

自動可変波長色素レーザーを用いたフレームレス原子蛍光分光分析  
 Laser Induced Flameless Atomic Fluorescence Spectroscopy  
 with a Full-Automatic Tunable Dye Laser System

興雄司\*, 田代英二\*<sup>1</sup>, 谷智洋\*, 本田親久\*, 前田三男\*,  
 長谷川芳夫\*\*, 二見博†, 泉順†, 松田桂一†

(Yuji Oki\*, Eiji Tashiro\*, Tomohiro Tani\*, Chikahisa Honda\*, Mitsuo Maeda\*,  
 Yoshio Hasegawa\*\*, Hiroshi Futami†, Jun Izumi†, Keiichi Matsuda†)

九州大学, \*\*三菱原子力 [株], \*\*\*三菱重工 [株]

(\*Kyushu University, \*\*Mitsubishi Atomic Power Industry, †Mitsubishi Heavy industry)

SYNOPSIS: Highly sensitive detection of trace elements in pure water is demonstrated by combining laser-induced fluorescence spectroscopy with a new type of flameless atomizer. Samples are atomized by a microwave induced plasma of helium with a filament vaporization system. A newly developed automatic dye laser system with wide and rapid wavelength access is used for pumping. The detection limits and the analytical curves are measured for 19 elements and the saturation characteristics for some of them. The detection limit less than 1 ppb is obtained in many elements.

はじめに 近年, 半導体生成や原子炉冷却水など産業分野において超純水が使用されるようになり, それを生成・管理する上で純水中の不純物の高感度モニタリングの必要性が高まってきている. これらの高感度元素分析については原子吸光を用いた分光分析法などが実用化されているものの, 感度の点では充分とはいえず, さらに高い感度を持つ分析法が必要となってきた. 高輝度で単色性の良い可変波長色素レーザーを光源とするレーザー原子蛍光法は最も高感度な原子検知法として知られており, 共鳴イオン化法 (RIS) とならんで究極的には単一原子さえ検知可能な原子検知法である. しかし, 実際にこの方法を実用的な化学分析に適用するためには幾つかの問題が有る. 特に色素レーザーの操作性などにおける繁雑さは大きい障害になっており, 大きく波長を変更するのに必要な色素交換やそれに伴うレーザー調整など, 多種類の元素を短時間で分析するうえではレーザー蛍光法はいま一つ実用的手法として普及できていない.

我々はこれらの問題点を解決できる高感度なレーザー分光装置を実用可能なレベルで実現するため, コンピューター制御により高度に自動化された分光光源用の広帯域可変波長色素レーザーを新たに開発し<sup>1,2)</sup>, 同時に原子化装置として抵抗加熱フィラメント法とマイクロ波放電を用いた LIF 法による純水中 Na 原子の高感度実験を行ってきた.<sup>3)</sup> 今回色素レーザーシステムの完成により, 多元素分析の検知実験を 10 数種に元素について良好な結果を得られたので報告する.

実験装置 Fig.1に作成した色素レーザーシステムのブロック図を示す. 励起には TEA 動作の N<sub>2</sub> レーザーを用い, 色素レーザー内部に色素自動交換機構を設けることで 13 種類の色素を瞬時に交換し, SHG を併用することで 220nm~740nm を速いアクセスでカバーできる. また, オプトガルバニック信号利用した分光用波長構成機構を内蔵しており, 任意の共鳴波長に 1cm<sup>-1</sup>以上の精度で即座に同調させることができる. アトマイザーは Beenakker 型のプラズマキャビティを用いた大気圧 He-MIP を使用している.

実験装置のブロック図を Fig.2に示す. アトマイザーには Beenakker 円盤型プラズマキャビティを用い, マイクロ波源には 2.45GHz の TMG-132(東芝)をベースに SCR スwitching でレーザーと同期させたものを作成した. MIP の平均出力は 80W, 点灯時間は 2~3ms(60Hz)である. 試料導入法には

<sup>1</sup>現 新日本製鉄

抵抗加熱フィラメント法を用いた。放電管端に取り付けたフィラメントの上に試料を  $10\mu\text{l}$  滴下し、これを熱ヘリウムで乾燥させた後、フィラメントに大電流を流し一気に気化させる。フィラメントはタングステンやモリブデン線製である。気化した試料は He キャリアガスによって運ばれて Beennakker キャビティーに導かれ、MIP に触れて原子化される。同時に放電管の逆方向から共鳴線に同調したレーザーを入射して原子を励起し、得られた蛍光をレンズで集光して分光器を通して光電子増倍管で観測した。LIF 信号は Boxcar 積分器で処理後コンピュータに取り込んでデータ処理を行なった。

**実験結果** Fig.3に濃度 100ppt の Na 試料の測定信号例を示す。測定は  $\text{NaD}_2$  線を使用し 2 準位系で行なった。He ガスによって運ばれた Na 試料は約 300ms 程度で MIP を通過するため、信号はパルス状になっており、背景ノイズはプラズマ自体の発光やレーザー迷光が大きく関与している。これらより信号パルス尖頭値を  $S$ 、背景光のばらつきの標準偏差を  $N$  として SN 比を定義し、 $S/N = 2$  を検知下限としたとき Na の検知下限は約 18ppt であった。Fig.4に Na 試料の検量線を示す。検量線は 100ppt~100ppb にかけてリニアでありダイナミックレンジは約 4 桁であった。また、Na 以外の元素 19 種類についても同様に測定を行ない、これらについても良好な結果を得ることができた。特に Si, B などの非金属原子については高い感度を得られている。

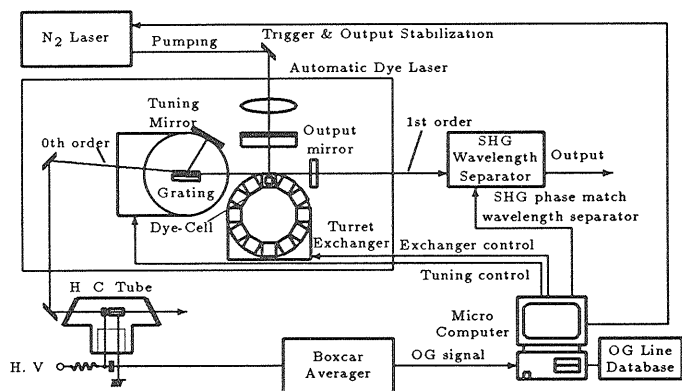


Fig.1 全自動広帯域可変波長レーザーシステム

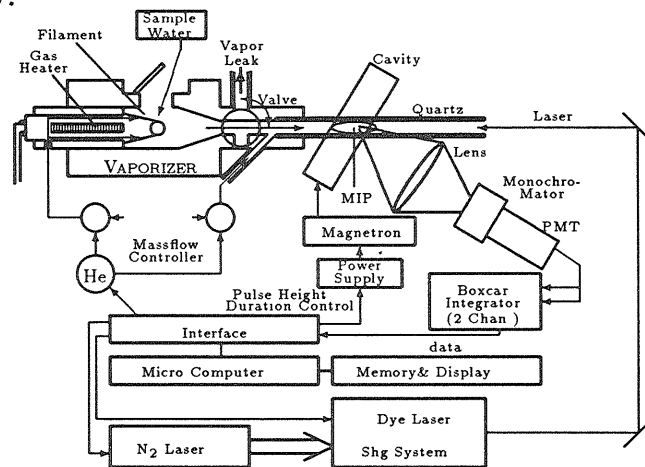


Fig.2 実験装置のブロック図

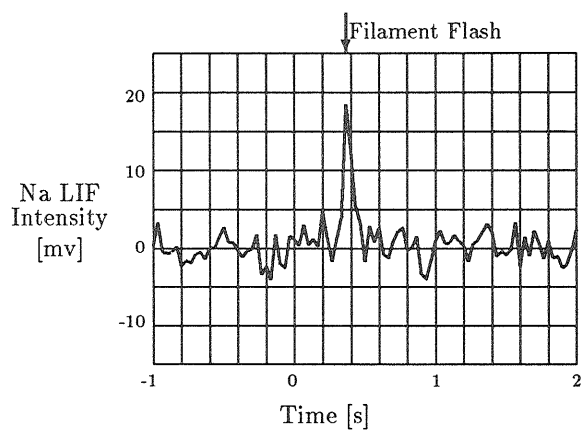


Fig.3 Na 試料による LIF 信号例

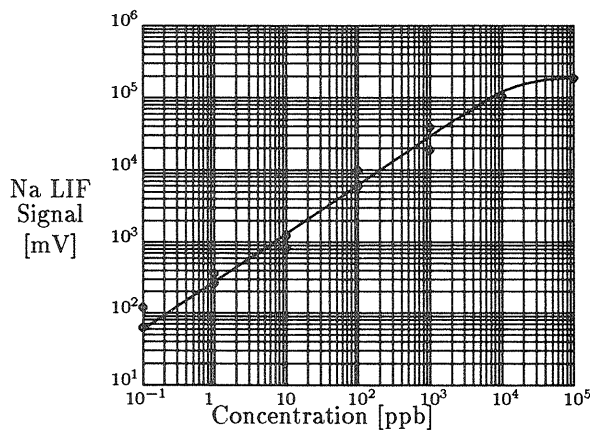


Fig.4 Na 試料による検量線

文献

1) 興他：レーザー研究 19,(1991) 192. 2) Oki et al. : JJAP. 30,(1991) 1744. 3) Oki et al. : Anal. Chem. 62,(1990) 680.