロノトロン回路のパルスの全循環回数を増大させること

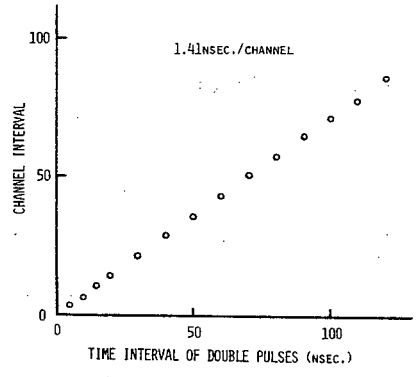


Fig. 5－14　チャンネル間隔の直線性

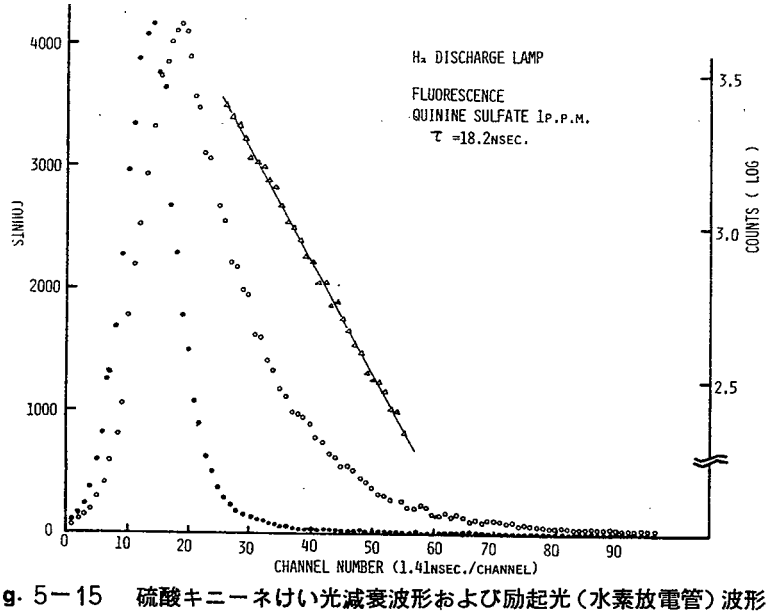


Fig. 5－15　硫酸キニーネけい光減衰波形および励起光（水素放電管）波形

なく，容易に分解時間を短縮できることが示された。

試作装置は，繰り返し周波数 17 KHz 以下の現象に対し分解時間 1.5 ns で 144 ns の時間範囲をカバーできる。より長い時間範囲の現象に対しては，時間軸拡張モードが選択できる。

測定のダイナミックレンジは使用したアンプ・ディスクリミネータのパルス対分解能で制限された。また，分解時間は最終的には光電子増倍管およびアンプ・ディスクリミネーター部の高周波特性，およびタイミング精度で決定される。より高速なものが使用できれば，さらに改善が可能である。装置の最大繰り返し周波数は，ヒストグラム作成に要する不感時間によって制限されている。この不感時間はシステム全体の不感時間の 90 % 以上にも達しているため，シフトレジスタの並列出力に高速カウンターを並列に接続すれば，大幅に短縮することが可能である。

第6章　ECLシフトレジスタを用いた多チャンネルナノ秒測光装置

6.1 緒　　言

単一光子遅延一致法の信号利用率の低さは，光子列同時検出法を採用することによって大幅に改善できることを前章で示した。本章では前章と同じ目的で考案試作したもう1つのナノ秒測光装置について述べる。前章ではバーニアクロノトロンを原型としたのに対し，本章では高速 ECL シフトレジスタを用いる方式である。

本装置では光電子パルス列の時間情報を，2組のシフトレジスタ上に直接ビットパターンとして記録する。2組のシフトレジスタを，それぞれ位相が180° 異なった時間基準クロックで動作させることにより，分解時間をクロックパルスの周期の½に短縮させている。時間精度はクロックパルスの安定度に依存するため，バーニアクロノトロン方式に対して必ずしも優れているとはいえないが，シフトレジスタのビット数を増やすことによって容易に長い現象にも対応できる。またバーニアクロノトロン方式で問題となる循環パルスの波型歪や時間分析に要する不感時間の問題もなく，装置全体が非常にコンパクトにまとめられる。

本装置は前の装置と同様TAC法の20倍の信号利用率を有している。分解時間は2.5nsで100nsの現象に対応できる。現象の最大繰り返し周波数は24KHzであり，前の装置と同様時間軸拡張モードが選択できる。

6.2 動作原理と構成

6.2.1 動 作 原 理

Fig. 6－1に装置の動作原理図を示す。本装置では，試料励起後発生する光電子パルス列の発生時刻の時間情報を，高速動作を行なうECLシフトレジスタ上のビットパターンとして記録させている。図に示すようにシフトレジスタは2組使用し，各々は位相が互いに 180°異なった高速時間基準クロックで動作させている。したがってチャンネル幅（分解時間）はクロック周期の½となる。また全測定時間域はクロック周期に片方のシフトレジスタのビット数を乗じた値となる。このような方式を用いることにより比較的低速のシフトレジスタを用いても，等価的に動作速度を向上させることが可能になる。

シフトレジスタ上にビットパターンとして蓄えられた情報は，前章で述べた装置の場合と同様，ハードウェアによるヒストグラム作成演算に用いられる。本方式は，多チャンネルデジタルサンプリング法の効率の良さを生かしながら，なおかつ遅延一致法の分解時間の良さという長所を取り込んだ方式であるといえる。したがって逆に，遅延一致法の分解時間を犠牲にして信号利用率を向上さ

せた方式であるとも考えられる。

6.2.2 装置の構成

Fig. 6−2 に装置のブロック図を示す。励起光源として使用した水素放電管（第5章で述べたものと同一）からの放射光は励起側フィルタ（UV−D−33S）を透過した後試料を励起する。試料からのけい光はけい光側フィルタによって励起光成分を除去した後，光電子増倍管（RCA8850）に入射する。出力光電子パルス列は，高速パルスアンプ・ディスクリミネーターを経て，2組のECLシフトレジスタに，動作原理で述べた要領で，交互に振り分けられながら格納されていく。

一方，水素放電管の放電電流は，TTLレベルの電圧信号に変換された後，システムの測定開始用トリガー信号としてコントロール回路に入力

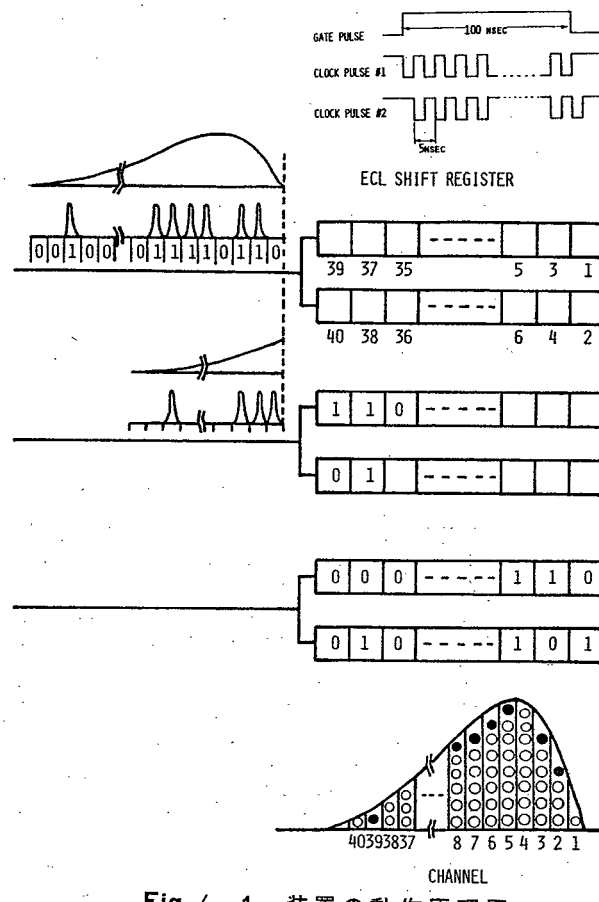


Fig. 6−1 装置の動作原理図

される。トリガーパルスに同期して，サンプリングゲートパルスが作成される。このサンプリングパルスの幅は，全測定時間範囲（本装置では100 ns）に等しく設定されている。このパルスの継続時間幅だけ200 MHzの高速パルス発生器が動作し，ECLシフトレジスタの基準クロックパルスを作る。ここで，2組のECLシフトレジスタのうち一方のクロックパルスは他方に対して，2.5 nsの時間遅延を同軸ケーブルを用いて与えてある。2.5 nsは，200 MHzのクロック周期5 nsの丁度半分であるので，等価的に2組のシフトレジスタを400 MHzのクロックで使用したことになる。その結果，チャンネル幅は2.5 nsとなる。サンプリングゲート幅は100 nsであり，全チャンネル数は40，すなわち20ビットのシフトレジスタが2組用いられる。

2組のECLシフトレジスタ上に記録された情報は，順番に読み出されて，シフトレジスタの各ビットに対応するメモリー番地の内容に加算されていく。このヒストグラム作成手順は前章の場合と同様な方法で実行される。メモリー番地のいずれかの内容が前もって設定した値に達したとき，あ

るいは一定回数の測定サイクルの後に，測定は自動的に終了する。

ヒストグラム波形はCRTディスプレイにリニアモードで直接表示されモニターできる。また必要ならばデータをコンピュータ（OKITAC 4300C）に転送し，対数変換，最小自乗法によるけい光寿命の算出，波形のタイプアウトがなされる。またサンプリングゲートパルスの発生回数を計数することにより，試料励起回数が求められる。

トリガーパルスに対してサンプリングゲートパルスを適当に遅延させることにより，任意の時間領域の波形観測が可能となる。また前章で記述した方法により，時間軸の拡張ができる。Fig.6－3に本装置で選択できる時間軸拡張モードを示す。本装置ではモード(A)により最大300nsの時間現象を120点のデータ点数で測定することが可能である。

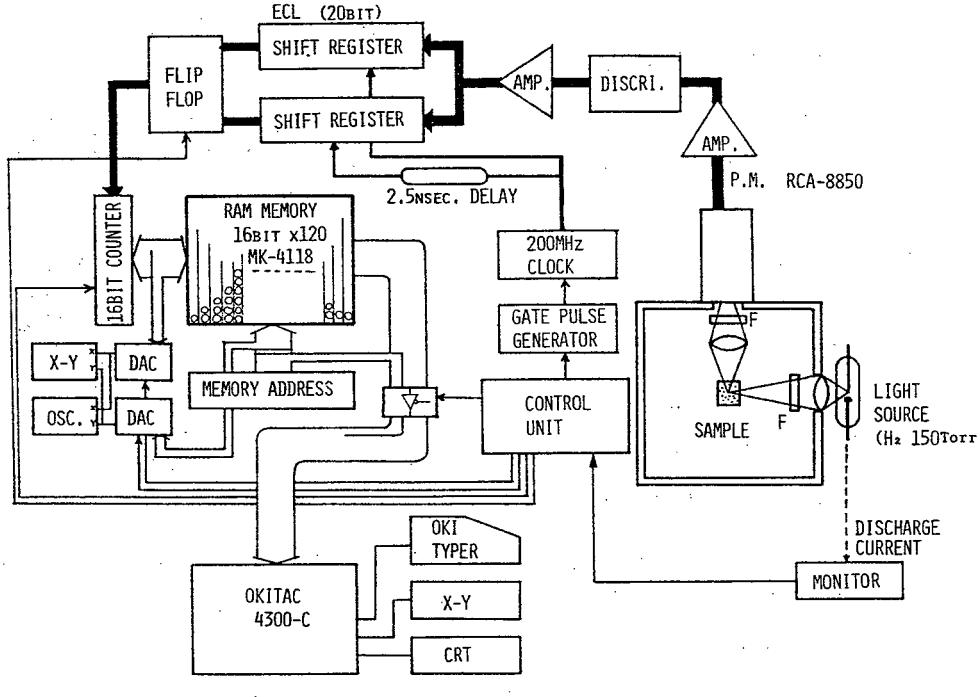


Fig. 6—2 装 置 の ブ ロ ッ ク 図

6.3 装置の詳細

本装置の性能を表6－1にまとめる。光電子増倍管，および高速パルスアンプ・ディスクリミネーターは前章で使用したものをそのまま使用した。またヒストグラム作成手順も同様であるため，詳細な説明は行なわない。

A. ECLシフトレジスタ部

Fig. 6−4にECLシフトレジスタ部の回路図を示す。使用したシフトレジスタは，MC1694（モトローラ社）である。最大動作周波数は350MHzであるが，安定な動作をさせる目的で200MHzのクロックで使用した。但し，2組のシフトレジスタのクロックの位相は180°シフトしている。このシフトは一方のシフトレジスタのクロックに，他方よりも50㎝だけ長い同軸ケーブル（1.5D2V）を用いて時間遅延を与えることにより実現している。一方，光電子パルスは2組のシフトレジスタの直列入力に同一のタイミングで与えられている。200MHzのクロックパルスは，ECL NORゲート MC 1662（モトローラ社）と10㎝の長さの同軸遅延ケーブル（RG 174／U）より

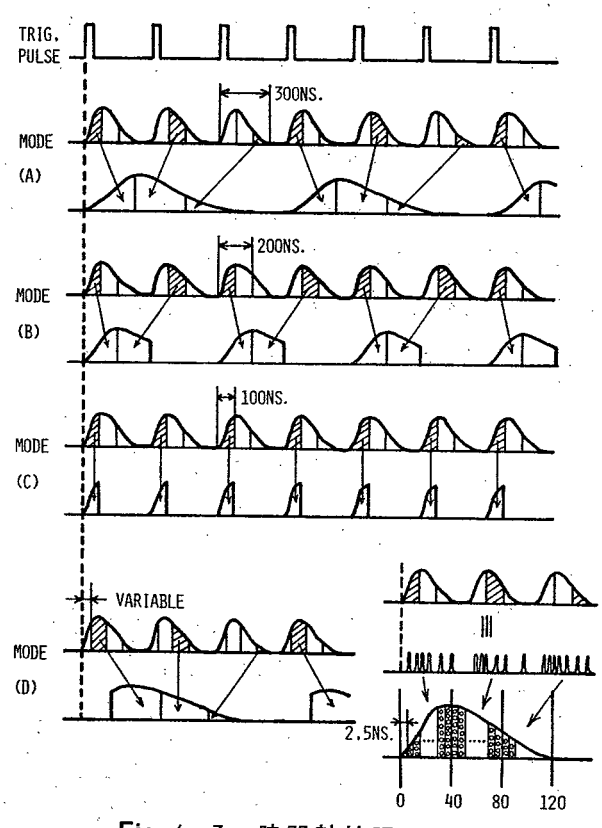


Fig. 6−3　時間軸拡張のモード

表6−1　装置の性能

Measurement Time Range	100 ns
Channel Number	40 (20 x 2)
Time Resolution	2.5 ns/channel
Counting Characteristics (Amp.and Discri.)	
maximum sensitivity	-15mVp-p at 50Ω
dead time	6.0 ns
timing error	less than 0.5ns (input pulse height 50-150 mV)
Repetition Rate of Operation	max. 24 KHz
Constitution	high-speed amplifier and discriminator pairs ECL shift rgister (MC1694, f_c=350MHz) histogram generation circuit interface for mini-computer
Mini-Computer	OKITAC 4300C
Measurement Mode	normal mode time range 100ns (40 data points) expansion mode time range 200ns (80 data points) time range 300ns (120 data points) interpolation mode

成る簡易型パルス発生器によって作成している。到来する光電子パルス列の頻度は，シフトレジスタの並列出力に接続したLEDによって大まかにモニターできる。

B．ヒストグラム作成回路

ヒストグラム作成回路をFig. 6－5に示す。ヒストグラムの作成方法は前章で述べた装置の場合と同様であるが，ここでは直接メモリーの内容がリニアーモードでCRTディスプレイ上に表示できる。使用したRAMはアクセスタイム150 nsのMK 4118－2（モステック社）であり，2個カスケード接続して16ビット×1K wordとして用いている。

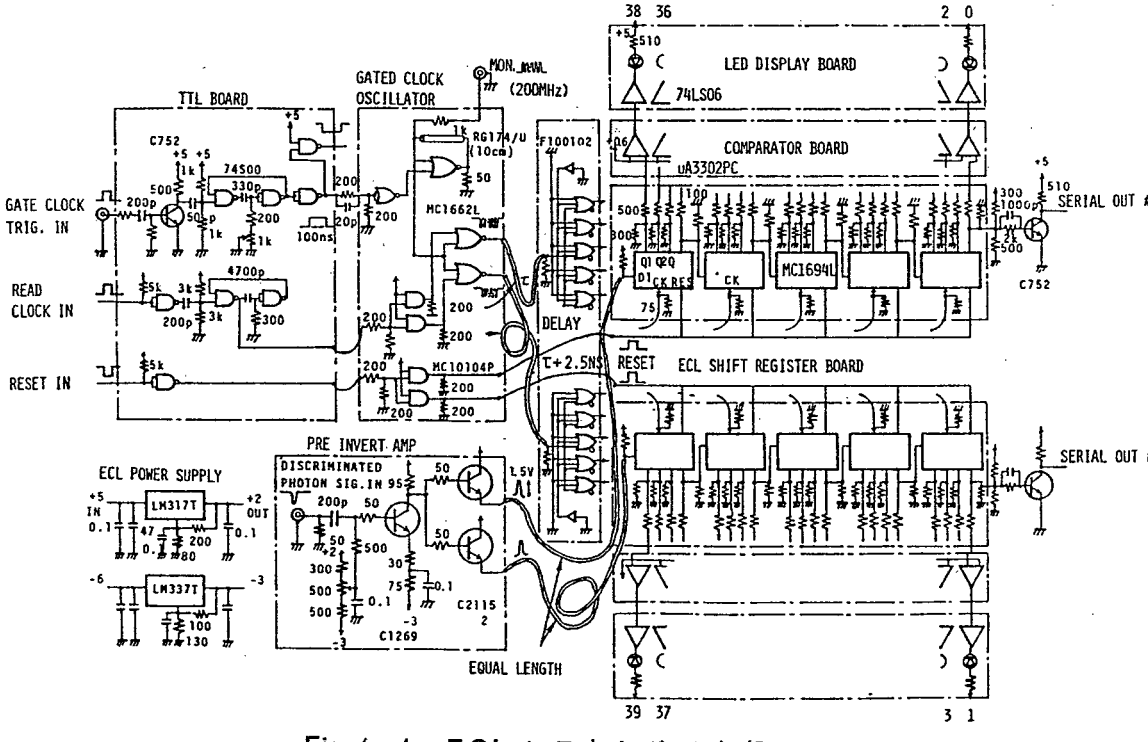


Fig. 6—4　ECL シフトレジスタ部

1チャンネル当りのヒストグラム作成手順に要する時間は1μsである。したがって40チャンネルでは40μsとなり，これが装置の最大繰り返し周波数を決める。本装置では前章で述べたバーニアクロノトロン方式の装置で必要な時間分析のための不感時間は存在しないので，動作周波数は若干高くできる。本装置では24 KHz以下の繰り返し現象に適用できる。

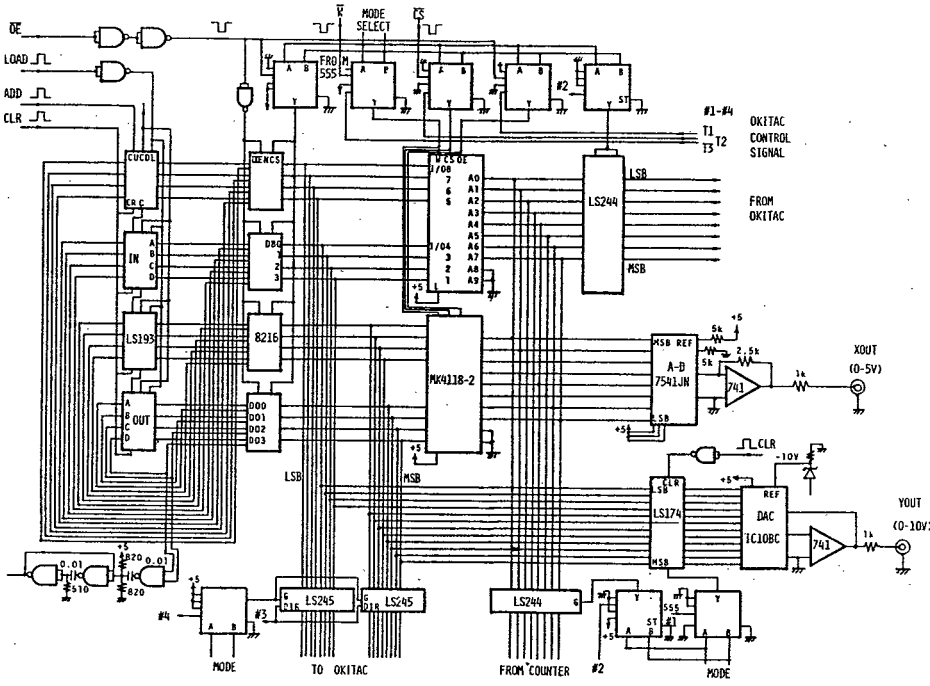


Fig. 6—5　ヒストグラム作成回路

C．その他の周辺回路

Fig. 6−6，Fig. 6−7にヒストグラム作成のタイミングパルス発生回路，およびタイミング図を示す。図のタイミングの1μsの間に，メモリー内容の読み出し，add−one−job，メモリーへの格納，メモリーアドレスの更新がなされる。Fig. 6−8 にはサンプリングゲートパルス発生回路，Fig. 6−9，Fig. 6−10 にはタイミングコントロール回路の詳細を示す。Fig. 6−11，Fig. 6−12にはそれぞれECL−TTL 変換部の回路，OKITAC 4300Cとのインターフ

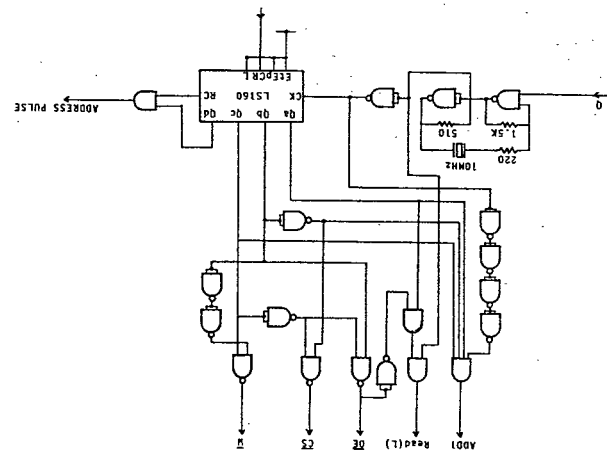


Fig. 6—6　ヒストグラム作成用タイミングパルス発生回路

ェイス回路を示す。

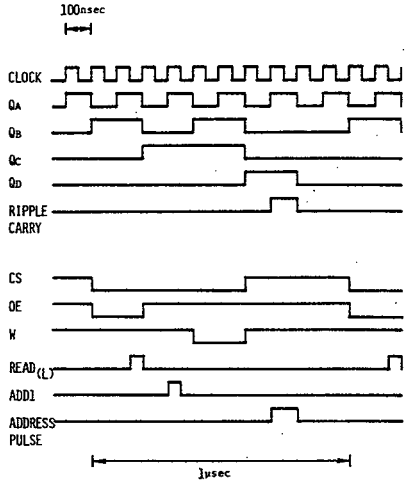


Fig. 6—7　ヒストグラム作成用タイミングパルス

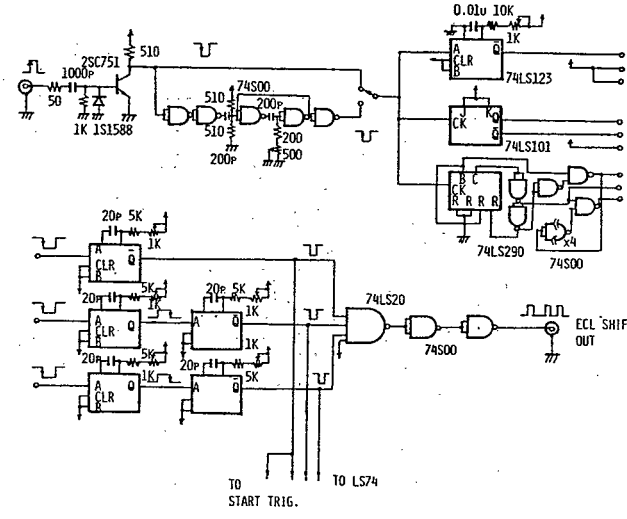


Fig. 6—8　サンプリングゲートパルス発生回路

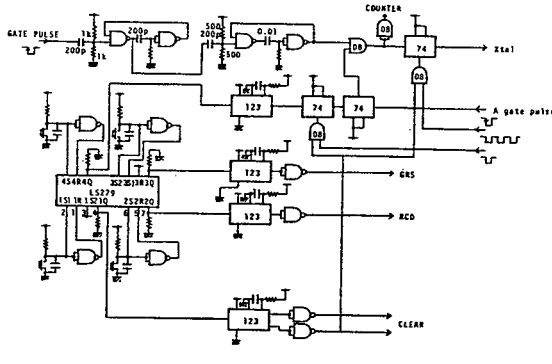


Fig. 6—9　タイミングコントロール回路（1）

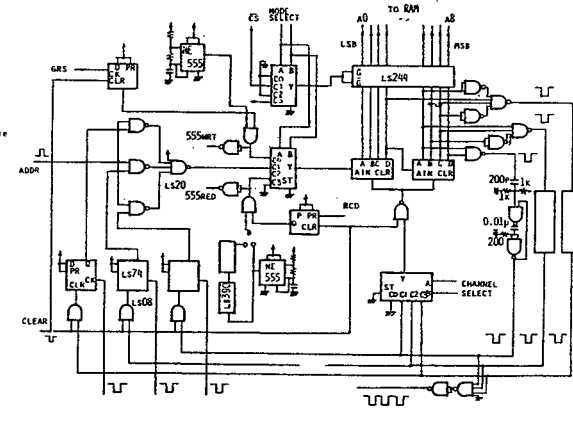


Fig. 6—10　タイミングコントロール回路（2）

6.4 装置の性能評価

試作した装置の性能評価を行なった。測定方法および目的は前章で述べたものと同様であるので，ここでは結果のみを示す。

A．ダイナミックレンジ

Fig. 6−13に入射光量に対する計数率の直線性を測定した結果を示す。これより計数率２程度まで直線性が保たれており，前章の場合とほぼ同じ結果が得られていることがわかる。これは，２つの装置の全測定時間範囲に大きな差がなく，また，装置の不感時間を決定するアンプ・ディスクリミネータに同一の回路を使用したためである。したがって，TAC法と比較した場合，バーニアクロノトロン方式の場合と同様，信号利用率の改善は２０倍である。

B．微分直線性

Fig. 6−14にチャンネル幅の一様性（微分直線性），Fig. 6−15にチャンネル間隔の直線性を測定した結果をそれぞれ示す。チャンネル幅の一様性は，平均カウント数 46811 において相対標準偏差2.07％であった。これは光電子増倍管の出力がランダムであるとして，統計的変動内の誤差である。チャンネル間隔の直

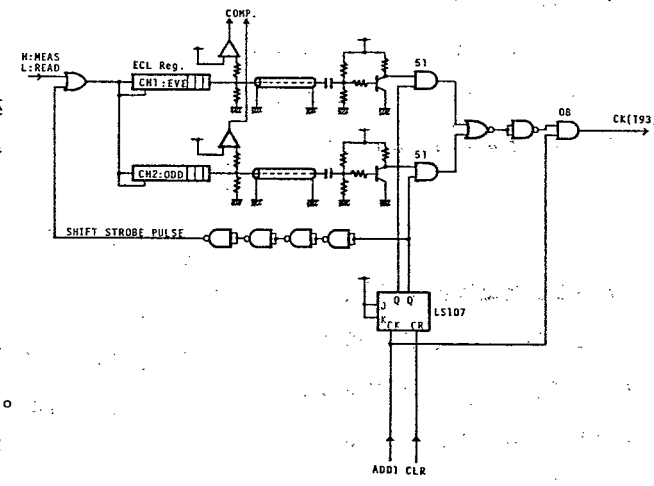


Fig. 6−11　ECL−TTLレベル変換部

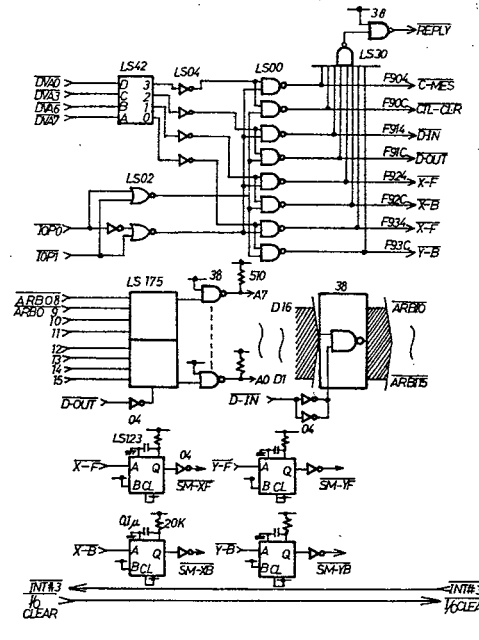


Fig. 6−12　OKITAC 4300C とのインターフェイス部

線性の測定からは，全時間域にわたって良好な直線性が得られていることがわかる。直線の傾きから求めた平均チャンネル幅は2.54 ns であった。

C．けい光減衰波形の測定

励起光源に水素放電管を用い，ヘキサン溶液中1×10^{-5} モルのピレンのアニリンによる消光を測定した結果をFig. 6−16に示す。図よりアニリン濃度を増加するにしたがって，けい光寿命値が小さくなっていく様子がわかる。

Fig. 6−17には0.1 N硫酸溶液中の1 ppm硫酸キニーネを測定し，その結果をCRT上にリニアーモードで表示させている写真を示す。

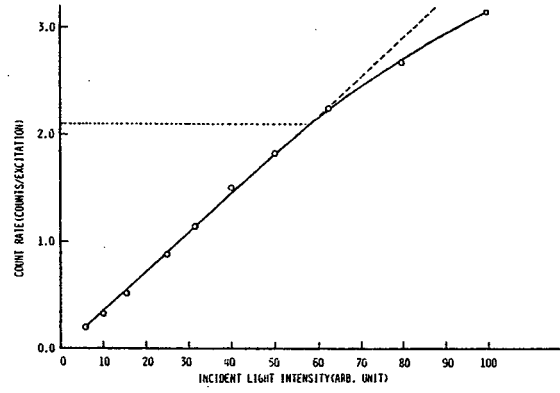


Fig. 6−13　ダイナミックレンジ

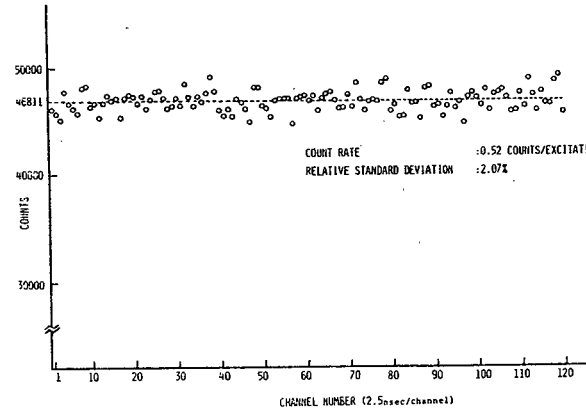


Fig. 6−14　チャンネル幅の一様性

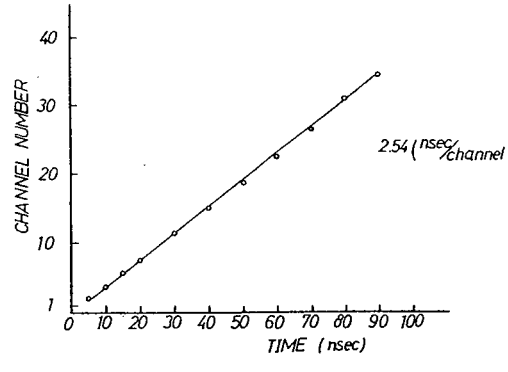


Fig. 6−15　チャンネル間隔の直線性

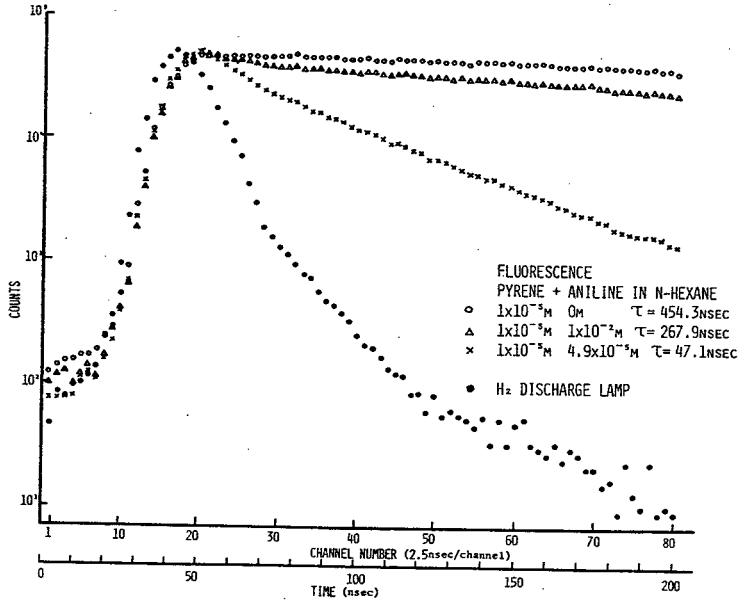


Fig. 6—16　ピレンのアニリンによる消光の測定結果

6.5 結　　言

本章では，ECL シフトレジスタを用いた光子列同時検出型多チャンネルナノ秒測光装置について詳しく述べた。動作原理は，並列に配置したECL シフトレジスタに交互に光電子パルスを格納して時間分析を行なう方式である。

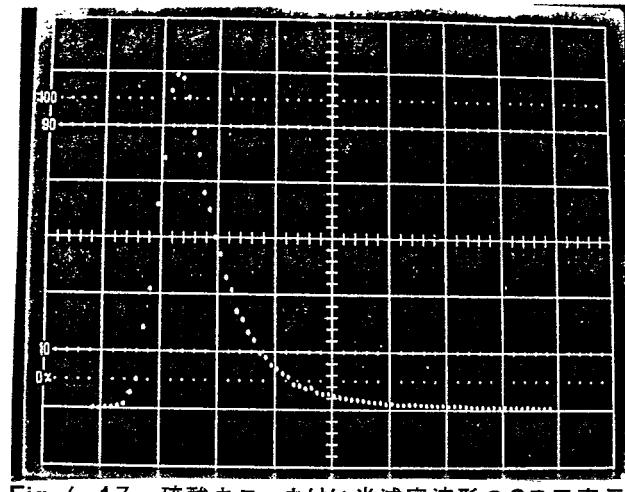


Fig. 6—17　硫酸キニーネけい光減衰波形のCRT表示例

装置としての性能はバーニアクロノトロン方式のものと大差はない。これは使用した高速パルスアンプ・ディスクリミネータおよびヒストグラム波形の作成方法が前章と同様であったためである。二つの方式の比較を行なうと，バーニアクロノトロン方式のものは原理的にチャンネル幅が安定している，循環用ケーブルの長さを変えればチャンネル幅が装置のタイミング精度による誤差を越えない範囲で任意に小さくできる，といった利点がある。本方式では，これらの点はECL シフトレジスタに

供給する基準クロックの周波数とその安定度に依存している。本装置では簡易型の２００MHz発振器の出力をクロックとして用いたが，より周波数が高く安定度の良い発振器の出力を降倍して精度を向上させるといったような改善の余地はある。しかしながら，実際に性能評価を行なった範囲内では特に問題はなかった。本装置の利点は，シフトレジスタのビット数を増やすだけでより長い時間現象に対応できるという点にある。当然，バーニアクロノトロン方式で問題となる循環パルスの波形歪やそれに起因するタイミング誤差，あるいはバーニアクロノトロン特有の時間分間に要する不感時間は存在しない。また装置全体がコンパクトにまとめられる。

いずれにしても従来のTAC法と比較して，十分効率の良い信号検出が可能であることが示された。本装置は第１０章で顕微分光測光に応用される。光子列同時検出法のフォトンパイルアップの問題に関しては第９章で詳しく考察する。

第7章　高速光子計数回路評価用疑似フォトンパルス発生器の試作

7.1　緒　　言

第5章，第6章で述べたような高速パルスアンプおよびディスクリミネーターの動作確認やパルス対分解能の測定，あるいは光子計数型時間分解測光システムの時間軸の較正，性能評価などには，高速光電子増倍管から得られるような幅2～3 ns，あるいはそれ以下の極めて鋭い信号パルスが必要となる。実際に光電子増倍管の出力を入力してみるのも一つの方法であるが，上にあげたパルス対分解能や時間軸の較正の目的は簡単には達せられない。また何より回路あるいはシステムの製作段階でそのようなことを行なうには手間がかかる。

本章では上記の目的を容易に達成するために製作した2種類のフォトンパルス発生器について述べる。一つは疑似ダブルフォトンパルス発生器であり，もう一つは指数時間分布型ナノ秒パルス発生器である。前者はディスクリミネーターのパルス対分解能の測定，システムの微分直線性の評価などに有用であり，後者は主に光子列同時検出型けい光寿命測定装置の動作確認に用いられる。いずれの回路も，回路の簡素化，製作の容易さを考慮して設計した。

7.2　疑似ダブルフォトンパルス発生器

高速パルスアンプの動作チェックやディスクリミネーターのパルス対分解能の測定，システムの微分直線性の評価には，2つのパルス間隔が既知でしかも連続的に可変の鋭いダブルパルスが必要である。パルス幅数ns以下の鋭いパルスを得る方法としては，トンネルダイオード，ステップリカバリーダイオードなどの高速導体を用いるのが一般的であるが，[76] インピーダンスマッチングなど回路の調整に困難を伴う。ここで述べるのは一般的に広く用いられているTTLロジックICとトランジスターを用いた疑似ダブルフォトンパルス発生器である。同様な目的の回路の報告が既にあるが，[77] 本パルス発生器は正負両極性のパルスが得られるようにし，ダブルパルスの時間間隔をマイナスからプラス領域まで連続可変とし，しかも5V単一電源のみで良いという特徴がある。

本疑似ダブルフォトンパルス発生器のダブルパルスは，別々の回路で作成した2個のパルスをワイアードノア（wired nor）回路で合成することによって得ている。ダブルパルスの時間間隔は，－65 nsから＋230 ns程度にまで，10回転型マルチダイアルポテンショメーターによって連続可変である。出力パルスの極性は正負の選択が可能であり，パルス波高は負パルスの場合－800mV，正パルスの場合＋820 mVで，パルスの半値全幅（FWHM）はそれぞれ1.8 ns，2.0 ns（いずれも50Ω負荷）である。2個のパルス間隔を0 nsとすれば，2つのパルスが合成され，パルス波高は2倍近くになる。ダブルパルスのパルス間隔のジッターは，パルス間隔50 nsにおいて0.2 ns以下

であった。

回路図をFig. 7−1に示す。全体の構成は，基準パルス発生器，2種類の遅延回路，そして正負のフォトンパルス作成用高速トランジスターから成る。TTL NANDゲートで組んだ無安定マルチバイブレーターの出力は，2つの遅延回路(A)(B)に入力される。遅延回路(B)により140 ns の固定遅延が与えられる。また遅延回路(A)により75 nsから370 nsまでの連続可変遅延が10回転型マルチダイアルポテンショメーターにより与えられる。したがって遅延回路(A)の正出力パルスA，および負出力パルスBは，遅延回路(B)の正出力パルスA'，負出力パルスB'に対して−65 nsから＋230 nsまでの相対的遅延が与えられることになる。

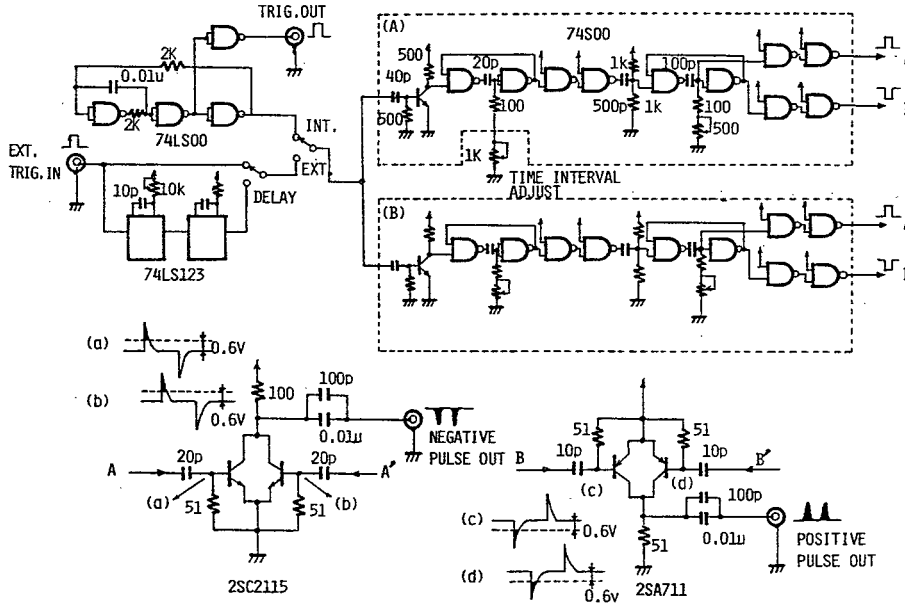


Fig. 7−1　疑似ダブルフォトンパルス発生回路

鋭い負パルスはこれら2つの遅延回路(A)(B)からの出力パルスを短い時定数で微分することにより発生させている。例えば負パルスは，(A)(B)からの出力パルスA，A'を短い時定数の微分回路（τ = 20 pF × 15 Ω）で微分した後，マイクロ波トランジスタ2 SC 2115（f_T = 4.5 GHz）に入力させ，トランジスターのベース・エミッタ間ダイオードの順方向電圧降下（約0.6 V）以下をクリップし，かつ幅の狭くなる尖頭部のみを反転増幅することにより得ている。いずれの場合もTTLパルスの立上り，立下り時間を短縮するため，あらかじめショットキータイプのNANDゲート(74S00)に2回連続して通過させる必要がある。これによりTTLパルスの立上り，立上り時間をともに2.2 nsとすることができる。本パルス発生器の出力パルス（負極性）をFig. 7−2に示す。上側は分離したダブルパルスであり，下側はそれらがオーバラップした場合である。

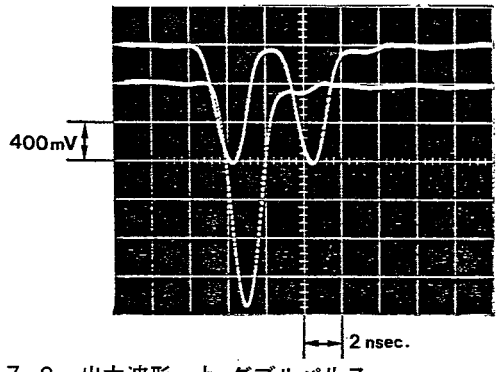


Fig. 7—2　出力波形　上 ダブルパルス
下 オーバラップしたダブルパルス

7.3　指数分布型ナノ秒パルス発生器

光子計数型けい光寿命測定システムに対しては，パルス対分解能，微分直線性などの性能評価，あるいはシステム全体としての動作確認が不可欠となる。前者の性能評価は既に述べた疑似ダブルフォトンパルス発生器により行なえる。一方，後者の動作確認には通常けい光寿命値が既知の硫酸キニーネのような標準試薬[75]の寿命測定をするという方法がよく用いられている。しかしながらそのような標準試薬を用いても，寿命値が試料の濃度や周囲の温度によって変化するなど，試料の取り扱いに十分な注意が要求される。また正しく測定を行なったとしても，一般にけい光減衰波形は正確な指数関数とはならないという点もあるなど問題点が多い。

簡便にこれを行なう方法としては，指数関数的に減衰する電流でLEDを点灯し，その時定数を変化させながら，発光波形を測定するという方法もあるが，精度的にはやや不十分である。

ここで述べる指数時間分布型ナノ秒パルス発生器は，数学的に厳密な指数関数減衰パルス発生頻度を有する疑似フォトンパルスをデジタル的に発生させるパルス発生器である。光電子増倍管を使用しなくても済むため取り扱いも簡単で，特別な注意も必要としないで精度の良い動作確認ができるという利点を有する。

7.3.1　動　作　原　理

疑似けい光フォトンパルス発生器の原理図をFig. 7−3に示す。本パルス発生器の出力パルスを分解時間（チャンネル間幅）ΔTの光子列同時検出型時間分解測光装置に入力させた場合に，各チャンネル毎の合計計数値が指数関数的に減衰していくような特性を示す疑似フォトンパルス系列を作成するのが，ここでの目的である。これは，図に示すような指数関数$V(t)=E\left\{1-\exp(-\frac{t}{\tau})\right\}$に対して，その縦軸を$n$等分しその各点に対応するtの値を求めて，その値に属するチャンネルに

1を加算するように割り振れば容易に達せられる。すなわち，測定装置の最初のチャンネルの計数値が最も大きく，以下指数関数的に減少する結果が得られる。

具体的なパルスの発生方法は，Fig. 7−4 のタイミングチャートによって表わされる。まず(a)に示す矩形主パルスを作成し，それを時定数既知のＣＲ積分回路に入力する。その出力は(b)に示すような指数関数的に上昇する波形となる。もう一方で主パルスをカウンターにより計数し，その計数値をただちにＤ／Ａ変換する。Ｄ／Ａ変換器の出力電圧は主パルス１個毎にステップ状に上昇し，(b)に示す勾配のゆるやかな鋸歯状波となる。これら２つの出力のうちＤ／Ａ変換器の出力電圧を参照電圧として電圧コンパレーターに入力させると，コンパレーターからは(c)のように主パルスの立上りに対して，T_1，T_2，T_3，……と遅延した出力パルスが得られる。遅延時間はFig. 7−3 に示すように指数関数的に増大していく。(d)に示す疑似フォトンパルスはコンパレーターの出力パルスの立上りに同期させて作成する。この方法により，主パルスに対して最初は密に，以後除々に疎に，すなわち主パルス入力毎に指数関数的に遅延していく疑似けい光フォトンパルスが発生できる。測光装置のチェック時には，上に述べた鋸歯状波発生のサイクルを数千〜数万回繰り返す。

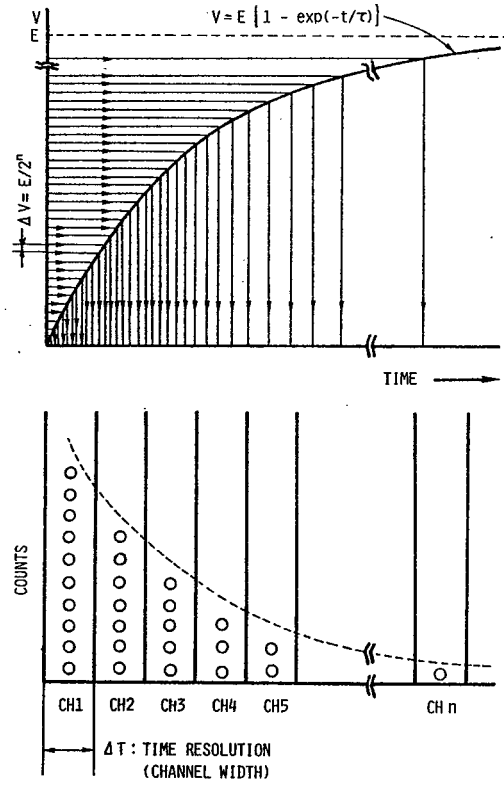


Fig. 7—3　疑似けい光フォトンパルス発生の原理図

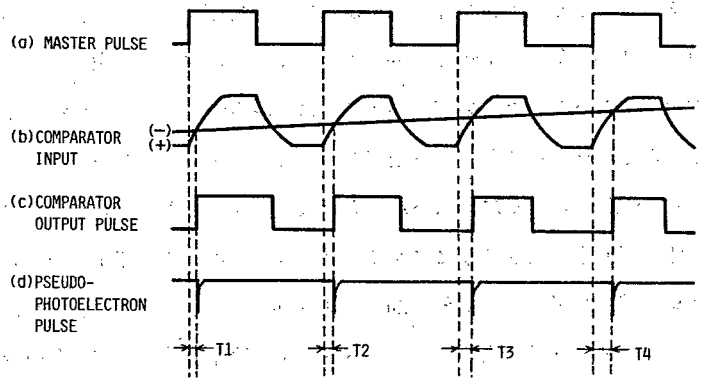


Fig. 7—4　疑似けい光フォトンパルス発生のタイミング図

7.3.2 回路の詳細

実際の回路図をFig. 7−5 に示す。回路の構成は極めて簡単で，主パルス発生器（NE555），基準電圧発生部（AD7533），電圧コンパレーター（LM319）と負フォトンパルス発生部から成る。既に述べたように，主パルス発生器からの矩形主パルスは二方向に分けられる。まず一方は高速NANDゲート3個による立上り，立下り特性（tr = 2.2 ns）改善後，時定数既知のCR積分回路に入力される。ここで指数関数的に上昇する前縁を持ったパルスに変換された後，次段電圧コンパレーターの⊕入力端子に入力される。D／A変換器は主パルス1個当り一定のステップ電圧（約4.30mV）だけ上昇し，その出力は参照電圧としてコンパレーターの⊖入力端子に加えられる。

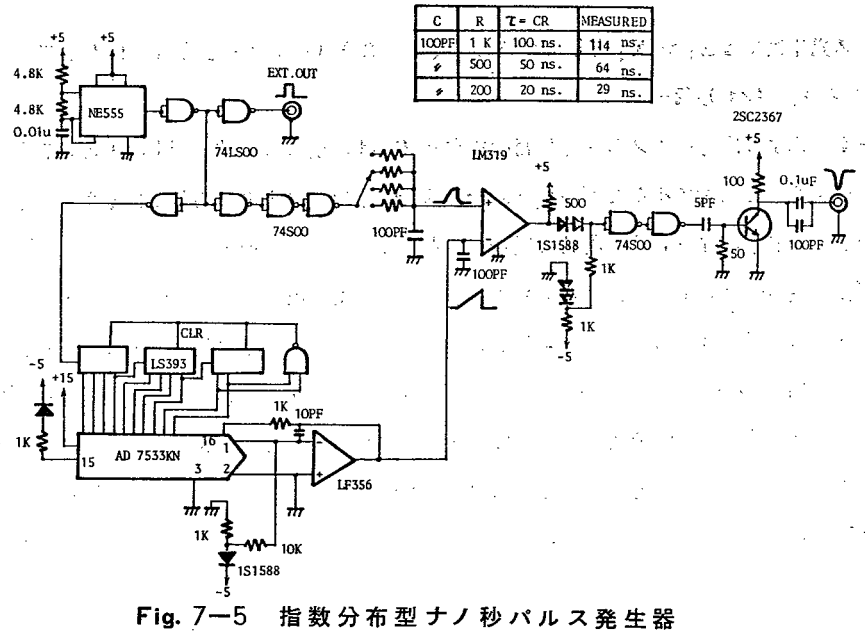


Fig. 7—5　指数分布型ナノ秒パルス発生器

ここでコンパレーターは，⊕⊖両入力端子の電位が一致した時刻にパルスを発生する。したがってその出力パルスは主パルスに対して指数関数的に遅延することになる。幅数 ns の疑似フォトンパルスを発生させるため，コンパレーターの出力パルスは短い時定数（$\tau = 5\ \mathrm{pF} \times 51\Omega$）の微分回路で微分した後，さらにその狭い尖頭部のみを増幅するためベースバイアス電位 0 V のマイクロ波トランジスター（$f_T = 8\ \mathrm{GHz}$）に入力される。ここで入力パルスはトランジスターのベース・エミッタ間の順方向電圧降下分（約 0.6 V）だけクリップされる。本パルス発生器では，50 Ω負荷でパルス波高 −2.4 V，パルス半値全幅（FWHM）1.8 ns の鋭い負パルスが得られている。

ここでD／A変換器のステップ電圧幅，すなわちD／A変換器の量子化電圧と積分時定数 τ により遅延時間の変化量が変化することがFig. 7−3 の原理図からもわかる。本パルス発生器では τ 値として，20 ns，50 ns，100 ns のいずれかを任意に選択可能とし，それらの値に対してD／A変換器のビット数を $n = 10$ とした。このビット数の選定は以下に示す考察によった。

時定数 τ のCR積分回路へ振幅 E_1 のステップ電圧を入力させたときのステップ応答を $y(t)$ とすると，

$$y(t) = E_1 \left\{ 1 - \exp(-t/\tau) \right\} \tag{7.1}$$

したがって，入力ステップ電圧幅 Δy に対する遅延時間の変化量 Δt は，τ を一定として，

$$\Delta t = \tau \Delta y \exp(t/\tau)/E_1 \tag{7.2}$$

ここでは Δy はD／A変換器の量子化電圧である。D／A変換器のビット数を n，最大出力電圧を E_2 とすると，

$$\Delta y = E_2/2^n \tag{7.3}$$

本パルス発生器では $E_1 \simeq E_2$ としているので（7 − 3）式を（7 − 2）式に代入して

$$\Delta t = \tau \exp(t/\tau)/2^n \tag{7.4}$$

（7 − 4）式より出力パルスの遅延時間の変化量 Δt は，積分時定数が固定の場合，観測する時刻 t が遅くなるほど増大することがわかる。一方積分時定数 τ の変化に対しては（7 − 4）式は，$t = \tau$ のときに最小となり，その両側で増加するという複雑な変化を示す。

D／A変換器のビット数は，チャンネル間幅 ΔT の測光装置において，いずれのチャンネルにおいてもパルスが計数されるように，Δt が ΔT に対して十分小さくなるように選定する必要がある。たとえば $\Delta T = 2.5$ ns，$t = 100$ ns（ただし試料一励起当り）の第6章で述べた光子列同時検出型時間分解測光装置の動作確認に対しては，$n = 10$ とすれば $\tau = 50$ ns のレンジで $(\Delta t)_{max} = 0.361$ ns となり，十分満足できる値になることがわかる。実際にはCR積分回路への入力はステップ電圧ではなくパルス列であり，また正確に $E_1 = E_2$ ではないので（7 − 4）式は近似的に成り立つ。

主パルス発生器の最大繰り返し周波数はD／A変換器の変換時間で制限される程度まで高くできる。しかしながらあまり高くすると，もう一方のCR積分波形に直流バイアス成分を持つようになり，目的とするコンパレーター動作が正常に行なわれなくなる。本パルス発生器では繰り返し周波数を10KHzとし，基準電圧に約0.44Vの正バイアス電圧を加えてこれを解決した。

本パルス発生器において，パルスの発生時刻のジッターは，用いているコンパレーター特性によって決定される。パルスの発生方法からも明らかなように，コンパレーター入力電圧上昇率が低くなるほど出力パルスの時間基準パルスに対するジッターは大きくなる。時定数 $\tau = 100$ ns の条件において，$t = 100$ ns の時刻で測定した結果では，0.2 ns 以下のジッターが生じた。しかしながら，このようなジッターは各時刻において統計的にランダムであれば，本パルス発生器の目的には何らさしつかえない。

7.3.3 測 定 結 果

本パルス発生器の出力パルスの特性を評価するため，時間軸較正を行なったECLシフトレジスタ型けい光寿命測定装置で測定した結果をFig. 7−6に示す。これより良好な指数関数減衰特性を示すパルスが得られていることがわかる。測定されたけい光寿命値114 ns，64 ns，29 ns が理論値の積分時定数100 ns，50 ns，20 ns と若干異なっているのは，積分用コンデンサーおよび抵抗値の誤差のためである。ここで各波形のデータ収集における計数率は，理論的には正確に1.0であるが，先に述べたように正確に $E_1 = E_2$ とはなっていないので1.0より若干小さくなっている。

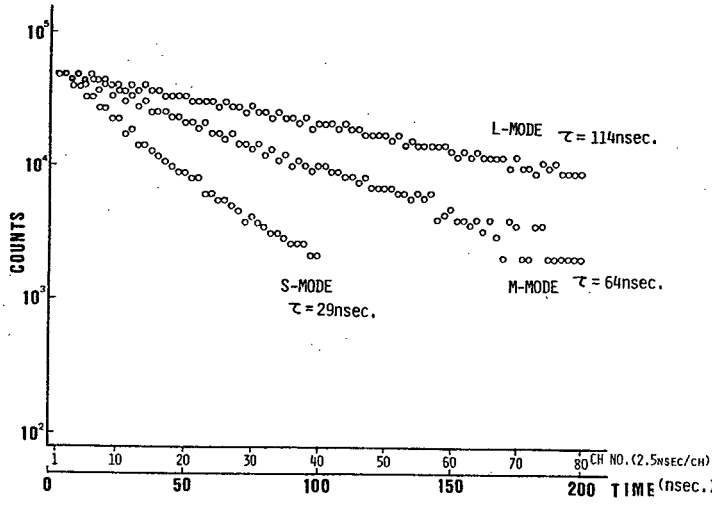


Fig. 7−6　出力パルスの分布測定結果

7.4 結　　言

光子計数回路，装置の動作チェックに有用な2種類の疑似フォトンパルス発生器について述べた。一つは疑似ダブルフォトンパルス発生器であり，もう一つは指数分布型ナノ秒パルス発生器である。後者においては，関数発生器の出力をコンパレータ⊕入力端子に入力すれば，マルチコンポーネントのけい光減衰波形など任意の確率密度関数を有するフォトンパルス発生器に改造することも可能である。

第8章　デジタル制御N_2レーザー電源の試作

8.1　緒　　言

第5章，第6章で述べた水素放電管は，発光の波長域が広くパルスの繰り返し周波数を高くとれるといったような試料励起用光源として望ましい利点を有している。しかし同時に，光が弱くパルス幅もあまり狭くなくパルスの切れも良くないという欠点も合わせ持つ。一方，紫外域の励起光源として広く使用されているN_2レーザーは，337.1 nm に強力な発振線を持ち，パルス幅も数 ns と短い。しかし発振の繰り返し周波数は高々1 KHz止まりであり，放電管の利点と欠点とが丁度入れかわる。けい光寿命値の小さい試料の測定に際しては，パルス幅が狭くかつパルスの切れの良い光源の使用が望ましい。このような理由からN_2レーザーをも励起光源として採用した。本章では特にこのN_2レーザーのために製作したデジタル制御型高圧電源について詳しく述べる。

一般にN_2レーザーでは，放電電圧が10 kV以上の高電圧となるため直流高圧電源が要求される。そこではトランス，コンデンサー等の回路素子に数10 kV以上もの高耐圧が必要とされ，物理的に大きくまた高価となる。そこで，フライバックトランスを用いて発生する高電圧パルスを直接ダイオードを介してレーザー本体の容量に充電する方法や，DC－DCコンバーターを用いる方法がとられている。しかし，これらの方法で大電力を得るのは困難である。この点を解決するために，筆者は自動車用イグニッションコイルを用いた高圧電源を製作した。本電源は外部からデジタル的に電圧の制御ができ，またレーザー発振の制御もできるので，コンピューターなどによる制御も容易である。また必要時以外には高電圧を印加しないため，アーク放電なども生じず安定なレーザー発振が達成できる。

8.2　N_2レーザー

N_2分子の2nd positive帯における$C^3\pi_u - B^3\pi_g$電子状態間の遷移を利用した，337.1 nm に発振線を有する紫外域N_2レーザーは1963年 Heardによって初めて報告された。[78] $C^3\pi_u$準位の自然放出寿命が約40 ns であるのに対し，$B^3\pi_g$のそれは5～8 ns であるため定常的な反転分布は得られず，出力光はASE（Amplified Spontaneous Emission）となる。N_2レーザーは立上り時間が数10 ns 以下の急峻な励起が必要なので，様々な励起法が考案されているが，最も一般的で安定なものはブルムライン回路[79]を用いる方式である。

本実験で使用したレーザーは，大気圧横励起平板ブルムライン放電型（日本ダイナミック研究社，JH-500）であり，印加電圧20 kVにおいて250 kVのピークパワーが±5％の再現性で得られている。出力パルス光のFWHMは1.5 ns であった。装置の構成図はFig. 8-1に示す。レーザー本体は，

ブルムライン回路とレーザー放電管によって構成されている。ブルムライン回路は，平板伝送線と加圧型3点スパークギャップから，またレーザー放電管は電極間隔4㎜，長さ200㎜の主放電電極と反射鏡より成っている。

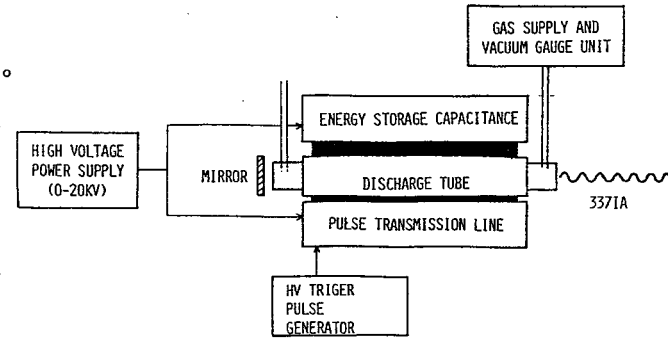


Fig. 8—1　N_2 レーザーの構成

8.3　動作原理と回路

8.3.1　動作原理

本電源の高圧発生法は，互いに位相が90°異なった状態で4個のイグニッションコイルを並列動作させ，イグニッション回路の二次側に発生する高電圧パルスを直接レーザー容量に充電する方式である。イグニッション回路の一次側には300～400Vの電圧を与えておき，二次側から高電圧を得ている。

Fig. 8-2に本電源の動作原理図を示す。2KHzの制御クロックパルスに同期してレーザーチャージパルスが作成される。このレーザーチャージパルスをイグニッションコイルの一次側回路に与え，充電容量を放電させることにより，二次側に高電圧パルスを発生させる。この高電圧パルスは高耐圧ダイオードを介して，N_2 レーザーの平行平板容量（本装置では約2000pF）に印加され，その容量を直接パルス的に充電する。したがってレーザーの充電電圧は図に示したように階段状に上昇する。ここで印加パルス数と充電電圧はほぼ直線関係にあり，充電電圧の制御は単にイグニッ

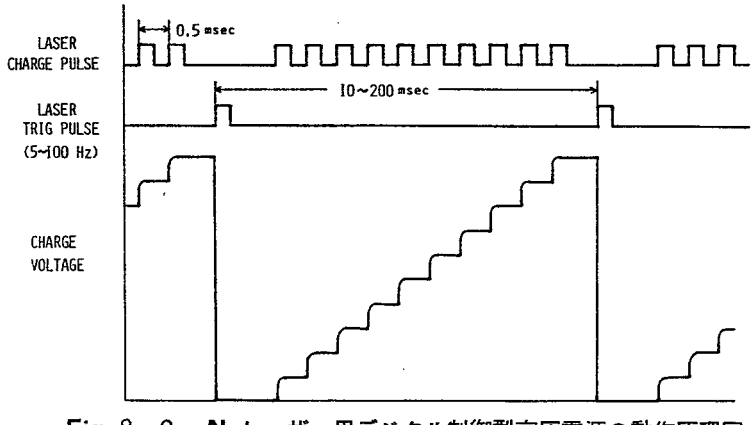


Fig. 8—2　N_2レーザー用デジタル制御型高圧電源の動作原理図

ションコイルの励起パルス数の制御によって行なわれる。目的とする高電圧に充電させた後，充電を停止してレーザーのスパークギャップにトリガーパルスを印加してレーザー発振を行なわせる。レーザー発振後は次の充電指令があるまでレーザー容量への充電が行なわれないため，不安定な放電やアークは生じない。したがって安定なレーザー発振が行なわれるという特徴をもつ。

8.3.2 回路の詳細

Fig. 8−3 に高圧パルス発生部の回路図を示す。本装置では平均１０個の充電パルスでレーザー発振に必要な２０kWの充電電圧が得られることが予備実験で確認された。したがって，最大200Hzの発振繰り返し周波数を得るため，４個のイグニッションコイルを並列に駆動し，各々に90°ずつ位相の異なった500Hzのレーザーチャージパルスを印加して，全体として2KHz の高電圧パルスを得ている。各々の高電圧パルスは，イグニッションコイルの一次側回路に接続した2 μF のコンデンサーを300～400Vの可変電源で一定時間だけ充電し，その後ディスチャージパルスによってサイリスター（SF30L13）のスイッチをオンにすることにより，コイルの二次側から得ている。レーザー発振のために，スパークギャップに印加する高電圧パルスは，充電電圧とは逆極性の方が発振の安定性が良かった。このためギャップ部へは，コイルの一次側の配線の極性を変えることによって負の高圧パルスを作成し，これを印加した。

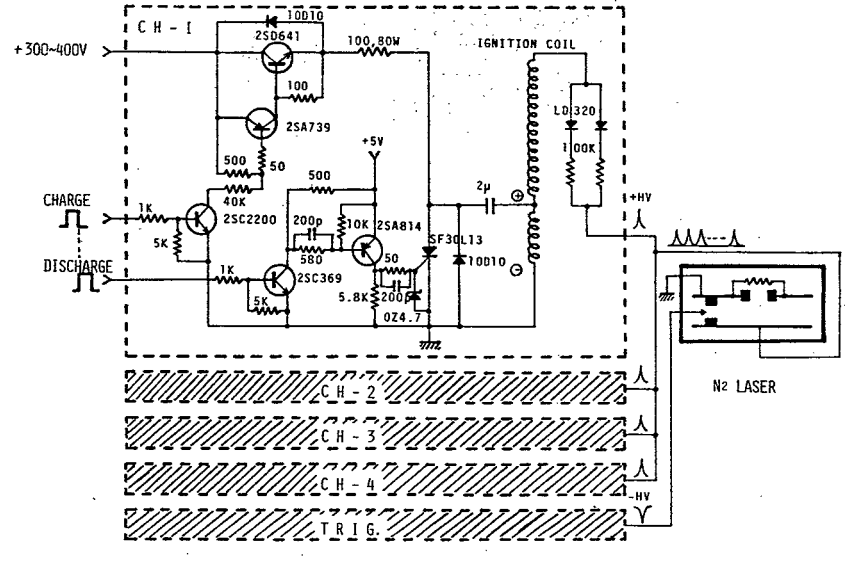


Fig. 8−3　高圧パルス発生回路

8.4 性 能 評 価

Fig. 8−4 にレーザーの平板容量が階段状に充電されている様子を示す。上がレーザーチャージパルズであり，下がレーザー容量の電圧である。レーザー用電源として使用する場合８個の入力パルスで１６kVが得られ，レーザー発振が可能となる。また，１０個以上の入力パルスで２０kVを越える電圧が得られるが，自走発振を始めるため発振の外部コントロールは困難であった。

Fig. 8−5 には本電源とN_2レーザーを結合させたときの総合的な特性を調べるためにN_2レーザーの発振出力パルスをパワーメーター（MOLECTRON社，J3−05）でモニターし，その出力をマルチチャンネルパルスハイトアナライザー（NAIG−E型）に入力してレーザー出力の変動を測定した結果を示す。これより発振周波数５０Hzにおいて，ピーク出力240±12kWが得られ，出力変動は±5%以下に抑えられていることがわかる。Fig. 8−6 にはN_2レーザーの出力パルスを適当に減衰させて光電子増倍管R 1269U（浜松ホトニクス社）に入射させたときの出力波形を示す。これよりFWHM 1.5 nsの幅の狭いパルスが得られていることがわかる。

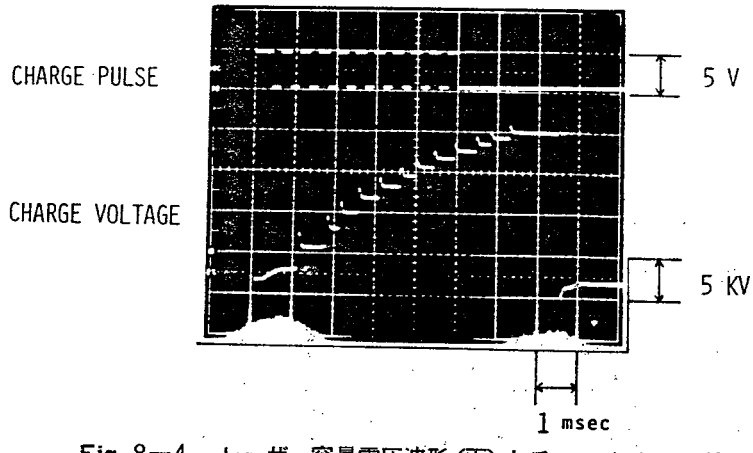


Fig. 8−4　レーザー容量電圧波形（下）とチャージパルス（上）

8.5 結　　言

本章ではN_2レーザー用デジタル制御型高圧電源について述べた。高電圧はレーザー容量を高電圧パルスで直接充電することにより得ている。大電力を得るため自動車用イグニッションコイルを採用し，レーザーの発振繰り返し周波数を上げるために，４個のコイルの位相を90°ずつずらして並列動作させた。充電電圧と高電圧パルスの印加回数は，ほぼ比例するため充電電圧はデジタル的に制御できる。必要なとき以外はレーザー容量に高電圧が印加されないので，不必要なアーク放電などが生じない。

しかしN_2レーザーを実際に動作させた結果，50Hz以上の繰り返し周波数では必ずしも安定な発

振は得られなかった。この点については，レーザーへのN_2ガスの供給方法に問題があると考えられる。使用した大気圧放電型レーザーでは，N_2ガスを放電管軸に沿って一方の端からもう一方の側へ流している。このため発振の繰り返しが速くなると，その前の放電時の残留イオン等が放電管中に存在し，新しいN_2ガスが供給されない状態で次のトリガーパルスが印加されることになる。改善策としては，N_2ガスを放電管軸に対して垂直な上下方向から並列に供給してN_2ガスの循環を速くするのが良いと考えられる。(80)

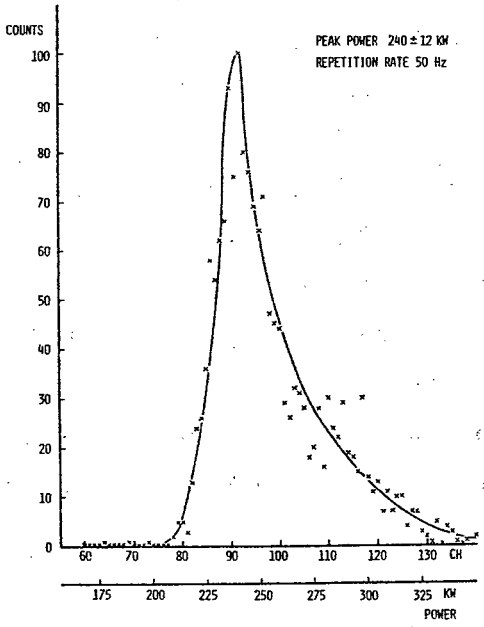


Fig. 8—5　N_2レーザー出力ピークパワーの分布測定結果

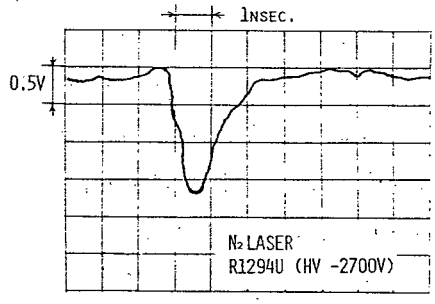


Fig. 8—6　N_2レーザー出力パルス波形

第9章　光子列同時検出法におけるフォトンパイルアップの補正

9.1　緒　　言

従来から広く用いられている単一光子遅延一致法では，試料1回励起当りに到来する光電子パルスの数が高々1個でなければならず，それを越える数の光電子パルスが到来した場合には計数損失（photon pileup）が生じる。計数損失は観測されるけい光減衰波形の波形歪となって現われる。その結果，みかけ上けい光寿命値は小さくなる。この問題を解決するため2個以上の光電子パルスが発生した場合には，その励起サイクルの計数を行なわないように光電子増倍管の最終ダイノードに禁止回路を設けたり，[82] またさらにもう一歩進んで波形歪を補正する試みもなされている。[81][82] しかしそれらの手法では本質的な信号利用率の低さは改善されていない。

一方前述の光子列同時検出法では，単一光子遅延一致法の信号利用率が装置的な面で大幅に改善されたものの到来する光電子パルス数がさらに増加すると計数損失が生じる。計数損失は当然波形歪を引き起こす。この波形歪は単一光子遅延一致法の場合とは異なり，用いる装置のコインシデンスの取り方や，ディスクリミネーターの不感時間，さらに試料のけい光寿命などによって複雑に変化が予想される。しかしこれらの点に関する系統的な研究はあまりなされていない。

本章ではこの点を明確にするため行なった計算機シミュレーションの結果，およびこれらの結果を踏まえて提案した光子列同時検出法におけるフォトンパイルアップの補正法，さらに実際のデータの補正結果について述べる。

9.2　寿命測定における波形歪の計算機シミュレーション

9.2.1　シミュレーションの方法

光子列同時検出型測光装置で入射光強度が強い場合に生じる波形歪には多くの要因が考えられる。例えば入射光強度，検出系の不感時間の長さあるいはその効き方，装置のチャンネル幅，けい光寿命値，励起光の波形などである。また検出系のコインシデンスのとり方も関係する。第5章，第6章で述べた2つの装置の場合には，入射光強度を増大させると，みかけ上けい光寿命値は大きくなった。この結果は単一光子遅延一致法の場合とは正反対である。この点を明らかにするために，寿命測定における波形歪の計算機シミュレーションを行なった。使用した計算機は大阪大学計算機センターACOS－1000である。

表9－1にシミュレーションを行なうにあたって用いた仮定，およびパラメーターを示す。

仮定としては，まず光電子増倍管からの出力パルスはPoisson分布に従い，パルス幅は測光装置のチャンネル幅に比べて十分狭いとした。光電子パルスの幅がチャンネル幅に対して無視できない

場合については後で考察する。次に，測光装置の不感時間は主としてディスクリミネーターの不感時間だけで決定され，その長さはチャンネル幅の整数倍であるとした。この仮定は装置の現実的な性能から妥当なものである。

また，けい光減衰波形の波形歪をシミュレーションする場合，励起光源の波形はδ関数であるとした。さらに簡単のためけい光は単一指数関数的に減衰するとした。

シミュレーションは大きく2つの場合に分けられる。それは検出系の不感時間がノンパラライザブルな系であるかパラライザブルな系であるかである。[83] Fig. 4−2に示した図からわかるように，パラライザブルな系では1つの不感時間中に次の光電子パルスが到来すると，不感時間はそこを起点として検出系固有の不感時間分だけ長くなる。これに対してノンパラライザブルな系では1つの不感時間中に次の光電子パルスが到来しても不感時間は延長されない。実際の装置をどちらかの一方に明確に分類するのは難しいが，本研究で試作した測光装置ではトンネルダイオードディスクリミネーターを使用していることから原理的にノンパラライザブルな系と考えられる。さて，その各々の場合において，入射光が定常光であるか非定常光であるかに分類される。シミュレーションを行なう場合のパラメーターは，平均入射光強度RK，不感時間DT，チャンネル幅CWである。そして非定常光場合にはけい光寿命LTが加わる。ここでけい光寿命LTはチャンネル幅CWの整数倍であるとした。

表9−1　シミュレーションに用いたパラメータおよび仮定

PARAMETERS

- non-paralyzable system
  - steady light
    - intensity RK
    - deadtime DT
    - channel width CW
  - non-steady light (transient light)
    - RK
    - DT
    - CW
    - lifetime LT
- paralyzable system
  - same as above

ASSUMPTIONS

1. photoelectron pulse
   Poisson distribution
   photoelectron pulse width ≪ channel width (CW)
2. measurement system
   channel width (CW) < deadtime (DT)
   DT = n x CW　n ; integer
3. excitation light waveform
   δ-function
4. transient light waveform
   single exponential decay

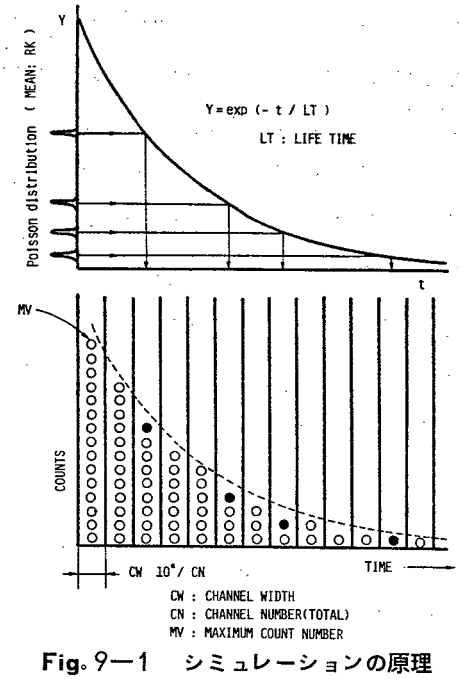


Fig. 9−1　シミュレーションの原理

本研究では上記いずれの場合にも適用できるプログラムを作成した。Fig. 9−2にはプログラムのフローチャートを示す。シミュレーションの原理は，まず平均値RKのPoisson乱数Nを発生させる。そして区間（0，10^8）の一様乱数をN個発生させ，与えられたけい光寿命値LTを有する指数減衰曲線に従って関数変換することにより，区間（0，10^8）で指数分布する乱数IがN個得られる。一方，測光装置の全チャンネル数CNを与えることによりチャンネル幅CWがCW＝10^8／CNで決定される。これよりN個のIに対応するチャンネルのメモリーに1が加算できる。ここではPoisson乱数を発生させる回数が試料の励起回数に対応している。またPoisson乱数の平均値が入射光強度に対応する。指数分布への変換を行なわなければ，定常光入力の場合のシミュレーションがなされる。

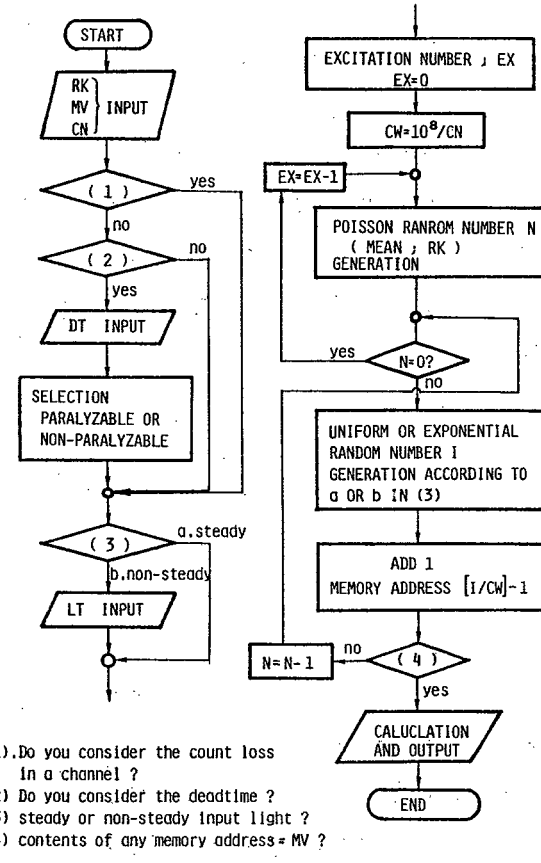


Fig. 9−2　プログラムのフローチャート

プログラムではスタートさせた後RK，MV，CNを入力する。ここでMVは作成されたヒストグラム波形の最大値であり，いずれかのチャンネルの内容がこの値と等しくなったときシミュレーションは終了する。次の条件判断(1)ではチャンネル間内での計数損失を考慮するか否かを決める。通常不感時間DTはチャンネル幅CWより長いので，ここでの判断はnoである。次の条件判断(2)で不感時間DTを考慮するか否かを決める。考慮する場合はDTの値を入力し，不感時間の効き方がパラライサブルであるか，ノンパラライサブルであるかを入力する。不感時間を考慮しない場合は，計数損失のない場合の真の波形が得られることになる。判断(3)では定常光であるか非定常光であるかを決め，非定常光の場合はけい光寿命値LTを入力する。これから後は原理図で述べた計算を不感時間を考慮しながら行なう。（フローチャートは原理図のためのものであり，不感時間があるときの手順は示していない。）

9.2.2　シミュレーションの結果

Fig. 9−3に定常光入力の場合のシミュレーション結果を示す。不感時間ＤＴが，1，3，6，9の場合に平均入射光強度ＲＫをそれぞれ1，3，5，10と変化させた。ここで，全チャンネル数ＣＮは50とし，不感時間の効き方はノンパララライザルであるとした。（以後特に断わらない限りＣＮ＝50でノンパララライザブルとする。）図から明らかなように，不感時間が短い程また平均入射光強度が小さい程計数損失が少ないことがわかる。入射光強度が強く不感時間が長いときに，観測波形の最初のチャンネルが大きく波うっているのは，それ以前のチャンネルからの不感時間の影響がないためであり，実際の実験で定常光を測定する場合には波うちの現象は生じない。

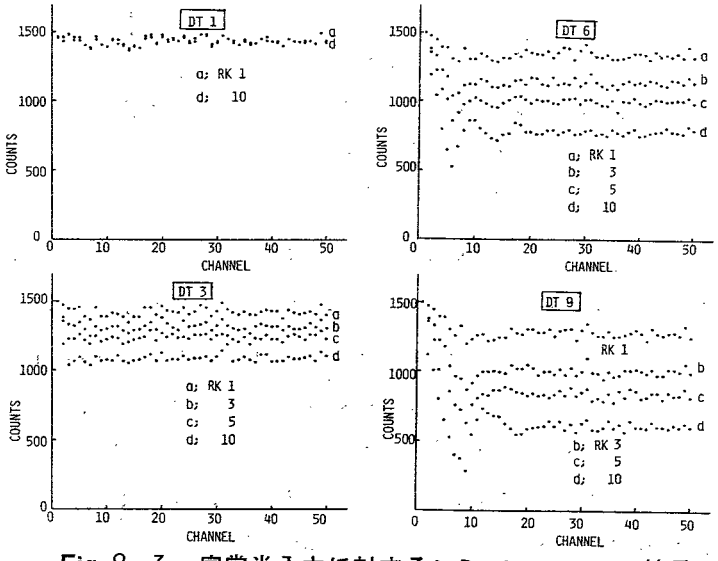


Fig. 9−3　定常光入力に対するシミュレーションの結果
ＲＴ＝1〜9　，　ＲＫ＝1〜10

Fig. 9−4 ではＲＫ＝3の場合に対してＤＴを1から最大50まで変化させた。特に装置の不感時間ＤＴが全チャンネル数50に等しい場合は，単一光子遅延一致法の場合の波形歪を表わしているといえる。

Fig. 9−5には非定常光の場合の結果を示す。けい光寿命ＬＴ＝10の真の波形に対して不感時間ＤＴを3に固定し，平均入射光強

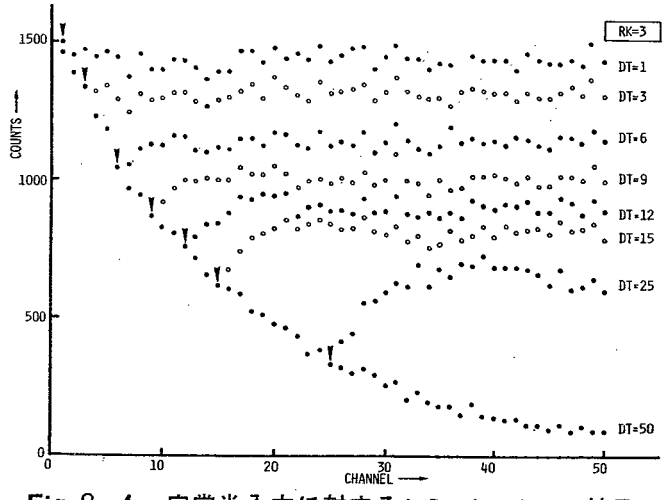


Fig. 9−4　定常光入力に対するシミュレーション結果
ＲＫ＝3　，　ＤＴ＝1〜50

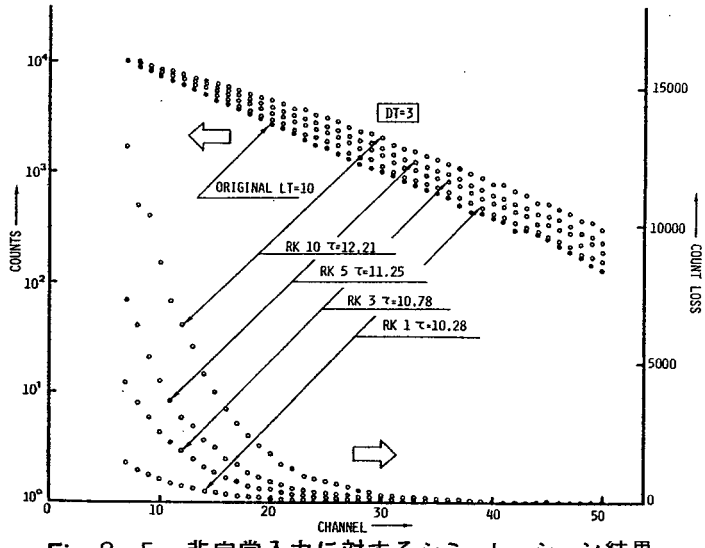


Fig. 9—5　非定常入力に対するシミュレーション結果

ＬＴ＝１０，ＤＴ＝３

ＲＫ＝１～１０

度を1,3,5,10と変化させた。図からわかるように一定の不感時間に対しては，入射光強度が強くなる程計数損失は増加し，観測されるけい光寿命値は大きくなることが確認された。計数損失は光強度の強い最初のチャンネルで多く，これがけい光寿命値を長くしている原因であることがわかる。Fig. 9−6には同様の条件でＤＴ＝６とした場合の結果を示す。不感時間を長くまた入射光強度を増加させると前述した波形の波うち現象が現われてくるが，やはりけい光寿命値は大きくなっている。Fig. 9−5のシミュレーション結果は，チャンネル幅を２ nsとすれば，ＤＴ＝６ ns，ＬＴ＝２０ ns，全測定時間範囲は１００ nsとなり，試作した装置の状況に近くなる。この点からも試作装置が正常に動作していることが確認された。

9.2.3　波形歪の補正

本節ではさらに一歩進んで非定常光の場合の波形歪の補正法について提案を行なう。

Fig.9−5，Fig. 9−6に示したように，計数損失は入射光強度の強い最初のチャンネルで多く生じており，入射光強度の弱くなる後方のチャンネルでは計数損失はほとんど生じていない。したがって観測されたヒストグラム波形に各チャンネル毎の計数損失の個数を加算して，波形の最大値が等しくなるように規格化すれば，真の波形が得られるはずである。実際の測定では各チャンネルで計数損失された光子数は測定できないので，定常光入力に対して較正曲線をあらかじめ作成しておく。つまり与えられた装置の不感時間ＤＴに対して，定常光の平均入射光強度ＲＫをいろいろと変えてそのときの計数率曲線を作成しておく。不感時間がない理想的な場合には，ＲＫと計数率は等

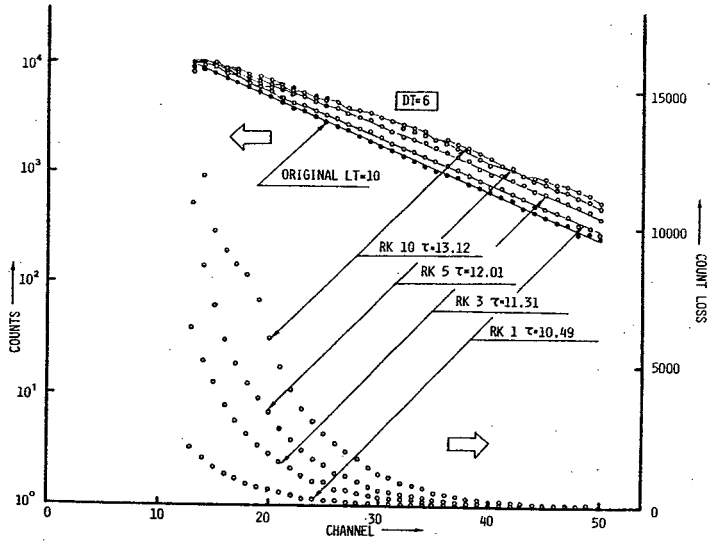


Fig. 9—6　非定常入力に対するシミュレーション結果
LT = 10, DT = 6,　RK = 1～10

しくなるので，この直線と先に求めた計数率較正曲線の差が計数損失に相当している。実際の非定常光入力時の波形歪を有する波形に対しては，この較正曲線を1チャンネル当りの計数率に換算して適用する。つまり1チャンネル当りの計数損失の大きい波形前部に対しては大きな補正を，また1チャンネル当りの計数損失の小さい波形後部では小さな補正を行なう。

この目的のために作成した計数率較正曲線をFig. 9－7に示す。この較正曲線を基にFig. 9－5の波形（DT＝3，LT＝10，RK＝10）に対して補正を行なった結果をFig. 9－8に示す。図からわかるように，波形歪は補正され寿命とも12. 21から10. 19と真値に近づいている。Fig. 9－9にはFig. 9－6の波形（DT＝6，LT＝10，RK＝3）の場合についての例を示す。

ここで提案した補正法はFig. 9－10に示すような較正曲線を作成すれば，パラライザブルあるいはノンパラライザブルの検出系のいずれにも適用できる。しかし観測波形の前部に波うちの現象が生じている場合には適用が困難になる。この波うちの現象は，励起光波形に依存していると考えられる。鋭いパルス光励起の場合ほどその影響が大きくなる。しかしながら多くの場合，波うちの影響の小さくなるけい光減衰波形のスロープの一部分だけを問題にするので，本補正法の重大な欠点とはならない。

9.3 けい光寿命測定への応用

前節で述べた補正法を実際の実験データに適用しその有効を確めた。

Fig. 9−11 にその結果を示す。図の波形はECLシフトレジスタ方式の装置で0.1N硫酸溶液中の1ppm硫酸キニーネのけい光減衰波形を，水素放電管を励起光源として測定したものである。ここで真の波形として，入射光量を十分弱くして波形ピークのチャンネル当りの計数率が十分装置のダイナミックレンジ内に納まっているものを採用した。より少ない励起回数で得られているもう一つの波形は明らかに波形歪を有している。この波形の補正には，図中に示す計数率曲線を使用した。黒丸で示した補正結果は十分真の波形に近づいている。

最後に本補正法の適用限界について検討を加えておく。既に述べたように本補正法は，入射光強度RKが大きく，装置の不感時間DTが長くなるにつれて適用が難しくなる。また励起光源の波形が鋭くなるほど，上記RKならびにDTの影響が大きくなる。

平均入射光強度RKには使用する高速光電子増倍管の帯域が有限であることから制限がつく。光電子増倍管の帯域幅をBとすると，パルス対分解能 ΔT は $\frac{1}{2}B$ となる。したがって(5−4)

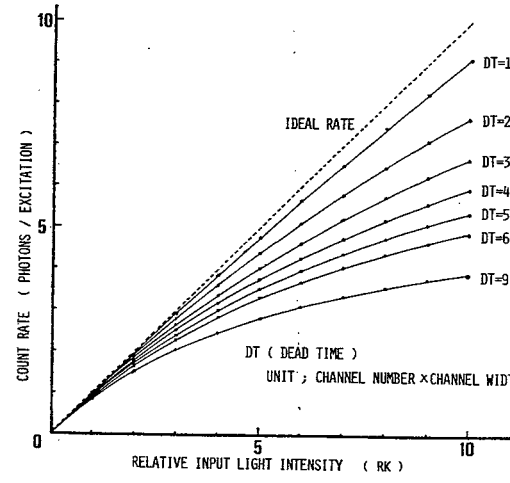


Fig. 9−7 計数率較正曲線

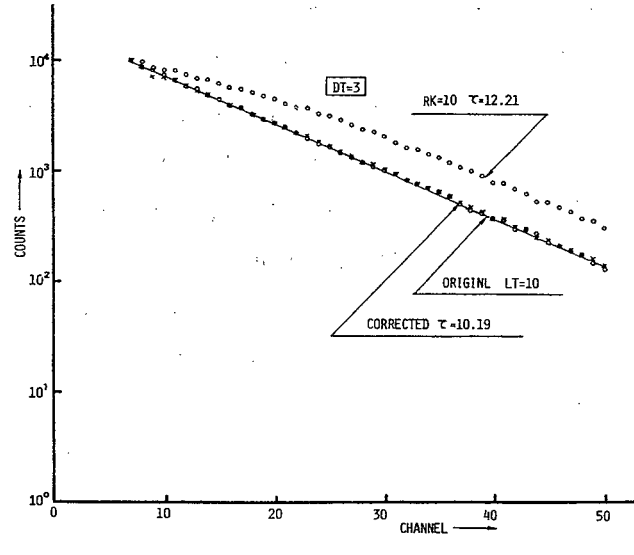


Fig. 9−8 シミュレーションによる波形歪の補正結果
（LT＝10，DT＝3，RK＝10）

式のτにΔTを代入して，B≧25Rとなる。実験で使用した光電子増倍管および高速パルスアンプの合成帯域幅を250MHz とすると，計数損失を1％以下にするために許容される単位時間当りの光電子パルスの発生個数は$R \leq 10^7$個／secとなる。（5－6）式を得たのと同様な計算により，入射光強度に換算して$P \leq 3 \times 10^{-10}$ Watt 程度となる。しかしながら現実の装置では，この値より大きい入射光強度に対しても正常に動作する場合もある。例えばECLシフトレジスタ方式の装置では，シフトレジスタに供給するクロックパルスの立上りのエッジでコインシデンスがとられるため，光電子増倍管の出力にある程度のパイルアップが生じても正しく計数される。バーニアクロノトロン方式の場合は，循環している1個のスタートパルスの立上りエッジでコインシデンスを検出するので，シフトレジスタ方式のようには計数され得ない。しかし複数個（本装置では2個）のコインシデンス回路を採用したことから，パイルアップが生じた場合2個の連続したコインシデンスはとられ，ダイナミックレンジは若干増大する。

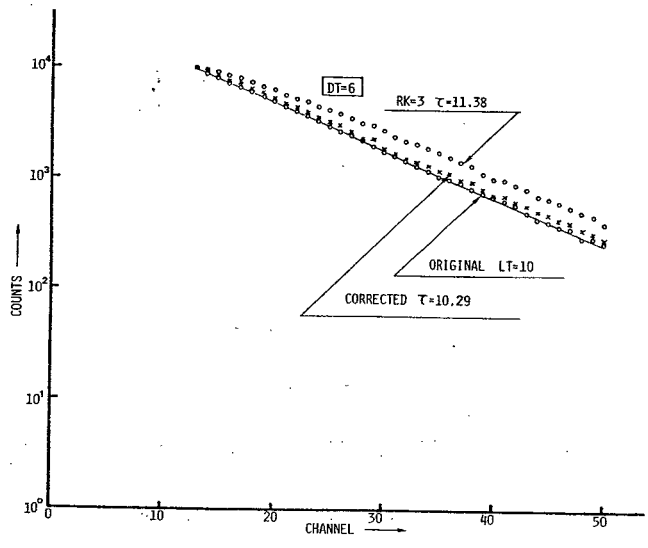


Fig. 9—9　シミュレーションによる波形歪の補正結果
（LT＝10，DT＝6，RK＝3）

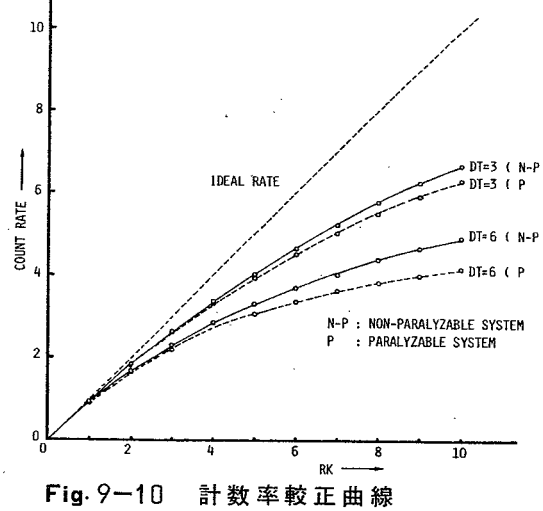


Fig. 9—10　計数率較正曲線
（パラライザブルな系とノンパラライザブルな系の比較）

不感時間DTに関しては，この値が大きくなる程入射光量RKを小さくする必要がある。このことは，DTが長くなるほど単一光子遅延一致法の装置に近づくことからも明らかである。励起光源の波形が観測波形に及ぼす装置関数の影響を補正することは不可能ではないが，既に述べたようにけい光減衰波形の傾斜部分の一部だけの情報を必要とするので，その影響は無視できる場合が多い。

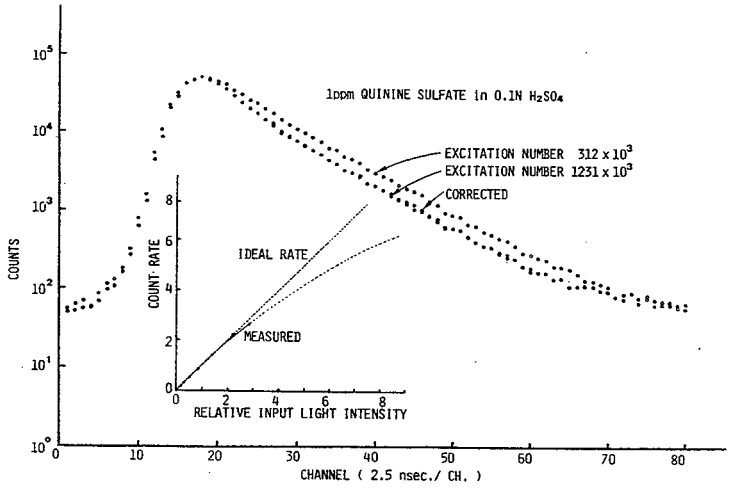


Fig. 9—11　波　形　歪　の　補　正　結　果

けい光減衰波形が多成分から成っているときには，さらに詳しい検討が必要である。

9.4 結　　言

本章では光子列同時検出法におけるフォトンパイルアップについて計算機シミュレーションを行なった。またフォトンパイルアップによって生じる波形歪の補正法を提案し，実際に応用を試みた。

その結果波形歪には，入射光強度，検出系の不感時間，チャンネル幅，けい光寿命値，励起光波形などの多くの要因が関係していることが確認された。しかしどのような種類の装置であっても本章で述べた補正法は適用できる。補正は定常光入力に対する計数率較正曲線を作成し，それを観測波形データの各チャンネル毎に適用することによって行なわれる。

本章で述べた方法を用いることによって試料の観測時間をさらに短縮することが期待される。残されている課題は多成分のけい光減衰波形に対して適用できる手法を検討することである。

第十章　高速分光測光法の顕微分光測光への応用

10.1　緒　　言

細胞や血液など主に生物試料の研究に，顕微分光測光法が広く用いられている。[84] しかしながらそこでなされている測定は静的な吸光測定あるいはけい光測定が大部分である。急速に変化する生化学反応を精度良く追跡したいという要求は強くあるが，現段階ではその要求を十分に満足する装置はあまり見当たらない。この理由は生体試料という特殊性と，顕微鏡下での微小部分を測定しなければならないという事情のためである。けい光測定を例にあげると，ただでさえ微弱な発光しかしない試料の微小部分からのナノ秒オーダーのけい光を測定しなければならないという技術的な困難さが障害となっている。

そこで筆者は生物試料のナノ秒領域の時間情報を効率良く得る目的で，光子列同時検出型測光装置を検出系とした顕微分光測光システムを製作した。顕微鏡のステージをコンピューターでXY方向に制御することにより，試料の空間的な情報も得ることができる。

10.2　落射型けい光顕微鏡[85]

けい光顕微鏡は試料の励起方法により透過型と落射型に大きく分けられる。このうち本研究では，反射対物レンズを用いた落射型けい光顕微鏡を使用した。落射型は透過型に対して以下の点で優れている。

i）励起光とけい光の射出方向が90°異なるためそれらの分離度が良い。

ii）励起光の視野絞りが容易に設定できる。

iii）試料の表面けい光を利用するため，試料による散乱，吸収の影響を小さくできる。そのため解像度が向上する。

iv）励起側とけい光側の光学系が同一であるため光学系の調整が容易である。

また反射対物レンズを使用することにより，通常の屈折型レンズに対して次のような利点を持つ。

i）特殊非球面鏡を組み合わせた反射光学系のみで構成されているため色収差が原理的に存在しない。したがって波長の変化に対して焦点距離が変化するようなことがない。

ii）反射鏡の曲率半径が大きくても極めて短い合成焦点距離が得られる。このため容易に高倍率が得られ，励起光の集光が良くなる。その結果けい光輝度が増加する。

iii）主点が十分前に出るので焦点距離に比べ作動距離を大きくとれる。

励起光源にはN_2レーザーあるいは水素放電管のいずれかを使用した。その光学系をFig. 10−1に示す。試料照射面積を任意に選択できるようにするために，励起光側に視野絞りを取り付けた。

取り付け位置は接眼レンズ焦点面と光学的に共役な位置である。この視野絞りの像が反射対物レンズによってステージ上の試料表面に結像されるため，アパーチャーの径とレンズの倍率によって空間的な試料照射面積が限定される。このスポットの径は接眼レンズ内にとりつけたマイクロメーターで実測もできる。測光時には試料のモニター用にとりつけたプリズムは光路から除去され，試料からのけい光は直接光電子増倍管に入射する。実験では反射対物レンズの入射瞳の像が増倍管のカソード面に結像されるような瞳測光方式を採用した。これは試料照射面積を変化させた場合に，カソードの照射面積が変化することによる増倍管の感度の変化を抑えるためである。

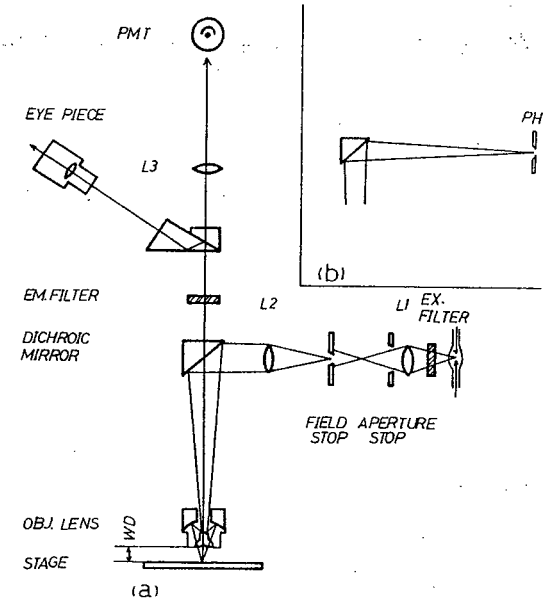


Fig. 10－1　顕微鏡光学系
（a）水素放電管励起　（b）N_2レーザー励起

10. 3　顕微分光測光システム

ここではECLシフトレジスタ型光子計数装置を検出系としたナノ秒落射けい光顕微分光測光システムについて述べる。励起光源としてはN_2レーザーを使用した。

Fig. 10－2にシステムのブロック図を示す。N_2レーザーからの励起光は，アパーチャー，励起側フィルタ（UV－D－33S），を通過しダイクロイックミラー（U励起用DM－400, OLYMPUS）で下方に反射される。そして反射対物レンズによってアパーチャーの像がステージ上の試料表面に結像される。試料からのけい光は再び反射対物レンズ，ダイクロイックミラーを通過して光電子増倍管に入射する。使用した反射対物レンズは，開口数 0.16, 倍率30倍（OLYMPUS）であり，アパーチャーの径は 0.3 ㎜，0.5 ㎜，1.0 ㎜，1.5 ㎜，2.0 ㎜ を用意した。したがって試料上の最小スポット径は 10 μm である。N_2レーザーからの励起光の一部は光電子増倍管 R106U（浜松ホトニクス製）でモニターされ，その出力信号は測光装置の時間基準として用いられる。

顕微鏡のステージはコンピューターによってXY方向の制御がなされている。ステージの移動は2台のステッピングモーターを用い，1パルス当り 0.19 μm あるいは 0.38 μmの微動が可能である。

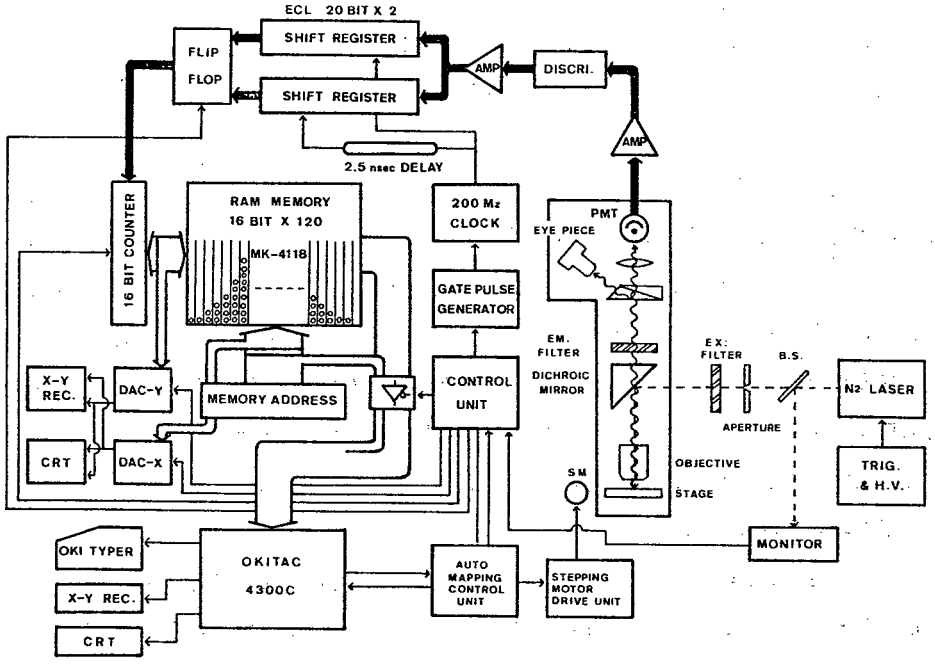


Fig. 10－2　顕微分光測光システムブロック図

これによりけい光寿命の自動マッピングができる。

Fig. 10－3に自動マッピングのためのフローチャートを示す。まずコンピューターは測光装置に自動測定開始信号を送る。これを受けて測光装置は自身のヒストグラム作成用 RAM の クリアーなどの初期化を行なう。その後，励起光モニター回路からのトリガー信号によってヒストグラム作成が開始される。いずれかの番地の内容があらかじめ設定した値に達すると（あるいはあらかじめ設定した励起回数に達すると）測光装置はコンピューターに割り込みをかける。コンピューターはその時点で行なっている仕事を終了させた後，測光装置の RAM 内に作成されたヒストグラムデータの取り込み，次の測定すべき試料位置に顕微鏡のステージを移動させ

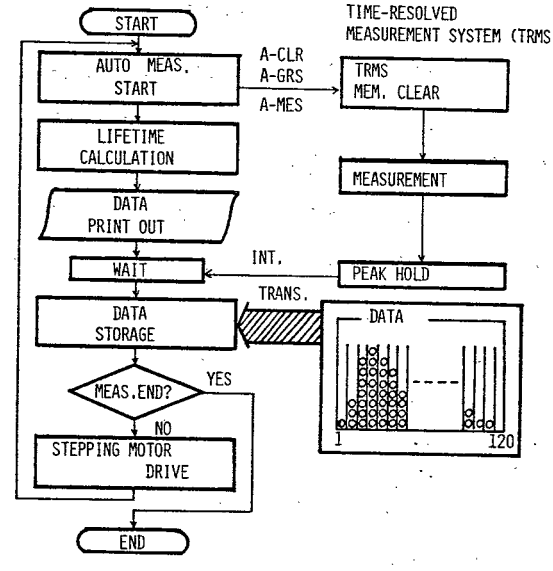


Fig. 10－3　けい光寿命自動マッピング用プログラムのフローチャート

る。移動が完了した後，再び上で述べたものと同じ動作が繰り返される。測定中コンピューターはその前に取得したデータのけい光寿命の算出，波形のタイプアウト，CRT上への表示等を行なう。自動マッピングを行なう場合には，あらかじめ測定点の位置情報をコンピューターに与えておく。

さて，過渡発光現象を測定する場合，その現象を正確に再現するためには光電子増倍管への入射光強度が発光時間の全域にわたって測定系のダイナミックレンジ内に納まっていなければならない。入射光強度が測定系のダイナミックレンジを越えた場合には，第9章でも述べたように波形歪が生じ，けい光寿命値にも誤差が生じる。したがって波形歪が生じない程度にまで入射光量を制限して測定する必要がある。第5章，第6章のけい光減衰波形はそのようにして測定した。しかしけい光寿命自動マッピングを行なう場合，試料の各部によって発光強度が異なるため波形歪を伴ったデータを取得する可能性がある。その危険を避けるためデータの取捨選択をコンピューターで行なった。その基準は以下の考察によった。

Fig. 5－12 や Fig. 6－13 に示した計数率の直線性は定常光入力に対するものである。これを非定常入力に適用するために，第9章のフォトンパイルアップ補正の節で述べたような，各チャンネル当りの計数率 CR を次のように定義する。

$$\mathrm{CR} = \frac{1\text{チャンネル当りの計数値}}{1\text{チャンネル当りの励起回数}} \quad (\mathrm{counts/ex.\ ch.})$$

上式を実際のけい光減衰波形の適用した場合，各チャンネル毎に CR の値は異なるが，それらのうち最も大きな値を示すのは，波形のピークを示すチャンネルでの CR の値である。この値を CRmax とする。CR max が測定系のダイナミックレンジ内に納まっていれば波形歪は生じない。したがって CR maxの値で波形歪の有無の判断を行なえば十分である。この CRmaxの値は定常入力に対するダイナミックレンジの測定結果から算出できる。すなわち本測光装置のダイナミックレンジの上限は，2 phtons/ex.40 ch.程度であるので，1チャンネル当りの計数率 CR は 0.05 となる。つまり CRmax が 0.05 以下であれば波形歪が問題とならない。コンピューターは取得したデータに対して CRmaxを求め，この値が 0.05 を越えるものはデータとして採用せず再測定を行なう指示を出す。

このような考察の有効性を確認するために行なった実験結果を Fig. 10－4 に示す。これはLEDを指数関数的に減衰する電流でパルス点灯させ，その強度を NDフィルターでいろいろと変化させたときの測定波形および寿命値である。波形Aのデータ（CRmax＝0.0096，τ＝39.9 ns）を基準として，けい光寿命測定の許容誤差を±5％以下とすると τ＝39.9 ±2.0 ns となる。これより波形Dのデータ（CRmax ＝ 0.22，τ ＝ 40.3 ns）の入射強度まで許容できる。波形DのCRmax

の値 0.22 は上で述べた 0.05 よりも大きい。この理由は τ を計算するのに波形のピーク値近傍のデータを用いていないためである。CRmax = 0.05 とすれば 条件はさらに厳しくなることから，この値を波形歪の有無の評価基準として用いれば十分であることが確認された。

10. 4 測定結果

10. 4. 1 生物試料のけい光寿命測定

まず最初に装置の性能を確認するため，顕微鏡ステージのスライドグラス上に落とした 100ppm 硫酸キニーネ のけい光減衰波形を測定した。結果を Fig. 10－5に示す。反射対物レンズの倍率およびスポット径は，それぞれ 30倍，30 μm である。N_2 レーザーの繰り返し周波数 20 Hz としたため 24000回の励起に 20分の測定時間を要している。

Fig. 10－6は仔牛の胸腺から精製した DNA をエチヂウムブロミド（以下 EB と略す）によってけい光染色した試料に対して，DNA と EB の混合比を変えながらけい光寿命を測定した結果である。ここで対物レンズの倍率は 30倍，スポット径は 10 μm である。図の下段は，EB の濃度（波長 500 nm での吸光度）をいろいろと変化させて染色した試料に対して，けい光強度（励起波長 335 nm，けい光波長 580 nm）を測定し，各 EB 濃度に対して上図で測定したけい光寿命値をプロットした図である。一般に DNA のみでは殆んどけい光を出さない。また EB のみでは寿命数 ns の弱いけい光を出す。しかしながら一定量の DNA に対して EB の濃度を変化させていくと，けい光スペクトルは殆んど変化しないにもかかわらず，強度は著しく変化する。この理由として，適当な EB 濃度のときには

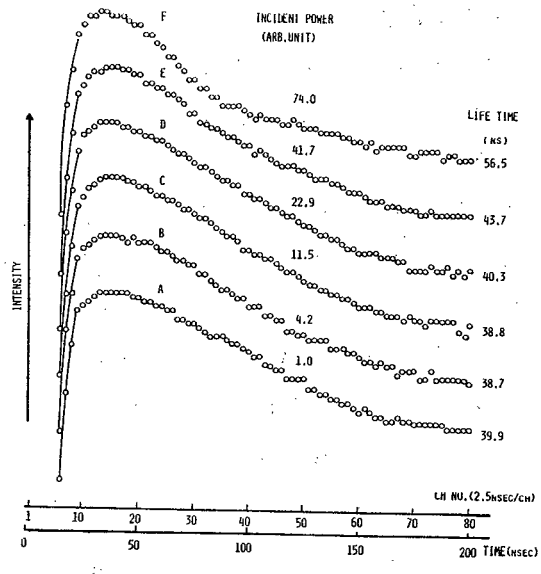


Fig. 10－4 入射光量の変化によるけい光寿命値の変化の測定結果

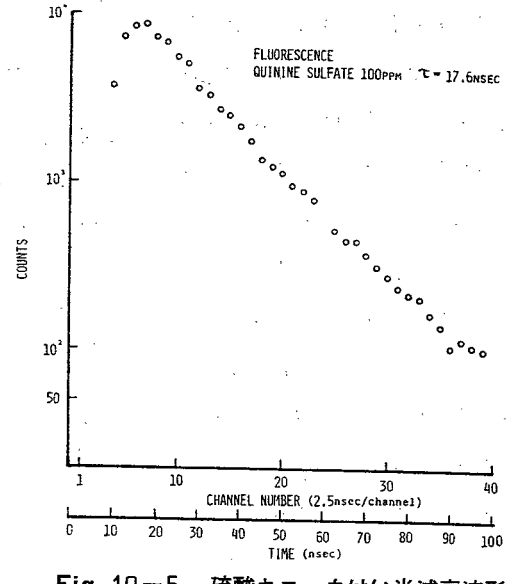


Fig. 10－5 硫酸キニーネけい光減衰波形

DNAの螺線構造の中にEB分子がインターカレート（intercalate）されてしまうという構造変化が考えられている。その場合にはけい光寿命値は長くなると考えられ，ここでの実験結果はそれを裏付けているといえる。Fig. 10－7にはラットの肝臓のDNAをEB染色し，その1個（直径約10μm）からのけい光減衰波形を測定した結果です。

10. 4. 2　けい光寿命自動マッピング

けい光寿命自動マッピングを行なうにあたって，まず最初に試料上で励起光を空間的に分離できるスポット径とスポット間隔の関係を調べた。これは試料の種類，励起光強度に依存すると考えられるが，実験では硫酸キニーネの固体粉末を用い励起光源には水素放電管を使用した。測定は，30μmのスポット径に対してそのスポットが試料上を横断するように直線走査させ，各々の点での計数率をプロットした。結果をFig. 10－8に示す。この場合は試料上に落としたスポットの中心から60μm離れると一定の計数率に落ちつき，励起スポットが試料から十分離れ

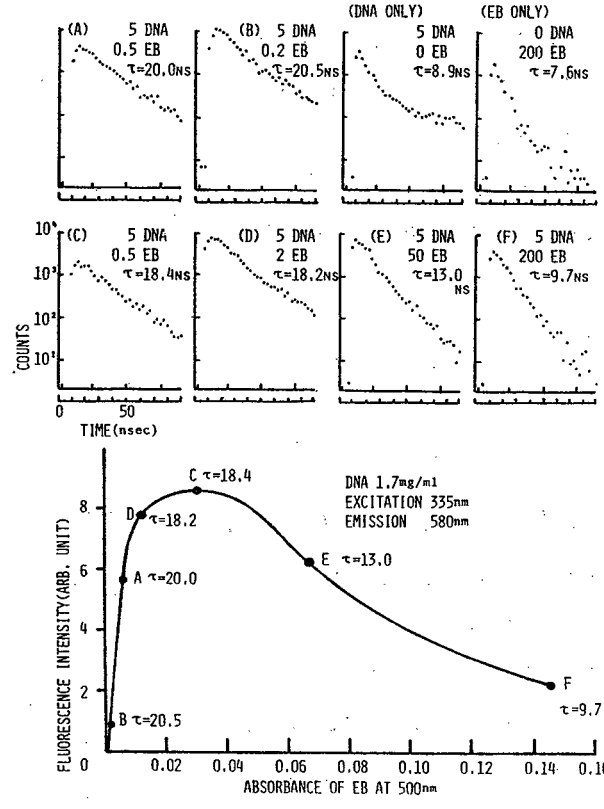


Fig. 10－6　仔牛の胸腺より抽出したDANのけい光寿命測定結果
EB染色を行ないDANとEBの混合比を変化させて測定を行なった結果（上）およびけい光強度（下）

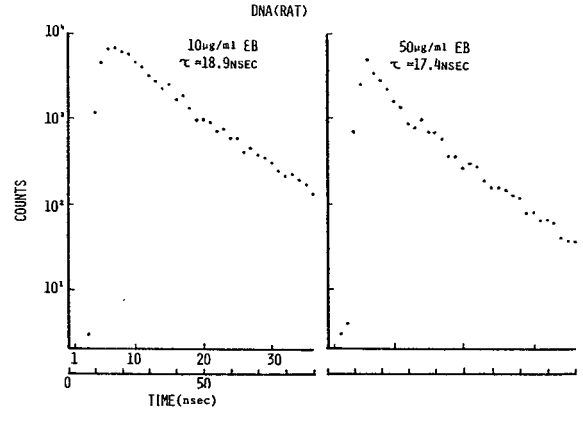


Fig. 10－7　RATの肝臓より抽出したDNAのけい光寿命の測定結果（EB染色）

たことを示している。以上から目安として，使用するスポット径の２倍程度の間隔でマッピングを行なえば，両側のスポット位置から出るけい光の影響は無視できるとした。

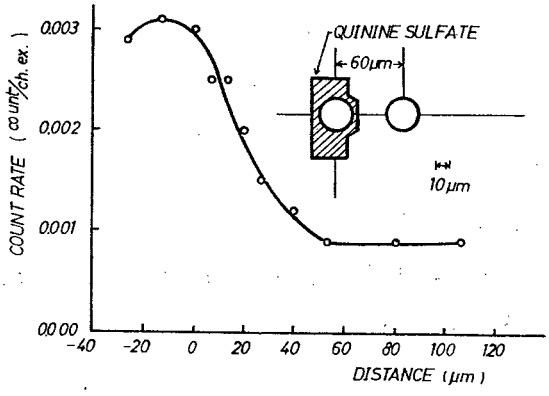


Fig. 10－8　スポット径とスポット間隔の測定

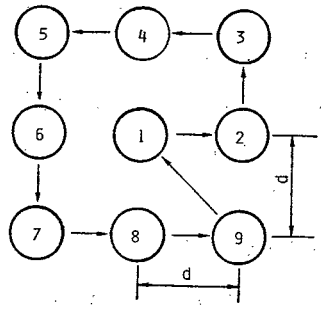


Fig. 10－9　ステージ移動の位置精度を確認するために行なった移動方法

ステージ移動の位置精度および再現性は，Fig. 10－9に示すような番号順の９点移動を行ない，最初の点に戻ったときの位置ずれを接眼マイクロメーターで測定した。測定間隔 d は 13 μm から 107 μmの５段階変化させたが，いずれの場合も XY方向の誤差は 0.5 μm以下であった。照射スポット径の最小値が 10 μmであることを考慮すれば，この値は十分な精度である。

Fig. 10－10には，１ppm硫酸キニーネを浸した　紙上に粉末状のピレンを置き，マッピングを行なった結果の一部を示す。ここで用いた励起光源は水素放電管である。

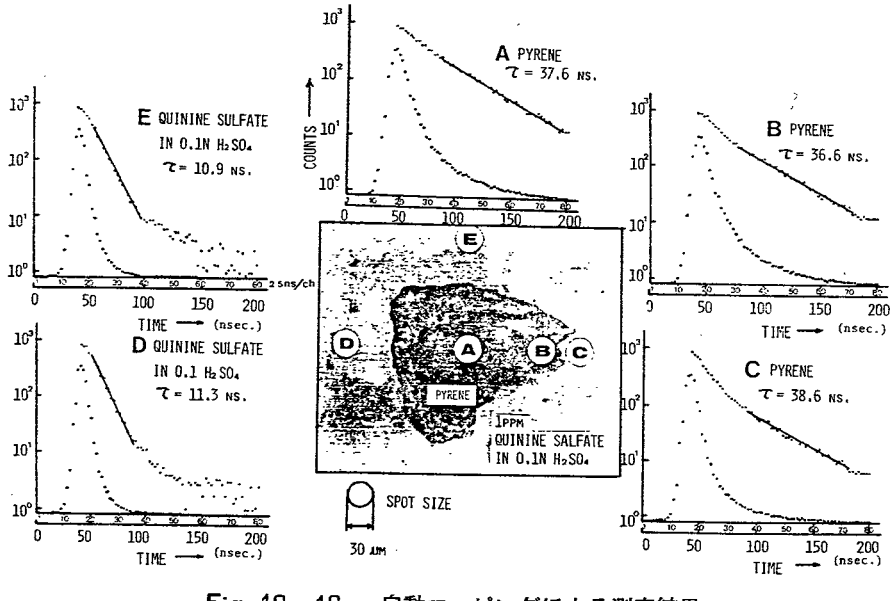


Fig. 10－10　自動マッピングによる測定結果
試料は１ppm硫酸キニーネを浸した濾紙上に置いた粉末状ピレン

10.5 結　言

本章では多チャンネルナノ秒測光装置の顕微分光測光への応用について述べた。また顕微鏡ステージをコンピューター制御することにより，けい光減衰波形の自動マッピングを行なった。このような測定は従来の TAC法を用いる測光装置では，膨大な測定時間がかかるため，ほとんど実行不可能と考えられていたが，光子列同時検出法の採用により実現可能であることを示した。

けい光側の色ガラスフィルターを波長可変干渉フィルターにとりかえてコンピュータ制御を行なえば，時間分解スペクトルも容易に取得できる。しかしその場合には光量がさらに弱くなるので，光源の発光の繰り返し周波数を上げることが望まれる。装置的な観点からみた場合はコンパクトな放電型パルス光源の特性を改良するのが望ましいと思われる。

総　括

本論文ではサンプリング手法を用いた時間分解型分光分析システムの開発とその実用分析への応用について述べた。このうち第一章から第三章までは，高速パルス動作ホローカソードランプの原子けい光分析への応用に関する一連の研究結果について述べた。第四章以降は，統計的サンプリング法に基づくナノ秒測光装置の性能の向上に関する一連の研究結果を中心に述べた。本研究の内容を以下総括し，今後の研究課題について述べる。

第一章では原子けい光励起用高輝度光源の開発とその発光特性に関する基礎的な測定結果について述べた。高い輝度を得るため通常原子吸光分析用光源として使用されているホローカソードランプを大電流パルス駆動し，さらに効果的に輝度を増大させるため大電力RFパルスを電流パルスに同期重畳させた。この結果，目的とする共鳴線は線幅の劣化を殆んど受けずに，その輝度が直流点灯時の数百倍に達することが確認された。

第二章では，その次の段階として，RF再励起パルス動作ホローカソードランプを原子けい光分析に応用し，励起用光源としての可能性についての検討を行ない，また分析線と近接イオン線の発光波形の時間的な差を積極的に分析に利用した新しい時間分解二波長散乱補正法を提案した。この目的のために，光電子増倍管アナログ出力サンプリング型，光電子増倍管内部ゲート型，光子計数型の三種類の時間分解測光装置を試作した。その結果，ランプの駆動回路および信号処理方式を改良することにより，市販のホローカソードランプを用いても原子けい光分析が可能であることが示された。

第三章では，原子けい光の信号情報源であるアトマイザーに改良を施し，分析の高感度化をはかった。すなわち，強いバックグラウンド発光を有するフレームのかわりにタングステンフィラメントアトマイザーを試作し，第一章で述べた高輝度光源，第二章で述べた信号処理回路を結合させて新しいタイプの原子けい光分析システムを構成し，十分実用分析に耐え得る検出限界とダイナミックレンジを得た。このように，従来静的な方法でなされてきた測定にパルステクニックを導入してSN比の改善をはかり，なおかつ静的な方法では得られない情報を分析に利用したという点で本研究は今後の機器分析の開発に一つの方向を示したものと考えられる。光源に関する研究課題はまず構造的に大電流パルス駆動ならびに高周波印加に適したものを設計し，次に時間分解二波長散乱補正を目的として，分析線に近接した波長で分析線とは時間的に異なった単動を示し，しかも同程度の発光輝度の線を有する陰極元素もしくは封入ガスを選択することが挙げられる。信号処理法に関しては，信号取得量を増加させるという観点から非分散型のけい光測定について検討する必要があると考えられる。原子化部に関しては，フィラメントを二重構造にして検出限界を改善する試みや，

雰囲気ガスの成分についての化学的な検討が必要である。多元素同時分析という課題に対しては，フィラメント温度の正確な外部制御が必要である。

第四章では，ナノ秒領域の微弱な過渡発光現象を測定するために従来よく用いられている単一光子遅延一致法とその最大の欠点である測定能率の低さについて言及し，その欠点を改善する目的で光子列同時検出法を提案した。

第五章および 第六章では光子列同時検出法を採用した新しい多チャンネルナノ秒測光装置について詳述した。このうち第五章ではバーニアクロノトロン回路を原型とした高能率多チャンネル測光装置について述べ，次の第六章では ECL シフトレジスタを用いた方式の装置について述べた。装置の性能評価を行なった結果，いずれの装置も従来のものと比較して信号利用率は 20 倍以上改善されていることが確認された。装置の性能はバーニアクロノトロン方式のもので，分解時間 1.5 ns，96 チャンネルで 144 ns の時間現象がカバーできる。より長い時間現象に対しては時間軸の拡張モードが選択できる。測定可能な現象の最大繰り返し周波数は 17 KHz である。一方 ECL シフトレジスタ方式のものは分解時間 2.5 ns，40 チャンネルで 100 ns の現象に対応でき，やはり時間軸の拡張が可能である。最大繰り返し周波数は 24 KHz である。いずれの装置もコンピュータ制御がなされ，取得したデータの解析がなされる。

第七章では高速光子計数回路あるいはシステムの性能評価，動作確認に不可欠な疑似フォトンパルス発生器について述べた。一つは疑似ダブルフォトンパルス発生器であり，もう一つは指数分布型ナノ秒パルス発生器である。

第八章ではデジタル制御型高圧電源について述べた。本電源の開発により，安定なレーザー発振が実現できた。しかしながらレーザー本体の構造上，得られた最大発振周波数は 50 Hz であった。繰り返し周波数を向上させるためには，レーザー放電管中の N_2 ガスの循環を速くできるような構造に改良する必要がある。

第九章では光子列同時検出法におけるフォトンパイルアップに関する計算機シミュレーション結果について述べた。さらにこれらの結果を踏まえてパイルアップの補正法を提案し，実際のけい光寿命測定に応用した。その結果，比較的発光強度の強い試料の測定に対しては，さらに測定時間を短縮できることが示された。今後の研究課題は多成分のけい光減衰波形に対して適用できる手法を考案することである。

第十章では，生物試料のナノ秒領域の時間情報を得る目的で，光子列同時検出型測光装置を顕微分光測光に応用し，細胞内の DNA のけい光寿命を測定した結果について述べた。さらに顕微鏡の試料ステージの移動をコンピュータ制御することにより，試料の空間的な分布から生じるけい光減衰波形の差を用いて，試料各部の分析が可能であることを示した。このような試みは従来の単一光

子遅延一致法の装置では膨大な観測時間がかかるため不可能と考えられていた　しかし本研究で提案した光子列同時検出型の装置では実現可能であることが確認された。今後の装置的な改良点としては，パルス幅が狭くかつパルスの切れの良い高い繰り返し周波数の光源を開発することと，励起側あるいはけい光側に分光器を挿入して時間分解スペクトルをも取得できるようにすることである。

参　考　文　献

1) 南　茂夫：ぶんせき **4**，244 (1980).

2) Ultrashort Light Pulses, ed. S. L. Shapiro (Springer−Verlag, Berlin, Heiderberg, New York, 1977).

3) A. Walsh : Spectrochim. Acta，**7**, 108 (1955).

4) J. D. Winefordner and T. J. Vickers : Anal. Chem., **36**, 161 (1964).

5) J. P. S. Haarsma, G. J. de Jong, and J. Agterdanbos : Spectrochim. Acta, **29 B**, 1 (1974).

6) S. A. Myers : Spectrochim. Acta，**34 B**, 213 (1979).

7) S. J. Weeks, H. Haraguchi, and J. D. Winefordner : Anal. Chem., **50**, 360 (1978).

8) D. J. Johnson, F. W. Plankey, and J. D. Winefordner : Anal. Chem., **47**, 1739 (1975).

9) M. S. Epstein, S. Nikdel, N. Omenetto, R. Reeves, J. Bradshaw, and J. D. Winefordner : Anal. Chem., **51**, 2071 (1979).

10) J. B. Dawson and D. J. Ellis : Spectrochim. Acta，**23 A**, 565 (1967).

11) 荒木　勉，内田照雄，南　茂夫：分光研究 **26**, 16 (1977).

12) S. Murayama, M. Yasuda, M. Ito, K. Oishi, and M. Yamamoto : Spectrochim. Acta, **34 B**, 159 (1979).

13) 岩田哲郎，荒木　勉，内田照夫，南　茂夫：第 39 回応用物理学会学術講演会要旨集 (1978) p. 555.

14) T. Araki, J. P. Walters, and S. Minami : Appl. Spectrosc., **34**, 33 (1980).

15) G. F. Kirkbright and M. Sargent : Atomic Absorption and Fluorescence Spectoscopy (Academic Press, London, New York, San Fransisco, 1974).

16) I. Rubeska, V. Svoboda, and Sychra : Atomic Fluorescence Spectroscopy (Von Nostrand Reinfold, New York, Cincinnati, Toront, Melborne, 1975).

17) 島津備愛：分光研究 **24**, 225 (1975).

18) 日本分析化学会編：原子スペクトル分析 (丸善, 1979).

19) 南　茂夫，内田照夫：応用物理 **38**, 789 (1969).

20) J. Reichert and J. Townsend : Rev. Sci. Instrum., **35**, 1962 (1964).

21) 内田照夫，南　茂夫：分光研究 **23**, 196 (1974).

22) 荒木　勉，内田照雄，南　茂夫：分光研究 **26**, 317 (1977).

23) T. Araki, T. Uchida, and S. Minami : Appl. Spectrosc., **31**, 150 (1977).

24) W. B. Bernett and H. L. Kahn : Anal. Chem., **44**, 935 (1972).

25) D. G. Mitchell and A. Johansson : Spectrochimica Acta, **25 B**, 175 (1970).

26) D.G. Mitchell and A. Johansson : Spectrochimica Acta, **26 B**, 677 (1971).

27) H. V. Malmstadt and E. Cordos : Anal. Chem., **44**, 2277 (1972).

28) D. R. Demers, D. A. Busch, and C. D. Allemand : American Laboratory, March , (1982).

29) M. S. Epstein, J. Bradshaw, S. Bayer, J. Bower, E. Voigtman, and J. D. Winefordner : Appl. Spectrosc., **34**, 372 (1980).

30) 柴田正三, 酒井　馨, 長谷川敬彦 : 二波長分光光度法とその応用 (講談社, 1979).

31) M. T. C. de Loos Vollebregt and L. de Galan : Spectrochim. Acta, **33 B**, 495 (1978).

32) 横河北辰電機, IL原子吸光分光光度計 Technical Information 集 (I),(II)(TI 15 E 0 A 1-006, 007, 1982).

33) C. F. Handee and W. B. Brown : Philips Tech. Rev., 19, 50 (1957).

34) 南　茂夫, 内田照雄, 藤田　茂 : 応用物理 **37**, 34 (1968).

35) S. Minami and K. Nishikawa : Appl. Opt., **5** , 173 (1966).

36) B. G. Barisas and M. D. Leuther : Rev. Sci. Instrum., **51** , 74 (1980).

37) R.G. Bennett : Rev. Sci. Instrum., **31**, 1275 (1960).

38) T. Araki, T. Uchida, and S. Minami : Jpn. J. Appl. Phys., **15**, 2421 (1976).

39) J. Spitz and G. Uny : Appl. Opt., **1**, 1345 (1968).

40) J. J. Horvath, J. D. Bradshaw, J. N. Bower, M. S. Epstein, and J. D. Winefordner : Aral. Chem., **53**, 6 (1981).

41) M. D. Wichman, R. C. Fry, and N. Mohamed : Appl. Spectrosc., **37**, 254 (1983).

42) D. R. Jenkins : Spectrochimi. Acta, **25 B**, 47 (1970).

43) T. S. West, X. K. Williams : Anal. Chim. Acta, **45**, 27 (1969).

44) B. V. L'vov : Spectrochim, Acta, **24 B**, 53 (1969).

45) H. Massmann : Spectrochim. Acta, **23 B**, 215 (1968).

46) D. R. Demmers and C. D. Allemand : Anal. Chem., **53**, 1915 (1981).

47) M. A. Kosinskl, H. Uchida, and J. D. Winefordner : Anal. Chem., **55**, 688 (1983).

48) A. L. Lewis, II, G. J. Beenen, J. W. Hosch, and E. H. Piemeier : Appl. Spectrosc., **37**, 263 (1983).

49) M. P. Bratzel, R. M. Dagnall, and J. D Winefordner : Anal. Chim. Acta, **48**, 197 (1969).

50) 保田和雄, 広川吉之助 : 高感度原子吸光・発行分析 (講談社, 1976).

51) 保田和雄，太幡利一，田村善蔵：けい光分析 (講談社, 1974).

52) 金田祐一，紫田和雄，関根隆光，高木俊夫編：蛍光測定の原理と生体系への応用 (共立出版, 1974).

53) I. B. Berlman : Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules (Academic Press, New York, London, 1971).

54) C. Lewis and W. R. Ware : Rev. Sci. Instrum., **44**, 107 (1973).

55) J. M. Harris and F. E. Lytle : Rev. Sci. Instrum., **48**, 1469 (1977).

56) V. J. Koester and R. M. Dowben : Rev. Sci. Instrum., **49**, 1186 (1978).

57) 清水範昭，稲場文男 ：分光研究 **22**, 195 (1973).

58) G.Ide, Y. Engelborghs, and A. Persoons : Rev. Sci. Instrum., **54**, 841 (1983).

59) E. R. Menzel and Z. D. Popovic : Rev. Sci. Instrum., **49**, 39 (1978).

60) S. S. Brody : Rev. Sci. Instrum., **28**, 1021 (1957).

61) H. Heisel, J. A. Miehe, and B. Sipp : Rev. Sci. Instrum., **52**, 992 (1981).

62) T. Imasaka, T. Ogawa, and N. Ishibashi : Anal, Chem., **51**, 502 (1979).

63) J.A. W. van der Does de Bye, A. C. P. van den Bosch, C. M. Hart, M. Saitoh, A. Slob, and P. Verhoog : Rev. Sci. Instrum., **43**, 1468 (1972).

64) R. E. Russo and G. M. Hieftje : Appl. Spectrosc., **36**, 92 (1982).

65) M. Ch. Studer, U. P. Wild, and Hs H. Günthard : J. Phys. E, Sci. Instrum., **3**, 847 (1970).

66) 日本化学会編：ナノ，ピコ秒の化学 (学会出版センター，1979).

67) S. Minami, T. Araki, T. Uchida, and K. Kimoto : Proc. ICO Conf. Opt. Methods in Sci. and Ind. Meas., Tokyo, 1974 Japan. J. appl. Phys. **14** (1975) Suppl. 14–1.

68) Th Kleinefeld and H Ziegler : J. Phys. E : Sci. Instrum., **15**, 888 (1982).

69) H. W. Lefevre and J. T. Russel : Rev. Sci. Instrum., **30**, 159 (1959).

70) W. R. Bennett, Jr. P. J. Kindlman, and G. N. Mercer : Appl. Opt., Suppl., **2**, 34 (1965).

71) E. Kowalski : Nuclear Electronics (Springer–Verlag, Berlin, Heidelberg, 1970).

72) 佃　正昊：放射線計測のエレクトロニクス (岩波書店，1969).

73) 内田照雄，木本輝代志，荒木　勉，南　茂夫：第 10 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1974) p. 136.

74) H. G. Jackson : Nucl. Instr. and Meth., **27**, 172 (1964).

75) R. A. Lampert, L. A. Chewler, D. Phillips, D. V. O'Connor, A. J. Roberts, and S. R. Meech : Anal. Chem., **55**, 68 (1983).

76) J. Millman and H. Taub : Pulse, Digital and Switching Waveforms (Mc Graw Hill, New York, 1965).

77) R. A. Borders and J. W. Birks : Anal. Chem., **52**, 1366 (1980).

78) H. G. Heard : Nature, **200**, 667 (1963).

79) J. H. Crouch and W. S. Risk : Rev. Sci. Instrum., **43**, 632 (1972),

80) T. Imasaka and N. Ishibashi : Anal. Chem., **52**, 2083 (1980).

81) C. C. Davis and T. A. King : J. Phys. A : Gen. Phys., **3**, 101 (1970).

82) P. B. Coates : J. Sci. Instrum., **1**, 878 (1968).

83) R. D. Evans : The Atomic Nucleus (McGraw-Hill, New York, 1955).

84) Fluorescence Techinques in Cell Biology, eds. A. A. Thaer and M. Sernetz (Springer-Verlag, Berlin, Heiderberg, New York, 1973).

85) 八鹿寛二：生物顕微鏡の基礎 (培風館, 1973).

謝　　辞

本研究は大阪大学工学部応用物理学教室第四講座において 1977 年10 月より 1983 年 11 月 の期間にわたって行なったものである。終りに臨み，終始懇切なる御指導を賜った大阪大学工学部南　茂夫教授に心から感謝の意を表します。また，研究の細部にわたり貴重な御教示と御討論を頂いた同工学部内田照雄助教授に心から御礼申し上げます。また同工学部藤田　茂教授には 1979 年３月まで第四講座教授として御指導を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。本学応用物理学教室藤田　茂教授，同教室橋本初次郎教授，同教室三石明善教授，本学プロセス工学教室庄野利之教授には論文作成にあたり御討論頂き貴重な御示唆，御教示を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。また実験の遂行にあたり御協力頂いた桑田広治氏，石川賢治氏，森本康裕氏，沖野圭司氏，石田　晃氏，ならびに論文作成にあたり御尽力下さった本学事務官鶴谷美幸氏，終始暖い激励と有益な討論をして頂いた本学工学部河田　聡博士，千賀康弘先生をはじめとする研究室の皆様に心から御礼申し上げます。なお，けい光測定に使用した各種試料は徳島大学医学部山田正興教授の御提供によるものである。ここに改めて御礼申し上げます。また同医学部荒木　勉博士には本学在学中多くの御指導を受け，その後試料作成等の御便宜を頂きました。ここに心から御礼申し上げます。

正誤表

P. 52	上から6行目	試量 → 試料
P. 119	下から11行目	エチデウムブロミド → エチジウムブロマイド