

Quantitative elemental analysis of
water-submerged solids : Temperature segmented
multivariate regression of laser-induced
plasma emissions

その他のタイトル	レーザー誘起プラズマ発光を用いた温度セグメント化回帰モデルによる水中固体中元素定量分析手法
学位授与年月日	2017-03-23
URL	http://doi.org/10.15083/00076162

論文審査の結果の要旨

氏名 高橋 朋子

本論文は全7章から構成される。

第1章では研究背景として、海底熱水鉱床等の海底鉱物資源の既存の探査手法について述べられている。そして高い時空間解像度を持った現場型化学センサにより探査の効率と精度を向上できることが示され、現在の深海における現場型化学センサの開発状況について述べられている。最後に、海中の固体物の元素分析手法として LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy: レーザー誘起破壊分光法) の可能性が示されている。

第2章では水中に LIBS を適用する際の課題およびこれまでに開発されてきた手法について述べられている。高圧下の水中高圧に適用するため、ロングパルスレーザーを用いた LIBS 手法 (ロングパルス LIBS) が導入され、実証機「ChemiCam」の開発および深海での実証試験について述べられている。そして、水深 1,000m の海底熱水地帯において岩石中の主要元素の計測に成功したことが報告されている。

第3章では、LIBS による固体中元素の定量分析手法に関する既存の研究事例が紹介されている。キャリブレーションカーブに基づく手法はマトリックス効果の影響を受け、CF-LIBS (Calibration free LIBS) も手法の制約条件がその場分析への適用を難しくしていることについて述べられている。PCR (Principal Components Regression) 分析、PLS (Partial-Least Squares) 回帰分析等の多変量解析手法が陸上においては広く用いられていることが述べられている。

第4章では、ロングパルス LIBS による深海固体中元素の定量分析手法について議論がなされている。PLS 回帰分析手法が陸上における LIBS による定量分析に応用されている一方、水中高圧下においては非常に短寿命のプラズマ光を観測するため、プラズマ条件の微小なゆらぎが観測信号に大きく影響し、そのままでは適用できないことが示されている。これを解決するために、ショット毎の信号の揺らぎの解析結果に基づき、プラズマ温度によりセグメント化する手法が提案され、水中に沈めた金属サンプル (真鍮) の Cu および Zn の計測試験を通してその有効性が示されている。

第5章では、第4章で提案された温度セグメント化回帰モデルによる定量分

析手法を実際の海底熱水地帯で採取された岩石に適用し、海水中において計測実験を行い、Cu および Zn の定量を通して、その有効性が示されている。また、第4章、5章を通して明らかになったこととして、前処理手法としてノーマリゼーションが精度向上に重要であること、サンプルに適した温度セグメントの選択により、さらなる精度向上が見込めることが挙げられている。高温になるほどスペクトルのピークが鮮明に出る一方、ピークの幅が広がる（broadening）ため、最適な温度を選択することが重要であることが示されている。また、岩石を用いた試験結果より、計測対象と似た組成をもつ大量の岩石サンプルにより、データベースを構築しておくことの重要性が指摘されている。

第6章では、第1章から第5章における論点を整理したうえで、実際の深海資源探査への適用可能性について議論されている。これまでの試験結果より、Cu および Zn の豊富な岩石については、現場定量によって詳細調査範囲を絞り込むのに十分な水準の精度を得られていると述べられている。

第7章では、これまでの結果をまとめ、提案手法が深海固体中元素の新たな定量分析手法として有効であると結論づけている。また、今後の研究開発の方向性について示唆されている。

本論文により、LIBSにより水中の岩石中元素の定量解析手法として、多変量解析をベースとし、プラズマの温度を考慮する手法が提案され、金属試料および熱水鉱床由来の岩石を用いた評価試験の結果、解析結果の精度向上が確認された。本研究の成果は、海底での地質学・資源調査への応用だけでなく、スペクトルの物理的な解釈によってレーザーによって発生する水中プラズマ現象の解明に貢献する。

なお、本論文第2章はソーントンブレア、佐藤匠、作花哲夫、田村文香、松本歩、野崎達生、大木俊彦、大木孝一との共同研究であり、第4章はソーントンブレア、佐藤匠、大木俊彦、大木孝一、作花哲夫との共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって分析および検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（環境学）の学位を授与できると認める。

以上1, 883字