分光用光源

第1講 市販分光用光源 (I)

岡垣 博*・岩崎 敏勝*

(昭和47年11月28日受理)

Light Sources for Spectroscopy—(1) Commercial Light Sources (I)

Hiroshi OKAGAKI, Toshikatsu IWASAKI

Naka Works, Hitachi Ltd,
(882 Ichige, Katsuta, Ibaraki)

分光用光源には種々のものが使用されているが、そのうち紫外可視域用として市販されている放電管を中心としてのべる。紫外用連続光源として使用される重水素放電管、輝線スペクトル用光源として用いられる水銀灯、原子吸光分析用光源に使用されるホローカソードランプなどの金属元素の放電管を中心として、その放電・発光機構、構造、種類、特性および取扱使用上の問題点、寿命などについてのべる。

1. 水素放電管

分光測光用として紫外域の連続スペクトルをとり出す光源としては水素放電管がおもに用いられている。水素放電管を始めて用いたのは1927年に Z. Bay, W. Steiner¹⁾ らで、当時は高電圧・冷陰極形を用い、その発光する細管部を水冷して使用したが、その後多くの人々によって改良され、自然冷却式のものが用いられるようになった。1933年に K. B. Thomson²⁾ がタングステン熱陰極を用い、バルブを封じた形の放電管を作った。1935年に R. H. Munch³⁾ がニッケルメッシュに酸化物を塗布した熱陰極を円筒状でシールドし、中央部に孔を設けた陽極と隔離された構造のものを作り、現在用いられている形へと改良されてきた。

* K.K.日立製作所 那珂工場、茨城県勝田市市毛882

1) Z. Bay, W. Steiner: ZS. f. Phys., **45**, 337 (1927)

2) K. B. Thomson: J. Opt. Soc. Am., **23**, 101 (1933)

3) R. H. Munch: J. Am. Chem. Soc., **57**, 1863 (1935)

Fig. 1. 水素分子の $1S\sigma 2S\sigma^3\Sigma_g^-$ と $1S\sigma 2P\sigma^3\Sigma_u^-$ のエネルギー状態図⁴⁾

1.1 水素放電管の放電・発光機構

水素の連続スペクトルの発光機構は、J. G. Winans⁴⁾ らによると、Fig. 1 に示すエネルギー状態図で、励起状態の安定な $1S\sigma 2S\sigma^3\Sigma_g^-$ 項から $1S\sigma 2P\sigma^3\Sigma_u^-$ 項の反撥状態に遷移する時に発光する。そのスペクトル分布は増田、木村、横田⁵⁾ らによると、水素分子濃度が比較的

4) J. G. Winans, E. C. G. Stuekelberg: Proc. Nat. Acad. Sci., **14**, 867 (1928)

5) 増田磯雄, 木村徳三郎, 横田良助: 東芝レビュー **12**, 2, 1375 (1957)

Fig. 2. 水素放電管エネルギーのスペクトル分布 (日立H4141 形)¹⁷⁾

稀薄で低エネルギー電子での励起状態では、一重項による帯スペクトルが可視域と Lyman 域に強く現われる。

しかし、水素分子濃度およびエネルギー電子の高い時には励起状態から励起状態への遷移によるスペクトルが強くなり、ことに $2S\sigma^3\Sigma_g^-$ から $2P\sigma^3\Sigma_u^-$ の三重項のスペクトルが強く現われる (Fig. 2)。

このような発光は Fig. 3 に示すように水素放電管での陽光柱発光であるが、水素スペクトル以外のアークスポット、アノードグロー部分のスペクトルを除くため図示のようなスポット隔壁板を設け、これに垂直な方向より水素スペクトルを取り出す。Fig. 4 はこのスポット位置における水素のスペクトル強度分布を示し、中村、岡垣⁶⁾ の測定によると、エネルギーの大部分は直径 0.4

Fig. 3. 水素放電管発光状態

Fig. 4. 各スポット位置におけるスペクトル強度分布⁶⁾

(a) 各波長に対するスペクトル強度分布 (放電電流 300 mA)

(b) 波長 2000 Å における各電流のスペクトル強度分布

6) 中村純之助, 岡垣博: 電気三学会連合大会予稿集 (1955)

17) 芝電気KK: カタログ

mm 以内に集中しており、その中心からカソード側に非対象な分布であることが示され点光源になっている。この分布も長波長になるに従ってカソード側に片寄った強度分布になっているのはこの部分の複雑な電界分布によるものと思われる。エネルギーの分光強度は Fig. 2 に示すように 2300 Å 付近に最大値があって、長波長に向って減少している。通常分光用を使用するのは 3400 Å 付近までである。

紫外部は 1650 Å 位までスペクトル強度があるが、実際には放電管の窓材で制限されている。現在使用されている材料は Fig. 5 (a) に示すように 1650 Å の真空紫外域まで透過率のよい石英窓材がある。石英窓材が紫外線に照射されると 2000~2400 Å 付近に吸収帯が生じて透過率が低下する。これをソーラリゼーション (カラーセンター) と云って、石英硝子内の格子欠陥に電子が捕捉せられた状態が生じるためである。普通の石英窓材を使用した 30 W 水素放電管ではこの部分の透過率の下りは 200 時間で 40% 程度になるが、Fig. 5 (b) に示す石英硝子を使用することにより、この部分の損失を少なく

Fig. 5. 石英硝子の分光透過特性⁷⁾

- (a) 石英硝子の分光透過率
(b) 中性子照射した石英硝子の分光透過率

Fig. 6. 重水素と水素放電管エネルギーのスペクトル分布の比較

することができるようになった⁷⁾。水素の代りに重水素を封入したものは、Fig. 6 に示すように 3000 Å 以下でのエネルギーは大きくなり、2200 Å 付近では水素封入のものに比べて3倍ぐらい強度が増している。現在市販品はほとんど重水素封入のものが使用されている。

1.2 水素放電管の種類と性能

Fig. 7 は現在市販され最も多く使用されている 30 W 級の重水素放電管の外観を示す (日立 4141 形)。寿命は定格使用で約 500 時間位である。

窓材に石英を用いバルブに硬質硝子を用いたものは小形にできるが窓部が破損し易い。両者を石英にしたものは丈夫であるが、外径が大きくなる。現在市販されてい

Fig. 7. 重水素放電管 (日立4141形)¹⁷⁾

Table 1. 重 水 素 放 電 管 の 定 格

形 名	日立 H-4141	東芝 SL-H-1	日 本 電 池	浜 松 テ レ ビ
仕 様				
フィラメント電流**	0.6~0.8A	4A	6.5~7A	0.8A
" " 電 圧	10V	2.5V	約2V	10V
放電中のフィラメント電流	0.35A	2A	約4.5A	0.3A
放電開始電圧 (D.C)	300V	300V		350V
アーク電圧 (D.C)	85~100V	70V	約90V	約90V
アーク電流 (D.C)	0.3~0.35A	0.3A	0.3A	0.3A
寿 命 *	500時間			500時間

* 寿命は紫外部 (2200 Å の波長) における放射エネルギーが初期の 50% まで低下した時間をいう。

** 放電中のフィラメント電流は、点灯直後に $\frac{1}{2}$ 程度に切換へて使用する。

Fig. 8. 大電流重水素放電管²⁵⁾ (Kern KK) Fig. 9. 原子吸光分析バックグラウンド補正用 6 W 重水素放電管¹²⁾

る二、三のものの規格を Table 1 に示す。

連続スペクトル強度を増大するには、強度がほぼアーク電流に比例することよりこれを増せばよいが、それに伴ってバルブの温度が上昇するため水冷方式を採用し、かつガス溜を設けることが必要になってくる。Fig. 8 はドイツ Kern 社の大電流用 100 W、重水素放電管の構造を示し、出力は W に比例して増大する。

つぎに趣が異なるが原子吸光分析のバックグラウンド補正用として Fig. 9 に示すような 6 W 程度のホロカ

ソード形の重水素放電管を使用する。

これは冷陰極形でパルス点灯で使用され、原子吸光分析バックグラウンド補正用としてスペクトル強度が適度になるように作られている。

2. 水 銀 灯

水銀蒸気中の放電を利用したもので、今より 120 年程前 1835 年に Ellis と Well がアーク中に水銀を入れることにより輝光の発生を発見したのに始まり、1852年に Jackson が炭素電極の凹みに少量の水銀を入れ電極消耗を防ぐ対策を行い、これが水銀を照明として用いる発端になった。その後多くの研究がなされ、1906年 Küch や Reeschinsky が紫外用として石英ガラスを用いた水銀灯が有名である⁸⁾。

現在、照明用として用いられる他に、電子工業、化学工業、医学などでホトエッチング、光化学反応、紫外線治療などあらゆる分野の特殊光源として用いられている。ことに分光用としては、輝線スペクトルおよび連続スペクトル用として紫外、可視、遠赤外域の光源として使用されている。この光源は水銀蒸気圧により輝線および連続スペクトルを出すので、このスペクトルと構造の関係をのべる。

2.1 水銀灯の蒸気圧による分類

水銀灯は管内に陽極陰極と少量の水銀および放電開始を容易にするためのキャリヤガス 1~25 Torr が封入されている。陰極構造より分類すると水銀自身を陰極とするものと、熱陰極を用いるものに区別される。このうち水銀の蒸気圧によって、次のように分類することができる。

8) Ellis Wells: The Chemical Action of Ultra-violet Rays 30 (1925)

25) Kern 社カタログ

水銀陰極形	ガラス管水銀灯	0.25 Torr
	石英管水銀灯	800 Torr
熱陰極形	低圧水銀灯	0.01~10 Torr
	高圧水銀灯	1~5 気圧
	超高圧水銀灯	10~300 気圧

2.2 水銀蒸気圧と水銀スペクトルの関係

水銀蒸気圧は水銀灯の放電および輝線・連続スペクトル特性に最も重大な影響をおよぼしている。密閉された放電管内の水銀蒸気圧は、管内に水銀が液体として常に存在している場合には Fig. 10, c に示すように温度の複

Fig. 10. 水銀灯の水銀量と蒸気圧と温度の関係⁹⁾

雑な関数になり、管の大きさには無関係である。このような Fig. 10, c の水銀の飽和蒸気圧と温度 (0~400°C) の関係を Landlt¹⁰⁾ は次の実験式として求めた。水銀蒸気圧を P (Torr) 温度を T (°K) とすると、

$$\log_{10} P = 9.9073436 - \frac{3276.628}{P} - 0.65199 \log_{10} T$$

になる。

この式より水銀の蒸気圧を計算した値を Table 2 に示す。しかし、ある温度で管内の水銀が完全に蒸発しつくした時点での圧力は温度に比例して変化するようになる。(Fig. 10, a, b)

9) L. J. Buttolph: Elec. Eng., 65, 1174 (1936)

10) Landlt-Börnstein: Physikalische Chemische Tabellen (II)

Table 2. 水銀蒸気圧

温 度 (°C)	蒸 気 圧 (Torr)
0	1.85×10^{-4}
10	4.90×10^{-4}
20	1.20×10^{-3}
30	2.77×10^{-3}
40	6.07×10^{-3}
50	1.25×10^{-2}
60	2.52×10^{-2}
70	4.82×10^{-2}
80	8.88×10^{-2}
90	1.58×10^{-1}
100	2.72×10^{-1}
150	2.80×10^0
200	1.72×10^1
300	2.46×10^2
400	1.57×10^3

Fig. 11 に示す放電管で水銀原子がどのように発光するかをみると、アーク放電領域における陽光柱 (Positive column) からの水銀原子の発光がおもであり、この発光は、陰極を発した電子が陽光柱の電位差により加速され、電子の保有するエネルギーはキャリアガス、水銀原子間との衝突までの速度即ち $1/2 mv^2$ で与えられる。このエネルギーが十分大きいときには非弾性衝突として、水銀とキャリアガス原子を励起する。しかし水銀の励起準位よりもキャリアガス励起準位は高いので水銀原子のみが有効に励起されることになる。励起されないキャリアガス原子は弾性衝突によりエネルギーを水銀放電管で熱エネルギーに変換し、温度上昇のもとになる。

Fig. 11. 水銀放電管の発光部分と電位差の関係

この水銀原子の励起による発光は Fig. 12 に示すエネルギー準位の輝線スペクトルが発生する。これらの輝線スペクトルが水銀原子密度の増加とともに変化する状態を水銀スペクトル線 $2537 \text{ \AA}$ の強度で調べて見ると Fig. 13 のようになる。今水銀原子は温度に依存するか

Fig. 12. 水銀のエネルギー準位とおもなスペクトル線

Fig. 13. 管壁温度と水銀スペクトル $2537 \text{ \AA}$ の強度¹¹⁾

11) W. E. Forsythe: Denison Univ. Bull. XXVI, 13 (1941)

らスペクトル線強度は、管壁温度 40°C (水銀蒸気圧は $6.07 \times 10^{-3} \text{ Torr}$) で反転現象を示して、これ以上の温度 (水銀蒸気圧) では輝線のスペクトル幅がローレンツの広がり、即ち自己吸収による広がりが起ってくる。

低圧—高圧—超高圧になるに従ってスペクトル線は、輝線—帯—連続スペクトルになってくる (Fig. 19). 分光光源としては、このような圧力によるスペクトルの性質を考慮して使用しなければならない。

2.3 低圧水銀灯

紫外光源として使用されることが多く、 $1850 \text{ \AA}$, $2537 \text{ \AA}$ がおもなスペクトル線である。この輝線を強くするためには水銀蒸気圧を $6.07 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ にするように放電管の管径および水銀封入量を決定する。この例として水銀蒸気圧を低くし、 $1850 \text{ \AA}$, $2537 \text{ \AA}$ の輝線強度を強くし、他のスペクトル線が数%以下になるようにした数Wの低圧水銀灯を Fig. 14 に示す。

Fig. 14. 低圧水銀灯 (清和産業KK SW-25 形)

これは清和産業KK製 SW-25 形¹²⁾で石英管中にタングステンフィラメントがV字形になっていて、フィラメント端子間の電位で放電が行われる。構造が簡単なわりにスペクトル強度の安定性がよく、またスペクトル線プロフィールがよいので、 $2537 \text{ \AA}$ 用光源として使用されている。

Fig. 15 は Ultraviolet Prod. 製ベンレーランプで、分光器の波長調整用を使用し、光学系の狭い場所に挿入

12) 清和産業KKカタログ

Fig. 15. ペンレーランプ¹⁶⁾
(Ultra Violet Prod 製)

して使用するのに便利な低圧水銀灯である。

2.4 高圧水銀灯

水銀蒸気圧が高くなると、低圧水銀灯における $2537 \text{ \AA}$ の強度が低下するにつれて長波長のスペクトル線の強度が大きくなる (Fig. 19). Fig. 16 は水銀蒸気圧と発光効率の関係を示したもので、蒸気圧に対して不規則の変化がある。A 点では Fig. 13 に示した $2537 \text{ \AA}$ スペクトル線の最大値に当る点で、これより蒸気圧が高くなるとスペクトル線強度は弱くなるが効率は増大し、 0.1 Torr (B 点) で最大になる。更に蒸気圧を増すと効率が減少し、C 点を通り再び効率が增加する。従って照明用光源としては C 点付近はあまり用いられないが、D 点付近の高圧水銀灯は分光用光源として使用される範囲である。Fig. 17 は東芝製 SL-Hg-1 形高圧水銀灯を示す。放電管の外側に硝子管をそなえ、二重になっていて外気による温度の影響を少くし、スペクトル強度の安定性をよく

Fig. 16. 水銀蒸気圧と発光効率の関係¹⁴⁾

電圧 12 V
電流 1.3 A

Fig. 17. 高圧水銀灯¹³⁾ (東芝 SL-Hg-1 形)

Fig. 18. 高圧水銀灯¹⁵⁾ (ウシオ製 UM-102 形)

16) Ultraviolet Prod および清和産業KK：カタログ

14) Krefft, Tech: Abh. Osram Konzern, 4, 33 (1936)

13) 東芝電気KK：カタログ

15) ウシオ電機KK：カタログ

している。Fig. 18 はウシオ製 UM-102 形高圧水銀灯を示す。この 2537 Å 対 3650 Å のスペクトル線強度比は、低圧水銀灯が 20:1 に対し、高圧のものは 1:18 と逆になり、そのスペクトル線プロファイルもひろがってくる。3650 Å のスペクトル線を用いる吸光分析、蛍光分析に便利な光源である。

紫外標準ランプとして Krefft 形の高圧水銀灯²³⁾があり、このスペクトル線のエネルギー分布を Table 3 に示す。測定者により多少異っていて、標準として用いられる。低圧水銀灯の強度比も同表に示した。

Table 3. 高圧, 低圧水銀灯相対スペクトル強度

輝線スペクトル 波長 (nm)	高圧水銀灯相 対スペクトル 強度 ⁽²³⁾	低圧水銀灯相 対スペクトル 強度 ⁽¹⁶⁾
253.7	7.4	100.0
264.0/5.2	24.5	0.6
269.9	4.6	
275.2/6.0	3.6	
280.4	11.1	
289.4	5.8	
296.7	16.0	0.6
302.2/2.6	27.6	1.1
312.6/3.2	62.5	0.8
334.1	7.2	
365.0/6.5	100.0	0.8
404.7/7.8	42.6	0.8
435.8	71.0	1.7
546.1	85.3	1.20
577.0/9.0	76.2	0.35

2.5 超高压水銀灯

Fig. 16 の E 点以上の超高压になるとそのスペクトルの様相も Fig. 19 のように連続スペクトルに変わり、また水銀原子と電子との間の衝突は、弾性衝突回数が増してくるために管壁内の気体温度は水銀蒸気圧と共に上昇する。電子の平均エネルギーも Langmuir や M. Smith²⁴⁾ が述べているように、気体温度で表わされる状態になり連続スペクトルに近づく。しかし分光光源としては、Xe ランプや白熱電球がおもに使用され、特殊のもの以外は使用されていない。

23) H. Krefft, F. Rössler, A. Rüttenauer: ZS. Techn. Physik, 18, 20 (1937)

24) I. Langmuir: Proc. Not. Acad. Sci., 14, 627 (1927)

Fig. 19. 水銀灯スペクトルの水銀蒸気圧による変化

3. ホローカソードランプ

ホローカソードランプは中空陰極形放電管で、スペクトル線の超微細構造の研究にはじまり、干渉計、原子吸光度計のスペクトル線光源として多く使われる。この放電管は F. Paschen が 1916 年に発明したものであるが L. H. Schüler が改良発展させたのでシューラー放電管とも呼ばれる¹⁸⁾。原子吸光分析の発展にともない多種類の元素や複合の放電管が作られ、スペクトル線のプロファイルの研究を対象として著しい進歩がなされている。

原子スペクトル線の線幅は、a) 自然幅 (Natural

18) F. Paschen: Ann. Physik, 50, 901 (1916)

width). b) 衝突によるひろがり (Collision broadening). c) ドップラー幅 (Doppler broadening). d) シュタルク幅 (Stark broadening) などによってひろがりが生じ、光源としては一般に温度によるドップラー幅および自己吸収 (主にローレンツのひろがり) が主な因子となっている。

放電光源ではアーク放電よりもグロー放電が電子温度が高く、ガス・イオン温度は低いのでスペクトル線巾は狭くなる。特にグロー発光のスペクトル線強度を大きくするために陰極の単位面積当りの電流密度 (電子数とイオン数の和) が大きくとれる中空陰極が使用される。

3.1 ホローカソートの構造と発光

このホローカソートは Fig. 20 (a) に示すように陰極自体が対向して、グロー放電を囲む状態の構造をし、陽極は Fig. 21 に示すように陰極の前部にリング状をしている。ホローカソートの放電特性は Fig. 20 (b) に示す

(a) ホローカソートの形状

(b) ホローカソート放電説明図

Fig. 20. ホローカソート形状と放電の説明図²¹⁾

ように、維持電圧がほぼ一定であるのに対し、ホロー以外の通常の単陰極の場合は電流と共に維持電圧が上昇する。陰陽極間距離は陽光柱を除いてグロー光のみを発生するようにし、内部に数 Torr の希有ガス (主にネオン、アルゴン) が封入されている。

ホローカソードランプの主要部は陰極の放電機構で、電極間に電圧を印加すると管内封入気体は電離され、電子は陽極側に進み、イオンは陰極降下電圧の電場でエネルギーを得て陰極面に衝突する。この間に陰極面へのイオンエネルギーで金属原子の飛散現象 (Sputter effect) と二次電子の放出 (γ effect) が行なわれる。

この金属原子と二次電子がホローカソード空間にてのスペクトル線発光の原因になる。ホローカソード空間に発生し平衡状態で存在する基底準位の原子数 (N_0) はカソード元素のスパッタ率、イオンエネルギー、イオン密度で定まる。スパッタ率 (S_0) は元素および封入ガスにより異なり、Fig. 22 に示すように周期性がある。またイオンエネルギーによって Fig. 23 のように変化する。実験式としては次の関係が成立¹⁹⁾。

$$S_0 \propto (V_i - V_0)^2 \quad \text{イオンエネルギー } 150 \text{ eV 以下}$$

$$S_0 \propto (V_i - V_0) \quad \text{" } 150 \text{ eV} \sim 400 \text{ eV}$$

$$S_0 \propto V_i^{1/2} \quad \text{" } 400 \text{ eV} \sim 5 \text{ keV}$$

(S_0 : スパッタ率, V_i : イオンエネルギー, V_0 : 限界エネルギー)

図、式よりイオンエネルギーが大きくなるに従ってカソード面深くイオンが突入するためにスパッタ率が低下すると考えられる。ホローカソード空間のイオン密度は

Fig. 21. ホローカソードランプ (日立 HLA-3 形)²⁶⁾

19) N.L. Laegrid, G.K. Wehner: J. Appl. Phys. 32, 365 (1961)

21) 原子吸光分析実際: 南江堂 (1973)

Fig. 22. スパッタ率と原子番号の関係¹⁹⁾ Fig. 23. イオンエネルギーとスパッタ率の関係¹⁹⁾
(陰極材料は W 使用)

Fig. 24 に示すように、元素にもよるが、管電流の 2 ～ 3 乗に比例し、その空間部分は Fig. 25 に見られるよう

にイオン密度が中央部に向って大きくなっている。従ってホローカソード空間のスパッタ原子量は一様な分布ではなく $N_0 = \int_0^{x_0} N^+ \cdot S_0 dx$ として存在する。(N^+ はイオン密度)。このイオン密度は発光強度に比例するものである。ホローカソード空間でのスパッター原子数は、ホローカソードの内径 (ホロー部分の間隙) によって Fig. 26 に示すように変化する。この原子数 N_0 は

$$N_0 = \frac{S_0 I}{V} = \frac{S_0 I}{\pi d h}$$

の関係になる。ここに V はホローカソード部の体積、 S はホローカソード部の内面積、 I は放電タ流 (放電流 I = イオン電流 J^+ + 電子電流 J^-)、 S_0 はスパッタ率である。ホローカソード部の径を変へることによりホローカソード面に入るイオン電流密度、それに伴ないホローカソード内に存在するスパッタ原子密度が変る。

Fig. 24. ホローカソード空間における管電流とイオン密度の関係²⁰⁾

l = アノードからカソード空間への距離 (mm)
(陰極材料は Mo 使用)

Fig. 25. ホローカソード空間のイオン密度分布²⁰⁾
(陰極材料は Mo 使用)

このようなスパッタ原子は電子からのエネルギーを得て励起、発光する。このホローカソードから発生する電子は、正イオンの電離エネルギー (eV_i) がホローカソードと衝突し中和するときに発生する。これを放電では γ 作用という。この γ 作用には他に準安定原子による電子発生と、光子の入射による光電子の発生があり、ホローカソードにては陰極面が対向している関係上、この二つの因子が他の冷陰極より大きく作用する。

このようにイオンに対する放出電子の割合 (γ) は封入ガスのイオン化電圧および陰極元素により異なる。Fig. 27 は希有ガスの種類に対し、銅陰極の例として、電界と封入ガス圧比との値を求めたものである。カソード面より発した電子は陰極降下電圧の電界で $e \cdot E$ の速度でホローカソード空間に存在するスパッタ原子および封入ガス原子と非弾性衝突する。この電子のエネルギーは $\frac{1}{2}$

Fig. 26. ホローカソード空間の原子密度の関係²¹⁾

Fig. 27. Cu 陰極の各封入ガスによる γ 値²²⁾

* 気圧 1 Torr に換算した電界の強さ。

** 1個のイオンが陰極にあたって出す二次電子の数、例えば $\gamma=10^{-2}$ とは 100 個のイオンについて電子 1 個を生ずる割合をいう。

Fig. 28. 鉄ホローカソードのエネルギー分布²¹⁾

- (a) 鉄ホローカソードの封入ガス圧によるエネルギー分布 (Ne ガス)
 (b) 鉄ホローカソードの放電電流によるエネルギー分布 (Ne ガス)

mv² で、ホローカソード空間における電子速度に関係し、その速度分布——エネルギー分布は鉄陰極の場合、Fig. 28 に示すように 2~29 eV になっていて、カソード空間原子は励起、電離が行なわれる。励起の場合はそれぞれのスペクトルとして現われ、その目的の一つのスペクトル線を原子吸光分析線として使用される。電離の場合は、放電の立場から見ると放電自統の維持と考えられるし、また一方スペクトル線の立場からは、イオン線 (2 次線) の発生と考えられる。Fig. 29 はこのようなスペクトル線発生過程を説明したものである。

3.2 ホローカソードランプのスペクトル線と特性

ホローカソードのスペクトル線はホローカソード元素、封入ガスのスペクトル線が含まれ、その分布はホローカソード空間での電子エネルギー分布によって、元素固有のスペクトル線数が現われるが、原子吸光分析に使用する場合は吸収感度の良いもののおもに選ばれる。Table 4 はこの各元素のスペクトル線強度と吸収比を示したものである。

*** 分布関数は探針測定にて Druyvestein's 式で求めた。

Fig. 29. ホローカソードのスペクトル線発生過程²¹⁾

Fig. 30 は日立 HLA-3 形ホローカソードランプの代表的もののスペクトル線分布を示す。Fig. 31 はホローカソードランプスペクトル線強度と管電流の関係を示し、強度は管電流の 2~3 乗に比例しているが、ある電流値で変換点が現われ、強度が減少するが、これは管内の自己吸収によるものである。これはローレンツのひろがりであり、ホローカソード空間でスパッタ原子の励起状態原子と定常状態原子間の衝突の頻度、従って自然寿命とスパッタ原子の密度に関係し、スペクトル線強度が減少する。これを濃度消光 (concentration quenching) 現象といい、放電管発光ではこの濃度が圧力に換算して 10^{-3} Torr 付近とされる。またこれにともないスペクトル線のひろがりが生じ、Cu ホローカソードランプの例をとると、そのスペクトル線プロファイルが Fig. 32 に示すように管電流の 15 mA 付近より波形が変わり、その中心波長のシフトが見られる。またスペクトル線強度の増加率は Fig. 31 に示すように二つの変換点がみられる。

実際の原子吸光分析感度の点よりみれば Fig. 33 に示すように Cu ホローカソードの場合は、内径 4 mm で管電流が 10 mA の点から感度が減少し始める。また Cd ホローカソードのように低融点、高蒸気圧金属では

Table 4 ホローカソードランプ分析線の光強度比および吸収比²¹⁾

元素	スペクトル線 波 長 (Å)	スペクトル線 強 度 (%)	スペクトル線 吸収比 (%)
Ag	3280.7 3382.8	100 100	100 50
Al	2568.0 2574.4 2574.1 3092.7 3092.8 3961.5	3.0 5.5 95.5 100	60 93 100 66.8
As	1937.0 1972.0 1890.0	92.0 100 15.0	100 62.5 50.0
Au	2428.0 2676.0	71.0 100	100 50.0
B	2497.7 2496.8 2088.9	100 82.2	100 43.5
Ba	3501.1 5535.5	30.0 100	0.1 100
Bi	2228.3 2230.6 2275.0 3067.7	4.0 5.0 3.0 100	27.7 100 3.1 23.7
Cd	2280.0 3261.1	11.0 100	100 0.2
Co	2407.3 3044.0 3465.8 3474.0	35.0 15.0 100 34.0	100 6.2 2.5 13.7
Cr	3578.7 4254.7 4278.8 4289.7	100 71.0 76.0 59.0	100 33.5 27.0 13.3
Cu	2292.2 2441.6 3247.5 3274.0	20.0 8.0 100 65.0	0.8 0.3 100 27.5
Fe	2483.3 3719.9 3859.9 3920.3	1.0 100 53.0 4.0	100 11.5 6.6 0.4
Ge	2651.6 2651.2 2691.3 3039.1	100 32.0 85.0	100 20.5 5.0
In	2710.3 3039.4	18.0 100	4.5 100

元素	スペクトル線 波 長 (Å)	スペクトル線 強 度 (%)	スペクトル線 吸収比 (%)
K	7664.9 7699.0	100 80.0	100 33.3
Li	6103.6 6707.8	12.0 100	0.01 100
Mn	2794.8 3217.0 4030.8	16.0 1.5 100	100 0.03 8.4
Mo	3132.6 3208.8	100 24.0	100 7.7
Na	3302.3 3303.0 5890.0 5895.9	6.0 91.0 100	0.2 100 35.8
Ni	2320.0 3414.8 3524.5	8.0 56.0 100	100 19.6 19.6
Pb	2170.0 2614.1 2833.0	11.5 54.9 100	100 2.7 40.0
Pd	2447.6 2476.4 3404.6	6.0 5.0 100	100 71.1 14.5
Rh	3434.9 3280.9	100 7.0	100 2.0
Sb	2068.3 2127.4 2175.6 2311.8	40.0 2.8 70.0 100	83.1 14.3 100 50.0
Si	2506.9 2514.3 2516.1 2524.1	37.0 32.0 100 34.0	34.6 28.5 100 27.6
Ti	3642.7 3653.5	100 100	100 91.0
W	2551.4 4008.8	6.0 100	100 26.3
V	3185.4 3184.0 3066.4	50.0 100 20.0	100 73.0 25.6
Pt	2659.5 2998.0	100 83.0	100 18.2
Zn	2138.6 3075.9	29.0 100	100

Fig. 30. ホローカソードランプのスペクトル線 (その1)²⁶⁾

Fig. 30. ホローカソードランプスペクトル線 (その2)²⁶⁾

26) KK日立製作所：日立ホローカソードランプカタログ

ホローカソード空間の金属発生原子がスパッタによる原子と動作時のジュール熱による蒸発原子と重なるので、

Fig. 31. ホローカソードランプスペクトル線強度と管電流の関係²¹⁾

Fig. 32. Cu ホローカソードのスペクトル線プロフィール²¹⁾

Fig. 33. 管電流の変化による感度²¹⁾

原子密度が大きくなりそのために吸光度比が減少する。

従って原子吸光分析用光源としてのホローカソードランプはただ単にスペクトル線強度が大きいのだけでなく、スペクトル線プロファイルを十分に考慮したものでなければならない。

その他使用上考慮しなければならない点は、スペクトル線強度の安定時間、寿命である。安定時間はランプの点灯開始よりスペクトル線強度が一定値に到達するまで

Fig. 34. 管電流と寿命の関係²¹⁾

の時間であり、検知器の増巾度、ホローカソードへの入力電流密度(ホローカソード内径の大小)、ホローカソード元素の蒸気圧で異なるが、原子吸光分析の検出感度の点を考慮すると一般に 10~30 分程度を必要とする。ホローカソードランプの寿命は Fig. 34 に示すように管電流により異なり最大電流値以下で使用する場合は、メーカーの保証寿命時間の 2 倍程度の余裕がある。この寿命は放電によるスパッタ原子と封入気体原子の結合によりバルブ空間の封入気体の減少によるのがおもで、寿命は量電流値の 2~3 乗に逆比例してきまる。

Table 5 は日立ホローカソードランプの特性表を示す。

ホローカソードランプは現在 Westing house, 日立, 浜松ラレビ社などから各種のものが市販されている。

3.3 複合ホローカソードランプ

ホローカソード電極に数元素を含有させた複合ホローカソードランプが市販されている。このランプの長所は一本のランプで、ホローカソード電極の含有元素のすべてのスペクトルが現われるので、二波長の原子吸光分析装置では同時に二元素を測定することができる。また安定時間は一本のランプの安定時間と同じと考へられるから同時に多元素の分析をする場合には便利である。

欠点としては、分析にあたりホローカソードの組合わせ元素の選択が割合不便である。またスペクトル強度は含有元素数に逆比例して低下するので、使用電流値を単元素ホローカソードランプに比べて大きくする必要がある。寿命は含有元素中の短寿命の元素でランプの寿命がほぼ決定されるので短くなる欠点がある。

Table 5. 日立ホローカソードランプ特性表²⁶⁾

元素記号	波長 (Å)	近接スペクトル線差 (Å)	最大電流 D.C. (mA)	検出限界 (ppb)	放電開始電圧 (V)	放電維持電圧 (V)
Ag	3280.7	102.21	20	1.5	245	215
Al	3092.7	10.55	30	20	245	165
As	1972.0	17.73	20	100	310	280
Au	2428.0	40.20	20	3	250	240
B	2496.7	0.95	25	1100	265	235
Ba	5535.5	7.02	25	110	270	120
Be	2348.6	106.95	20	1	220	205
Bi	3067.0	3.25	35	50	330	250
Ca	4226.7	56.28	20	1	195	125
Cd	2288.0	5.82	20	1	310	220
Co	2407.3	0.89	30	3	285	230
Cr	3578.7	3.89	20	3	235	165
Cu	3247.5	21.12	20	1	250	235
Fe	2483.3	0.90	25	2	230	185
Ge	2651.6	0.30	20	1000	280	220
Hg	2536.5	44.37	20	160	235	190
In	3040.0	82.35	20	8	275	200
K	7664.9	34.07	25	5	170	110
Li	6708.0	604.2	20	1.5	200	185

元素記号	波長 (Å)	近接スペクトル線差 (Å)	最大電流 D.C. (mA)	検出限界 (ppb)	放電開始電圧 (V)	放電維持電圧 (V)
Mg	2852.1	68.16	20	0.05	195	125
Mn	2794.8	3.45	20	1	285	180
Mo	3132.6	3.30	30	50	280	135
Na	5890.0 3302.0	1.73 0.67	25	1	210	175
Ni	2320.0	1.35	40	3	250	195
Pb	2833.0	9.86	20	8	285	220
Pd	2476.0	28.51	40	3.5	240	225
Pt	2659.5	1.28	20	20	290	205
Rh	3435.0	5.64	20	4	290	185
Sb	2175.9	3.36	20	100	330	190
Si	2516.1	1.79	35	40	305	235
Sn	2839.9	2.59	30	140	290	235
Sr	4607.0	114.95	20	2	260	180
Ti	3642.6	1.34	30	40	230	160
V	3184.0	0.57	25	30	250	180
W	2551.0	0.35	40	500	210	145
Zn	2138.6	617.89	20	1	285	235

[208 形日立原子吸光光度計使用]

複合ランプは汎用分析に使用されるが、一般の専用分析には単元素ホローカソードランプが多く使用されている傾向である。

現在、日立、Westinghouse 社などから市販されている複合ホローカソードランプは Ca-Mg, Cu-Fe-Ni, Cr-Cu-Fe-Mn-Ni, Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni, Cd-Pb など50種類ほどある²⁶⁾²⁷⁾。

4. その他の放電管

現在市販されている放電管にはナトリウム、カドミウム、亜鉛、カリウム、セシウム、セシュウムの放電管などがあり、これらは熱陰極にそれぞれの金属と Ar ガス数 Torr が封入されたもので、東芝製 S L 形のものが市販されている (Fig. 17 参照)。このような熱陰極放電管は輝線スペクトル強度を必要とする分光分野で使用され、輝線スペクトル幅を問題にするような場合には、線巾の狭いホローカソードランプが使用されるようになった。

この他に原子蛍光光源として無電極放電管 (Electrodeless discharge tube) がある。これは内径 10 mm, 発光部分の長さ 60 mm の石英ガラス管に沃化物、塩化物、アマルガム状態の金属化合物とし、数 Torr の Ar ガスとともに封入されたものである。この発光はマイクロ波の 2450 M. Hz の周波数で発振が行なわれ、封入金属の蒸気圧が 10^{-3} Torr 程度の時に輝線スペクトルが強く、またスペクトルプロファイルがよい。現在 Hg, Cd, As, Zn など低融点金属の無電極放電管では輝線強度はホローカソードランプより強く、スペクトルプロファイルは同じ程度である。このランプの欠点はランプ電源が他のランプ電源に比べて高価である点とランプ寿命が現在のところ短いことである。英国 EMI 社などから市販されている。

27) Westinghouse: Hollow cathode Discharge Devices