

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560068

研究課題名(和文)液体超薄膜レーザー誘起ブレイクダウン発光分光による混合溶存元素の高感度検出

研究課題名(英文)High sensitive detection of mixed elements in an aqueous solution by laser-induced breakdown spectroscopy with an ultra thin liquid film

研究代表者

大場 弘則(OHBA, Hironori)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：60354817

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、液体を対象としたレーザー誘起ブレイクダウン発光分光(以下LIBS: Laser-induced breakdown spectroscopy)法において、水溶液を超薄膜化することによりブレイクダウンの生成効率が向上することを利用した。プラズマ発光増大効果はレーザー光と水溶液との相互作用を時間分解観測することによって解明した。また単一溶存元素水溶液としてNa, Rb, Cs等アルカリ金属元素を選定して最適条件を探索した結果、市販の発光分光装置を凌ぐ検出感度が得られることを示した。さらに、14種混合溶存元素水溶液にも適用できることがわかり、オンサイト分析への適用可能性を実証した。

研究成果の概要(英文)：For aqueous-solution-based elemental analysis, we used a thin liquid sheet (μm -scale thickness) in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). In this study, we developed LIBS methods for a liquid phase to improve detection sensitivity. The hydrodynamics of liquid flow induced by the laser pulse was analyzed by laser flash shadowgraph imaging. Time-resolved observation of the hydrodynamics and plasma emission suggests that the dependence of the signal-to-background ratio on the liquid-sheet thickness is correlated with the volume of flowing liquid that interacts with the laser pulses. The detection of elements in aqueous solutions was performed for Na, Rb, and Cs by using the sheet flow. Present work achieved high-sensitive analysis for alkali metals. And also we performed LIBS measurements with the sheet flow for the simultaneous determination of 14 elements in simulated high-level radioactive waste liquid and discussed the application potential as a tool for onsite monitoring.

研究分野：レーザー応用工学

キーワード：レーザー ブレイクダウン分光 プラズマ 液体薄膜生成 高感度分析

1. 研究開始当初の背景

レーザー誘起ブレイクダウン分光法(以下 LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy という。)は固体・液体試料を対象にオンサイトで簡便かつ迅速な分析手法として近年多方面で適用が考えられている。液体試料において LIBS を気液界面あるいは石英セル等を用いた閉鎖系溶液に適用する場合、自由表面での溶液の波立ちによるプラズマの不安定性、液中でのプラズマの発光が短寿命となること、セルからの発光あるいはセルの損傷等が問題となっている②-。これを解決するためには層流ジェットを形成して LIBS に適用する。しかしながら、レーザー照射時にフロー水柱が乱れるのでプラズマが効率的に発生できなくなり発光強度が弱くなる。通常これらを抑制するためにガス導入を行うが⑤-⑧、ガスの発光による背景信号の上昇や装置の複雑化を招く。一方、我々はこれまでに層流ジェットを応用した LIBS の適用性の評価を行ってきた。その中で、フロー水柱あるいは液体超薄膜ジェットを用いて水溶液を高速で噴出させて自由表面上にナノ秒パルスレーザー光を照射した場合、同じ条件下でのレーザー照射にも係わらず、液体超薄膜ではプラズマが効率的に発生し、発光強度が飛躍的に向上することを見出した。

通常の LIBS においてはオンサイトで簡便かつ迅速な分析の犠牲として低検出感度が指摘されているが、照射レーザーのダブルパルス化により高感度検出が可能となっている⑨-⑫。これを利用して液体超薄膜とダブルパルスレーザー照射との組み合わせにより、これまでの液体 LIBS の限界を超えて高精度な誘導結合プラズマ発光分光装置(ICP-AES)と比較して遜色のない高感度の元素検出が期待できる。

2. 研究の目的

本研究課題では、液体を対象にした LIBS 法において、水溶液を超薄膜化することによりブレイクダウンプラズマの生成効率が向上することを利用し、混合水溶液中の特定元素を高感度で検出する技術を確認する。

具体的には、液体超薄膜適用時のブレイクダウンプラズマの時間空間分解計測を行う。パルスレーザーをブレイクダウンプラズマに投光してゲート付イメージングシステムを備えた CCD (以下 ICCD という。)で検出することにより、液体の形状やプラズマ発光の画像を時間空間分解計測する(レーザーフラッシュシャドウグラフ法)。この方法は撮影の時間分解能が照射レーザーパルス幅で決まるために高速観測が可能である。液体からのブレイクダウンプラズマ中には、原子、イオン、分子、粒子(飛沫)が含まれている。プラズマの動的過程を精度良く調べることにより、何故、液体超薄膜を適用すると強いブレイクダウンプラズマ発光が観測

されるのか、を明らかにする。この方法は最適な発光分光条件下でのレーザー光と液体超薄膜との相互作用挙動を調べることができる。これによって液体超薄膜適用時の発光増大効果のメカニズム解明の糸口を見出す。

3. 研究の方法

(1) LIBS およびシャドウグラフ装置

溶存元素検出のための LIBS 実験装置の概略を図 1 に示す。溶液循環容量が 100 mL 程度の可搬・小型液体超薄膜生成システムである。クッションタンクに測定対象溶液を入れ、送液ポンプで吸い上げて、パルスダンパーおよび流量計を通してステンレス製ノズルから 5~40 μm 厚の液体シートを噴出させた。溶液はファンネルで受けてクッションタンクに還流することで循環させた。

図 2 は測定系概略図を示す。液体シート表面に Nd:YAG パルスレーザー光 Continuum Surelite II, 波長: 1064 nm, 繰返し数: 10 Hz) を照射すると、空気のブレイクダウンによるプラズマ発光と水溶液の瞬間的な気相形成・加熱励起による溶存元素原子の発光が観測される。その発光をバンドルファイバに

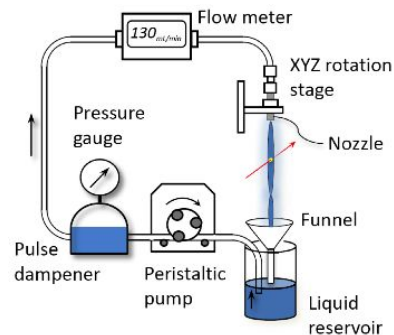


図 1 小型液体超薄膜生成システム

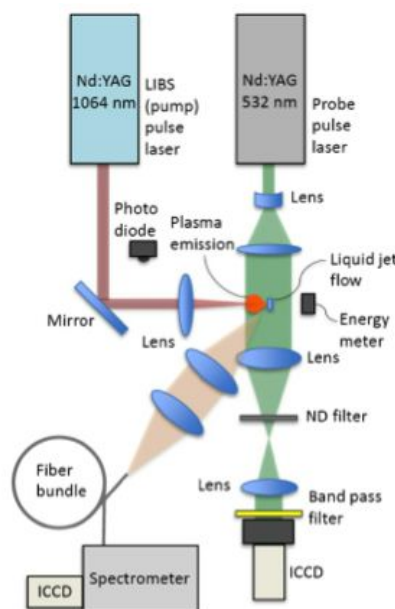


図 2 液体超薄膜の LIBS とシャドウグラフの実験体系概略図

より ICCD 付き分光器に導いて時間分解発光スペクトルを計測した。レーザー光の出力は 100~125 mJ, レーザーショット数は 100 で照射時間は 10 秒間とした。分光器は, 単一溶存元素では, チェルニー・ターナー型 (Acton Research, Spectra Pro 2300i, スリット幅: 20 μm , 回折格子: 300 刻線/mm), 混合水溶液の場合は広い波長範囲を同時に観測できるエッセル型 (LTB, ARYELLE-400, スリット幅: 50 μm , 波長分解能力 $\Delta\lambda/\lambda=8,000$, 観測可能波長域: 300~1,000 nm) を用いた。分光器はパルス遅延発生システムを備えており, これにより発振トリガー, 発振周波数を制御した。

シャドウグラフは次のようにして観測した。液体超薄膜に Nd:YAG パルスレーザーの基本波を集光して照射し, その時刻から時間差を設けて薄膜の側面から発光部に向けて Nd:YAG パルスレーザーの第 2 高調波 (Continuum Powerlite8000, 波長: 532 nm, 繰返し数: 10 Hz) をビームエキスパンダで拡大して投光した。ブレイクダウンプラズマの時間空間分解観測は, 投光するレーザーショット毎にブレイクダウン用レーザーの発振と ICCD カメラ(浜松ホトニクス C2925-0, C6558)のゲートタイミングを変えながら行った。この方法を用いると, レーザー照射時の液体薄膜の経時変化が観測することができる。一方, プラズマ発光を観測する際は, 投光用レーザー照射せず, 溶存元素の発光のみを透過する狭帯域透過フィルターを通して ICCD にて観測した。これによりプラズマの動的過程と最適発光分光条件との相関を調べた。

(2) 水溶液の調製

単一溶存元素水溶液は ICP-AES 標準液を精製水で希釈して所定の濃度に調製した。発光強度増大効果機構解明は水素原子とナトリウム原子の発光線を選んだ。また, 検出限

表 1 模擬燃料溶解液の元素とその濃度

Elements	C(ppm)	Species	λ (nm)	t_d (μs)
Rb	126	Rb I	780.023	30
Cs	941	Cs I	852.125	70
Sr	273	Sr II	407.771	20
Ba	538	Ba II	455.403	20
Mo	1,140	Mo I	390.295	20
Zr	1,212	Zr I	360.119	>20
Ru	746	Ru I	349.894	25
Rh	148	Rh I	369.236	17.5
Pd	483	Pd I	340.458	25
La	425	La II	394.910	10
Ce	829	Ce I	569.923	20
Pr	396	Pr II	422.293	10
Nd	1,394	Nd II	430.358	10
Sm	299	Sm II	359.260	10
Fe	500	Fe I	373.713	20

界値の評価には, Na の他, Rb および Cs のアルカリ金属, Sr, 白金族元素の Rh とした。混合溶存水溶液は, 高レベル放射性廃液を模擬して, 文献を参考に溶存金属 Rb, Cs, Sr, Ba, Mo, Zr, Ru, Rh, Pd, La, Ce, Pr, Nd, Sm の 14 元素を選定し, 3M 硝酸水溶液中に共存させた模擬燃料溶解液を調製した。また, 水溶液中 Fe からの発光スペクトルの出現特性を調べるため, 混合溶解液とは別に Fe 標準液を希釈して鉄濃度を 500 ppm に調製した 0.5M 硝酸水溶液を用意した。測定で使用した模擬燃料溶解液の成分組成と各元素の濃度を表 1 に示す。なお, Fe 硝酸水溶液についても併記した。LIBS 観測波長とその時の ICCD 遅延時間も示す。

4. 研究成果

(1) アブレーションプラズマ発光増大効果

図 3 は, 純水と 1ppmNa 水溶液中での発光信号強度に対する背景信号比 (S/B) と液体薄膜膜厚の関係を示している。液体膜厚を数 μm から数十 μm に増加させるとそれに比例して検出感度は向上して 20 μm で最大感度となり, 膜厚が 25 μm を超えると急激に検出感度が低下しているのがわかる。この現象について, 液体薄膜形状の時間分解シャドウグラフ及びプラズマ発光分光観測したのが図 4 および図 5 である。図 4 は上から膜厚が 80, 20, 7 μm でのレーザー照射時の液体薄膜形状の時間変化を示している。レーザー光は紙面左から右に向かって入射している。膜厚が大きいとレーザー光入射方向に飛沫が発生するだけでなく薄膜の形状が大きく変形しているのがわかる。膜厚が薄い場合は, レーザー進行方向のみに形状が変形して飛沫が噴出し

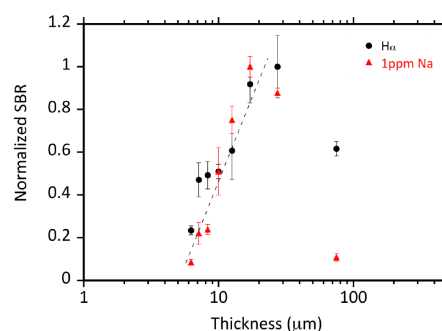


図 3 純水と 1ppmNa 水溶液中での規格化 S/B と液体薄膜膜厚の関係

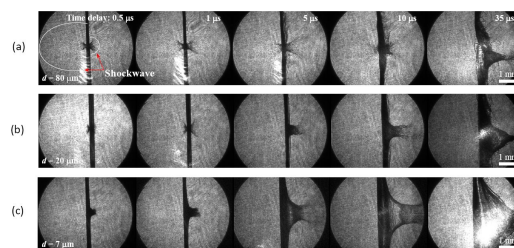


図 4 レーザー入射時の液体薄膜ジェットの時間分解シャドウグラフィイメージ

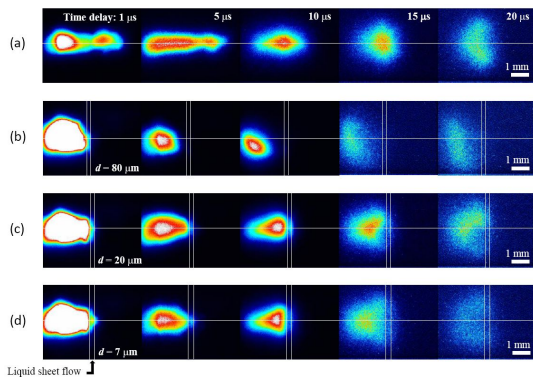


図5 レーザーエネルギー100mJ 入射時の液体薄膜ジェットからの発光イメージの時間変化。(a)は液体なしの場合を示す。

ている。図5では、液体無しの場合のプラズマ発光イメージも示した。液体無しでは、集光点で入射方向に細長いエリアが観測されるが、液体薄膜があると発光が遮断される。膜厚と発光イメージのエリアや位置を見ると、膜厚が大きいと発光エリアが短時間で減少していることがわかる。図4と比較すると、膜厚が大きいとレーザーと液体の相互作用体積が大きくなることから、飛沫が多くなり、それもレーザー入射方向に噴出するので、プラズマが急激に弱くなる事がわかる。膜厚が小さい場合は発光する放出種が減少するので発光強度が低下する。このように、検出感度の増大は膜厚に依存することが示された。

(2) 単一溶存元素の高感度検知

上述のように液体薄膜の膜厚は20 μm程度が高感度の検知に適していることがわかったので、ICP-AESで分析が難しいアルカリ金属元素や、白金族元素等を用いた水溶液分析を試みた。ICCD観測遅延時間は元素によって異なり、Naでは30 μs、Rbは35 μs、Csでは70 μsとなった。Csは極端に観測時刻を遅らせることによって観測可能となった。図6は5ppm Rb発光スペクトル測定例を示す。近赤外波長域では検出器の感度が低くなるが、Rbでは十分な発光強度があるために明瞭な2つのピークが観測されている。図7は発光強度と濃度の関係で、優れた直線性を示しており検量線として適用できる。直線の傾きとブランク水溶液でのノイズ成分の標準偏差を基に検出下限を求

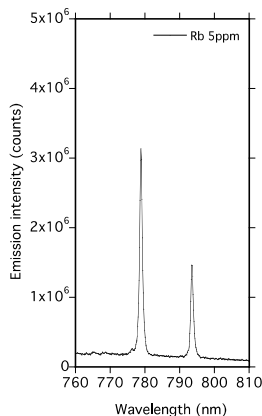


図6 5ppm Rb 水溶液の発光スペクトル

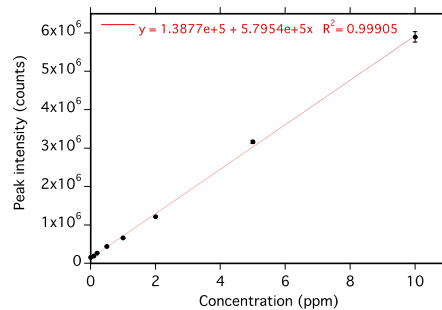


図7 Rb 水溶液発光強度の濃度依存性

めると、4.3 ppb を得た。同様にして、Naは0.1 ppb, Csは24.7 ppbを得た。これらの値はこれまでに報告されている LIBS 検出下限値をはるかに下回るものであり、市販の ICP-AES のカタログ値も凌いでいる。また、白金族元素である Rh やアルカリ土類金属元素の Sr についても検量線が得られた。

(3) ダブルパルスレーザー照射の効果

シングルパルスレーザー照射と、2台の異なるレーザー発振器から時間差を設けてレーザー光照射するダブルパルス方式との検出感度を比較した。発光信号強度に対する背景信号比(S/B)を感度の指標として発光観測最適条件を調べた結果、ダブルパルス方式はシングルパルス方式に比べてS/Bが10倍向上すること、2つのレーザー光の時間差がS/Bに大きな影響を与えることを確認した。

(4) 混合水溶液への適用

調製した模擬燃料溶解液の LIBS 発光スペクトルを図8に示す。ICCD 測光時間幅は20 μs、測光遅延時間を30 μsとした。図8 a)は広範囲の発光スペクトル、図8 b)および図8 c)は代表的な発光線が集中している波長範囲330 nmから390 nmの拡大図である。比較のため、3M 硝酸水溶液および500 ppm 鉄濃度0.5M 硝酸水溶液の発光スペクトルも併せて示している。模擬燃料溶解液からの LIBS 発光スペクトルは、NIST データベースを用いて同定した。希土類元素(Nd, Ce, Pr, Sm)については、遷移は多いが一つ一つの遷移線の発光強度は小さく、紫外～可視波長域に多く分布しており、さらにイオンからの発光が観測し易い。ICP 発光分光装置で測定が困難なCsやRbのアルカリ金属も観測されている。発光種、同定波長およびICCDの最適観測遅延時間等をFeも含めて表1にまとめた。本測定では、市販のICP発光分光装置に使用される代表的なスペクトル線波長よりも元素間の分光干渉が無く識別が容易な波長も存在し、Feの発光線と分光干渉することなく多種類元素の同時分析が可能なることを実証した。トル強度による検量線法あるいは水素原子発光強度との比による内標準法などの定量線の作成によって定量分析が可能なるこ

10.1039/c3ja50259g

M.Miyabe, M.Oba, H.Iimura, K.Akaoka, Y. Maruyama, H.Ohba, M.Tampo, I.Wakaida, Absorption spectroscopy of uranium plasma for remote isotope analysis of next-generation nuclear fuel, Appl. Phys., 査読有, A 112, 2013, 87-92, DOI 10.1007/s00339-012-7181-2

M.Miyabe, M.Oba, H.Iimura, K.Akaoka, Y.Maruyama, H.Ohba, M.Tampo, I.Wakaida, Laser ablation absorption spectroscopy for remote analysis of uranium, Hyperfine Interact., 査読有, 216, 2013, 71-77, DOI 10.1007/s10751-013-0845-2

M.Miyabe, M.Oba, H.Iimura, K.Akaoka, Y.Maruyama, H.Ohba, M.Tampo, and I.Wakaida, Doppler-shifted optical absorption characterization of plume-lateral expansion in laser ablation of a cerium target, 査読有, 112, 2012, 123303, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4771879>

〔学会発表〕(計10件)

大場弘則, 若井田育夫, 伊藤主税, 西村昭彦, レーザー分光分析技術の原子力分野への応用-原子力発電所廃止措置における炉内状況検知プローブの技術開発-, 第2回先端計測技術の応用展開に関するシンポジウム-鉄鋼, 化学工学, エネルギー関連分野への適用技術-鉄鋼協会(招待講演), 2014年12月10日, 東北大学(宮城県)

大場弘則, 佐伯盛久, 岩撫暁生, 若井田育夫, 伊藤主税, ガンマ線照射下ファイバ伝送レーザー誘起ブレイクダウン分光による元素分析, 第9回高崎量子応用研究シンポジウム, 2014年10月9日, 高崎シティホール(群馬県)

H.Ohba, M.Saeki, C.Ito, M.Takano, K.Akaoka, B.Thornton, T.Sakka, and I.Wakaida, Underwater analysis of (U, Zr)O₂ using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), The 8th international conference on laser induced breakdown spectroscopy, 2014.9.10, Beijing, China

大場弘則, 佐伯盛久, 若井田育夫, LIBSを用いた多元素共存溶液中元素の同時決定, 第61回応用物理学会, 2014年3月17日, 青山学院大学(神奈川県)

大場弘則, 過酷環境下試料組成分析のためのレーザー誘起ブレイクダウン分光(LIBS)技術-原子力分野におけるLIBSの適用-, 先端計測技術の応用展開に関するシンポジウム-鉄鋼, 化学工学, エネルギー関連分野への適用技術-鉄鋼協会(招待講演), 2013年12月19日, 徳島大学(徳島県)

H.Ohba, Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for analyzing elemental composition of samples under severe environments, 第14回光量子科学研究シンポジウム(招待講演), 2013年11月14日, 日本原子力研究開

発機構関西光科学研究所(京都府)

H.Ohba, M.Saeki, I.Wakaida, R.Tanabe, and Y.Ito, Quantitative analysis of elements in liquid samples by laser induced breakdown spectroscopy with liquid jets, The seventh Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (emslibs), 2013.9.16, Bari, Italy

H.Ohba, M.Toshimitsu, M.Saeki, I.Wakaida, R.Tanabe, and Y.Ito, High sensitive detection of elements in liquid samples by laser-induced breakdown spectroscopy with a liquid jet - Laser remote analysis for next generation nuclear fuel-, International conference on laser applications in nuclear engineering (LANE'13), 2013年4月24日, パシフィコ横浜(神奈川県)

大場弘則, 利光正章, 佐伯盛久, 田邊里枝, 伊藤義郎, 若井田育夫, レーザー誘起ブレイクダウン分光による高感度溶存元素分析, 第60回応用物理学会, 2013年3月27日, 神奈川工科大学(神奈川県)

大場弘則, 佐伯盛久, 田邊里枝, 伊藤義郎, 若井田育夫, レーザー誘起ブレイクダウン分光による溶存元素の分析, 東北大学金属材料研究所ワークショップ「素材製造プロセス及び新素材開発の迅速化・高度化に資する分析・解析技術」(招待講演) 2012年12月17日, 東北大学(宮城県)

6. 研究組織

(1)研究代表者

大場 弘則 (OHBA, Hironori)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号: 60354817

(2)連携研究者

佐伯 盛久 (SAEKI, Morihisa)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究副主幹

研究者番号: 30370399

(3)連携研究者

伊藤 義郎 (ITO, Yoshiro)

国立大学法人長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号: 60176378