

3. 発光分光分析装置の構成

OES 装置を使って試料を分析するには、まず少量の試料を蒸化させ、原子が励起状態に変換し光を十分に発光できるようにする事が必要です。この光を分散しそしてスペクトル線を記録します。さらにスペクトルの各線を識別し、元素濃度を計算する必要があります。OES 装置は基本的に三つの構成部、励起電源、光学系、検出装置(分析と制御電子)で成立しています。

3.1 励起

試料に含まれている原子を励起状態に変換するには、種々の適した方法があります。炎、プラズマ、ガス放電、あるいはレーザー励起などの中に、ある定量の試料を導入します。ガス放電は金属材料のテストに特に適しています。分析する課題の種類と装置の概念によってアーク放電とスパーク放電の二種類の方法を使い分けます。

3.1.1 アーク放電(直流)

内燃機関を搭載している全ての自動車は、シリンダー内でスパーク・プラグが点火された時に、混合ガスが燃焼する事により動きます。スパーク・プラグの 2 個の電極の間に高電圧を掛けて、放電が発生します。

アークあるいはスパーク励起を持った発光分光器は、これと同じような原理で操作します。ここでは、試料がスパーク・プラグの代りに対電極になり、電極との距離は数ミリに保ちます。最初の段階で、電圧が数キロ V の低電流をかけた瞬間に、点火が起ります。

落雷と同じように、両電極間に電気が伝わる経路が発生します。ここで数 A の電流で電圧は 30-40V に下がります。ここではかなりのエネルギー量が、小さな質量の中に流れ込みます。この時に試料の表面から原子が蒸化されます。この焦点の直径は 1 ミリ以内で、深さは試料の材料に依存し 0.5 ミリ程度です。ここでアーク放電は安定化します。放電の温度は 6,000K まで上昇し、そして光が発光されます。アーク放電の全体の時間は、3 秒程度です。

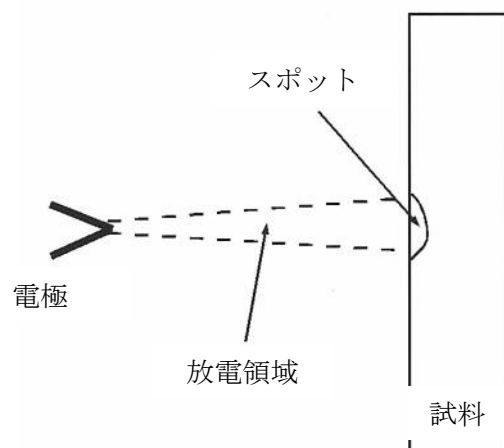


図 15 電極と試料の間の放電

残念ながら、試料は光の発散に寄与するばかりではありません。測定は大気中にて行われるため(アルゴン雰囲気ではない)、まわりの空気、酸素、窒素からの影響があります。テストに使われる電極(普通は銅製)はプラズマ(燃焼)に対して材料の消耗が起こります。例えば、銅が試料に全く含まれていない時でも、銅製の電極を使

用すると銅が検出されてしまいます。このため、銅分析の場合は、銀製の電極を使います。同じ電極をある期間使うと、燃焼のため先端の形が変化します。使用回数が増えると、鋭い金属の先端は徐々に丸みを帯びてきます。その結果として、先端の形状は正常に見えても、実際は先端に丸みを持った電極の上で「跳びまわる」という現象が現れます。従って、再現性は低下します。

アーク励起による測定の結果は、スパーク励起に比較して精度において劣りますが、測定法自体はより簡単です。多くの分析、例えば材料が混合した際の判別には、精度は必要とされないためアーク励起が使われます。上記に懸念されている問題は、アークが周期的に途絶える時に、新しい電極と交換して問題を回避する事ができます。

3.1.2 スパーク放電

スパーク放電は、実際に 1 秒間に数百回繰返されるスパークから成っています。周波数とタイミングはスパーク・ジェネレーターという装置で調整されます。これにより、良好な安定性と再現性が保障されています。アルゴン雰囲気を使って大気との相互影響を回避する事ができます。アルゴンは希ガスの一種で不活性として反応します。その結果、スパーク法を用いて温度を 10,000K 程度まで上昇させる事ができます。電極の消耗がないので、破壊性と消耗がほとんど無いタングステン製電極を使用する事ができます。

しかしながら、分析する試料はある条件を満足しなければなりません。表面に汚れがなく、平面である事です。汚染は分析結果に偽りを生じます。一般にアルゴンで満たされたサンプル・チャンバー上にある、ガス漏れしない開口部の上に、平滑な試料を装填します。

3.2 光学装置

試料の成分の情報を含んだ発生した光を、分光器にロスなく伝達しなければなりません。この区間は、直結した光路が最適の条件ですが、操作上の条件(モバイル使用、巨大な試料)によっては、直結法を利用する事ができません。この際は光ファイバーの使用が解決法になります。

直結した光路あるいは光ファイバーを使った装置では、構成された光が光学系の入射スリットに投影されます。スパークが起きている地点にできるだけ近接した凸面レンズは、発生した光を拡大します。大気による光の吸収は大きな障害になります。可視光線に対しては問題となりませんがUVの領域では、ほとんど全て強度が吸収されてしまいます。分光器は、短い波長領域は検出できないため、元素によっては測定不可能になります。従って、窒素分析はスペクトル線の波長が短いので非常に困難です。光学系内部に空気が存在しない場合、すなわち真空状態であれば検出の問題は解決しますが、これには追加パーツ(分光器の密閉化、真空ポンプ)など経費の調整をしなければなりません。

試料からの光が分光器の入射スリットに到達した時、ある理想的な構成配置を満足しなければなりません。入射スリット S、凹面格子 G、P1 と P2 の位置にあるスペクトル線の検出装置(光電子増倍管あるいは CCD)などが円周(ローランド円)上に配置され、そしてこの円の直径は格子の焦点距離と一致する事です。従って、入射スリットの像は鮮明になり、焦点の調整を行うのに問題が生じません。この配置構成は発明者の名前を取って”パッション・ルンゲマウント“と呼ばれます。

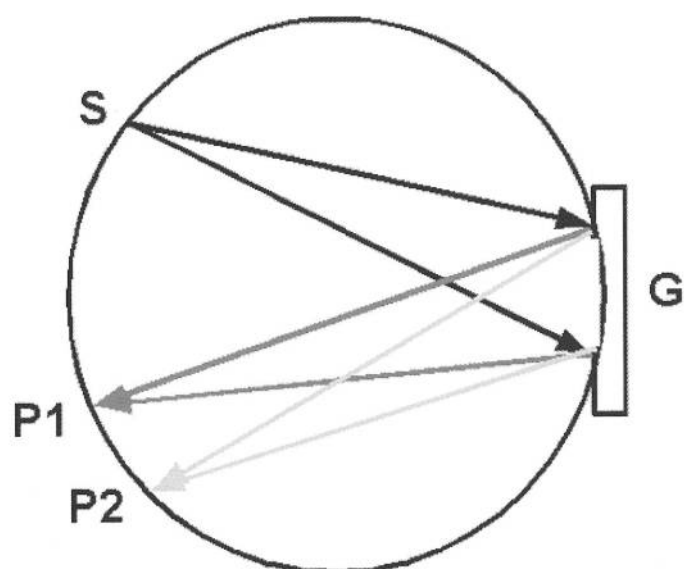


図 16 パッション・ルンゲ光学システム

3.3 検出装置

光は回折格子を使ってスペクトル線に分散されます。スペクトル線の光の量を、電気信号に変換するには、以前は光電ダイオード使って行われました。これは後に光電増倍管によって置き換えられました。この方法を使う事により、単一のスペクトル線を測定する事ができます。このタイプの分光器は、個々のアプリケーションに対応できるように設計されなければなりません。すなわち測定する材料と元素によって構成が異なります。測定する各元素のスリットをローランド円の相当した円周上に設置し、キャリブレーションをして測定が可能になります。個々の分光器はこのように個別に構成されているため、他のアプリケーションの構成に変更するのは簡単ではありません。

図 17 は PMT を基にした分光器の光学構成部分です。光は下部のスパーク・スタンド(表示なし)から上部左側の回折格子に入射します。反対側には、シングル PMT チャンネルが多数取付けられたローランド円の円周があります。このタイプの分光器の構成は、円周上のどの場所に検出器を取付ける必要があるか否かに関係なく、組立てる事が可能です。

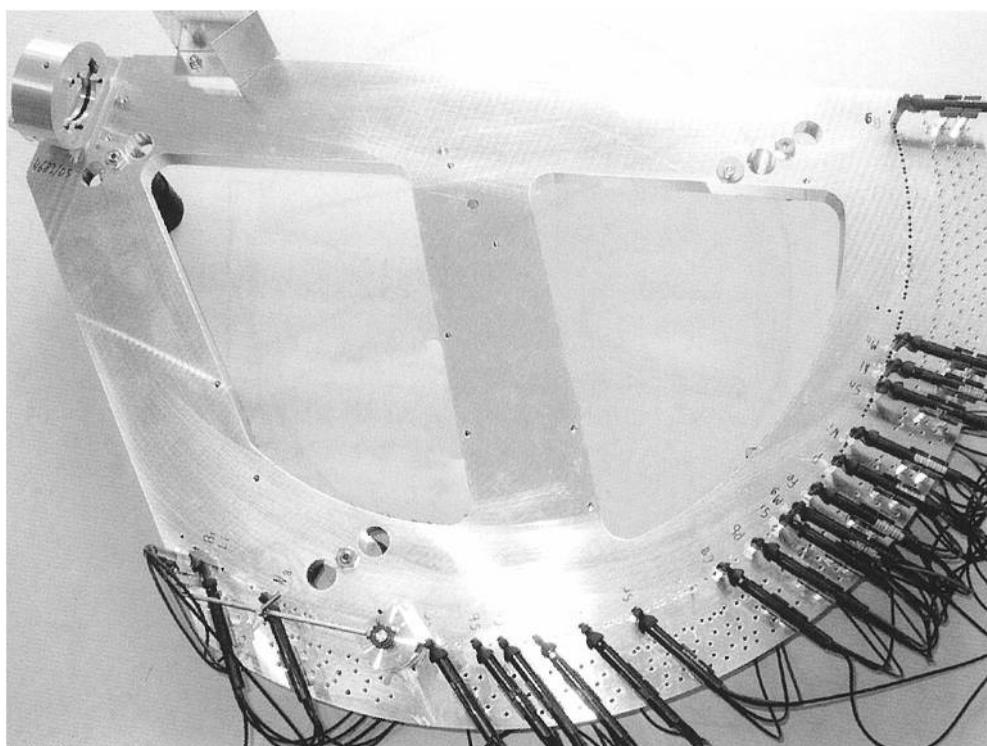


図 17 光電子増倍管方式の分光器 (Quantron 社製品 ドイツ Kleve)

従来のこのタイプの分光器は個別に構成する必要がありますが、CCD 要素を搭載した現世代の装置はどんな用途でも幅広く使われる事が可能になりました。この光学系により、供給された全スペクトル線を測定する事が可能です。2 個の CCD チップの間には CCD 要素がない、いわゆる盲点の部分が生じます。これを補うには、チップを取付けた 2 列のフレームを適切な間隔を以って上下に配列する事により、ローランド円の必要な全域をカバーする事ができます。

図 18 はこのタイプの光学装置を示しています。P 型の基板に CCD チップが取付けられたローランド円の円周があります。CCD がこの全域をギャップなしでカバーするように 2 列に配置されています。左側に見える 1 個の CCD 要素は短波長を検出するのに使われます。この検出器の上部に円筒形の凹面鏡を取付けて、CCD への光を縦方向に増幅する事ができます。写真の右側には、入射スリットが見えます。回折格子はここでは表示されていませんが、P 型の基板の底部に位置しています。

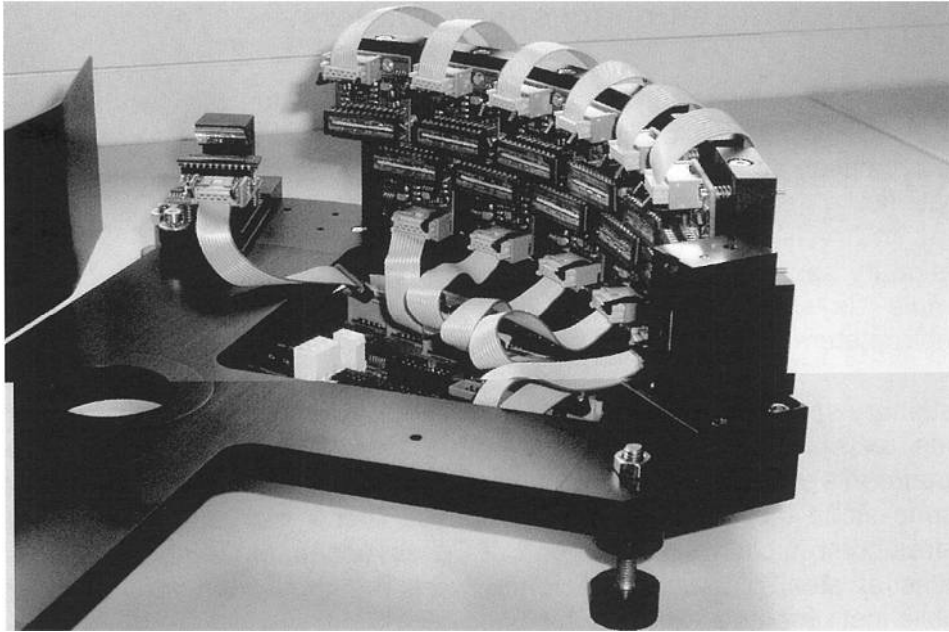


図 18 CCD 方式の分光器 (OXFORD(旧 WAS AG)社製品 ドイツ Uedm)