

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3849029号

(P3849029)

(45) 発行日 平成18年11月22日(2006.11.22)

(24) 登録日 平成18年9月8日(2006.9.8)

(51) Int. Cl.	F I
GO 1 N 21/01 (2006.01)	GO 1 N 21/01 D
GO 1 N 21/31 (2006.01)	GO 1 N 21/31 6 I O Z
HO 1 J 61/68 (2006.01)	HO 1 J 61/68 P

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2004-116894 (P2004-116894)	(73) 特許権者	504145283
(22) 出願日	平成16年4月12日(2004.4.12)		国立大学法人 和歌山大学
(65) 公開番号	特開2005-300345 (P2005-300345A)		和歌山県和歌山市栄谷930番地
(43) 公開日	平成17年10月27日(2005.10.27)	(74) 代理人	100072051
審査請求日	平成16年4月12日(2004.4.12)		弁理士 杉村 興作
		(72) 発明者	伊藤 昌文
			大阪府泉南郡田尻町りんくうポート北5-17-2-096
		(72) 発明者	服部 秀三
			愛知県愛知郡長久手町武蔵塚1007
		審査官	横井 亜矢子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホローカソードアレイ発光管及び多元素同時吸光分析装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

放電用ガスを封入した透明な容器と、前記容器内に配置され、各々外部電源に接続される導体に接続されたアノード及びカソードとを具えるホローカソードアレイ発光管において、前記カソードが、それぞれ異なった金属の共鳴線を発生する手段を設けた複数のホローのアレイを具え、前記それぞれ異なった金属の共鳴線を発生する手段が、頭部にそれぞれ異なった金属を付けた発光元素部材であり、前記カソードが、外部から前記発光元素部材にレーザ光を照射することができるように設けた開口を有することを特徴とするホローカソードアレイ発光管。

【請求項2】

請求項1に記載のホローカソードアレイ発光管を具える多元素同時吸光分析装置。

【請求項3】

請求項1に記載のホローカソードアレイ発光管を具える多元素同時吸光分析装置であって、前記カソードにおける開口を経て前記発光元素部材にレーザ光を照射する手段を具えることを特徴とする多元素同時吸光分析装置。

【請求項4】

請求項3に記載の多元素同時吸光分析装置において、前記レーザ光を照射する手段を用いて試料をレーザアブレーションし、アトマイズすることを特徴とする多元素同時吸光分析装置。

【発明の詳細な説明】

10

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ホローカソードアレイ発光管と、これを用いた多元素同時吸光分析装置とに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

物質中に含まれる微量金属の量を高精度に測定する方法として原子吸光分析がある。原子吸光分析は定量性が高く干渉が少ない分析方法で、小型で可搬な装置が望まれている。従来ホローカソード発光管は、原子吸光分析用の光源として用いられ、カソードスパッタリングによってカソードを構成する金属の共鳴線を与え、分析される元素に特有の光源である特徴を持つ。管球の直径は数cm程度と大きく、1つの分析対象金属当たり通常1本の管球が必要である。

10

## 【0003】

したがって、多数の金属を分析するためには多くの管球が必要となるため、装置が大型化するという問題があった。この問題を解決するため、比較的高いバッファガス圧力で0.1mm径のホロー直径でホロー内にバッファガスの強い発光を与えることができるマイクロホローカソード発光管が提案されている。しかしながら、陰極構成金属の発光を与えるのに十分なスパッタリング現象を示さないため、金属元素の光源とするのが困難であるという問題があった。

## 【発明の開示】

20

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

上述したことを鑑み、多元素を同時に分析することができる原子吸光分析装置を小型化することを可能にするホローカソードアレイ発光管と、このホローカソードアレイ発光管を用いた多元素同時吸光分析装置とを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

請求項1に記載の発明は、放電用ガスを封入した透明な容器と、前記容器内に配置され、各々外部電源に接続される導体に接続されたアノード及びカソードとを具えるホローカソードアレイ発光管において、前記カソードが、それぞれ異なった金属の共鳴線を発生する手段を設けた複数のホローのアレイを具え、前記それぞれ異なった金属の共鳴線を発生する手段が、頭部にそれぞれ異なった金属を付けた発光元素部材であり、前記カソードが、外部から前記発光元素部材にレーザ光を照射することができるように設けた開口を有することを特徴とするホローカソードアレイ発光管である。

30

## 【0007】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のホローカソードアレイ発光管を具える多元素同時吸光分析装置である。

## 【0008】

請求項3に記載の発明は、請求項1に記載のホローカソードアレイ発光管を具える多元素同時吸光分析装置であって、前記カソードにおける開口を経て前記発光元素部材にレーザ光を照射する手段を具えることを特徴とする多元素同時吸光分析装置である。

40

## 【0009】

請求項4に記載の発明は、請求項3に記載の多元素同時吸光分析装置において、前記レーザ光を照射する手段を用いて試料をレーザアブレーションし、アトマイズすることを特徴とする多元素同時吸光分析装置である。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によれば、マイクロホローカソード放電がきわめて小さい直径のホローの中にバッファガスの放電を与える特性を利用して多数の放電のアレイを得ることにより、多元素を同時に分析することができる原子吸光分析装置を小型化することを可能にするホローカ

50

ソードアレイ発光管を実現することができる。好適には、それぞれのホローの中に異なった金属の蒸気を得る手法としてレーザアブレーションを用い、多元素同時吸光分析装置においては、試料のアトマイズに同じレーザ照射手段を用いることができ、このようにすれば原子吸光分析装置全体をさらに小型化することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

図1は、本発明による多元素同時吸光分析装置の構成の一例を示す図である。本多元素同時吸光分析装置は、本発明によるカソードアレイ発光管1を具える。カソードアレイ発光管1は、ホローカソード管球2と、カソード3と、アノード4とを具える。図2は、このホローカソードアレイ発光管1の図1において右方向から見た断面図である。カソード3にはマイクロホローアレイ5を設け、各々のホロー内には発光元素ワイヤ6を配置する。この図に示す例において、マイクロホローアレイ5は3つのマイクロホローから成り、発光元素ワイヤ6の頭部にそれぞれFe、Ca、Kを付ける。ホローカソード管球2内には、0.5気圧のヘリウム雰囲気気を封入する。カソード3及びアノード4を外部のホローカソード電源10に接続し、アノード4に対してカソード3に-2000ボルトを加え、マイクロホローアレイ5内にホロー放電列が維持されるようにする。ホローカソード管球2は、前記マイクロホローと平行方向におけるホローカソード管球照射窓7と、前記マイクロホローの開口方向におけるホローカソード管球出力窓8とを有する。カソード3には各々のマイクロホローに対応してカソード照射孔9が設けられており、外部からホローカソード管球照射窓7を経て入射するレーザ光が各々の発光元素ワイヤ6の頭部の元素に照射されるようになっている。

10

20

【0012】

本多元素同時吸光分析装置は、発光元素ワイヤ6の頭部における元素と試料とをレーザアブレーションするためのレーザ出力を生成する手段をさらに具える。この手段は、照射レーザダイオード電源11と、照射レーザダイオード12と、円筒レンズ13と、レーザ100%反射鏡14と、YAGロッド15と、ポッケルスセル16と、ポッケルスセルQ変調電源17と、レーザ結合反射鏡18と、レーザコリメータレンズ19と、ビームスプリッタ20とを具える。照射レーザダイオード12は照射レーザダイオード電源11によって励起され、照射レーザダイオード12の出力は円筒レンズ13によってYAGロッド15に集光され、1.064 $\mu$ m発信に必要な蛍光励起を与える。レーザ100%反射鏡14とレーザ結合反射鏡18とはレーザキャビティを形成し、それらの作る光軸方向にYAGロッド15中の1.064 $\mu$ m光子を増幅する。ポッケルスセル16は、1.064 $\mu$ m光子にポッケルスセルQ変調電源17によって与えられるパルス電圧の変調によってQスイッチされて1.064 $\mu$ m光子の10n秒パルス発振を実現する。照射レーザダイオード電源11と、照射レーザダイオード12と、円筒レンズ13と、YAGロッド15と、レーザ100%反射鏡14と、レーザ結合反射鏡18と、ポッケルスセル16と、ポッケルスセルQ変調電源17とは、パルスYAGレーザを形成する。パルスYAGレーザの出力約300 $\mu$ Jは、レーザコリメータレンズ19によって平行光に変えられる。この平行光は、ビームスプリッタ20によって元素アブレーション用レーザ出力約150 $\mu$ Jと、試料アブレーション用レーザ出力約150 $\mu$ Jとに分割される。

30

40

【0013】

本多元素同時吸光分析装置は、レーザ出力を発光元素ワイヤ6の頭部における元素に導く手段をさらに具える。この手段は、回折格子ビームスプリッタ21と、元素アブレーション結像レンズ22とを具える。前記元素アブレーション用レーザ出力は、回折格子ビームスプリッタ21によって回折され、その主な回折成分である-1次、0次、+1次成分各40 $\mu$ Jは、元素アブレーション結像レンズ22によって集光され、ホローカソード管球2の一部であるホローカソード管球照射窓7を通過した後、それぞれカソード3に設けられた3つのカソード照射孔9を通り、それぞれFe、Ca、Kを有する3本の発光元素ワイヤ6の頭部に結像する。

【0014】

50

本多元素同時吸光分析装置は、試料台 2 3 を具え、試料台 2 3 の頭部に採取された試料 2 4 を付着させる。本多元素同時吸光装置は、レーザ出力を試料 2 4 に導く手段をさらに具える。この手段は、45°反射鏡 2 5 と、試料アブレーション結像レンズ 2 6 とを具える。ビームスプリッタ 2 0 によって分割された前記試料アブレーション用レーザ出力は、45°反射鏡 2 5 によって試料 2 4 の方向に向けられ、試料アブレーション結像レンズ 2 6 によって試料 2 4 上に結像する。約 150 μJ の光子が 10 μm<sup>2</sup> の面積に集中するという高フルーエンスのエネルギーが 10 n 秒の間に試料 2 4 に与えられることのために、エネルギーは熱平衡に至ることなしに試料 2 4 をプラズマ化し、高い濃度で試料 2 4 中に含まれる元素の蒸気を含むアブレーションルーム 2 7 を発生する。

【0015】

10

本多元素同時吸光分析装置は、ホローカソード発光集光レンズ 2 8 と、吸光測定レンズ 2 9 と、受光素子アレイ 3 0 とをさらに具える。上述したように 3 本の発光元素ワイヤ 6 の頭部に結像したそれぞれ 40 μJ の光子は、それぞれ Fe、Ca、K の蒸気を発生し、マイクロホローアレイ 5 中のホロー放電列のそれぞれによって、それぞれの元素の共鳴線（元素の基底状態にターミネートする原子スペクトルで同じ元素の蒸気のみによって吸収される）発光を与える。この発光はマイクロホローアレイ 5 のそれぞれの前部穴を出て、ホローカソード管球出力窓 8 を通過し、ホローカソード発光集光レンズ 2 8 によって、アブレーションルーム 2 7 上のきわめて近い隣り合う 3 点に結像する。これらはアブレーションルーム 2 7 中の各元素の濃度に比例した量だけ吸収され、吸光測定レンズ 2 9 によって集光され、例えば CCD センサである受光素子アレイ 3 0 上の隣り合う点に結像する。

20

【0016】

前記試料アブレーション用レーザ出力を遮断したときのマイクロホローアレイ 5 の発光強度と、アブレーションルーム 2 7 中の各濃度に比例した量だけ吸収されたときのマイクロホローアレイ 5 の発光強度との差を、前記試料アブレーション用レーザ出力を遮断したときのマイクロホローアレイ 5 の発光強度で除した比を受光素子アレイ 3 0 上の各点について測定した結果は、適切な検量線を作成することによって各元素の濃度を与える。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図 1】本発明による多元素同時吸光分析装置の構成の一例を示す図である。

30

【図 2】ホローカソードアレイ発光管 1 の図 1 において右方向から見た断面図である。

【符号の説明】

【0018】

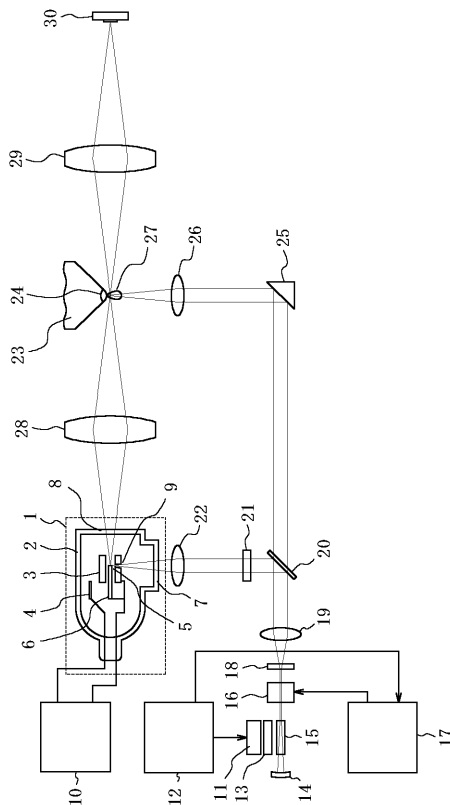
- 1 カソードアレイ発光管
- 2 ホローカソード管球
- 3 カソード
- 4 アノード
- 5 マイクロホローアレイ
- 6 発光元素ワイヤ
- 7 ホローカソード管球照射窓
- 8 ホローカソード管球出力窓
- 9 カソード照射孔
- 10 ホローカソード電源
- 11 照射レーザダイオード電源
- 12 照射レーザダイオード
- 13 円筒レンズ
- 14 レーザ 100% 反射鏡
- 15 YAG ロッド
- 16 ポッケルスセル
- 17 ポッケルスセル Q 変調電源

40

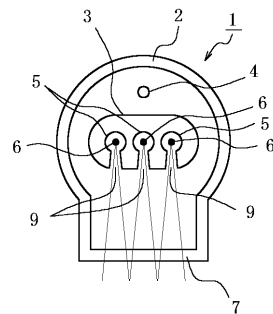
50

- 18 レーザ結合反射鏡
- 19 レーザコリメータレンズ
- 20 ビームスプリッタ
- 21 回折格子ビームスプリッタ
- 22 元素アブレーション結像レンズ
- 23 試料台
- 24 試料
- 25 45°反射鏡
- 26 試料アブレーション結像レンズ
- 27 アブレーションルーム
- 28 ホローカソード発光集光レンズ
- 29 吸光測定レンズ
- 30 受光素子アレイ

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭63-122922(JP,A)  
特開2005-147888(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G01N 21/00 - 21/74  
H01J 61/68, 61/09  
JSTPlus(JDream2)