

ホローカソードランプ

他社製品との比較



図 1. アジレントのカドミウム (Cd) ホローカソードランプ

ホローカソードランプは、原子吸光 分光光度計 (AA) のスペクトル線光源として使用するために設計された放電ランプです。AA で測定される元素はそれぞれについて、単元素または多元素のホローカソードランプが必要です。ホローカソードランプの重要な要件は、測定する元素に対し、狭い発光線を生成することです。この発光線は、低ノイズで優れた検量を実現できる線幅の狭いスペクトルと強度を持つ必要があります。

機器メーカーが違っても、ランプの性能は同じであると考えられがちですが、性能が大きく異なることも多く、これが AA 分析結果の精度や信頼性に影響を与えます。代表的な性能の問題には次のようなものがあります。

- － 低感度。これにより、検出下限が悪くなります
- － 安定性の不備、または高いノイズ。これにより、精度と真度が低下します
- － 検査線の異常。直線ダイナミックレンジが狭くなります
- － ランプの安定性低下。トラブルシューティングやサンプルの再分析によって時間が無駄になり、生産性が低下します
- － ランプの寿命短縮。必要な交換用ランプの数が増え、日常的な運用コストが増加します

この資料では、パフォーマンスに大きな影響を与える機能に重点を置いて、さまざまなサプライヤが提供しているホローカソードランプの性能を比較します。

アジレントのランプの歴史

アジレントのホローカソードランプの歴史は、1960 年代初頭に始まります。当時は Ransley Glass 社として、CSIRO (オーストラリア連邦科学産業研究機構) の Spectroscopy セクションと Division of Chemical Physics の Instrument Laboratory のスタッフとともに、信頼性の高いランプの開発と製造に取り組んでいました。AA 技術はこのとき、まだ産声を上げたばかりでした。AA 技術が急速に発達するにつれて、ランプの需要が高まり、Ransley Glass は、Techtron や PerkinElmer など他の機器メーカーにランプを提供していました。Ransley Glass は成長して、Atomic Spectral Lamps となり、その後、Techtron Pty. Ltd. と合併しました。1967 年、Techtron は Varian Associates と合併して、Varian Techtron Pty. Ltd. となり、2010 年 5 月に Varian Associates を Agilent Technologies, Inc. が買収しました。この社歴の概要からもわかりいただけるように、アジレントは AA 技術の黎明期からランプの開発や生産、改善に間断なく関わり続けています。

アジレントのランプの生産

ホローカソードランプの生産は、ガラスの吹き付け、石英やガラスの溶接技術、金属種間および合金製造、ランプの精製や安定化技術など、さまざまな分野の専門知識が要求される複雑なプロセスです。

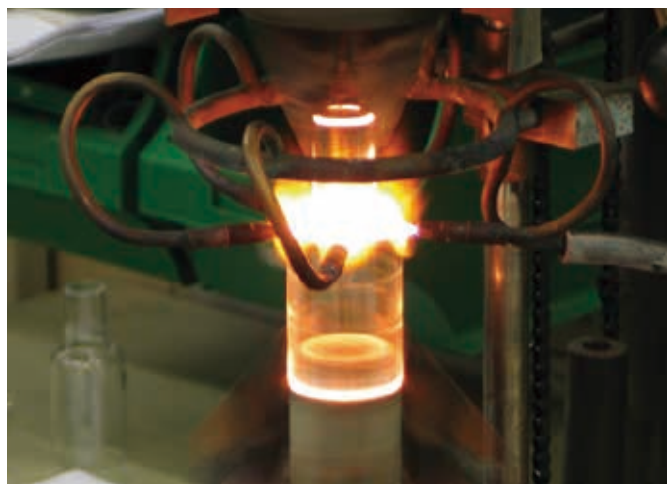


図 2. アジレントのランプは性能および信頼性を保証するために、ISO 9001 施設で手作りされています。ここでは、グレーデッドシールをランプの基部に溶接しています。

アジレントのホローカソードランプ製造の第 1 段階では、作成済みのコンポーネントからランプの構造体をランプ基部に組み立てます。これには、カソードサポートと陽極アセンブリが含まれます。カソードの準備は、純度を確保するために必要に応じて隔離された別の製造エリアで行われます。これにより、カソード材料を劣化から保護します。カソードをサポートアセンブリに取り付けたあと、ランプの本体に石英窓を溶接して密封します (図 2) (長波長のランプはガラス窓)組み立てが完了して密封されたランプは、次に、独自の精製および安定化プロセスに進みます。

ランプの精製は、カソードから不純物を除去することを目的とした最重要手順です。そのためには、適度に高い温度の高真空中で、ランプからガスを抜き取ります。この精製段階では、カソード材料の層が、ランプのガラス管内壁に堆積します。堆積する材料の量は、カソードの揮発性によって異なります。

精製操作では、ジルコニウム陽極のイオン衝撃も使用します。これにより、ガラス管の内部にあるジルコニウム陽極の材料が少量揮発し、堆積します。これにより、アジレントランプの特徴である黒い「ゲッター」パッチが生まれます (図 3)。このジルコニウムフィルムは反応性に富み、酸素や水素などの不純物ガスを非常に効率よく除去する働きがあります。この活性「ゲッター」パッチが、最後のガス充填のあとに残った不純物ガスをすべて吸収し、ランプの長い寿命と、その間のスペクトル純度を保証します。



図 3. アジレントのランプの中に見える黒いスポットは、アクティブな「ゲッター」スポットで、ランプの寿命を延ばし、いつまでもスペクトル純度を保つために、意図して作成されたものです。

精製後、ランプに分光分析グレードの純ガス (大半のランプではネオン) を充填し、密封します。その後、管理された環境でランプを数時間にわたり運用し、調整と安定化を行ったあとで、最終性能テストに進みます。このように高品質の処理と、分光的に純粋な材料の使用により、アジレントのホローカソードランプの信頼できる性能と長い寿命が保証されます。

ランプの性能要因

いかなるホローカソードランプも、性能はランプ設計のさまざまな要因により変わります。主なパラメータには、カソード組成、ガスの充填圧力、ホローカソードの内径、動作電流があります。ほとんどのランプで、推奨される操作パラメータは、全体的に最高のパフォーマンスが得られるように最適化されています。例えば、推奨されるランプ電流よりも高い電流を使用すると、ランプ強度は高まりますが、カソードからのスパッターが高まり、充填されたガスが速い速度で消費されるため、ランプの寿命が短くなります。また、動作電流を大きくすると、発光ピークが変形し（自己吸収など）、感度が大きく低下する場合があります。ランプは、メーカーによって推奨される操作パラメータが異なり、これは個々のランプの設計によって決まります。異なるメーカーのランプを比較した場合、性能に大きな変化がみられます。

ランプの動作寿命は、ランプ内部のガスの充填圧力に大きく依存します。ランプの点灯中、充填ガスからの原子は、徐々にランプ内壁に吸着されます。これにより、ランプ内部のガスが「消費」され、ガス圧が次第に低下します。ランプ内部のガス圧が極度に低下すると、放電効果がなくなります。それでもまだランプは光りますが、検出可能な原子発光はありません（元素波長が検出されません）。これがランプの動作寿命です。しかし、ガスの充填圧力も、最終的な発光強度と感度に影響を与えます。ランプの寿命を長くするには、ガスの充填圧力を高くすることが望ましいのですが、これにより発光強度が損なわれ、また、ランプ内部での自己吸収により感度が低下します。この場合も、適切なランプ寿命を確保しながら、良好な発光強度と S/N 比性能を達成するには、ガス充填において妥協が必要になるでしょう。

ランプの試験方法

ランプの性能評価を行うため、ヒ素 (As)、セレン (Se)、カドミウム (Cd)、鉛 (Pb)、金 (Au)、銅 (Cu)、ナトリウム (Na) の 7 元素を選択しました。これらの元素で、原子吸光分光光度計 (AA) が検知できる波長の範囲がすべてカバーされます。ここに示す結果は、2014 年と 2017 年に行われたランプの評価に基づくものです。

ヒ素とセレンはどちらも比較的低強度で、カソード材料からスパッターして励起するのが難しく、波長がヒ素は低 UV 領域の 193.7 nm、セレンは 196.0 nm であるということで選択されました。

カドミウムと鉛を選択した理由は、どちらも揮発性の高い元素で、励起させやすいためです。揮発性が高いということは、良好な強度を達成しやすい一方で、長持ちさせるのは難しいということを意味します。これは、ランプ内部の充填ガスを使いきる前に、カソード内部のカドミウムと鉛がすべてガラス内壁にスパッターされるからです。したがって、カソードから光が発せられているのが見えても、選択された分析波長では、使用できる発光線は検知できません。2017 年、アジレントの鉛ランプは再テストされました。これは 2015 年 8 月に新しいカソード構造が導入されたためです。この構造の変更は、ランプの寿命を延ばし、分析性能を維持または向上させるために行われました。

金と銅を選択した理由は、望ましい分析波長が、金は UV 領域の 242.8 nm、銅は 324.8 nm であることです。どちらのランプも、長期にわたって安定した強度を提供します。

ナトリウムが選択されたのは、波長が 589.0 nm と可視領域で、スパッターされた原子をイオン化しやすいからです。これにより、ランプ発光が低下し、ランプは分析に適さなくなります。

この比較で性能試験を行ったランプのメーカーは次のとおりです。

Photron Pty. Ltd.、オーストラリア (製造国はタイ) –

2014 年に試験

- 部品番号 P828 Pb ホローカソードランプ – シリアル番号 HKH0258
- 部品番号 P849 Se ホローカソードランプ – シリアル番号 HKC0996

Heraeus Noblelight GmbH、ドイツ (製造国は中国) –

2014 年に試験

- 部品番号 80079139 Pb ホローカソードランプ – シリアル番号 13100447
- 部品番号 80079417 Se ホローカソードランプ – シリアル番号 12350467

北京曙光電子光源儀器有限公司 (SGM)、中国

2017 年に試験

- Pb ホローカソードランプ – 4 個 (部品番号掲載なし – シリアル番号 34000、34003、34008、33051)
- Au ホローカソードランプ – 4 個 (部品番号掲載なし – シリアル番号 8431、8429、8443、8462)
- Cu ホローカソードランプ – 4 個 (部品番号掲載なし – シリアル番号 31254、32412、32444、32445)
- Na ホローカソードランプ – 4 個 (部品番号掲載なし – シリアル番号 7232、10639、10648、12716)
- Cd ホローカソードランプ – 4 個 (部品番号掲載なし – シリアル番号 23376、23412、27004、27180)
- As ホローカソードランプ – 4 個 (部品番号掲載なし – シリアル番号 13515、13518、13526、13531)

2014 年に試験

- Pb ホローカソードランプ (部品番号掲載なし – シリアル番号 17282)
- Se ホローカソードランプ (部品番号掲載なし – S/N 2973)

有研科技集团有限公司 (GRINM)、中国

2017 年に試験

- ホローカソードランプ Type As-1、Pb 用
- ホローカソードランプ Type As-1、Au 用
- ホローカソードランプ Type As-1、Cu 用
- ホローカソードランプ Type As-1、Cd 用
- ホローカソードランプ Type As-1、Na 用
- ホローカソードランプ Type As-1、As 用 – 2 個

2014 年に試験

- ホローカソードランプ Type As-1、Pb 用
- ホローカソードランプ Type As-1、Se 用

Varsal Instruments、米国 (製造国は中国) – 2014 年に試験

- タイプ 1.5" ホローカソードランプ、Pb 用 (部品番号掲載なし – シリアル番号 Pb 17970)
- タイプ 1.5" ホローカソードランプ、Se 用 (部品番号掲載なし – シリアル番号 Se 3036)

これらのメーカーのランプの試験を行い、次の基準に従って性能を比較しました。

- 発光強度
- 感度 (検出下限を含む)
- 検量線の直線性
- ランプの寿命
- 短期および長期的なランプの安定性
- 操作性

すべての試験に Agilent AA 機器を使用しました。次に、このようなランプ性能基準と試験方法を選択した理由を簡単に説明します。

発光強度

ホローカソードランプの分析ラインはそれぞれ、特徴的な強度を持ち、これが測定可能な S/N 比性能と関連しています。強度が高いほど、ノイズレベルは低くなります。前述のとおり、使用するランプ電流が大きければ、ランプ強度は高まりますが、寿命は短くなり、感度は低下します。推奨される操作パラメータはランプのメーカーごとに異なるため、それぞれのランプで発光強度のばらつきがあるのは当然です。

アジレントの AA 機器でランプ位置を最適化できるようにするには、必要な操作パラメータ (波長、スリット値、動作電流値) を選択し、光軸を最適化します。ランプを正確に調整すると、ランプ最適化画面に、相対発光強度が % ゲインとして表示されるようになります。この試験では、メーカー推奨のランプ電流値を使用しました。低い % ゲインは、ランプの発光強度が高いことを示します (図 4)。

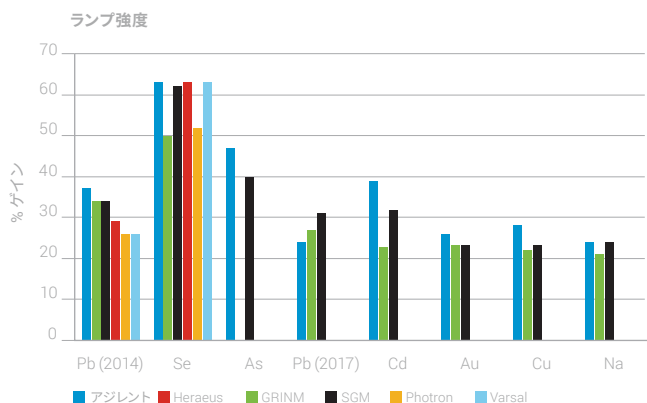


図 4. 鉛 (Pb)、セレン (Se)、ヒ素 (As)、カドミウム (Cd)、金 (Au)、銅 (Au)、ナトリウム (Na) ホローカソードランプの相対ランプ強度。アジレントランプのゲインは、他社製ランプの多くに匹敵します。

検量線の直線性と検出下限

検量線の直線性は、干渉する発光線 (カソード組成の影響を受ける) が近傍にあるかどうか、また推奨される動作電流であるかどうかによって左右されます。干渉する発光線が近傍にある場合、使用している動作電流を大きくすると、主共鳴線がさらに目立つようになり、干渉の影響が小さくなります。その代わりに狭いスリットを使用すると、分解能が向上し、干渉線から共鳴線を分離することがあります。しかし、その結果、光のスループットが低下し、ノイズと % ゲインの値が大きくなります。また、使用する動作電流を大きくすると、発光ピークが歪み、感度が低下し、検量にひずみが生じます。

したがって、大半のランプでは、最高の感度とともに、高い S/N 性能と適切なランプ寿命が得られるように変数のバランスをとった、最適な操作パラメータを使用します。

検量線の直線性は、ランプごとに得られた検量線を重ねて評価しました。使用した標準はすべて同一です。また、ランプの動作には、メーカー推奨の動作電流を使用しました (図 5 ~ 11)。

また、機器検出下限は、10 回連続で行ったブランク読み取り値の標準偏差に基づいて計算しました (表 1)。

表 1. 選択したホローカソードランプに対して連続的に行われたブランク読み取り値の標準偏差に基づいて計算された機器検出下限。
 アジレントのランプは、ヒ素 (As)、鉛 (Pb)、カドミウム (Cd)、金 (Au)、銅 (Cu) については最も低い検出下限値を、セレン (Se) については 2 番目に低い値を出しました。
 ナトリウム (Na) については、他社と同等でした。

ランプメーカー	検出下限の測定値 [単位は mg/L (3 σ)]							
	2014 年の試験		2017 年の試験					
	Pb (283.3 nm)	Se	As	Pb (217.0 nm)	Cd	Au	Cu	Na
アジレント	0.05	0.97	0.21	0.010	0.0007	0.005	0.001	0.0008
Heraeus	0.08	0.97	NT	NT	NT	NT	NT	NT
Photron	0.31	1.06	NT	NT	NT	NT	NT	NT
SGM	0.13	1.41	0.41	0.025	0.0011	0.019	0.009	0.0008
GRINM	0.08	1.00	*	0.027	0.0039	0.008	0.091	0.0007
Varsal	0.08	0.57	NT	NT	NT	NT	NT	NT

* GRINM の 'As' ランプは稼働せず NT は未試験の意

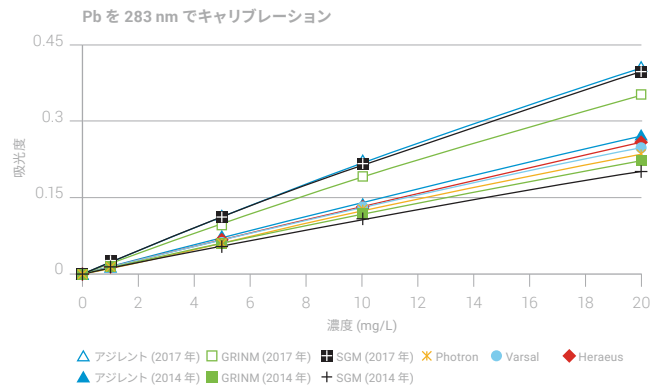


図 5. 283.3 nm における鉛 (Pb) の検量線の比較。2014 年と 2017 年に実施された試験に基づく。アジレントのランプはどちらの試験でも、特に低濃度において高い感度を示しています。2017 年に試験を実施したアジレントの鉛ランプでは、カソード組成が改善されていたため、2014 年に試験を実施したランプよりも感度が変化しています。

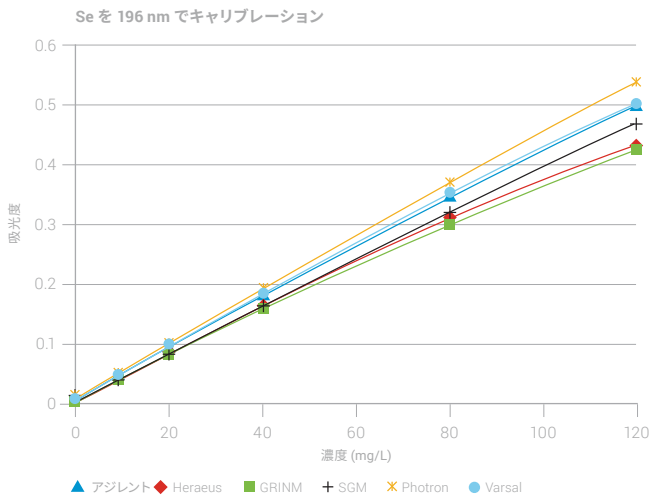


図 6. 196.0 nm におけるセレン (Se) の検量線の比較。感度については、アジレントのランプが第 2 位で、Varsal ランプの性能に匹敵します。Photron のランプだけは、感度がアジレントを上回りましたが、検出下限はほぼ同じでした。

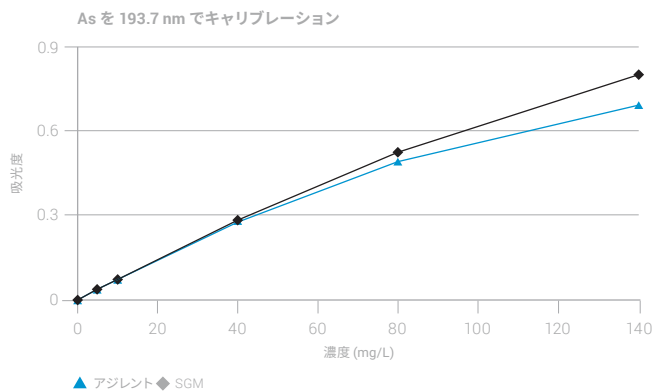


図 7. 193.7 nm におけるヒ素 (As) の検量線の比較。
SGM と比較した場合、アジレントのランプはやや高い検量線を示していますが、低い濃度では、より高い感度を示しています。GRINM ランプの試験も行いましたが、完了する前に動作が停止しました。

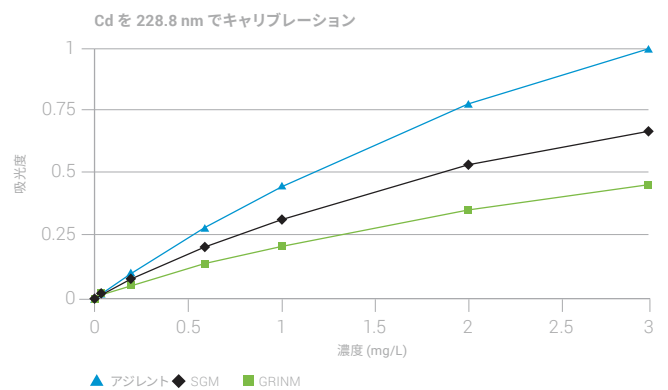


図 10. 228.8 nm におけるカドミウム (Cd) の検量線の比較。
アジレントのランプが最も優れた感度と直線性を備えています。

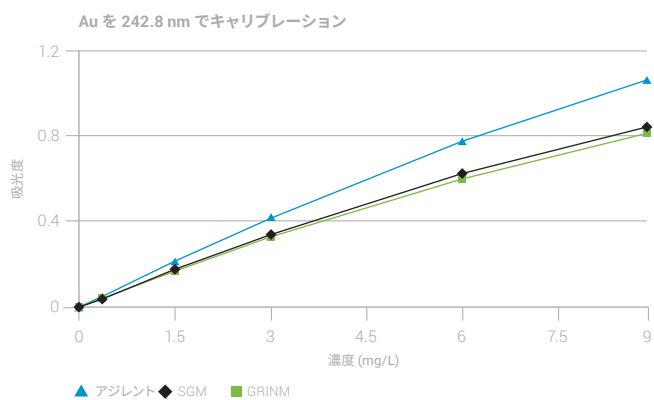


図 8. 242.8 nm における金 (Au) の検量線の比較。
アジレントのランプが最も優れた感度と直線性を備えています。

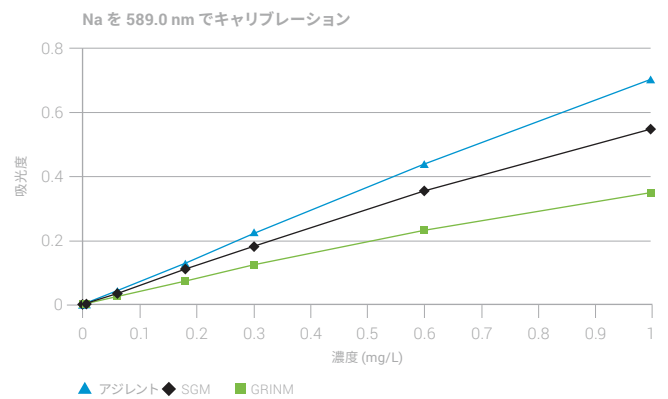


図 11. 589.0 nm におけるナトリウム (Na) の検量線の比較。
アジレントのランプが最も優れた感度と直線性を備えています。

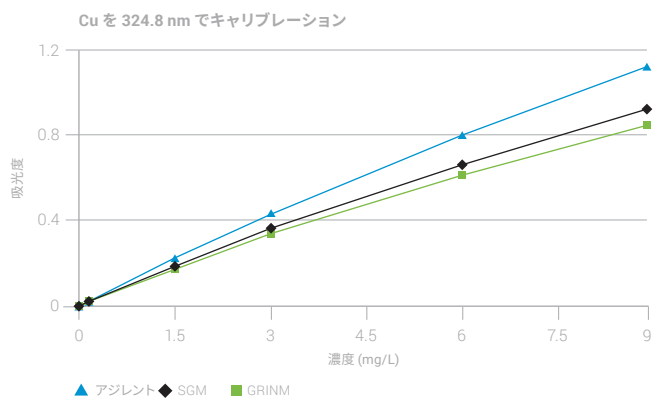


図 9. 324.8 nm における銅 (Cu) の検量線の比較。
アジレントのランプが最も優れた感度と直線性を備えています。

ランプの安定性

最高の性能と安定性のためには、どのような場合でも、(電源投入後) 分析を開始する前に、ホローカソードランプのウォームアップ時間を取ることが推奨されます。安定化までの時間が長すぎるランプや、平衡状態に到達できないランプは、分析の際、問題を引き起こします。分析の開始後、ランプ強度がドリフトすると、測定シグナルが変化し、重大な定量誤差の原因になります。ドリフトは微量濃度では特に重大です。ランプの短期的な安定性は、ランプの発光シグナルを 20 分間にわたり (適切なウォームアップ時間、通常は 10 分間が経過した後)、連続的にモニタリングして判断しました (図 12 および 13)。

ランプの長期的な安定性は、良好な S/N 性能の標準の吸光度を、1 時間にわたり (適切なウォームアップ時間、通常は 10 分間が経過した後) 2 分おきに読み取って判断しました (図 14 および 15)。

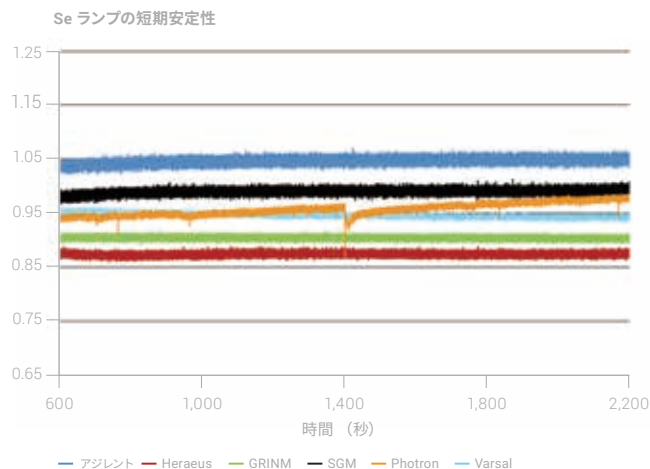


図 12. セレン (Se) ランプの短期安定性 (10 分間のウォーミングアップ後)。ほとんどのランプは適度に安定していましたが、Photron ランプのシグナルは大きなスパイクを示し、安定した様子を見せませんでした。

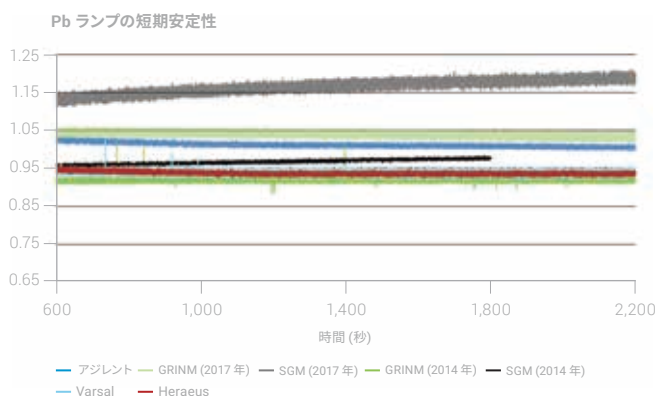


図 13. 鉛 (Pb) ランプの短期安定性 (10 分間のウォーミングアップ後)。アジレントと Heraeus のランプは安定していましたが、Varsal と GRINM のランプのシグナルは大きなスパイクを示しました。SGM のランプは安定した様子を見せませんでした。

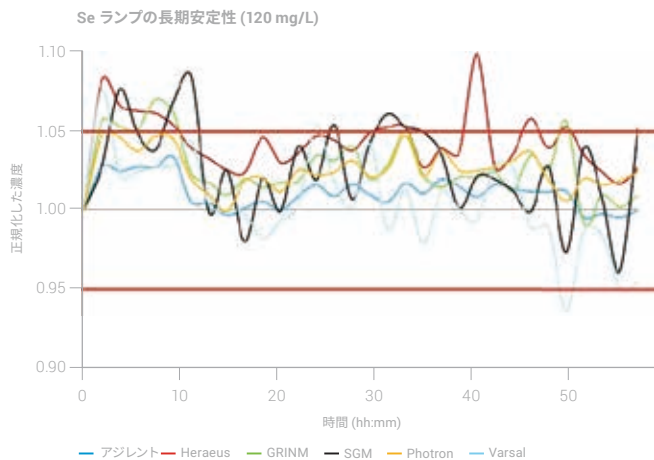


図 14. セレン (Se) ランプの長期安定性 (120 mg/L 標準液での吸光度測定値に基づく)。赤の実線は、予測された結果からの $\pm 5\%$ 変動の管理限界値を示します。この 1 時間の全測定値におけるアジレントのランプの相対標準偏差は $< 1\%$ RSD で、最低は Varsal のランプの $< 3\%$ RSD でした。

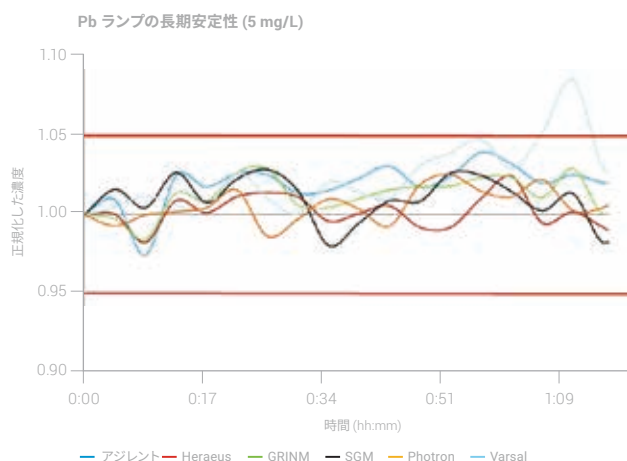


図 15. 鉛 (Pb) ランプの長期安定性 (5 mg/L 標準液での吸光度測定値に基づく)。赤の実線は、予測された結果からの $\pm 5\%$ 変動の管理限界値を示します。この 1 時間の全測定値におけるアジレントのランプの平均精度は $< 1.6\%$ RSD と良好な安定性を示しましたが、Varsal のランプは最低の $> 2\%$ RSD でした。

ランプの寿命

前述のとおり、ランプの寿命はランプ内部のガス充填に依存しますが、良好な発光強度と高い S/N 性能を確保するには、ガス充填での妥協も必要です。

ランプの寿命は、障害が発生するまで、ランプを (メーカー推奨の動作電流で) 連続動作させることにより判断しました。この状況における障害とは、ランプから検出可能な発光がない、またはシグナルが極端に不安定であることとしました。動作の経過時間は、障害発生までのミリアンペア時間 (ランプの動作電流 $\times$ 経過した使用時間) の合計として計算、表示しました (図 16 および 17)。

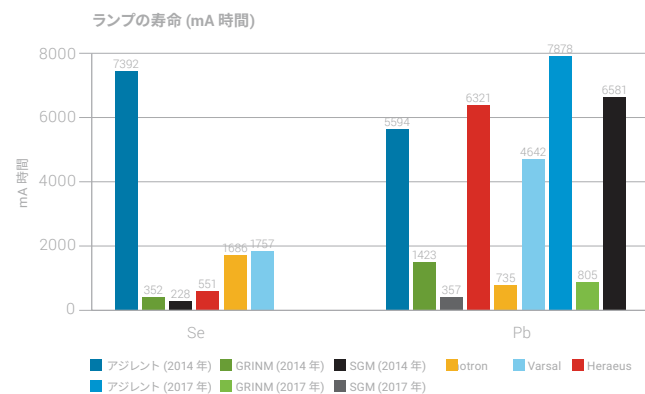


図 16. セレン (Se) ランプと鉛 (Pb) ランプの寿命。どちらの元素についても、アジレントのランプの寿命が最長で、Se ランプについては、次点の他社製品の 4 倍をはるかに上回り、また、Pb ランプについては 20 % も長い寿命を示しました。2017 年に試験を実施したアジレントの鉛ランプでは、カソード組成が改善されていたため、2014 年に試験を実施したランプと比べ、寿命、性能ともに向上しています。

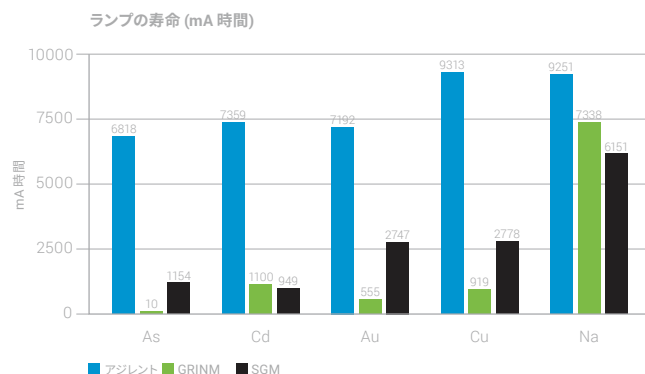


図 17. ヒ素 (As)、カドミウム (Cd)、金 (Au)、銅 (Cu)、ナトリウム (Na) ランプの寿命。各元素について、アジレントのランプの寿命が最長で、大半の元素において次点の他社製品の 2.5 倍を優に超え、また、ナトリウムランプについては 25 % 以上の長い寿命を示しました。

操作性

ランプ機器メーカーは、推奨される動作条件を含む明確なガイドラインを提供し、AA 機器を初めて使うユーザーや熟練ユーザーを支援します。熟練したユーザーにはそれほど重要ではないかもしれませんが、初心者ユーザーを含む多くのユーザーにとっては、ランプの切り替え時期は重要な検討事項の 1 つです。

アジレントは、個々のホローカソードランプについて、明確なガイドラインを設定しています。推奨される動作条件は、ランプに貼付されたラベルに記載されています。詳しい分析情報については、ランプに付属の推奨動作条件シートをご覧ください。このシートには、元素ごとに、使用可能な波長と相対強度および感度、最高のパフォーマンスを保証するために推奨されるスリット幅が詳述されています (図 18)。

評価の対象となった他メーカーのランプでは、同様のガイドラインは提供されていませんでした。SGM および GRINM 製のランプに付属するドキュメント類は満足のものではなく、推奨される動作条件は理解が非常に困難でした。



図 18. アジレントのすべてのランプに貼付されているラベルを拡大したもの。ユーザーの便宜を考えて、推奨される動作条件を明記しています。

アジレントのランプの利点

この比較が示すように、アジレントのランプは AA ユーザーにさまざまな利点を提供します。

- **最適なパフォーマンス** – 独自のカソード組成と他に類のないランプ処理手順の組み合わせで、優れた強度と感度、低ノイズ、長期にわたる安定した動作を保証します。
- **長寿命** – 独自のカソード組成とランプ内部の最適なガス充填により、長期間の利用が可能です。アジレントのランプは通常、5,000 mA 時間を超え長持ちします。
- **より優れた安定性** – アジレントランプ内部の「ゲッター」スポットと独自の処理が、ランプの安定した動作を保証します。ランプの調整はすべて出荷前に完了しているため、箱から出してすぐに優れた性能のランプを使用することができます。
- **高い感度と最高の性能** – 独自のカソード組成と最適化された操作パラメータをもたらす最高の S/N 性能が、検出機能を強化し、微量濃度の定量を改善します。
- **アジレント品質** – アジレントのランプは、ISO 9001 認定環境で定評のある処理工程に従って、人の手で製造されています。出荷前、ランプは 1 つ 1 つ、分析的に試験され、強度やノイズ、安定性がアジレントの厳しい標準に適合していることが確認されます。テスト機器の校正は定期的に行われます。

アジレントは、さまざまな種類の単元素ランプ、多元素ランプを取り揃えています。アジレントの元素識別機能無ホローカソードランプは、大手メーカーの AA 機器のほとんどで使用できます (ただし、島津製作所の自己反転補正機能を搭載した機器、および PerkinElmer 製機器を除きます。アジレントは、すべての PerkinElmer AA システムに対応する元素識別機能付 50 mm 径ランプも幅広くご用意しています)。また、元素識別機能付ランプの種類も豊富です。これらのランプを使用すると、自動ランプの識別機能により、複数のランプを使った作業でオペレーターのミスを減らすことができます。さらに高度な性能を実現するために、アジレントは、従来の AA 測定用ランプに代わる、光の強度の高いホローカソードランプも各種提供しています。Agilent UltrAA ランプは、条件の厳しい AA アプリケーションで、検出下限を改善します。

関連情報

アジレントの周期表/AA ランプセレクションポスター : www.chem-agilent.com/pdf/low_5991-1899JAJp.pdf

Agilent アプリケーションノート「ホローカソードランプと D ランプの機能と動作」(英語):
<http://www.chem.agilent.com/Library/applications/aa083.pdf>

アジレントのランプに関する FAQ (標準的なゲイン設定を含む):
<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1001908>

UltrAA ランプのアジレント技術概要 (英語):
https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/Public/UltrAA-Lamp_Tech-Overview_5990-6711EN.pdf

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2018
Printed in Japan, September 10, 2018
5991-5023JAJP