

CO₂-LIBS 法での異なる温度を持ったプラズマの元素解析

Elemental Analysis in CO₂ Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

for Mixed Plasma with different temperatures

福井大教 °栗原 一嘉, 酒井 雄平, 石原 瑠也, 大友 香奈, 新宮 要, チョ ニア ウスマワンダ

Univ. of Fukui, °Kazuyoshi Kurihara, Yuhei Sakai, Ryuya Ishihara, Kana Ohtomo,

Kaname Shingu, Tjoet Nia Usmawanda

E-mail: kuri@u-fukui.ac.jp

レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) は、迅速・簡便に多元素同時分析できることから近年注目されている。前回の発表¹⁾では、粘土試料に対するパルスCO₂レーザーを用いたLIBS法 (CO₂-LIBS) において、ヘリウム雰囲気下における物理的な空間閉じ込めでの元素定量分析が、磁場閉じ込めより適していることを報告した¹⁾。今回は、ヘリウム雰囲気下でなく、真空下での実験の方が元素定量分析に適していることが確認できたので報告する。その際に用いるデータ解析において、異なる温度を持ったプラズマに対するサハ・ボルツマンプロットを開発した。

図1に実験の概略図を示す。光源は、波長 10.6μm の横励起大気圧 CO₂ レーザー (パルスエネルギー 3J, パルス時間幅 200ns) を使用し、5Hz で試料に照射した。スペクトル取得条件はゲート遅延時間を 5μs、ゲート幅は可変 (10ms, 100μs, 10 μs 等) とし、積算回数 30 回とした。測定は、ロータリーポンプによる真空下で、サブターゲットとして金属メッシュを試料に覆って照射した。試料は、XRF 等で組成比の文献値が得られている日本粘土学会参考粘土試料を用いた。

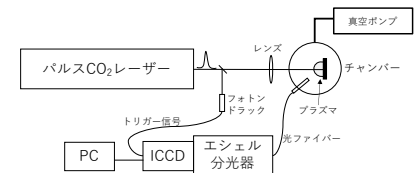


図1 実験の概略図

異なる温度を持ったプラズマに対するサハ・ボルツマンプロットの考え方を、元素 A₀ のプラズマ温度 T₀ と、元素 A₁ のプラズマ温度 T₁ に対して述べる。ボルツマンプロットは、温度 T₀ における熱力学的平衡状態下のプラズマでは、各原子種 s から放出される光子数は、励起状態のエネルギー準位 E_i に存在する原子数 n_s に比例する。この状態はボルツマン分布によって決定されるため、積分スペクトル線強度 I_{ij} は、次式を満たす。

$$\ln \left(\frac{I_{ij} \lambda_{ij}}{A_{ij} g_i} \right) = - \frac{E_i}{k T_0} + \ln \left(\frac{F n_s}{Q_s(T_0)} \right) \quad (1)$$

ここで、A_{ij} はエネルギー準位 E_i と E_j の間の遷移確率を表し、g_i は縮重度、λ_{ij} は遷移波長、k はボルツマン定数、Q_s(T₀) は分配関数を表す。原子数 n_s を試料成分濃度比と解釈する場合は、F を集光システムの光学効率と試料成分に変換する実験因子となる。元素 A₁ のプラズマ温度 T₁ に対しては、式(1)と同様に

$$\ln \left(\frac{I_{ij} \lambda_{ij}}{A_{ij} g_i} \right) = - \frac{E_i}{k T_1} + \ln \left(\frac{F n_s}{Q_s(T_1)} \right) \quad (2)$$

を満たす。式(2)を、次のように変形すると、

$$\ln \left(\frac{I_{ij} \lambda_{ij}}{A_{ij} g_i} \right) - \frac{E_i}{k T_0} + \frac{E_i}{k T_1} + \ln \left(\frac{F n_s}{Q_s(T_0)} \right) - \ln \left(\frac{F n_s}{Q_s(T_1)} \right) = - \frac{E_i}{k T_0} + \ln \left(\frac{F n_s}{Q_s(T_0)} \right) \quad (3)$$

温度 T₁ での線強度 I_{ij} を、温度 T₀ での線強度 I'_{ij} に変換する式が得られる。

$$I'_{ij} = I_{ij} \frac{Q_s(T_1)}{Q_s(T_0)} \exp \left(- \frac{E_i}{k T_0} + \frac{E_i}{k T_1} \right) \quad (4)$$

式(4)を用いれば、元素ごとに異なる温度を持つ場合でも、統一した温度に変換することが可能であり、その結果、サハ・ボルツマンプロットを使って、プラズマ中における試料成分濃度比を求めることができる。当日は、真空下での実験データを用いて、いくつかの元素に対しては、異なるプラズマ温度を仮定して解析した方が良いことを示す。

謝辞：本研究は、未来協働プラットホームふくい推進事業 (福井版 PBL 支援分)、及び、福井大学地域貢献事業支援金の助成を受けたものです。

- 1) 栗原 一嘉、酒井雄平、石原瑠也、大友香奈、新宮要、チョ ニア ウスマワンダ、「磁場・空間閉じ込め CO₂-LIBS による粘土元素分析」、2022 年 9 月 23 日、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、23a-A307-5.