



Title	高速測光法を利用した分光分析システムに関する研究
Author(s)	荒木, 勉
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/480">https://hdl.handle.net/11094/480</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 高速測光法を利用した 分光分析システムに関する研究

昭和51年12月

荒木 勉

## 目 次

緒 論 .....	1
第 1 章 光電子増倍管ダイノード制御法を用いた サンプリング型高速時間分解分光測光装置の 性能向上に関する研究	
1.1. 緒 言 .....	3
1.2. 光電子増倍管内部ゲート法の概要 .....	4
1.3. 高精度タイミング制御装置の試作 .....	6
1.3.1. 装置の概要と構成 .....	6
1.3.2. 装置の詳細 .....	9
1.4. 発光ダイオードを用いたテスト用パルス光源の試作 .....	13
1.4.1. ナノ秒パルス光源 .....	14
1.4.2. 二色パルス光源 .....	15
1.5. 偶数番ダイノード遅延制御方式による分解時間の短縮 .....	16
1.5.1. 光電子増倍管利得制御特性 .....	16
1.5.2. 遅延制御ゲート回路 .....	18
1.5.3. 制御特性の評価 .....	23
1.5.4. 今後の発展 .....	28
1.6. バックグラウンド信号補償用ボックスカーリング分器の試作 .....	29
1.6.1. 動作原理と構成 .....	29
1.6.2. 装置の詳細 .....	31
1.6.3. バックグランド信号の補償 .....	32
1.7. 結 言 .....	33

## 第 2 章 多チャネル統計的サンプリング型 ナノ秒測光装置の試作

2.1. 諸 言 .....	3 6
2.2. 光子計数方式による時間分解測光装置の概要 .....	3 7
2.3. 多チャネル同時検出方式ナノ秒測光装置の試作 .....	4 0
2.3.1. 動作原理と構成 .....	4 0
2.3.2. 装置の詳細 .....	4 3
2.3.3. 装置性能の評価 .....	5 0
2.3.4. けい光寿命測定への応用 .....	5 3
2.4. 多チャネルバーニアクロノトロンの試作 .....	5 4
2.4.1. 動作原理と構成 .....	5 4
2.4.2. 装置の詳細 .....	5 7
2.4.3. 装置性能の評価 .....	6 5
2.4.4. 時間分解けい光スペクトル測定への応用 .....	6 6
2.5. 結 言 .....	7 0

## 第 3 章 高速パルス動作ホロカソードランプの 過渡発光特性の測定と解析

3.1. 緒 言 .....	7 2
3.2. 原子吸光分析 .....	7 3
3.3. ホロカソードランプ駆動回路 .....	7 6

<b>3.4. 測定系</b>	7 8
3.4.1. 測光光学系	7 8
3.4.2. 波長分解能	7 9
3.4.3. アナログ方式サンプリング型時間分解測光装置	8 0
3.4.4. 光子計数方式サンプリング型時間分解測光装置	8 2
<b>3.5. ホロカソードランプの過渡発光波形</b>	8 6
3.5.1. パルス発光強度波形	8 6
3.5.2. 安定時間	8 9
3.5.3. 時間分解スペクトル	9 0
3.5.4. 分析線プロファイル	9 2
<b>3.6. 結　　言</b>	9 8
<b>第 4 章 高速パルス動作ホロカソードランプの</b>	
<b>原子吸光分析への応用( I )</b>	
<b>(高輝度発光線によるS N比の改善)</b>	
<b>4.1. 緒　　言</b>	1 0 0
<b>4.2. 時間分解測光型原子吸光分析装置</b>	1 0 0
<b>4.3. 分析装置の評価</b>	1 0 3
4.3.1. 主波長シフト	1 0 3
4.3.2. 分析線プロファイルと検量線	1 0 5
4.3.3. S N比の改善	1 0 6
4.3.4. 近接線の抑制	1 0 9
<b>4.4. 結　　言</b>	1 1 2

第 5 章 高速パルス動作ホロカソードランプの原子吸光  
分析への応用(Ⅱ)  
(時間分解測光型二波長原子吸光分析装置の試作)

5.1. 緒 言	113
5.2. バックグラウンド吸収の補正法	114
5.3. 時間分解測光型二波長原子吸光分析装置の試作	117
5.3.1. 動作原理	117
5.3.2. 装置構成の概要	118
5.3.3. 装置の詳細	120
5.4. 二波長の選択と分離	123
5.5. バックグラウンド吸収の補正	129
5.6. 結 言	133
測定・記録装置一覧	135
謝 辞	136
関連発表論文	137
参考文献	138

## 緒論

従来より、物性研究などの基礎分野から定性・定量分析などの応用分野に至るまで分光測光技術はさまざまな形で用いられてきたが、そのほとんどは時間的変化を無視した（測定対象が時間的に不変か、あるいは変動するものであつても時間的に平均化されたスペクトルを対象とする）いわゆる静的分光測光であった。しかし近年種々の緩和機構の究明、化学反応の追跡、中間生成物の分析など、時間的に変化する現象の分光学的研究が注目され、その観測手段として種々の高速測光法が開発され、一部実用に供されている。さらに最近のエレクトロニクスの発達や高速検出器の出現によつて高速測光技術の進歩が著しく助長された。それと呼応して次々と新しく測定対象が現われ、現在では高速分光研究は、物理、化学あるいは生物の分野はじめ、医学、薬学などの各分野において必要不可欠のものとなりつつある。

動的測光法の歴史は古く、すでに 1900 年に Shuster<sup>D</sup> によって流しスペクトル写真の技法が試みられている。それから現在に至るまでの間に数多くの高速測光法が開発されてきたが、その中でも特に重要な情報が多く得られ、実用性の高い測光法は時々刻々変化するスペクトルの過渡状態を時間的に分離して測光できるいわゆる時間分解測光法と呼ばれる手法である。この時間分解測光法は測光方式によつて高速時間掃引法<sup>2)～10)</sup>、短時間間欠露出法<sup>11)～16)</sup>、高速波長走査法<sup>17)～27)</sup>、およびサンプリング法に分類されるが、このうち本研究で一貫して取り扱われている方式はサンプリング法である。サンプリング法は検出器として光電検出器を用い、特に繰り返し再現される現象についてのみ対象にできる方式で、繰り返し現われる信号の一部を毎回サンプルし、その出力を帯域幅の狭い電気系で処理した後、表示記録系へ導くものである。このようにサンプリング法は単発現象には応用できない、信号利用率が非常に悪いなどの欠点を持つにもかかわらず、S/N 比、定量性、分解時間にすぐれ、さらに時間分野スペクトルをペン書きレコーダによつて高精度に記録できるなど、その利用価値は極めて高い。

さて、最近生化学試料に対する分光学的研究がとみに注目を浴びてきているが、その場合当然のことながら非固定試料すなわち生きた状態の試料を観測することに关心が集まる。しかし、生物発光は極めて微弱であり、また、吸光やけい光を観測する場合、照射エネルギーによる試料破壊や変質を防ぐため、照射光を微弱化する措置をとることが多く、微弱光に対処しうる高感度測光装置が入用となる。したがつて、生化学試料を対象とした高速分光研究を遂行するためには、時間分解測光装置には高速性と高感度性の両立が必要であることは言うまでもない。にもかかわらず、いまだこれを満足させるものはあらわれていないのが実情である。このように高速時間分解測光装置自体未確立であるため、時間分解法の分光分析への応用はほとんどなされていない。このような背景から著者は、高速測光法を利用した分光分析システムに関する研究を行なった次第である。

本論文は5つの章から構成されている。このうち第1章では高速微弱光を対象とした光電子増倍管内部ゲート方式によるサンプリング型時間分解測光装置の時間分解能向上とS/N比改善に関する研究結果を中心に述べる。ここでの研究細目はサンプリング型高速測光システムの試作、テスト用ナノ秒パルス光源の試作、偶数番ダイオード遅延制御方式による分解時間の短縮およびバックグラウンド信号補償用ボックスカーチ分器の試作である。なお、このボックスカーチ分器は第3章、第4章で言及する研究でも応用されている。

第2章では目的を極微弱光に対する高能率高速測光に置き、シングルチャネルであるため信号利用率が極めて悪かった遅延一致装置の多チャネル化と、コンピュータ援用による測定の自動化に関する研究結果を中心に述べる。上記の目的を達成するため、単一線路クロノトロンとバーニアクロノトロンをそれぞれ原形とした2種の多チャネル光子計数装置を試作し、またこのように高能率化された装置によって今まで困難とされていたナノ秒極微弱けい光の時間分解スペクトルの測定を行なつた。

以上は主眼を高速測光装置の性能向上に置いたものであるが、それに対して第3章以降ではサンプリング型高速測光法の分光分析への積極的な応用ということに重点を置き、パルス動作ホロカソードランプによる原子吸光分光分析の性能向上に関する一連の研究成果を中心に記述する。

このうち第3章では原子吸光分光分析用光源であるホロカソードランプを高速大電流パルスで駆動した時に得られる高輝度過渡発光線の強度変化や線プロファイルの推移など動的な特性を時間分解分光測光装置によって詳細に測定した結果とその解析について述べる。

第4章では、第3章で得た基礎的データをもとにパルス動作ホロカソードランプ使用時におけるS/N比および測定感度向上について言及する。そこでは実際に時間分解測光型原子吸光分析装置によって吸光分析を遂行し、実用面からの評価を行っている。

第5章では高感度原子吸光分析において非常に大きな問題となるバックグラウンド吸収の影響を補正し、高精度の分析が遂行できる時間分解測光型二波長原子吸光分析装置の試作に関して詳述する。従来の静的な分光法の概念では二波長の分離は光学的な分散素子に依らねば実現し得なかつたが、ここでは、時間分解法によって二波長分離を行なつてある。この方式は高速測光法の応用面での一つの方向を示したものといえよう。

なお、巻末には本実験を行なうにあたり使用した測定器の一覧を示した。ここに示した以外の測定器や光学部品などについては使用のつど本文中に型式名を記載した。

# 第1章 光電子増倍管ダイノード制御法を用いたサンプリング型高速時間分解分光測光装置の性能向上に関する研究

## 1.1. 緒 言

一般に高速発光現象の観測では過度光を光電検出器で検知し、その出力を高速オシロスコープ上に表示するという方法がよく用いられる。この方式における電気信号伝達系は検出器とその出力回路、伝送ケーブル、広帯域増幅器、ブラウン管などからなるが、系全体の総合特性は検出器自体の利得、周波数特性、雑音、波長特性をはじめ検出器出力回路ならびに増幅系の周波数特性、インピーダンス整合状態、それにブラウン管の特性などの集積としてあらわされる。したがって、現象が高速になればそれに応じて測定系の周波数帯域幅を広くする必要があることはもちろんのことであるが、それと同時に測定系各部の結合部についても細心の注意を払わねばならない。

しかしながら現象自体が一定周期で繰り返し再現される場合にはサンプリング測光法を採用することにより、比較的容易に高速測光が遂行できる<sup>28)</sup>。この方式は現象の各周期毎に信号波形上的一点をサンプリングし、そのサンプル点の位相を順次移動させることにより、波形自体を狭い帯域幅をもつ測定系を介して再現しようというものである。したがって、測定系固有の雑音のみならずパルス放電などにともなり高周波雑音の混入する要素が少くなり、また測定系各部の結合が容易になるなどS/N比の点で、微弱光の測定には極めて有利である。また上記のほか、表示・記録にペン書きレコーダを使用できるため波形解析が容易になる点、あるいはサンプリングパルスの位相を固定して波長走査を行なうことにより時間分解スペクトルの記録できる点など大きな特長がある。しかし欠点としては対象が繰り返し現象に限られること、検出器内部ゲート方式を用いる場合に測定波長域が可視、紫外に限られること、および信号利用率が分解時間の短縮とともに非常に悪くなることなどである。

サンプリング法はサンプリングを測定系のどの部分で行なうかにより、さらに分類することができる。原理から考えてサンプリング動作はできるだけ系の入力側で行なうことが望ましいが、光束自体を電気光学素子などの高速シャッターでサンプルする方法は装置が複雑化することに問題がある。その点、最もよく使われるのはサンプリングオシロスコープにより光電検出器出力をサンプリングする方法と、検出器として光電子増倍管を用いてそれ自体にゲート作用を持たせる光電子増倍管内部ゲート方式である。前者はすべてを市販品で構成できるので便利であるが、サンプリングヘッド自体の分解能はサブナノ秒まで可能であるにもかかわらずシステム全体としてみた場合、分解時間は検出器の応答性あるいは迷容量によって制限を受ける点、また検出器からサンプリングオシロスコープまでの信号送信中に高周波雑音の混入を受けやすい点などに注意を要する。それに対し

て後者では今のところ高分解のものは市販されておらず、目的に応じて製作する必要があるが、前者に比べてサンプリング動作をより系の入力側で行なっているため、高周波雑音混入が少なく、また光電子増倍管の出力負荷抵抗を大きくとれるので、微弱光の測定には極めて有利となる。しかし分解時間が光電子増倍管の2次電子走行時間広がりの領域に近づくと利得の激減や観測波形歪などを生じやすく、この点の克服が切望されていた。それと同時に装置の特性を評価するための手軽なテスト用ナノ秒パルス光源の出現が待たれていた。

著者はこのような背景から、一連のサンプリング型時間分解分光測光システムの性能向上に関して、特に光電子増倍管内部ゲート法の時間分解能向上とS/N比の改善を中心に研究を行なった。著者が開発した新しい光電子増倍管ゲート法は、従来よりある偶数番ダイノード同時制御法<sup>29)</sup>と走行電子同期法<sup>30), 31)</sup>の性能を合わせて持つ偶数番ダイノード遅延制御方式であり、極く簡単に1.8 nsecまでの時間分解が高利得、無歪で達成でき、しかも分解時間は可変であることが主な特長である。またサンプリングの繰り返し周波数に関して従来の内部ゲート回路では、パルス発生器の制約から高分解測光時には数10 kHz以上の動作が困難であったが、試作回路では100 kHzを起こえもなお安定に動作する。さらに本方式はじめ、部分ダイノード制御方式の共通した問題であったゲートオフ時の光電流リークに対しては、その補償を目的とした専用のダブルボックスカーリング積分器を試作し、ゲーティング光電子増倍管システムと併用することによって、光電流リークを含めたバックグラウンドの完全なる除去を行なっている。したがってバックグラウンド混入のため、高時間分解測光時にとかくS/N比が悪化しがちであった時間分解スペクトルの測定が極めて高精度に遂行できるようになった。また以上の特性を評価するためのテスト用光源として発光ダイオードを用いたナノ秒パルス光源を試作した。この光源の発光時間幅は1.4 nsecであり、100 kHz以上の繰り返し動作が可能で、しかも小型、かつ250V程度の比較的低供給電圧で作動可能であるという数々の特長をもつ。

本章でははじめに光電子増倍管内部ゲート法の概要に触れ、続いて実際の装置について述べてゆく。

## 1. 2. 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方式の特長は次の5点である。

- (1) 検出器出力側の浮遊容量、浮遊インダクタンスの影響やインピーダンス整合の制限など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よく取り出し得る。
- (2) サンプリング部が検出器内部であるため、その出力は直接狭帯域測定系に接続できる。したがって高周波の内部雑音あるいは誘導雑音を著しく軽減できる。
- (3) 検出器出力を直接広帯域増幅器に結合する場合、過渡現象終了近くの出力の測定に際し、前

にあらわれた信号で増幅器が飽和して不感時間を生じることがあるが、これを避けることができる。

(4) 検出器の動作時間が短かいので暗電流の影響を軽減でき、さらに過電圧状態で用いて感度増加が可能である。

(5) 増倍管の2次電子走行時間の広がりを制御しながらゲート動作を行なえば分解時間の短縮が可能である。

光電子増倍管内部ゲート方式は制御方法によって、全ダイノード同時制御法<sup>32)</sup>、部分ダイノード同時制御法<sup>29), 33), 36)</sup>、制御グリッドを持つ光電子増倍管を用いる方法<sup>37)～39)</sup>、の3つに大別される。このうち全ダイノード同時制御方式は、各電極を結合する電圧供給用分圧抵抗群全体に幅の狭い高圧パルスを加え、ゲート動作を行なわせるものである。この方式では過電圧状態で増倍管を動作させることにより利得向上を図ることができるが、印加パルス電圧によって大幅に利得が変動する点、また幅の狭い高圧パルスを発生させることが困難である点が実用化を阻んでいる。これに対して部分ダイノード同時制御法は1個もしくは数個のダイノードにバイアスを加えて増倍管をカットオフ状態にしておき、それに比較的低圧の制御パルスを印加する方式である。この方式を通常のサイドウインドウタイプの光電子増倍管に適用する場合、偶数番目のダイノードを同時に制御すれば良好な結果が得られるとの報告がなされている<sup>36)</sup>。部分ダイノード同時制御法ではパルス発生器の製作が比較的容易であり、また印加パルス高の変動が測定値に大きくは影響しないという利点があるが、増倍管を完全にはカットオフできないため、ゲートオフ時であっても入射光に対してわずかに漏れ信号電流が出力される。しかし、これは後述のボックスカーリンガムにより完全に補償できるので重大な欠陥とはならない。制御グリッドを持つ光電子増倍管を使用する方法では、増倍管自体ゲート動作の目的にかなりようすに設計されており、数Vから十数Vの制御パルスによって動作するので使用は容易であるが、光電子増倍管が非常に高価であるのが難点である。

以上3つの方式いずれの場合も、分解時間は光電子増倍管内の2次電子走行時間の広がりによって制限を受ける。したがって通常のサイドウインドウタイプのものを使用した場合、最小分解時間は3nsec前後となるが、これより分解時間を短縮するには電子走行時間の補正をした走行電子同期法によらねばならない。走行電子同期法はR. G. Bennett<sup>37)</sup>によりシンチレーターのけい光測光用に初めて用いられたもので、増倍管内電子走行と同期して順次ダイノードを制御する方法である。原回路ではダイノード群を遅延ケーブルで結合することにより、印加パルス伝送時間と2次電子走行とを同期させ、1nsec前後の分解時間を達成している。ただ問題は、遅延時間の調整が困難を極めるところにある。しかしこの点は、内田ら<sup>31)</sup>によって遅延時間の調整の比較的容易なLC遅延回路が用いられるに至り解決された。

著者の考案した偶数番ダイノード遅延制御方式は、偶数番ダイノードに走行2次電子と同期した

ゲートパルスを印加するもので、部分ダイノード同時制御方式と走行電子同期方式を折中させた方式であるといえる。したがって特長としても、前者の製作の容易さ、および後者の高時間分解特性を兼ね備えている。ただし原理の一端は部分ダイノード制御方式が担っているため、ケートオフ時に漏れ電流を生じる欠点がある。しかしこの点はボックスカーモードによる補償を講ずることにより解決がなされるので大きな問題とはならない。

### 1. 3. 高精度タイミング制御装置の試作

#### 1.3.1 装置の概要と構成

サンプリング測光法は本論文中一貫して用いられる技法であり、その原理は簡潔ながら、これによってもたらされる利点は前述のように非常に大きく、また応用面も多岐にわたる。ここでは、はじめにサンプリング法の原理について簡単に説明する。

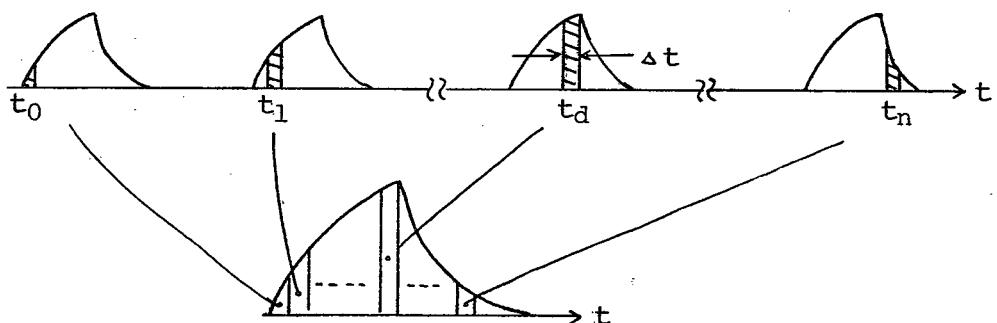


図 1.1 サンプリング法の原理

図 1.1 は原理を示したもので、繰り返して再現される信号波形上的一点を  $\Delta t$  時間サンプルしてその出力を狭帯域信号処理系へ送り込み、チャートレコーダ上へ記録させている。サンプリング時刻  $t_d$  を図のように  $t_0, t_1, \dots, t_n$  と逐次移動させて行くと共に、チャートレコーダの X 軸送りをこれと同期させると、過渡光の時間変化が正確に記録される。また分光器を挿入して、 $t_d$  を固定したままで波長走査を行なうと、時刻  $t_d$  における時間分解スペクトルが得られる。サンプリング法ではこの図からもわかるように、高速現象の観測分解時間は  $\Delta t$  そのものとなり、1 回の現象毎に  $\Delta t$  時間の情報のみを取り出すだけであるため、その情報利用率は極めて低いが、繰り返

し積算すれば良好な S/N 比が得られる。

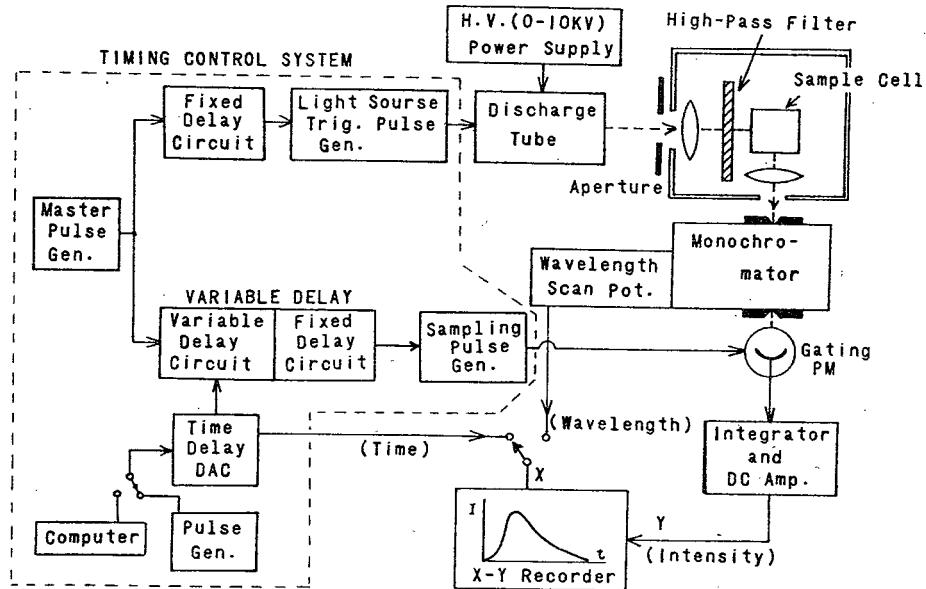


図 1.2 けい光観測用サンプリング型時間分解測光システム

図 1.2 は、けい光減衰波形観測用に構成された試作時間分解測光システムのブロック図である。一般にサンプリング方式を用いた高速分光測光装置の電気系は大別して、タイミング系、サンプリング系、および記録表示系の 3 系統に分けられるが、この中で最も重要で装置の性能を決定づける部分は光電子増倍管を用いたサンプリング系である。またタイミング系は光源トリガーパルスとサンプリングパルスの時間関係を正確に決定し、さらに前者に対する後者のパルス発生時刻を外部または内部制御によって精度よく自由に遅延させる機能を持つ系であり、その精度は直接分解時間に影響を与える。

光電子増倍管内部ゲート方式を用いたナノ秒サンプリング系についての詳細は(1.4)節で述べることにして、ここではサンプリング系の能力を十分に引き出すべく試作されたタイミング制御装置についての説明を行なう。

本タイミング制御装置は以前内田ら<sup>29)</sup>によって製作されたものを原形として、これをさらに小型、かつ高精度化したものであり、ナノ秒からマイクロ秒領域にわたるさまざまな過渡現象の測定に適用でき、加うるにコンピュータによる制御も可能なように設計されている。

はじめに装置の諸特性を表 1.1 に示しておく。

表1.1 タイミング制御装置の性能

Operation Frequency	1, 1.2, 1.6, 2, 3, 5 kHz
Light Source Trig. Channel Fixed time delay Output pulse	max. 1 $\mu$ sec HIGH(height 315V, width 300ns, rise time 20ns) (TTL(height 5V, width 1 $\mu$ s)
PM Sampling Channel Fixed time delay Variable time delay scanning delay range auto scanning time Output pulse	max. 1 $\mu$ sec 50, 100, 300 nsec, 1, 5, 30 $\mu$ sec 0.5, 1, 2, 3, 10, 20 min HIGH(height 60V, min. width 15ns, rise time 3ns) (TTL(height 5V, width 1 $\mu$ s)
Time Delay Signal Out.	0~5V
Operation Mode	transient waveform measurement (time delay : auto scanning) time resolved spectral measurement (time delay : manual) computer controlled measurement (time delay : computer)

図1.3は試作装置のタイム図を示したものである。装置全体の繰り返し周波数を決定する主パルス発生器もしくは外部パルス発生器からの出力パルスは2つに分岐され、光源トリガ用の固定遅延回路とサンプリングパルス発生用の連続可変遅延回路に同時にに入る。ここで固定遅延回路の遅延時間はポテンショメータの回転に比例する形で与えられ、手動で1  $\mu$ secまでの値に固定できる。一方、可変遅延回路は時間遅延操作を行なう可変遻延部と固定遻延部の2つの部分から成り立っている。このうち可変遻延部では先ほどの固定遻延回路と同様、遅延時間が手動で連続的

に可変であるほか、別に設けたパルス発生器からのパルス列をD/A 変換器により連続的に上昇する電圧信号に変換し、この電圧信号に比例する形で自動的に走査できる。なお、この部分での可変遻延時間域および走査時間は表1.1に示すように6段階に切り換えられるようになっている。時間遻延走査部の出力パルスはさらに固定遻延部に入力されここで1  $\mu$ secまでの時間遻延が手動で与えられる。

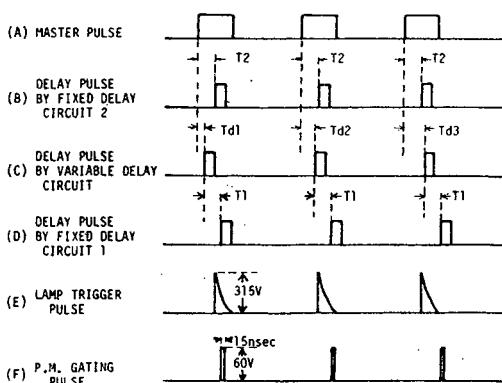


図1.3 タイミング制御装置各部のタイム図

本装置ではこのように、光源トリガチャネル、サンプリングチャネルにそれぞれ独立の固定遅延回路が取り付けられているため、サンプリングパルス発生時刻を光源トリガパルス発生の前後に広範囲にわたって自由に移動可能となり、現象のあらわれる前後の状態あるいは現象発生中の特定の時間域の状態を詳細に測定することができる。

光源トリガチャネルの最終段には、サイラトロン制御方式のけい光励起用パルス光源をトリガする目的で、立ち上り時間 20 nsec、波高 315 V の正パルスを発生させる回路が設けられている。また、サンプリングチャネルの最終段には偶数番ダイノード制御用のパルス発生回路が付属しており、50 Ω 負荷に対し、立ち上り時間、立ち下り時間とも 3 nsec、波高 60 V の正パルスを発生させている。このパルスを偶数番ダイノード同時制御回路へ印加した場合、分解時間としては約 3 nsec が得られる（図 1.2.1 (B) を参照）。これよりも長い分解時間が必要な時は 50 Ω の同軸ケーブルを外部コネクタに接続することにより制御パルス幅を伸長し、目的を達成している。

さらに本装置の特長は遅延時間の走査を外部コンピュータからの命令で制御できることにある。コンピュータ制御時には可変遅延時間域をあらかじめ指定したステップ数でディジタル的に走査させる方式がとられる。ここで各ステップをあらかじめコンピュータメモリ番地に対応させておき、各番地のメモリにA/D 変換された光電出力信号を逐次記憶させながら遅延時間走査を行なえば、過渡発光波形の時間変化がオンラインでコンピュータに記憶される。そのうえで必要な処理を施した波形を出力すれば、極めて高精度高能率の測光が遂行できる。

### 1.3.2. 装置の詳細

(A) 主パルス発生器

図 1.4 に主パルス発生器の詳細を

示す。本装置の繰り返し周波数はサ  
イラトロンの駆動を考慮して 1 kHz  
から 2 kHz の間を特に細かく分割  
している。

(B) 時間遅延回路

可変遅延、固定遅延とも時間遅延の原理は同じであり、図 1.5 に示しを模式図によって動作が説明される。

また実際の回路も図 1.6(A), (B)で示

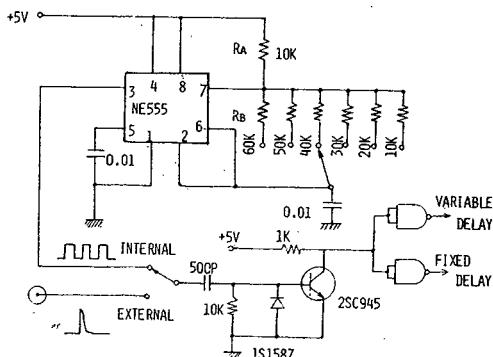


図1-4 主パルスパルス発生器

すようにその基本構成においては何等かわるところはない。

遅延回路では主パルスもしくは外部トリ

ガパルスによってミラー積分回路を駆動し直線性のすぐれた鋸歯状波を発生させてい  
る。これをコンパレータ ( $\mu$ A710) のマイナス入力に加える。一方、プラス入力には、あらかじめ定められた参照電圧を印加する。このようにした場合、鋸歯状波レベルが参照電圧より高くなった時点でのコンパレータから出力があらわれ、主パルストリガからコンパレータ出力パルス発生までの時

間が遅延される。ここで鋸歯状波が正確な直線であれば遅延時間は参照電圧に比例することになる。したがって参照電圧を低速で自動的に上昇させ、これをXYレコーダのX軸へ入力すれば、X軸は正確に遅延時間に対応してチャート上には現象の時間変化が記録されることになる。また所定の遅延時間となるよう参照電圧を固定し、モノクロメータの波長送りをレコーダと同期させればその時刻における時間分解スペクトルがチャート紙上に記録される。なお、可変遅延部の最大遅延時間は鋸歯状波の勾配を変化させることにより表1.1に示す値に切り換えてい  
る。

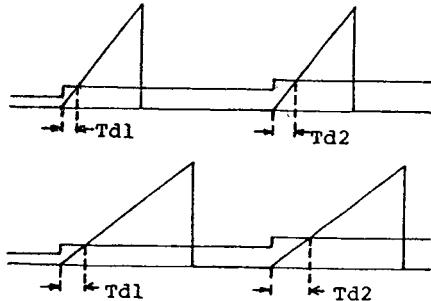


図1.5 時間遅延の原理

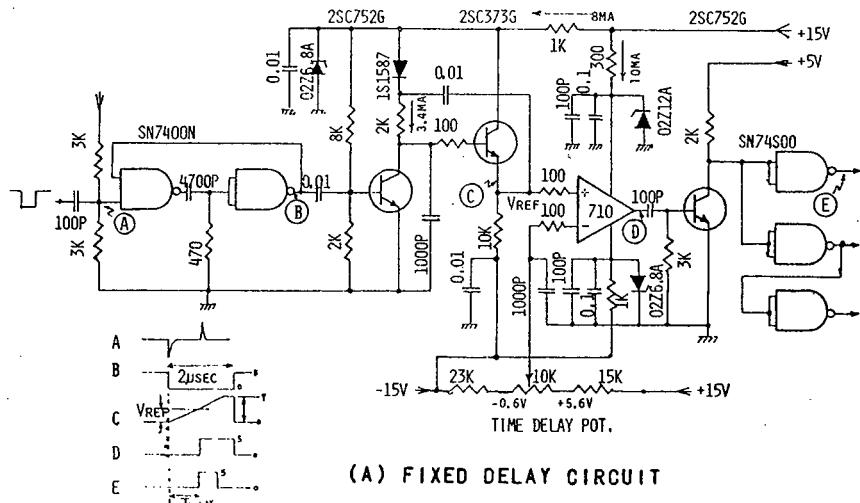
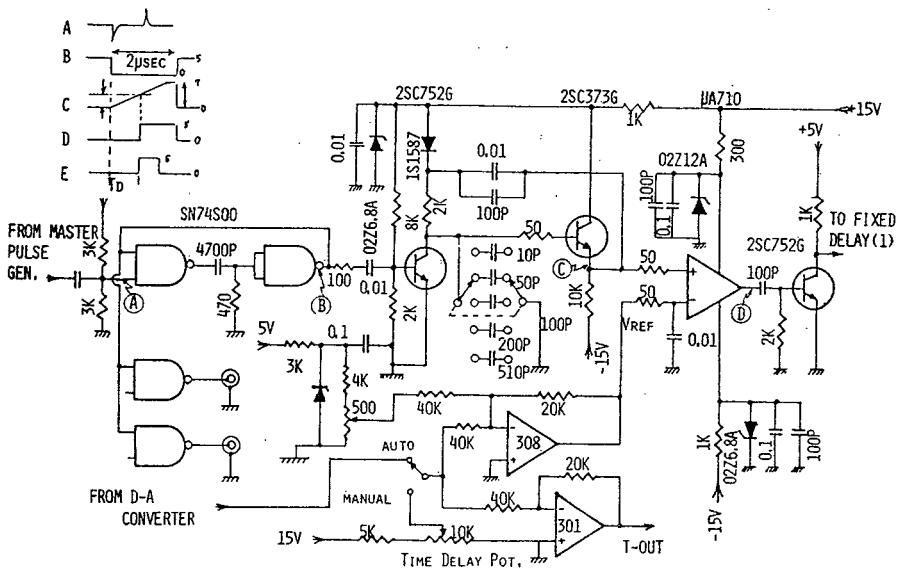


図1.6 遅延回路、(A) 固定遅延



(B) VARIABLE DELAY CIRCUIT

図 1.6 (B) 可変遅延

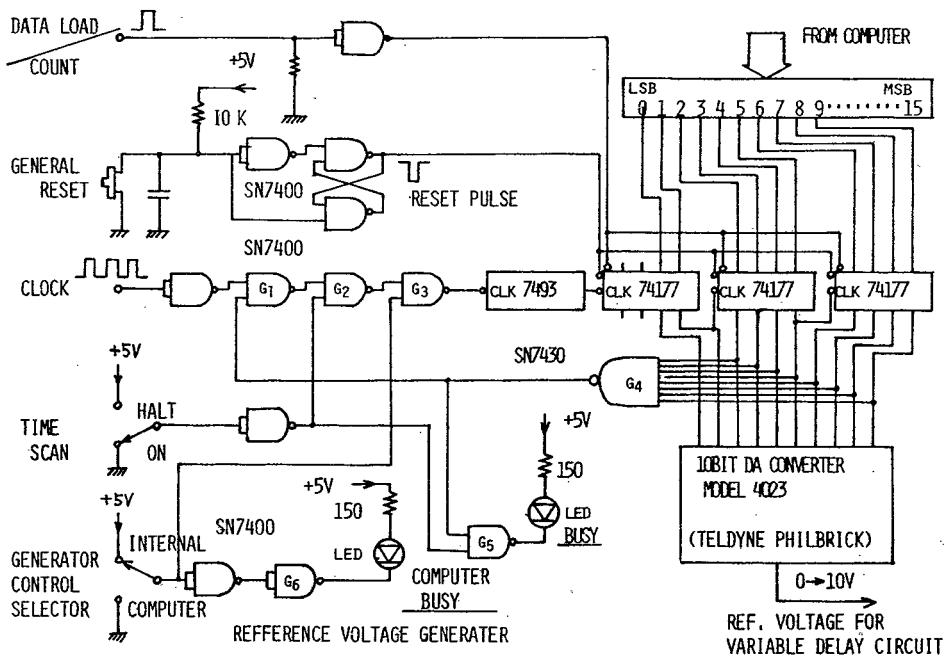


図 1.7 参照電圧発生回路

(C) 參照電圧発生器

前述のように、連続的に遅延するサンプリングパルスを発生させるためには低速でしかも時間的に一定の割合で上昇する参照電圧が必要となる。本装置では特にコンピュータによる制御、上昇率設定の容易さ、精度などを考慮して図1.7に示すようなカウンターと10ビットD/A変換器（テレディイン4023型）を中心に構成したデジタル参照電圧発生器を試作した。

#### (D) 光源トリガパルス発生回路およびサンプリングパルス発生回路

けい光励起用ナノ秒パルス光源のスイッチング素子であるサイラトロン（東芝1G35P）を直接トリガするため、図1.8に示すパルス発生器から波高315Vの正パルスを出力している。ただし、ここで使用した高圧スイッチングトランジスタ（東芝2SA510）の耐圧は150Vであり、そのままでは出力電圧が不足するので3段直列接続することにより必要なパルス高を得ている。一方、光電子増倍管偶数番ダイノード同時制御用サンプリングパルスは図1.9に示したように、アバランシェトランジスタ（日立2SC479H）スイッチング方式の伝送線路充放電型超高速パルス発生器から得ている。

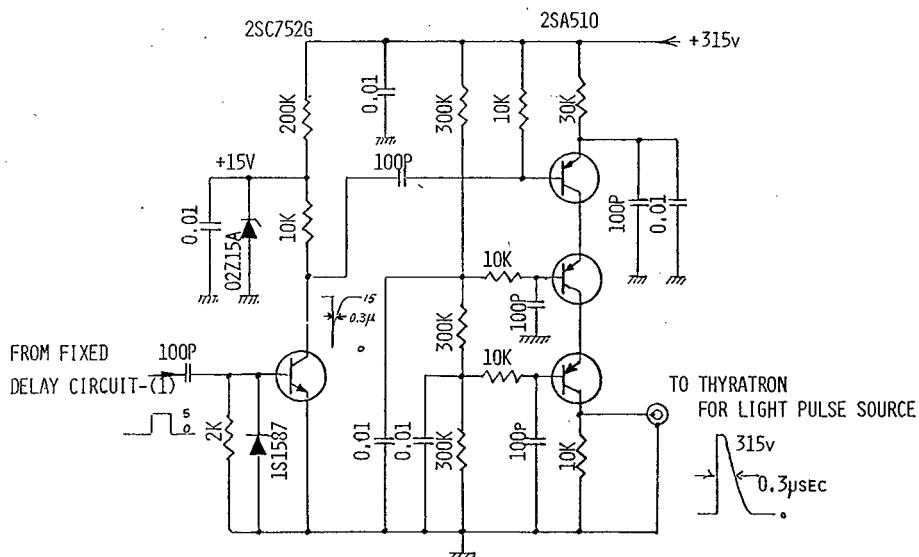


図1.8 光源トリガパルス発生回路

一般に出力パルス幅  $T_w$  (nsec) と充放電線長  $L$  (m) の間には

$$T_w = 10 L \quad (1.1)$$

の関係がある。本装置では 1.5 nsec のパルス幅を得るために、この関係に従って 1.5 m の充放電線（50 Ω 同軸ケーブル 3D2V）を内蔵している。もし、それ以上の幅が必要な場合はさらにケーブル長を延長することにより目的を達成できるようになっている。出力パルスの立ち上り特性や再現性をはじめとする諸特性はアバランシェトランジスタによって決定されると言っても過言ではない。アバランシェトランジスタは一般に高価であり、また入手も困難であることが多い。著者は市販の高速スイッチングトランジスタ中、アバランシェスイッチング動作特性を示すものがいく種か存在することに注目し、その選出を行なった結果、日立 2SC479H および National Semiconductor 2N3725 では 90% 以上の割合でアバランシェ特性を示すことを見出した。ここに述べたパルス発生器はじめ、この後説明する諸回路においては、その中でも特にアバランシェブレークダウン電圧が 150V 以上のものを選別して使用している。

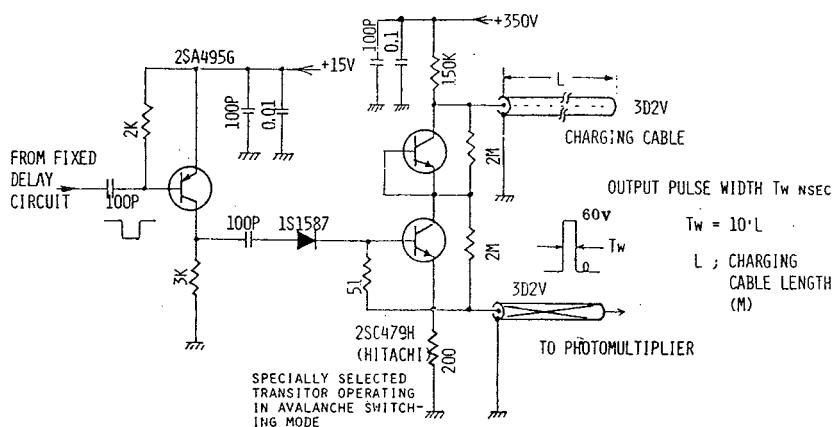


図 1.9 ダイノード制御パルス発生回路

#### 1.4. 発光ダイオードを用いたテスト用パルス光源の試作

発行時間  $t_L$  (FWHM) の光源に対する測定半値幅を  $t_M$  とすれば、測光システムの分解時間  $t$  は次式で近似できる。

$$t = \sqrt{t_M^2 - t_L^2} \quad (1.2)$$

ただし、それぞれの波形はすべてガウス波形と仮定する。 $t$ を精度よく推定するためには光源発光持続時間はできる限り短かいことが望ましく、少なくとも測光システムの分解時間以下であることが要求される。この要求をみたす光源としてはピコ秒パルスレーザー<sup>40)～42)</sup>やサブナノ秒水銀放電管<sup>43)</sup>があるが、いずれも取り扱いの煩雑な点と、繰り返し周波数を大きくとれないという点で真に実用的であるとは言い難い。そこで本研究においては製作の容易さ、取り扱いの簡便さ、また経済性および良好な繰り返し動作特性などを考慮して発光ダイオード( LED )を用いたナノ秒パルス光源を試作し、測光装置の諸性能の測定に使用した。

さらに、ボックスカーリンジタのバックグラウンド信号除去能力を評価するための光源として発光時間 50 nsec の赤色光に発光時間 4 μsec の緑色光を重畠させた二色パルス光源を試作した。

#### 1. 4. 1. ナノ秒パルス光源

ナノ秒 LED パルス光源はすでにいくつか発表<sup>44)～46)</sup>されている。これらの動作原理はいずれも同じで、アバランシェトランジスタで LED を高速駆動する方式を探っている。ここで新たに試作した光源も駆動原理は今までのものと同じであるが、 LED を吟味し、またアバランシェトランジスタの直列接続使用を行なったり逆バイアス印加回路などに工夫を加えた結果、極めて簡単な回路でありながらこれまで発表されたものよりも短時間発光に成功した。

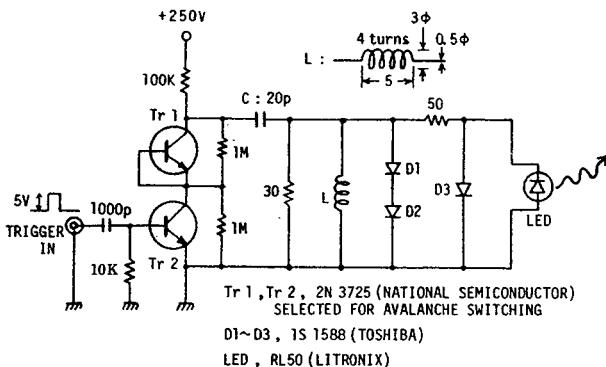


図 1.10 発光ダイオード ナノ秒パルス光源

図 1.10 は試作した LED パルス光源の詳細である。 LED は 2 段直列に接続されたアバランシェトランジスタによって駆動される。ここでインダクタンス L は LED の再結合キャリアを強制的に分離し、光消滅時間を短縮するための過渡逆バイアス電圧発生用のものであり、またダイオード D1～D3 は逆バイアスの過電圧から LED を保護するためのものである。

発光強度と発光時間は充電用コンデンサ C およびその充電電圧によって調整できるが、そのつ

ど逆バイアス発生用コイルのピッチを変化させて、寄生発振に起因する発光波形歪が最小になるようインダクタンスを再調整する必要がある。

LEDとしてはGaAsPタイプ（赤色、中心波長 $6550\text{\AA}$ ）のものが高速応答性の点で他のものより優れていることは周知されている。本研究ではこの中でも特に短時間発光に適していると思われる小型LED数種について上記駆動回路で発光させ、その発光特性を高速ストリーカカメラ（TRW 1D型）で測定を行ない、最終的にLitronix RL-50を採用した。図1.10に示した回路定数のもとでの発光時間（FWHM）は $1.4\text{ nsec}$ であり、その時の発光繰り返し動作は $100\text{ kHz}$ 程度まで安定である。これよりさらに短時間発光が必要な場合にはFeranti XP-23などの逆バイアス型LEDを使用すれば $1\text{ nsec}$ 以下の発光が実現できる<sup>46)</sup>。しかし、逆バイアス型LEDは発光強度が小さいことが欠点であり、SN比に関して問題が生じる点、注意する必要がある。

#### 1.4.2. 二色パルス光源

この光源はバックグラウンド光補正用ポックスカーリンガ器の性能をテストするために試作したものであり、発光時間 $50\text{ nsec}$ の赤色光（中心波長 $6550\text{\AA}$ ）とバックグラウンドパルス光として発光時間 $4\text{ \mu sec}$ の緑色光（中心波長 $5550\text{\AA}$ ）を重畠させている。

図1.11に二色光源の詳細を示す。赤色光は先ほどと同じくLitronix RL-50型LED

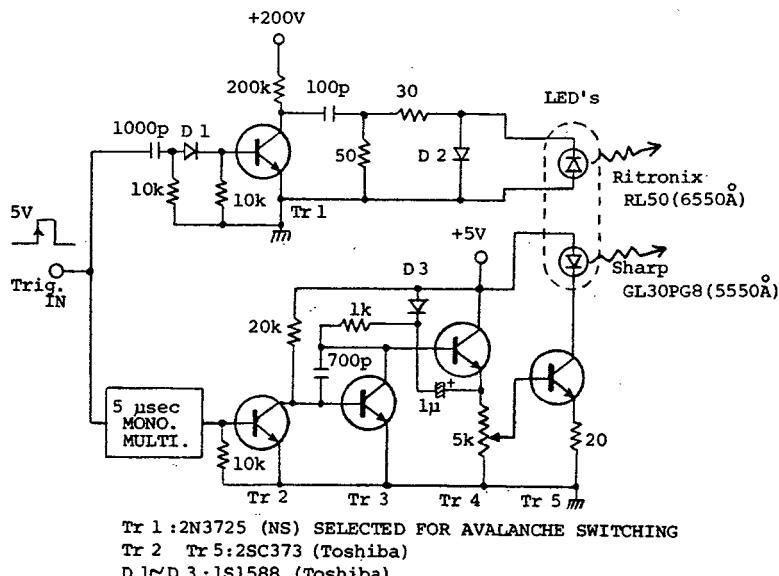


図1.11 二色パルス光源

をアバランシェトランジスタで駆動することにより得ているが、発光時間は 50 nsec でよいため逆バイアス印加回路は省略した。一方、緑色光はシャープ GL - 30 PG 8 型 LED ( GaP タイプ) をスイッチングトランジスタで駆動することによって得ている。二色の相対発光強度の調整は緑色光側にとりつけられた可変抵抗 ( 5 kΩ ) によってなされる。

なお、本光源では 2 つの LED は接着され、一体化して使用しているが、より完全なる一体化を望む場合は二色 LED ( シャープ GL - 40 RG など ) を使用するのも一つの方策である。しかし現在のところ二色 LED は全て GaP タイプであるため高速応答性に劣る難点がある。なお両テスト用光源の発光特性については後ほど詳述する。

## 1. 5. 偶数番ダイノード遅延制御方式による分解時間の短縮

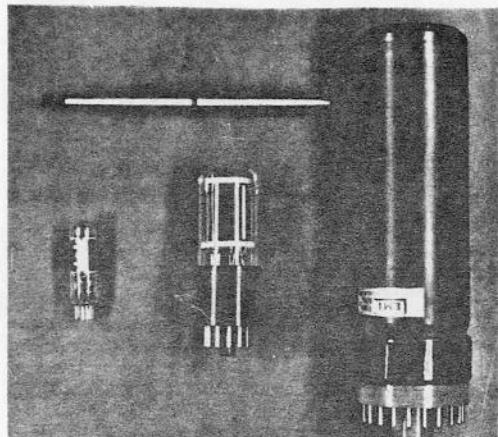
光電子増倍管ダイノードゲート方式によるサンプリング測光においては、製作の容易さと安定性の点から偶数番ダイノード同時制御方式がよく利用されているが、その反面、カソードからアノードに至る 2 次電子走行時間の広がりにより分解時間が制限されるということは前述した。 1 P 21 , R 106 などのサイドウインドウタイプ光電子増倍管を使用した場合、この方式では 2.5 nsec 以下の分解時間を得ることができない。そのうえ、制御電極間の浮遊容量や浮遊インダクタンスの影響で制御パルス上にオーバーシュートやアンダーシュートなどの寄生発振を生じ、そのために高分解時における出力波形に歪を伴ないやすい。波形歪を排除する最善の策はこのような寄生発振を抑制することであるが、それには制御パルスの立ち上り特性と立ち下り特性をある程度犠牲にする必要があり、分解時間特性の劣化を避け得ないという矛盾が生じる。そこでこの矛盾を断ち、高分解歪のない波形を高利得で得ることを目的とし、偶数番ダイノードに 2 次電子走行と同期した遅延ゲートパルスを印加する偶数番ダイノード遅延制御方式を考案した次第である。

### 1. 5. 1. 光電子増倍管利得制御特性

本研究では遅延制御方式を 3 種の光電子増倍管に対して適用した。はじめに電極形体の概要を把握できるよう、その 3 種の外形写真を図 1. 1 2 に示しておく。ここでは左から順に小型サイドウインドウタイプの HTV - R 843 、汎用サイドウインドウタイプの HTV - R 106 ( 以上浜松テレビ ) 、および E M I - 9594B が配列されている ( 比較のため、長さ約 14 cm の万年筆が置かれている ) 。

光電子増倍管のダイノードに負バイアス電圧を与えると利得が減少し、増倍管はカットオフ状態になるが、その際、特に複数の偶数番ダイノードを同時に制御すれば比較的浅いバイアスに対しても良好なカットオフ特性が得られる。<sup>29)</sup> 表 1. 2 は今示した増倍管の偶数番ダイノードに同時に

負バイアス電圧を加えた時の静的な諸特性をまとめたものである。



HTV-R843 HTV-R106 EMI-9594B

図 1.1.2 光電子増倍管外観

ここで、負バイアス電圧は各増倍管に対する最適値があり、また同一機種であっても製品によって最適電圧に多少の偏差があるが、統いて述べる制御パルス発生回路の出力パルス電圧を考慮して、ここではいずれの光電子増倍管に対しても -50 V のバイアスを与えた時の特性を測定した。カットオフ特性の良否を表わすものとして本表ではバックグラウンド電流比が用いられている。これはバイアス印加時の利得と、正規電圧時の利得の比で定義される量であり、こ

れが小さいほど良好なカットオフ特性が得られていることになる。カットオフ時における暗電流は測定の S/N 比に直接影響を与えるので、光電子増倍管の選定には十分注意する必要がある。

測定した 3 種の光電子増倍管のうちでは、4 個のダイノードを同時に制御しているにもかかわらず、HTV-R843 のカットオフ特性は余り良好とはいえないようである。しかしこれはボックスカーリンガーフィルタで補償できるため重大な欠点とはならない。特にこの増倍管は小型であるため装置全体をコンパクトに構成することができるうえ、電極がきわめて小さいため、浮遊容量や浮遊インダクタンスに起因する制御パルス波形歪が少なくなるという点で、大型のものよりも装置制作に関して有利となる。EMI-9594B はこれとは反対に電極の形状が大きく、しかも電極

表 1.2 光電子増倍管ダイノード制御特性（静特性）

P.M.	PHOTO-CATHODE	OVERALL APPLY VOLTAGE	GAIN under NORMAL DC OPERATION	CONTROLLED DYNODE NUMBER	BACKGROUND RATIO (bias, -50V)	DARK CURRENT under CUT-OFF STATE
HTV-R106	S 19	-1000 V	$3 \times 10^6$	2, 4, 6	$3.0 \times 10^{-4}$	300 pA
HTV-R843	S 5	-1000 V	$2 \times 10^6$	2, 4, 6, 8	$1.4 \times 10^{-3}$	30 pA
EMI-9594B	S 11	-2000 V	$\sim 10^8$	6, 8, 10	$1.1 \times 10^{-4}$	1800 pA

とソケット端子間のリード線が長いため、伝送ケーブルと制御電極とのインピーダンス整合が困難であり、波形歪に関しては著しく不利となる。

### 1.5.2. 遅延制御ゲート回路

図1.1.3および図1.1.4は従来からある偶数番ダイノード同時制御回路と走行電子同期回路を示したものであり、このうち前者の特徴はすでに述べた。後者は確かに時間分解特性は向上する

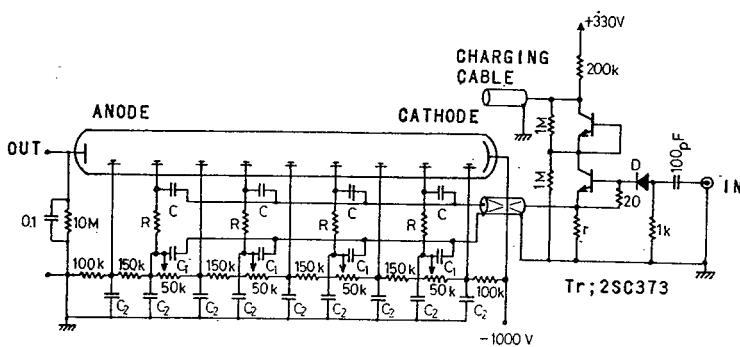


図1.1.3 偶数番ダイノード同時制御方式光電子増倍管ゲート回路

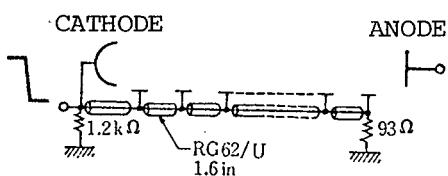


図1.1.4 走行電子同期制御方式  
光電子増倍管ゲート回路

ものの、内部電極の構造や電界の違いがあるため遅延時間の正確な調整が困難であり、また遅延回路群伝播中にパルス傾斜角の変化をきたすことなどから観測波形が歪みやすく、分解時間も可変にできない欠点があった。

これに対して偶数番ダイノード遅延制御方式では製作調整が平易化され、また分解時間が可変になっている。

図1.1.5は本方式の原理図である。各電極間の電圧は偶数番ダイノード同時制御方式と同様であり、ここでは

No. 2、4、6 各ダイノードに-50Vの逆バイアス電圧が与えられている。これらのダイノードには目的とする時刻に波高50V程度のサンプリングパルスが印加されるわけであるが、その時走行電子と印加パルスの位相が一致するように遅延ケーブルで印加パルスを順次遅延させて

いる。このような措置を講ずることにより、位相の揃った2次電子のみが増倍され、電子走行時間広がりが抑えられる。この方式は図1.1.3あるいは図1.1.4に示した走行電子方式と異なり、制御ダイノードに接続される遅延線は1本であるため、両者のインピーダンス整合と遅延時間の調整が容易である。

さて、遅延制御方式を適用するには制御ダイノード間の電子走行時間を知る必要があるが、これは近似的には管内の電子伝播時間を

電極数で除して求めることができる。たとえば、1P21などのサイドウインドウタイプのものを1000Vの供給電圧で使用した場合のカソード～アノード間の電子伝播時間は約1.6nsecであるゆえ、ダイノード2段当たりの走行時間は約3.2nsecと計算される。しかし本研究においてはさらに高精度を期するために、以下に述べる要領で走行時間の測定を行なった。

まずNo.2ダイノードのみに逆バイアス電圧を加え、光電子増倍管をカットオフ状態にする。この状態で先ほどのLEDパルス光を照射し、幅2nsec程度のサンプリングパルスをNo.2ダイノードに印加しながら光源とサンプリングパルスのタイミングを走査して発光波形の記録を行なう。次にNo.2ダイノードにかけてNo.4ダイノードを制御し、同様に発光波形を記録する。こうして記録された波形のピークは図1.1.6に示すようにそれぞれ制御ダイノード間の2次電子走行時間分だけ分離している。このように分離記録された波形のピーク間隔からHTV-R106のダイノードNo.2～No.4間の電子走行時間が3.3nsec、またNo.4～No.6間が3.6nsecであるという結果を得た。他の2種の光電子増倍管についても同様な測定を行ない、制御ダイノード間の電子走行時間を求めた。それらの結果をまとめて表1.3に示す。表中には遅延時間に相当する同軸ケーブル長をも同時に記入してあるが、この値は同軸ケーブル(75Ω, 50Ω)1m当たりの遅延時間を5nsecとして換算したものである。なお、以上の測定は、管供給電圧を表1.2に示す値とし、逆バイアス電圧を-50V、サンプリングパルス高を50Vに統一して行なった。

上記の検討を踏まえたうえでHTV-R106に対して最終的に決定した遅延制御回路を図1.1.7に示す。

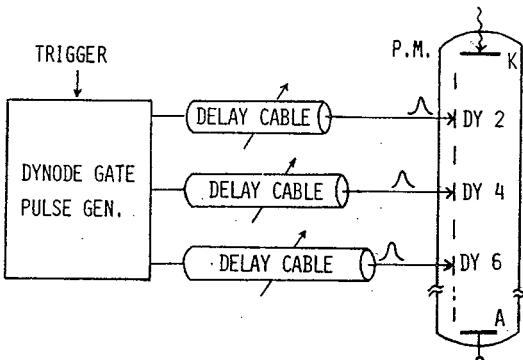


図1.1.5 遅延制御方式の原理

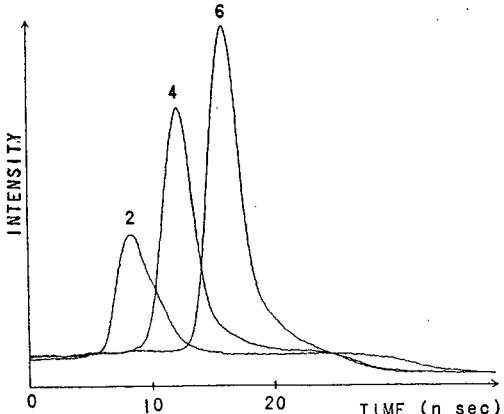


図 1.1.6 電子走行時間の測定  
(HTV-R106)

表 1.3 制御ダイノード間の電子走行時間と  
相当する同軸ケーブル長

P.M.	ELECTRON TRAVEL TIME and CORRESPONDING CABLE LENGTH between CONTROLLED DYNODE		
HTV R106	3.3ns D2	3.6ns D4	670mm 720mm D6
HTV R843	1.8ns D2	2.5ns D4	360mm 500mm D6 280mm D8
EMI 9594B	6ns D4	5.3ns D6	1200mm 1060mm 5.1ns D8
			1020mm D10

前述したように、No. 2、4、6 の 3 つのダイノードには正規電圧に對し 50 V の負バイアスがかけられている。この電圧分布では光電子増倍管の利得は正規電圧状態に比べて  $3 \times 10^{-4}$  倍に低下したカットオフ状態にある。この状態からオン状態へ短時間だけ復帰させるべく、制御パルスが 3 段に直列接続されたアバランシェトランジスタから発せられるが、ここで制御パルス幅は  $T_R - 1$  のコレクタに接続された充放電ケーブル (RG-58/U, 50 Ω) の長さによって、またパルス高はその充電電圧によって調節することができる。図中の定数では 25 Ω 負荷に對し、パルス幅 (FWHM) は 2 nsec、パルス高は 50 V となる。この制御パルスは 3 本の 75 Ω 同軸ケーブル (RG-59B/U) に分岐され、制御ダイノードに伝送され

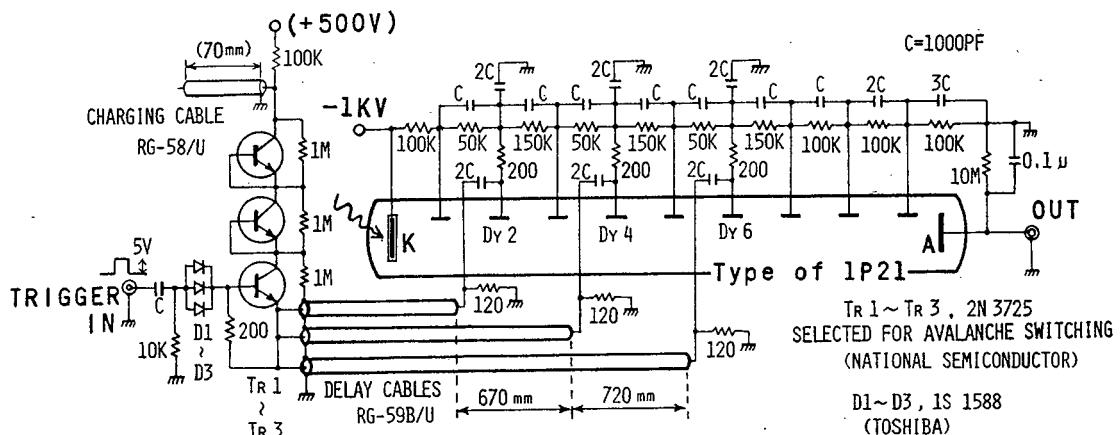


図 1.1.7 遅延制御方式光電子増倍管ゲート回路

る。その際、ダイノード上で2次電子到来と制御パルス到着のタイミングが一致するよう、相隣り合う伝送ケーブルは表1.3に示した値だけ長さに差を持たせてある。図1.18はNo.4ダイノードとNo.6ダイノードに印加される遅延制御パルスのオシロスコープ写真であり、高速制御パルスの波形とそれが遅延されて印加される様子がわかる。

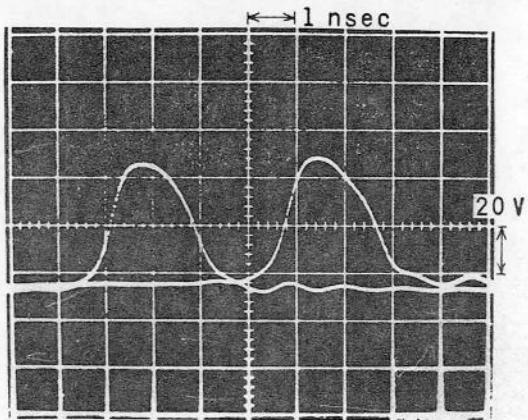


図1.18 HTV-R106のNo.4、  
No.6ダイノード印加用遅延制御パルス波形

管内電子走行時間はダイノード電圧によって変化するうえ、同じタイプの機種であっても製品間でわずかな相違がある。したがって厳密には、回路製作毎に供給電圧分圧用抵抗の誤差と増倍管個々の特性を考慮してケーブル長を適宜調整必要があるが、J級(誤差士5%)の抵抗を使用して回路を製作した場合、R106以外の同一形状の増倍管(1P21、931A)など)に対して何等の定数変更を

施さずとも実用上問題なく使用できることが確認された。

本試作回路の動作繰り返し上限周波数はパルス幅との関連において、最下段のアバランシェトランジスタのコレクタ損失特性で決まる。図1.17の定数においては、パルス幅は2 nsecであり、その時の繰り返し動作は100 kHzを越えても安定であった。これは比較的大きなパルス幅を要した従来の同時制御方式に比べ、数倍の上限値であるといえる。

試作回路では3つのダイノードを制御したため、バックグラウンド電流比としては $3 \times 10^{-4}$ を得たが、これよりも小さなバックグラウンド電流比を実現するためには3つのダイノードに加えてNo.8ダイノードも遅延制御すれば目的が達成できる。そうした場合19Ω(75Ω/4)負荷に対し50Vのパルスを発生させる関係上、アバランシェトランジスタは4段直列で使用し、700V程度の電圧を供給する必要がある。小型サイドワインドウタイプのHTV-R843に対する遅延制御回路では上記の方針にしたがって4つのダイノードを制御しているが、回路の構成は今述べた点を除いてHTV-R106と同じであるため説明などは省略し、高速高利得ヘッドオンタイプのEMI-9594Bに対する説明に移る。EMI-9594Bの制御ダイノード間の2次電子走行時間は表1.3に示したように約5 nsecである。したがって4つのダイノードを制御する場合、ケーブル長は3mを越し、その際の伝播パルスの減衰が無視できない。そこで試作

回路ではこのような減衰を避けるため、各ダイノード専用のパルス発生器を独立に設け、それらのトリガタイミングを同軸ケーブルで必要なだけ遅延させる方式を採用した。その結果、個々のダイノードに対する制御パルス幅および波高の調整が可能となり、制御パルスとしての最適条件を見い出しやすくなったりほか、パルス発生器1つ当たりの負担が小さくなるため、アバランシェトランジスタ直列使用の必要がなくなり、安定性が向上した。それとともに繰り返し動作の上限も大きくなったり。

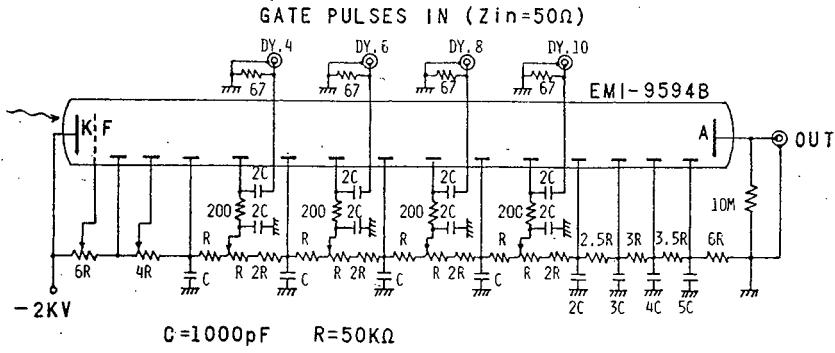


図1.1.9 EMI-9594Bダイノード分圧回路

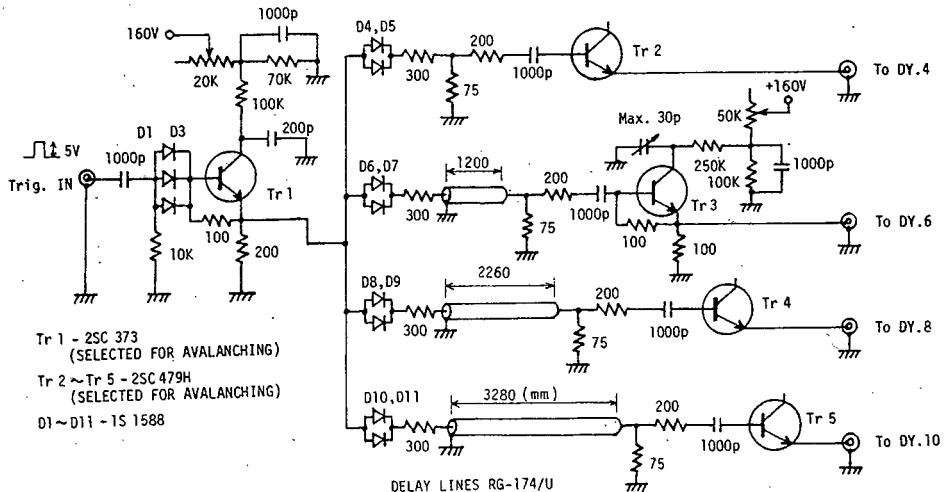


図1.20 EMI-9594B用遅延制御パルス発生回路

図1.19および図1.20はEMI - 9594Bに対するダイノード分圧回路と、これを制御する遅延制御パルス発生回路である。No. 4、6、8、10に対して与えられるバイアス電圧は可変抵抗により0～-50Vの範囲に変化でき、これら4つのダイノードのうち任意の組み合わせによる制御が可能である。本実験では最終的に6、8、10の組み合わせで制御を行なったがその理由については後ほど触れる。またこのようすを可変バイアス回路を持っているため、4つ全てを零バイアスとすれば増倍管は正規電圧状態となり、定常光に対する測定が遂行できる。その際にバイアスを零からわずかに移動させることにより、利得に対する最適点を見い出しうる。なお、フォーカス電極(F)とNo.2ダイノードの電位が可変になっているが、これは光電面照射位置の違いによる2次電子飛行軌跡を修正するための措置である。

遅延制御パルスは次のようにして発生される。TTLレベルの正パルスでまずTr1がスイッチングし、立ち上りの急峻な正パルスを発生する。このパルスによってTr2～Tr5が再びトリガされるわけであるが、その際ダイノード間の電子走行時間に相当した遅延時間を持つ50Ω同軸ケーブル(RG-174U)を介してトリガパルスが印加される。したがって最終的に出力される制御パルスは2次電子と同期するよう順次遅延したものとなっている。ここで、それぞれのパルス幅ならびにパルス高は充電用可変コンデンサ(最大30pF)および充電電圧調整用可変抵抗(50kΩ)によって変化させることができるようになっている。

### 1.5.3. 制御特性の評価

ダイノード遅延制御法の制御特性を評価するために、試作した3種の光電子増倍管ゲート回路についてゲートパルス幅に対する分解時間と利得の関係を求めた。この測定に際しては、前述のLEDナノ秒パルス光源からの光を光電面中央に集光し、カソードとNo.1ダイノードとの間でおこる光電子飛行時間の広がりを極力小さくしている。なお、分解時間は(1.2)式を用いて算出した。

まずははじめにHTV-R106に対して考察を行なう。図1.21は分解時間と利得の変化を示したもので、このうち(A)は新しく開発した遅延制御方式、(B)は従来よりある同時制御方式の分解、利得特性である。なお、この図の利得のスケールは増倍管が正規電圧状態にある時の利得を1としている。この結果から明らかのように、従来の方式の最小分解時間は2.7nsecであるのに対し、遅延方式では1.8nsecにまで短縮されており、分解時間の短縮に遅延制御方式が極めて有効であることがここに実証された。また利得についても遅延制御方式の優位性が立証された。なお、遅延制御方式では3nsec以上のゲートパルス幅に対して利得が1を越えているが、これは制御ダイノードが極くわずかだけ過電圧状態になっているためであると思われる。

このように遅延制御方式により、従来の方式に対して時間分解特性、利得特性とも格段の向上

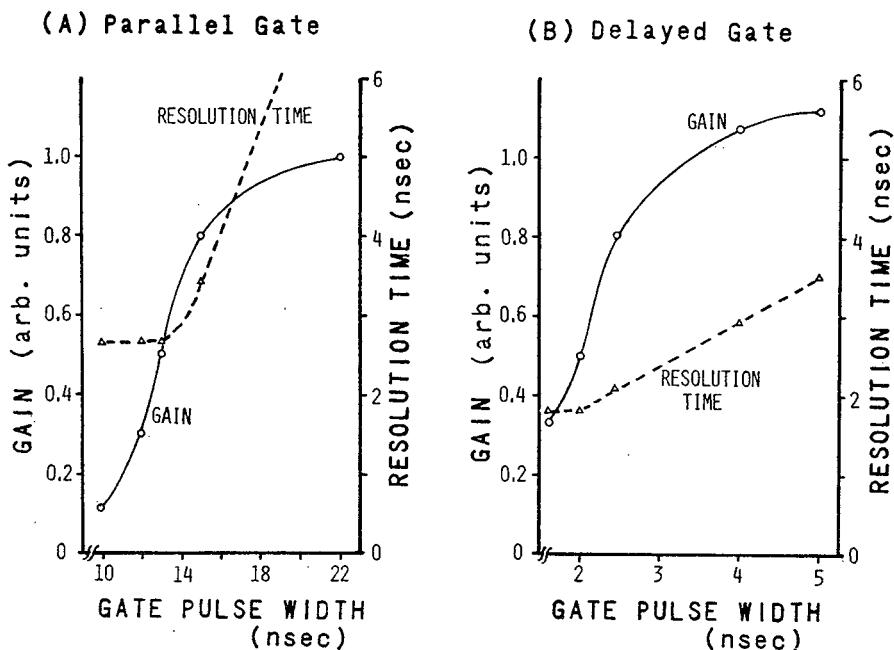


図 1.21 ダイノード制御パルス幅に対する分解時間と利得の関係。  
(A)遅延制御方式、(B)同時制御方式、光電子増倍管：HTV-R106

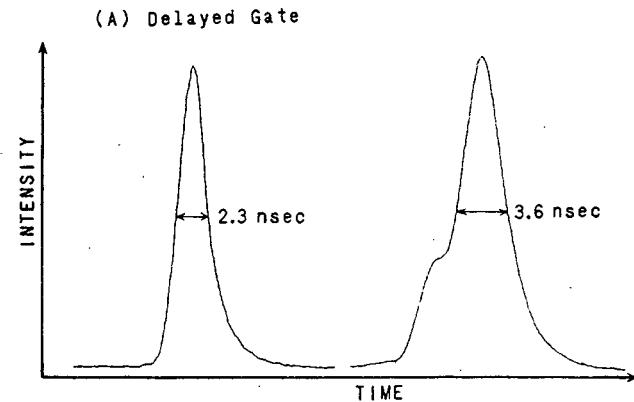


図 1.22 LEDパルス光源に対する遅延制御光電子増倍管（HTV-R106、ゲート  
パルス幅 2 nsec）の応答と制御パルス上に寄生発振を生じた同時制御光電子  
増倍管（HTV-R106、ゲートパルス幅 14 nsec）の応答

がなされたわけであるが、本方式の実用性を確かめるうえからさらに観測波形歪に関しての評価を行なう必要がある。ゲートパルス幅の短縮にしたがって立ち上がり部あるいは減衰部に歪を伴ないながら半値幅自体は縮小していくような観測波形が得られた場合、見かけ上分解時間は短縮されたとしても真に高分解特性が達成されたとは言い難い。しかしこのような現象は高時間分解測光時にはよく見られ、従来の走行電子同期方式では減衰部の歪が、また偶数番ダイノード同時制御方式では立ち上がり部の歪が問題となっていた。この点を明確にするために、遅延制御方式によって求めたLED光源に対する観測波形の一例を図1.2.2(A)に、また比較のために従来の同時制御方式によって得られた歪を伴う観測波形の例を同図(B)に示す。

この例から明らかなように、遅延制御方式では高時間分解測光時において波形歪がほとんどなく、実用的な見地から極めて有効であることが確認された。

HTV-R843の分解、利得、歪に関する諸特性はHTV-R106と全く同様であったのでここでは説明を省略する。

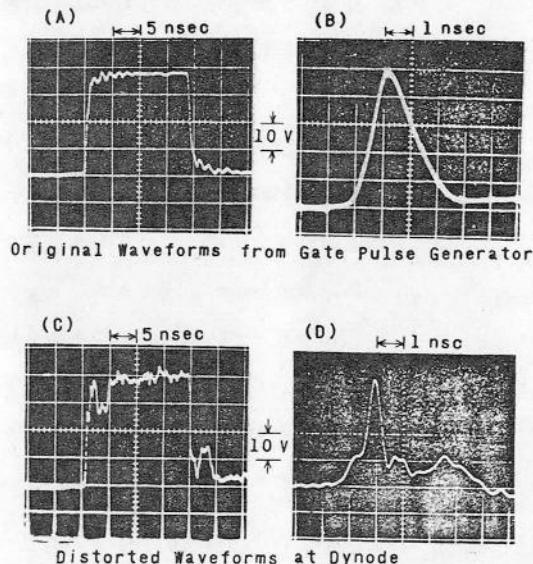


図1.2.3 EMI-9594Bに対するゲートパルス

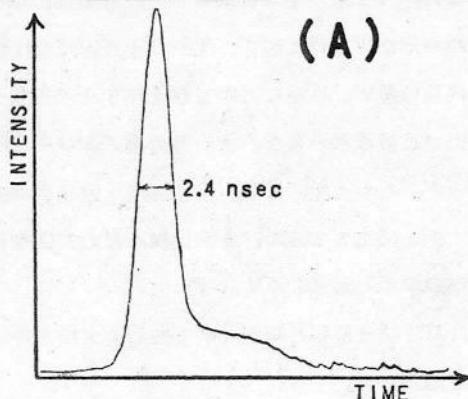
- (A) (B) パルス発生器出力波形
- (C) (D) ダイノードへ印加後の波形

トを生ずる。その度合はソケット端子から離れた若い番号のダイノードほど大きい。このような状態では歪のない観測波形を得ることは不可能に近い。しかしここで注目すべきことは制御パルス幅を2 nsec程度にまで短縮した場合、図中(B), (D)に示されるように、ダイノード上の制御バ

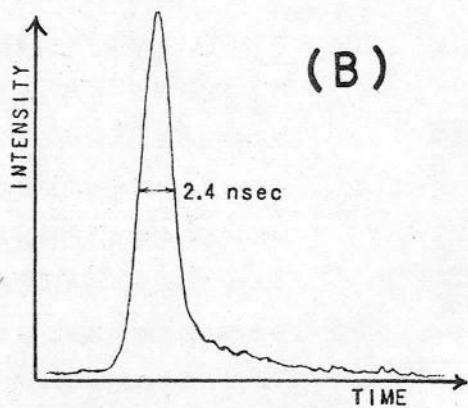
しかし、EMI-9594Bは前2者とは異なった特性を示す。その原因のほとんどすべてはインピーダンス不整合に起因している。この増倍管は形状が大きく、かつヘッドオンタイプであるため、必然的に電極からソケット端子までの距離が長く、浮遊容量、浮遊インダクタンスともサイドウインドウタイプのものに比べて著しく大きい。そのため電極と遅延ケーブルとの間のインピーダンスは不整合状態となりやすく、図1.2.3(C)に示すように矩形制御パルスは制御ダイノード上で大きな寄生発振を起こし、顕著なオーバーシュートを生ずる。

ルスはもとの波形に比べて著しく歪んでいるものの、有害なサブピークは消滅することである。

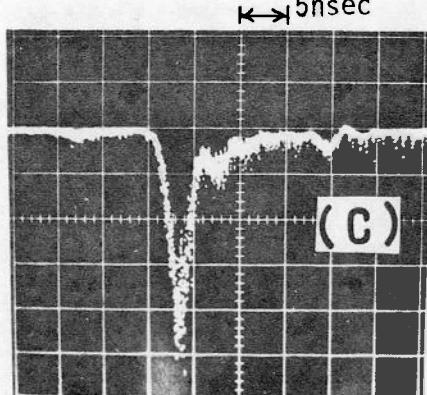
したがって観測波形の歪は減少する。このことを明確にするために、幅 2 nsec の制御パルスを



(A)



(B)



↔ 5nsec

(C)

図 1.24 LED パルス光源に対する EMI 9594B の応答

(A) No. 4, 6, 8, 10 ダイノードを遅延制御

(B) No. 6, 8, 10 ダイノードを遅延制御

(C) 正規電圧使用 (サンプリングオシロスコープで観測)

ダイノードに印加した時の LED パルス光源に対する応答波形を図 1.24 に示す。ただしここで、(A) は No. 4, 6, 8, 10 ダイノードを制御した時、(B) は No. 6, 8, 10 ダイノードを制御した時、(C) は増倍管を正規電圧状態にしてサンプリングオシロスコープによって観測した時の波形である。(A) では比較的ソケット端子から離れた No. 4 ダイノードをも制御しているため、インピーダンス不整合の影響が強くあらわれ、応答波形減衰部に歪を生じている。しかし、No. 4 ダイノードを制御から外した(B) では顕著な歪はあらわれておらず、また波形の半値幅も(A) とかわらない。この事実は、インピーダンス不整合が応答波形歪の原因であることを如実に物語っている。(B) の場合の分解時間は (1.2) 式から 1.9 nsec と推定できる。なお、(B), (C) とも減衰部にわずかにテイリングを生じているが、正規電圧状態で单一光電子パルスに対する応答を観測しても同様にテイリングを生ずるところからみて、本光電子増倍管固有の性質であると推察される。

次に No. 6, 8, 10 ダイノードを制御した場合における制御パルス幅と分解時間及び利得の関係について

て調べた。その結果パルス幅1.6～2.5 nsecの範囲では利得の変動はあるものの応答波形の形状そのものは変化せず、分解時間は1.9 nsecに保たれること、しかし制御パルス幅が3 nsecを越えると徐々に観測波形歪が生じてくることがわかった。利得は制御パルス幅2 nsecの場合正規電圧状態に比べて6倍となるが、これは寄生発振のため、設定電圧以上のパルスがダイノードに印加され、ゲートオン時の制御ダイノード電圧が過電圧状態になるためである。このようにEMI - 9594Bの分解時間は先ほどのサイドウインドウタイプのように自由には設定できず、その点での融通性には欠けるものの、HTV - R106に比べて約100倍の高利得で、しかも同等の分解時間が達成できることは極めて大きな魅力であるといえる。今後この増倍管に対して課せられた問題はインピーダンス整合法であり、これが解決されれば飛躍的な性能向上がなされることになる。

最後に光電面照射条件と分解時間の関係について測定を行なった結果について詳述する。光電子増倍管のインパルス光に対する応答時間広がりの原因としては、光電面から初段ダイノードへ飛行する光電子の軌跡の偏差が大きな比重を占めている。したがって高速測光を行なうにはこの部分における時間偏差を極力小さくするため、飛行軌跡を揃える目的で、光電面上の一点にのみ被測定光を照射する必要がある。事実、これまでの測定はすべて光電面の中心を点照射して行なった。しかしこうした場合、光電面上の照射エネルギー密度が大きくなるため光電子放出が飽和しやすく、測定光量のダイナミックレンジを大きくできないという問題が生じた。また光電面上の感度分布の違いにより、光照射位置のわずかな変位に対しても利得が大きく変動し、再現性の面でもとかく問題となった。図1.25はサイドウインドウタイプ光電子増倍管(RCA - 1P26)を例にとり、光電面光照射位置と利得の関係を調べた結果を示したものであるが、光電面短軸方向に沿って大きな感度偏差をもつことがわかる。この結果からわかるように、強度に対する定量性を向上させるためには光電面の短軸をカバーするような光束を照射すればよいわけであるが、その際の照射条件と分解時間の関係を明確にしておく必要がある。そこでダイノード遅延制御されたHTV - R106型光電子増倍管を用いて種々の光電面照射条件のもとにおけるLEDパルス光に対する応答波形を測定した。結果をまとめて図1.26に示す。この図からは、縦線照射(C)がダイナミックレンジと分解時間の兼ね合いのうえで一番妥当であると判定できる。しかも実用上から考えても、モノクロメータのスリット形状と適合するため好都合である。しかし光電面の感度分布による影響の問題は、この照射法によっては解決されておらず、分解とダイナミックレンジおよび感度分布の問題を同時に満足させることは今のところ不可能であるという結論を下さざるを得ない。

#### 1.5.4. 今後の発展

以上述べた試作ダイノード制御回路の到達分解時間は 1.8 nsec であるが、さらにこれよりも分解時間を短縮するための考察を行なう。

(1) 高速制御パルスを安定に発生させるためにはアバランシェトランジスタの直列使用は回避すべきである。それには試作回路で使用したものよりも低内部抵抗で、かつアバランシェブレーカダウン電圧の高いアバランシェトランジスタの使用が望ましい。この目的に叶うものとして Motorola 2N-5271 などがあり、これらを使用した場合 1 個で 2.5 Ω または 1.9 Ω 負荷に対し 50 V 以上の超高速パルスを極めて安定に、しかも高い繰り返し周波数で取り出し得る。

(2) もし遅延ケーブル長が数m以上になる場合、上記のようにして発生させた制御パルスを遅延伝送するための同軸ケーブルとしては、特に高周波特性のすぐれた RG-11/U、RG-13/U などが望ましい。

(3) ダイノードデカップリングコンデンサには良好な高周波特性をもつ貫通型を使用すべきであ

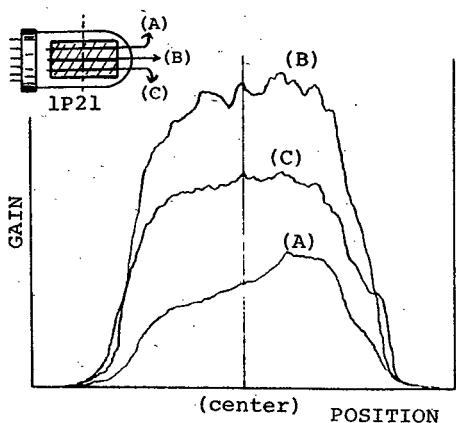


図 1.25 サイドウインドウタイプ光電子増倍管の光電面感度分布の一例 (RCA-1P21)

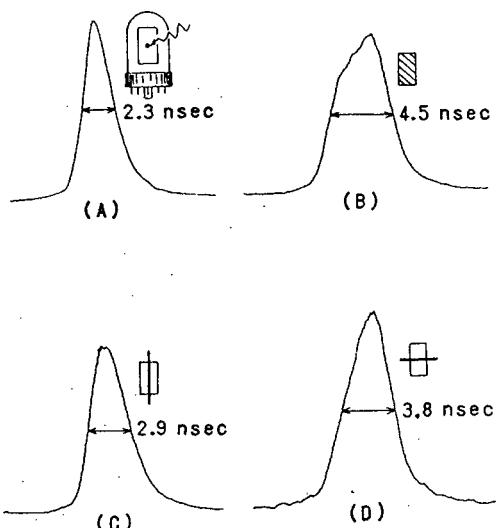


図 1.26 光電面照射条件の違いに対する応答波形の変化  
(HTV-R106 遅延制御ゲート)

る。

- (4) 光電面と初段ダイノード間の電子飛行時間の偏差を小さくするためにこの間の電圧をさらに増大させることが望ましい。

## 1. 6. バックグラウンド信号補償用ボックスカ一積分器の試作

ダイノード遅延制御方式ではバックグラウンド電流比が $10^{-3} \sim 10^{-5}$ であるため、カットオフ状態であっても信号電流がゲートオン時の $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 程度あらわれる。したがって出力光電流をCRフィルタを介して直流増幅する場合、系統的誤差が生ずることは避け得ない。この誤差は時間分解スペクトルの測定時にはゴーストスペクトルの形になってあらわれる。特に被測定光の持続時間に対する分解時間の比がバックグラウンド電流比より大きいとき、誤差成分の方が信号成分より大きくなるうえ、発光が微弱な場合、その発光にもとづくバックグラウンド信号成分のみならず暗電流の変動にともなりベースライン変動の影響をも受ける。この影響は分解時間が短くなるほど大きくなるため、高時間分解測光時にはとかくS/N比が劣下しがちであった。そこで本研究においては、毎回の測定値から誤差成分を差し引き積算することにより測定精度とS/N比の向上を図ったドリフト補償型ダブルボックスカ一積分器を試作し、その性能をテスト光源によって評価した。試作ボックスカ一積分器の設計方針としては特にダイノード遅延制御光電子増倍管システムと併用して、2 nsec以下の分解で時間分解スペクトルを取得できることを目的としている。

なお第3章および第4章において述べるダブルボックスカ一積分器はこれを原形としてマイクロ秒領域の測光に供するよう改作したものである。

### 1. 6. 1. 動作原理と構成

はじめに本ボックスカ一積分器を使用したナノ秒測光システムのブロック図を図1.27に示す。装置全体は1 MHzの水晶発振器で制御されている。この発振はプログラムカウンタで0.5 kHz～10 kHzにまで分周され、測光装置の全体の繰り返し動作をつかさどる主パルスとして用いられる。光源は主パルスと同一の周波数で繰り返し発光するが、これに対して光電子増倍管によるサンプリングは光源の発光中と発光開始以前の交互に行なわれる。前者は発光信号取得用であり、後者はバックグラウンド信号補正に用いられる。したがって信号利用率は今までの半分になるが、しかしS/N比の改善度はそれを補っても余りある。

図1.28はボックスカ一積分器各部の動作のタイミングを示したものであり、この図に従って本システムの動作を説明する。

まず光電子増倍管ゲートによって信号光がサンプリングされ、その光電出力電流は時定数20 μsecのCR回路によって充放電される。この充放電電圧はアナログスイッチAとCR積分回路

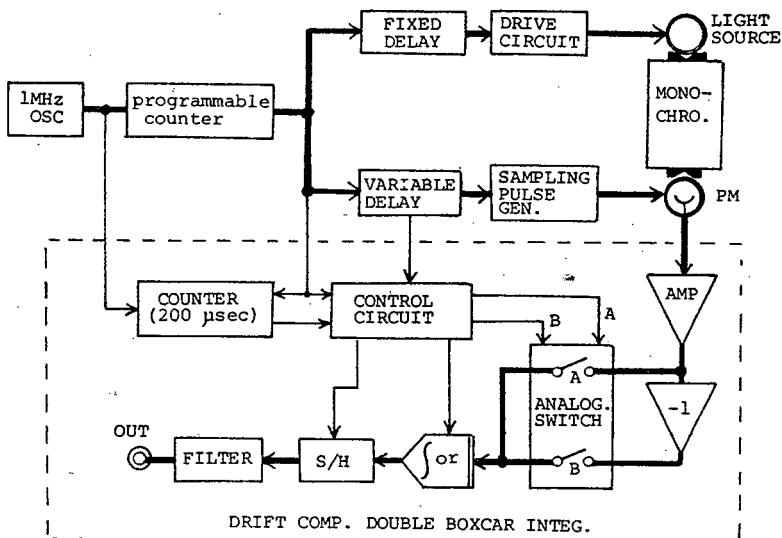


図 1.2.7 ボックスカーチ積分器を併用した時間分解分光測光システム

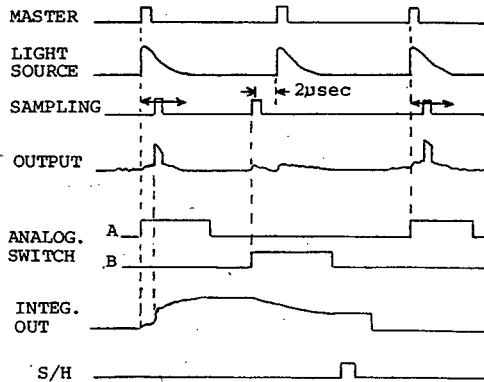


図 1.2.8 ボックスカーチ積分器各部のタイミング図

からなるボックスカーチ積分器によって  $200 \mu\text{sec}$  の間積分される。言うまでもなくここで得られる積分値は〔信号 + 漏れ電流 + 暗電流〕に比例した値となる。引き続き次の回では光電子増倍管のサンプリングパルスを光源発光開始以前  $2 \mu\text{sec}$  に発生させ、同時にアナログスイッチ B を動作させて〔漏れ電流 + 暗電流〕を取得する。そうしてこれを前回の値から差し引き積分し、

その出力をサンプルホールドする。最後にこのホールド信号をフィルタで平滑化し、最終的な出力信号とすれば雑音の除去された被測定光の信号成分のみが取り出される。ここでアナログスイッチ A、B のゲート時間の差は雑音除去能率に直接影響するため、これを正確に零としなければならない。この点、試作装置では  $1 \text{MHz}$  の水晶発振周波数を分周することによりゲート回路を制御しているので温度などによる影響を受けることなく高精度の測定を行なうことができる。

### 1.6.2. 装置の詳細

図1.29にボックスカー積分器の回路図を示す。ただしこの図ではデジタルコントロール部は模式化されている。

ダイノード遅延制御光電子増倍管のアノードにはダイノード制御ペルスによる立ち上りの鋭い波高10V程度の誘導パルスがあらわれる。この誘導パルスによる増幅器飽和を防ぐため、ボックスカー積分器入力端子にはカットオフ周波数約2MHzのLCフィルタを設け、高周波成分を除去している。またこのLCフィルタは同時に信号電流パルスを積分し、増幅にかなうパルス幅までに伸長させるなど、その役割は大きい。こうして必要な電圧にまで増幅された信号は前述のように交互に開閉するアナログスイッチにより雑音除去処理を受け、出力される。本方式では原理的にアナログスイッチ以前の信号増幅系において発生するドリフトや雑音成分は増倍管からの雑音成分とともに完全に除去されるため、その意味では単チャネルボックスカー積分器よりも増幅系の製作は容易であるといえる。

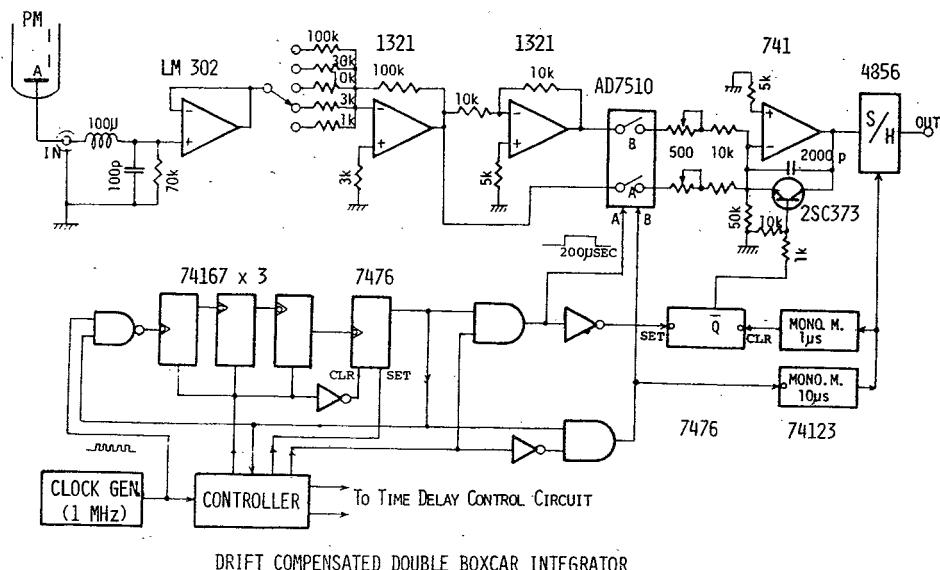


図1.29 ダブルボックスカー積分器

### 1.6.2. パックグラウンド信号の補償

試作したポックスカーフ積分器の性能を評価するため、テスト用二色光源の時間分解スペクトルの測定を行なった。はじめに(1.4.2)節で述べたテスト用二色光源のパルス発光波形を図1.30に示しておく。この光源の発光開始後40nsecと2800nsecにおける時間分解スペクトルを

従来の直流信号処理法で記録した結果

果、ゲートオフ時における漏れ電流

のため、図1.31に示すように顕著

な緑色ゴーストスペクトルがあらわ

れた。なお、この測定はHTV-R106型光電子増倍管によるダイ

ノード遅延制御方式測光装置によっ

て行なっており、サンプリングパル

ス印加時と非印加時のスペクトルが

同時に記録されている。本ポックス

カーフ積分器を併用した場合、近似的

にはこのサンプリングパルス印加時

と非印加時の差成分(斜線で示した

部分)を出力することになる。図

1.32はこうしてポックスカーフ積分

器によってゴースト成分が除去され

た時間分解スペクトルであるが、図

1.30に示された赤色、緑色の過渡

発光の推移と正確に対応しているこ

とがわかる。以上のようにして性能

評価を行なった結果、ゲートオフ時

の漏れ電流の補償という当初の目的

が十分に達成されていることが確認

できた。

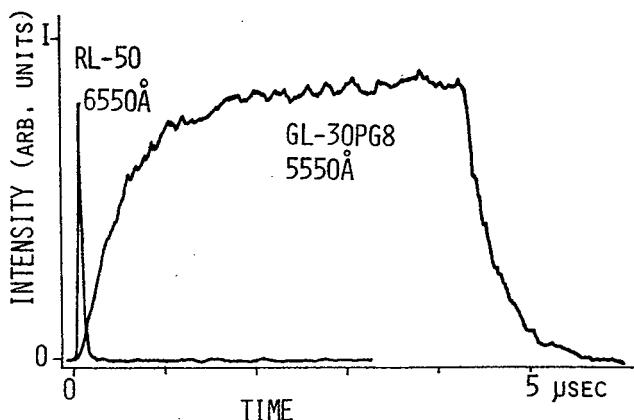


図1.30 二色光源のパルス発光波形

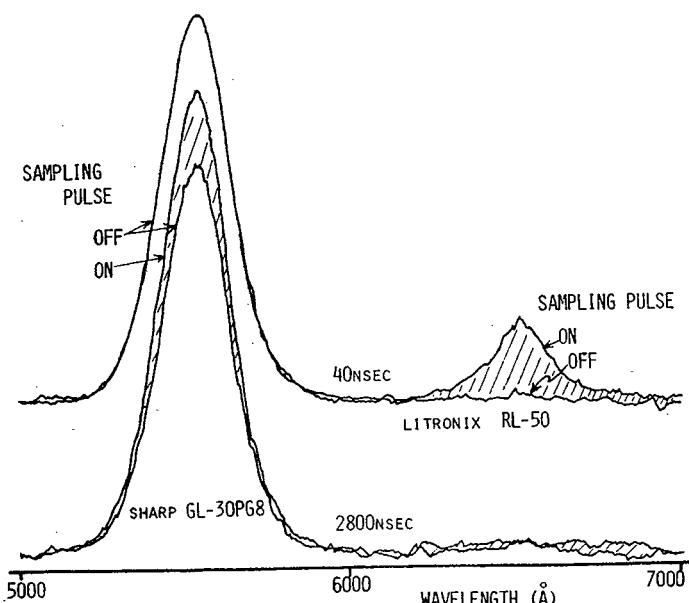


図1.31 二色光源の時間分解スペクトル  
( ポックスカーフ積分器未使用 )

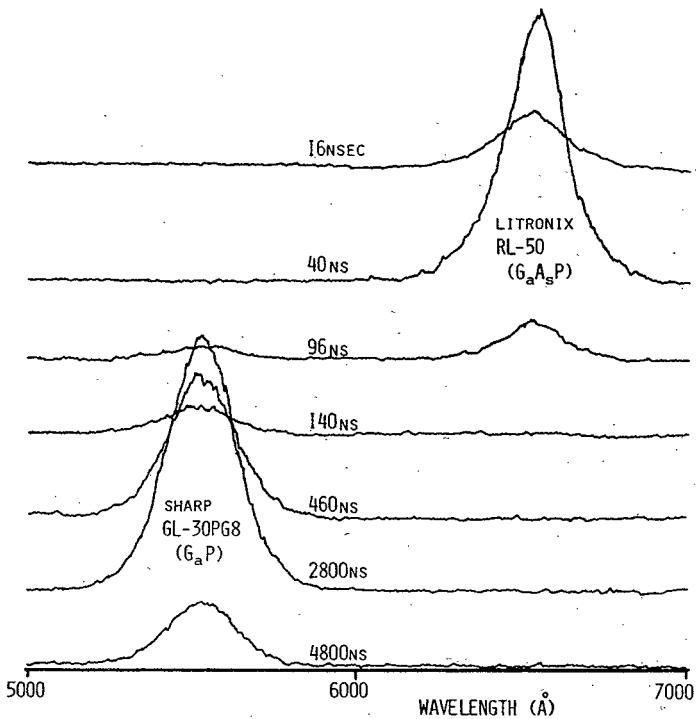


図 1.3.2 二色光源の時間分解スペクトル  
( ポックスカー積分器併用 )

## 1. 7. 結 言

光電子増倍管ゲート方式サンプリング型高速測光システムの分解時間の短縮を主目的として偶数番ダイノード遅延制御回路を考案試作し、その性能を評価した。

### タイミング制御装置について

- (1) 繰り返し現象に対するサンプリングのタイミングを決定するものである。
- (2) 可変遅延時間域を  $50 \text{ nsec} \sim 30 \mu\text{sec}$  まで 6 段に切り換えられ、さまざまな繰り返し現象に対処し得る。
- (3) 可変遅延回路は手動、自動に加えてコンピュータによる制御が可能であり、オンラインデータ収集が実現できる。
- (4) 光源トリガチャネル、サンプリングチャネルにはそれぞれ最大  $1 \mu\text{sec}$  まで遅延できる固定遅延回路が設けられているため、現象の開始部など特定の時間領域をも詳細に観測できる。
- (5) サイラトロントリガ用パルス発生器および偶数番ダイノード同時制御用パルス発生器を内蔵している。

### 発光ダイオードパルス光源について

- (1) 最小発光時間は 1.4 nsec、発光繰り返し周波数は 100 kHz 以上が可能である。また発光時間は可変である。
- (2) 駆動が非常に簡単で、駆動回路を含めた光源全体の形状を小型化できる。
- (3) 単色点光源であるうえ、直流点灯に随時切り替えられるので光軸の調整が容易であるなど、テスト用光源としての用途が広い。
- (4) 目的に応じて数種の LED を結合し、多色光源を製作できる。

### 光電子増倍管ダイノード遅延制御方式について

- (1) 偶数番ダイノード同時制御法と走行電子同期法を折中させたものである。
- (2) 3 種の光電子増倍管 (HTV-R106, HTV-R843, EMI-9594B) に適用した結果、最小分解時間はいずれも 1.8~1.9 nsec であった。これは部分ダイノード制御法としては最小のものである。
- (3) HTV-R106 と HTV-R843 はほぼ同一のゲーティング特性を示した。両者については分解時間は可変である。また最小分解時間における利得は正規使用時の 0.5 倍である。
- (4) EMI-9594Bに対する制御パルス幅は 2 nsec 程度が最適であり、その時の利得は正規使用時の 6 倍であった。
- (5) いずれも 100 kHz 以上の繰り返し動作が可能である。

### ボックスカーリンガ器について

- (1) 部分ダイノード制御光電子増倍管のバックグラウンド電流を補償し、ドリフトやゴーストスペクトルの除去を行なうものである。
- (2) 回路は水晶発振器からのパルスをもとに制御されているため、極めて安定であり、信頼性が高い。
- (3) 二色光源を用いて性能測定を行なった結果、緑色ゴーストスペクトルが完全に除去され、所期の目的を十分に達し得ることを確認した。

### 問題点と今後の目標

- (1) 分解時間のさらなる短縮方法については前述した。
- (2) 時間分解特性とダイナミックレンジおよび光電面感度分布の影響の問題を解決すべく努力を重ねてゆきたい。
- (3) EMI-9594B の分解時間をぜひとも可変にできるようにしたい。

(4) 上記のようにして改良された時間分解測光システムを分光分析へ積極的に導入してゆきたい。

## 第2章 多チャネル統計的サンプリング型ナノ秒測光装置の試作

### 2. 1. 緒 言

高速発光現象の過渡的観測を行なう場合、その現象が繰り返し再現されるならば、前章で述べたサンプリング測光法によって精度よく実行することができる。しかし測定対象が極めて微弱な時、アナログ的な光電流測光による方法ではもはや必要なS/N比を確保することができない。このような極微弱光に対しては現在のところ光子計数法による方式が、S/N比、感度、分解時間の点で最もすぐれた測光法であるとされている。しかし従来の測光方式は測定精度の面では十分満足のゆくものが開発されているものの、本質的に信号利用率が悪く、測定に長時間を要することが最大の欠点となっている。それにもかかわらず、信号利用率の向上による測定の高能率化を目指した装置の開発は余り成されていないのが現状である。このような背景から、本研究では光子計数型高速測光装置の高能率化を目的として多チャネル化の方式を考案し、装置の試作を行なった。

光子計数法を用いた高速測光方式の中では特に統計的サンプリング法と呼ばれる原理にもとづくものが分解時間の点で最も優れており、測光装置も現在までにさまざまなものが開発されている。その代表的なものは、すでに市販もされ、各方面で盛んに使用されている時間振幅変換器(TAC)を用いた遅延一致装置<sup>47)</sup>である。この装置では毎回の繰り返し測定でTACが高々1個の光電子パルスの遅延時間しか測定する能力を持たないため、信号利用率が極めて悪い。遅延時間を測定する方法としてはTACの他にクロノトロンを用いる方法がある。

バーニアクロノトロンはじめ核物理計測を目的として1959年にH.W.LefevreとJ.T.Russeilによって開発<sup>48)</sup>されたが、その後1965年にW.R.Bennettらによって同期式バーニアクロノトロンが試作<sup>49)</sup>され、高速発光現象の過渡的な測定へ応用された。バーニアクロノトロンは元来、2個のパルスの時間間隔の測定を目的として考案されたものであり、TACと同じく遅延一致装置に応用することができる。しかし、信号利用率の点ではやはりTAC方式による遅延一致法と同じ欠点をもつものであった。さらに近年、目覚しい進歩をとげたエレクトロニクス技術の普及により比較的簡単に高精度のTACが製作されるに及んで、クロノトロンについてのその後の研究は余りをされなくなった。それゆえ、現在では遅延一致型光子計数装置といえは一般にはTAC方式を指すのが普通になっている。本論文でも以下この慣例にしたがう。

生化学試料に対する高速分光学的研究の中でも、パルス光励起によるけい光測光は特に有益な情報を与えるものであるが、励起光強度が大きいと試料破壊を招くことがある。特に目の色覚細胞などは照射光の強度によって分光特性が著しく変化する<sup>50)</sup>。この種の研究では極微弱光に対して検出能力のある光子計数装置が必要なのは言うまでもないが、試料自体の経時変化が一般的な固体試料

などに比べて激しく、また変化した試料を新しいものに取り換えるにしても試料抽出が困難である場合が多いため、測光装置には短時間に精度よく測定を完了させる能力が要求される。また発光現象の過渡的振舞だけでなくそのスペクトルを測定することも非常に重要となるが、測定能率の悪い遅延一致装置では膨大な測定時間を要するため、測定中に試料の特性の変化や光源の発光特性の劣下などを招き、高精度の測定を行なうことが非常に困難であった。事実、光子計数法によってナノ秒領域の時間分解スペクトルを能率よく測定した例は余り見当らない。

今回試作した光子計数装置は、光電パルス遅延素子としてショットキーICゲートを利用した同時検出装置と、同軸ケーブルを遅延素子として利用したバーニアクロノトロンの2つである。このうち、前者は単一線路のクロノトロンを、また後者は言うまでもなくバーニアクロノトロンをそれぞれ原形として、これを多チャネル化することにより信号利用率の大幅な改善を行なっている。さらに科学計測装置の制御やデータ収集などに常識化しつつあるミニコンピュータをオンラインで結合することによって測定の自動化を行なっており、光子計数法による微弱光の時間分解スペクトルを極めて能率よく取得することができるようになった。

## 2. 2. 光子計数方式による時間分解測光装置の概要

光子計数方式は、光電子パルスの個数が入射光強度に比例するという性質を利用して光電子パルスの発生個数をデジタル的に計数し、入射光の強度情報を得るものである。

光電子パルスは入射光量に比例した数の信号パルスと、入射光強度に無関係な暗雑音パルスとに分けられる。光電子増倍管の暗雑音パルスを発生原因によって分けると次の4つになる。

- (1) 陰極光電面からの熱電子放出
- (2) 印加電圧によるダイノード面からの電子放出
- (3) イオンフィードバック
- (4) 宇宙線、放射線によるシンチレーション

このうち(1)がもっとも支配的である。また、光電子パルスはダイノード面での2次電子増倍機構のランダム性によってかなり広がった振幅分布を持ち、しかも信号パルスと暗雑音パルスでは一般に異なった振幅分布を持つ<sup>51)</sup>。この振幅分布は光電子増倍管によって異なった様子を示すが、一般に信号パルスの波高は暗雑音パルスの波高よりも大きくなる。したがって、パルス波高弁別器を用いて暗雑音パルスを除去し、S/N比を向上させることができるとなる。波高弁別器によるS/N比の改善については、定常光の場合には多くの報告<sup>52)</sup>があるが、高速測光の場合についてのこの種の報告は余りなされてはいない。

以上、光子計数法の特徴を要約すると次の6点になる。

- (1) 入射光強度が小さい場合に、高感度でしかもS/N比の大きな測光が可能である。

- (2) 光電子増倍管の印加電圧の変動や增幅器の利得変動に対し、直流測光の場合に比べて影響を受けてにくく、測光系全体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S/N比改善において、ディジタル量であるために測定回路のドリフトがなく、積算時間を無限に長くとることができる。
- (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（統計的サンプリング法による高速測光方式など）の場合、光電子増倍管の帯域を越える高速現象をも観測することができる。
- (6) 測定量がディジタル量であるため、コンピュータによる装置の制御、データ処理などを容易に行なうことができる。

光子計数法を用いた高速測光方式はディジタルサンプリング法と統計的サンプリング法とに大別することができる。

ディジタルサンプリング方式は、前章で述べた光電流測定によるサンプリング型時間分解測光方式と同様に考えることができる。これは、現象の持続時間に比べて十分短い幅のゲートパルスによって光子計数器を動作させ、光電子パルスを計数する一方、ゲートパルスを現象に対して時間的に移動させる方式であり、現象に対するゲートパルスの移動方法の違いによってシングルチャネルディジタルサンプリング法とマルチチャネルディジタルサンプリング法に分けられる。シングルチャネルサンプリング法は現象の繰り返しに応じてゲートパルスを移動させるもので、1回の現象について1個のゲートパルスを対応させているため信号利用率は悪い。また、マルチチャネル法は現象の過渡的変化を追従するように、対応するゲートを順次開いてゆく方式であり、1回の現象についての信号利用率が高い。両者とも繰り返し現象に対して用いられるが、余り高速な現象に対しては検出能力がなく、数十nsecの分解が限度である。

シングルチャネルサンプリング法の具体例については第3章で詳述する。マルチチャネルサンプリング法の例としてはJ. A. W. Byeら<sup>53)</sup>の行なった方式がある。これはシングルチャネル法とマルチチャネル法の組み合わせを考えることができる。現象をカバーするためには100チャネルの低速メモリ（コアメモリ）を用い、別に光電子パルスを計数するための10チャネルの高速バッファメモリが用いられている。このバッファメモリはECLゲートを用いており、最小分解時間としては10nsecを達成している。

ディジタルサンプリング法と統計的サンプリング法の最も異なる点はその測定量であり、前者は光電子パルスの発生個数を測定するのに対し、後者は光電子パルスの発生時刻を測定する。図2.1は現象の開始時をt=0とした時、光電子パルスの発生時刻t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>を測定することにより過渡的波形をヒストグラムとして求めることを示した図である。この場合、1個のメモリに加算される値が1回の現象で高々1個であることもディジタルサンプリング法と本質的に異なる点である。ま

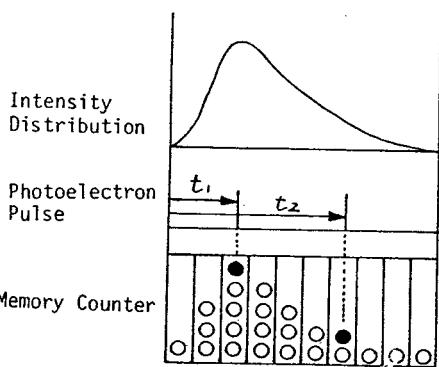


図 2.1 統計的サンプリング法の原理

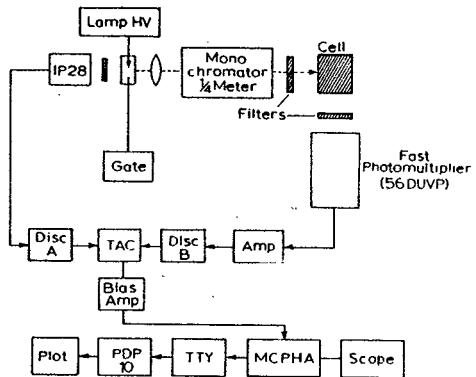


図 2.2 T A C を用いた遅延一致法

た、発生時刻だけを問題としているため、光電子パルスが光電子増倍管の帯域幅によって制限を受けている場合であってもそれとは無関係に、より高速現象の過渡的観測を行なうことが可能である。以下具体例を示す。

#### (A) T A C 方式遅延一致装置（遅延一致装置）

代表的な装置構成のブロック図<sup>54)</sup>を図 2.2 に示す。この方法は現在最も広く用いられており、Ortec 社はじめ数社から市販もされている。パルス発生時刻の測定は時間振幅変換器 (T A C) と多チャネルパルス波高分析器 (M C P H A) によって行なわれる。パルス光はモノクロメータによって適当な励起波長が選択され、試料を励起する。発光開始信号は光電子増倍管 (I P 2 8) によって検出され、波高弁別器通過後 T A C が動作状態にされる。一方、けい光にもとづく光電子パルスが高速光電子増倍管 (56 U V P) から出力されるが、これによって T A C が動作を完了する。T A C は動作開始から完了までの時間を電圧信号に変換する。この変換された電圧は直ちに M C P H A によって波高分析が行なわれ、ミニコンピュータ (P D P - 1 0) に導かれる。ミニコンピュータは光電子パルス数のヒストグラムを作成するほか、必要な処理を行ない、結果をタイプアウトする。

T A C 方式遅延一致法の最大の欠点は 2 個またはそれ以上の光電子パルスの発生があった場合、2 個目以降のパルスは計数損失されてしまうことである。計数損失は観測波形を歪曲化させるので、実際の測定では光電子増倍管への入射光量を適当に減少させ、1 回の現象に対する光電子パルスの発生確率を 1 % 以下に抑制している。

### (B) クロノトロン方式遅延一致装置

TAC方式が遅延時間をアナログ的に処理したのに対し、この方式では遅延時間をケーブル内の伝播距離の差に置きかえてデジタル的に検出するものである。前述のようにバーニアクロノトロンは2個のパルス間隔を測定する装置であり、構成は図2.3に示すようにループ状の2個のリング発振器(A)(B)、一致回路、スケーラから成り立っている。まずリング発振器(A), (B)にそれぞれ $\Delta t$ だけ離れたスタートならびにストップパルスを加える。この時、(B)のループは時間差 $\Delta \tau$ に相当するだけ(A)より短かくしてあるので、(B)ループをストップパルスが1周するごとに(A)ループ内のスタートパルスに $\Delta \tau$ ずつ追いつき、 $n (= \Delta t / \Delta \tau)$ 周目に一致回路から出力として取り出される。ストップパルスが周回した回数nをスケーラで計数してメモリ内の番地指定を行ない、その番地の内容に1を加えてヒストグラムを作成する。この方法は安定性がよいが、信号利用率という点では先ほどの遅延一致法と同じく極めて不利である。

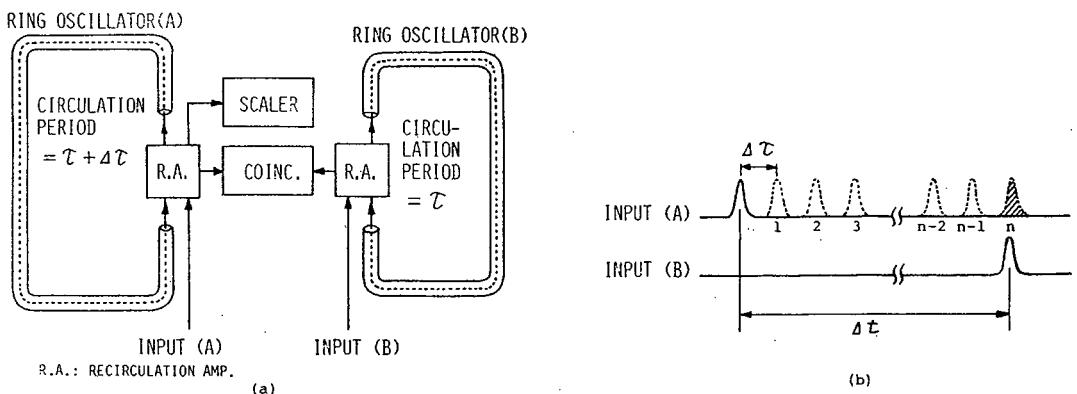


図2.3 バーニアクロノトロンの原理

## 2. 3. 多チャネル同時検出方式ナノ秒測光装置の試作

### 2.3.1. 動作原理と構成

この装置は、従来信号遅延素子として同軸ケーブルが使用されていたクロノトロンに対し、その遅延部をIC化するとともに多チャネル化して信号利用率の向上を図ったものである。

原理は、1現象当りいくつかの光電子パルスが出力される時、それらを遅延回路に導いてその中に記憶伝播させ、各パルス発生時刻情報を遅延回路上の位置情報に置き換えた後、外部からホールドパルスを与えて固定する動作を基本としている。続いて固定された情報をいくつかのメモリ番地に対応させ、その番地の内容に1を加算することによってヒストグラム作成を行なう。

図2.4はこの方式の原理図であるが、簡単のため8チャネルから成る遅延回路を用いたものを示してある。

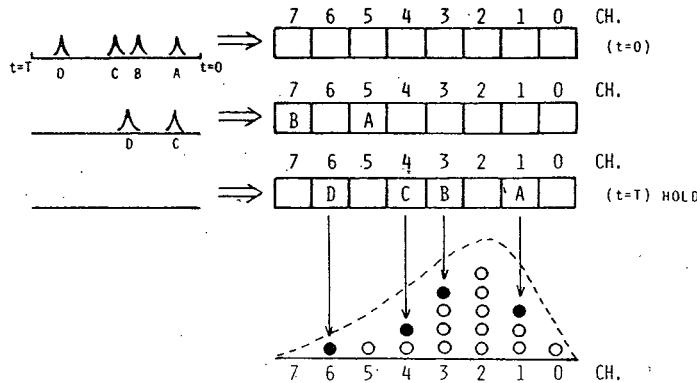


図2.4 多チャネル同時検出装置の原理

左から入った光電子パルス列が逐次遅延回路中を伝播するが、現象発生から丁度全遅延時間を経過した時刻に各チャネルに併設された一致回路へ同時にゲートパルスを加える。このゲートパルスの幅は 各チャネルの遅延時間に等しく、また、その 発生のタイミングは零時刻パルスを遅延させることによって制御している。各チャネル中に存在する光電子パルスはゲートパルス印加によって固定される。その位置を外部からセンスして、各チャネルに相当するメモリ番地の内容に1を加える。実際には、センスならびにデータ収集動作はオンラインミニコンピュータを用いて行なう。

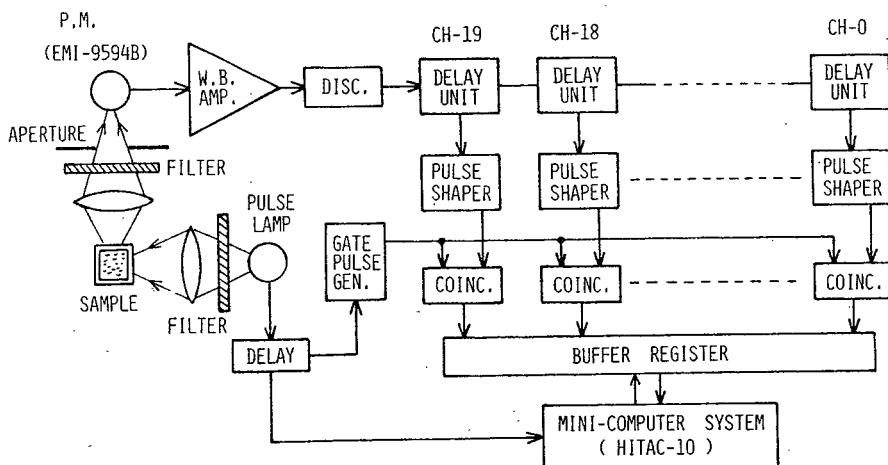


図2.5 けい光寿命測定用同時検出システム

図2.5はこの方式を用いたけい光寿命測光システムのブロック図である。パルス光源による試料励起後のけい光にもとづいて逐次発生する光電子パルス列は、波高弁別器通過後20チャネルの遅延回路へ導かれる。通常のクロノトロンでは遅延素子として同軸ケーブルなどの受動的なものを使用していたのに對し、本装置ではショットキーTTLゲートで構成した遅延回路を用いているのが大きな特長である。この遅延素子は高速ゲートの固有伝播遅延時間とパルス整形作用とを巧みに利用したもので、1段当り6.2nsecの遅延時間を持つ。したがってチャネル幅すなわち分解時間は6.2nsec、20チャネルによって124nsecの時間範囲をカバーする。このような能動的な遅延素子を使用したため、伝播による波形の歪を順次補正しながらパルスを伝送でき、チャネルを無限に増設することが可能となった。

しかし、測定時間域の拡大はチャネル増設という方法に依らずとも、20チャネル(124nsec)をブロックとしてゲートパルス発生時刻をミニコンピュータのメモリ番地指定順位と連動して切り換えることにより、現行のチャネル数のままで実行できる。たとえば、はじめの励起では正規モードで測定を行なう。このモードでは零時刻から124nsec後にゲートパルスを一致回路へ印加し、得られたデータを0～19番地のメモリに格納する。続く回の励起では、零時刻から248nsec後にゲートパルスを印加し、得られたデータを20～39番地に格納する拡張モードで測定を行なう。これを順次繰り返すことにより0～29番地のメモリには248nsecの時間域のヒストグラムが作成される。またゲートパルスの印加時刻を正規モードに対し3.1nsecだけ遅延させ、零時刻から127.1nsec後に印加すれば拡張モードと同じ原理で内挿が実行できる。この場合、チャネル当りの分解時間は6.2nsecであるが、チャネル間の内挿のため見かけ上3.1nsecの分解が得られ、正規モードに比べてより高密度のヒストグラムを作成することができる。このように時間域の操作が自由に行なえることが本装置の大きな特長である。

さて遅延回路を伝播したパルスは波形整形回路を通過後一致回路へ導かれるが、この整形回路は遅延回路と同じくショットキーTTLゲートから構成されており、波形整形と同時に遅延回路と一致回路との間のインターフェイスの役目を果している。一致回路としては特に高速性が要求されるため、トンネルダイオード単安定マルチバイブレータを使用した超高速型を採用した。これは基本的には後述の前縁型波高弁別器と同じものである。

一方、励起用パルス光源の放電電流パルスを零時刻決定信号として検出後、正規モードでは、124nsecの時点で幅6nsecの矩形ゲートパルスが発生し、同時に20チャネル分に分岐後一致回路へ導かれ、ここで光電子パルスとの一致がとられる。一致回路の出力パルス幅は1μsecにまで伸長されている。この一致情報はフリップ フロップから成るバッファレジスタに蓄えられ、コンピュータの対応メモリ番地に転送される。以上の動作が完了すると、終了パルスがコンピュータから発生してバッファレジスタをリセットし、続く回の測定に備える。

測定の繰り返し・積算回数は測定者が初期パラメータとして指定するようになっている。本実験では、いざれかの番地の内容が 10000 になった時点で自動的に全チャネルの計数値をタイプアウトさせている。

### 2.3.2. 装置の詳細

本節では前述の原理に基づいて試作した多チャネル同時検出装置についての細部にわたる説明を行なう。

はじめに試作装置の諸性能を表 2.1 に示す。

表 2.1 同時検出装置の性能

Measurement Time Range	124 nsec
Channel Number	20
Time Resolution	6.2 nsec/channel
Counting Sensitivity max. sensitivity dead time of timing disc. dead time of delay circuit total dead time	-5 mV(p-p) at 75Ω 5 nsec 18 nsec 18 nsec
Constitution	timing discriminator delayed coincidence circuit gate pulse generating circuit interface for mini-computer
Mini-Computer	HITAC-10(16 bit, 4k word)
Repetition Rate of Operation	lower than 400 Hz
Measurement Mode	interpolation mode (time range 124ns, 3.1ns/channel) expansion mode (time range 248ns, 6.2ns/channel) normal mode (time range 124ns, 6.2ns/channel)

#### (A) 測光光学系

ここでは特にけい光寿命測定用に構成したシステムにもとづいて説明を行なう。光学系の配置はけい光寿命測定用としては基本的な様式であり、先ほど図 2.5 に示したように励起用ナノ秒パルス光源、試料スペース、および高速光電子増倍管 (EMI - 9594B) から成り立っている。励起波長とけい光波長の分離選択にはモノクロメータの使用が一般的であるが、本装置の大きな特徴である光電子パルス同時検出による広ダイナミックレンジの測定を遂行するために、光量利用率の点で有利なガラスフィルタを使用している。使用したフィルタは励起側ではバンドパスフィルタ (東芝UV-D25)、けい光側ではローパスフィルタ (東芝UV-39) である。また必要に応じて偏光子、検光子を配置することにより、分子偏光構造にもとづく偏光けい光の測定も行なうことができるようになっている。

励起用パルス光源としては電極間隔 3 mm の水素封入型 (150 Torr) ランプを金属シール

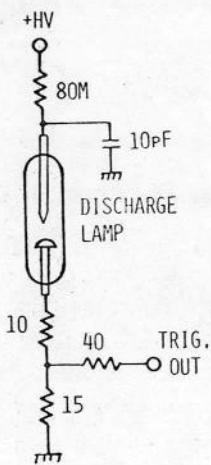


図 2.6 自走放電型けい光励起用パルス光源

電管の動作モードは弛緩自走放電型である。図 2.6 に光源回路を示す。また図 2.7 はパルス光源の発光特性を示したものである。ここで、発光スペクトルは島津 MAF - 1 型分光器 (1200 本/mm 回折格子、ブレーツ波長 3000 Å) と光電子増倍管 H T V - R 106 (分光感度 S - 19) を使用して直流測光で得られた時間的に平均化されたものである。スペクトルスリット幅は 17 Å で

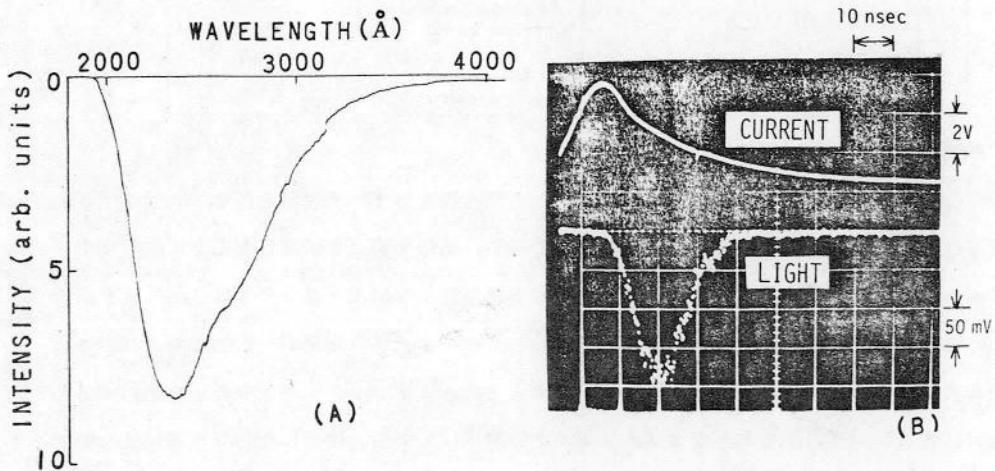


図 2.7 励起用パルス光源の発光特性

(A) 発光スペクトル

(B) 発光波形と放電電流波形

$$N = \frac{1}{2} C V^2 / h \nu \quad (2.1)$$

ただし、Cは充電容量、Vは放電開始電圧、hはプランク定数、νは放射光の振動数である。

平均放射波長を3000Åと仮定する時、C=10pF、V=2kVを代入するとN=2×10<sup>13</sup>と計算される。しかし、一般にナノ秒パルス光源の放射効率は極めて低く、10<sup>-5</sup>のオーダーである<sup>5)6)</sup>。したがって毎回の放電による発生光子数は10<sup>8</sup>程度であると推定できるが、この点に関しては光量子計による確認が必要である。

高利得高速光電子増倍管EMI-9594B（特性は第1章で紹介）は励起光束と直角に配置され、けい光を検出しているが、特に高速性を期すためにけい光光束を光電面中央に集光させている。

#### (B) 高速前縁タイミング型時間弁別回路

波高弁別器は光電子増倍管の暗雑音パルスを除去し、かつ信号パルスの波形整形を行なうもので、光子計数装置には不可欠のものである。時間分解測光装置ではこの部分で光子発生のタイミングをも決定しているため特に高速性が要求され、また不感時間も可能な限り短かくする必要がある。しかし市販品にはこれらの要求を満足するものは見あたらない。そこで、本研究においてはトンネルダイオード（NEC 1S2199）を用いて不感時間の短縮を図った高速前縁型のものを試作した。

光電子増倍管から取り出される光電子パルスの平均波高値は、75Ω負荷に対しEMI-9594Bで数百mV（供給電圧-2000V）、HTV-R106で十数mV（供給電圧-1000V）であり、後者ではトンネルダイオードを精度よく駆動するには電圧が若干不足である。そのため試作装置では帯域300MHz、利得8倍の広帯域前置增幅器を内蔵し、光電子増倍管に応じて適宜使用している。高速前縁タイミング型時間弁別回路は高速前置増幅器と前縁型波高弁別器および、トンネルダイオード出力レベルをTTLレベルにまで増幅する部分から成り立っている。はじめに試作した時間弁別器の性能を表2.2に、また詳細な回路図を図2.8に示す。

波高弁別レベルは10回転ヘリポット(500Ω)によって設定するが、その可変範囲は、前置増幅器を使用した場合-5~-22mV<sub>p-p</sub>である。本回路は前縁型を使用しているため、入力振幅の差によってタイミング誤差を生じる。その値は入力パルス波高値を-50mVから-200mVまで変化させた場合、約1.6nsecであり、分解時間6.2nsecの本測光システムに使用する限りにおいては何等問題はない。図2.9はピーク間隔5nsecの連続パルスを

表2.2 時間弁別回路の性能

Input Impedance	75 Ω
Adjustable Disc. Level (p-p)	-5mV ~ -22mV p-p (input 1) -50mV ~ -220mV p-p (input 2)
Output Impedance	tens kΩ (current source)
Output Pulse	height -1.6 V (50 Ω load) width 2.5nsec
Dead Time	5 nsec
Timing Error	1.6 nsec (input pulse height 50~200mV)

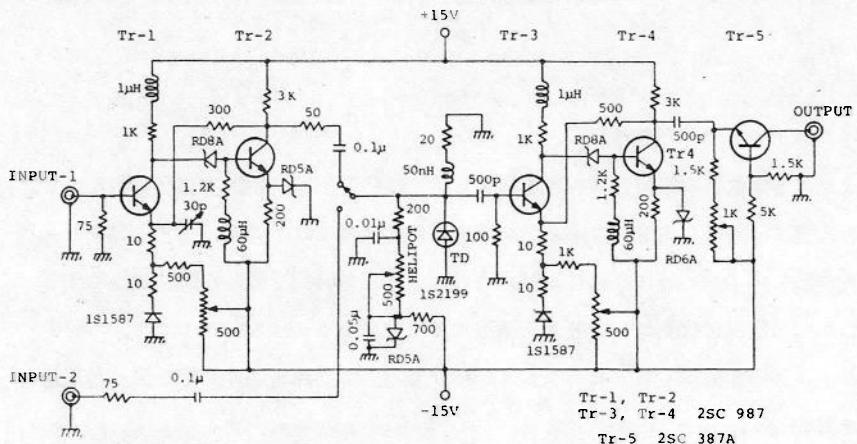
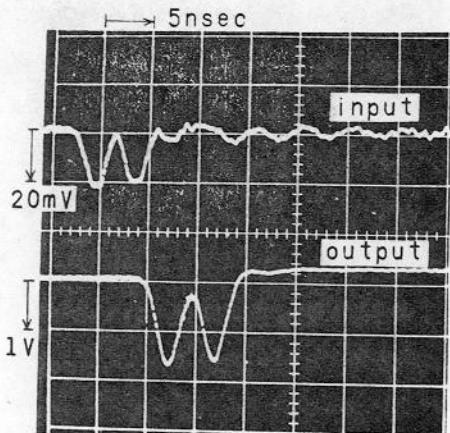


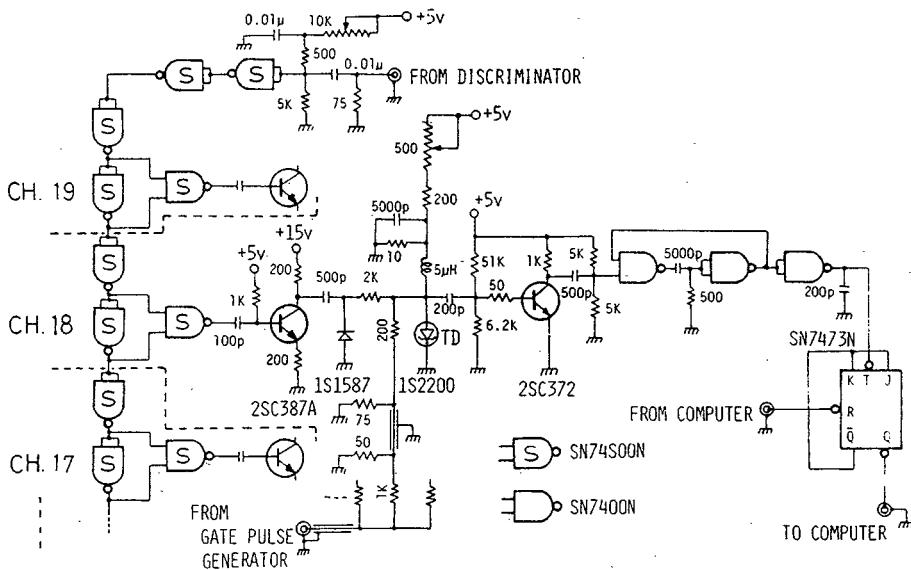
図2.8 前縁タイミング型時間弁別回路



入力した時の時間弁別回路の出力波形であるが、不感時間は 5 nsec 以下であることがここに実証されている。

図2.9 連続パルスに対する弁別回路の応答

### (C) 多チャネル同時検出回路



## 図 2.10 同時検出回路

多チャネル同時検出回路の詳細を図2.10に示す。遅延ICゲート素子としてはECL、TTL、ショットキーTTLなどが考えられるが、伝播時間の温度ドリフト、高速性および消費電力を考慮してショットキーNANDゲートSN74S00N（伝播遅延時間3.1nsec/ゲート）を採用した。パルスを非反転伝送するため、直列2素子で1段の遅延チャネルブロックとしている。このような能動的な素子を利用したことにより、波高を減衰させることなく光電子パルスを一方向に逐次伝送させることができるうえ、回路自体を極めてコンパクトIC構成できた。遅延回路と一致回路のインターフェイスは波形整形回路をも兼ねて、ショットキーナンドゲートと不飽和型トランジスタインバータで構成した。

図2.11は互いに隣り合ったチャネルのインバータ出力のオシロスコープ写真であるが、パルスが1チャネル当たり  $6.2 \text{ nsec}$  遅延されていることがわかる。

波形整形された光電子パルスは次に一致回路へ導かれ、ここでゲートパルスとの一致がとられる。この一致回路は前述の波高弁別器と同じく超高速のトンネルダイオード（NEC 1S2200）を用いた单安定マルチバイブレータで構成されているため、極めて精度よく一致動作が遂行できる。

さて、一致情報は一旦 TTL バッファレジスタに記憶されるわけであるが、トンネルダイオ

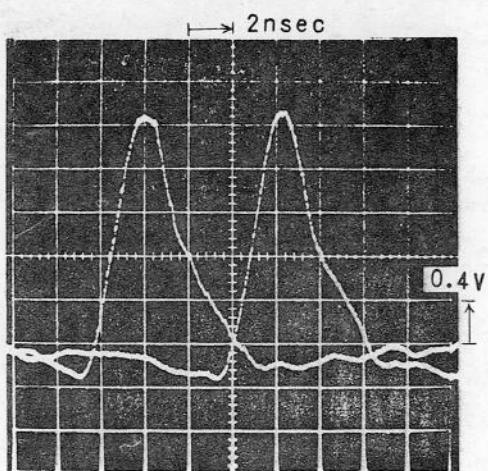


図 2.11 相隣り合ったチャネル中の光電子  
パルス波形

内挿、拡張の 3つのモードの操作を行なうものであり、また後者は幅 6 nsec の矩形状のゲートパルスを作り出し、それを 20 チャネル分に分岐し、各チャネルの一致回路へ同位相でかつ歪みなく伝送させるものである。まずははじめに、時間制御回路のタイミング図を図 2.12 に示す。

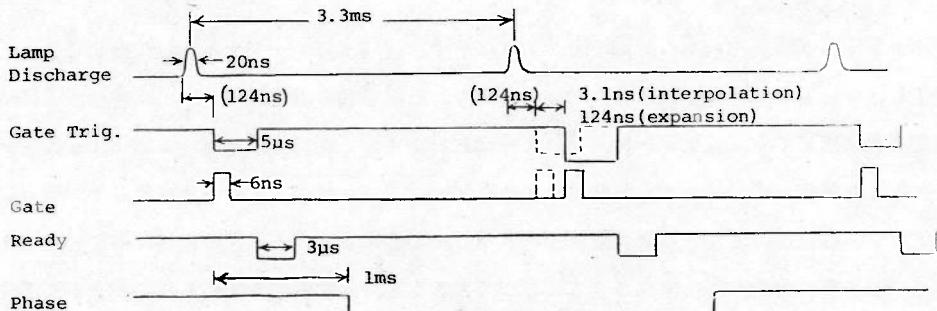


図 2.12 時間制御回路タイミング図

ミニコンピュータ ( HITAC - 10 ) でバッファレジスタの内容をセンスし、ヒストグラム作成を行なうため IC 要する 1 サイクルの実行時間は約 2.5 msec である。測定の繰り返し周波数の上限はコンピュータの実行時間によって決定され、本装置では 400 Hz の繰り返しで測定可能であるが、少し余裕を持たせて 300 Hz ( 3.3 msec ) で全測定を行なった。システム全体の主トリガには自走型励起用光源の放電電流パルス ( パルス高 5 V 、幅 20 nsec ) を利用している。正規モードでは零時刻から 124 nsec 後にゲートパルスが発生するが、ここでいう零時刻とは現象の観測開始時点であり、この時刻は光源発光開始時に對し光電子増倍

ード単安定回路の出力パルス ( 波高 0.4 V 、幅 100 nsec ) では直接レジスタを駆動できないため、図 2.10 IC 示すようにトランジスタと、TTL 単安定マルチバイブレータによるパルス増幅回路を一致回路とレジスタの間に設けてある。

#### (D) ゲートパルス発生制御回路

この部分は時間制御回路とゲートパルス発生器の 2 つから構成されている。このうち前者はゲートパルス発生のタイミングを制御し、正規、

管の2次電子走行時間分(EMI - 9594Bでは約40nsec)だけ遅延している。したがって電子走行時間の補償を考慮してゲートパルスの発生時刻は、主トリガパルス発生後130～200nsecの範囲で可変にしている。内挿モードではゲートパルスが零時刻から124nsec後と127.1nsec後の交互に発生し、また拡張モードでは124nsec後と248nsec後に交互に発生する。その際、交互ゲートパルスの判別を行なうためにコンピュータはフェイズ信号をセンスし、コンピュータ内の40チャネル分のメモリ番地を偶数チャネルと奇数チャネルに、あるいは前後20チャネルずつに振り分ける動作を行っている。コンピュータは、主トリガから5μsec経た時点で発生する許可信号(READY信号)をセンスすると直ちに前記のフェイズを判別しながらデータ収集を行なうわけであるが、HITAC-10は1語16ビットであるため20チャネル分のデータを10チャネルずつ2回に分け転送を行なう。時間制御回路の詳細は図2.1.3に示す通りである。

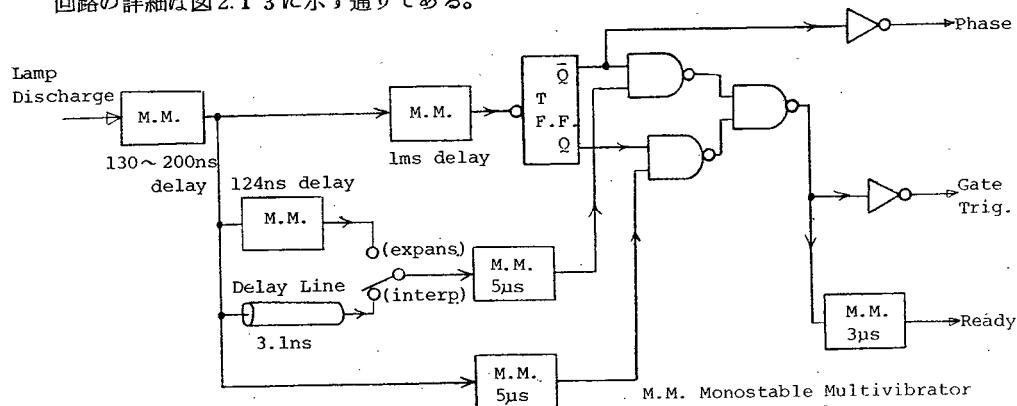


図2.1.3 時間制御回路

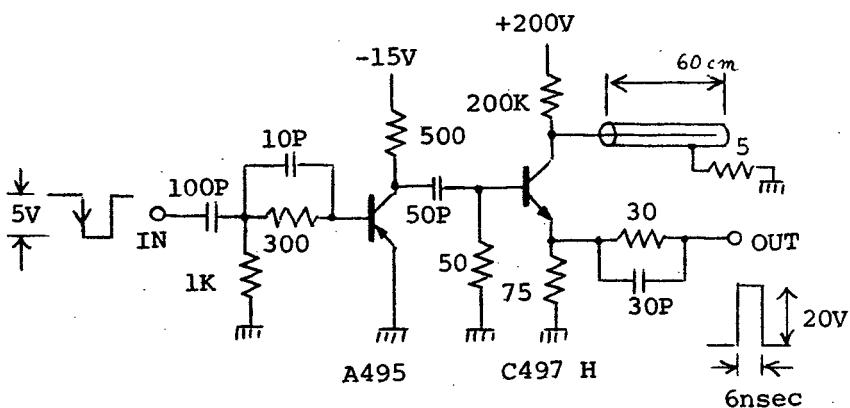


図2.1.4 ゲートパルス発生器

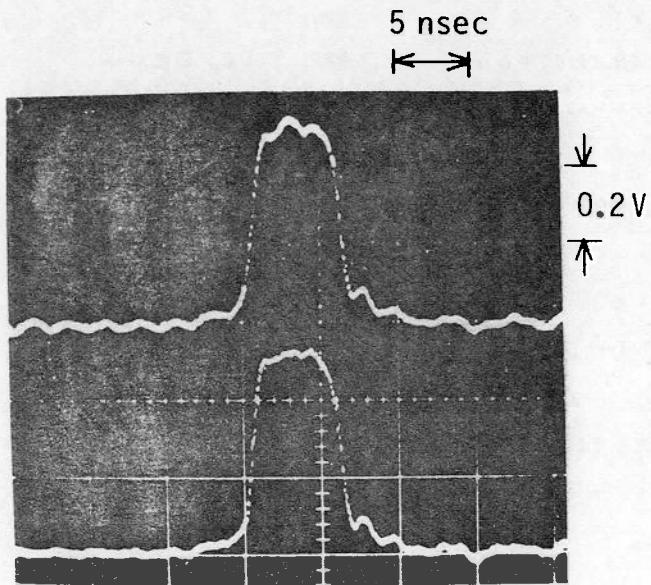


図 2.15 20 チャネルに分岐されたゲートパルス波形

ゲートパルス発生器は図 2.14 に示すようにアバランシェトランジスタ(日立 2SC497H)をスイッチング素子として利用した充放電路型として構成されており、時間制御部からのトリガパルスによって 50 Ω 負荷に対し幅 6 nsec、波高 20 V の矩形パルスを発生する。このゲートパルスはさらに 20 チャネル分に分岐、減衰され、個々の一致回路へと導かれる。図 2.15 に分岐後のゲートパルス波形を示しておく。

### 2.3.3. 装置性能の評価

#### (A) 装置の測定能率

試作した多チャネル光子計数装置は原理的には最高 20 個の光電子パルスの発生時刻の同時測定が可能である。しかし現実には試作装置の検出系は 18 nsec の不感時間を持っており、同時検出可能なパルスの最小時間間隔は不感時間に等しく 18 nsec となる。この不感時間は遅延素子の特性によって決まる性質のものであるため、ショットキー TTL ゲート (SN74S00N) を使用する限りにおいては 18 nsec 以下の不感時間は達成できない。一方、従来の遅延一致装置では零時刻に光電子パルスを検出したと仮定すると、続くパルスはもはや検出不能であるため、測定時間域を 124 nsec とした場合、不感時間は測定時間域そのもの、すなわち 124 nsec であると考えることができる。そこで、光子の発生がボアソン分布であると仮定して試作装置と従来のものとの測定能率の比較を試みる。

光子の発生がボアソン分布に従うと仮定した場合、そのような光によって光電子増倍管から発生する光電子パルスもボアソン分布に従い、光電子パルスを波高弁別した後の出力パルスもまたボアソン分布に従う。したがって光子そのもののかわりに弁別器の出力光電子パルスを用いて評価を行なっても何等差しつかない。T 時間内に n 個のパルスが発生する確率を P(n, T) とすると、

$$P(n, T) = \frac{(Tk_0)^n e^{-Tk_0}}{n!} \quad (2.2)$$

となる。ここで  $K_0$  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  $T$  を持つ検出系にランダムなパルスが入力した時の計数損失  $P_{loss}$  を次のように定義する。

$$P_{loss} = \frac{P(n \geq 2, T)}{P(n \geq 1, T)} \quad (2.3)$$

この式に (2.2) 式を代入すると (2.4) 式を得る。

$$P_{loss} = \frac{1 - [P(0, T) + P(1, T)]}{1 - P(0, T)} = \frac{1 - (1 + Tk_0)e^{-Tk_0}}{1 - e^{-Tk_0}} \quad (2.4)$$

今、計数損失による誤差を 1 % とする時、 $Tk_0$  は 0.02 となる。この値を試作装置にあてはめると、不感時間 (18 nsec) 内に発生するパルスの平均個数が 0.02 となるので、測定時間域 (124 nsec) 内に発生するパルスの平均個数  $k$  は

$$k = 0.14 (\text{counts}/124\text{nsec}) \quad (2.5)$$

となる。一方、従来の单一光子遅延一致法では不感時間は 124 nsec であり、

$$k = 0.02 (\text{counts}/124\text{nsec}) \quad (2.6)$$

となる。すなわち試作装置では従来のものに比べて 7 倍の入射光強度であっても同じ計数損失で測定することが可能となる。上記の考察からもわかるように検出能率は不感時間に反比例している。したがって能率を比較する場合、不感時間の比較に置きかえてこれを論じてもよい。

#### (B) チャネル間の一様性

試作装置の不感時間は 18 nsec であり、チャネル間の時間遅延は 6.2 nsec であるため、ゲートパルス印加時に光電子パルスが 2 つのチャネルの中間に存在しない限り、隣り合った 2 つのチャネルから同時に一致信号が出力されることはない。もし両チャネルから出力された場合、本装置では番号の若いチャネルを、一致とみなし、後のチャネルを不一致とみなして計数している。

ランダムパルスに対する各チャネルの計数率の一様性を調べるために、微弱定常光を照射し

た光電子増倍管からの出力パルスの計数を試作装置によって行なった。その結果、 $\pm 5\%$ の範囲内に計数偏差が納まっていることが確認された。相対標準偏差に換算すると $\pm 4\%$  ( $18720 \pm 634$  counts/channel)となる。なお、この測定における1回当たりの平均光電子パルス検出数は0.5個であった。

### (C) パイルアップ効果<sup>56)</sup>による観測波形歪

不感時間内に2つまたはそれ以上の光電子パルスが到来し、計数損失を引き起こすことをパイルアップ効果と言い、高速発光現象の過渡的観測ではこのパイルアップ効果は観測波形の歪となって現われる。ここでは試作装置によって強度の異なる発光現象を実際に測定し、計数損失と波形歪の関係について調査した結果について述べる。

水素放電管の発光波形測定において、図2.1.6は入射光強度を変化させた場合の観測波形の推移を示したものであり、また図2.1.7は全計数值を繰り返し発光回数で割った値を計数率と定義し、それと入射光強度との関係を示したものである。ただし直線(A)は相対入射光強度が1の場合を一応理想的な波形であるとして作成したものである。相対入射光強度が1.0程度までの計数率は入射光強度とほぼ比例関係にあり波形の歪も少ないが、強度が1.5を越えると急

激に計数損失が増大し、

観測波形が歪むことがわかる。また特にパイルアップ効果が顕著になった場合、観測波形のピークは零時刻側へ移動し、また発光持続時間の半値幅も小さくなる傾向があることがわかる。なお、この測定において装置の動作は内挿モードで行なった。

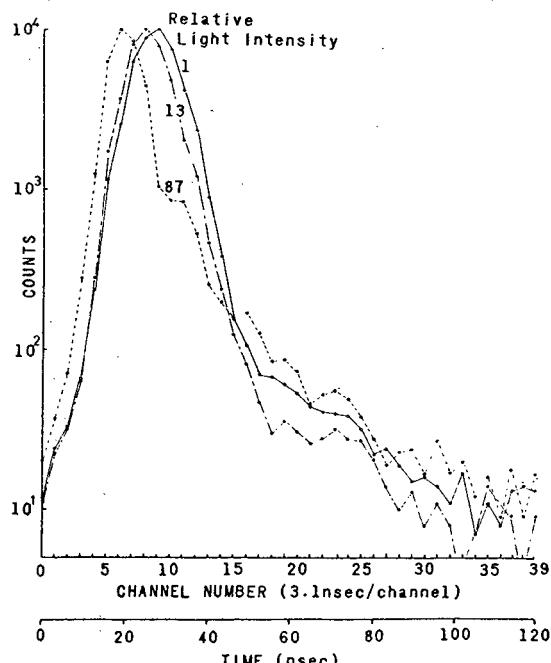


図2.1.6 水素放電管の発光波形観測時における波形歪  
(内挿モードによる測定)

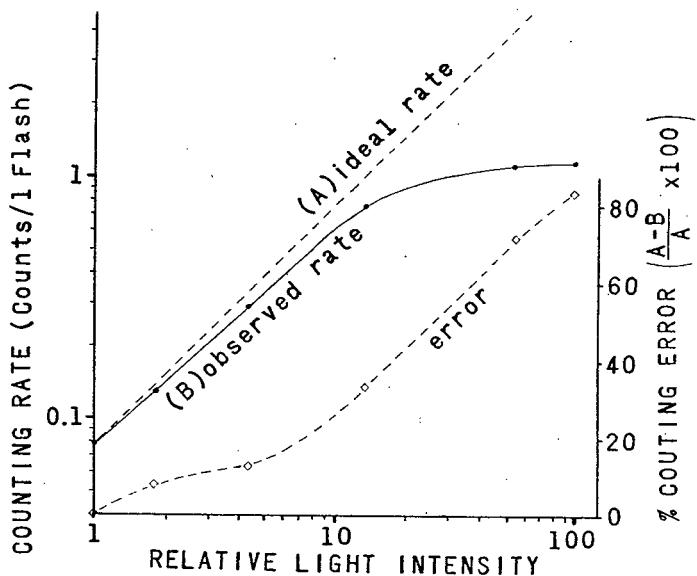


図 2.17

入射光強度と計数率の関係

#### 2.3.4. けい光寿命測定への応用

試作システムの実用分析への応用として、水素放電管パルス光励起によるけい光寿命測定を行なった。被測定試料は  $1 \text{ ppm}$  の硫酸キニーネ ( $0.1 \text{ N}$  硫酸溶液) および  $10^{-5} \text{ M}$  ピレン・ $4.9 \times 10^{-2} \text{ M}$  アニリン混合 (ノーマルヘキサン溶液) の 2 つである。なお、光学系の配置は図 2.5 に示す通りである。

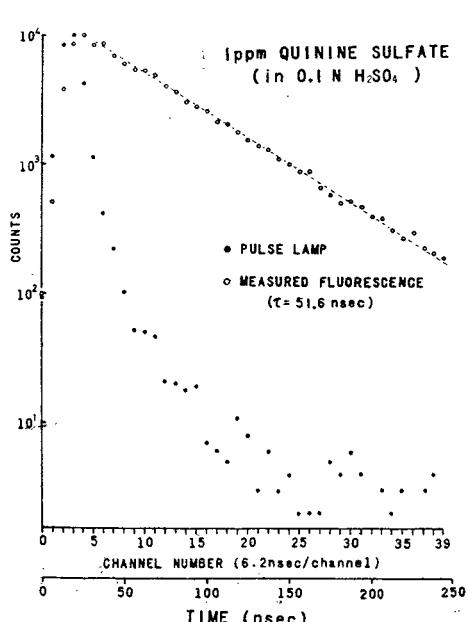


図 2.18 励起光波形と硫酸キニーネ  
けい光減衰波形  
(対数プロット、内挿モード)

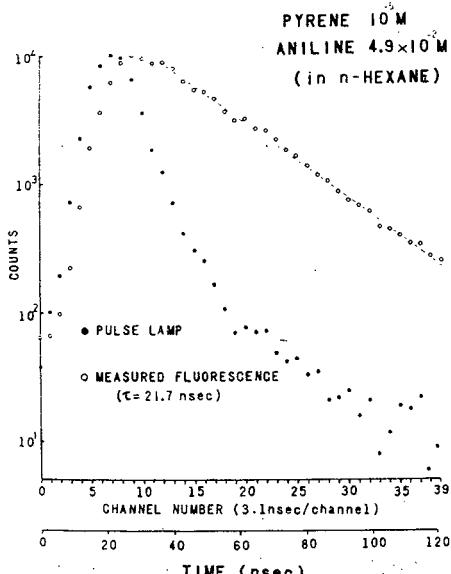


図 2.19 励起光波形とピレン・アニリン  
混合けい光減衰波形  
(対数プロット、拡張モード)

はじめに硫酸キニーネに対する測定を内挿モードで行なった結果を図2.1.8に示す。ここではけい光減衰波形と光源発光波形の強度を対数表示してある。硫酸キニーネ溶液はけい光寿命測定装置の性能を評価するため一般によく用いられる試料であり、濃度 $1.0^{-5}$  M (0.1 N硫酸溶液)に対する寿命としてはChenらの報告<sup>57)</sup>では $19.0\text{ nsec}$ 、Zyngerらの報告<sup>58)</sup>では $23 \pm 3\text{ nsec}$ となっている。また著者らが試作したダイノードゲート方式時間分解測光装置で求めた濃度1 ppm (0.1 N硫酸溶液)の試料の寿命は $20.8\text{ nsec}$ であった。寿命は濃度によって変化するほか、温度によっても影響を受ける。本試作光子計数装置で測定した寿命は図2.1.8にも示したように $21.7\text{ nsec}$ であり、これは測定時の温度の影響を考慮した場合、極めて妥当な値であるといえる。

次にピレン・アニリン混合溶液のけい光減衰波形について述べる。ピレン単体の場合、けい光寿命は約 $450\text{ nsec}$ であるが、共存のアニリンによって静的にクエンチングされ、 $50\text{ nsec}$ 前後に寿命が短縮される。図2.1.9は、動作を拡張モードに切り換えて $248\text{ nsec}$ の時間域で測定した結果を示したものであるが、 $51.6\text{ nsec}$ の寿命が得られていることがわかる。

前述の解析において試作装置の検出能率は従来の遅延一致装置に比べて7倍向上するという結果が得られた。硫酸キニーネの測定において1現象当たりの平均検出光電子パルス数は0.2でありこの程度の検出数では十分の測定精度が得られることがけい光寿命のうえから実証された。一方、測定所要時間について考えた場合、試作装置ではコンピュータの実行速度による制限から、測定の繰り返しは毎秒300回となり、あまり能率がよいとはいえない。硫酸キニーネの測定においては20分を要している。しかしこれについては、バッファレジスタを計数能力のあるカウンタに置き換え、この部分をバッファカウンタとすることにより所要時間を一挙に數十分の一にまで短縮することができる。

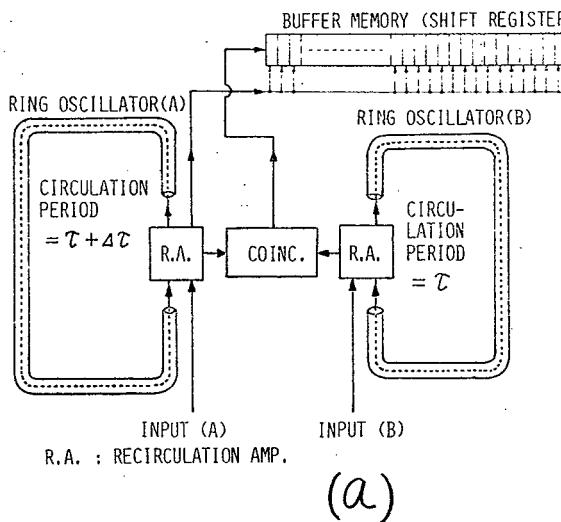
## 2.4. 多チャネルバーニアクロノトロンの試作

ゲート用ICを遅延素子とした同時検出装置は素子自体の持つ伝播遅延時間と不感時間によって分解時間と計数率に制限を受けた。そこでさらに分解時間と能率の向上を図る目的で、同軸ケーブルを遅延素子とした多チャネルバーニアクロノトロンを試作し、時間分解けい光スペクトル測定へ応用した。

### 2.4.1. 動作原理と構成

(2.2)節において説明したバーニアクロノトロンが2つのパルス間の時間間隔を測定するのに対して、新しく開発した多チャネルバーニアクロノトロンでは、パルス循環用同軸ケーブルに一連の光電子パルス列を記憶循環させながら、それら個々のパルスと零時刻パルス間の時間間隔

を1回で測定してしまうものである。時間測定の原理自体は通常のバーニアクロノトロンと同じであるが、循環数を記録するスケーラの代わりに1周毎に1ビットずつシフトされる高速シフトレジスタをバッファメモリとして採用し、多チャネル化を図った点が特徴である。



(a)

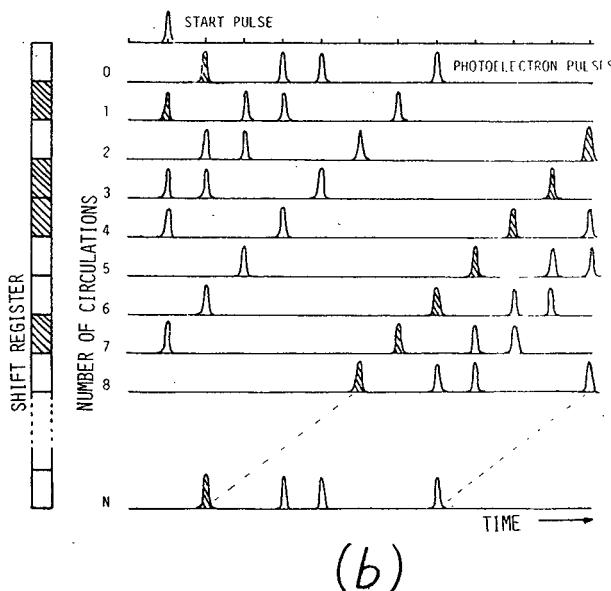


図2.20 多チャネルバーニアクロノトロンの構成(a)と動作原理(b)

図2.20はこの基本構成(a)と動作原理(b)を示したものである。励起光源もしくは現象と同期して得られる零時刻パルスは波形整形後遅延ループ(A)にて、また光電子パルス列は波高弁別器通過後遅延ループ(B)に加え、循環させて両者の一致を検出する。前述したように、 $\Delta\tau$ で1チャネル当りの時間幅、すなわち分解時間が、また(B)の同期 $\tau$ で観測時間が決定される。(b)に示すように、信号パルスがループを1周する毎に $\Delta\tau$ ずつ零時刻パルスを追ってゆき、追いついた時、一致回路からパルスが出力される。この出力は直ちにシフトレジスタに転送記録されるが、ここでレジスタの内容は光電子パルス列が(B)ループを一巡する毎にクロックパルスによって1ビット分だけシフトされるようになっている。この動作を最大 $N = \tau / \Delta\tau$ 回繰り返して1回の動作を完了する。その際、シフトレジスタには斜線で示したように1現象当りの光電子パルスの時間分布がチャネル幅 $\Delta\tau$ で記録される。このようにして得られた情報は、各ビット毎に対応するミニコンピュータのメモ

り番地に加算記録されてヒストグラムの作成が行なわれる。図2.2.1はこの方式によるけい光寿命測定系のブロック図であり、また図2.2.2は装置各部のタイミング図である。

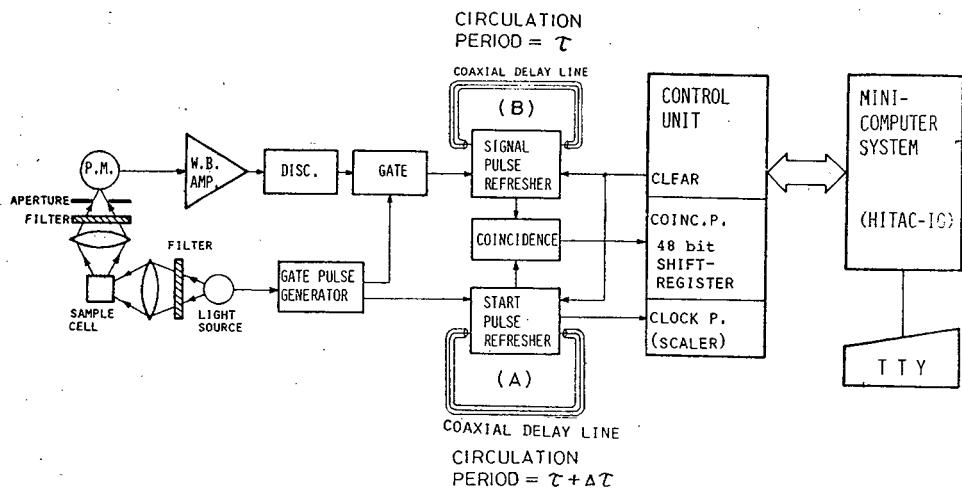


図2.2.1 多チャネルバーニアクロノトロンを用いた  
けい光寿命測定システム

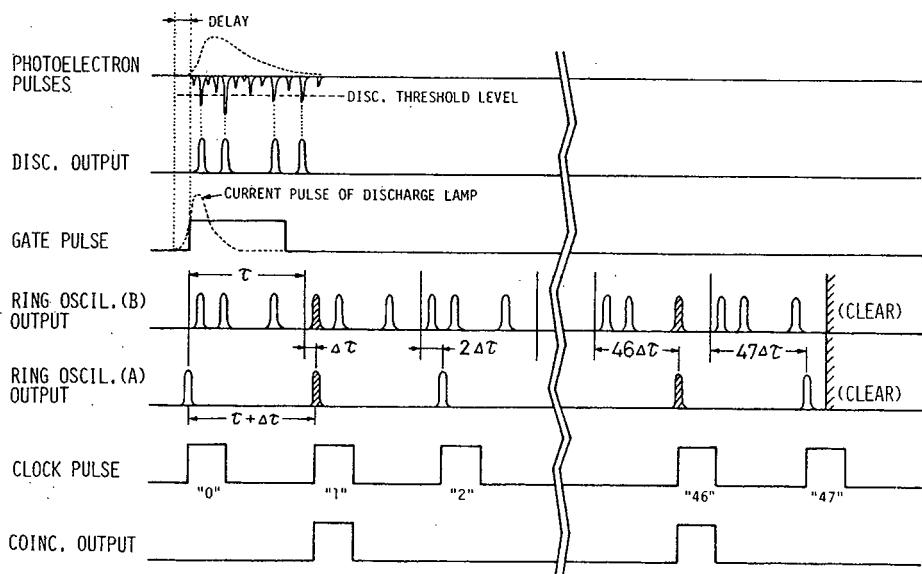


図2.2.2 バーニアクロノトロン各部のタイミング図

遅延ループ(A), (B)としては、ケーブルの減衰特性を考慮して30mの同軸ケーブル3D2V(特性インピーダンス50Ω)をゲートが2.5nsecになるよう設定してある。またミニコンピュータの語長(16ビット)を考慮して48ビットのシフトレジスタをバッファメモリとして用いている。したがってチャネル数は48となり、現象観測時間域は120nsecとなる。光電子倍管からの信号パルス列は広帯域増幅器を経て時間弁別器に入り、その後ループ(B)に加えられる。ループ(A), (B)にそれぞれ挿入されているパルス再生増幅器はトンネルダイオード単安定マルチバイブレータを中心構成されており、減衰したパルスを逐次波形整形しながら循環させる動作を行なう。一致回路の出力は1周につき1回の割合でシフトレジスタに記録され、48周後自動的にヒストグラム作成のためコンピュータに取り込まれる。それと同時に、次の測定に備えてループ内パルスはすべてクリアされる。ミニコンピュータはクロノトロン制御、ヒストグラム計算、最小二乗法適合によるけい光寿命の計算、チャートレコーダあるいはテレタイプ上への出力などを遂行するのみならず、48チャネルをブロックとした時間軸の拡大、モノクロメータの波長走査制御などを実行する。測定用のプログラムの作成に当ってはシステムの不感時間を最小にし、測定周期の短縮を図るよう留意すべきである。本装置の場合、48チャネルのヒストグラム計算に費やされる計算時間は1現象当たり2.6 msecであり、現象の繰り返し周波数は400Hz以下に制限される。この点での能率は先に試作した同時検出装置と同じであるが、電気系(高速パルス回路)の不感時間を7.5nsecにまで減少させることができたため、検出能率(計数能率)という点では先の装置の2倍に向上している。また分解時間も6.2nsecから2.5nsecへと短縮されている。

#### 2.4.2 装置の詳細

はじめに試作装置の特性の一覧を表2.3に示しておく。

表2.3 多チャネルバーニアクロノトロンの性能

Measurement Time Range	120 nsec
Channel Number	48
Time Resolution	2.5 nsec/channel
Counting Characteristics max. sensitivity dead time of timing circuit	-16 mV (p-p) at 50Ω 7.5 nsec
Constitution	timing discriminator ring oscillators coincidence circuit high speed gate 48 bit shiftregister control circuit interface for mini-computer
Minicomputer	HITAC-10 (16 bit, 4k word)
Repetition Rate of Operation	max. 385 Hz (48 ch)
Measurement Mode	transient waveform measurement (48 channel or 96 channel) time resolved spectral measurement

### (A) 光学系

けい光寿命測定用の光学系は前述の同時検出装置のものと同じであるので説明を省略する。

また時間分解スペクトル測定用の光学系については後節で詳述する。

### (B) 高速前縁タイミング型時間弁別回路

ここで使用した時間弁別器の構成は基本的には前作のものと同じであるが、さらに高精度化を期するためIC、波高弁別を行なった後再び

トンネルダイオードで  
波形整形し、増幅器を  
介さずに直接出力して  
いる点が特徴である。  
表2.4 IC時間弁別器の  
特性を、また図2.23

表2.4 時間弁別回路の性能

Input impedance	50
Level	min. -16 mVp-p
Amplifier gain	7.5
Bandwidth	0 - 300 MHz
Output impedance	10
Pulse height	150 - 170 mVp-p
Pulse width	1.6 nsec (FWHM)
Dead time	7 nsec
Timing error	1.6 nsec at input pulse height of 50 up to 200 mVp-p

には回路の詳細を示す。

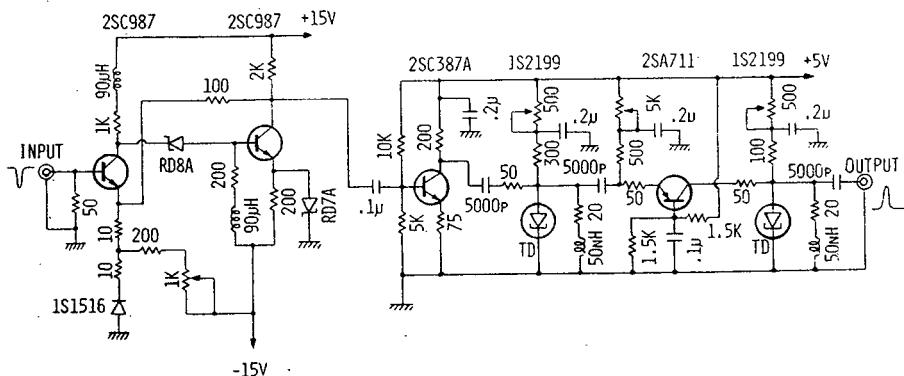


図2.23 前縁タイミング型時間弁別回路

### (C) リング発振器

バーニアクロノトロンの最も大きな特徴であるリング発振器は、同軸遅延線とリフレッシュアンプによって構成されている。使用した同軸ケーブル長は、ループ(A)で30m、ループ(B)で3.05mであるが、これらを伝播したパルス(波高150mV、半値幅1.6nsec)の波高値は約60%に、半値幅は2倍に変化してしまうため、リング発振器を接続させるには1回の循

環毎ICリフレッシュアンプICによって増幅・波形整形を行なう必要がある。

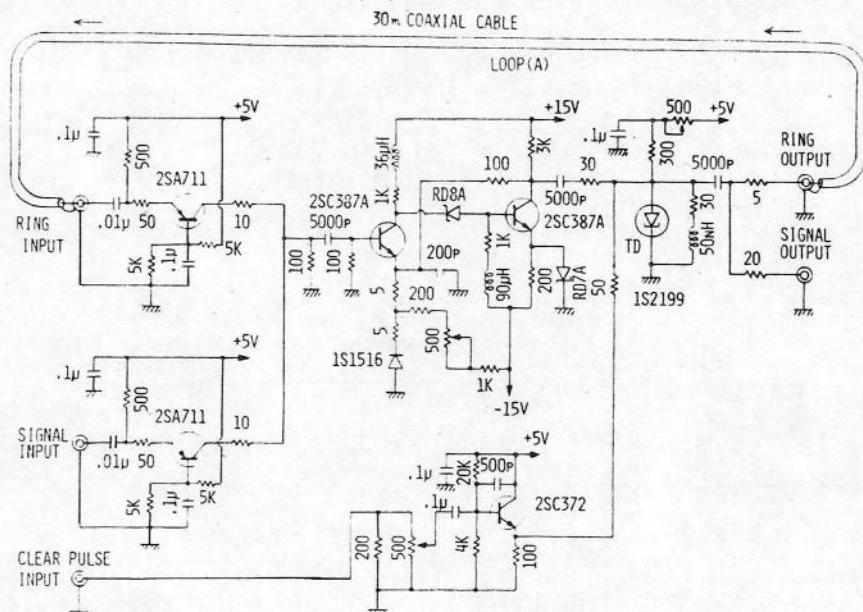


図 2.2.4 ループ(A)リング発振器回路図

図 2.2.4 に、このために試作したループ(A)のリング発振器の詳細を示す。本回路は 2 個の入力端子をもちそれぞれアイソレータを介して増幅部と結合されている。光電子パルス列は、はじめ SIGNAL INPUT から遅延ケーブル中へ注入され循環が始まる。循環中のパルス列は逐次 SIGNAL OUTPUT から一致回路へ出力されている。パルス列が 48 回目の循環を完了し、所定の測定を完了した時点で、制御部の発するクリアパルスが CLEAR PULSE INPUT に加えられ、リング内の循環が終了する。

40 nsec 離れた 2 つのパルスを入力した時のパルス循環の様子を図 2.2.5 に示す。

ループ(B)のリング発振器の構造は原理的には(A)と同じであるが、入力パルスが 1 個であるため不感時間を考慮する必要はなく、回路構成は図 2.2.6 に示すように幾分簡単になっている。

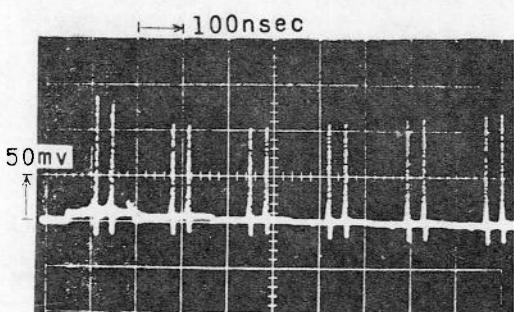


図 2.2.5 ループ(A)の循環パルス波形

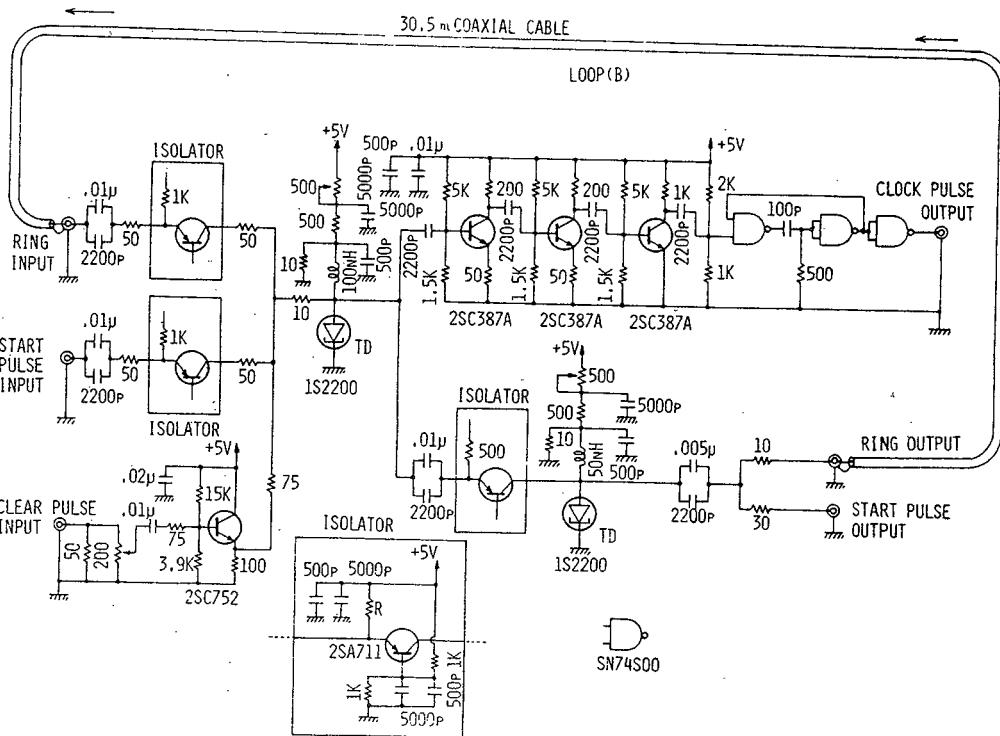


図 2.26 ループ(B) リング発振器回路図

ループ(B)の遅延同軸ケーブル長は、分解時間  $A\tau_{IC}$ 相当する分だけループ(A)のものより長くなっている。本実験では  $A\tau = 2.5 \text{ nsec}$ としている。一方、同軸ケーブル(3D2V)の遅延時間は  $5 \text{ nsec/m}$ であるので結局、(A)を  $30 \text{ m}$ とした時、(B)は  $30.5 \text{ m}$ となる。

#### (D) ゲート回路

ゲート回路は所定の時間内に発生した光電子パルス列のみをリング発振器に送り込む働きをする。半値幅  $1.6 \text{ nsec}$ の弁別器出力パルスの列を乱すことなく通過させるにはこの部分での不感時間が短かいことが必要であるが、試作回路では  $7.5 \text{ nsec}$ に制限された。これは、弁別器を始め信号パルスに対するタイミング回路の不感時間中一番大きい値であり、したがって試作装置の不感時間はゲート回路の不感時間と同じく  $7.5 \text{ nsec}$ となる。

ゲート回路の構成は図 2.27 に示す通り、トンネルダイオード単安定マルチバイブレータとパルスバイアス回路から成り立っている。トンネルダイオードのバイアスは単に光電子パルス信号が加わったのみでは単安定マルチバイブレータがトリガされないが、これにさらにゲートパルスによる過渡的なバイアスが重畠した時にはトリガされるようになっている。したがって連続した光電子パルス列のうち、ゲートパルス発生と時間的に一致した部分のみが選択的に出

力され、ループ(A)のリング発振器へと導かれることになる。

#### (E) 一致回路

2つのリング発振器出力は一致回路に導かれ、ケーブル内を循環しながら逐次一致がとられる。この一致回路はゲート回路と同じくトンネルダイオード単安定回路を中心構成され、2つの信号パルス（光電子パルス列とスタートパルス）が重畠した時に単安定回路が動作するよう調整されている。図 2.28

はこの一致回路の詳しい回路図である。トンネルダイオード単

安定回路の出力パルス（波高 0.4 V）はビデオ増幅器と TTL 単安定マルチバイブレータによって幅 50 nsec、波高 4 V のパルスに波形整形されて出力される。

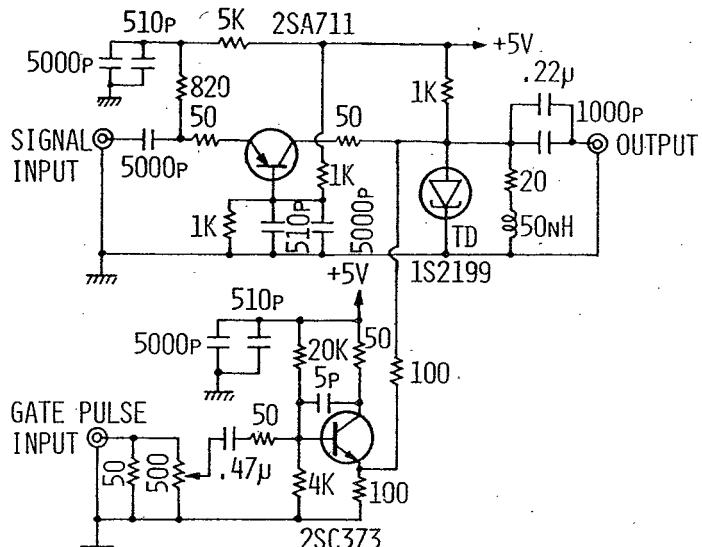


図 2.27 ゲート回路

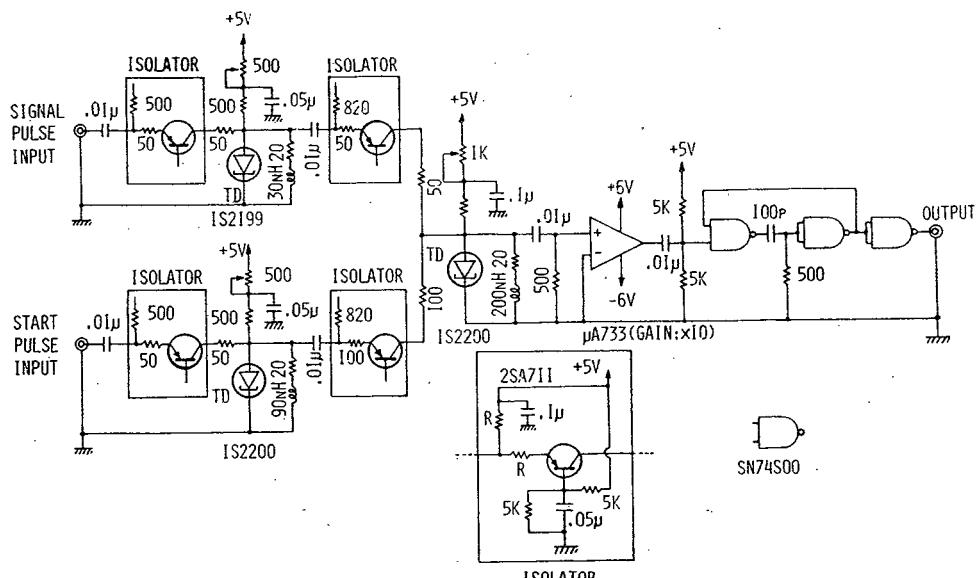
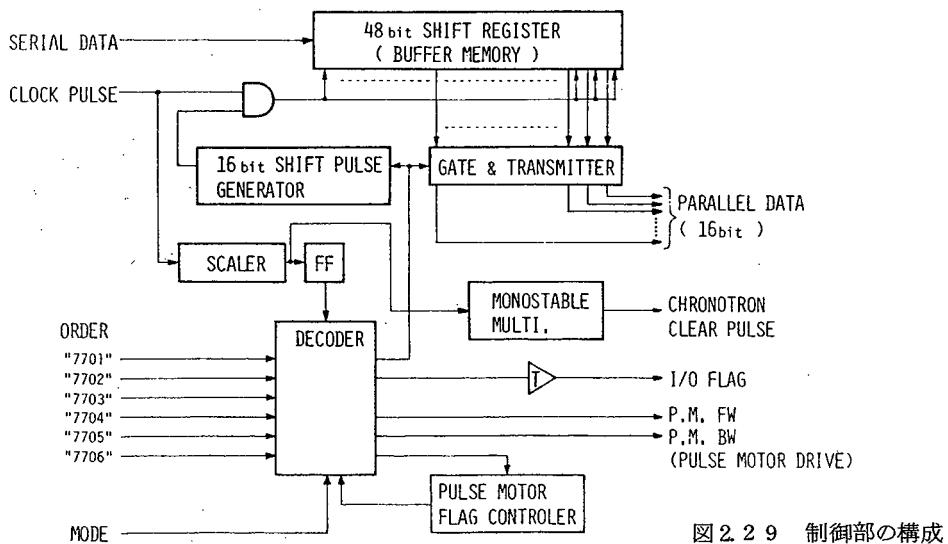


図 2.28 一致回路

#### (F) 制御部および制御用ソフトウェア

試作装置の制御部は図 2.2.9 に示すような各ブロックより構成されている。



それぞれのブロックの働きは次に説明する通りである。

#### (A) 48ビットシフトレジスタ(バッファメモリ)

バーニアクロノトロンの一致回路の出力をクロックパルス（スタートパルス）と同期して記憶する。

(B) スケーラ

バーニアクロノトロンのクロックパルスを計数する48進カウンタである。上記バッファメモリが48ビット分のデータ収集を終えた後、データフラグを“1”にする。それと同時にリング発振器内の循環パルスをクリアする。

(C) ゲートトランスマッタ

デコーダからの読み出し命令によって 48 ビットシフトレジスタの下位 16 ビットの内容をミニコンピュータに転送する。

(D) 16ビットシフトパルス発生器

16ビットのデータを転送した後、16個のシフトパルスを発生し、シフトレジスタの下位16ビットに次の16ビットのデータをセットする。

### (E) デコーダ

ミニコンピュータからの命令を解読し、データ転送、モノクロメータ波長走査用のパルスモータの制御を行なわせるほか、測定モードの選択などを行なう。

(F) パルスモータフラグコントローラ

デコーダからのパルスモータ回転信号によってパルスモータフラグを "1" にする。なお  
パルスモータフラグは内部のタイマーによって約 0.4 sec 後にクリアされる。

HITAC-10 の語長は 16 ビットであるため、48 ビット分のデータ収集は上記 (C), (D)  
で説明したように 16 ビットずつ 3 回に分けて行なっている。なお、これらの制御のタイミング  
図と制御部の詳細回路図は図 2.3.0 および図 2.3.1 に示す通りである。

コンピュータへのデータ転送は、HITAC-10 のメモリ容量 (4 k 語) の関係から低速  
モードで行なっている。さて、コンピュータへのデータ転送完了後、直ちにヒストグラム計算  
が行なわれるわけであるが、ここでの計算実行時間短縮を図るため、そのプログラムには特に  
工夫を施した結果、1 サイクルの所要時間は 2.6 msec となった。したがって測定の繰り返し  
周波数は最高 385 Hz となる。試作装置のために作成したプログラムは以上述べたクロノト  
ロン制御ルーチンのほか、タイプアウトルーチン、最小二乗法によるけい光寿命計算のルーチ  
ンから構成されている。タイプアウトルーチンは所定の測定終了後、図 2.3.2 のような形式で  
チャネル毎の計数値と対数変換した観測波形をデータタイプライト上に印字する。観測波形の  
印字はフルスケールを 52 点で印字するもので、測定終了後直ちに観測波形の概略を知ること  
ができる。けい光寿命計算ルーチンでは対数変換法によってけい光寿命の計算を行っている。  
観測されるけい光波形は真のけい光減衰波形と装置関数（励起光源の観測波形）とのコンボリ  
ューションになっているが、けい光寿命が励起光源の発光時間半値幅に比べて十分大きい時、  
光源発光波形の影響をほとんど受けない時間領域ではけい光減衰波形は指数関数となる。試作  
プログラムは特に観測けい光減衰波形が单一の指数関数で表わされる領域において適用できる

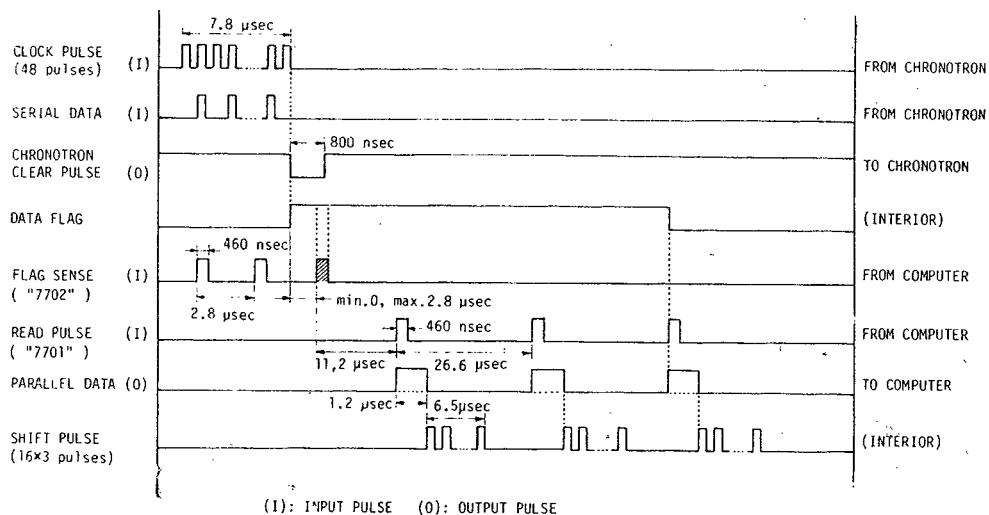


図 2.3.0 基本動作時における制御部のタイミング図

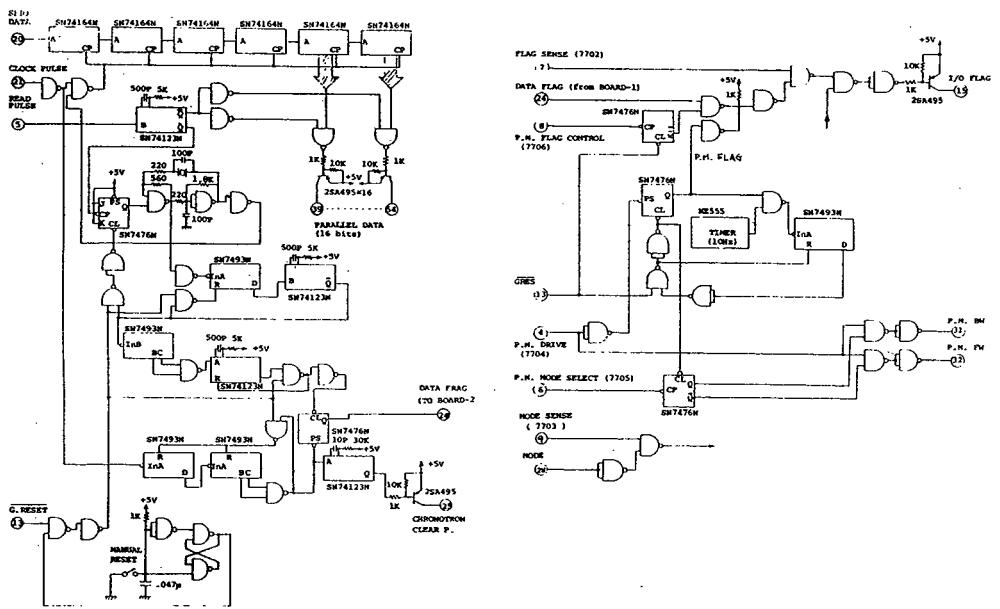


図 2.3.1 制御回路の回路図

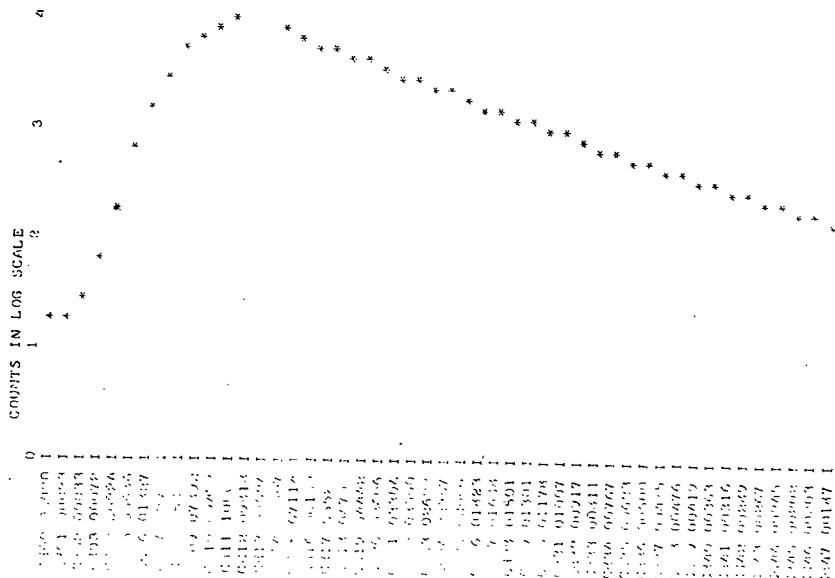


図 2.3.2 硫酸キニーネケイ光減衰形タイプアウト形式

もので、けい光寿命の計算式は(2.7)式となる。

$$\tau = \frac{n(n-1)(n+2)/12}{[(n-1)/2] \sum_{i=0}^{n-1} C_i - \sum_{i=0}^{n-1} (i C_i)} \cdot A\tau \quad (2.7)$$

ただし  $\tau$  はけい光寿命、  $n$  は計算に使用するデータ点数、  $C_i$  は対数変換された計数值、  $A\tau$  はチャネル幅である。

#### 2.4.3. 装置性能の評価

##### (A) 分解時間と不感時間

多チャネルバーニアクロノトロンは原理的には最高48個のパルスの発生時刻の同時測定が可能である。しかしゲート回路の不感時間(7.5 nsec)による影響で同時計数可能なパルス数は16個に制限される。ここでは装置全体の不感時間を測定し、あわせて分解時間の測定を行なう目的で、時間間隔の異なる対パルスを疑似光電子パルス信号として試作装置へ入力し、実際にその時間間隔を測定した。図2.3.3は得られた結果である。この図における直線の傾きから求めた分解時間は2.56 nsec/channelであった。また、不感時間はゲート回路のそれと等しく7.5 nsecであった。分解時間は2個のリング発振器の周期の差を外部接続ケーブルの長さを変えることによって調節可能であり、以後の測定においてケーブル長を変える時は同様の測定を行ない、チャネル当たりの時間幅を較正している。

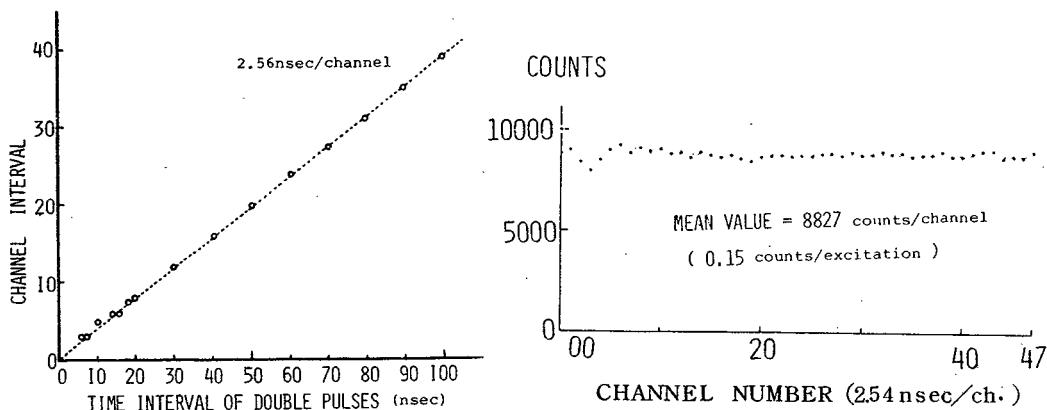


図2.3.3 入力パルスの時間間隔とそれに  
対応するチャネル間隔の関係

図2.3.4 ランダムパルスに対する  
チャネル間の一様性

### (B) チャネル間の一様性

前作の同時検出装置と同様、光電子増倍管 E M I - 9594B からのランダム光電子パルス列を入力して試作装置のチャネル間の一様性を測定した。結果を図 2.3.4 に示すが、5 チャネルから 47 チャネルまでの計数値の相対標準偏差は  $1.4\% (8827 \pm 126 \text{ counts/channel})$  に抑えられ、同時検出方式のそれ ( $3.4\%$ ) よりも優れていることがわかる。しかし、0 チャネルから 4 チャネルまでの一様性は劣る。この原因としてはゲートパルス立ち上り部のオーバーシュートなどの寄生発振が考えられるが、いずれにせよ、けい光減衰波形の測定に必要なデータは通常 5 チャネル以降にくることが多いので重大な欠陥とは考えられない。

### (C) パイルアップ効果による波形歪

パイルアップ効果による観測波形歪を定量的に考察するために、入射光強度に対するけい光寿命の測定値の関係を調べた。けい光試料としては  $10^{-5} \text{ M}$  ピレン・ $4.9 \times 10^{-2} \text{ M}$  アニリン混合 ( $n$ -ヘキサン溶液) を用い、試料と光電子増倍管の間に光学アッテネータを挿入して光量を変化させた。

表 2.5 および図 2.3.5 は入射光量に対するけい光減衰波形観測のデータである。光量が最小であるデータ(A)ではパイルアップ効果が無視でき、けい光減衰波形は無歪であると仮定してこの時の寿命 ( $49.2 \text{ nsec}$ ) を真値とみなす。こうした時、(B), (C), (D) の寿命は  $5\%$  以内の誤差で真値と一致する。すなわち、このようないい光減衰波形測定では 1 現象当たり平均光電子パルス発生個数が 1 程度まで十分の精度で測定可能であることを意味する。

表 2.5 けい光減衰波形測定データ

INCIDENT POWER RATIO	NUMBER OF EXCITATION (NE)	TOTAL COUNTS (TC)	COUNT RATE [(TC)/(NE)]	DATA
1.0	1,488,000	208,648	0.14	A
1.56	916,500	205,137	0.22	B
3.06	447,800	204,105	0.46	C
9.02	175,500	211,015	1.20	D
20.8	105,600	216,192	2.05	E

#### 2.4.4. 時間分解けい光スペクトル測定への応用

定常光によって得られるけい光スペクトルが分子、原子の励起状態に関する定常的な情報を提供するのに対し、パルス光励起によって得られる時間分解スペクトルは励起状態の過渡的な振舞

を直接示すものである。けい光測定において特に時間分解スペクトルが重要視される例として、エクサイマとエクサイプレックスの生成過程の研究がある。これらは励起状態にある分子と基底状態にある分子との相互作用によって生成される不安定中間体であるが、時間分解スペクトルはこのような不安定中間体の生成過程はじめ、分子内、分子間のエネルギー移動に関する知見を直接与えるものである。

光子計数法によって微弱光の時間分解分光測光を行なう場合、時間と波長をパラメータとした大量のデータを必要とする関係上、低能率の従来のシングルチャネル法では測定時間が膨大となることが避けられず、実用上大きな障害があった。これに対し、オンラインミニコンピュータ援用型の本システムでは原理的に最高48個の時間パラメータを同時に設定することができ、微弱光の時間分解スペクトルを極めて能率よく測定することができる。図2.3.6

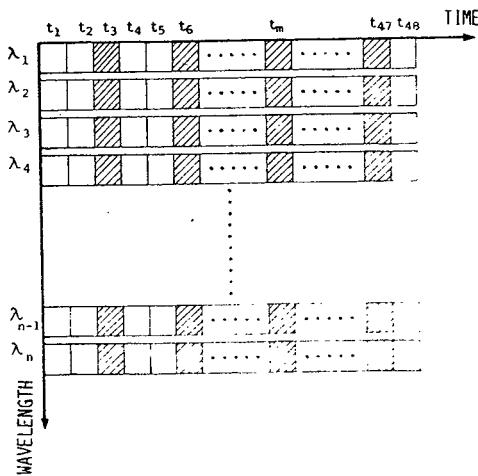


図2.3.6 試作した時間分解分光測光システムの測定原理(4チャネルの場合)

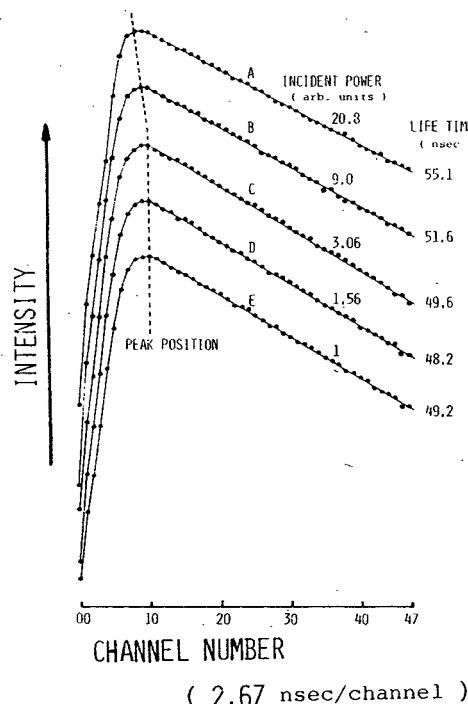


図2.3.5 入射光強度とけい光寿命測定値との関係

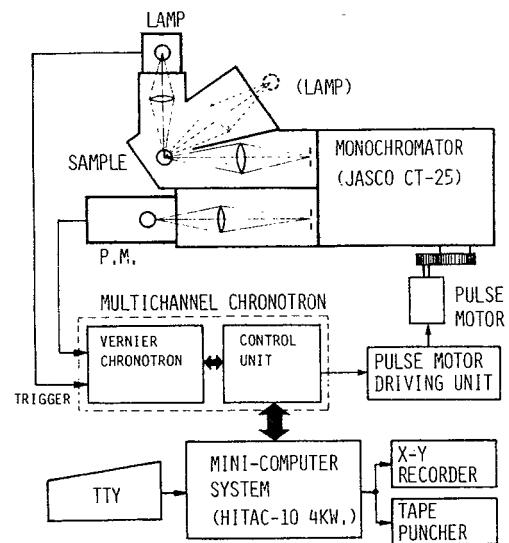


図2.3.7 時間分解分光測光システムの構成

に試作した時間分解測光システムの測定原理を、また図2.3.7にはシステム構成のブロック図を示す。

けい光の分光測光を行なう場合、本来ならば励起側にもモノクロメータを配置して単色光励起とすべきであるが、光量利用率を考慮して、試作したシステムでは励起側にはモノクロメータは使用せずバンドパスフィルタ（UV-D25）を使用している。さらに高次光除去のため、けい光スペクトルはローパスフィルタ（UV-39）を通して測定される。また、モノクロメータ（日本分光CT-25型）の光量利用率をも大きくする目的で入・出射スリット幅を3mm（スペクトルスリット幅100Å）に拡大している。

測定は次のような手順で行なう。まずモノクロメータの波長を $\lambda_1$ にセットし、あらかじめ設定した回数だけクロノトロンを動作させて過渡測定を行なう。 $\lambda_1$ での測定終了後、パルスマータ（日本パルスマータPF7-48C型モータとP-53B型駆動ユニット）によって $\lambda_2$ へ波長を送り同様の測定を行なう。こうして順次 $\lambda_3, \lambda_4, \dots$ での測定を行なうわけであるが以上の動作はすべてミニコンピュータによる制御でオンラインで行っている。その際、走査波長域およびその領域内のステップ数の指定はテレタイプ上からの操作によって行なう。全測定が終了した後、ミニコンピュータはXYレコーダ上に時間分解スペクトルを出力する。

図2.3.8にコンピュータ内のメモリマップを示す。プログラムは制御ルーチンとデータエリアから成り立っており、制御ルーチンに約1k語を要し、データエリアとしては2400語を用意した。

ADDRESS	PAGE
0	IPL, OML
512	MAIN PROGRAM (1000)
1024	
1536	
2048	DATA AREA (2400)
2560	
3072	
3584	
4095	APT etc.

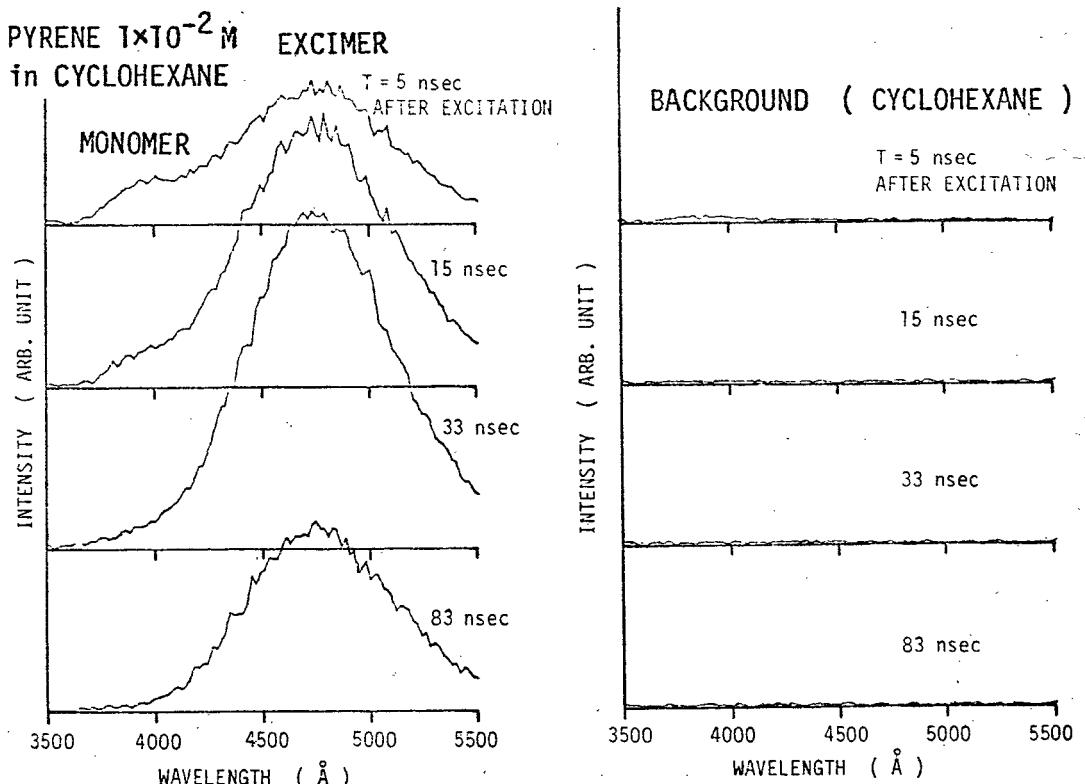
表2.6 チャネル数を限定した場合  
の測定繰り返し上限周波数

CHANNEL NUMBER	R.R. MEASUREMENT (max)
1	4.38 KHz
4	3.07
6	2.56
9	2
15	1.47
24	1
48	0.57

図2.3.8 時間分解スペクトル測定用  
プログラムのメモリマップ

したがって時間分解スペクトルの測定を行なう場合、チャネル数 48 の時、波長軸上のサンプル点は最大 50 までとれる。またチャネル数を 6 とした時、400 までのサンプル点の蓄積が可能となる。前述のように本システムの測定繰り返し周波数の制限は大部分ヒストグラム計算時間によって受けているため、チャネル数を限定すればそれだけ繰り返し周波数は高くとれることになる。HITAC-10 のサイクルタイム ( $1.4 \mu\text{sec}$ ) を考慮して、チャネル数を限定した場合の測定の最高繰り返し周波数を計算した結果が表 2.6 である。

試作したシステムを用いてピレンの時間分解けい光スペクトルの測定を行なった。試料は  $10^{-2} \text{ M}$  ピレン (シクロヘキサン溶液) および  $10^{-5} \text{ M}$  ピレン・ $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  ディエチルアミン混合 (メチルシクロヘキサン溶液) の 2 つを用意した。それぞれの試料の時間分解けい光スペクトルを図 2.3.9 および図 2.4.0 に示す。これらにはバックグラウンドを調べる目的で試料を溶媒に置き換えて同一条件で測定した結果も同時に示してある。図 2.3.9においてはモノマーけい光 ( $3900 \text{\AA}$ ) が励起後約 15 nsec で完全に消滅した後、エクサイマーケい光 ( $4800 \text{\AA}$ ) が時間とともに成長する過程が、また図 2.4.0においてはエクサイブレックスけい光 ( $4400 \text{\AA}$ ) が成長していく状態がよくあらわれている。なお、この測定におけるチャネル数は 4 とし繰り返し周波数は約  $2.8 \text{ kHz}$  としてクロノトロンを動作させた。測定に要した時間は、各波長当たり 20 万



3.3.9 ピレンの時間分解けい光スペクトル

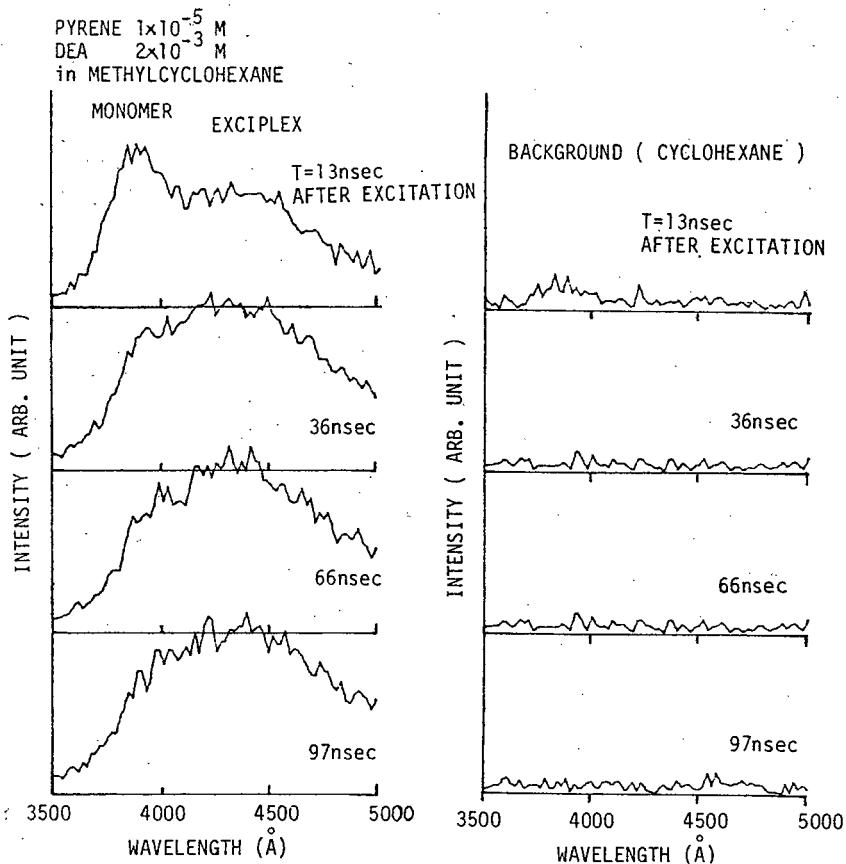


図 3.40 ピレン・ディエチルアミンの時間分解けい光スペクトル

回の積算を行なった図 2.3.9 の場合約 2 時間、80万回の積算を行なった図 2.4.0 の場合では約 6 時間であった。このことをみても、従来の单一光子遅延一致法による同様な測定では数日を要していたのに比べ格段の進歩であるといえる。

## 2. 5. 結 言

高速極微弱発光現象の高感度測定に供する 2 種類の多チャネル統計的サンプリング型光子計数測光装置の試作を行なった。

### 同時検出型測光装置について

- (1) 元来、単一パルスしか検出できなかつたクロノトロンに対し、複数個のパルスをも同時検出可能となるよう多チャネル化を図つたものである。
- (2) チャネル数は 20、チャネル幅(分解時間)は 6.2 nsec、測定時間域は 124 nsec である。  
したがって原理的には 1 発光現象当たり最大 20 個の光電子パルス同時検出が可能である。
- (3) 光電子パルス遅延素子としてショットキー TTL IC を使用した。したがってチャネルの増

設には制限がない。

- (4) コンピュータ（ミニコンピュータ）制御による測定の自動化が図られている。測定の際には内挿モード、拡張モードの選択により、測定時間域の操作が自在に行なえる。
- (5) 時間弁別回路の不感時間は 5 nsec である。これは前縁型としては最小のものである。一方、遅延回路の不感時間は 18 nsec であり、これによって同時検出光電子パルス数は最高 7 個に制限される。また測定の繰り返し周波数はミニコンピュータの演算時間によって最高 400 Hz に制限を受ける。したがって同一繰り返し周波数による測定では従来の装置に比べて測定所要時間は 1/7 に短縮される。
- (6) 硫酸キニーネおよびビレン・アニリンのけい光寿命の測定を行ない、本測光システムの動作を確認した。

#### 多チャネルバーニアクロノトロンについて

- (1) シングルチャネルバーニアクロノトロンを多チャネル化したものである。
- (2) 最大チャネル数は 48、最小チャネル幅は 2.5 nsec、測定時間域は 120 nsec であり、原理的には 1 発光現象当たり最大 48 個の光電子パルス同時検出が可能である。
- (3) ミニコンピュータ制御による時間分解スペクトルの自動測定が実行できる。
- (4) 遅延素子としては同軸ケーブルを使用しており、ケーブル長により、分解時間および測定時間域を自由に設定できる。
- (5) 装置の不感時間は 7.5 nsec である。したがって従来のものに比べ測定所要時間は 1/10 以下で済む。
- (6) ピレンおよびピレン・ディエチルアミンの時間分解けい光スペクトルの測定を行ない、本システムの動作を確認した。

#### 問題点と今後の目標

- (1) ショットキー IC (SN74S00N) を使用する限り、伝播遅延時間と不感時間の制限から同時検出装置の性能をこれ以上向上させることは困難であり、新たな能動遅延素子の出現が望まれる。
- (2) 多チャネルバーニアクロノトロンの分解時間と不感時間は、主に時間弁別回路とそれに類似するパルス回路によって制限を受けるため、この部分の性能改善が装置全体の性能向上を持たさず。
- (3) 両方式とも、計数能力を持つバッファメモリを採用することにより、さらに高い繰り返し動作で測定を遂行しうる。測定時間の短縮を図るため、ぜひともバッファメモリ部を改良する必要がある。
- (4) けい光励起用パルス放電管に関する研究も並行して進めてゆきたい。

### 第3章 高速パルス動作ホロカソードランプ の過渡発光特性の測定と解析

#### 3. 1. 緒 言

1955年にオーストラリアのA. Walsh<sup>59)</sup>によって提唱された原子吸光分光分析は金属元素の微量定量分析法としては精度が高く、しかも取り扱いが比較的簡単なため、わずかの間に急速に普及し、特に公害分析の方面では今や必要欠くべからざる存在となっている。この分析法の感度、精度はそれに用いる分析用光源によって大きく左右される。

一般には光源として被測定元素の共鳴線を発光するホロカソードランプが用いられているが、必ずしも発光強度が十分であるとはいえない、高精度微量分析に困難を来たすことが多い。吸収に関係のないスペクトル線が分析線に近接して存在する場合、モノクロメータによってこれを除去する必要があるが、狭いスリット幅でのモノクロメータの使用は検知器への入射光量を減じS/N比の低下を招く。一方、測定感度は分析線の形状によって大きく影響を受ける。したがって十分なS/N比を保ち、かつ高感度の測定を行なうためには高輝度で線幅の狭い共鳴線を発光し、しかも近接線が少ないうえにそれらの強度が小さいホロカソードランプが必要となる。しかし輝度と線幅とは互いに相反する要素を持つため、単にランプの直流放電電流を増加させて発光強度を増したとしても線幅が広がり、かえって測定感度を低下させるばかりかランプの寿命短縮を招くことにもなり好結果は期待できない。

比較的高い輝度の分析用光源としては、高輝度ホロカソードランプ<sup>60)</sup>や水冷式ホロカソードランプ<sup>61)</sup>があるが、いずれも特別な補助装置を必要とするので余り一般には普及していない。発光強度を増大させるもう一つの有効な手法として、市販のホロカソードランプを高速大電流パルスで繰り返し瞬間的に放電させる高速パルス駆動法<sup>62)</sup>がある。この方法は高輝度発光線が簡単に得られるうえ、消費電力もわずかである点が注目され、分析線プロファイルの過渡変化測定の報告<sup>63)</sup>が一部の元素についてすでになされている。しかしさらに一步進んでこの過渡発光特性を積極的に原子吸光分析へ取り入れ分析性能の向上を図るには、分析線プロファイルのみならず近接線スペクトルを含めたパルス駆動ホロカソードランプの詳細な時間的発光特性を把握しておく必要がある。このようを観点から著者は市販のホロカソードランプをパルス駆動し、その過渡発光線の時間分解スペクトルをアナログ方式サンプリング型時間分解測光装置によって詳しく測定するとともに、さらにファブリペロ干渉計と光子計数方式サンプリング型時間分解測光装置とを併用して分析線プロファイルの過渡変化の測定を行なった。

その結果、パルス放電開始後中期の時間領域において分析線は線幅の広がりが小さく、発光強度は直流点灯時の数十から数百倍に達すること、さらに、分析線に比べて近接線発光強度の著しく抑

制された時間領域が存在することが明らかとなった。したがって実際に原子吸光分光分析へ高速パルス駆動ホロカソードランプと時間分解測光の手法を導入した場合、S/N比の改善をはじめ分析性能の向上が実現できるものと思われる。

第3章から第5章にかけて記述した一連の研究は、高速パルス動作ホロカソードランプと原子吸光分光分析への応用に関するものである。このうち本章においては特にホロカソードランプのパルス発光特性について詳述する。また、第4章では主にS/N比改善の試み、さらに第5章では二波長分析への応用について述べる。

### 3. 2. 原子吸光分析

本論に入る前に原子吸光分光分析（以下、原子吸光分析と略す）について簡単に触れる。

今、金属塩溶液を霧状にしてフレームに導入すると金属元素は熱解離によって原子状になるが、そのほとんどは基底状態であり、極く一部が励起状態にある。原子吸光分析は基底状態による光量子吸収を測定するものである。すなわち図3.1に示すように、金属塩溶液を噴霧したフレームにその金属の発光線を出す光源からの光を通し、吸収されるエネルギーを測定する。

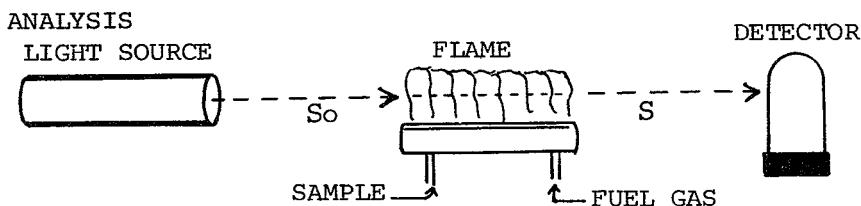


図3.1 原子吸光分析の原理

強度  $I_0$  の白色光が単原子蒸気を通過すると一部の光が吸収され、透過光強度  $I(\nu)$  は図3.2(A)のような振動数分布を示す。 $\nu_0$  は分布波形の中心振動数であり、相当する波長を中心波長あるいは

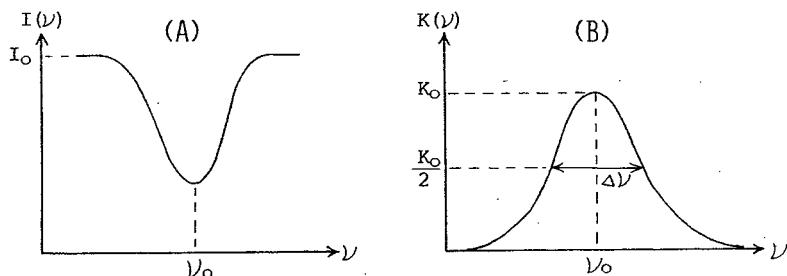


図3.2 吸光線(A)と吸光係数(B)

は主波長と呼ぶ。この場合に原子蒸気は振動数  $\nu_0$  で吸光線を持つというが、ここで吸光層の厚さ  $\chi$  の原子蒸気の吸光係数  $K(\nu)$  を次式のように定義する。

$$I(\nu) = I_0 e^{-K(\nu)\chi} \quad (3.1)$$

吸光線の形状は電子遷移の種類によって決まるほか、温度、圧力などによってかわる。図 3.2(B) に示すような吸光係数のピーク値  $K_0$  を極大吸光係数と呼ぶ。フレーム中での吸光線の半値幅  $\Delta\nu$  は波長に換算して数十  $m\text{\AA}$  程度である。吸光係数と原子濃度との間には (3.2) 式の関係がある。

$$K(\nu)d\nu = \frac{\pi e^2}{mc^2} \cdot N f \quad (3.2)$$

ただし、 $e$  は電子の電荷、 $m$  は電子の質量、 $c$  は光速、 $N$  は単位体積中の吸光に関与する原子数、 $f$  は振動子強度である。(3.2) 式の左辺は積分吸光係数と呼ばれ、これを求める定量分析ができる。しかし、そのためには分散系の波長分解を少なくとも  $m\text{\AA}$  の桁で分散できなければならず非常に困難であるため、通常は極大吸光係数を求めて定量を行なう。吸光線幅の広がりにドブラー広がりのみが関与していると仮定すれば、極大吸光係数と原子濃度との関係は (3.3) 式であらわされる。

$$K_0 = \frac{2}{\Delta\nu} \sqrt{\frac{1 \ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\pi e^2}{mc^2} \cdot N f \quad (3.3)$$

分析条件が一定であれば試料中の分析元素の濃度と原子濃度は比例するので、 $K_0$  がわかれば濃度を決定することができる。 $K_0$  は、中心波長が吸光線と一致し、かつ吸光線幅よりも十分狭い輝線スペクトルを用いて測定することができる。ホロカソードランプ(以下 HCL と略す)はそのような被測定元素特有の波長の、鋭い発光線を放射する光源であり、通常図 3.3 のような形状をしている。陰極の内面は被測定元素

そのもので作るか、あるいはその元素を含有する合金で作られており、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、また内部ガス圧も小さいため、吸光線に比べてドブラー広がり、ローレンツ広が

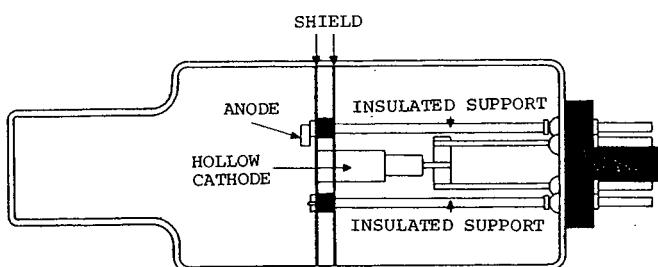


図 3.3 ホロカソードランプの構造

りとも小さい。

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共鳴線の中でも特に吸光感度が高く（振動子強度が大きく）、かつその付近には吸収に関係のないスペクトル線（近接線）が存在していないものが選ばれる。

原子吸光分光光度計では、フレーム透過光の強度を全波長について積分した積分吸光量を測定しているため、分析線幅が広がったり、あるいは近接線が混入した場合、検量線の勾配は小さくなる。なお、以後、分析性能評価のために測定感度という用語を用いるが、これは検量線の勾配に相当するものであることを明記しておく。

測定感度はまた、吸光線の中心波長の不一致によっても影響を受ける。この中心波長の不一致は主にローレンツ効果にもとづく吸光線中心波長の長波長側への移動が原因している<sup>64)</sup>。線幅の広がりと中心波長の不一致が測定感度におよぼす影響についての実験的な考察は第4章において行なっているが、ここでははじめに理論的な考察を加える。

吸光係数  $K(\nu)$  の形状は、本来はガウス波形とローレンツ波形の重畠したVoigt波形を示すが、取り扱いを簡単にするため、図3.4に示すように中心周波数  $\nu_0$ 、半値幅  $\Delta\nu$  の三角波形と仮定する。一方、分析線は自己吸収によって尖端が平坦になることが多いため、強度  $I_0$ 、幅  $a\Delta\nu$  ( $a < 1$ ) の矩形と仮定した。また両者の中心波長の不一致をあらわすパラメータとして分割比  $p$  ( $0 \leq p \leq 1$ ) を導入する。この時、フレームの吸光係数  $K(\nu)$ 、分析線強度波形  $I(\nu)$ 、フレームへの入射光量  $S_0$ 、フレーム透過後の光量  $S$  はそれぞれ(3.4)～(3.7)式であらわされる。

$$K(\nu) = \begin{cases} K_0 \left(1 - \frac{\nu}{\Delta\nu}\right) & : |\nu| \leq \Delta\nu \\ 0 & : |\nu| > \Delta\nu \end{cases} \quad (3.4)$$

$$I(\nu) = \begin{cases} I_0 & : (p-1)a\Delta\nu \leq \nu \leq pa\Delta\nu \\ 0 & : \nu > pa\Delta\nu, \nu < (p-1)a\Delta\nu \end{cases} \quad (3.5)$$

$$S_0 = I_0 a \Delta\nu \quad (3.6)$$

$$S = \int I(\nu) e^{-K(\nu)} d\nu \quad (3.7)$$

ただし、計算の都合上、フレームの吸光層の厚さは 1 とした。したがってフレームの吸光度 A は (3.8) 式となる。

$$A = \log \frac{S_0}{S} = 0.4343 [K_0 - \ln \left( \frac{e^{paK_0} + e^{(1-p)aK_0 - 2}}{aK_0} \right)] \quad (3.8)$$

ここで p を変数とした場合、吸光度が最大となるのは  $p = 0.5$  の時である。このことは、吸光線と分析線の中心波長のずれが大きくなるにしたがって測定感度が低下することを意味する。次に、 $p = 0.5$  を (3.8) 式に代入し、 $(a\Delta\nu K_0 / 2)$  に関してテーラー展開を行なうと (3.9) 式を得る。

$$A = 0.3434 \left[ K_0 - \ln \left( 1 + \frac{2(\frac{a\Delta\nu K_0}{2})}{2!} + \frac{2(\frac{a\Delta\nu K_0}{2})^2}{3!} + \dots \right) \right] \quad (3.9)$$

この式から分析線幅  $a\Delta\nu$  が零の時、吸光度と極大吸光係数  $K_0$  が比例し、検量線は良好な直線性を示すことがわかる。しかし分析線幅がある値を持つ時は、 $K_0$  が大きくなるに従って、検量線は非直線化し、湾曲することも同時に (3.9) 式は示している。このように分析線幅が広がり、かつ吸光線中心波長とのずれが大きいほど湾曲の度合が大きくなるという結果が得られた。

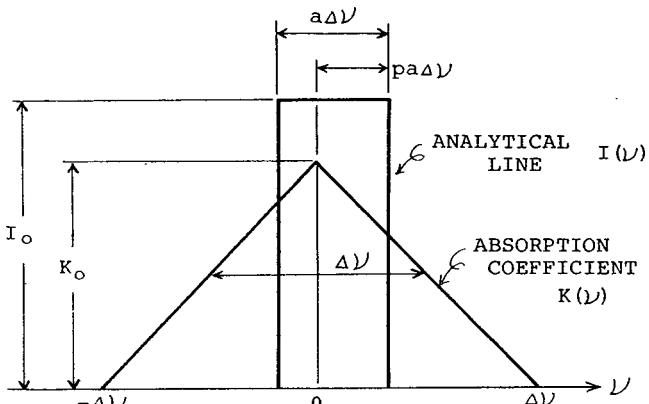


図 3.4 吸光線と分析線

### 3.3. ホロカソードランプ駆動回路

HCL パルス駆動法は、繰り返し周波数 1 kHz、幅 20 μsec、尖頭値数百 mA のパルス電流によって HCL を瞬間に放電させる方式である。図 3.5 にランプ駆動回路を示す。

ここではパルス放電用スイッチング素子としてビーム出力管 6 DQ 5 を使用している。パルス放電はランプのアノード・カソード間に放電開始電圧以上の高いパルス電圧を加えて行なうことができるが、放電の過渡特性、発光のジター、および安定性を考慮して、あらかじめ 2 mA 程度のバイアス電流で放電させておき、それにパルス電流を重畠させる方式を採用した。バイアス電流は、

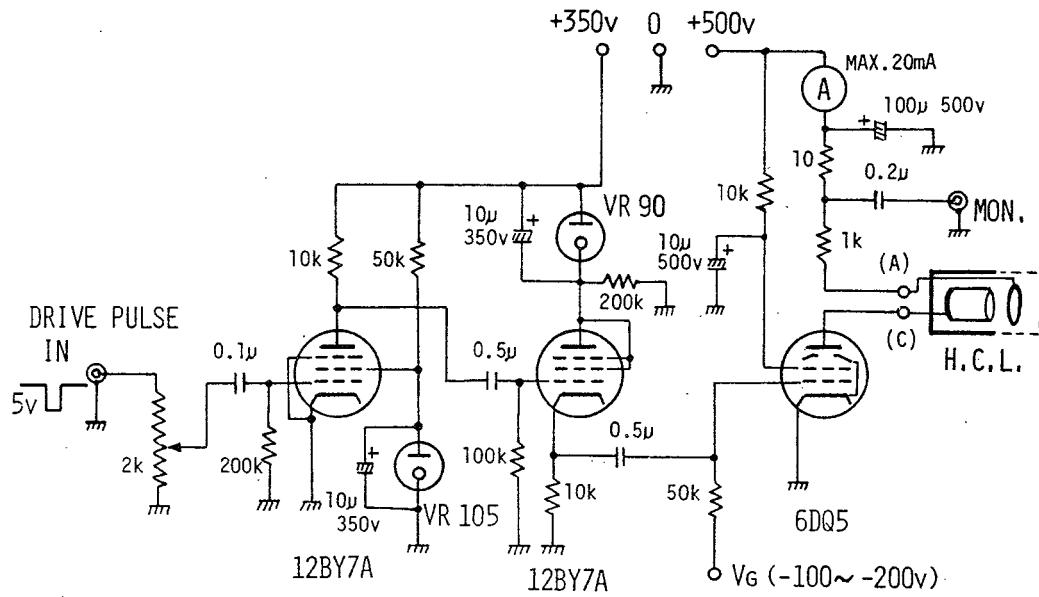


図3.5 ホロカソードランプ駆動回路

6 DQ 5 のグリッドバイアス電圧  $V_G$  を制御することにより最大 20 mA まで連続的に変化させることができる。したがって、パルス電圧を加えなければ通常の直流点灯用電源となる。放電中のランプの平均電流はランプと直列に接続された電流計で読み取れるようになっている。一方パルス電流の尖頭値は入力可変減衰器 ( $2 \text{ k}\Omega$  可変抵抗) によって最大 200 mA まで任意に設定できる。パルス電流値は HCL のアノードに直列に接続された  $10\Omega$  の固定抵抗の両端の電圧波形をオシロスコープ上に表示して、その振幅から計算した。

HCL 駆動パルス電流の最大値、幅、および繰り返し周波数は次の条件を考慮して決定した。通常の HCL の最大定格直流電流値および実用電流値はそれぞれ 20 mA および 10 mA である。そこでまず最初に、最大パルス電流は最大定格直流値の 10 倍、すなわち 200 mA と定めた。またランプに 200 mA のステップ電流を加えた時の分析線発光強度波形の立ち上り時間が 5 ~ 15 μsec であることから、パルス幅を 20 μsec とした。最後に幅 20 μsec、尖頭値 200 mA の繰り返しパルス電流に 2 mA のバイアス電流を重畠させた時の平均電流が実用電流値 (10 mA) 以下になるよう、繰り返し周波数は 1 kHz とした。この条件のもとでは平均電流は高々 6 mA となる。したがって、ランプの寿命が積算消費電力のみに関係すると考えるならば大電流パルス駆動を行なってもランプの寿命を損なうことにはならないと思われるが、十分な結論はまだ得られていない。

### 3.4. 測定系

HCLは繰り返し周波数1 kHzでパルス放電されるので、その過渡的発光特性の測定にはS/N比の優れたサンプリング測光の手法を用いることができる。パルス駆動されたHCLのパルス発光強度波形ならびにスペクトルの時間変化の測定にはアナログスイッチを用いたアナログ方式のサンプリング型時間分解測光装置を、またファブリペロ干渉計による分析線プロファイルの測定では検知器への入射光量が激減するため、光子計数方式のサンプリング型時間分解測光装置を用いた。

#### 3.4.1. 測光光学系

モノクロメータとしては1200本/mmの回折格子を持つ逆線分散 $16.6 \text{ \AA/mm}$ の島津MAF-1型ならびに1440本/mmの回折格子を持つ逆線分散 $20 \text{ \AA/mm}$ の日立139型を用いた。前者はHCLの発光スペクトル測定用としてアナログ方式の測光装置と結合して $0.25 \text{ \AA}$ のスペクトルスリット幅で用い、また後者はファブリペロ干渉計の前置分散用モノクロメータとして使用している。図3.6に光子計数方式の測光装置と組み合わせたファブリペロ干渉計の光学系ブロック図を、また図3.7にはファブリペロ干渉計の光学系配置の写真を示す。

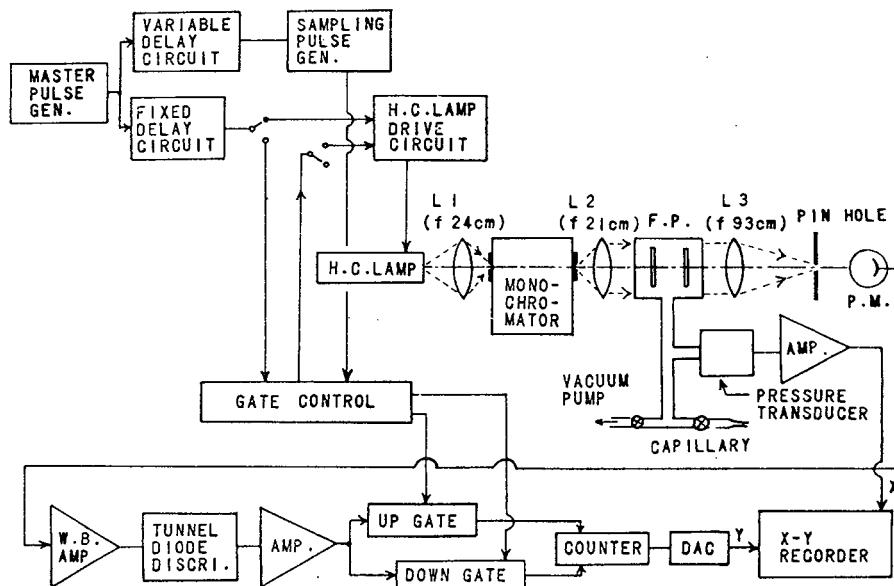


図3.6 ファブリペロ干渉計と結合した光子計数方式  
時間分解分光測光装置の構成

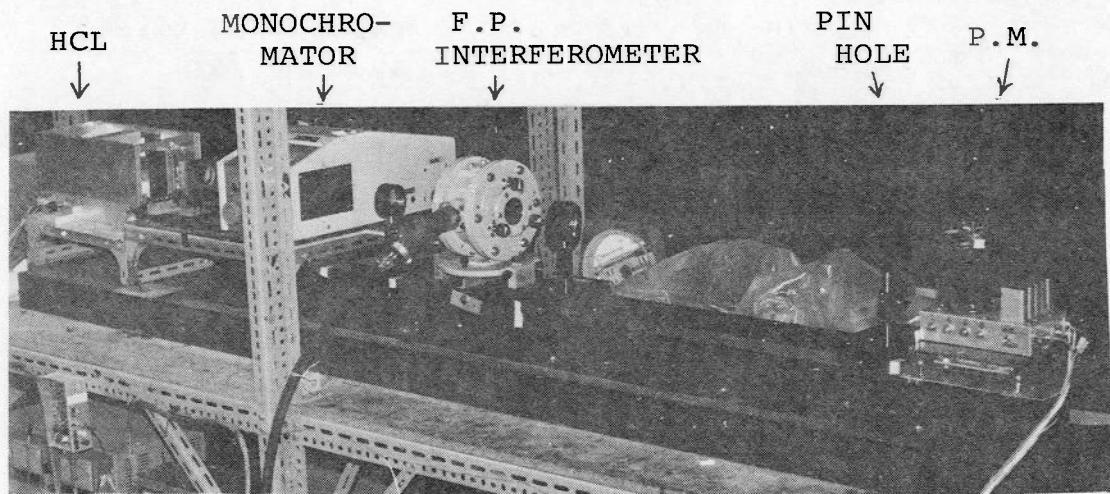


図 3.7 ファブリペロ干渉計光学系

ファブリペロ干渉計は、エタロン有効径 40 mm、面間隔 9 mm、気圧走査方式、の日本光学 FIP - 100 型である。干渉計内の気圧はロータリーポンプ（日立 4VP-C<sub>3</sub> 型）でほぼ 0.1 Torr まで排気した後、リークバルブによって大気圧まで約 15 分間で復圧させているが、この気圧を圧力変換器（共和電業 PG - 2 KU 型）によって電圧に変換し、波長走査信号として XY レコードの X 軸へ入力している。図 3.8 に圧力・電圧変換回路を示す。なお、光学系全体は 300 mm × 900 mm、長さ 3 m のみぞ型鋼材の上に固定した重さ約 200 kg の光学ベンチに配列し、外部の振動による悪影響から回避している。

### 3.4.2. 波長分解能

ファブリペロ干渉計による高波長分解測光装置の波長分解能はフィネス  $F$  を用いて評価することができる。<sup>(65)</sup>  $F$  はファブリペロ干渉計の自由スペクトル域  $\Delta \lambda$  と最小分解半値波長幅  $\delta \lambda$  とを用いて (3.10) 式で定義される量である。

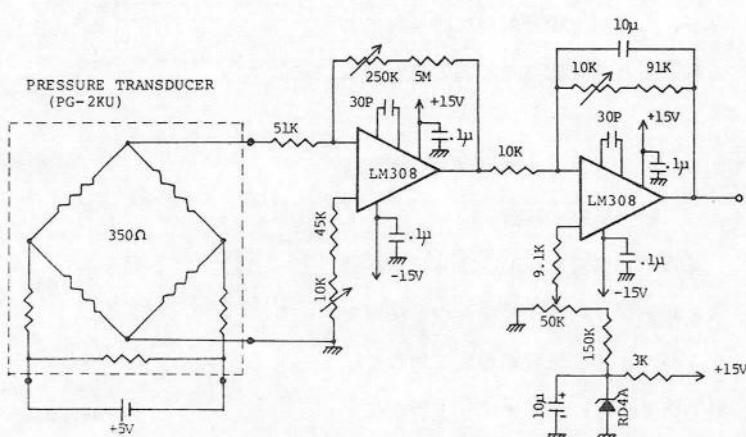


図 3.8 圧力・電圧変換回路

$$F = \Delta \lambda / \delta \lambda$$

( 3.10 )

このうち  $\Delta \lambda$  はエタロンの面間隔  $t_E$  と入射波長  $\lambda$  によって ( 3.11 ) 式の関係のもとに一意的に決定される。

$$\Delta \lambda = \lambda^2 / 2 t_E$$

( 3.11 )

したがって測定システムとしては  $F$  が大きいほど高波長分解であるといえる。実際の測光において  $F$  は、鏡面の反射率、鏡面の平行平面度、出口ピンホール径によって制限を受ける。このうち測定者が操作できる量は平行度とピンホール径の 2 つであるが、特に前者の調整の良否は分解能に多大の影響を与えるので細心の注意を要する。またピンホール径の大小は光束利用率に関わるので、S/N 比を考慮した上で決定しなければならない。この FIP-100 型ファブリペロ干涉計の He-Ne レーザー光波長 ( 6328 Å ) に対する自由スペクトル域は 220 mÅ ( 0.56 cm<sup>-1</sup> ) であり、出口ピンホール直径を 3 mm にした場合のフィネスは 1.1 となるが、干涉計の開口直径を 10 mm 程度にしづることによりまたピンホール径を 2 mm にまで縮小することにより、フィネスをこれよりもさらに大きくすることができる。上記方策を実施した時に起る検知器への入射光量減少の問題は、光子計数方式を

採用することにより解決される。

図 3.9 は He-Ne レーザー光に対する干渉波形であるが、この波形からフィネスは 1.5 であることがわかる。なお、これ以上の分解能は面反射による制限から達成困難であると思われる。

### 3.4.3. アナログ方式サンプリング型時間分解測光装置

光電子増倍管 ( PM ) からの信号電流のサンプリングには種々の方法があり、特にナノ秒領域の現象に対しては第 1 章で詳述したダイノード制御法が有効である。しかしパルス駆動 HCL に関しては、発光持続時間が 20 μsec

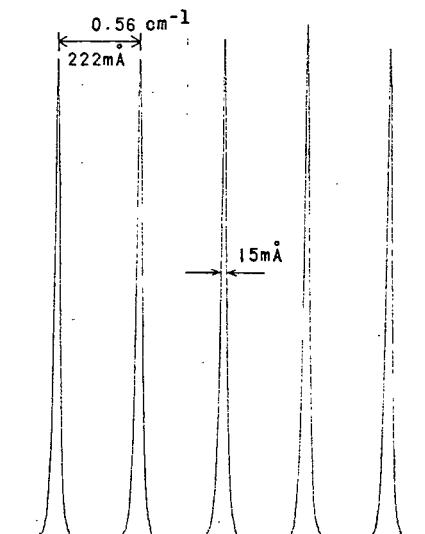


図 3.9 He-Ne レーザー光に対する干渉波形

と比較的長く、また立ち上り時間もそれほど急峻でないので分解時間は  $1 \mu\text{sec}$  程度でよいこと、および回路をなるべく簡単にすることなどを考慮して、ここでは市販のMOSアナログスイッチ（アナログデバイス AD7510J 型）をサンプリング素子として用いた 2 チャネルのダブルボック

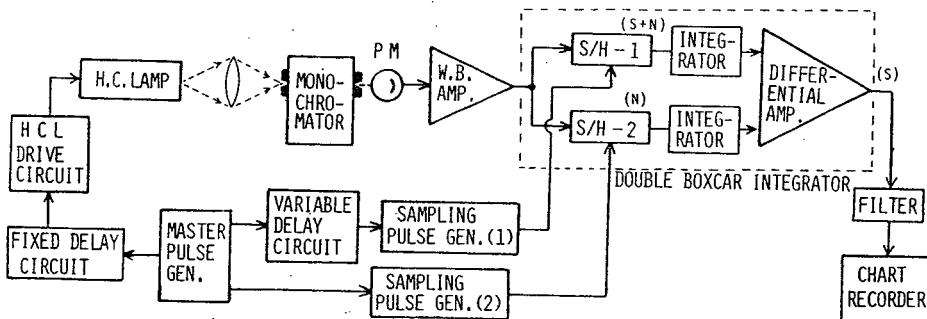


図 3.10 アナログ方式サンプリング型時間分解測光装置

クスカ一積分器を試作した。図 3.10 が測光系全体のブロック図であり、また図 3.11 は測光系各部のタイミング図である。さて、電気系の主要部分は基本的にタイミング制御回路とボックスカ一積分器であるが、このうちタイミング制御回路は第 1 章で述べたものをそのまま使用した。一方、光电流信号処理部は図 3.12 に示すボックスカ一積分器を使用した。ボックスカ一積分器の前置増幅器としては、帯域 20 MHz の高速演算増幅器（テレディン 1322 型）を利得 20 倍で使用している。

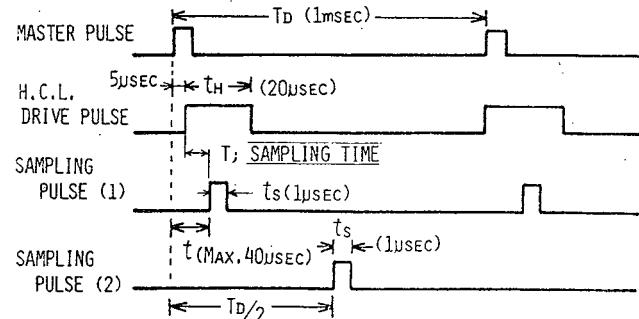


図 3.11 時間分解測光装置のタイミング図

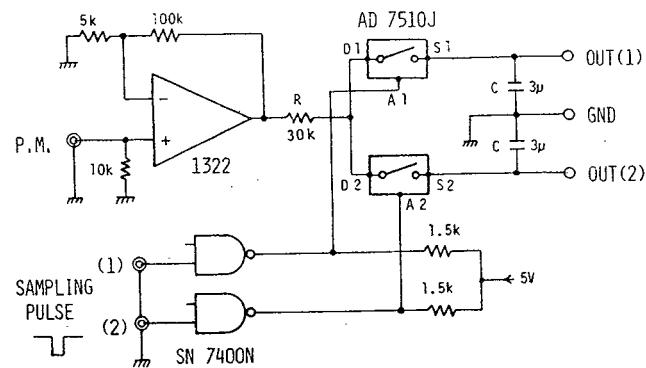


図 3.12 ダブルボックスカ一積分器

本装置のポックスカーチ分器はドリフト補償型のダブルポックスカーチ分器として構成されているが、この方式は光電子増倍管の暗電流やショット雑音電流とともに雜音成分ならびに増幅器ドリフト成分などを除去し、高いS/N比が得られるところに特長がある。したがって前置増幅器のオフセット調整なども簡略化できる。この目的のためアナログスイッチは、HCL発光の1周期中2回動作する。まずHCLの発光と同期してサンプルホールド回路[1](S/H-1)のアナログスイッチが $t_s$ 時間( $1\mu\text{sec}$ )だけ閉じ、雜音成分を含む過渡信号光電流をサンプルし、次の同期までホールドする。さらにランプ放電休止中の時刻 $T_D/2$ ( $500\mu\text{sec}$ )にS/H-2が同様に $t_s$ 時間だけ動作して雜音成分をサンプルし、次の周期までホールドする。これらのサンプルホールド回路出力信号はCR積分回路通過後、次段の差動増幅器(東亜電波PM-18型)に加えられ信号成分のみが出力される。さらにこの出力信号は後続のフィルタで平均化され、レコーダのY軸に入力される。

HCLのパルス発光強度波形は、XYレコーダのX軸へサンプリングパルス(1)の遅延時間 $t$ に比例した電圧信号を加えることによって記録される。一方、遅延時間を特定の時刻に固定し、モノクロメータの波長走査をレコーダのX軸走査と同期させれば時間分解スペクトルがチャート紙上に記録できる。なお、以下特にこだわりのない限り、サンプリング時刻Tはランプ駆動パルス前縁に対するサンプリングパルス発生時刻を指すものであることを明記しておく。

### 3.4.4 光子計数方式サンプリング型時間分解測光装置

ファブリペロ干渉計による輝線プロファイルの時間変化の測定においては信号光量が極めて少くなり、アナログ的な測定が困難となる。そこで本実験では光子計数を基本としたサンプリング型時間分解測光装置を試作して使用した。装置自体は、信号の検出処理がデジタル的になされる点を除いては原理的に前記のアナログ方式と異なるところはない。第2章で触れた分類法に従えば、シングルチャネル・デジタルサンプリング方式であるといえる。

#### (A) 装置の概要

装置構成のブロック図はすでに図3.6に示した。光電子増倍管からの出力信号パルス列は前置増幅器で増幅後、前縁型波高弁別器に導かれる。ここで暗雑音パルスが除去されると同時に光電子パルスが幅 $8\text{nsec}$ の矩形パルスに波形整形される。整形されたパルス列は加減算計数回路で計数されるが、加算、減算の切り換えはこの計数回路自体がデジタルダブルポックスカーチ分器として動作するように行なわれる。すなわち、HCLの点灯中、幅 $2\mu\text{sec}$ のサンプリングゲートパルスによって加算ゲート(UPゲート)を開き、まず[光電子パルス+雑音パルス]を計数する。次にランプの点灯休止中に同じく幅 $2\mu\text{sec}$ のゲートパルスによって減

算ゲート (DOWNゲート) を開き、雑音パルスを加算計数値から減算計数する。この差計数值は直ちにD/A変換され、さらに能動フィルタを介してレコーダに入力される。このような加減算ゲート方式により、背景光やあるいは弁別器で除去しきれずに残留した暗雑音パルスなどの雑音成分が効果的に除去されるので、特殊な光子計数用の光電子増倍管の使用や光電子増倍管の冷却は必ずしも必要としない。

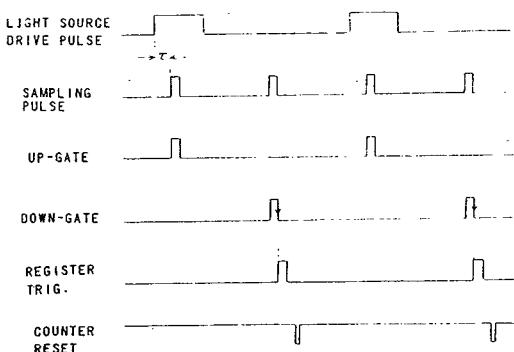
一般に光子計数装置では入射光量がある程度増大すると光電子パイルアップ効果によって測定値に誤差を生じるので、本実験では光量に応じてスイッチで前述のアナログ方式ポックスカ一積分器に隨時切り換えられるようにしてある。この場合、光電子増倍管 (1P28) はそのままで、信号処理系のみが切り換えられる。また定常光を測定する場合、光束チャップと同期して加減算ゲートを開閉すればSSPC方式<sup>66)</sup> (同期单一光電子計数方式) による測光が実現できることも本装置の特長の一つである。

#### (B) 装置の詳細

波高弁別回路は基本的には第2章で述べたものと同じであるが、測定対象がマイクロ秒のオーダーであり、それほど高速性は要求されないため、トンネルダイオード単安定出力パルス幅を8nsecとした。また前置増幅器には帯域40MHz、利得100倍のビデオ増幅器(テキサスSN7510L型)を使用している。なおこの弁別器の不感時間は20nsecである。波高弁別された信号パルスは図3.1.3に示されたタイミングにしたがい、可逆カウンタ(テキサスSN74193)によって加減算計数される。この計数部本体の構成および回路の詳細はそれぞれ図3.1.4、図3.1.5として示されている。これらの図からもわかるように本装置ではSW.1、SW.2の切り換えによって加算

計数方式、加減算計数方式(以上パルス発光に対して)あるいは直流光測光モードなどを選択できるようになっている。

さて、本測光装置においては計数可能な光電子パルス列の最小時間間隔は波高弁別器の不感時間に等しく20nsecである。試作装置では加減算ゲート幅を2μsecとしているため、1現象当りの最大計数値は2μsec



3.1.3 光子計数装置のゲートタイミング図

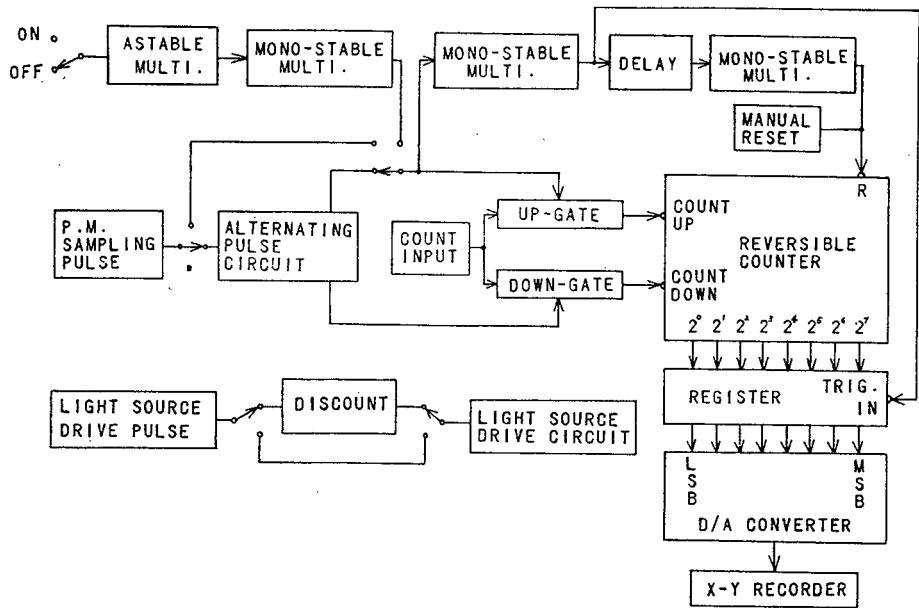


図 3.1.4 光子計数装置ゲート部のブロック図

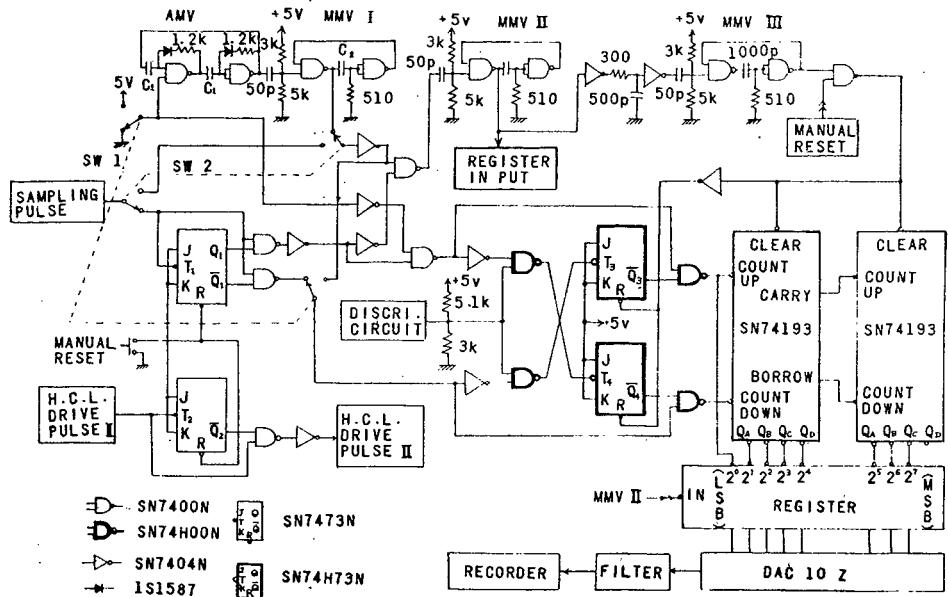


図 3.1.5 光子計数装置ゲート部の詳細

$\sqrt{20 \text{ nsec}} (= 100)$  となり、カウンタとしては 7 ビットあればよいが、ここでは余裕を持たせて 8 ビット (256) を用いた。ゲート幅を  $4 \mu\text{sec}$  よりも大きくする場合は、それに応じてビット数を増やせばよい。カウンタの計数値は 1 サイクル終了毎にレジスタに格納されるが、このようにして格納された計数値は直ちに 10 ビットの D/A 変換器 (アナログデバイス DAC 10Z 型) によってアナログ量に変換され、さらに時定数 4 秒のフィルタによる平滑化処理を受けた後、最終的にレコーダに導かれる。

### (C) 装置の性能

図 3.1.6 に本装置の入射光量に対する直線性を示す。これは検知器への入射光量が光源と検知器との間の距離の自乗に反比例することを利用して測定した結果である。光源としては小型タンクステン電球を用い、装置は加算ゲートによる動作をさせた。入射光量が大きくなると直線性からのずれが大きくなるが、これはパイルアップ効果が顕著になってくるためである。

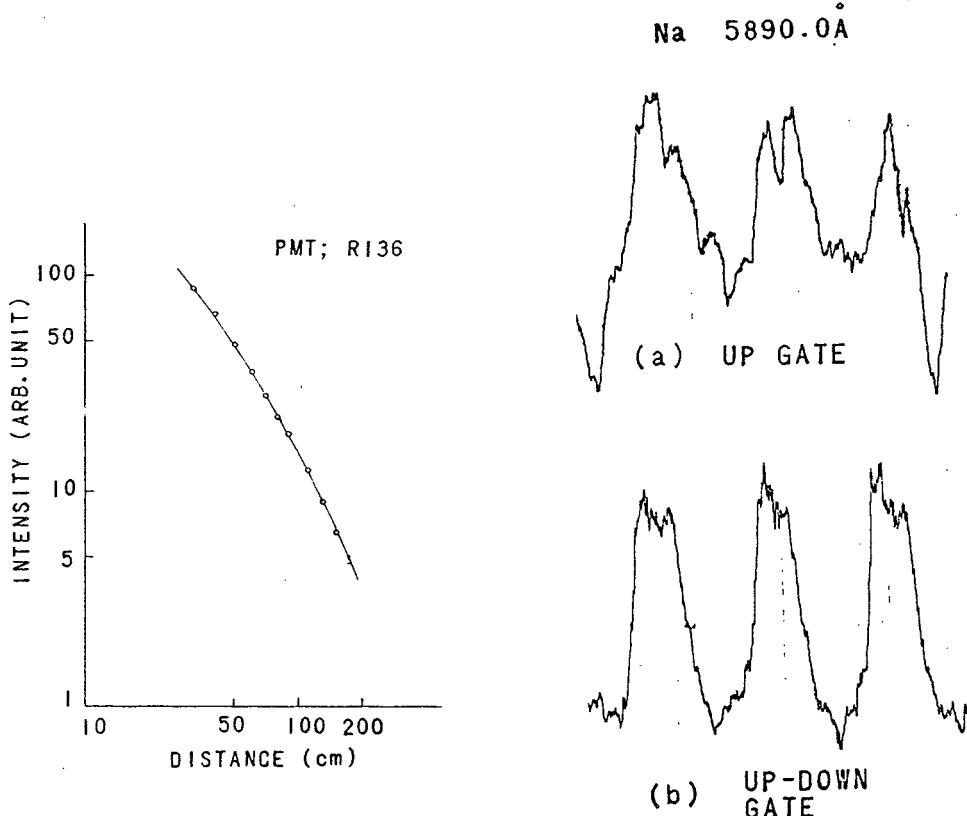


図 3.1.6 光子計数装置の直線性

図 3.1.7 加減算方式による雑音の除去

加減算計数方式による雑音除去を評価するために、パルス駆動されたNa HCL の 5890.0 Å 発光線プロフィルの測定を微弱な背景光が存在する状態のもとで行なった。図 3.1.7 がその結果であるが、この測定結果から、加減算計数方式が単なる加算計数方式に比べて S/N 比の点で極めて有利となることが実証された。

### 3.5. ホロカソードランプの過渡発光分光特性

HCL の分析線発光強度を  $I$  、ランプ放電電流を  $i$  とすれば両者の関係は次式で近似される<sup>67)</sup>。

$$I = A ( i^n + C ) \quad (3.1.2)$$

ただし、A および C は正の定数、n は整数である。通常 n は 2 以上の値をとるが、ホロカソード組成元素やカソード形状で決まる臨界電流値以上では自己吸収のため n はこれより小さくなる。HCL の大電流パルス駆動においては、実用電流値の 10 倍以上の電流で瞬間に放電させるので大幅な輝度増大が期待される反面、線幅の広がりが懸念される。また近接線増大の程度も問題となる。この点を明確にするため、パルス駆動 HCL の発光スペクトルおよび分析線プロフィル過渡特性の詳細な測定を行なった。

#### 3.5.1. パルス発光強度波形

測定に用いたランプの種類と動作条件ならびに測定結果の一部をまとめて表 3.1.1c 示す。ランプはいずれも日立 HLA - 3 型および HLA - 4 型 (Na(1)のみ) である。

表 3.1 ホロカソードランプの一覧とパルス発光強度特性

HCL	FILLER GAS	MAX DC CURRENT (mA)	MAX PULSE CURRENT (mA)	OBSERVED LINE (Å)	INTENSITY ENHANCE RATIO ((PULSE)/(DC 10mA))
Na(1)	Ar	15	100	Na 5890.0	20
Na(2) *	Ar	50	500		4
Al-Ca-Mg	Ne	20	150	Al 3961.5	50
				Ca 4226.7	30
				Mg 2852.1	10
Ba-Cu	Ne	20	150	Ba 5535.6	100
				Cu 3247.5	150
Fe-Ni-Cu	Ne	20	200	Fe 3719.9	200
				Fe 2483.3	140
				Ni 2320.0	55

\* Large capacity type

パルス電流値上限の決定方法は前述したが、ここに示した上限値はさらに安定性をも考慮したものであり、Na(1), Al - Ca - Mg, Ba - Cu の各 HCL に対しては最大定格電流値の10倍から 50 mA を減じた値をパルス電流の上限値とした。Na HCL(2)については、図 3.5 に示した回路では電流容量が不足するので専用の駆動回路を別に用い、バイアス電流を 10 mA として、繰り返し周波数 500 Hz, 幅 60 μsec, 最大値 500 mA のパルス電流を重畠させた。

パルス駆動 HCL の発光波形と放電電流波形の代表例として Na(1) と Ca についての測定結果をそれぞれ図 3.18 および図 3.19 に示す。

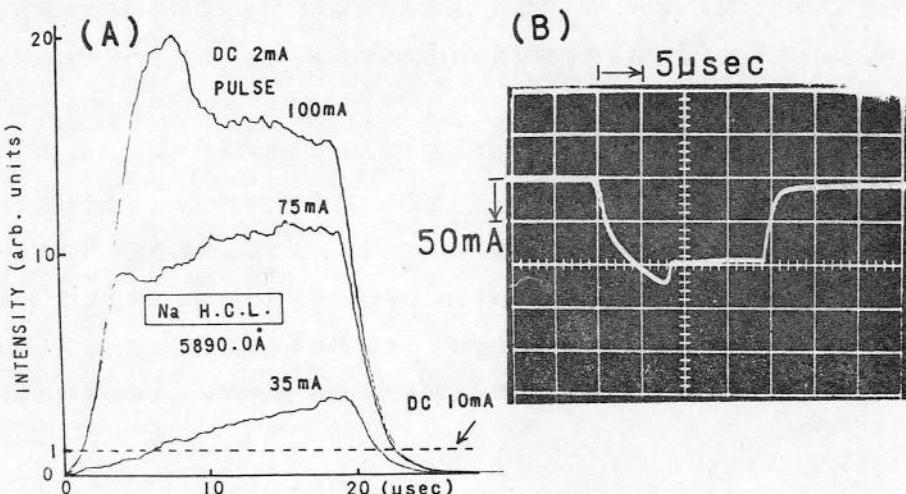


図 3.18 Na HCL のパルス発光強度波形(A)と放電電流波形(B)。(A)の点線レベルは 10 mA で同じランプを直流点灯した時の分析線発光強度をあらわす。

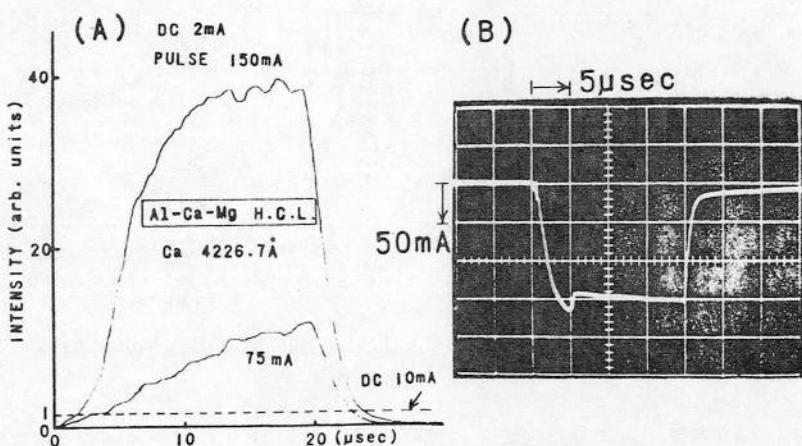


図 3.19 Al - Ca - Mg HCL の Ca 分析線発光強度波形(A)と放電電流波形(B)。(A)の点線は 10 mA で同じランプを直流点灯した時の Ca 分析線発光強度をあらわす。

両者とも(A)はパルス電流値を変えた時の発光強度波形であり、図中の縦軸強度目盛は同一のHCLを10mAの直流電流で点灯した時の分析線発光強度に対する比をあらわしている。また(B)は上限パルス電流値における放電電流波形であるが、ここでいうパルス電流値とは過渡電流波形の平坦部の波高値のことである。放電開始部にはいずれも管内の希ガス放電によるものと思われる電流ピークが生じている。パルス電流値を100mAとした場合、図から明らかなように、Na分析線は放電開始後7μsecで強度がピークに達し、その後10μsec付近から強度が減少する。これに対してCa分析線の強度は時間的に単調に増加する。他のHCLについても同様の測定を行なった結果、表3.1に示した上限電流で放電させた場合、Mg分析線の強度波形は台形状になり、Na HCL(2)およびBa分析線はNa(1)と同じ傾向を、またそれ以外の分析線はCaと同様の傾向を示すことがわかった。

このように、同一のランプであっても分析線相互間でパルス発光波形が異なっている。表3.1中の最右欄にそれぞれ、ランプの上限電流でパルス駆動した時の各分析線のピーク発光強度を10mA(実用電流)で直流点灯した時の発光強度との比で示した。ただし、大容量型のNa HCL(2)については直流放電電流30mAの時と比較した。この表からNa(2)とMgに関しては(3.12)式の係数nは1以下、他の分析線では1以上の値をとることがわかる。しかしいずれも2を越えることがないのは、臨界電流を越えて自己吸収の影響が大きくあらわれているためと思われる。

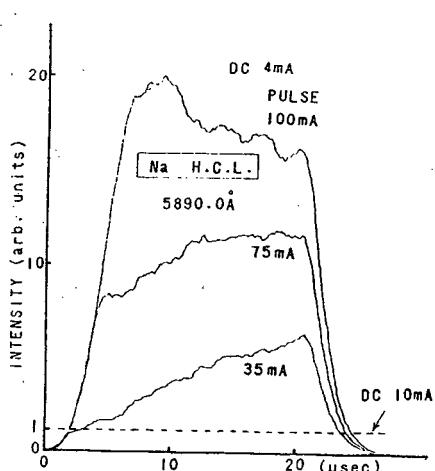


図3.20 Na HCL(1)のパルス発光強度波形。図3.18に対してバイアス電流が2倍になっている。

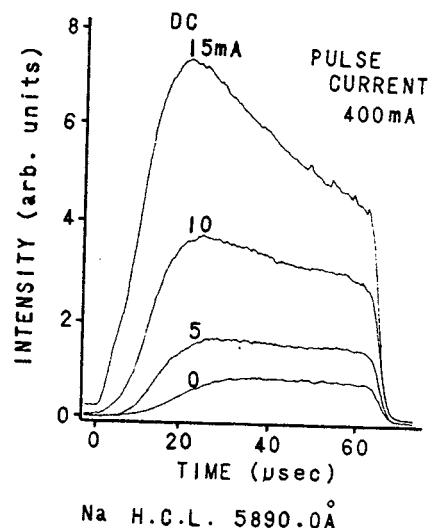


図3.21 Na HCL(2)のパルス発光強度波形のバイアス電流依存性

次に発光強度のバイアス電流にに対する依存性について測定した。図3.20はNa-HCL(1)に對して、先ほどの発光波形測定の際のバイアス電流(2mA)を2倍(4mA)に増加して測定した発光波形である。また図3.21にはNa-HCL(2)のバイアス電流を0から15mAまで4段階に変化させた場合の過渡発光波形が示されている。

以上の測定結果からわかるように、Na-HCL(1)ではバイアス電流によって強度ならびに波形はほとんど変化しないのに対し、Na(2)ではバイアス電流の変化に對して敏感に強度が反応している。通常の容量のHCLに対する同様な測定の結果、傾向はいずれもNa-HCL(1)と同じであることがわかった。したがってバイアス電流に対する発光強度の大きな依存特性は大容量型のNa-HCL(2)特有の性質であると思われる。それゆえ一般にはバイアス電流値に關しては数mA程度の範囲で適當な値を選んでもさしつかえない。

### 3.5.2. 安定時間

分析線強度がランプ点灯開始の時点より安定するまでの変位をドリフト、その時間を安定時間といふ。安定時間は陰極内面からの発生原子数(したがって電流密度)と陰極空間体積に關係する。中空陰極内径の小さなものほど発生原子数が多く、空間体積が小さいので、ドリフトは小さくまた安定時間は短くなる。一般には安定時間に數十分を要するが、低融点金属の場合はジュール熱によって発生する蒸気原子が重畠するので安定時間は高融点のものより長い。安定時間を少しでも短縮するため、市販の原子吸光分析装置では分析開始の1時間程度以前から数mAの電流でランプを予備放電させている。複光束方式を採用すれば、見かけ上ランプ発光強度は速やかに安定するが、実際には分析線プロフィルが時間的に変化しており、測定感度が安定するまでの時間はやはりランプの安定時間に等しくなる。

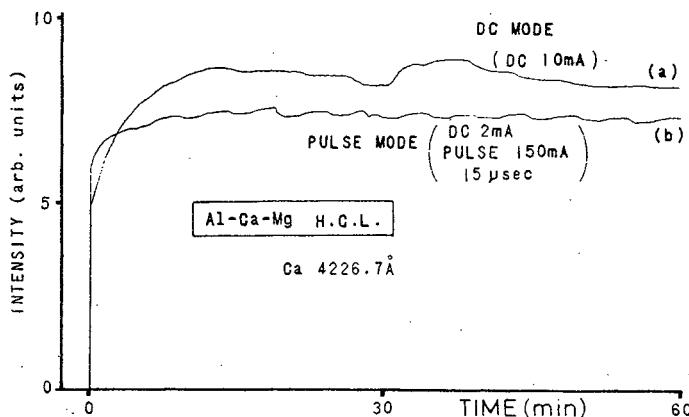


図3.22 直流点灯HCLとパルス駆動HCLの安定時間

パルス駆動HCLでは瞬間的な電流密度が高く、またジュール熱の発生も少ないので安定時間は短くなるものと推察される。そこで実際にAl-Ca-Mg HCLのCa分析線を対象に直流点灯時とパルス駆動時におけるドリフトの比較を行なった。図3.2.2が放電開始時からの両方式に対する発光強度の時間変化の記録であり、この図から安定時間に関して明らかにパルス方式が優れていることがわかる。

他のランプに対しても同様に測定した結果、パルス駆動方式ではいずれも10分程度で安定状態に達し、この点でも分析能率が大いに改善されることがわかった。

### 3.5.3. 時間分解スペクトル

パルス駆動HCLの各分析線のパルス発光波形間に差があるのと同様、同一元素の発光線であっても分析線とそれ以外のスペクトル線のパルス発光波形は異なる。したがって発光線相互の強度関係は瞬間に変化し、直流点灯時とは異なった様子を示す。その例としてここでは発光線のスペクトルが複雑なFe-Ni-Cu多元素HCLのFe分析線2483.3Å近傍とNi分析線2320.0Å近傍の時間分解スペクトルをそれぞれ図3.2.3および図3.2.4に示す。なお、図中の縦軸の強度目盛は直流電流10mAで点灯した時の分析線強度に対する比であらわしてある。

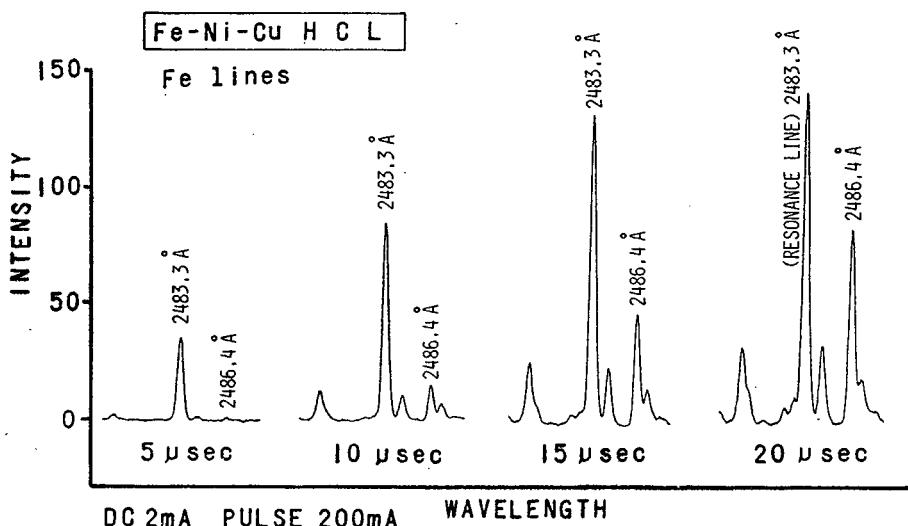


図3.2.3 Fe分析線2483.3Å付近の時間分解スペクトル

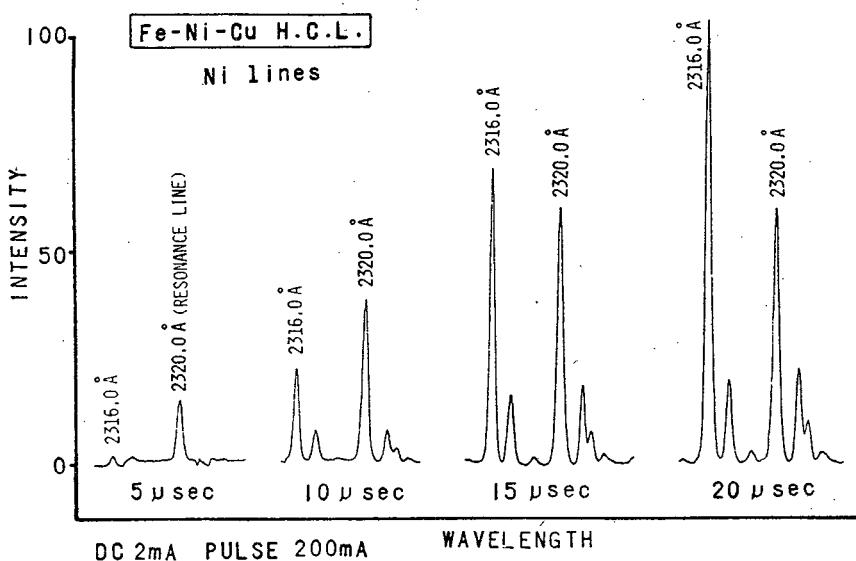


図 3.24 Ni 分析線 2320.0 Å 付近の時間分解スペクトル

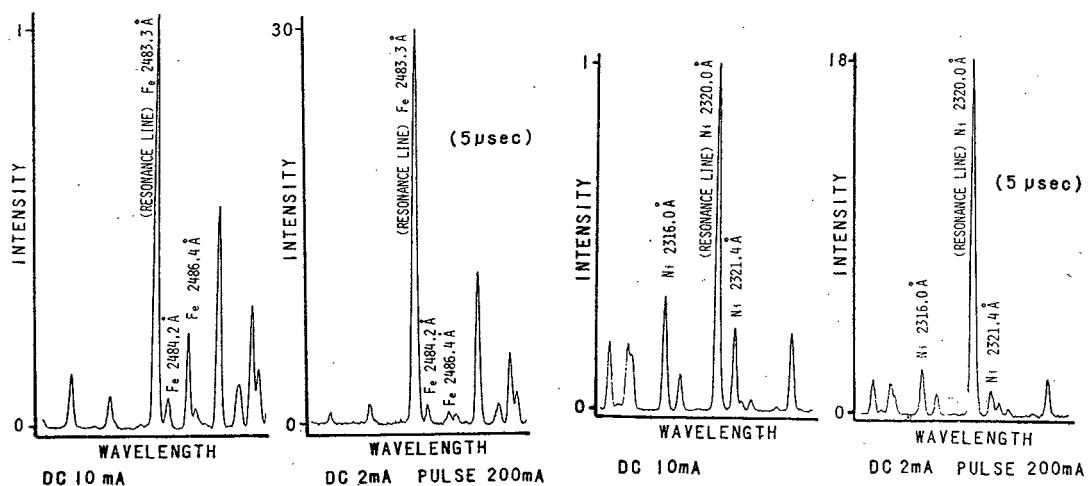


図 3.25 直流点灯時とパルス駆動（サンプリング時刻 5 μsec）時の Fe 分析線 2483.3 Å 付近の発光スペクトルの比較

図 3.26 直流点灯時とパルス駆動（サンプリング時刻 5 μsec）時の Ni 分析線 2320.0 Å 付近の発光スペクトルの比較

図 3.23 からは、Fe 分析線に比べ Fe 中性線 2484.2 Å と Fe イオン線 2486.4 Å の立ち上がり時間が大きく、放電開始後 5 μsec の時点では、まだこれらの近接線がほとんど成長していない

いことがわかる。また Niについても同様で、 $5 \mu\text{sec}$ の時点では Ni イオン線  $2316.0 \text{ Å}$ , Ni 原子線  $2321.4 \text{ Å}$  はほとんど増大していないことが時間分解スペクトル上からわかる。

次に直流点灯の場合のスペクトルとの比較を行なった。図 3.25 は直流電流  $10 \text{ mA}$  で点灯した場合とパルス放電開始後  $5 \mu\text{sec}$  の時点における Fe 分析線近傍の詳細なスペクトルを比較したものである。また図 3.26 は同じく Ni 分析線近傍のスペクトルの比較である。これらの図からもパルス駆動によって近接線が著しく抑制されていることがはっきりとわかる。したがって、原子吸光分析時に低分解状態でモノクロメータが使用できることになり、分析装置の簡素化がはかれるうえ、スペクトルスリット幅の拡大とともに光束利用率の増大によって S/N 比の向上が導かれるなど、HCL パルス駆動法によってもたらされる効果は極めて大きいといえる。

次に封入ガス発光線が分析線に近接して現われる場合について述べる。たとえば Fe 分析線  $3719.9 \text{ Å}$  に対して 2 本の Ne 発光線  $3713.3 \text{ Å}$ ,  $3727.3 \text{ Å}$  が近接している。Ne 発光線と Fe 分析線の発光強度の電流依存性をみた場合、前者は中空陰極空間の気体原子密度が常にほぼ一定であるので、発光強度が放電電流に関して比例関係にあるのに対し、後者は前述のように(3.12)式における係数  $n$  が 1 以上になる。直流電流  $10 \text{ mA}$  で点灯した時とパルス放電開始後  $20 \mu\text{sec}$  におけるスペクトルを図 3.27 に示すが、パルス駆動により Fe 発光強度が 200 倍に増大しているのに対し、Ne 発光強度は大きくなれておらず、相対的に抑制されていることがわかる。

このように封入ガス発光線が相対的に抑制されるので発光スペクトル間の干渉がなくなり、今まで干渉を避けるためにスペッタ効率の悪いガスを使用せざるを得なかつたいくつかのランプに対してその制限が取り除かれ、効率のよいガスを使用することができるようになる。

### 3.5.4. 分析線プロファイル

すでに触れたように、大電流パルス駆動によって分析線の発光強度を著しく増大させてもそ

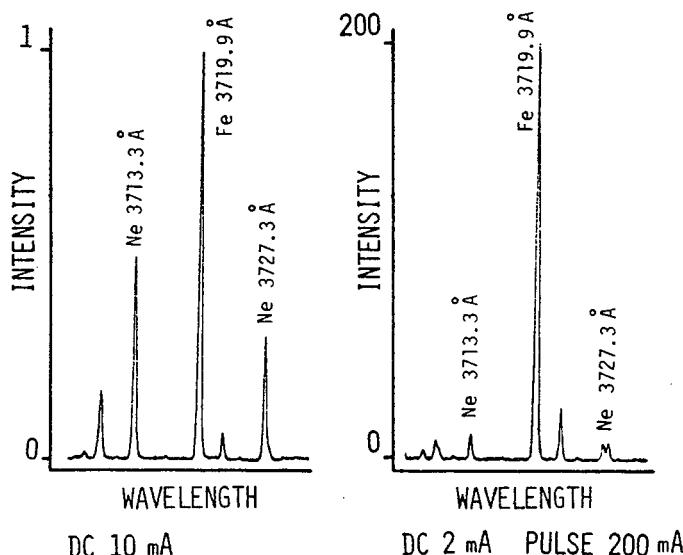


図 3.27 直流点灯時とパルス駆動(サンプリング時刻  $20 \mu\text{sec}$ )時の Fe 分析線  $3719.9 \text{ Å}$  付近の発光スペクトルの比較

のために線幅が広がったりピーク波長が移動したのでは必ずしも感度向上につながらない。原子吸光分析の性能は H C L の分析線プロフィルで決定されると言っても過言ではない。

そこでこの点を明らかにするため分析線プロフィルの時間変化を光子計数方式時間分解測光装置とファブリペロ干渉計によって詳細に測定した。干渉計の反射フィニスを考慮した場合、測定対象は比較的長波長のものが望ましい。そこで本実験では被測定分析線として、Na 5890.0 Å, Ba 5535.6 Å, Ca 4226.7 Åの3つを選出した。このうちNaとCaは特に自己吸収が生じやすいとされている元素の代表的なものである。まずははじめに図3.28にNa-HCl(1)の時間分解プロフィルム、およびその比較のために直流10mA点灯時のプロフィルを同時に示す。なお図中に示した線幅は記録波形から求めた測定値である。

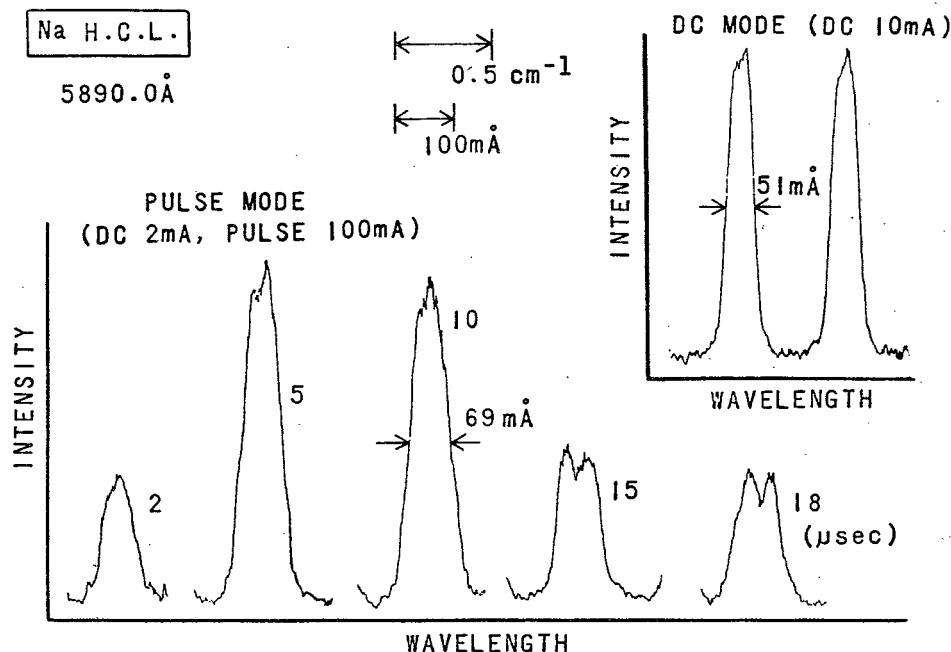


図3.28 Na-HCl(1)の時間分解分析線プロフィルと直流点灯時のプロフィル

線幅が最小となるのは放電開始後5.~10 μsecであるが、これは図3.18において強度がピークに達する時刻と一致している。過渡発光強度波形（図3.18）をみると時間の経過とともに強度が減少するが、この原因が自己吸収によるものであることは15 μsec以降顕著にあらわれる自己反転現象によって立証される。もう少し詳しくプロフィルを比較するために大容量型のNa-HCl(2)について様々な放電電流に対するプロフィルを測定した。最初に直流点灯時のプロフィルを図3.29に示す。

ここでは 10 mA と 20 mA のものに対しては縦軸スケールを 3 倍に拡大して記録してある。この図から電流増大とともに線幅が広がり自己反転が大きくなつてゆく過程がわかる。次にパルス駆動時における時間分解プロフィルを図 3.3.0 に示すが、ここではパルス電流を 500 mA とし、パルス電流を 5 mA と 10 mA に設定した時の結果が記録されている。また比較のため 30 mA で直流点灯した時のプロフィルを同時に示し、その時の発光強度を基準にしてパルス駆動時の強度目盛を記入した。この結果からは Na HCl(1) のような動的なプロフィルの変化はみられない。

Na と同様に測定した Ba と Ca の時間分解プロフィルならびに直流点灯時のプロフィルを図 3.3.1 および図 3.3.2 に示すが、これらの元素のプロフィルの動的変化は Na(2) の場合よりもさらに少なく、直流点灯時に比べてわずかに線幅が広がるのみで、自己反転の兆候などは全く見られない。

以上からパルス駆動により若干の線幅の増大を見るものの、自己反転のない良好な形状の高輝

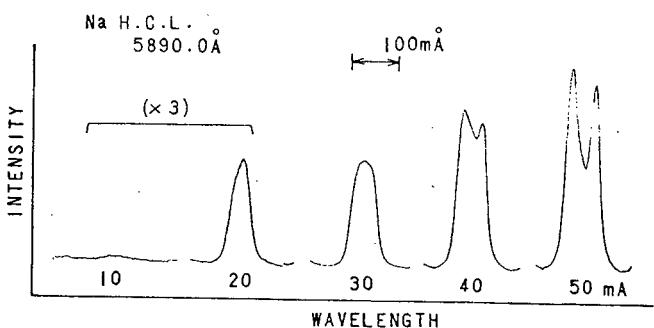


図 3.2.9 Na HCl(2) の分析線プロフィル (直流点灯)

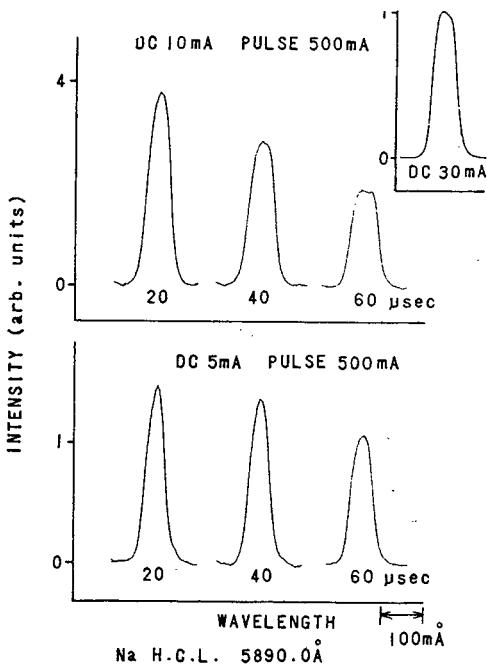


図 3.3.0 Na HCl(2) の時間分解プロフィル

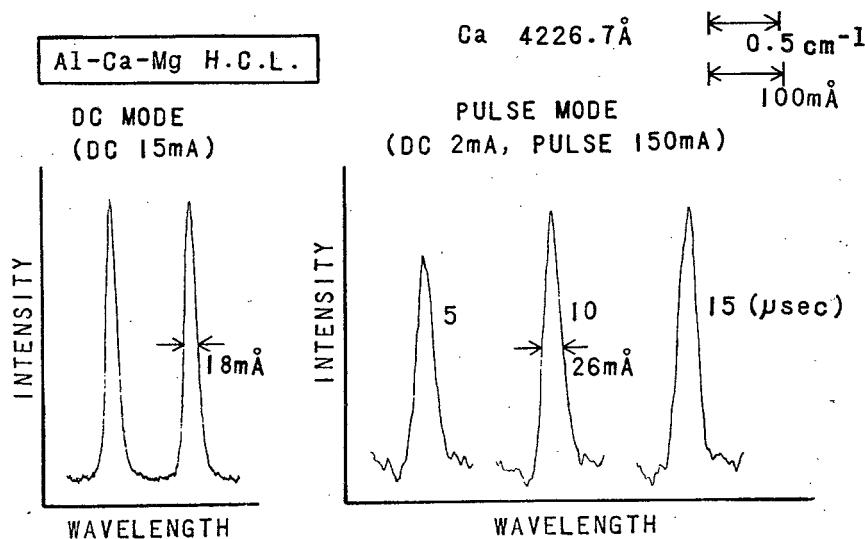


図 3.3.1 Ba 分析線の時間分解プロフィルと直流点灯時のプロフィル

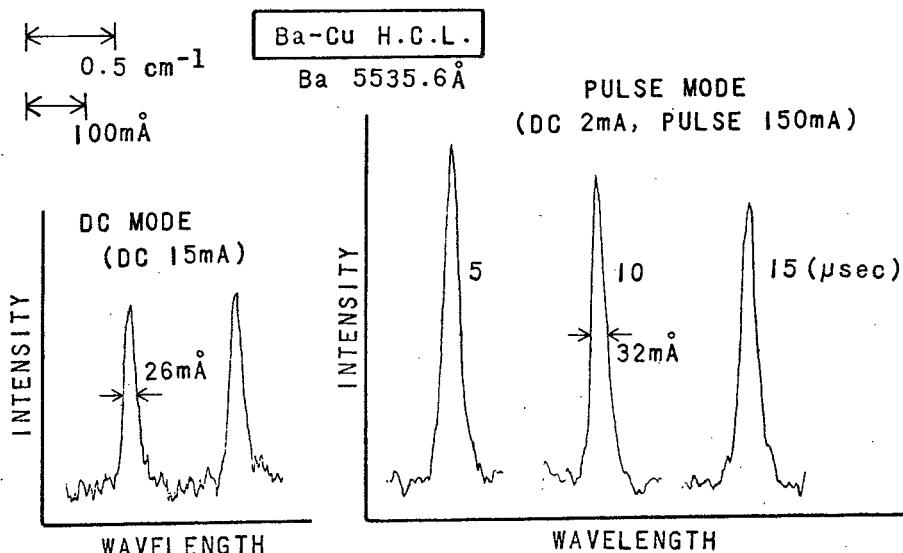


図 3.3.2 Ca 分析線の時間分解プロフィルと直流点灯時のプロフィル

度分析線が得られることがわかった。線幅に関して以上の測定結果をまとめると表 3.2 のようになる。ただし真の線幅を求めるには表中の値に対して装置関数の補正を要する。

パルス駆動 H C L に対してはパルス電界によるシャトルクシフトと過渡的に発生する金属蒸気によるローレンツシフトが生ずる可能性があり、実用性を考える場合、この点を明確にする必要がある。そこで測定対象として N a と C a を選び、パルス駆動時における発光中心波長シフトの

表3.2 各元素の分析線幅(測定値)。パルス駆動に対しては放電開始後 $10\text{ }\mu\text{sec}$ の線幅を記入。ただしNa(2)では $20\text{ }\mu\text{sec}$ の線幅を記入

ANALYTE	OBSERVED LINE WIDTH AND DRIVE CURRENT			
	DC	WIDTH (CURRENT)	PULSED	WIDTH (CURRENT)
Na(1) 5890.0 $\text{\AA}$	—	51m $\text{\AA}$ (10mA)	—	69m $\text{\AA}$ (100mA)
Na(2) 5890.0 $\text{\AA}$ *	—	60m $\text{\AA}$ (30mA)	—	60m $\text{\AA}$ (500mA)
Ba 5535.6 $\text{\AA}$	—	26m $\text{\AA}$ (15mA)	—	32m $\text{\AA}$ (150mA)
Ca 4226.7 $\text{\AA}$	—	18m $\text{\AA}$ (15mA)	—	26m $\text{\AA}$ (150mA)

\* sampling time :  $20\text{ }\mu\text{sec}$

測定を行なった。ここでNaとCaを選んだ理由は、Na HCL(1)に顕著な自己反転が生ずるところから見て多量の金属蒸気が発生しており、そのためローレンツシフトが起りやすく、Na HCL(2)に対しては大電流放電のためショタルクシフトが生じやすいと予想されたからである。またCaはパルス駆動による線幅の増大率が一番大きかったからである。

波長シフト測定のため、HCLからの測定光と同時にHe-Neレーザー光(6328 $\text{\AA}$ )をファブリペロ干渉計へ入射し、レーザー光による干渉ピークを波長マーカーとして用いた。その際、ダブルボックスカーリング方式あるいは加減算ゲート方式ではレーザー光による直流信号成分が消去されるので、サンプルホールド回路[1]のみ、あるいは加算ゲートのみを動作させて測定を行なった。図3.3.3は $10\text{ mA}$ で直流点灯したNa HCL(1)の分析線プロファイルの記録波形であるが、気圧走査を行なうにつれてNa発光線の干渉波形とレーザー光による干渉波形とが次第に分離されてゆく過程がわかる。このような方法をとることにより、常に正確な相対波長基準が得られ、高精度の測定の遂行が可能となる。なお、本測定では図3.3.3中にも表示したように、8番目のNaピークの両側にあらわれるレーザー干渉ピークを波長マーカーとして使用した。

Na HCL(1)に対する波長シフト測定の結果をまとめて図3.3.4に示す。ここでは波長基準として $10\text{ mA}$ の直流点灯時のものを採用しているが、パルス駆動時に $18\text{ }\mu\text{sec}$ の時点でわずか

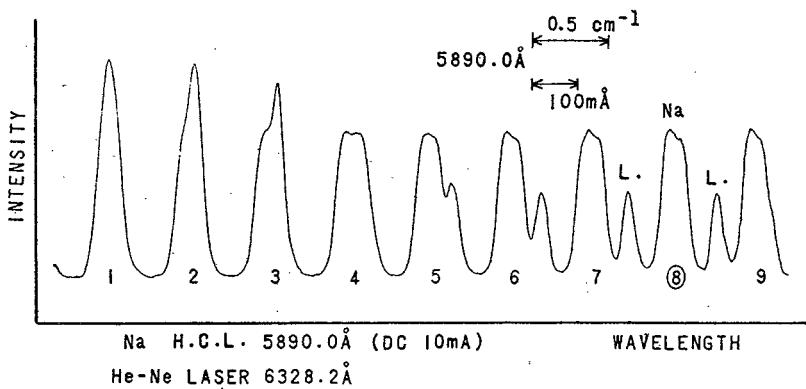


図 3.3.3 レーザー光と Na 光の干渉ピークの分離過程

に  $6 \text{ m}\text{\AA}$  の長波長側へのシフトが観測されるのみで、他の条件のものに関してはシフトは認められない。Na H C L(2)と Caについても同様に測定を行なったが、これらにはパルス駆動における中心波長シフトはいかなる時点においても見いだされなかつた。

以上パルス動作 H C L の過渡発光特性について測定結果を中心に述べてきた。パルス法特有の高輝度特性は、原子吸光分析に際し、S N 比の改善などの性能向上の期待を十分に抱だかせるに足るものと思われる。なお、パルス動作によるランプの寿命については実用上大いに関心の持たれるところである。本章から第 5 章にかけて述べられている一連の実験では、いずれのランプに対しても

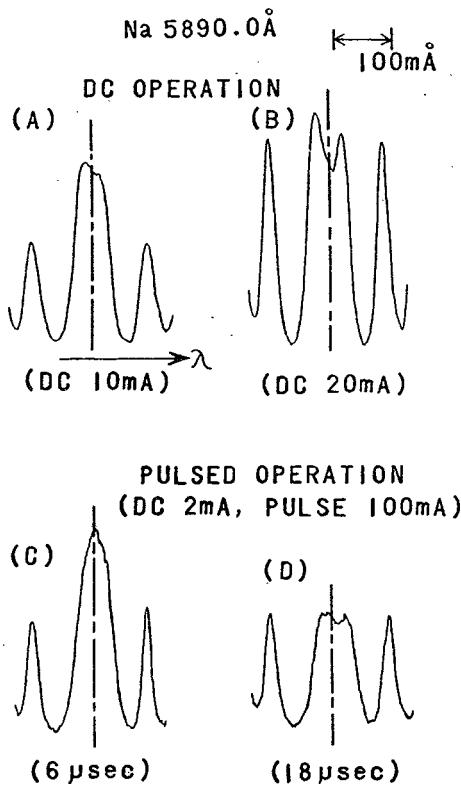


図 3.3.4 Na HCl(1%)に対する中心波長シフトの測定。破線は波形(A)の中心波長をあらわす。

延べ数百時間のパルス使用がなされたが何等特性の劣化は生じなかった。しかし今後この問題に  
関してはさらに定量的な検討が必要である。

### 3. 6. 結 言

原子吸光分析への応用性を考慮して、パルス動作ホロカソードランプの過渡発光特性を詳細に測定した。

#### ホロカソードランプのパルス駆動方法について

- (1) 高速大電流パルスで繰り返し放電させることにより輝度増大を図る方式である。
- (2) 駆動電流は、繰り返し周波数 1 kHz、幅  $20 \mu\text{sec}$ 、尖頭値  $200 \text{ mA}$  程度のパルス電流に  $2 \text{ mA}$  のバイアス電流を重畠させたものである。したがって平均電流は高々  $6 \text{ mA}$  となり、一般的な使用方法に比べ消費電力は少ない。

#### 測光装置について

- (1) アナログ方式の測光装置の分解時間は  $1 \mu\text{sec}$  である。本装置はダブルボックスカー積分方式を採用することにより背景光や検出器雑音を能率よく除去している。
- (2) ファブリペロ干渉計と加減算ゲート方式光子計数装置を結合した極微弱光用の高波長分解時間分解測光装置を試作した。本装置の波長分解能は  $0.04 \text{ cm}^{-1}$ 、時間分解能は  $2 \mu\text{sec}$  である。

#### ホロカソードランプの過渡発光特性について

- (1) パルス駆動によって直流点灯時に比べ最高 200 倍の分析線発光強度が得られる。
- (2) 発光強度が安定するまでに要する時間は高々 10 分であり、直流点灯方式に比べて非常に短かい。
- (3) 放電開始後  $5 \mu\text{sec}$  の時点では共鳴線以外の金属元素近接線はほとんど成長していない。しかし  $20 \mu\text{sec}$  付近では近接線強度は著しく増大する。
- (4) 放電開始後  $20 \mu\text{sec}$  付近では封入ガス発光線強度は分析線強度に比べて相対的に抑制される。
- (5) 放電開始後  $10 \mu\text{sec}$  までの時点では線幅の広がりは顕著でない。 $18 \mu\text{sec}$  の時点では Na HCL(1)の自己反転が著しくなる。
- (6) 主波長シフトに関しては、Na HCL(1)に対して  $18 \mu\text{sec}$  の時点で  $6 \text{ m}\AA$  の長波長シフトが観測された以外、他のランプについてシフトは認められなかった。
- (7) 以上の結果からみて、原子吸光分析にパルス動作 HCL を応用すれば分析性能の向上がなされるものと思われる。

## 問題点と今後の目標

- (1) さらに様々なパルス駆動条件のもとでの過渡発光特性の詳細な測定を行ないたい。
- (2) 本研究ではホロカソード内の場所的に平均化された発光特性を測定したが、実際はカソード中の各部分によって発光特性は異なっているものと推察される。したがってホロカソード中を局所的に測定し、場所的に詳しく過渡発光特性を把握する必要性を感じる。

## 第4章 高速パルス動作ホロカソードランプの原子吸光分析への応用（I） (高輝度発光線によるS/N比の改善)

### 4. 1. 緒 言

ホロカソードランプ(HCL)を高速大電流パルスで繰り返し瞬間放電させることによってもたらされる大幅な瞬間発光強度の増大や近接線の抑制作用、あるいは分析線プロフィルなどの過渡発光特性の詳細については第3章で詳しく述べた。次の段階として著者は、この過渡的な発光線の特徴を積極的に原子吸光分析へ取り入れ、パルス駆動法の特色を活かして分析性能の向上を図るため、パルス駆動HCLとサンプリング型測光装置を結合した新しい時間分解測光型の原子吸光分析装置を試作し性能の評価を行なつた。

今までにも高速パルス動作HCLを用いて原子吸光分析を行なった報告<sup>62), 68)</sup>はあるが、これらはいずれもパルス発光現象全体を検出する方式であった。これに対して本試作装置の信号処理系ではパルス発光現象のうち時間的に特定の領域のみを選択的に検出する方式を探っている。したがって、分析用光源として特に好ましい部分だけを利用することができる点で装置としての機能が従来のものよりも大きく向上している。

この試作装置の性能を評価するため、測定感度やS/N比について通常の直流点灯方式のものと比較を行なつた。その結果、S/N比に関して大幅な改善がなされることが理論的にも実験的にも確かめられた。また測定感度に関しては直流点灯のものと同程度であるが、近接線の存在が感度に関与する場合はパルス法による近接線抑制効果が活かされ、感度が大きく向上することが明らかとなった。感度、S/N比ばかりではなく、さらに測定能率に関しても光源が速やかに安定状態に達するうえ、広いスリット幅でモノクロメータが使用できるため測定中に度々モノクロメータの波長調整を行なう必要がなくなるなどの点でも大きく改善されている。本章ではこのように良好な分析性能の得られる時間分解測光型原子吸光分析装置についてはじめにその構成を述べ、次に試料吸光線と光源発光線のプロフィルの関わりが測定感度におよぼす影響について考察し、さらにS/N比と測定感度および測定能率の改善について考察を進める。

### 4. 2. 時間分解測光型原子吸光分析装置

図4.1および図4.2は時間分解測光型原子吸光分析装置のブロック図と各部のタイミング図である。本装置の特徴はサンプリング型時間分解測光法の手法を原子吸光分析に取り入れたところにある。したがってHCL駆動回路および信号処理回路は通常の原子吸光分析装置と著しく異なっている。すなわち、従来の装置ではHCLは直流点灯されるか、もしくはデューティ比(現象持続時間/繰り返し

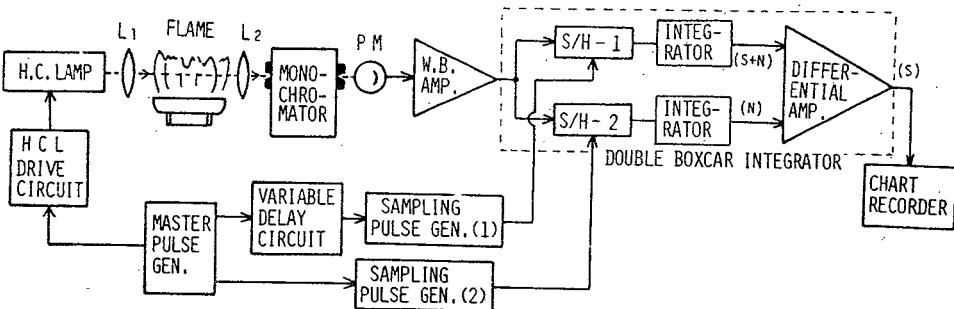


図 4.1 時間分解測光型原子吸光分析装置の構成

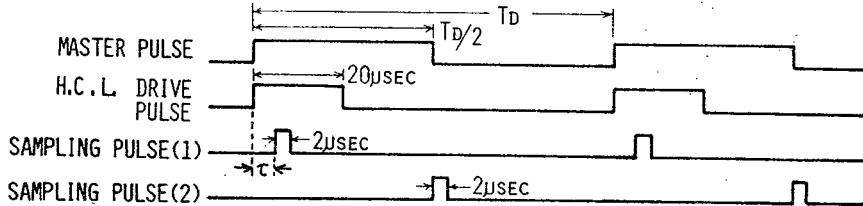


図 4.2 試作装置各部のタイミング図

周期) 0.5 のパルスで駆動されていたのに對し、本方式ではデューティ比 0.02 程度のパルスで駆動される。信号処理回路はパルス光のうち、原子吸光分析用光源として最適の時間領域のみを選択して検知するように制御される。装置の電気系は基本的には第3章で述べたものと同一であるので、ここでは簡単な説明にとどめておく。

H C L はランプ駆動回路によって繰り返し周波数 1 kHz 、幅 20 μsec 、尖頭値 200 mA のパルス電流で駆動されるが、安定性を考慮して 2 mA のバイアス電流を重畠させてある。過渡発光を時間的に選択検出する信号処理系は、ダブルボックスカー積分器およびその動作時刻を決定するタイミング制御回路で構成されている。ダブルボックスカー積分方式による測定では、ランプ発光中の指定の時刻とランプ放電休止中に交互に動作するサンプルホールド回路の働きによって、フレーム発光成分や、検出器雑音成分などが能率よく除去される。ゆえに単チャネルボックスカー積分器による測定に比べ、S/N 比は向上し、得られた分析結果の信頼性も高くなる。

本装置のランプ駆動回路およびダブルボックスカー積分器は第3章で述べたものをそのまま用いたが、タイミング制御回路は専用のものを試作した。図 4.3 に試作したタイミング制御回路の詳細を示す。また表 4.1 は制御回路の性能表である。

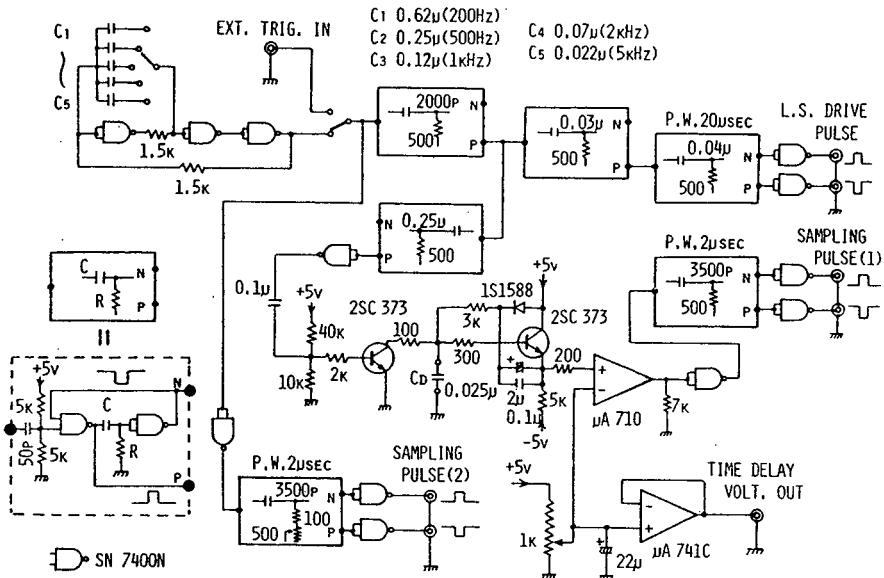


図 4.3 タイミング制御回路

表 4.1 タイミング制御回路の性能

試作装置は構造上シングルビーム单波長方式であるので高精度の分析を行なうためには、アトマイザーとしてはバックグラウンド吸収が生じにくく、かつ再現性の優れたものを使用する必要がある。この点を考慮して本実験では予混型バーナー（日立207型）を空気

・アセチレンフレームで用いた。なお予混型

バーナーおよびバックグラウンド吸収については第5章で詳述する。またモノクロメータには迷光の少ない島津D-40型を、光電子増倍管には浜松テレビR106型を使用した。時間分解測光型原子吸光分析装置の評価は通常の装置との比較においてなされるが、本装置を通常の方式で用いる場合には、アトマイザーやモノクロメータなどの光学系の配置はそのままにしてHCLを直流点灯し、10Hzの回転光束チョッパで光束を変調した。その信号の検出処理にはロックイン増幅器（NF回路設計 L I - 572B型）をあてた。

REPETITION FREQ. of HCL DISCHARGE	200, 500, 1k 2k, 5k, Hz
HCL DISCHARGE WIDTH	20μsec
SAMPLING PULSE WIDTH (1) and (2)	2μsec
TIME DELAY of SAMPLING PULSE(1)	0 ~ 40μsec
TIME DELAY VOLTAGE	0 ~ 5V

#### 4. 3. 分析装置の評価

パルス駆動HCLの最大の特色はその大きな発光強度にある。この特色を活かし、分析性能の向上を図るべく新たに試作した時間分解型原子吸光分析装置によって実際に試料を分析し、従来の装置による分析結果と比較しながら性能の評価を行なった。

##### 4.3.1. 主波長シフト

原子の吸光分析において検量線の勾配と直線性の良否、すなわち測定感度の比較は分析装置の基本的な性能を評価する上で非常に重要である。すでに前章でも触れたように、HCLの分析線と試料吸光線の形状、および両者の主波長の不一致は測定感度に直接影響をおよぼす。特に主波長の不一致は検量線の勾配に大きく関係してくる。そこでこの関係を明確にするためNa( $589.0\text{\AA}$ )を例にとり、分析線と吸光線の中心波長の差を測定し、次に分析線の試料透過後のプロファイルの測定を行なった。

Naの吸光線を求めるためにはファブリペロ干渉計(日本光学FIP-100型気圧走査方式)の自由スペクトル域( $0.56\text{ cm}^{-1}$ )内に納まり、しかも吸光線の波長域全体にわたり一様の強度をもつ光源が必要となるが、これを白色光源から分光して得ることは光量の利用率や波長精度の点から考えて余り得策とはいえない。そこでここではフレーム中のNa試料発光線プロファイルが吸光プロファイルと一致すると見なして、 $10\text{ ppm}$ のNa試料水溶液を噴霧した時の共鳴線の発光を、ファブリペロ干渉計で測定記録した。その際、波長マーカーとして図4.4に示すようにHe-Neレーザー光( $632.8\text{\AA}$ )を被測定光と同時に干渉計へ入射している。

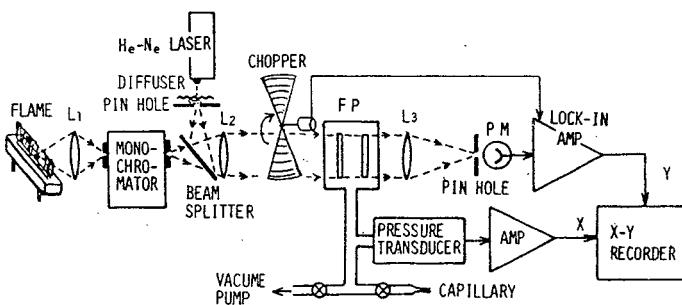


図4.4 ファブリペロ干渉計光学系

波長シフト測定結果を図4.5に示す。なお、Na水溶液としては原子吸光分析用標準試料(和光純薬工業製 $1000\text{ ppm}$ 標準液)を脱イオン水で稀釀したものを使用した。以下、本章および第5章において特にことわりのない限り、分析試料は上記製の標準試料液を脱イオン水で所定の濃度にまで稀釀したものである。Na共鳴線の主波長基準としてはNaHCL(2)(日立HLA-3型)を

20 mAで直流点灯した時の中心波長を採用した。また、ランプの発光波長シフトの有無も観測するために、最大定格電流(50 mA)で点灯した時のプロフィルが同時に示されている。ここで(A), (B)はそれぞれランプを20 mAおよび50 mAで直流点灯した時のNa分析線プロフィルであり、(C)はバーナー上面10 mmの位置より放射される試料発光プロフィルである。また各々のNaプロフィルの両側のピークはレーザー光による干渉波形である。

試料発光中心波長は主波長基準に対し約20 mÅ長波長側へ移動しているが、これはフレーム中での原子衝突に起因するローレンツシフトによるものと考えられる<sup>64)</sup>。50mAでランプを点灯させた場合、中空陰極内に金属蒸気が大量に発生し自己反転現象を生じているものの、その蒸気圧は大気圧に比べて小さいので主波長シフトは顕著ではない。次にフレームの高さ方向のシフトの変化を調べるために、バーナー上面5 mmおよび25 mmの位置からの放射についても同様に測定を行なつたが変化は見いだされず、いずれもシフト量は20 mÅであつた。

このような吸光線のローレンツシフトのため分析線は当然長波長側に強く吸収を受けるものと予想される。自己反転分析線を利用してこのことを確認した結果を図4.6に示すが、吸光量が大きくなるにつれ左右の対称性が損なわれてゆくことがわかる。なお、ここでは波形を比較して見やすくするため、ピーク値がほぼ等しくなるようスケールを変化させてある。

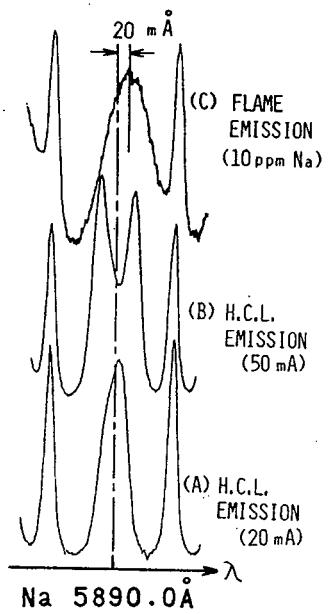


図4.5 試料吸光線の主波長シフト。破線はプロフィル(A)の中心波長をあらわす。

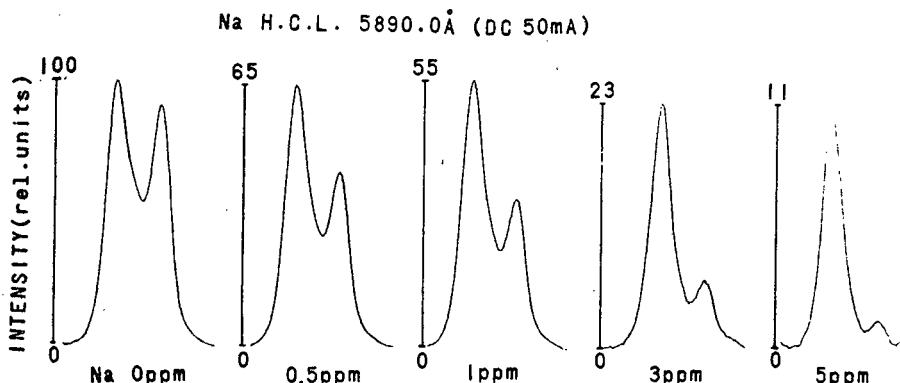


図4.6 自己反転を生じた分析線のフレーム透過後のプロフィル。縦軸の数値はピークパーセント透過率をあらわす。

#### 4.3.2. 分析線プロフィルと検量線

原子吸光分光光度計では原理的に、積分吸光量を測定して分析値を得ている。したがって第3章においてすでに解析したように、分析線と吸光線の中心波長がずれて、吸収が分析線中心波長に関して非対称になったり、あるいは自己吸収によって分析線自身の幅が広がったりした場合、分析線の非吸収領域が大きくなるために検量線が湾曲し、勾配も小さくなる。その度合は先ほど求めた吸光主波長のシフトと分析線のプロフィルに大きく依存する。このことを明確にし、かつHCLパルス駆動法の実用性を評価するため、はじめにパルス駆動時と直流点灯時におけるNa HCL(2)の分析線プロフィルを測定し、次にそれらのプロフィルに対応する検量線を求めて測定感度の比較を行なった。その結果をまとめて図4.7に示す。

ここでは、実用電流(30mA)および最大定格値(50mA)での直流放電使用に対する結果を(A), (B)とし、またパルス駆動に際しては、尖頭電流を500mAに固定してサンプリング時刻を放電開始後 $20\mu\text{sec}$ および $60\mu\text{sec}$ に設定してそれらに対する結果を(C), (D)として示してある。さらに発光強度が比較できるようプロフィル縦軸目盛は(A)のピーク強度を基準にして記入してある。なお検量線作成にあたっては、再現性を期するためにバーナーを横方向(短光路)で使用してNa不純物に対する感度を低下させ、SN比の向上を図ったことを付記する。

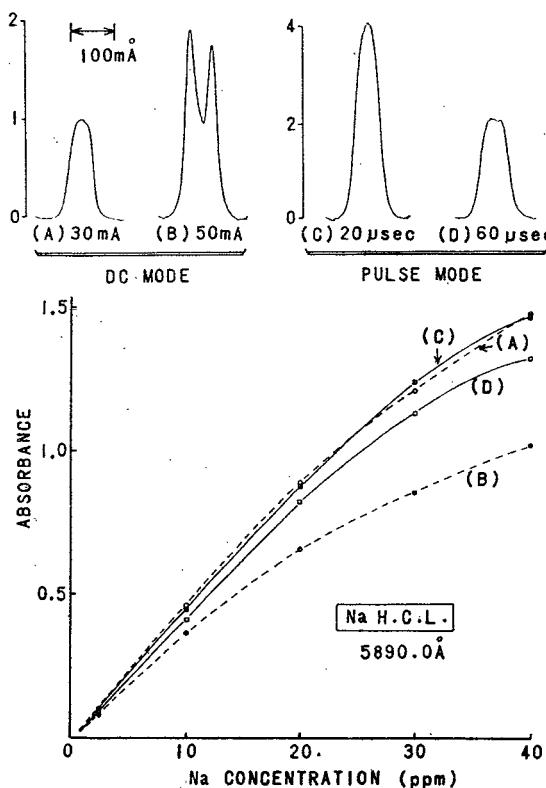


図4.7 Na分析線プロフィル  
と検量線

図4.7において分析線プロフィル(A)と(C)は、ほぼ同一の形状をしている。このことは検量線にも反映されており、事実、検量線(A),(C)間にはほとんど差は見られない。また(D)のように自己吸収が進み、さらに自己反転を生じて(B)のような形状になると、それに応じて検量線も非直線化して勾配が小さくなつてゆく過程がよくわかる。その場合分析線自身の波長シフトが問題となるが、上記いずれの場合も基準波長(20mAで直流点灯した時の中心波長)に対してシフトは認められなかった。以上の結果から、分析線の形状と検量線との関係が明瞭化されたと同時に、パルス駆動法を導入した場合、たとえ自己吸収が起こりやすい元素であっても時間分解型の原子吸光分析装置を用いて適切な時刻にサンプリングを行なうことにより、直流点灯による従来の方式のものと同等の測定感度が得られることが確認された。

#### 4.3.3 S/N比の改善

これまで主に測定感度について考察してきたが、本節では次の段階として、高輝度発光特性がもたらすS/N比の改善効果について考察を進める。

そこでまずはじめに従来の方式とパルス駆動方式とのS/N比の比較計算を行ない、次に実測の吸光波形を比較する。直流点灯HCLの発光を光電子増倍管(PM)と直流増幅器で図4.8(A)のように検出した時の信号や雑音を次のように定義する。

- $I_s$  : HCL発光によるPM有効信号光電流
- $i_s$  : PMショット雑音電流
- $i_d$  : PM暗雑音電流
- $i_f$  : フレーム発光および背景光にもとづく雑音電流
- $\Delta f_{dc}$  : 直流測光装置の等価雑音帯域幅
- A : 定数

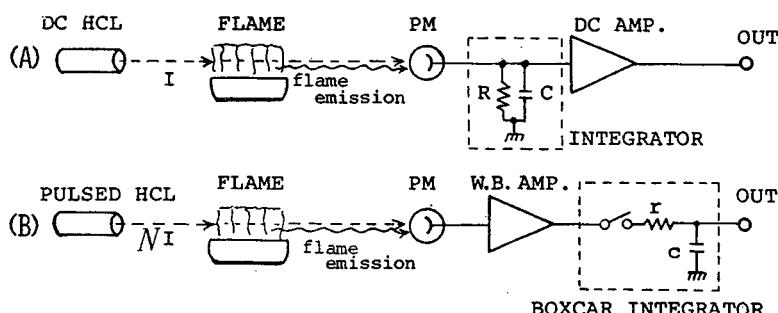


図4.8 直流信号処理法(A)とボックスカーリンガム法(B)

この時、S/N比は(4.1)式で与えられる。

$$(S/N)_{dc} = \frac{I_s}{A(\sqrt{i_s^2} + \sqrt{i_d^2} + \sqrt{i_f^2})\sqrt{\Delta f_{dc}}} \quad (4.1)$$

今、HCLパルス駆動法によって直流点灯時のN倍の発光強度が得られたとすると、PM有効信号電流はN倍になり、ショット雑音は $\sqrt{N}$ 倍になる。しかし他の雑音は変化しない。したがって等価雑音帯域幅 $\Delta f_{box}$ のポックスカーリンク積分器(図4.8(B))によって測光を行なう場合のS/N比は(4.2)式で与えられる。ただし、(4.1)、(4.2)式とも、ランプ発光強度のゆらぎ、および増幅器の雑音は考慮されていない。

$$(S/N)_{pulse} = \frac{NI_s}{A(\sqrt{N i_s^2} + \sqrt{i_d^2} + \sqrt{i_f^2})\sqrt{\Delta f_{box}}} \quad (4.2)$$

さて、ここで両者の等価雑音帯域幅を求める。直流測光方式では $\Delta f_{dc}$ と積分回路の時定数( $R \cdot C$ )との関係は(4.3)式であらわされる。

$$4\Delta f_{dc} = \frac{1}{\sqrt{R \cdot C}} \quad (4.3)$$

一方、ポックスカーリンク積分器について考えると、積分回路の時定数( $r \cdot c$ )がサンプリング繰り返し周期よりも十分大きいと仮定すると $\Delta f_{box}$ は(4.4)式で与えられる。ただし、 $T_d$ はサンプリング繰り返し周期、 $t_s$ はサンプリング時間幅である。

$$4\Delta f_{box} = \frac{1}{\sqrt{r \cdot c \cdot t_s / T_d}} \quad (4.4)$$

信号積算

ここで、(4.4)式右辺の分母は $r \cdot c$ なる観測時間内の電荷蓄積時間をあらわす。今、雑音成分のうち、ショット雑音の支配が他に比べて小さく、かつ、両方式の時定数が等しい( $R \cdot C = r \cdot c$ )、すなわち観測時間が等しいと仮定してS/N比を比較すれば(4.5)式が得られる。

$$\frac{(S/N)_{pulse}}{(S/N)_{dc}} = N \sqrt{t_s / T_d} \quad (4.5)$$

この式は、サンプリング時間幅を拡げ、かつ、放電繰り返し周波数を大きくすればそれだけS/N比が

改善されることを明示している。しかし、時間分解方式の特徴である特定時間領域の選択的なサンプリングを考える時、サンプリングパルス幅の拡大には自ずと限度があり、またランプの寿命を考慮した場合、その繰り返し周波数にも制限がある。試作装置では以上を考え合わせて、繰り返し周期( $T_d$ )を1 msec、サンプリング幅( $t_s$ )を2  $\mu$ secとしてある。したがってこれを(4.5)式へ代入すると

$$\frac{(S/N)_{pulse}}{(S/N)_{dc}} \doteq \frac{N}{22} \quad (4.6)$$

となる。すなわち指定サンプリング時刻における発光強度増大率 $N$ が22倍以上になる時、従来の方式よりもSN比が良くなることになる。

パルス駆動による各分析線の発光強度増大率はすでに表3.1(第3章)に示されている。そこでは、一部を残いたほとんどのものについて20倍以上の強度増大が達成されており、パルス駆動法によってSN比の改善がなされるものと予想される。

実際の分析においてはロックイン增幅器やダブルボックスカーリミット分器で雑音の軽減をはかっている。特に、ロックイン增幅器と光束チョッパとを併用する場合には利用光量が半分になる。またボックスカーリミット分器では真の時定数に比べて見かけ上の時定数が大きくなる点にも注意を要する。そこで実用に即して上記考察結果を吟味する目的で、Fe 2483.3 Å 分析線を例にとり実測の吸光波形の比較を行なった。試料は0.3 ppm Fe水溶液である。モノクロメータのスペクトルスリット幅(SBW)は2 Å、また測定系の時定数は両者とも5 secとしたが、これはステップ入力信号を用いて実測した測光系全体の時定数である。この状況のもとでの吸光記録波形を図4.9に示す。ここで上段は直流点灯の

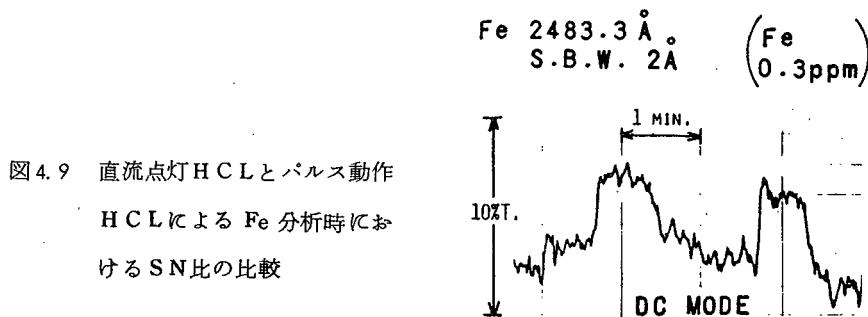
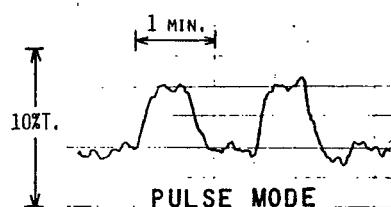


図4.9 直流点灯HCLとパルス動作  
HCLによるFe分析時におけるSN比の比較



HCL(放電電流10mA)とロックイン増幅器によるもの、下段はパルス動作HCL(バイアス2mA, パルス電流200mA)とボックスカーリンガム(サンプリング時刻15μsec)によるものであり、いずれも再現性を調べるために試料溶液の噴霧は2回ずつ行なった。パルス駆動時の分析線瞬間発光強度は直流点灯時の130倍あり、これを(4.6)式へ代入すれば約6倍のSN比改善が予想される。事実、図4.9から明らかのように、パルス駆動方式によるSN比の改善度が著しい。このような高SN比がもたらされた結果、よりいっそりの低濃度試料に対する高精度定量の実現が時間分解測光型原子吸光分析装置によって約束される。

#### 4.3.4. 近接線の抑制

これまでに分析線と吸光線の関わりから測定感度に対する考察を行なってきたが、本節ではさらに近接線が関与する場合について考え、パルス駆動法の特色である近接線抑制作用が分析性能におよぼす効果について考察する。

市販の原子吸光分光光度計には近接線を除去する目的でモノクロメータが付属しているが、分解能の制限から複雑な近接線スペクトルを持つものに対しては分析線と近接線の完全な分離が困難な場合が多い。また光量利用率に関して考えた場合、HCLの光放射部分は直徑数mmの円形開口であるため、これをいかに能率よくモノクロメータの入射スリット上に集光したとしても結像直徑がスリット幅よりも大きくなり、全光束を利用することができない。そのうえさらに悪いことには分解を増す目的でスリット幅を狭めると、当然のことながらそれに従って光束利用率も減少し、著しくSN比の劣化を招く。このように、近接線の混入を防ぐとSN比が悪化し、反対に高SN比を得るためスリット幅を拡げると近接線混入のため測定感度が低下するという矛盾が生じ、これを断ち切らねば分析性能の大幅な向上は望み得ない。しかしHCLパルス駆動法を採用することにより近接線が効果的に抑制できるので、この矛盾は解消され、広いスリット幅のもとでも良好な感度の分析が遂行できる。そのことを明らかにするため、Ni分析線を対象にして近接線抑制による効果を評価した。

パルス駆動されたFe-Ni-Cu HCLのNi分析線(2320.0Å)付近の時間分解スペクトルおよび直流点灯時のスペクトルとの比較はすでに第3章(図3.24, 図3.26)で行なわれたが、改めて図4.10に直流点灯時とパルス駆動時(5μsecの時点)の発光スペクトルを示す。

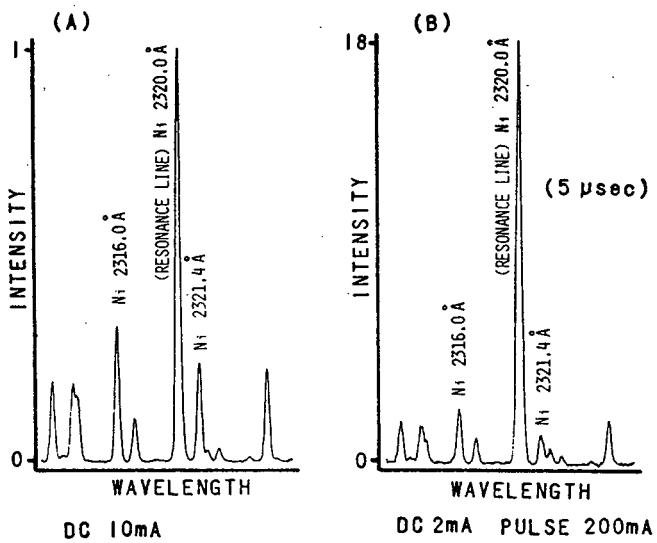
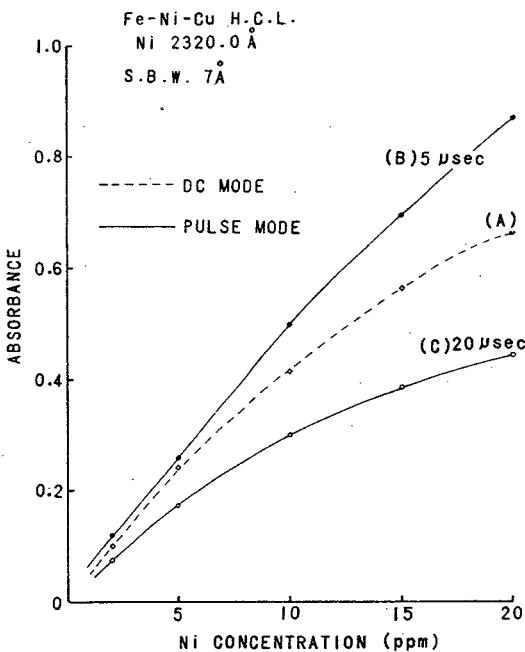


図 4.10 直流点灯(A), とパルス駆動(B) (サンプリング時刻  $5 \mu\text{sec}$ ) の Fe-Ni-Cu HCl の  $2320\text{\AA}$  付近の発光スペクトル

この測定において、モノクロメータのスペクトルスリット幅は  $0.25\text{\AA}$  で使用されたが、これは原子吸光分光度計付属モノクロメータでは限度に近い分解である。この場合  $\text{Ni}^+$  イオン線  $2319.8\text{\AA}$  を  $\text{Ni}$  分析線  $2320.0\text{\AA}$  から分離するには分解が不足しており、両者の区別がつかない。しかしパルス動作 HCL では他のイオン線 ( $2321.4\text{\AA}$  など) 同様、発光強度が相対的に抑制されているものと推察される。一般に多元素 HCL の分析線発光強度は単元素のものよりも小さく、モノクロメータのスリット幅を狭くして使用することは SN 比の点で極めて不利となる。それゆえ通常の直流点灯方式では、スペクトルスリット幅 (SBW) を  $7\text{\AA}$  程度にまで拡げて必要な SN 比を確保しているのが実情である。当然のことながら測定感度は低下するが止むを得ない。しかし前述のようにパルス駆動 HCL では近接線強度が相対的に減少するので感度の低下が防げる。このことを検量線のうえから確かめた結果が図 4.11 である。ここでは図 4.10 に示したスペクトルに対応する検量線 (A), (B) の他に、(C) としてパルス駆動 HCL を  $20\mu\text{sec}$  の時点でサンプリングした時の検量線も求めてある。この場合 (C) は近接線増大のため測定感度が著しく低下している。しかし他方このことは、ランプ放電条件や光学系あるいはアトマイザーには何等の変更も加えることなく、サンプリング時刻をただ操作するだけで高濃度試料をも稀釀することなく迅速に定量できることを意味している。この点でも時間分解法によつて測定能率の向上がなされていることがわかる。再度 SN 比について考える。パルス放電開始後  $5\mu\text{sec}$  における  $\text{Ni}$  分析線の発光強度は直流点灯時の 18 倍である。一方、図 4.11 の検量線

図 4.1.1 スペクトルスリット幅 7 Å の  
もとでの Ni の検量線

- (A) 直流点灯 H C L
- (B) パルス動作 H C L (サンプ  
リング時刻 5  $\mu$ sec)
- (C) パルス動作 H C L (サンプ  
リング時刻 20  $\mu$ sec)



(B)と同等の勾配の検量線を直流点灯 H C L を用いて得るには、スペクトルスリット幅を 2 Å 以下にする必要がある。したがってスリット幅の違いによる光量利用率の差を考慮すれば、パルス駆動によって実質的に 60 倍以上の発光強度増大が達成されたことになり、これを(4.6)式に代入すると S N 比は約 3 倍向上するという結果が得られる。

近接線抑制によってこのように広いスリット幅でモノクロメータが使用できるため光量の利用率が向上し、S N 比の改善がなされるわけであるが、広いスリット幅で使用できることの利点は他にもいくつかある。一つにはモノクロメータ自体が簡素化できることであり、比較的低分解能のモノクロメータでも十分使用に耐えうる。原子吸光分析では特にバーナー部からの熱輻射のためモノクロメータの透過中心波長がドリフトを起こし、測定中しばしば波長調整を行なう必要があったが、モノクロメータを低分解状態で使用する場合には透過中心波長のわずかな変化に対しては透過光量がほとんど影響を受けないため、波長調整を頻繁に行なう必要がない。これなども一つの利点であろう。また、近接線が抑制されるため、発光スペクトルが簡単になり、今までとかく面倒であった分析線の拾い出し作業が試作装置では極めて容易になることも大きな収穫である。以上のように、S N 比の改善というだけでなく、測定の能率の向上という点でもパルス駆動方式は大きな効果をもたらしたといえる。

#### 4. 4. 結 言

パルス動作ホロカソードランプと時間分解測光技術を原子吸光分析へ導入し、分析性能の向上、特にS/N比の改善を試みた。

##### 時間分解測光型原子吸光分析装置について

- (1) パルス動作ホロカソードランプより放射される過渡発光線のうち、分析線として適当な時間領域の部分だけを選択的にサンプリングし、原子吸光分析に使用している。
- (2) ダブルボックスカーリンク方式によってフレーム発光成分や検出器雑音などを除去している。
- (3) 原子化部には予混型フレームアトマイザーを使用している。

##### 分析性能について

- (1) 測定感度は従来のものと同等である。
- (2) ホロカソードランプパルス駆動によって直流点灯時の20倍以上の発光強度が得られる時、理論上S/N比は改善される。
- (3) Feの吸光波形の比較では著しくS/N比が改善されることが実証され、所期の目的が十分達成することが確認できた。
- (4) 時間分解測光型では近接線抑制効果のためモノクロメータのスペクトルスリット幅を拡大した時、測定感度の低下はほとんど起らない。したがって低分解能のモノクロメータであっても実用に供する。

##### 問題点と今後の目標

- (1) サンプリング時間幅を発光持続時間の $1/10$ に設定しているために、光電流の利用率が低い。したがってS/N比をさらに改善するには、測定感度が低下しない範囲でサンプリング時間幅を大きくする必要がある。
- (2) HCLパルス駆動回路の立ち上り特性を改善することにより分析線発光の立ち上りを早くし、イオン線発光強度の相対的な抑制を一層強化することが望まれる。
- (3) 原子けい光へも、パルス動作HCLを応用してゆきたい。

## 第5章 高速パルス動作ホロカソードランプの 原子吸光分析法への応用(Ⅱ)

(時間分解測光型二波長原子吸光分析装置の試作)

### 5.1. 緒 言

光源の安定性や信号処理技術が発達し、さらにパルス駆動技術を導入するに及んで原子吸光分析装置の性能は著しく向上したが、一方では感度が向上するにつれて散乱や分子吸収などによる測定誤差が大きな問題となってきた。分子吸収は炭素化合物のラジカルやOHラジカルに原因するものであり、光散乱は煙霧化された粒子が原因するが、分子吸収と光散乱とを区別することは困難であるので、両者による干渉のことをバックグラウンド吸収と呼ぶ。フレーム中における原子吸光線幅が数十 $m\text{\AA}$ 程度であるのに対し、バックグラウンド吸収はそれよりはるかに広い100 $\text{\AA}$ 以上の波長域にわたって起こるのが普通である。光散乱は全消費バーナーによる乱流炎にはよく見られる現象である。しかしながら、一般によく用いられ、また本実験でも使用した予混型バーナーによる層流炎の場合には、大きな液滴は噴霧室(予混室)内で取り除かれ、極く細かな霧粒子のみが炎中に導入されるために光散乱はほとんど見られず、バックグラウンド吸収の主因は分子吸収だけになる。このバックグラウンド吸収はフレーム発光などと違い、光源を変調したりあるいはダブルポックスカーリング分器を用いても除去しきれぬ性質のものである。

従来バックグラウンド吸収が他の干渉現象に比べて表面に出ることが多くなかったのは、それが問題となる以前に共存物による化学干渉などがあらわれ、これを避ける方策を講ずることはバックグラウンド吸収を避けることにもなっていたためと考えられる。すなわち、化学干渉が比較的少ないとされている予混型バーナーの使用は、一方では前述のように光散乱をも避けていることになっている。また、化学干渉を避けるために有機溶媒抽出による共存物の除去がしばしば行われるが、これによってバックグラウンド吸収も軽減されているわけである。しかし近年高感度を得るために原子化部として、グラファイトアトマイザー<sup>69)</sup>、フィラメントアトマイザー<sup>70)</sup>、サンプリングポート<sup>71)</sup>、デルブスカップ<sup>72)</sup>、あるいはソリッドミックス法<sup>73)</sup>などが考案され実用化されるによんで、バックグラウンド吸収の問題が大きくクローズアップされはじめた。というのは、これらの原子化法ではフレーム法に比べて原理的に原子蒸気密度が高く、それゆえ共存物質の蒸気密度も高くなるためである。バックグラウンド吸収による測定誤差をなくすにはその原因となっている物質を除くか、あるいは光学的に何等かの補正を行なう必要がある。二波長測光方式は後者のうちの一方式であり、分析線の波長から十 $\text{\AA}$ 程度離れた波長を選び、この波長での吸収を測定してバックグラウンド吸収を補正する方法である。通常、補正波長での吸収測定には重水素ランプなどの連続光源が用いられる。

著者は第3章および第4章においては高速パルス動作ホロカソードランプの過度発光特性の測定と解析、さらに原子吸光分析への応用について詳述したが、ここではパルス動作ホロカソードランプの新たなる応用として、時間分解測光型の原子吸光分析装置を取り上げる。この装置では1本のホロカソードランプ(HCL)から時間的にわずかながら分離して放射される分析線と非共鳴線とを、本論文を通じての一貫した手法である高速サンプリング型時間分解測光法により検出処理しており、高速測光の技法を最大限に活用したものといえよう。また、シングルビーム方式の原子吸光分光光度計に対し、単に電気回路を付加するのみで簡単に二波長方式に改造できることも大きな利点である。

本章では、はじめにバックグラウンド吸収補正のいくつかの手法について触れ、次に試作装置の原理、構成を述べ、最後に実用に即して試作装置の評価を行なう。

## 5.2. バックグラウンド吸収の補正法<sup>74)</sup>

バックグラウンド吸収の影響を避けるには、その原因となっている物質を取り除くことがまず考えられる。原子化をフレームによって行なう場合、予混型バーナーの使用が有効であることはすでに述べた。グラファイトアトマイザーによる原子化法では、被分析元素を原子化する前段階として原子化温度より低い温度で乾燥あるいは灰化を行なうが、その前段階を適当に選ぶことによってある程度バックグラウンド吸収を軽減することができる。また、測定時間の都合上あるいはアトマイザーの構造上、1段階で加熱分解を行なう場合には分離生成ガスを高温炭素中に通し、ここで遊離炭素や炭化水素のラジカルを分解した後測定すればバックグラウンド吸収が取り除けたという報告<sup>75)</sup>がある。しかしいずれにしても、完全にすべての波長域にわたりバックグラウンド吸収が取り除けるわけではなく、以下に述べる光学的な方法に依る必要がある。

光学的な補正是次のように行なう。分析線波長から $10 \sim 20\text{ \AA}$ 離れた波長における吸光度を、重水素ランプあるいは目的元素以外のランプで測定する。この波長における光散乱や分子吸収は、分析線の波長における光散乱や分子吸収に近似的に等しいと仮定して、目的元素の吸光度から差し引きして補正を行なう。これが二波長測光方式と呼ばれるものであり、原理は既に1951年、B. Chance<sup>76)</sup>によってミトコンドリアの呼吸を研究する目的で開発されているが、原子吸光分析へ導入されたのは1960年に入つてからであり、実際の分析への応用は1973年以降に多いことが目立つ。他の1つの方法は内標準法<sup>77)</sup>と呼ばれる方法で、これも二波長方式の一種ではあるが、バックグラウンド吸収のみならずガス圧の変動による噴霧量の変化やフレームの原子密度分布の変化をも補正しようとするものである。

バックグラウンドを補正する二波長方式は、補正用に用いる光源によって次の4つに分けられる。

- (A) 非吸収近接線による方法
- (B) 連続スペクトル光源による方法
- (C) ゼーマンスペクトルによる方法
- (D) 共鳴線の自己反転による方法

(A) 非吸収近接線法<sup>78), 79)</sup>

HCLからは分析線のほかそれに近接して、目的元素の吸収に関与しないスペクトル線（非吸収近接線）が放射されているが、バックグラウンド吸収に対しては分析線、近接線とも同量の吸収を受けると見なせるので、近接線を補正用参照線として使用することができる。この方法は、シングルビーム方式の分光光度計では2つの波長を順次測定することになり測定時間が長くかかる。したがってグラファイトアトマイザーのように短時間のうちに吸収が変化するような原子化部を用いた分析装置では、そのまま近接線法を適用することはできない。また、非吸収近接線法は特別の光源を必要としないという簡便さはあるが、必ずしも適当な非共鳴線があるとは限らない。

本章で述べられている時間分解型二波長方式は、原理的にはこの非吸収近接線法にもとづいている。しかしながら二波長同時測定が行なえるので順次測定という煩雑さが解消され、測定率が大きく向上する。したがってバックグラウンド吸収が大きく、かつ反応の急なグラファイトアトマイザーに対しても十分適用し得る。

(B) 連続スペクトル光源法<sup>80), 81)</sup>

市販の二波長原子吸光分光光度計では、バックグラウンド補正用光源として通常、重水素ランプや水素ランプが用いられる。この方式ではバックグラウンド吸収の測定を共鳴線からわざかに離れた波長で行なう場合と、同一の波長で行なう場合とがある。前者の場合は(A)の非吸収近接線法と同じ考え方であるが、後者では原子吸収が重畳することになる。しかしモノクロメータのスペクトルスリット幅は目的元素の共鳴吸収幅よりもはるかに広いため、事実上これによって測定されるのはスペクトル幅の広いバックグラウンド吸収だけと見なすことができる。

(C) ゼーマンスペクトル法

光源に磁場をかけるとゼーマン効果によってスペクトル線が $\pi$ 成分と $\sigma^\pm$ 成分に分裂するという性質を利用し、 $\pi$ 成分によって目的元素の原子吸収を測定し、また $\sigma^\pm$ 成分によってバッ

クグラウンド吸収を測定する方式である。その測定原理の例<sup>82)</sup>を図5.1に示す。

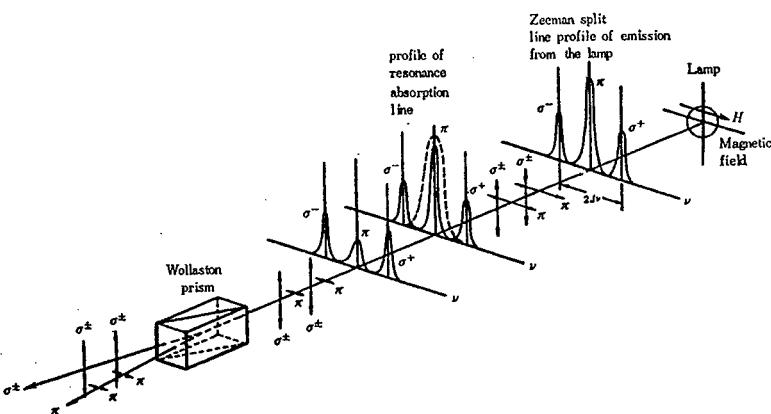


図5.1 ゼーマンスペクトル方式によるバックグラウンド吸収補正の原理

この例では水銀ランプに数千ガウスの磁場Hをかけることによって、Hg分析線 $2537\text{ \AA}^{\circ}$ をもとの波長と同一波長の $\pi$ 成分と、これより数十 $m\text{ \AA}$ 離れた $\sigma^+$ および $\sigma^-$ 成分に分裂させている。ここで $\sigma^{\pm}$ 成分と $\pi$ 成分とは互いに直交した偏光特性を持つため、光路中に置いた偏光子を回転すれば $\pi$ 成分と $\sigma^{\pm}$ 成分を取り出すことができる。この方式の付随的な利点は、分析線と補正線のソースが同一の発光線であるために、光源強度の変動をも同時に補正できることである。

なおゼーマンスペクトル法では、光源に磁場をかける方式の他に、原子化部に磁場を印加して吸収線のほうを分裂させる方式も試みられている<sup>83)</sup>。

#### (D) 共鳴線自己反転法

水銀ランプでは管内圧力を高くすると圧力広がりによって容易に共鳴線幅が広がるが、水銀蒸気中にこの光束を通過させると自己反転したスペクトルが得られる。自己反転したスペクトルはもはや水銀原子化試料によって吸収を受けないため、これをバックグラウンド吸収補正用として用いることができる<sup>84)</sup>。一方、分析用光源には、別に線幅の狭い水銀ランプをあてる。

以上、代表的なバックグラウンド吸収の補正法について略述したが、いずれも一長一短を持ち、いまだに決定的ともいえるものはあらわれていないのが現状である。

### 5.3. 時間分解測光型二波長原子吸光分析装置の試作

#### 5.3.1. 動作原理

HCLを高速パルス駆動した場合の過渡発光特性については第3章において論じたが、さらに

詳しく動的な発光を追跡してゆくと、通常は過渡光放射が終結していると思われるパルス放電終了後数 $10\mu\text{sec}$ の時点においても金属元素のイオン線はまだ放射され続けていることが判明した。この事実は図5.2および図5.3に示されたFeおよびNiの発光線（分析線と近接イオン線）のパルス発光強度波形を見れば明らかである。ここで図5.4はその時のパルス放電电流波形であり、放電自体は急速に終了する特性を示す。なお、測定に用いたランプはFe-Ni-Cu HCL（日立HLA-3型）である。このような現象はAl-Ca-Mg HCLのMg発光線やCd HCLのCd発光線（いずれも日立HLA-3型HCL）に対してもみられ、必ずしもFeとNiだけの特有の性質のものではないことが確認された。

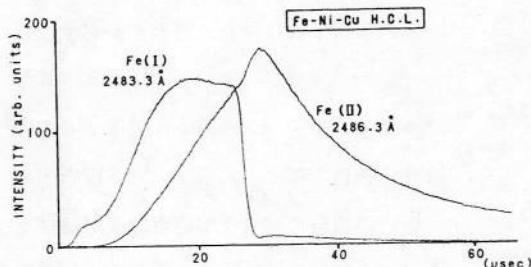


図 5.2 Fe-Ni-Cu HCL の Fe 共鳴線と Fe イオン線のパルス発光波形

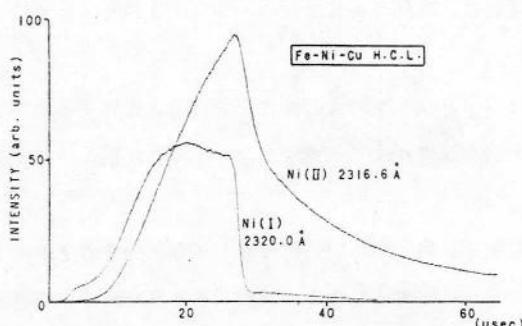


図 5.3 Fe-Ni-Cu HCL の Ni 共鳴線と Ni イオン線のパルス発光波形

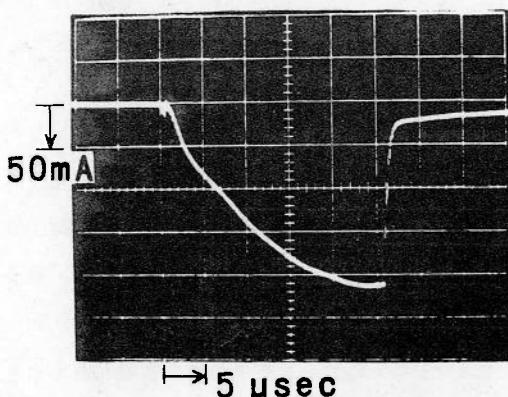


図 5.4 Fe-Ni-Cu HCL のパルス放電电流波形

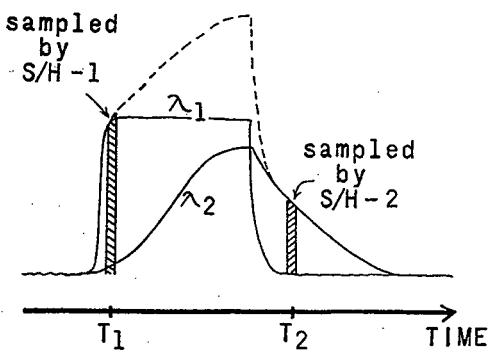


図 5.5 2波長分離の原理

ホールド回路 1 (S/H-1) によって時刻  $T_1$  でサンプリングすれば、重畳波形のうち  $\lambda_1$  にもとづく信号が得られることは明らかである。同様に、時刻  $T_2$  でサンプルホールド回路 2 を動作させれば  $\lambda_2$  成分が得られる。

ここで、バックグラウンド吸収に対しては  $\lambda_1$  と  $\lambda_2$  は同量の吸光を受けると見なせるので、S/H-1 の出力信号を S/H-2 の出力信号で割り算すればバックグラウンド吸収が補正されることになる。

このように同一光源から分析線と参照線（イオン線）を時間的に分離して取り出すことができるので、シングルビームの分光光度計をそのまま利用できるうえ、機械的な光束チョッパを必要としない。さらに、モノクロメータのスペクトルスリット幅を広くとるので結果的に高分解能のものは必要とされない、など本方式による利点は数多くあげられる。しかし、本方式を実現するためには適切な非吸収近接線が存在することが必要であり、実用性に関してこの点が問題となるところである。なお、応用可能と思われる発光線については（5.4）節でまとめて示す。

### 5.3.2. 装置構成の概要

はじめに試作した時間分解測光型二波長原子吸光分光光度計のブロック図と各部のタイミング図を図 5.6 よび図 5.7 に示す。装置は大きく分けて、ランプ駆動部、タイミング制御部、信号検出処理部および原子化部を含む光学系の 4 つから構成されており、このうち、光学系（原子化部）は第 4 章で述べたものと同一である。また、信号検出処理部の中心をなす 2 チャネルボックスカーリンガムは、第 3 章で述べたダブルボックスカーリンガムから差動増幅器を省略したものをそのまま使用している。

今、HCL の分析線と隣接するイオン線の波長をそれぞれ  $\lambda_1$ （分析線）、 $\lambda_2$ （イオン線）とすると、そのパルス発光波形は図 5.5 に示すような形状を示すものと推察される。ここで、 $\lambda_1$  と  $\lambda_2$  とが高々数十 Å 程度しか離れておらず、かつ、モノクロメータのスペクトルスリット幅が  $\lambda_1$  と  $\lambda_2$  を同時に通過させるに十分なほど広くとられていると仮定する時、検出器の過渡光電流出力波形は図 5.5 の点線で描かれたような 2 成分の重畳波形となる。この光電出力をサンプルホールド回路 1 (S/H-1) によって時刻  $T_1$  でサンプリングすれば、重畳波形のうち  $\lambda_1$  にもとづく信号が得られることは明らかである。同様に、時刻  $T_2$  でサンプルホールド回路 2 を動作させれば  $\lambda_2$  成分が得られる。

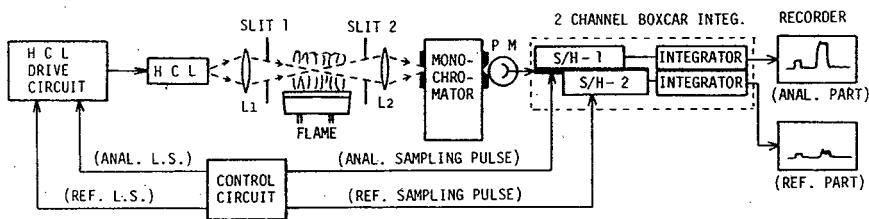


図 5.6 時間分解二波長原子吸光分光光度計の構成

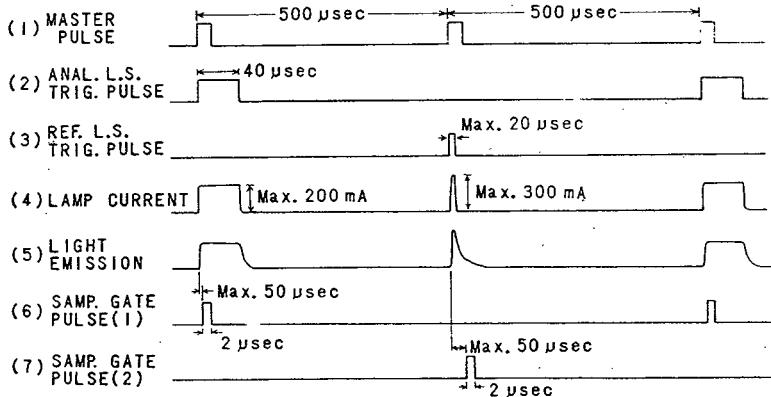


図 5.7 分光光度計各部のタイミング図

試作装置では、先ほど図 5.5 で説明したサンプリングのタイミングとは異なり、パルス放電を分析線取得用と参照線取得用の 2 つに分け、交互に異なった電流でランプを放電させている。それと同期してサンプリングを毎回の放電につき 1 回だけ行なっているが、これは、比較的接近した時刻にサンプリングを続けて 2 回行なうとサンプルホールド回路間に有害な干渉の起る可能性があること、また分析用と参照用の 2 つにパルス放電を分けることによりランプ駆動条件の自由度が増し、最適の条件を選ぶことが可能となる、などの点を考慮したためである。

主パルスは  $500\mu\text{sec}$  の間隔で装置全体のトリガーパルスを発生する。これと同期してランプがパルス放電するわけであるが、上記の理由により、放電は 2 種の駆動パルスで交互になされる。このような交互の放電と同期したサンプリングパルス (1) と (2) で 2 チャネルのボックスカーリンパルスを動作させ、分析線とバックグラウント補正線（参照線）を取得している。以上のサンプル動作を遂行するため、タイミング制御部は 2 チャネルの可変遅延回路を有し、2 つのサンプリング

パルスの発生時刻はランプ発光開始時点から  $50\mu\text{sec}$  までの間をそれぞれ独立に設定できるようになっている。イオン線を参照線として利用する場合、分析線は過渡発光現象の立ち上り部をサンプリングすることにより得られる。したがって、ランプ放電持続時間幅は短かくてよい。しかし、参照線として Ne など封入ガスの発光線を利用する場合には第3章(図3.27)で述べたように、放電開始から  $20\mu\text{sec}$  以降にサンプリング時刻を設定すれば良好な分析線が得られる。その点を考慮して分析線取得のためのランプ放電持続時間は  $40\mu\text{sec}$  とした。一方、参照線取得のための放電持続時間は消費電力を考慮して数  $\mu\text{sec}$  とした。しかし必要に応じて  $20\mu\text{sec}$  にまで拡大できる。また、バイアス電流は、これをランプに印加しない場合でも発光のジターは増大しなかつたので通常は零としている。

2チャネルのポックスカーリンピット出力は2台のチャートレコーダーに導かれ、吸光波形を記録する。ここで、第1チャネルには原子吸収とバックグラウンド吸収の重畠吸収が、また、第2チャネルにはバックグラウンド吸収が記録される。本来は両チャネル出力信号の比をとって補正後の信号をレコーダーに記録すべきであるが、本実験ではバックグラウンド吸収自体を記録する目的でこのような措置をとった。

### 5.3.3. 装置の詳細

#### (A) ランプ駆動回路

HCL 駆動回路は① DC ブロック、② 分析ブロック、③ 参照ブロックの3つから構成されている。このうちDCブロックはランプに直流電流を供給する働きをする。したがって、直流点灯時にこのブロックが使用されるほか、パルス駆動時においてもバイアス電流供給用として使用される。パルス駆動時において中心となる働きをするのは分析、参照の両ブロックである。その名の示すおり前者は分析線取得用の、また後者は参照線取得用の駆動パルスを発生させる部分であり、放電電流を表5.1に示した値まで自由に設定できる。一方、駆動パルス幅はタイミング制御回路によって決定される。

表5.1 ランプ駆動回路各部の定格

	① DC	② ANAL.	③ REF.
MAX. CURRENT	50mA	200mA	300mA
PULSE WIDTH		40 $\mu\text{sec}$	3~20 $\mu\text{sec}$

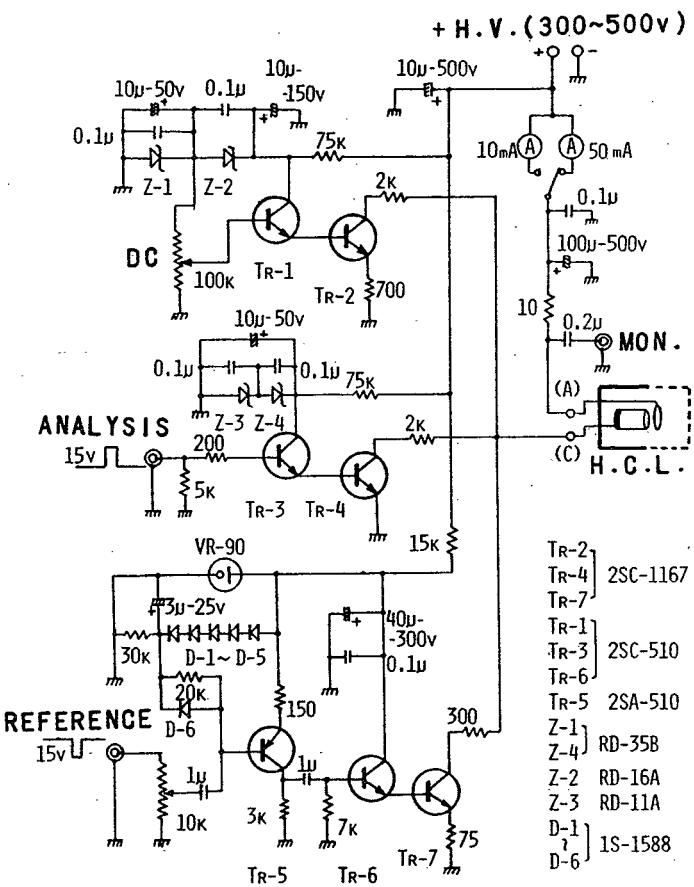


図 5.8 H C L 駆動回路

図 5.8 はランプ駆動回路の詳細を示したものである。この回路全体は半導体素子で構成されており、第3章および第4章で述べた実験に使用された管球式のものに比べ高速化されていると同時に小型化されているのが特徴である。DC ブロックでは、トランジスタ 1 ( $T_R-1$ ) のベース電流を  $100\text{ k}\Omega$  の可変抵抗で変化させることによりランプの直流放電電流を  $0 \sim 50\text{ mA}$  の範囲で任意に設定できる。さて、分析線を得るために過渡発光線の立ち上り部をサンプリングする関係上、立ち上り時間の短かい駆動パルスが必要となるが、この目的のため分析ブロックではスイッチングモードでトランジスタを使用し、良好な立ち上り特性を得ている。その際、パルス電流値の調整は供給電圧 (+H V) を  $300 \sim 500\text{ V}$  の間で変化させることによって行なっている。一方、参照線を取得するために過渡発光の減衰部をサンプリングするが、分析線成分を混入させないためには放電電流をできるだけ急速にカットオフ状態にさせる必要

がある。このため参照ブロックでは全段不飽和モードでトランジスタを動作させて電荷蓄積効果を軽減し、良好な立ち下り特性を得ている。この参照ブロックにおける放電電流の設定は  $10\text{ k}\Omega$  の入力可変抵抗により、 $0 \sim 300\text{ mA}$  の範囲で任意の値が選べる。

以上3つのブロックの出力段は互いに並列に接続され、それぞれの出力電流の加算電流によってランプが駆動される。その時の放電電流の平均値は付属の直流電流計（ $10\text{ mA}$  用と  $50\text{ mA}$  用に切り替え可）によって読み取っている。また、パルス電流値はモニタ端子にてオシロスコープを接続し、 $10\Omega$  の固定抵抗両端の電圧波形から計算している。

#### (B) タイミング制御回路

図 5.9 はタイミング制御回路のブロック図である。構成は第1章において述べたタイミング制御部をそのまま2チャネルに拡張したものとなっているが、回路自体は測定対象がマイクロ秒領域であり、それほど高速性は要求されないこともあり、図 5.10 に示したように多分に簡素化されたものとなった。

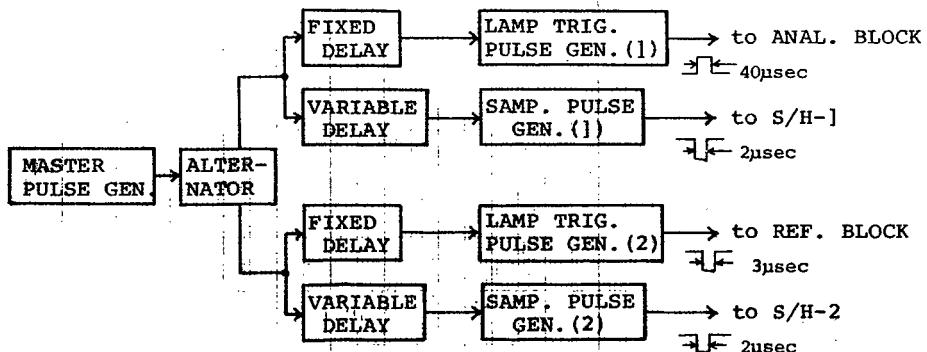


図 5.9 タイミング制御回路の構成

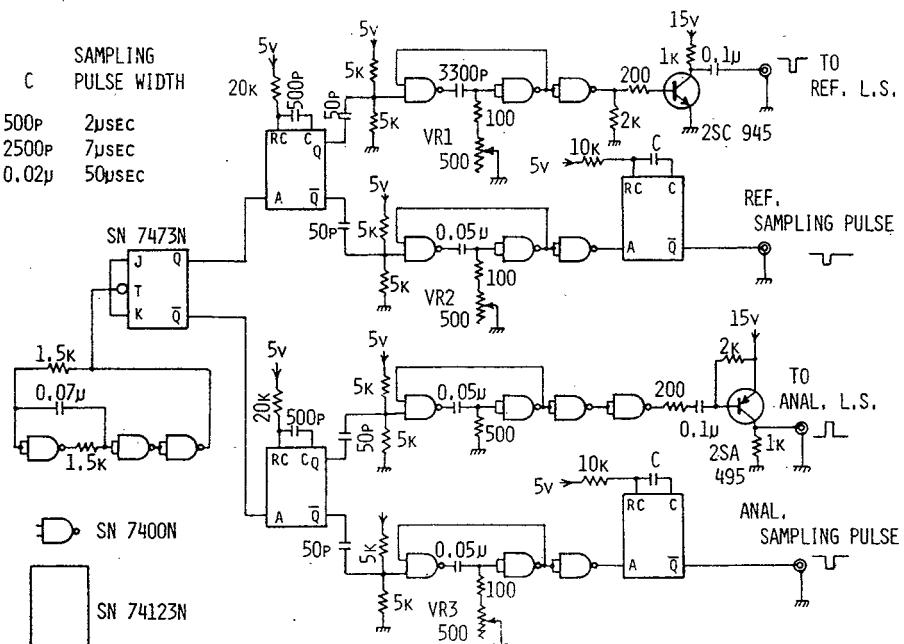


図 5.10 タイミング制御回路の詳細

遅延時間と参照光用 トリガーパルス幅はヘリポット 1～3 (VR 1～3)によって可変である。その可変幅は 6 倍（最小設定値を  $5\mu\text{sec}$  とすれば  $5 \sim 30\mu\text{sec}$  が可変域となる）であるため、それ以外の値が必要な場合には目的に応じて最小設定値を再決定する必要がある。

#### (C) 信号検出処理回路および光学系

信号検出処理回路についてはすでに述べたので説明を省略する。また光学系は第 4 章において述べたものと同一であるため、ここでは各部品型式名のみを記す。原子化部は日立 207 型予混フレームアトマイザー（空気—アセチレンフレーム）、モノクロメータは島津 D-40 型、光電子増倍管は浜松 R-106 型である。

#### 5.4. 二波長の選択と分離

前にも触れたように、時間分解測光型二波長法では分析線に近接する適切な非共鳴線の存在が必要である。利用可能な近接線としては、封入ガス発光線、分析元素のイオン線、分析元素以外のイオン線の 3 つが考えられる。これらの例として本実験では表 5.2 に示す各発光線を利用して二波長

測光を行なった。

表 5.2 試作装置で使用した分析線と近接線

HCL	ANALYSIS (Å)	REFERENCE (Å)
(1) Fe-Ni-Cu	Fe(I) 3719.9	Ne(II) 3713.3
(2) Al-Ca-Mg	Mg(I) 2852.1	2802.7 Mg(II) 2798.1 2795.5
(3) Cd	Cd(I) 2288.0	Fe(II) 2294.6 Cu(II) 2294.4

表中 Cd 分析線に対する参照線として Fe と Cu のイオン線をあげたが、これらはホロカソードの組成元素である。Cu や Fe あるいは Ni のスペクトル線は非常に複雑であり、広い波長域にわたって分布している。したがって封入ガス発光線あるいは分析元素のイオン線などが近接していない場合でも、カソード合金に Cu, Fe, Ni などが含まれている時にはこれらの元素のイオン線を参照線として利用できる。

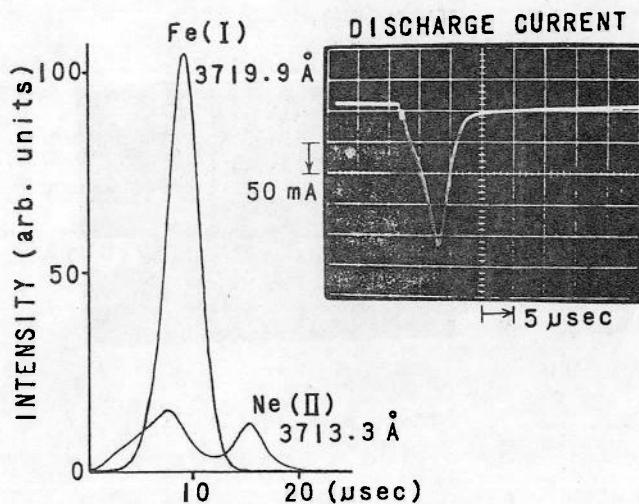
表 5.3 に時間分解二波長方式に応用できると思われる分析線と非共鳴線の組み合わせを示しておく。ただしこの表における金属元素の非共鳴線はいずれもイオン線である。

表 5.3 試作装置に適用可能な発光線の組み合わせ

ANALYSIS (Å)	REFERENCE (Å)	ANALYSIS (Å)	REFERENCE (Å)
Ag 3280.7	Ag 2938.6	Na 3302.3	Ne 3369.8
Ba 5535.6	Ne 5562.8	Ni 2320.0	Ni 2314.0
Ca 4226.7	Ne 4304.0	Pd 2476.4	Pd 2477.0
Co 2407.2	Co 2414.0	Sr 4607.3	Ne 4537.8
Cr 3578.7	Ne 3520.5	Ti 3642.6	Ne 3520.5
Fe 2483.3	Fe 2486.3	Tl 2767.9	Ne 2775.0
Li 6707.8	Ne 6717.0	V 3183.4	V 3199.8
Na 5890.0	Ne 5852.5	Zn 2138.6	Zn 2102.2

図 5.11 は幅  $3\mu\text{sec}$  の駆動パルスで Fe-Ni-Cu HCL を放電させた場合の Fe 分析線  $3719.9\text{\AA}$  と Ne 発光線  $3713.3\text{\AA}$  のパルス発光強度波形、および放電電流波形である。Fe 共鳴

図 5.11 Fe 分析線と Ne 発光線の



パルス発光波形、および、放電電流波形、強度目盛は 10 mA でランプを直流点灯した時の分析線発光強度に対する比をあらわす。

図 5.14, 図 5.15 の強度軸も同様である。

線は Ne のスペッタリングによって生成されるため発光が Ne より遅れる。さらに Ne の発光波形にはピークが 2 つでき、かつ放電が終了したにもかかわらずなお発光が持続している。このような現象はインパルスに近い高速大電流パルスで HCL を駆動した場合、スペッタリング進行途中で放電が打ち切られるうえ、放電の動作領域が異常グロー域からアーケーク領域にまたがるために引き起こされた過渡的なものであり、その解析はまだなされていない。

Ne の発光成分のみを得るには、この図において  $15 \mu\text{sec}$  の時点で光電流をサンプリングすればよい。一方、分析線発光強度はスペッタリングが十分に行なわれておれば、放電電流の 2 乗以上の累乗に比例するのに対し、封入ガススペクトル線強度は放電電流に比例する。したがって、パルス放電持続時間を  $40 \mu\text{sec}$  程度にまで伸長させ、スペッタリングをある程度進行させた状態で光電流をサンプリングすれば、Ne に比べて著しく強度の勝った Fe 分析線が得られる。

図 5.12 は上記の方法によって分離されたスペクトルを示したものである。この測定では試作二波長分光光度計のモノクロメータのスペクトルスリット幅を  $0.5 \text{ Å}^{\circ}$  にして波長走査を行ない、図 5.6 に示した 2 台のレコーダー上にスペクトルを同時に記録した。その時のランプ放電電流波形は図 5.13 のようになる。時間分解方式によって Fe と Ne の発光線が分離し得ることがこの結果からも確認された。したがってモノクロメータの透過中心波長を Fe  $3719.9 \text{ Å}^{\circ}$  と Ne  $3713.3 \text{ Å}^{\circ}$  の中間 ( $3715 \text{ Å}^{\circ}$ ) に定め、かつスペクトルスリット幅を  $15 \text{ Å}^{\circ}$  程度に設定すれば、1 本のランプから分析線と参照線が独立に得られ、バックグラウンド吸収の補正が十分に遂行できるものと予想される。

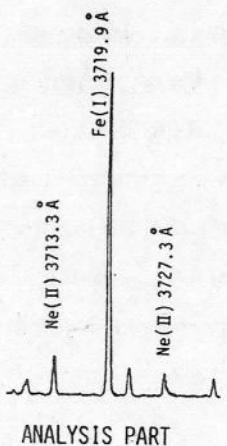


図 5.12 Fe 分析線と Ne 発光線の分離

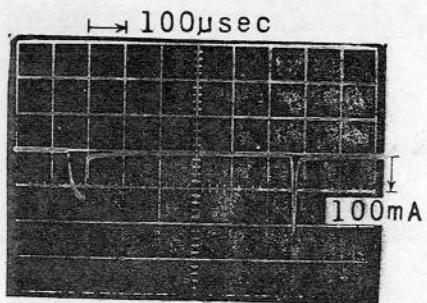
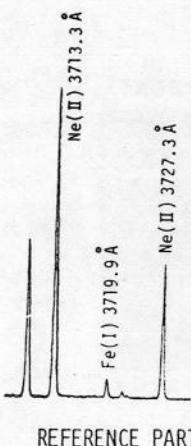


図 5.13 Fe-Ni-Cu HCl の  
パルス放電電流波形

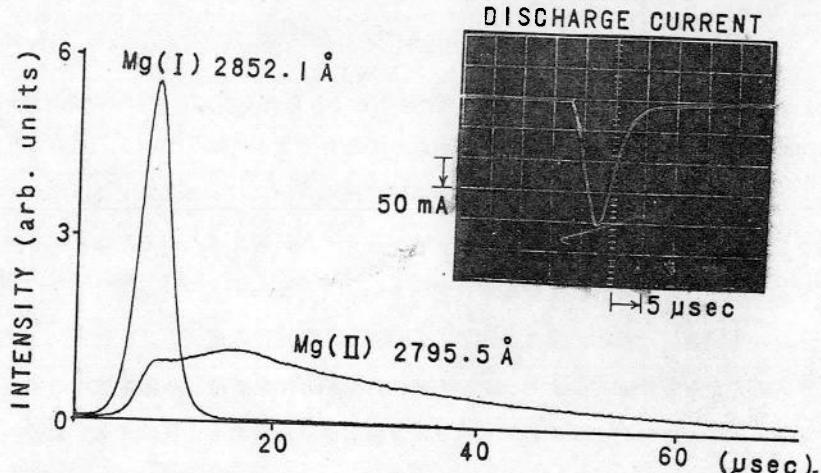


図 5.14 Mg の分析線とイオン線のパルス発光波形および放電電流波形

次に 2 番目の例として Mg 発光線について述べる。先ほどと同じく幅  $3 \mu\text{sec}$  のパルスで駆動した Al-Ca-Mg HCL の Mg 分析線  $2852.1 \text{\AA}$  と Mg イオン線  $2795.5 \text{\AA}$  のパルス発光強度波形の比較および放電電流波形を図 5.14 に示す。先ほどの Fe の例と同じく、Mg 分析線発光強度波形は放電電流波形とほぼ相似であるのに対し、イオン線の減衰時間は非常に長い。このような減衰特性はここに例示したイオン線だけでなく、他の Mg イオン線、 $2798.1 \text{\AA}$ ,  $2802.7 \text{\AA}$  に対してもあてはまる。したがって、放電開始後  $20 \sim 40 \mu\text{sec}$  の間でサンプリングを行なうことによ

り、分析線成分の混入の少ない、イオン線を中心としたスペクトルが得られることになる。

最後の例として Cd HCl について考察する。直流点灯した Cd HCl の発光スペクトルを分解波長  $0.25 \text{ \AA}$  のモノクロメータ（島津MAF-1型をスリット幅  $15 \mu\text{m}$  で使用）で測定した結果、Cd 分析線  $2288.0 \text{ \AA}$  の近接線として  $2294 \text{ \AA}$  付近に 1 本の輝線が観測された。Cd HCl ではカソードは Cd 単体で形成せず、Fe や Cu の合金として形成されている点を考慮すれば、みかけ上 1 本の輝線として観測されたものは実は Fe (II)  $2294.6 \text{ \AA}$ , Fe (I)  $2294.4 \text{ \AA}$ , Cu (II)  $2294.4 \text{ \AA}$ , Cd  $2294.3 \text{ \AA}$ , Fe  $2293.8 \text{ \AA}$ , Cu (I)  $2293.8 \text{ \AA}$  などのスペクトル線が複雑に重畠したものであると推察できる。図 5.15 に Cd 分析線と近接線の過渡発光波形を示すが、

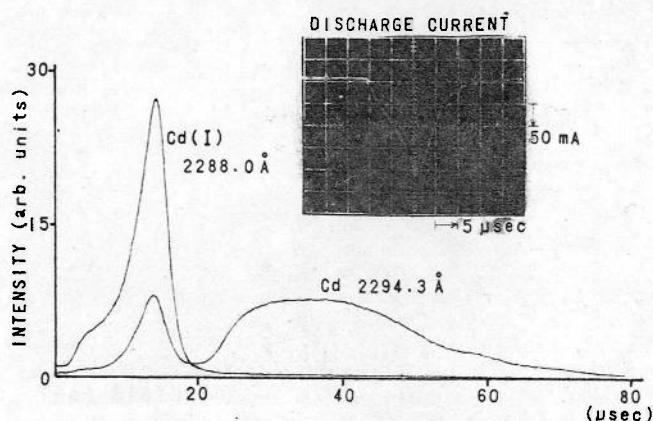


図 5.15 Cd 分析線と近接線のパルス発光強度波形と放電電流波形

この図において近接線発光波形が複雑な形状をしている理由として、減衰特性の異なった数本の輝線の重畠を考えれば納得できる。なお、図中には近接線の代表として Cd  $2294.3 \text{ \AA}$  を記載している。

## 試作装置の2波長分離能力を評価

するために先ほどの Fe, Ne 発光線と同様、Mg と Cdについてもモノクロメータの波長走査（波長分解は  $0.5 \text{ \AA}$  /C 設定）を行ない、時間分解スペクトルを求めた。その結果を図 5.16 および図 5.17 /C 示すが、分析線と補正線がはつきりと分離し得ることが確認された。なお、以上の測定におけるパルス電流値やサンプリング時刻などの条件は表 5.4 /C 記された通りである。

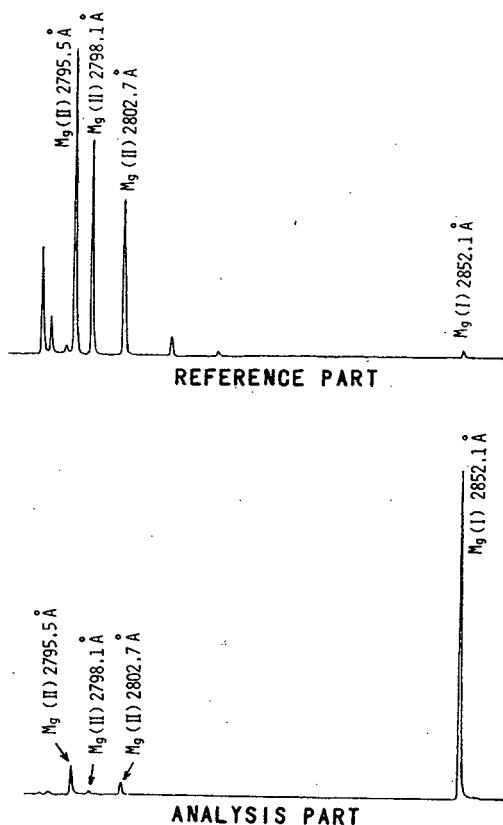


図 5.16 Mg 分析線とイオン線の分離

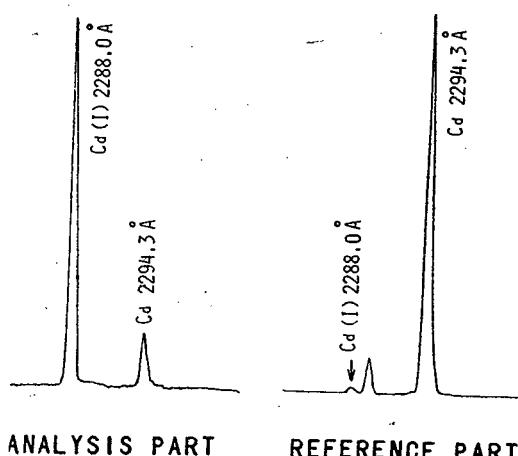
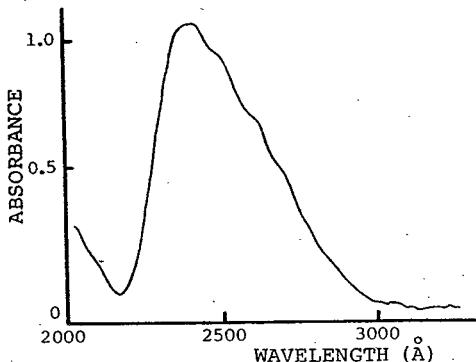


図 5.17 Cd 分析線と近接線の分離

## 5.5. バックグラウンド吸収の補正

フレームアトマイザーを使用した場合、全消費型バーナーでは共存物質として高濃度の NaCl が試料中に含まれている時にバックグラウンド吸収の影響が強くあらわれる。これは NaCl の濃度が高く、完全に原子化されないために起こる光散乱が原因であり、たとえ予混型バーナーでもこの影響を無視することはできない。NaCl 粒子による光散乱が影響をおよぼす波長域は、図 5.18 に示すように紫外域から  $3000\text{\AA}$  までである。ところで、環境汚染などで問題となっている Cd や Hg などの重金属を含めて主要な金属の多くはこの波長域に分析波長を持つため、海水中や体液中の金属の分析においてはバックグラウンド吸収に対して十分な注意を払う必要がある。

図 5.18 NaCl によるバックグラウンド吸収<sup>85)</sup>（長光路バーナーを使用）



本実験の場合について考えると、Fe の分析波長が  $3720\text{\AA}$  であり、この波長では NaCl の散乱の影響はほとんどあらわれない。試作装置のバックグラウンド補正能力を評価するためには  $2000\text{\AA}$  から  $4000\text{\AA}$  にわたる波長域で強いバックグラウンド吸収を引き起こす物質が必要となるが、上記の理由で NaCl は適当であるとはいえない。一方、試料溶液として有機溶媒が用いられる時にはフレーム中に多量の炭素粒子が発生し、このため分析光は散乱され、強いバックグラウンド吸収が起こることが多い。このような光散乱によって影響を受ける波長域は紫外から可視に致る広範囲にわたる。以上の点を考慮して、バックグラウンド吸収を増大させる目的で試料溶媒としてエタノール（試薬 1 級）を使用した。また測定中、試料吸入時以外は常に純水（脱イオン水）をフレーム中に噴霧させ、水溶液試料に対してはバックグラウンド吸収を等価的に零とみなせる状態にしている。3種の元素（Fe, Mg, Cd）についての二波長原子吸光分析を遂行した際のランプ駆動条件ならびに光学系の波長の設定およびサンプリング時刻などをまとめて表 5.4 に示しておく。

表5.4 試作装置の動作条件

ANALYTE		Fe	Mg	Cd
H C L		Fe-Ni-Cu	Al-Ca-Mg	Cd
MONO-CHRO-MATOR	Central Wavelength	3715 Å	2830 Å	2290 Å
	S BW	15 Å	60 Å	40 Å
USED LINES (Å)	Anal.	Fe(I) 3719.9	Mg(I) 2852.1	Cd(I) 2288.0
	Ref.	Ne(II) 3713.3	Mg(II) 2802.7 2798.1 2795.5	Fe(II) 2294.6 Cu(II) 2294.4
DRIVING PULSE CURRENT	Anal.	150 mA		
	Ref.	250 mA	320 mA	250 mA
DRIVING TRIGGER PULSE WIDTH	Anal.	40 μsec		
	Ref.	3 μsec		
SAMPLING TIME	Anal.	35 μsec	5 μsec	
	Ref.	15 μsec	30 μsec	40 μsec
INTENSITY INCREASED RATIO of ANAL. LINE (Pulsed) (DC 10mA) at shown sampling time		150	1	3

はじめに Fe に関してバックグラウンド補正能力の評価を行なう。図 5.19 は Fe の吸光記録波形である。ここで上段は Ne 発光線による参照部、下段は Fe 共鳴線による分析部である。エタノール燃焼によって発生するバックグラウンド吸収に対しては分析部、参照部とも同量の吸収を受けることがまず確認された。Fe を含有したエタノールに対しては同じ Fe 濃度の水溶液試料に比べて吸光量が大きくなるが、しかしそれはバックグラウンド吸収が関与するためであることもはつきりと記録されている。したがって以上の事実から、参照部の信号によって分析部の信号を補正すれば、真の原子吸光が求まることが明らかとなる。ところで、Fe の水溶液試料に対しては参照部に吸収があらわれないのが理想的であるが、先ほども（図 5.12）示したように、参照部にわずかだけ分析線成分が混入しているため参照部に少し吸収が生ずる。しかしながら、この吸収は極く微量であり実用上無視しても差しつかえない。

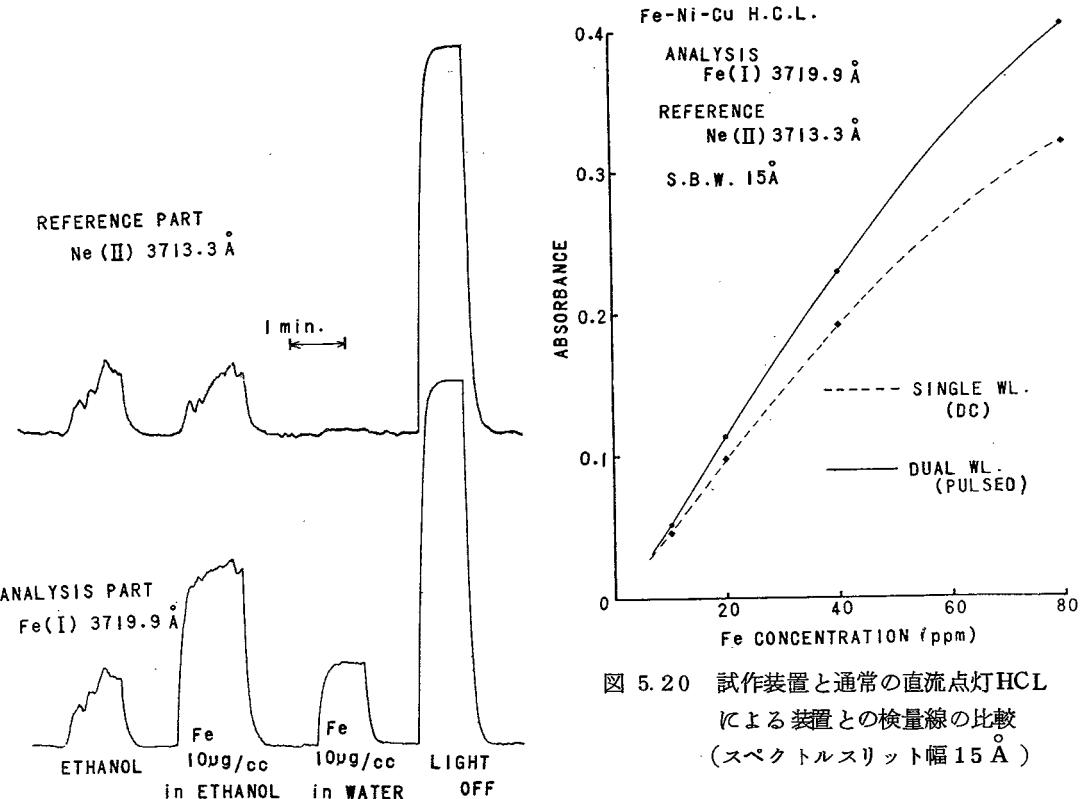


図 5.19 Fe に対する二波長吸光記録波形

次に試作装置による Fe の検量線を求めた。また、参考のため光学系はそのままにし、HCL を直流点灯して通常の方式によっても検量線を求めた。その際、バックグラウンド吸収が大きいと、補正能力のない単一波長方式との比較が不可能であるため、試料は水溶液とした。図 5.20 に検量線の一部を示す。15  $\text{\AA}$  という広いスペクトルスリット幅でモノクロメータを使用した場合には、直流点灯 HCL では近接線が除去されずに透過してしまうが、パルス駆動 HCL では原理的に分析部への近接線混入がほとんどなく、感度の低下は起こらない。単一波長方式では当然のことながらスリット幅を狭めてゆくと二波長方式と同等の感度となる。

Mg と Cd に対しても Fe と同様、エタノール溶液試料の吸光波形を求めた。この結果を図 5.21 および図 5.22 に示す。Mg と Cd では Fe の場合と異なり、分析線を得るために過渡光電流の立ち上り部をサンプリングしている。したがって、近接線の混入率はサンプリング時刻の設定の如何によって異なる。すなわち、放電開始直後にサンプリングを行なった場合、近接線がまだ成長していないために低混入率が達成でき、測定感度が高くなるが、その反面、取得光電流が少ないため、S/N 比に関して問題が生ずる。本実験ではいずれも通常の方式と同程度の感度となるようにサンプリング時刻を設定してあるが、吸光記録波形を見る限り S/N 比に関して何等問題は生じていない。

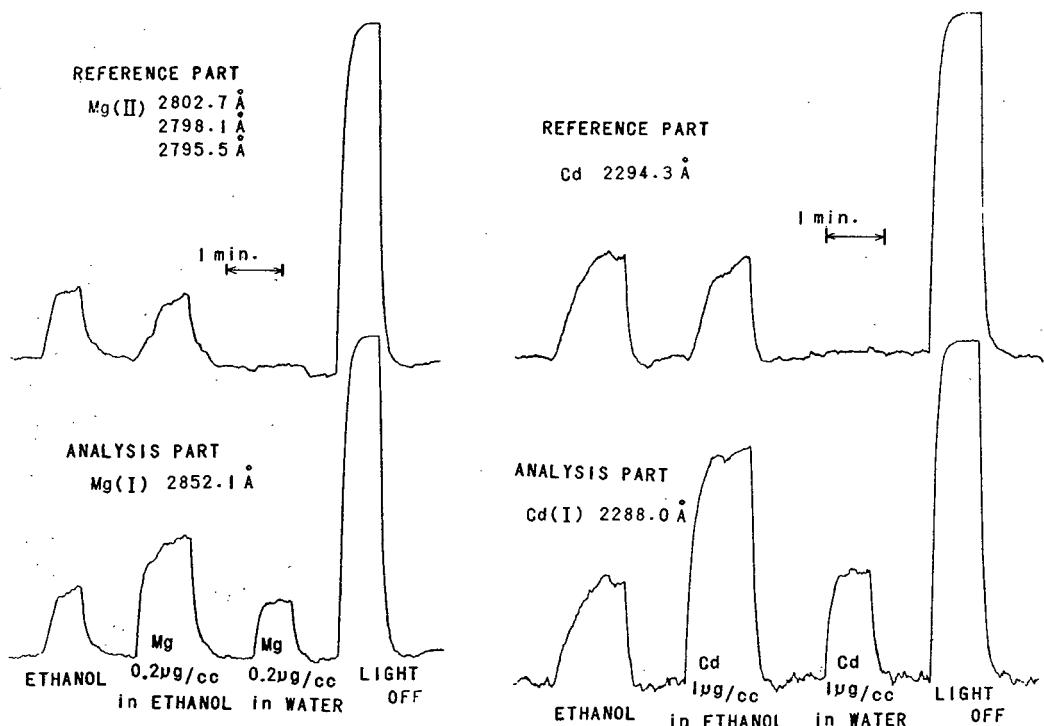


図 5.21 Mg にに対する二波長吸光記録波形

図 5.22 Cd にに対する二波長吸光記録波形

なお、サンプリング時点における各分析線の発光強度と直流点灯 10 mA 時の分析線発光強度との比を表 5.4 に示してある。

本方式はモノクロメータを低分解状態で使用しているため、光量利用率が向上する反面、フレーム発光の混入が大きくなる恐れがある。Fe, Mg, Cd の 3 元素に対してはその影響はほとんど認められなかつたがフレ

ーム中での発光が著しい元素、たとえば Na, Ca などでは測定誤差が大きくなる。そこで最後に今後の改良点として、より完全に種々の誤差を補正できる時

間分解測光型二波長原

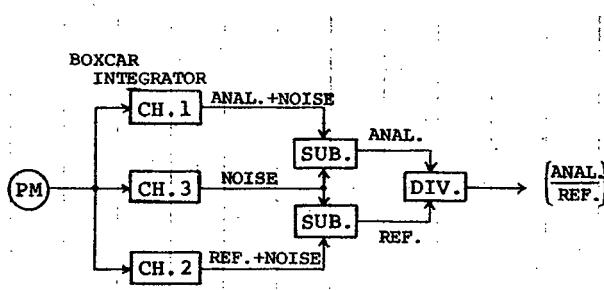


図 5.23 ドリフト補償型二波長分析装置の信号処理部

子吸光分析装置の構成を示す。図 5.23 が試案した分析装置の信号処理部のブロック図である。ここではドリフト補償型のダブルポックスカー積分器を 2 台並列に使用し、その出力の比をとることによりフレーム発光や暗電流雑音成分、ならびにバックグラウンド吸収を同時に補正できるようになつている。

以上、時間分解方式による二波長原子吸光分析装置の原理、構成ならびに実用性に関して述べてきた。従来、光源をパルス駆動する主目的は高強度を得ることと消費電力の低減にあつた。第 4 章で述べた研究の一部はこの考えに沿つたものである。それに対し、本研究の特徴は、時間分解測光法によって波長の分離を行なつたことにある。今までの静的な分光の概念では輝線の分離はモノクロメータなどの分光素子に依らねば成し得ぬことであつた。しかし、このように高速測光法によつて分離できるということは、パルス駆動法あるいは高速分光測光法の新たな方向を示したものといえよう。本研究では時間分解法を特に原子吸光分析に応用したが、この技法は発光分析やけい光分析などにも広く応用できるものと思われる。

## 5.6. 結 言

時間分解測光型二波長原子吸光分析装置を試作し、バックグラウンド吸収の補正を行なつた。

### 時間分解測光型二波長原子吸光分析装置について

- (1) パルス動作ホロカソードランプから放射される過渡発光線の時間分解スペクトルを利用してバックグラウンド補正を行なう方式である。したがつて、モノクロメータは波長分離のためではなく、バンドパスフィルタとして用いられる。
- (2) 補正線としてはホロカソード組成元素のイオン線あるいは封入ガス発光線などの近接線を利用する。
- (3) 光学系としては従来のシングルビームのものがそのまま使用できる。

### バックグラウンド吸収の補正について

- (1) バックグラウンド吸収を増大させるため、試料溶媒としてエタノールを使用した。
- (2) Fe, Mg, Cd の分析に対してバックグラウンド吸収補正能力の評価を行なつた結果、十分に実用に供し得るとの確証を得た。

### 問題と今後の目標

- (1) イオン線発光に見られるテイリング現象の原因究明に向つて努力してゆきたい。
- (2) 信号利用率に関しては第 4 章の結言で述べた事項と同様、これをせひとも改善する必要がある。

ある。

- (3) 高精度分析を遂行するにはフレーム発光の影響を補償する必要があるが、そのための方策はすでに(5.5)節で述べた。

## 測定・記録装置一覧

オシロスコープ：岩崎 SS-4100G、帯域 10MHz

日立 V-1000、帯域 80MHz

サンプリングオシロスコープ：岩崎 SAS-5009B、帯域 1.8GHz

X Yレコーダ：理研電子 F-3C

チャートレコーダ：日立 QPD-53

周波数カウンタ：竹田理研 TR-5735

デジタルボルトメータ：横河 2802

デジタルマルチメータ：岩崎 VOAC-707

光電子増倍管高圧電源：Power Designs Pacific 2K-10

$\mu\mu A$ メータ（直流増幅器）：東亜電波 PM-18，入力インピーダンス 10MΩ

## 謝　　辞

本研究は大阪大学工学部応用物理学教室藤田研究室において1972年10月より1976年11月まで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藤田茂教授、ならびに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南南茂夫助教授、実験に際し有益な御助言を頂いた同工学部助手内田照雄博士に心から感謝の意をあらわす次第である。また実験の遂行に当り、装置の試作、プログラムの開発などに御協力頂いた元本工学部大学院生石川典夫氏、戎富雄氏、木本輝代志氏、ならびに図表作成にあたり御尽力下さつた本学事務官鶴谷美幸氏はじめ研究室の皆様に厚く御礼申し上げる。なお、けい光測定に使用した各種試料の作成、実験結果の解釈などについては大阪大学基礎工学部又賀昇教授の御援助を得たことを付記する。

## 関連発表論文

〔第1章〕 T. Araki, T. Uchida and S. Minami

"A Simple Photomultiplier Gating Circuit  
for the Nanosecond Region"

Japan. J. appl. Phys., 15, 2421(1976).

〔第2章〕 S. Minami, T. Araki, T. Uchida and K. Kimoto

"High Speed Spectroscopic Measurement of Very Weak  
Radiation with Multichannel Coincidence Technique"  
Japan. J. appl. Phys., Suppl. 14-1, 39(1975).

〔第3章〕 荒木勉, 内田照雄, 南茂夫

「マイクロ秒領域におけるパルス動作ホロカソードランプの過渡発光特性」  
分光研究 26巻1号 (1977).

〔第5章〕 T. Araki, T. Uchida and S. Minami

"A Dual-Wavelength Atomic Absorption  
Spectrophotometer using a Pulsed Hollow Cathode  
Lamp"

Appl. Spectroscopy 誌に掲載予定  
31巻2号(1977).

## 参 考 文 献

- 1) A. Shuster and G. Hemsalech: Phil. Trans., 193A, 212 (1900).
- 2) D. E. Buttery: Appl. Opt., 6, 881 (1967).
- 3) H. W. Dieinum and De Doer: Spectrochim. Acta, 2, 318 (1943).
- 4) J. M. Nobbs: Spectrochim. Acta, 18, 936 (1959).
- 5) B. Brixner: Rev. Sci. Instrum., 38, 287 (1967).
- 6) L. Blitzer and W. M. Cady: J. Opt. Soc. Amer., 41, 440 (1951).
- 7) L. Blitzer: J. Opt. Soc. Amer., 45, 564 (1955).
- 8) A. Bardocz and F. Varsanyi: Z. Naturforsch., 10a, 1031 (1955).
- 9) A. Bardocz: Appl. Spectrosc., 11, 167 (1957).
- 10) G. M. Malyshev, G. T. Razdovarin and L. V. Sokolova: Soviet Physics-Technical Physics, 8, 137 (1963).
- 11) E. O. Lawrence and F. G. Dunnington: Phys. Rev., 35, 396 (1930).
- 12) A. Bardocz: Spectrochim. Acta, 16, 1173 (1960).
- 13) J. S. Pirroni and R. R. Stevens: Rev. Sci. Instrum., 38, 382 (1967).
- 14) I. F. Balashov, M. P. Vayukov, V. R. Muratov and E. V. Nilov: Opt. and Spectrosc., 4, 416 (1960).
- 15) J. W. Beams: Phys. Rev., 35, 24 (1930).
- 16) S. I. Andrecv, M. P. Vanyukov and E. V. Daniel: Opt. and Spectrosc., 8, 492 (1962).
- 17) D. A. Brown and V. Roberts: J. Sci. Instrum., 30, 5 (1953).

- 18) P. J. Wheatley, E. R. Vincent, D. L. Rotenberg and G. R. Cowan: J. Opt. Soc. Amer., 41, 665 (1951).
- 19) K. C. Herr and G. C. Pimentel: Appl. Opt., 4, 25 (1965).
- 20) C. D. Demitrievskii: Opt. and Spectrosc., 16, 574 (1964).
- 21) M. Gurevich and K. Kolyadin: Opt. and Spectrosc., 9, 131 (1960).
- 22) G. W. Bothke: J. Opt. Soc. Amer., 50, 1054 (1960).
- 23) D. R. Herriot: Appl. Opt., 2, 865 (1963).
- 24) J. Cooper and J. R. Greig: J. Sci. Instrum., 40, 443 (1963).
- 25) R. A. Hill: Appl. Opt., 7, 2184 (1968).
- 26) E. E. Wells, Jr.: Anal. Chem., 45, 2022 (1973).
- 27) D. A. Yates and T. Kawana: Anal. Chem., 48, 510 (1976).
- 28) 南 茂夫, 内田照雄:応用物理, 38, 789 (1969).
- 29) 南 茂夫, 内田照雄, 藤田 茂:応用物理, 37, 34 (1968).
- 30) R. G. Bennett: Rev. Sci. Instrum., 31, 1275 (1960).
- 31) T. Uchida and S. Minami: Japan. J. appl. Phys., 10, 1744 (1971).
- 32) C. F. Handee and W. B. Brown: Philips Tech. Rev., 19, 50 (1957).
- 33) H. M. Crosswhite, D. W. Steinhouse and G. H. Dieke: J. Opt. Soc. Amer., 41, 299 (1951).
- 34) 近 璋三:応用物理, 27, 551 (1958).
- 35) 鈴木範人:分光研究, 13, 131 (1965).

- 36) S. Minami and K. Nishikawa: Appl. Opt., 5, 173 (1966).
- 37) D. C. Brown and M. F. Penny: J. Electronics and Control, 8, 431 (1960).
- 38) A. Eckardt, P. Goylich, H. J. Phol and R. Prager: Nucl. Instrum. and Meth., 16, 44 (1962).
- 39) T. E. Sisneros: Appl. Opt., 6, 417 (1962).
- 40) M. R. Topp, P. M. Rentzepis and R. P. Jones: J. appl. Phys., 42, 3415 (1971).
- 41) A. Penzkofer and W. Falkenstein: Optics Comunications, 17, 1 (1976).
- 42) J. T. D'Alesso, P. K. Ludwig and M. Burton: Rev. Sci. Instrum., 35, 1015 (1964).
- 43) J. Yguerabide: Rev. Sci. Instrum., 36, 1734 (1965).
- 44) T. Ikuta and R. Shimizu: J. Phys. D. Appl. Phys., 7, 726 (1974).
- 45) W. K. McFarlane: Rev. Sci. Instrum., 45, 286 (1974).
- 46) C. C. Lo and B. Leskovar: IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-21, 93 (1974).
- 47) Ortec 9200 Nanosecond Fluorescence Spectrometer Manual.
- 48) H. W. Lefevre and J. T. Russel: Rev. Sci. Instrum., 30, 159 (1959).
- 49) W. R. Bennett, Jr., P. J. Kindlman and G. N. Mercer: Appl. Opt., Suppl. 2, 34 (1965).
- 50) F. I. Harosi and E. F. MacNichol: J. Opt. Soc. Amer., 64, 903 (1974).
- 51) L. Briendaum and D. B. Scarl: Appl. Opt., 12, 519 (1973).

- 52) 清水範昭, 稲場文男: 分光研究, 22, 195 (1973).
- 53) J. A. W. Bye, A. C. P. Bosch, M. Saitoh, A. Slob and P. Verhoog: Rev. Sci. Instrum., 43, 1468 (1972).
- 54) C. Lewis and W. R. Ware: Rev. Sci. Instrum., 44, 107 (1973).
- 55) L. Stryer: Science, 162, 526 (1968).
- 56) 南 茂夫, 矢島達夫: 分光研究, 22, 339 (1973).
- 57) R. F. Chen, G. G. Vurek and N. Alexander: Science, 156, 949 (1967).
- 58) J. Zynger and S. R. Crouch: Appl. Spectrosc., 26, 631 (1972).
- 59) A. Walsh: Spectrochim. Acta, 7, 108 (1955).
- 60) J. V. Sullivan and A. Walsh: Spectrochim. Acta, 21, 721 (1965).
- 61) 大道寺英弘, 石田 昇, 本間 厚: 第10回応用スペクトロメトリー講演要旨集 (1974) p. 5.
- 62) J. B. Dawson and D. J. Ellis: Spectrochim. Acta, 23A, 565 (1967).
- 63) G. J. Jong and E. H. Piepmeier: Spectrochim. Acta, 29B, 159 (1974).
- 64) 保田和雄, 長谷川敬彦: 原子吸光分析 (講談社 1972) p. 20.
- 65) P. Jacquinot: Rept. Progress in Physics. 23, 267 (1960).
- 66) F. T. Arecchi, E. Gatti and A. Sona: Rev. Sci. Instrum., 37, 942 (1966).
- 67) 大道寺英弘, 岡垣 博: 化学の領域増発100号, (南江堂 1973) p. 30.

- 68) D. E. Osten and E. H. Piepmeier: *Appl. Spectrosc.*, 27, 165 (1973).
- 69) B. L. L'vov: *Spectrochim. Acta*, 24B, 53 (1969).
- 70) T. S. West and X. K. Williams: *Anal. Chim. Acta*, 45, 27 (1969).
- 71) H. L. Kahn, G. E. Peterson and E. Shallis: *At. Abs. Newslett.*, 7, 35 (1968).
- 72) H. T. Delves: *Analyst (London)*, 95, 431 (1970).
- 73) A. A. Venghiattis: *Spectrochim. Acta*, 23B, 67 (1967).
- 74) 内野興一, 小泉英明: ぶんせき, 1975年 1号 p.29.
- 75) T. W. Robinson, G. D. Hindman and W. L. Slevin: *Anal. Chim. Acta*, 66, 165 (1973).
- 76) B. Chance: *Science*, 120, 767 (1954).
- 77) S. B. Smith, Jr., J. A. Blast and F. J. Feldman: *Anal. Chem.*, 40, 1525 (1968).
- 78) W. Slavin: *At. Abs. Newslett.*, 24, 15 (1964).
- 79) R. B. Baird, S. Pourian and S. M. Gabrielian: *Anal. Chem.*, 44, 1887 (1972).
- 80) H. L. Kahn: *At. Abs. Newslett.*, 7, 40 (1968).
- 81) R. Woodriff, B. R. Culver and K. W. Olson: *Appl. Spectrosc.*, 24, 530 (1970).
- 82) 小泉英明, 保田和雄: 分光研究, 23, 290 (1974).
- 83) 内田悦行, 服部秀三: 応用物理, 44, 852 (1975).
- 84) C. Ling: *Anal. Chem.*, 39, 798 (1967).
- 85) I. Rubeska: *Anal. Chem. Acta*, 40, 187 (1968).

