

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

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 测光光学系	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	光電子增倍	·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
<u>.</u> .	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
第三音	高速パルン	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)	۰,
 A3	周辺 パン	ブステンフィラメントアトマイザーによる高感度化	51
8.1	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	5 2
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
35	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 ·	3. 5. 2	測定結果	60
	3. 5. 3	励起周波数	60
3.6	結 言		62
			02
第四章	光子列同时	寺検出型時間分解測定法	63
第五章	バーニアグ	フ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	多チャンオ	ネルバーニアクロノトロン	67
\$1.2 1	5. 2. 1	バーニアクロノトロン方式遅延―教装置	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	装置の件創	~ 影評研 ·····	.7.7
	5.4.1	ダイナミックレンジ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	77
•	5.4.2	微分直線性	7 9
	543	けい光減衰波形の測定	79
55	4.10		1 <i>3</i> ·
0.0	- ANI 121		00
第六章	ECLシス	7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	装置の詳約	囲	84
6.4	装置の性能	追評価	89
6.5	結 言		91
笛上音	宣油业フョ		
7 1	向丞兀丁詞	1	93
· (.1 ·	粕 舌		93
7.2	短似タフノ	ν ノォトンバルス発生器 ************************************	93
7.3	宿 致分布型	型ナノ 砂バルス 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	削御 N ₂ レーザー電源の試作	101
8.1	緒言	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	101
8.2	$N_2 \nu - 4$	۳ ـــ	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

-1-

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パ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 N₂ 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D NA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,通常の直流点灯日CL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日CL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(BF)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10 μ s,パルス電流値最大1.2Aで大電流パルス点灯し,400 Vp-p,幅10 μ s,150 MHz のBF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10 mA 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L733-202 NU) 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。

- 5 -

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

^{*}は 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、

$$dI(\nu) = -k(\nu) I(\nu) dI$$
(1.1)

これを透過領域化にわたって積分すると

$$\int_{I_{0}(\nu)}^{I_{t}(\nu)} \frac{d I(\nu)}{I(\nu)} = -k(\nu) \int_{0}^{l} dl$$
(1.2)

$$I_{t}(\nu) = I_{0}(\nu) e^{-k(\nu)l}$$
(1.3)

したがって波長 ν での吸光量 Ia (ν) は,

$$I_{a}(\nu) = I_{o}(\nu) \left\{ 1 - e^{-k(\nu)I} \right\}$$
(1.4)

ここで
$$\ell = 1$$
 としても一般性は失わない。したがって
 $I_a(\nu) = I_o(\nu) \left\{ 1 - e^{-k(\nu)} \right\}$ (15)

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。

$$A = \log_{10} \frac{\int I_0(\nu) d\nu}{\int I_t(\nu) d\nu} = \log_{10} \frac{\int I_0(\nu) d\nu}{\int I_0(\nu) e^{-k(\nu)} d\nu}$$
(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

$$A = 0.4343 k$$
 (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。

$$\mathbf{A} = \boldsymbol{\varepsilon} \, \mathbf{C} \, \mathbf{1} \qquad (\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{L} \boldsymbol{\theta} (\mathbf{K} \boldsymbol{\delta})) \tag{1.8}$$

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、 $k(\nu)$ が Doppler 幅 $\Delta \nu$ 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)

$$A = \frac{2}{4\nu} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} - \frac{\pi e^2}{mc^2} Nfl \times 0.4343$$
(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⁾

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

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

$$\mathbf{k}(\nu) = \begin{cases} \mathbf{k}_{0} \left(1 - \frac{|\nu - \nu_{0}|}{\Delta \nu}\right), & |\nu - \nu_{0}| \le \Delta \nu \\ 0, & |\nu - \nu_{0}| > \Delta \nu \end{cases}$$
(1.11)

次に有限の幅を持つ発光線のプロフィルを幅 a Δν の矩形で近似する。

$$I_{O}(\nu) = \begin{cases} I_{O}, & (p-1) a \, d\nu \leq \nu - \nu_{O} \leq p a \, d\nu \\ \\ o, & \mathcal{EO}(m, \mathcal{O}) \end{cases}$$
(1.12)

ここでパラメータ $p(0 \le p \le 1)$ 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 F_{ig} .1 – 2 に示す。 この (1.11), (1.12)式を(1.6)式に代入して

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

A は ko 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
$$\left\{ k_0 - \ln \left(\frac{\frac{1}{e^{2}ak_0} - 1}{\frac{-ak_0}{2}} \right) \right\}$$
 (1.14)

- 8 -



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 { k₀ -
$$\frac{1}{4}$$
 ak₀ - $\frac{1}{32}$ (ak₀)² } (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 ø 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

 $I_{F}(\nu) = \beta \phi I_{0}(\nu) \left\{ 1 - e^{-k(\nu)} \right\} \qquad (\beta: 比例定数)$ 全けい光強度 I_{F} は,

$$I_{F} = \int I_{F}(\nu) d\nu = \beta \phi \int I_{0}(\nu) \left\{ 1 - e^{-k(\nu)} \right\} d\nu$$
(1.17)

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

$$I_{F} = \beta \phi I_{o} \int_{\nu_{o} - \frac{1}{2} a \, d\nu}^{\nu_{o} + \frac{1}{2} a \, d\nu} \left\{ 1 - e^{-k_{o}} \left(1 - \frac{|\nu - \nu_{o}|}{d\nu} \right) \right\}$$

= $\beta \phi I_{o} \left\{ a + \frac{2}{k_{o}} e^{-k_{o}} \left(1 - e^{\frac{1}{2}k_{o}a} \right) \right\}$ (1.18)

- 9 -

ko ≪1 として, ko について一次の近似までとって次式を得る。

 $I_{\rm F} = \beta \phi I_0 \Delta \nu a \left(1 - \frac{a}{\Lambda} \right) k_0$

(1.19)

この式で $a d\nu$ Io 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 $a d\nu$ Io 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 Io 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 Io 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

 $\pi n - \pi y - F = y + f \in \mathbb{R}^{2}$ (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。



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 μ_8 ,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 μ_8 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 μ_s 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。

-11-



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

-12-

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 m 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 mm 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 2 SC 643 Aでスイッチングき 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 mm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 dt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 td 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 td 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。

$$V_{out} = V_{in} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\text{RC} T/dT}\right) \right\}$$
(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, $\tau = \text{RCT}/\Delta T$ 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 $\sqrt{\tau/T} = \sqrt{\text{RC}/\Delta T}$ 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 Vout ≥ 0.99 Vin が成立するためには $t \geq \frac{5 \text{ RCT}}{\Delta T}$ 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。



 $\alpha \leq \frac{\Delta T}{t} = \frac{\Delta T^2}{5 R CT} \qquad (delay time/sec) \qquad (1.21)$

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/m, ブレーズ 波長 3000Å)をスリット幅 15µm で使用した。これはスペクトルバンド幅 0.25Å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/ m, 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。使用したパーナーは、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。

-15-

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。

			•	PUL	SE CURREN	T (mA)		
ELEMENT	WAVELENGTH(A)	LAMP	Q	100	200	300	400	500
Cđ	2288.0	(1)		3.1	1.8	1.0	0.:	2
Zn	2138.6	(2)		3.0	2,4	1.7	0.4	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	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	
			Ó	100	200	300	400	500
(1) Hitachi	1) Hitachi HLA_III Cd			DIS	SE CHODEN	T (mA)		

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

Žn Ni Fe-Cu-Ni Al-Ca-Mg

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

 $I = A \left(i^{n} + C \right)$

(2) (3) (4) (5)

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 μ s 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 μ s, 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 μ s, 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 μ s であり、Cd - HCL に対しては 30 μ s 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 μ s 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.



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 μ s, 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 20μs 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 μ s,振幅は 180 ∇ p-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



Cd H.C.L.

 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 ∇p-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。

- 18 -

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 µ s RFパルス幅 20 µ s 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 Q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



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 μ s 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。

- 21 -

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 $60 \nabla p - p$ 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。



Ni-HCLの分析線Ni(I)2320.0Åと 近接イオン線Ni(II)2316.0Å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 μ s,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 μ s 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。

-24-



拡がりの評価(Cd)



 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,A ℓ , 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 ∇p-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

-27-

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 A 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

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8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、

 $\mathbf{F} = (\mathbf{A} - \mathbf{C}) - \boldsymbol{\alpha} (\mathbf{B} - \mathbf{C})$ (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、(1)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。(||)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。(|||)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、(1)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。(||)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。(1)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、

(┃)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(┃)(┃)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。

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(μ A 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 μ s, 3 μ s, 30 μ s, 100 μ s, 300 μ s の中から選択できる。ここで参照電圧に比例 した電圧をX Y 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

internal mode 0.5,1,2,5,10 KHz external mode
1,5,10,20,50,100 ns
1,3,10,30,100,300 µs
1,3,10,30,100,300 µs
0.5,1,2,5,10,20 min.
TTL level
0-5 V
transient waveform measurement (time delay : auto-scanning) time resolved spectral measurement (time delay : manual)

表2-1 測光装置の性能

-32-









ъ с.





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



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。

- ・) 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。
- 前)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())())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。

-38-







およびサンプリングパルスのタイミング図



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。

Mg(1) 2852.1Å IMIN. RECORDING SPEEL 20ppm 10 5 2 1 0.5 0.2 0.1 0.05 H20 AIR Mg(I) 2852.1Å NTENSI TY ARB. UNIT 0.05 0.1 0.5 1 5 10 20 (20 CONCENTRATION

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。

Fig.2-16 原子けい光分析結果(Mg)

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(μ A788) によって増幅した後,高速電圧コンパレーター(μ A760)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 8½ 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 10⁶ 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、 $\tau = 1000$ 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.2-20 デジタルディレイ回路



- 44 --

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。

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。 表2-2 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





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)2486.8 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。





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裝置

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 10⁵ 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. 2-29 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 ー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,⁽⁴³⁾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、µℓ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 N₂ 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 mx \times 50 mx \times 0.1 mm)を用いている。フィラメントの支 持電極には直径14 m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 mの通水管を通してある。 ${\cal F}_x ンパーの壁は黒く塗装した厚さ1 mmのアルミ板でできており、電極部との絶縁はベークライト$ $板によって行った。<math> {\cal F}_x ンパーの四方の壁のうちの三つには、後で述べる原子吸光、けい光同時測$ $定の目的のため直径38.1 mm、厚さ3.1 mmの円形石英窓をとりつけた。試料は<math> {\cal F}_x ンパー上部に設$ けた直径3 mm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パー内に送 $り込まれて、排気口から流出させる。典型的なAr 流量値は 8 <math>\ell$ /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/mm,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1mm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。

-54-

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(P 394 A,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 20 Aに固定し、アルゴン流 量を 5 ℓ /min から 10 ℓ /min まで 1 ℓ /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 8 ℓ /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。 8 ℓ /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 8 ℓ /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 mm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 $\mu \ell$ 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 °C 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 °C 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 °C)、Pb (1400 °C)、Ni (1800 °C)、 Mg (2000 °C)であった。



- 56 -

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 $\mu\ell$ 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 °C 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 $\mu\ell$ 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 $\mu\ell$ 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。



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。



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

ー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 ppmCd 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



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

-60 -

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 ppmCd 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。



		. TH	THIS WORK (FLAMELESS)									PREVIOUS WO	rk Me)
			ATOMIC FLUORESCENCE ATOMIC ABSORPTION								ATOMIC FLUC	RESCENCE	
			BOXCAR INTEGRATOR PI				on coui	NTING	BOXCA	R INTE	GRATOR	PHOTON COU	NTING
ELEMENT	WAVELENGTH	ATOMIZING TEMPERATURE	DETE Limi Pr	CTION T (ppb)	L INEAR Range	DETE LIMI Pg	CTION T (ppb)	LINEAR RANGE	DETEC LIMIT Pg	TION (ppb)	LINEAR Range	DETECTION LIMIT (PPb)	L INEAR RANGE
Cd	2288.0	1150	15	(0.5)	2×10²	3	(0,1)	2 ×104	15	(0,5)	2×10²	— (100)	2 × 10²
Zn	2138,6	1400	30	(1)	10 ²	15	(0.5)	5 × 10²	30	(1)	10²	- (500)	2 × 10
Mg	2852.1	2000	300	(10)	2×10	150	(5)	2 ×10 ⁴	300	(10)	10 ³	- (20)	2 × 10²
Ni	2320.0	1800	300	(10)	10 ²	300	(10)	104	300	(10)	10°	(500)	5×10
РЬ	2833.0	1400	1500	(50)	2×10	1500	(50)	2 ×10	1500	(50)	2×10		\geq

表3-1 実験結果のまとめ

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 8 - 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 H₂ 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。

-62-

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 1000 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,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⁶⁴⁶⁶⁶⁶⁹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。装置はパ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

-63-

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 の されている。

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

- 光祉大:実時間オシロスコープによる直接超潮注 强联 著種塑撮像管による方法 ル・サンプリング法 チャネル・ディジタ (60) ープによる直接観測法 医時間オシロスコ バルス光励起 食出器前に高速シャックを置く方法 f光量大 |狭山े谷内部ゲート法 (64)(65) |検出器出力サンプリング法 (61) + 光電子増倍管による方法 etc. くり返し現象 (62) リング法 {シングル・チャネル法)-秡分法) \マルチ・チャネル法⁽⁶³⁾ 光铅小 子遅延一致法(TAC 法) ング法 1 子パルス列同時検出法 定常光励起 くり返し現象 (58)(59) 光量大 —— 位相法
- 表4-1 けい光寿命測定法の分類

するという性質を利用して、光電子ペ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 ので、 率密度関数が、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**知いたまう**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) 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!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



-65-
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。





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⁶⁰やマルチチャンネルフォトンカ ウンター型⁶⁰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、ECI,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。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。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⁽¹⁾⁽²⁾

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。 **Fig. 5-1 バーニアクロノトロンの基本構成と原理** (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。

(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。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 τ + $\Delta \tau$ 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









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 $\leq \tau/4\tau$)の回 数だけ繰り返される。この場合,全 測定時間範囲は N 4τ 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 SRAの右端からn = $t/4\tau$ 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



-69-

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 *A*τ 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以てきる。

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

144 ns
96 (48 x 2)
1.5ns/channel
-15mVp-p at 50Ω 6.0 ns less than 0.5ns (input pulse height 50 - 150 mV) max. 17 KHz
high-speed amplifier and discriminator pairs coaxial cable(30m,5D2V) and refresh amplifier(SP 9685) coincidence circuit(F100131) histogram generation circuit interface for microcomputer
SWTPC 6800 microcomputer system
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 - 2 KV, 50 Q 負荷において FWHM 2 ns, 平均パルス波高 200 mV 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 (4) 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 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, 300 MHz である。ディスクリミネ ーターの波高弁別レベルは10 mV から300 mV まで連続可変である。この回路のパルス対分解能は 6 ns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2.2 ns以下に減少させられる。さらに時定数 $\tau = 1$ nsのCR 微分回路で微 分した後マイクロ波トランジスタ 2SC 2115に入力する。トランジスタは入力正パルスの 0.6 V 以



Fig. 5-5 高速パルスアンプ・ディスクリミネーター

-72 -



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パ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 $d\tau$ を 3 ns, 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 144 ns 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 F 100131 (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 30 cm長い同軸ケーブルで 1.5 ns の

-73-



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ズの出力は、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-2 V型を使用した。その特性インピーダンスおよび200 MLでの標準減衰量はそれぞれ50 Q, 125 dB/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, 30 m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8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150 mV以上であること。(ii) コンパレーター参照電圧は - 900 mVよりも小 さい(0V に近い)こと。これら(i) ~ (ii)の条件を満たし,かつ同軸ケーブルを50 Q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。



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 BAM 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7.2µs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 K Hz 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。

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





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。



-77 -

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。

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

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

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

 $\tau R \le 0.02$

(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 = 3.3×10^6 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。

$$P = \frac{Rh\nu}{\eta}$$
(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 5000 Å 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。

$$P_{\rm M} \le 9 \times 10^{-11}$$
 (watt) (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 × 10⁵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 P₈ は次のように求まる。 P_S \leq 4×10⁻¹² (watt) (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 *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 m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 mm, 150 torr 永素封入型である。 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 10⁸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

-79-

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。

5.5 結 1

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. 5-15 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。 と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2.5 ns で100 ns の現象に対応できる。現象の最大繰り返し周波数は24 KHz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



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

-83-

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300 ns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。



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200 MHz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50mだけ長い同軸ケーブ ル(1.5 D 2 V)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。200 MHz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(RG174/U)より

表6-1



100 ns
40 (20 x 2)
2.5 ns/channel
-15mVp-p at 50Ω 6.0 ns less than 0.5ns (input pulse height 50-150 mV)
max. 24 KHz
high-speed amplifier and discriminator pairs ECL shift rgister (MCl694,f _c =350MHz) histogram generation circuit interface for mini-computer
OKITAC 4300C
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 KH2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 1 μ s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



発生回路

ェイス回路を示す。





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

「ig.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. 6-12 OKITAC 4300C とのインターフェイス部

- 89 -

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 **m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. 6-14 チャンネル幅の - 様性





-90 -



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。

装置としての性能はパーニアクロ 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200ML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-800 mV、 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 50 Ω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。



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 GH_Z)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(74 S00)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。

- 94 -



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) 4 T 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 $\left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right\}$ に対して、その縦軸を π 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、T₁、T₂、T₃、……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

-96-



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、 $\Theta \Theta$ 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($\tau = 5 \text{ pF} \times 51\Omega$)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($f_T = 8 \text{ GHz}$)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E₁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、

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

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

 $\Delta t = \tau \Delta y \exp(t/\tau)/E_1$ (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,

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

(7.4)

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

 $\Delta t = \tau \exp(t/\tau)/2^n$

(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 = τ 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 dT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、dt がdT 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 dT = 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 (dt) 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E₁ = E₂ 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10KH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。



- 99 -

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。

12

第8章 デジタル制御N2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N₂レーザーでは,放電電圧が10k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10k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 $N_2 \nu - \tau -$

N₂ 分子の 2 nd 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N₂ 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。N₂ 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以において250以のピークパワーが±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、


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。2 KHz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、N₂ レーザーの平行平板容量(本装置では約2000 pF)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



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20 kW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200 kb 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500 kbのレーザーチャージパルスを印加して、全体として2Kkb 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 μ Fのコン デンサーを300~400 V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(SF 30 L13)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1 6 W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20 W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N₂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N₂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50世において,ピーク出力240±12W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N₂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R1269U(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FWHM1.5 nsの幅の狭いパルスが得られていることがわかる。



8.5 結

蟗

本章ではN₂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N2レーザーを実際に動作させた結果,50H2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N₂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、N₂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N₂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、N₂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N₂ガスの循環を 速くするのが良いと考えられる。⁽⁸⁰⁾





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。

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(0,10⁸)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(0,10⁸)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=10⁸ /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 (1).Do you consider the count loss 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ー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

 Fig. 9-4 では RK=3の場合
 RT=1~9 , RK=1~10

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





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



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0.1 N硫酸溶 液中の1 m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 *d*T は ½ Bとなる。したがって(5-4)



Fig. 9-7 計数率較正曲線



式のてにΔTを代入して,B≥25 R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< 3×10⁻¹⁰ Watt 程度となる。 - レ 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



複数個(本装置では2個)のコイン (パラライザブルな系とノンパラライザブルな系の比較) 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。

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。



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。⁶⁴ 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[®]

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。

- 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N₂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。

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 N₂ 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。N₂レーザーからの励起光は、アパーチャー、励起 倒フィルタ(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 m, 0.5 m, 1.0 m, 1.5 m, 2.0 m を用意した。したがって試料上の最小 スポット径は 10 μ m である。N₂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



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

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 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。

CR = <u>1チャンネル当りの計数値</u> 1チャンネル当りの励起回数 (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 CR max 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 CR max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

-118-

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 100m 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、30µm である。N2レーザーの繰り 返し周波数20 H2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 μ m 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 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10 μ m) からのけい光滅衰波形を測定した 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、30 µm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60 µm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







-120 -

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。



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 $13 \mu m$ から $107 \mu m 05$ 段階変化させたが、いずれの場合も XY方向の誤差は $0.5 \mu m$ 以下であった。 照射ス ポット径の最小値が $10 \mu m$ 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、1 評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ペ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 KHとである。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 KHとである。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 H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N₂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

-124 -

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).
- 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, 29B,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).
- 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, 23A, 565 (1967).
- 11) 荒木 勉, 内田照雄, 南 茂夫: 分光研究 26, 16 (1977).
- 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).
- G. F. Kirkbright and M. Sargent: Atomic Absorption and Fluorescence Spectoscopy (Academic Press, London, New York, San Fransisco, 1974).
- 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, 33B, 495 (1978).
- (I),(I)(TI 15 E0A1-006, 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. Lvov : 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).
- 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).

- 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).
- 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).

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,終始曖い激励と有 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 エチデウムブロネド→エテジウムブロマイド

5

.

.