



解説

レーザープラズマ分光法による元素分析

香川 喜一郎, IDRIS Nasrullah*

福井大学

(原稿受付: 2006年12月21日)

レーザープラズマ分光分析法に関して解説を行った。短パルスのレーザーを固体に集光すると高温高密度の primary plasma が生成され、この primary plasma から原子は高速で噴出し雰囲気ガスと衝突して secondary plasma が作られその発光が分光分析に利用できる。secondary plasma の生成には衝撃波が関与していることを実証する実験を挙げ衝撃波モデルを説明した。実際の分析応用を行うにあたって重要な問題である、スペクトルのバックグラウンド、ミスマッチング効果、標準化法を取りあげ概説した。ミスマッチング効果はレーザープラズマ分光分析で起こる独特の現象であり、これは衝撃波モデルで説明できること、また、それゆえに固体中に不純物として存在する水素は、高いガス圧雰囲気下で発光効率が極端に低下することを述べた。レーザープラズマ分光分析の装置や応用例に関しても簡単に触れた。

Keywords:

laser-induced plasma, shock wave, emission spectrochemical analysis, laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS, LIPS, elemental analysis, excitation mechanism

1. はじめに

近年のレーザーの小型化と性能向上、また光スペクトルの検出部である Optical Multichannel Analyzer (OMA) の進歩によって、レーザープラズマを用いる発光分光分析法は急速に普及している。レーザープラズマ分光分析法は広く、レーザーブレイクダウン分光法 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS) といわれているが、この言葉は Radziemski や Cremers によって、レーザーによる気体中のプラズマ生成とそれを用いたガス中の不純物元素の分析実験で初めて使われ、その後、固体に大気圧下でレーザーを集光してプラズマ分析を行う場合に使用されてきた[1]。さらに最近では減圧下で固体のレーザープラズマ分析を行う場合も同じ用語が使われてきている。しかし、LIBS の意味は、レーザー照射によって放電の場合と同様な気体の絶縁破壊が起こる現象を表現したものであり、これを一般のレーザープラズマ分光分析に適用するのは少し問題がある。正確には、レーザー誘起プラズマ分光法 (Laser-Induced Plasma Spectroscopy: LIPS) と呼ぶべきであろう。この LIPS の研究にかかわる研究者には以下の3つのタイプがある。一つはレーザー応用の立場からこの分野に入り研究を行っている場合。もう一つは分光分析を専門とし、すでに他の分析法で実績を持っている研究者がレーザーを新しい励起源として使用する場合、さらに研究の必要性から LIPS 法を各自の研究に取り入れ活用する場合である。我々は最初の部類に属し、25年前、N₂レーザーを改良しながらこの方面の研究を開始した[2]。レーザー光をレンズ

で集光しさえすればプラズマが発生し発光するので、LIPS 法は一見だれでも簡単に使用できる分析法のように思われる。しかし実際に定量分析を行うとなるといろいろな問題がある。レーザープラズマの発生過程、またそれにとまらぬプラズマの膨張・拡散過程はかなり複雑な現象であり、雰囲気ガス圧、レーザー光のパワー密度、また試料の特性等によって大きく影響を受ける。レーザープラズマが放出する原子の発光を用いて分析を行うこの LIPS 法では、アブレーションによって雰囲気ガス中に放出された原子がどのような励起過程を経て発光するかを、ある程度モデル的に理解しておく必要がある。それに基づいてより分析に適した特性を持つプラズマを発生させるための条件設定が可能となる。このような観点から、「分光分析のためのレーザープラズマ生成技術」という言葉が存在し得ると考えられる。これまで、レーザープラズマ分光分析法の応用に関しては非常に沢山の研究が行われてきたが、そのプラズマ発光のメカニズムに関してはあまり研究が進んでいなかった。我々はこの発光のメカニズムに関する研究を継続して行い、衝撃波がプラズマ発光過程に重要な役割をしているとする「衝撃波モデル」を提案し[3,4]、それを証明するための実験的研究を行ってきた。ここでは、初めてこの分野に触れられる方のために、できるだけわかりやすく LIPS 法に関して解説したい。気体や液体の元素分析もレーザープラズマを用いて行うことができるが、ここでは省略し、主に固体のレーザープラズマ分光分析に関して述べる。

Emission Spectrochemical Analysis Using Laser-Induced Plasma Spectroscopy

KAGAWA Kiichiro and IDRIS Nasrullah*

corresponding author's e-mail: kagawa@edu00.f-educ.fukui-u.ac.jp

*Permanent Address: Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Syiah Kuala University, Darussalam, Banda Aceh 23111, Indonesia

2. 原子発光スペクトル分析法

原子発光スペクトル分析法は19世紀中ごろのブンゼンやキルヒホフの研究に始まり長い歴史を有する。この原理は原子の一番外側の軌道にある電子が、よりエネルギーの高い軌道に励起され、そこから下の軌道に遷移するとき、そのエネルギー差が光となって放出されることを利用するものである(図1(a))。原子中の電子軌道のエネルギーは不連続であり、そのエネルギーの値も元素によって異なっている。したがって原子から放出する線スペクトルの波長を調べることで元素の同定が可能となり、また、その発光線の強度から、試料に含まれる元素の濃度に関する情報が得られる。問題は原子をいかにして励起するかであり、そのためのいろいろな方法がとられてきた。基本的な方法としては、原子を気化させると同時に原子が励起されるだけの高温を与えることである。それゆえにこの分析法では数千度以上のプラズマが必要となる。ブンゼン・キルヒホフはそのために火炎(化学フレイム)を用いたが(図1(b))、それで得られる温度はせいぜい2000 K程度であり、励起エネルギーの高い元素はこのフレイム法では分析することはできない。その後アーク放電プラズマや、スパーク放電プラズマが分析用光源として使われた(図1(c))。近年アルゴンガス中に作る高周波誘導結合プラズマ(略してICPプラズマ)が発光分光分析用の光源として確立した方法となっている(図1(d))。この場合、プラズマの温度は約8000 K

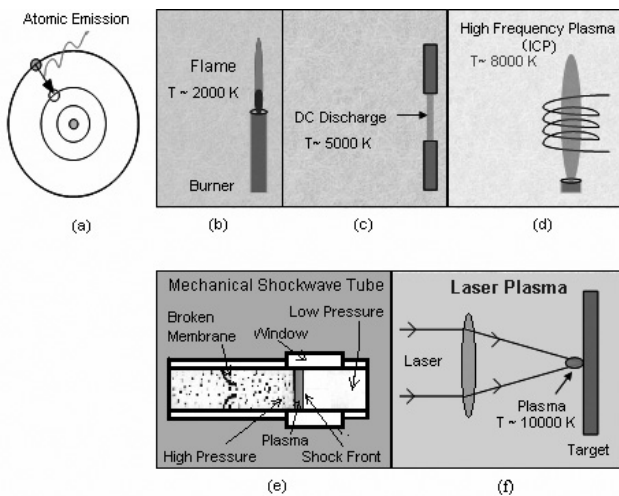


図1 原子発光スペクトル分析法と種々のプラズマ生成法。

と高く、またプラズマの熱容量は大きく、かつプラズマの安定性が非常に高いことから、精度の高い高感度分析法として広く利用されている。しかしながら、装置が大型であること、試料は液体にしたのち、霧状にしてプラズマの芯部分に送らねばならないなどの制約から、その場分析装置としては利用することはできない。発光分光分析のためのプラズマ状態を得る方法として図1(e)に示すような衝撃波管が用いられることもある。これは、高圧ガス部分と低圧ガス部分を金属製の薄い膜で仕切り、その膜を失った金属性の針で瞬時に破ることで発生させられる。高圧ガスはピストンのごとく高速で低圧ガスを圧縮し、その断熱圧縮によって数千度のプラズマを作ることができる[5]。

3. レーザープラズマとレーザープラズマ分光分析法

原子発光スペクトル分析法において、レーザーを用いて励起に十分なエネルギーをもつプラズマを作る方法がレーザー誘起プラズマ分光分析法(LIPS)である。この研究は、代表的なレーザーの応用の一つとして、レーザーの発明直後から始まった[6]。この方法は、レーザーを試料表面に集光するのみで瞬時にプラズマを発生させることができる(図1(f))。即ち、試料の蒸発・気化・励起をレーザー照射という単一操作で行うことができるのがこの方法の特徴である。また、レーザープラズマ法の利点は、試料がごく少量で済むこと、レーザー光が集光されるスポット部分のみがプラズマ化するため、微小領域分析ができることも大きな特徴である。

図2はN₂レーザー(波長337 nm, パルスエネルギー8 mJ, パルス幅6 ns)を、雰囲気ガス圧1気圧(a), 1 Torr(b), 0.1 Torr(c)の異なる条件で、金属板に集光したときに生じるプラズマの様子を示す。このように雰囲気ガス圧によって発生するプラズマの様子は大きく異なる。1気圧の場合、プラズマは強い連続スペクトルを放出し全体が白色に見える。雰囲気ガス圧を減圧すると、プラズマは発光の様子の異なる2つの領域からなることが明瞭にわかる。すなわち、一つは小さい白色のプラズマである。これはprimary plasmaとよばれる高温高密度(数-数十 eV, 10²³-10²⁴/m³)のプラズマである。もう一つは、primary plasmaを取り囲むように半球状に広がり、原子の輝線スペクトルを放出するプラズマである。このプラズマはsecondary plasmaと呼ばれる。これは試料の構成元素に応じた独特の色を発

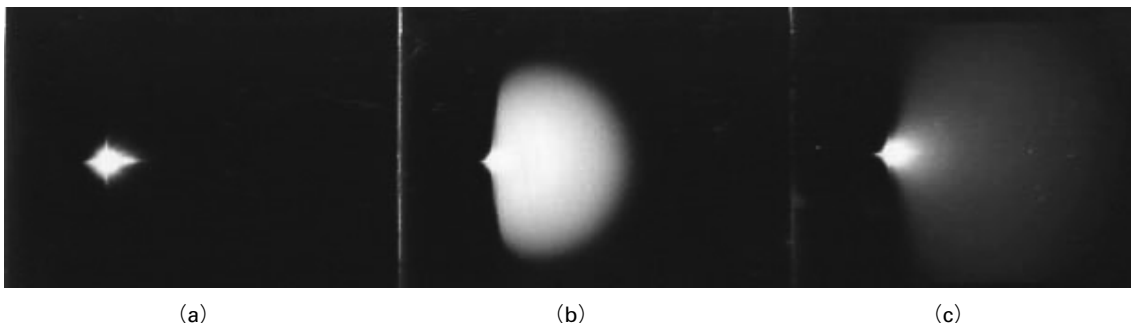


図2 N₂レーザーを金属試料に照射したときのプラズマ：雰囲気ガス圧は (a) 1 気圧, (b) 1 Torr, (c) 0.1 Torr.

する。例えば、銅の場合は鮮やかな緑色であり、亜鉛の場合は赤味がかかった青色となる。primary plasmaはレーザー照射開始後数nsで立ち上がり、レーザーのパルス幅程度の時間、強い連続スペクトルを放出する。secondary plasmaはこのprimary plasmaから発生し、時間とともに広がり、発光は数 μ sの間続く。肉眼では時間的に積分するため半球状に見える。同じ雰囲気ならばプラズマ発光領域の半径はレーザーのパルスエネルギーに依存し、エネルギーの増大とともにプラズマ発光の半径も大きくなる。 N_2 レーザーの場合、雰囲気1 Torrで約1 cm程度である。secondary plasmaの半径は雰囲気圧を減少させると増大するが、発光の輝度は下がる。雰囲気圧が0.1 Torr以下になるとsecondary plasmaの形状は不鮮明となるとともに、プラズマ全体の発光強度は著しく減少する。

図3はprimary plasma生成過程の概略を示す。レーザー

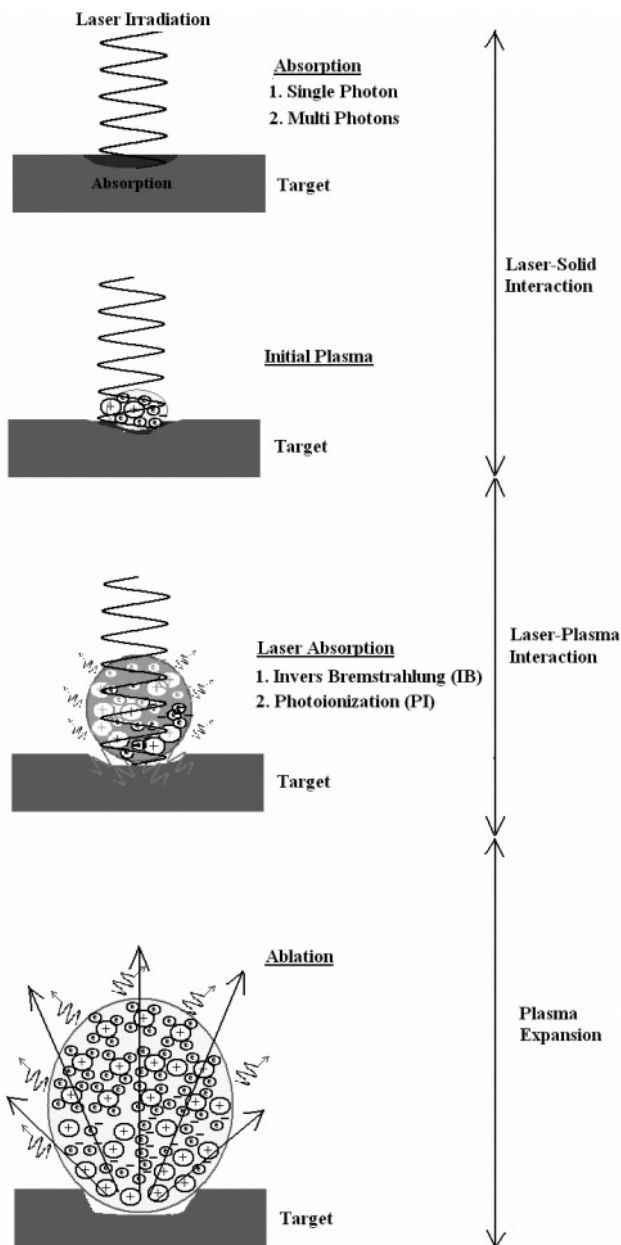


図3 Primary plasmaの生成過程。

光が照射されると固体の表面で吸収が起こり表面近くは高温となり原子の気化が始まる。原子の一部はイオン化され電子が放出される。レーザー光のパワー密度 (W/cm^2) は高いので多光子過程で吸収やイオン化も起こる。また多光子過程による光電効果によって電子が表面から放出される場合もある。放出された電子は光の電場を受けて加速されエネルギーを得る(逆制動放射)。エネルギーを得た電子は原子と衝突し、これを励起・イオン化する。これによって電子は増殖されレーザー光のエネルギーはますます効率よくプラズマのエネルギーに転化する。これがプラズマによるレーザー光の吸収であり、これによってプラズマの温度は急激に数万度へと上昇する。この温度によって試料の表面は溶かされ、溶かされた原子はプラズマの中に入ってくる。レーザーパルスが終わるとプラズマの更なる加熱はなく、プラズマは高速度で膨張するのみである。このプラズマの膨張の慣性によって原子・イオンは超高速度でprimary plasmaから噴出される。

炭酸ガスレーザーのように、波長の長い(振動数は小さい)レーザー光を大気圧のような高いガス圧中で金属表面に集光する場合、YAGレーザー等を用いる場合とは異なった現象が現れる。即ち、金属表面から放出された初期の電子は振動数の低い光の電場のもとでより高い運動エネルギーに加速され、試料表面近くのガスを強く電離させ初期のプラズマを作る。これによってレーザー光は吸収され、プラズマの密度が上昇する。するとさらにレーザー光が吸収されて金属試料には到達できず、金属表面からのアブレーションは全く起こらない。

LIPS法には現在異なる2つの研究の流れがある。一つは1981年、Radziemskiのグループで始められた方法で、大気圧下でYAGレーザー等の短パルスレーザーを照射する[7]。この場合プラズマ発生の初期で強い連続スペクトルが放出されるのでこれを除くためにゲート付きのOMAを用いてスペクトル計測が行われる。もう一つは同じころ我々らによって始められた方法であり、数Torr付近の減圧下でレーザー照射する減圧下レーザープラズマ法である[2]。この場合、上でも述べたようにスペクトルバックグラウンドの低いsecondary plasmaが発生するのでゲートなしのOMAでも十分分析ができる。あとで述べるように、現在では大気圧でできるレーザープラズマも減圧下でできるレーザープラズマも基本的には同じメカニズムによることがわかっている。しかし、原子の励起・発光のメカニズムを研究する場合、空間的により大きく広がって発光する減圧下プラズマを用いて研究の方が有利であり、本稿においては以下我々が行った減圧下生成secondary plasmaの励起・発光機構について述べる。

4. レーザー誘起衝撃波プラズマ

エネルギーが数Jのパルスエネルギーを固体に集光し、減圧した雰囲気中に衝撃波を発生させる実験はBasovらによって始められ、その後いくつかの研究が行われた[8-10]。しかし、数mJから数十mJの比較的低エネルギーのレーザー光を用いた場合でも衝撃波が発生すること

や、衝撃波とプラズマの発光の間に密接な関係があることは知られていなかった。我々はN₂レーザーを用い減圧下でのプラズマの特性を調べ、プラズマ発光の先端の移動が、Sedov[11]によって理論的に導かれた点爆発で発生する衝撃波の式でよく説明できること、また、原子スペクトル線を空間的に積分して測定した全発光強度は、primary plasma消滅後、時間とともに増大し1 μs付近で最大となったのち減少すること、さらに、励起エネルギーの異なる2本の原子発光線の強度比からボルツマン分布を仮定して求められるプラズマの温度は、やはり1 μs付近で最大(約8000 K)となることから衝撃波がプラズマの発光に関与していると考えた[4]。即ちこれらの実験結果から、プラズマ発光にアブレーションした原子による圧縮過程(時間遅れがある)が関係していることが窺える。さらに、雰囲気ガス圧を1 Torrよりさらに0.1 Torr付近に下げるとプラズマの全発光強度は急激に減少する事実は、secondary plasmaの生成に、アブレーションした原子と雰囲気ガスとの相互作用が必要であることを強く示唆している。その後、サンプリング法を使用した時間分解空間分布測定法を考案し、TEA CO₂レーザー(波長 10.6 μm, パルスエネルギー 500 mJ, パルス幅 200 ns)やXeClエキシマーレーザー(波長 308 nm, パルスエネルギー 50 mJ, パルス幅 20 ns)を用いたレーザープラズマの発光の挙動を調べ[12, 13]、プラズマの発光が薄い層状構造を持って広がっていくこと、また、イオンの発光の立ち上がりは中性原子のそれに比べ遅れることを確認し、衝撃波管を用いた高温・高速衝撃波で見られる現象と一致していることを明らかにした[13]。この時間分解空間分布測定は図4の装置に示すように、レーザー集光レンズとターゲットを取り付けた真空チャンバー

を一体とし、レーザーの進行方向と同じ直線上を適度の速度で移動しながら、サンプリングオシロスコープを用いてレーザー照射後のある特定時間のみの発光信号を捕らえ、その信号の時間変化から発光の空間分布を求める方法である。このとき、ターゲットである試料を回転しつつレーザー照射を行い、常にほぼ同じ形状と強度を持ったレーザープラズマを生成するようにしている。

衝撃波モデルのより直接的な証拠を得るために、衝撃波の位置とプラズマ発光の先端の位置の関係を図4に示すような干渉計を組み合わせた装置を用いて調べた[14]。即ち、He-Neレーザーをプローブ光として用い、減圧チャンバーを通過させたのち、円柱状のガラス棒(直径 60 mm)に虹の原理に関係する最小振れ角の条件になるように入射させる。それによって複雑な光学系なしに干渉縞を作ることができる。衝撃波がプローブ光にさしかかるとガス密度の急激な変化(density jump)により干渉縞は乱れる。それをオシロスコープのCh.2で検出する。一方プローブ光が通過する同じ場所でのプラズマの発光の時間変化をモノクロメーターと光電子増倍管を用いCh.1で測定する。図5にTEA CO₂レーザーをガス圧 10 Torr でガラス試料に照射したときの結果を示す。試料表面から 5 mm の位置では、発光の立ち上がりとはdensity jumpの信号は完全に一致している。しかし、距離とともに発光の立ち上がり時間が、density jumpの立ち上がりに対して遅れていくのがわかる。このdensity jumpと発光の先端の関係は、YAGレーザー(波長 1.06 μm, パルスエネルギー 13 mJ-50 mJ, パルス幅 8 ns)を用いた実験でも確認できた[15]。

衝撃波モデルを支持するもう一つの現象は、レーザー照射する試料の前に細い針やワイヤーなどの障害物を置く

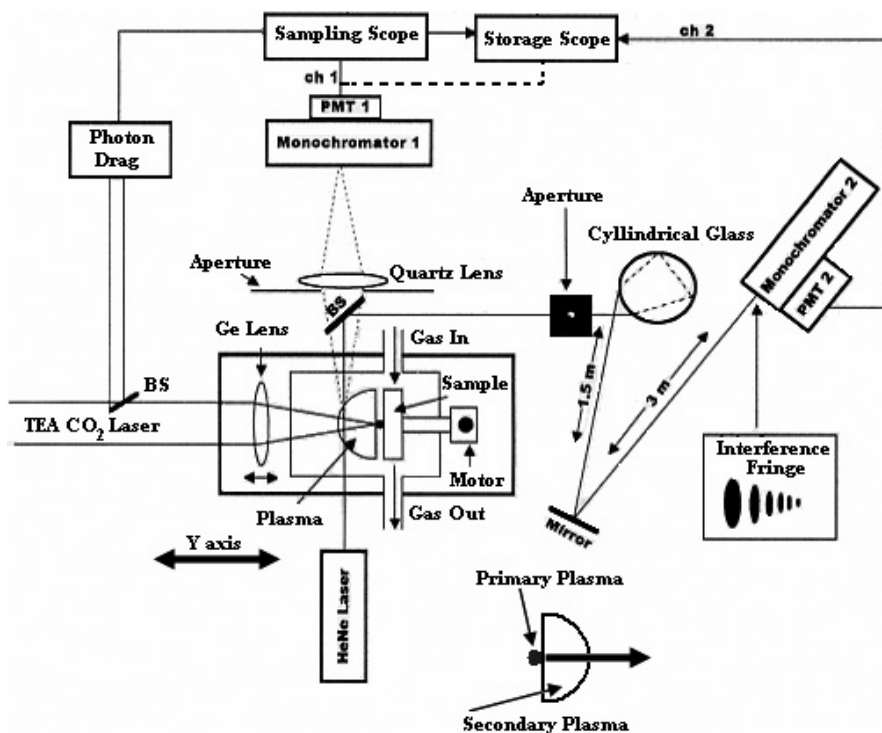


図4 Secondary plasma 発光の時間分解空間分布、および secondary plasma の発光の先端と衝撃波の位置関係を測定する装置。

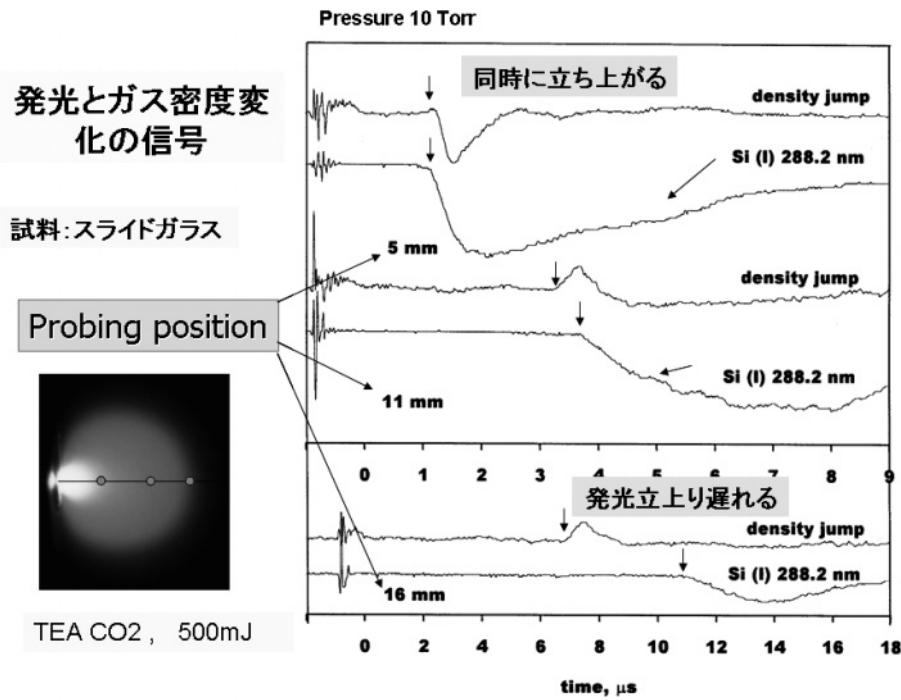


図5 TEA CO₂を減圧下でガラス試料に照射したときの発光とガス密度変化の信号。

と、プラズマの発光は通常の半球状から大きく変形されるが、その発光の形状は、一点から発生した衝撃波が、障害物によって変形されてできると予想される衝撃波の形状にほぼ一致していることである[16]。図6 (a)は亜鉛のターゲットの前に細い針を1本試料と平行に置き、TEA CO₂レーザーを照射した場合であり、V字型の発光構造が見られる。これは高速で動く弾丸の周りにできる衝撃波構造に対比している。図6 (b)は2本の細いワイヤーをターゲットの前に試料と平行に張り、その中央にTEA CO₂レーザーを集光した場合である。2つのV字型衝撃波が干渉し、中央に向かって進む強い発光が現れていることがわかる。

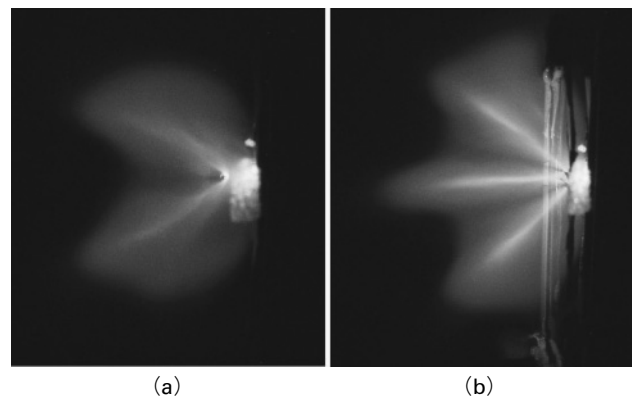


図6 ターゲット前の障害物によって変形したTEA CO₂レーザー誘起 secondary plasma : (a) 1本の細い針を置いた場合、(b) 2本の細いワイヤーの場合。

さらに、TEA CO₂レーザーを用いるときの顕著な現象として、軟らかい試料ではプラズマが発生しないことがある[17, 18]。この事実も衝撃波モデルを支持している。即ち試料が軟らかいと、原子がアブレーションするとき、反作用が不十分なため噴出する原子の速度が低下し、そのために衝撃波が発生できないと考えられる。しかし、その試料を薄くして金属板上に密着させると容易にプラズマが発生する。背後に硬い物体があることで十分な反作用が生まれ、高速での原子噴出が可能となり、衝撃波を誘起すると考えられる。これをサブターゲット効果と呼んでいる。YAGレーザーはパルス幅がTEA CO₂レーザーに比べてはるかに狭くパワー密度が高いので、このサブターゲット効果は顕著には現れない。

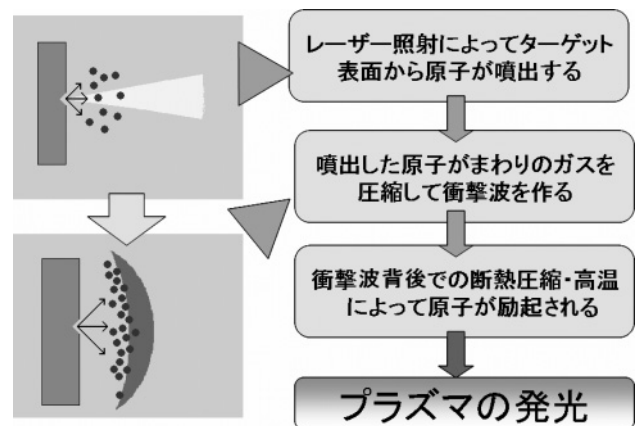


図7 Secondary plasma を説明する衝撃波モデル。

以上のような事実に基づき、我々は図7に示すような衝撃波モデルを提案した[13]。まず、レーザー照射によって径の小さな primary plasma が発生する。この primary plasma から原子は超高速 (数十 km/s) で噴出し、雰囲気ガスと衝突を繰り返す、前方で原子の壁が形成される。この原子の壁がピストンのように作用し雰囲気ガスを圧縮し

て衝撃波を発生する。原子の壁の後方では、次々と高速でくると原子に押されて断熱圧縮が起こり、高温状態となり原子は励起・発光する。それは図1(e)で示す衝撃波管で起こる現象に似ている。初期の状態では、原子の壁と衝撃波は重なっているが、時間が経過するにつれ原子は運動量を失い衝撃波から離れていく。このモデルの特徴は、試料から噴出する原子の運動エネルギーが熱エネルギーに転化して原子を励起するという考え方である。レーザープラズマ発光を説明するモデルとして、他に電子衝突モデルや[19]、電子・イオン再結合モデル等があるが[20]、これらのモデルでは上記の実験結果をうまく説明できない。また、secondary plasma中の電子数の時間変化を、金属試料と試料の前に置いた金属メッシュ間に電圧をかけ、誘導電流信号の時間変化から推定した結果、電子数と分析原子の発光の時間変化の間に相関がないという、我々の別の実験結果をも、これらのモデルでは説明できない[21, 22]。雰囲気ガス圧が大気圧であっても、基本的には衝撃波が関与したメカニズムによって原子は励起されていると考えられる[23, 24]。また、他の研究者によっても、それを指示する実験結果が示されている[25]。

5. スペクトルのバックグラウンド

他のスペクトル分析と同様、LIPS法の場合もスペクトルのバックグラウンドレベルが分析感度を左右する。レーザープラズマのバックグラウンドはガス圧とガスの種類で大きく変化する。図8はXeClエキシマーレーザーをガラス試料に空気1気圧(a)、He1気圧(b)、He10 Torr(c)で照射したときのプラズマの発光スペクトルである[26]。スペクトルはOMA(愛宕物産: Max320, 焦点距離0.32 m, 回折格子1200本/mm 分解能0.2 nm)を用い、時間的・空間的に積分して得ている。ガラス中に含まれるAl, Caのスペクトル線が見られるが、条件によってスペクトルのバックグラウンドは大きく異なる。primary plasmaそれ自身の強度はガス圧やガスの種類に殆どよらないが、secondary plasmaの初期の発光において、雰囲気ガス条件はバックグラウンドに大きく影響する。図からわかるように空気の場合はHeに比べてバックグラウンドが相対的に高い。また線スペクトルの幅も空気の方が大きい。Heは雰囲気ガスの中で最も低いバックグラウンドを与えてくれる。これは主にHeのガス密度が小さいことと、Heのイオン化エネルギーが高いことによっている。He1気圧はガス密度で表すと空気108 Torr付近の密度と同じである。衝撃波プラズマにおいてはセドフの式が示すように、ガス圧ではなく、ガス密度によって衝撃波の広がり方が決まる[4]。アブレーションした原子が早く広い領域に広がる場合はスペクトルのバックグラウンドは低くなる。しかし、ガス密度の高い状態でアブレーションが起こる場合はアブレーションした原子のイオン化が進み、スペクトルのバックグラウンドは高くなる。バックグラウンドとなる光は、プラズマ中でのイオンと電子の再結合や、イオンの周りでの電子の制動放射によって発せられるため、イオン化の度合いがバックグラウンド発光の強さに関係している。

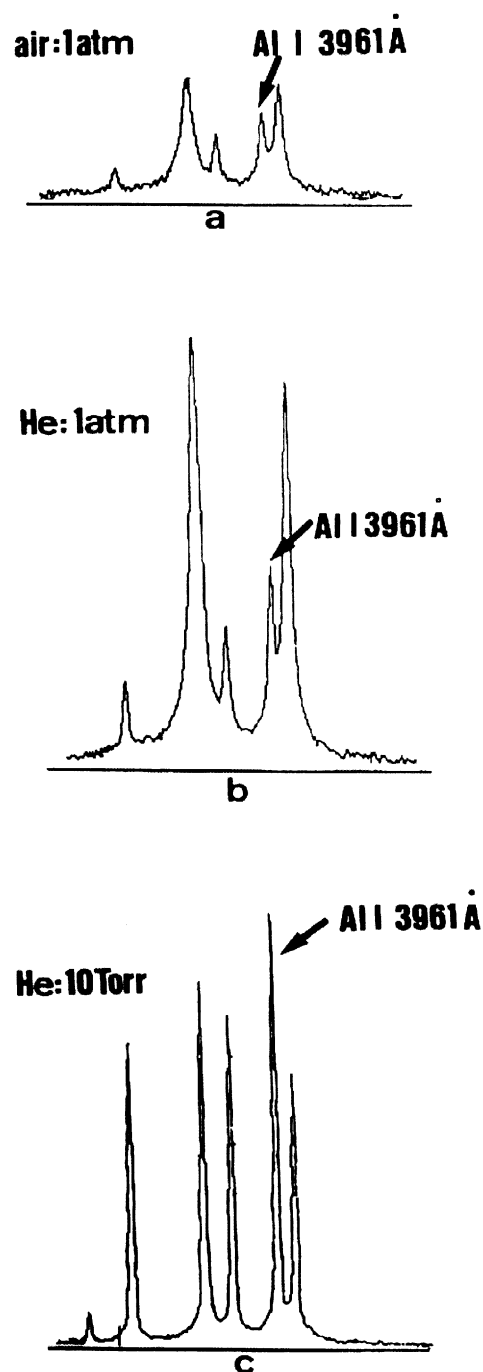


図8 XeClエキシマーレーザーをガラス試料に照射したときの発光スペクトル:(a)空気1気圧,(b)He1気圧,(c)He10 Torr.

He10 Torrの雰囲気の場合は、スペクトル線幅は狭くなり、バックグラウンドも相当下がっている(図8(c))。これらの結果が示すように分析応用のためには減圧下でレーザープラズマを作る方が有利であるが、その場分析という利点のために一般には大気圧で分析が行われる。大気圧下でのレーザープラズマ生成の場合も、ゲート機能を有するOMAを用いれば、バックグラウンドが高くスペクトル幅を起こしているレーザープラズマの初期のスペクトルをカットして後半のsecondary plasmaからの発光のみを計測することができる。これによってスペクトル特性はかなり改善される。

雰囲気ガス条件が同じでも、使用するレーザーのエネルギーや集光度によってもバックグラウンドは大きく変化する。レーザーのエネルギー密度を上げ過ぎるとスペクトル線強度とバックグラウンド強度の比 (S/B) は小さくなり分析上不利である。これは、高いパワー密度で試料を照射すると、超高速の衝撃波が駆動され、それによって原子のイオン化が進み、その結果スペクトルのバックグラウンドが高くなると考えられる。これは LIPS 法を用いて分析する場合の重要なポイントである。

減圧下生成のレーザープラズマの場合においても secondary plasma の初期ではイオン線の発光強度は強く、バックグラウンドも高い。図9は TEA CO₂レーザーを 1 Torr の減圧下で Zn 試料に集光した場合の時間分解スペクトルである[27]。プラズマの発光は空間的に積分して測定している。レーザー照射後 300 ns 付近までは連続スペクトルとなっているがその後 Zn のイオン線の発光が強く、4 μs 以後ではイオン線の強度は下がり Zn の中性線の発光強度が強くなっている。この時間ではスペクトルのバックグラウンドは十分低くなっている。したがって減圧下生成レーザープラズマの場合も、ゲート機能を有した OMA を使うことは分析感度を向上させるために効果的である。減圧下生成レーザープラズマの場合に適用できる S/B を向上させるもう一つの方法は、secondary plasma の像を、凸レンズを用いて分光器のスリット面上に結像し、試料表面から少し離れた (5–10 mm) 部分の発光がスリットに入るよう調整してスペクトル計測する方法である。その領域ではすでにバックグラウンドは低く純度の高い原子スペクトル線が測定される[13]。またこの場合、ゲート機能を持たないより安価な OMA が使用できるというメリットがある。

6. ミスマッチング効果

上で述べた衝撃波モデルが正しいとすれば、原子の噴出時間と衝撃波発生時間との時間差によって、原子は試料から噴出しながらも十分励起・発光が起こらないケースがあり得る。我々はこの現象をミスマッチングと呼んでいる。特に母体元素に比べ、分析元素の質量が大きく異なる場合ミスマッチング効果が無視できなくなる。衝撃波は母体元素のアブレーションで誘起されるが、質量が軽い原子は衝撃波が発生する前に高速で噴出し、衝撃波が発生したときはすでにその前方に出ており、励起・発光が有効に起こらなくなる。実際、水素のレーザープラズマ分析において、雰囲気ガス圧が高いときこの現象が起こっていると思われる。これまで LIPS 法で固体中に不純物として存在する水素の分析は行われていなかった。最近、我々は、減圧下生成レーザープラズマ法で水素の分析ができることを明らかにした[28, 29]。図10はガラスを試料として測定した水素 Ha のスペクトルであり、(a)が 1 Torr、(b)が大気圧の場合である。図11はガラス試料から得られる、Ha, Si(I)288.1 nm, O(I)777.1 nm 発光に関するガス圧特性である。Ha の発光は 1 Torr から 100 Torr の間で急激に減少しているのがわかる。この発光の減少がプラズマ温度の変化によらないことは、Ha の場合とほぼ近い励起エネルギーを持つ

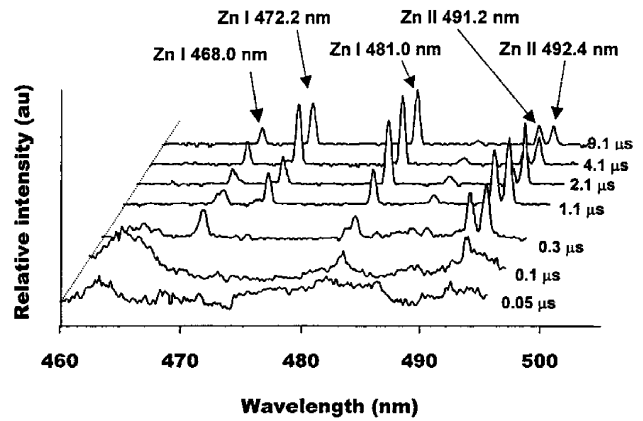


図9 TEA CO₂レーザーを 1 Torr の減圧下で Zn 試料に照射した場合の時間分解発光スペクトル。

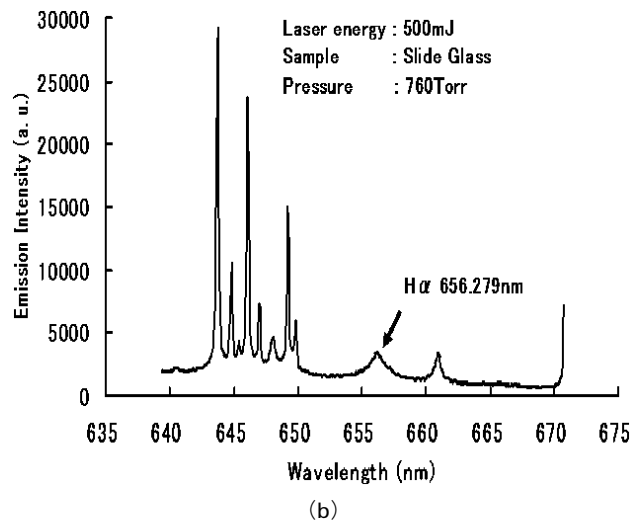
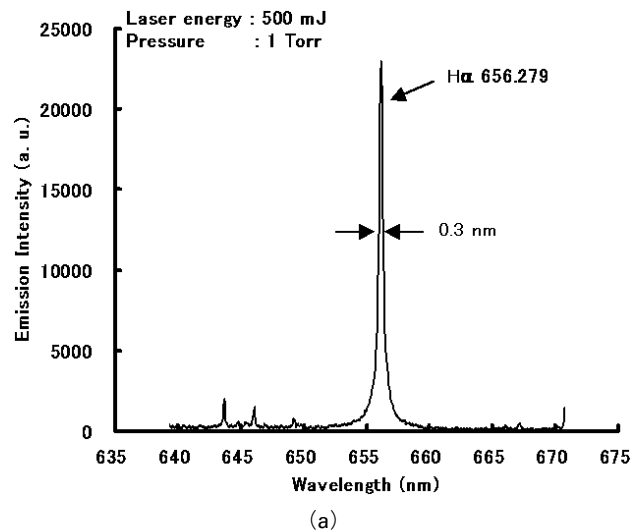


図10 ガラス試料を用いて測定した水素の発光スペクトル：(a) 1 Torr、(b) 1 気圧。

O(I)777.1 nm では、逆に発光効率はガス圧とともに増大していることからわかる。最近、我々は質量の小さい Li と質量の大きい Pb を含む試料を作成し、これらの元素の発光強度のガス圧依存性を調べ、やはりミスマッチング効果が起こっていることを明らかにした[30]。これまで多くの LIPS法を用いた論文において、分析結果が母体の種類が変

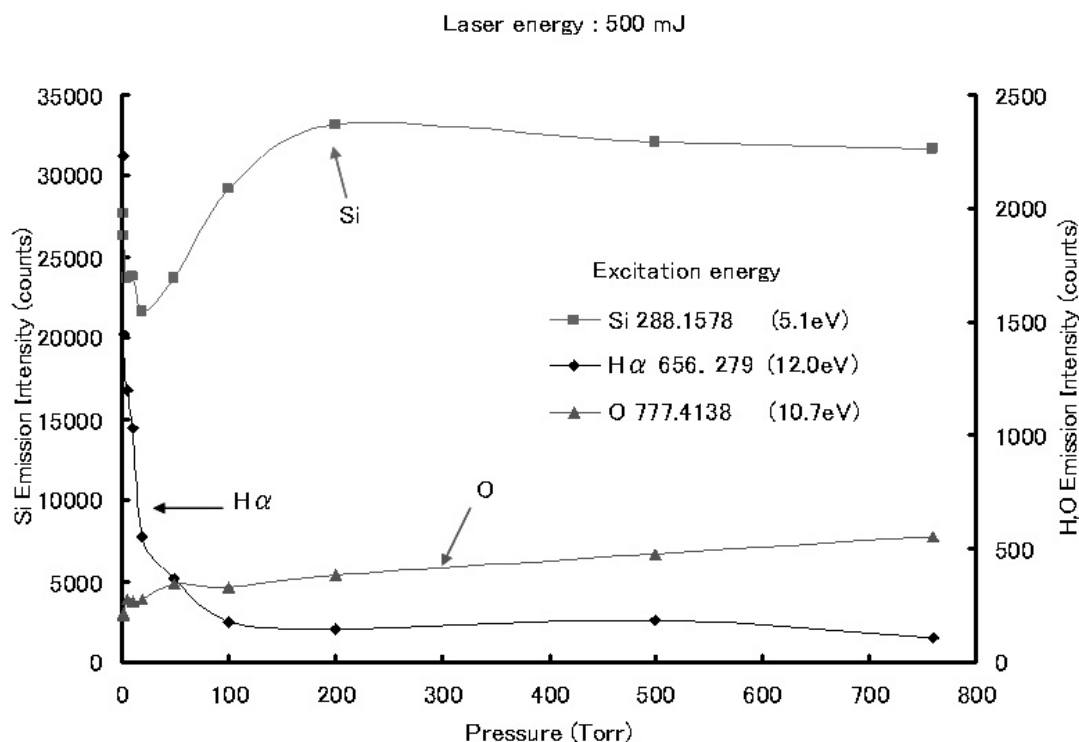


図11 ガラス試料から得られる H, Si, O の発光強度の雰囲気ガス圧依存性。

わることによって変化する現象を単にマトリックス効果と表現し、その原因に関しては殆ど説明を加えなかったが、それらの多くはミスマッチング効果によるものと考えられる。ミスマッチング効果からくる分析上の誤差はある程度避けられない。これは試料の蒸発・気化と原子の励起を単一のレーザーで行おうとする LIPS 法の宿命でもある。しかし、このことを意識して LIPS 法を使用するならば大きな間違いは起こらないであろう。

7. 定量分析と標準化法

ICP 分析法などで試料の定量分析を行うには、標準試料を用いてあらかじめ元素濃度とスペクトル線強度の関係を検量線としてグラフにしておき、分析試料から得られるスペクトル発光強度からそれに対応する濃度を検量線から求める。LIPS 法においても分析試料とほぼ似た母体特性を持つ標準試料が得られる場合は同様の方法で定量分析ができる。しかし、この場合でもレーザーの出力やレーザーの集光度等のわずかな条件の違いや、さらに試料表面の汚れや表面の粗さ等にも影響され、プラズマ発光強度は試料を置き換えるごとに変化する。これを補正するために通常内標準法が使われる。即ち、母体元素の発光線の中で分析する元素の分析線の励起エネルギーに比較的近い励起エネルギーを持つスペクトル線強度を内標準線として測定しそれらの発光強度比を用いる。内標準に用いるスペクトル線が分析線の波長付近に存在しない場合は別の OMA または、モノクロメーターと光電子増倍管を組み合わせた方法で内標準線を測定する必要がある。図12は鉄鋼標準試料を用いて作成した Cr の検量線である [31]。減圧下でレーザープラズマを生成し、Cr(I) 425.4 nm と Fe(I) 425.0 nm の比を

濃度に対してプロットしている。雰囲気ガス圧が 1 Torr の場合はよい直線関係があるが、ガス圧が 7 Torr と高くなると検量線は曲がり、高濃度になるにつれ発光強度が飽和する傾向にある。ここで測定した Cr(I) 425.4 nm は共鳴線であり、ガス圧が高くなると自己吸収効果がある程度起こっていると考えられる。圧力が 1 Torr のように低い場合、衝撃波プラズマは薄い層状構造を持って大きく広がっていく [12]。このような薄い層状構造から原子の発光が生じる場合は、自己吸収は起こりにくい。一方、圧力が高くなると衝撃波プラズマの広がる領域は狭くなり、アブレーションした原子は厚い層で分布する。そのような状況下では自己吸収が起こりやすくなる。LIPS 法では、自己吸収が起こりにくく、かつ高い発光効率を持つスペクトル線を選択する必要がある。

LIPS 法の一つの特徴は迅速性であり、定量の精度は悪くてもおおよその濃度を知るために使われることもある。分析試料に近い母体特性を持つ標準試料が用意できない場合や、主成分そのものの濃度がわかっていない場合もある。そのような場合の標準化法としていくつかの方法が考えられる。減圧下生成プラズマの場合は primary plasma と secondary plasma が完全に分離して測定され、かつ primary plasma の強度は試料からアブレーションする量にほぼ比例していることがわかっているので、primary plasma 強度を測定して標準化することができる [32, 33]。また、小型の OMA (Lambda Vision 社: SA-100-HPCB) を用いて、200 nm 付近から 1000 nm 付近までの広いスペクトル領域を測定し、その積分値を用いる方法も考えられる。最近我々は、レーザー加工のモニタリングのために、試料の上部に電極を配置し、プラズマによる誘導電流を測定しているが、こ

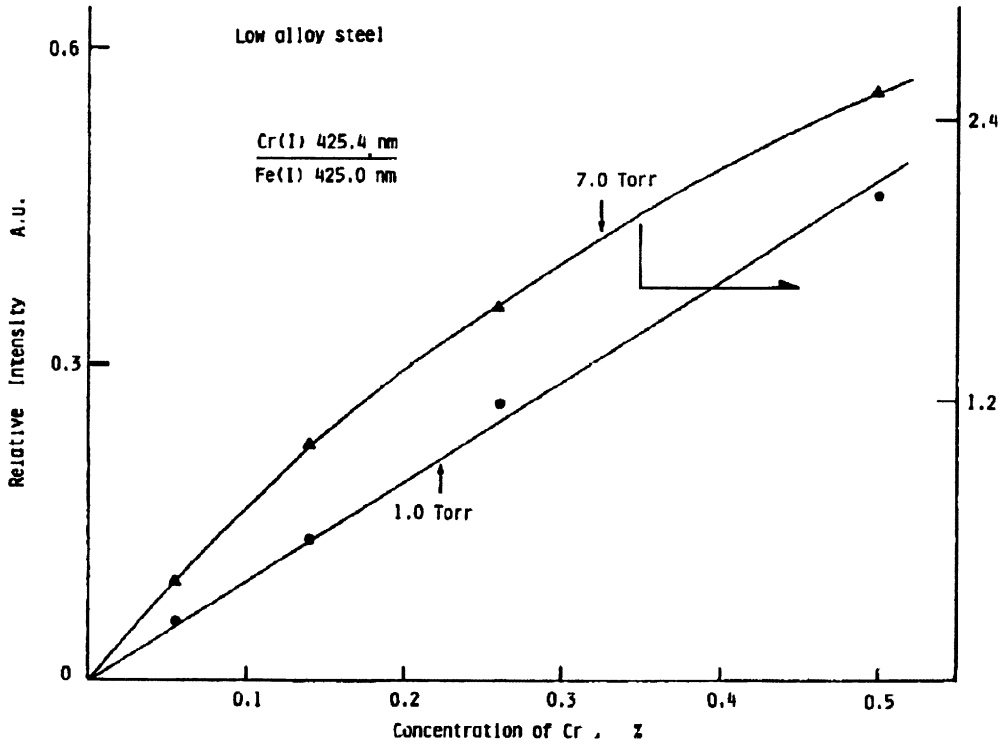


図12 鉄鋼標準試料を用いて作成したCrの検量線。

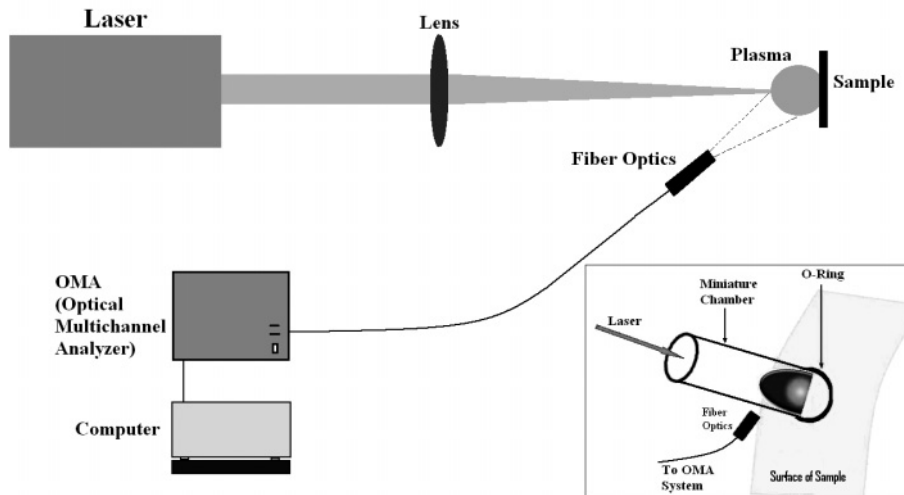


図13 レーザープラズマ分光分析装置の概念図。

の誘導電流信号もアブレーション量と比例関係を持っており、レーザープラズマ分析の標準化に利用できると期待される[34]。LIPS法においてこの標準化の問題は今後さらに研究されなければならない課題である。

8. LIPS法の装置

図13はLIPS法のための測定装置の概念図である。LIPS分析のために使用されるパルスレーザーはそれほど多くない。一般に使われるのは基本波(1064 nm)のNd:YAGレーザー(パルス幅約10 ns)で、通常、パルスエネルギーは数十mJから数百mJに調整され、パルスの繰り返し発振周波数は10-20 Hzで使用される。目的によってはNd:YAGの2倍波(532 nm)、3倍波(355 nm)、4倍波(266 nm)

が使われこともある。紫外部のレーザーで出力の高いレーザーが必要な場合はXeCl(308 nm)、KrF(248 nm)、ArF(194 nm)などのエキシマーレーザーが使われる。遠赤外領域に発振波長(10.6 μm)を持つパルスのTEA CO₂レーザー(パルスエネルギー数百mJ、パルス幅約200 ns)も分析対象によっては非常に効果的であり、我々の研究ではよく使用している。紫外部に発振波長(337.1 nm)を持ち高繰り返し発振が可能なN₂レーザー(5 mJ、5 ns)も目的によっては非常によいプラズマ発生光源となる。

レーザー光は通常焦点距離が10 cmから20 cm程度の凸レンズで分析試料に集光される。少し離れた位置から遠隔的に対象物の元素分析を行う場合は1 mから数mの焦点距離の凸レンズが使われときもある。殆どのレーザーに対し

ては純度の高い石英製の凸レンズが使用されるが、CO₂レーザーの場合はレーザー光が吸収されるのでZnSeの凸レンズを使用する。分析試料を自動微動ステージに乗せて移動させ試料表面の元素分布のマッピングを得ることも可能である。試料が動かさない場合は、レーザービーム自体を走査する方法が採用される。5章でも述べたが、レーザーの集光度はプラズマの特性に大きく影響する。レーザー光を試料表面の手前で集光するとターゲットプラズマに加えてガスが強くプラズマ化し、それがスペクトルのバックグラウンドを高めるので注意を要する。通常、レンズと試料表面の距離はいくらかレンズの焦点距離より短くなるようわずかに defocus 状態で集光する。減圧下でプラズマ生成した方がスペクトルのバックグラウンドは低く分析感度は高い。しかし試料を切断して真空チャンバーに入れて測定しなければならないという難点がある。これに関して、我々は図13(挿入図)に示すようにOリングの付いた小型真空チャンバーを試料表面に吸着させてその中にレーザー光を集光しプラズマを作る方法を提案している[35]。

レーザープラズマの発光は通常光ファイバーで受け、スペクトル検出器であるOMAに導かれる。光ファイバーにはその発光を捕らえることのできる視野角があり、それを考慮して光ファイバーの位置を決める。レンズを用いてプラズマ発光を光ファイバーに入れる場合もある。光ファイバーの出口と分光器の入り口スリットとのカップリングは非常に重要であり、分光器の入り口スリットの前に置かれる光ファイバーの先端の形状がスリットと同様な縦長になっている方がよい。遠隔的分析の場合、かなり離れた位置にレーザープラズマを作り分析を行うので、プラズマの発光を大型ミラーや大口径の望遠鏡で集めそれをOMAに導くことが必要となる。OMAは光を波長によって分ける分光器と、光を電気信号に変える光検出素子(CCD)からなる。通常波長分解能としては0.1 nm程度のもが使用されており、一度に測定できるスペクトル領域は40 nm程度である。分析線のそばに近接した発光線があり妨害を受ける場合は、分解能が0.01 nm程度の性能をもつ高分解能OMAが必要となる。しかし、一度に測定できるスペクトル領域は狭くなる。最近では分解能も優れ、かつ一度に広いスペクトル領域が観測できるエシエルタイプの分光器を用いたOMAが使用されている。プラズマ発光のスペクトルはレーザー1ショットでも得ることができるが、S/N(信号とノイズの比)を向上させるために通常の固体試料に対しては100-200ショット連続して照射し、スペクトルを積算している。5章でも述べたように、レーザー照射直後のプラズマの発光スペクトルはバックグラウンドが高いので、ゲート機能を持った光検出素子(ICCD)を用い、適当な時間差をつけてスペクトル計測を行っている。図14は土壌試料にTEA CO₂レーザーを照射した場合であり、(a)はゲートを用いない場合のスペクトルであり、(b)はゲート開始時間を10 μsとした場合である。(b)のスペクトルは(a)に比べてバックグラウンドが抑えられ、分析線Pb(I) 406 nmがより明瞭になっているのがわかる。

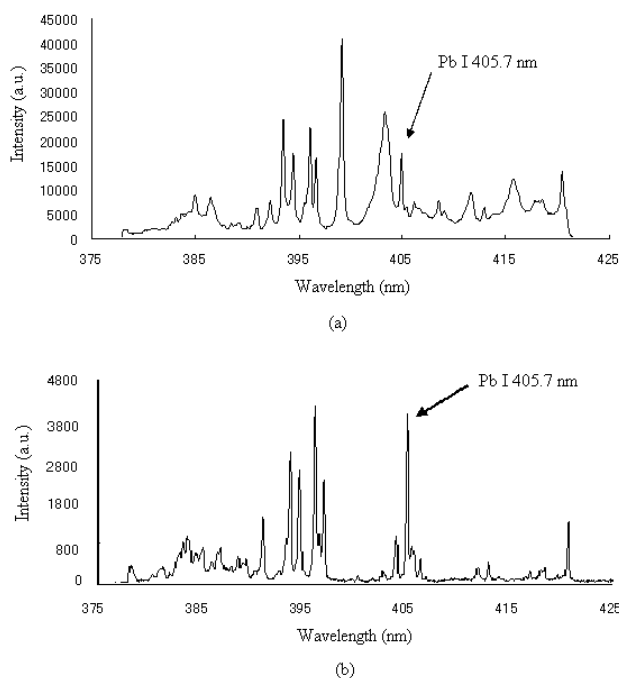


図14 Pbを含む土壌試料に大気圧下でTEA CO₂レーザーを照射したときの発光スペクトル：(a)OMAのゲートがない場合、(b)OMAのゲート開始時間を10 μsとした場合。

9. LIPS法の応用

固体の元素分析法には、すでに十分確立し分析装置として市販されているものがいくつかある。それらに比べるとLIPS法はまだ十分成熟していない分析法である。分析感度は通常の条件で数十 ppm から数 ppm であり、分析感度・精度等に関して決して優れた分析法とはいえない。しかし他の分析法では前処理が必要であったり、分析試料を適当なサイズに切り出して分析装置の中にセットしなければならないのに対して、LIPS法ではその場・迅速分析ができることが最大の特徴である。また分析に必要な試料はごく少量であるため、殆ど非破壊分析に近い分析が可能であり、考古学的に貴重な試料等に対しても適用できる特徴を持っている。近年蛍光X線分析装置が小型化されいろいろの分野でその場元素分析法として使用されており、LIPS法と競合することが多い。しかし試料表面を2次元的に空間分解して分析する分解能はレーザーの場合がはるかに優れている。また蛍光X線分析では表面から深さ方向に平均化したものを測定するのに対して、LIPS法では表面から深さ方向にレーザー照射によって少しずつ剥ぎ取りながら分析することができる。この深さ分解能は約0.1 μmほどである。さらに蛍光X線分析法では軽元素に対する感度が低いながらLIPS法は水素から始まり殆どの元素分析に適用できる。分析対象物が距離的にある程度離れていても遠隔的方法で分析できるのも他の分析方法では真似のできないところである。光ファイバーでレーザー光を送り水中にある原子炉材料表面に付着した不純物元素をLIPS法で分析した例が報告されているが、これらはLIPS法の特徴を生かした典型的な応用である[36]。最近我々はLIPS法を用いてコンク

リートの中性化検査や、コンクリートの硬さ検査への応用を行った[37, 38]。また、LIPS法による水素分析の応用として、軽水炉型原子炉の燃料被覆管として使われるジルカロイの水素分析の研究を行っている[29, 39-41]。これは原子炉の水素脆化の問題に挑戦する新しい測定法として注目されている。また、重水素と水素とは同位体効果によってH α の線スペクトルの波長がわずかに0.179 nmずれているが、我々はLIPS法でこれを分離して測定することに成功している[42-44]。他の研究者によるいろいろなLIPS法の応用に関しては、最近出版された解説書を参考にさせていただきたい[36, 45]。

10. おわりに

レーザープラズマ分光分析法は、今後ますます多くの分野で利用されることは間違いないであろう。原子スペクトルを利用するという点では、従来のアーク放電やICPプラズマ分光分析と同じであるが、LIPS法の場合は定常的なプラズマではなく、非常に高速で変化するプラズマを用いるという大きな違いがある。それゆえその物理的背景を十分把握した上で分析に利用する必要がある。今後もLIPS法に関する基礎的な研究が要求される。本稿では触れなかったが、最近のこの分野の新しい傾向として、2台のレーザーを同期させ、1台のレーザーでアブレーションさせた後、もう一つのレーザーを原子が滞在する雰囲気中に集光してプラズマを作り再励起する方法がある。この方法を2重励起法と呼んでいる[46]。この方法の採用でLIPS法の元素の検出感度はかなり向上してきている。我々は主に大気圧下での水素分析の実現を目的として、異なった2重励起法の検討を行っている。即ち、He 1気圧でTEA CO₂レーザーを金属表面に集光してHeのガスプラズマを作りその結果多量のHeの準安定状態生成させ、このHeの準安定状態を介してYAGレーザーでアブレーションさせた原子を励起する方法である[47]。この方法はスペクトルのバックグラウンドが低く、また水素からハロゲン元素等を含む殆どの元素を高感度で分析できる可能性があり、今後この研究を展開する予定である。

最後に本分野における我が国の現状を述べておく。日本においても2000年代に入り「研究の必要性からLIPS法を各自の研究に活用する」ケースを中心に、新たに本分野に注目し参入する研究者が増加している。この現状を受けて、平成17年に日本分光学会の研究部会として“レーザー誘起プラズマ分光部会”が設立され、現在活発に研究が行われている。

謝辞

本稿で紹介した研究は元大阪工業試験所の中島貞夫先生やインドネシアMaju Makmur Mandiri Foundation研究センターのDr. Hendrik Kurniawanらとの共同研究として行ったこと、また、ジルカロイ中の水素分析に関しては東京工業大学、統合研究院の丸山忠司教授、福井大学大学院工学研究科、原子力・エネルギー安全工学専攻の仁木秀明教授、福元謙一助教授らの協力を得たことを述べ感謝いた

します。さらにLIPS法のコンクリートへの応用研究は鹿島技術研究所との共同研究の成果であり、ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] L.J. Radziemski and D.A. Cremers, *Spectrochemical Analysis Using Laser Plasma Excitation*, in *Laser-Induced Plasmas and Applications*, eds. L.J. Radziemski and D.A. Cremers, Marcel Dekker (New York, 1989) Chp. 7, p. 295.
- [2] K. Kagawa and S. Yokoi, *Spectrochim. Acta B*, **37**, 789 (1982).
- [3] K. Kagawa, S. Yokoi and S. Nakajima, *Opt. Com.*, **45**, 261 (1983).
- [4] K. Kagawa, M. Ohtani, S. Yokoi and S. Nakajima, *Spectrochim. Acta B*, **34**, 525 (1984).
- [5] 神沢淳：現代化学 **18**, 52 (1972).
- [6] F. Brech and L. Cross, *Appl. Spectrosc.* **16**, 59 (1962).
- [7] T.R. Loree and L.J. Radziemski, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **1**, 271 (1981).
- [8] N.G. Basov, O.N. Krokhin and G.V. Skilzkov, *JETP Lett.* **6**, 168 (1967).
- [9] J.L. Bobin, Y.A. Durand, Ph. P. Langer and G. Tonon, *J. Appl. Phys.* **39**, 4184 (1968).
- [10] D.C. Emmony and J. Irving, *J. Phys. D* **2**, 1186 (1969).
- [11] L.I. Sedov, *Similarity and Dimensional Methods in Mechanics* (Academic Press, New York, 1959).
- [12] H. Kurniawan, M.O. Tjia, M. Barmawi, S. Yokoi, Y. Kimura and K. Kagawa, *J. Phys. D* **28**, 879 (1995).
- [13] K. Kagawa, K. Kawai, M. Tani and T. Kobayashi, *Appl. Spectrosc.* **48**, 198 (1994).
- [14] M. Marpaung, M. Pardede, R. Hedwig, H. Kurniawan, T. J. Lie and K. Kagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 6B, L601 (2000).
- [15] H. Kurniawan, T.J. Lie, N. Idris, M.O. Tjia, M. Ueda and K. Kagawa, *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **50**, 13 (2001).
- [16] S.N. Madjid, I. Kitazima, T. Maruyama, T.J. Lie, M.O. Tjia and H. Kurniawan, *Appl. Spectrosc.* **57**, 874 (2003).
- [17] M.M. Suliyanti, R. Hedwig, H. Kurniawan and K. Kagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 6628 (1998).
- [18] Y.I. Lee, N. Idris, Koo H. Kurniawan, T.J. Lie, K. Tsuyuki, S. Miura and K. Kagawa, *Curr. Appl. Phys.* (*in press*).
- [19] D.B. Chrisey and G.K. Hubler (eds), *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [20] J.M. Green, W.T. Silvast and O.R. Wood II, *J. Appl. Phys.* **48**, 2753 (1977).
- [21] M. Pardede, H. Kurniawan, T.J. Lie, M.O. Tjia, Y.I. Lee and K. Kagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7524 (2004).
- [22] W.S. Budi, W.T. Baskoro, M. Pardede, H. Kurniawan, M. O. Tjia and K. Kagawa, *Appl. Spectrosc.* **53**, 1347 (1999).
- [23] K. Kagawa, T.J. Lie, R. Hedwig, S.N. Abdulmadjid, M.M. Suliyanti and H. Kurniawan, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 2643 (2000).
- [24] A.M. Marpaung, R. Hedwig, M. Pardede, H. Kurniawan, M.O. Tjia and K. Kagawa, *Spectrochim. Acta B* **55**, 1591 (2000).
- [25] R. Krasniker, V. Bulatov and I. Schechter, *Spectrochim. Acta B* **56**, 609 (2001).
- [26] H. Kurniawan, K. Kagawa, M. Okamoto, M. Ueda, T. Kobayashi and S. Nakashima, *Appl. Spectrosc.* **50**, 299 (1996).

- [27] A.M. Marpaung, H. Kurniawan, M.O. Tjia and K. Kagawa, *J. Phys. D* **43**, 758 (2001).
- [28] N. Idris, H. Kurniawan, T.J. Lie, M. Pardede, H. Suyanto, R. Hedwig, T. Kobayashi, K. Kagawa and T. Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4221 (2004).
- [29] N. Idris, S. Terai, T.J. Lie, H. Kurniawan, T. Kobayashi, K. Kagawa and T. Maruyama, *Appl. Spectrosc.* **59**, 115 (2005).
- [30] Koo H. Kurniawan, T.J. Lie, M. Pardede, R. Hedwig, M. M. Suliyanti, S.N. Abdulmadjid, Y.I. Lee and K. Kagawa, *Appl. Phys. B* **85**, 4, 631 (2006).
- [31] K. Kagawa, Y. Matsuda, S. Yokoi and S. Nakajima, *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **36**, 400 (1987).
- [32] K. Kagawa and Y. Matsuda, *J. Anal. Atom. Spectrochem.* **3**, 415 (1984).
- [33] Koo H. Kurniawan, M.M. Suliyanti, T.J. Lie, K. Kagawa and M.O. Tjia, *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 1407 (2001).
- [34] N. Idris, T.J. Lie, H. Kurniawan, Y.I. Lee, T. Kobayashi and K. Kagawa, *Program and Abstracts Book of the International Conference on Laser-Induced Plasma Spectroscopy (LIBS 2006)* (Montreal, Canada 2006) p. 113.
- [35] T.J. Lie, Koo H. Kurniawan, R. Hedwig, M. Pardede, M. O. Tjia, N. Idris, T. Kobayashi, Y.I. Lee and K. Kagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 202 (2005).
- [36] D.A. Cremers and L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (John Wiley and Sons, Ltd, England, 2006).
- [37] K. Kagawa, N. Idris, M. Wada, H. Kurniawan, K. Tsuyuki and S. Miura, *Appl. Spectrosc.* **58**, 887 (2004).
- [38] K. Tsuyuki, S. Miura, N. Idris, Koo H. Kurniawan, T.J. Lie and K. Kagawa, *Appl. Spectrosc.* **60**, 61 (2006).
- [39] K.H. Kurniawan, T.J. Lie, N. Idris, T. Kobayashi, T. Maruyama, K. Kagawa, M.O. Tjia and A.N. Chumakov, *J. Appl. Phys.* **96**, 6859 (2004).
- [40] Koo H. Kurniawan and K. Kagawa, *Appl. Spectrosc. Rev.* **41**, 99 (2006).
- [41] 文部省17年度原子力システム開発事業「基礎研究開発分野若手対象型研究開発」採択「レーザー光による原子炉材料中のオンサイト水素分析技術の開発」, 代表: 福元謙一.
- [42] N. Idris, T. Kobayashi, H. Kurniawan, T.J. Lie, T. Murayama and K. Kagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7531 (2004).
- [43] Koo H. Kurniawan, T.J. Lie, M.M. Suliyanti, R. Hedwig, S.N. Abdulmadjid, M. Pardede, N. Idris, T. Kobayashi, Y. Kusumoto, K. Kagawa and M.O. Tjia, *J. Appl. Phys.* **98**, 093302 (2005).
- [44] Koo H. Kurniawan, T.J. Lie, M.M. Suliyanti, R. Hedwig, M. Pardede, Davy P. Kurniawan, Y. Kusumoto and K. Kagawa, *Anal. Chem.* **78**, 5768 (2006).
- [45] A.W. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter (Eds), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, New York, 2006).
- [46] J. Scaffidi, S.M. Angel and D.A. Cremers, *Anal. Chem.* **1**, 25 (2006).
- [47] K. Kagawa, N. Idris, M. Ramli, H. Niki, K. Fukumoto, T. Maruyama, T.J. Lie and H. Kurniawan, *Program and Abstracts Book of the International Conference on Laser-Induced Plasma Spectroscopy (LIBS2006)* (Montreal, Canada 2006) p. 69.



か がわ き いち ろう
香川喜一郎

1944年12月15日生, 1976年甲南大学大学院博士課程修了, 1977年福井大学教育学部助教授, 2000年福井大学教育地域科学部教授, 専門はレーザー分光学, 現在, 国際学

会 (Laser Induced Plasma Spectroscopy) の国際委員, 1976年仁科記念奨励金を受ける。所属学会: 日本物理学会, 応用物理学会, 日本分光学会, レーザー学会, 雪氷学会, 物理教育学会。



Nasrullah IDRIS

Born on July 3, 1976 in Aceh, Indonesia. He obtained bachelor of science (B.Sc.) degree in Physics from Faculty of Science, Syiah Kuala University, Aceh, Indonesia on 1998.

He then studied in Graduate School of Engineering, Faculty of Engineering, University of Indonesia, Jakarta and acquired his master degree of engineering (M. Eng.) on 2001. On September 2005, he was graduated by Faculty of Engineering, University of Fukui and was conferred degree of doctor of engineering (D. Eng.) in Fiber Amenity Engineering. The topic of his doctoral dissertation was study on atomic emission spectroscopy using laser-induced plasma. His research interest is mechanistic studies on laser-induced plasma and its applications to various fields including spectrochemical analysis, and laser processing. Currently, he is pursuing postdoctoral research in University of Fukui, Japan under fellowship of Japan Society for the Promotion of Science (JSPS).