

ロングショートダブルパルスを用いたレーザーブレイクダウン 分光による元素定量分析

出口祥啓^{1,2}, Zhenzhen Wang^{2,1}, Mincho Cui^{2,1}, 藤田 裕貴¹, 田中 誠也¹

1 徳島大学 〒770-8506 徳島県徳島市南常三島町2丁目1番地

2 Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Quantitative Elemental Analysis Using Long-Short Double-Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Yoshihiro Deguchi^{1,2}, Zhenzhen Wang^{2,1}, Mincho Cui^{2,1}, Yuki Fujita¹, Seiya Tanaka¹

1 Tokushima University, 2-1, Minamijyosanjima, Tokushima, 770-8506 JAPAN

2 Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

E-mail: ydeguchi@tokushima-u.ac.jp

Synopsis

The understanding of the controlling factors is becoming more important to improve the efficiency of industrial systems including steel-making processes, boilers and so on. Laser diagnostics such as laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) makes it possible to monitor these parameters due to their fast response, high sensitivity, and non-contact features. In this study, a new collinear long and short double pulse LIBS method was developed to improve the detection ability and the measurement accuracy by the control of the plasma cooling process using the long pulse-width laser radiation. The plasma generated by the short pulse-width laser is stabilized and maintained at high temperature during the plasma cooling process by long pulse-width laser radiation. The method was demonstrated to have better measurement stability and quantitative measurement characteristics for Manganese and Carbon measurement in the steel samples compared to the normal single pulse LIBS method.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy, long and short double pulse LIBS

和文要旨

鉄鋼プロセス、ボイラなどの様々な産業プロセスにおいて、物質の元素組成をリアルタイムで計測可能な技術が求められている。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することが求められ、熔融金属の組成などをリアルタイム制御することなどが重要となる。しかし、現在まで、これらの産業プロセスで元素組成をリアルタイム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。本研究では、LIBSを用いた元素組成の定量計測を目的に、ロング・ショートダブルパルスLIBSの開発を行った。本手法を鋼材中のマンガン及び炭素計測に適用し、計測の安定性、定量性に優れた特性を有することを実証した。

はじめに

近年、鉄鋼プロセス、ボイラなどの様々な分野において、物質の元素組成をリアルタイムで計測可能な技術が切望されている。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することが求められ、熔融金属の組成を制御することなどが重要となる。しかし、現状、産業プロセスにおいて、元素組成をリアルタイム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、レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (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は装置構成がシンプルである利点を有する他、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。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³⁾⁻¹⁰⁾。

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、また、局所熱平衡状態 (local thermodynamic equilibrium, LTE) が成立しない場も多く存在する。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、定量性の向上がLIBSの重要課題の一つとなっている^{1),2)}。

本研究では、鉄鋼プロセスへLIBSを適用することを目的とし、溶鋼、鉄鋼組成の定量計測を目的に、ロング・ショートダブルパルスLIBS (LS-DP-LIBS) の開発を行った¹¹⁾⁻¹⁴⁾。本手法を鋼材中のマンガン及び炭素計測に適用し、計測の安定性、定量性に優れた特性を有

することを実証した。

1. レーザー誘起ブレークダウン法

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、成分特有の周波数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に相関があるため、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と定量が可能になる。

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⁾。

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

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他、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。

LS-DP-LIBSの概念を図1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¹²⁾⁻¹⁴⁾。

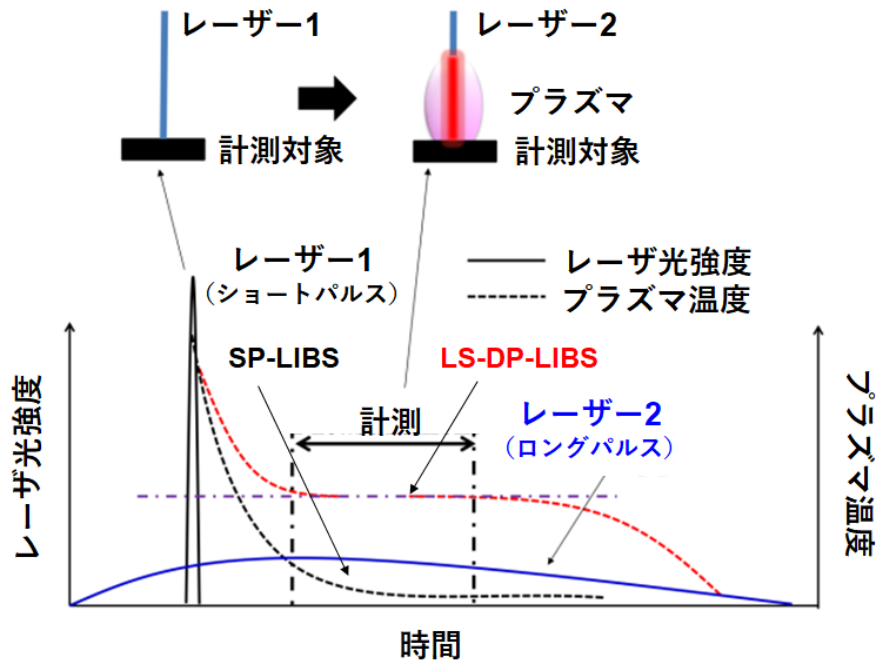


図 1:LS-DP-LIBS の概念図

2. 実験装置

本研究では、ロング・ショートダブルパルスを用いた実験装置を使用した。本研究で使用したLS-DP-LIBS実験装置を図2に示す。実験装置はレーザー、レンズ、分光器、ICCDカメラ、電気炉及び高周波加熱炉で構成される。電気炉及び高周波加熱炉でサンプルを加熱した。加熱されたサンプルに、ロング・ショートダブルパルス発振が可能なNd:YAGレーザー（Lotis TII, LIBS-2145LIBS）からのレーザー光を集光し、プラズマを発生させた。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（SOL, NP-250-2 M）で分光し、ICCDカメラ（Andor, iStar DH334T-18U-03）によって測定される。本研究で使用したロング・ショートダブルパルスNd:YAGレーザーは、ロングパルスのパルス幅（40-100 μ s）、ショートパルス（5ns）との発振タイミングを調整できる。測定対象として、マンガン及び炭素量が規定された鋼材を用い、LS-DP-LIBSの特性を評価した。

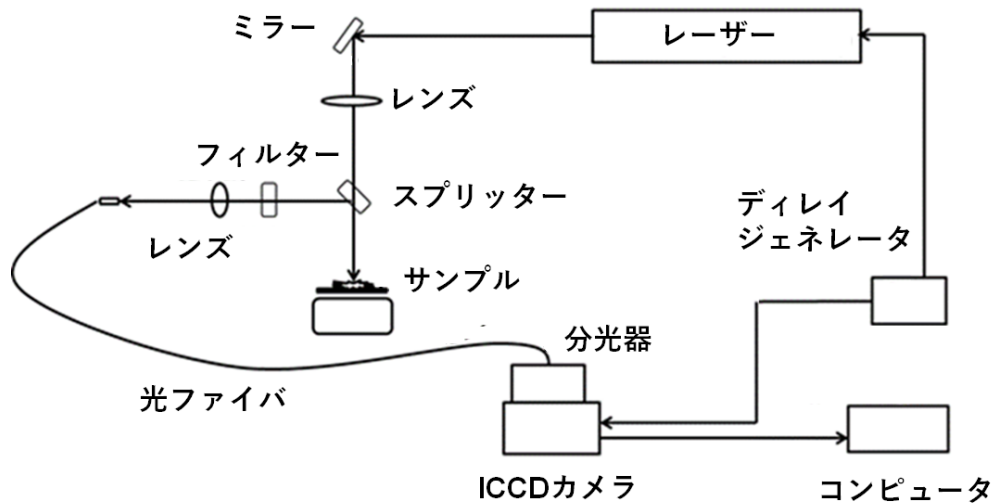


図 2:LS-DP-LIBS の実験概略図

3. 実験結果及び考察

3.1 試料表面状態の影響

固体試料を対象とした場合、LIBSでは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。LS-DP-LIBSでは、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を行うため、通常のLIBSに比較し、表面性状の影響を大幅に低減できる¹²⁾⁻¹⁴⁾。この効果を実証するため、表面を研磨した鋼材と表面が錆びた鋼材を用いてLIBS計測を行った。結果を図3に示す。図中、ショートパルスレーザーのみを用いた通常のLIBS (SP-LIBS)、LS-DP-LIBSを用いた結果を示している。本試験において、主に鉄の発光スペクトルが計測されている。

SP-LIBSでは、鋼材表面の錆の影響を大きく受けるが、LS-DP-LIBSではその影響が大幅に低減されている。LS-DP-LIBSでは、発光強度が向上するメリットを有している。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、生成されるプラズマの安定化、LIBS信号の向上効果が得られることを確認できた。一方、ロングパルスレーザーのみを用いた場合には、プラズマが生成されず、LIBS信号を得ることができない^{12),13)}。LS-DP-LIBSでは、ショートパルスレーザーによりプラズマを生成し、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、生成されるプラズマの安定化、LIBS信号の向上を行う。このよう

に、LS-DP-LIBSでは、各レーザー光が各々の役割分担を個別に担うことができ、LIBSの計測性能を向上することが可能となる。

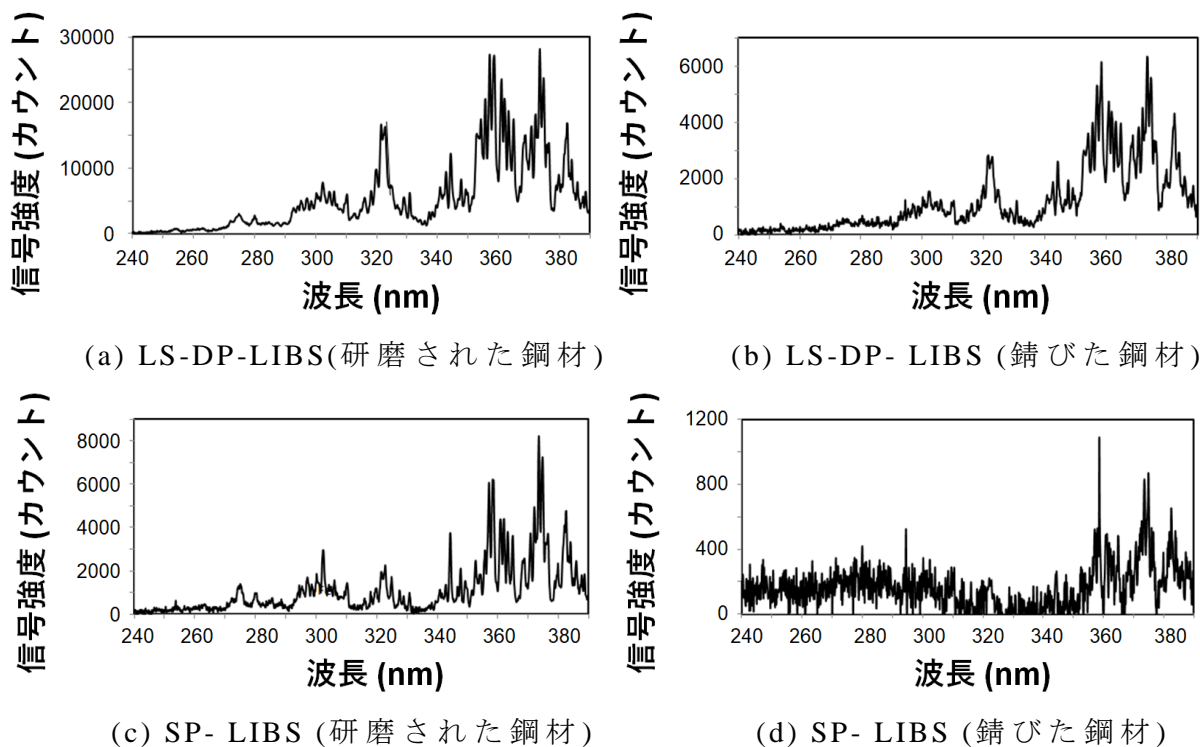


図 3:LS-DP-LIBS と SP-LIBS による LIBS 信号の比較

3.2 試料温度の影響

通常の LIBS では対象となる試料の表面とレーザー光の相互作用により、レーザーアブレーション現象を介してプラズマ生成が行われる。このため、通常の LIBS では対象となる試料の温度が LIBS の分析性能に影響を及ぼす。LS-DP-LIBS では、ロングパルスレーザーにより、計測対象表面の加熱を行うため、この影響を低減できる。この効果を実証するため、鋼材温度を 300K、773K、1273K と変化させて計測を行った。計測結果を図 4 に示す。LS-DP-LIBS、SP-LIBS の両計測において、鉄及びマンガンのスペクトルは、常温から 1273K まで明確に計測されているが、SP-LIBS の場合、スペクトル形状が鋼材温度に依存している。これは、レーザー光と鋼材との相互

作用が、鋼材温度に依存し、プラズマ生成に影響を及ぼすためである。一方、LS-DP-LIBSでは、鋼材温度によりスペクトル形状が大きく変化することはなく、一定のスペクトル形状を示している。これは、ロングパルスレーザーにより、計測対象表面の加熱が図られているためである。

本波長領域における鉄及びマンガンのスペクトル帰属を Table 1 に示す。LS-DP-LIBSでは、SP-LIBSと比較し、上位エネルギー準位の高いスペクトルが顕著に表れており、SP-LIBSとの差異は、鋼材温度の低い場合に顕著となる。この効果は、ロングパルスレーザーによる表面条件の一定化、並びに生成されるプラズマの高温化に起因している。

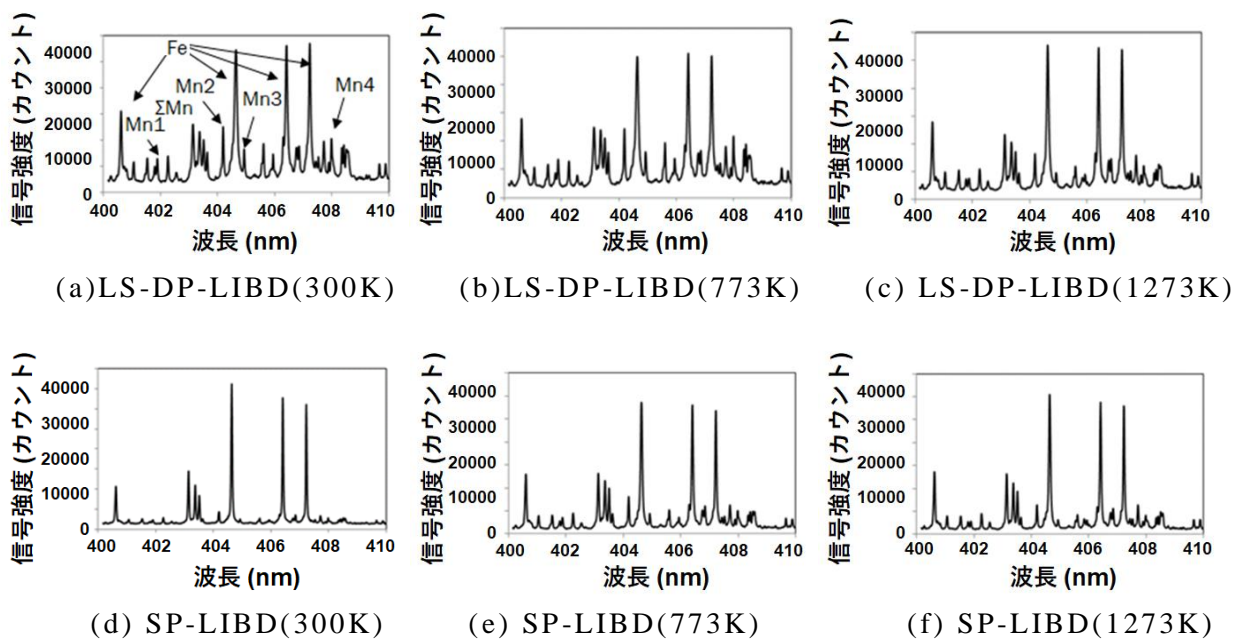


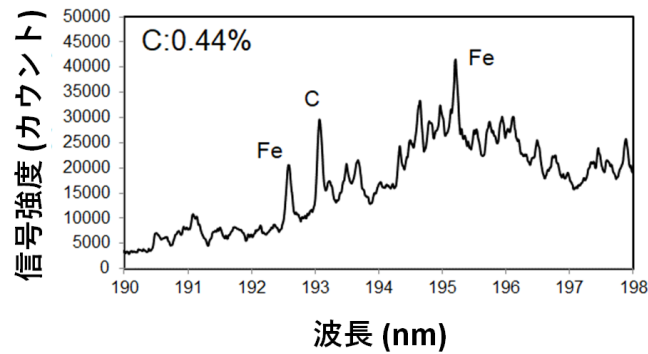
図 4: 試料温度の違いによる LIBS 信号の比較

表 1: 鉄とマンガンの原子発光線¹⁵⁾

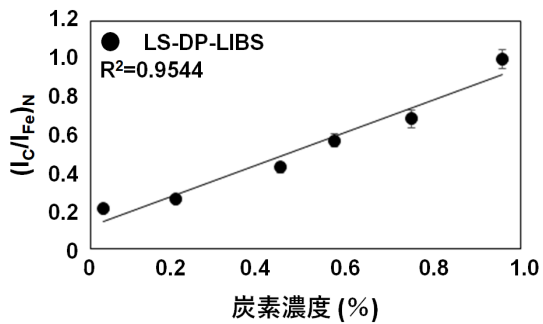
発光波長 (nm)	下位準位エネルギー (cm^{-1})	上位準位エネルギー (cm^{-1})	A (10^8s^{-1})
Fe I 400.524	12,560.93	37,521.16	0.20
Fe I 400.971	17,927.38	42,859.78	0.05
Fe I 401.453	24,574.66	49,477.13	0.15
Fe I 402.187	22,249.43	47,106.48	0.09
Fe I 402.472	26,140.18	50,979.58	0.08
Fe I 404.581	11,976.24	36,686.18	0.86
Fe I 405.504	20,641.11	45,294.85	0.004
Fe I 406.359	12,560.93	37,162.75	0.67
Fe I 407.174	12,968.55	37,521.16	0.76
Fe I 409.597	20,874.48	45,281.83	0.03
Fe I 409.818	26,140.18	50,534.40	0.07
Mn I 401.810	17,052.29	41,932.64	0.25
Mn I 403.076	0	24,802.25	0.17
Mn I 403.307	0	24,788.05	0.17
Mn I 403.449	0	24,779.32	0.16
Mn I 403.573	\	\	\
Mn I 404.136	17,052.29	41,789.48	0.79
Mn I 404.876	17,451.52	42,143.57	0.75
Mn I 407.924	17,637.15	42,143.57	0.38

3.3 計測安定性と計測精度

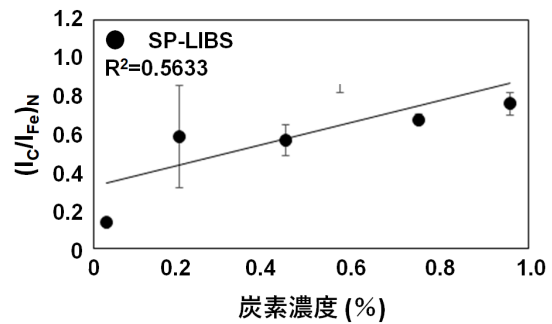
鋼材中のマンガン計測に対する LS-DP-LIBS の優位性は Cui ら¹⁴⁾により明らかとされている。ここでは、鋼材中の炭素計測に対し、LS-DP-LIBS と SP-LIBS の計測結果を図 5 に示す。炭素濃度の異なる試料を対象に LIBS 計測を行い、炭素濃度と発光強度比 I_c/I_{Fe} の関係を計測した。本結果において、プラズマ温度補正は行っていない。炭素スペクトルとしては、193nm の発光線を使用した。SP-LIBS では、計測結果にばらつきが生じるが、LS-DP-LIBS では、線形性、ばらつきが大幅に改善されている。LS-DP-LIBS の使用により、 R^2 値が 0.56 から 0.95 に改善されていることが分かる。本結果より、鋼材中の炭素濃度計測におけるロング・ショートダブルパルス LIBS の精度向上効果が確認できた。



(a) LIBS Spectrum



(b) LS-DP-LIBS



(c) SP-LIBS

図 5: 鋼材の LIBS スペクトル中の I_c/I_{Fe} の線形性

4. まとめ

本研究では、鉄鋼組成の定量計測を目的に、LS-DP-LIBSを開発し、以下の結果を得た。

- 1) 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、計測対象表面の加熱、生成されるプラズマの安定化を行うことにより、LIBS信号の安定化、信号強度の向上が可能となった。
- 2) LS-DP-LIBSにより、鋼材中の炭素濃度計測における安定性及び線形性の向上が可能となることが確認された。LS-DP-LIBSの使用により、 R^2 値が0.56から0.95に改善された。

今後、鉄鋼プロセスなどの産業プロセスにおける元素組成のリアルタイム計測及びプロセス制御にLS-DP-LIBSを応用していく予定である。本結果の一部は、

日本鉄鋼協会研究会 I 「溶鋼リアルタイム分析」により実施された。

文 献

- 1) R. Noll: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012.
- 2) Y. Deguchi: *Industrial Applications of Laser Diagnostics*, CRS Press, Taylor & Francis: New York, 2011.
- 3) J. Vrenegor, R. Noll, V. Sturm. *Spectrochim. Acta Part B*, **60**(2005) 1083-1091.
- 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**(2014) 1432-1437.
- 5) H. Balzer, M. Hoehne, R. Noll, V. Sturm, *Anal. Bioanal. Chem.* **385**(2006) 225-233.
- 6) S. Yao, J. Lu, K. Chen, S. Pan, J. Li, M. Dong, *Appl. Surf. Sci.*, **257**(2011) 3103-3110.
- 7) Z.Z. Wang, Y. Deguchi, M. Kuwahara, T. Taira, X.B. Zhang, J.J. Yan, J.P. Liu, H. Watanabe, R. Kurose, *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, **87**(2013)130-138.
- 8) Z. Wang, J. Yan, J. Liu, Y. Deguchi, S. Katsumori, A. Ikutomo, *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, **114**(2015), 74–80.
- 9) Z. Hao, L. Guo, C. Li, M. Shen, X. Zou, X. Li, Y. Lu, X. Zeng. , *J. Anal. At. Spectrom.* **29**(2014) 2039-2314.
- 10) S.M. Zaytsev, A.M. Popov, E.V. Chernykh, R.D. Voronina, N.B. Zorov, T.A. Labutin. , *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**(2014) 1417-1424.
- 11) J. R. Freeman, P. K. Diwakar, S. S. Harilal, A. Hassanein., *Spectrochim. Acta Part B*. **102**(2014) 36-41.
- 12) Z. Wang, Y. Deguchi, R. Liu, A. Ikutomo, Z. Zhang, D. Chong, J. Yan, J. Liu, F. Shiou, *Applied Spectroscopy*, **71-9**(2017) 2187–2198.
- 13) M. Cui, Y. Deguchi, Z. Wang, Y. Fujita, R. Liu, F. Shiou, S. Zhao, *Spectrochimica Acta Part B*,

142 (2018) 14-22.

14) M. Cui, Y. Deguchi, Z. Wang, S. Tanaka, Y. Fujita, S. Zhao,, Applied Spectroscopy, accepted (DOI: 10.1177/0003702818803943).

15) National Institute of Standards and Technology, NIST Atomic Spectra Database Lines, http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

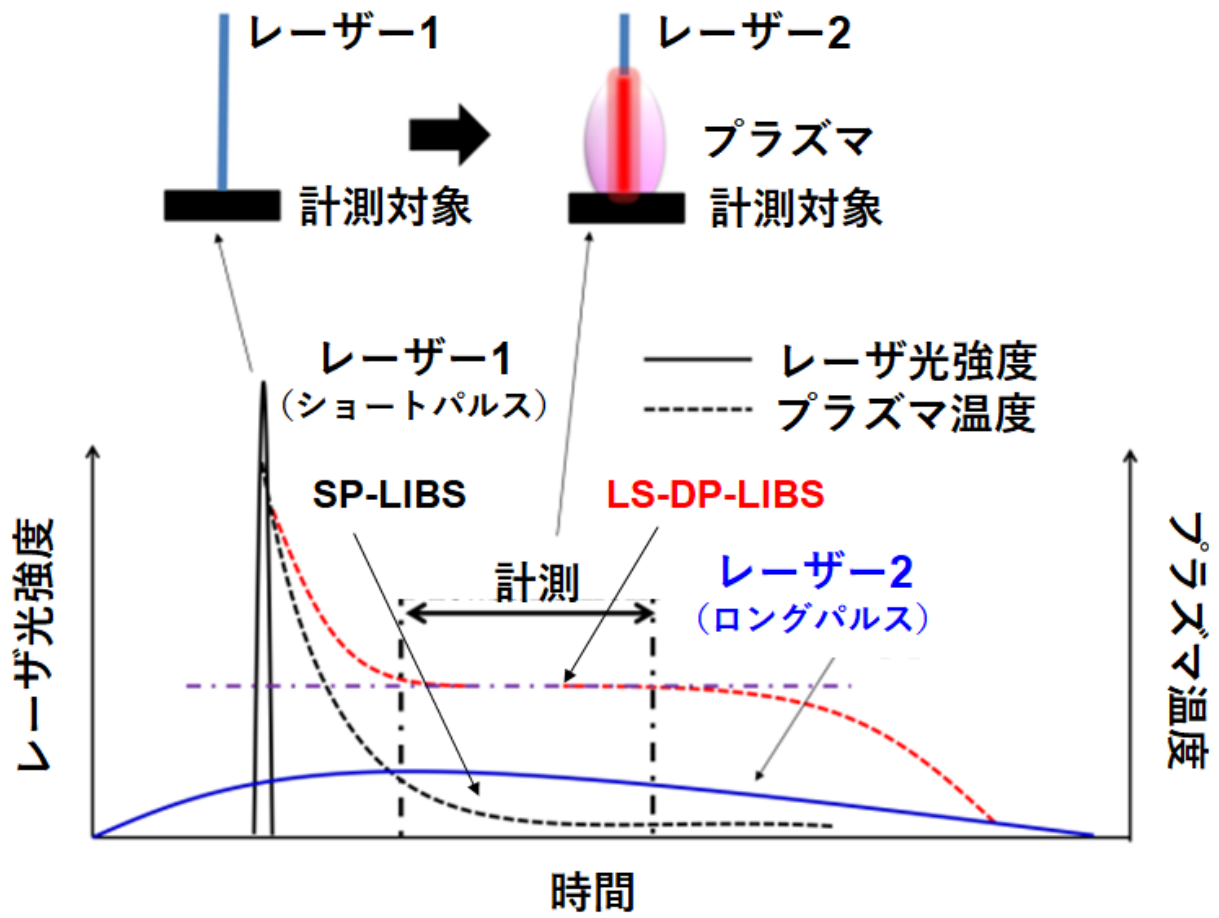


図 1:LS-DP-LIBS の概念図

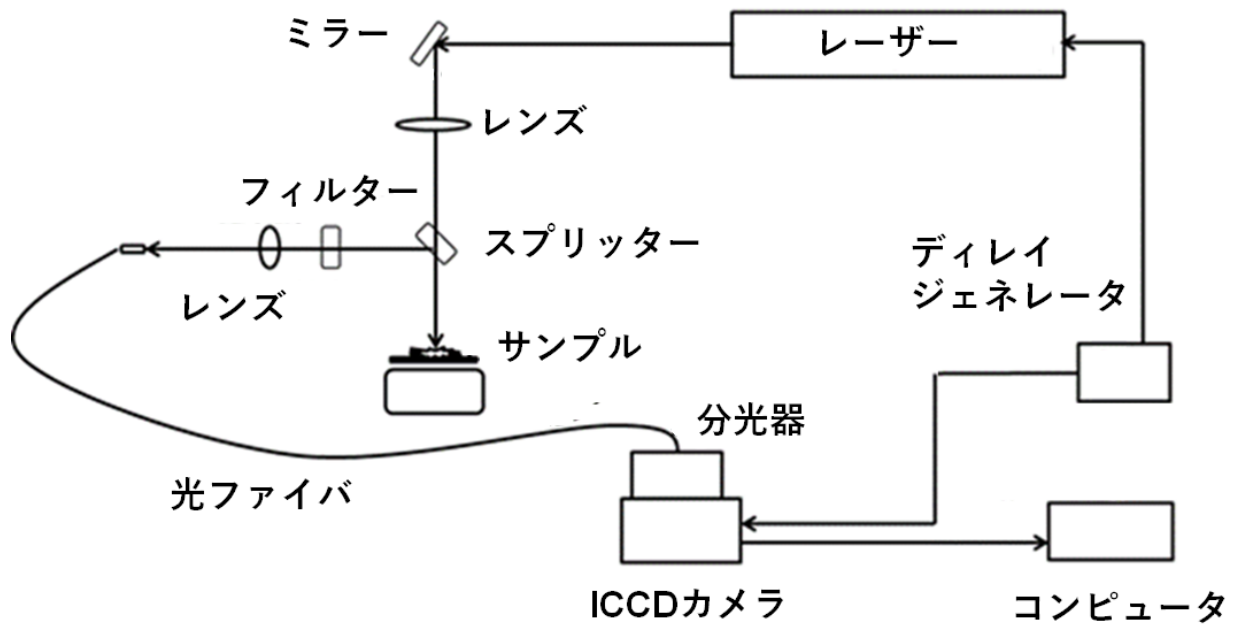
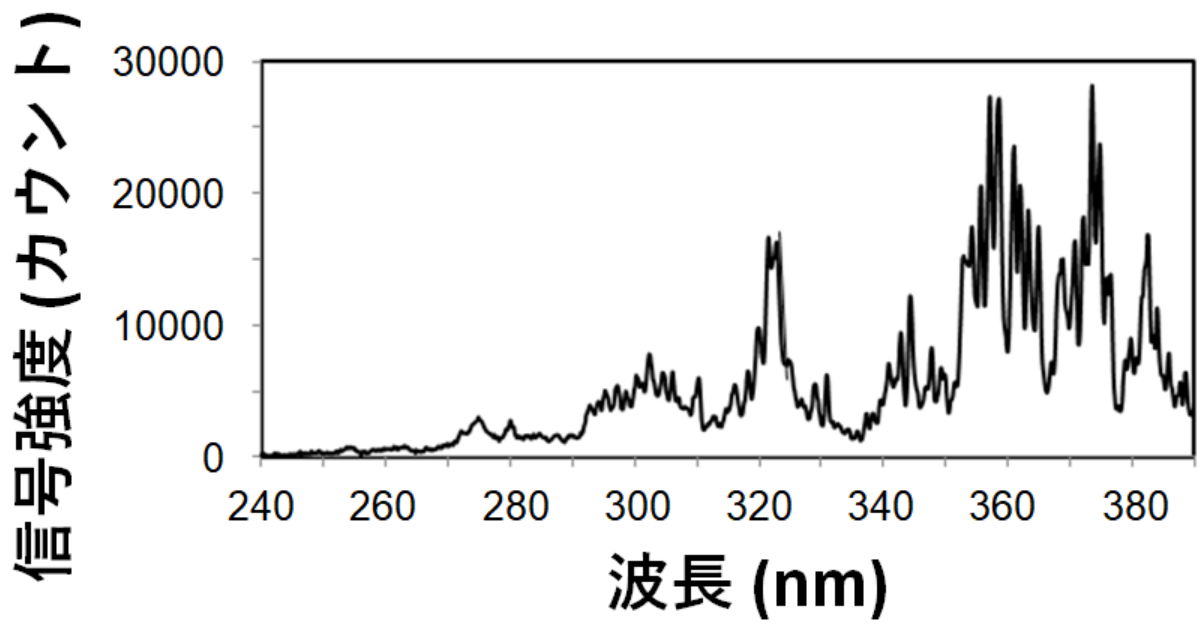


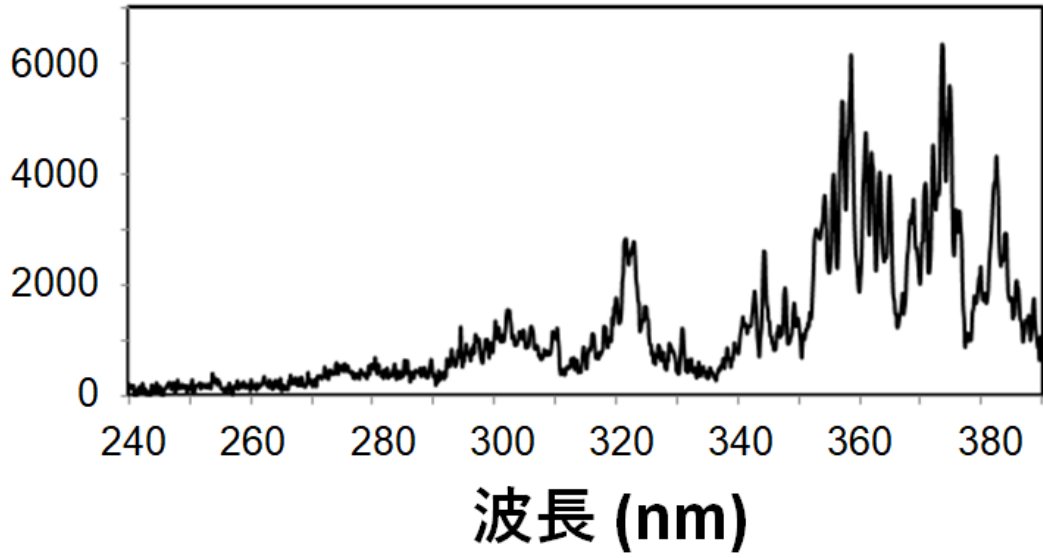
図 2:LS-DP-LIBS の実験概略図



(a) LS-DP-LIBS(研磨された鋼材)

図 3:LS-DP-LIBS と SP-LIBS による LIBS 信号の比較

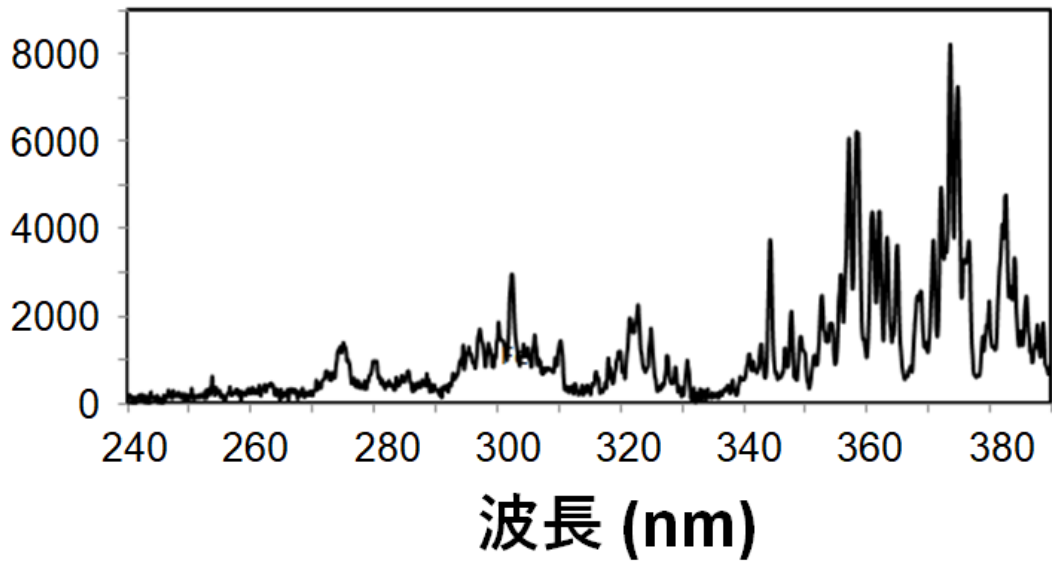
信号強度 (カウント)



(b) LS-DP- LIBS (錆びた鋼材)

図 3:LS-DP-LIBS と SP-LIBS による LIBS 信号の比較

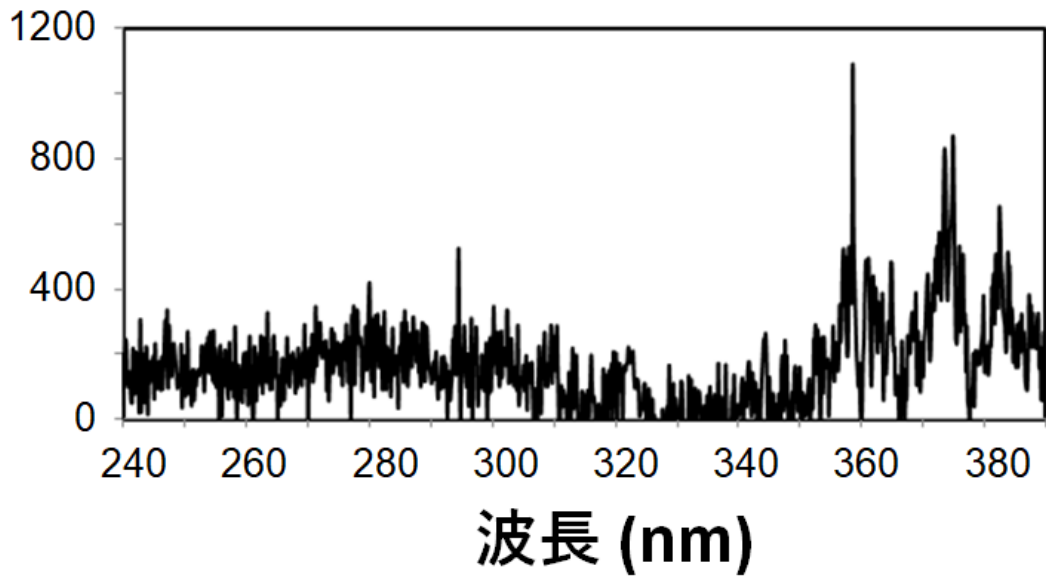
信号強度 (カウント)



(c) SP- LIBS (研磨された鋼材)

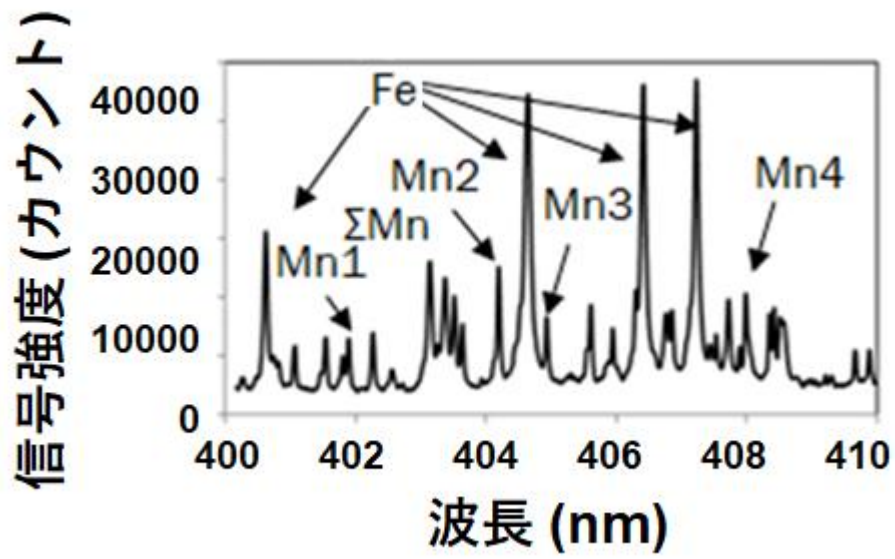
図 3:LS-DP-LIBS と SP-LIBS による LIBS 信号の比較

信号強度 (カウント)



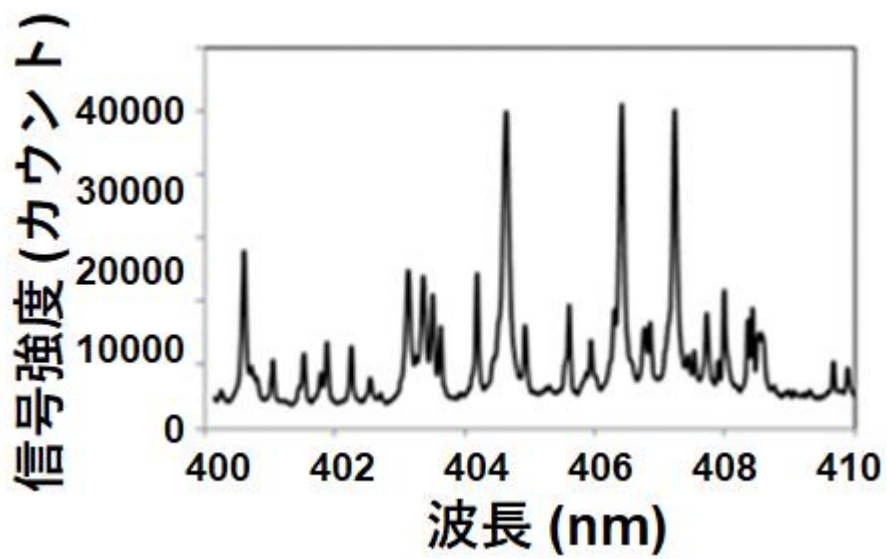
(d) SP- LIBS (鍍びた鋼材)

図 3:LS-DP-LIBS と SP-LIBS による LIBS 信号の比較



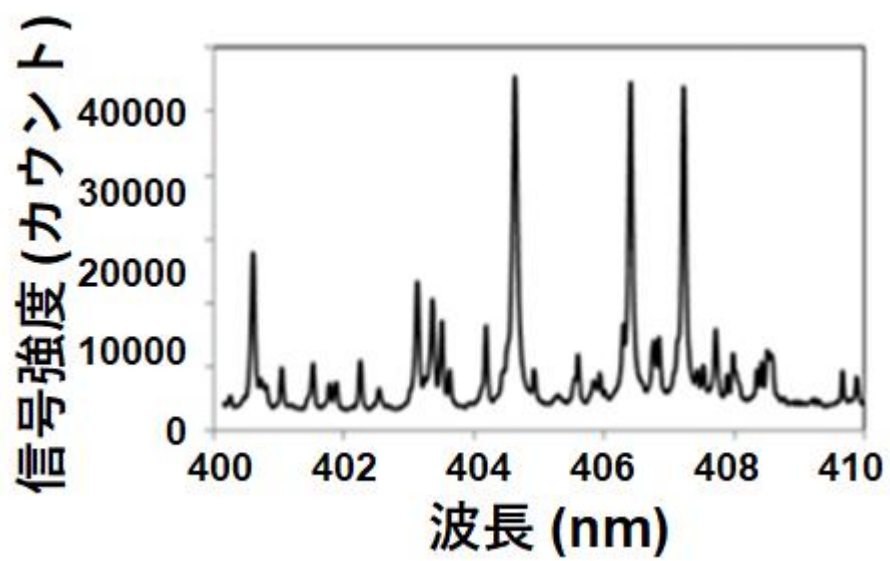
(a)LS-DP-LIBD(300K)

図 4: 試料温度の違いによる LIBS 信号の比較



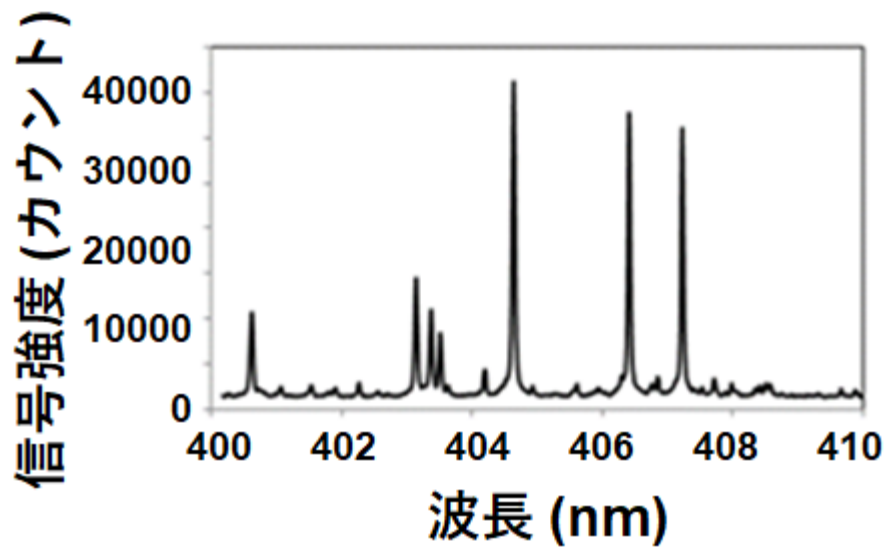
(b)LS-DP-LIBD(773K)

図 4: 試料温度の違いによる LIBS 信号の比較



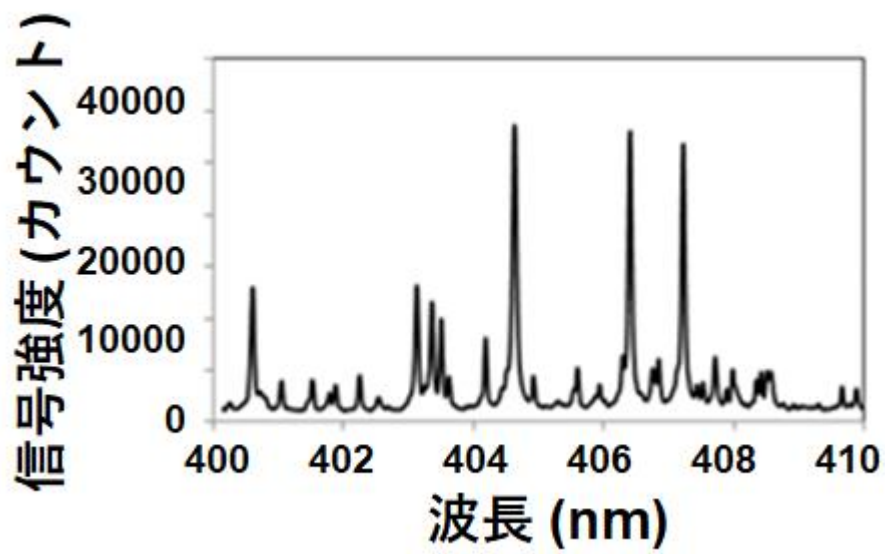
(c) LS-DP-LIBD(1273K)

図 4: 試料温度の違いによる LIBS 信号の比較



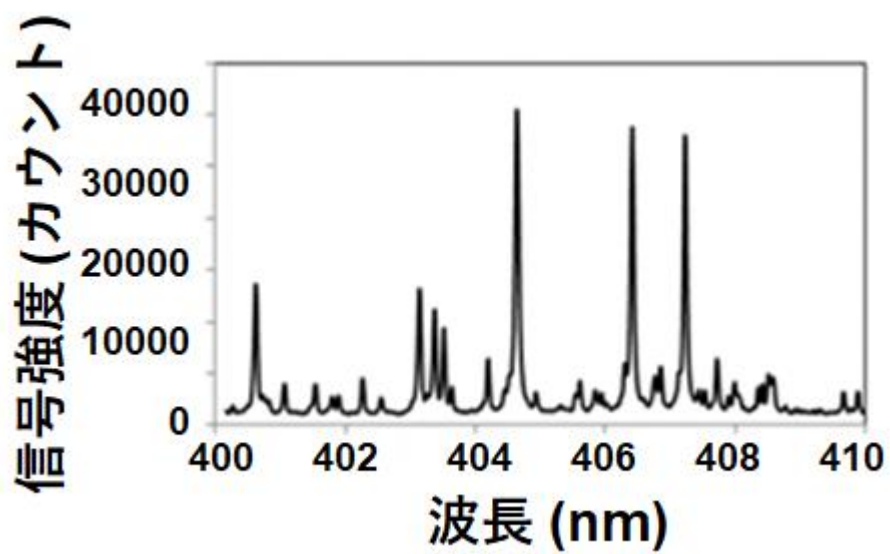
(d) SP-LIBD(300K)

図 4: 試料温度の違いによる LIBS 信号の比較



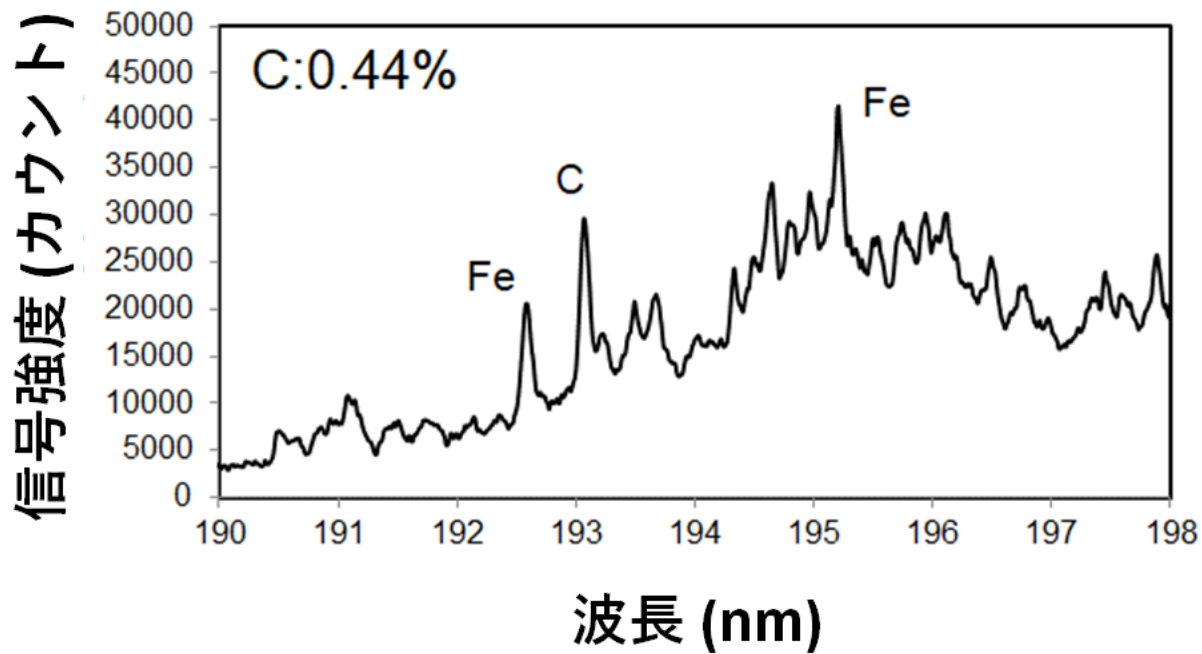
(e) SP-LIBD(773K)

図 4: 試料温度の違いによる LIBS 信号の比較



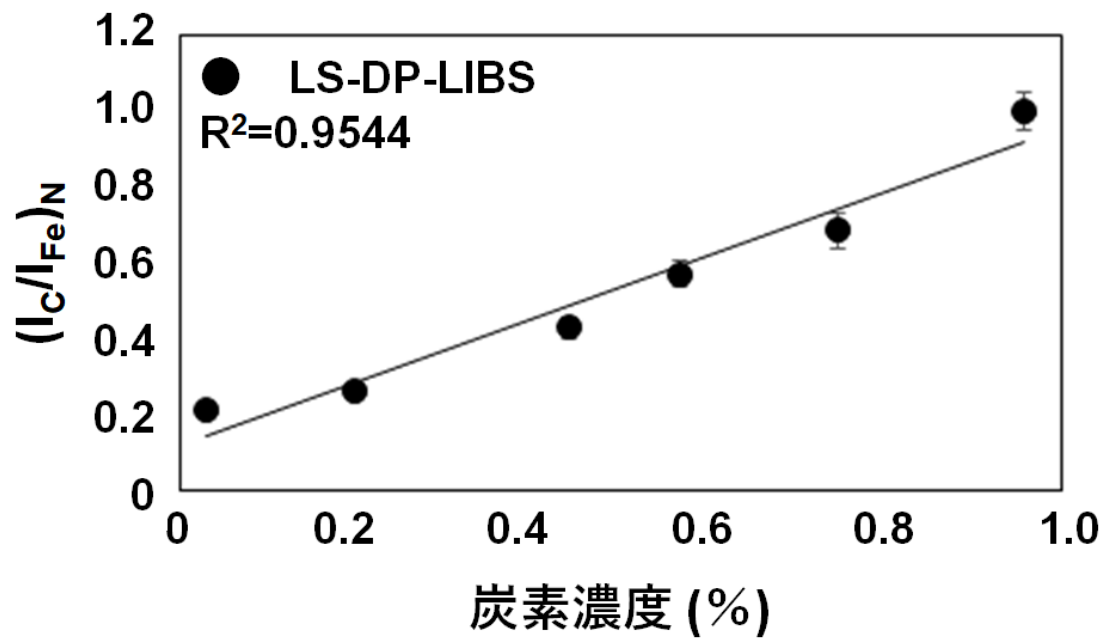
(f) SP-LIBD(1273K)

図 4: 試料温度の違いによる LIBS 信号の比較



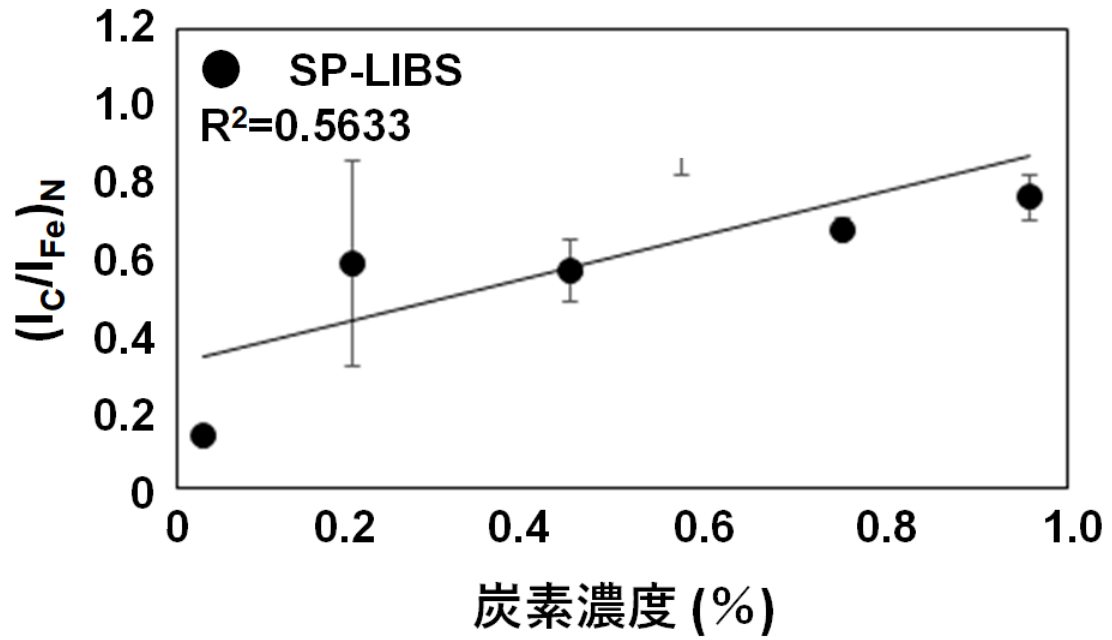
(a) LIBS Spectrum

図 5:鋼材の LIBS スペクトル中の I_c/I_{Fe} の線形性



(b)LS-DP-LIBS

図 5:鋼材の LIBS スペクトル中の I_c/I_{Fe} の線形性



(c) SP-LIBS

図 5: 鋼材の LIBS スペクトル中の I_c/I_{Fe} の線形性

表 1: 鉄とマンガンの原子発光線¹⁵⁾

発光波長 (nm)	下位準位エネルギー (cm ⁻¹)	上位準位エネルギー (cm ⁻¹)	A (10 ⁸ s ⁻¹)
Fe I 400.524	12,560.93	37,521.16	0.20
Fe I 400.971	17,927.38	42,859.78	0.05
Fe I 401.453	24,574.66	49,477.13	0.15
Fe I 402.187	22,249.43	47,106.48	0.09
Fe I 402.472	26,140.18	50,979.58	0.08
Fe I 404.581	11,976.24	36,686.18	0.86
Fe I 405.504	20,641.11	45,294.85	0.004
Fe I 406.359	12,560.93	37,162.75	0.67
Fe I 407.174	12,968.55	37,521.16	0.76
Fe I 409.597	20,874.48	45,281.83	0.03
Fe I 409.818	26,140.18	50,534.40	0.07
Mn I 401.810	17,052.29	41,932.64	0.25
Mn I 403.076	0	24,802.25	0.17
Mn I 403.307	0	24,788.05	0.17
Mn I 403.449	0	24,779.32	0.16
Mn I 403.573	\	\	\
Mn I 404.136	17,052.29	41,789.48	0.79
Mn I 404.876	17,451.52	42,143.57	0.75
Mn I 407.924	17,637.15	42,143.57	0.38