



レーザアブレーション／レーザ誘起蛍光法の鉄鋼分析への応用—鋼中微量Pの検出—

近藤 裕之*・浜田 直也*²

Application of Laser Ablation–Laser Induced Fluorescence Spectroscopy to Analysis of Steel
—Detection of Low Phosphorus in Steel—

Hiroyuki KONDO and Naoya HAMADA

Synopsis : Quantitative detection of phosphorus in steel by Laser ablation–laser induced fluorescence spectrometry has been studied. Solid steel samples were irradiated by pulsed Nd:YAG laser (ablation laser) to generate atomic vapor, which was then illuminated by the probe laser. Laser induced fluorescence spectrum of phosphorus with the highest selectivity was obtained with excitation at 255.49 nm among transitions of atomic phosphorus in 253–256 nm. Dependences of fluorescence intensity on pulse energies of ablation laser and probe laser were investigated. Fluorescence intensity was found to be logarithmically proportional to the ablation laser pulse energy with the slope of 3.2–3.3. Fluorescence intensities were in a good linear correlation with contents of phosphorus in steel samples in a range of 37–350 $\mu\text{g/g}$. Relative standard deviation were 5.6 and 12.8% at 72 and 170 $\mu\text{g/g}$ of phosphorus, respectively.

Key words: laser induced fluorescence spectroscopy; laser induced plasma; phosphorus in steel.

1. はじめに

レーザ発光分析法 (Laser Induced Breakdown Spectrometry, 以下LIBSと略す) は、1) 遠隔、非接触分析が可能、2) 深さ方向及び面分析が可能、3) 試料の導電性／非導電性を問わずに分析可能、さらに、4) 試料形状の制約が少なく、微量でも分析が可能、といった種々の特長を備えている。近年、このようなLIBSの潜在能力への関心が高まり、種々材料の分析、工程管理分析への適用、あるいは排気ガス、排水、土壌、微粒子等環境モニタリング技術としての応用も数多く検討されている。鉄鋼分析に関しても、例えば製造現場において、品質や工程の管理指標を迅速に得るためのオンサイト分析等への応用が期待され、鉄鋼製造プロセスへの適用を目的とした研究開発例も報告されている¹⁾。

一方、レーザ誘起蛍光法 (Laser Induced Fluorescence Spectrometry, 以下本報告ではLIFSと略す) は、高感度であることに加えて、元素選択性が高い手法として知られている。この特性を利用すれば、低分解能の小型の分光器による分析が可能となり、大型精密機器の設置場所や保守に制約がある製造現場への適用性が向上すると考えられる。また、他元素の分光干渉のため分析線として利用できなかった発光線の使用が可能となるので、分析線の選択の自由度が広がると考えられる。このことは例えば、波長

200 nm以下の真空紫外域の発光線でのみ分析される元素をより長波長の発光線で分析することが可能となり、光ファイバー伝送等、シグナル伝送のフレキシビリティを高める効果をももたらすと期待される。本研究では、LIBSのもつ簡便性・迅速性と高感度で元素選択性に優れたLIFSの特長を兼ね備えた分析法開発を目的として、レーザアブレーション(LA)を原子化手段としたLIFS(以下、本報告ではLA-LIFSと略記する)の鉄鋼分析への適用を検討している。本報告では、鉄鋼中不純物元素のなかでも最も含有率管理の要求が高い元素の一つであるPのLA-LIFSによる定量的検出を目的として、最適励起波長、アブレーションレーザ、プローブレーザの各レーザのエネルギーへの蛍光強度の依存性を検討した結果について述べる。

LIFSの原子化手段としては、黒鉛炉を用いた電熱気化(Electrothermal Atomization, ETA)が一般的であり、多くの報告例の他、総説もいくつかみられる²⁻⁴⁾。ETA-LIFSによるPの定量についての研究についても、以下の例が挙げられる。Ni合金のETA-LIFSによる直接分析では、試料中Pの5%以下しか気化しなかったが、酸溶解試料の分析では、フレームレス原子吸光分析法より優れた検出感度が示され、認証値と良い一致を示す定量値が得られた⁵⁾。また、プラスチックをETA-LIFSで直接分析することにより、Pの検出限界8 pg及び5桁にわたるダイナミックレンジが得

平成20年4月1日受付 平成20年6月11日受理 (Received on Apr. 1, 2008; Accepted on June 11, 2008)

* 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (Advanced Technology Labs. Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futu 293-8511)

* 2 新日本製鐵(株)環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp.)

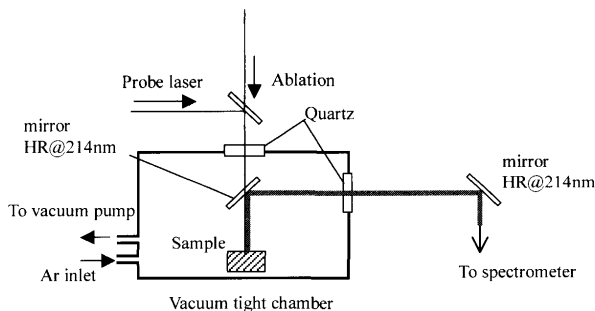


Fig. 1. Optics for laser irradiation and observation of fluorescence.

られたと報告されている⁶⁾。

一方、LA-LIFSの研究例はまだ限られている⁷⁻¹²⁾。なかでもPを分析対象とした場合の、アブレーションレーザやプローブレーザのエネルギーへの依存性等については、ほとんど報告されていない。

2. 実験

アブレーションレーザとして、QスイッチNd:YAGレーザ (LOTIS TH製LS2135, パルス幅20 ns) を用い、焦点距離100 mmのレンズで試料面上スポット径、約1 mmに集光して、試料に垂直に照射した。プローブレーザとしては、QスイッチNd:YAGレーザ (LOTIS TH製LS2137, パルス幅20 ns) の第二高調波(532 nm)で励起して発振させたTiサファイアレーザ (Solar製CF131A) の第三高調波を用いた。デジタルパルスジェネレータ (Oxford製DG535) により、アブレーションレーザに対するプローブレーザの遅延時間を設定し、毎秒10パルスの繰返し周波数で同期させた。

Fig. 1に示すように、試料表面よりレーザ照射軸と同一の方向に放出される蛍光を、誘電体多層膜ミラー (HR@213 nm) を用いて反射して、分光器に導いた。焦点距離80 mmの平凸レンズでコリメートした後、凹面鏡で分光器の入射スリットに集光して導入した。試料は、真空チャンバー内に入れ、真空引き後、1気圧Ar雰囲気として分析した。

分光器は、焦点距離0.39 mのCzerny-Turner型 (Acton Research Corp製VM-504) を用い、検出器は、インテンシファイアー付CCD検出システム (Princeton Instruments製IMAX-1024) を用いた。アブレーションレーザの迷光をPINフォトダイオードで検出し、時間分解測光のトリガーとした。CCDのゲート幅は50 nsとし、プローブレーザがこのゲート内に入るようにゲートの遅延時間を設定した。

試料は、日本鉄鋼認証標準物質 (微量元素シリーズA及びB) を用い、一面をアルミナ (#60) にて研磨して分析に供した。

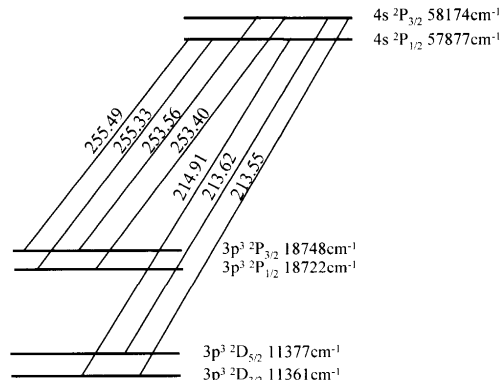


Fig. 2. Schematic diagram of energy levels for phosphorus. Heights of the levels are not scaled. Wavelengths are in nm.

Table 1. Lines in the vicinity of atomic phosphorus transitions.

P I λ (nm)	Lines of coexisting elements λ (nm) ($ \Delta\lambda $ (nm))
253.3976	Mn II 253.410(0.012), Fe I 253.38(0.018)
253.5603	Fe I 253.5601(0.0002)
255.3262	Mn II 255.327(0.0008)
255.4915	Fe II 255.4945(0.003)

3. 結果と考察

3・1 最適な励起遷移の選択

Pの励起遷移として、本研究で用いたTiサファイアレーザの第3高調波として発振可能な253~256 nmにある遷移 ($(3p)^3 2P \rightarrow (4s)^2 P$) について検討した。Fig. 2に関連する電子エネルギー準位と遷移を示す¹³⁾。

上記の波長範囲253~256 nmにある4つのP原子の遷移波長に近接する他元素の遷移を、Table 1に掲げた。ここで、他元素の遷移としては、Feの他鉄鋼中に比較的高い含有率で存在することが考えられるMn, Si, Cr, Ni等の原子及びイオンの遷移を考慮した。Table 1にみられるように、PI 253.56 nmにはFe Iがほぼ重なっており、強く干渉を受けることが予想されたのでこれを除外し、残りの3つの遷移を励起遷移として検討した。

プローブレーザを253.40, 255.33及び255.49 nmにチューニングして、P含有率350 $\mu\text{g/g}$ の低合金鋼をアブレーションレーザフルーエンス14.0 J/cm²、遅延時間70 μs の条件で分析した結果を、それぞれFig. 3(a)~(c)に示した。これらの各図には、アブレーションレーザのみ照射し、プローブレーザを照射しないで測定されたスペクトルと、プローブレーザを照射して測定されたスペクトルを重ねて示した。

253.40 nmを励起波長とした場合は、Fig. 3(a)にみられるように、Pの蛍光以外に207.73 nmに比較強いピークが誘起された。励起波長を走査させると、このピークは、

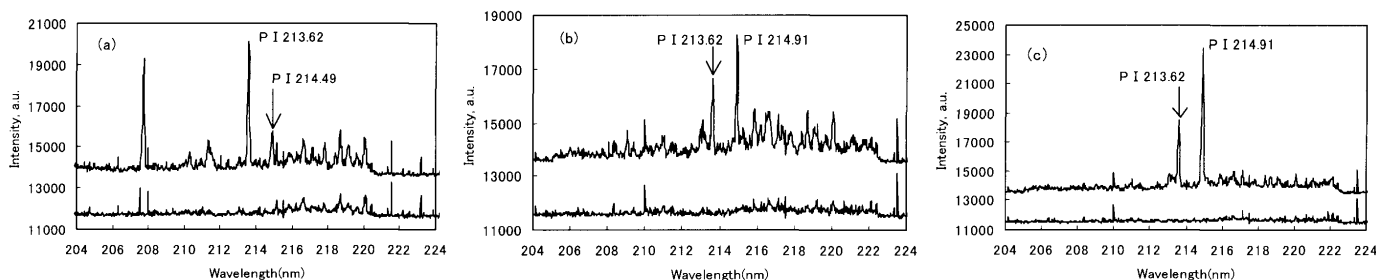


Fig. 3. Spectra of LA-LIFS with steel containing 350 µg/g of phosphorus. Upper trace and lower trace are obtained with and without excitation laser, respectively in every frame. Excitation wavelengths are (a) 253.40 nm, (b) 255.33 nm and (c) 255.49 nm.

253.38 nm付近で極大を示したことから、Fe I 253.38 nmの遷移でレーザー吸収されて誘起されたFe原子の蛍光であると考えられる。Fe原子は高濃度で存在するため、プローブレーザースペクトルの裾に位置する波長の遷移でも顕著な強度の蛍光が誘起されたものと考えられる。Fig. 3(a)~(c)の各スペクトルの比較から、255.49 nmを励起波長とした場合(Fig. 3(c))に、目的とするPの蛍光、PI 213.61 nm及びPI 214.92 nm以外は、ほぼノイズレベルでしかみられず、最も選択性の高いスペクトルが得られた。

上述した実験結果から、255.49 nmを最適励起波長として選択した。尚、255.49 nm ($(3p)^3 2P_{3/2} \rightarrow 4s^2 P_{1/2}$)での励起により、2本のP蛍光ピーク214.91 nm ($4s^2 P_{1/2} \rightarrow (3p)^3 2D_{3/2}$)及び213.62 nm ($4s^2 P_{3/2} \rightarrow (3p)^3 2D_{5/2}$)が誘起されている。これら2つの蛍光遷移の励起準位 $4s^2 P_{1/2}$ と $4s^2 P_{3/2}$ とは約 300 cm^{-1} しか離れておらず、プラズマ中では衝突により比較的容易にこれら2準位間の遷移が起こるものとみられる。Fig. 4に255.49 nm付近でレーザー波長を走査して214.91 nmで観察される蛍光強度の変化を測定して得た励起スペクトルを示す。励起スペクトルの半値全幅は12 pmであった。

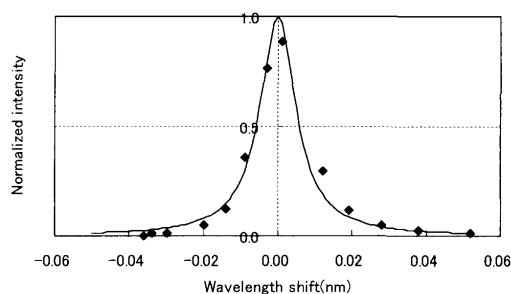


Fig. 4. Excitation spectrum for PI 255.49 nm.

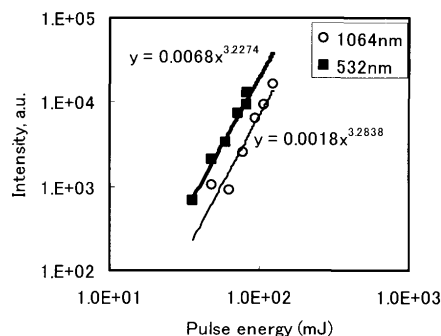


Fig. 5. Dependence of fluorescence intensity on pulse energy of ablation laser.

3・2 アブレーションレーザー及びプローブレーザーのパルスエネルギーに対する依存性

3・2・1 蛍光強度のアブレーションレーザーパルスエネルギーに対する依存性

Fig. 5にアブレーションレーザーの試料面上パルスエネルギーに対する、蛍光強度の依存性を測定した結果を示す。ここで、試料面上パルスエネルギーは、フィルターを組合わせて変化させた。励起波長は、255.49 nmとし、遅延時間 $50 \mu\text{s}$ において、214.91 nmに誘起された蛍光強度を測定した。

Fig. 5にみられるように、アブレーションレーザー波長1064 nmと532 nmのそれぞれの場合において、蛍光強度は、パルスエネルギーの3.28乗及び3.23乗に比例して変化し、いずれのアブレーションレーザー波長においてもほぼ同様の依存性を示した。但し、同一エネルギーにおける蛍光強度は、532 nmのアブレーションレーザー波長の方が、約3.8倍高かった。この理由の一つとして、レーザー波長が短いほど

レーザー誘起プラズマによる吸収（逆制動輻射）が小さく^{14,15)}、その分アブレーション効率が高められる作用があったためではないかと推定される。

蛍光強度は、励起遷移の下位準位の数密度に比例するので、第一次近似ではこれと強い相関をもつアブレーション量に比例すると考えられる。従って、上記の結果はアブレーション量がパルスエネルギーの3.2~3.3乗に比例するというを表している。また、本実験では、パルス幅とスポット径を変えずにパルスエネルギーを変化させたので、アブレーション量が $P^{3.2} \sim P^{3.3}$ に比例することと等しい。ここに、 P はレーザーの尖頭出力密度 (W/cm^2)である。

レーザーの尖頭出力密度とアブレーション量との関係に関しては、アブレーション量は、 P^n に比例し、ここに n は概ね2.5~5であったと報告されている¹⁶⁾。波長308 nm、パルス幅30 nsのレーザーを用いて真鍮を試料として、アブレーション量をレーザーアブレーション／ICP-OESで評価した実

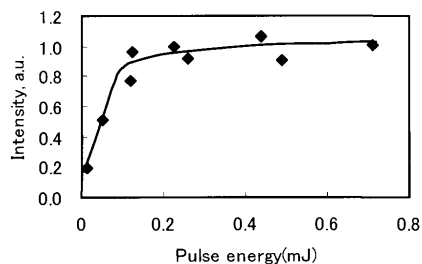


Fig. 6. Dependence of fluorescence intensity on pulse energy of probe laser tuned at 255.49 nm.

験において、アブレーション量は $P^{3.95}$ に比例したと報告されている¹⁷⁾。本実験の結果は、アブレーションレーザの波長及び試料の違いを考慮すれば、これらの報告されている尖頭出力依存性（または、パルスエネルギー依存性）と比較して妥当であると考えられる。

3・2・2 プローブレザエネルギーに対する依存性

プローブレザのエネルギーに対する蛍光強度の変化を測定した結果を、Fig. 6に示す。パルスエネルギーが0.12 mJ付近で蛍光強度はほぼ飽和値に達した。試料面上におけるビーム径は、約5 mmであった。

PI 213.62 nmを励起波長としたETA-LIFSにおいて測定された飽和値到達パルスエネルギー($4 \mu J^5$)と比較して、本実験の値は約300倍となっている。これは、励起波長の違いやETAによる原子蒸気とレーザアブレーションによる原子プルームとの温度や原子密度の差異に起因するものと推定される。

3・3 鋼中Pの定量性

LA-LIFSによる鋼中Pの定量性について、ここに述べる。アブレーションレーザは、基本波を用い、本実験で使用したレーザの最大パルスエネルギーに設定した。これを1 mm径に集光し、試料面上フルエンスを約 $17 J/cm^2$ として照射した。プローブレザのパルスエネルギーは、0.7 mJであった。Fig. 6から、このパルスエネルギーは蛍光強度の飽和域にある。プローブレザの波長を、255.49 nmにチューニングした。アブレーションレーザに対するプローブレザの遅延時間は、LIFSのS/Nが最大を示した60 μs に設定した。検出器のゲート幅は50 nsとし、100パルス(10 s)積算してスペクトルを取得した。

Fig. 7は、上記分析条件のもとで、Pを37 $\mu g/g$ 含有する鋼試料を分析して得られた差分スペクトルである。Fig. 7は、プローブレザを照射して測定されたLA-LIFSスペクトルから同一の遅延時間条件におけるプローブレザ照射なしで測定されたスペクトルを差し引いて得られた。Fig. 7からは、この濃度レベルにおいても、Pを選択的に励起・検出し得ることがわかる。

また、鋼中P含有率とPI 214.91 nmの蛍光強度とは、Fig. 8に示すように直線相関にあることを確認した。Fig. 8を検量線として、他の鋼試料中Pを定量した結果、Table 2

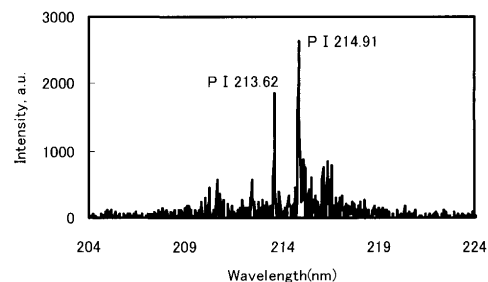


Fig. 7. LA-LIFS spectrum subtracted by that without laser excitation. Sample was steel containing 37 $\mu g/g$ of phosphorus.

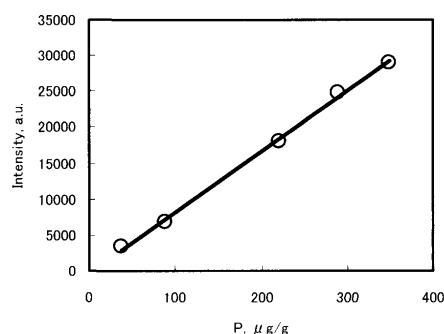


Fig. 8. Calibration curve for phosphorus in steel with LA-LIFS.

Table 2. Determination of phosphorus in steel ($n=3$) ($\mu g/g$).

Sample	Certified	Found	sd	RSD, %
JSS1002	72	77.3	4.3	5.6
JSS1003	170	169.5	21.7	12.8

に示すように、100 $\mu g/g$ を下回るP含有率においても相対標準偏差は20%以下で定量可能であることが示された。

4. おわりに

LA-LIFSの鉄鋼試料直接分析への適用例として、鋼中Pの定量的検出の検討を行ない、波長253~256 nmにあるP原子の遷移のなかでは、PI 255.49 nmを励起波長とした場合に、最も選択性の高いPの蛍光スペクトルが得られ、試料中P含有率とPI 214.91 nmの蛍光強度との間に直線相関があり、定量が可能であることを示した。

現行のスパーク放電発光分析法やICP-OES等の発光分析法では、主としてPI 178.8 nm等の真空紫外域にある発光線が用いられるが、この波長の光信号は、空気中の伝播や光ファイバーによる伝送における伝送効率が著しく低いことから、特に製造現場でのオンサイト分析等への適用に際して装置構成のフレキシビリティに制約があった。一方、比較的伝送が容易な200 nm以上の発光線は、感度が不十分、あるいは、共存元素の分光干渉のため、鉄鋼中微量Pの定量は困難であった。これに対し、LA-LIFSによれば、

200 nm以上の波長の分析線で高感度検出が可能であることから、現場分析への適用性の高い分光分析技術として展開する可能性があるといえる。

文 献

- 1) R.Noll, H.Bette, A.Brysch, M.Kraushaar, I.Monch, L.Peter and V.Sturm: *Spectrochim. Acta B*, **56** (2001), 637.
- 2) S.Sjostrom: *Spectrochim. Acta Rev.*, **13** (1990), 407.
- 3) S.B.Mirov and A.Y.Dergachev: *Crit. Rev.*, vol.CR69p121.
- 4) P.Stchur, K.X.Yang, X.Hou, T.Sun and R.G.Michel: *Spectrochim. Acta B*, **56** (2001), 1565.
- 5) Z.Liang, R.F.Lonardo, J.Takahashi and R.G.Michel: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **7** (1992), 1019.
- 6) R.F.Lonardo, A.I.Yuzefovsky, K.X.Yang and R.G.Michel: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11** (1996), 279.
- 7) Y.Oki, T.Tani, N.Kidera and M.Maeda: *Opt. Commun.*, **110** (1994), 298.
- 8) Y.Oki, K.Furukawa and M.Maeda: *Optics Commun.*, **133** (1997), 123.
- 9) K.Niemax and W.Sdorra: *Appl. Opt.*, **29** (1990), 5000.
- 10) I.B.Gornushkin, S.A.Baker, B.W.Smith, S.A.Baker and J.D.Winefordner: *Appl. Spectrosc.*, **51** (1997), 1055.
- 11) I.B.Gornushkin, J.E.Baker, B.W.Smith and J.D.Winefordner: *Spectrochim. Acta B*, **52** (1997), 1653.
- 12) H.H.Telle, D.C.S.Beddows, G.W.Morris and O.Samek: *Spectrochim. Acta B*, **56** (2001), 947.
- 13) Hand Book of Chemistry and Physics 69th ed., ed. by B.Raton, CRC Press, Florida, (1988–1989).
- 14) X.Mao, W-T.Chan, M.Caetano, M.A.Shannon and R.E.Russo: *Appl. Surf. Sci.*, **96–98** (1996), 126.
- 15) S.Amoruso, M.Armenante, V.Berardi, R.Bruzzese and N.Spinelli: *Appl. Phys.*, **A65** (1997), 265.
- 16) X.L.Mao, O.V.Borisov and R.E.Russo: *Spectrochim. Acta B*, **53** (1998), 731.
- 17) R.E.Russo, X.L.Mao, M.Caetano and M.A.Shannon: *Appl. Surf. Sci.*, **96–98** (1996), 144.