

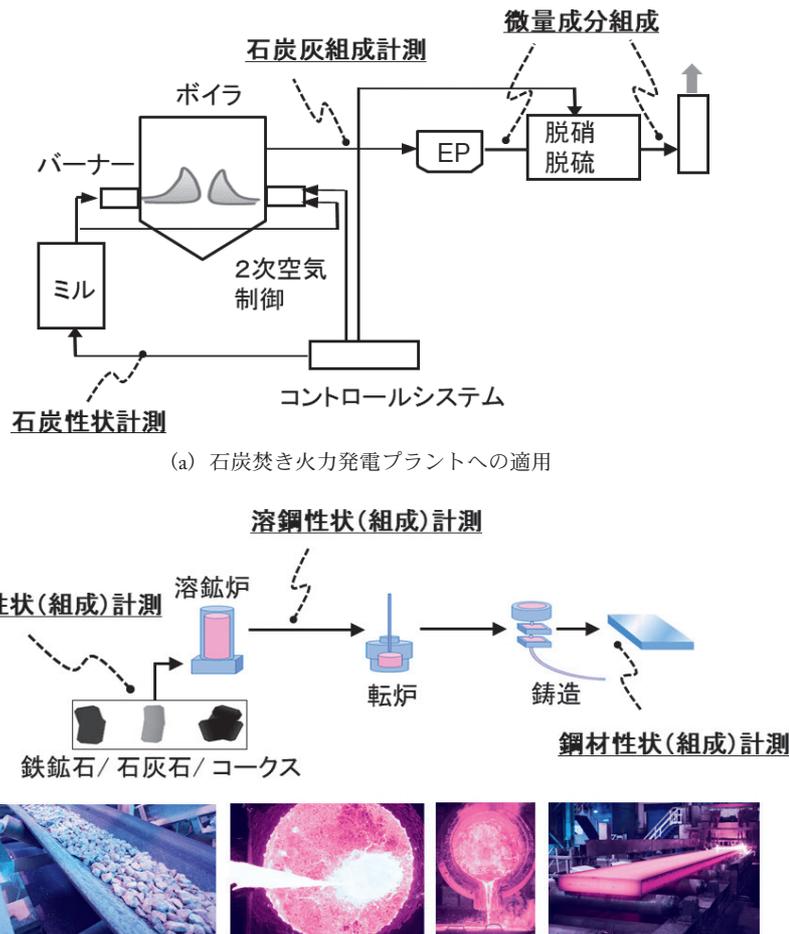
レーザー誘起ブレークダウン分光法の基礎と産業プロセスへの応用

出口 祥 啓

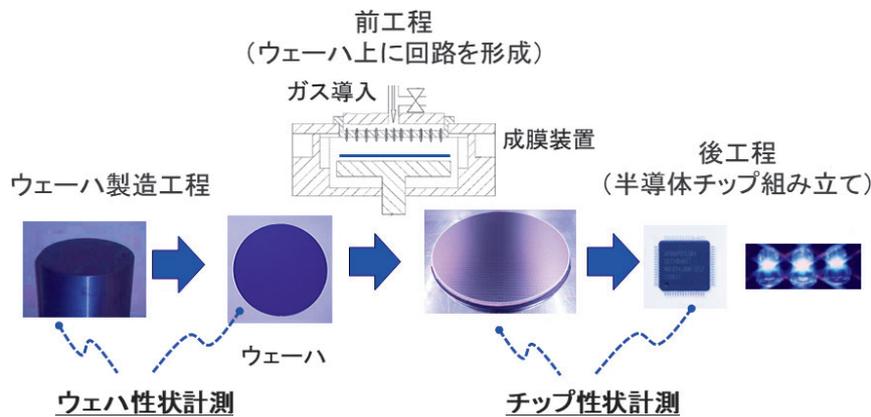
1 はじめに

物質の元素組成をリアルタイムで計測可能な技術は、幅広い産業分野で切望されている。例えば、鉄鋼プロセスでは、鉄鉱石、コークス、石灰石などを原料として鋼板などを製造する過程で各プロセス中の成分組成を計測し、溶融金属の組成を制御することが求められる。また、各種リサイクルプロセスでは、リサイクルを行う対象やリサイクル製品の組成を管理することが望まれている。

しかしながら、現状、産業プロセスにおいて、広い産業分野で元素組成をリアルタイム、オンラインで計測可能な技術や装置は実用化されていない。レーザーを用いた非接触、リアルタイム計測方法として、レーザー誘起ブレークダウン分光法 (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) がある¹⁾²⁾。LIBSは、レーザー光を集光し、プラズマ化した試料からの発光スペクトルを計測することで、気体、液体、固体中の元素組成をその場・リアルタイムに計測可能な計測法である。LIBSは装置



(a) 石炭焼き火力発電プラントへの適用
(b) 鉄鋼製造プロセスへの適用
図 1 産業プロセスへの LIBS 適用コンセプト



(c) 半導体製造プロセスへの適用
 図1 産業プロセスへのLIBS適用コンセプト

構成がシンプルである利点を有するほか、気体、液体、固体中の元素を ppb~% の広い濃度範囲で検知できる。近年、レーザー装置の小型化、長寿命化が進み、この技術進展が LIBS の原理を使用した装置開発を後押ししている原動力の一つとなり、LIBS の産業応用展開がさらに加速されてきている状況にある^{3)~17)}。火力発電プラント、鉄鋼製造プロセス、半導体製造プロセスへの適用コンセプトを図1に示す。LIBS では、装置のコンパクト化や一体化が比較的簡単に行うことができ、産業プロセス中にオンライン元素分析センサーとして配置し、プロセス制御に応用する試みが進展している。

一方、LIBS におけるプラズマ生成過程は複雑な物理現象を含んでおり、その過程を理論的に解析することは難しい。LIBS では、常温状態の測定対象に対するレーザー照射により、ナノ秒の時間レベルで数万度のプラズマが形成され、周囲環境との相互作用をしながら温度が低下していく。この過程で発生する元素発光を検知して測定対象元素の同定と定量を行うが、生成されるプラズマが空間的、時間的にも均一でなく、また、局所熱平衡状態 (local thermodynamic equilibrium, LTE) が成立しない場合も多く存在する。このため、プラズマの状態変化に伴う信号強度の変化を補正することが難しく、定量的の向上が LIBS の重要課題の一つとなっている¹⁾²⁾。

本稿では、LIBS の基礎原理を解説するとともに、産

業プロセスへ LIBS を適用することを目的とした取り組み状況を紹介する。

2 LIBS の原理

LIBS では、レーザーを集光させて対象物に照射してプラズマを生成する。生成時に励起された原子が低いエネルギーレベルに下がる時に、成分特有の波長を有する光が発する。この発光強度は対象場の原子数密度と関係があるため、各スペクトルの波長とスペクトル線強度を求めることで、存在する物質の識別 (定性) と定量が可能になる。LIBS では、最初にレーザー光と計測対象との相互作用が生じ、その後、複数の現象と共に原子発光が生じる。この現象は、計測対象の状態 (気体、液体、固体) やレーザーのパルス幅に依存するが、ここでは固体の計測対象に対して 5~10 ns のレーザー光を照射する場合の現象を紹介する。この計測形態は一般的に用いられている LIBS 装置の一つである。この場合における LIBS のプラズマ生成過程と原子発光メカニズムを図2に示す。

レーザー光の照射初期には、レーザー光と計測対象との相互作用により、レーザー光照射部の熔融や気化、イオン化が生じる (図中 (a)~(b))。この過程はサブナノ秒の時間域で生じ、この時間域で初期のプラズマが生じる。初期のプラズマは、主にレーザー光と計測対象との

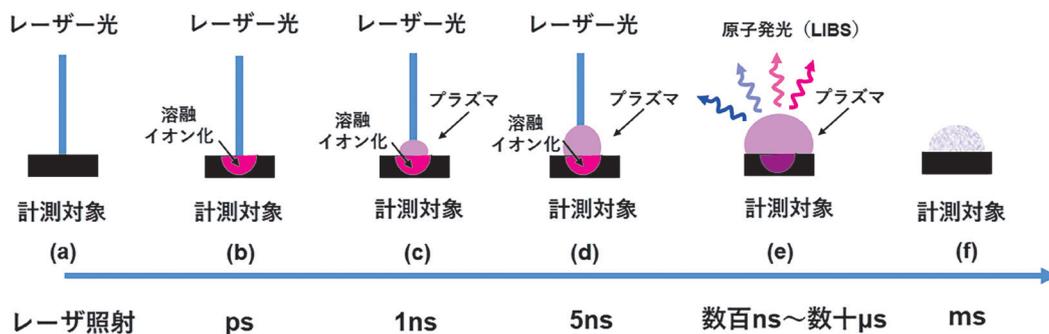


図2 LIBS のプラズマ生成過程

相互作用により生じるが、プラズマ成長に伴い、レーザー光とプラズマとの相互作用により、プラズマ成長が助長される。プラズマ中には原子、イオン、電子などが存在し、レーザーにより電子が加速され（逆制動放射）、加速された電子が更にイオンと電子を生成することでプラズマ成長が加速される。この現象は、レーザー光がプラズマに照射されている時間帯で生じ、レーザー光がプラズマに吸収されるため、計測対象へのレーザー光照射量は減少する。また、プラズマは周囲ガスを取り込みながら成長するため、プラズマ中に周囲ガス成分のイオンや原子も生じる（図中 (c)~(d)）。この過程で、プラズマの温度は 20000 K 程度に達し、プラズマの境界面には衝撃波が形成される。この時間帯において、プラズマから強い発光が生じるが、運動している電子がイオンの周囲でブレーキ（制動）をかけられて発光する制動放射が主であり、観測される発光は広い波長範囲で連続したスペクトルを示す。レーザー光の照射終了後もプラズマの膨張は続き、プラズマ温度は急激に低下する（図中 (d)~(e)）。プラズマ温度の低下に伴い、プラズマ中の電子密度も低下し、制動放射量が低下するとともに、励起された原子からの発光（LIBS における信号光）がプラズマ光の主体となる（図中 (e)）。LIBS では、この時間帯で生じる原子発光を計測するため、時間ゲートが可能な検知器を用いることが多い。その後、プラズマ温度は更に低下し、プラズマ内の成分が微粒子化して計測対象表面に付着する。(c)~(d) のプラズマ成長時には、レーザー光のエネルギーがプラズマに与えられるため、比較的安定した現象となる。一方、(d)~(e) のプラズマ膨張・冷却過程では、周囲ガスとの混合を含む不安定な流動現象が生じ、原子発光も不安定となりやすい。この現象が、LIBS 計測において計測の定量性を確保しにくい主要原因となっている。

上記のように、LIBS ではプラズマ冷却過程で生じる原子発光を計測する。一般的な LIBS の計測タイミングを図 3 (a) に示す。自然放出による原子 i の発光スペクトル強度 $I_{(i)}$ は以下の式で表される²⁾。

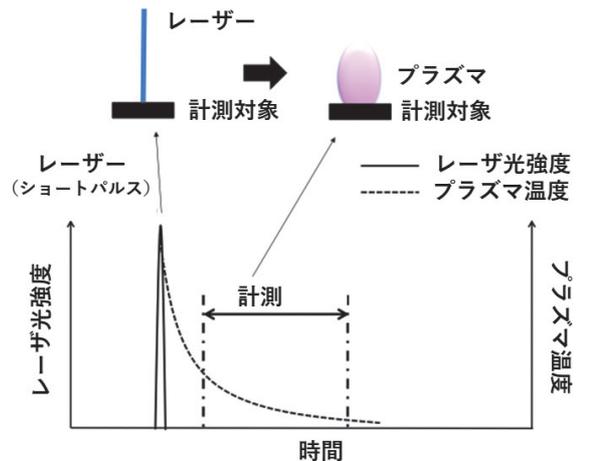
$$I_{(i)} = n_{(i)} \sum \left\{ K_{(i),j} g_{(i),j} \exp\left(-\frac{E_{(i),j}}{kT}\right) \right\} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $n_{(i)}$ は元素 i の濃度、 $K_{(i),j}$ はアインシュタイン係数を含む変数、 $g_{(i),j}$ は元素 i の縮退度、 $E_{(i),j}$ は元素 i の上位エネルギー、 k はボルツマン定数、 T はプラズマ温度を示す。定量分析を行う場合、発光強度 $I_{(i)}$ に影響を与える要素の明確化が重要となる。式 (1) より、発光強度は元素濃度に依存するほか、プラズマ温度にも依存するため、定量分析のためにはプラズマ温度補正を行う必要がある。

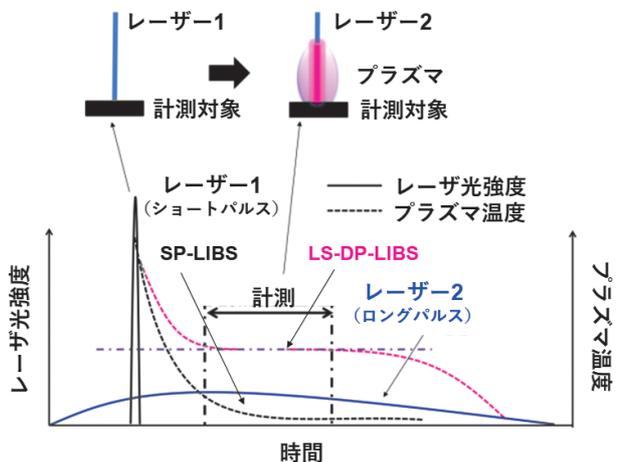
式 (1) では均一なプラズマ温度と仮定しているが、

実際には LIBS により生成されるプラズマは均一とはならず、時間的、空間的なプラズマの不均一性を考慮した解析が必要となる。また、レーザーと計測対象・周囲ガスとの相互作用もプラズマ生成に影響を及ぼす。そのため、定量計測に際し、式 (1) を基本とし、実験的に検量線を求めることが多い。また、近年、機械学習の進展に伴い、LIBS 信号のデータベースを構築し、機械学習による計測精度向上を行う試みも進展している¹⁸⁾。

一方、LIBS により生成されるプラズマを制御して、LIBS の定量性向上や信号強度増強を行うことができる。レーザー光を 2 回照射するダブルパルス LIBS などの多くの手法が提案されている¹⁾²⁾。ここでは、ロング及びショートパルスレーザー光を組み合わせた LS-DP-LIBS (long-short double pulse LIBS)^{12)~15)} について紹介する。LS-DP-LIBS の概念を図 3 (b) に示す。LS-DP-LIBS は、マイクロ秒とナノ秒のパルス幅を有するレーザー光を組み合わせたダブルパルス LIBS であり、ロングパルスレーザーにより、計測対象表面のクリーニングと表面条件の均一化、並びに生成されるプラズマの安定化を図り、定量性を向上する手法である。プラズマ膨張・冷却



(a) 一般的な LIBS



(b) LS-DP-LIBS

図 3 LIBS の計測タイミング

過程において、プラズマへのロングパルスレーザー光エネルギー付加を行い、この過程で生じる不安定性を取り除いている。本方法の応用として、鉄鋼製造プロセスへの適用例を後述する。

3 LIBSの装置構成

LIBSでは、レーザー照射によりプラズマを生成し、その冷却過程で生じる原子発光を計測する。そのため、必要な基本装置は、プラズマを生成するレーザー装置と検知器であり、基本的には、レーザー光の波長に制限はなく、レーザー装置に課せられる制約も少ない。LIBSの装置構成例を図4に示す。装置はレーザー、レンズ、分光器、ICCDカメラ、コンピュータなどで構成される。まず、レーザー光をサンプル表面に集光し、プラズマを発生させる。その際に生じる発光信号はスプリッターによってレーザーパス上から分離され、光ファイバに導入される。光ファイバにより受光された光は、分光器で分光され、ICCDカメラによって測定される。図2で説明したように、LIBSではレーザー照射から計測を行う時間帯の制御が重要であり、これらの計測タイミングはディレイジェネレータで制御される。計測されるLIBSスペクトルはコンピュータに転送され、成分組成が解析される。このように、計測装置は単純で構成も単純なことから、装置の一体化などを比較的簡単に行うことができる。

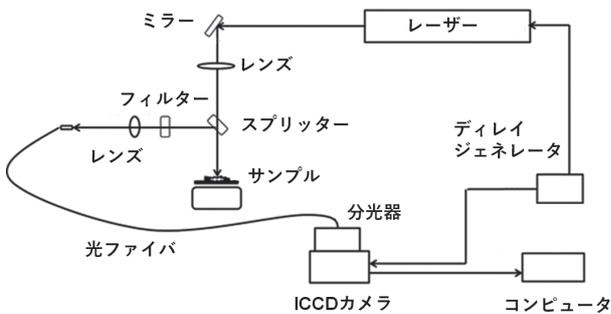


図4 LIBSの装置構成例

4 応用展開例

4.1 石炭灰組成計測例

図1(a)に示す石炭焼き火力発電プラントでは、プラントの安定性や効率向上などの観点から、石炭及び石炭灰のリアルタイム組成分析が望まれている。近年、地球温暖化抑制を踏まえたCO₂低減が急務となっており、これらのリアルタイム分析手法を活用したプロセス制御の高度化が強く求められている。石炭焼き火力発電プラントにおける石炭灰未燃分計測はKuriharaら¹⁶⁾により商用プラントでの実証結果が示されている。本章では、LIBSによる灰中未燃分計測特性を向上する目的で実施された、2ステージサイクロンを用いた計測例を紹介する¹⁷⁾。2章の原理にて説明した通り、LIBSでは、計測対象物及び周囲ガスをプラズマ化するため、周囲ガスに含まれる成分からの発光も生じる。石炭灰中の未燃分(炭素成分)計測では、周囲ガスに含まれるCO₂の影響が問題となる。石炭燃焼場では、排ガス中にCO₂が存在する。周囲ガスにCO₂が存在する条件でLIBS計測を行うと、CO₂から生じる炭素成分発光と石炭灰中の炭素成分発光の区別ができず、分析に誤差を生じる結果となる。この影響を取り除くため、2ステージサイクロンが使用されており、サイクロンを使用することにより、周囲ガス中のCO₂を除去し、石炭灰中の炭素組成

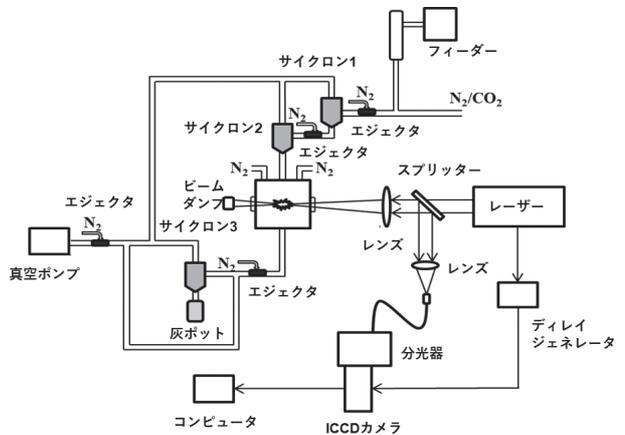
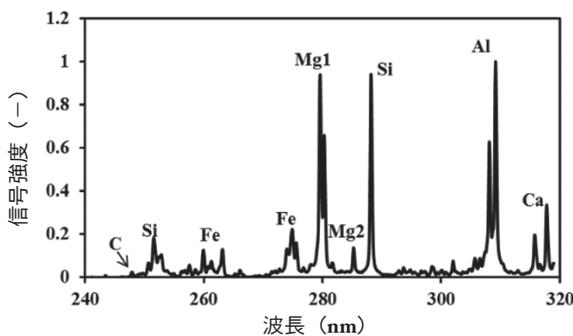
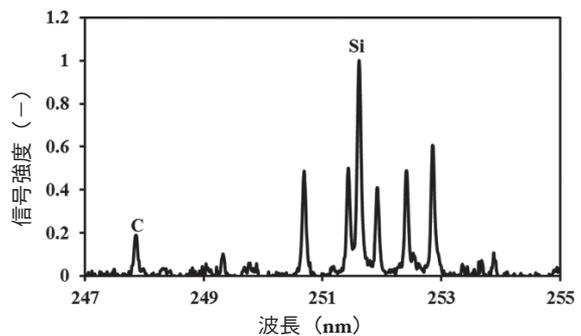


図5 2ステージサイクロンを用いた石炭灰組成計測装置



(a) 低波長分解能スペクトル (240~320 nm)



(b) 高波長分解能スペクトル (247~255 nm)

図6 石炭灰からのLIBSスペクトル

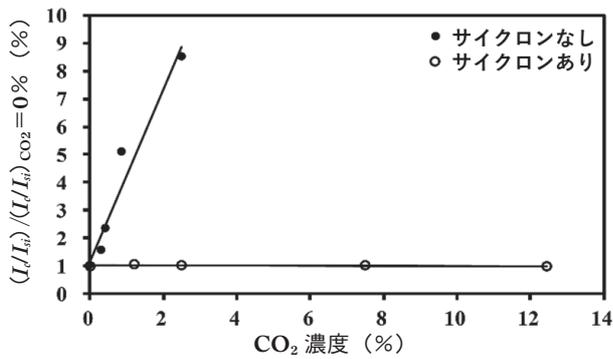


図7 周囲ガス中CO₂の影響

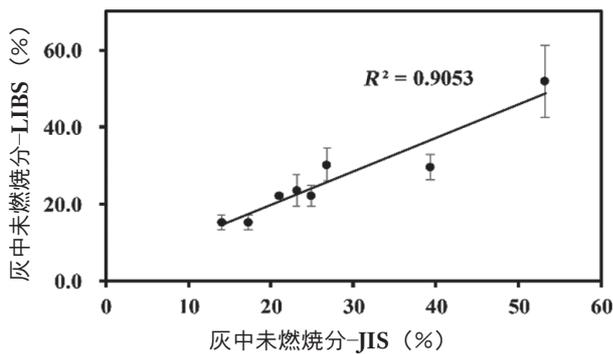


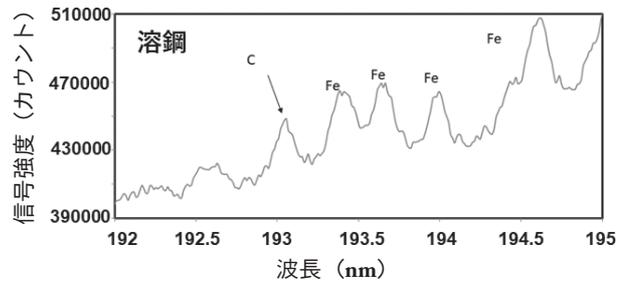
図8 灰中未燃分計測結果

が定量的に計測可能となる。

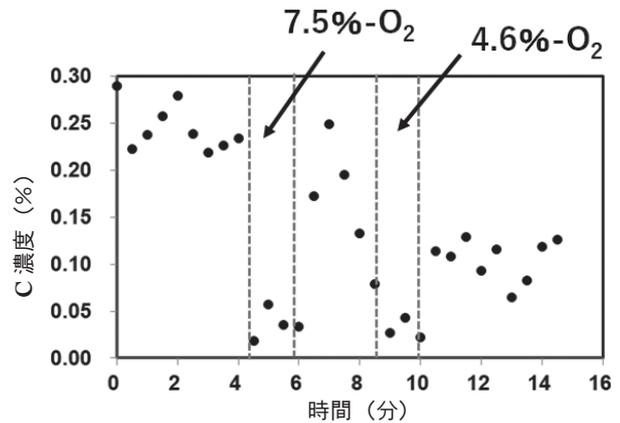
2ステージサイクロンを用いた石炭灰組成計測装置を図5に、石炭灰からのLIBSスペクトルを図6に示す。石炭灰の主成分は、Si, Al, Ca, Fe, C(炭素)であり、240~320 nmのスペクトルを計測することにより、石炭灰の主成分をすべて計測できる。また、図7に示すようにサイクロンを使用することにより、周囲ガス中CO₂の影響を除去可能となっている。この装置では、分析安定性の観点から、レーザーパルス幅が1 nsのレーザーが使用されている。レーザーパルス幅が短いと、逆制動放射が抑制され、周囲ガスのプラズマ化を低減することができる。未燃分10~60%における灰中未燃分計測結果を図8に示す。JISによる分析結果(JIS-M-8801, JIS-M-8815)との比較において、良い直線性が示されている。未燃分1~5%の計測結果はKuriharaらにより示されており¹⁶⁾、LIBSを用いることにより、広い未燃分範囲で未燃分のリアルタイム分析が可能となる。

4.2 溶鋼計測例

図1(b)に示す鉄鋼製造プロセスでは、プロセス中の原料や溶鋼、鋼材の元素分析ニーズがある。この中でも、溶鋼中の元素組成をオンラインで分析する技術開発が切望されている。レーザー照射面の組成分析を行うことになる。このため、通常のLIBSでは、対象となる試料の表面状態がLIBSの分析性能に影響を及ぼす。溶鋼



(a) 溶鋼からの炭素及び鉄スペクトル



(b) 炭素濃度の時間変化

図9 溶鋼中の炭素濃度リアルタイム分析結果

表面にも、酸化膜などが形成されるため、対策が必要となる。LS-DP-LIBSでは、ロングパルスレーザーによって計測対象表面のクリーニングを行うため、通常のLIBSに比較して、表面性状の影響を大幅に低減できる^{12)~14)}。溶鋼に対してLS-DP-LIBSを適用した結果を図9に示す。図9では、溶鋼中の分析ニーズが大きい炭素濃度を計測している。溶鋼中の炭素計測では、鉄からの発光スペクトルとの重なりの影響を避けるため、193 nmの炭素発光線を使用している。図9(a)に示すように、192~195 nmの波長範囲で、炭素及び鉄の発光スペクトルが観察できる。図9(b)では、溶鋼に対して酸素を間欠的に吹込み、溶鋼中の炭素濃度変化をリアルタイム分析している。酸素の吹込みによる溶鋼中の炭素濃度低下がリアルタイムに分析されていることが分かる。このような分析は他の分析法では達成できず、LIBSの優位性を示している例と言える。その他の元素組成分析計測としては、溶鋼中のマンガン分析がCuiら¹⁴⁾により示されている。

5 まとめ

LIBSの基礎原理を解説するとともに、産業プロセスへLIBSを適用することを目的とした取り組み状況を紹介した。LIBSは、非接触、リアルタイム、オンライン分析が可能である特長を有し、サンプリングなしに溶鋼中の元素組成をリアルタイム、オンライン分析可能でき

る。これらの特長を生かし、今後、各種産業プロセスにおける元素組成のリアルタイム分析法として活用され、産業プロセス制御に応用されていくことが期待される。

文 献

- 1) R. Noll: "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications", (2012), (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg).
- 2) Y. Deguchi: "Industrial Applications of Laser Diagnostics", (2011), (CRS Press, Taylor & Francis, New York).
- 3) J. Vrenegor, R. Noll, V. Sturm: *Spectrochim. Acta Part B*, **60**, 1083 (2005).
- 4) C. M. Li, Z. M. Zou, X. Y. Yang, Z. Q. Hao, L. B. Guo, X. Y. Li, Y. F. Lu, X. Y. Zeng: *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**, 1432 (2014).
- 5) H. Balzer, M. Hoehne, R. Noll, V. Sturm: *Anal. Bioanal. Chem.*, **385**, 225 (2006).
- 6) S. Yao, J. Lu, K. Chen, S. Pan, J. Li, M. Dong: *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 3103 (2011).
- 7) Z. Z. Wang, Y. Deguchi, M. Kuwahara, T. Taira, X. B. Zhang, J. J. Yan, J. P. Liu, H. Watanabe, R. Kurose: *Spectrochim. Acta Part B*, **87**, 130 (2013).
- 8) Z. Wang, J. Yan, J. Liu, Y. Deguchi, S. Katsumori, A. Ikutomo: *Spectrochim. Acta Part B*, **114**, 74 (2015).
- 9) Z. Hao, L. Guo, C. Li, M. Shen, X. Zou, X. Li, Y. Lu, X. Zeng: *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**, 2039 (2014).
- 10) S. M. Zaytsev, A. M. Popov, E. V. Chernykh, R. D. Voronina, N. B. Zorov, T. A. Labutin: *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**, 1417 (2014).
- 11) J. R. Freeman, P. K. Diwakar, S. S. Harilal, A. Hassanein: *Spectrochim. Acta Part B*, **102**, 36 (2014).
- 12) Z. Wang, Y. Deguchi, R. Liu, A. Ikutomo, Z. Zhang, D. Chong, J. Yan, J. Liu, F. Shiou: *Appl. Spectrosc.*, **71**, 2187 (2017).
- 13) M. Cui, Y. Deguchi, Z. Wang, Y. Fujita, R. Liu, F. Shiou, S. Zhao: *Spectrochim. Acta Part B*, **142**, 14 (2018).
- 14) M. Cui, Y. Deguchi, Z. Wang, S. Tanaka, Y. Fujita, S. Zhao: *Appl. Spectrosc.*, **73**, 152 (2019).
- 15) M. Cui, Y. Deguchi, C. Yao, Z. Wang, S. Tanaka, D. Zhang: *Spectrochim. Acta Part B*, **167**, 105839 (2020).
- 16) M. Kurihara, K. Ikeda, Y. Izawa, Y. Deguchi, H. Tarui: *Appl. Opt.*, **42**, 6159 (2003).
- 17) Z. Wang, R. Liu, R. Hu, Y. Deguchi, S. Tanaka, K. Tainaka, K. Tanno, H. Watanabe, Y. Yan, J. Liu: *Energy & Fuels*, **33**, 7805 (2019).
- 18) X. Tan: *J. Anal. At. Spectrom.*, **33**, 1867 (2018).



出口祥啓 (Yoshihiro DEGUCHI)

徳島大学大学院社会産業理工学研究部 (〒770-8506 徳島県徳島市南常三島町2丁目1番地)。豊橋技術科学大学大学院工学研究科博士後期課程総合エネルギー工学専攻修了。工学博士。《現在の研究テーマ》先端レーザー分光学の開発及び産業分野への応用展開。《主な著書》Yoshihiro Deguchi: "Industrial applications of Laser Diagnostics", (CRS Press, Taylor & Francis), (2012)。《趣味》旅行。
E-mail: ydeguchi@tokushima-u.ac.jp

会 員 の 拡 充 に 御 協 力 を !!

本会では、個人（正会員：会費年額 9,000 円＋入会金 1,000 円、学生会員：年額 4,500 円）及び団体会員（維持会員：年額 1 口 79,800 円、特別会員：年額 30,000 円、公益会員：年額 28,800 円）の拡充を行っております。分析化学を業務としている会社や分析化学関係の仕事に従事している人などがお知り合いにおられましたら、ぜひ本会への入会を御勧誘くださるようお願い致します。

入会の手続きなどの詳細につきまして、本会ホームページ (<http://www.jsac.jp>) の入会案内をご覧ください。

◇〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号 (公社)日本分析化学会会員係

[電話：03-3490-3351, FAX：03-3490-3572, E-mail: memb@jsac.or.jp]