

5. キャリブレーション

食卓用の銀食器類に刻印されている記号番号、例えば「18-10」あるいは「18-8」などにお気づきの事でしょう。この記号は、これらの材料にクロムが約18%そしてニッケルがそれぞれ10%と8%の割合で含まれている事を意味します。これらの材料は高合金特殊鋼の品種で、この他の元素も含まれています。鉄材料には数多くの品種がありますが、この合金はその一部の品種です。

また銅、アルミ、チタン、亜鉛、コバルト、鉛、錫などの非鉄金属にも、規定された含有物とその濃度範囲を持った品種があります。

そこで、質問が生じます。もし分光器が存在しないと仮定した場合、これらの異なった品種のこれらの元素をどういう方法で断定するか... という事です。まず、分光器というのは、単に“光の量を判別する装置”であり、元素の定量分析を可能にするというものです。定性分析にはキャリブレーションが必要となってきます。これは光学系では重要な工程手順で、もし装置に安定性と依存性があっても、もしキャリブレーションが不正確に行われた場合は、正しい結果を生じる事はできません。

しかしながら、元素濃度とその光量との関係の判定は簡単な質問のようですが、分光器のキャリブレーションはむしろ複雑です。測定の原理だけではなく、構成のタイプ、装置の形態、応用するスペクトル線、また必要とされる精度など、全てがキャリブレーションの工程に影響を及ぼします。これらの数々の方法は膨大になるため、全てを本書では説明する事はできません。個々の特殊な状況に従って、分光器の操作手順に関する専門書と説明書を参考にする事を勧めます。

キャリブレーションにより、数える事あるいは測る事のできる数値(光度)と測定される数値(元素濃度)との機能関係を定める事は理解されています。測定される数値(濃度)はリファレンス標準(正確な含有量が判っている試料)を媒体として定義されます。公認済みの証明書に合い対し、キャリブレーションは絶対的な作業ではなく、分析装置メーカーによって遂行されます。濃度と強度の相関関係を示すグラフによる描写は、キャリブレーション・カーブとして知られています。

5.1 キャリブレーション・カーブ

発光分光分析は比較法を応用した分析法です。装置をキャリブレーションするには、正確な濃度の書類を伴った認証された標準試料、出来るだけ多くの試料を使用しなければならない事を意味します。

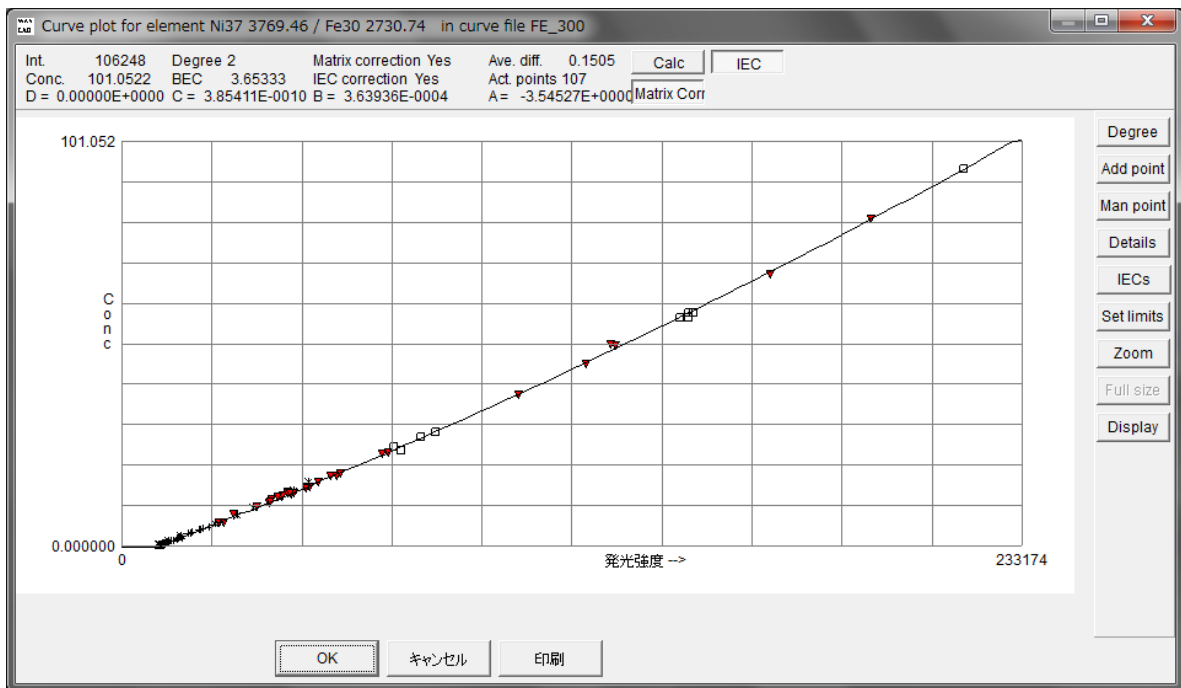


図 21 キャリブレーション・カーブの例

上記のグラフは典型的なキャリブレーション・カーブの一例です。元素の濃度(縦軸)はスペクトル線の強度(横軸)の函数として表示されています。各キャリブレーション試料はグラフ上でそれぞれの測定点に対応しています。各点の間の中間値は算術計算されたものです。与えられた課題は明確でなくてはなりません。即ち、一個の強度は一個の濃度だけを算出し、段階状あるいはループのある線は許されません。グラフに示されるように、キャリブレーション・カーブは直線であるとは限らず多少曲線を形成しています。明らかに座標の原点では交差しません。これは濃度が 0 の試料の場合でも、ある強度が測定されている事を意味しています。従って、ある元素の量(微量である)が推定されます。この事実は分光器のバックグラウンド・ノイズとみなされます。さらに BEC(バックグラウンド相当濃度)といわれる障害は第 6 章で説明されます。

数多くのリファレンス試料があったとしても、キャリブレーションの方法はあるひとつの数値に起因します。無論キャリブレーションは全体の範囲をカバーしなければなりません。中間部の数値は 2 種類の計算法によって計算されます。

多辺形法は各測定点を直線でつなぎます。そしてキャリブレーション・カーブは軌跡の分割部(多辺形)を構成します。この方法はデータの正確度の面では限られています、数学的には最も容易な解決方法です。この方法は、オイル分析(ロトロード法)のアプリケーションには一般的に使われています。発光分光ではコンピュータを使って、より適切な方法が可能で、今日ではより正確な計算法が普及しています。

多項式法は、与えられた測定点に出来るだけ当てはまるように検索された明確でスムーズな曲線です。ここでは、2 次方程式と 3 次方程式が使われます。このキャリブレーション・カーブは、測定されたデータを全体的に正確度が高くなるように導きます。多辺形法はこの機能がありません。多項式法は 与えられた前提条件の下に存在する多数の解決策のうちから、最良の適応条件を保証する方法を判断し選択しなければならないという高等数学の能力を必要とします。この課題は、回帰計算法で簡単に解く事ができるため、近代分光器のソフトウェアに組み込まれています。

5.2 材料のキャリブレーション

グローバル・キャリブレーションは多数の試料を必要とします。すなわち鉄のマトリクスの場合、必要な全元素の全ての濃度範囲をカバーできる試料が必要です。このグローバル・キャリブレーションを使うと、鑄鉄の試料も分析する事が出来ます。このキャリブレーションは、鉄のベースであればどんな試料でも分析可能なため、広範囲にわたって使用する事が可能です。しかし、分析する試料の概算成分が既にある場合は、このグローバル・キャリブレーション法を必要とはしません。長い間の経験により、異なった品種毎に個々のキャリブレーション・カーブを作る事に意味があります。即ち、低合金鋼の定量成分を分析する場合、グローバル・プログラムを使って測定した分析正確度は、低合金鋼専用で作られたサブプログラムに比較して劣ります。この分析法は数元素に限られ、濃度範囲も限定されます。

材料に関連したキャリブレーションの詳細な説明は、専門文献に掲載されています。鉄のマトリクスとして参照されている、模範的そして代表的な分析プログラムの例を示します。

鉄のマトリクスでは下記のサブプログラムに分類されています。

- 低合金鋼
- ステンレス鋼
- クロム鋼
- マンガン鋼
- 鑄鉄
- 耐熱鋼
- 工具鋼

5.3 標準化

今日の分光器には、最新技術による構成部品と精密な設計にも関わらず、キャリブレーション・カーブの変動の原因となる加法と乗法の影響に作用されます。この影響は機械構成の熱膨張、電子部品の過熱、光学系の劣化、振動および材料の消耗(電極の先端)などから起因しています。このカーブの変動は元素とその波長にも依存しているため、各キャリブレーション・カーブを個別的に検討する必要があります。定められた試料を使って行う標準化は、このドリフト[変動]を校正する事ができます。その結果として、初期のキャリブレーションのデータを常に使う事ができます。今日の分光器は、必要な全てのデータを極めて短時間にプロセスと記録ができる大規模なメモリー容量を持った、早いコンピュータを持っています。分光器を定期的にメーカーに送り返して装置を分解して行う完全な標準化などは、今日では必要としません。

指定された標準化試料を使用して測定し、その結果を以前に記録されたキャリブレーションのデータと比較し、さらにソフトウェアは変動があったかどうかを自動的に判定して、関連のあるデータを校正します。

2点による標準化法は最も多く使用されています。マトリクスに従って、キャリブレーション・カーブが存在する全ての分析チャンネルに対して、2個の試料を使用します。各元素につき低濃度と高濃度を持つ2個の試料を用意します。これらの試料は各々の濃度の領域をカバーし、測定された1組のデータを初期の1組のデータと比較します。この比較校正により初期のキャリブレーション・カーブを調整する事が可能になります。

場合によって、低濃度の試料は不必要です。特に高濃度の試料に限って分析する場合は、その必要はありません。原点付近でのドリフトがもしあったとしても、キャリブレーションに大きな影響は与えません。このような場合は、1点によるキャリブレーション法で十分です。

5.4 キャリブレーション用試料

分光分析は比較法に基づいた分析法で行うため、絶対値を直接求める測定法ではなく、分析結果の依存度はキャリブレーション用試料の良し悪しにより作用されます。このため、キャリブレーション用試料の成分のデータは確実ものではなくてはならず、正確度は数種の異なった方法で検査されなければなりません。部分的に成分が判明しているもの、不均質性を持つ試料、あるいは一般的でないマトリックスの材料の試料は不適当です。

各種の標準試料を、試料メーカー数社から購入することができます[文献 1,2 を参照]。証明書付標準試料 (CRM) は公認の研究所あるいは協会による詳細な分析報告書を伴って販売されています。正確な方法は ISO ガイド 35 に基づいて規定されています。一方、標準試料 (RM) は ISO 基準の大部分の要項を満たしているため、ほとんどのケースに十分使用できます。全ての分光器メーカーは、両方のタイプの試料を使って分光器のキャリブレーションを行います。

これらの標準試料 (CRM および RM) の必要条件は高いため、必然的に価格はかなり高くなり、特にこれらの材料は使用を重ねると消耗するためコストがかかります。さらに、特殊なアプリケーションでは、適合した試料が全く見つからないこともあります。そのような場合は未知試料を正確に分析して、その数値を使ってキャリブレーションを行う方法もあります。

キャリブレーションを行う際に、標準化の試料もキャリブレーション用試料と一緒に測定します。標準化試料の成分の正確な含有量は必ずしも必要ではありません。上記のように、標準化の試料を測定し比較する事により、分光器の後の状態を検査する事が可能です。従って、これらの試料の均質性と精度は欠くことのできないものです。標準化の基本情報は分光器の寿命期間中保存する必要があります。新規の標準化の基本情報とは初期の試料のデータとして定義されます。