

特集 光センシング I

レーザ誘起ブレイクダウン分光法の
計測原理と応用例

江藤 修三

(一財)電力中央研究所 (〒240-0916 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1)

Measurement principles and applications of laser-induced breakdown spectroscopy

Shuzo Eto

*Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-6-1,
Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196*

(Received August 18, 2021)

An overview of the principle of the laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and its applications are presented. The formation process of laser-induced plasma by analogy with the physical revision of the initial stage of high-frequency discharge and the comparison with other elemental analysis techniques are presented in the principle. The measurement of the chlorine in a concrete, the chlorine in the salt attached on a steel, and the carbon in a steel are shown in the application examples.

キーワード：レーザ誘起ブレイクダウン分光法, 塩素, 炭素, コンクリート, 鋼

Key Words: Laser-induced breakdown spectroscopy, Chlorine, Carbon, Concrete, Steel

1. はじめに

レーザアブレーションにより生成されたプラズマを発光分光することで、計測対象物の元素の種類とその濃度を求めるレーザ誘起ブレイクダウン分光法(Laser-induced breakdown spectroscopy: LIBS)の原理と応用例について述べる。詳細を説明した優れた書籍や解説記事が既にあるため、関心ある方はそちらも参照して頂くことを勧めたい^{1,2)}。一方、近年の装置性能の向上や新技術の導入により、LIBSに用いる装置や応用先は徐々に変わってきた。また、LIBSは原理的に他の計測法とも関連が深い点が多いが、その比較を説明した例は少ない。本稿では、LIBSの原理や他の技術との比較、用いられる装置や応用例について概説を試みることにした。

2. 計測原理

2.1 時代背景

レーザが発明された1960年代初頭より、レーザを用いて物質を電離し、元素分析を行う研究が行われていた³⁾。LIBSの計測対象は固体に限らず、液体やガスも含まれるため、1970年代になるとエアロゾルの計測等も行われるようになった⁴⁾。1995年以降になるとLIBSに関する論文数は大きく増加し、1年間に公刊される論文数は2020年時点でも増加し続けている。LIBSに関わる研究者は、光計測を始め、分析化学や原子力工学、海洋工学等の多様な専門性を有しており、国内では個々の学会にて発表が行われる傾向にある。一方、2年に1度の頻度で国際会議が開催されており、専門分野を超えた意見交換をする機会が提供されている。日本でも研究会が開催されるようになり、横の繋がりが形成されつつある⁵⁾。

2.2 物理過程

黎明期には計測法の名称が複数あったが、LIBS という名称となったのは、レーザ誘起プラズマが高電圧印加による絶縁破壊現象と類似する点の多さが一因として挙げられる。ここでは、高周波放電の類推を基にしたレーザ誘起プラズマの物理過程について、数式的記述を控えて、その過程が想像できる説明に力点を置き、実験的に得られるスペクトルの特徴を中心に概説する。

ある気体に気体の電離エネルギーよりも高い電場を印加した場合、その気体では電離が生じる。一方、電場の代わりにレーザ光により電子がエネルギーを受け取る場合、1光子の持つエネルギーは気体の電離エネルギーよりも低いため、その場に単一組成の原子ないし分子しか存在しない場合、多光子吸収が生じないと気体は電離しないと予想される。しかし、例えばアルゴンガスでは多光子吸収に必要なレーザの尖頭出力よりもはるかに低い出力で電離が生じる⁶⁾。

一方、高周波放電では、電子が高周波電場により加速され、原子と衝突することで電離が生じる。この類推として、レーザの光子から電子にエネルギーが与えられ、その電子が原子と衝突すると考える⁷⁾。これは、電子が電場中で減速する際に、電子が失うエネルギーと等価な連続光が放射される制動放射の逆の過程である。つまり、レーザ光による物質の電離は逆制動放射によるものと考えられることができる。電離に必要な電場は、レーザ波長や電離エネルギーに比例し、レーザ光のパルス幅や電子と原子の衝突周波数に対して減少する。言い換えると、レーザ光照射による物質の電離は以下の場合に生じやすい。

- ・対象物質の電離エネルギーが低い
- ・レーザ光のパルス幅が短い
- ・プラズマが生成する雰囲気中の原子密度が低い

レーザ誘起プラズマの発光強度の時間変化の概念を Fig. 1 に示す。図の縦軸は発光強度を示しており、横軸はレーザ光が照射されてからの時間を示す。電離が生じた後は、制動放射による連続光と原子及びイオンの脱励起による輝線が観測される。ナノ秒レーザ光を用いた場合、レーザ光照射直後から連続光が観測されるようになり、1 μs 以内に速やかに消失する。一方、輝線はレーザ光照射から 10 ns 以降に観測されるようになり、その強度が最大となる時間帯が存在する。レーザエネルギーやレーザ波長等の実験条件によってこれらの時間スケールは変化するが、時間的に連続光が輝線よりも先に観測されること、輝線よりも連続光の発光強度が高いことは、どの実験条件でも定性的に同じである。輝線を計測するためには、図の灰色で示す範囲の様に、連続光の発光強度が弱く、かつ輝線の発光強度が高い時間帯のみ分光計測する必要がある。

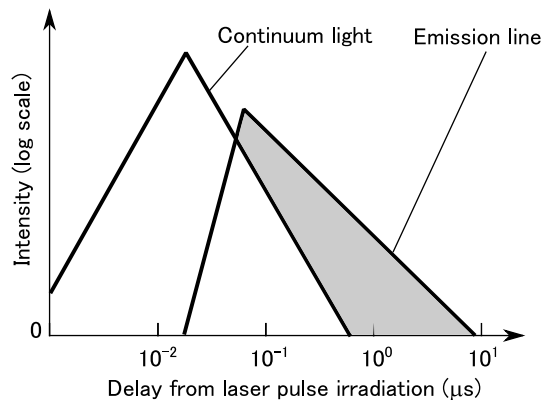


Fig. 1 Schematic of the time dependent on an emission line intensity and continuum light intensity.

LIBS で得られるスペクトルの一例として、グラファイト、純鉄、マンガン、炭素鋼(S35C)を計測した例を Fig. 2 に示す⁸⁾。炭素鋼には鉄やマンガン、炭素が含まれているが、スペクトルピークの波長より、S35C を計測した時に観測される輝線が、鉄、マンガン、炭素の輝線のいずれかであることが分かる。同一の計測対象物でも、検出器のゲート遅延時間やゲート幅によって観測されるスペクトルは異なる。例えば、炭素の輝線 (193.09 nm) は基底状態からの励起によるものであり、発光寿命が他の輝線のそれよりもはるかに長

く、かつ発光強度が高いことが一般的に知られている。図の縦軸は、スペクトル形状を見やすくするために発光強度の最大値を規格化しているが、グラファイトを計測した時の炭素の発光強度が最も大きい。輝線は中性原子から放射される原子線と陽イオンから放射されるイオン線に大別され、イオン線よりも原子線の方が発光寿命は長く、発光強度は大きい。これは、イオン線の下準位と上順位のエネルギー差が大きく、この差に相当するエネルギーを持つ自由電子の占有密度が少ないためである。観測される輝線の発光強度は、対応する元素の濃度だけでなく、元素によっても異なる。その特徴については後述する。

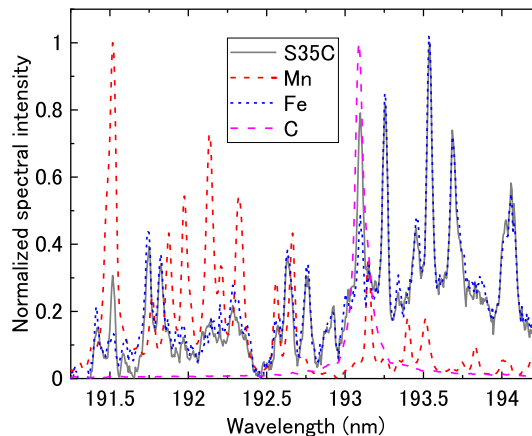


Fig. 2 Emission spectra of graphite, pure iron, manganese, and carbon steel. The layout of the figure has been modified from Reference 8.

2.3 定量

X線や電子線を用いた元素分析法では、X線の散乱・励起過程や原子の最外殻電子の励起過程等を考慮して理論的にスペクトルを計算する方法があり、計測対象物に含まれる元素濃度を推定することが可能である。一方、レーザ誘起プラズマには、電子や中性粒子や重イオンが存在し、各原子や分子の励起脱励起全てを定式化することが非常に困難であるため、スペクトルの形状を理論的に推定することができない。しかし、観測される輝線の波長やその発光強度から、多くの場合において元素の同定を行うことは容易である。ただし、鉄等の遷移金属やウランなどの重元素が含まれる場合は、Fig. 2に示す様に非常に多くの輝線が観測され、他の元素の輝線と重畳することにより、元素同定が困難になる場合がある。

一方、ある元素を定量することについては課題が多い。最も基本的な定量方法として、元素の濃度が既知の試験体を製作し、その試験体をLIBSで計測して、元素濃度とその元素の発光強度との相関である検量線を作成することが挙げられる。この検量線法は、計測対象物と組成が同一である物を製作できることが前提条件である。しかし、LIBSで対象とする物質の多くは、その組成も各元素濃度の空間的分布も複雑なものが多く、検量線を作成することが困難である場合が多い。

検量線法が使える場合でも、複数の原因により定量できる濃度範囲は限定される。検量線概念をFig. 3に示す。図の縦軸はある元素の発光強度、横軸はその元素の濃度を示している。検量線が直線もしくはそれに近い曲線の場合に定量に使用することが可能である。検出可能な濃度下限(Limit of Detection; LOD)は、直線近似した時の検量線の傾きと、計測対象元素が含まれていない物質を計測した時の発光強度の標準偏差で定義される⁹⁾。しかし、次の場合には低濃度もしくは高濃度の領域にて定量を行うことができなくなる。

1. 他の物質の存在

計測したい元素の輝線と他の元素の輝線が同じ波長で観測される場合、低濃度の領域にて1の破線の様に発光強度が一定となる。例えば、炭素を計測する場合に大気中に含まれる二酸化炭素の存在が定量に影響することが報告されている¹⁰⁾。このように、計測に影響を及ぼす元素は妨害元素と呼ばれる。

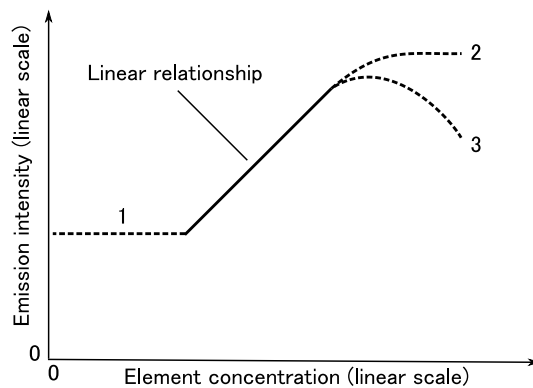


Fig. 3 Schematic diagram of calibration curve. The dashed lines show the concentration region where the calibration curve loses its linearity.

2. 自己吸収

ある元素から放射される輝線が、その周囲に存在する同種の元素に吸収されることで、見かけの発光強度が飽和する、もしくはスペクトルが著しく肥大することがある。このような自己吸収は元素濃度が高い場合に一般的に観測され、計測可能な濃度上限を決めている。そのため、基礎及び応用の観点から、自己吸収の物理過程を理解し、それを抑制することは重要なことである。特に大気圧条件下での計測ではプラズマ中の中性粒子濃度が電子密度に比べて非常に高いため、多くの場合に自己吸収が生じる。この効果を考慮して、自己吸収が生じないときの発光強度を解析的に求める方法が提案されている¹¹⁾。近年では、大気圧条件下でも自己吸収の影響を緩和させるために、レーザ誘起プラズマの最外縁に別のレーザ光を照射してプラズマ中の中性粒子密度を低減させる試みが行われている¹²⁾。このように、レーザ光の空間的コヒーレンスを利用する、もしくはマイクロ波の様な新たなエネルギー源¹³⁾を用いることにより、プラズマの空間的制御を行うことが今後行われるようになっていくと予想される。

3. 物質の状態変化

濃度によって物質の状態が変化する場合、レーザ光のエネルギーが散逸し、プラズマが十分に励起されなくなる時に、濃度に対して発光強度が低下する。そのような場合は少ないが、塩分の様に吸湿性のある物質を計測する時に問題となる¹⁴⁾。

2.4 他の技術との比較

元素分析という観点から、LIBS とよく比較される計測法として蛍光 X 線(X-ray Fluorescence: XRF)分光や誘導結合プラズマ(Inductivity coupled plasma: ICP)分光、電子線プローブマイクロアナライザ(Electron probe micro analyzer: EPMA)が挙げられる。特に、LIBS と XRF については LOD が元素ごとに異なる特徴があり、相補的關係であると言える。LIBS 及び XRF を用いた時の各元素の LOD を大小別に色付けした元素の周期表を Fig. 4 に示す。各元素の検出下限は装置構成によって大きく異なるため、この図では LOD を明示しておらず、あくまでも定性的な説明に留める。また、分かりやすくするために、原子番号が 54 (ロジウム) 以降については割愛した。これらの元素については、特定の元素については両方法の LOD に顕著な相違があったり、計測できない元素が一部存在したりするものの、全体としては LOD の定性的傾向が概ね同様である。図では、LOD の低い元素すなわち検出感度の高い元素を白、LOD の高い元素を黒で示している。また、XRF にて計測できない元素は表示していない。

両方法とも、第 3 族から第 11 族の間にある遷移金属元素の LOD は低い。また、LIBS では第 1 族や第 2 族のアルカリ金属元素の LOD が特に低く、XRF ではマンガンより原子番号の大きい元素の検出下限が特に低い。一方、LIBS ではリンや塩素といった非金属元素の LOD が高く、XRF ではナトリウムより原子番号の小さい元素の LOD が高い。LIBS の場合、アルカリ金属元素ほど LOD は低くないが、水素や炭素といった軽元素と希ガスを計測することが可能である。鉄鋼や建築の分野では鋼の機械特性に大きく寄与する炭素の計測が重要視されており、手持ち型の LIBS 装置の主な応用先として鉄鋼中の炭素量の分析が挙げられ

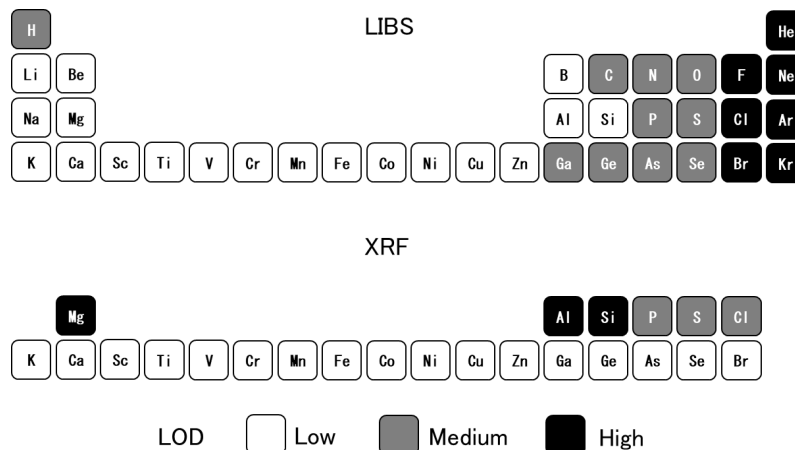


Fig. 4 Comparison of the sensitivity of LIBS and XRF to each element.

る¹⁵⁾。XRFの場合、金属元素に加えて非金属元素の計測も可能であるため、プラスチック中の異物の分析やその定量に利用される場合が多い。

周期表では示していないが、両方法に共通する点として、妨害元素が存在する。これは、XRFでは各元素の蛍光X線エネルギーが同じである時、LIBSでは各元素の輝線の波長が同じである時に2つのスペクトルピークを分離できないことに起因する。XRFでは蛍光X線のエネルギーが計測条件に依存しないこと、スペクトルを理論的に計算できることから、同時に計測できない元素の組み合わせがほとんど全て明らかになっている。一方、LIBSでは計測条件や計測対象物の組成によって、各元素の主たる励起過程が変化するため、その組み合わせも膨大となり、体系的に調べた報告が見当たらない。

ICPやEPMAとLIBSを比較する場合、原理的相違に加えて、前処理と検出下限が特徴的である。端的に言う、ICPやEPMAでは前処理に十分な時間と手間をかけて非常に低いLODを達成するのにに対し、LIBSでは前処理にほとんど時間をかけずに、相応の検出下限でその場で迅速に計測する点が対照的である。そのため、人が接近できないような高い放射線環境下での計測¹⁶⁾や深海での計測¹⁷⁾といった極限環境下でのLIBS使用例が報告されている。

2.5 装置構成

装置の典型的な構成をFig. 5に示す。レンズ等の光学素子を除けば、レーザー、分光器、検出器がLIBSで用いる装置の最小構成要素と言える。この構成要素はラマン分光やレーザー誘起蛍光法とほとんど同一であり、LIBSとラマン分光もしくはLIBSとレーザー誘起蛍光法を相補的もしくは物質検知性能向上のために同時に行う報告例が多い¹⁸⁾。ただし、LIBSの場合にはプラズマを生成するために、レンズでレーザーを集光させる必要がある点が他の光学計測と異なる。

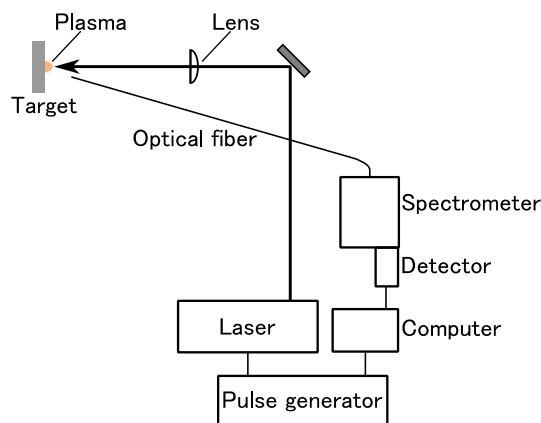


Fig. 5 The typical experimental setup for LIBS measurement.

プラズマを効率的に生成するために、LIBS ではほとんどの場合にナノ秒パルスレーザーが用いられる。従来は、フラッシュランプ励起の固体レーザーがほとんどであったが、最近では半導体レーザーやフェムト秒レーザーを用いた報告例も多い。半導体レーザーを用いる利点としては、装置構成が小さくなることが挙げられる。フェムト秒レーザーを用いる利点としては、レーザー光が大気伝搬中に集光と発散を繰り返す現象を利用することで遠隔計測に利用できることが挙げられる¹⁹⁾。レーザー光のパルス幅によってLIBS で得られるスペクトルは大きく異なる。これは、元素の基底励起状態からの励起過程が熱的なものから、多光子吸収もしくはトンネル電離といった選択的な励起過程に変化することが理由である。パルス幅によって計測対象物の照射痕の形状が著しく変化することから、レーザー加工の分野でもこの物理過程の変化について詳しく研究がなされている。一方、レーザー波長によってもスペクトルの形状に変化はみられるが、パルス幅の変化でみられるほどの質的变化は観測されていない²⁰⁾。これは、LIBS ではレーザーの光子が物質の電子と直接的な相互作用をしているというよりは、プラズマの加熱と膨張のためのエネルギー源として振る舞うためである。そのため、レーザー光の偏光状態や位相に起因する非線形光学効果はLIBS では支配的ではなく、レーザーを光源として用いることはやや勿体ない様にも思える。しかし、様々な形態の物質を計測する際にはレーザーが最も適しており、特に非接触で計測する際にレーザーは必須である。例えば、発光分光するためのプラズマを生成するエネルギー源としてレーザーを用いる場合はLIBS と呼ばれるのに対し、放電を用いる場合はスパーク放電発光分光(Spark-induced breakdown spectroscopy: SIBS)と呼ばれる。LIBS と SIBS はエネルギー源が違うだけと言えるが、その用途は大きく異なる。SIBS が適用できる計測対象物は金属といった導電性の高い物に限られる。これは、放電路の終端が計測対象物でないと、計測対象物に含まれる元素が励起されないためである。

分光器には、主にツェルニターナ型分光器が利用される場合が多く、分光法の原理や理論そのものは40年以上変わりが無い²¹⁾。一方、LIBS にて好んで用いられる分光器の一つにエシエル分光器が挙げられる。エシエル分光器は、反射型回折格子を2枚用いることで、イメージング検出器のピクセル縦方向及び横方向に対して波長分散を与える物であり、ツェルニターナ型よりも非常に広い波長範囲のスペクトルを一度に計測する場合に用いられる。エシエル分光器を利用することで、波長範囲によってはpm オーダの波長分解能を得ることができ、非常に多くの輝線が観測されるウラン等の同位体元素の同定に利用される。現在では、核燃料デブリの分析に活用するための技術開発が進められている²²⁾。一方、高分散であるという特徴は、各波長の光量が低減することを意味しており、計測する波長が決まっている場合には、ツェルニターナ型分光器を用いることがほとんどである。他に特徴的な分光器として、透過型回折格子の一種であるVolume-Phase Holographic (VPH) 回折格子が挙げられる。VPH 回折格子を用いるメリットは分光器のFナンバーを明るくできることである。また、VPH 回折格子を用いた分光器は光路長が短いため、装置の小型化に適しており、最近では手のひらサイズの非常に小型の分光器にVPH 回折格子を採用する例が見られる。デメリットとして、観測波長範囲を変更したい場合に回折格子より後段の光学系の再アライメントが必要となることが挙げられる。

検出器には、光電子増倍管やCCD、インテンシファイア付きCCD (ICCD) が用いられる。LIBS にてモノクロメータを使用する場合に、検出器としては光電子増倍管が用いられる場合がほとんどである。LIBS の研究が盛んになってきた理由の一つには、CCD の高感度化が挙げられる。特に、短い露光時間でも高感度に計測が可能なICCDは、LIBS で最も用いられる検出器である。

3. 応用例

3.1 コンクリートに含まれる塩素の計測

臨海部に位置する鉄筋コンクリートでは、海塩粒子がコンクリート表面から内部に浸透することにより、コンクリート内部にて鉄筋腐食が生じる。そのため、コンクリートの塩化物イオン濃度を計測することが重要であり、電位差滴定法と呼ばれる化学分析がJIS A 1154 で規定されている。本方法は低いLOD と高い計測精度を有するが、計測にコストと時間を要する。より迅速に計測する方法として、LIBS を用いた例が報告されている²³⁾。LIBS では塩素等のハロゲンのLOD が高いため、計測することが困難であるが、妨害元素の輝線が存在しない波長域で観測すること、時間的に2回に分けてレーザー照射を行う等の工夫を行うことにより、実用上求められるLOD を達成することが可能となる²⁴⁾。鉄筋腐食が生じたコンクリート断面に対してLIBS で面的に塩素等を計測した例をFig. 6示す²⁵⁾。写真より、径方向に沿って幅0.1 mm程度のひび

割れが生じているのが分かる。EPMA で同様の図を得ようとする場合、試験体表面を鏡面研磨して平滑にする必要があるため、本図で示す様な硬さの異なる鉄筋とコンクリートの複合材料や、表面に凹凸のある試験体を計測することができない。一方、LIBS では発光強度にばらつきが生じるが、レーザ光の焦点深度程度の凹凸がある場合や、複合材料でもそのままの状態で計測することが可能である。

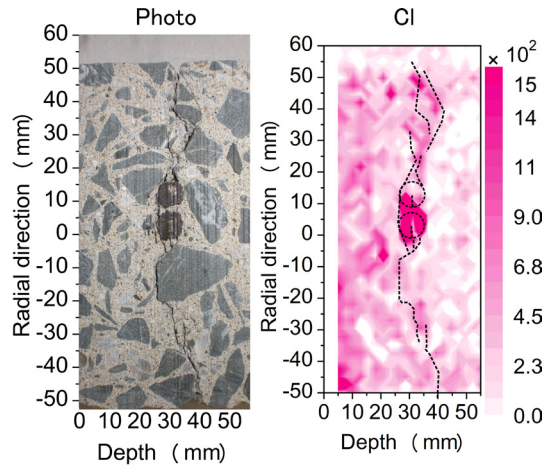


Fig. 6 The photo of the cross section of a concrete core and two-dimensional distribution of emission intensities of chlorine. The dashed lines show the cross section of reinforcing bars and cracks. The layout of the figure has been modified from Reference 25.

3.2 鋼に付着した塩分中の塩素の計測

ステンレス鋼は耐腐食性が非常に高い金属材料の一つであるが、ステンレス鋼表面に付着した塩分中の塩化物イオン濃度と材料表面の応力状態が特定の条件の場合に、応力腐食割れが生じることが知られている²⁶⁾。一般的に、ある材料の表面に付着した塩化物イオン濃度を求める場合、まずガーゼなどで塩分を拭き取り、その塩分をイオンクロマトグラフィや吸光光度法等の JIS Z 2382 に準拠した化学分析に供するか、水溶液にしてから電気伝導度を計測する。この方法は、定量性に優れるが、大型構造物表面に付着した塩分を直接計測することができない。LIBS の場合、望遠鏡や光ファイバを用いることで、レーザ光とプラズマ発光を長距離伝搬することが可能であるため、構造物表面の塩化物イオン濃度を遠隔計測できる可能性がある。

人工海水を噴霧することで塩分を付着させたステンレス鋼試験片を高さ方向に貼り付け、その表面を LIBS で計測した例を Fig. 7 に示す²⁷⁾。図の灰色四角は試験片を設置した場所、破線はイオンクロマトグラ

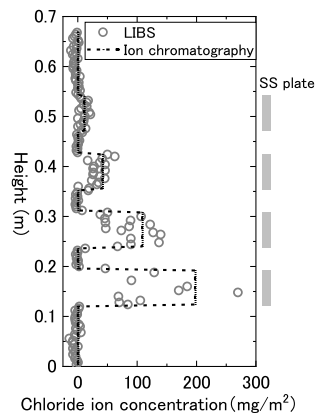


Fig. 7 The height distribution of chloride ion concentration when the stainless-steel plates was placed on a wall and the salts attached on stainless-steel plates were measured by LIBS. The layout of the figure has been modified from Reference 27.

フィで求めた試験片一枚当たりの塩化物イオン濃度の平均値を表している。この時、レーザ光は大気伝搬させ、プラズマの発光は光ファイバで分光器まで伝送した。本計測とは別に、塩化物イオン濃度の異なる塩分が付着した試験片を用いて検量線を作成し、実験で得られた塩素の発光強度を塩化物イオン濃度に換算すると、計測位置ごとに塩化物イオン濃度のばらつきはみられるが、試験片1枚当たりの平均値は、イオンクロマトグラフィで求めた値と概ね一致した。このように、LIBSを用いることで構造物表面を直接計測することが可能である。レーザ光の伝送にも光ファイバを用いると、狭隘で屈曲した空間でも装置を挿入することが可能となる²⁸⁾。

3.3 鋼に含まれる炭素の計測

鋼の炭素濃度は、鋼の靱性や強度を決定する上で非常に重要なパラメータの一つである。炭素濃度を求める際に一般的に用いられるEPMAの場合、軽元素である炭素のLODが十分でない場合が多く、特に炭素濃度が低い溶接部を計測することは困難である。一方、LIBSの場合には軽元素の分析も行うことが可能であり、深紫外波長域の炭素の輝線を利用することで炭素濃度を求めることが可能である²⁹⁾。

高クロム鋼溶接部に対してLIBSを行い、炭素濃度を求めた結果をFig. 8に示す。高クロム鋼の炭素濃度は規格で定められているため、炭素濃度の異なる炭素鋼と純鉄を用いて炭素濃度に関する検量線を作成し、実験で求めた炭素の発光強度を炭素濃度に換算した。炭素濃度は $4.5 \sim 7.0 \times 10^{-2}$ wt%程度となり、溶接部の炭素濃度の公称値(6×10^{-2} wt%)と概ね一致した⁸⁾。

EPMAでは真空容器内に試験片を設置する必要があるため、大型の試験片を計測することができないが、本実験では大気環境下で計測しており、大型の試験片を用いて炭素濃度を求めることも可能である。

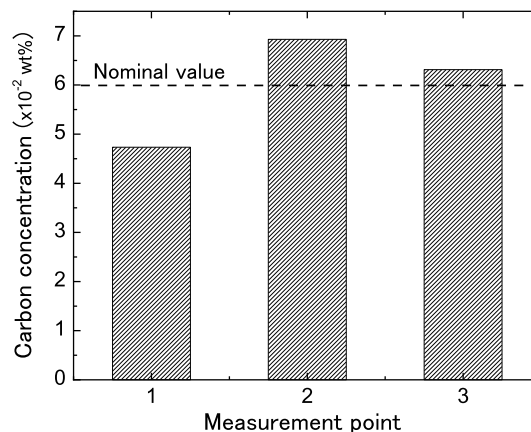


Fig. 8 Carbon concentration in the weld zone of the high chromium steel measured by LIBS. The layout of the figure has been modified from Reference 8.

4. まとめ

原理では、高周波放電の類推よりレーザ誘起プラズマの生成過程を概説した。また、元素分析の観点から各計測技術との比較を行い、それぞれの特徴について述べた。応用では、塩分計測を中心とした3つの例を挙げた。

LIBSは他の技術分野と関連が深く、LIBSを一つの計測法として捉えるよりも、レーザ誘起プラズマと原子やイオンの励起及び脱励起という2つの物理現象を応用した技術として捉える方が適切ではないかと考えられる。本稿にてLIBSという名称に拘らず、その物理過程の一部分でも各位の研究に取り込んで発展して頂ければ幸いである。

謝辞

本稿の応用例で紹介した研究を行うにあたり、東京大学 藤井隆 特任教授、電力中央研究所 松村卓郎 博

士, 松尾豊史 博士, 白井孝治 博士, 亘真澄 博士, 三浦靖史 氏よりご協力を頂きました。特に, 藤井教授は共同研究者として実験方法や装置開発に関して多くのご教授を頂きました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) D. A. Cremers and L. J. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, 2006.
- 2) K. Kagawa and N. Idris: Emission spectrochemical analysis using laser-induced plasma spectroscopy, *J. Plasma Fusion Res.*, 83, 401, 2007. (in Japanese)
- 3) E. F. Runge, R. W. Minck, and F. R. Bryan: Spectrochemical analysis using a pulsed laser source, *Spectrochim. Acta*, 20, 733, 1964.
- 4) E. B. Belyaev, A. P. Godlevski, and Y. D. Kopytin: Laser spectrochemical analysis of aerosols, *Sov. J. Quantum Electron.*, 8, 1459, 1978.
- 5) Japanese LIBS community: <http://j-lib.org/index.html> (2021年5月アクセス)
- 6) R. G. Meyerand Jr and A. F. Haught: Gas breakdown at optical frequencies, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 401, 1963.
- 7) Y. P. Raizer and A. Tybulewicz: Laser-induced discharge phenomena, *Studies in Soviet Science*, 1980.
- 8) S. Eto: Development of Analysis method of carbon concentration at weld zone of steel by LIBS, CRIEPI report, H15011, 2015. (in Japanese)
- 9) International Union of Pure and Applied Chemistry. Analytical Chemistry Division: Commission on spectrochemical and other optical procedures for analysis. nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. II. Data interpretation, *Anal. Chem.*, 48, 2294, 1976.
- 10) K. Ishii and Y. Matsumoto: Determination of trace amount of carbon in steels by atomic emission spectrometry, *Tetsu-to-Hagane*. 83, 48, 1997. (in Japanese)
- 11) A. M. El Sherbini, T. M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti and E. Tognoni: Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements, *Spectrochim. Acta B*, 60, 1573, 2005.
- 12) Z. Hou, M. S. Afgan, S. Sheta, J. Liua and Z. Wang: Plasma modulation using beam shaping to improve signal quality for laser induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* 35, 1671, 2020.
- 13) Y. Ikeda, A. Moon, and M. Kaneko, Development of microwave-enhanced spark-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.* 49, C95, 2010.
- 14) S. Eto, J. Tani, K. Shirai, and T. Fujii: Measurement of concentration of chlorine attached to a stainless-steel canister material using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 87, 74, 2013.
- 15) SciAps Inc., <https://sciaps.com/> (February 05, 2021 accessed)
- 16) A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, S. Lawson, C. P. Evans, and J. Wright: Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 56, 821, 2001.
- 17) B. Thornton, T. Takahashi, T. Sato, T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, T. Nozaki, T. Ohki, and K. Ohki: Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for in situ multi-element chemical analysis, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 95, 20, 2015.
- 18) F. Matroodi and S. H. Tavassoli: Experimental investigation on concurrent laser-induced breakdown spectroscopy Raman spectroscopy, *Appl. Opt.* 54, 400, 2015.
- 19) T. Fujii, N. Goto, M. Miki, T. Nayuki, and K. Nemoto: Lidar measurement of constituents of microparticles in air by laser-induced breakdown spectroscopy using femtosecond terawatt laser pulses, *Opt. Lett.*, 31, 3456, 2006.
- 20) L. M. Cabalín and J. J. Laserna: Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation, *Spectrochim. Acta B*, 53, 723, 1998.
- 21) T. Namioka, *Spectroscopic instruments I. Introduction to spectroscopic instruments*, *J. J. Spectroscopical Soc.*, 34, 34, 1985. (in Japanese)
- 22) M. Oba, Y. Maruyama, K. Akaoka, M. Miyabe and I. Wakaida, Double-pulse LIBS of gadolinium oxide ablated by femto- and nano-second laser pulses, *Appl. Phys. A*, 101, 545, 2010.
- 23) G. Wilsch, F. Weritz, D. Schaurich and H. Wigggenhauser, Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy, *Constr. Build. Mater.*, 19, 724, 2005.
- 24) K. Sugiyama, T. Fujii, T. Matsumura, Y. Shioyama, M. Yamaguchi and K. Nemoto, Detection of chlorine with concentration of 0.18 kg/m³ in concrete by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Optics*, 49, C181, 2010.
- 25) S. Eto, T. Matsuo, T. Matsumura, T. Fujii, and M. Y. Tanaka, Quantitative estimation of carbonation and chloride penetration in reinforced concrete by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 101, 245, 2014.
- 26) J-I. Tani, M. Mayuzumi, and N. Hara: Initiation and propagation of stress corrosion cracking of stainless steel canister for

- concrete cask storage of spent nuclear fuel, *Corrosion*, 65, 187, 2009.
- 27) S. Eto, and T. Fujii: Laser-induced breakdown spectroscopy system for remote measurement of salt in a narrow gap, *Spectrochim. Acta B*, 116, 51, 2016.
- 28) X. Xiao, S. Le Berre, K. C. Hartig, A. T. Motta, and I. Jovanovic: Surrogate measurement of chlorine concentration on steel surfaces by alkali element detection via laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 130, 67, 2017.
- 29) C. Aragón, J. A. Aguilera, and F. Peñalba: Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd:YAG laser, *Appl. Spectrosc.*, 53, 1259, 1999.

江藤修三

一般財団法人電力中央研究所主任研究員。2016年九州大学大学院総合理工学府博士課程修了。含有・付着物のレーザ誘起ブレイクダウン分光法、ガスのラマン分光法の研究に従事。応用物理学会会員。