

技 術 ノ モ

近 赤 外 域 —Photo-conductive Region—

における分光吸収測定

江 口 雅 彦・坪 井 正 道

は し が き

最近 10 年の各種伝導セル¹⁾ (Photo-conductive cell) の発見と進歩とにより、いわゆる 3μ 域の近赤外分光學は新しい發展を示した。従来寫眞乾板の使用できない赤外域の分光測定にはもっぱらモノクロメーターに真空熱電對またはボロメーターを検出器として組合わせ、その感度は分解能にして波長 1μ で 10,000 に達しなかつたが Nelson²⁾ は熱電對を PbS 光傳導セルでおきかえ、 H_2O の吸収スペクトルの觀測において 1.4μ の吸収帯を約 45,000 の分解能で記録し、 0.1Å まで波長を波定した。また PbSe, PbTe セルの使用により限界波長は 3.5μ から 5μ へと延びた。他方 Bullock と Silverman³⁾ はこれらのセルのすぐれた速應性 (時常數 $\sim 10^{-4}\text{sec}$) と高感度 (熱電對の $10^2\sim 10^3$ 倍) を利用して、過渡現象たとえば燃焼、爆發などの反應過程中的のスペクトル變化を 1msec 毎にブラウン管上に直視追跡する迅速スペクトル走査法を發展させた。かくて Photo-conductive Region の測光形式が可視域と共通した技術および精度の導入を見てほぼ確立されたといえよう。

しかし分光分析の立場からは現在の Photo-conductive Region— $1\sim 3.5\mu$ —には赤外吸収帯の出現するものの種類少く、簡単な C—H, O—H, N—H などの固有伸縮振動によるものをふくむのみで、この領域はまだ吸収分析に役立つには至っていない。ただ H_2O (1.4μ , 2.8μ), NH_3 (1.5μ , 3μ), CO_2 (4.2μ) などの特定分子に對して赤外吸収度による簡単な定量の研究が進められているのみである。が將來セルの發達と速應性檢出器として波長選擇性のない氣壓セル (Goley cell) の導入とにより、現今の近赤外域の技術をそのまま Rock-salt Region ($\sim 16\mu$) にまで擴張できる見通しが強くなつたことは、赤外分析に大きな進歩を約束するものとして喜しいことである。

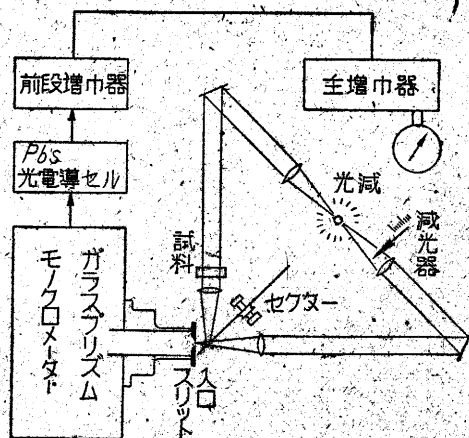
さて昨年度われわれはそれに関連して PbS セルを使用分光吸収率計 ($1\sim 2.5\mu$ 用) を組立てた。まだ豫期の感度はえられてないが、従來の熱電對檢出系の場合にくらべ、觀測時間の短縮と、半桁ほどの精度向上を見たので分光吸収測定の概略をその裝置について述べよう。

裝 置

試作した分光吸収率測定裝置は Double beam 型で、楕型光楔を減光器とする零點平衡型のものである。(第 1 圖) これは Baird 社の赤外分光分析機 (グラビヤ) の方式と同一で、異なる點は斷續周波數を 260 cps に高くし、廻轉セクターを Al 板製特殊反射鏡で作り、白金ボロメーターを PbS セルでおきかえたことである。

a. 光學系 光源は白熱ランプとし、赤外放射は試料 beam と基準 beam との 2 路におけ、前者には吸収體試料を、後者には減光器を入れ、つぎに廻轉セクターにより交互にそれら 2 beam をモノクロメーターに導入する Al 板セクターは圓板の周邊に 12 の孔をあけ、表面にイルミナイト處理 (特殊電解研磨・酸化被膜處理により 95% の反射率をうる) を施したもので、毎秒 22 回轉により規定の斷續周波數 260 サイクルを得る。測定は波長毎に減光器を進退させて基準 beam の強度を加減し、それら 2 beam が平衡する減光器の位置から吸収率を讀む。

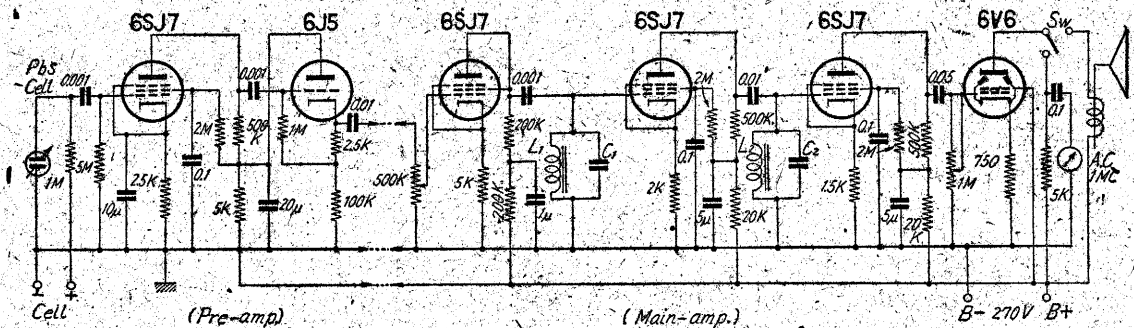
b. 檢出系 光傳導セルとは放射の照射をうけると内部抵抗の變化する高抵抗體で、自作の PbS 光傳導セルを 260 cps に同調する低周波增幅器の入力抵抗として使用した。このセルはガラス製で感光域は $0.7\sim 2.8\mu$ である。增幅形式はいろいろあるが註) 原理上わかりやす



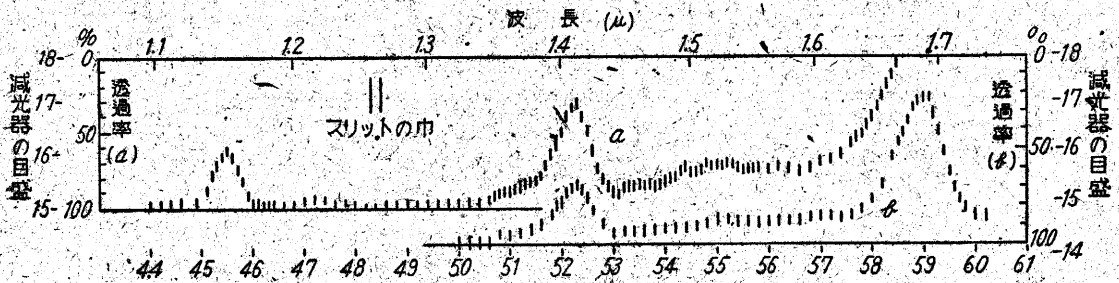
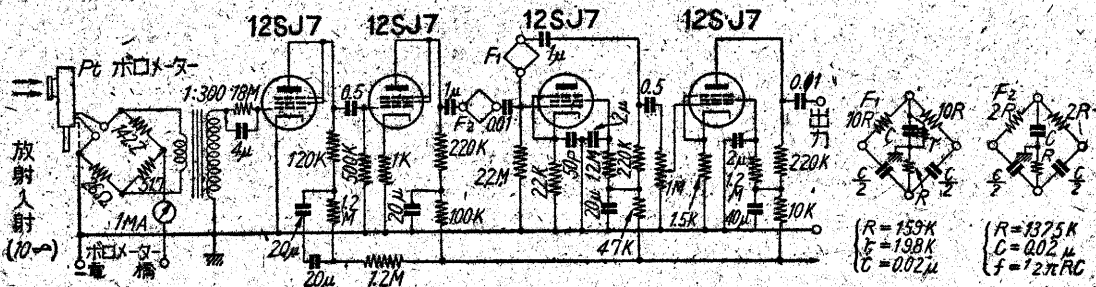
第 1 圖 分光吸収測定裝置概念圖

い Cashman⁴⁾ および Gorills⁵⁾ の回路を参考にした。(第2圖)。信號は初段増幅後 6J5 カソード・フォローアにより速く主増幅器に導く。主増幅器は LC 2 段同調型 6SJ7 (6C6) 3 段増幅器で、これは放送受信器高周波 1 段型と同一原理のものである。Cashman はこれをさらに再生式とし高感度にしたが、斷續周波數安定の調整が複雑となるのでここでは再生部は取付けず、360cps における通過帯域幅は 50 cps、雑音レベルは 2 μ V、総合した gm は 10 mho であった。PbS セル検出系の総合感度は増幅器の雑音およびセルの雑音で決まるが、常溫使用のセルではセル電流に敏感な後者の影響が支配的で、少くもドライ・アイスによる冷却使用が望ましく、このためセル電圧は 10 Volt に止めた。

測定例 第3圖は CH_3Cl の分光吸収測定の一例である。また分解能は充分でないが、各分光吸収率の誤差の限界が明かにされた。まだ自記型式になつていないが、各點の讀取りは數秒の迅速さで行われ測定は簡易化された。



第2圖 LC 2 段低周波同調増幅器

第3圖 CH_3Cl の近赤外分光透過吸収曲線

第4圖

むすび

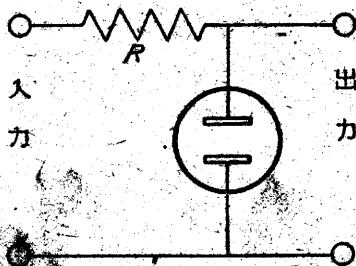
Cashman⁴⁾ Moso⁶⁾ によれば冷却使用の光傳導セル検出系は最良の熱電対・ボロメーターにくらべ、3 μ 域で 3 桁高感度であり、 10^{-15} Watt の入力まで検出可能という。常溫でセルを使うときは約 1 桁の感度低下を生ずるが、ともかくこれら検出系の使用により赤外分光測定の精度は 2~3 桁向上することが結論される。

上記の装置はまだ不充分なものであるが、一應新しい形式により従来の近赤外分光測定の不便を一掃して、紫外・可視域なみの測定ができる見通しがついたので現況を紹介した。なお分解能向上、自記型への改良をへて應用の開拓に進みたい。(57 頁へ續く)

文 献

- 1) Paksver; Electronics. 22, 111 (May '49)
- 2) Nelson; J. Opt. Soc. Am. 38, 68 ('49)
- 3) Bullock & Silverman; ibid. 40, 608, ('50)
- 4) Kuipper, Wilson & Cashman; Astroph. J. 106 243 ('47)
- 5) Gorills; Electronics. 22, 112 (March '49)
- 6) Moss; J. Opt. Soc. Am. 40, 603 ('50)
- 7) Eliot 他; J. Sci. Instr. 27, 21 ('50)

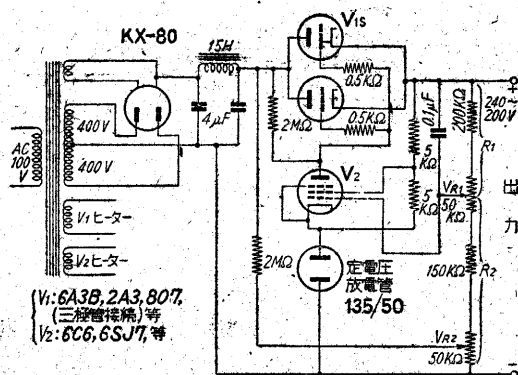
る。第3圖において、 $r \equiv \Delta V / \Delta I$ を定電壓放電管の内部抵抗といふ、安定比はほぼ r/R となる。現在市販品の内部抵抗は 0.1 乃至 0.3 k Ω 。普通ユリミネータ電源の出力に入れた場合の安定比は 1/10 内外である。 R に小電流用のバラスト抵抗管を使えば 10^{-2} 程度の安定比をうることもできる。



第4圖

時に定電壓放電管のグローが始終ちつくことがある。ちらつきにともなつて 0.1~0.5 V 程度電圧が変動し、外にも不都合を生じやすいから、かかるものの使用は避けるべきである。高電圧の安定化には何本か直列に接続すればよいが、並列にして電流容量を大きくすることはできない。

IV. 電子管式定電壓装置——この方式の安定装置にはいろいろの回路が考えうるが、筆者の比較実験した結果、大方の満足しうる特性を示し、かつ割に簡単と思われるものを第5圖に示した V_2 の陰極に入れた定電壓放電管は基準となる電圧 E_0 を與え、格子回路の分壓比を $n (=R_2/R_1+R_2)$ とすれば、出力電圧はほぼ E_0/n となる。したがつて V_{R1} のポテンシオメータの調節により n を變え出力電圧が變えられる。電圧可變にできることはこの方式の一つの特徴である。安定比は V_2 の増幅度が高い程よい。第5圖で V_{R2} のポテンシオメータを加減すると、入力電圧の増加に對し出力電圧が減少する特性にさえてできる。調節を適當にすれば特性はほとんど



第5圖

完全に平坦になる。この状態では電源としての内部抵抗も数 Ω 以下で極めて低い。

前述の通りこの回路の出力電圧は定電壓放電管の電圧を基準とするから、その基準電圧の変動は直接出力電圧にひびく。定電壓放電管の電圧は外部温度の影響を受けまた長時間の使用により特性が變化するので、0.2 V 内外の変動は避けられない。したがつてこの安定回路の長時間安定度は、200 V 程度の出力に對し 0.1~0.2% 以下にすることは困難である。さらに V_{R1} , V_{R2} の可變抵抗は巻線型を使用すべきである。通常の炭素系のは刷子の接觸が不安定で、時間とともに n の變化をもたらす、延いては出力變動の原因になりやすいからである。

文 献

- (1) M I T Rad. Lab, Series, vol. 21, part III: pp. 493~567 1948 (McGraw-Hill Book Company)
- (2) Hunt & Hickmann: RSL, vol. 10-1, Jan. 1939, p. 6

速報 18

遠心比重計による糖類の迅速分析

武藤義一・永塚澄子

還元糖類はフェーリング液によつて Cu_2O を生ぜしめ重量法が容量法で定量するのが普通であるが遠心比重法(本文参照)で迅速に定量できた。すなわちペルトラン氏法で生成させた Cu_2O を遠心比重計に移してその容積を測定したが精製葡萄糖で實驗した結果は右表のようて試料採取量の最高のときを標準として他の

値を求めたものである。まだ検討の餘地はあるが迅速法として用い得ると思う。(1950. 2. 22)

	試料採取量 mg	Cu_2O の讀み mg	換 算 量 mg	誤 差 %
1	12.2	24.3	12.0	-1.6
2	24.5	48.7	24.5	± 0
3	36.7	71.4	36.7	± 0
4	49.0	94.8	49.7	+1.4
5	61.5	115.3	61.5	—

45 頁よりつづく

附記 本装置の成立と觀測は東京理學部水島研究室にて行われ、坪井が擔當した。現立に當り糖出力の製作を江口が擔當した。なお水島三郎教授はじめ研究室諸君の理解ある御援助に對し、またセルを作られた村上君に對し謝意を表する。

註 光電測光の參考のため第4圖に Baird の自記赤外分光分析器に使用された白金ボロメータ検出系のはじめの電壓増中部のみを紹介しよう。回路は 10 サイクルに同調する負饋還型で、 10^{-9} Volt の微小信号電壓まで記録が出来る。すなわち信號は本回路で電壓増巾後は一旦整流され、さらに電力増巾されて減光器を鹽動するモーターに入り、自記装置を働作する。

さてボロメータは抵抗値小さく固有雑音レベルが低

いので、まず特殊入力トランスで信號電壓を 300 倍に昇壓し、初段真空管(雑音レベル $\sim 10^{-7}$ Volt)に入れる。同調方式は R-C の T 型フィルターによる負饋還回路を用い、 F_1 によつて 10 サイクル以外の周波數の入力すなわち雑音の増巾を抑制する。原理は放送受信器の負饋還音質調整と同一である。また F_2 は電源ハムを除くためのものもある。

このような RC 同調型増巾器は本文光傳導セルの増巾にもよく用いられる⁷⁾。LC 型では L が電磁誘導ハムを拾いやすく、超低周波ではかさばる缺點がある。なおこれらの高感度増巾器の組立の具體的な注意については實驗技術ポケットブック(山海堂版)参照されたい。