

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-221373

(P2005-221373A)

(43) 公開日 平成17年8月18日(2005.8.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

GO 1 N 21/64

GO 1 N 21/63

F I

GO 1 N 21/64

GO 1 N 21/63

Z

A

テーマコード (参考)

2 GO 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-29417 (P2004-29417)

(22) 出願日 平成16年2月5日 (2004.2.5)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(71) 出願人 503382542

東芝電子管デバイス株式会社

栃木県大田原市下石上1385番地

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦

(74) 代理人 100091351

弁理士 河野 哲

(74) 代理人 100088683

弁理士 中村 誠

(74) 代理人 100108855

弁理士 蔵田 昌俊

最終頁に続く

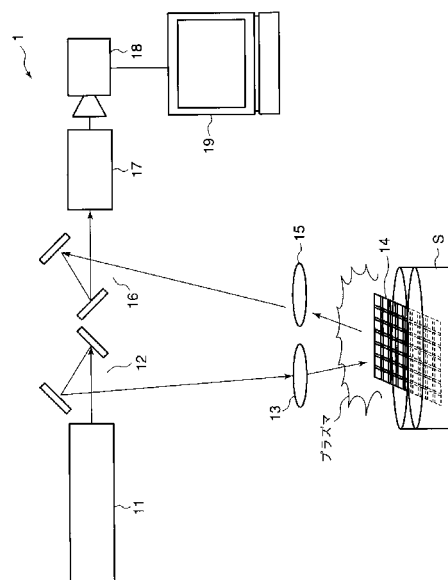
(54) 【発明の名称】 元素分析装置

(57) 【要約】

【課題】測定対象物が液体様であっても、容易に蛍光を得ることのできる元素分析装置を提供する。

【解決手段】この発明の分析装置1は、レーザー光を出力するレーザー装置11と、レーザー装置11からの光を被測定物に案内する導光光学系12と、導光光学系により案内された光を被測定物に照射する照射光学系13と、照射光学系の焦点位置およびその近傍に位置され、被測定物を保持する金属メッシュからなる試料保持部14と、試料保持部において照射光学系により集光される光により生じるプラズマおよび被測定物に固有の蛍光または蛍光スペクトルを捕獲する検出光学系15とを有する。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

レーザーの集光光学系の焦点位置で金属製のメッシュ部材に保持させた試料から蛍光を得ることを特徴とする分析装置。

**【請求項 2】**

前記試料は、固体であることを特徴とする請求項 1 記載の分析装置。

**【請求項 3】**

前記試料は、液体様物質であることを特徴とする請求項 1 記載の分析装置。

**【請求項 4】**

レーザー光を出射する光源と、  
この光源からの光を被測定物に案内する導光光学系と、  
この導光光学系により案内された光を被測定物に照射する照射光学系と、  
この照射光学系の焦点位置およびその近傍に位置され、被測定物を保持する試料保持部と、  
この試料保持部において前記照射光学系により集光される光により生じるプラズマおよび被測定物に固有の蛍光または蛍光スペクトルを捕獲する検出光学系と、  
を有することを特徴とする分析装置。

10

**【請求項 5】**

レーザー光を出射する光源と、  
この光源からの光を被測定物に案内する導光光学系と、  
この導光光学系により案内された光を被測定物に照射する照射光学系と、  
この照射光学系の焦点位置およびその近傍に位置され、被測定物を保持する試料保持部と、  
この試料保持部において前記照射光学系により集光される光により生じるプラズマおよび被測定物に固有の蛍光または蛍光スペクトルを捕獲する検出光学系と、  
この検出光学系により捕獲された被測定物に固有の蛍光または蛍光スペクトルを分光器または信号処理装置もしくは光電変換装置に案内する伝送光学系と、  
を有することを特徴とする分析装置。

20

**【請求項 6】**

前記試料保持部は、金属の細い線材を編み込むことで、または薄い板状体をエッチング等によりメッシュ状とした構造を有することを特徴とする請求項 4 または 5 記載の分析装置。

30

**【請求項 7】**

前記試料保持部は、被測定物が液体様物質である場合、その液面または液中とは異なる位置で前記照射光学系の焦点位置に位置されることを特徴とする請求項 6 記載の分析装置。

**【請求項 8】**

前記試料保持部は、被測定物が液体様物質である場合、毛管現象により被測定物および溶媒を薄い膜状に保持するとともに、前記照射光学系により光が集光されることで被測定物がプラズマ化する際に、継続して被測定物を前記照射光学系の焦点位置に供給可能であることを特徴とする請求項 7 記載の分析装置。

40

**【請求項 9】**

前記試料保持部は、前記照射光学系により光が集光されることで被測定物がプラズマ化する際に、自身を特定可能な蛍光を放射することを特徴とする請求項 4 ないし 7 のいずれかに記載の分析装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

この発明は、測定対象物にレーザー光を照射してプラズマを生じさせ、プラズマにより発生される対象物の蛍光を検出して、測定対象物の種類や濃度を特定する元素分析装置に

50

関する。

【背景技術】

【0002】

試料（被測定物）に含まれる元素やその濃度を測定する方法として、レーザー光を試料に照射して得られるプラズマにより、被測定物から蛍光を発生させ、その蛍光または蛍光スペクトルを検出することで、被測定物の種類や濃度を特定する方法が知られている。

【0003】

例えば、複数のパルスレーザー装置からの光を合成して集光レンズにより試料に照射し、試料からの放射光を蛍光集光系により検出して得られる蛍光スペクトルから、試料に固有の波長の光を検出する測定装置が提案されている（例えば特許文献1参照）。

10

【特許文献1】特開2000-310596号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1に記載のある測定装置（元素分析装置）を含み、レーザー光を被測定物に照射して得られるプラズマにより被測定物から蛍光を発生させる方法においては、被測定物すなわち対象物質を、レーザー光が集光される集光位置すなわち集光レンズの焦点位置に、正確に位置させる必要がある。

【0005】

また、対象物質が液体様物質の場合、固体物質に対して照射されるレーザー光の強度に比較して数倍ないし十数倍以上のレーザー強度が要求されることや、プラズマから蛍光が発生されるための自由空間が必要になることから、液体様物質の液膜を作らなければならない等の問題がある。なお、液体様物質の液膜を得ることは、例えば液体様物質を霧状とする等の複雑な補助工程や補助装置が必要になる。

20

【0006】

また、分析の際に、本来の対象物質以外に指標となる既知元素を、同一条件で別途測定しなければならず、精密な波長同定（元素特定）や、濃度検定が困難である。

【0007】

この発明の目的は、測定対象物にレーザー光を照射してプラズマを生じさせ、プラズマにより発生される対象物の蛍光を検出して、測定対象物の種類や濃度を特定する元素分析装置において、測定対象物が液体様であっても、容易に蛍光を得ることのできる元素分析装置を提供するものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

この発明は、レーザーの集光光学系の焦点位置で金属製のメッシュ部材に保持させた試料から蛍光を得ることを特徴とする分析装置を提供するものである。

【0009】

また、この発明は、レーザー光を出射する光源と、この光源からの光を被測定物に案内する導光光学系と、この導光光学系により案内された光を被測定物に照射する照射光学系と、この照射光学系の焦点位置およびその近傍に位置され、被測定物を保持する試料保持部と、この試料保持部において前記照射光学系により集光される光により生じるプラズマおよび被測定物に固有の蛍光または蛍光スペクトルを捕獲する検出光学系と、を有することを特徴とする分析装置を提供するものである。

40

【0010】

また、この発明は、レーザー光を出射する光源と、この光源からの光を被測定物に案内する導光光学系と、この導光光学系により案内された光を被測定物に照射する照射光学系と、この照射光学系の焦点位置およびその近傍に位置され、被測定物を保持する試料保持部と、この試料保持部において前記照射光学系により集光される光により生じるプラズマおよび被測定物に固有の蛍光または蛍光スペクトルを捕獲する検出光学系と、この検出光学系により捕獲された被測定物に固有の蛍光または蛍光スペクトルを分光器または信号処

50

理装置もしくは光電変換装置に案内する伝送光学系と、を有することを特徴とする分析装置を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、レーザーの集光光学系と一体化させた金属製のメッシュを焦点位置に設け、メッシュを対象物質に接触させることにより、集光光学系の焦点位置と対象物質との位置合わせが完了する。また、対象物質が液体様物質の際には、金属メッシュの隙間に液体が含浸することにより、集光光学系側に自由空間が形成されるため、容易にプラズマを生じさせることができる。

【0012】

また、本発明によれば、金属メッシュを用いることにより容易にブレイクダウンプラズマを得ることができ、液体に対するイグニッション効果が得られるので、プラズマを生じさせるために要求されるレーザー強度が大幅に低減できる。

【0013】

さらに、本発明によれば、金属メッシュを用いることにより、対象物質と金属メッシュに用いられる物質の両方の蛍光が同時に得られる。従って、これまで必須であった本来の対象物質以外の指標となる既知元素の同一条件による別途の測定が不要となり、測定工程および測定装置が大幅に簡素化できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、図面を参照して、この発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0015】

図1は、この発明の実施の形態が適用可能なレーザー誘起蛍光分析装置(Laser Induced Breakdown Spectroscopy)を利用した高速の分析装置)の一例を説明する概略図である。

【0016】

図13に示されるように、レーザー誘起蛍光分析装置(元素分析装置)1は、レーザー装置(光源)11、導光光学系12、照射光学系13、試料保持部14、検出光学系15、伝送光学系16、光検出器17、光電変換装置18および信号処理部19等を含む。

【0017】

レーザー装置(光源)11は、所定波長のレーザー光を出射する。なお、レーザー装置11としては、例えばジャイアントパルス(GP)発振方式のNd:YAGレーザー等が利用可能である。

【0018】

また、レーザー装置11は、例えばパルス幅が5ns前後、ピークパワーが14~20MW、伝送エネルギーが70~100mJ(ピークパワー密度で80GW/cm<sup>2</sup>)程度のレーザー光を出力できる。なお、レーザー装置11は、多くの場合、発振制御装置、電源装置、冷却装置等を含むが、詳細な説明は省略する。

【0019】

導光光学系12は、光源(レーザー装置)11からのレーザー光を被測定物(対象物質すなわち試料)に向けて案内する。なお、導光光学系12には、図示するようなミラーを含む光学系はもちろん、例えば光ファイバもしくはアレイ方式の導波路構造が利用可能である。

【0020】

照射光学系13は、例えば所定の焦点距離を有する少なくとも1枚の凸レンズを含み、試料Sを保持した試料保持部14の所定位置に、導光光学系12により案内されるレーザー光を所定の集光状態で照射する。なお、照射光学系13の焦点位置は、以下に説明するが試料保持部14において、例えば試料Sが液体様である場合に、試料(液面または液中)Sそのものではなく、試料保持部14の所定の位置である。

【0021】

試料保持部14は、図2に示すように、金属、例えば銅(Cu)の細い線材を編み込む

10

20

30

40

50

ことで、あるいは薄い板状体をエッチング等によりメッシュ状とした構造であり、試料 S が固体あるいは粉体である場合には直接試料を保持可能で、試料 S が液体様である場合にはその一部が試料 S と接触されることで、照明光学系 13 により集光されるレーザー光の焦点（集光）位置あるいはその近傍に試料 S（液体様）を位置させる。

【0022】

検出光学系 15 は、例えば少なくとも 1 枚の凸レンズを含み、レーザー光が試料保持部 14 に照射されることで生じるプラズマ、およびそのプラズマの発生により試料から生じられる蛍光である放射光を捕獲して後段の伝送光学系 16 に入力する。

【0023】

伝送光学系 16 は、検出光学系 15 により検出された放射光を所定の方向に案内する。

10

【0024】

光検出器 17 は、伝送光学系 16 を介して伝送された放射光を受光し、所定波長の光またはスペクトル分布を弁別（特定）する。なお、光検出器 17 は、例えばモノクロメータ等であって、例えばグレーティング（回折格子）や波長フィルタ等を含む周知の分光計または試料 S の特性に合わせた検出機構が任意に組み合わされている。

【0025】

光電変換装置 18 は、光検出器 17 により弁別された所定波長の光またはスペクトル分布を電気信号あるいは画像信号に変換する。なお、光電変換装置 18 は、モノクロメータ（光検出器）17 により弁別された特定の波長の光（蛍光または蛍光スペクトル）を受光してその光強度に対応する電気信号を出力するもので、例えば周知の CCD カメラやフォトマルチプライヤもしくは F F T アナライザ等が、試料 S の特性に合わせて任意に選択される。

20

【0026】

信号処理部 19 は、光電変換装置 18 から出力される出力信号を信号処理し、得られた蛍光またはスペクトル分布から、対象物質すなわち試料（対象物質）の種類や濃度を特定する。なお、信号処理部 19 は、光電変換装置 18 から出力される画像またはスペクトル分布等を一時的に記憶し、予め記憶されている「元素同定プログラム」や「元素定量プログラム」、もしくは光電変換装置 18 から供給される画像データ等に所定の処理を加えるアルゴリズム等に従って試料 S の特性を解析またはその前段階としてデータを処理する。また、光電変換装置 18 が、例えば F F T アナライザである場合には、表示された画面の目視によりスペクトル分布を確認することができる。

30

【0027】

図 1 に示したレーザー誘起蛍光分析装置 1 においては、例えば液体様の対象物質 S は、試料保持部 14 の金属メッシュによる毛管現象により、液面あるいは液中から所定量だけ吸い上げられて、メッシュに適度に保持される。

【0028】

この状態で、レーザー装置 11 から出力されたパルスレーザー光が導光光学系 12 および照射光学系 13 を通じて、試料保持部 14 およびその金属メッシュにより液面あるいは液中から吸い上げられている状態の試料 S に照射される。

【0029】

40

これにより、試料 S がプラズマ化し、このプラズマエネルギーにより試料中に存在する各元素から、それぞれ固有の蛍光または蛍光を含むスペクトルが放射される。また、この際、金属メッシュの材質の元素の一部から、同様に蛍光または蛍光を含むスペクトルが放射される。なお、金属メッシュは、その一部が、プラズマのエネルギーにより僅かに溶融あるいは昇華するが、試料 S が毛管現象により継続的に供給されることで、焼損したり、毛管効果が失われることはない。

【0030】

この発光（蛍光を含むスペクトル）は、検出光学系 15 および伝送光学系 16 を介してモノクロメータ（光検出器）17 に案内される。

【0031】

50

以下、光検出器 17 で、試料 S のうちの溶媒からのスペクトル成分等が除去され、試料 S に含まれる元素に固有のスペクトルと、金属メッシュ（試料保持部 14）の材質である元素に固有のスペクトルが抽出される。

【0032】

このようにして抽出された蛍光あるいは蛍光を含むスペクトル（スペクトル分布）は、光電変換装置 18 により光電変換され、変換された画像あるいはデータが信号処理部 19 に入力される。

【0033】

従って、試料 S に含まれる元素が特定される。例えば、Li（リチウム）を含む溶液が Cu（銅）により形成された金属メッシュにより薄い膜状に保持された状態で、レーザー光を照射して得られたスペクトルは、図 4 に示される通り「Cu」の特徴的なスペクトル分布に加えて、「Li」のスペクトルを含んだスペクトル分布として、光電変換装置 18 による出力画像として出力される。比較のため、金属メッシュ（試料保持部 14）のみを用いて、同一の条件で得たスペクトルを図 5 に示す。すなわち、図 4 に示したスペクトルは、明らかに金属メッシュに用いた物質である「Cu」のスペクトルと試料 S のスペクトルからなることが確認できる。

【0034】

なお、試料（対象物質）S を、金属メッシュの試料保持部 14 による毛管現象で液膜状として液面または液中から所定量だけ吸い上げてレーザー光の集光位置に位置させたことにより、図 3 に示すように特に試料 S が液体様である場合に必要となる「自由空間」も、金属メッシュの隙間に液体が含侵することにより、同時に得られる。

【0035】

従って、例えば ICP 発光分析のような試料の前処理や、レーザー光の集光位置に液体を霧状に供給するための補助的な装置等が不要で、しかも試料保持部 14 に用いる材質のための同一工程の測定（分析）も必要なく、容易に試料（溶媒）中に含まれる元素の種類や濃度を測定できる。

【0036】

また、従来多くの時間と精度が必要とされた試料をレーザー光の集光点（焦点位置）に配置する工程も、金属メッシュの少なくとも一部をレーザー光の集光点に位置させるのみで、照射位置調整機構等の機構も不要で、小型で低コストの分析装置が提供される。

【0037】

なお、金属メッシュ（試料保持部）14 において、試料 S を含む液体が薄い液膜となることにより、ブレイクダウンプラズマを発生させるために要求されるレーザー光の強度が僅かで済む。

【0038】

なお、この発明は、前記各実施の形態に限定されるものではなく、その実施の段階ではその要旨を逸脱しない範囲で種々な変形もしくは変更が可能である。また、各実施の形態は、可能な限り適宜組み合わせて実施されてもよく、その場合、組み合わせによる効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図 1】この発明の実施の形態が適用可能なレーザー誘起蛍光分析装置の一例を説明する概略図。

【図 2】図 1 に示したレーザー誘起蛍光分析装置に利用される試料保持部の例を説明する概略図。

【図 3】図 2 に示した試料保持部とプラズマが生成されるための自由空間を説明する概略図。

【図 4】図 1 に示したレーザー誘起蛍光分析装置により得られる蛍光スペクトル分布（試料あり）の一例を説明する概略図。

【図 5】図 1 に示したレーザー誘起蛍光分析装置により得られる蛍光スペクトル分布（試

10

20

30

40

50

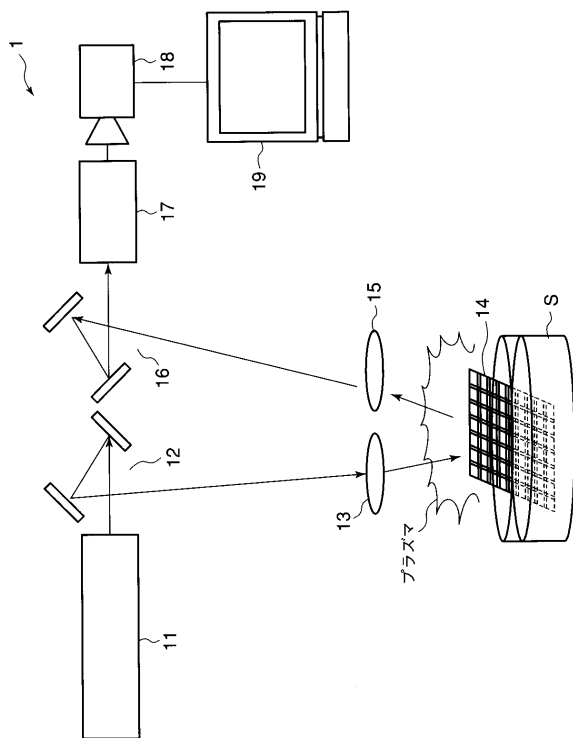
料なし)の一例を説明する概略図。

【符号の説明】

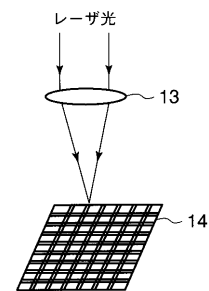
【0040】

1 ... レーザー誘起蛍光分析装置、11 ... レーザー装置(光源)、12 ... 導光光学系、13 ... 照射光学系、14 ... 試料保持部(金属メッシュ)、15 ... 検出光学系、16 ... 伝送光学系、17 ... 光検出器、18 ... 光電変換装置、19 ... 信号処理部。

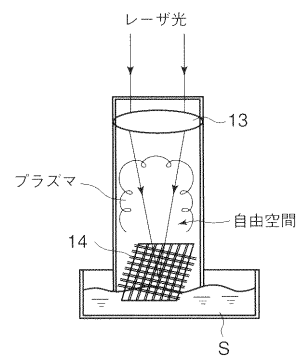
【図1】



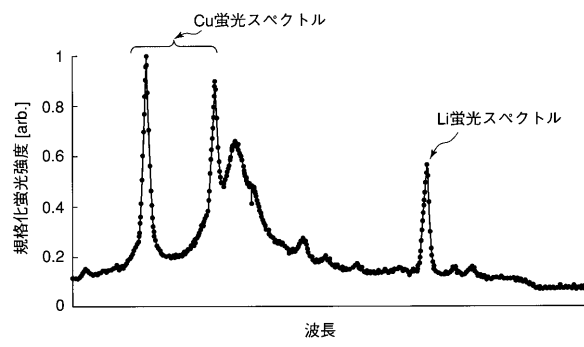
【図2】



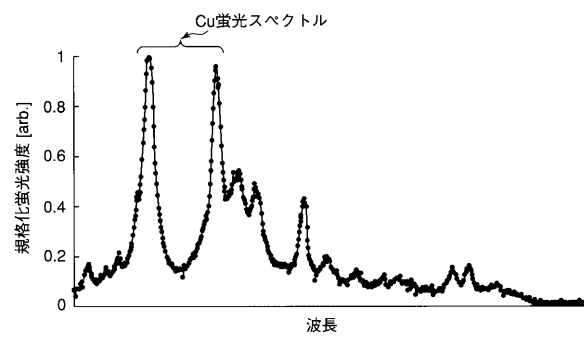
【図3】



【図 4】



【図 5】





---

フロントページの続き

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 田中 祥夫

栃木県大田原市下石上 1 3 8 5 番地 東芝電子管デバイス株式会社内

F ターム(参考) 2G043 AA01 BA01 CA03 CA05 DA06 EA01 EA10 FA06 GA07 GB05

GB16 HA01 HA05 JA02 JA04 KA08 KA09 LA02 LA03