

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02764

研究課題名(和文)水中LIBS分析のスペクトル変動機構の解明と同時多元計測相関解析による高精度化

研究課題名(英文) Analysis of spectral instability and simultaneous correlation analysis for advanced underwater LIBS

研究代表者

作花 哲夫 (Sakka, Tetsuo)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：10196206

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：水中その場レーザー誘起ブレイクダウン分光法において、原子発光線スペクトル強度がパルス照射ごとに大きくばらつく原因について研究した。パルスレーザー照射からスペクトル測定に至る一連の現象を特徴づけると考えられるパラメータとして、衝撃波の強さ、キャビテーションバブル(気泡)の大きさ、気泡の寿命、溶存種の発光スペクトル線強度、水由来の酸素原子の発光スペクトル線強度などをとりあげ、分析対象原子のスペクトル強度との相関を調べることでばらつきの原因を解明し、さらにスペクトル強度の規格化による定量性向上の方法を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水中LIBSは、深海底における資源探査の効率を格段に向上させることができる元素分析法である。本研究の成果を用いることでより精度の高い分析結果を与える水中LIBS装置の開発が可能になる。そのような水中LIBS装置は、海底資源探査だけでなく、多様な水中その場元素分析のニーズに応えることができる。一方本研究は、水中におけるレーザープラズマの生成消滅過程におけるさまざまなパラメータが、それぞれどのように発光スペクトルに寄与するかを調べる方法論を与えており、水中レーザープラズマの物理過程および化学過程を発光スペクトルによって解明する学術的研究に寄与する。

研究成果の概要(英文)：The reason for large pulse-to-pulse variability of the atomic emission spectral intensity in in-situ underwater laser-induced breakdown spectroscopy was studied. As the parameters that are thought to characterize the series of phenomena starting with the pulsed laser irradiation and ending with the spectral measurement, shock wave strength, cavitation bubble size, bubble lifetime, emission spectral line intensity of dissolved species, and that of oxygen atoms originating from water are employed for investigation. By examining the correlation between these parameters and the spectral line intensity of the target atom, we clarified the cause of the variability and proposed a method for improving quantification by normalizing the spectral intensity.

研究分野：分光分析化学

キーワード：レーザー誘起ブレイクダウン分光法 水中LIBS 原子発光スペクトル 自己吸収スペクトル レーザービーム透過プローブ法 誤差伝播 相関解析 キャビテーション

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

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 (LIBS) は、パルスレーザーで試料を集光照射することによって生成するプラズマからの原子発光スペクトルを測定し、試料を構成する元素の定性・定量分析を行う方法である。試料の前処理が不要で迅速な測定が可能であることや、現場でのその場分析が可能といった特長がある。水中の固体試料の LIBS は水中 LIBS と呼ばれる。海底資源探査、湖底堆積物の汚染状況のモニタリング、事故原子炉中の元素マッピングなど、サンプリングによる測定が困難な環境下への適用が期待されている。水中 LIBS は、多様な元素に適用できる水中その場元素分析法であり、その実用化は様々な分野に大きなインパクトを与える[1]。

水中 LIBS におけるプラズマは、気泡をともなって生成し、1 μ s 程度で消滅する過渡的状態である。プラズマは水に閉じ込められて高密度になり、その原子発光スペクトルは線スペクトルから著しく変形する。一方、高精度な分光分析を実現するためには先鋭で高強度 (高感度) な線スペクトルを得る必要があり、高温で希薄なプラズマを作る必要がある。これまでに、パルス幅 100 ns といった長いナノ秒パルス (ロングパルス) の照射により水中でも先鋭で高強度 (高感度) なスペクトルが得られることが見出されており、水中 LIBS の可能性が大きく広がっている[2]。

分析手法としての水中 LIBS の問題点は、スペクトル強度およびスペクトル形状がパルスごとに変動し、定量分析としての精度を著しく制限していることである。水中 LIBS で得られる原子発光線スペクトルを調べると、強度だけでなく、形状もパルスごとに大きく変化しており、多変量解析や機械学習の手法を用いても定量分析としての精度を格段に向上させることは困難である。しかしながら、時折得られる良好なスペクトル線は、気相中で得られるスペクトルに匹敵する。このことは、プラズマを最適に制御することによって常時良好なスペクトルが得られる可能性があることを意味している。良好なスペクトルの出現頻度を向上させること、あるいは良好なスペクトルだけを任意性なく採用することができれば、水中 LIBS の格段の高精度化を達成することができる。そのためには、パルス照射ごとに得られるスペクトルの変動の原因を究明することが必要である。つまり、実験パラメータが、パルス照射からスペクトル測定に至る一連の現象およびその結果としてのスペクトルに及ぼす影響を定量的に知る必要がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、さまざまなパラメータについて発光スペクトル線強度との相関を調べ、スペクトルの変動メカニズムを解明すると同時に、強い相関を持つパラメータで規格化することで、水中 LIBS のスペクトル強度にもとづく定量分析精度の向上をはかることとした。

3. 研究の方法

現象を特徴づけると考えられるパラメータ (衝撃波の強さ、キャビテーションバブル (気泡) の大きさ、気泡の寿命、溶存種の発光スペクトル線強度、水由来の酸素の発光スペクトル線強度、など) を、分析対象の原子発光線スペクトルと同時に測定することで、両者の間の相関を解析した。測定手法として、レーザービーム透過プローブ法 (LBTP)、フォトダイオードによる紫外可視領域での全発光量測定、インテンシファイア付 CCD (ICCD) を検出器とする分光器による発光スペクトル測定を用いた。Boltzmann 分布に基づく理論スペクトル強度は、プラズマの温度およびプラズマ中の測定対象原子の密度をパラメータとして記述されるため、温度と密度のそれぞれについてスペクトル線強度のばらつきに及ぼす影響を誤差伝播の計算により評価した。

4. 研究成果

4-1. LBTP で計測される初期パラメータとスペクトルの相関

水中 LIBS におけるレーザープラズマや気泡に関係するパラメータとスペクトル線強度との相関関係に着目して研究を行った。照射によって生じる気泡の大きさ (LBTP で測定)、生成したプラズマからの全発光強度、および発光スペクトル線強度を同時計測した。照射レーザーパルスの幅は 40 ns および 100 ns とし、ターゲットは水中のアルミニウムとした。発光スペクトル線強度の測定は、Al 原子の 394 nm と 396 nm の微細構造分裂線を対象とした。これにより、以下の成果を得た。

(1) LBTP のプローブ光の散乱強度がパルス照射から 1 μ s の間に示すピークは衝撃波の通過に帰属されることを明らかにした。ただし、より早く気泡が生成することが知られている 100 ns パルスでの照射の場合に、40 ns の場合と比べて大きな散乱強度となったことから、衝撃波によるピークを示す早い遅延時間でも散乱強度はその時間における気泡の大きさを反映することがわかった。

(2) LBTP による散乱強度と全発光強度の相関を調べたところ、照射パルス幅が 100 ns あるいは 40 ns といったように異なる場合でも、両者には正の相関があった。強い発光を得るためには照射直後の早い時間領域で大きな気泡を得る方策を講じることが有効であることを見出した。

(3) Al 原子の 394 nm と 396 nm のスペクトル強度比 (I_{394}/I_{396}) は自己吸収が大きいときには 1 に近い値を示し、自己吸収が小さくなると 0.5 に近づく。このスペクトル強度比と LBTP の散乱強度の相関を調べたところ、負の相関があった。このことは、気泡が大きいときにはプラズマが膨張しやすく、自己吸収が小さいより希薄なプラズマが生成しているためであると考察した。

以上より、照射直後の気泡の大きさをスペクトルと同時に測定することにより、スペクトル強度が規格化できる可能性が示された。

4-2. プラズマパラメータの誤差伝播によるスペクトル強度のばらつきの原因究明[3]

水中 LIBS では、発光スペクトル強度がパルスごとに大きくばらつくことが、定量元素分析への応用における最も大きな障害となっている。本研究では、金属板をターゲットとした水中 LIBS における発光スペクトル強度とその分散を、照射レーザーパルスのフルエンスの関数として測定した。ばらつきの指標である変動係数は、あるフルエンスで最小値を示した。プラズマ中の被測定原子の密度と原子励起温度のばらつきが伝播することで、ボルツマン分布にもとづいて決まるスペクトル線強度がばらつくことと仮定し、原子密度と原子励起温度の誤差伝播解析を行った。その結果、低フルエンスでのばらつきは原子密度と原子励起温度の変動が伝播したことで合理的に説明できたが、高フルエンスでの照射の場合には、密度と温度のばらつきが伝播するだけではスペクトル線強度のばらつきが説明できなかつた。高フルエンス照射では、上記の解析では考慮されていない自己吸収効果がパルスごとにばらつき、それがスペクトル線強度に伝播することを考慮する必要があった。なお、原子密度と温度は負の相関関係を示した。照射パルスエネルギーがターゲットのアブレーションに使われた場合は原子密度増加に寄与し、プラズマの加熱に使われた場合には温度上昇に寄与することを考慮すると、得られた負の相関関係はパルスエネルギーのうち一方に寄与する部分が増えると他方に寄与する部分が減るという関係を表している。

4-3. 水中固体ターゲットと水の同時計測：水由来の酸素の内部標準としての可能性[4]

水溶液中の固体ターゲットと水溶液の LIBS スペクトルをロングパルスレーザー照射により同時検出したときの検出感度を調べた。試料は CaCl_2 溶液に浸漬された Cu ターゲットとした。35 ns の短いパルスの照射では、Cu の発光スペクトルに深刻な自己反転構造が見られたが、ロングパルス照射は、自己反転構造のない高強度の鮮明な輝線を示した。特に、ロングパルス照射による Ca のスペクトル線の信号増強は Cu に比べて顕著であり、液体バルクでのブレイクダウン閾値に達していないにもかかわらず、線強度は 10 倍以上増加した。また、ロングパルスを使用することで、水中の H と O の原子線が観察でき、O の原子発光線強度を内部標準として使用することにより、LIBS 信号の相対標準偏差 (RSD) が 1/3 近くに減少することがわかった。本研究の結果は、ロングパルス照射のもと、分析対象原子の発光強度を水由来の O の発光強度で規格化することで、水中の固体とバルク水の同時定量分析が可能になることを示している。

4-4. レーザー照射回数に対する水中 LIBS 信号および気泡寿命の変化

1 mM NaCl 水溶液中の Cu ターゲットにレーザー (1064 nm、30 ns、2 mJ) を集光照射し、プラズマの発光スペクトルと LBTP 信号を同時測定した。このとき、ターゲット由来の Cu と溶液由来の Na の発光線が観測された。レーザー照射位置を固定し、照射回数に対する発光線強度の変化を調べた。その結果、照射回数とともに Cu および Na の発光線強度が増大する傾向にあった。これは、レーザーアブレーションにより、Cu 表面の自然酸化膜が除去されるとともに表面粗さが増加し、アブレーション閾値が低下したためと考えられる。アブレーション閾値が低下すると、初期のプラズマが生成するまでの時間が短くなり、プラズマにより吸収されるレーザーのエネルギーの割合が増加する。その結果、スペクトル測定時のプラズマ温度が高くなり、発光線強度が増大したと考えられる。また、各照射回数において発光線強度の RSD を調べると、照射 2 回目以降に値が低下することがわかった。

次に、LBTP 信号から、第 1 衝撃波と第 2 衝撃波の時間間隔を計測し、気泡の寿命を決定した。照射回数に対する気泡寿命の変化を調べると、発光線強度の場合と同じく、照射回数とともに長くなる傾向が見られた。上述したように、アブレーション閾値が低下することで初期のプラズマのエネルギーが高くなり、気泡の膨張速度が高くなったためと考えられる。一方で、発光線強度の場合と比べて、各照射回数における RSD は極めて小さくなった。

発光線強度と気泡寿命の相関関係を調べると、両者の間に強い相関が見られた。これらの結果は、気泡のパラメータを使って発光線強度を規格化することで、LIBS 信号のばらつきを抑制できることを示している。気泡寿命は圧力プローブで計測可能であり、既存の装置に組み込むことで、現場分析の精度を簡便に向上できると考えている。

【参考文献】

- [1] A. Matsumoto, T. Sakka, *Analytical Sciences* **37**, 1061-1072 (2021). A Review of Underwater Laser-induced Breakdown spectroscopy
- [2] T. Sakka, H. Oguchi, S. Masai, K. Hirata, Y. H. Ogata, M. Saeki, H. Ohba, *Applied Physics Letters* **88**,

- 061120 (2006). Use of a long-duration ns pulse for efficient emission of spectral lines from the laser ablation plume in water.
- [3] S. Yamaguchi, N. Nishi, T. Sakka, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **183**, 106271 (2021). Analysis of pulse-to-pulse fluctuation in underwater laser-induced breakdown spectroscopy on the basis of error propagation calculation.
- [4] N. Li, K. Tanabe, N. Nishi, R. Zheng, T. Sakka, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **36**, 1960-1968 (2021). Simultaneous detection of a submerged Cu target and bulk water by long-pulse laser-induced breakdown spectroscopy.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件／うち国際共著 4件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ayumu Matsumoto, Tetsuo Sakka	4. 巻 37
2. 論文標題 A review of underwater laser-induced breakdown spectroscopy of submerged solids	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1061-1072
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.20R007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nan Li, Kota Tanabe, Naoya Nishi, Ronger Zheng, Tetsuo Sakka	4. 巻 36
2. 論文標題 Simultaneous detection of a submerged Cu target and bulk water by long-pulse laser-induced breakdown spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 1960-1968
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ja00151e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Satoshi Yamaguchi, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka	4. 巻 183
2. 論文標題 Analysis of pulse-to-pulse fluctuation in underwater Laser-Induced Breakdown Spectroscopy on the basis of error propagation calculation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 106271/1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.sab.2021.106271	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計25件（うち招待講演 7件／うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Satoshi Yamaguchi, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka
2. 発表標題 Spot size effects on the pulse-to-pulse stability of underwater LIBS spectra
3. 学会等名 11th International Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tetsuo Sakka, Satoshi Yamaguchi, Naoya Nishi
2. 発表標題 Error propagation analysis for the origin of pulse-to-pulse instability of underwater LIBS
3. 学会等名 4th Asian Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (ASLIBS2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nan Li、西 直哉、Ronger Zheng、作花哲夫
2. 発表標題 水中LIBSにおける溶存種と酸素および水素のスペクトルのロングパルス照射効果
3. 学会等名 第7回先端計測技術の応用展開に関するシンポジウム(SAAMT2021) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tetsuo Sakka, Nan Li, Yuki Sugimasa, Yuko Yokoyama, Naoya Nishi
2. 発表標題 Absorption lines in underwater LIBS by a single pulse irradiation (ISC lecture, on-demand)
3. 学会等名 12th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本 歩, 島津佑輔, 八重真治
2. 発表標題 多孔質シリコン基板を利用した微量溶液の高感度LIBS分析
3. 学会等名 日本材料科学会2022年度学術講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 作花哲夫
2. 発表標題 レーザー誘起ブレイクダウン分光法による水中その場元素分析
3. 学会等名 応用物理学会2023年春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://www.fm.ehcc.kyoto-u.ac.jp/Sakka1ab/member/sakka/sakka.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	西 直哉 (Nishi Naoya) (10372567)	京都大学・工学研究科・准教授 (14301)	
研究分担者	松本 歩 (Matsumoto Ayumu) (30781322)	兵庫県立大学・工学研究科・助教 (24506)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------