

水中レーザー誘起ブレイクダウン分光法における蒸発速度差を考慮した組成比の補正

Correction of composition ratio considering difference in evaporation rate for underwater laser-induced breakdown spectroscopy



○(DC) 松本 歩、田村 文香、天野 健一、深見 一弘、西 直哉、作花 哲夫 (京大院工)

○(DC) Ayumu Matsumoto, Ayaka Tamura, Ken-ichi Amano, Kazuhiro Fukami,

Naoya Nishi, Tetsuo Sakka (Kyoto Univ.)

E-mail: matsumoto.ayumu.78w@st.kyoto-u.ac.jp

1. 緒言

水中ロングパルスレーザーアブレーションで生成するプラズマの発光分光を行うことで、水中固体表面や溶存種のその場元素分析が可能である。我々は、電解析出によって水中金属イオンを電極表面に析出させ、析出物にレーザーを照射する手法を提案している[1]。これまで、本手法による溶存種の検出感度向上、検量線による定量分析の可能性を単元素に対して示した[1]。本研究では、多元素定量分析に関する検討を行い、その際に問題となる析出物とアブレーション放出種の組成比の相違の補正を試みた。

2. 実験方法

5 ppm の Cu^{2+} と Zn^{2+} を含む Na_2SO_4 水溶液中で、印加電位を $-4.5 \text{ V vs. Ag|AgCl sat. KCl}$ として、Pt 電極上に 1 時間の電解析出を行った。析出後、波長 1064 nm, パルス幅 100 ns, エネルギー 2.8 mJ のレーザーで電極表面を集光照射した。レーザー照射から 700 ns 後に発光スペクトルを測定した。ボルツマン分布に基づく理論スペクトル[2]をフィッティングし、プラズマ中の原子密度比 (Zn/Cu) を求めた。誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて、析出物の組成比を求めた。

3. 実験結果

Fig. 1 に、析出後に得られた発光スペクトルを示す。析出させた Cu と Zn の発光線を同時に観測することができた。定量分析を簡便に行うためには、スペクトルから求まるプラズマ中の原子密度比が、析出物の組成比、溶液中の濃度比と一致することが望ましい。測定された析出物の組成比は、溶液中の濃度比と一致した ($\text{Zn/Cu} = 1.0$)。Cu と Zn の析出が拡散律速で進行したためと考えられる。しかし、プラズマ中の原子密度比は、析出物の組成比と一致しなかった ($\text{Zn/Cu} = 5.4$)。アブレーションにおいて蒸発過程が支配的となり、Zn が優先的に蒸発したためと考えられる[3]。

レーザー照射による電極表面の温度分布の時間変化を、球面熱伝導を仮定して計算した。このとき、レーザーとプラズマの発光強度の時間プロファイルと比較し、プラズマ生成までに与えられるレーザーのエネルギーが表面の加熱に使われるとした。

Cu, Zn に対して、表面温度から蒸気圧 (Clausius-Clapeyron の式利用)、蒸発速度 (Hertz-Knudsen の式利用) を求め、スペクトル測定時間までの蒸発量の比を計算すると、実験結果 ($\text{Zn/Cu} = 5.4$) に近い値 ($\text{Zn/Cu} = 5.9$) が得られた。本理論によって、組成比の相違が補正できると考えられる。

参考文献

[1] A. Matsumoto, et al., Anal. Chem., accepted for publication.

[2] A. Matsumoto, et al., J. Appl. Phys. **113**, 053302 (2013).

[3] X. L. Mao, et al., Appl. Spectrosc. **52**, 913 (1998).

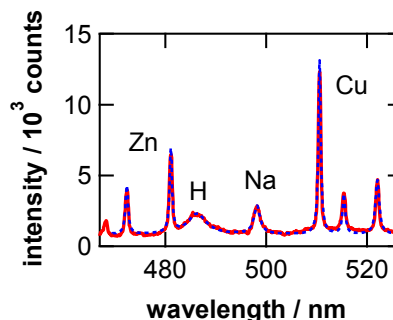


Fig.1 Emission spectrum obtained after Cu-Zn deposition on a Pt plate (solid line: experimental result, dotted line: fitting result).