

■特集/FEATURE■

—最新の規制動向に対応する燃焼・計測技術/Measurement and Combustion Technology for the Latest Regulation Trend—

レーザー誘起ブレイクダウン法を用いた排ガス中の微量成分計測

Trace Species Measurement in Exhausts Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy

出口 祥啓*

DEGUCHI, Yoshihiro*

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 〒770-8506 徳島市 南常三島町 2 丁目 1 番地
Tokushima University, 2-1 Minamijyosanjima, Tokushima, 770-8506, Japan

Abstract : The rapid and precise element measurement technique of trace species, such as mercury, iodine, and strontium is important for various applications, especially for trace species analysis in exhausts. The trace elements such as mercury, iodine, arsenic, and strontium were measured by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and laser breakdown time-of-flight mass spectrometry (LB-TOFMS) for comparison of the corresponding detection features. Emissions and ion signals are detected by LIBS and LB-TOFMS to evaluate elemental composition. Multi-photon ionization and electron impact ionization in the plasma generation process can be controlled by the pressure and laser pulse width. According to the experimental results, the detection limits of mercury and iodine in N₂ were 3.5 ppb and 60 ppb using low pressure LIBS. The mercury and iodine detection limits using LB-TOFMS were 1.2 ppb and 9.0 ppb. The detection systems of LIBS and LB-TOFMS can be selected depending on the condition of each application.

Key Words : Trace species detection, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Laser breakdown time-of-flight mass spectrometry (LB-TOFMS), Exhaust, Environmental regulation

1. 緒言

火力発電所、焼却炉、エンジンなどの排ガス中の環境汚染物質の低減は、地球環境保全の観点から重要な課題となっている。環境汚染物質としては、NO_x や SO_x などが代表的であるが、その中には浮遊粒子状物質も含まれ、その浮遊粒子の直径 2.5 μm 以下の粒子は「PM2.5」と呼ばれ、肺や循環器系に影響を及ぼすことが明らかになっている。また、排ガスや浮遊粒子状物質に含まれる微量重金属成分などにも排出規制が求められてきている[1-2]。これらの微量成分計測には、長時間サンプリングした試料を濃縮し、化学分析を実施しているが、測定に数週間の時間と費用が必要であり、リアルタイムかつフィールドで利用可能な計測法が求められている。

近年のレーザー計測技術の進展により、多くのレーザー計測技術が各種燃焼機器に適用されてきている[3]。その中でも、レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS) は、装置形態が単純であり、気体、液体、固体中の元素組成を ppb~% の広い濃度範囲で検知できる

優れた特性を有していることより[3-5]、エンジン、火力発電プラント、原子力発電プラント、海洋探査、廃棄物リサイクル、構造物、鉄鋼プロセスなど、幅広い分野での産業応用展開が期待されている。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 の産業応用展開が更に加速されてきている状況にある。図 1 に石炭焚火力プラントにおける LIBS の適用対象例を示す。石炭性状、石炭灰中の未燃分や微量成分、排ガス中の微量重金属成分などへの適用が期待される[8-14]。

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。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いる。LIBS では、常温状態の測定対象に対して、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、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、その高感度化と定量性の向上が LIBS の重要課題となっている[3-5,8,9]。

* Corresponding author. E-mail: ydeguchi@tokushima-u.ac.jp

本研究では、排ガス中の微量成分計測を目的に、LIBS およびレーザーブレイクダウンに飛行時間型質量分析[3,15-20]を組み合わせたレーザーブレイクダウン飛行時間型質量分析法 (Laser-Breakdown Time of Flight Mass Spectrometry: LB-TOFMS) に注目し、その計測特性を評価した。LIBS では、プラズマからの発光を計測するが、LB-TOFMS では、レーザー照射により生じるイオンを飛行時間型質量分析法で検知しており、計測感度を向上できる[21]。対象成分としては、石炭焚火力プラントなどで重要視されてきている水銀などの元素成分に対し[1-2,6]、計測の圧力依存性、計測感度などの評価を実施した。

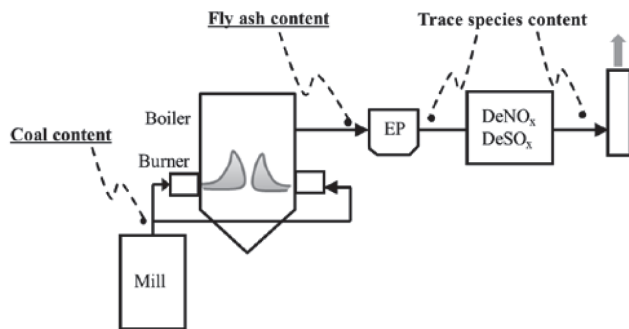


Fig.1 Application of LIBS to coal-fired power plant.

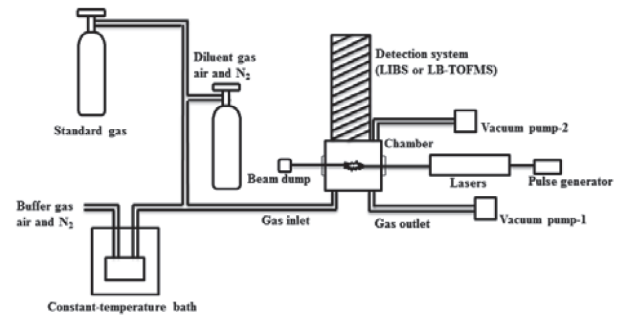
2. 実験装置および実験方法

本試験に用いた装置を図 2 に示す。測定対象場に計測対象成分を導入し、測定場に異なるパルス幅を有する YAG レーザ (Quantel: Brilliant b[pulse width: 6ns], EKSPLA: SL312[pulse width: 150ps], Quantel: YG901C-10[pulse width: 35ps]) を集光させてプラズマを生成させた。波長としては、基本波 1064 nm と第二高調波 532 nm を使用した。計測対象成分の導入では、試料を恒温槽に保持し、定量的に対象成分を搬送させる方法 (Hg, As, Sr[C₅(CH₃)₅]₂) と標準ガスを用いる方法 (CH₃I) を採用した。

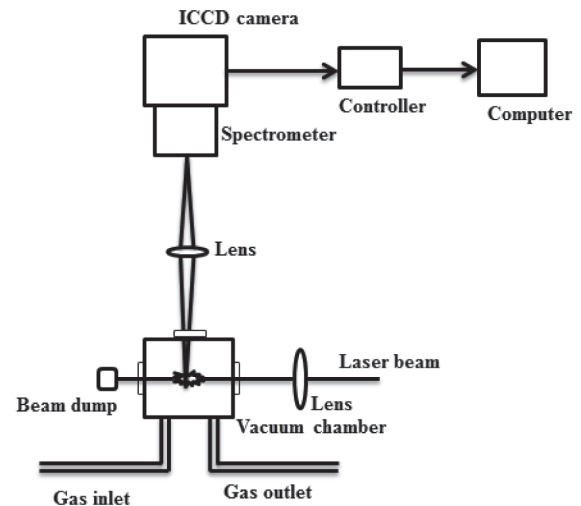
LIBS 計測 (図 2(b)) では、プラズマからの発光をレンズで集光し、分光器 (JASCO, SS-10) で分光した後に ICCD カメラ (Andor, iStar 334T Series) でそのスペクトルを計測した。また、LB-TOFMS (図 2(c)) では、YAG レーザ光を測定場に集光した後、生成するイオンを飛行時間型質量分析装置 (R.M. Jordan Co.: D-850 AREF) に導入し、イオンディテクタ (R.M. Jordan Co.: 40 mm MCP Z-gap detector) で検知した。

3. 実験結果および考察

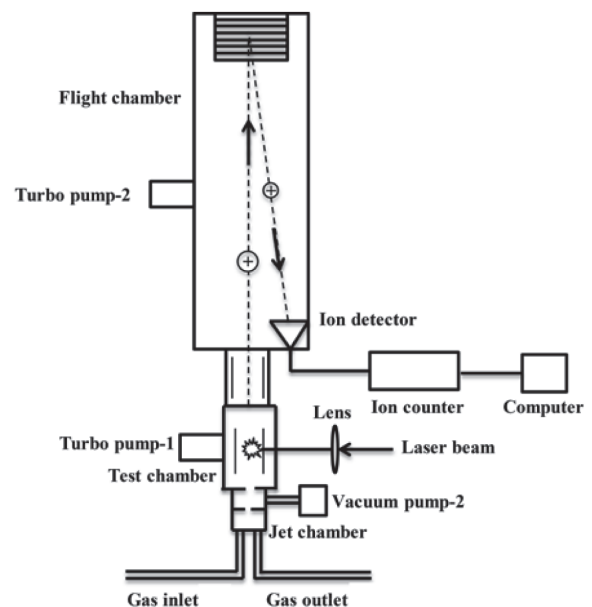
図 3 に水銀 (Hg), ヨウ素 (I) 及びストロンチウム (Sr) の LIBS スペクトル例を示す。計測感度を向上するため、減圧下での計測を実施している。各元素からの発光波長は、各元素のエネルギー準位配置に依存し、各元素固有の値を



(a) Schematic diagram of measurement system



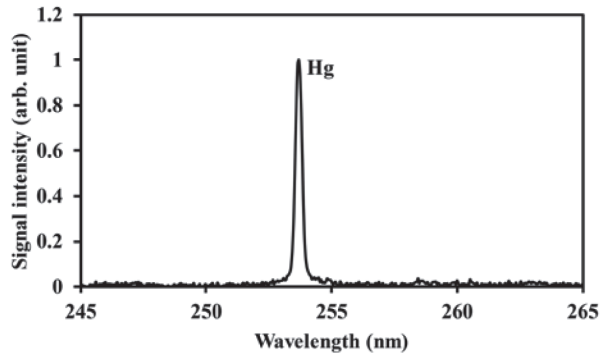
(b) Optical setup of LIBS



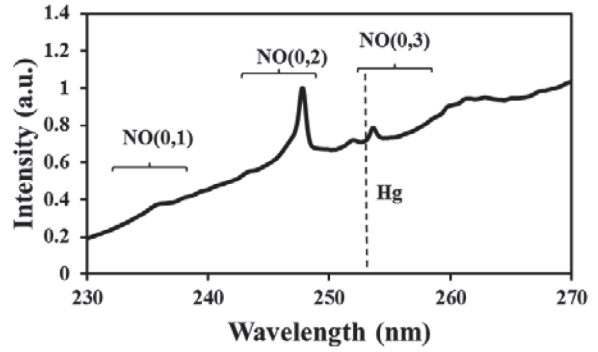
(c) Optical setup of LB-TOFMS

Fig.2 Experimental Apparatus.

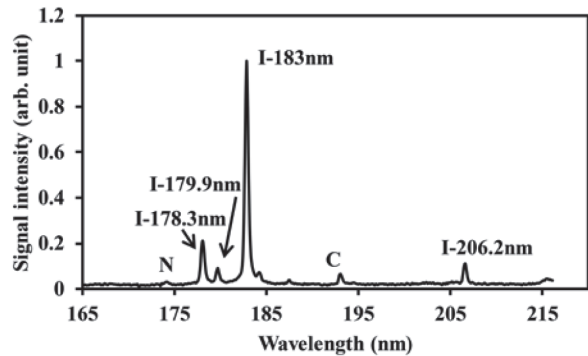
有する。その特性から、LIBS では多元素同時計測が可能となる。図中、水銀では 253.7 nm, ヨウ素では 178.3 nm, 179.9 nm, 183 nm, 206.2nm, ストロンチウムでは 460.7 nm の発光スペクトルが検知されている[21]。



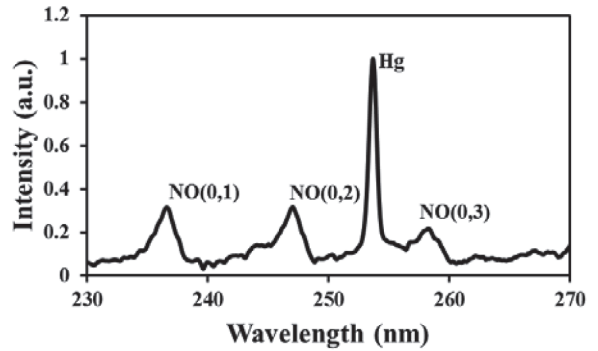
(a) Hg



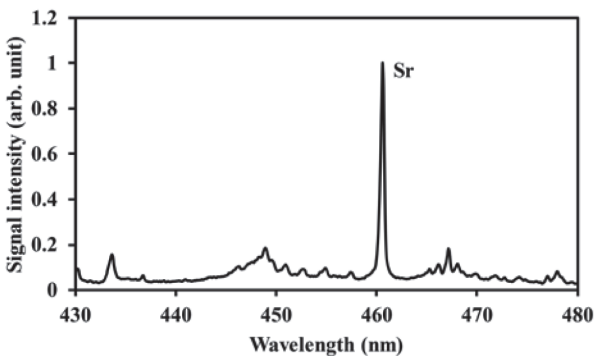
(a) Hg spectrum in air at 30kPa



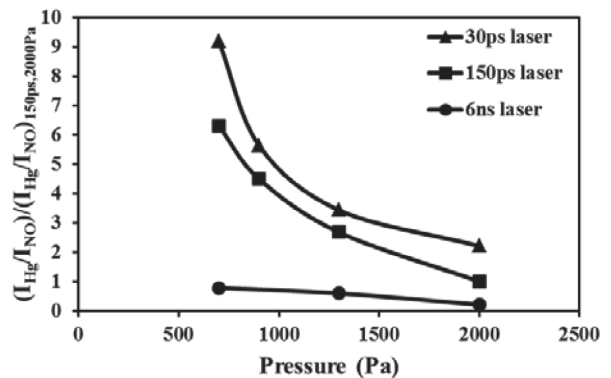
(b) I



(b) Hg spectrum in air at 2000 Pa



(c) Sr



(c) Effect of Laser pulse width at 2000 Pa

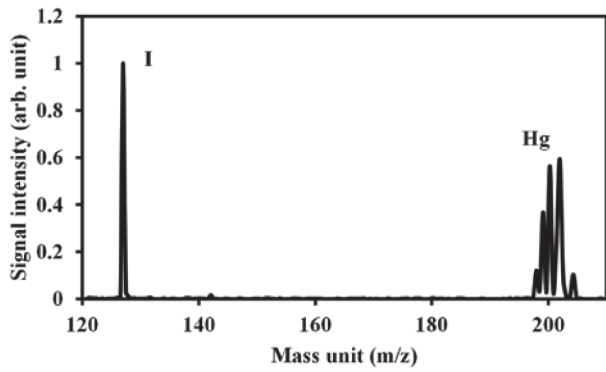
Fig.3 LIBS Spectra of Hg, CH₃I, and Sr[C₅(CH₃)₅]₂ using 1064 nm laser irradiation (Hg: pressure 6600 Pa, CH₃I: pressure 400 Pa, Sr[C₅(CH₃)₅]₂: pressure 2600 Pa) [21].

Fig.4 Hg detection characteristics by LIBS using 1064 nm laser irradiation (pressure 2000 Pa) [14].

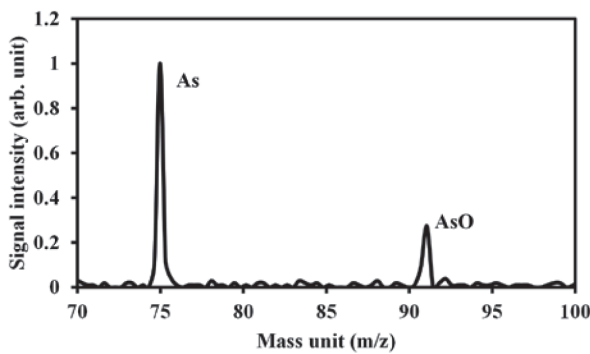
LIBS では、プラズマから生じる黒体放射的なノイズが計測感を悪化させる。この影響を低減する方法として、減圧下でプラズマを生成させる方法がある[14,21,22]。また、短パルスレーザーを使用することにより、更にノイズを低減できる。空気中の水銀を対象とした場合の圧力依存性とレーザーパルス幅依存性を図 4 に示す。30 kPa の圧力では、水銀のスペクトルを確認することが困難であるが、圧力を低下させることによりノイズが低下し、水銀のスペクトルを明確にとらえることが可能となる。また、レーザーパルス幅を短くすることにより、ノイズを更に低減することが可能となる。これは、減圧およびレーザーパルス幅を変化させ

ることにより、電子衝突イオン化がプラズマ生成に及ぼす影響を低減でき、結果的に S/N 比を向上できるためである[14,21,23]。LIBS では、共存ガスの影響が存在するが、共存ガスが一定の場合には、信号強度と対象成分濃度には良い相関性が存在し、定量計測が可能となる[14]。

LB-TOFMS では、LIBS に比べ高感度化を行うことが可能となる。この方法では、プラズマにて生成されたイオンを飛行時間質量分析装置にて検出するためである[21,24]。図 5 に 532 nm のレーザー光を用いて計測した水銀、ヨウ素及びヒ素 (As) の質量スペクトル例を示す。飛行時間質量分析では、レーザー照射から信号を検出するまでの飛行時間が



(a) Hg and I



(b) As

Fig.5 LB-TOFMS Spectra of Hg, CH₃I, and As using 532 nm laser irradiation (pressure: 0.15 Pa) [21].

イオンの質量に依存する。そのため、LB-TOFMS では、多元素同時計測が可能となる。また、質量分析を行うため、同位体の計測も可能となる (図 5(a) 水銀の質量スペクトルを参照)。図 6 に測定対象場に搬送した水銀濃度と LB-TOFMS から求めた水銀濃度の関係を示す。LB-TOFMS では、圧力を 1 Pa 以下に低下させるため、共存ガスの影響を受けにくく、信号強度と対象成分濃度には良い相関性が存在し、定量計測が可能となる。

水銀及び及びヨウ素に対する LIBS 及び LB-TOFMS の計測感度を表 1 に示す[21]。LIBS では数十 ppb~ppm, LB-TOFMS では数 ppb の検出感度を有することが確認できる。LIBS では、共存ガスの影響が存在し、空気中と窒素

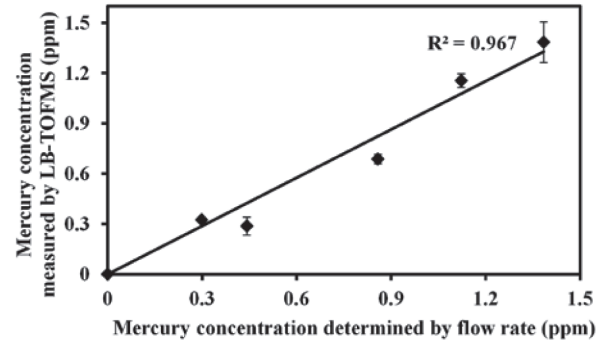


Fig.6 Signal intensity dependence on Hg concentration using LB-TOFMS (532 nm laser irradiation, pressure: 0.056 Pa) [21].

中では、ナノ秒のパルス幅を有するレーザを使用した場合、計測感度に 1~2 桁の差を有している。これは、プラズマにより生成された励起原子 (発光に寄与する原子) が周囲の共存ガスとの衝突により消光されるためである。水銀の場合、ピコ秒レーザを使用することにより、ノイズ成分 (主に NO の発光) の低減を図ることができ、計測感度が向上している。一方、LB-TOFMS では、ブレークダウンを起こす圧力が低く、共存ガスの影響を受けにくく、空気、窒素中においても計測感度は変化しないことが確認された。なお、LIBS, LB-TOFMS 共に、粉体が混入する環境下での計測は可能であり、粉体中の成分も計測することができる[19,22]。なお、LB-TOFMS では、計測対象や粉体が高濃度に存在する環境では、トレース効果などにより、計測が困難となるため、注意を要する。

4. 結言

排ガス中の微量成分計測を目的に、LIBS 及び LB-TOFMS を用いて水銀他の微量成分計測特性評価を行った。主な結果を以下に示す。

- 1) LIBS, LB-TOFMS 共にガス中の微量成分を他成分同時に計測可能なメリットを有する。LIBS では、共存ガスの影響が存在し、共存ガス成分によって計測感度に変化する。一方、LB-TOFMS では、共存ガスの影響を受けにくい特性を有する。
- 2) LIBS では、減圧下及び短パルスレーザによるプラズマ

Table 1 Detection limits of Hg and iodine under different conditions [21].

Species	LIBS (ppb)				LB-TOFMS (ppb)				
	Hg		Iodine		Hg		Iodine		
Conditions	ns	35 ps	ns	35 ps	ns	35 ps	ns	35 ps	
	1064 nm	1064 nm	1064 nm	1064 nm	532nm	532 nm	532nm	532 nm	
Buffer gas	Air	3.5	---	60	210	2.2	1.04	8.44	9.9
		450	30	2660	3440	↓	↓	↓	↓

生成を行うことにより, 高感度化が可能となる.

- 3) Hg 及び I に対し, LIBS では数十 ppb~ppm, LB-TOFMS では数 ppb の検出感度を有し, LB-TOFMS では同位体を分離計測することも可能となる.

References

- European Environment Agency; Air Quality for Europe-2012 report; EPA Report NO.4, pp.1-104, 2012.
- GB13223-2011. *Emission Standard of Air Pollutants for Thermal Power Plants*; Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China: Beijing, China, 2011.
- Deguchi, Y. *Industrial Applications of Laser Diagnostics*; CRS Press, Taylor & Francis: New York, NY, USA, 2011.
- Miziolek, A.W.; Palleschi, V.; Schechter, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*; Cambridge University Press: Cambridge, UK; New York, NY, USA, 2006.
- Noll, R. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Germany, 2012.
- Lee, S.J.; Seo, Y.C.; Jang, H.N.; Park, K.S.; Baek, J.I.; An, H.S.; Song K.C. Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant. *Atmos. Environ.* 2006, 40, 2215-2224.
- Deguchi, Y.; Noda, M.; Fukuda, Y.; Ichinose, Y.; Endo, Y.; Inada, M.; Abe, Y.; Iwasaki, S. Industrial applications of temperature and species concentration monitoring using laser diagnostics. *Measur. Sci. Technol.* 2002, 13, R103-R115.
- Hahn, D.W.; Omenetto, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Part I: Review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community. *Appl. Spectrosc.* 2010, 67, 335A-366A.
- Hahn, D.W.; Omenetto, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Appl. Spectrosc.* 2012, 66, 347-419.
- Noda, M.; Deguchi, Y.; Iwasaki, S.; Yoshikawa, N. Detection of carbon content in a high-temperature and high-pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B* 2002, 57, 701-709.
- Kurihara, M.; Ikeda, K.; Izawa, Y.; Deguchi, Y.; Tarui, H. Optimal boiler control through real-time monitoring of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Opt.* 2003, 42, 6159-6165.
- Ctvrtnickova, T.; Mateo, M.P.; Yañez, A.; Nicolas, G. Laser induced breakdown spectroscopy application for ash characterization for a coal fired power plant. *Spectrochim. Acta Part B* 2010, 65, 734-737.
- Wang, Z.Z.; Deguchi, Y.; Kuwahara, M.; Taira, T.; Zhang, X.B.; Yan, J.J.; Liu, J.P.; Watanabe, H.; Kurose, R. Quantitative elemental detection of size-segregated particles using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B* 2013, 87, 130-138.
- Wang, Z.Z.; Deguchi, Y.; Kuwahara, M.; Yan, J.J.; Liu, J.P. Enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS) detection limit by low pressure and short pulse laser-induced plasma process. *Appl. Spectrosc.* 2013, 67, 1242-1251.
- Gittins, C.M.; Castaldi, M.J.; Senkan, S.M.; Rohlfing, E.A. Real-time quantitative analysis of combustion-generated polycyclic aromatic hydrocarbons by resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chem.* 1997, 69, 286-293.
- Heger, H.J.; Zimmermann, R.; Dorfner, R.; Beckmann, M.; Griebel, H.; Kettrup, A.; Boesl, U.; On-line emission analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons down to pptv concentration levels in the flue gas of an incineration pilot plant with a mobile resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometer. *Anal. Chem.* 1999, 71, 46-57.
- Bente, M.; Sklorz, M.; Streibel, T.; Zimmermann, R. Thermal desorption-multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometry of individual aerosol particles: A simplified approach for online single-particle analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. *Anal. Chem.* 2009, 81, 2525-2536.
- Gullett, B.K.; Touati, A.; Oudejans, L.; Ryan, S.P. Real-time emission characterization of organic air toxic pollutants during steady state and transient operation of a medium duty diesel engine. *Atmos. Environ.* 2006, 40, 4037-4047.
- Deguchi, Y.; Tanaka, N.; Tsuzaki, M.; Fushimi, A.; Kobayashi, S.; Tanabe, K. Detection of components in nanoparticles by resonant ionization and laser breakdown time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Chem.* 2008, 5, 402-412.
- Deguchi, Y.; Dobashi, S.; Fukuda, N.; Shinoda, K.; Morita, M. Real-time PCB monitoring using time-of-flight mass spectrometry with picosecond laser ionization. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 4737-4742.
- Wang Z.Z.; Deguchi Y., Yan J.J. and Liu J.P., "Comparison of the Detection Characteristics of Trace Species Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Laser Breakdown Time-of-Flight Mass Spectrometry", *Sensors*, Vol.15, pp.5982-6008, 2015.
- Wang Z.Z.; Deguchi Y.; Kuwahara M.; Zhang X.B.; Yan J.J.; Liu J.P. Sensitive measurement of trace mercury using low pressure laser-induced plasma. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*

2013, 52, 11NC05.

23. Zhang, X.B.; Deguchi, Y.; Wang, Z.Z.; Yan J.J.; Liu, J.P. Sensitive detection of iodine by low pressure and short pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *J. Anal. At. Spectrom.* 2014, 29, 1082-1089.
24. Z.Z. Wang, Y. Deguchi, J.J. Yan and J.P. Liu; Rapid detection of mercury and iodine using laser breakdown time-of-flight mass spectrometry, *Spectroscopy Letters*, Vol. 48, Issue 2, pp. 128-138, 2014.