装置と技術

発光分光分析用インテンシファイアー付 フォトダイオードアレイ検出器の基本特性

久保田正明・藤代 芳正・石田 良平

化学技術研究所 茨城県筑波郡谷田部町東 (〒305)

(1981年1月12日受理)

Basic Characteristics of an Intensified Photodiode Array Detector for Emission Spectrometry Applications

Masaaki KUBOTA, Yoshimasa FUJISHIRO, and Ryohei ISHIDA

National Chemical Laboratory for Industry, Higashi, Yatabe machi, Tsukuba gun, Ibaragi ken 305

(Received January 12, 1981)

1. 緒 言

近年分光測光において、従来の写真乾板の代わりにヒンコン、SIT、フォトダイオードアレイなどのイメージング検出器が使用されつつある^{1)~6)}。これらは発光分光分析の分野でも利用価値は高いが、光電子増倍管に比較して紫外部での感度が劣るため、発光強度の強い直流アークや可視部のスペクトルを用いる炎光分析がその主な利用面になっている。フォトダイオードアレイ検出器のこの分野への適用に関しては、Horlick ら^{7)~12)}によって検討が重ねられた。最近では Horlick あるいはその他の研究者によって誘導結合型プラズマ発光法におけるプラズマの縦方向発光強度分布の測定¹¹⁾¹³⁾¹⁴⁾に適用されているが、日常の実用分析への応用は今後の研究にかかっている。本報は発光分光分析への利用を目的とする研究の第1報として、フォトダイオードアレイ検出器の基本的特性に関する測定結果をまとめたものである。すでに河口ら¹⁵⁾によって同じ目的のため512素子フォトダイオードアレイの特性が紹介されているが、本報では1024素子のインテンシファイア付フォトダイオードアレイについて、発光分光分析への適用上特に重要な200~460 nm

における感度特性や分解能などを報告し、光電子増倍管と比較して考察を行なうこととする。

2. 装置及び方法

フォトダイオードアレイは Tracor Northern 社の TN-1223-4I 型を使用した。この検出器はマイクロチャンネルプレート(以下 MCP と略す)によるインテンシファイアーのついた1024素子フォトダイオードアレイで、幅 25 mm×長さ 25 mm の検出面積を持ち、ベルチェ効果を利用した電子クーラーを内蔵している。

分光器は日本電子 KK 製 125 mm ツェルニターナー型分光器 JSG-125B 型を使用し、ダイオードアレイを写真乾板取枠の中心部に取付けて、インテンシファイアー前面が焦点面に来るよう固定した。分光器の逆線分散が、0.62 nm/mm なので1回の測定でカバーできる波長幅は約 155 nm となり、1素子(24.4 μ m 幅)は 0.015 nm 幅に相当することになる。オプティカルマルチチャンネルアナライザーには Tracor Northern 社のアナライザー TN-1710-2K 型にオプティカルスペクトロメータモジュール TN-1710-21 型を組合わせて使用した。

検出器素子上での入射光の蓄積時間は $20\ \mu\text{s}$ から $8192\ \text{s}$ まで可変であり、これに1024素子を1回走査するのに必要な時間 $10.24\ \text{ms}$ ($10\ \mu\text{s}/1\ \text{素子} \times 1024\ \text{素子}$) を加えた時間が1回の走査当りの積分時間となる。したがってこの積分時間は $10.3\ \text{ms} \sim 8192\ \text{s}$ の範囲内で変えることができる。走査回数は1回から4096回まで任意に選択可能である。素子からの信号は12ビットADコンバータでデジタル値に変換されてテータメモリ(2048チャンネル, 1チャンネル当りの容量1048576カウント)に蓄積される。

Fig 1 Schematic diagram of experimental system

S: spectrometer, P: intensified photodiode array detector, M: multichannel analyzer, C: strip chart recorder, L: lens, Q: quartz plate, D: D_2 -lamp, H: Hg-lamp, R: rotating sector

この側光システムの基本的特性の測定は Fig 1 に示すような実験装置で行なった。すなわち、中間結像法による光源の位置に水銀ランプ(あるいはホローカソートランプ)を置き、その光量を回転セクターの開放角を変えて変化させた。また、この光軸と直角の位置に重水素ランプを置き、石英ガラス面での反射光を水銀ランプの光軸に一致させて分光器入射スリット上に導いた。この2つの光源の光を重ね合わせた光学系は、実際の分析用プラズマ光源によるスペクトルの擬似スペクトル——ある高さのバックグラウンド(連続スペクトル)をもった線スペクトル——を、分析用光源より安定した状態で得るために使用した。暗電流、バックグラウンド並びにスペクトル線強度は、アナライザーのCRT上に表示されるカウント数を直接読みとったが、スペクトル線プロファイルの記録には、アナライザーの出力部に連結したス

トリップチャートレコーダ(日立056型)を利用した。

なお、比較データを得るための光電側光法には、浜松テレビ R-457 光電子増倍管, Power Designs 社 2K20 型高圧直流電源, タケダ理研 TR-8641 型ピコアンメータを組合わせて用い、分光器出射スリット幅を $30\ \mu\text{m}$ で一定にして測定した。

3. 実験及び結果

3.1 暗電流

1つの素子の暗電流は製造業者の資料によると常温で $1\ \text{pA}$ 以下とされている。一定時間積分してカウント数を測定してみると素子毎にカウント数のばらつきが認められた。このばらつきは積分時間を $0.1\ \text{s}$ 以上になるとカウント数の大きさに対する比で2%以下となる。ダイオードアレイの中心(チャンネル番号512)で測定した暗電流は、積分時間を $1\ \text{s}$ とした場合、 22°C において190カウントであった。ダイオード自体はペルチェ効果によりこの室温より通常14度低い温度に冷却されている。暗電流をさらに減じたい場合には周知のようにダイオードを外部から冷却することが望ましい。水冷冷却器を取りつけた時の冷却水温度と暗電流との関係を Fig 2 に示した。本実験に用いたダイオードでは 10°C 以下にすると冷却の効果が認められ、 1°C において 14°C の場合の $1/2$ に暗電流が減少することが分かる。

暗電流は積分時間の増加とともに増大する(Fig 3 参照)が、ADコンバータのダイナミックレンジ4096カウントに近づくとき次第に増加率が減少して飽和する。飽和に要する時間は75sである。実際の分析における1回の積分時間は $10\ \text{s}$ 以下の場合が多いので通常は強制冷却を必

Fig 2 Integrated dark current vs temperature of cooling water. Integration time: $1.00026\ \text{s}$.

Fig 3 Peak intensity of Hg I 296.73 nm line (P) and dark current (D) vs integration time per scan

要としないが、検量線の直線域を広くとりたい場合や微小ピークの測定に影響するノイズ成分を減らしたい場合には強制冷却することが好ましい

3.2 ダイナミックレンジ

1回の走査当りの積分時間を変えて Hg I 296.73 nm

線の強度を測定した。その結果を Fig 3 に示す。暗電流を差し引いたピーク強度は2桁以上の範囲に亘って直線性が認められる。このことは、積分時間を一定にして入射光強度を変化（回転セクターの開放角を変化）させる実験でも確かめられた。測定波長域に強度の弱いスペクトル線のみ存在する場合には、飽和に達する時間が短くなるように装置定数を再調整できる。この場合直線域は3桁に達してADコンバータのダイナミックレンジに近づくが、実際の多元素同時定量では分析線より強度の強いスペクトル線が測定波長域に共存し、そのピーク強度が飽和値に達するため常時3桁のダイナミックレンジを有することは難しい。

3.3 積分時間と走査回数

測定時間は1回の走査当りの積分時間と走査回数の積によって定まる。測定時間が同一であってもこの2つのパラメータを変化させるとスペクトルに影響が認められた。Cd ホローカソードランプのスペクトルについて測定時間 10 s で測定した結果を Fig 4 に示す。この図から明らかのように、積分時間が短かくて走査回数が多い場合には、各回の走査時での各素子毎の特性のはらつきが影響してノイズの多いスペクトルとなる。また、積分時間が長すぎると、Fig 3 でも示されたように直線域をはずれてピーク強度は低目に出る。これらの現象は光源を変えたり走査回数や分光器の条件などを変化させても

Fig 4 Effect of integration time per scan (IT) on Cd I spectra obtained from a hollow cathode lamp.

成立つので、本研究に用いた検出器での最適測定条件は積分時間にして 0.1~1 s であると言える

3.4 分解能

フォトダイオードアレイは他のイメージ検出器に比べてブルーミングの小さいことが特徴とされている³⁾。しかしながら分解能への影響も指摘されており¹⁶⁾、実際に波長走引光電測光法と比較するとかなり幅の広いスペクトル線が観測される。インテンシファイア付フォトダイオードアレイでは入射光は光ファイバ→光電陰極面→MCP→蛍光面→光ファイバを経てフォトダイオードに導かれるので、この増感部が解像度に与える影響も考えられる。分光器入射スリット幅を一定 ($7\text{ }\mu\text{m}$) にして、光電測光法とダイオードアレイ測光法とで測定した Hg I 253.65 nm 線のプロファイルを Fig. 5 に示した。

Fig. 5. Profile and half width of Hg I 253.65 nm spectrum A: photomultiplier (HTV R457), B: intensified photodiode array

光電測光法の場合出射スリット幅 $30\text{ }\mu\text{m}$ は 0.0186 nm に相当するので、観測されたスペクトル線半値幅はこのバンド幅の 1.5 倍になっている。一方、ダイオードアレイによる測定結果では半値幅がバンド幅 (0.015 nm) の 5.7 倍に達していることが分かる。単純に両者の半値幅を比較してもダイオードアレイ測光法の方が約 3 倍線幅は広く、特にスペクトル線のすそ部分での拡がり著しい。

近接する 3 本の Hg I スペクトル線の分解の様子を Fig. 6 に図示した。分光器入射スリット幅は $10\text{ }\mu\text{m}$ 及び $50\text{ }\mu\text{m}$ とし、チャンネル数は 1024, 512 (2 素子の出力を同一のデータメモリへ格納)、256 (4 素子の出力を同一のデータメモリへ格納) の 3 種類で比較した。こ

Fig. 6. Effect of number of channels and spectrometer slit width on spectra of Hg I 265.20 nm, Hg I 265.37 nm and Hg I 265.51 nm.

の結果によると $10\text{ }\mu\text{m}$ の時の 512 チャンネルと 256 チャンネルでの分解能が $50\text{ }\mu\text{m}$ の時の 1024 チャンネルと 512 チャンネルでの分解能にそれぞれ類似している。また、 $50\text{ }\mu\text{m}$, 256 チャンネルでは 265.51 nm 線のピークが肩として現われているにすぎない。

Fig. 7 はスペクトル線強度と分解能に与える入射スリット幅の影響を示したものである。ここでは Hg I 265.20 nm 線のピーク強度 P から谷 (Hg I 265.20 nm 線と Hg I 265.37 nm 線の間) の高さ V を差し引いた値が、 P に対してどの程度の大きさになるかで分解能を表わしている。ピーク強度はスリット幅 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上で直線性が失われている。分解能は当然スリット幅を狭くすることによって向上するが、ピーク強度が減少して信号対暗電流比は低下する。すなわち $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下での測定は信号が小さくなり再現性が得にくくなるために測定上極めて不利となる。結論として $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が最適スリット幅と言える。この値は光電測光法の場合の最適スリット幅 ($4\sim 7\text{ }\mu\text{m}$) の 2~3 倍に相当する。

3.5 感度

インテンシファイアのゲインを変えて測定した Hg I 296.73 nm 線の強度変化を Fig. 8 に示した。ダ

Fig. 7. Peak intensity of Hg I 265.20 nm line and resolution of spectra vs. spectrometer slit width.

Fig. 8. Peak intensity of Hg I 269.73 nm line vs. dial reading of intensifier gain control. Dial readings 0 and 1000 correspond to maximum resistance (50 kΩ) and minimum resistance (0 kΩ), respectively.

イタル目盛を最大の 1000 (可変抵抗値 0 kΩ) に設定すると目盛 0 (可変抵抗値 50 kΩ) の時の153倍に信号強度が増加する。暗電流は6%増大するにすぎないから、信号対暗電流比にすると144倍の感度の向上が得られるこ

とになる。したがって、本検出器の場合信号対暗電流比を大きくするにはインテンシファイアーのゲインを高めればよい。

発光分光分析への適用を考える時最も気にかかる点は紫外部における感度である。重水素ランプの発光強度を200~460 nm の波長域で測定し、信号対暗電流比を光電子増倍管とフォトダイオードとで比較した。フォトダイオードの場合感度の高い波長域ではインテンシファイアーゲインを下げ、ゲインダイヤル値600での感度に換算した。冷却水温度は22°C及び1°Cとした。結果を Fig. 9 に示す。光電子増倍管 R-457 よりフォトダイオードの方が感度の高い領域は410 nm 以上であり、ダイオード冷却水温度1°Cではこの領域は380 nm 以上となる。350 nm 以下の短波長域で光電子増倍管と冷却ダイオードを比較すると、平均して後者は前者の約1/3の感度である。この結果を見ると従来の報告¹⁵⁾にあるフォトダイオードに比べて高感度であり、ダイオード測光法が分析での実用に近づきつつあることが分かる。但し実際にプラズマ光源を用いて諸元素の検出限界を求めた場合、ノイズや低分解能に起因して上記の感度差より悪い結果が出る。この点については他の機会に詳しい報告をしたい。

Fig. 9. Signal to dark current ratio vs. wavelength.

Light source: D₂-lamp, A: photomultiplier (HTV R457 at 610V), B1: uncooled photodiode (22°C), B2: cooled photodiode (1°C).

3.6 ピーク強度と平均強度

プラズマ発光分光分析においてはバックグラウンド補正が重要な課題の1つであり、そのためにベースラインの求め方が色々工夫されているところすでに述べたようにダイオードアレイ測光法ではピークのすそ部分が広いチャンネルにまたがっており、多数のスペクトル線が近接して存在する状態では正確なベースラインを求めることが極めて困難である。そこで、できる限り狭いチャンネル幅での平均強度（強度の積分値）を測定してピーク強度の代りに用いることが1つの方法として考えられる。その場合スペクトル線のピークを中心にして士何チャンネルにわたっての強度を積分すればよいかあらかじめ知っておく必要がある。ここで、ダイオード測光法で測定したスペクトル線が Fig. 10 に示すようなプロファイルをもつものとする。プロットの1つ1つが各チャンネルでの強度を表わし、 x チャンネル目が中心波長に相当する。スペクトル線のプロファイルを2等辺三角形ADEで近似すると、その面積 S はピーク強度 P と半値

Fig. 10. Representation showing a way to measure average intensity (integrated value of intensity).

P: peak intensity, d: half width

幅 d の積で表わされる。実際のプロファイルの面積が S に等しくなるように見かけのベースライン BC を定める時、B 点、C 点はチャンネル x より a チャンネル離れたチャンネル $x-a$ 及び $x+a$ に相当するものとする。すなわち、 $x-i$ チャンネルから $x+i$ チャンネルまでの積分値を Z_i で表わすと、 $Z_i = Pd$ が成立つ時の i の値が a を示すことになる。

実験では Hg I 296 73 nm 線を用いて i を変化させながら Z_i を測定し、 y 軸に Z_i , x 軸に i をとって描いた曲線と直線 $y=S$ との交点から a の値を決定した。分光器入射スリット幅を $5\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ まで変えて測定した結果を Table I に示した。この結果から a はスリット幅にかかわらずほぼ12であることが分かる。

Table I. Channel number a under the condition $Z_a = Pd$.

Entrance slit width (μ)	5	7	10	20	50
a	12.1	12.1	11.7	12.0	12.3

次に、ピーク強度と平均強度とで測定値の再現性の比較を行なった。入射スリット幅 $10\mu\text{m}$ 、積分時間 0.1s で一定とし、走査回数を変えて各15回の繰返し測定の結果から変動係数を算出した。Table IIにその結果を示した。Pに比らべると $Z_a(a=12)$ の変動係数は約2倍の値を示しているが、より広い面積を測定する場合 (Z_{20}) に比較して劣っていない。したがって、ピーク強度測定より再現性は劣るものの、比較的チャンネル幅の狭い積分値 Z_{12} を用いることにより、近接線の影響の少ない状態でスペクトル線強度が求められることになる。

実際のスペクトル線のプロファイル、特にすその部分が入射光強度 (R) によってどのように変わるかを Fig. 11 に示した。回転セクターなしの場合を $R=1000$ とし

Table II. Results of 15 repetitive measurements of the peak intensity and integrated intensities of Hg I 296 728 nm spectrum

Number of scans		1	5	10	50	100
P	Mean (counts)	31.33	156.5	314.5	1592.6	3207.8
	C.V. (%)	3.55	2.02	1.37	0.745	0.390
Z_{12}	Mean (counts)	173.5	889.5	1774.4	8924.0	17913
	C.V. (%)	8.16	4.36	3.35	1.61	0.463
Z_{20}	Mean (counts)	196.5	1001.0	1994.2	10324	21324
	C.V.	7.68	5.02	2.96	1.61	1.46

Spectrometer entrance slit: 10μ , Integration time: 0.1sec , C.V.: coefficient of variation.

Fig. 11. Profile of Hg I 253.65 nm spectrum and i channel used for measurements of integrated value of intensity Z_i .

R : relative intensity of light incident upon the entrance slit of the spectrometer.

て次第にセクターで減光した時の Hg I 253.65 nm 線プロファイル (バックグラウンドは重水素ランプによるもの) の変化を記録したものである。 R が大きい場合を見ると、 ± 12 チャンネルでの強度は真のバックグラウンドレベルよりはるかに高いことが明らかである。

このような見かけのバックグラウンド上の積分値 Z_i を用いても検量線の勾配はピーク強度 P を用いる場合とほぼ等しくなることを確認した。すなわち、 $\log P$, $\log Z_{12}$, $\log Z_{20}$ を y 軸に、 $\log R$ (検量線における元素濃度に相当する) を x 軸にとった時得られる直線の勾配は、それぞれ 0.9973, 0.9941, 0.9806 であった。

プラズマ発光分光分析では多元素同時定量を特長とすることもあって複雑なスペクトルを示す場合が多い。この点から見ると、 Z_{12} は中心波長より ± 0.18 nm に亘る波長域の強度を積分しているの、妨害線の影響を受ける可能性はまだ大きいと言える。この波長幅を小さくするために高分散の分光器を使用すると、現在のダイオードアレイの素子数 (すなわち波長方向長さ) では多元素同時定量性を犠牲にしなければならない。したがって妨害線の影響の補正法が光電測光法の場合以上に重要な課題と言えるだろう。

4. 結 言

フォトダイオードアレイが発光分光分析で実用例の少ない理由は、主としてその紫外部での感度が不十分な点にあった。今回検討したダイオードアレイは、外部より冷却し且つインテンシファイアーゲインを上げることで、380 nm 以上の長波長域において光電子増倍管 (HTVR457) より高い信号対暗電流比を示した。この比は 350~200 nm の短波長域において光電子増倍管より劣るもののそれに近い感度 (約 1/3) をもつことが確かめられた。多元素同時定量用の検出器としては、感度の他に分解能の改善、素子数増大による測定波長幅の拡大が望まれる。現状では暗電流差し引き、信号平滑化、波形処理などアナライザーのもつ機能を活用して SN 比と精度の向上並びに近接線による妨害の補正を行ない、実用性を確認することが必要であろう。

本報では発光分光分析で重要な感度や分解能などの基本特性について報告し、且つ溶液試料のプラズマ発光法において特に問題となるバックグラウンド補正や多元素同時定量性に関連して、ダイオード測光法適用の可能性を検討した。今回ふれていないダイオード測光法の時間分解能力を活用すれば、グロー放電やレーザーを用いる固体試料の発光分光分析においてもその利用面は広いと考えられる。

文 献

- 1) R.E. Santini, M.J. Milano and H.L. Pardue: Anal. Chem. **45**, 915A (1973).
- 2) D.G. Mitchell, K.W. Jackson and K.M. Aldous: Anal. Chem. **45**, 1215A (1973).
- 3) Y. Talmi: Anal. Chem. **47**, 658A & 699A (1975).
- 4) J.D. Winefordner, J.J. Fitzgerald and N. Omenetto: Appl. Spectrosc. **29**, 369 (1975).
- 5) 梅沢喜夫: ぶんせき No. 12, 767 (1977).
- 6) 角井嘉美, 南条 基, 奥 秀幸: 照明学会雑誌 **61**, 367 (1977).
- 7) E.G. Coddington and G. Horlick: Appl. Spectrosc. **27**, 366 (1973).
- 8) G. Horlick and E.G. Coddington: Anal. Chem. **45**, 1490 (1973).
- 9) G. Horlick, E.G. Coddington and S.T. Leung: Appl. Spectrosc. **29**, 48 (1975).
- 10) G. Horlick: Appl. Spectrosc. **30**, 113 (1976).
- 11) T.E. Edmonds and G. Horlick: Appl. Spectrosc. **31**, 536 (1977).
- 12) K.R. Betty and G. Horlick: Appl. Spectrosc. **32**, 31 (1978).
- 13) M. Franklin, C. Baber and S.R. Koirtyohann: Spectrochim. Acta **31B**, 589 (1976).

- 14) H. Kawaguchi, T. Ito, K. Ota and A. Mizuike · 究 **29**, 115 (1980).
Spectrochim. Acta **35B**, 199 (1980).
- 15) 河口広司, 太田晃嗣, 伊藤哲雅, 水池敦: 分光研 16) H. Bubert, W.D. Hagenah and D. Stuver:
Spectrochim. Acta **34B**, 289 (1979).