

自動化された可変波長色素レーザーの開発とその原子蛍光分析への応用に関する研究

興, 雄司
九州大学工学研究科電気工学専攻

<https://doi.org/10.11501/3088156>

出版情報 : 九州大学, 1991, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

第5章

パルス色素レーザーを用いたフレイムレス 原子蛍光分析

本研究の最終的な目的は、純水中に微量存在する各種元素を、LIF法を用いて高感度に定量する分析システムを開発し、その自動化を進めることによって産業レベルで使われうる操作性・信頼性を持ったシステムにまで高めようとするものである。

第4章では抵抗加熱フィラメント法と大気圧 He-MIP とを組み合わせたアトマイザーと CW 色素レーザーを用いた LIF 実験を行ない、純水中の Na 原子検知に関してはこれまでに高く高い検知感度が得られることを示した。しかし、現状では Ar⁺レーザーなどを励起源とする CW 色素レーザーでは波長のアクセスが極めて悪く、多数の元素の分光分析を行なうにはパルス色素レーザーを励起源に用いる必要がある。一方第2章、第3章では、コンピューター制御を十分に活用して、広い波長を速いアクセスで同調できる自動化されたパルス色素レーザーを開発した。本章では、このレーザーを励起源とした原子蛍光分析装置による各種元素の高感度検知を試みた。

しかしながら、パルスレーザーを用いた場合には次のような問題点が生じる。

- 1) CW 励起よりレーザーのデューティー比が著しく小さいために、取り出しうる LIF 光子数が減少し、大幅に検知感度が下がるおそれがある。
- 2) 採用しているアトマイザーもまたパルス動作を行なうため、レーザーとの同期を取る必要がある。
- 3) 試料注入から測定までのシーケンスが複雑で、実用化するには測定の自動化と測定時間の短縮を図る必要がある。

本章ではまず、パルス化にともなう上述の問題点を検討して、SN 比を向上させるための種々の対策をこうじると同時に、アトマイザー及び同期システムの全面的な見直しと改良によって自動化と測定時間の短縮を行なった。その後、本システムを用いて Na, Ca, Li, Mg, Cu, Fe, Ni, B, Si の 9 種の元素の定量を行ない、多くの元素で従来の高感度分析法と同等か、それ以上の感度を得ることができた。特にこれまであまり測定例がなかった非金属元素の B と Si で $1\text{ng}/\text{cm}^3$ を超える高い検知下限が得られたのは、He-MIP における原子化効率の良さを示している。

5.1 パルスレーザー励起の LIF 計測の問題点と対策

5.1.1 LIF 光子数の推定

本章で使用した色素レーザーは第 2 章で開発したものであり、出力は 0.5~10kW、パルス幅約 4ns、繰り返し周波数 30Hz である。このような短パルスレーザーでは、尖頭出力は CW 色素レーザーよりはるかに大きいために完全な飽和励起が可能である。そのかわり、レーザー発振のデューティー比が極めて低いため、得られる LIF 光子数は CW 励起よりずっと小さくなる。ここではその光子数の見積りを行なってみよう。

本節でも NaD_2 線をモデルにして二準位系で考える。レーザーのパルス幅が原子の自然放

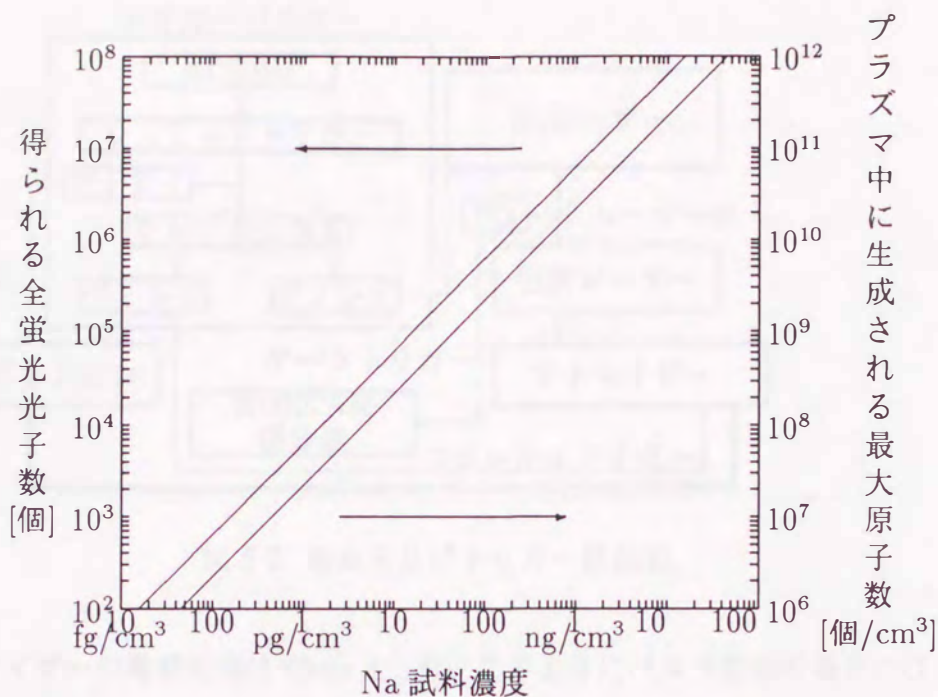


図 5-1: パルスレーザー励起によって得られる LIF 光子数と Na 濃度の関係

出寿命 $\tau(=16\text{ns})$ より十分短い場合, 完全な飽和励起を行なうと, パルス 1 発あたり $g_2 n / (g_1 + g_2)$ の原子が励起されるので, 繰り返し周波数 P の場合毎秒得られる LIF 光子数は,

$$\Phi_P = \frac{g_2}{g_1 + g_2} n P V \eta \frac{\Omega}{4\pi} \quad (5-1)$$

となる. CW 励起では単色光とすると式 (4-9) で毎秒当たりの LIF 光子数が与えられるから, 両者の比を取ると,

$$\frac{\Phi_P}{\Phi_{CW}} = \frac{P}{A_{21}} \frac{2\sqrt{1+S}}{\pi S} \quad (5-2)$$

となる. ここで S は CW の場合の飽和パラメーターである.

前述の通り CW 励起でも mW オーダーの励起で $S = 1$ を得ることができるので, その場合には $P = 30$ とすると, $\Phi_P / \Phi_{CW} = 4 \times 10^{-7}$ に減少することになる.

図 5-1 は前章で求めたアトマイザーの原子化効率を使って, 注入した水の Na 濃度とその時 PMT の光電面で得られる LIF 光子の総量の関係を式 (5-2) から計算したものである. そ

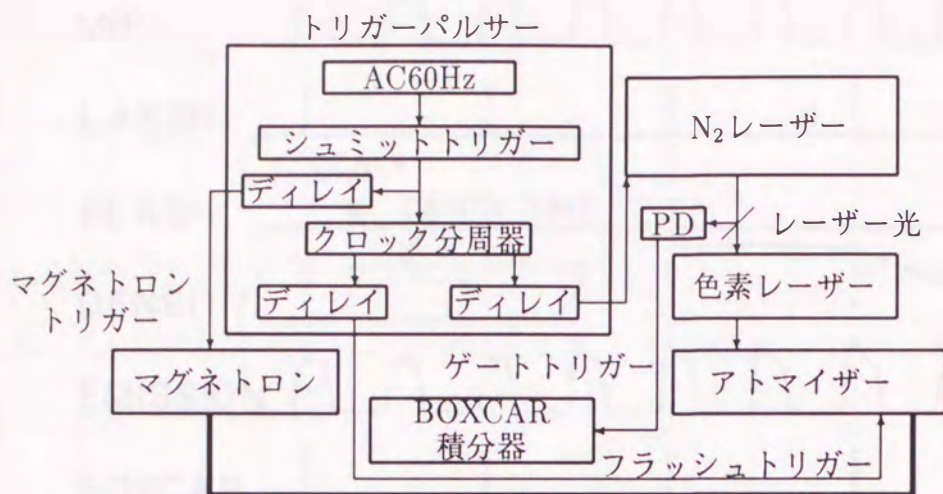


図 5-2: 測定系及びトリガー系統図

の際のアトマイザーの持続時間は 40ms とした. このようにパルス励起の場合には $1\text{pg}/\text{cm}^3$ で光子数は 7000 に減少するので, $1\text{pg}/\text{cm}^3$ 以下は LIF 信号自体を得ることが困難になってくる. また, CW 励起では問題にならなかったショット雑音が支配的になる. 実際この事は, 測定時に二系統の観測系を用いてプラズマ光のゆらぎの相関を取ったところ, 高い周波数域ではほとんど相関が見られなかったことからわかる.

5.1.2 測定系・トリガー系統と SN 比の改善

図 5-2 に測定系とトリガー系統図を示す. 今回, 電源 60Hz に同期し, 適当な遅延を経てレーザー及びマグネトロン, アトマイザーをトリガーできるようなトリガーパルサーを新しく試作した. 図 5-3 は放電から信号取り出しに至る時系列を示したものである. 図 5-3 で MIP は 60Hz のプラズマ放電, DENSITY はプラズマ中原子密度, EMISSION はプラズマによる原子発光, BOXCAR はボックスカーゲート時間をそれぞれ示している.

今回は次節で述べるようにマグネトロン回路を作り直し, 前回のような単純な 60Hz の半波整流でなく, サイリスターを使ってトリガーができるようにした. N_2 レーザーのサイクロトロンも外部トリガーが可能である. MIP の放電に対するレーザーパルス入射のタイミ

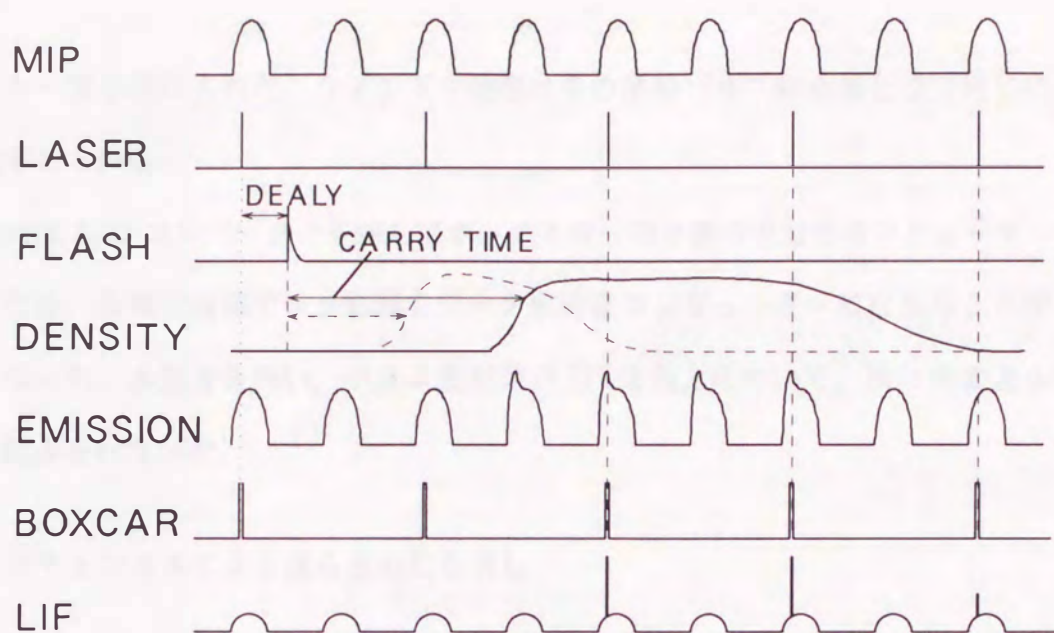


図 5-3: パルスレーザーによる LIF 信号時系列

ングによって得られる LIF 光の強さが変わるので、元素によって最適な値に定める必要がある。その遅延時間にジッターがあると LIF 光が揺らいで SN 比を低下させるので、このトリガーは重要である。マグネトロンアノード電流およびヒーター電流は通常 60Hz の半波整流用に設定されているので、制御用サイリスターもそれに同期してトリガーしなければならない。60Hz 信号をシュミットトリガー回路で矩形波にして、これに適当な遅延時間をセットしてマグネトロンのトリガーとし、分周したのち同様に遅延をかけてレーザーをトリガーしている。また、プラズマ中試料原子密度の時間変化パルスとプラズマの位相を同期させるためにフラッシュもマイクロ波から一定の遅延時間をおいて起こるようになっている。これは図 5-3 の DENSITY の点線のように存在時間が短いときに重要である。

信号処理にはボックスカー積分器 (SRS, SR-250) を用いた。ボックスカー積分器のゲートとレーザー光のタイミングのジッターも LIF 信号のノイズを引き起こすため、ここではレーザー光による光トリガーでボックスカーのゲートをトリガーした。ウィンドウ時間は通常 10ns とし、積算処理はコンピューター側で行なっている。PMT(浜松ホトニクス, R-562) は負荷抵抗を 1k Ω で動作させ、信号は高速バッファアンプ (NSC, LH-0032) を通してボッ

クスカー積分器に入れた。ウィンドウ時間はその信号パルスの全幅とほぼ同じになるように設定している。

今回は A/D コンバーターを通してボックスカー積分器の出力をコンピューターへ取り込んだため、各種の数値データ処理をデータ取得後コンピューターで行なうことができるようになった。本装置を用い、パルス励起時の SN 比向上について、次に示すようないくつかの試みを行なった。

(1) 2チャンネルによる揺らぎの打ち消し

ボックスカー積分器は2チャンネルの信号処理ができる。最初2本の PMT を接続し、プラズマ背景光の揺らぎを打ち消すことを試みた。ところが2本の PMT から得られる背景光の揺らぎには、同一点を観測しても、フィラメントのフラッシュ時に起こるプラズマのゆるやかな揺らぎを除いて、ほとんど相関がないことがわかった。このゆるやかな揺らぎは、1本の PMT の出力に対して2つのチャンネルを使用し、各ウィンドウを LIF が見られる時間とその直前にそれぞれ設定して、その差分を取ることで取り除くことができたので、以後の実験ではこの方式をとっている。図5-4にフラッシュで生じたゆるやかな揺らぎがこの手法で打ち消される様子を示す。これによって、第4章で見られるようなフラッシュ前後に起こるベースラインの変動が今回は避けることができるようになった。

(2) アトマイザーの長パルス化

ボックスカー積分器の積算数を増やして信号を平滑化すると、式(4-13)からわかるようにショット雑音は小さくできる。しかしそれと同時に、LIF 信号も積分されるため、そのパルス幅が短い場合には信号の尖頭値も低下して SN 比は改善されない。従って積算値を増やすことで SN 比を改善するには、信号パルス幅を長くする必要がある。

使用したアトマイザーでは原子が測光部を通過する時間は 0.1sec 程度で、色素レーザー

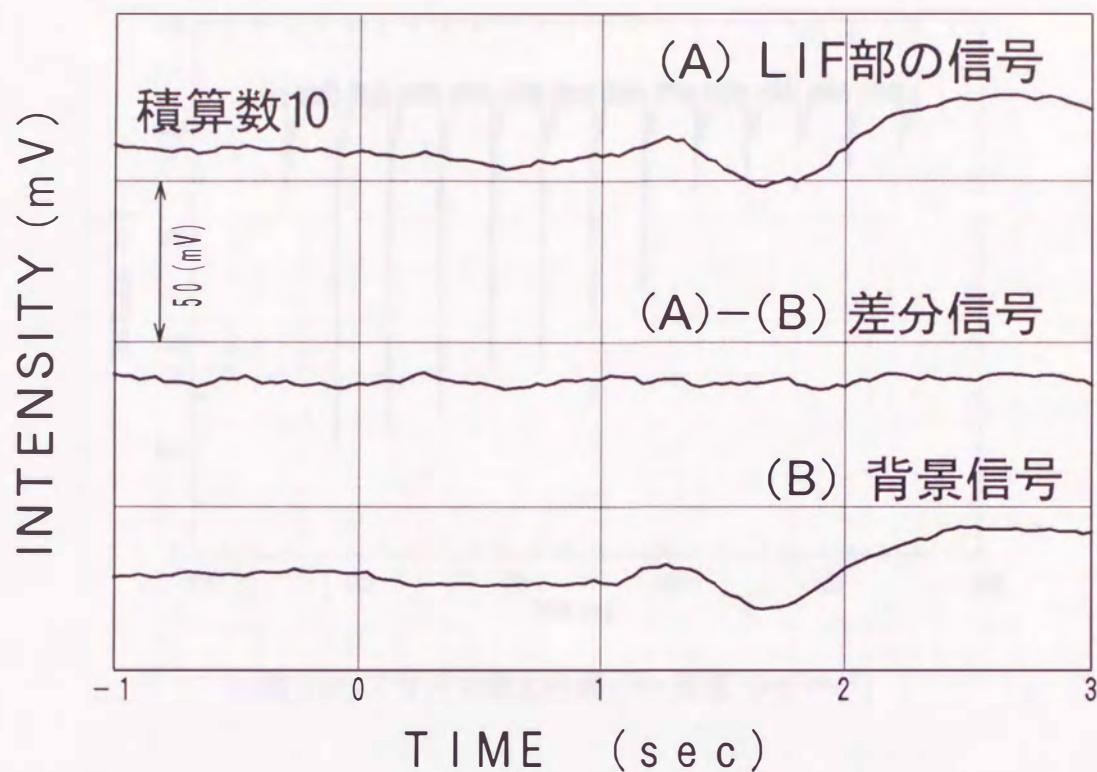


図 5-4: 2 チャンネル測定による揺らぎ除去の例

の繰り返し周波数が 30Hz の場合には 3~4 ショットの間しか LIF が観測できない。図 5-5 に典型的なプラズマの発光波形を示す。この通過時間を 0.5sec 程度まで伸ばすことは、He ガスの流量を減らすことで達成できる。Na 原子のプラズマによる発光をモニターしながら種々の実験を試みた結果、ある He 流量の範囲では、放電管の断面を通過する原子の総量は通過時間 T によらず一定であることがわかった。つまり原子の密度は T に逆比例する。これはフィラメントから放出された試料がキャリアーガスで押し出されてくると考えれば理解できる。その結果通過時間 T を伸ばしても、積分時間の延長によって得られた雑音の減少は LIF 信号の高さの減少でキャンセルされて、SN 比は改善されないことがわかった。

キャリアーガス流量を下げすぎるとプラズマが不安定になりがちなので、以下の実験は $T = 0.1 \sim 0.2\text{sec}$ の比較的短い領域で行なっている。但し、以上の考察からもわかるように、放電管の断面積を小さくすることは原子の密度を上げ、SN 比を向上させるのに有効で

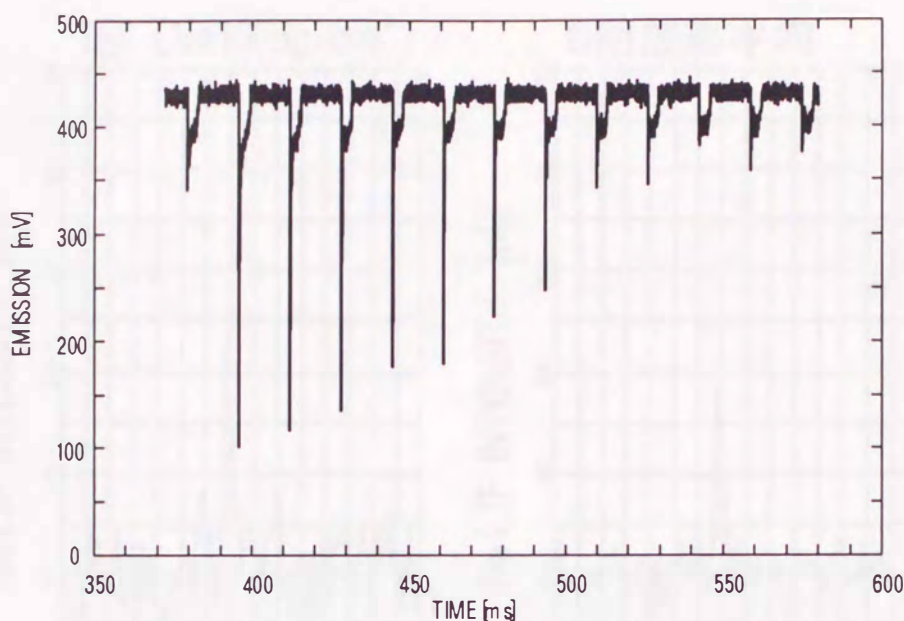


図 5-5: プラズマ発光の例 (Na 濃度 $1\mu\text{g}/\text{cm}^3$)

あるので、今回は内径 3.5mm の石英管を使った。これは MIP のパワー密度をも高め、原子化効率を向上させるのにも有効であろうと思われるが、これより細くすると迷光が増大する。

(3) 信号波形の重ねあわせ

今回のシステムでは信号波形がコンピューターで処理できるようになり、同時にその波形の再現性が向上し、データ取得に要する時間も短縮されたため、同一条件での波形を加算平均することが可能となった。図 5-6 に LIF 波形の加算平均により SN 比が向上した例を示す。式 (4-14) によれば N 回の加算平均を行なうと、その SN 比は \sqrt{N} 倍向上するはずである。以下の実験でも検知下限付近では 5 ~ 10 回の加算平均を取っている。

なお、信号波形のコンピューター処理により、本章の実験では検知下限のより厳格な評価を行なった。すなわち、本章での SN 比はベースラインの揺らぎの rms 値を計算し、それをレーザー信号強度と比較して $S/N = 2$ となる値を検知下限とした。

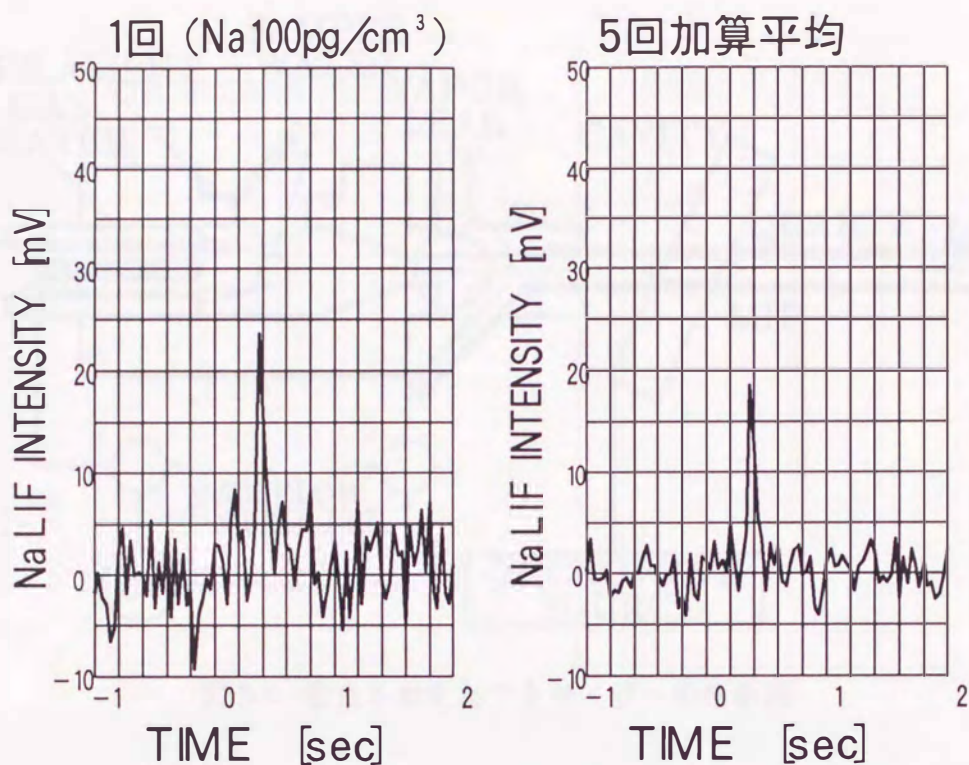


図 5-6: 加算平均により SN 比が向上した例

5.1.3 アトマイザーの改良と試料注入の自動化

今回の実験に当たりアトマイザーに施した主な改良点は以下の通りである。

- 1) He ガス流の制御により，試料注入時もプラズマを点灯しておくことを可能にした。
- 2) フィラメント上に滴下された試料の乾燥時間を短縮することによって，1 回の測定時間を短縮した。
- 3) フィラメント上に滴下された液滴が安定に保持される形状を検討した。
- 4) マグネトロン点灯パルス幅を短縮して尖頭入力パワーを増大させることで解離効率を改善した。

図 5-7 に今回の実験で使用したアトマイザーの断面図を示す。Beenakker プラズマキャビティーは CW の時と同じものである。前節で述べたように，放電管に長さ 250mm，内径 3.5mm の細い石英管を使用している。Na の場合や測定波長が 240nm 以下になるときは

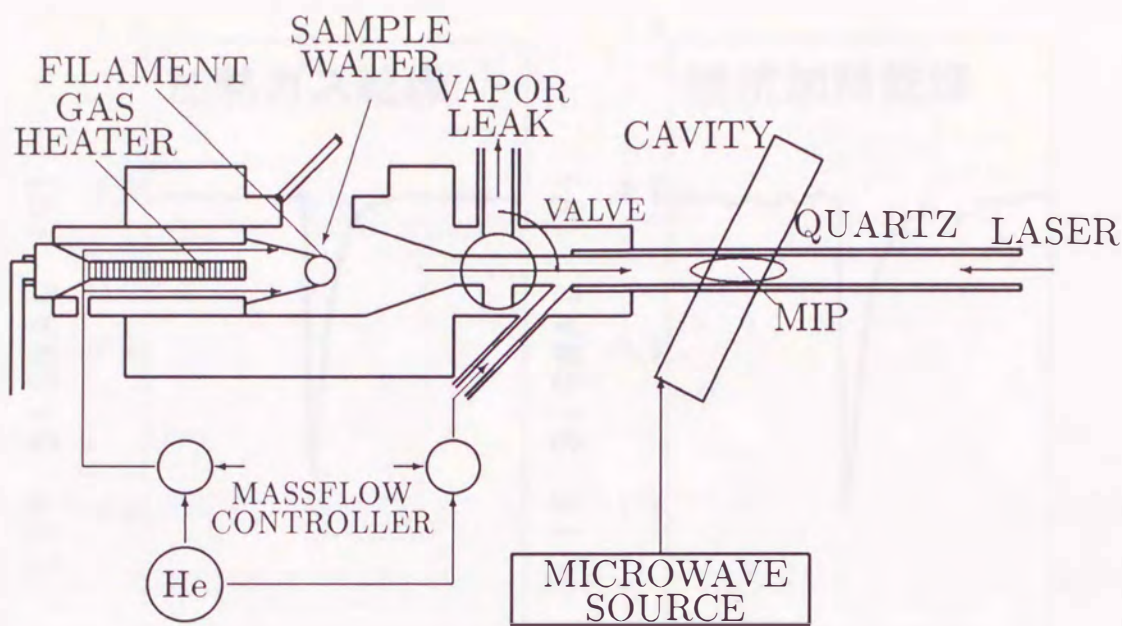


図 5-7: 改良を加えたアトマイザーの断面図

特に高純度の合成石英管 (信越石英 SUPRASIL-F300, Na 含有量 $<0.01\text{ppm}$) を使用した。フィラメントがある気化室の材質は、試料分子の内部付着などを抑え、耐熱性を高めるため、テフロンを使用した。またキャリアガスの導入もフィラメントの後方から行ない、試料の流れをスムーズにした。

導入口にはガスヒーターを設け、He ガスを加熱して試料に吹き付けることで乾燥時間の短縮を図っている。実験によれば He ガス温度が $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ のとき乾燥時間は 25 秒程度、フィラメント電流 1.7A を組み合わせれば 20 秒程度に縮めることができた。フィラメント電流を増大しても乾燥時間を短縮できるが、フィラメントの表面温度がかなり高くなるため融点の低い試料分子は蒸発してしまうことがある。加熱した He ガスで乾燥を行なえばこのような問題は起こらない。図 5-8 に両者による乾燥を行なった場合の Na 発光信号を示す。(a) に示した従来の抵抗加熱にくらべ、(b) に示した今回の He ガスによる乾燥でもほとんど同じ結果が得られている。

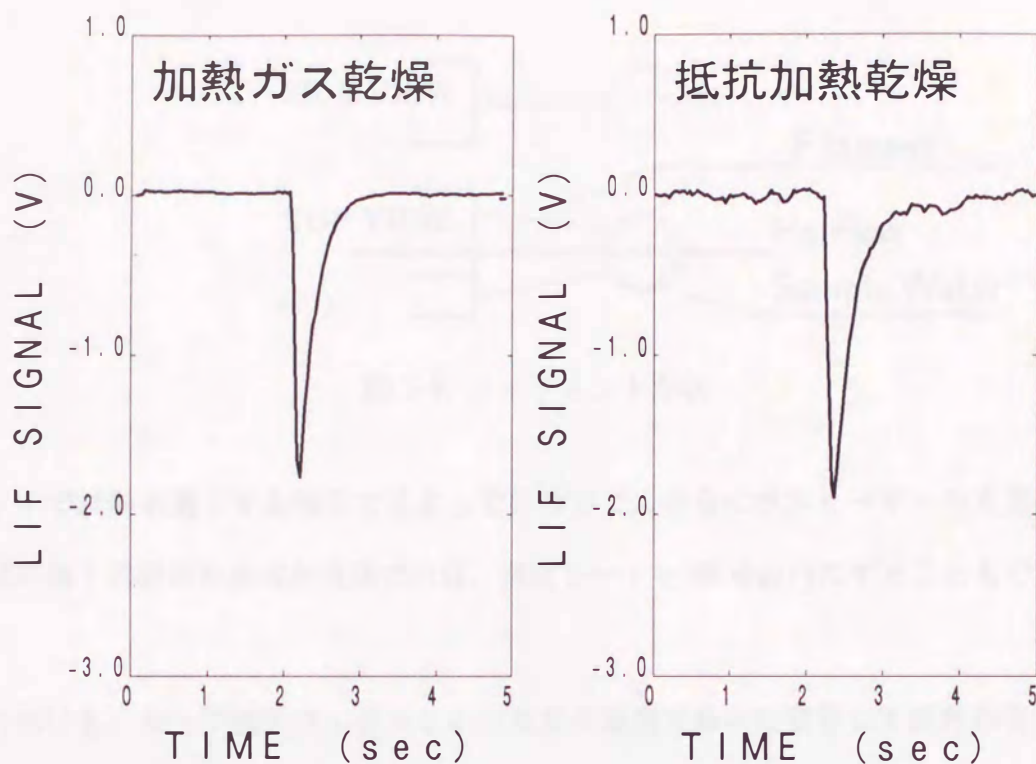


図 5-8: 抵抗加熱・加熱 He による試料乾燥による LIF 信号の比較 (Na:10ng/cm³)

気化器と放電管の接合部にはテフロン製のバルブが設けてあり、これを切り換えることで試料乾燥時の湿った He ガスを外部にリークすることができる。乾燥時にもバルブの放電管側にある He ガスの副導入部からガスを流すことで MIP を点灯し続けることができる。2つの導入部にはそれぞれマスフローコントローラー (STEC, SEC-4000MARK3) を接続し、バルブ切り換えに応じて自動的に流量を調整することで、測定シーケンスにおいてプラズマを連続点灯させることが可能になった。同時にマスフローコントローラーは長時間流量を一定に保てるため、実験中の時間的な信号再現性が著しく向上した。これは前節で述べた信号波形の加算平均を行なうためには重要である。MIP の連続点灯によってプラズマ状態を長時間一定に保つことができ、同時に乾燥時の蒸気による放電管汚染も起きないため、長期の測定において安定した信号を得ることができるようになった。これらの改良で測定に要する時間は 5~6 分から 1.5~2 分に短縮された。これは主に乾燥時間とマイクロ

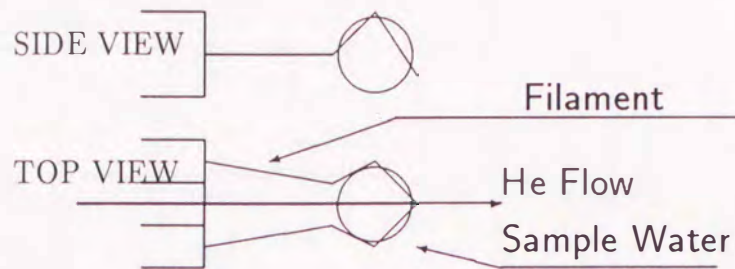


図 5-9: フィラメント形状

ピペットで試料を滴下する時間で決まっているので、さらにガスヒーターの大型化や後述する試料滴下処理の自動化が実現すれば、測定レートを 30 秒以内にすることもできるであろう。

その他にも、ループ型のフィラメントが長期の使用で徐々に変形して試料の導入率が変化するため、フィラメントの形状を図 5-9 のような形に変更してフィラメントの特性の安定性を図った。また、波長域によってはフラッシュでフィラメント元素も MIP に導入されて LIF 信号ノイズとなることがあったため、材質にはモリブデン (Mo) とタングステン (W) を状況に応じて用いた⁶⁹⁾。

以上の結果、ルーレット式などの試料滴下装置を導入することで、システムの自動化が可能と思われる。そこで図 5-10 のような装置を試作し、自動滴下の実験を行なったところ、現行のフィラメントではフィラメント上方 5mm 以上離れたところから滴下すると安定に保持できないことがわかった。メッシュ状のフィラメントを使用するとこの距離は 15mm 程度にすることができた。針の先端がフィラメントに近すぎると、フラッシュなどによって汚染が起こり、気化室内の加熱 He ガスのため針先端付近にある試料水も蒸発する。したがって、完全に自動化された試料導入装置を作るには、針先を上下する機構を付けるか、さらに保持性能の良いフィラメントを開発する必要がある。試料注入の完全自動化は今後の課題とし、以下の実験では滴下のみ手動で行なった。

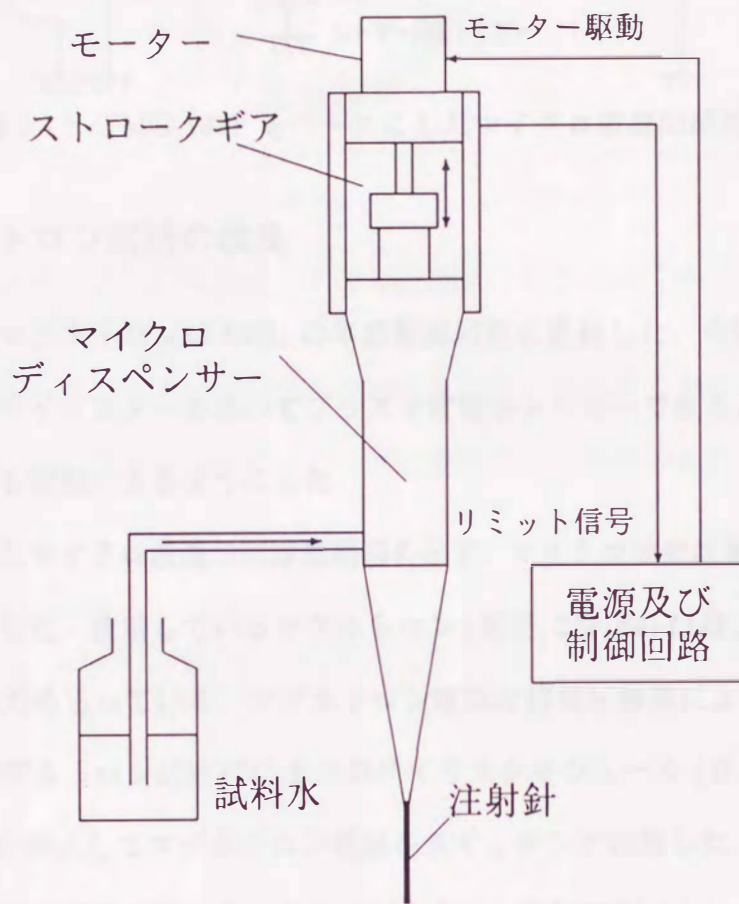


図 5-10: 自動滴下装置の試作器

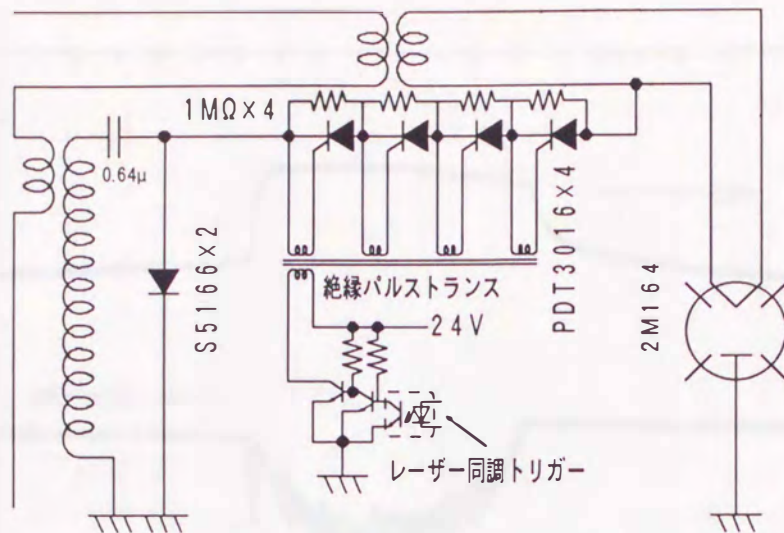


図 5-11: TMG-132F をベースにしたマイクロ波源回路図

5.1.4 マグネトロン回路の改良

前章の実験ではマグネトロンは 60Hz の半波整流回路に直結した。今回は新しいマイクロ波源を試作し、サイリスターを用いてプラズマ放電をトリガーできるようにするとともに、放電パルス幅を制御できるようにした。

図 5-11 に作製したマイクロ波源の回路概略図を示す。マイクロ波源は東芝 TMG-132F をベースにして作製した。使用しているマグネトロン(東芝, 2M164) は最大 1.5kW (従来の物は 400W) の出力をもっている。マグネトロン電源は倍電圧整流による 60Hz 半波整流回路であるが、マグネトロンに直列に 4 つのサイリスタモジュール(日本インター, PDT-3016, 1.6kV/30A) を挿入してマグネトロン電流をスイッチング制御した。

図 5-12 にスイッチングを行なったときのマグネトロン印加電圧(上) とマイクロ波放電光(下) を示す。マグネトロンには放電しきい値があるため、波形の尖頭部が平坦になっている部分でのみマグネトロンが発振している。このようにスイッチングの位相を制御することでプラズマ点灯時間を 1.5~5ms 程度の範囲で制御することができた。

前節の実験では、プラズマに注入できるマイクロ波電力の最大値はキャビティと接続している同軸ケーブルの熱容量で制限されていた。今回はプラズマの点灯時間を短縮する

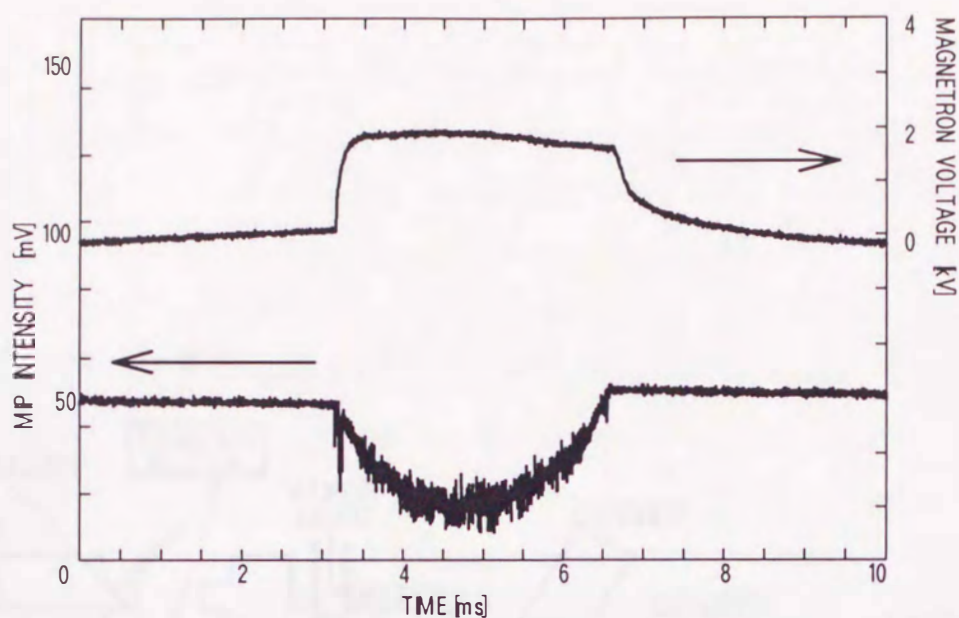


図 5-12: SCR スwitchングによるマイクロ波放電波形及びマグネトロン印加電圧

ことで、キャビティに注入できる尖頭入力を2倍近くに高めることができた。またこの装置でプラズマ点灯開始時間とレーザートリガーを精度良く同期させることができるようになった。そのジッターは $10\mu\text{s}$ 程度である。

5.1.5 実験手順

実験手順は第4章とほとんど同じであるため、ここでは相違点を中心に述べる。図5-13に測定に用いた装置の概略図を示す。励起源には第2章で解説したレーザーシステムを用い、60Hz プラズマに同期して20~30Hzの繰り返しで動作させた。レーザーは600nm付近で 0.6cm^{-1} 程度のバンド幅に設定し、出力についてはレーザー迷光とプラズマ背景光の強度から適当なNDフィルターを適宜入力して調整した。He-MIPはマイクロ波入力を80W、放電時間を3.5ms程度に設定した。この設定値は普遍的な値ではなく、元素や測定状況によって最適入力は60~100Wの範囲で異なってくるため、それぞれの場合で調整を行なった。

Na以外の元素ではMIPを通過後再結合が早く起こるものが多く、LIFはほとんどMIP

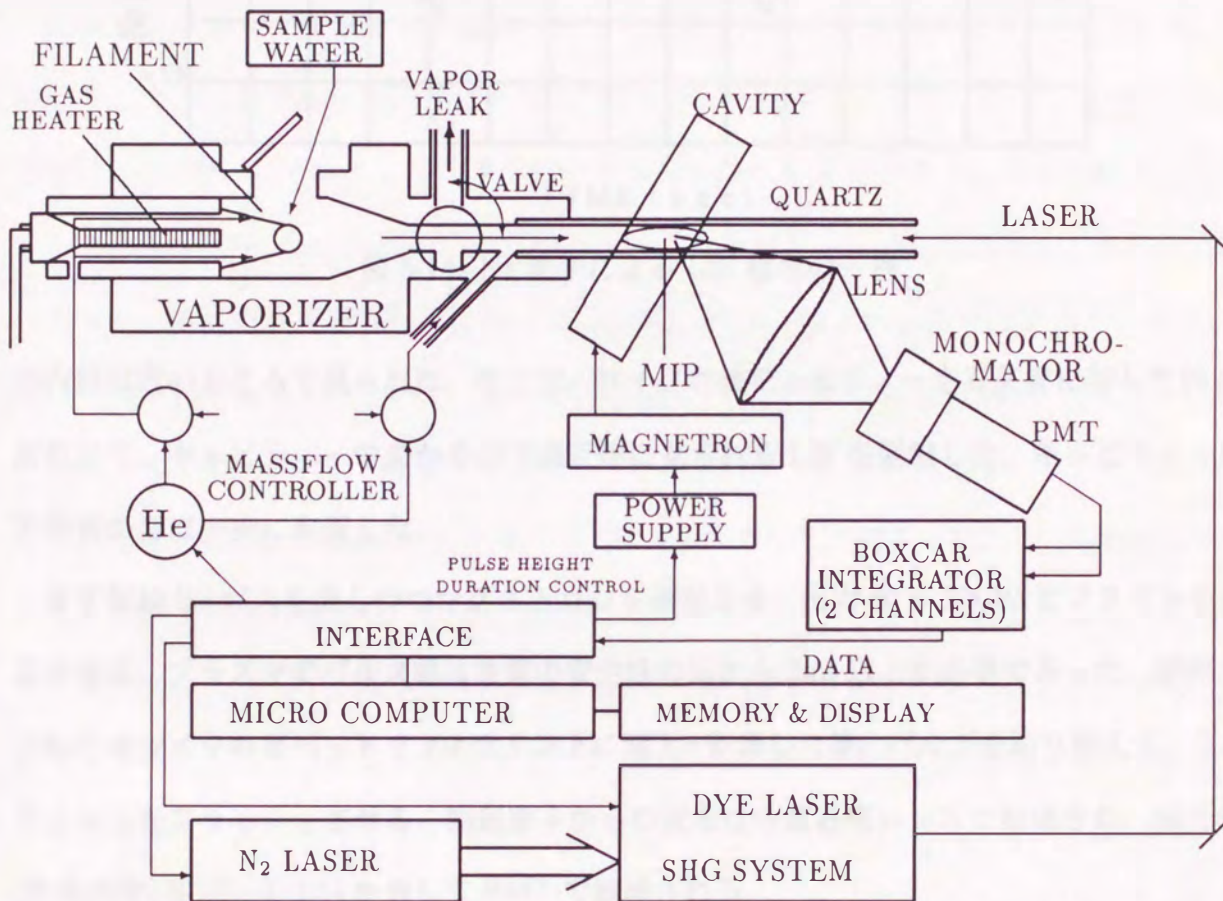


図 5-13: パルス色素レーザーを用いた原子分光分析装置のブロック図

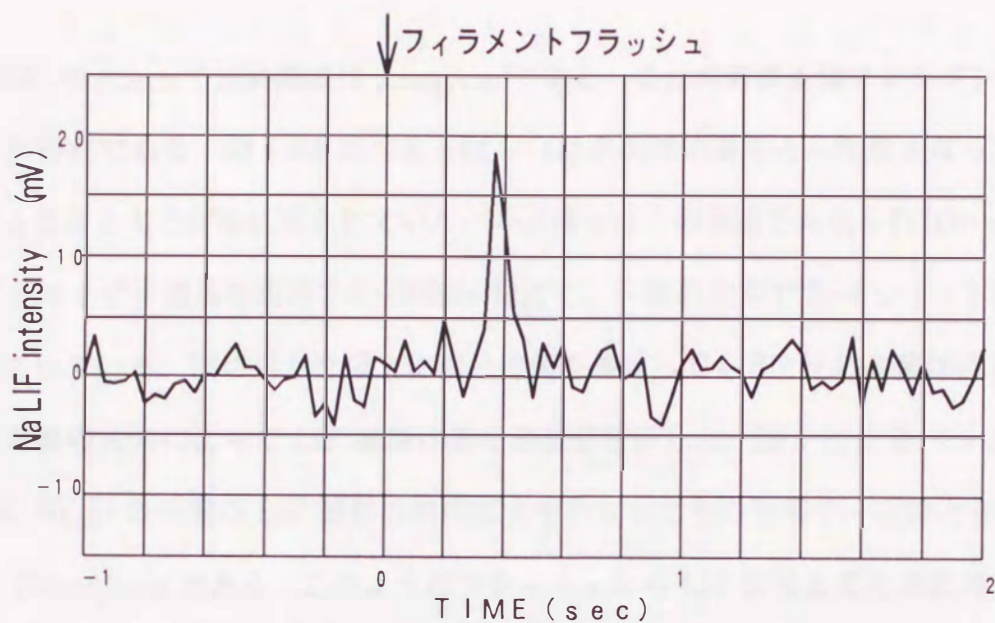


図 5-14: Na 原子による LIF 信号の一例

の内部に近いところで見られた。そこで、マイクロ波キャビティを石英管に対して約 30 度傾けて、キャビティ中央かその下流近傍に見られる LIF を観測した。キャビティは石英管のほぼ中央に配置した。

まず補助 He ガスを流しつつマグネトロンを発振させ、出力 80 ~ 100W でプラズマを安定させる。プラズマのパルス幅は放電の安定性の面から 3ms 以上が必要であった。試料水 (10 μ l) をマイクロピペットでフィラメントに滴下・乾燥した後、バルブを切り換えて、フィラメントをフラッシュさせる。励起原子からの蛍光は合成石英レンズで集光され、分光器 (相馬光学, S-10, f/3.5) を通して PMT で観測される。

5.2 実験結果

5.2.1 LIF 信号の取得

図 5-14 に Na 原子による信号の一例を示す。このときの He ガス流量は 450ml, MIP 入

力は 80W, 幅 3.5ms で試料濃度は $0.1\text{ng}/\text{cm}^3$ である. また時間原点はフィラメントをフラッシュした時刻である. 図 4-8 と比べると図 5-14 はその包絡線をとった形となっている. フラッシュとほとんど同時に見られていたパルス信号はこの実験では見られなかった. Na 原子のアトマイザー通過時間は 100~200ms 程度で, 一回の測定で 3~4 ショットのレーザーが積算されている. 図に示した以上に積分時間を伸ばしても SN 比の改善は得られない.

測定対象の元素によって LIF 波形は異なる波形を示した. 図 5-15 に B, Ca, Cu, Fe, Li, Mg, Na, Ni, Si の元素の LIF 波形の時間拡大を行なったものを示す. このときの He 流量は全て $450\text{ml}/\text{min}$ である. このようにフラッシュから LIF 信号までの遅延時間は元素によって異なり, Fe, Na, Ca, B, Cu, Mg が 350~400ms 程度, Li, Ni は 450ms, Si は 600ms であった. またパルスの幅も Na, Fe, Ca, Li, Mg, Ni, Cu は 100ms 程度であるが, B, Si は長いパルス幅をもっているため, 積分時間を長くすると雑音の低減が期待できる.

本実験では全て二準位系を用いて測定した. 通常二準位系 LIF 測定はレーザー迷光の除去が困難なため, 強い飽和励起を行なうと SN 比の点で不利になる. しかし, 飽和励起を行なうと LIF 光の絶対値が強くなると同時に, レーザーのショット毎の強度のばらつきの信号への影響が小さくなる利点もある. 4.1.3 節でも触れたが, 実験では主なノイズ成分として迷光以外にプラズマによる背景光があり, 両者の強度のどちらが支配的であるかによって主な背景ノイズが決まってくる. したがって, レーザー迷光によるノイズ $(\Delta I)_S$ がプラズマ背景光に起因するノイズ $(\Delta I)_B$ より小さい場合には強い励起を行なったほうが SN 比は高くなることもある. そこでほとんどの元素では $(\Delta I)_S < (\Delta I)_B$ となる範囲にレーザー強度を制限しながら飽和励起で測定を行なった. Fe, Cu 等の元素ではレーザー迷光がノイズにならない三準位系での測定が可能であるが, この場合でもプラズマ背景光によるノイズが依然として存在するため, 検知感度の上では二準位系による信号に比べ劣っていた.

以降測定した元素を幾つかのグループに分けて個別に測定結果について記述する.

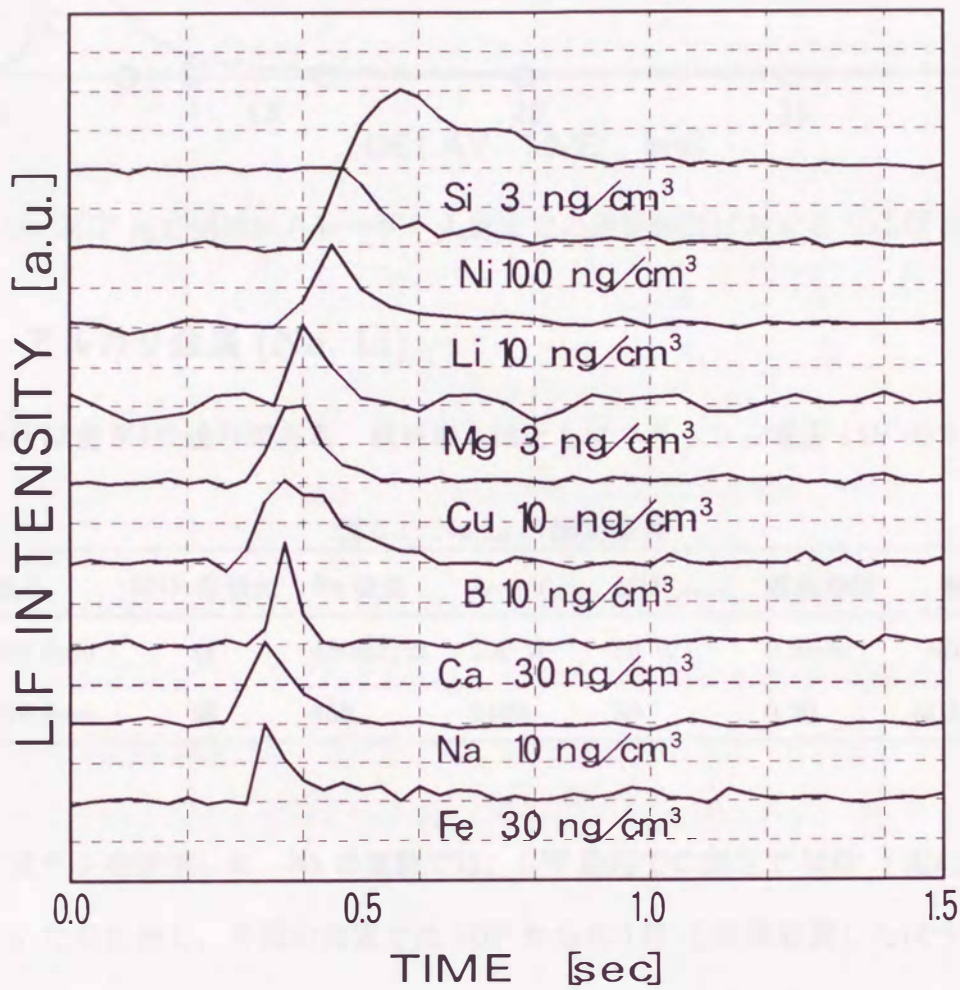


図 5-15: 各元素の LIF 信号例の時間拡大波形

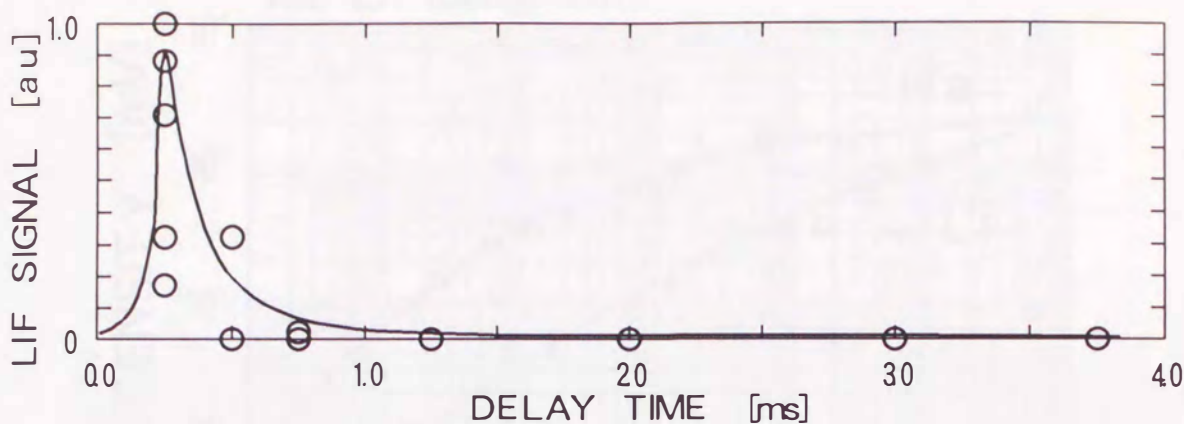


図 5-16: MIP 点灯開始からレーザー入射までの遅延時間に対する NaLIF 強度変化

5.2.2 アルカリ金属 (Na, Li)

観測条件は表 5-1の通りである。試料導入はともにフラッシュ電圧 15V でフィラメント

表 5-1: Na, Li の測定条件

元素	波長	MIP 背景光	He 流量	レーザー	MIP 入力	遅延時間	観測位置
Na	589.0nm	弱	450ml/m.	200 W	80 W	0.25ms	MIP 下流端
Li	670.8nm	弱	450	2400	80	0.20	MIP 中下流部

はタングステンを使用した。Na の実験では、CW 励起での測定で MIP 下流に出る蛍光を測定していたのに対し、今回の測定では MIP からの LIF を直接観測したほうが良い結果が得られた。Na 含有量が低い合成石英管を使用したため、CW 測定におけるノイズ源の一つであった残留蛍光はほとんど見られなかったが、MIP を直接観測したため MIP 背景光は相対的に増大している。

MIP の点灯開始時刻に対するレーザー入射の最適なタイミングを調べたのが図 5-16である。時間原点はプラズマ放電を開始した時刻を示す。このようにプラズマ放電後約 0.25ms にレーザーを入射すれば最も強い蛍光が得られ、そのタイミングはかなりクリティカルである。またこれは図 5-5にも見られるように、Na 原子による発光もプラズマ放電の初期の

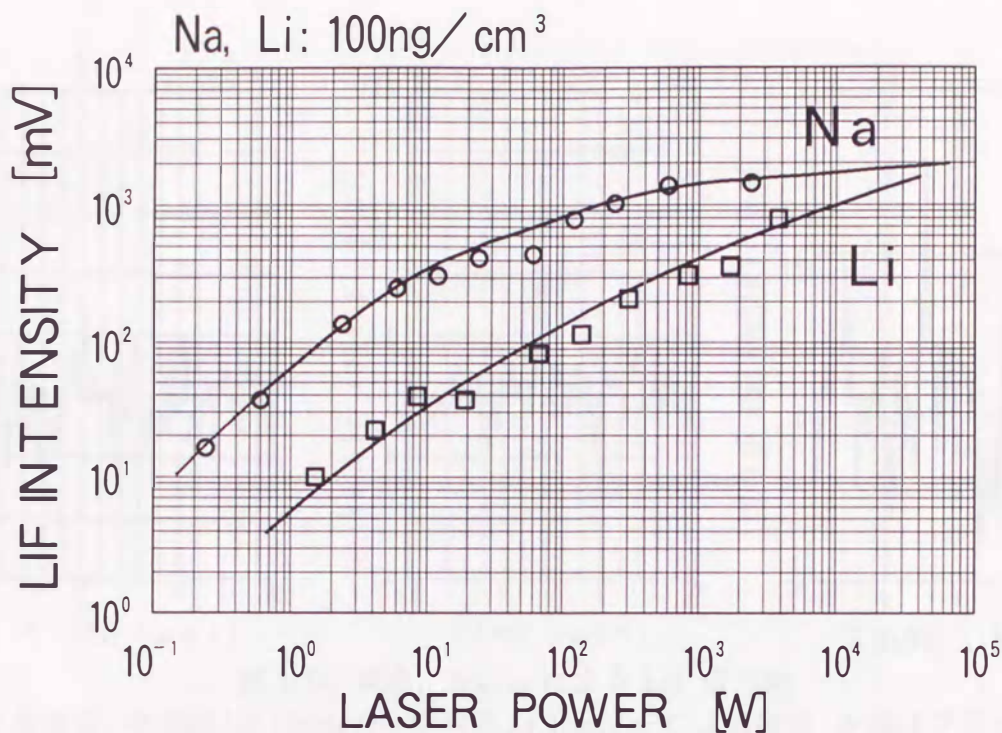


図 5-17: Na, Li 原子による飽和曲線 (濃度 100ng/cm³, 310W)

短い時間にのみ生じている。したがって、放電の後期にはイオン化などによって Na 原子の数そのものが減少していると考えられる。このような遅延時間の最適値は元素の種類だけでなくマイクロ波出力やプラズマ波形などに影響を受けるようであるが、プラズマ放電が安定していれば測定中はほとんど変動しないため、常に最適条件を満たすようにして実験できた。

Li, Na 原子の飽和曲線を図 5-17に示す。Na は 10W 付近から、Li は 20W から飽和曲線が曲がり始め、飽和が起こっていることがわかる。このときの測定における飽和パラメータを図 5-17から見積もると Li, Na それぞれについて $S = 40, 20$ となり、かなりの飽和励起であることがわかる。実際の測定はこれよりかなり大きい 200W 近くで行なっているが、これは先に示したように本測定では迷光以外のノイズ成分が存在するため、レーザーパワーをこの程度に設定したほうが良好な SN 比で測定を行なうことができた。この傾向は他の元素でも同様であり、ほとんどの実験は強い飽和励起の元で行われている。Li は Na

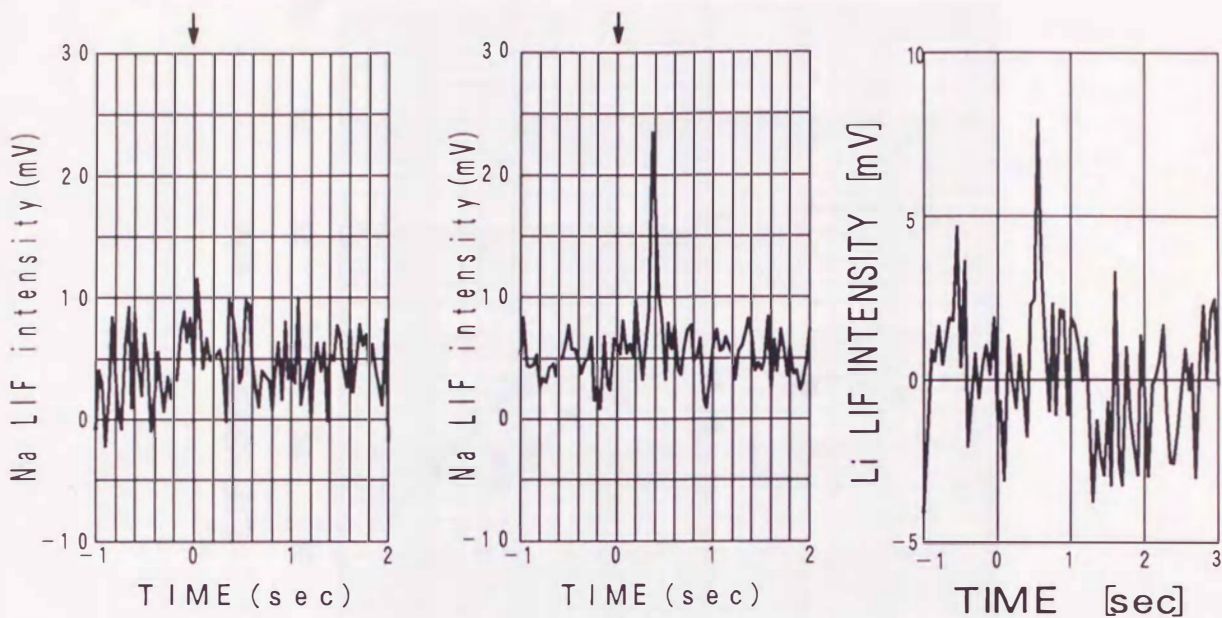


図 5-18: 純水, Na, Li による LIF 信号例

(左は純水による信号, 中央は Na $100\text{pg}/\text{cm}^3$, 右は Li $1\text{ng}/\text{cm}^3$ による信号, 矢印はフラッシュ時を示す)

よりも低いところで飽和が起こっているようで, この測定ではレーザーパワーと LIF 強度がリニアになるような点を見出せなかった。

つぎに低濃度の試料による LIF 信号を図 5-18 に示す。Na 試料の濃度は $100\text{pg}/\text{cm}^3$, Li 試料の濃度は $1\text{ng}/\text{cm}^3$ である。CW 測定と違い, パルスレーザーによる測定では純水による Na 原子の LIF を確認することはできなかった。バックグラウンドの標準偏差をノイズ成分として, それぞれの信号 SN 比より検知下限を計算すると, Na は $18\text{pg}/\text{cm}^3$, Li は $200\text{pg}/\text{cm}^3$ となった。

図 5-19 に検量線を示す。Na 原子の検量線は濃度 $10^{-1} \sim 10^2\text{ng}/\text{cm}^3$ の約 3 桁にわたり直線であるが, Li ではダイナミックレンジは 2 桁足らずで, 高濃度域では検量線が著しく曲がっている。Na 検量線が曲がり始める濃度である $100\text{ng}/\text{cm}^3$ は CW レーザーによる測定の場合と同じ濃度であった。

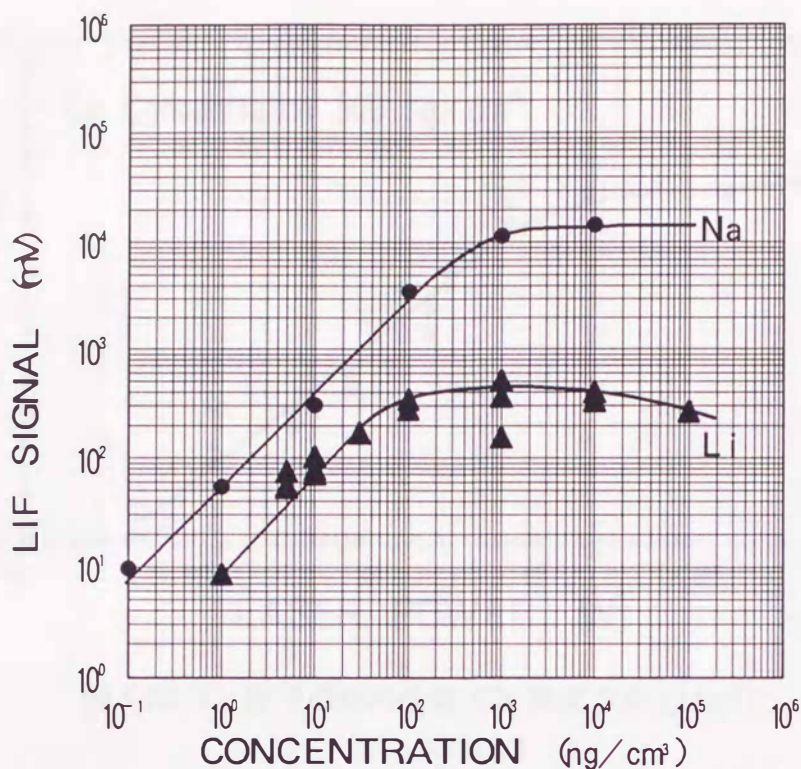


図 5-19: Na, Li 原子による検量線

5.2.3 アルカリ土類金属元素 (Mg, Ca)

これらのアルカリ土類元素はフレームなどでも比較的高い検知感度を示す元素である。観測条件をまとめると表 5-2 のようになる。

表 5-2: Ca, Mg の測定条件

元素	波長	MIP 背景光	He 流量	レーザー	MIP 入力	遅延時間	観測位置
Mg	285.2nm	弱	600ml/m.	340 W	80 W	0.15ms	MIP 下流端
Ca	422.7	強	450	4000	80	0.20	MIP 中下流部

Ca の場合 MIP による原子発光は Na と同程度の濃度まで観測されるにもかかわらず感度が悪かった。試料として CaCl₂ の代わりに再結合の起きにくい Ca(CH₃COO)₂ による LIF 測定を行なったところ、二倍程度の信号改善が得られた。プラズマ強度を変えて LIF を測定したところ、160W 以上では LIF 信号がまったく観測されず、100W 程度でもプラズマ

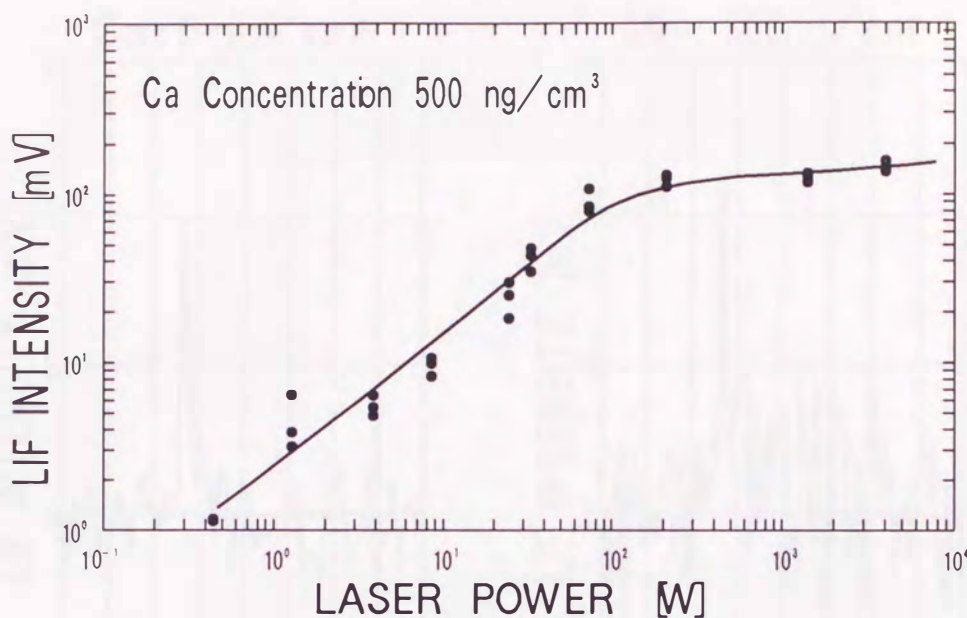


図 5-20: Ca 原子の飽和曲線 (Ca 濃度 500ng/cm³)

点灯直後 (0.1ms 以内) でしか LIF は見られなかったため、実験はマイクロ波入力 80W で行なった。MIP のエネルギーが大きいと、励起やイオン化が進み、基底準位の原子数が減少しているものと思われる。また、使用した Ca の共鳴波長 (422.7nm) では MIP による背景光が比較的高い強度を持つため、励起は 4kW という強い飽和励起で行なっている。

Mg の測定には Rhodamine590 の SHG を使用した。Mg の測定では He 流量の最適値が 600ml/min と若干高いが、Mg 自体の導入速度は遅く、Li, Na, Ca に比べフラッシュからの遅延時間も長く、パルス幅もわずかに広がった。

図 5-20に Ca による飽和曲線を示す。レーザー光強度の調整には各波長域で構成された ND フィルターを挿入することで行なったが、Mg の共鳴波長では適当な ND フィルターが無かったため測定は行なっていない。Ca は 100W を越える付近から飽和が起こっていることがわかる。このときの測定における飽和パラメータを図 5-20から見積もると $S = 200$ となり、Na や Li と比べて強い飽和励起を行なったことがわかる。

図 5-21に低濃度域での Mg, Ca の蛍光信号を示す。それぞれの LIF 信号の SN 比から検知下限は Mg で 0.2ng/cm³, Ca で 1.3ng/cm³となった。図 5-22にこれらの原子の検量線を

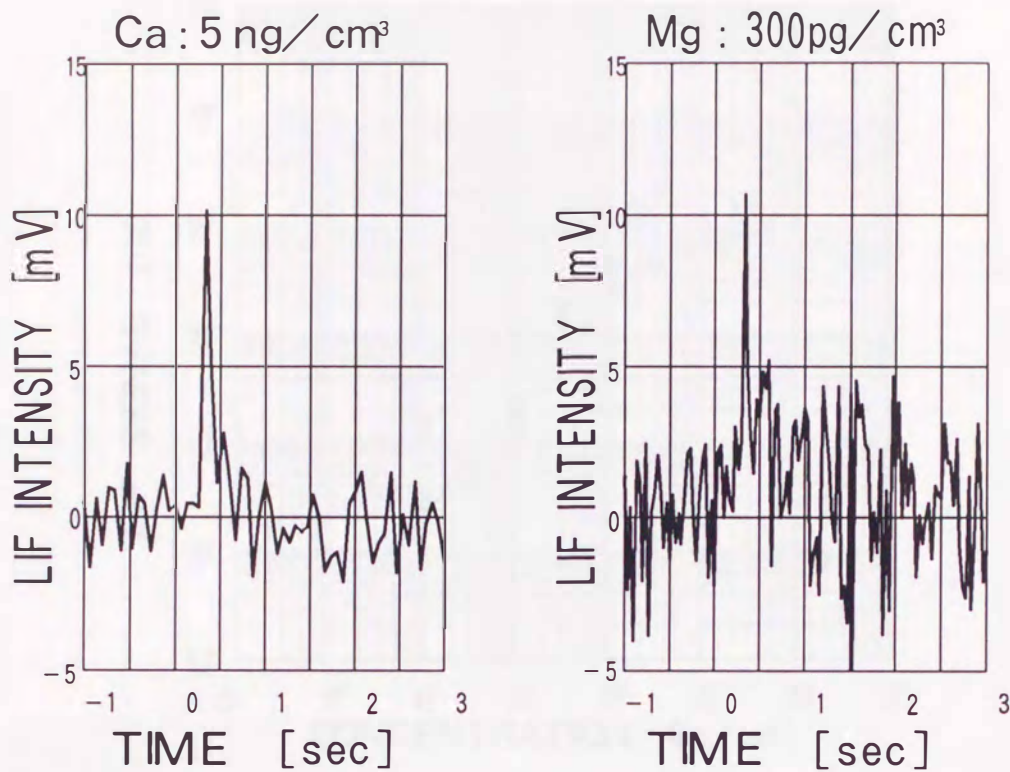


図 5-21: Mg, Ca による低濃度での LIF 信号例

示す. Ca 原子は $5 \sim 1000 \text{ ng/cm}^3$ の範囲で比例して 3 桁近いダイナミックレンジを示しており, この範囲で検量線の曲がりは見られない. Mg では 100 ng/cm^3 以下の領域では直線であるが, それ以上では曲がりが生じている.

5.2.4 遷移金属元素 (Fe, Cu, Ni)

Ni, Fe, Cu の遷移金属元素で用いた原子共鳴波長は全て紫外域である. 観測条件を表 5-3 に示す. 遅延時間は Fe, Cu ではプラズマ点灯後約 0.25 ms が最適であったが, Ni では

表 5-3: Ni, Fe, Cu の測定条件

元素	波長	MIP 背景光	He 流量	レーザー	MIP 入力	遅延時間	観測位置
Ni	232.0nm	弱	600ml/m.	860 W	100 W	0.05ms	MIP 下流端
Fe	248.3	弱	600	860	80	0.23	MIP 中下流部
Cu	324.8	強	450	1400	80	0.25	MIP 中下流部

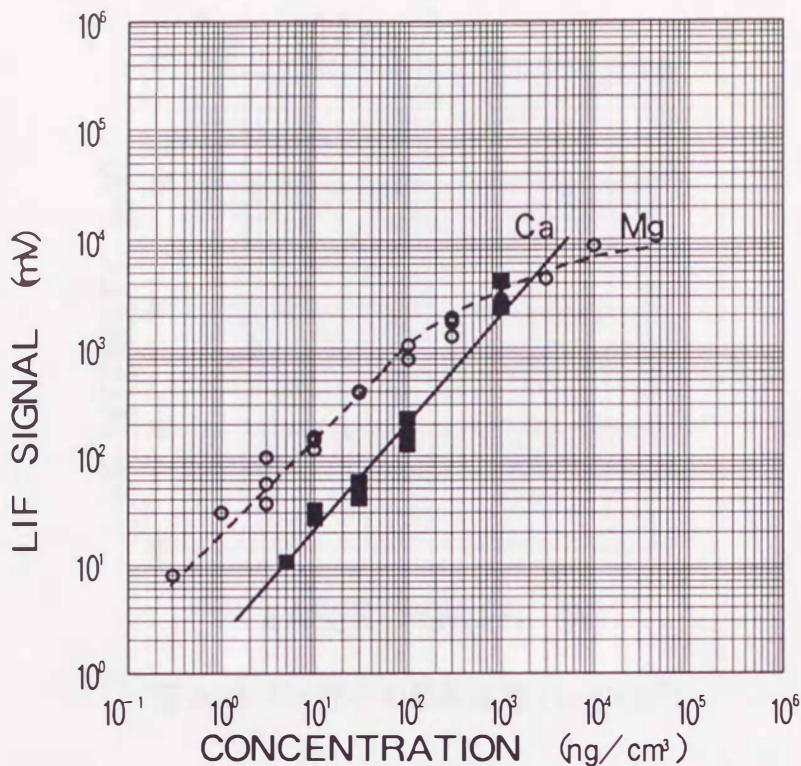


図 5-22: Mg, Ca 原子の検量線

0.05ms と点灯開始と同時にレーザーを入射したほうがよい。Cu 原子の励起は SHG によるものでありながら、1.4kW という大きいパワーで励起を行なうことができた。Fe 原子の測定は二準位系で最も高い感度を得られている 243.8nm を用いて行なった。296.7/373.3nm や 302/383nm のような三準位系による測定も試みたが、360~380nm 付近にかなり強い He-MIP のバックグラウンドが存在するため、低濃度域での LIF を得ることができなかった。LIF の観測位置は Fe や Cu では MIP 中心から下流域、Ni では MIP の下流端での LIF が最も良く観測されている。

Cu についてのレーザー光強度に対する飽和曲線を図 5-23 に示す。試料には $1\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の濃度を使用した。飽和は 50W 程度のところから始まっているため、通常の測定は $S = 30$ 程度の飽和励起を行なったことになるが、Cu を測定した波長域では He-MIP 背景光の強度が強いため、SN 比はこの方が良好であった。Fe や Ni では良好な ND フィルターがないた

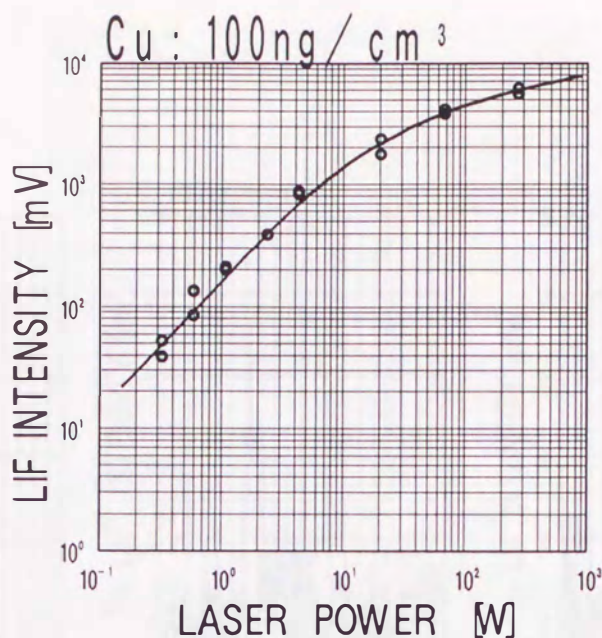


図 5-23: Cu 原子の飽和曲線 (1 μ g/cm³)

め、これらについても励起光 (SHG) をそのまま入射させている。

図 5-24 に低濃度での Ni, Fe, Cu 原子の LIF 信号を例を示す。Ni と Fe の最適 He 流量は 600ml/min と他の元素より大きい。これは Ni や Fe の試料がプラズマに導入されると放電が不安定になったため、He 流量を増すことでプラズマの安定を確保したためである。Fe の LIF 信号は非常に鋭く、フラッシュ後 300ms 足らずで現われていることから導入速度も速い。Ni は逆に導入速度は遅いようで、プラズマない存在時間も Na, Li よりやや長い。Cu はこれら 3 元素の中で最も存在時間が長く、150ms 近いパルス幅を持っているため、レーザー 5 ショット分の積算が可能である。図 5-24 より得られた Ni, Fe, Cu の検知下限はそれぞれ 2.4, 2.9, 0.4ng/cm³であった。

Fe, Ni 等では、LIF と同期して生じるパルスノイズが LIF のパルスに重畳した形で現われた。これは試料をセットしない場合でも観測され、フラッシュによってフィラメントから放出される何らかの粒子 (W 原子など) によるレーザー光散乱ではないかと思われる。Fe の測定ではフラッシュ電圧を下げることで、Ni 原子ではフィラメントの材質をモリブデン (Mo) に変更することでこのノイズは抑えることができた。

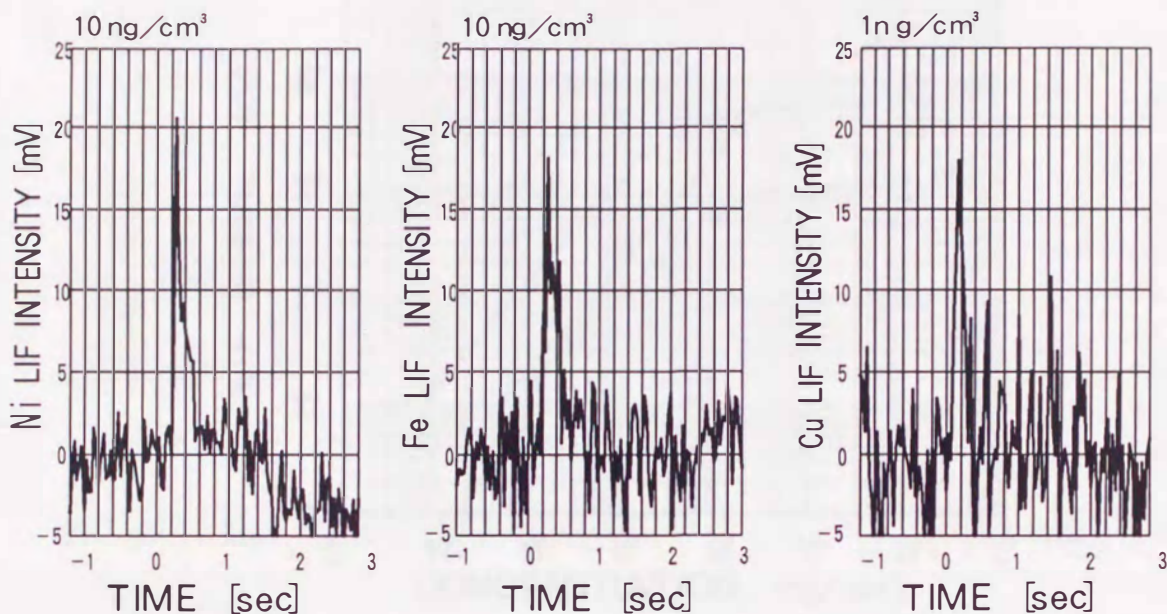


図 5-24: 低濃度の試料による Ni, Fe, Cu 原子の LIF 信号波形

図 5-25にこれら 3 原子の検量線を示す. Cu, Fe では低濃度域で検量線がリニアになるが, Ni 原子では若干比例から外れている. またダイナミックレンジについても Cu, Fe は 3 桁近くあるが, Ni では直線的な部分は 2 桁程度であった. 3 元素ともその検知限界での信号強度は 2mV 程度で, Fe と Ni では励起光強度も 1kW 以下であることから, Fe と Ni の場合特に蛍光の絶対強度が不足していることが予想される. そのため, 励起光強度 (SHG) を上げることができれば検知感度の向上が期待できる.

5.2.5 非金属元素 (Si, B)

He-MIP を用いたアトマイザーの特長の一つは非金属原子の高効率な原子化である. 本実験では Si と B の 2 つの非金属原子について測定を行なった. 観測条件を表 5-4 に示す. 測定に使用した共鳴波長はともに紫外域で, この領域では MIP 背景光は弱い. Si の測定で

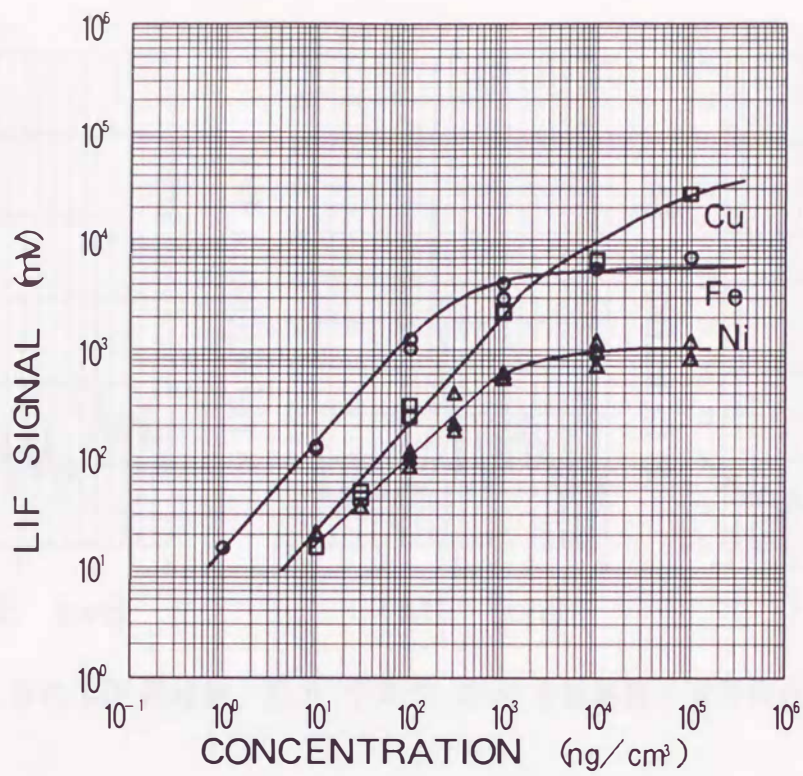


図 5-25: Fe,Cu,Ni 原子の検量線

表 5-4: B,Si の測定条件

元素	波長	He 流量	レーザー	MIP 入力	フラッシュ 電圧	遅延時間	観測位置
B	249.8nm	450ml/m.	510 W	80 W	15V	0.2ms	MIP 中央部
Si	251.4	450	770	100	14.5	0.015	MIP 下流端

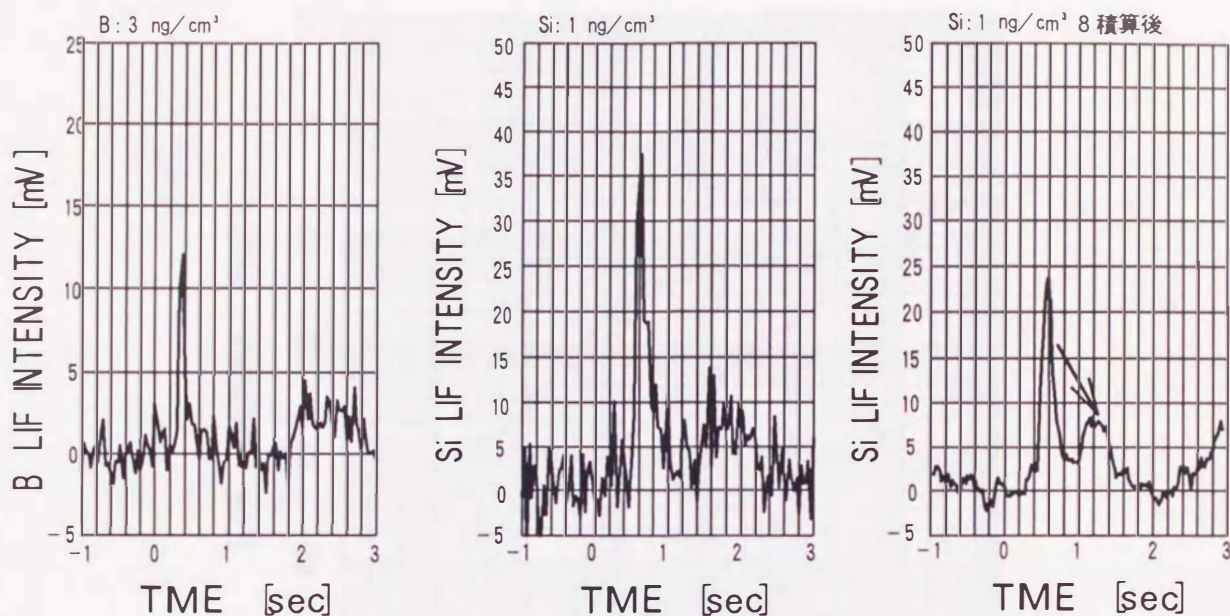


図 5-26: Si, B の LIF 信号例. 左:B, 中央:Si, 右:Si を積算数 8 で平均化処理したもの

は Fe, Ni で見られたパルスノイズが現われたため, Mo フィラメントを用い, フラッシュ電圧を抑える必要があった.

LIF の観測位置については, B 原子の LIF がキャビティー付近でのみ観測されたのに対し, Si 原子では MIP の下流で LIF が強く見られた. CW 励起の Na 測定と同様に, Si 原子ではキャビティーより 10mm 程度の下流部まで蛍光を見ることもできたが, 強度が下がるので MIP からの LIF を観測している.

Si, B 双方ともパルス波形は他の原子に比べ長パルスである. とくに Si 原子では 300ms 近い半値幅を持ち, 一回の測定で 10 ショット近い LIF を観測することができるため, 積算平均化による SN 比の改善が効果的である. 図 5-26 に B, Si 原子の LIF 信号例を示す. 左は B 原子の, 中央が Si 原子の LIF 信号で, 右端は中央の波形を積数 8 で積算平均化したものである. 右の図の \は実験操作にともなう背景雑音の揺らぎであり, ノイズとは区別できる. これらから B と Si の検知感度を求めると, 0.68, 0.23 ng/cm³ という 1 ng/cm³ を上回る良好な検知感度を得ることができた.

図 5-27 に B 及び Si による検量線を示す. Si では 1 ng/cm³ から 100 ng/cm³ の範囲でリニ

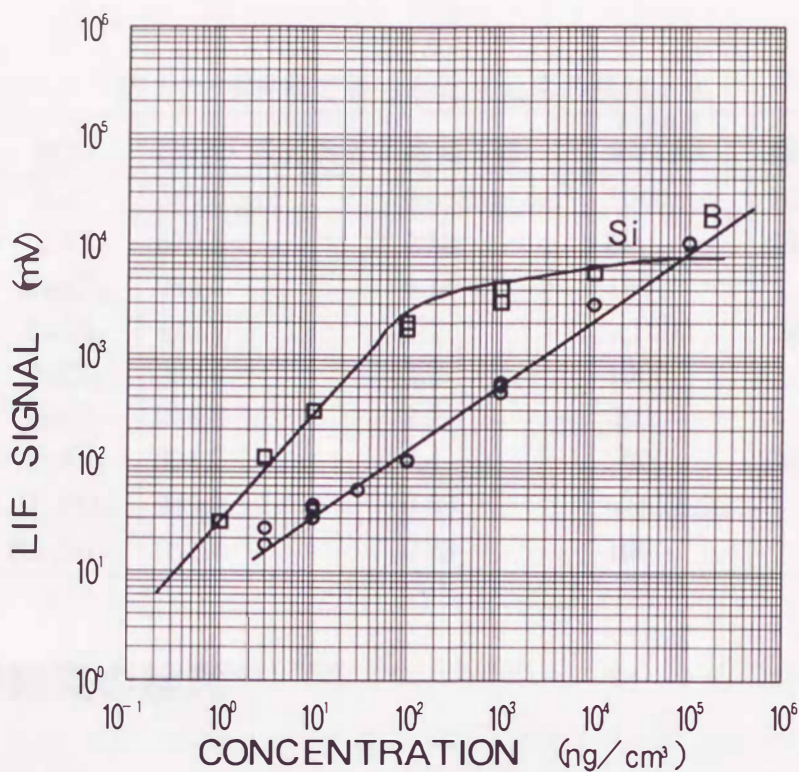


図 5-27: B, Si 原子による検量線

アな検量線を得ることができ、ダイナミックレンジは約 2 桁となった。B 原子の LIF は測定全域にわたり試料濃度に比例せず、濃度の 0.6 乗に比例する検量線が得られた。これは高濃度試料では LIF のパルス幅が広がることと関係があるとも思われるが、パルス波形の積分値を用いても傾きはリニアにまではならなかった。

Si は放電管自体の構成元素であったにもかかわらず、放電管からプラズマ中にはほとんど放出されないようで、純水のみを導入した場合に LIF 信号は見られなかった。また、Si 試料は濃度 $100\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高濃度領域になると 1 回のフラッシュでは試料が全て気化しなくなった。同時に、放電管や気化器が Si で汚染されるため、続けて測定を行えなくなった。

表 5-5: 本実験で得られた 9 元素の検知下限

元素	試料	励起・蛍光波長	検知下限	検量線が 曲がる濃度	飽和パワー
Na	NaCl	589.0 nm	0.018ng/cm ³	1000ppb	10W
Li	LiCl	670.8	0.53	50	20
Mg	MgCl ₂	285.2	0.14	100	
Ca	CaCl ₂	422.7	1.3	<1000	100
Ni	NiCl ₂	232.0	2.4	1000	
Fe	FeCl ₃	248.3	2.9	200	
Cu	CuCl ₂	324.7	0.4	2000	50
B	H ₃ BO ₃	249.8	0.68	nonlinear	
Si	Na ₂ SiO ₃	251.4	0.23	100	

5.3 実験結果の検討

表 5-5に今回測定を行なった元素, 試料分子, 共鳴波長, 検知下限, 検量線が曲がり始める濃度, 飽和が起こり始める励起パワーをまとめた。

次に今回の実験結果とこれまでの他の計測結果とを比較したのが表 5-6である。これらの

表 5-6: 本実験による検知下限と他の分析法との比較 (数値は全て ng/cm³)

波長 nm	LIF	LIF ¹	LIF ²	lamp AF ³	LIF ⁴	lamp AF ⁵		AE ⁶	
	This work	Fraser 他	Kuhl 他	Zacha 他	Weeks 他	A	B		
Na	589.0	0.018				<0.1		0.1*	
Li	670.8	0.53				0.5		0.02	
Ca	422.7	1.3	5		20	0.08	20	0.1	
Mg	285.2	0.14		0.3	8	0.2	0.1	1	5*
Fe	248.3	2.9	100		250	30	8	10	5
Ni	232.0	2.4	50	100	40	2	3	5	20
Cu	324.8	0.4	10		5	1	0.5	1	0.1
B	249.7	0.68							
Si	251.4	0.23							

1 LIF, flame, N₂レーザー励起色素レーザー [51,67]

2 LIF, flame, フラッシュランプ励起色素レーザー (Ni は 305nm の値)[76]

3 flame, ランプ励起蛍光法 [77]

4 LIF, frame, N₂レーザー励起蛍光法 [52]

5 A:ランプ励起フレーム蛍光法, B:ランプ励起フェーネス蛍光法 [78]

6 フレーム発光法 [78],(*は [79])

表 5-7: パルスレーザー測定における飽和パワーの計算に用いたパラメータ値

NaD ₂ 線の蛍光寿命 τ	16 ns
NaD ₂ 線の波長 λ	589.0 nm
基底準位の縮退度 g_1	2
励起準位の縮退度 g_2	4
Na 原子温度 T	1000K
レーザービーム断面積	4.3mm ²
レーザースペクトル幅 ($\Delta\lambda$) _L	30pm

実験結果についての全般的考察を以下にまとめる.

パルスレーザー励起の場合, 高い飽和励起レベルでの測定が行なわれる. まず二準位系における飽和パワーの見積りを行なってみよう. 実験はドプラ幅 ($\Delta\lambda$)_Dより広いレーザースペクトル幅 ($\Delta\lambda$)_Lで行なわれた. その時レーザースペクトルを連続スペクトルと考えるか, 単色の縦モードの集まりと考えるかで飽和パワーや飽和曲線の形は違ってくる.

Na 原子の場合, 連続スペクトルと考え, 表 5-7のようなパラメーターを使って, 式 (4-4) から飽和パワー P_S を求めると, 1.49W となった. 図 5-28は図 5-17の Na に対する実験結果に, (a) は式 (4-8) の連続スペクトルの場合, (b) は式 (4-9) の場合を計算してフィッティングしたものである. 但し, (a) は計算通りであるが, (b) はリニアな部分があるような位置にフィットさせた. 飽和曲線は両者の中間をとっている.

このほか, Li と Ca の場合の飽和パワーを計算すると 0.7W と 4W を得た. 但し, この時のレーザーのスペクトル幅はそれぞれ 0.8cm⁻¹, 1.2cm⁻¹としている. このように飽和パワーについては, Na も含めて実験値の方が大きく出ている. この原因としては, 1) ビームの空間的不均一性, 2) キャリアーガスの衝突による脱励起, 3) 他準位への遷移による自然放出寿命の短縮などが考えられるが, あまり明らかではない.

いずれにしても, パルスレーザー励起では飽和パワーより充分高い励起を行なうことが可能である代わりに, パルス幅が狭いため得られる LIF 光子絶対数が不足する場合がある.

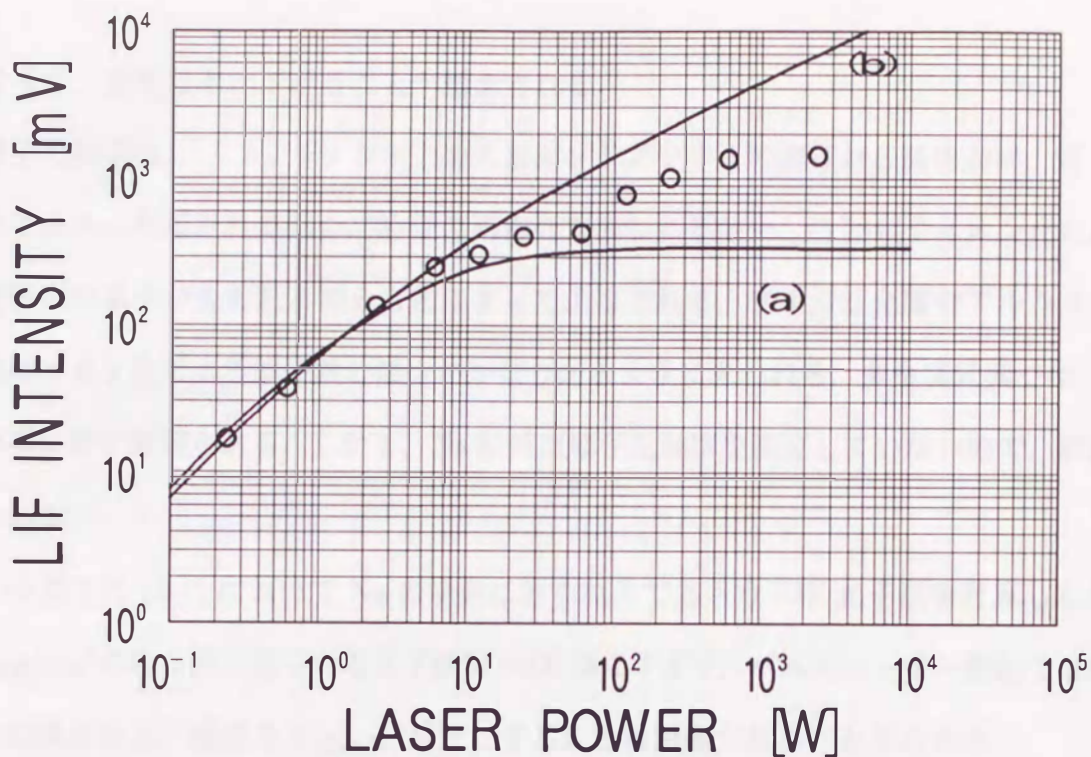


図 5-28: Na 原子による測定及び計算による飽和曲線

光電面で得られる LIF 光子数 Φ_P は、原子の蛍光寿命 τ より十分短く、また充分強いパルスレーザーで励起した場合、式 (5-1) を使い、

$$\Phi_P = \frac{g_2}{g_1 + g_2} NPV \eta \frac{\Omega}{4\pi} \eta_a \alpha \beta \gamma T / vS \quad (5-3)$$

で与えられる。ここで N はアトマイザーに注入した試料の中の全原子数、 η_a はアトマイザーの原子化効率、 α は上位準位のブランチング比、 β は脱励起定数、 γ は基底準位占有率、 T はアトマイザーの持続時間、 v は原子の移動速度、 S は放電管の断面積である。

従って測定装置が同じ場合、元素の種類によって得られる LIF 光子数が変化するのは、主に $\eta_a \alpha \beta \gamma$ が原因と考えられる。今回の実験で、Na が最も高い感度が得られているが、この場合には他に関与するエネルギー準位が D_1 線を除いて無く、 $\alpha \beta \gamma$ ともに 1 に近かったものと思われる。遷移金属はエネルギー準位が複雑で α や β が小さくなる可能性がある。式 (5-3) によれば Φ_P は自然放出の寿命 τ に無関係のように見えるが、 τ が長い場合には α や β が小さ

くなって、蛍光収率が下がることが懸念される。

原子化効率には、1) フィラメント上の元素がプラズマ中まで運ばれる輸送効率、2) プラズマ中で原子に解離される割合、3) 逆に再結合で失われる割合、4) 励起やイオン化によって基底準位の原子が失われる割合などによって決定される。アルカリ金属やアルカリ土類金属ではイオン化による原子数の減少がかなりあるように思われる。非金属元素では1)の輸送効率に若干問題がある。しかし、Na以外は原子化効率を測定していないので、詳細は不明である。

5.1.1節で式(5-1)においてNaの場合に得られるであろうLIF光子数を計算したが、濃度 $1\text{pg}/\text{cm}^3$ の時1回で得られる光子数は7000個にすぎず、パルスレーザー励起では絶対光子数の観点から、感度を $1\text{pg}/\text{cm}^3$ 以下にすることは困難であろうと思われる。

一方雑音に関しては、今回の測定の主なノイズ源は迷光とプラズマ背景光によるショット雑音であった。レーザー光を適当に減衰させ、両者の比率がほぼ等しくなるようにして測定するように努めた。

図5-29はNa計測時のボックスカー積分器に現れた雑音波形の例である。PMT暗電流、迷光、プラズマによる雑音のそれぞれが寄与しているが、プラズマによる雑音がこの場合には一番大きい。プラズマ背景光は300~400nm域が最も強く(図4-6, 93頁参照)、この波長域ではレーザー光を飽和パワーより大きくとっている。これらの雑音は場所・時間による相関性がなく、2チャンネルでの打ち消しは効果がなかった。積分によって減少させることができるが、これもLIFパルス幅が広くないと効果がない。

表5-6によれば、フレームを用いたLIF法で標準的なデータを出しているWeeks等⁵²⁾の検知下限と比較すると、NaやFeでは今回の実験の方がよく、CaではWeeks等の方が良い。非金属元素であるSiとBについては蛍光法によるデータはあまり無く、アセチレンフレーム吸光法でSiが $100\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 程度⁸⁰⁾、ICP発光分析⁸¹⁾ではBで $5\text{ng}/\text{cm}^3$ 、Siで

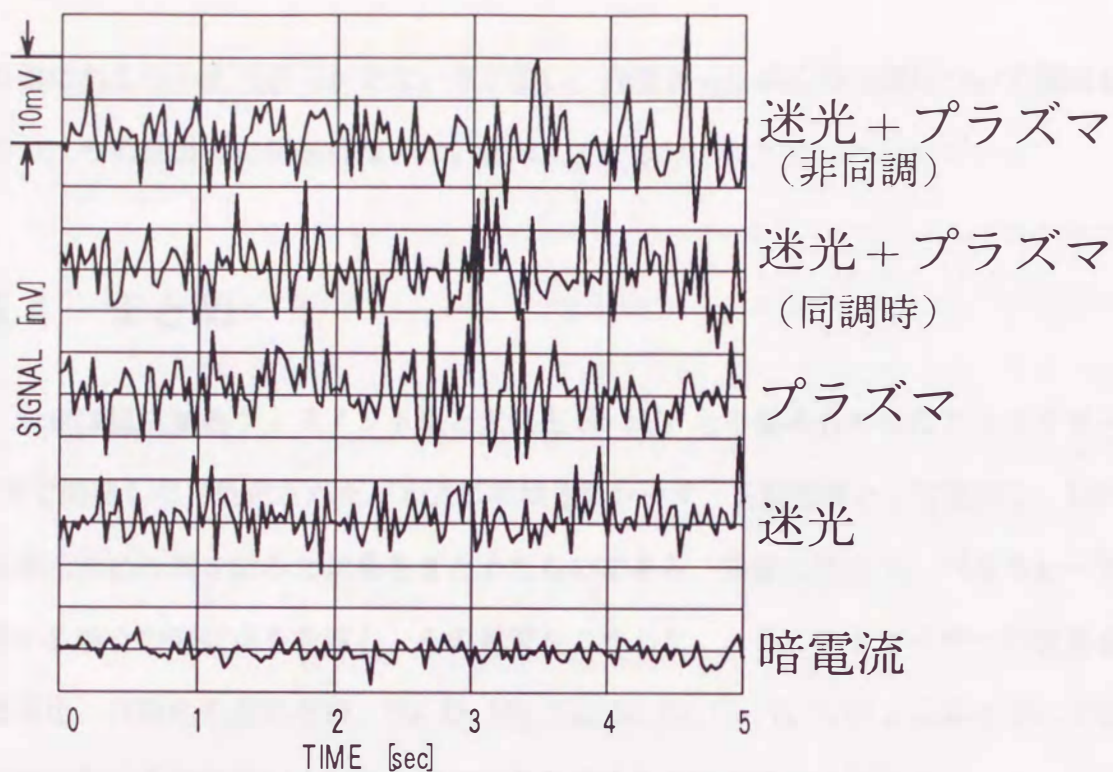


図 5-29: Na 原子測定時のノイズ成分

10ng/cm³の検知下限が得られている程度である。今回の大気圧 He-MIP による実験はこれらの元素に対して有効な方法であることが明らかになった。

本システムによる元素分析に関しては、さらに多くの元素について、測定条件も細かく調整しつつ、時間をかけて研究を進めていく必要がある。これまでに得られた結果からだけでも、本システムが現在の機器分析のレベルから見て十分高い検知感度を持ち、実用的にも有効性を持っていることが示されたものと考えられる。今回開発したレーザーシステムは多元素の分析に有用であり、従来のホローカソードランプより多くの点で優れた分光光源であることが実証された。自動化については、今回の実験でアトマイザーについてもその見通しが得られたので、今後レーザーを含めて分析システムとしての自動化を推し進めていく予定である。

最後に検量線の曲がりについては、その原因がアトマイザーの側にあるのか、LIF 計測

の側にあるのかまだ明らかでない点が多い。今後さらに多くの元素について測定を行ないつつ、その原因の究明を行ないたいと考えている。

5.4 まとめ

本章は抵抗加熱フィラメント法と大気圧 He-MIP とを組み合わせたアトマイザーに、第2章で開発した自動化されたパルス広帯域色素レーザーを励起源として適用し、LIF法による多元素の計測を試みた結果をまとめたものである。実験に先立ち、パルスレーザーを適用する場合の問題点を考察し、その対策をこうじた。さらにアトマイザーの改良を行ない簡単化・自動化を進めた後、Na, Li, Mg, Ca, Ni, Fe, Cu, B, Si の9元素についての測定を行なった。その結果得られた主要な成果を求めると以下のようなになる。

- 1) アトマイザーを改良し、パルス励起に対して適応できるように計測手順の整理を行ない、測定時間の短縮を図った。その結果、操作性が向上し、計測システムの自動化の見通しを得ることができた。
- 2) パルスレーザー計測では、連続励起に比べ高い飽和励起が可能であるが、得られるLIF光子数の絶対数は著しく小さくなる。
- 3) その結果、光電子増倍管のショット雑音が重要になる。また、 $1\text{pg}/\text{cm}^3$ 以下の濃度は、理論的に見ても信号の絶対強度が小さくなり、測定が困難になる。
- 4) 純水中の元素検出の実験を行なった結果、 $10\mu\text{l}$ の試料注入に対して、Na: $0.018\text{ ng}/\text{cm}^3$, Li: $0.53\text{ ng}/\text{cm}^3$, Mg: $0.14\text{ ng}/\text{cm}^3$, Ca: $1.3\text{ ng}/\text{cm}^3$, Ni: $2.4\text{ ng}/\text{cm}^3$, Fe: $2.9\text{ ng}/\text{cm}^3$, Cu: $0.4\text{ ng}/\text{cm}^3$, B: $0.68\text{ ng}/\text{cm}^3$, Si: $0.23\text{ ng}/\text{cm}^3$ の検知下限を得ることができた。
- 5) この方法では、従来あまり良好な感度が得られなかった非金属原子 B, Si に対して、高い感度が得られることがわかった。

- 6) 検知下限を決める雑音はプラズマ背景光とレーザー迷光によるショット雑音成分である。それ以外の雑音は種々の対策によって抑えることができた。
- 7) プラズマ電流の制御などにより動作が安定化した結果、ジッターによる雑音が減るとともに信号の再現性が向上し、信号の加算平均による SN 比の向上が可能となった。
- 8) ショット雑音はローパスフィルターを通すことによって減少させることができる。しかし、積分時間をアトマイザーの持続時間より長くしても、SN 比は向上しない。アトマイザーの長パルス化はキャリアーガス速度を下げることで実現できたが、注入された原子数が一定であれば、SN 比の向上にはつながらなかった。

第 6 章

総括

6.1 結論

レーザーの出現以来 30 年を経て、レーザー工学及びレーザー応用工学は円熟期に向かいつつある。レーザーの応用がより一般化し産業化が進むにつれ、レーザーの持つ極限的な性能の追求から、工業製品として信頼性・操作性・耐久性などの実用的性能の向上が要求されるようになってきている。そのような時代の流れを背景として、本研究は可変波長レーザーとその重要な応用である分光分析に関し、産業化への道を切り開くためのいくつかの試みを行なった。

本論文は大きく見ると二つの部分よりなる。その前半の第 2・第 3 章においては、分光分析用可変波長レーザーのコンピューター制御による自動化を進め、220nm から 740nm にわたる広い波長域を速いアクセスで連続的に同調することを可能にし、あわせて高精度の自動化された波長校正システムを開発した。後半の第 4・第 5 章では、このレーザーシステムをマイクロ波放電を用いたフレームレスアトマイザーと組み合わせて、レーザー誘起蛍光法により純水中の多くの元素を高感度に分析する装置の開発を行なった。

本研究によって得られた成果を総括すると以下の通りである。

第2章では、分光分析用に新しく開発された可変波長色素レーザーシステムについて述べている。試作したレーザーシステムは励起用窒素レーザー、色素レーザー、第二高調波発生器、波長分離器およびそれらを一括制御するマイクロコンピュータで構成されている。励起用レーザーとして開発した窒素レーザーは大気圧で動作し、内部攪拌・準封じ切り動作によってガスの使用量を著しく減少させた結果、ガスの自動交換を行ないつつ、長期にわたるメンテナンスフリー動作を達成することができた。色素レーザーに関しては、色素を瞬時に交換できるターレット式色素セル交換器を試作し、再調整を行わずに良好なレーザー発振を行なうための条件を明らかにした。それを用いて13種の色素により360nmから740nmにわたる連続な発振波長を自動的に且つ高速にアクセスできるような色素レーザーシステムを開発した。さらに単一のBBO結晶による第二高調波発生によって波長域を紫外部にまで拡張し、新しいタイプの波長分離システムと組み合わせた自動的な第二高調波発生装置を試作した。それらをマイクロコンピュータで総合的に制御し、波長220nmから740nmまでの連続的な自動波長掃引を初めて実現した。

第3章では、試作した可変波長レーザーシステムの中に組み込み、分光分析に必要な精度で任意の発振波長を自動的に得ることができる新しい波長校正システムを試作し、その精度の評価を行なった結果について述べている。この波長校正システムは、内蔵するホローカソードランプが広い波長にわたって発生する多数のオプトガルバノ信号を絶対波長の基準として、その近傍の波長を同調用回折格子の理論式から定めるものである。レーザーシステムがコンピューター制御であることを利用して、簡易な構成でありながらキーボードから絶対波長を数値入力するだけで全自動的に波長設定ができるのが特長である。準安定アルゴン原子による35本のオプトガルバノ線を基準に用いて、その校正精度を評価したところ、全波長域で 0.5cm^{-1} という高い精度を達成することができた。

本研究で試作・開発した可変波長レーザーシステムは通常の分光分析に使用するには十分な強度及びスペクトル線幅・同調域を持っており、しかも従来の色素レーザーでは不可能な、色素にまたがる波長掃引を迅速に行なうことが可能であるため、多元素の分光分析、特に極微量元素の定性分析等に威力を発揮するであろうと思われる。また、本研究によって、波長可変レーザーシステムの自動化と操作性の向上が推進され、その工業分野への応用の道が開かれたものと考えている。

第4章では、CW色素レーザーを励起源として用い、アトマイザーとして大気圧ヘリウム中でのマイクロ波放電と抵抗加熱フィラメント法を組み合わせた原子蛍光分析法による、純水中の微量ナトリウムの高感度分析に関する基礎的研究について述べた。実験では、 $10\mu\text{l}$ の試料水の注入において $4\text{pg}/\text{cm}^3$ という従来に高い検知感度を達成することができた。これはナトリウム原子の重さにして 40fg に相当する。しかしながら、希釈水や放電管壁からのナトリウム原子の混入を防ぐことが十分できなかつたため、究極的な検知下限を実験的に検証することはできなかつた。さらに、ナトリウム蒸気セルをアトマイザーと置き換えることによってアトマイザーの原子化効率を算定した。これらの値から理論的には $1\text{fg}/\text{cm}^3$ という濃度でも、 10^6 個/秒以上の蛍光光子数を得ることが期待でき、CWレーザー励起ではさらに検知下限を向上させる余地があることを示した。

第5章では、第2章で試作したパルス色素レーザーシステムを用いた多元素の蛍光分析実験の結果について述べた。パルスレーザーを適用した場合には、そのデューティー比が低いためにCWレーザーに比べ 10^7 分の1以上の蛍光光子数の減少が予想され、 $1\text{pg}/\text{cm}^3$ 以下の濃度ではショット雑音が検知感度を制限するようになることがわかつた。第4章で使用したアトマイザーの改良と、システムの自動化、測定系のSN比の改善に努めた後、これらのシステムを用いて実際に9つの元素について分光分析実験を行なつた。その結果得られた検知下限は Na: $0.018\text{ ng}/\text{cm}^3$, Li: $0.53\text{ ng}/\text{cm}^3$, Mg: $0.14\text{ ng}/\text{cm}^3$, Ca: $1.3\text{ ng}/\text{cm}^3$, Ni: 2.4

ng/cm³, Fe:2.9 ng/cm³, Cu:0.4 ng/cm³, B:0.68 ng/cm³, Si:0.23 ng/cm³であった。この結果より本法はナトリウムのみならず他の元素にも有効であり、その感度も従来の高感度分光分析法と同等かそれ以上であることが示された。同様にこれまであまり高い検知感度が報告されていないホウ素、シリコン等の非金属原子でも 1ng/cm³を切る感度が得られた。

以上の結果を総括すると、レーザー誘起蛍光法は良好なアトマイザーと組み合わせた場合、特に CW 励起では従来にない高い検知感度を持つこと、パルス励起では蛍光光子数の著しい減少にもかかわらず、多くの元素で他の実用的な高感度分光分析法と同等かそれ以上の感度を持ちうるということが明らかになった。さらに、今回開発した広帯域自動可変波長レーザーシステムと組み合わせることで、工業的にも使用可能な実用分析装置を作る見通しを得ることができたものと思われる。

6.2 将来への展望

6.2.1 可変波長レーザーシステム

今回開発した色素レーザーシステムに関してさらにグレードアップを図るとすれば、次のような点が考えられる。

- 1) 出力を向上させるには Nd:YAG レーザーの第三高調波 (353nm) 励起がよい。その場合、効率を上げるには増幅段の設置が望ましいが、折り返し光学系による 1 セルの 1 段増幅システムが可能と思われる。二台のターレットをならべた増幅システムももちろん可能である。励起波長が変わるため SHG への切り換え波長を 360nm から 380nm 程度にする必要があるが、これは回折格子の選択によって対応できる。また、色素の劣化が激しくなるので、その対策も必要となる。

- 2) 色素の同調域のつなぎめでは種々の発振特性が悪化し、場合によってはギャップを生じがちである。今回用いた13種の色素は連続的に掃引できる最小限の組み合わせであり、この数をもっと増加させることができれば、全体にゆとりを持った動作を行なわせることでシステムの信頼性を高めることができるであろう。
- 3) 分光実験において、使用した窒素レーザー励起での色素の劣化は実用上あまり問題にならないが、Nd:YAGレーザーやエキシマーレーザーで励起すると色素寿命は著しく短縮する。この場合は各セルにフレキシブルな細いチューブを通して、大型の溶液ストッカーから少しずつ色素溶液を循環させるようなシステムを設ければよい。その場合、適当なマイクロポンプを開発する必要がある。メンテナンスフリーの立場からセル周辺にはユーザーはできるだけ触れないほうがよいので、その意味でも外部循環装置の付設は望ましい。
- 4) 波長校正器の精度を向上させるには、オプトガルバニック基準線の数をもっと増やすとよい。加えてエタロン式のマーカを補助的に導入すれば精度は著しく向上する。しかしながら、これらの改善はレーザースペクトル幅と、ステッピングモーターによる波長設定の分解能を現状より向上させないと意味がない。

このほか、レーザースペクトル幅の狭帯域化や、同調域の拡大も考えられるが、現状に比べて著しく向上させるのは困難であろうと思われる。特にエタロンを使った単一縦モード化は、いたずらに装置を複雑にして、多くのメリットを失わせる結果となろう。いずれにしろ、レーザー特性の向上は一般に装置を複雑化させ、信頼性の低下を招く。使用目的に応じてその性能を必要なレベルに抑えることが、信頼性向上の面からは重要である。

一方、次の世代の可変波長コヒーレント光源は、他のレーザーの場合と同様に、大きな流としては固体化に向かいつつあると思われる。その場合の有力な光源は光パラメトリック発振器とTi:サファイアレーザーである。さらに半導体レーザーやそのSHGが紫外部にま

で伸びてくれば有力な候補となろう。本研究の延長上で考えると、Ti:サファイアレーザーをベースにした自動波長可変レーザーシステムがもっとも有力であると思われるので、ここではそれについて展望する。

最近開発が進みつつある Ti:サファイアレーザーは、約 700~1000nm の波長域を同調できる波長可変固体レーザーである。色素レーザーに比べ効率・同調域・コヒーレンスなどの面で優れ、しかも媒質の劣化がない。色素のように同調域の異なる材料を多数得ることは現状では困難なので、同調域を拡大するには高調波発生・光混合・誘導ラマン散乱などの非線形波長変換によらねばならない。その場合、出力パワーが大きい Nd:YAG レーザーの第二高調波で励起するタイプが最適であろう。

このような高出力の Ti:サファイアレーザーと波長変換器を組み合わせ、コンピューター制御の広帯域自動波長可変レーザーを実現することが可能と思われるが、その際の色素レーザーに比したメリットを以下に示す。

- 1) 活性物質の劣化がないので、メンテナンスフリー動作が容易である。
- 2) 活性物質の交換の必要がないので、高性能のかなり複雑なレーザーシステムをコンピューター制御できる。
- 3) その結果、高出力（基本波で数 10MW）、高コヒーレンス（縦横とも単一モード）、高安定のレーザー光が得られる。
- 4) 波長変換により、これまでの良好な可変波長レーザーが無かった赤外域への拡張が可能である。

その結果、これまでにない高性能・高信頼性の広帯域自動波長可変レーザーが実現できる可能性がある。

6.2.2 高感度元素分析システム

本研究で行なったパルスレーザー励起によるフレームレス LIF 分光分析の検知感度をさらに高めるには如何にすべきであろうか。最も効果的な方法はレーザーの長パルス化と高繰り返しによってそのデューティー比を高めることである。得られる LIF 光子数はそれに比例して増大する。しかし、これは広い波長域への対応を考えると、レーザーの側に負担が大きい。

発光法ではその信号の強さは励起原子の数に比例するのに対し、蛍光法は基底準位の原子数に比例する。したがって観測時間が発光法と同程度にとれるなら、飽和励起が可能な LIF 法は明らかに感度的に優れている。同時に、アトマイザーが励起エネルギーを与える必要がないため、背景光が少ないアトマイザーを使うことができる点でも有利である。LIF 法が発光法に劣っている点があるとすれば、観測時間が十分にとれないため得られる光子数が制限されていることであろう。

レーザーのデューティー比を上げて観測時間を伸ばすことがレーザーの側で困難であるとする、アトマイザーの原子保持時間を延ばし、繰り返しパルスの積算を行なって同じ効果を得る方法が考えられる。今回使用したアトマイザーは微量のサンプル注入で 0.1 秒という短い時間しか原子が保持されないが、原子密度の瞬時値が高いのが特徴であった。しかし、保持時間を伸ばした場合それに逆比例して原子密度が下がったため、SN 比の向上にはならず、結果としてせいぜい 3~4 ショットのレーザー光しか積算できない状態で測定せざるを得なかった。この点が今回使用したアトマイザーの欠点である。

最も理想的なのは、生成した原子を高い密度のまま数秒間保持できるようなアトマイザーである。グラファイト炉などはそれに近いように思われるが、生成される原子密度を測ってみなくては本機より感度が高いかどうかはわからない。ネブライザーによる連続注入は感度を上げる点では有効であるが、今回採用したマイクロ波放電には適合しなかった。こ

れまでに行なわれたフレームを使った LIF の実験でも、かなり高い感度が得られた例があるのは連続注入によるパルス積算効果が感度向上に寄与しているものと思われる。

本研究で取り上げたアトマイザーは構造が簡単でメンテナンスも容易な上、安価であり、LIF と組み合わせたときの感度もかなり高いので、実用的にも優れている。しかし、時間の制約からまだその性能を十分に評価できるまでには至っていない。そのためにはさらに多くのデータを蓄積することが必要であろう。特に原子持続時間の延長は大きな課題である。アトマイザーに関してはまだ研究すべきことが多い。

レーザーを用いた高感度元素分析装置を工業的にも受け入れられるようにするには、これまでにも何度か述べてきたように、主にレーザーに起因する操作性の悪さを解決すること、及びレーザーでしか得られない高い感度レベルを実証することが必要である。後者については、原理的には十分実証できることであるが、種々のアトマイザーとの組み合わせについてはさらに多くの研究の積み重ねが必要である。

参考文献

- 1) T. H. Maiman: *Nature*, **187**, (1960), 493.
- 2) J. A. Giordmaine and R. C. Miller: *Phys. Rev. Letters*, **14**, (1965), 973.
- 3) 前田三男: レーザー研究, **17**, (1989), 744.
- 4) 霜田光一: レーザー分光. 学会出版センター, 東京, (1983).
- 5) G. W. Greenlees, D. L. Clark, S. L. Kaufman, D. A. Lewis, J. F. Tonn, and J. H. Broadhurst: *Opt. Commun.*, **23**, (1977), 236.
- 6) V. I. Balykin, V. S. Letokhov, V. I. Mishin, and V. A. Semchishen: *JETP Lett.*, **26**, (1977), 358.
- 7) G. S. Hurst, M. H. Nayfeh, and J. P. Young: *Phys. Rev.*, **A-15**, (1977), 2283.
- 8) M. Maeda. Index of organic compound for dye lasers. レーザー研究 **8**, (1980), 694, 803, 958, **9**, (1981), 85, 190.
- 9) M. Maeda: *Laser Dyes*. Academic Press, New York, (1984).
- 10) T. Elsaesser, P. H. J., A. Seilmeier, and W. Kaiser: *IEEE J. Quantum Elect.*, **QE-20**, (1984), 191.
- 11) F. Zhang and F. P. Schäfer: *Appl. Phys.*, **B26**, (1981), 211.
- 12) P. P. Sorokin et al.: *IBM J. Res. Dev.*, **10**, (1966), 162.
- 13) L. D. Schearer: *IEEE J. Quantum Elect.*, **QE-11**, (1974), 935.

- 14) G. Wang: *Opt. Commun.*, **10**, (1974), 149.
- 15) T. Hänsch: *Appl. Opt.*, **11**, (1972), 895.
- 16) T. Suzuki, H. Kato, Y. Taira, Y. Adachi, N. Konishi, and T. Kasuya: *Appl. Phys.*, **24**, (1981), 331.
- 17) R. Wallenstein and H. Zacharias: *Opt. Commun.*, **32**, (1980), 429.
- 18) I. Shoshan, N. Danon, and U. Oppenheim: *J. Appl. Phys.*, **18**, (1977), 4495.
- 19) M. Littman and H. Metcalf: *Appl. Opt.*, **17**, (1978), 2224.
- 20) A. Corney, J. Manners, and C. E. Webb: *Opt. Commun.*, **31**, (1979), 354.
- 21) B. Racz, Z. Bor, S. Szatmari, and G. Szabo: *Opt. Commun.*, **36**, (1981), 399.
- 22) R. Miller: *Appl. Phys. Letters*, **5**, (1964), 17.
- 23) J. Giordmaine: *Phys. Rev. Letters*, **8**, (1962), 19.
- 24) P. Maker, R. Terhune, M. Nisenoff, and C. Savage: *Phys. Rev. Letters*, **8**, (1962), 21.
- 25) C. Chen, B. Wu, Y. Huang, and A. Jiang: *Dig. Tech. Papers, XIII IQEC*, (1984), paper MCC5.
- 26) C. Chen, B. Wu, A. Jiang, and G. You: *Sci. Sinica (Ser. B)*, **28**, (1985), 235.
- 27) K. Kato: *IEEE J. Quantum Elect.*, **QE-22**, (1986), 1013.
- 28) T. Suzuki, H. Kato, Y. Taira, Y. Adachi, N. Konishi, and T. Kasuya: *Appl. Phys.*, **24**, (1981), 331.
- 29) M. L. Pascu, A. Pascu, G. Dumbraveanu, D. Cristu, N. Konishi, and T. Kasuya: *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **19**, (1986), 54.
- 30) J. Robinson: 機器分析 基礎と応用. 講談社, 東京, (1971).
- 31) C. S. Saba, W. E. Rhine, and K. J. Eisentraut: *ibid.*, **53**, (1981), 1099.
- 32) A. Aziz, J. A. C. Broekaert, and F. Leis: *Spectrochim Acta*, **36B**, (1981), 251.

- 33) H. Uchida, Y. Nojiri, H. Hraguchi, and K. Fuwa: *Anal. Chem. Acta*, **123**, (1981), 57.
- 34) A. Aziz, J. A. C. Broekaert, and F. Leis: *Spectrochim Acta*, **37B**, (1982), 369.
- 35) G. Crabi, P. Cavalli, M. Achilli, G. Rossi, and N. Omenetto: *At. Spectrosc.*, **3**, (1982), 81.
- 36) D. Sommer and K. Ohis: *Anal. Chem.*, **304**, (1980), 97.
- 37) G. F. Kirkbright and S. J. Walton: *Analyst*, **107**, (1982), 276.
- 38) 久保田正明 : ふんせき, **5**, (1983), 345.
- 39) T. G. Kyle and S. B. G.: *Appl. Opt.*, **17**, (1978), 2659.
- 40) M. Maeda, F. Ishizuka, M. Matsumoto, and Y. Miyazoe: *Appl. Opt.*, **16**, (1977), 403.
- 41) 前田三男, 陸浦泰哉, 野見山佳嗣, 宮副泰 : レーザー研究, **8**, (1980), 29.
- 42) G. I. Bekov, V. S. Letokhov, O. I. Matveev, and V. I. Mishin: *Opt. Lett.*, **3**, (1978), 159.
- 43) D. S. King and P. K. Schenk: *Laser Focus*, **March**, (1978), 50.
- 44) O. Axner and H. Rubinsztein-Dumlop: *Spectrochim. Acta*, **44B**, (1989), 835.
- 45) 沢田嗣郎, 編集者: 光音響分光法とその応用—PAS. 学会出版センター, 東京, (1982).
- 46) N. J. Dovichi and J. M. Marris: *Anal. Chem.*, **53**, (1981), 106.
- 47) M. Levenson and S. Kano: 非線形レーザー分光学. オーム社, 東京, (1988).
- 48) M. D. Levenson and N. Bloembergen: *Phys. Rev. Lett.*, **32**, (1974), 645.
- 49) T. Hänsch, M. H. Neyfeh, S. A. Lee, S. M. Curry, and I. S. Shahin: *Phys. Rev. Lett.*, **32**, (1974), 1336.
- 50) W. M. Fairbank, Jr., T. W. Hänsch, and A. L. Schawlow: *J. Opt. Soc. Am.*, **65**, (1975), 199.
- 51) L. M. Fraser and J. D. Winefordner: *Anal. Chem.*, **43**, (1971), 1693.

- 52) S. J. Weeks, H. Haraguchi, and J. D. Winefordner: *Anal. Chem.*, **50**, (1978), 360.
- 53) R. B. Green, J. C. Travis, and R. A. Keller: *Anal. Chem.*, **48**, (1976), 1945.
- 54) J. J. Horvath, J. D. Bradshaw, J. N. Bower, M. S. Epstein, and J. D. Winefordner: *Anal. Chem.*, **53**, (1981), 6.
- 55) J. P. Hohimer and P. J. Hargis, Jr.: *Appl. Phys. Lett.*, **30**, (1977), 344.
- 56) J. P. Hohimer and P. J. Hargis, Jr.: *Anal. Chim. Acta*, **97**, (1978), 43.
- 57) B. D. Pollard, M. B. Blackburn, S. Nikdel, A. Massoumi, and J. D. Winefordner: *Appl. Spectroscopy*, **33**, (1979), 5.
- 58) M. A. Kosinski, H. Uchida, and J. D. Winefordner: *Talanta*, **30**, (1983), 339.
- 59) M. S. Epstein, S. Nikdel, J. D. Bradshaw, M. A. Kosinski, J. N. Bower, and J. D. Winefordner: *Anal. Chim. Acta*, **113**, (1980), 221.
- 60) 前田三男 : レーザー研究, **17**, (1989), 759 .
- 61) 前田三男 : 量子エレクトロニクス. 昭晃堂, 東京, (1987) .
- 62) *Laser Sci. Inc.* カタログ .
- 63) 竹村正博, 小林喬郎, 稲場文男 : 東北大学電通談話会記録, **42**, (1973), 27 .
- 64) W. B. Bridges: *J. Opt. Soc. Am.*, **68**, (1978), 352.
- 65) D. S. King, P. K. Schenck, K. C. Smyth, and J. C. Travis: *Addpl. Opt.*, **16**, (1977), 2617.
- 66) F. M. Phelps III, editor: *Wavelengths by Element*. Volume 2 of *M.I.T. WAVELENGTH TABLES*, The Massachusetts Institute of Tchnology, (1982).
- 67) L. M. Fraser and J. D. Winefordner: *Anal. Chem.*, **44**, (1972), 1444.
- 68) H. Kawaguchi and B. L. Vallee: *Anal. Chem.*, **47**, (1975), 1029.
- 69) 坂本武志, 河口広司, 水池敦 : 分光研究, **25**, (1976), 35 .

- 70) 浜本 誠, 前田三男, 村岡克紀, 赤崎正則: 九大総理工研究科報告, **2**, (1981), 43.
- 71) N. Omenetto: *Appl. Phys. B*, **46**, (1988), 209.
- 72) K. Tanabe, H. Haraguchi, and K. Fuwa: *ibid.*, **38B**, (1983), 49.
- 73) 田辺潔: ふんせき, **6**, (1985), 390.
- 74) K. Tanabe, H. Haraguchi, and K. Fuwa: *Spec. Chim. Acta*, **36B**, (1981), 633.
- 75) 前田三男, 松本三千人, 宮副泰: 応用物理, **46**, (1977), 1186.
- 76) J. Kuhl and H. S. Spitschan: *Opt. Commun.*, **7**, (1973), 256.
- 77) K. E. Zacha et al.: *Anal. Chem.*, **40**, (1968), 1733.
- 78) J. Winefordner, J. Fitzgerald, and N. Omenetto: *Appl. Spectroscopy*, **29**, (1975), 369.
- 79) V. Fassel and R. Kniseley: *Anal. Chem.*, **46**, (1974), 1110A.
- 80) J. S. Cartwright and D. C. Manning: *Atom. Abs. Newsletter*, **6**, (1966), 91.
- 81) 原口紘丞: 化学の領域, **32**, (1978), 313.

謝辞

本論文は筆者が九州大学大学院工学研究科電気工学専攻に進学後から現在に至る5年間の研究結果をまとめたものである。

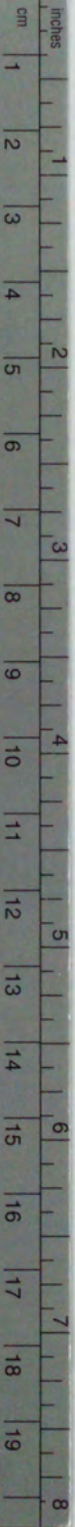
九州大学工学部電気工学科前田三男教授にはレーザーを全く知らない筆者に一からレーザー工学のご教授を賜わり、この研究の遂行に当たってもレーザー工学及びレーザー分光全般にわたって熱心なご指導とご鞭撻を終始賜わった。九州大学総合理工学研究科本田親久助教授には学士から修士課程を通じてお世話になり、多大なご指導とご助言を下さっただけでなく、研究姿勢などについても多くを学ばせていただいた。また、本論文執筆に当たっては九州大学工学部電気工学科渡部征夫教授、九州大学工学部応用化学科今坂藤太郎教授より種々のご討論とご教示を賜わった。

この5年間にわたる研究を成し遂げるには同大学電気工学科第1研究室の皆様をはじめとする多くの人の協力が不可欠であった。レーザー開発については出羽達也氏（現東芝）、谷智洋氏（修士課程）らにサポートをしてもらい、レーザー分光については宇田尚典氏（現三洋電機）、田代英二氏（修士課程）に多くの協力をしてもらった。さらに分光分析実験の基本的な手法の確立については市坪信一氏（現NTT）に負うところが大きい。三菱重工長崎研究所の二見博氏とは分光研究について多くの実りある討論を行なうことができた。また同研究室岡田龍雄助教授や内海通弘助手には実験や測定結果に関してご指導いただいた。山本秀夫技官には写真撮影などで、野口卓爾技官と岡嶋京子秘書には事務などでお忙しい中万難を排してご協力していただき、論文の仕上げの段階でも非常にお世話になった。

最後に、これらの人々と、9年間の大学生活を支持してくれた両親に対して心からの謝意を表したい。

1991年12月 筆者記す。

2
の
歴
史
室
分
析
の
成
果
に
関
す
る
研
究



Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

