報 文

ダブルパルスレーザー誘起ブレイクダウン分光法による水中ナトリウムの高感度検出

内田 裕¹, 桑子 彰¹, 小長井主税¹, 前田 克治²

Super-sensitive detection of sodium in water using dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy

Yutaka UCHIDA¹, Akira KUWAKO¹, Chikara KONAGAI¹ and Katsuji MAEDA²

¹ Power and Industrial System R&D center TOSHIBA Co., 8 Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 235-8523

² Isogo Nuclear Engineering Center TOSHIBA Co., 8 Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 235-8523

(Received 23 January 2003, Accepted 12 April 2003)

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been used for the detection of trace species in water. LIBS has the capability to be used for a real-time, *in-situ* analysis during power-plant operation. To improve the detection limit of the LIBS technique, a dual-pulse cross-beam scheme (DP-XB) was adopted. In this paper, we discuss the effects of the detector gate delay time, dual pulse interval, laser irradiating energies, and irradiating position for DP-XB LIBS. The signal-to-noise ratio (S/N) was optimized when the laser irradiating energies were 240/200 mJ, while the detector gate delay and pulse interval were 4~8 μ s and 8 μ s, respectively. The linear correlation between the Na concentration and the fluorescence intensity was obtained from 1 to 100 ppb and the limit of detection (LOD) for Na was 0.14 ppb.

Keywords : laser; spectroscopy; LIBS; Na.

1 緒 言

高ピークパワーのレーザー光パルスを試料に照射して微小プラズマを発生させ、その発光をもとに分析を行うレーザー誘起ブレイクダウン分光法 (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS 法) は気体¹⁾, 固体²⁾, エアロゾル³⁾の分析手法として多くの研究が行われている。LIBS 法ではレーザービームを試料に集光照射することにより試料をプラズマ化するため、試料形態に依存することなく分析を行うことができる。そのため通常の分析手法のように試料をプラズマ化するための前処理が不必要であり、ICP 発光分光法等に比べ迅速、簡便な分析法として期待されてい

る⁴⁾。

このような特性を生かして、近年の環境規制強化に伴う火力発電プラントをはじめとする各種プラントにおけるオンライン、リアルタイム水質監視に用いることが検討されている。また、加圧水型原子炉 (PWR) プラントでは冷却水の高 pH 運転が現在計画されているが、その場合では復水器浄化系のバイパス運転が必須となるため、冷却水への海水漏えいを高感度、リアルタイムで監視する必要がある。

一方、現在までに報告されてきた LIBS 法を用いた水中の Na 測定における検出下限は 0.4 ppb であり⁵⁾, PWR プラントにおける管理値 0.1 ppb に対して検出感度が不足しているため、オンライン、リアルタイム監視に適用できない。通常の発光分光分析と同様に、LIBS 法を用いた微量元素分析の検出下限は検出対象元素からの発光スペクトルが背景に存在するプラズマの発光に埋もれてしまう濃度と

¹ 株式会社東芝電力・産業システム技術開発センター: 235-8523 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8

² 株式会社東芝磯子エンジニアリングセンター: 235-8523 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8

なる。したがって、検出感度を向上させるためには、発光スペクトル強度を増大させることと、背景のプラズマ発光強度を抑制することが重要になる。検出対象元素のスペクトル強度増大にはレーザー照射により生ずるプラズマ体積の増大が有効であるが、単純に照射エネルギーを増加した場合では同時に黒体ふく射としてのプラズマ発光も増加してしまうことや、照射パルス前半でプラズマ密度が上昇し電子密度が上昇する結果、パルス後半のエネルギーは試料に注入できず、試料から生成されるプラズマ体積が増大されない、などの要因により検出感度向上とならない。また、溶液試料に対して照射エネルギーの増大は試料液膜の揺らぎの増大などにより発光強度が変動するなどの問題を引き起こす。このような課題に対して、時間的に近接した2つのレーザーパルスを試料に続けて照射することにより、最初のレーザー照射により生成して照射領域に残存する粒子を続くレーザー照射により再励起し効率的な原子発光を行うダブルパルス照射法が、固体試料や液体試料を中心に試みられている⁶⁾。

また、LIBS法を単独で用いるのではなく、レーザー誘起蛍光法 (laser induced fluorescence, LIF法) を併用し、検出感度向上を試みる研究も行われている⁷⁾。この計測体系では、レーザー照射から比較的大きな時間経過後に計測することが可能となるため、プラズマからの黒体ふく射の影響を受けにくくなり、高感度検出が期待される。一方、LIBS法とLIF法とを組み合わせた測定法では対象元素の緩和過程中に比較的寿命の長い準位が存在し、その準位から適当な波長で効率的に励起可能な遷移が存在する必要がある。今回対象としているNaのようなアルカリ金属では、共鳴準位に分布する励起粒子が多数である。一方、共鳴準位から上述したようなレーザー誘起蛍光法に適した遷移が乏しいため、LIF法を併用する利点が生じ難い。

今回ダブルパルス照射法に更にレーザーを試料に対し2方向から照射するクロスビーム法とを組み合わせた装置体系での測定実験を行い、各種パラメーター試験を実施した。また、液体試料に対するLIBS計測において分光セル等に試料を封入しレーザーを集光、照射した場合、溶液によりプラズマがクエンチされ、十分な発光強度が得られない。また、容器に入れた試料溶液上面の自由表面にレーザー照射した場合、プラズマ発生に伴うショック波等により表面が大きく動揺し、パルスごとの発光強度に変動が生ずる。したがって、今回の実験では試料をノズルより大気中に噴出させ、液膜を生成してレーザー照射した。

上記装置パラメーターの最適化により水中のNaに対して0.14 ppbの検出下限を実証したので報告する。

2 実 験

2.1 実験装置

実験に用いた装置体系の概略をFig. 1に示す。励起光源として2台のNd:YAGレーザー {Quantel製Brilliant ω (P_1 : 80~240 mJ, パルス幅: 5 ns, 10 Hz), Continuum製Surelite (P_2 : 80~240 mJ, パルス幅: 5 ns, 10 Hz)} の基本波 (波長 λ : 1.06 μm) を用いた。二つのレーザービームはハーフミラーにより2分割すると同時に2台のレーザーからのビームを互いに同軸になるよう合成した。合成されたレーザービームはそれぞれ焦点距離100 mmのレンズを用いて試料液膜上に集光した。この場合、液膜上での最大レーザーパワー密度は P_1 , P_2 共~1 GW/ mm^2 程度と見積もられた。試料セルはテフロン製で、前面にはそれぞれ45°の角度で5か所の光学窓が設けられている。今回の実験ではFig. 1に示すように、直交する左右方向からレーザー照射を行い、中央の窓より蛍光を測定した。

試料溶液はマイクロポンプにより循環し、試料セル中央に設置したスプレーノズルを用いて試料セル内に噴出させ液膜を生成した。試料の流量が200 ml/min以下ではレーザー照射により液膜が揺らぎ信号強度の変動が大きい。それ以上の流量では信号強度の安定性は流量に依存しない。今回の実験では流量を400 ml/minとし、レーザー照射領域での液膜は幅6 mm、厚さ0.2 mm程度であり、流速は5.5 m/sと見積もられた。

発生した蛍光は径100 mm、焦点距離100 mmの集光レンズを用いて光ファイバー端に集光し、分光器 (Jobin-Yvon HR320)、ICCDディテクター (Andor製IntraSpec V) を用いて分光計測した。

レーザーの照射タイミング、パルス間隔はデジタルディレイジェネレーター (Stanford Research DG-535) によりそれぞれ個別に調整した。

発光をICCDに取り込む測光時間幅 (τ_m) は10 μs 一定とした。ICCDからのスペクトル信号はパーソナルコンピュータ (PC) に取り込み、NaD線 (589.5, 588.9 nm) の信号強度として589.3 nm中心で波長幅1 nmの範囲を積分した値からベースラインとして591.5~592.5 nmにおける発光強度の平均値を引いた値を信号 (S) とし、591.5~592.5 nmにおける背景発光強度のばらつきの振幅をノイズ成分 (N) として求め、その比であるS/N比により評価した。今回の実験ではすべての試験に対して100パルス (積算時間10 s) の蛍光信号をPC上に積算して、データ解析を行った。

実験に用いた試料は原子吸光分析用Na標準液 (関東化学製) を超純水 (関東化学製) で希釈して使用した。検出感度評価試験を除き、10 ppb濃度の試料を用いて測定を

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

Nd/YAG1: laser1, Nd/YAG2: laser2, II: Image-intensifier, CCD: CCD-array detector, PMT: Photomultiplier, PC: Personal computer

Fig. 2 Schematic diagram of measurement timing

Where, P_1 : Laser 1 pulse, P_2 : Laser 2 pulse, τ_{12} : Pulse interval, τ_d : Gate delay, and τ_m : Detector gate window

行った。

2・2 適正化パラメーター試験

ダブルパルス照射に関するタイミング関係を模式的に Fig. 2 に示す。本試験での最適化パラメーターとして、後続パルスのレーザー照射後から原子発光測定を行うまでの時間：ゲート遅れ (τ_d)、先行、後続のレーザーパルス間隔 (τ_{12})、先行、後続レーザーの照射エネルギー (P_1 , P_2) 及びレーザー照射位置を選び、実験を実施した。

2・3 ダブルパルス・クロスビーム構成の効果

測定感度は照射レーザーエネルギーに依存すると考えら

れるため、照射レーザーエネルギーの総計値が同一となる条件で各種照射形態での測定を行った。実験では照射レーザーエネルギーの総計が 240 mJ となる条件として、照射エネルギー P_1 , P_2 を 120 mJ として左右両方向から照射したダブルパルス、クロスビーム照射 (DP/XB), P_1 , P_2 を 120 mJ としたダブルパルスで右あるいは左側からの一方から照射したダブルパルスシングルビーム照射 (DP/SB), 照射エネルギー 240 mJ の単一パルス P_1 を 2 分割し左右両方向から照射したシングルパルス、クロスビーム照射 (SP/XB), 及び照射エネルギー 240 mJ の単一パルス P_1 を右あるいは左側からの一方向から照射したシングルパルス、シングルビーム照射 (SP/SB) の 4 通りを中心を実施した。すべての測定におけるゲート遅れ τ_d は 8 μ s 一定であり、またダブルパルス照射でのパルス間隔 τ_{12} は 4 μ s とした。

2・4 検出下限

検出感度特性として Na 濃度 1 ppb 以下の試料を用いて実験を行った場合、装置接液部への Na 吸着などの問題により正確な測定を行うことが困難となる。そのため、今回の実験では Na 濃度 1 ppb 以上の濃度が既知の Na 溶液を試料として用い測定線の線形性を評価した。また、検出下限 LOD (limit of detection) は LIBS 法における検出下限評価に通常用いられている手法である⁵⁾⁹⁾、純水における信号強度の標準偏差 σ 及び検量線の傾き m より

$$\text{LOD} = 3\sigma/m \quad (1)$$

として求めた。

Fig. 3 Dependence of gate delay time of fluorescence intensity and S/N ratio as a function of the pulse interval

The laser energy P_1 and P_2 are 220 mJ and 180 mJ, respectively.

3 結果と考察

3.1 パラメーター試験結果

ゲート遅れ依存特性では、後続のレーザー照射から原子蛍光計測までの時間 τ_d を $0.5 \sim 12 \mu\text{s}$ で変化させ、レーザー照射エネルギーは先行パルス P_1 のエネルギー 220 mJ、後続パルス P_2 のエネルギー 180 mJ で測定した。Fig. 3(a) に信号強度、Fig. 3(b) に S/N 比のゲート遅れ時間 τ_d 特性を示す。ゲート遅れ τ_d が $0.5 \mu\text{s}$ ではプラズマの黒体ふく射強度が大きく、Na からの元素発光はほとんど黒体ふく射に埋もれた状態となる。ゲート遅れ増加に伴い黒体ふく射は急速に減衰し、相対的に Na 原子発光強度が増大して τ_d $2 \sim 4 \mu\text{s}$ で最大となり、その後緩やかに減衰する。信号の減衰傾向はパルス間隔 τ_{12} が短い場合により顕著になる。一方、S/N 比は遅れ時間 τ_d 増加に伴いおよそ $6 \mu\text{s}$ 近傍まで緩やかに増加し、その後緩やかに減少する。Na の蛍光強度は励起粒子の緩和により減少し時間経過に伴い減少するが、背景に存在するプラズマ発光強度はそれよりも大きく減少するため、結果として $6 \sim 10 \mu\text{s}$ 後に S/N 最

Fig. 4 Measured S/N ratio versus pulse interval

The laser energy P_1 , P_2 are both 200 mJ and the gate delay τ_d is $8 \mu\text{s}$.

大点が出現する。

ダブルパルス照射におけるパルス間隔依存特性として、 τ_{12} を $0 \sim 20 \mu\text{s}$ の範囲で変化させ測定した。レーザー照射エネルギーは P_1 , P_2 共に 200 mJ 一定とし、蛍光測定までの遅れ時間 τ_d は $8 \mu\text{s}$ 一定とした。Fig. 4 に S/N 比のパルス間隔依存特性を示す。同時照射 $\tau_{12} = 0$ では信号強度が弱く S/N 比は 5 程度であるが、パルス間隔 τ_{12} が $2 \sim 3 \mu\text{s}$ において S/N 比 ~ 50 程度になり、その後 $10 \mu\text{s}$ 近傍まで S/N 比はほぼ一定値を保つ。これは同時照射 $\tau_{12} = 0$ ではバックグラウンド発光が比較的強いことに対して、元素発光の強度が増強されていないため、高い S/N 比が得られない。一方、パルス間隔 τ_{12} の増加に伴いバックグラウンドのプラズマ発光は $\tau_{12} = 0$ に対して減少すると同時に、元素発光強度は増加する。

照射エネルギー依存特性としてレーザー 1、レーザー 2 の照射エネルギーをそれぞれ 80 mJ から 240 mJ まで変化させ、パルス間隔 τ_{12} は $4 \mu\text{s}$ 一定、ゲート遅れ τ_d は $8 \mu\text{s}$ 一定で行った。Fig. 5 に照射エネルギーによる S/N 比の依存特性を示す。レーザー 1、レーザー 2 共にエネルギーを増加することにより S/N 比の増大が認められる。これは今回の実験範囲内では試料に対するレーザー照射エネルギーが飽和しておらず、照射エネルギー増大に伴いプラズマ体積及び励起粒子が増大するためと考えられる。また、先行、後続のレーザーエネルギー P_1 , P_2 に関して、 P_1 の変化のほうが S/N 比にやや大きな影響を及ぼしている。これは先行する照射レーザーエネルギーの増加は生成するプラズマ体積の増加を導き、後続するレーザー照射エネルギーの大小によらず再励起される粒子数の増加を促す。一方、後続する照射レーザーエネルギーの増加は、照射空間に存在する粒子の再励起に因与するため、先行するレーザー照射により生成された励起粒子数密度が制約となるため

Fig. 5 Measured S/N ratio versus first laser pulse energy P_1 as a function of the second laser pulse energy P_2

The gate delay τ_d and pulse interval τ_{12} are $8\ \mu\text{s}$ and $4\ \mu\text{s}$, respectively.

Fig. 6 Variation of measured S/N ratio with irradiating position

The laser pulse energy P_1 , P_2 are $200\ \text{mJ}$, gate delay τ_d and pulse interval τ_{12} are $8\ \mu\text{s}$ and $4\ \mu\text{s}$, respectively.

である。

レーザー照射位置に関して、左右両方向から試料液膜に集光照射するレーザービームが液膜表面で交差する状態を位置 0 として、交差点と液膜との相対位置を変えて測定した。位置表記として液膜よりビーム交差点が後方にある状態を正として記述した。この測定では照射エネルギー P_1 , P_2 を $200\ \text{mJ}$ 一定、パルス間隔 τ_{12} を $4\ \mu\text{s}$ 一定、ゲート遅れ τ_d は $8\ \mu\text{s}$ 一定とした。測定結果を Fig. 6 に示す。 S/N 比が最も高くなるレーザー照射位置は試料液膜表面より $0.1\ \text{mm}$ 後方で 2 つのビームが交差するような配置である。この配置ではビーム交差点が液膜より若干後方に位

Table 1 Measured S/N ratio as a function of irradiation positions

	Position					
	0.2	0.1	0	-0.1	-0.2	-0.3
S/N ratio	43.4	55.2	61.0	49.4	43.8	30.9
Relative value	0.71	0.90	1.0	0.81	0.72	0.51

置し、液膜表面でわずかに離れた 2 か所にレーザーが照射されることになる。その結果、2 つの近接したプラズマが生成し、空間的に一部が重なり合い密度の高い領域が生成する。その結果、Na 励起効率が增大し、高い S/N 比が得られると考えられる。

ビーム交差点が液膜よりも前方になる照射では液膜よりも前方に高エネルギー密度領域が生じ、液膜生成時に付帯する飛まつにより液膜より前方の空間でブレイクダウンが生じてしまう。そのため、液膜表面に到達するエネルギーが減少し、効率的なプラズマ生成が行えない。以上の要因により、交差点が液膜前方 $1\ \text{mm}$ の位置で照射した場合、最適照射に比べて S/N 比は $1/3$ に低下した。一方、ビーム交差点が液膜よりも後方になる照射では、焦点位置が液膜後方となるため液膜面上でのエネルギー密度が低くなり、プラズマ体積が減少する効果が主であり、試料へのエネルギー注入が極端に低下することはない。そのため、交差点が液膜後方 $1\ \text{mm}$ の位置で照射した場合での S/N 比の低下は $1/2$ 程度である。最適照射位置近傍における測定の S/N 比変化を Table 1 に示す。今回の実験体系では、レーザー照射位置が試料液膜表面より $0.1\ \text{mm}$ 後方で 2 つのビームが交差する点が最適であり、位置ずれに対して S/N 比変動は $-0.1\ \text{mm}$ では 10% 、 $+0.1\ \text{mm}$ では 20% に収まっている。

3.2 ダブルパルス・クロスビーム構成の効果

レーザー照射により生ずる $590\ \text{nm}$ 近傍における発光の緩和波形を Fig. 7 に示す。この図ではシングルパルス照射の照射タイミングをダブルパルス照射における後続パルスを照射したタイミングに合わせて表示してある。シングルパルス照射では、レーザー照射 $25\ \mu\text{s}$ 後に発光がほぼ消滅しているが、ダブルパルス照射では $100\ \mu\text{s}$ 近傍まで発光が持続している。レーザー照射後 $1\ \mu\text{s}$ 以後でのこの発光は $\text{Na } ^2P_{1/2,3/2} - ^2S_{1/2}$ 遷移による原子発光 (D 線) である。したがって、Fig. 7 に示すように、ダブルパルス照射では D 線発光の上準位 $3^2P_{1/2,3/2}$ の寿命よりはるかに長い時間原子発光が持続している。

各種照射形態をパラメーターとして得られた S/N 比を Table 2 に示す。トータル照射エネルギー $240\ \text{mJ}$ の条件で比較した場合、シングルパルス/シングルビーム照射

Fig. 7 Temporal waveform of LIBS fluorescence
Horizontal scale is 25 $\mu\text{s}/\text{div}$. Laser pulse energy P_1 , P_2 are 240 mJ and 180 mJ, respectively, gate delay τ_d and pulse interval τ_{12} are 8 μs and 4 μs , respectively.

Table 2 Measured S/N ratio as a function of irradiation scheme

Pulse interval τ_{12}	Pulse energy (P_1/P_2) /mJ	DP/XB (S/N)	DP/SB (S/N)	SP/XB (S/N)	SP/SB (S/N)
4 μs	120/120	27.35	22.98	14.78	10.49
	120/60	21.6	22.20	—	—
8 μs	120/120	15.97	26.46	14.78	10.49
	120/60	18.01	18.06	—	—

(SP/SB) に比べてクロスビーム化 (SP/XB) により 1.4 倍程度 S/N 比が改善される。また、シングルビーム/シングルパルス照射と比べダブルパルス化 (DP/SB) により同様に 2 倍程度 S/N 比が改善される。更にダブルパルス/クロスビーム照射 (DP/XB) によりシングルパルス/シングルビーム照射に比べて 2.6 倍程度 S/N 比が改善されるが、 S/N 比向上はそれぞれの改善効果の積 2.8 より若干小さい値となった。この結果はダブルパルス照射、クロスビーム照射の効果に若干の相互作用が存在する可能性を示唆している。また、Fig. 4 に示すように、今回実験した最大エネルギーである P_1/P_2 : 240/240 mJ (トータル 480 mJ) 条件で測定を実施したパルス間隔依存特性において、シングルパルス照射である τ_{12} : 0 μs では S/N 比 5.4 が得られた。一方、最良の S/N 比が得られる条件は $\tau_{12} = 4 \mu\text{s}$ であり、その場合得られる S/N 比は 61 となり、ダブルパルス化による S/N 比改善効果は 11 倍程度となる。この結果よりダブルパルス、クロスビーム照射による効果は照射エネルギーが大きい条件においてより顕著に現れると考えられる。

Fig. 8 Calibration curve of Na in water
The best linear fit is also shown. The corresponding slope m is 14.96 ppb^{-1} .

ダブルパルス照射では先行レーザー照射により生成されるレーザー照射領域に残存する元素が、後続パルスにより再励起される。この場合 Na 等を含む粒子はレーザー焦点位置を中心に空間的に広がっており、後続パルスにより生成されるプラズマ体積は相対的に拡大する。更に残存粒子を励起するためには試料水溶液を蒸散、プラズマ化するよりも小さなエネルギーで十分であり、励起効率も高くなる。

また、クロスビーム化によっても発生するプラズマ体積が空間的に増大すると考えられるが、単にプラズマ体積の増大だけでは信号強度と同時にバックグラウンドも同等に増加するため、 S/N 比の改善にはならない。大気中のレーザーブレークダウンにおけるプラズマの拡散速度は 1000 m/s 程度と報告されており⁸⁾、クロスビーム照射体系では生成したプラズマ (長さ ~ 0.5 mm) がプラズマ生成直後から 0.5 ms の時間にわたり直交して衝突することになる。その結果、プラズマの衝突過程により励起効率が向上すると考えられる。

このような効果により、ダブルパルス、クロスビーム照射では蛍光強度の向上が達成され、 S/N 比改善が達成されることが考えられる。

3.3 検出下限

試料濃度に対する信号強度及び測定の S/N 比を Fig. 8 に示す。この測定ではレーザー照射エネルギー P_1 , P_2 はそれぞれ 240, 200 mJ であり、ゲート遅れ τ_d を 8 μs 、パルス間隔 τ_{12} は 4 μs で行った。また、Fig. 9 に Na 濃度 1 ppb 試料を用いて測定されたスペクトルを示す。

Na 濃度 1 $\sim$ 100 ppb の範囲において信号強度は良好な直線性が認められている。Fig. 8 に示した検量線の傾きは 14.96 であり、また背景信号の標準偏差は 0.723 である。

Fig. 9 Time-integrated LIBS spectra of sodium

Laser energies P_1 , P_2 are 240 mJ and 200 mJ, respectively, gate delay τ_d and pulse interval τ_{12} are 8 μ s and 4 μ s, respectively. Solution concentration: 1 ppb, and signal accumulation is 100 shots (10 s).

式(1)を用いて計算した結果, 検出限界は 0.14 ppb (140 ppt) と見積もられた.

(本研究の一部は LIBS2002 Sept.25~28 (2002) {Optical Society of America (OSA) 主催 Orlando Florida} において一部発表)

文 献

- 1) D. A. Cremers, L. J. Radziemski: *Anal. Chem.*, **55**, 1252 (1983).
- 2) H. Zhang, F. Y. Yueh, J. P. Singh: *Appl. Opt.*, **38**, 1459 (1999).
- 3) M. H. Nunez, N. Omenetto: *Appl. Spectrosc.*, **55**, 809 (2001).
- 4) O. Samek, D. C. S. Beddows, J. Kaiser, S. V. Kukhlevsky, M. Liska, H. H. Telle, J. Young: *Opt. Eng.*, **39**, 2248 (2000).
- 5) K. M. Lo, N. H. Chenug: *Appl. Spectrosc.*, **56**, 682 (2002).
- 6) D. N. Stratis, K. L. Eland, S. M. Angel: *Appl. Spectrosc.*, **55**, 1297 (2001).
- 7) M. Nakane, A. Kuwako, K. Nishizawa, H. Kimura, C. Konagai, T. Okamura: "Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (USA)", Vol.3935, p. 122 (2000).
- 8) S. Nakamura, Y. Ito, K. Sone, H. Hiraga, K. Kananeko: *Anal. Chem.*, **68**, 2981 (1996).
- 9) H. Zhang, F-Y. Yueh, P. Singh: *Appl. Optics.*, **38**, 1459 (1999).

要 旨

オンライン, リアルタイム計測に適用可能なレーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) を用いた元素分析法に関し, 2つのパルスを微小パルス間隔で照射するダブルパルス照射を行い, 更にレーザーを試料の左右方向から同時に照射するクロスビーム照射を組み合わせ, 高感度化を図った. レーザー照射エネルギー, ゲート遅れ, パルス間隔などをパラメーターとした試験を実施し, それらの最適化を行った. その結果, レーザー照射エネルギー $P_1/P_2 = 240/200$ mJ, ゲート遅れ $\tau_d = 8$ μ s, パルス間隔 $\tau_{12} = 4$ μ s の条件において, 水中 Na 濃度 1~100 ppb の範囲で良好な直線性を確認した. また, 検量線の傾き及び背景信号のばらつきから求めた検出下限は 0.14 ppb と見積もられた.