レーザー分光法による微量成分計測

野田 松平, 出口 祥啓, 土橋 晋作, 吉川 孝三*, 岩崎 誠司**

三菱重工業(株) 長崎研究所 (〒851-0392 長崎市深堀町5-717-1)

*三菱重工業(株) 高砂研究所 (〒676-8686 兵庫県高砂市荒井町新浜2-1-1)

** (財) 発電設備技術検査協会 東京エンジニアリングセンター (〒279-0011 千葉県浦安市美浜1-9-2)

Trace Element Detection Using Laser Diagnostics

Matsuhei NODA, Yoshihiro DEGUCHI, Shinsaku DOBASHI,

Kozo YOSHIKAWA,* and Seiji IWASAKI**

Nagasaki Research and Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

5-717-1 Fukahori-machi, Nagasaki 851-0392

*Takasago Research and Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

2-1-1 Niihama, Arai-machi, Takasago, Hyogo 676-8686

**Tokyo Engineering Center, Japan Power Engineering and Inspection Corporation

1-9-2 Mihama, Urayasu, Chiba 279-0011

(Received September 6, 2000)

This study demonstrates trace element measurement using laser diagnostics. A LIBS technique has been applied to detect alkali metals under high-pressure and high-temperature conditions, and an automated LIBS unit has been developed and applied in a month-long monitoring experiment. The results were compared to those obtained using the conventional sampling method, and good agreement was found. LIBS can detect Na and K at ppb levels, even under the high-pressure conditions of PFBC and IGCC thermal power plants. LIBS is capable of a 1-minute detection time, as opposed to the 20-hour sampling time required by the conventional method, and offers various advantages as a tool for actual plant monitoring.

Key Words: Laser spectroscopy, Trace element, LIBS, Alkali metals, Real time monitoring

1. 緒 言

近年, 環境負荷低減が求められる中, 燃焼ガス中に存在するppt~ppbレベルの微量成分が問題視されてきている。また, 微量成分は機器の寿命に大きな影響を与え, ガスタービンへ流入するアルカリ成分などはその濃度を把握及び管理する必要がある。従来, これらの物質は長時間のサンプリング後, 化学分析を行っていたため, 計測結果を得るまでに時間を要していた。これら成分のオンライン計測が強く望まれており, このニーズに応える定量可能な手法の開発が急務となっている。

本研究では, 上記アルカリ成分のin-situ計測手法として, LIBS法(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, レーザー誘起ブレイクダウン法)を取り上げ, LIBS法を火力プラントへ適用することを目的として, ガス中アルカリ成分の計測を実施した。温度・圧力等の計測条件は, 実機プラント条件と同等レベルとし, 精度, 計測時間, 安定性等の把握を行い, 実プラントへの適用性を評価した。

2. LIBSの概要

LIBS法は, 物質の成分組成を非接触で計測可能なレーザー計測法であり, 排ガス中の各種金属原子¹⁾, フライアッシュ成分^{2,3)}, セメント材料中の成分計測³⁾, 空气中アルカリ成分計測⁴⁾等に応用されている。

2.1 原 理

LIBSの原理をFig.1に示す。LIBSでは, 計測場にレーザー光を集光し, 計測対象をプラズマ化する。このとき, プラズマ中の物質は原子化され, 各原子固有の波長の光を放射する。このプラズマ光を分光分析することで, その中に含まれる成分濃度を検出することができる。LIBSにおけるプラズマ発光強度は, (1)式で表される。

$$I_i = k_i n_i \sum_j \left[g_i^{(j)} \exp \left\{ -\frac{E_i^{(j)}}{kT} \right\} \right] \quad (1)$$

ここで, I_i は化学種 i の発光強度, k_i は化学種 i に依存した係数, n_i は化学種 i の成分濃度, $g_i^{(j)}$ は化学種 i の多重度と遷移確率の積, $E_i^{(j)}$ は上位準位エネルギー, k はボルツマン定数, T はプラ

Fig.1 LIBS plasma process.

ズマ温度を示す。 j は、化学種 i の発光に寄与する上位準位を示す。

3. 試験装置

本研究では、長期テスト燃焼炉と高圧・高温試験炉を用いて研究を行った。各装置の概略を以下に示す。

3.1 長期計測テスト燃焼炉

燃焼ガス中のアルカリ成分の長期計測試験に用いたテスト燃焼炉をFig.2に示す。装置は、燃料タンク、バーナ部、燃焼室、計測部から成る。バーナは、燃焼室前に取り付けられており、燃焼ガスは試験室にて希釈され、所定温度の燃焼ガスが得られる。アルカリ成分としてNaCl, Na₂SO₄をバーナ部に添加した。

主な燃焼条件を以下に示す。

- ・燃焼ガス温度：873K
- ・燃料：灯油
- ・燃焼ガス量：283m³N/h

本試験では、LIBS並びにサンプリング法(JIS-K8808；排ガス中ダスト濃度の測定方法, JIS-K0095；排ガス採取方法)を用いてNa濃度を計測した。

3.2 高温・高圧試験炉

高温・高圧試験装置をFig.3に示す。試験には高圧・高温流通管式試験装置を使用した。装置は、ガス供給装置、高温・高圧チャンバー、計測試験部から成る。本装置の仕様を以下に示す。

- ・圧力：0.1～3.0MPag
- ・温度：300～1,500K

Fig.2 Long term test combustor.

Fig.3 High temperature and high pressure furnace.

ガス組成(N₂, CO₂, O₂, H₂)が所定の濃度に調整された混合ガスをポンプより供給し、NaCl及びKCl溶液を添加することによりアルカリ成分を供給した。溶液濃度、添加量を変化させることにより、計測試験部のアルカリ濃度を変化させ、LIBS計測に及ぼす圧力及びアルカリ金属濃度の影響を調べた。

3.3 LIBS装置

LIBS装置をFig.4に示す。本装置は三菱重工(株)製であり、計測、データ転送、装置の正常作動管理等が全て自動化されている。本装置では800mJ/p, 10HzのパルスYAGレーザーを使用した。レーザー光を計測窓を介して排ガス中

(a) Optical Setup in LIBS Unit

(b) Photo of LIBS Unit

Fig.4 Automated LIBS unit.

に集光し、レーザー照射方向に1~2mmのプラズマを生成させる。計測対象から発生したプラズマ光を分光器に入射し、Na, Kの発光強度をICCDカメラにて検出する。ICCDカメラからの信号をコンピュータで処理し、アルカリ成分濃度を求める。Na, K, NのLIBSスペクトルをFig.5に示す。本装置では、Na, Kの濃度を、Nの信号強度を用いて補正することにより、長期の安定計測を可能としている。

4. 試験結果及び考察

4.1 大気圧長期試験結果

大気圧、常温下におけるNa, K濃度校正結果をFig.6に示す。Na, K濃度とLIBS計測結果は良い一致を示しており、本LIBS装置がppbレベルの計測感度を有していることを確認した。

テスト燃焼炉を用いた長期試験結果をFig.7に示す。アルカリ成分としてNaCl, Na₂SO₄を数時間間隔で添加した。LIBS計測では、ppbレベルのNa濃度を約1分間隔で計測した。Na添加時点でLIBS計測結果は急激に立ち上がり、Na添加を停止すると、Naを添加しないNa濃度まで立ち下がって

Fig.5 LIBS spectra.

Fig.6 Na and K calibration result at P = 0.1 MPa.

Fig.7 Long term Na monitoring result.

おり、LIBSの早い応答性能が確認できた。Naを添加しないときには、燃料及び空気より流入する数ppb程度のNa成分が計測されている。

Fig.7の8日~9日にはNa溶液をパルスインジェクションした。添加するNa濃度を上昇すると、LIBS計測値が段階的に上昇することが確認できた。このような変化は、従来のサンプリング法では計測できず、LIBSの特長の一つである。

燃焼ガスにおける従来のサンプリング計測値とLIBS計測値との比較をFig.8に示す。LIBS計測値とサンプリング法とは良い一致を示しており、燃焼ガス環境下におけるLIBS適用性を確認できた。

4.2 高圧、高温試験結果

高温・高圧場におけるNa, K成分のLIBS計測結果をFig.9に示す。3MPaまでの高圧場においても、ppbレベルのNa, Kが検出でき、高温・高圧環境下におけるLIBS法の適用性を確認できた。

高圧場でのLIBS計測では、レーザー照射後のLIBS信号を検出するまでのディレイ時間が重要となる。Naにおけるディレイ時間とLIBS信号S/N比との関係をFig.10に示す。圧力が高い程、プラズマの消滅時間が短くなることが確認できた。LIBSでは、計測部圧力がディレイ時間等の計測パラメータに大きく影響を及ぼすため、各圧力において、最

Fig.8 Comparison between LIBS and sampling results in burned gas conditions.

(a) Na, P=1.0MPa, T=870K

(b) Na, P=3.0MPa, T=870K

(c) K, P=1.0MPa, T=870K

(d) K, P=3.0MPa, T=870K

Fig.9 Relationship between LIBS signal and alkali metal concentration at high pressure.

(a) Na, P=1.0MPa, T=870K

(b) Na, P=3.0MPa, T=870K

Fig.10 Relationship between delay time and S/N ratio at high pressure.

Fig.11 Pressure dependence of delay time condition on Na, K, and N.

Table 1 Na, K, and N LIBS signal.

Atom	Emission wavelength (nm)	Upper state energy (cm ⁻¹)
Na	589.0	16973
K	766.5	13043
N	746.8	96751

適パラメータの選定が重要となる。

圧力に対するNa, K, Nの設定ディレイ時間変化をFig.11に、各成分の発光ラインの上位準位エネルギー値をTable 1に示す。圧力上昇に伴い、ディレイ時間を短くする傾向は同じであるが、成分毎にディレイ時間は異なる。これは、ディレイ時間が各成分の発光ラインの上位準位エネルギー値に大きく依存するためであり、圧力が高いと周囲分子との相

互作用が大きくなり、プラズマ温度が短時間に低下するため、短いディレイ時間設定が必要となる。

4.3 考察

本試験では、背景光や排ガス中の他成分による干渉はなく、精度良く各成分のLIBSスペクトルが観察された。これは、ノイズ成分となる背景光などに比較しLIBS信号強度が

強いこと、及びアルカリ成分が他の原子に対し強い発光強度を有していることによるものである。また、計測窓保護用空気パージ機構を採用しているため、一ヶ月間の長期試験でも、窓汚れによる光透過率の減少は認められなかった。LIBSでは、計測成分の濃度を求める上で、信号強度の絶対値ではなく、信号強度比を用いるため、万一計測窓の汚れ等が発生しても、その影響を受けにくい特長を有している。

本試験により、アルカリ成分が長期間自動計測可能なことを実証でき、かつ、圧力の依存性が把握でき、実プラント等のモニタリング技術としてLIBS法が有望であることを確認できた。長期間の計測では、レーザー装置などの各機器の安定性も重要となる。近年、長期間の安定作動が可能な半導体レーザー・励起固体レーザー等が加工分野を中心に開発されてきており、1～2年レベルで保守が不要な装置の開発が可能と考えられる。

5. 結 言

レーザーを用いた微量成分計測法として、LIBS法を適用し、微量アルカリ成分の計測を行った。本方法はppbの計測

感度を有しており、実プラントへの応用可能性を有していることを確認した。今後、感度、応答性向上などを実施し、実用化を進めていく予定である。

謝 辞

本報告は、(財)発電設備技術検査協会が経済産業省の委託により実施した「高度運転監視技術開発調査」成果の一部である。本試験の計画、実施及び評価にわたりご指導いただいた高度運転監視技術開発調査委員会委員長堀尾正毅東京農工大学教授、高度運転監視技術開発調査分科会主査吉川 典彦名古屋大学教授、分科会副主査守富 寛岐阜大学教授並びに委員各位に深謝致します。

参考文献

- 1) L. W. Peng, W. L. Flower, K. R. Hencken, H. A. Johnsen, R. F. Renzi, and N. B. French: Process Control Qual. **7** (1995) 39.
- 2) D. K. Ottesen, L. L. Baxter, L. J. Radziemshi, and J. F. Burrows: Energy & Fuels **5** (1991) 304.
- 3) 出口 祥啓, 岩崎 誠司, 石橋 直彦: 三菱重工技報 **35** (1998) 222.
- 4) K. Holtzclaw, J. Moore, and C. L. Senior: AIAA-93-0791 (1993).