

回折格子を使用した分光光度計

Grating Spectrophotometer

佐藤 繁* 内海 由春* 栗原 誠*

Shigeru Satō Yoshiharu Utsumi Makoto Kurihara

内 容 梗 概

分光写真器やカントメータのほとんどが分散体として天然産のプリズムの代わりに人工の回折格子を使用するようになった。これは回折格子がプリズムに比し分解能がよく、かつ分散が波長に対し linear であるためであるが、さらに格子定数やみぞの角度を変えることにより分光光度計の分散体として使用されるようになった。かかるすう勢にかんがみ、国産の回折格子を使用した分光光度計を完成したので、構造、機能などについて詳述する。

1. 緒 言

最近紫外および可視域において溶液の吸収特性を求め、あるいは溶液の濃度を測定して定量する吸光分析法に分光光度計やフィルタ式光度計が使用され、天秤と同様に分析室や試験室においては不可欠の分析用機器となっている。これら光度計は、いずれも単色光部と測光部からなるが、単色光をうるために、ある特定の波長域のみを透過するようなフィルタを使用したのが光度計であり、プリズムあるいは回折格子を使用したのが分光光度計である。

分光器や単色光器の分散体としての回折格子の歴史は相当に古いですが、実用化されるようになったのは1952年以降である^{(1)~(3)}。これは回折格子の製作技術が非常に進歩し、任意の波長域および分散度の得られる分散体が人工で得られるようになったため、極端紫外域から遠赤外域にわたり回折格子の利用が急増した。しかも回折格子を用い、紫外および可視域を測定の対象とした分光光度計としては Cary 社の Recording Spectrophotometer がある程度で、ほとんどがプリズムを使用したものであったが、最近さらに OPTICA 社より Grating Spectrophotometer が発売されるに至った。

回折格子がプリズムに比べて魅力的なのは分散度が波長に対し linear なことで、全波長域にわたり波長目盛の分割角度が等分となり、一定スリット幅で一定波長幅の単色光が得られることになる。なお回折格子はアメリカの Bausch & Lomb 社より各種の複製 (Replica) が販売されており、国内では東京教育大学光学研究所で回折格子の研究が行われている。

日立製作所では天然水晶のプリズムを使用した EPS-2 形 (自記) と EPU-2A 形 (手動) および硼硅クラウンガラスのプリズムを使用した EPV-2 形 (手動) の分光光度計を製作しているが、新たに応用光学研究所製の回折格子を使用した GPO-2 形分光光度計と EPU-2A 用の G-1 形分光蛍光付属装置を完成した。

2. GPO-2 形分光光度計

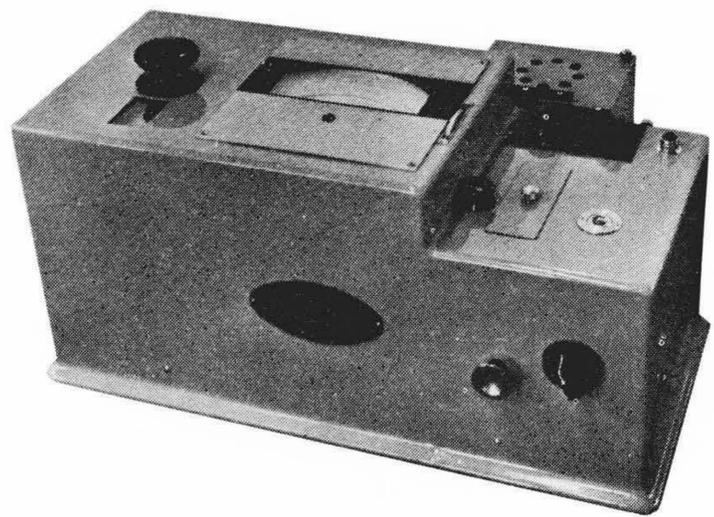
GPO-2 形分光光度計は EPU-2A 形製作の経験に基づき、特に次のようなことを考慮して設計されている。

- (i) 吸光分析を主目的とし、性能的には EPU-2A 形と FPW-4 形光度計の中間をねらう。
- (ii) 単色光器の分散体として回折格子を使用する。
- (iii) 受光器には広波長域光電管を使用する。

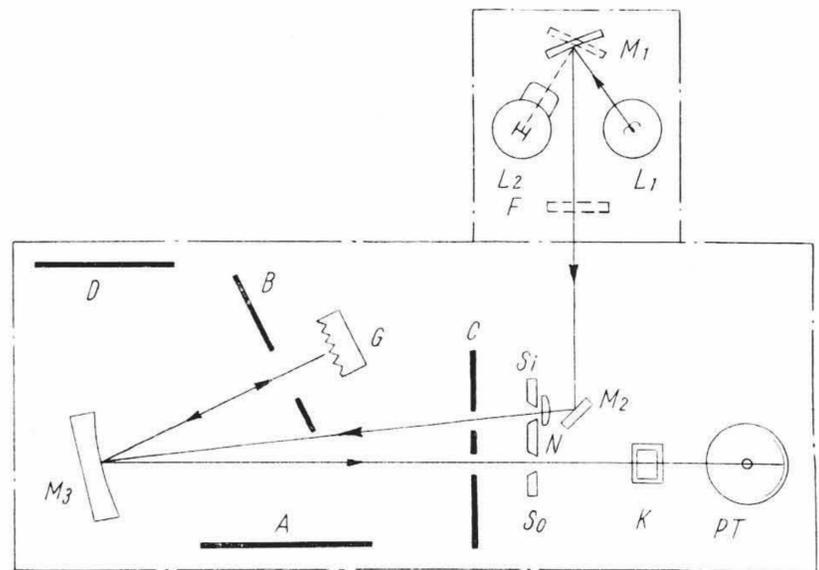
2.1 光 学 系

第2図は GPO-2 形の光学系統図であるが、光学部品の配列は

* 日立製作所多賀工場



第1図 GPO-2 形分光光度計



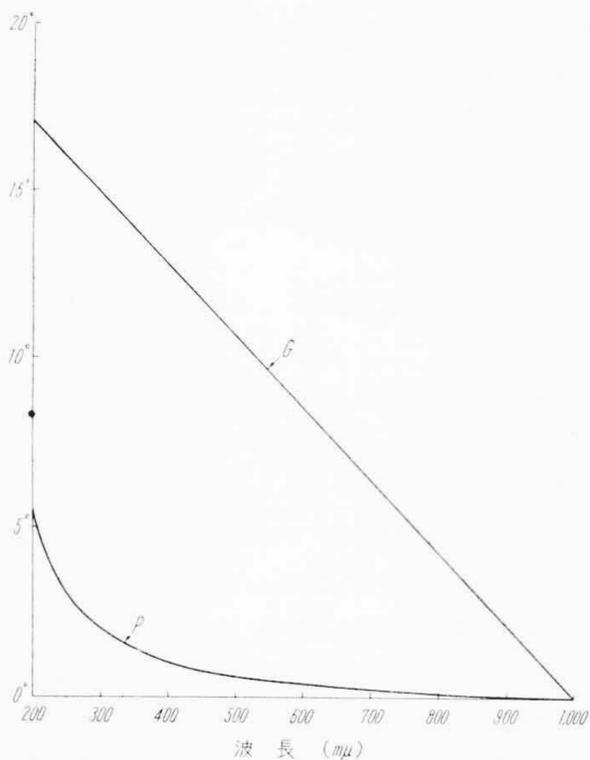
L₁, L₂: 光源
F: フィルタ
G: 回折格子
PT: 受光器
M₁~M₃: ミラー
S₁, S₂: スリット
K: 吸収セル
A~D: 遮光板

第2図 光 学 系

Littrow 形である。すなわち光源 L₁ の像はコンデensingミラー M₁ により平面鏡 M₂ を経て入射スリット S₁ 上に結像される。さらにレンズ N により M₁ の像をコリメーティングミラー M₃ 上に結ばせており、ほぼ平行光束となって回折格子 G に入射する。回折格子に入射した白色光は波長により回折方向を異にするから分光され、互いに干渉し合ってスペクトルを生ずる。格子は反射形であるから分光されたのちふたたび M₃ にもどり、射出スリット S₂ 上にスペクトルを結像するが、S₂ から所定の波長の単色光を取り出すためには格子を回転させればよい。

主要光学部品の仕様は次のとおりである。

回折格子の格子定数 720/mm



P: 水晶プリズム G: 回折格子
第3図 分散の比較

回折格子の格子面積 32×34mm
 コリメーティングミラーの焦点距離 250mm
 スリット有効長 20mm

2.1.1 分散について

回折格子を使用した単色光器の分散は次式より求めることができる。

$$n\lambda = a(\sin \alpha \pm \sin \beta) \dots \dots \dots (1)$$

ここに

- n: スペクトル次数(1, 2, 3,の整数)
- λ: 波長
- a: 格子間隔(格子定数の逆数)
- α: 入射角
- β: 回折角

GPO-2形では単色光に一次のスペクトルのみを使用しており、 $a = 1/720$ mmである。また格子への入射方向と格子からの回折方向とは一定であるからαとβの差も一定で、その大きさは4°34'である。(1)式にこれらの数値を代入し、200mμより1,000mμの波長域に対する格子の回折角Δθを求めると

$$\Delta\theta = \theta_{1,000} - \theta_{200} \doteq 17^\circ$$

同じ条件で水晶プリズムの場合の回折角Δθ'は

$$\Delta\theta' = \theta'_{1,000} - \theta'_{200} \doteq 5^\circ 25'$$

射出スリット上へのスペクトルの広がり、すなわち分散を計算してみると、回折格子の場合約148mm、水晶プリズムの場合約47mmで、回折格子のほうが約3倍分散が大きい。

つぎに入射角αを一定とし、式(1)を波長について微分すれば

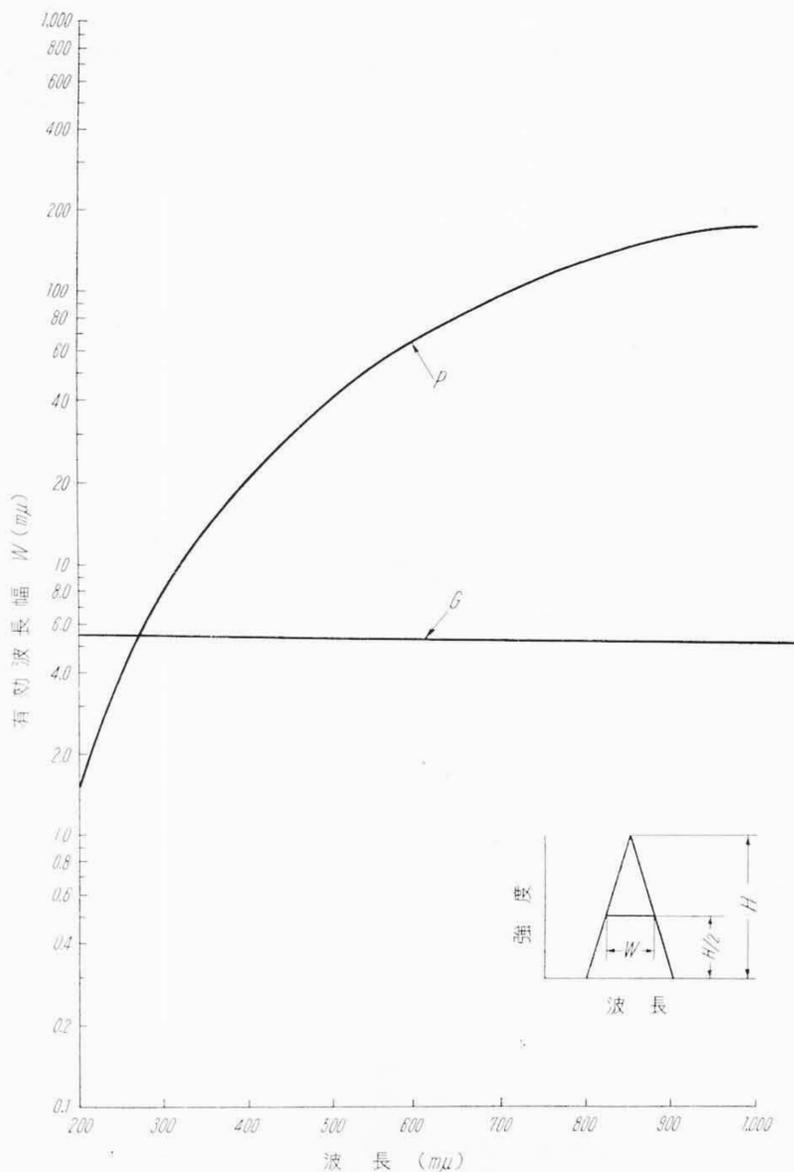
$$d\beta = \frac{n}{a \cos \beta} d\lambda \dots \dots \dots (2)$$

βが小さい場合には $\cos \beta = 1$ と見なしうるから

$$d\beta = \text{constant} \times d\lambda \dots \dots \dots (3)$$

すなわち波長の変化に比例して回折角は変化し、波長に対し分散はlinearとなる。第3図に格子と水晶プリズムの分散を示す。

一方一定のスリット幅からの単色光の有効波長幅で表わした分散は第4図のようになり、回折格子の場合は波長と無関係でほぼ一定となる。なお回折格子と水晶プリズムの分散の等しい波長は約270mμであるから、270mμより短波長域はプリズムのほうが分散が大きく、270mμより長波長域では回折格子のほうが分散が大きい。



P: 水晶プリズム G: 回折格子
第4図 分散の比較

2.1.2 迷光について⁽⁴⁾

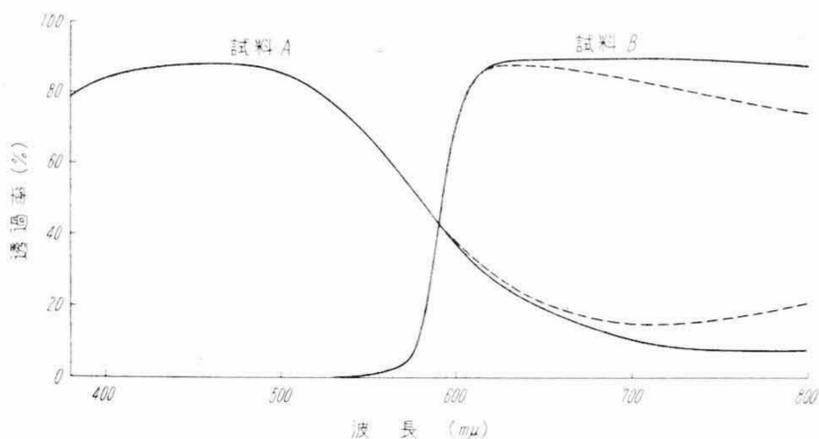
単色光器からの単色光の純度を左右し、ひいては測定結果に悪影響を及ぼす迷光(Stray Light)の原因は、プリズムを使用した場合にはプリズムやコリメーティングミラーからの鏡面反射光が原因のおもなものであるが、回折格子を使用した場合には次のような原因があげられる。

- (i) 回折格子およびコリメーティングミラーよりの鏡面反射光
- (ii) 分光された光束の一部の回折格子への引掛り
- (iii) 二次以上のスペクトルの重畳および側壁よりの反射光
- (iv) 回折格子製作上の誤差

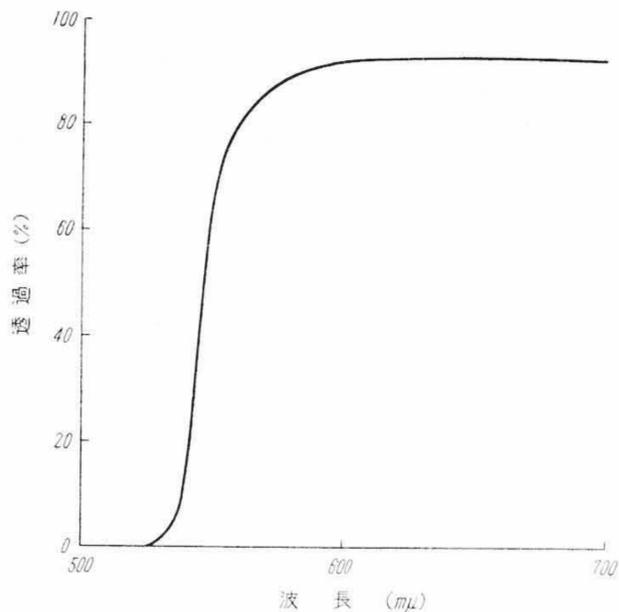
(i)項は格子またはミラーよりの鏡面反射光であるから、白色光で格子よりのものは黒絹天をはったしゃ光板(第2図A)により吸収させている。

(ii)項は分散が大きいため分光された光束の一部が格子に当りふたたびミラー側にもどるもので、格子の位置を射出スリットより離し、測定波長域のスペクトルが格子に当らぬようにすれば避けることができるが、球面収差が大きくなって純度を悪くする。したがって GPO-2形においてはミラーと格子の間にしゃ光板(第2図B)を置いて吸収させている。

(iii)項は前述の(1)式において波長と次数とは逆比例するから一次のλなる波長のスペクトル上には二次のλ/2, 三次のλ/3.....のスペクトルが重なってくる。たとえば射出スリットからの800mμの単色光には二次の400mμ, 三次の267mμなどのスペクトルが重なっている。しかし約600mμ以下の可視域および紫外域では一次に比して二次のスペクトル強度は弱く、かつ受光器の感度も一次に対するよりも低いので、二次の重畳による迷光としての影響は非常に小さい。約600mμ以上の波長域ではこれが無視しえなくなり、その影響は長波長になるにつれ大きくなる。した



第5図 透過率曲線



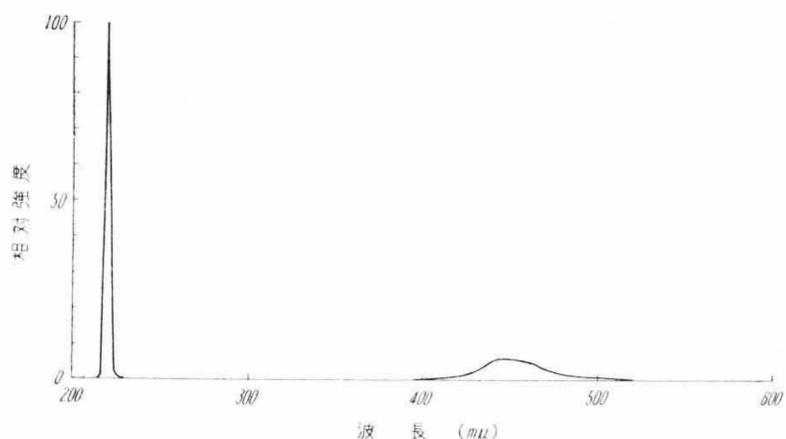
第6図 フィルタの透過率曲線

がって第5図の実線で示すような分光時性をもった試料を測定すると、二次の重畳により約600 mμ以上の波長域では点線で示すような特性となる。よって二次スペクトルをカットするため第6図に示すようなフィルタ(第2図のF)を光路に入れて測定せねばならない。

なお二次以上のスペクトルの単色光器内壁よりの反射光はしゃ光板(第2図のA, D)により吸収させている。

(iv)項は格子を製作する時の、け引機械(Ruling Engine)のネジのピッチ誤差やベルトの継目などからの衝撃により格子間隔が正しく保たれないため偽線(Ghost)となって現われるもので、スペクトル線の近傍で左右対称に現われる Rowland Ghost と、スペクトル線より離れ一次と二次スペクトルの中間に現われる Lyman Ghost とがある。

Rowland Ghost は、たとえあっても射出スリットよりの単色光の強度に比べて弱く、わずかに単色光の純度を悪くする程度で分光光度計の場合は問題とならない。しかし Lyman Ghost は、たとえば220mμの単色光に対し可視域の440mμ付近のスペクトルが Ghost として重なってくるため、受光器の分光感度を考慮に入れると第7図のような強度曲線となる。したがって220 mμで



第7図 スペクトルの強度曲線

ある試料の透過率を測定した場合測定結果に誤差を伴うことになる。すなわち220 mμで溶媒に対する100%合わせを行っても実際には440 mμ付近のスペクトルを含んだもので100%合わせをしていることになるから、440 mμ付近で透過率の高い試料を測定して得られた透過率は真の値でなく見掛け上のもので、次式のようになる。

$$T_0 = (100 - I_s) \times T + I_s T_s \dots\dots\dots (4)$$

ここに

T_0 : 見掛け上の試料の220 mμにおける透過率

T : 真の試料の220 mμにおける透過率

T_s : 440 mμ付近のスペクトルで測定した試料の透過率

I_s : 440 mμ付近のスペクトルの相対強度(迷光強度)

(4)式から明らかなように Ghost としてのスペクトル付近での透過率の小さな試料の場合には T_0 は T に近づく。なお単色光の波長が長くなるに従い、単色光と Ghost に対する光源の輻射能の強度差および受光器の分光感度差は小さくなるから Lyman Ghost があっても迷光としての影響は少なくなる。

さらにこれら Ghost 以外に格子間隔に at-random の誤差があったりみぞの縁が一様でなかったりすると、Background となって迷光を生じる原因となるが、Original Grating の性能、Replica の技術などによって左右されるもので、その解明は困難である。

GPO-2 形の迷光を測定した結果は、使用する回折格子により多少差異はあるが、220 mμにおいて0.5%前後で、プリズムを使用した EPU-2 A 形に比して迷光は大きく、その原因の重なるものは Lyman Ghost と思われる。したがって GPO-2 形の測定波長域は360~1,000 mμとしたが、光源に水素放電管を使用すれば紫外域の測定もできる。

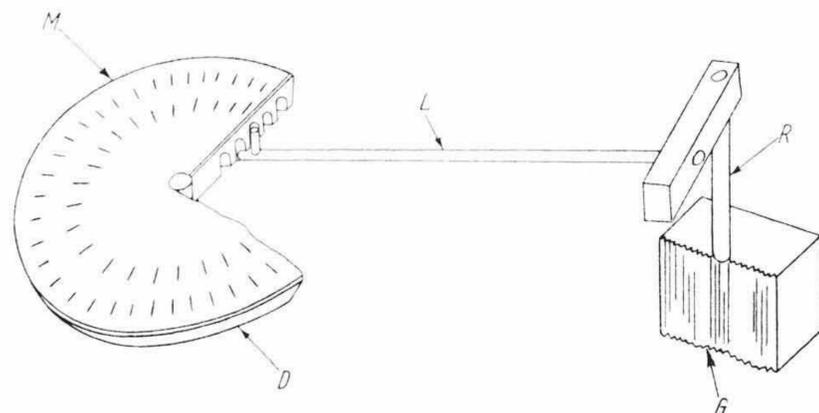
2.2 主要機構部の構造

2.2.1 波長転換機構部

第8図に示すようにレバーの一端は回折格子の支持軸に、ほかの一端は波長目盛板の取り付けられた渦巻円板のみぞにはまっている。したがって波長ダイヤルを回転させるとレバーは支持軸を中心として渦巻円板のみぞに沿って移動し、回折格子に所定の角度だけの回転を与える。なお指標はレバーと連動して目盛板上を移動する。

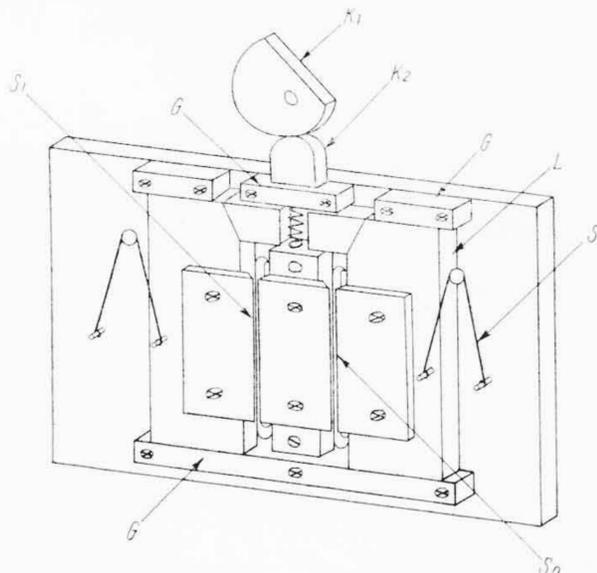
2.2.2 スリット機構部

スリットは入射、射出側とも片開きで、並行してスライダに取り付けられており、上下に動くくさび形の板カムによって開閉される。この板カムはスリットディスクに固定された円形カムによって上下にしゅう動する。スリットからの単色光の波長幅は1.5mμより10mμまで変えることができる。スリットが両開きの場合は回折格子への入射角はスリット幅に無関係に一定であるが、片開



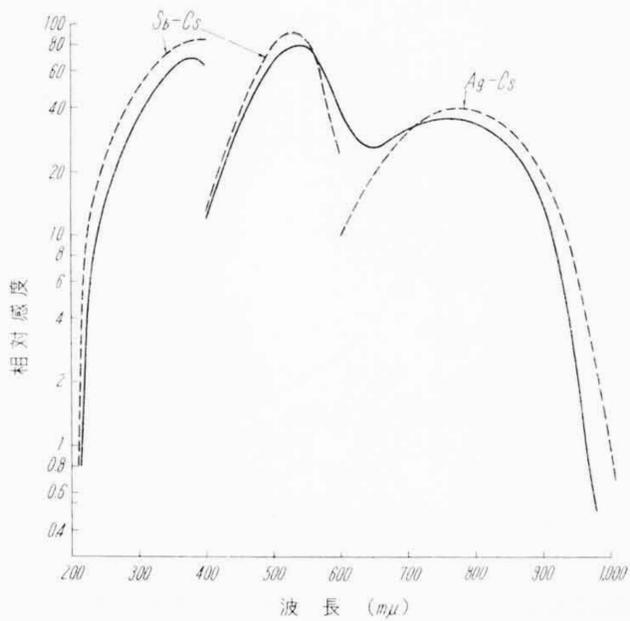
M: 波長目盛板 D: 渦巻円板
L: レバー R: 支持軸
G: 回折格子

第8図 波長転換機構



Si: 入射側スリット
So: 射出側スリット
S: パネ
G: ガイド
K1: 円形カム
K2: 板カム
L: スライダ

第9図 スリット機構



第10図 石英製広域光電管の分光特性

きの場合にはスリット幅により変る。したがってスリット幅の狭い場合と広い場合とでは射出スリットからの単色光の主波長に差異を生じる。

GPO-2形においては波長幅 $1.5\text{ m}\mu$ のスリット幅のとき波長を調整してあり、スリット幅を波長幅が $10\text{ m}\mu$ になるよう広げた場合には長波長側に一様に約 $1\text{ m}\mu$ (回折格子の回折角で $13'$) のずれを生じる。

2.3 受光器

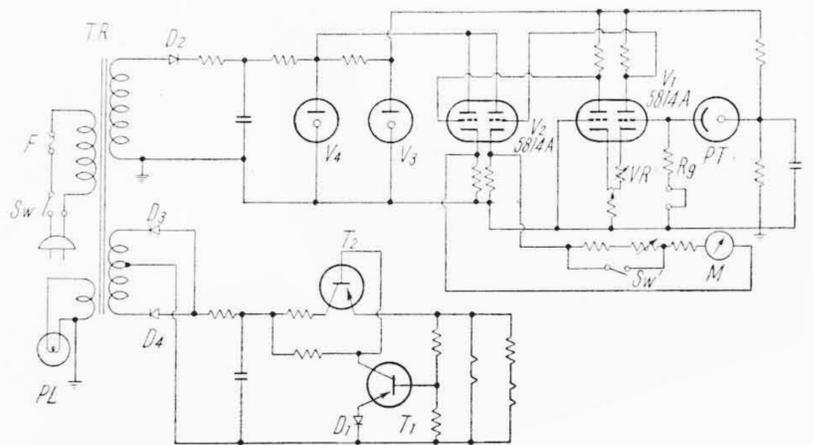
紫外、可視域用分光光度計の受光器には、短波長域用と長波長域用の光電子増倍管または光電管を $600\text{ m}\mu$ 付近で切換えて使用しているが、GPO-2形には短波長域用光電管(Sb-Cs)と長波長域用光電管(Ag-Cs)の両方の特性を兼ね備えた広域光電管を使用している。これは日立製作所中央研究所で完成したもので、FPW-4形分光光度計に使用しているものとほぼ同じであるが、バルブの材質を石英にし、受光感度を紫外域に延ばした点が異なる。

第10図にこの石英製広域光電管の分光感度特性を示す。

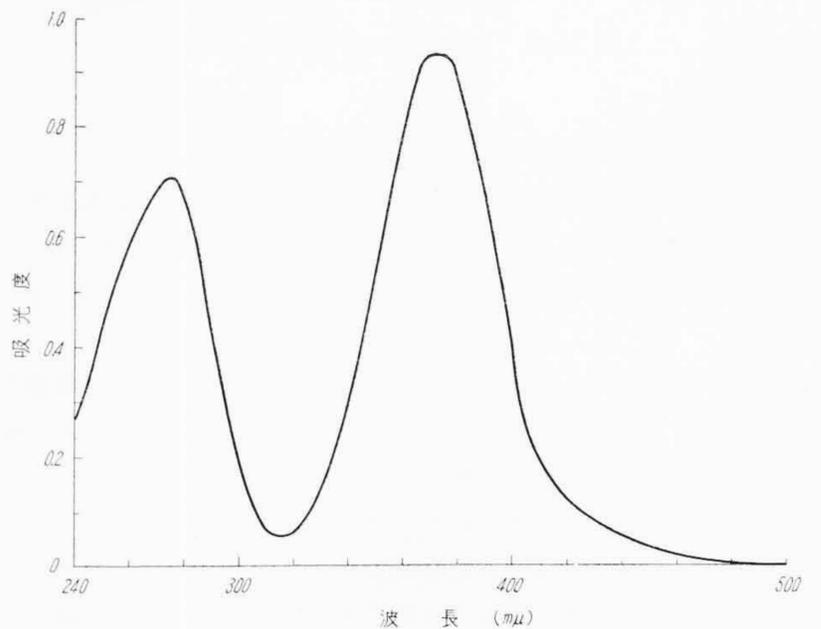
2.4 増幅回路

光電管により入射光に比例して変換された光電流は、安定な直流増幅回路により増幅され、吸光度および透過率の目盛りされた指示計器により読み取られる。

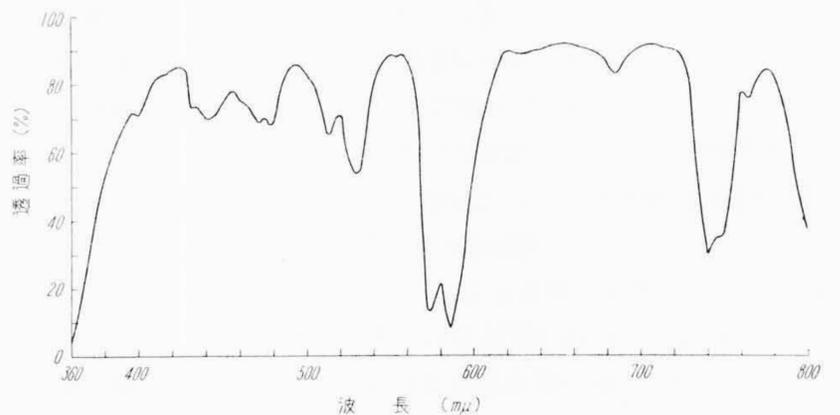
第11図に増幅回路を示すが、光電管よりの微小信号電流は負荷抵抗 R_g の両端に電圧を生じ、差動形の増幅回路により増幅され、さらに差動形 Cathode Follower 回路を経て指示計器に導かれる。初段



第11図 増幅回路



第12図 クロム酸カリウムの吸収曲線



第13図 デイデミウムフィルタの透過率曲線

増幅管には高信頼管5814Aを用い、負荷抵抗両端の微小電圧を安定に測定するようにプレート電圧を低く保ち、ヒータも 8 V (直列接続、通常 12.6 V) で点火し、特に格子電流の小さい(約 10^{-12} A 以下)動作点で使用している。差動形の増幅回路は電源の変動に対して安定で、指示計器の指針の不安定さを十分除くことができる。またこれら増幅管のヒータは小形で性能のよいトランジスタ安定電源より供給され、差動増幅回路の安定度をさらに高めている。なお増幅回路の零点調整は初段増幅管のカソード回路の抵抗により行われる。

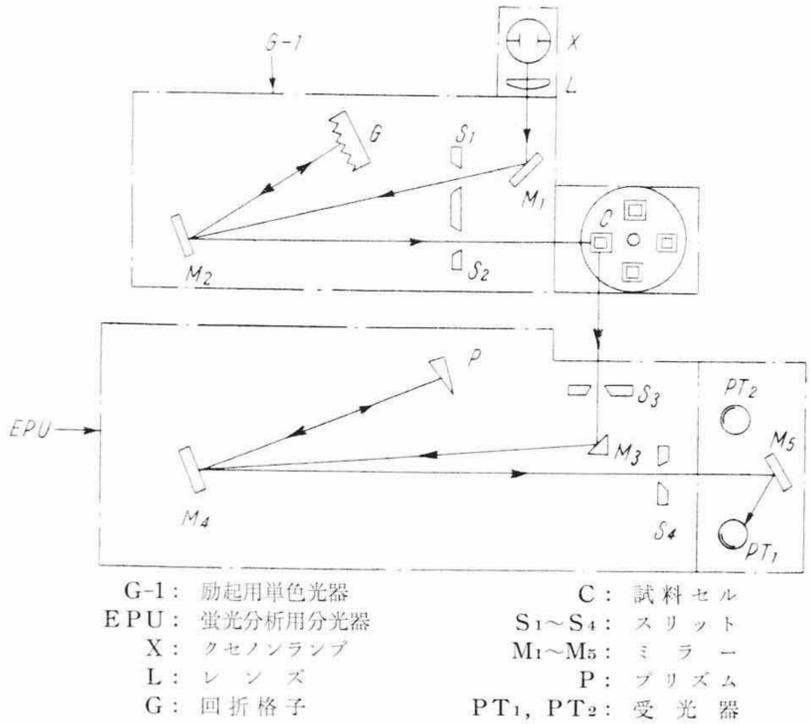
回路構成は十分安定に動作するよう設計されているが、直結形の真空管回路を用いている以上ある程度の初期変動は避けられないから、点火後5分以上経過してから測定を開始することが望ましい。第12図および第13図にGPO-2形による測定例を示す。

3. G-1形分光蛍光付属装置

従来蛍光分析用に使用されている蛍光光度計は、励起光として超高圧水銀灯よりの輝線スペクトルたとえば、 $365\text{ m}\mu$ や $435.8\text{ m}\mu$ を



第 14 図 分光蛍光光度計



G-1: 励起用単色光器
EPU: 蛍光分析用分光器
X: クセノンランプ
L: レンズ
G: 回折格子
C: 試料セル
S1~S4: スリット
M1~M5: ミラー
P: プリズム
PT1, PT2: 受光器

第 15 図 光学系

フィルタにより選択使用している。しかし物質によっては 365 mμ で励起しても蛍光を発しないのに、励起波長を変えると蛍光を発する例が多く、微量分析の手段として蛍光分析が重要視されるに従い、励起光を任意に変えうる分光蛍光光度計が要求されるようになってきた。

かかる要求に応ずるため製作されたのが G-1 形分光蛍光付属装置で、EPU 形分光光電光度計と組み合わせ、前者を励起用単色光器、後者を蛍光分析用分光器として使用するものである。第 14 図にその外観を、第 15 図に光学系統図を示す。

励起用単色光器の光学系および回折格子、コリメーティングミラーなどの諸元は GPO-2 形とまったく同じで、光源には紫外域より可視域にわたり強力な連続スペクトルを出す 500W のクセノンランプが用いられている。

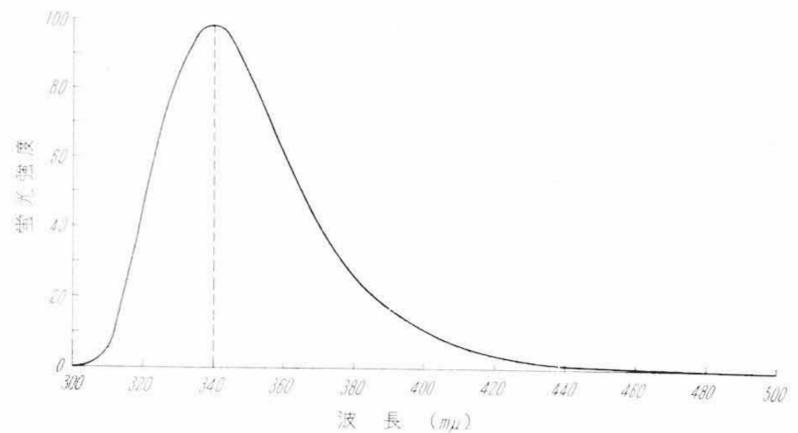
クセノンランプは水素放電管に比し約 10²~10³ 倍の輻射能を持っているが、試料が溶液の場合は励起方向と直角方向の蛍光を測定するわけであり、また励起光と波長差の大きな Lyman Ghost によっては本質的にもまったく影響されない。

第 16 図は Serotonin の水溶液を 295 mμ で励起させたときの蛍光スペクトルで、光電子増倍管の分光特性を含んだものではあるが、340 mμ で蛍光強度が最大となる。

定量分析の場合には EPU 形の分光器を使用せず、G-1 形の試料室の出口に EPU 形の受光増幅部を取付けて蛍光の全量測定を行えば、分析用分光器を使用した場合に比し約 10² 倍の検出感度を得られ、Serotonin についていえば 0.002 ppm の検出をすることができる。

4. 結 言

このほど日立製作所では、国産の回折格子を使用した GPO-2 形分



第 16 図 Serotonin の蛍光スペクトル

光光電光度計および EPU-2 A 形分光光電光度計用 G-1 形分光蛍光付属装置を完成した。

GPO-2 形分光光電光度計は水晶プリズムを使用した EPU-2 A 形に比し紫外域の 240 mμ 以下で迷光が多い。これは Lyman Ghost のためと判断され、近く解決される予定である。

終りに臨み、回折格子について種々ご指導を賜った東京教育大学瀬谷教授と板柳助教授に対し深甚の謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) 坂柳: 分光研究, 第 5 卷, 第 1 号 (1956)
- (2) 遠山: 分光研究, 第 5 卷, 第 4 号 (1957)
- (3) 柴田: 分光化学
- (4) T. B. Thomas & E. E. Schneider: J. O. S. A. Vol. 41, No. 12 (1951)