

ジョバンイボンと発光分光分析

George P. Thomas

要旨

ジョバンイボン社(JY)の光学との関わりは1819年の設立時にまで遡れることは多くの人が知るところであるが、発光分光装置(OES)開発における当社の初期の努力を知る者は少ない。当社の光学に関する専門知識は、発光分析部門が今日生産している誘導結合プラズマ、スパーク発光及びグロー放電発光分光装置などの広範囲の製品の成功につながっている。本稿では、発光分光分析装置を紹介すると共に、元素分析分野に対するJYの貢献について述べる。

1 はじめに

一般に 科学者のKirchoffとBunsenが1859年に発光分光分析の実験を最初に実施したと認められている。Bunsenは、自らの名前が付けられたガスバーナー(ブンゼンバーナー)でもよく知られている。1859年にBunsenは同僚に次のように書き送っている:

Kirchoffは、太陽スペクトルの中の暗線の原因を見つけ出すというすばらしい、まったく予期していなかった発見をなしてげました。我々が試薬を用いて硫酸、塩素などを定量するのと同じように、太陽や恒星の組成を判定する手段が見つかったのです。地球上の物質を、太陽にある物質とまったく同じように容易に判別することができ、その結果、例えば20グラムの海水中からリチウムを見つけ出すことができました。

2人はその後図1に示す分光器を使ってセシウムとルビジウムという元素を発見することとなった(物理学年鑑(1860)より)。Bunsenのバーナー(D)へ導かれた塩からの光(E)を、プリズム(F)によって分散し、それによって得られるスペクトルをプリズムを動かしながら望遠鏡を用いて肉眼で観察した。我々はこの光の分散効果を、空にかかる虹として見ている。虹は、水滴により太陽光の屈折と反射が起こり、可視スペクトルとなったものである。KirchoffとBunsenの分光器を使って彼等は、各元素が特定の波長の光を放射していることを発見し、それをを用いて新しい元素を見つけ出すだけでなく、元素の存在や濃度を知ることでもできるようになった。

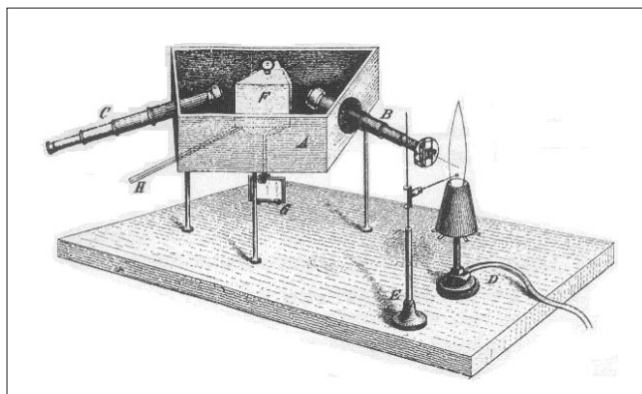


図1 Kirchoff と Bunsen の分光器

2 ジョバンイボン

Amédée Jobinは、フランスの高名な光学者であるJean-Baptiste Soleilが1819年に設立した会社をLéon Laurentから買い取った。Laurentは、彼の名を採って命名された有名な旋光計の設計者でもある。1893年に会社を取得後、JobinはC. Fabryを含む数人の研究者のために光学機器の設計と生産に従事した。C. Fabryのために彼は1899年に、有名なファブリーペロー干渉計を組み立てた。

我々が承知しているJobinの会社を作った最初の分光写真器の一つを図2に示す。ここでは、KirchoffとBunsenの分光器の望遠鏡に代わり、写真乾板が取り付けられている。これら器具の一つは調査船であるモナコのPrince Albert IIに搭載されていたらしい。このことは、後で述べる通り非常に興味深いことである。

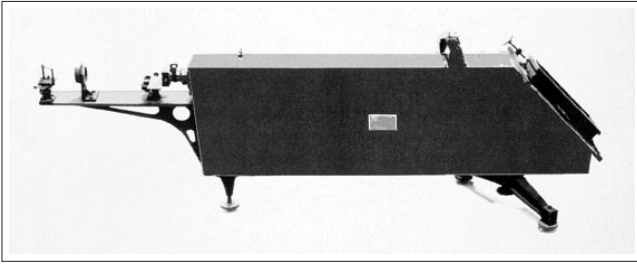


図2 水晶分光写真器

水晶分光写真器は、分析対象の様々な物質のスペクトルを写真によって測定する器具である。この測定器具は、1901年にパリのジョバンイボン社により組み立てられた。これら測定器具のうちいくつかは、エンジニアであるAmédée Jobinによって製作された。(写真及び説明はU.S. National Oceanic & Atmospheric Administration (NOAA) Central Libraryから。なお、写真はモナコのOceanographic Museumの好意によりNOAA Central Libraryに提供されたもの。)*1

* 1: NOAA photo galleryからの引用文

1901年の写真式から後、当社の発光分光分析装置に関わるそれ以上の情報はほとんど得られなかったが、当社の光学機器が発光分光分析装置に使われ続けていたことは確かである。パリ近郊のロンジュモーの新しい施設に移転してから、1962年にはグレーティング(回析格子)の製作を始めた。この場所は、今でもJYの発光分析部門の工場として稼働している。その直後の1968年には、JYは初の市販のホログラフィックグレーティングを発売した。この年は、誘導結合プラズマ分光分析装置(ICP)の技術が開発されていた時でもあり、幸先の良い出来事めぐり合わせであった。

3 誘導結合プラズマ 発光分光分析

3.1 ICP-OESの原理

ICPは、Bunsenのバーナーより高い温度の7,000°C以上で原子を励起するアルゴンプラズマを採用している。これを用いて、高温プラズマへ液体試料の細かいミストを噴霧することにより、周期律表内の約75の元素を励起することができる。ICPはまた非常に複雑なスペクトルを生成するため、より高い分解能と集光能力、すなわちより大きな開口度を必要としていた。当時の光学システムは、焦点の曲線に沿った光検出器の配列を使って、元素を測定するためにアークやスパークを生成するようなあまり複雑でないスペクトルを分析するポリクロメータシステムであっ

た。

光学的分析法へのニーズの高まりにより、JYは1977年に新型ICPを発売した。焦点距離1mのモノクロメータを持ったTHR 1000が、最初のコンピュータ化されたシーケンシャル形ICP分光装置JY 38の心臓部となった。ホログラフィックグレーティングによって、高い分解能を持ち、迷光や光学収差を極小にすることにより、この製品は即座に成功をおさめることができた。この製品はまた、JY発光分析部門のスタートをはっきりと示す製品となった。

年月を経てさまざまな改良が加えられたこの同じモノクロメータが現在、ULTIMA 2(図3)にも使われている。ULTIMA 2はHORIBAとの共同開発製品であり、HORIBA初のA-design 21*2設計製品でもある。

* 2: HORIBAグループのデザインイメージを統一するプロジェクト名

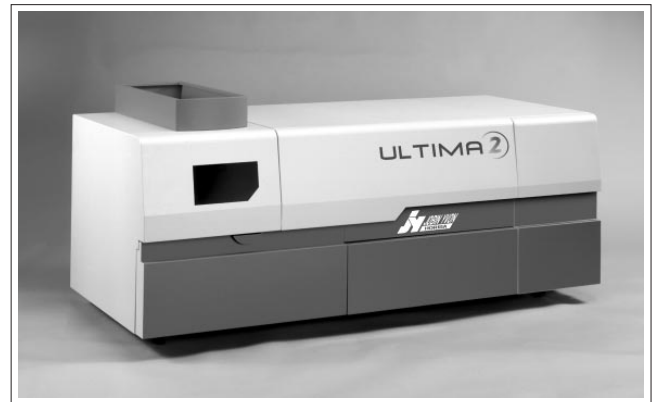


図3 ICP発光分析装置 ULTIMA 2

ULTIMA 2の光学系は優れたものであるため、微量(ppbレベル)の分析に対して、最上の検出限界と最少の干渉影響を、現在の分析者たちに提供する。ULTIMA 2に加えて、JYはシーケンシャル形モノクロメータに追加して「多元素同時形」ポリクロメータを組み込んだ組み合わせ型ICPシステムを製作している。

ポリクロメータ(焦点距離0.5または1.0m)は、プラズマを観察する40本以上もの光電子増倍管を備えることができる。これらシステムにより所定の時間内により多くの元素を判別することができ、ポリクロメータが高濃度の元素に対する測定精度を高める一方、モノクロメータは微量または超微量レベルで難しい元素に対して優れた分解能と感度を提供する。

ICPモデルのすべてに、多くの用途に適合できるように広範なオプション及び付属品が用意されている。更に、特定用途向けに特別に設計されたシステムもある。これら「測定用途対応」器具は、核物質用のグローブボックスと層流フードや、米国環境保護庁の車両研究所や、試料を80°C以上の高温液体状態に保持するシステムが必要な食用油プラントで使われている。最も興味深いことに、JYが海洋調査船 Prince Albert I用に分光写真器を作製して以来100年を越えて、JY製特注ICPが現在海底ボーリング船 JOIDES Resolutionに搭載して使われている。この装置は、www.oceandrilling.orgのFacilities/Labsで見ることができる。

3.2 医療分野の透析液分析への ICP-OESの応用

3.2.1 透析液用の標準試料調整

透析装置は、腎不全の治療で血液の浄化に使われる。ICP-OESは特に、透析に使われる溶液を測定し、Na、K、Ca、Mg及びClを高い正確さで分析するのに適している。これら元素は溶液中で電解質としての役割を果たすため、それらの濃度を高い正確さで求める必要がある。

S1及びS2と表示された2種類の透析試料を分析した。これら試料には、塩化物の形でK、Ca及びMgが含まれている。試料S1では、Naは塩化物とアセテートの混合物として存在する。その合計濃度は140mmol/Lであり、アセテート化合物の濃度は35mmol/Lであった。S2では、Naは塩化物として存在し、その濃度は102mmol/Lであった。

アセテートの量は無視できる量と考えられるため、標準をマトリックスマッチさせるため6g/LのNaCl溶液(105mmol/L)を調製した。K、Ca及びMgについて4種類の標準試料を、このNa溶液250mLとSPEX社の1,000mg/L標準試料を使って調製した。Na及びClについても4種類の標準試料を、NaCl濃度5、6、7、及び8.2g/Lで調製した。

3.2.2 分析

分析は2系列で行われた。一方は希釈しない直接分析で、他方は脱イオン水を用いて1:10に希釈した状態での分析であった。

測定条件は表1に示す通りである。

表1 測定条件

パラメータ	希釈なし	希釈あり
高周波出力	1400W	1400W
プラズマガス流量	13L/min	13L/min
補助ガス流量	0.40L/min	0 L/min
シースガス流量	0.35L/min	0.2L/min
ネブライザガス流量	0.67L/min	0.67L/min
ネブライザ圧力	2.8bar	2.8bar
試料導入量	1mL/min	1mL/min
ネブライザのタイプ	同軸	同軸
スプレイチャンパのタイプ	サイクロン	サイクロン
アルゴン加湿器	あり	あり
インジェクターチューブ内径	3.0mm	3.0mm

各元素の分析には、干渉の問題がなかったため、最高感度の波長(表2)を用いた。分析条件(表3)は、すべての元素で同じにした。

表2 分析波長

元素	波長(nm)	バックグラウンド補正波長(nm)
Ca	317.933	0.0325
Cl	725.665	0.0233
K	769.898	0.0372
Mg	279.806	0.0349
Na	588.995	0.0381

表3 分析条件

元素	スリット(μm)	分析モード	積分時間(秒)
全元素	20x15	ガウス	2

2種類の試料の予想濃度を表4に示す。

表4 予想濃度

試料S1の予想濃度:

	最小値	中央値	最大値
Ca	66.53	70.14	73.75
Cl	3799.54	3993.27	4187.00
K	74.29	78.2	82.11
Mg	23.09	24.31	25.52
Na	3138.1	3218.6	3299.1

試料S2の予想濃度:

	最小値	中央値	最大値
Ca	66.53	70.14	73.75
Cl	3688.0	3882.10	4076.2
K	74.29	78.20	82.11
Mg	23.09	24.31	25.52
Na	2286.4	2345.0	2403.6

2種類の試料に対し、希釈なしと1:10の希釈の2種類の条件で、それぞれ3回の繰り返し測定を3度行なった。濃度をmg/L単位で、またRSDを%単位で表した結果を表5に示す。

表5 分析結果

試料S1 希釈なしの場合の結果:

元素	測定1		測定2		測定3		平均濃度	RSD (%)
	濃度	RSD	濃度	RSD	濃度	RSD		
Ca	70.47	0.40	71.31	0.90	71.55	0.70	71.11	0.80
Cl	3930.93	2.50	3974.53	2.30	3953.56	1.80	3953.01	0.55
K	78.24	1.50	78.42	0.80	78.23	1.40	78.30	0.14
Mg	23.05	0.90	22.94	1.40	23.05	1.10	23.01	0.28
Na	3193.78	1.10	3149.56	1.10	3142.61	0.50	3161.98	0.88

試料S2 希釈なしの場合の結果:

元素	測定1		測定2		測定3		平均濃度	RSD (%)
	濃度	RSD	濃度	RSD	濃度	RSD		
Ca	71.37	0.80	71.61	0.90	70.82	0.65	71.27	0.57
Cl	4060.49	2.10	3910.38	1.20	3926.32	1.20	3965.73	2.08
K	80.92	0.60	79.91	1.20	80.62	0.45	80.48	0.64
Mg	23.03	0.90	23.23	0.70	23.21	0.60	23.16	0.48
Na	2287.94	0.15	2290.47	1.10	2349.15	0.90	2309.19	1.50

試料S1 希釈ありの場合の結果:

元素	測定1		測定2		測定3		平均濃度	RSD (%)
	濃度	RSD	濃度	RSD	濃度	RSD		
Ca	70.91	0.35	71.00	0.50	71.15	0.65	71.02	0.17
K	78.90	1.20	78.30	0.45	78.80	0.85	78.67	0.41
Mg	22.81	0.90	22.26	0.30	22.32	0.80	22.46	1.34
Na	3163.09	0.95	3124.85	0.25	3183.71	0.45	3157.22	0.95

試料S2 希釈なしの場合の結果:

元素	測定1		測定2		測定3		平均濃度	RSD (%)
	濃度	RSD	濃度	RSD	濃度	RSD		
Ca	70.26	1.30	71.00	0.30	71.18	0.20	70.81	0.69
K	81.23	0.75	80.93	1.10	81.30	0.85	81.15	0.24
Mg	22.43	0.70	22.65	0.65	22.62	0.45	22.57	0.53
Na	2343.97	0.75	2390.82	0.60	2352.13	0.90	2362.31	1.06

注記: Cl 725nmは十分な感度を持っていなかったため、希釈試料では塩素は測定されなかった。希釈試料では、Cl 134nmを測定するためのUVオプションが必要であった。これはClの最も感度の高い波長であり、LOD < 200ppbを示すことができる。

3.2.3 結論

以上の結果は、ICP-OESが透析液の直接分析に適した技術であることを示している。内標準元素としてイットリウムを使用することにより、主要元素についての精度を更に向上させることができる。アルゴン加湿器、シースガス、及び大きなインジェクタ内径により、希釈は必要ない。これら3つの特性により、塩の割合が非常に高い溶液でも問題なく分析できる。

4 スパーク 発光分光分析

JY 38 ICPを発売した年である1977年に、JYは焦点距離が1mのポリクロメータをベースとするいくつかのシステムを発売した。その中には、ICPモデルのJY 48P、スパーク発光モデルのJY 48E及びスパークスタンドとICPトーチを備え鏡を動かしてそのどちらかを見ることができるシステムであるJY 48PEがある。スパーク発光分光分析は、ICPよりずっと古い技術である。スパーク発光分光分析装置は、固体試料に高エネルギースパークを起こす電極を用いるものであり、その高エネルギースパークが原子を作り出すと同時に原子を励起する。光電子増倍管の配列を用いて発光を見ることができるが、分析できる時間は非常に短い(10秒未満)。

この技術は、金属が炉から出て鑄造されるまでの間に迅速に分析する必要のある鉄鋼業界(鑄物工場、製鋼所など)で広く用いられている。この技術は、通常ICPの場合に要求されるような試料を溶かすことを必要としないが、試料は均質で導電性を有していなければならない。また、ICPほどの感度はないが、試料及び分析要求度が適切であれば、迅速に行える使いやすい技術である。

1980年にJYは0.5mポリクロメータ付きJY 32スパーク発光分光装置を発売し、それが現在のMetalysスパーク発光分光装置(図4)に発展している。この同じポリクロメータは後に、JY 70 ICPにも使われ、最初の多元素同時形シーケンシャル形組合わせICPシステムとして1981年にIR 100賞^{*3}を受賞した。

*3: 年間で最も重要な新製品・新プロセス100に与えられる賞(現在名: R&D100賞)



図4 スパーク発光分光装置 Metalys

5 グロー放電 発光分光分析

1980年代半ば、JYはグロー放電の新しい技術のための装置(GD-OES)を開発し始めた。ICPの場合のように、この技術は、光学的に測定できるよう原子を作り出し、それらを励起するという新しい手段が1960年台に開発された結果として得られたものであった。この光学系はGrimmランプと呼ばれている。

5.1 GD-OESの原理

GD-OESの試料には固体を用いる。試料を、ランプの下に機械的に密閉する(図5)。最初真空状態にし、ランプ内に低圧ガス(一般的にアルゴン)を導入する。次に、エネルギーを供給しグロー放電を起こす高周波(RF)電力を試料とアノード間にかける。アルゴンイオンによる衝撃により試料のスパッタリングが起こる。放出された原子は、次に放電している空間での衝突により励起され、発光する。この発光を分光器によって記録、分析する。

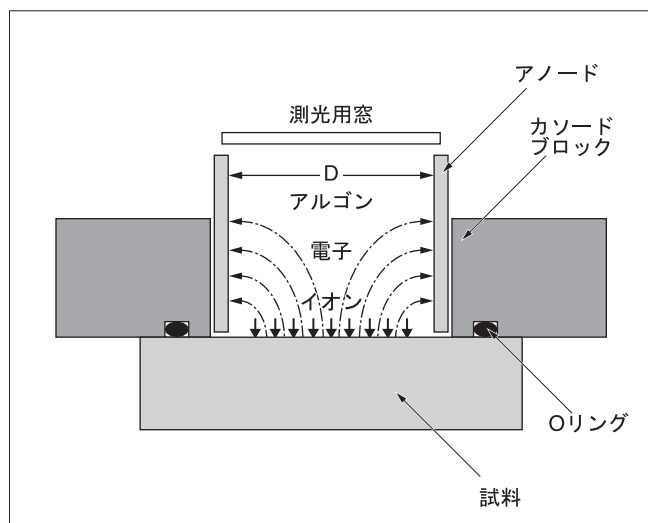


図5 Grimmランプ

JYの努力と研究者との共同作業により、ユニークなRF電源が開発された。当初のDC電源とは異なり、導電物質と非導電物質の両方に適用できる。このことにより、ガス(N, O, H, Cl)を含むすべての元素について濃度対深さのプロファイル測定をすることができ、それによってコーティング、熱処理、及び薄膜や厚膜の測定を行うことができるようになった。このRF電源にちなみ、JYはこの技術をRF-GD-OESと呼んでいる。

バルク分析の場合、迅速かつ容易に操作できる(高度の真空または手間のかかる試料調製を必要としないため)ため、スパークや蛍光X線に代わる優れた手段である。JYは現在2つのモデルを生産している。これらモデルの違いは、ポリクロメータの焦点距離の違いにあり、GD-PROFILER™では0.5m、GD-PROFILER HRでは1.0mとなっている。これらは、ICP及びスパーク発光分光システムで使われているポリクロメータに変更を加えたものである。いずれのシステムにも、ポリクロメータでは行えない試料の検査または元素の判別のためにモノクロメータを取り付けることができる。

RF-GD-OESは、あらゆる種類の材料のバルク分析及び深さプロファイル分析を行えるISO認定技術である。RF-GD-OESがユニークな貢献をしている多くの業界の一つが自動車業界であり、日々の仕事の重要なツールとして多くの自動車メーカーの中央研究所でその真価が認められている。

5.2 自動車業界でのRF-GD-OESの応用

表6は、自動車分野への応用例を示している。

表6 自動車分野での用途

用途	詳細
ベース金属	あらゆる金属及び合金の化学組成 (Fe, Al, Zn, Mg.)
スチール清浄度	表面炭素。フォード方式に関して優れた相互関連性
セラミックコーティング	エンジン耐磨耗コーティング*
亜鉛コーティング	全亜鉛コーティングの特徴付けを行える(ISO標準策定中)
有機コーティング (ボナジックなど)	コーティングの組成及び挙動*
燐酸塩化合物生成	燐酸塩化合物生成の制御
DLCコーティング	例えばF1レーシングカーに使われる硬質コーティング
腐食研究	欠陥の確認、新しい処理方法の研究*
電気泳動	電気泳動槽とコーティングの制御*
ガラス	ガラスのUV保護コーティング*
ベンチマーキング	競合車両の全部品の比較研究*
Cr ⁶⁺ の存在	環境問題
塗装済み車体	200ミクロンまでの車体塗装深さ分析*

* 非導電層または推定非導電層であることを示す。これらは、自動車研究所で行われる仕事の50%以上を占める。

RF-GD-OES分析の例を、同じ熱処理スチールのSEM分析と共に図6に示す(フランス、ルノー社の好意による)。試料表面付近で起きるさまざまな現象をRF-GDを用いて容易に測定し、定量化できる。

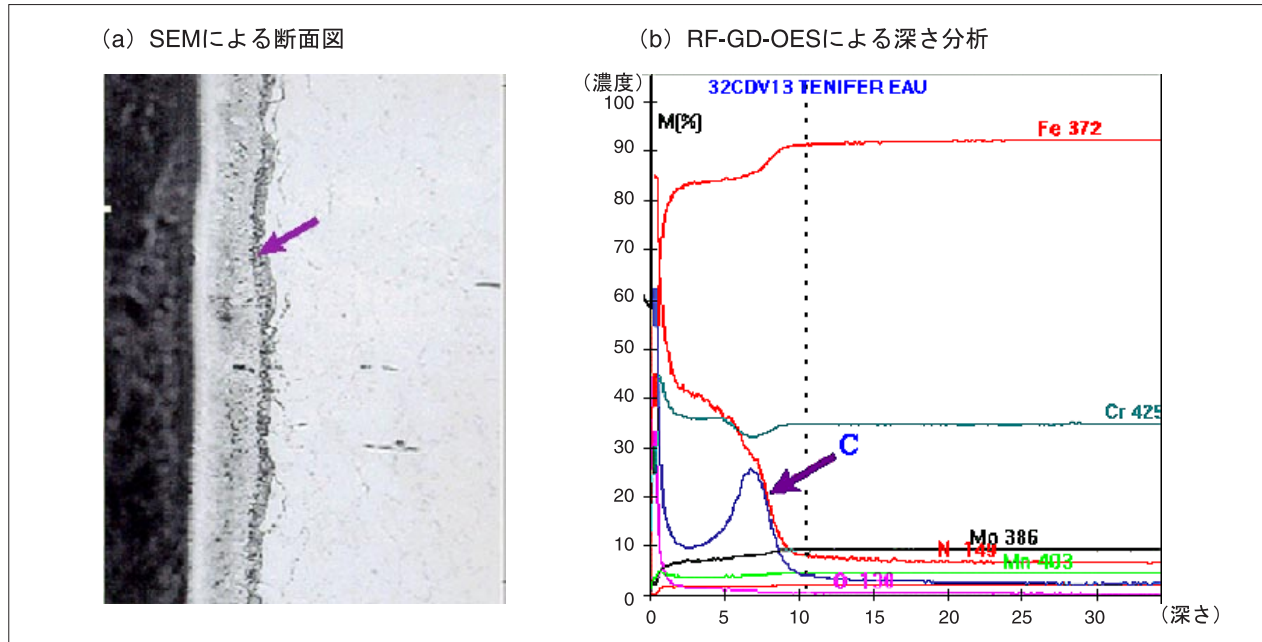


図6 熱処理スチールの分析例

6 おわりに

JYの広範囲に渡る元素分析のための光学発光分析技術は、HORIBAのEMIA、EMGA、SLFA、MESA、XGTなどのシステムと組み合わせた場合、分析者に非常に広い範囲に及ぶソリューションを提供することができます。ULTIMA 2のような新製品の開発を共に行うことにより、HORIBAとJYの最良の技術を用いてお客様のために優秀な製品を生み出すことができます。

謝辞: 本稿の内容について寄稿いただいたJobin Yvon S.A.S.のプロダクトマネージャーPatrick ChaponとGeoff Tyler、本稿を書くよう励ましをいただいた発光分析部門のグローバルマネージャーであるDr. Didier Arniaudに謝意を表します。



George P. Thomas

Jobin Yvon Inc.
Emission Division
Sales Manager