

平成 26 年 3 月修士論文要旨

(東京大学大学院 新領域創成科学研究科 海洋技術環境学専攻)

ロングパルスレーザー誘起破壊分光法による固体物の海底現場化学分析に関する研究 Investigation of Long-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for In-Situ Analysis of the Composition of Solids in the Sea

学籍番号 47126675 高橋 朋子
指導教員 高川 真一 特任教授

(平成 26 年 2 月 4 日発表)

Keywords: 発光分光分析, ロングパルスレーザー, 化学分析, 海底熱水鉱床, 現場測定

Keywords: atomic emission spectroscopy, long-pulse laser, chemical analysis, hydrothermal vent, in-situ measurement

1. 序論

海洋での地質学調査や生物学調査では、海水・堆積物に含まれる化学成分の空間的・時間的変動を把握することが重要である。さらに、今日注目されている海底資源探査や、海洋汚染モニタリングなど社会的な側面においても、鉱物や海水の成分分析は欠かせない。しかし、従来の化学調査では、採水または採泥して船上・陸上で分析するため、高精度の分析ができる一方時間・コストがかかる。よって広い調査域をカバーするにはサンプリング間隔を広げなくてはならず、データの空間分解能が乏しい。そこで、海底その場にて化学分析ができる現場型センサの開発によって、高い空間的・時間的分解能で化学成分データを取得すると同時に、リアルタイムの判断が可能になり、調査効率と精度の向上が期待できる。近年、いくつかの現場型化学センサが研究運用され始めているが、固体中の複数元素をその場で同時に検出できる技術は未だに確立されていない。

本研究では、海中での岩石・堆積物の多元素同時化学分析手法を開発することを目指し、ロングパルス LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy; レーザ誘起破壊分光法) の応用可能性を検討した。

2. LIBS とは

LIBS では、高パワーのレーザーパルスによって試料中の含有元素を励起してプラズマを発生させる。各元素の励起光波長は元素特有のため、プラズマ光を分光分析することで、複数の元素を同時に検出できる。LIBS は気体・液体・固体に有効であり水中でもプラズマ光が観測できるので、海中その場にてリアルタイムに複数の元素の同時分析する手法の開発が期待できる。

LIBS は陸上では化学成分分析技術として確立されていて、火星探査[1]などでも応用されている。しかし、本手法を水中で適用するには、以下の 2 つの大きな問題点が挙げられる。

- 水中での LIBS で得られる信号は、空気中に比べ劣化が見られ、感度・精度に悪影響を及ぼす
- 水中で得られる信号を定量的に解析する手法が開発されていない

水中での LIBS の信号劣化に関して、レーザーを 2 発使うダブルパルス手法[2]や装置の改良[3]によって、水中高圧下でも元素の特定が可能な信号を得ることに成功している。さらに、レーザー照射時間の長いロングパルス手法によって、水中高圧下でのより高感度の信号取得を実現している[4]。

本研究では、水中高圧下で最も有効と考えられるロングパルスを海底での岩石測定に利用することを目的に、海底現場での岩石含有元素検出の検討と現場定量分析手法の開発を行った。

3. 元素検出

海底から採取した 6 種類の試料を対象として、ロングパルスを照射して元素検出感度を検証した。また、信号への海水・圧力影響を考察した。実験は室内と実海域で行った。

3.1 室内実験

試料には 3 つの異なる海底熱水鉱床から採取した岩石 ((a)Jade·(b)Hatoma·(c)Yoron), マンガン酸化物 ((d)Takuyo), 2 種類の基盤岩 ((e)basalt·(f)limestone) を使用し、予め ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) で元素組成を分析した (Table 1 参照)。 (a)(b)は高温の熱水を噴出するチムニーから採取した岩石で、Zn (亜鉛), Cu (銅), Pb (鉛) に富む。 (c)は同じく海底熱水鉱床由来だが、金属元素に乏しく Ba (バリウム) に富むと考えられる。試料の均質性を測るため、粉末にしてペレット状にプレスした。次に、LIBS 計測に用いた実験装置を Fig. 1 に示す。レーザーパルスのエネルギーとパルス幅はそれぞれ 20 mJ・250 ns, 高速 ICCD (Intensified Charge-Coupled Device) カメラのゲート幅・ゲート遅延時間はどちらも 500 ns とし、分光波長範囲は 360 nm~570 nm とした。純水

および海水中でロングパルス照射実験を行った。スペクトル中のピーク元素を特定するために、ボルツマン分布則 (Eq.(1))によって理想スペクトルを計算した。

$$\ln \frac{I_{ij}}{A_{ij}g_{ij}} = -\frac{E_{ij}}{k_B T} + \ln \frac{FC_i^p}{U_i(T)} \quad (1)$$

I_{ij} はピーク強度, A_{ij} は遷移確率, g_{ij} は縮重度, E_{ij} は上位励起エネルギー準位, k_B はボルツマン定数, T はプラズマ温度, F は実験係数, C_i^p は元素数の割合, $U_i(T)$ は分配関数を表す。 i は元素, j は波長に対する依存を意味する。 A_{ij} , g_{ij} , E_{ij} , $U_i(T)$ はNISTデータベースより得た[5]。 T は本実験と同条件で金属試料について得たスペクトルから算出した温度が 8000 K だったため, $T=8000$ とした(算出方法は4で詳述)。

Fig. 2に海水中で各試料について得られたスペクトルを示す。水中・海水中とも1.5%以上含まれている元素の検出に成功した。検出感度はピークの位置や本数, 高さによって変わるが, 今回の実験では(c)のCu 0.1%がピークとして確認できた最も少ない含有割合だった。両結果で確認できるピークはほぼ同じだが, 海水中では(c)の363.49 nmと374 nmのPbなどの弱いピークが確認できなかった。これは, 海水中ではプラズマが起りやすくバックグラウンドに飲み込まれたからだと考えられる。ただ, 他に突出したピークを確認できるので, 元素検出においては問題ない。Ca(カルシウム)を豊富に含む(f)では, 海水中でCa 422.67 nmのピークの中心部に凹みが見られた。この現象は自己吸収と呼ばれ, 励起した原子から放出された光子が他の原子に吸収される現象である。液相での固体計測では液体中の元素がプラズマに溶け込むことがある[6]ので, 試料から励起したCaがプラズマ辺縁部まで広がり, 辺縁部に存在する海水由来のCa原子によって放出光子が吸収されたことが予想される。ただ, 自己吸収は信号処理によって修正できる[7]。

本実験での試料岩石は, 海底で見られる代表的な岩石で, 海底現場でのロングパルス手法を用いた岩石定性評価・種類区別への応用が十分可能といえる結果を得られた。

3.2 実海域実験

東京大学生産技術研究所では, ロングパルスレーザーを搭載した3000 m耐圧の海底現場型装置を開発し, JAMSTECのNT13-23航海(主席研究員: ソートン・ブレア)で沖縄沖伊平屋北海丘(水深約1000 m)において, 装置を遠隔操縦ロボットに搭載して実海域試験を行った。ターゲットはCu・Znが主成分の金属, 室内実験で用いた(a)Jade(岩石), そして天然に存在する岩石として人工熱水噴出孔(C0013E)内の堆積物とした。人工熱水噴出孔とは, 2010年にJAMSTECの掘削船「ちきゅう」が海底熱水鉱床で人工的に掘削し, 熱水を噴出させた孔のことである。C0013Eでのコア試料分析では, 脈状硫化鉱物の存在が報告された[8]。しかし, その後熱水噴出を停止し, 現在孔には硬化した堆積物が詰まっているがサンプリングはできていない。Fig. 3にC0013Eでの現場測定の様子を示す。

金属・Jadeサンプルでは, 室内実験結果に遜色ないスペクトルを得られ, 実海域でもロングパルス

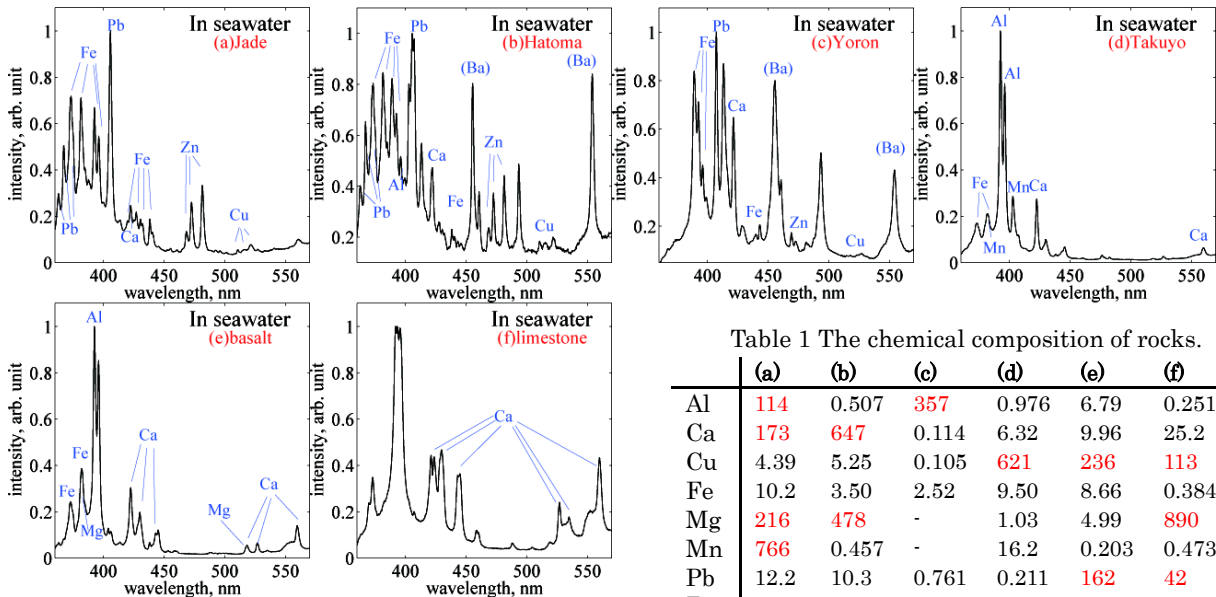


Fig. 2 Spectra obtained in seawater.

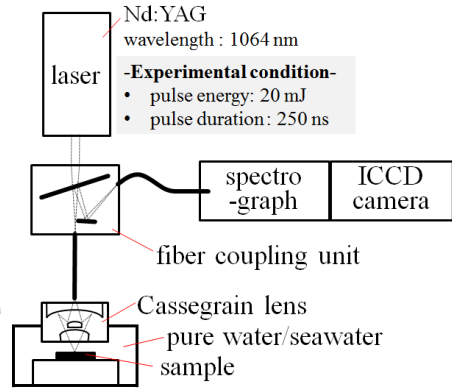


Fig. 1 Experimental setup.

Table 1 The chemical composition of rocks.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Al	114	0.507	357	0.976	6.79	0.251
Ca	173	647	0.114	6.32	9.96	25.2
Cu	4.39	5.25	0.105	621	236	113
Fe	10.2	3.50	2.52	9.50	8.66	0.384
Mg	216	478	-	1.03	4.99	890
Mn	766	0.457	-	16.2	0.203	0.473
Pb	12.2	10.3	0.761	0.211	162	42
Zn	19.8	12.0	0.640	0.104	196	76

*red: ppm, black: %

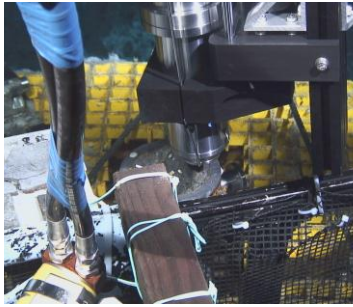


Fig. 3 Photo of the in-situ measurement at C0013E.

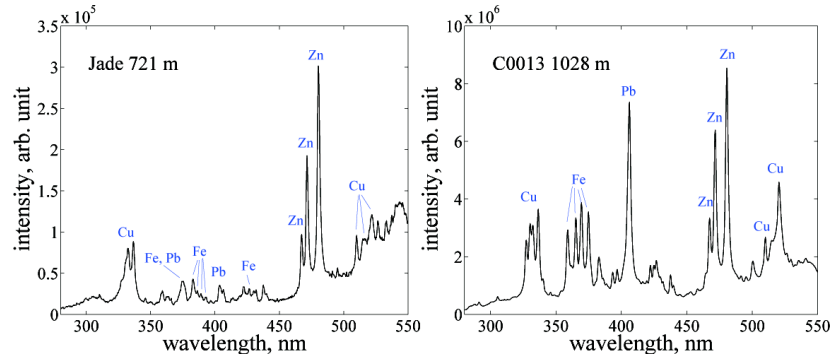


Fig. 4 Spectra obtained through in-situ measurements in the sea.

には 1000m 深度の圧力・海水の影響がほとんどないことがわかった。Fig. 4 に Jade・人工熱水噴出孔の計測スペクトルを示す。人工熱水噴出孔内の岩石では、黒鉛に代表される Zn, Cu, Pb, Fe (鉄) の信号が強くなり、コア分析時から組成が変化したことが明らかである。

4. キャリブレーションフリー解析の応用

4.1 CF-LIBS (Calibration-Free LIBS)

LIBS の定量分析では、通常は予め濃度既知の標準試料を計測して濃度とピーク強度の関係式 (検量線) を作成する。しかし、検量線は他の含有元素によって影響を受ける (マトリクス効果) ので、含有成分が一致した標準試料を用意する必要があり、成分が全くわからない試料を現場で定量分析することは困難である。そこで、LIBS のような、励起発光を利用した分光分析について、Calibration-Free LIBS (CF-LIBS) という、スペクトル解析で試料中元素の濃度を求める手法が開発されている [9]。本手法では、プラズマ温度と元素成分の関係を理論解析することでマトリクス効果を補正して、定量解析できることが特徴である。CF-LIBS の手順を Fig. 5 に示す。まず、

Eq. (1) を用いてプラズマ温度を求める。同じ元素について $-1/k_B T (=p)$, $\ln\{C_i^p/U_i(T)\} (=q)$ は定数なので、2 つ以上の $E_{ij} (=x)$, $\ln\{I_{ij}/(A_{ij} \cdot g_{ij})\} (=y)$ について線形近似して p を算出し、 T を求める。 T を改めて Eq. (1) に代入し、全元素について FC_i を計算する。 C_i は元素数の割合なので、 $\sum C_i = 1$ を使って各元素の C_i が求られ、原子量を考慮して最終的に質量%濃度を求める。ただし、CF-LIBS で求められるのはプラズマ中元素組成で、試料中元素組成と一致するかは検討が必要である。そこで本章で、海水中でロングパルスによって発生するプラズマでは CF-LIBS を適用できるかを検証した。

4.2 実験

試料には Cu・Zn・Pb を異なる配合にした 6 つの標準試料を使った。実験には第 3 章の実海域試験と同じ装置を用いた。空気中と海水中で計測し、レーザーのエネルギー・パルス幅はそれぞれ 20 mJ・250 ns, ICCD カメラのゲート幅は 500 ns, 遅延時間は空気中で 800 ns, 海水中で 1200 ns とした。顕微鏡での観察で、試料に局所的な元素の偏りが見られたので、レーザーを 200 回ずつ照射し、20 回ずつ照射位置をずらして計測した。

解析の際、ピーク強度にはピーク線の広がり considering 面積を代入する必要がある。面積はピークをローレンツ型関数で近似して求めた。ピークの関数近似を含む CF-LIBS 解析は MATLAB で行った。ピークは Cu I 510.55, 515.32, 521.82 nm (T 計算含む), Zn I 481.05 nm, Pb I 405.78 nm を参照した。

Fig. 6 に CF-LIBS 結果を示す。20 回のデータを平均し標準偏差を求めた。まず、Cu と Zn について考察する。空気中の結果は、31XB2 以外の試料で実際より Cu が少なく Zn が多く計算された。これは、Cu に比べ沸点が低く励起しやすい Zn は多く出やすいという先行研究結果に合致する [6]。一方海水の測定では、空気中より精度がよい場合が多く、Cu の最小誤差が 31X7835.8 で 1% 以下に収まった。空気中に比べ、Cu が多く Zn が少なく出て真の値に近い傾向にあったが、これはプラズマ寿命と観測時間が関係すると考えられる。元素によって励起する時間に差があり、Zn が速く Cu が遅く出ることが報告されている [6]。空気中も海水中も 500 ns 間観測したが、空気中ではまだ初期段階のプラズマを観測したのに対し、海水中ではプラズマ寿命が短いのでプラズマ初期から後期まで観測でき、各元素が励起する時間の違いの影響を受けなかったと考えられる。Pb については、Cu・Zn と比べて誤差が大きかった。含有割合が少ないので、他のピークの干渉によると考えられ、今後解析プログラムを改良しピーク分離をすることで精度向上が見込まれる。

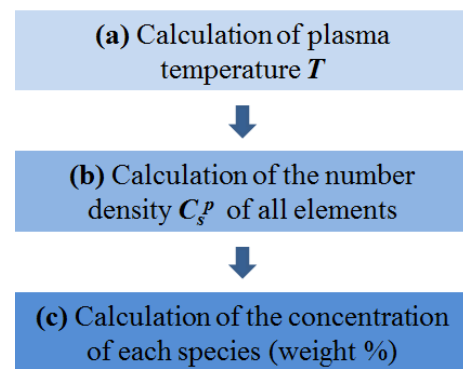


Fig. 5 Outline of CF-LIBS.

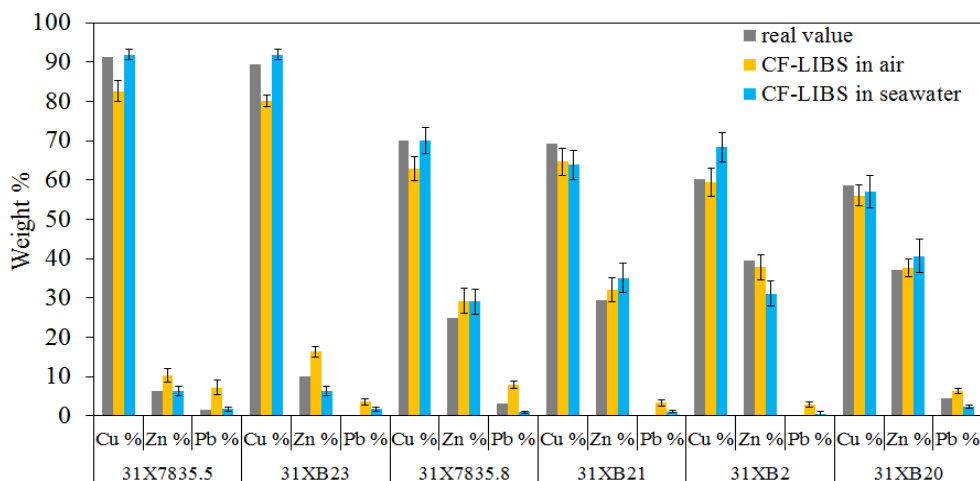


Fig. 6 The results of calculation by CF-LIBS.

5. 鉱物への応用

CF-LIBS では、全含有元素数の割合を合計して元素組成を求めるので、全含有元素がピークとして検出できない場合は元素比しか求められない。第3章の実験では、岩石でS(硫黄)やO(酸素)など検出できない主成分もあった。そこで、元素比データを有効に使う方法を提案する。

一つは、海底熱水鉱床のタイプ分けである。鉱床は構成鉱石のCu・Pb・Zn比によってタイプ分けできる[10]。そこで、第3章での試料とC0013E内堆積物について得られたスペクトルをCF-LIBSで解析し、伊是名海穴でのデータ[11]とともにCu-Pb-Zn三角図にプロットした(Fig. 7参照)。Jade・Hatomaのどちらも計算結果が実測値の近傍に収まり、C0013Eは黒鉱型に分類され、三角図が鉱床タイプ判別に有用なデータとなることを示唆している。

もう一つは、海水元素を内標準として元素組成を求める手法である。海水の組成はほぼ一定なので、固体計測スペクトル中に海水の元素ピークを見出してCF-LIBS計算に入れることで、全元素のピークが出なくてもCF-LIBSを使って元素組成を求められる。今後、海水の元素が固体計測でのプラズマにどれほど溶け込むのか定量評価することで、手法の実現を目指す。

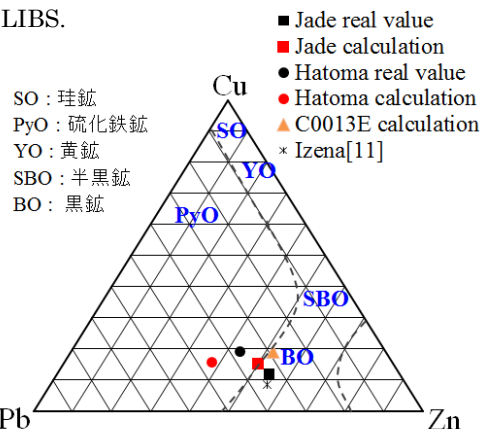


Fig. 7 Diagram of Cu-Pb-Zn ratio.

6. 結論

海底現場での岩石元素検出の検討では室内実験、実海域試験共に高感度の信号を取得し、岩石の種類を海底現場で区別するのに、本技術が十分利用できることを実証した。1000mを超える深海底で熱水性鉱石の多元素分析に成功したのは本研究が初である。また、定量分析ではCF-LIBSによって金属の元素組成を計算し、主成分のCuは0.2~13%の誤差に収まった。含有量の少ない元素については、今後観測時間やプログラム改良によって精度向上が可能だと言える。CF-LIBSでは全元素をピークとして検出できなければ組成が求められないことが課題となるが、元素比の三角図でデータを解釈することを提案し、また、他の手法と組み合わせることで元素組成が求められる可能性を示唆した。本研究によって、ロングパルスLIBSの海底現場元素分析への有効性を示すことができたと言える。

参考文献

- [1] B. Salle, J. L. Lacour, P. Mauchien et al., Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy 61-3 (2006) 301-313.
- [2] T. Takahashi, B. Thornton and T. Ura, Applied Physics Express 6 (2013) 042403-1-3.
- [3] B. Thornton and T. Ura, Applied Physics Express 4 (2011) 022702-1-3.
- [4] B. Thornton, T. Sakka, T. Takahashi et al., Applied Physics Express 6 (2013) 082401-1-4.
- [5] <http://physics.nist.gov/asd>
- [6] 山形肇：修士学位論文，京都大学（2009年）
- [7] I. B. Gornushkin, J. M. Anzano, L. A. King et al., Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy 54- 3 (1999) 491-503.
- [8] www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20120323/#z2
- [9] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi et al., Applied Spectroscopy 53-8 (1999) 960-964.
- [10] 石原舜三：地質ニュース 9月号 169(1968) 36-47.
- [11] 白井朗，「海底鉱物資源 未利用レアメタルの探査と開発」，146.