

ハンドヘルドレーザー誘起ブレークダウン分光 (LIBS) 装置



今 宿 晋

1 はじめに

近年のオンサイト分析の需要の高まりによって、様々な分析装置が小型化され、工程・品質管理、土壌・水質管理、資源調査、食品・衛生の管理など様々な分野で利用されている。小型分析装置の中でも、ハンドヘルド型の分析装置は非常に軽量 (2 kg 程度) で、バッテリーで駆動するため、オンサイト分析に最も適した装置と言える。現在は、蛍光 X 線分析装置 (XRF)、紫外・可視分光計 (UV-VIS)、赤外分光計 (IR)、ラマン分光計、レーザー誘起プラズマ分光計 (LIBS) などが市販されている。本稿では、これらのハンドヘルド分析装置の中で比較的新しい LIBS 装置について、測定原理や応用例などをまとめた。

2 装置の原理

LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) は、高いエネルギー密度を有する集束したレーザー光を試料表面に照射することにより、試料表面近傍の気体をプラズマ化状態にして、試料のサンプリング、原子化、励起を行う。励起された原子が脱励起する際に生じる元素固有の光の波長と強度を測定することで目的とする元素の定量分析を行うことができる¹⁾。試料に高エネルギー密度のレーザーパルス照射するので、破壊分析となる。同じような元素分析装置であるハンドヘルド XRF と比較して、ハンドヘルド LIBS は XRF では分析が困難な Li, C, Mg, Al などの軽元素の分析が可能であるという特徴を持つ。いくつかの会社からハンドヘルド LIBS は市販されているが、装置の概観はどの会社も同じようなものである (図 1, 2²⁾³⁾。装置内部には、高繰り返し (5~10 kHz) 可能で、低パルスエネルギー ($\mu\text{J}\sim\text{mJ}$) を持つダイオード励起レーザーと小型分光器 (ホームページや特許などには詳細は述べられていないが、おそ



図 1 ハンドヘルド LIBS 装置²⁾

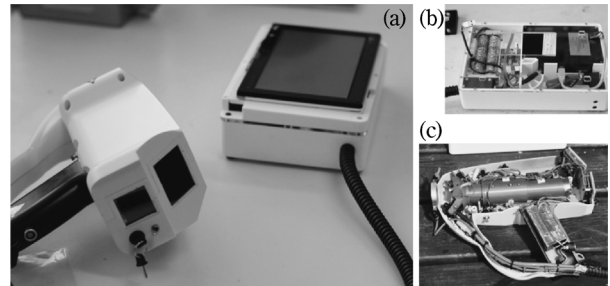


図 2 (a) ハンドヘルド LIBS 装置と (b), (c) その内部³⁾

らくツェルニターナ型) が取り付けられている²⁾。LIBS 測定では 200~1000 nm の波長範囲を 0.2 nm 以下の分解能で測定できる分光器が必要であるが、このような性能を持つ分光器はハンドヘルド装置には搭載できない大きさとなる。そこで、測定波長範囲が狭いが 0.2 nm 程度の分解能を持つ小型分光器を複数搭載することで、LIBS 測定が可能な波長範囲と分解能を達成している。測定範囲は直径数ミリメートルで、測定時間は、1 サンプルにつき 1 秒程度である。

3 応用例

ハンドヘルド LIBS は、金属・合金の分析に最も応用されており、具体的には、金属スクラップの分析および分別、ポジティブマテリアルアイデンティフィケーション (positive material identification, PMI) (加工された構造物に組み込まれた部材に適切な材料が使用されているかを確認すること) に用いられている²⁾⁴⁾。ハンドヘルド XRF も上述の用途で用いられており、ハンドヘルド LIBS より定量精度が高い。そのため、ハンドヘルド LIBS は、特にハンドヘルド XRF が苦手とするアルミニウム、炭素などの軽元素分析に応用されている。具体的には、アルミニウム合金 (Al-Cu, Al-Si, Al-Mn, Al-Mg など) や炭素鋼の分別である。特に、炭素鋼の分別はハンドヘルド XRF では測定できない上に、市場規模を考えると、ハンドヘルド LIBS の利用が期待されている分野である。炭素鋼はその濃度によって、低炭素鋼 (0.25 mass % 以下)、中炭素鋼 (0.25~0.6 mass %)、高炭素鋼 (0.6 mass % 以上) に分類されるが、低炭素鋼を識別するためには、炭素に関して 100 ppm 程度の検出下限が必要とされている。炭素分析に最適な発光線は 193 nm と紫外領域の存在し、この波長領域での酸素分子による吸収を抑制するための機構を取り付ける必要があるため、ハンドヘルド装置では 100 ppm の検出限

Handheld Laser-Induced Breakdown Spectrometer.

界の達成は困難であるとされていた。近年では、エネルギーとパルス幅がそれぞれ 5 mJ, 2 ns のパルスレーザーを使用し、190~625 nm の広い波長範囲を測定する 2 台の分光器と 190~230 nm の狭い波長範囲を測定する 1 台の高分解能の分光器を組み合わせることで、100 ppm の検出下限を達成した装置も販売されている³⁾。

金属のバルク組成を測定する際、表面に酸化被膜などバルク組成と異なる物質が存在する場合、分析精度に影響を与える。ハンドヘルド XRF は表面から 500 μm の領域を分析するため、表面被膜が分析精度に影響を与える場合がある⁵⁾。一方、破壊分析であるという点を生かして、LIBS 測定では、本測定の前に測定領域にレーザーを数発照射することで、表面被膜の除去が可能であるので、測定試料の表面研磨などの前処理なしで測定ができる。

4 おわりに

ハンドヘルド LIBS は比較的新しい装置であるため、競合するハンドヘルド XRF と比較すると、現在のところその用途はあまり多くないが、軽元素の分析が可能である特徴を生かして、リチウムを含有する鉱石の採掘への応用などが近年注目されている³⁾。また、今後のレー

ザーや分光器に関する技術の発達により、ハンドヘルド XRF と同等の定量精度が達成できる可能性がある。

文 献

- 1) 近藤裕之, 相本道宏, 我妻和明: 鉄と鋼, **100**, 846 (2014).
- 2) R. A. Crocombe: *Appl. Spectro.*, **72**, 1701 (2018).
- 3) J. Rakovský, P. Čermák, O. Musset, P. Veis: *Spectrochim. Acta Part B*, **101**, 269 (2014).
- 4) R. Noll, C. Fricke-Begemann, S. Connemann, C. Meinhardt, V. Strum: *J. Anal. At. Spectrosc.*, **33**, 945 (2018).
- 5) S. Piorek: "Portable X-ray Fluorescence Spectrometry, Capabilities for in Situ Analysis", Edited by P. J. Potts, M. West, p. 98 (2008), (RSC Publishing).



今宿 晋 (Susumu IMASHUKU)

東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)。京都大学工学研究科材料工学専攻博士後期課程修了。博士(光学)。《現在の研究テーマ》カソードルミネッセンス現象を利用した鉄鋼関連材料の迅速分析法の確立。《趣味》スポーツ観戦。

E-mail: susumu.imashuku@imr.tohoku.ac.jp

原 稿 募 集

話題欄の原稿を募集しています

内容: 読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので、分析に関係ある技術、化合物、装置、公的な基準や標準に関すること、又それらに関連する提案、時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意: 1) 広い読者層を対象とするので、用語、略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓蒙的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて 4000 字以内 (原則として

図・表は 1 枚 500 字に換算) とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場合とすることのないよう御留意ください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

〔電話: 03-3490-3537〕