

修士論文

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

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

47126675 高橋 朋子

指導教員 高川 真一 特任教授

平成 26 年 3 月

目次

1	序論	1
1.1	現場化学分析の現状	1
1.1.1	イオン選択性電極法	1
1.1.2	マンガンイオン現場型分析装置	2
1.1.3	ラマン分光装置	3
1.1.4	質量分析装置	3
1.2	論文目的	4
1.3	論文構成	4
2	LIBS	5
2.1	原理	5
2.2	水中 LIBS の課題	8
2.3	現在までの改善手法	8
2.3.1	ダブルパルス手法	8
2.3.2	シングルパルス手法	10
2.3.3	ロングパルス手法	11
2.4	本研究における成果目標	11
3	元素検出	13
3.1	岩石試料	13
3.2	ICP-AES による参照分析	17
3.2.1	実験目的	17
3.2.2	ICP-AES の原理	17
3.2.3	実験手順	17
3.2.4	結果	21
3.3	室内実験	22
3.3.1	実験目的	22
3.3.2	実験条件	22
3.3.3	解析	24
3.3.4	結果・考察	27
3.4	実海域実験	33
3.4.1	実海域用装置	33
3.4.2	実験概要	37
3.4.3	結果・考察	40
3.5	結論	44
4	キャリブレーションフリー解析の応用	45
4.1	従来手法と問題点	45
4.2	CF-LIBS	46

4.2.1	解析手順	46
4.2.2	水中での CF-LIBS	48
4.3	実験	48
4.3.1	実験目的	48
4.3.2	実験条件	48
4.3.3	解析方法	50
4.3.4	結果・考察	52
4.4	結論	53
5	岩石・鉱石への応用	60
5.1	金属元素比による海底熱水鉱床のタイプ分け	60
5.2	元素組成計算	61
5.3	データベースマッチング法	62
6	結論	63
6.1	結論	63
6.2	今後の課題	64
	参考文献	65
	謝辞	74
	付録	76
A.	レーザ照射時に発生する最大圧力計算	76
B.	CF-LIBS 計算プログラム	77

目次

1.1	Drawing of ISE with a reference electrode.	2
1.2	Solid-contact ISEs. Carbon black is mixed into the ion-selective membranes.	3
1.3	Drawing of Raman scattering.	4
2.1	Schematics of the process of laser ablation.	6
2.2	Process of light emission during transition of atoms.	6
2.3	The main events after laser irradiation.	7
2.4	Double pulse LIBS mechanism. The time indicates elapsed time after laser irradiation.	9
2.5	Evolution of cavitation bubble at 0.1, 2 and 5 MPa for the laser energy of 15 mJ. The right figure is the enlarged view of the red part in the left figure.	10
2.6	Transient pressure profiles measured 1 mm from the focal point of the laser at ambient pressures of 0.1, 10, 20 and 30 MPa using long laser pulse. The laser pulse was focused on a solid target 9 mm away in water.	12
2.7	Measurement of ambient pressures for a single 20 ns and 150 ns pulse focused into a bulk liquid at (left)0.1 MPa and (right)30 MPa.	12
3.1	Photos of the samples used in this work. (a) Jade, (b) Hatoma, (c) Yoron, (d) Takuyo, (e) basalt and (f) limestone.	15
3.2	Map of the East China Sea around Okinawa.	16
3.3	Photos of mortars used. The sample of Hatoma is crushed in (a) and that of Yoron is crushed in (b).	18
3.4	Acid digestion method.	19
3.5	Photos of samples at different stages.	19
3.6	The device for ICP-AES.	20
3.7	Experimental setup.	22
3.8	Example of pulse shape.	23
3.9	Photo of fiber-coupling unit. The green line indicates optical path of laser and the red line indicates that of lights emitted from plasma.	23
3.10	Scheme of Cassegrain lens. The red part indicates optical path.	25
3.11	Pellets used in the experiments.	25
3.12	Calculated spectra of each sample. Red numbers written beside lines indicate the intensities of the lines.	26
3.13	Spectra obtained using long-pulse LIBS. The targets are (a)Jade, (b)Hatoma and (c)Yoron. Peaks stem from elements whose name are written near peaks. The left spectrum of each sample is obtained in water and the right is in seawater.	29
3.14	Spectra obtained using long-pulse LIBS. The targets are (d)Takuyo, (e)basalt and (f)limestone. Peaks stem from elements whose name are written near peaks. The left spectrum of each sample is obtained in water and the right is in seawater.	30

3.15	Calculated spectrum of seawater. The range of wavelength are from 200 to 800 nm in the left figure and from 350 to 570 nm in the right figure (enlarged view of the red part).	32
3.16	Enlarged view of the spectrum of limestone obtained in seawater. Self-absorption of the peak of Ca I at 422.67 nm is obviously seen.	32
3.17	3000 m depth rated in-situ LIBS system ChemiCam F.	33
3.18	3000 m pressure-resistant laser delivery and plasma observation fiber cable used in the sea experiments.	35
3.19	Section of the bundle fiber. The one used in the sea experiments has 20 fine fiber around.	35
3.20	Probe of ChemiCam F.	36
3.21	Cassegrain lens used in sea experiments. The part marked 1 is cassegrain dispersion mirror, 2 is Cassegrain focusing mirror and 3 is zero defraction pressure window.	36
3.22	Pump used in sea experiments. The left picture indicates the hose which water come through and the right pictre indicates the exit of water.	37
3.23	Hyper-Dolphin and ChemiCam F. The red line indicates the outline of ChemiCam F, which is inserted in Hyper-Dolphin.	38
3.24	Sample pieces mounted on sample basket of Hyper-Dolphin.	38
3.25	Measurements of brass and mineral samples in the sea using ChemiCam F. The upper picture shows the measurement of brass and the lower shows measurement of the Jade sample.	39
3.26	Measurements of mineral inside the hole of C0013E.	39
3.27	Spectra of brass obtained at the depth of 900 m.	41
3.28	Spectra of Jade rock sample obtained at the depth of 700 m.	42
3.29	Spectra of minerals inside the artificial hydrothermal vent, "C0013E", obtained at the depth of 1030 m.	43
4.1	Outline of CF-LIBS.	46
4.2	Boltzman Plot method.	47
4.3	Images of the surface of brass samples taken at a magnification of 50x.	49
4.4	Examples of the shapes of Gaussian and Lorentzian distribution. h , x_{peak} and ω were set to 1, 0, 0.5 respectively.	51
4.5	Peak fitting by Gaussian and Lorentzian distribution. The black dots indicate observed data, the red line indicates Gaussian fitting and the blue line indicates Lorentzian fitting.	51
4.6	Energy diagram of the levels through transitions for Cu seen in the spectrum.	52
4.7	Spectra obtained using long laser pulse in air(left) and in seawater(right). The targets are 31X7835.5, 31XB21 and 31X7835.8.	56
4.8	Spectra obtained using long laser pulse in air(left) and in seawater(right). The targets are 31XB2, 31XB23 and 31XB20.	57

4.9	Results of calculation by CF-LIBS. The lower figure indicates the concentrations of Pb.	58
4.10	Relation between time after laser irradiation and optical intensity.	59
4.11	Temperature of plasma calculated by Boltzman Plot using 3 peaks of Cu I. The right figure is the enlarged view of the red part in the left figure. . .	59
5.1	Diagram of Cu-Pb-Zn ratio. The broken line is drawn according to Ishihara 1968[91] and the data 'Izena' is referred from Usui 2010[61].	61
B.1	Program outline.	77
B.2	Peak intensity and FWHM.	78
B.3	Lorentzian fitting of three peaks of Cu.	78
B.4	Example of Boltzman plot about peaks of Cu I 510.55 nm, 515.32 nm and 521.82 nm.	79

表 目 次

3.1	Composition of seawater.	13
3.2	Sample list.	16
3.3	The chemical composition of rock samples. (a)Jade, (b)Hatoma, (c)Yoron, (d)Takuyo, (e)basalt and (f)limestone.	21
3.4	Lines seen in the spectra, (a)Jade, (b)Hatoma, (c)Yoron, (d)Takuyo, (e)basalt and (f)limestone.	31
3.5	Specification of ChemiCam F.	34
4.1	Composition of brass samples.	49
4.2	Physical properties of peaks used through calculation.	52
4.3	Results of CF-LIBS obtained with various compositions of brass samples.	54
4.4	Relative and actual errors of CF-LIBS.	55
4.5	The temperature calculated by Boltzman Plot using 3 peaks of Cu I.	55

略語一覧

AUV: Autonomous Underwater Vehicle
CF-LIBS: Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
CTD: Conductivity Temperature Depth
FWHM: Full Width at Half Maximum
HWHM: Half Width at Half Maximum
ICCD: Intensified Charge-Coupled Device
ICP-AES: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ISE: Ion-Selective Electrode
JAMSTEC: Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology
LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
LTE: Local Thermal Equilibrium
NASA: National Aeronautics and Space Administration
NIST: National Institute of Standards and Technology
ppm: parts per million
ROV: Remotely Operated Vehicle
XRF: X-Ray Fluorescence

化学元素・分子・イオン一覧

元素

Ag: 銀
Al: アルミニウム
As: ヒ素
Ba: バリウム
Bi: ビスマス
Ca: カルシウム
Cd: カドミウム
Co: コバルト
Cu: 銅
Fe: 鉄
Li: リチウム
Mg: マグネシウム
Mn: マンガン
Na: ナトリウム
Ni: ニッケル
O: 酸素
Pb: 鉛
Sb: アンチモン

Si: ケイ素
Sr: ストロンチウム
Ti: チタン
Zn: 亜鉛
分子
CaCO₃: 炭酸カルシウム
CaF₂: フッ化カルシウム
H₃BO₃:ホウ酸
HCl: 塩酸
HClO₄: 過塩素酸
HF: フッ酸
HNO₃: 硝酸
H₂O₂: 過酸化水素
H₂S: 硫化水素
SiO₂: 二酸化ケイ素
イオン
Br⁻: 臭化物イオン
Ca²⁺: カルシウムイオン
CH₄:メタン
Cl⁻: 塩化物イオン
CO₃²⁻: 炭酸イオン
F⁻: フッ化物イオン
HCO₃⁻: 炭酸水素イオン
K⁺: カリウムイオン
Mg²⁺: マグネシウムイオン
NH₄: アンモニウムイオン
SO₄²⁻: 硫酸イオン
Sr²⁺: ストロンチウムイオン

記号一覧

E⁰: 標準電極電位
R: 気体定数 [$JK^{-1}mol^{-1}$]
T: 温度 [K]
z: 移動電子数
P: 圧力 [MPa]
 α : 物質の音響インピーダンス [$gcm^{-2}s^{-1}$]
I: レーザ強度 [$GWcm^{-1}$]
I_{ij}: ピーク強度
A_{ij}: 遷移確率 [s^{-1}]

g_{ij} : 縮重度
 E_{ij} : 励起エネルギー準位
 k_B : ボルツマン定数 [JK^{-1}]
 T : プラズマ温度 [K]
 F : 実験係数
 C_i^p : アブレーションした元素数の割合
 $U_i(T)$: 分配関数
 m_i : 質量%濃度
 M_i : 原子量
 x_{peak} : ピーク波長
 x : 波長
 ω : 半値半幅
 Z_t : ターゲットの音響インピーダンス [$gcm^{-2}s^{-1}$]
 Z_w : 水の音響インピーダンス [$gcm^{-2}s^{-1}$]
 ρ : 物質の密度 [gcm^{-3}]
 D : 音速 [ms^{-1}]

1 序論

海は、地球表面の大部分を占めるにも関わらず、水という環境によって閉ざされた神秘の世界である。人類の探究心は海洋へと向けられ、チャレンジャー号が1872年に初めて海洋調査をして以来、古くから海洋調査が行われている [1]。海洋生物学や地質学などの学術的な研究だけでなく、海底資源探査や沈没船・墜落機探索といった社会的な観点からも調査がなされている。海洋調査の中でも、化学分析は様々な調査で広く一般に行われている。例えば、海水や海底堆積物の化学成分は、海洋環境の把握のための重要な情報である。また、海底資源調査では、資源賦存量見積もりのために化学分析が不可欠である。

しかし、従来の化学調査では、採水または採泥したサンプルを船上に揚げてから、あるいは陸上に持ち帰ってから分析する必要があるため、高精度の分析ができる一方で時間・コストがかかるため、サンプリング間隔が調査時間とコストとの兼ね合いで制限される。調査面積を広げようと思えば地点数を妥協しなければならず、逆もまたしかりである。そのため、サンプルを海上に上げることなく海中その場で化学分析ができる現場型センサ開発によって、調査効率を高めることが期待されている。

そこで、本研究では、海中現場にて化学分析情報の取得が可能な現場計測手法を提案する。

1.1 現場化学分析の現状

現場型化学センサでは、調査域・調査地点数の拡大、化学情報の空間的・時間的変動把握を実現できる。センサには以下の2つのタイプがある。

- 通信型...母船の研究者と通信する。データを確認しながら柔軟に調査対象や調査域を決定できる。
- 自律型...スタンドアロン方式。シフトタイムに制限されない調査が可能。

現場型化学センサは、その利便性から研究運用が進められている。例えば、電気伝導度・温度・圧力センサが一体になったCTD(Conductivity Temperature Depth)センサは、海洋環境の基礎指標となる電気伝導度・水温・圧力(水深)・塩分濃度のデータを収集する。CTDセンサは廉価で市販されていて、すでに船やROV(Remotely Operated Vehicle)・AUV(Autonomous Underwater Vehicle)に多く搭載されているため新しい技術ではないが、近年国際アルゴ計画(全海洋に観測機器を展開してリアルタイムの海洋観測システムを構築する計画)に基づきアルゴフロートに搭載されて、膨大な地点での無人観測が実現されている [2]。pH・酸素・硝酸・蛍光光度・後方散乱センサなども、現場化学分析センサとして一般的に調査に用いられている。

その他に化学元素・分子を測定するセンサについて、以下で代表的な研究を紹介する。

1.1.1 イオン選択性電極法

イオン選択性電極(Ion-Selective Electrode:以下ISE)に関する研究は1960年代頃から目覚ましく発展し、液体中の特定イオン濃度の測定に用いられている [3]。イオン交換膜

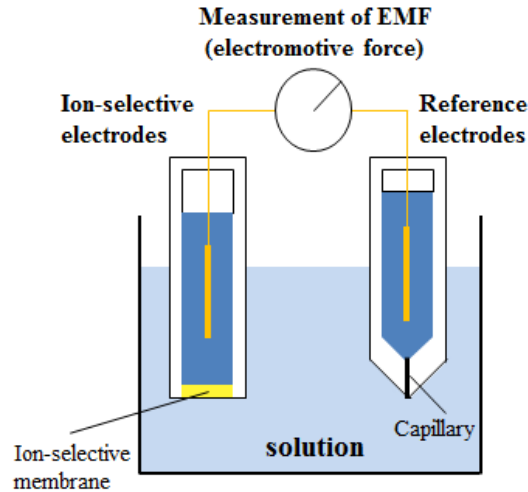


Fig. 1.1: Drawing of ISE with a reference electrode.

(計測対象のイオンを選択的に交換する薄膜)を持つ電極と参照電極の電位差を溶液中で計測し、ネルンストの式 (Eq.1.1 参照) によって、計測対象イオン濃度を求める。

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Oxidation}}{a_{Reduction}} \quad (1.1)$$

E^0 : 標準電極電位

$R (= 8.314 [JK^{-1}mol^{-1}])$: 気体定数

T : 温度 [K]

z : 移動電子数

a : 活量

$F (= 96,485 [Cmol^{-1}])$: ファラデー定数

Fig. 1.1 に、装置の概念図を示す [3]。ISE は、古くは電極・内部溶液・イオン交換膜から成るタイプのものが使われていたが、内部溶液の蒸発で生じる浸透圧差を防ぐため十分な量の内部溶液が必要で、小型化が難しい。また、膜を通過するイオンの流れによる検出限界の悪化といった問題があり、内部溶液の代わりに固体を用いた電極 (solid-contact ISE) が開発された。solid-contact ISE は、湖水環境計測センサに応用され、 $NH_4^+ \cdot NO_3^-$ [4]、 $Ca^{2+} \cdot CO_3^{2-}$ [5] の現場計測に成功している。ただし、イオン交換膜には光による感度変化が見られ、浅水域では太陽光によって計測結果が影響される可能性があるため、イオン交換膜に黒色の炭素を混ぜるなどの工夫が必要である [6]。Fig. 1.2 に、イオン交換膜に炭素を混ぜた ISE の写真を示す。ISE の原理は pH センサにも応用され、海洋調査に使われている [7]。しかし、ISE は、価数が近いイオンによる妨害があるので、海中では海水由来のイオンによる妨害が大きく特定のイオン計測が困難である。

1.1.2 マンガンイオン現場型分析装置

Mn (マンガン) は海水中の物質除去過程において役割を果たしているほか、海底での熱水活動を示すトレーサーである [8]。現場型マンガンイオン定量分析デバイスとして、ル



Fig. 1.2: Solid-contact ISEs. Carbon black is mixed into the ion-selective membranes.

ミノール- H_2O_2 化学発光法によるセンサがすでに研究運用されている [9, 10]。これらのセンサは海水を装置内に取り込み、試薬と混合して反応させて化学発光を検出する。マンガニオンの測定に特化しているが、検出範囲は $0.1 \sim 4000 \text{ nM}$ と感度が高い [8]。

1.1.3 ラマン分光装置

化合物の分子結合を測るセンサとして、ラマン分光法を応用した海底現場型センサが開発されている。ラマン分光では、低出力のレーザー光を連続的にターゲットに照射することで分子結合を振動させ、各分子結合に特有の散乱光（ラマン散乱光）を検出する [11]。Fig. 1.3 にレーザー光とラマン散乱光の関係図を示す。ターゲットの状態は問わないため、特に熱水やガス成分など圧力・温度で変成しやすい物質の現場測定にメリットが大きい。また、同時に複数種類の分子結合検出が可能である。このセンサによって、今までに海底現場で海水・熱水・間隙水・ガスハイドレート・鉱物・バクテリアマットなどでの化合物検出が実現していて [12, 13]、分子定量分析手法も開発されている [14, 15]。間隙水の測定では、海底面を掘り進めながら深度ごとのデータを取得するシステムが構築されている [13, 15]。また、ガスハイドレートからは、資源としての価値が高い CH_4 や、 SO_4^{2-} ・ H_2S ・有機化合物を示す結合を検出することに成功している [13]。

1.1.4 質量分析装置

同時多元素分析手法として質量分析を利用した現場分析装置が開発されている。質量分析では、磁場中でイオンの軌道が質量数に応じて曲げられる性質を利用して、試料中のイオンを質量ごとに分離して分析する。海底現場分析装置でのターゲットは海水中のガス成分や揮発性有機化合物で、ガス透過膜を介して装置内部に流入したガスを、電子イオン化法（試料に熱電子を衝突させることでイオン化する方法）によってイオン化し、小型の質

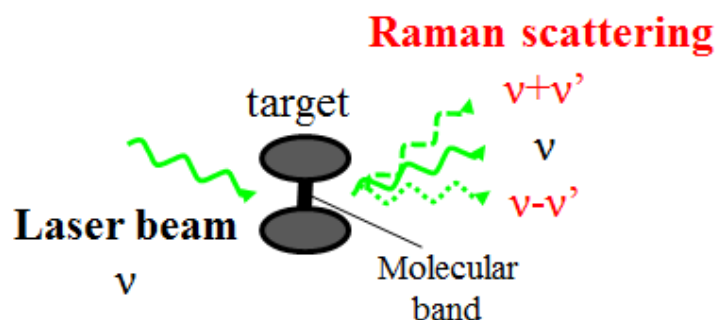


Fig. 1.3: Drawing of Raman scattering.

量分析機器に通して分析する [16]。これまでに水深 2000 m までの地点での酸素とジメチルスルフィドの成分プロファイリングに成功している [17]。

1.2 論文目的

現在研究運用されている現場化学分析センサは、液体中の特定の元素を測るセンサに特化しているものが多い。複数物質の同時検出が可能なセンサもあるが、ラマン分光法での計測対象は分子であり、質量分析ではターゲットがガスに限定される。

そこで本研究では、海底で元素分析を実現するため、陸上での分析で用いられている LIBS (レーザー誘起破壊分光法: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) に着目する。LIBS を海底現場成分分析手法として確立することを目指し、本研究において、海底環境での鉱物を対象とした定性分析可能性の検討、および計測元素の定量分析手法の提案を行う。

1.3 論文構成

本章では、研究背景として、海洋化学分析の現状、現場型化学分析センサの必要性、現在までの開発状況について述べ、本研究での目的を記した。第 2 章では、LIBS 法を用いた本研究での提案手法の概要を説明する。第 3 章では、提案手法を利用した元素成分の検出について説明する。第 4 章では、キャリブレーションフリー解析の応用について説明し、第 5 章では岩石・鉱石の分析への応用方法を提案する。第 6 章で結論を述べる。

2 LIBS

2.1 原理

LIBSとは、レーザー誘起破壊分光法 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) の略であり、固体・液体・気体の元素組成分析手法である。強力なレーザーパルス进行分析試料に集光照射してプラズマ光を発生させて分光分析する。レーザー照射による固体表面でのプラズマ生成の過程を Fig.2.1 に示す [18]。ターゲットに数 GW/cm^2 の強力なレーザーパルスを照射すると、照射部分の物質が瞬間的に蒸発し、さらに励起 (軌道電子が基底準位より高いエネルギーを持つ準位に遷移している状態) や電離 (軌道電子が自由電子となっている状態) が起こり、プラズマ化する。やがてレーザーパルスの照射が終わり外部からのエネルギー供給が途絶えると、原子核と電子はすみやかに再結合して、電子は原子固有のエネルギー状態を遷移して基底状態へと戻り、再び安定な状態に戻る (Fig.2.2 参照) [19]。この過程で各原子・各エネルギー準位固有の波長をもった光が観測されるので、分光分析によってプラズマの含有元素を特定することができる。プラズマ発生からの経過時間と観測される光の関係を Fig.2.3 に示す [20]。プラズマ発生初期段階では、強い連続光が観測される。これは、自由電子が陽イオンとのクーロン力によって減速した際に放出する光 (制動放射) や、自由電子がイオンと再結合する際の発光である。その後、中性電子、分子の順に基底状態への遷移光が観測される。LIBS ではしばしばゲート操作ができる検出器を用い、連続光が弱まって中性電子による遷移光がピークとして検出できる時間 (Fig.2.3 中灰色部分) のみを観測する [18]。

LIBS には、以下のような利点がある。

- 同時に複数の元素を検出することが可能...成分分析センサとして幅広い応用可能性をもつ
- 装置システムが容易 (主な機器はレーザー光源・分光器・検出器のみ) ...小型・耐水・耐圧のセンサを実現できる
- 固体・液体・気体とも分析可能
- サンプルの前処理が不要...その場にて迅速かつリアルタイムの分析が可能
- 試料がごく少量で済む...ターゲットへの負荷が小さい

LIBS は、多くの利点ゆえに、今日までに成分分析手法として様々な分野で研究が進められている。特に測定現場で直接ターゲットの分析を行うことを目的としている研究が多い。例えば、土壌中の金属元素分析 [21, 22] や炭素分析 [23, 24]、絵画など歴史的文化遗产の分析 [25]、有毒な鉛検知 [26]、水溶液の成分分析研究 [27] などが行われている。さらに、人間が直接アクセスすることのできない場所でのリモートセンシング技術としても注目されている。惑星探査での、岩石の現場化学分析への利用に向けた研究が進められていて [28, 29]、NASA(National Aeronautics and Space Administration) が開発している火星探査用化学センサには、LIBS の原理が採用されている [30]。海洋化学調査においても、水中高圧下という特殊環境からリモートセンシング技術が必要とされていて、LIBS を海

水や海底堆積物・岩石の現場成分分析 [31, 32, 33, 34]、さらには沈没船の調査 [35] にも利用しようとする動きがある。

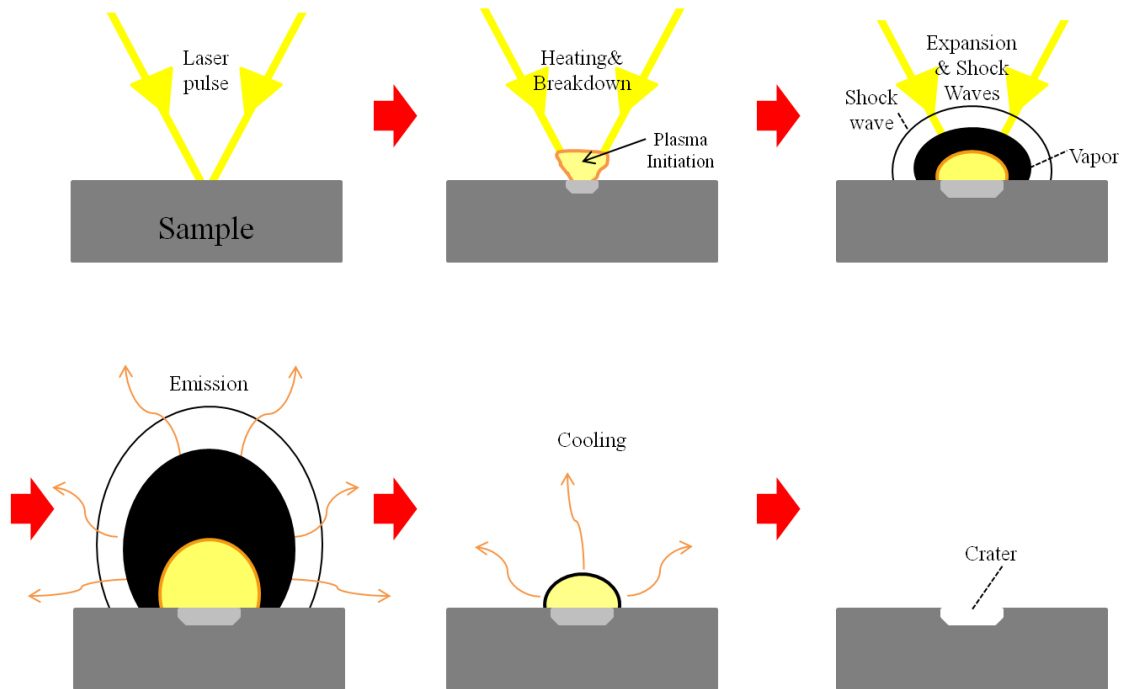


Fig. 2.1: Schematics of the process of laser ablation.

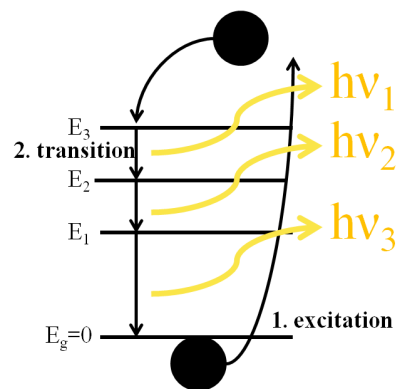


Fig. 2.2: Process of light emission during transition of atoms.

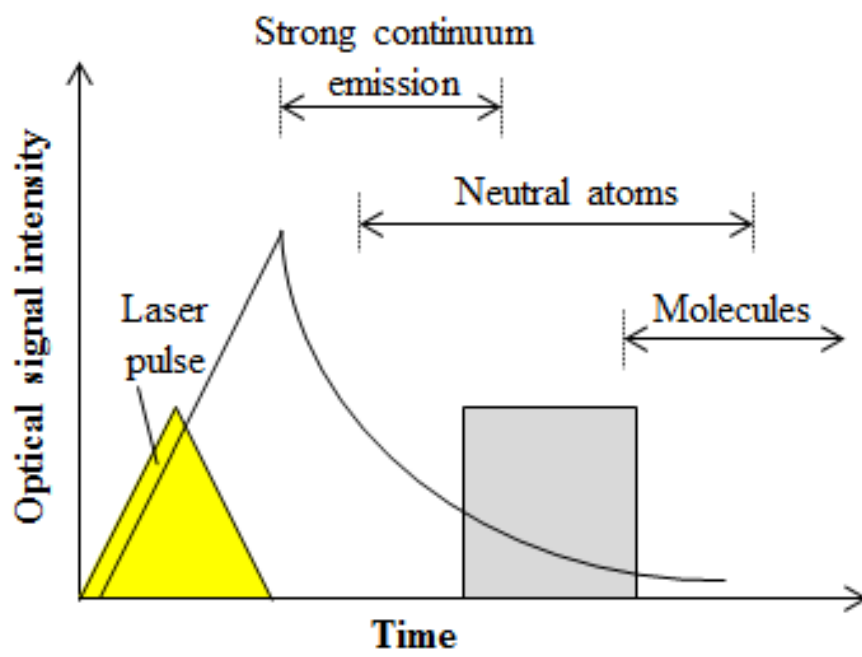


Fig. 2.3: The main events after laser irradiation.

2.2 水中 LIBS の課題

陸上や宇宙での化学分析で LIBS は実用化され始めているが、水中での LIBS は容易ではない。液相での発光スペクトルは、通常プラズマからの強い連続光スペクトルの影響や、ピーク形状の激しい広がり（ブロードニング）によって、元素由来のピークがほとんど観測できないため、成分元素の同定が難しいとされている [31, 35, 36]。連続光の影響が強い原因として、液相ではプラズマが微小領域に閉じ込められることが挙げられる。プラズマは発生直後から急速に膨張するが、液体は非圧縮性流体なので反作用（閉じ込め効果）が気体に比べてはるかに大きく、プラズマが十分に広がることができずに高密度のまま発光する。密度の高いプラズマ内では、再結合や制動放射が起こりやすく連続光が強く発生する [20, 37]。ピークの広がりについては、まず自然幅について説明をする必要がある。エネルギーを観測する分析において、エネルギーと時間には不確定性（ハイゼンベルクの不確定性原理：量子力学において、量子の位置と運動量もしくは時間とエネルギーを同時に高精度で確定することはできないという原理）が存在する。下位準位への遷移によるエネルギーの放出は有限な時間の中で起こることから、検出されるピークには不確かさが自然幅となって現れる。この自然幅は通常は非常に狭く無視できるが [38]、液相プラズマのように高密度の場合、励起原子が他の原子・電子と衝突することによって、光を放出せずに下位準位に遷移する（無輻射遷移）ことがあり、この時電子の励起状態の寿命は自然放出寿命よりも短くなる。ハイゼンベルクの不確定性原理では、寿命が短いほどエネルギーが不確かになるので、スペクトル線の幅は自然幅より太くなる。これがブロードニングである。また、プラズマが高密度だと、イオンや電子によって電場が発生することでエネルギー準位の分裂が生じたり（シュタルク効果）、自己吸収が見られたりする。自己吸収とは、同じ原子の遷移のうち、下位準位を取っているものが、上位から下位準位へ遷移する電子の発光を吸収し、発光強度の減衰とスペクトルの変形が起こることである。こういった現象によって、液相プラズマでは発光線の広がりや変形が起こると考えられている [38]。

2.3 現在までの改善手法

前述のように、液相ではプラズマが高密度となることから、通常の LIBS では元素組成分析が困難である。LIBS の水域での現場成分分析への応用するにはレーザー照射法の工夫が必要で、多くの研究者によって検討がなされている。

2.3.1 ダブルパルス手法

レーザーパルスを 2 発連続してターゲットに照射するダブルパルス手法によって、ブロードニングや強い連続光を抑えて、元素由来のピークが鮮明なスペクトルを得られることがわかっている。ダブルパルスは陸上での LIBS でも分析結果の向上のために用いられていて、1993 年に Nyga と Neu によって初めて液相 LIBS に用いられた [39]。Fig.2.4 にダブルパルスにおける、固体ターゲット表面でのプラズマ生成の過程を示す。1 発目のレーザーパルス照射によって生成するプラズマは急激に膨張するので、衝撃波と、それに伴った気泡

(キャビテーションバブル)が発生する [40]。気泡は時間とともに膨張するので、十分に広がった状態で気泡内に2発目のレーザーを打ち込めば、プラズマ化する物質が気泡内で広がるため、気相でのLIBSと似た原理でスペクトルを観測できる。よって、液相でも明瞭なスペクトルを得られ、数多くの研究でその効果が実証されている (例えば [31])。

しかし、ダブルパルスは水中高圧下では効果が減る。ターゲットが高圧液体の場合は10MPa[41]、水中高圧下固体(チタン)の場合は14.6MPa[42]がダブルパルスの効果の限界圧力値で、外圧がこの圧力を超えるとダブルパルスによる信号の質向上の効果は見られない。高圧液体において1発目のレーザーによって発生する気泡は、液体による閉じ込め効果に加えて外圧の影響により広がることができないため、大気圧の場合と比べ気泡の大きさが非常に小さく寿命が短い [43]。Fig. 2.5 に気泡体積の時間変化を水圧別に示す。気泡は、8 ns のレーザーパルス (波長 1024 nm、エネルギー 15 mJ) を水で満たした耐圧容器内の金属試料に照射して発生させた (詳細は [44, 45] 参照)。Fig. 2.5 から、大気圧では100 μ s 以上気泡が持続しているのに対し、2 MPa と 5 MPa の水圧下では気泡の寿命が10 μ s 以下に縮まる。ダブルパルスでは気泡中でプラズマを生成することで信号の質向上が実現できるが、高圧下での極小かつ寿命の短い気泡では十分大きい気泡内でプラズマを生成することが難しくなるので、信号質向上の効果は弱まるのである。ただし、水圧とダブルパルスによる信号の関係は線形ではなく、高圧になるほど信号強度減少・ピーク幅増加の割合が小さくなり、水圧5MPa(水深500m相当)までは、ダブルパルスによって通常のシングルパルスよりも高質な信号を得られることが実証されている [44, 45]。この結果によって、ダブルパルスは川・湖や大陸棚などの浅海でのその場分析に有効で、多様な生物が生息する浅い水環境調査や汚染モニタリングに活用可能であると言える。

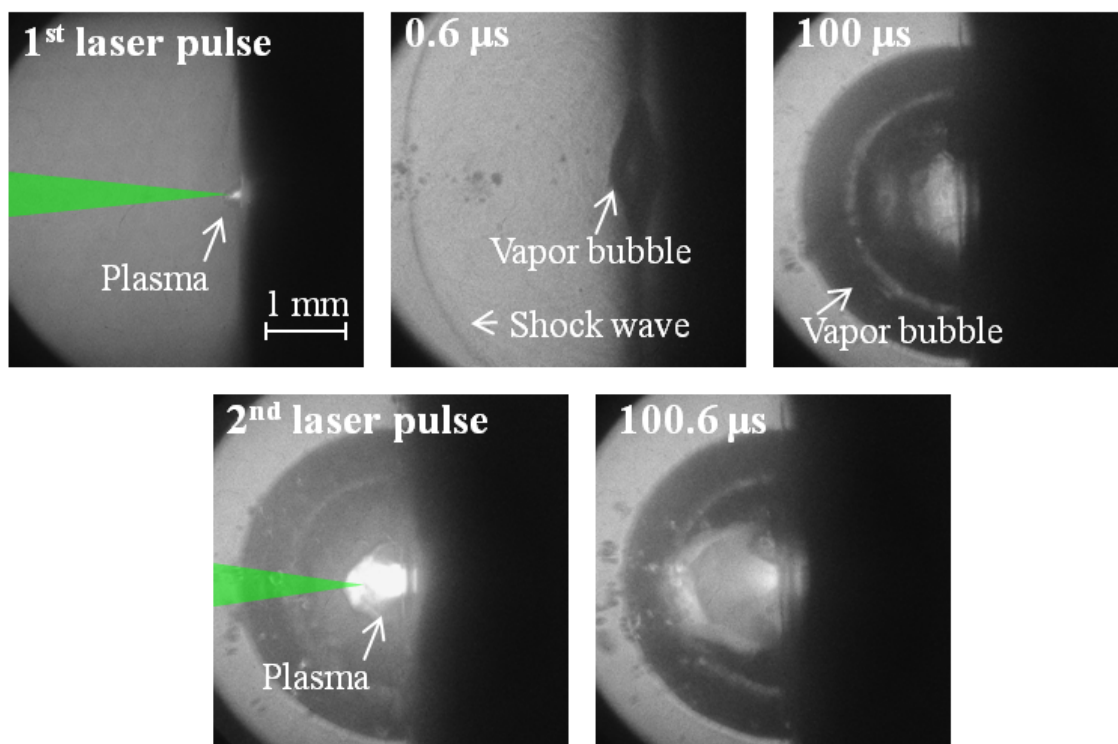


Fig. 2.4: Double pulse LIBS mechanism. The time indicates elapsed time after laser irradiation.

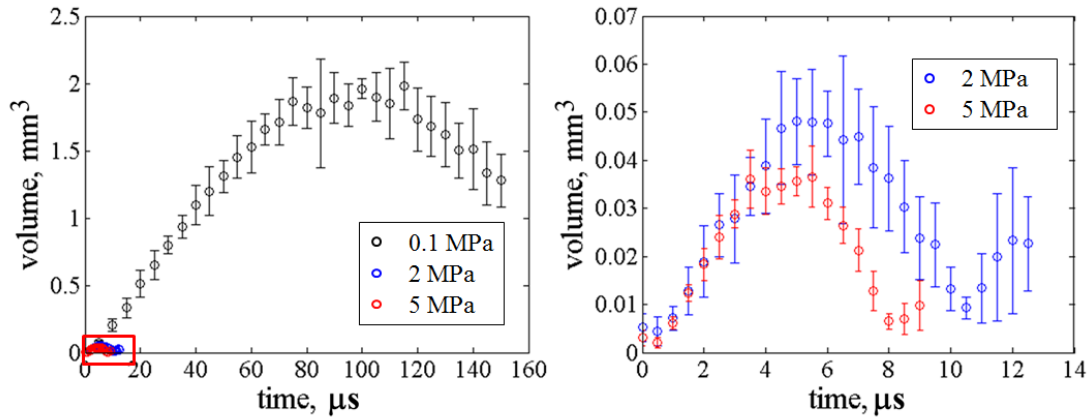


Fig. 2.5: Evolution of cavitation bubble at 0.1, 2 and 5 MPa for the laser energy of 15 mJ. The right figure is the enlarged view of the red part in the left figure.

2.3.2 シングルパルス手法

Thornton ら [46] は、微小なプラズマを効率的に観測できるセットアップを用いることで、シングルパルスでも水中高圧下で十分元素を同定できる鮮明な信号を得られることを実証した。LIBS 研究で用いられるセットアップの多くはプラズマ光を横方向から観測して分光分析するが、Thornton らはレーザ照射と同軸方向、つまりプラズマを直上から観測することにより、プラズマ光の観測効率を上げた。

シングルパルスでは、ダブルパルスと比較して水中での圧力影響が少ないという利点がある。これは、ダブルパルスでは気泡が圧力により小さくなって信号が影響を受ける一方、シングルパルスでは外圧の違いによる気泡膨張への影響差がまだ見られない速い段階で信号を観測するので、圧力による影響が少ないことが理由として考えられる [47]。レーザ照射直後は、照射によってプラズマ化される物質の急激な膨張によって、以下の実験式で算出できる強力な圧力波が発生する [48]。

$$P = 10 \left(\frac{\alpha}{2\alpha + 3} \right)^{\frac{1}{2}} Z^{\frac{1}{2}} I_0^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

P : 圧力 [MPa]

α : 実験による定数 (=0.25)

Z : 物質の音響インピーダンス [$gcm^{-2}s^{-1}$]

I : レーザ強度 [$GWcm^{-2}$]

Eq. 2.1 を用いて、シングルパルスを水中試料に照射した場合にターゲットに瞬間的にかかる最大圧力を計算すると (付録. A 参照)、数 100MPa である。海底環境での計測を考えると、数 1000m 水深では水圧は数 10MPa で、レーザ照射によって環境圧力の 10 倍程度の圧力が発生するので、外圧の影響はほとんど無視できる。

シングルパルスおよびダブルパルスレーザを搭載した LIBS 海中センサは、2012 年に東京大学生産技術研究所によって開発され、実海域試験において海水および海底での固体物計測を実現した [49]。

2.3.3 ロングパルス手法

作花ら [50] は、ロングパルスを用いることで水中大気圧下で鮮明な信号を得ることに成功した。通常のシングルパルスではレーザー幅は数～10 数 ns であるのに対し、ロングパルスでは 100 ns 程度のレーザーパルスを用いる。この手法では、レーザーパルス照射の前半で気泡を生成し、後半で気泡内でのプラズマ生成を行うため、ダブルパルスのように水中でのプラズマ生成条件を改善することができる [50]。また、シングルパルスと同様、水中高圧下でも信号の劣化がほとんど見られない。Thornton ら [51] によって、30MPa の水圧がかかる場合、シングルパルスに比べてピークの幅が細く高質な信号を得られることがわかった。これは、強力なレーザーパルスの照射で発生する衝撃波によって、衝撃波の内側部分の圧力が低下し外圧よりも低くなるため、プラズマが低圧環境で生成するからである。Fig. 2.6 に、ロングパルスを水中高圧下固体に照射した際の環境圧力計測結果を示す [51]。高圧液体の計測で、シングルパルスでも圧力波計測によって同様の現象が起きていることを確認しているが、ロングパルスの方がより減圧され、かつ減圧状態を保つ時間が長い (Fig. 2.7 参照) [49]。なお、ダブルパルスでは、2 発目のレーザー照射後には衝撃波が観測されないため、プラズマ発生部周辺の減圧が起これいないと考えられる。

以上より、ロングパルスはダブルパルスとシングルパルス両者の利点を併せ持った画期的な手法と言える。

2.4 本研究における成果目標

本研究では、水中高圧下で現状では最も有効な手法と考えられるロングパルスを海底での岩石の元素組成計測に利用することを目的に、岩石サンプル計測への応用可能性、現場定量分析手法の検討を行った。室内実験に加え、深海での実海域試験によって、ロングパルス手法の有効性を検討した。

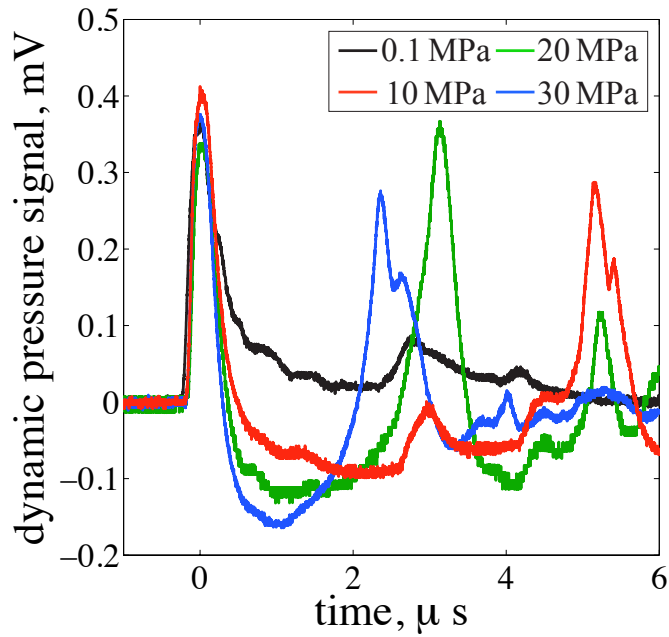


Fig. 2.6: Transient pressure profiles measured 1 mm from the focal point of the laser at ambient pressures of 0.1, 10, 20 and 30 MPa using long laser pulse. The laser pulse was focused on a solid target 9 mm away in water.

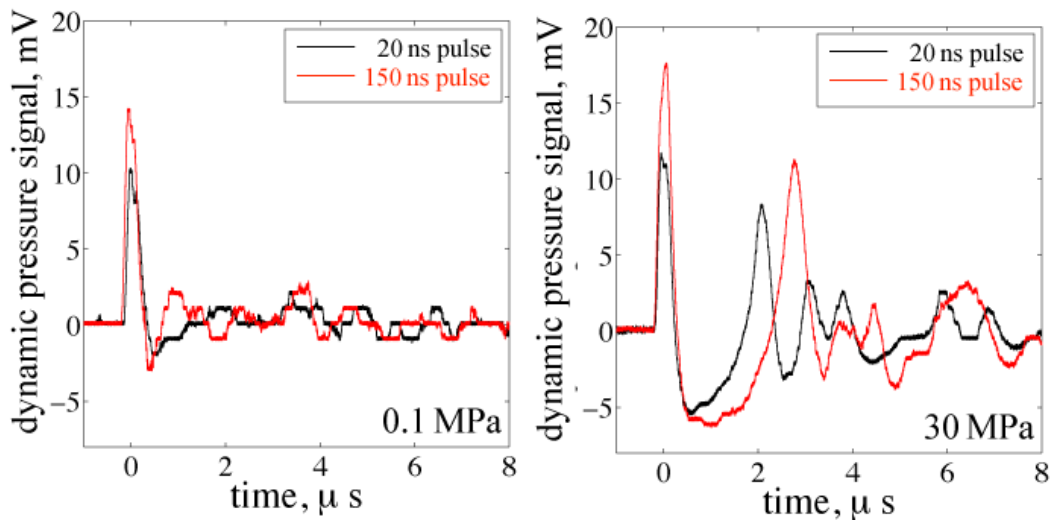


Fig. 2.7: Measurement of ambient pressures for a single 20 ns and 150 ns pulse focused into a bulk liquid at (left) 0.1 MPa and (right) 30 MPa.

3 元素検出

第2章では、ロングパルスが水中高圧環境での成分分析に適していることを述べた。しかしながら、今までの水中ロングパルス研究では、ターゲットは数種類の金属元素を含んだ合金でしか実験が行われていない。実際に海底現場にて LIBS 計測を行うには、実環境での計測対象である岩石・堆積物のような、多種多様な元素を含んだターゲットで、ロングパルス手法の有効性を示す必要がある。また、海底では海水中の元素が干渉してターゲット元素の検出に影響を及ぼすことが懸念される。松本ら [52] は、100 ns のロングパルスを 5 mM の塩化ナトリウム水溶液中の銅に集光照射すると、スペクトルにナトリウムイオン (Na^+) のピークが検出されることを示した。また、正村ら [53] によると、8 ns のレーザパルスによる液体中元素の検出限界は、Li (リチウム)、Na、Ca (カルシウム) についてそれぞれ 0.1、1、10 ppm である。Table. 3.1 に示した海水の化学成分 [54] で、 Na^+ や Ca^{2+} は海水の主成分の一つであり、固体について得られる LIBS の信号に影響を及ぼすことは十分考えられる。

本章では、海底から実際に採取した鉱物・岩石を対象として、海水の影響について室内実験を通して調べる。また、実海域用の装置を用いて、海底環境でロングパルス手法による実海域での元素検出について検討する。

element	Cl^-	Na^+	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+
weight %	1.90	1.06	0.265	0.127	0.04	0.038
element	HCO_3^-	Br^-	H_3BO_3	Sr^{2+}	F^-	
weight %	0.014	0.0065	0.0026	0.0013	0.0001	

Table. 3.1: Composition of seawater.

3.1 岩石試料

本研究で開発する現場成分分析手法は、学術的・社会的な幅広い分野での実用が期待できる。そのうち一つは、海底熱水鉱床の資源賦存量調査である。海底熱水鉱床は、主に塩基性岩に伴う別子型鉱床と、酸性岩に伴う黒鉱型鉱床、オフィオライトに伴うキプロス型鉱床に大別され、日本近海では沖縄近海や伊豆・小笠原弧に黒鉱型鉱床が広がる。黒鉱型海底熱水鉱床のマウンドやチムニーを構成する鉱石には、銅・亜鉛・鉛・鉄 (伊豆・小笠原弧では金・銀も) が多く含まれ、日本近海で発見されている海底熱水鉱床の分布水深は 2000 m 以浅と比較的浅海に存在しているため、金属鉱物資源の新たな供給源として期待されている [55]。また、海底熱水鉱床は資源としての価値に加え、地質構造や付近に広がる特異な生態系から学術的研究対象として重要である。調査にかかるコストを軽減すると同時に、生物多様性・環境保護の観点からも、必要以上に開発しないよう正確な資源賦存量の見積もりが必要で、調査が進められている。これまで行われた調査は、地形調査・磁気調査・海底観察・サンプリング調査等で、海底熱水鉱床の存在確認や推定資源量概算のための基礎調査であり、今後本格的に開発を進める上で、水平方向の広がり・深度方向の連続性・品位といった詳細な資源量評価が必要である [56]。しかし、品位情報取得のため

の元素分析手法は、現行ではボーリングやドレッジサンプリングによって引き揚げたサンプルを船上・陸上で分析するしかない。海底熱水鉱床地帯に広がるマウンドやチムニーの元素組成は、水平・垂直方向の変化が大きいため、空間的資源量分布の把握のためにはサンプリング地点数を増やさなければならないが、大掛かりなシステムで行うボーリング調査は時間がかかる。ドレッジサンプリングは比較的短時間でサンプルを多量に引き揚げられる一方で、サンプリング地点が正確にわからないという問題がある。また、サンプリングした試料を陸上で分析する際にも、一つ一つのサンプルを高精度で分析できる一方で試料の前処理や分析に時間がかかる場合が多く、分析地点数を増やすには時間・労働力・コストがかかる。そこで、海底現場にて短時間で元素組成を知ることができれば、成分の情報量を大幅に増やせる上、リアルタイムの解析データをもとに効率的・戦略的にサンプリング地点を選択できることから、最終的な資源評価精度が高まることが期待できる。陸上での鉱山開発調査では、元素分析現場計測データを活用してサンプリング地点を選ぶためのガイドライン作りが議論されている [57]。陸上での装置原理には、水中では減衰が激しい蛍光 X 線 (X-Ray fluorescence : XRF) を使っているが、LIBS による海中での元素組成計測が実現できれば海底熱水鉱床の開発調査でも同様にして活用できると考えている。

本研究では、手法の有効性を検証するため、実際に海底からサンプリングした6種の岩石を用いて実験を行った。Fig. 3.1 に試料の写真、Table 3.2 に試料の採取地点を示す。本研究で開発する LIBS 現場計測技術を、将来的に海底熱水鉱床の資源量評価に利用することを見据え、異なる海域に存在する海底熱水鉱床のマウンド・チムニーから採取した3種の鉱石、また、主にそれらの基盤岩となる玄武岩・石灰岩、そして基盤岩を覆うように存在するマンガン酸化物の6種類を選択した。それぞれの岩石の特徴を以下に説明する。

Jade 沖縄沖伊是名海穴に位置する海底熱水鉱床 JADE Site(26 °16'N, 127 °05'E; 水深 1350 ~ 1400 m、Fig. 3.2 参照) のチムニーから採取した。Jade Site ではブラックスモーカーと呼ばれる黒く懸濁した高温の熱水噴出 (320 程度) が見られ [58]、閃亜鉛鉱 ((Zn, Fe)S)・方鉛鉱 (PbS)、黄銅鉱 (CuFeS₂) などの重金属を含む鉱物に富む [55, 59]。本実験に用いた岩石は、独立行政法人海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の NT10-16 航海 (主席研究員：福場辰洋) で ROV ハイパードルフィンによって採取された。

Hatoma 沖縄沖西南西の鳩間海丘 (24 °51'N, 123 °50' E、Fig. 3.2 参照) に見られる海底熱水鉱床のチムニーから採取した。鳩間海丘での熱水活動域は総面積 16800 m² にわたって広がり、熱水の温度は最も高い部分で 300 程度 [60] だが、中心から遠ざかるほど熱水温度は低く、懸濁物の少ないクリアスモーカーを噴出するチムニーやデッドチムニーも多く存在する [58]。鳩間海丘で見られる熱水性沈殿物は、重晶石 (BaSO₄) や硬石膏 (CaSO₄) が主成分であるため、平均的な熱水の温度は 200 程度であると考えられる [61]。ただ、Jade 同様に閃亜鉛鉱 ((Zn, Fe)S) や方鉛鉱 (PbS)、黄銅鉱 (CuFeS₂) などの鉱物も多く含んでいる [60]。本実験に用いた鉱石は、NT08-11 航海 (主席研究員：藤井輝夫) で ROV ハイパードルフィンによって採取された。

Yoron 沖縄沖北東伊是名海穴にある与論海丘 (27 °26'N, 127 °25'E、Fig. 3.2 参照) の海底熱水鉱床のチムニーから採取した。与論海丘は、2010年に新しく発見された海底熱

水鉱床で、熱水温度は最高 247 を記録している [62]。鉱物組成は、閃亜鉛鉱 ((Zn, Fe)S)・方鉛鉱 (PbS)・黄銅鉱 (CuFeS₂)・黄鉄鉱 (FeS₂)・重晶石 (BaSO₄) などで構成されている。本実験に用いた鉱石は、NT10-16 航海で ROV ハイパードルフィンによって採取された。

Takuyo 北太平洋の拓洋第五海山 (23 °00'N, 153 °20'E) におけるマンガンクラストから採取した。マンガン酸化物自体は海底で基盤岩の表面を覆う岩石として普遍的に存在するが、マンガンクラストはその被覆が広大な面積に広がり、数 10 km 以上に及ぶ場合もある。マンガンクラストは鉄・マンガン酸化物が主成分だが、金属元素の濃集によってアルミニウム、コバルト、銀、チタン、鉛などの有用金属元素を微量に含んでいる。特にコバルトを含んでいることから、別名コバルトリッチクラストとも呼ばれている。有用金属元素の含有割合は微量ながら面積が広大なため、海底鉱物資源として期待されている [61]。本実験に用いた岩石は、NT09-02Leg2 航海 (主席研究員：浦辺徹郎) で ROV ハイパードルフィンによって採取された。

basalt 玄武岩は、主に海底の基盤岩として存在し、O (酸素)、Si (ケイ素)、Mg (マグネシウム) に富む [54]。本実験に用いた岩石は、NT12-05 航海 (主席研究員：ソートン・ブレア) で ROV ハイパードルフィンによって採取された。

limestone 石灰岩は、主に海底の基盤岩として存在する堆積岩で、炭酸カルシウム (CaCO₃) が主成分である [54]。本実験に用いた岩石は、NT09-02Leg2 航海で ROV ハイパードルフィンによって採取された。

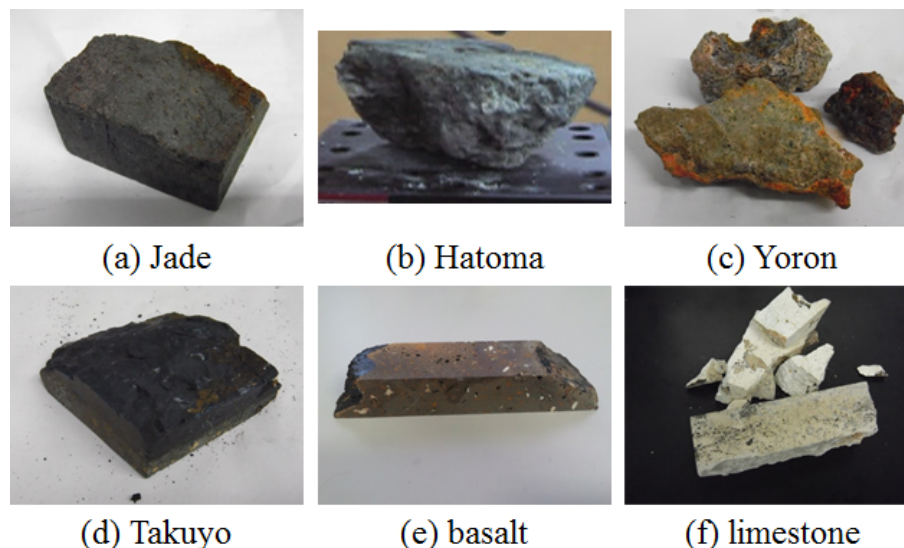


Fig. 3.1: Photos of the samples used in this work. (a) Jade, (b) Hatoma, (c) Yoron, (d) Takuyo, (e) basalt and (f) limestone.

Table. 3.2: Sample list.

sample name		Type	Location
(a)	Jade	Hydrothermal mound	JADE Site (Okinawa Trough)
(b)	Hatoma	Hydrothermal chimney	Hatoma Knoll (Okinawa Trough)
(c)	Yoron	Hydrothermal mound	Yoron Knoll (Okinawa Trough)
(d)	Takuyo	Manganese oxide	#5 Takuyo Seamount (Northwest Pacific)
(e)	basalt	Substrate rock	#5 Takuyo Seamount (Northwest Pacific)
(f)	limestone	Substrate rock	#5 Takuyo Seamount (Northwest Pacific)

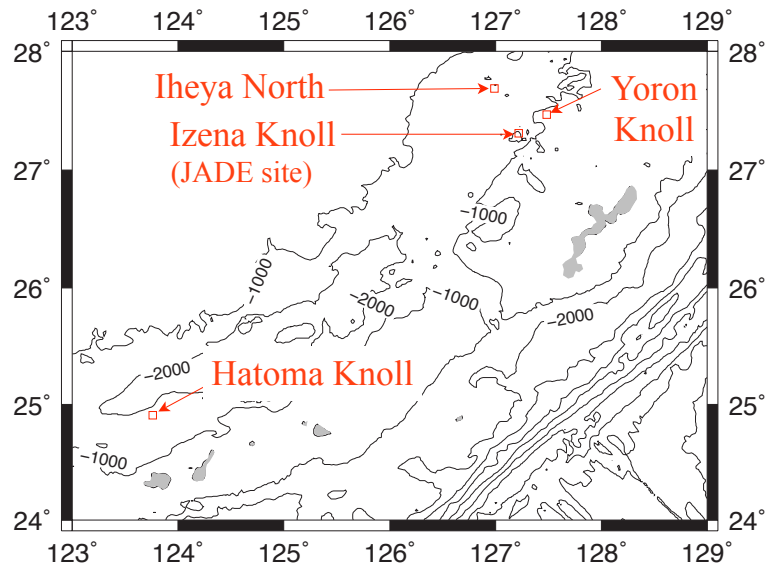


Fig. 3.2: Map of the East China Sea around Okinawa.

3.2 ICP-AESによる参照分析

3.2.1 実験目的

LIBSによる計測の妥当性を評価するために、実験で用いる岩石試料の詳細な元素組成分析をした。分析には、元素分析で一般に用いられる、誘導結合プラズマ発光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: ICP-AES) を用いた。JAMSTEC 地球内部ダイナミクス領域の協力のもと、サンプルの酸分解・ICP-AESによる測定実験を行った。測定した元素は、海底熱水鉱床に豊富に含まれ資源として有望視されている金属元素を中心に、本実験条件で測定可能な元素として、Ag (銀)、Al (アルミニウム)、As (ヒ素)、Ca、Cd (カドミウム)、Co (コバルト)、Cu (銅)、Fe (鉄)、Mg (マグネシウム)、Mn (マンガン)、Ni (ニッケル)、Pb (鉛)、Sb (アンチモン)、Sr (ストロンチウム)、Ti (チタン)、Zn (亜鉛) の16種類を選定した。

3.2.2 ICP-AESの原理

ICP-AESは、LIBSと同様にターゲット中元素をプラズマ中でアブレーションして分光分析する。ただし、LIBSではターゲットに直接レーザを照射してプラズマを起こすのに対して、ICP-AESではトーチ管先端部のコイルに高周波電流を流し電磁場を発生させて、管内を満たすアルゴンガスを電離させることで、プラズマを生成する。発生するプラズマは高温を保ち、安定している。そのプラズマ中に液体試料を噴霧することで、励起発光させる。液体試料を用いるため、固体を分析する場合は検出元素に応じた適切な酸分解を行うことで、試料中元素を溶解させた液体試料を作成する必要がある。定量分析は、標準試料を用いて作成した検量線を参照する。ICP-AESは、検出感度が高く、多元素同時検出ができるという特徴がある。

3.2.3 実験手順

各試料を酸分解しやすくするため、ステンレス製すり鉢で砕き、硬く不純物混合が少ないメノウ乳鉢でさらに細かくして粉末状にした。Fig. 3.3に、粉碎の様子を示す。物質混入がないよう各試料ごとに器具を十分に洗浄・アルコール消毒し、すり鉢・乳鉢は試料を入れ替えるごとに二酸化ケイ素 (SiO_2 、和光純薬工業製) をすりつぶして、残った試料粉末を除去した。

岩石試料の酸分解手順は、淡路俊作氏の博士論文 (2009年) [63] を参考にした。Fig.3.4に手順を示す。酸分解は、6種類の試料を含有元素に合わせて3つのタイプに分けて行った。硫化物を多く含む海底熱水鉱床由来の岩石3種類とマンガン酸化物をタイプ1、玄武岩をタイプ2、炭酸塩を多く含む石灰岩をタイプ3とした。まず、各粉末試料0.1gを計りとり、タイプ1・2の試料は過塩素酸 (HClO_4)・フッ酸 (HF)・硝酸 (HNO_3) の混酸を、それぞれ0.4 ml・2 ml・4 mlの配合、0.4 ml・2 ml・4 mlの配合にして溶液化した。タイプ3の試料は、2 ml 塩酸 (HCl)・4 ml HNO_3 の混酸によって溶液化した。HFはケイ酸塩を分解するのに必要だが、タイプ3で用いない理由として、石灰岩はCaに豊富に含むのでHFと反応して難溶性のフッ化カルシウム (CaF_2) が生成するためである。ICP-AES

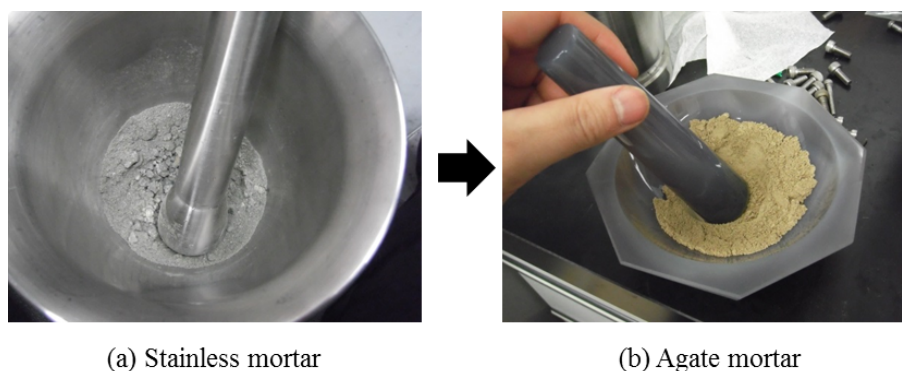


Fig. 3.3: Photos of mortars used. The sample of Hatoma is crushed in (a) and that of Yoron is crushed in (b).

の結果から混合溶液の影響を除去するために用いるブランク溶液（酸分解と同じ処理を試料なしで行った溶液）も各タイプごとに作成した。その後、130 で12時間以上各溶液を加熱し、温度を110 に下げて24時間以上蒸発乾固を行った。タイプ3の試料については溶液の蒸発が終了したため、この時点で蒸発乾固を終了し最終溶液を加える過程へと移行した。タイプ1、2の試料は、さらに160 に上げて蒸発乾固を続けた。蒸発乾固終了後、沈殿を溶かすため1 ml HCl、4 ml HNO₃、5 ml 純水（Milli-Q）を加え、130 で90分以上乾固を行って最終処理とした。タイプ1の試料のうち、Hatoma・Yoron・Takuyoは白い沈殿が残ったため、さらに140~150 に温度を上げて乾固を続けた。Jadeには針状の透明な結晶が沈殿していた。白い沈殿、針状結晶とも重晶石（BaSO₄）と思われる。測定溶液の沈殿は、遠心分離後フィルターでろ過した溶液を測定に用いた。Fig.3.5に、各試料の溶液処理途中の写真を示す。

ICP-AESには、JAMSTECの保有する測定機器（SP5510、セイコーインスツルメンツ社製）を使用した。Fig. 3.6に測定の様子を示す。各試料中の元素のうち、高濃度の元素は検量線内に収まらない可能性があるため、それぞれ試料を溶解させた溶液の原液と希釈溶液を測定した。各試料の希釈率は想定される元素濃度と作成する検量線の範囲からそれぞれ決定した。標準溶液は、測定元素（化合物）を溶解した溶液について3~6種類の濃度の溶液を作成し、Bi（ビスマス）を内標準として加えた。

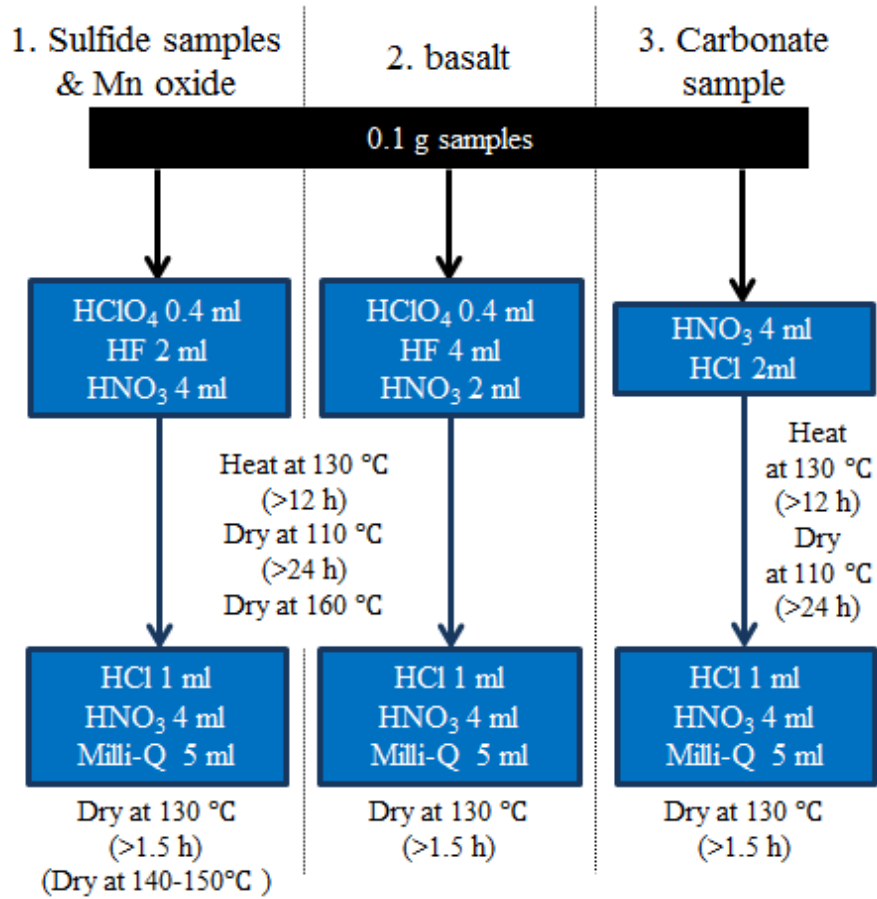


Fig. 3.4: Acid digestion method.

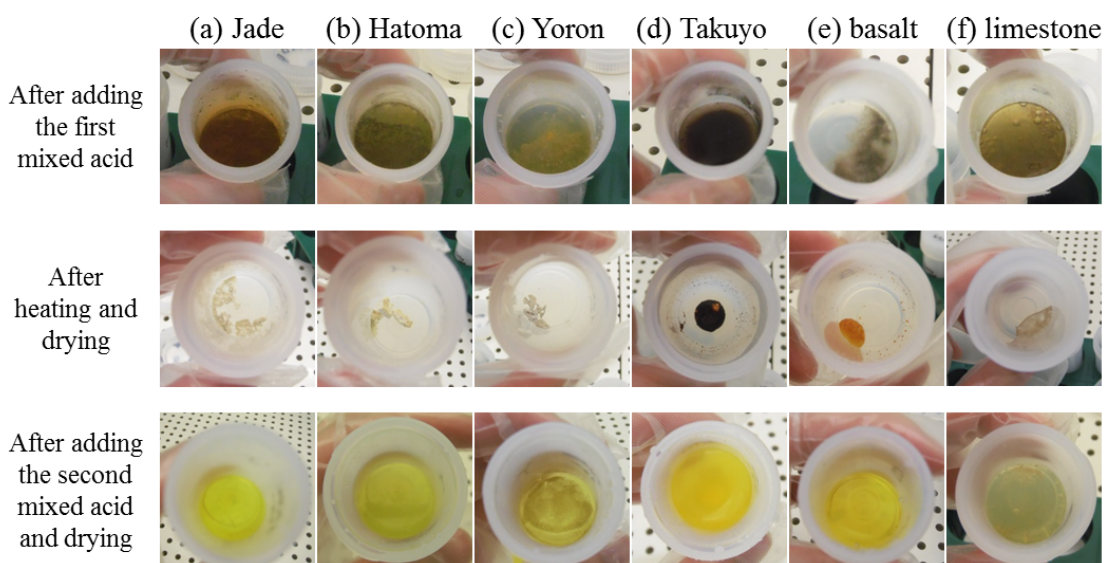


Fig. 3.5: Photos of samples at different stages.

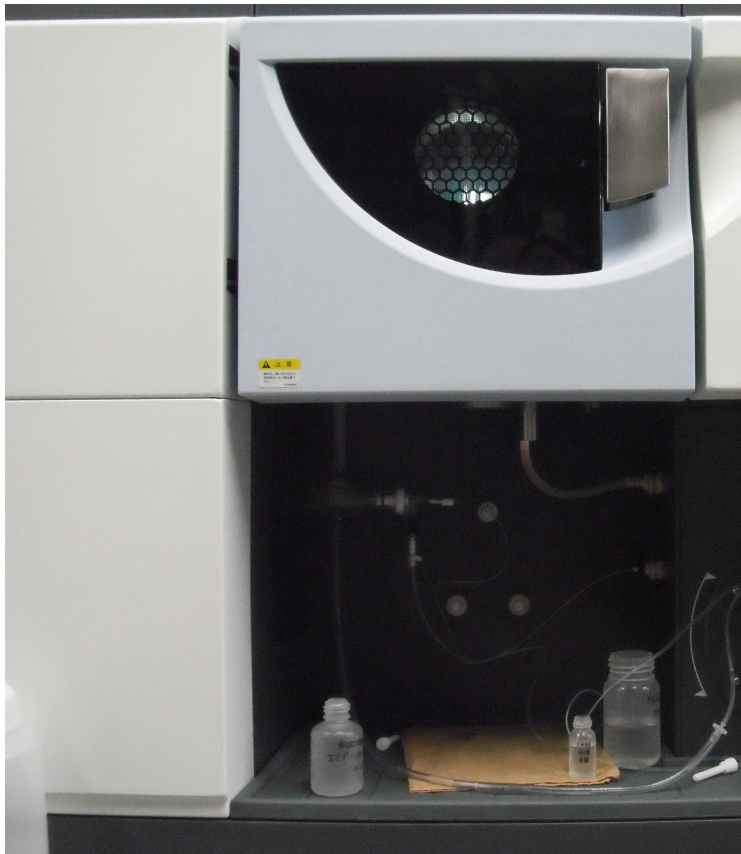


Fig. 3.6: The device for ICP-AES.

3.2.4 結果

Table 3.3 に、ICP-AES で測定した各試料の元素組成を示す。ブランク溶液も測定し、ブランク溶液のピーク強度をバックグラウンドとして引くことで、試料に加えた溶液の影響を除去した。各元素の含有割合は、標準溶液の測定から作成した検量線を参照して求めた。結果より、海底熱水鉱床から採取した試料の中でも、Jade・Hatoma は Zn・Cu・Pb が多く含まれているのに対し、Yoron は 2 つの試料ほど含まれていないことがわかり、それぞれの海底熱水鉱床の特徴に合致する。Takuyo と basalt は含有元素組成が似ているが、Takuyo には Mn、basalt には Al や Ti がより多く含まれていることがわかる。limestone は Ca を 25 % 以上含む特徴がある。

Table. 3.3: The chemical composition of rock samples. (a)Jade, (b)Hatoma, (c)Yoron, (d)Takuyo, (e)basalt and (f)limestone.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Ag	0.0182	0.0486	0.0532	0.00151	-	-
Al	0.0114	0.507	0.0357	0.976	6.79	0.25
As	0.0628	0.755	0.855	0.0217	0.00182	0.00106
Ca	0.0173	0.0647	0.114	6.32	9.96	25.2
Cd	0.123	0.0288	0.00492	-	-	-
Co	-	-	-	0.566	0.00760	0.00585
Cu	4.39	5.25	0.105	0.0621	0.0236	0.0113
Fe	10.2	3.50	2.52	9.50	8.66	0.384
Mg	0.0216	0.0478	0.00742	1.03	4.99	0.0890
Mn	0.0766	0.457	0.00503	16.2	0.203	0.473
Ni	-	-	-	0.461	0.0250	0.0272
Pb	12.2	10.3	0.761	0.211	0.0162	0.0042
Sb	0.0215	0.594	0.333	0.00289	-	-
Sr	0.0205	0.313	0.717	0.131	0.0603	0.125
Ti	0.00507	-	-	0.336	1.45	0.0354
Zn	19.8	12.0	0.640	0.104	0.0196	0.0076
*Remainder	53.0	66.1	93.8	64.1	67.8	73.4

*Remainder: S, Si, O, Ba etc

(weight %)

3.3 室内実験

3.3.1 実験目的

本項では、前項で行った ICP-AES の分析結果をもとに、室内環境でロングパルス手法を用いて各岩石中含有元素の検出精度を検証した。

3.3.2 実験条件

実験装置を Fig.3.7 に示す。

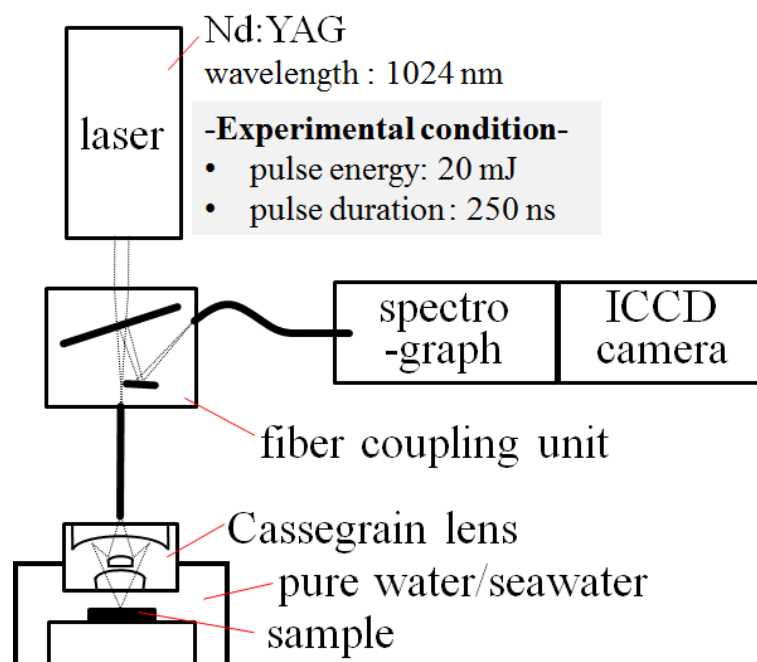


Fig. 3.7: Experimental setup.

レーザー 実験では、励起光源として波長 1064 nm の Nd:YAG レーザ (オーケーラボ社製) を使用した。本レーザーは、レーザー幅 150 ns ~ 350 ns のロングレーザーパルスを出力することができ、最大出力は 35 mJ である。Fig.3.8 に、パルス波形の例を示す。

ファイバーカップリングユニット レーザ光はファイバーカップリングユニット (オーケーラボ社製、Fig. 3.9 参照) を介して、コア径 600 μm 光ファイバーに入射される。また、レーザー照射によってターゲット表面で発生するプラズマ光は、レーザー照射と同経路をたどりファイバーカップリングユニットで分光器へと分岐される。

カセグレンレンズ レーザ光は、ファイバー出口部分に装着された 5 倍率のカセグレンレンズ (オーケーラボ社製) から容器内のターゲット表面に集光照射する。元素の励起発光のピークは短波長域に多くみられるが、通常のレンズでは短波長の光ほど屈折率が高いため観測効率が下がる。このため、本実験では波長依存性のないカセグレンレンズを使用し

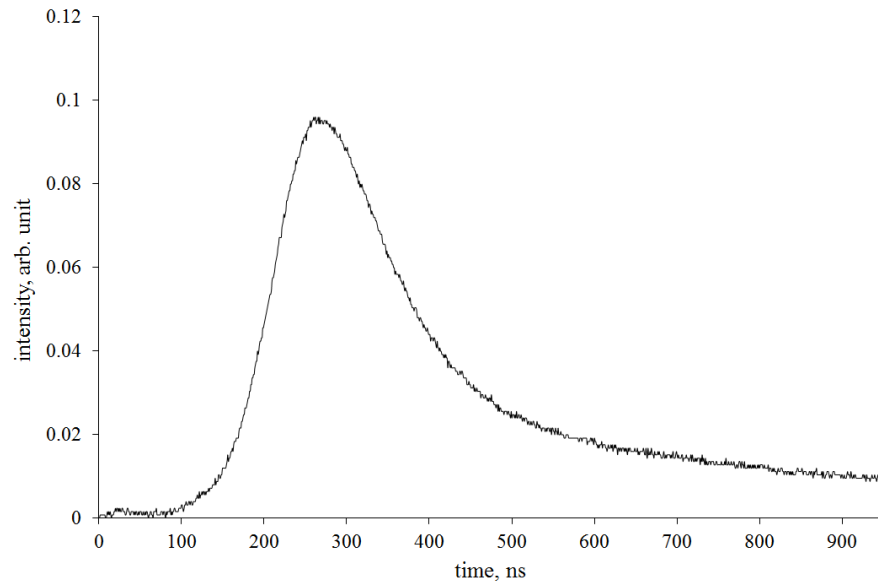


Fig. 3.8: Example of pulse shape.

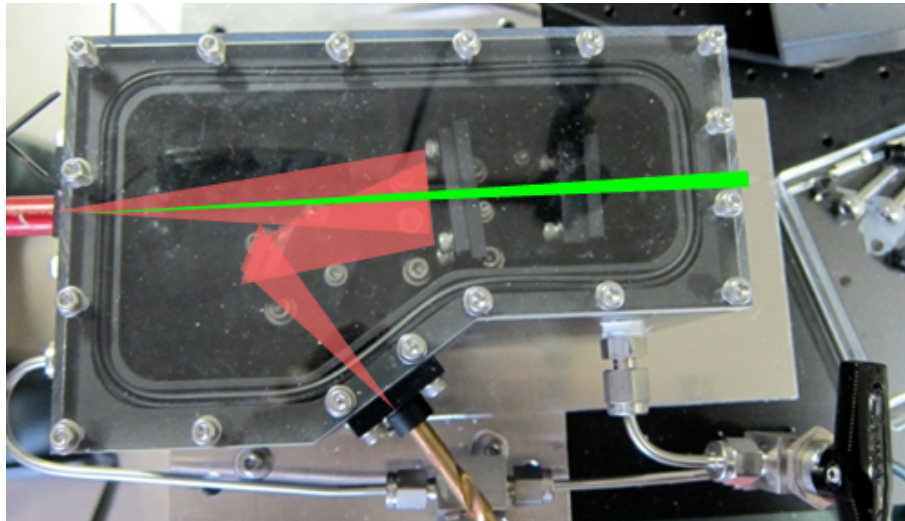


Fig. 3.9: Photo of fiber-coupling unit. The green line indicates optical path of laser and the red line indicates that of lights emitted from plasma.

た。カセグレンレンズでは、半球面レンズと半球面ガラス窓を使用することで、どの波長の光もレンズ面と直交し屈折せずに透過するので、波長による屈折率の違いの影響がない。Fig. 3.10 にカセグレンレンズの構造を示す。

分光器・ICCD カメラ 観測光は分光器 (Pro 2150、Acton Research Spectra) 内で波長ごとのスペクトルに分けられる。分光には幅 50 μm 、波長分解能 0.8 nm のスリットを用いた。波長ごとに分けられた光は、ICCD カメラ (Intensified Charge-Coupled Device : PiMAX 1024i、Princeton Instruments) で増幅される。ICCD カメラは 10 ns の高い時間分解能を有し、スペクトルを計測する際にプラズマ初期に出る連続光をゲート操作で除くことができる。

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 で、1 Hz で照射した。ICCD カメラのゲート幅は 500 ns、ゲート遅延時間は 500 ns とした。ターゲット試料はレンズの焦点距離に合わせ、レンズ先から 10 mm 先に設置した。短波長域を観測するため、分光波長範囲を 360 nm ~ 570 nm とした。

試料は成分が均質なものが望ましいため、ICP-AES での粉末試料を用いた。粉末状態では水中に舞って計測が困難なので、ペレット状にプレス処理して固めた。プレスには 15 t 手動油圧プレス (Specac 社製) を用い、各サンプルについて 2 分間 10 t を保って成形した。

実験はまず純水中の試料についてロングパルスによる実験を行い、海水の影響のないスペクトルを取得した。次に、海水中で同様に実験を行い、スペクトルへの海水の影響を調べた。海水には、人工海水 (ダイゴ人工海水 SP、日本製薬社製) を使用した。

3.3.3 解析

得られたスペクトル中のピークが何の元素由来かを判別するために、ICP-AES の結果 (Table 3.3 参照) をもとに、ボルツマン分布則 (Eq. 3.1) によって理想スペクトルを計算した [18]。

$$\ln \frac{I_{ij}}{A_{ij}g_{ij}} = -\frac{E_{ij}}{k_B T} + \ln \frac{FC_i^p}{U_i(T)} \quad (3.1)$$

I_{ij} : ピーク強度

A_{ij} : 遷移確率 [s^{-1}]

g_{ij} : 縮重度 (上位エネルギー準位)

E_{ij} : 励起エネルギー準位 (上位)

$k_B (= 1.38 \times 10^{-23} [JK^{-1}])$: ボルツマン定数

T : プラズマ温度 [K]

F : 実験係数 (実験システムによる観測効率を考慮した項)

C_i^p : アブレーションした元素数の割合

$U_i(T) = \sum_j g_{ij} e^{-\frac{E_{ij}}{k_B T}}$: 分配関数

i は元素、j は波長を表す

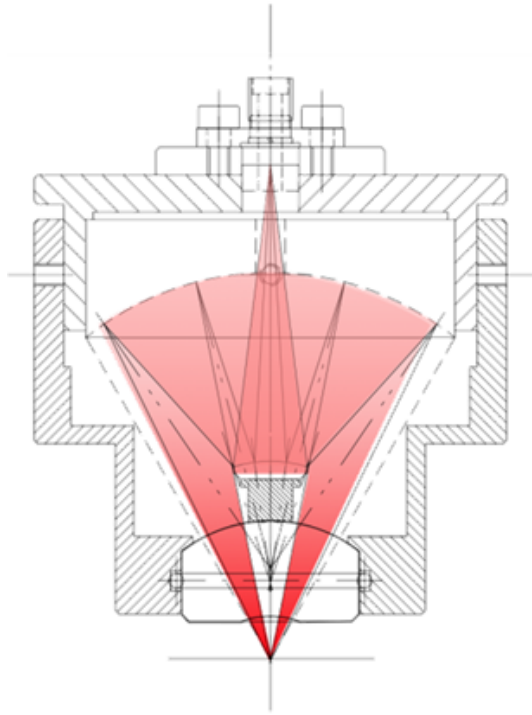


Fig. 3.10: Scheme of Cassegrain lens. The red part indicates optical path.

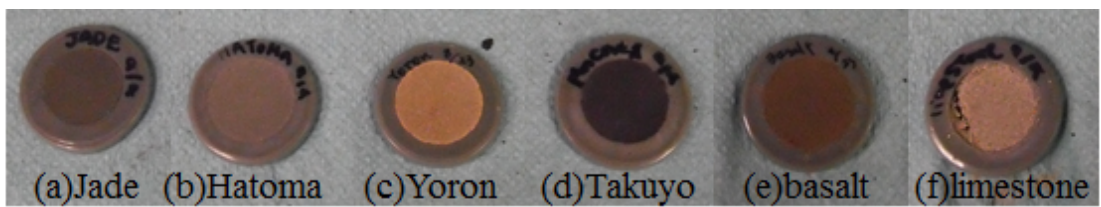


Fig. 3.11: Pellets used in the experiments.

ボルツマン分布則は、ピーク強度と元素濃度、元素の遷移発光に関する物性値、プラズマ温度との関係を示した物理式である。 $A_{ij} \cdot g_{ij} \cdot E_{ij} \cdot U_i(T)$ が元素の遷移発光に関する物性値で、National Institute of Standards and Technology (NIST) データベース [64] を参照した。 T については、本実験と同セットアップで水中の金属試料をターゲットとして得たスペクトルから、ボルツマンプロット法によりプラズマ温度を算出したところ約 8,000 K (計算方法は第 4 章で詳述) だったため、理想スペクトルの計算の際も $T = 8,000 \text{ K}$ とした。 F は実験システムによりプラズマの分光効率を表した係数で、理想スペクトルでは $F = 1$ とした。また、各スペクトル中の最も強いピークで規格化した。Fig. 3.12 に、各試料の理想スペクトルを示す。

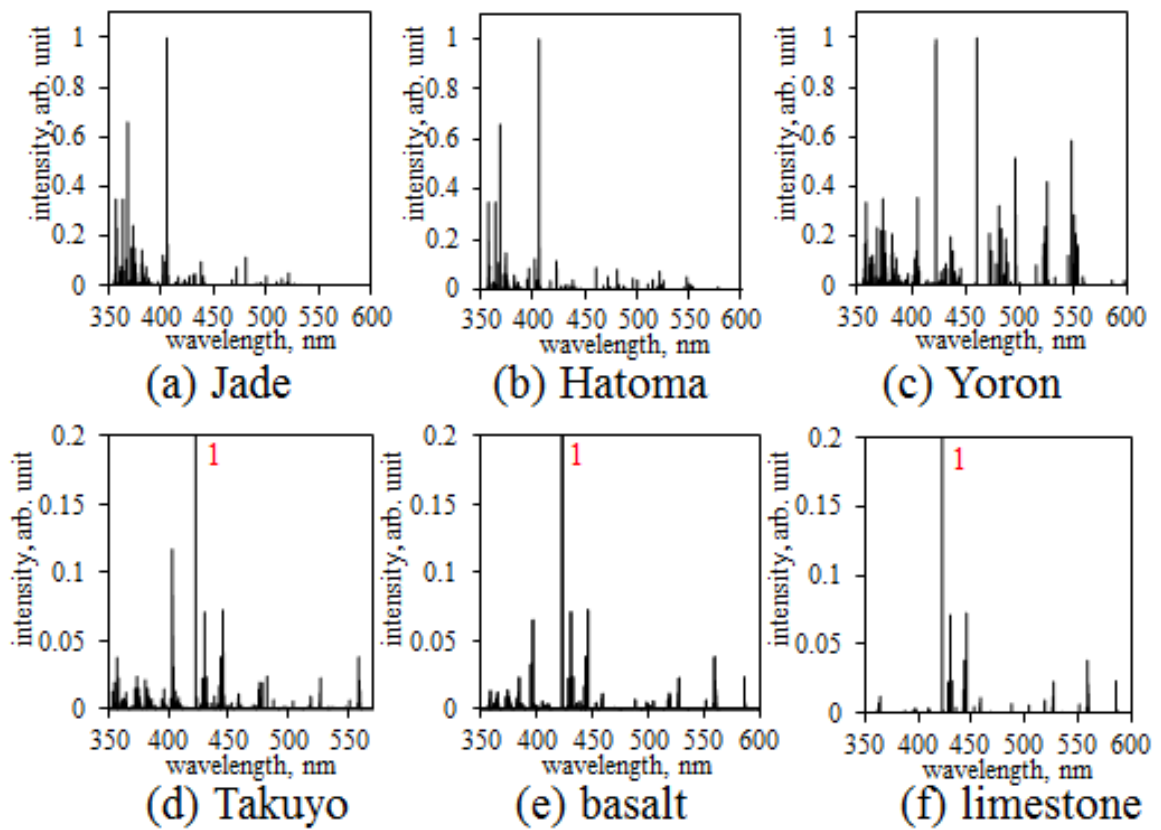


Fig. 3.12: Calculated spectra of each sample. Red numbers written beside lines indicate the intensities of the lines.

3.3.4 結果・考察

水中での結果

Fig. 3.14 に各試料についてロングパルス照射して得られたスペクトル、Table 3.4 に、理想スペクトルとの比較によって元素が特定できたピークの一覧を示す。サンプルはペレット状にして均一化を図ったが、局所的に成分のばらつきがあると考え、Fig. 3.14 には5回の信号を平均化したスペクトルを示す。また、最も強く出ているピーク強度で規格化した。Fig. 3.14 より、各試料について主成分によってピークの出ている位置・強度は大きく異なっていて、スペクトル形状による試料の区別が十分可能である。元素によるピークの出やすさ・出にくさに違いはあるが、ICP-AES で計測した元素については試料中に1.5 %以上含まれている元素のピークが確認できた。例えば、Jade・Hatoma について Zn・Cu・Pb のピークが鮮明に現れていて、ICP-AES の結果と一致する。Yoron でも含有割合 0.64 % の Zn や 0.761 % の Pb の割合は 1 % 未満であるのにも関わらず、ピークがはっきりと確認できた。最も低い割合で、Yoron 中に 0.105 % 含まれる Cu のピークも確認できた。検出感度に関しては、スペクトルが複雑な場合は干渉が起きるため感度が落ちるが、Yoron のように他の元素のピークが周囲に少ない場合、濃度が低い元素でも検出が可能である。Hatoma と Yoron で、460 nm 付近と 550 nm 付近に現れているピークは理想スペクトルには見られなかったが、Ba(バリウム) I の 457.96 nm と 553.55 nm のピークであると予想される。ICP-AES では、Ba は酸分解過程でほとんど析出するので今回は測定しなかったが、3.1 に示したように鳩間海丘や与論海丘の岩石は重晶石 (BaSO_4) に富むので、Hatoma や Yoron に Ba のピークが強く出るとは十分考えられる。Takuyo のスペクトル中の Mn I の 403.75 nm のピークはその他のスペクトルには見られないことから、マンガン酸化物であることを特徴づけている。Ca I のピークは、Takuyo・basalt・limestone のスペクトル中に確認できた。このように、多くのピークは元素を特定できたが、ピーク位置が近いためピークのブロードニングと相まって分離ができないものもあった。例として、Jade・Hatoma・Yoron に見られた Fe I の 373.49 nm と Pb I の 374.00 nm のピークは、区別できなかった。Table 3.4 に分離できないピークを示した。ただ、どの元素も他に独立したピークを確認できているため、元素検出においては問題なかった。ピークのブロードニングは液相中 LIBS で特に起こりやすい問題であり、ピーク分離法の確立や適切な波長範囲の設定が必要だが、一つの元素のピークは複数本存在するため、多くの場合はピーク同士が干渉していても影響が少ないと言える。

海水中での結果

Fig. 3.15 に、海水の濃度 (Table 3.1 参照) を用いて 3.3.3 と同様にして計算した、海水の理想スペクトルを示す。本実験での分析波長範囲 360 ~ 570 nm のうちで、強く出ているピークは Ca I の 422.67 nm であり、海水中で取得するスペクトルにピークとして現れる可能性が考えられる。

各試料について、Fig. 3.14 に海水中でロングパルス照射して得られたスペクトル、Table 3.4 に理想スペクトルとの比較によって元素が特定されたピークの一覧を示す。純水中でのスペクトルと同様に、Fe I の 373.49 nm と Pb I の 374.00 nm に現れるピークなど

は分離して区別することができなかった (Table 3.4 参照)。最低検出限界は純水と同じく Yoron の Cu 0.105 % だった。純水中の信号と確認できるピークはほぼ同じだが、いくつかのピークについて変形や劣化が見られた。Yoron では、Pb I の 363.96 nm と 368.35 nm、Fe I の 373.49 nm のピークが純水中では確認できていたが、海水中では見られなかった。Yoron の試料に含まれる Pb は 0.761 %、Fe は 2.52 % と少ないのでピーク強度が弱く、海水中ではプラズマが起こりやすいためにバックグラウンドに飲み込まれたことが原因に考えられる。Takuyo における Fe I の 373.49 nm と Mn I の 380.67 nm に見られるピークは、純水と比較して強度の減少が見られたが、海水中でもピークとして確認できるため、プラズマ生成条件の微妙な変化 (表面状態やレーザー強度のばらつきなど) によるものだと考える。その他のピークについては、海水中でも純水中と同様にピークとして確認ができた。海水の影響として現れることが予想された Ca I の 422.67 nm は、Jade・Hatoma・Yoron・Takuyo・basalt で、海水中でも純水中とほとんど強度が同じであるピークが見られた。しかし、limestone については自己吸収によるピーク変形が見られた (Fig. 3.16 参照)。自己吸収とは、励起した原子から放出された光子が同じ元素由来ですでに励起を終えた原子に吸収される現象で、ピークの中心部がへこんだ形状になり、濃度が高いほど顕著に現れやすい [20]。limestone は、Ca が 25 % 以上で今回の試料の中で最も多く含んでいて、また Ca I の 422.67 nm のピークは自己吸収がおきやすい基底状態へのエネルギー準位変化である。よって、ターゲットからアブレーションして励起した Ca がプラズマ辺縁部まで広がり、辺縁部には海水中から溶け込んでアブレーションした Ca が存在していると考えられる [52] ので、ターゲット由来と海水由来の Ca 間で自己吸収現象が起きたと考えられる。ただ、自己吸収の影響を信号処理によって修正する手法が開発されている [65, 66] ので、本来のピーク形状を後処理によって算出することは可能である。

今回の実験の波長範囲では海水による深刻な影響は見られなかった。しかし、Fig.3.15 を見ると、Mg I 285.21 nm、Na I 590.00 nm、K I 766.49 nm に強いピークが見られる。これらのピークを含む波長範囲で分析を行う時には、事前に海水の信号への影響を確認する必要がある。

以上より、ロングパルスで純水および海水中の岩石試料を計測し、主成分のピークをスペクトル中に確認することができた。得られたスペクトルはピーク位置・強度が主成分によって大きく異なり、スペクトル形状から岩石の区別をすることが十分可能である。また、海水によっていくつかのピークの劣化や変形が見られたが、元素検出には問題ないことが実証された。本実験で試料とした岩石は、海底で見られる代表的な岩石や、異なるタイプの海底熱水鉱床から集められた岩石で、本実験の結果から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期待できる。純水中と海水中でロングパルスによって岩石の定性評価を行った研究は、筆者の知る限り本研究の他になく、海底堆積物や岩石の複数元素同時分析にロングパルスが有効なことを示す結果を得られた。Thornton ら [51] によって、ロングパルスは 30 MPa までの水圧で影響されないことが実証されているので、本項の実験結果と合わせ、現場成分分析への適用が期待できる。

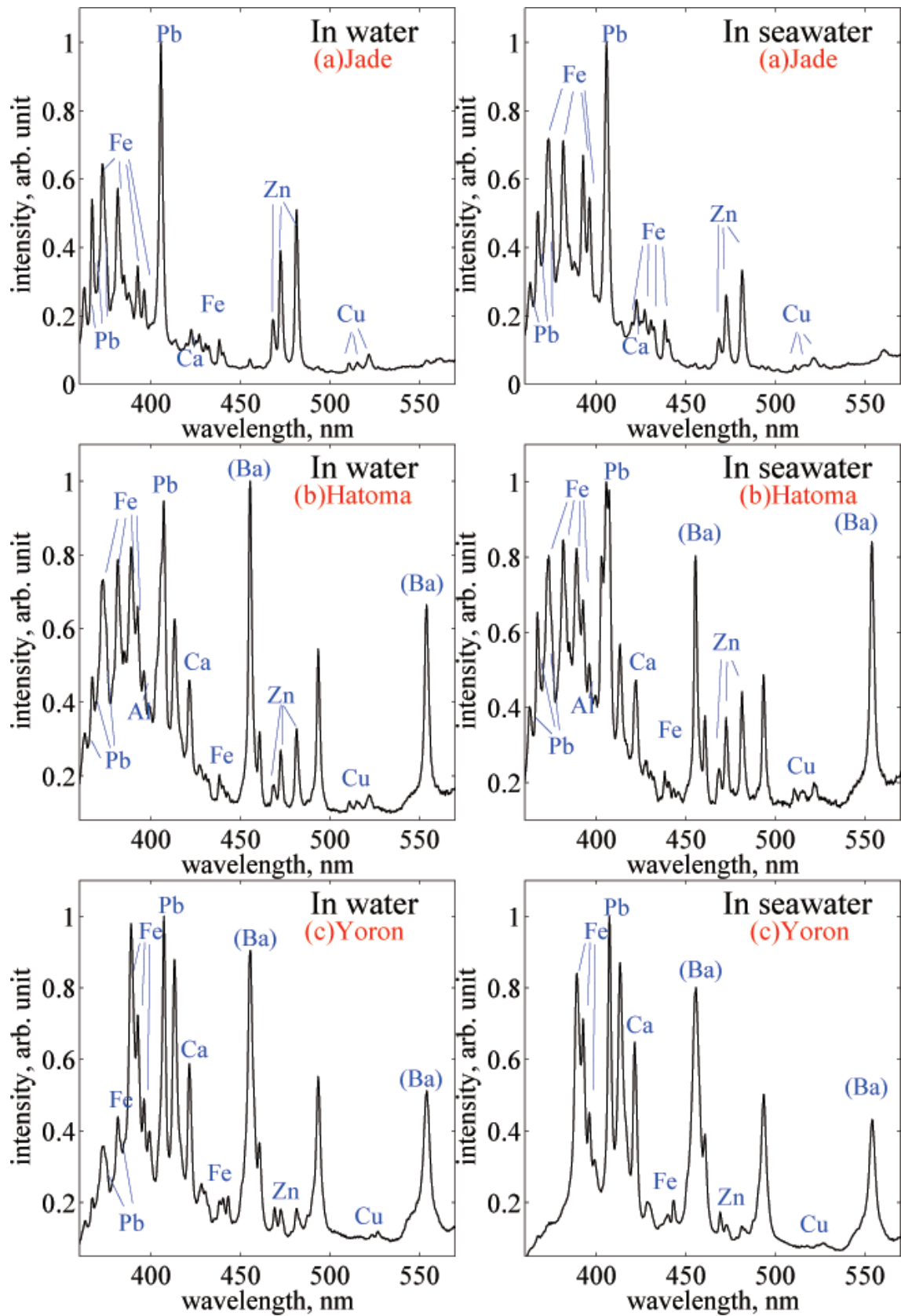


Fig. 3.13: Spectra obtained using long-pulse LIBS. The targets are (a)Jade, (b)Hatoma and (c)Yoron. Peaks stem from elements whose name are written near peaks. The left spectrum of each sample is obtained in water and the right is in seawater.

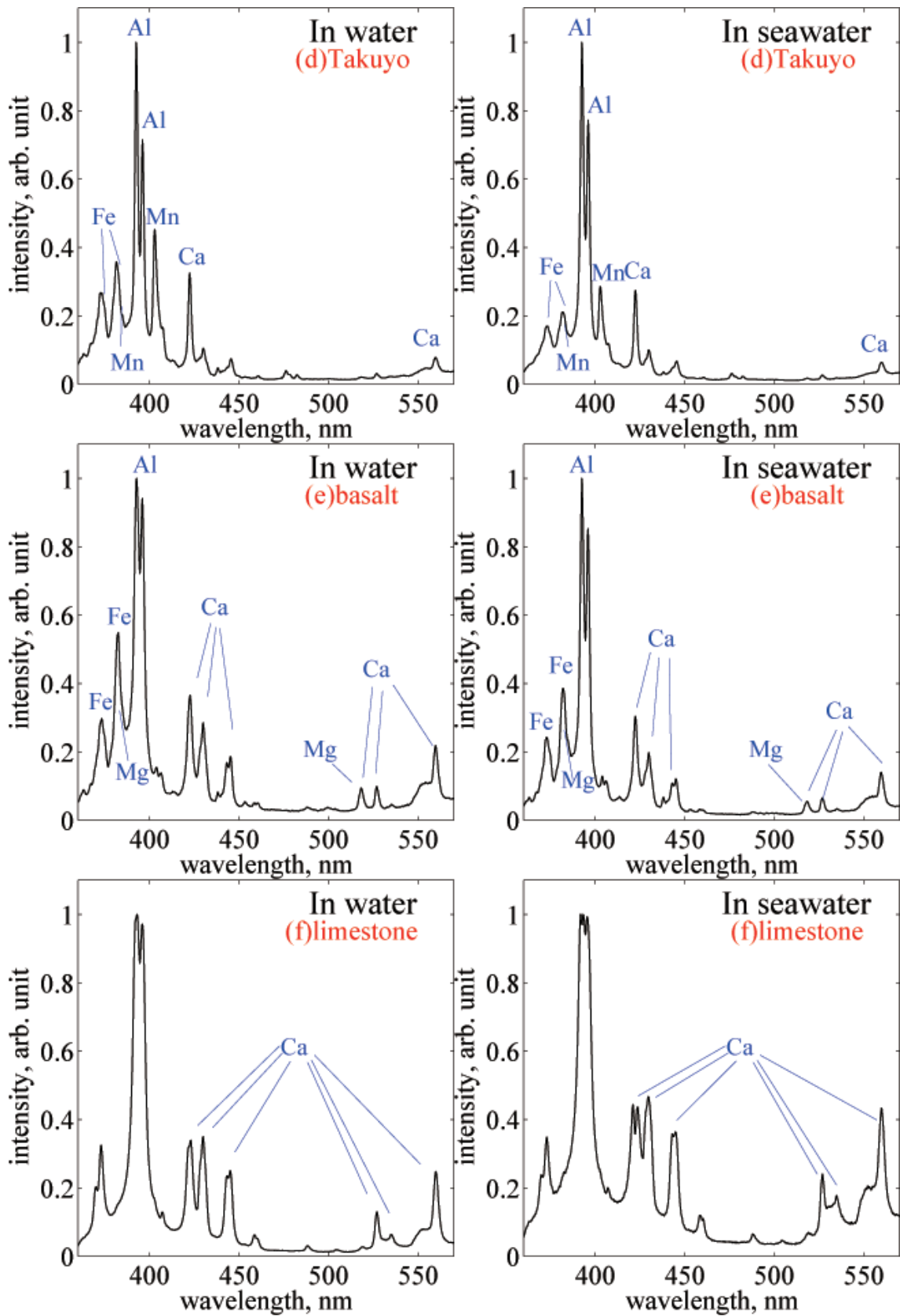


Fig. 3.14: Spectra obtained using long-pulse LIBS. The targets are (d)Takuyo, (e)basalt and (f)limestone. Peaks stem from elements whose name are written near peaks. The left spectrum of each sample is obtained in water and the right is in seawater.

Table. 3.4: Lines seen in the spectra, (a)Jade, (b)Hatoma, (c)Yoron, (d)Takuyo, (e)basalt and (f)limestone.

element	wavelength[nm]	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Pb	363.96	o	o	ox			
Pb	368.35	o	o	ox			
Fe	373.49	o*	o*	o*x	o Δ	o	
Pb	374.00	o*	o*	o*x			
Mn	380.67				o* Δ		
Fe	382.04	o	o	o	o*	o*	
Mn	382.35				o*		
Mg	383.83					o*	
Fe	385.99	o	o	o			
Fe	388.63	o	o	o			
Fe	393.03	o		o			
Al	394.40		o		o	o	
Al	396.15		o		o	o	
Fe	396.93	o		o			
Mn	403.75				o		
Pb	405.78	o	o	o			
Fe	419.91	o					
Ca	422.67	o	o	o	o	o	o
Fe	427.18	o	o	o			
Ca	430.25					o	o
Fe	430.79	o	o	o			
Fe	432.58	o		o			
Fe	438.35	o	o	o			
Fe	440.48	o		o			
Ca	443.50					o	o
Ca	445.48					o	o
(Ba)	457.96		o	o			
Zn	468.53	o	o	o			
Zn	472.22	o	o	o			
Zn	481.05	o	o	o			
Cu	510.55	o	o				
Cu	515.32	o	o				
Mg	517.27					o*	
Mg	518.36					o*	
Ca	518.88					o*	
Cu	521.28	o	o	o			
Ca	527.03					o	o
(Ba)	553.55		o	o			
Ca	558.87				o	o	o

o:seen clearly as peak, Δ :seen degradation of peak in seawater

x:cannot seen in seawater

*lines combined into one peak

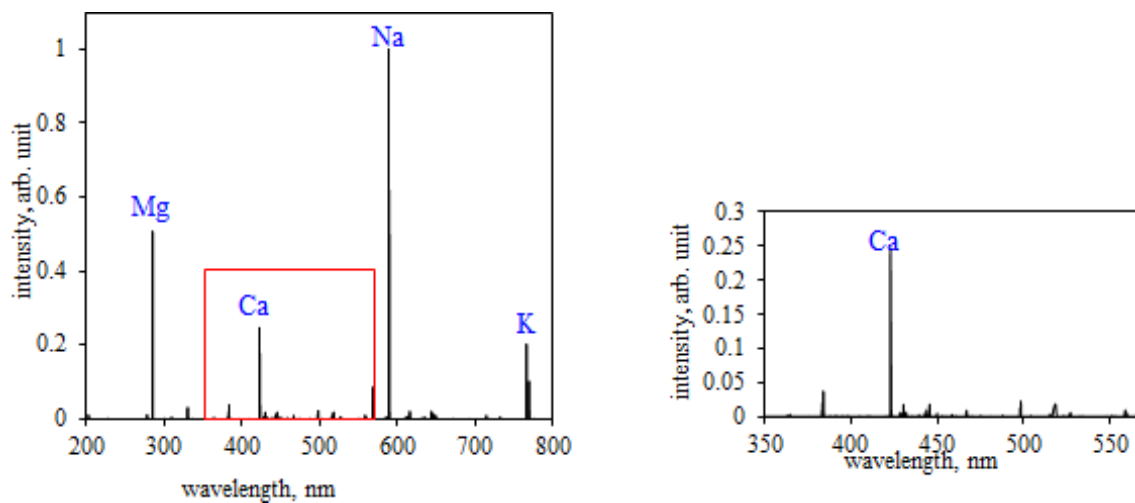


Fig. 3.15: Calculated spectrum of seawater. The range of wavelength are from 200 to 800 nm in the left figure and from 350 to 570 nm in the right figure (enlarged view of the red part).

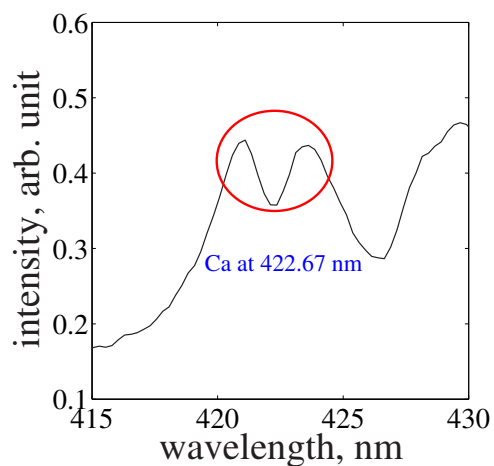


Fig. 3.16: Enlarged view of the spectrum of limestone obtained in seawater. Self-absorption of the peak of Ca I at 422.67 nm is obviously seen.

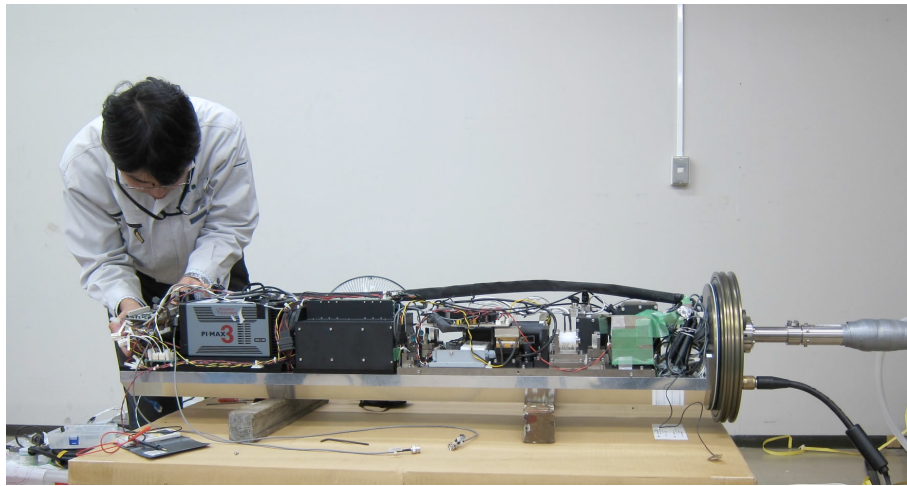


Fig. 3.17: 3000 m depth rated in-situ LIBS system ChemiCam F.

3.4 実海域実験

前項までに、室内実験においてロングパルス手法によって海水中で元素検出が可能であることが分かった。そこで、ロングパルスレーザを実装した海底現場型計測装置を製作し、本手法の実環境での有効性を検証した。

3.4.1 実海域用装置

東京大学生産技術研究所は、2013年11月に3000 mの深海底においてそれぞれ液体と固体分析が可能な現場型センサ ChemiCam D と ChemiCam F を開発した。Fig. 3.17 に装置の全体図、Table 3.5 に装置の仕様を示す。装置は、ROV に搭載することを念頭に設計され、縦長の円筒型で水深3000 m 耐圧設計である。各機器は船上からシリアルまたはイーサネット通信によって制御ができる。装置の基本構造は室内実験で使用したのと同じである。

レーザ・ファイバークップリングユニット 装置内部には、室内実験で使用したのと同じ型のロングパルスレーザとファイバークップリングユニット（オーケーラボ社製）を使用している。レーザ幅は150～250 ns で最大出力は40 mJ である。

分光器・ICCD カメラ ChemiCam F は海底現場での固体計測のために製作された装置であり、分光器には固体計測に適した、短波長域を高感度で分光できるものを選択した。具体的には、波長範囲が295～585 nm・波長分解能が0.8 nm の分光器（オーケーラボ社製）と時間分解能を有する ICCD カメラ（PiMAX3、Princeton Instrument）を用いている。

ファイバー ChemiCam F には4 m のファイバー（OCC 社製）が取り付けられ、先端のプロブ部分へとつながる（Fig. 3.18 参照）。ファイバーは、コア径600 μm ファイバーの周囲に20本の細いファイバーを囲むように配置した、バンドルファイバーを使用している。使用した理由は、中心部だけでなく周囲のプラズマ光も観測することで観測効率を上

Table. 3.5: Specification of ChemiCam F.

Name		ChemiCam F
Dimensions		$\phi 0.3 \times 1.3$ m
Mass	in air	160 kg
	in water	40 kg
Max Depth		3,000 m
Power		130 W
Laser	Type	Nd:YAG laser, 1024 nm
	Pulse	40 mJ, 150 ~ 250 ns
	Repetition	1Hz
	Method	delayed Q-switch
	Amp	2 × Nd:YAG Diode Amp
Spectrograph	Detector	UW-LIB spectrograph + PiMAX3(ICCD)
	Range	295 ~ 585 nm
	Resolution	0.8 nm
Others		4 m fiber Cassegrain optic Linear stage for focusing Pump for removal of turbid water

げるためである。バンドルファイバーの断面写真を Fig. 3.19 に示す。

プローブ部分は、カセグレンレンズ・リニアアクチュエータ・水中ポンプによって構成されている。Fig. 3.20 にプローブ部分の写真を示す。

カセグレンレンズ レーザ光は、ファイバー出口部分に装着された 5 倍率のカセグレンレンズ (オーケーラボ社製) を通り、同じく波長依存性のない両面 R 付き耐圧窓 (オーケーラボ社製) から外部ターゲットに集光照射される (Fig. 3.21 参照)。

リニアアクチュエータ プローブ部分は、フォーカシングのためのリニアアクチュエータによって動かされる。レーザ光の焦点深度が数 100 μm と非常に浅く、ハイパードルフィンのマニピュレータで数 100 μm オーダーのフォーカシングを行うことは困難なので、マニピュレータによってターゲットの上部でプローブを保持し、船上からリニアアクチュエータを遠隔操作してターゲットとプローブとの距離の微調整を行う。

水中ポンプ LIBS では、レーザを集光照射した際ターゲットが局所的に粉碎され、しばしば粉末が水中に舞う。粉末が舞っている状態で次のレーザを照射すると、粉末にレーザが集光されたり、濁りで観測光の減衰が起こったりする。よって、本装置ではポンプを装着して、粉碎された物質を数 m 離れた場所からレンズ前に海水を流し込んで除去するようにしている。Fig. 3.22 にポンプを ChemiCam F へ装着した様子を示す。



Fig. 3.18: 3000 m pressure-resistant laser delivery and plasma observation fiber cable used in the sea experiments.

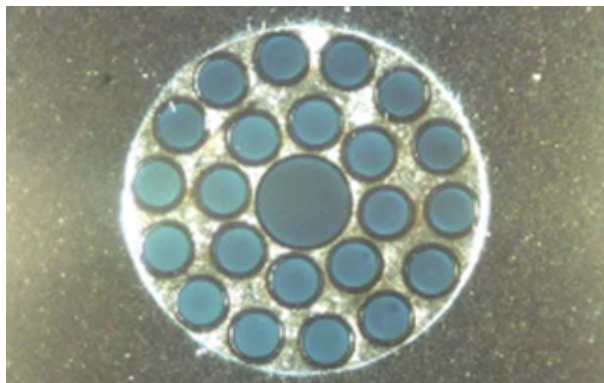


Fig. 3.19: Section of the bundle fiber. The one used in the sea experiments has 20 fine fiber around.



Fig. 3.20: Probe of ChemiCam F.

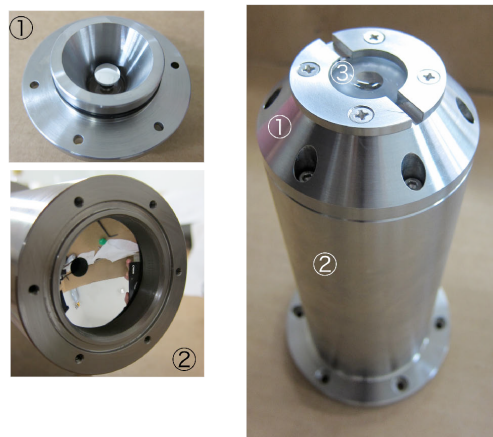


Fig. 3.21: Cassegrain lens used in sea experiments. The part marked 1 is cassegrain dispersion mirror, 2 is Cassegrain focusing mirror and 3 is zero defraction pressure window.

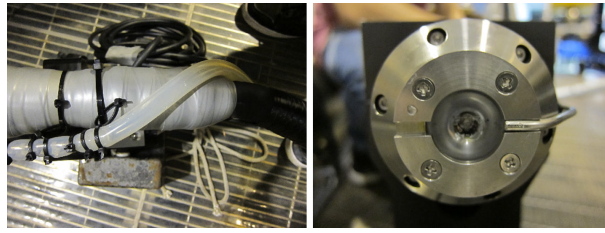


Fig. 3.22: Pump used in sea experiments. The left picture indicates the hose which water come through and the right picture indicates the exit of water.

3.4.2 実験概要

本装置を用いた実海域試験は、2013年11月24日にJAMSTECのNT13-23航海（主席研究員：ソートン・ブレア）で、沖縄伊平屋北海丘（水深約1,000 m）にて実施された。

2010年にJAMSTECの保有する地球深部探査船「ちきゅう」によって、伊平屋北海丘にある海底熱水鉱床のNBCマウンドというチムニー付近で試験的に孔を掘削し、孔から人工的に熱水を噴出させた。定期的な経過観察より、いくつかの掘削孔から熱水が噴出し続け新たにチムニーが形成されていることがわかっている（C0013Eは現在熱水噴出活動が停止している）。掘削コア試料解析において、C0016Bでは海底下から黒鉱塊が得られ、C0013Eでは脈状の硫化鉱物のみが存在していた。それぞれ形成されたチムニーの分析も行ったところ、C0016Bで採取されたチムニーは閃亜鉛鉱（ $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ ）・ウルツ鉱（ ZnS ）・方鉛鉱（ PbS ）・黄銅鉱（ CuFeS_2 ）を主成分としていて、C0013EではC0016Bの方で見られた鉱物の他、硬石膏（ CaSO_4 ）も豊富に含まれることが報告されている。このことから、C0016Bはほぼ成熟した黒鉱と言え、C0013Eは黒鉱への成長前段階にあるチムニーと言える [67]。

本実海域試験では、ロングパルスLIBSによる金属・鉱物サンプル元素検出の海底現場実験、および海底の天然試料の現場測定を目的とした。装置はハイパードルフィンの中中央部に装着され、右マニピュレータにプローブを取り付けた状態で潜航した（Fig. 3.23参照）。金属サンプルには銅・亜鉛が主成分の真ちゅう、鉱物サンプルには室内実験で用いたJadeと同地点で採取した鉱石を、ダイヤモンドカッターで切りだして表面を平らにして使用し、サンプルを貼り付けたプレートをハイパードルフィン前部のサンプルバスケットに設置して（Fig. 3.24参照）、潜航中に計測を行った。Fig. 3.25に、海底における金属および鉱物サンプルの現場計測の様子を示す。天然試料の測定では、人工熱水鉱床のC0013E孔内（水深1030 m地点）の岩石をターゲットとした。人工熱水鉱床からは、前述のように亜鉛・銅・鉛・鉄を豊富に含み資源として期待できる鉱石が発見されている。また、C0013Eの孔には岩石が詰まっていて直接サンプリングできないため、現場計測でどのような成分のものが詰まっているかを調べることを測定の目的とした。Fig. 3.26に、海底におけるC0013E孔内の岩石現場計測の様子を示す。

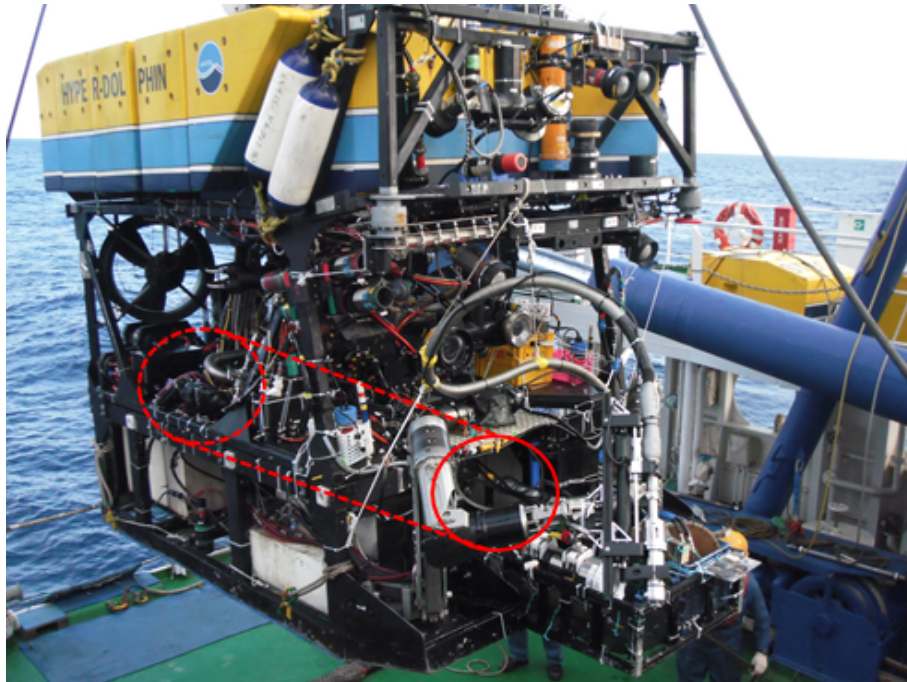


Fig. 3.23: Hyper-Dolphin and ChemiCam F. The red line indicates the outline of ChemiCam F, which is inserted in Hyper-Dolphin.

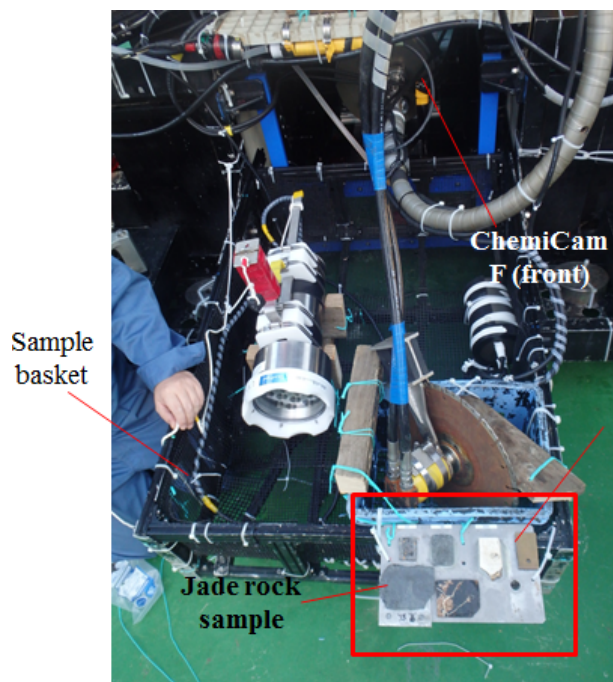


Fig. 3.24: Sample pieces mounted on sample basket of Hyper-Dolphin.

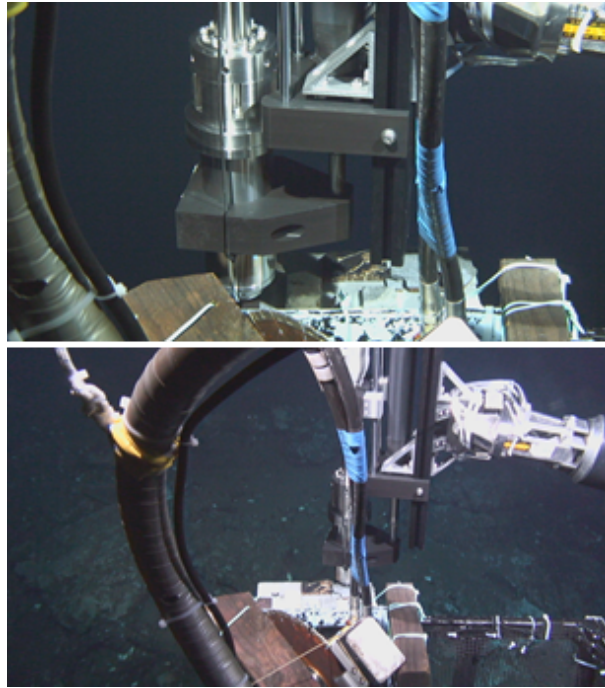


Fig. 3.25: Measurements of brass and mineral samples in the sea using ChemiCam F. The upper picture shows the measurement of brass and the lower shows measurement of the Jade sample.

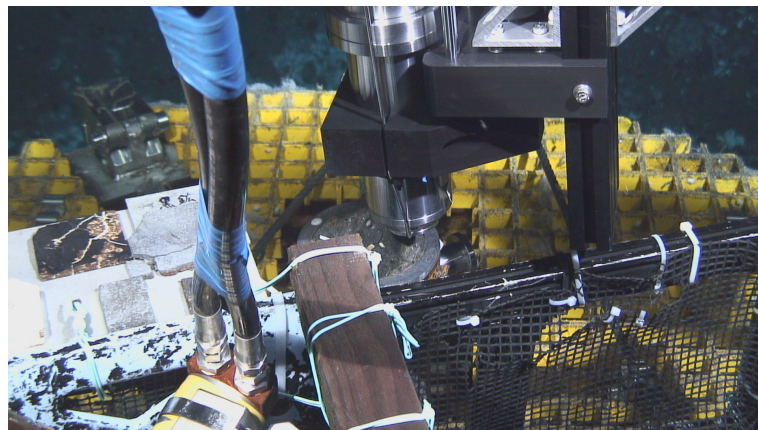


Fig. 3.26: Measurements of mineral inside the hole of C0013E.

3.4.3 結果・考察

Fig. 3.27、Fig. 3.28 にそれぞれ真ちゅうと鉱物サンプルの海中での測定結果を示す。計測は潜航しながら行ったため深度が信号取得時間によって異なる。スペクトルはバックグラウンドを除去し、スペクトル中ピークの元素識別には NIST[64] を参照した。真ちゅうの信号からは、Cu I の 324.75 nm、327.40 nm、510.55 nm、515.32 nm、521.82 nm、Zn I の 468.01 nm、472.22 nm、481.05 nm が鮮明なピークとして確認され、真ちゅうが亜鉛と銅で構成されていることと整合性がとれている。422 nm 付近にピークが確認できるが、亜鉛・銅、もしくは真ちゅうに微量に含まれている鉛は 422 nm 付近には強いピークを持たないため、おそらく海水中の Ca I 422.67 nm のピークと考えられる。前項の室内実験でも海水の信号への影響として、limestone のスペクトル中の Ca I 422.67 nm のピークが自己吸収を起こしていたことを考えると、やはり現場測定においてもプラズマ中で海水由来の元素が励起すると考えられる。鉱物サンプルの信号からは、Cu I の 324.75 nm、327.40 nm、510.55 nm、515.32 nm、521.82 nm、Zn I の 468.01 nm、472.22 nm、481.05 nm、Fe I の 373.49 nm、382.04 nm、385.99 nm、388.63 nm、393.03 nm、427.18 nm、Pb I の 374.00 nm、405.78 nm がピークとして確認できた。ただし、室内実験同様、Fe I の 373.49 nm と Pb I の 374.00 nm のピークは分離できなかった。ICP-AES の結果から、Jade サンプルの主成分は Zn・Pb・Fe・Cu の 4 元素であることがわかっている (Table 3.3 参照) ので、実海域実験の結果は ICP-AES の結果と相違なく、また室内実験のデータ (3.14 参照) と遜色ない信号を海底現場にて得ることに成功した。圧力影響については、先行研究で金属サンプルについてロングパルスの信号に影響がないことがわかっていたが、より複雑な化学組成を持つ岩石についても、少なくとも水深 1000 m の水圧がかかる地点まで圧力影響がないことを示した。

Fig.3.29 には、人工熱水噴出孔 C0013E での測定結果を示す。スペクトルからは、Cu I の 324.75 nm、327.40 nm、510.55 nm、521.82 nm、Zn I の 468.01 nm、472.22 nm、481.05 nm、Fe I の 373.49 nm、382.04 nm、385.99 nm、388.63 nm、393.03 nm、427.18 nm、Pb I の 374.00 nm、405.78 nm がピークとして確認できた。ただし、Jade と同様 Fe I の 373.49 nm、Pb I の 374.00 nm でのピークは分離できず、Cu I の 324.754 nm、327.396 nm は他のピークと重なって見えた。C0013E のチムニーについての元素組成は公表されていないため、室内実験での Jade・Yoron・Hatoma の試料の ICP-AES 測定結果を参考に、鮮明なピークのみ元素特定を行った。C0013E で得られた信号はバックグラウンドが低く、幅の細いピークが多く突出していて、室内実験において大気圧下で取ったスペクトルの質に遜色なかった。C0013E で得られた信号は、室内実験での 3 地点の熱水鉱床から得られた岩石の信号と比較すると、最も Jade に近い。よって、Ba が少なく、Fe・Zn・Pb・Fe を多く含むことから、C0013E は JAMSTEC が 2012 年の時点で公表していた結果から数年を経て黒鉱に成長したことが示唆できる。海中で取った Jade サンプルの測定結果と比較すると、Jade よりも Fe・Pb・Cu のピークが鮮明に出ている。測定箇所はそれぞれ数点のため、このデータから Jade より C0013E の方が Fe・Pb・Cu に富んでいると結論づけるのは尚早だが、少なくとも測定した箇所については C0013E では Jade で測定した点よりも相対的に Fe・Pb・Cu が高い。C0013E 孔内の岩石は孔内に詰まっていたためサンプリングができなかったが、C0013E 周辺のマウンドの岩石片をサンプリングした。今後その岩石

を ICP-AES とロングパルス LIBS で分析し、C0013E 周辺の岩石に Fe・Pb・Cu がどれほど含まれているかを調査する。

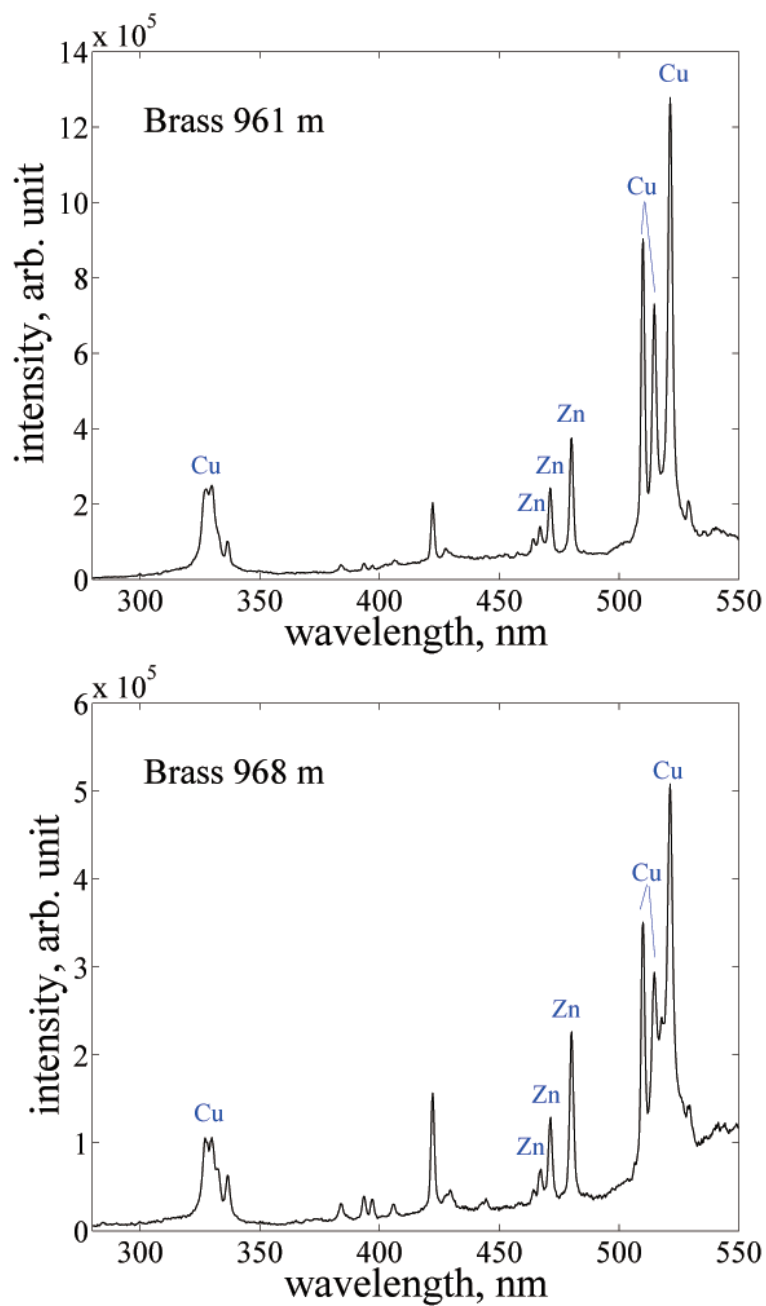


Fig. 3.27: Spectra of brass obtained at the depth of 900 m.

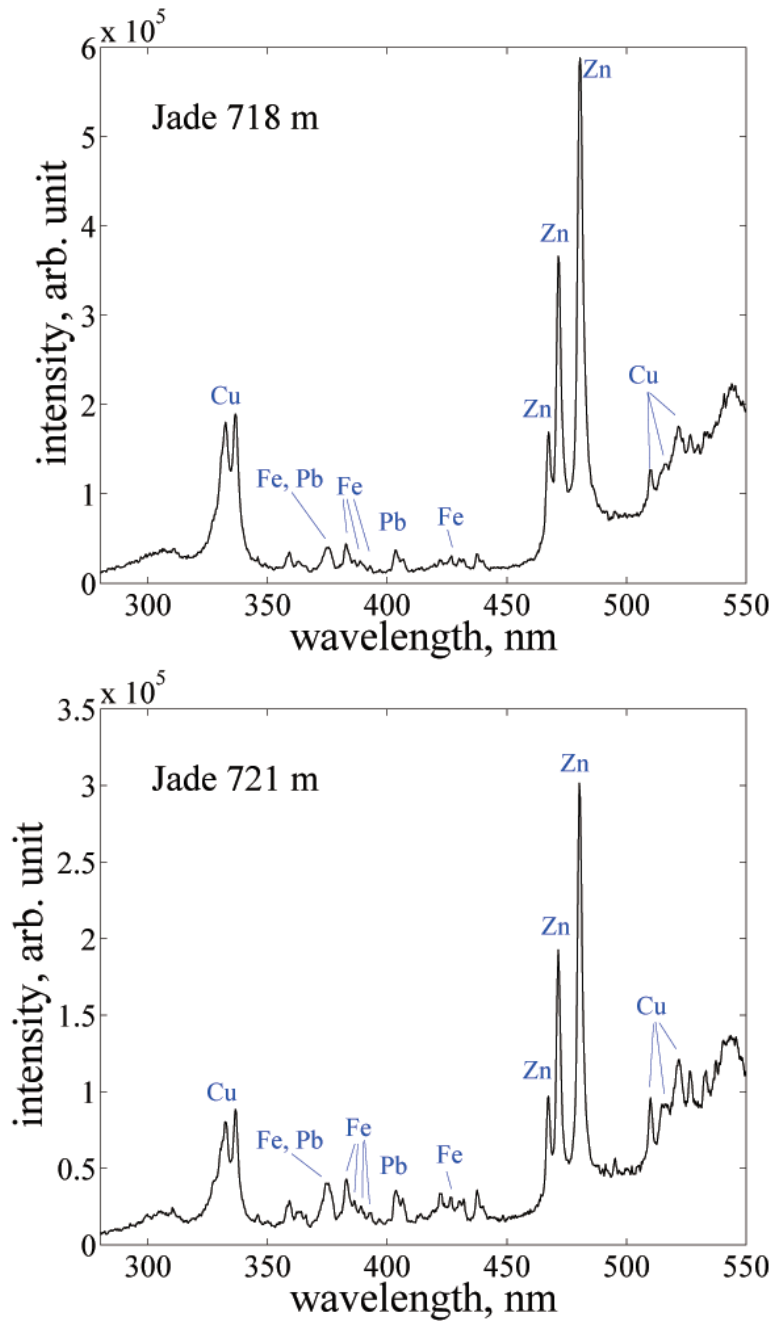


Fig. 3.28: Spectra of Jade rock sample obtained at the depth of 700 m.

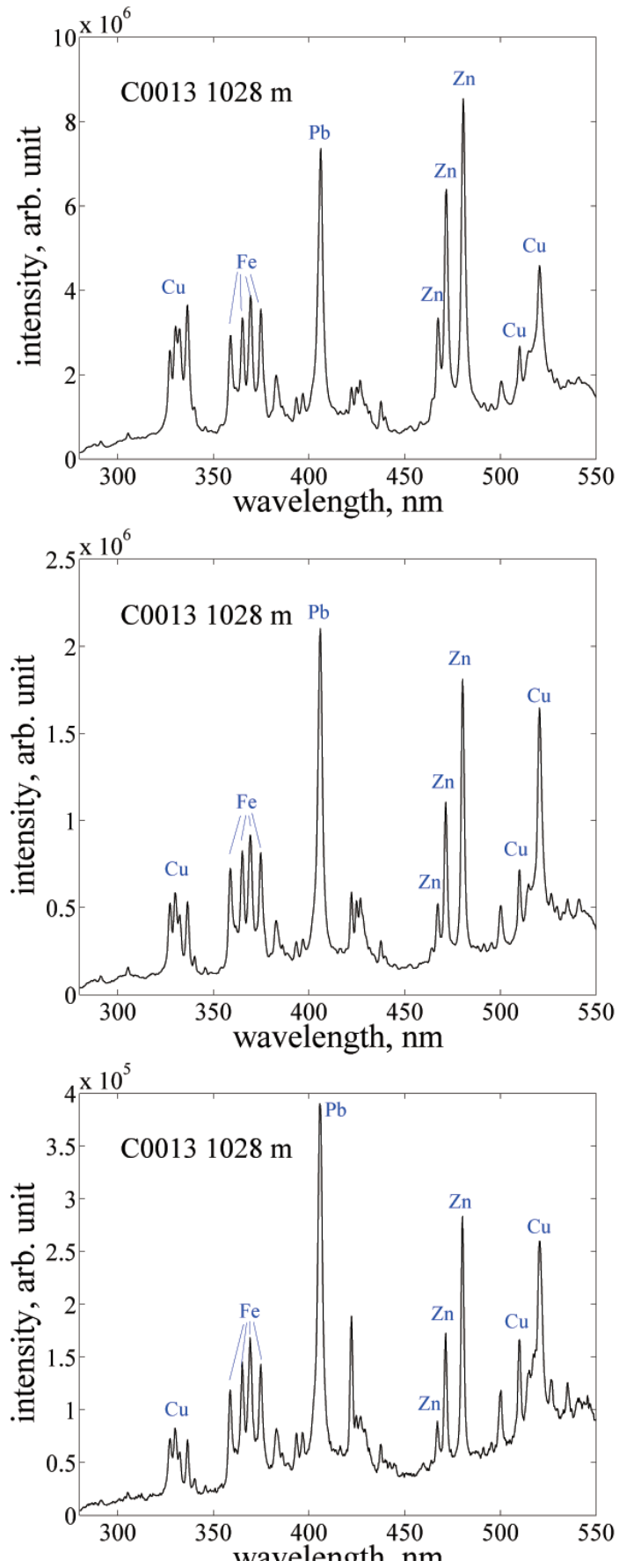


Fig. 3.29: Spectra of minerals inside the artificial hydrothermal vent, "C0013E", obtained at the depth of 1030 m.

3.5 結論

本章では、ロングパルス LIBS を用いて、岩石をターゲットとした海底現場での元素検出の可能性を検討した。資源化に期待される海底熱水鉱床において有用金属を検出することを本章での目的とし、試料には異なる 3 か所の海底熱水鉱床から採取した岩石、それらと比較するため海底で基盤岩として存在する玄武岩 (basalt) や石灰岩 (limestone)、また基盤岩を覆うマンガン酸化物の 6 種類の岩石を用い、それぞれ高精度分析手法である ICP-AES によって元素分析を行った。そして、ロングパルスを用いて純水中および海水中のターゲットを測定し、ICP-AES 結果と比較して検出精度や検出限界を検討した。その結果、元素によるピークとしての出やすさ出にくさはあるが、1.5 % 以上ターゲットに含まれている元素を検出することに成功した。検出限界は他のピークが近くにある場合は干渉したり、バックグラウンドによっても変わったりするが、今回の実験では Yoron に含まれている Cu 0.1 % が、ピークとして確認できた元素の中で最も少ない含有割合だった。また、海水中での計測結果は、純水中のものと比較して海水の影響が見られるものの、検出精度や検出限界に差異はなく実海域でロングパルス手法が十分応用可能であることがわかった。

室内実験結果を踏まえ、水深 3000 m 耐圧で、現場での効率的なレーザー照射やプラズマ光観測を実現する装置を用いて実海域での検証実験を行った。実海域試験は 2013 年 11 月に沖縄沖伊平屋北海丘で実施され、金属・岩石サンプルの計測と、天然岩石の計測を海中で行った。およそ 1000 m の深度で行った計測結果から、金属・岩石サンプルとも室内実験結果に遜色のないスペクトルを得ることができ、ロングパルス手法での信号取得・元素検出に海水や数 10 MPa オーダーの圧力の影響がないことを海底現場にて実証した。特に、圧力影響については、先行研究では含有元素種類が少ない金属試料でのみ影響がないことが示されていたが、本実験で、含有元素が多く化学組成が複雑なターゲットについても圧力影響がほぼないことを初めて実証した。さらに、人工熱水噴出孔 C0013E 内の岩石を計測し、黒鉱に代表される金属元素がはっきりとピークとしてスペクトル中に現れ、自然に存在する岩石についても現場にて含有元素検出が可能であることを明示した。

本実験により、海底に存在する未知の岩石の種類を識別するのに本技術が十分利用できると言える。今後は、実海域試験で測定した C0013E の測定結果について、周辺岩石の詳細元素分析を行って妥当性を評価する。

次章では海底現場での定量分析実現に向け、現場定量解析手法の開発について説明する。

4 キャリブレーションフリー解析の応用

第3章では、ロングパルス LIBS によって海底現場での鉱石の含有金属元素検出が可能であることを示した。本章ではロングパルスを海底現場成分分析手法として確立するために、含有元素を検出するだけでなく、陸上で研究されているキャリブレーションフリー解析を応用して組成を定量的に評価する可能性を検討する。

4.1 従来手法と問題点

原子発光を用いた定量分析では検量線法が一般的である。検量線法では、試料の測定前に検量線と呼ばれる、ピーク強度と元素濃度の関係を表した直線を作成する。検量線は、ある元素について濃度を変えた数種類の標準試料を用意して、濃度とピーク強度の関係を線形近似する。未知の試料中の元素濃度は、ピーク強度から検量線を参照して得られる。LIBS の水域での応用に向けた研究では、液体分析において検量線を用いて液中各元素の検出限界が求められている [53]。しかしながら、ピーク強度と元素濃度の比例定数はいつも一定なわけではなく、他の元素の含有割合に左右されうる（マトリクス効果）ため、未知試料の濃度を求めるには、ターゲットの元素組成に応じて引かれた検量線を用意する必要がある [18, 68, 69]。つまり、予めターゲットの元素組成が大まかにわかっていないと検量線を引くための標準試料を用意できないので、未知の試料を定量分析までその場ですぐに行うことは難しい。また、特に固体については、任意の配合で標準試料を作ることが容易ではないので、ターゲットとマトリクスの一致した標準試料を用意するのも困難である。

この問題を解決するために、陸上の LIBS ではマトリクスを一致させる必要のない検量線が検討されている。Chaleard ら [70] は、空気中で Cu と Mn について様々な元素組成の試料を用いて測定を行い、マトリクス効果がプラズマ温度と試料から蒸発した物質の質量の 2 つのパラメータに集約できると考え、その 2 つのパラメータでピーク強度を規格化した。一方、Panne ら [71] は、ガラス中の Si (ケイ素)・Al・Ca についてプラズマ温度のみによってピーク強度を規格化した。どちらの研究でも、マトリクスが異なる試料でも同じ検量線を使えることを実証した。さらに、Gornushkin ら [72] は、ターゲットの面密度 (surface density) を測定し、面密度によってピーク強度を規格化して、Mg についてマトリクス効果が少ない検量線を引くことに成功した。こういった手法により、マトリクス未知の試料に対しても適用できる検量線法の開発が期待できるが、現段階ではあらゆる元素・マトリクスに対して普遍的な手法とは言えず、各々のターゲットに応じて詳細検討が必要、という課題が残る。

そこで、検量線を用いない定量分析手法、Calibration-Free LIBS (以下 CF-LIBS) が、1999 年に Ciucci らによって提案された [73]。CF-LIBS では、ボルツマン分布則 (Eq. 3.1) を利用してスペクトル解析のみで各元素割合を求める。ボルツマン分布則はピーク強度とプラズマ温度、元素割合の関係を表した式で、計算過程でマトリクス効果がプラズマ温度で補正する。このため、CF-LIBS では検量線が必要なく、未知試料の定量分析結果を測定現場にてリアルタイムに得ることが可能となる。このような利点から、CF-LIBS を現場測定に利用することを目的として、様々なターゲットに対する CF-LIBS の適用検討を

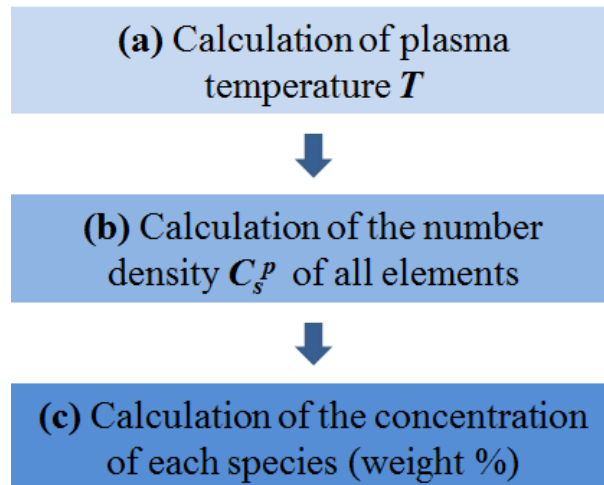


Fig. 4.1: Outline of CF-LIBS.

する研究が多数報告されている。例えば、アルミニウム [73, 74]、銅 [74, 75, 76]、鉄 [77] が主成分の合金を始め、貴金属 [78]、土壌 [74, 79]、岩石 [80]、サンゴ [81]、毛髪 [82]などをターゲットとした研究が挙げられる。分析精度についてはまだ向上に努める必要があるが、主成分では1%以下に誤差を抑えられている研究も見られる [74]。ただ、CF-LIBSに関する研究の多くは空気中大気圧下での測定で、水中での測定に関する研究は少ない。

本章では、CF-LIBSを海底現場での元素定量分析に応用することを目的に、水中固体試料をターゲットとしてCF-LIBSを適用し、その分析精度・計測誤差について検証する。

4.2 CF-LIBS

4.2.1 解析手順

CF-LIBSで元素組成を求める手順について説明する。CF-LIBSでは、第3章で理想のスペクトルを計算する際に用いたボルツマン分布則 (Eq.3.1) を用いる。Fig. 4.1に解析手順を示す。ボルツマン分布則では以下の前提が満たされることを仮定している [68]。

- プラズマ中元素組成は試料中元素組成と同じである
- プラズマは局所熱平衡が保たれている (Local Thermal Equilibrium; LTE)
- プラズマは均一である
- プラズマが光学的に薄い (放出された光子がプラズマによって吸収されない)

(a) プラズマ温度の計算

まず、ボルツマン分布則を用いてプラズマ温度を計算する (ボルツマンプロット法)。計算手順を Fig. 4.2 に示す。ある元素の2本以上のピークを参照し、ボルツマン分布則にピーク強度 (I_{sj}) と各物性値 ($A_{sj} \cdot g_{sj} \cdot E_{sj}$) を代入する。この時、プラズマが均一であると

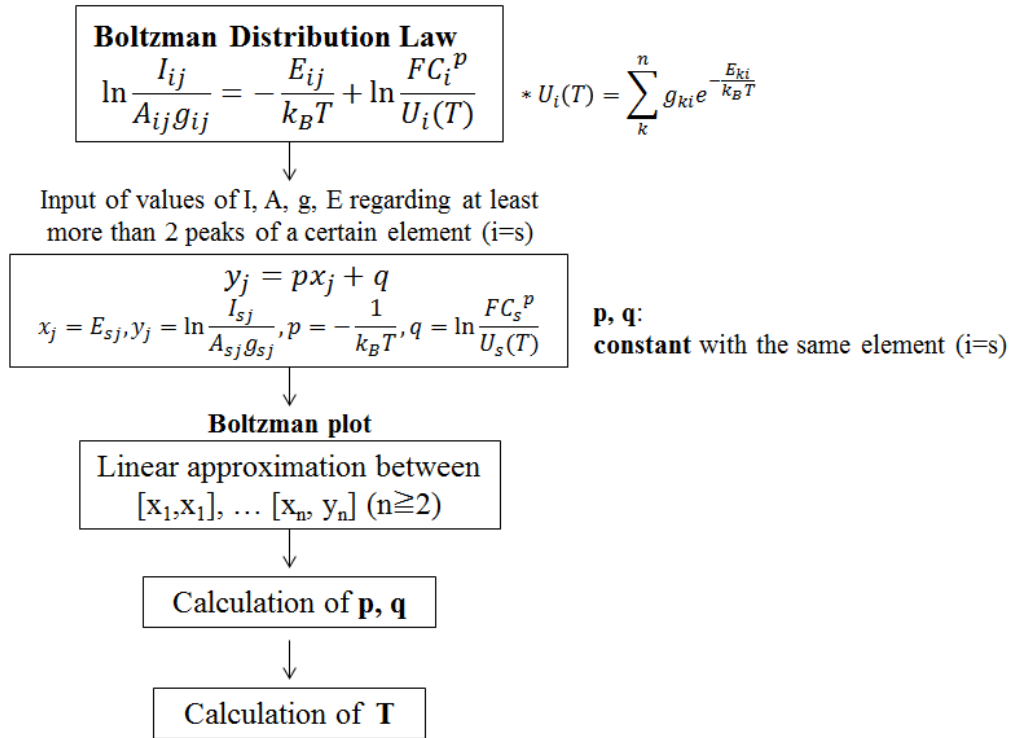


Fig. 4.2: Boltzman Plot method.

いう前提から、プラズマ温度がプラズマ中で一定とし、 T を含む項 $p = -\frac{1}{k_B T}$ 、 $q = \ln \frac{FC_s^p}{U_s(T)}$ が同じ元素について定数とみなせる。よって、2点以上の $x = E_{sj}$ 、 $y = \ln \frac{I_{sj}}{A_{sj}g_{sj}}$ について線形近似することで、 p 、 q の項を計算し、 p の項からプラズマ温度 T を算出する。

(b) アブレーションした元素数の割合

(a) で求めたプラズマ温度 T を改めて Eq.3.1 に代入し、ピークとして観測されるすべての元素について FC_i^p を求める。プラズマ中にアブレーションした元素数の割合である C_i^p は、

$$\sum_i C_i^p = 1 \tag{4.1}$$

を満たす。つまり、正確な元素割合を求めるには試料の含有元素全てをピークとして検出する必要がある。もしくは、試料中の1つの元素割合がわかれば内標準として他の元素割合を求めることができる。Eq.4.2 で F が消去され、各元素数の割合が求められる。

$$\frac{FC_i^p}{\sum_{i'} FC_{i'}^p} = \frac{FC_i^p}{F \sum_{i'} C_{i'}^p} = C_i^p \tag{4.2}$$

(c) 元素組成計算

(b) で求めた各元素の数密度から、Eq.4.3 のように各元素の質量%濃度を求める。

$$m_i = \frac{C_i^p M_i}{\sum_{i'} C_{i'}^p M_{i'}} \times 100 \tag{4.3}$$

m_i :質量%濃度

M_i :原子量

m_i はプラズマ中の元素質量割合を表すが、ボルツマン分布則の条件として、プラズマ中元素組成は試料中元素組成と同じであることが前提なので、試料の元素組成は m_i と等価である。

4.2.2 水中でのCF-LIBS

CF-LIBS では、レーザー照射条件によって「プラズマ中元素組成は試料中元素組成と同じである」という前提条件がしばしば満たされず、試料中元素組成を正確に求められない場合がある。特に熱による元素の蒸発が支配的になる場合、含有元素の物理特性によって蒸発・励起が選択的に起こり、蒸発しやすい元素ほど多く発光に寄与する傾向がある [83, 84]。LIBS だけでなく ICP-AES でも同様の報告がされていて、レーザーが比較的低パワーで長いパルス幅の場合に顕著となる [85]。Lednev ら [86] は、ボルツマン分布則に融点・沸点・熱容量・エンタルピーなど励起しやすさを考慮した項を導入して、熱蒸発による影響を是正した。

水中でCF-LIBSの適用可能性を検討している研究は数少ないが、作花ら [87] がCF-LIBSから派生したフィッティング法によって、水中の真ちゅうに対してロングパルス照射して得られた信号について、Cu/Zn比を求めている。その結果、レーザーエネルギー 6.6 mJ パルス幅 150 ns のロングパルスでは水中でZnが実際の比率よりも5倍以上多く出たことが報告された。試料からプラズマ中に放出される元素比は試料中元素比とさほど変わらないが、放出された元素のうち、融点・沸点の低いZnの方が発光に寄与する割合が多いため、スペクトルではZnが強調される、と結論づけている。また、水中プラズマでは中心部と外側で同じ元素についてのピーク形状が異なるという報告がされていて [88]、CF-LIBSの前提の一つである「プラズマの均質性」が損なわれていることも懸念される。本研究では、水中環境がプラズマ・CF-LIBSの結果に及ぼす影響の評価とその補正の可能性を検討した。

4.3 実験

4.3.1 実験目的

本実験では、海中現場でのLIBSを用いた元素定量分析手法開発のため、ロングパルスを水中固体に照射した場合、CF-LIBSの結果にどのような影響を及ぼすか、また、補正方法の検討を目的とした。ターゲットは、海底熱水鉱床中の金属資源として有望視されているCu・Zn・Pbとした。

4.3.2 実験条件

試料

試料には Cu・Zn・Pb が主成分である真ちゅうを用い、異なる配合を持つ 6 種類の標準試料を用意した。Table 4.1 に各試料の元素組成を示す。Cu・Zn・Pb の他に Sn などの微量元素を含んでいるが、本実験での CF-LIBS 解析では、各試料の成分は Cu・Zn・Pb のみとして元素組成を算出した。ロングパルスレーザのスポット径は数 100 μm で、その範囲で試料の均質性が保たれているか確認するため、研磨した試料片を顕微鏡 (VK-9700、Keyence 社製) で観察した。Fig. 4.3 に、試料表面を 50 倍率で観察した様子を示す。細かい黒い部分は汚れやキズである。31XB23・31X7835.8・31XB21 は特に表面の粒界や変質は見られなかった。31X7835.5 には変成と思われる部分 (Fig. 4.3 中左部) が見られ、31XB2 と 31XB20 には色の異なる縞模様が見られた。試料には、局所的な元素組成の偏りがあると考えられるので、CF-LIBS の計算結果への影響を抑えるために信号を計 200 回ずつ取り 20 回照射ごとに照射位置を変化させて平均化した。

Table. 4.1: Composition of brass samples.

Sample	Cu	Zn	Pb	the remainder
31X7835.5	91.25 \pm 0.12	6.23 \pm 0.06	1.64 \pm 0.04	0.88
31XB23	89.57 \pm 0.06	9.97 \pm 0.06	0.046 \pm 0.002	0.414
31X7835.8	69.93 \pm 0.12	24.83 \pm 0.06	3.15 \pm 0.03	2.09
31XB21	69.24 \pm 0.12	29.5 \pm 0.14	0.12 \pm 0.004	1.14
31XB2	60.13 \pm 0.1	39.57 \pm 0.12	0.0129 \pm 0.0014	0.287
31XB20	58.53 \pm 0.1	37.03 \pm 0.17	4.43 \pm 0.06	0.01

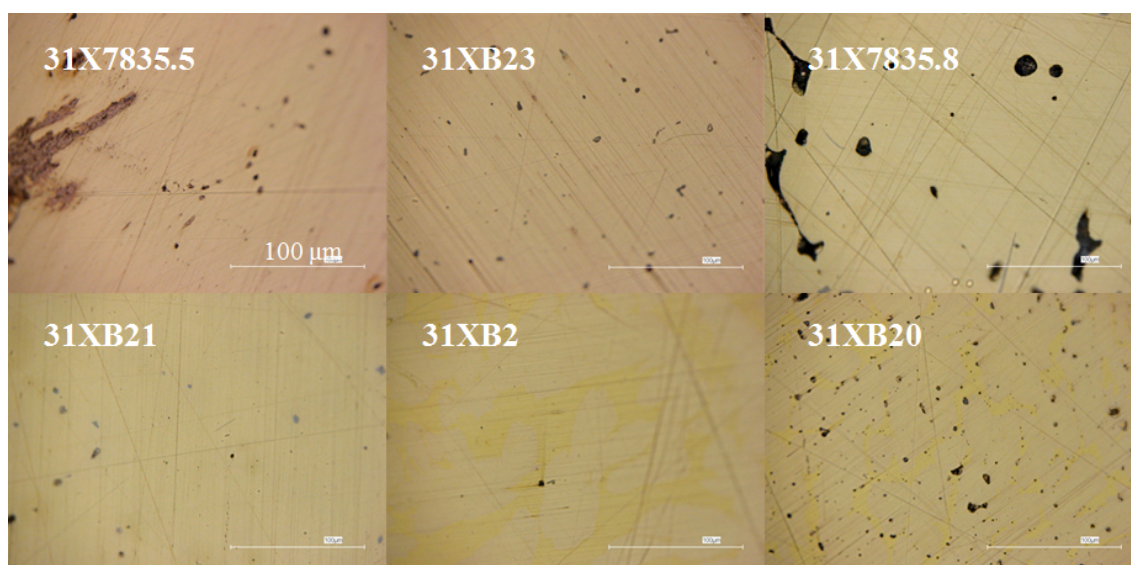


Fig. 4.3: Images of the surface of brass samples taken at a magnification of 50x.

実験条件

実験装置は、第 3 章の実海域試験と同じものを用いた。ただし、リニアアクチュエータと水中ポンプは使用しなかった。試料は空気中と (天然) 海水中に置いた場合で実験を行っ

た。レーザパルスのエネルギーとパルス幅はそれぞれ 20 mJ・250 ns で、1 Hz で照射した。ICCD カメラのゲート幅は 500 ns、ゲート遅延時間は空気中で 800 ns、海水中で 1200 ns とした。ゲート遅延時間は、空気中と海水中でそれぞれ幅が細くピークが分離しやすいデータが取得できる時間を実験的に選定した。ターゲット試料はレンズの焦点距離に合わせ、レンズ先から 2 先に設置した。分光波長範囲は第 3 章の実海域試験と同じ範囲 (295 ~ 585 nm) とした。

4.3.3 解析方法

第 2 章で述べたように、ピークは幅を持って観測され、特に水中ではブロードニングが見られるため、ボルツマン分布則でのピーク強度の項には各ピーク線の広がり considering ピーク面積を代入する。ただし、実際のスペクトルでは連続光によるノイズや近傍のピーク同士の干渉が見られるため、参照するピークを理論モデルに当てはめて適切にピーク分離する必要がある。本研究では、ピークのモデル化を山形肇氏の修士論文 (2009 年)[38] に従って行った。ピークの広がり装置の分解能と、プラズマ発光原理によるブロードニングの 2 つに起因する。装置の分解能による広がり、正規分布かコーシー分布に従い、正規分布に従う関数はガウス型関数、コーシー分布に従う関数はローレンツ型関数として数式で表される。ガウス型関数を Eq. 4.4、ローレンツ型関数を Eq. 4.5 に示し [89]、Fig. 4.4 に各関数のプロット例を示す。

$$f_{gauss}(x) = h \cdot \exp(-\ln 2 \cdot (\frac{x_{peak} - x}{\omega})^2) \quad (4.4)$$

$$f_{lorentz}(x) = \frac{h}{1 + (\frac{x_{peak} - x}{\omega})^2} \quad (4.5)$$

h : ピーク強度

x_{peak} : ピーク波長

x : 波長

ω : 半値半幅 (Half Width at Half Maximum; HWHM)

本実験の装置で観測されるピークがどちらの関数に近いかは、水銀アルゴン校正光源 (HG-1、ocean optics) を測定した形状に各関数をフィッティングして決定した。ピークには、水銀 (Hg) の 435.83 nm に見られるピークを参照した。Fig.4.5 に測定されたピーク (黒丸) と、ガウス型 (赤点線)・ローレンツ型 (青点線) によるフィッティングを示す。フィッティングは最小二乗法によって行った。データと関数との一致の評価は残差平方和を比較し、365.02 nm のピークでガウス型もローレンツ型も 0.0071 で差異がなかった。一方、プラズマ発光原理によるブロードニングは、主にローレンツ型で近似される [38] ので、本実験のスペクトル中ピークは、ガウス型とローレンツ型の畳み込み積分によるフォークト関数がローレンツ型 (2 つのローレンツ型関数の畳み込みはローレンツ型で表される) の近似である。フォークト関数はコンボリューション計算を含み計算時間が長くなるため、本実験でのスペクトル中ピークはローレンツ型関数とした。

CF-LIBS のプログラムは MATLAB により作成した。付録 B にプログラム概容と詳細

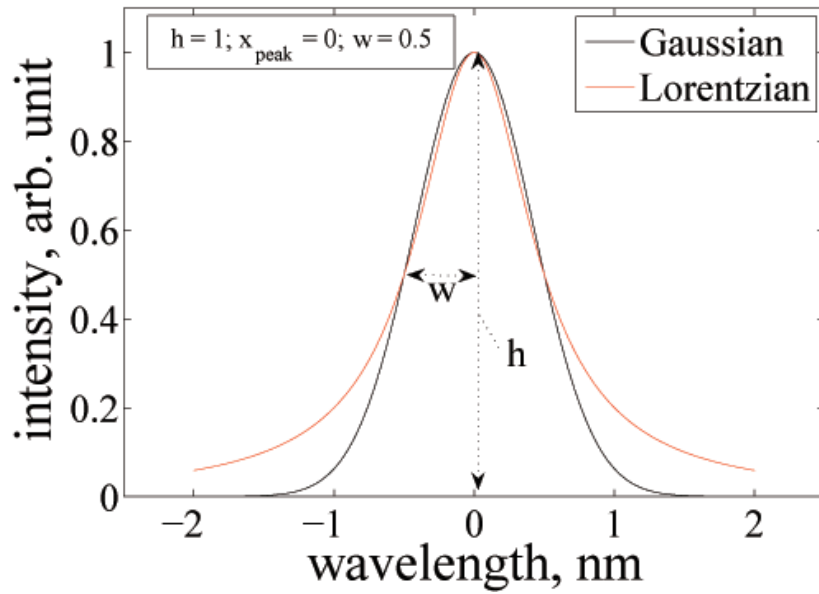


Fig. 4.4: Examples of the shapes of Gaussian and Lorentzian distribution. h , x_{peak} and ω were set to 1, 0, 0.5 respectively.

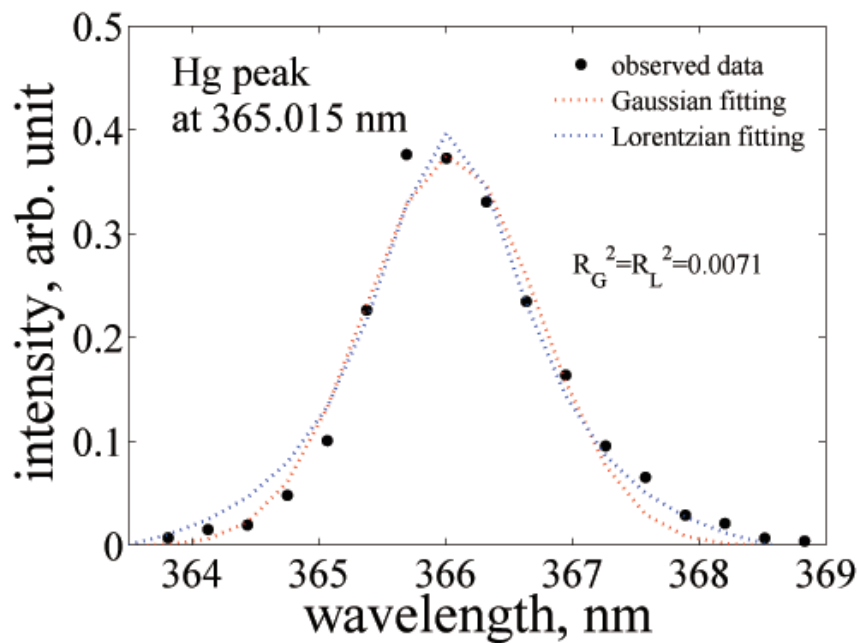


Fig. 4.5: Peak fitting by Gaussian and Lorentzian distribution. The black dots indicate observed data, the red line indicates Gaussian fitting and the blue line indicates Lorentzian fitting.

な解析手順を示す。温度決定のためのピークは、Cu I の 510.55 nm・515.32 nm・521.82 nm を選択し (Fig. 4.6 参照) 隣り合った 3 本のピークについて各ローレンツ関数を足し合わせた関数でフィッティングした。ローレンツ関数で表されたピークを積分して面積を求め、ボルツマンプロット法でプラズマ温度 T を求めた。次に Zn・Pb についてそれぞ

Table. 4.2: Physical properties of peaks used through calculation.

Element	Atomic weight	$\lambda[nm]$	$E_{ij}[eV]$	g_{ij}	$A_{ij}[s^{-1}]$
Pb	207.2	405.78	5.744410	3	9.124e+07
Zn	65.38	481.05	6.654963	3	7.004e+07
Cu	63.55	510.55	3.816948	4	1.949e+06
Cu	63.55	515.32	6.191593	4	1.034e+08
Cu	63.55	521.82	6.192444	6	1.221e+08

れローレンツ関数でフィッティングして面積を計算した後、求めたプラズマ温度をボルツマン分布則の項に入れて Eq. 4.2 より $C_{Cu} \cdot C_{Zn} \cdot C_{Pb}$ を計算し、Eq. 4.3 から各元素割合を求めた。Zn、Pb は他のピークとの干渉が少なく独立している Zn I 481.05 nm と Pb I 405.78 nm を参照した。Table 4.2 に参照したピークに関する物性値を示す。

レーザは各試料につき 200 回ずつ照射した。そのうちピークが鮮明に表れているものについてフィッティングを行った。フィッティングの誤差が大きいものはデータとして用いなかった。空气中、海水中とも 20 個のデータを抽出してその平均と標準偏差で評価した。

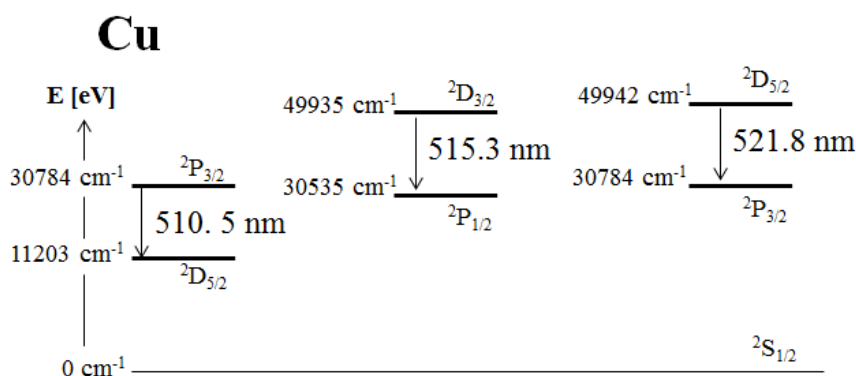


Fig. 4.6: Energy diagram of the levels through transitions for Cu seen in the spectrum.

4.3.4 結果・考察

Fig. 4.7 と Fig. 4.8 に各試料について得られたスペクトル例を示す。スペクトルは波長校正後である。空气中と比較して海水中のスペクトルではピークのブロードニングが顕著である。Cu I の 324.75 nm と 327.40 nm のピークについて、31XB23 や 31XB20 では空气中より海水中の方が相対的に高く出ているが、これはプラズマ温度によるもので、ボルツマン分布則の計算過程で補正される。Fig. 4.9、Table 4.3 に空气中・海水中での CF-LIBS 結果、Table 4.4 には CF-LIBS 結果の誤差を示す。相対誤差は計算値と実際の値との差を実際の値で割って求めた。すべての試料・元素についての平均二乗誤差は、空气中で 5.2 %、海水中で 3.8 % となり、海水中の方が良かった。各元素、条件について詳しく考察する。まず、銅と亜鉛の計算結果について述べる。空气中の結果は、31XB2 以外の 5 つの試料で実際の値より亜鉛・鉛が多く銅が少なく計算された。これは、銅に比べ沸点が低く励

起しやすい亜鉛の発光割合は実際の元素組成よりも多くなる、という先行研究結果に合致する [90]。計測の絶対誤差は、Cu で-10~-2 %、Zn で-0.3~+7 %だったが、相対誤差は Cu で 3~12 %、Zn では 0.7~77 %で、含有量の少ない Zn で誤差が広がった。

一方、海水中での測定では、相対誤差は Cu で 31X7835.8 が 1 %以下に収まっている。亜鉛は 8 %~21 %の誤差が生じ、全体的に空気中よりも精度がよかった。空気中との比較を詳しく見ると、31XB21 以外は空気中よりも Cu が多く計算された。Zn は 31X7835.5・31XB23・31XB2 で少なく計算され、31X7835.8 はほぼ同じ、残りは多く計算された。空気中よりも Cu が多く Zn が少なく計算された理由は、プラズマの寿命と観測時間にあると考えられる。CF-LIBS 結果の時間変化に関して、Herrera ら [84] は、速い時間では亜鉛が多く出て、遅い時間では銅が多く出ることを実験的に示した。弱いエネルギーのレーザーを使った場合には、水中ロングパルスでも同様の現象が起こると報告されている [87]。本実験では空気中も海水中も 500 ns 間観測したため、発光時間が数 10 μm オーダーの空気中ではまだ初期段階のプラズマ発光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~後期まで観測したために影響が軽減されて、空気中では亜鉛が銅より多く出て、海水中では真の値に近くなったと考えられる。Fig.4.10 に、プラズマ発光時間と観測時間 (ICCD ゲート幅) の関係を定性的に示す。

Zn が多いあるいはほぼ同じになった試料については、プラズマ温度が低かったからだと考えられる。Fig. 4.11 と Table 4.5 に、ボルツマンプロット法により求めたプラズマ温度を示す。31X7835.8・31XB21・31XB20 ではプラズマ温度が 6000 K 程度で比較的低い。プラズマ温度が低かった確かな原因はわからないが、物理的特徴によってアブレーションの起こりやすさに変化があったと考えられる。プラズマ温度が低いと、沸点の違いによる励起しやすさが顕著になる [86] ため亜鉛が多く発光したと言える。その他の試料では、空気中と変わらないもしくは高いプラズマ温度となった。

Pb については、相対誤差を見ると全体的に計測精度が悪かった。空気中では全ての試料で実際の値よりも多く計算された。これは、Cu I の 406.26 nm のピークの干渉が見られたからだと考えられる。参照した Pb のピークは、Cu I の 406.26 nm のピークよりも圧倒的に出やすいので通常は干渉を考慮しなくて良いが、含有率が微量の場合は干渉を考慮する必要がある。また、海水中に関しても、実際の値よりも多く出た試料については空気中と同様の理由が原因として考えられる。ただ、31X7835.8 と 31XB20 は実際よりも少なく計算されている。これは水中の方が空気中よりもノイズが大きいいため、スペクトルがノイズに飲まれて少なく計算されたことによる。

4.4 結論

空気中及び海水中で Cu・Zn・Pb の組成を様々に変えた金属試料をロングパルスで計測し、CF-LIBS を適用して試料組成が計算できるかを検討した。大まかな元素組成を求めるのにとどまったが、平均二乗誤差では海水中で 4 %程度となり実際の組成と大幅に異なることはなかった。Zn については相対誤差にばらつきが見られた。今後最適な観測時間の決定方法を検討する必要がある。含有率の低い Pb については、他のピークの干渉やバックグラウンドによる影響と考えられる。今後は、ノイズの除去やフィッティング精度

Table. 4.3: Results of CF-LIBS obtained with various compositions of brass samples.

Sample		Cu %	Zn %	Pb %
31X7835.5	real	91.25	6.23	1.64
	air	82.25±1.60	11.00±1.26	6.75±1.34
	seawater	93.05±1.46	5.75±1.14	1.20±0.49
31XB23	real	89.57	9.97	0.046
	air	79.68±1.11	17.04±1.12	3.27±0.68
	seawater	87.65±1.77	11.65±1.66	0.70±0.18
31X7835.8	real	69.93	24.83	3.15
	air	61.74±2.64	30.26±2.48	8.01±1.43
	seawater	70.10±3.24	29.02±3.20	0.88±0.22
31XB21	real	69.24	29.5	0.12
	air	63.99±2.94	32.50±2.54	3.51±0.83
	seawater	63.86±3.70	35.04±3.77	1.10±0.34
31XB2	real	60.13	39.57	0.0129
	air	58.10±2.95	39.30±2.86	2.61±0.33
	seawater	68.35±3.64	31.09±3.27	0.562±0.650
31XB20	real	58.53	37.03	4.43
	air	54.78±1.75	38.79±1.54	6.42±0.78
	seawater	56.96±4.07	40.66±4.21	2.39±0.43

の向上などプログラムの改善を試みる。

Table. 4.4: Relative and actual errors of CF-LIBS.

Sample		relative % error			actual % error		
		Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb
31X7835.5	air	9.86	76.5	312	-9.00	4.77	5.11
	seawater	1.98	7.69	27.1	1.80	-0.48	-0.44
31XB23	air	11.0	71.0	7014	-9.88	7.07	3.23
	seawater	2.14	16.8	1420	-1.92	1.68	0.65
31X7835.8	air	11.7	21.9	154	-8.19	5.43	4.86
	seawater	0.245	16.9	72.0	0.17	4.19	-2.27
31XB21	air	7.58	10.2	2821	-5.25	3.00	3.39
	seawater	7.77	18.8	13.7	-5.38	5.54	0.98
31XB2	air	3.38	0.69	20104	-2.03	-0.27	2.59
	seawater	13.7	21.4	4254	8.22	-8.48	0.55
31XB20	air	6.40	4.76	45.0	-3.75	1.76	1.99
	seawater	2.69	9.80	46.2	-1.57	3.63	-2.04

Table. 4.5: The temperature calculated by Boltzman Plot using 3 peaks of Cu I.

Sample		temperature [K]
31X7835.5	air	7577±316.7
	seawater	7922±397.4
31XB23	air	7653±372.7
	seawater	7810±500.1
31X7835.8	air	7942±222.8
	seawater	6332±440.0
31XB21	air	8120±373.4
	seawater	6695±291.0
31XB2	air	8136±287.2
	seawater	8163±586.1
31XB20	air	7653±372.7
	seawater	6506±837.4

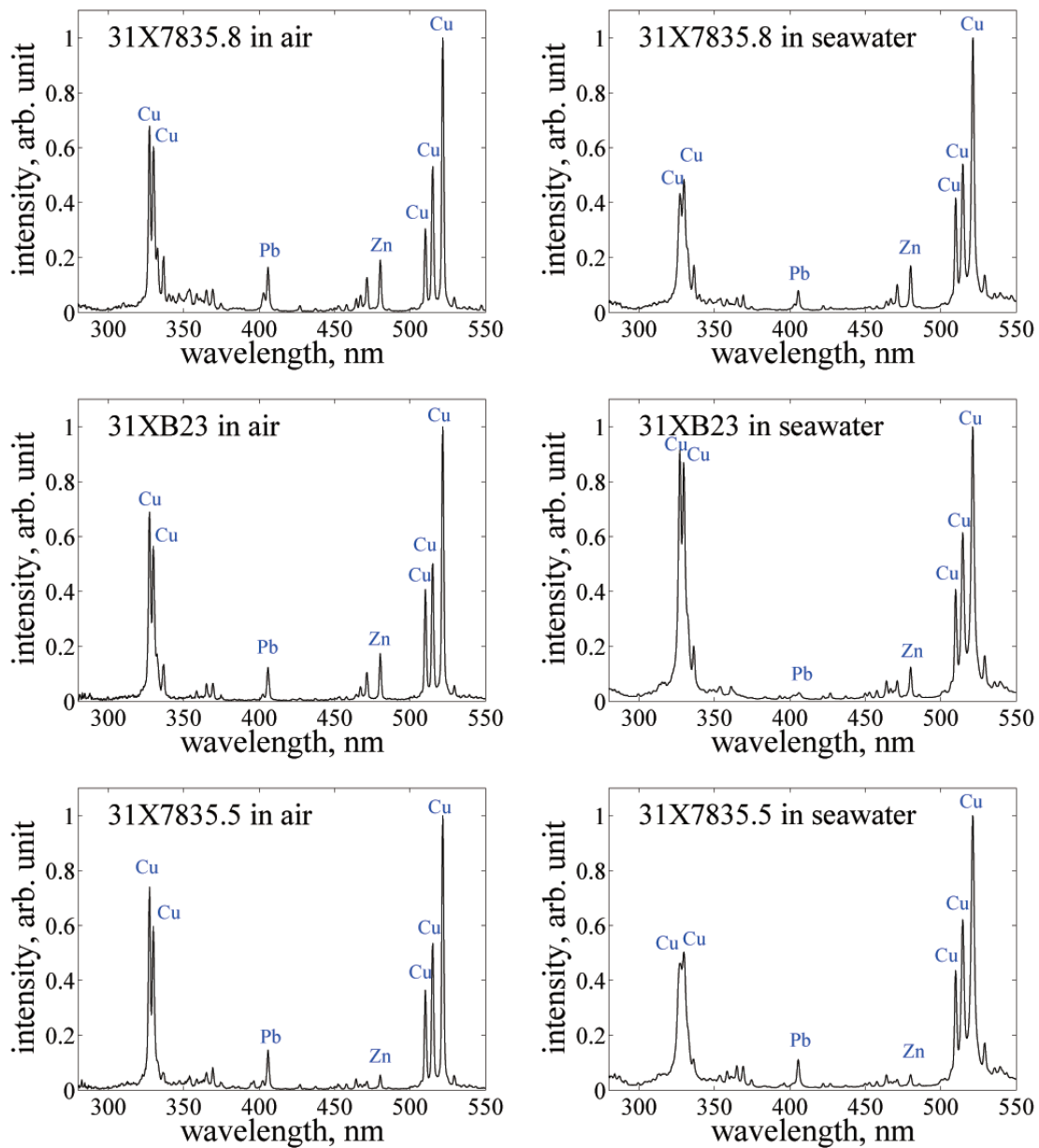


Fig. 4.7: Spectra obtained using long laser pulse in air(left) and in seawater(right). The targets are 31X7835.5, 31XB21 and 31X7835.8.

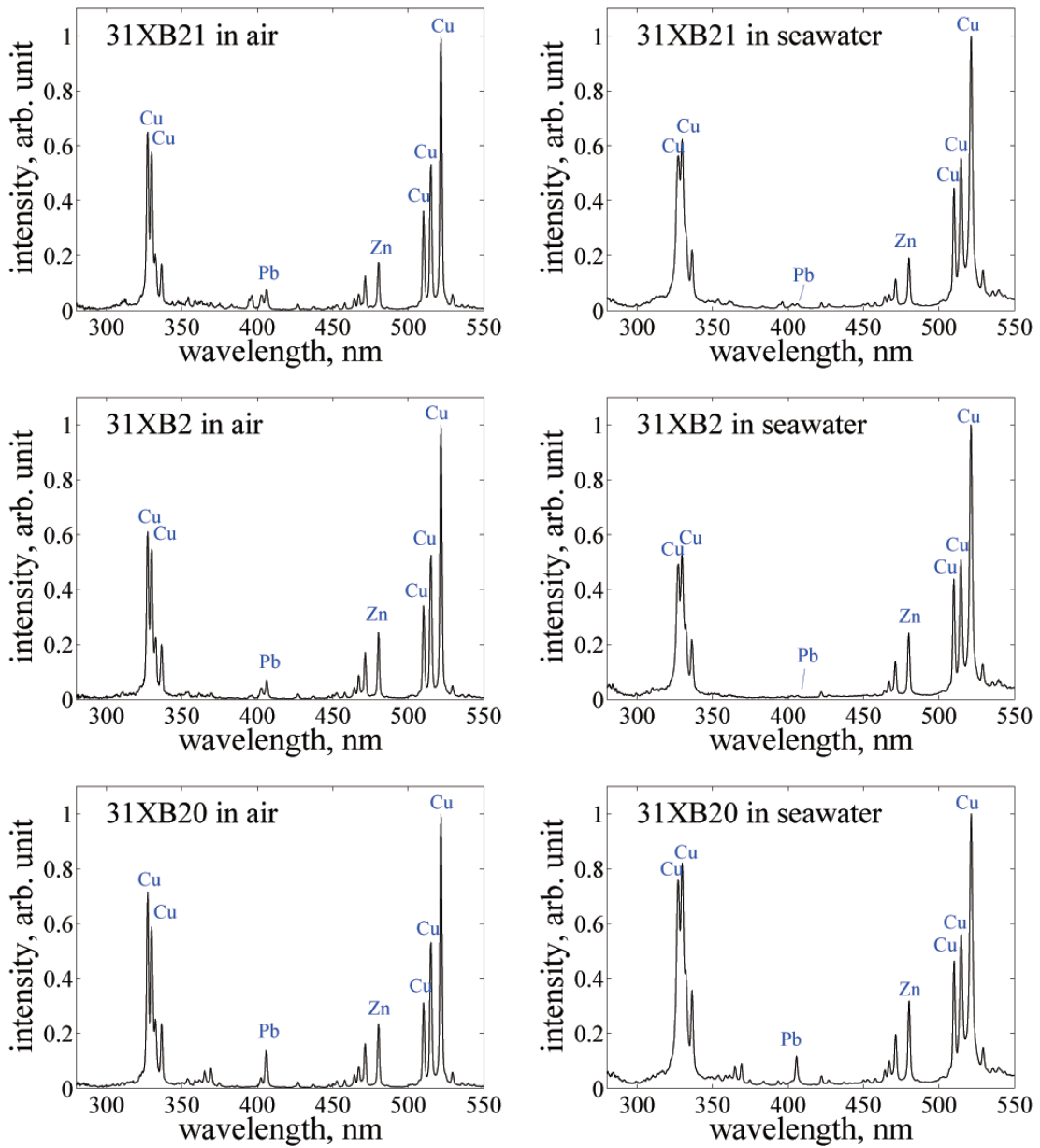


Fig. 4.8: Spectra obtained using long laser pulse in air(left) and in seawater(right). The targets are 31XB2, 31XB23 and 31XB20.

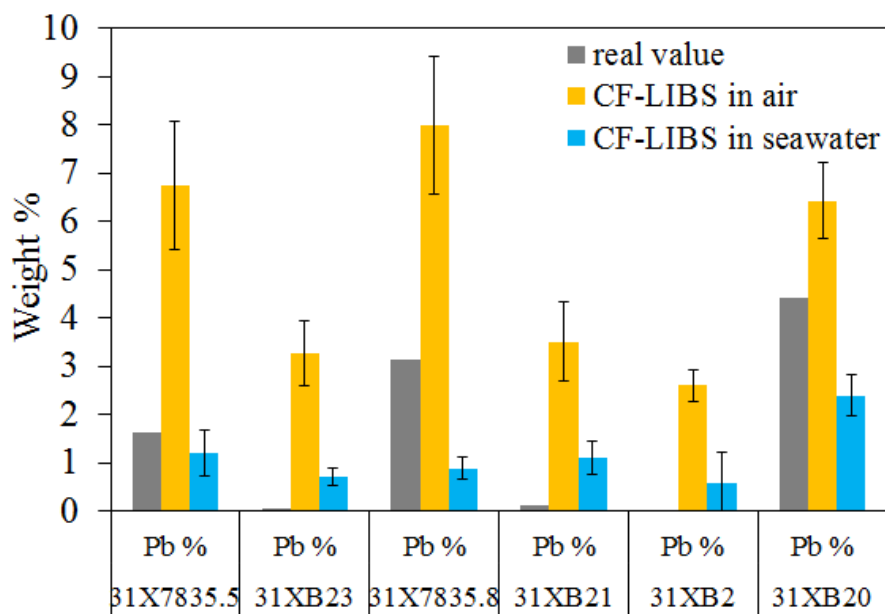
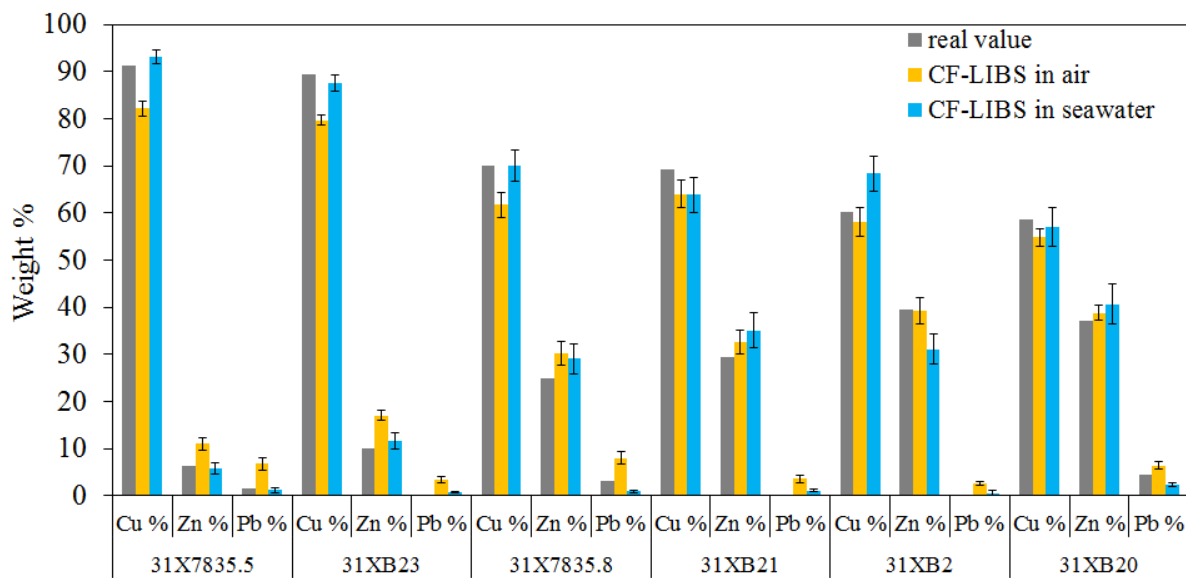


Fig. 4.9: Results of calculation by CF-LIBS. The lower figure indicates the concentrations of Pb.

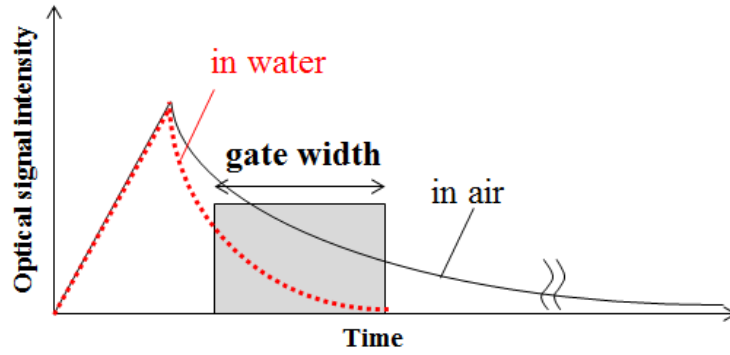


Fig. 4.10: Relation between time after laser irradiation and optical intensity.

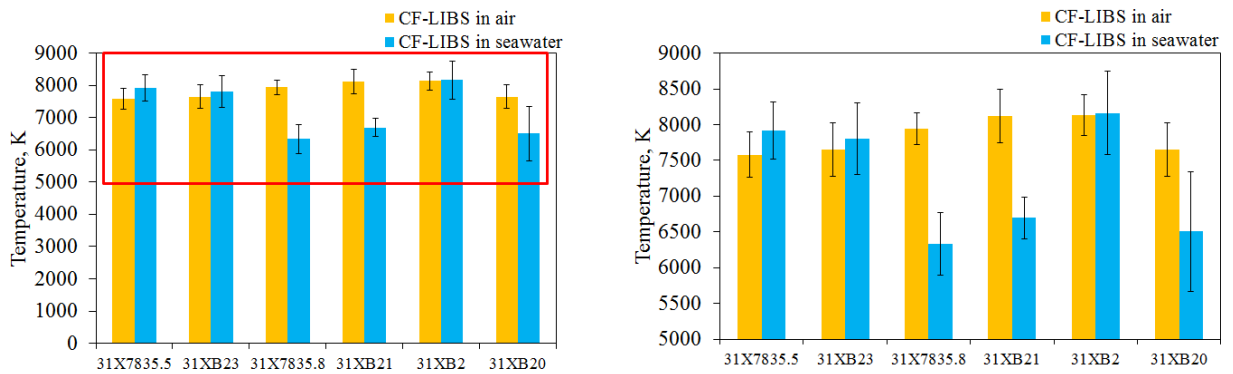


Fig. 4.11: Temperature of plasma calculated by Boltzman Plot using 3 peaks of Cu I. The right figure is the enlarged view of the red part in the left figure.

5 岩石・鉱石への応用

前章では、ロングパルスによる海底現場での金属元素定量分析について、実験室環境で検討した。今後精度向上の余地はあるが、CF-LIBS は海水中の試料について元素組成の大まかな傾向を知るのに十分利用できることを示した。本章では CF-LIBS を岩石の元素組成に応用する方法について論じる。

CF-LIBS では、全含有元素数の割合を合計することで元素組成を求め、全ての元素のピークをスペクトル中に検出しなければならない。しかし、第3章で論じたように実海域でのターゲットは多種多様な元素を含む。ロングパルスによって海水中や実海域でも金属元素の検出には成功したが、S (硫黄) や O、Si など岩石の主成分が検出されなかった。解決方法として波長範囲が相当に広く、感度の高い分光器を用いることで、全元素の検出が可能となりうるが、装置の大型化が懸念される。そこで、以下の3つの観点から CF-LIBS の岩石・鉱石の元素組成への応用法を提案する。

- 金属元素比による海底熱水鉱床のタイプ分け
- 内標準法や他のデータとの組合せによる元素組成計算
- データベースとのマッチング

5.1 金属元素比による海底熱水鉱床のタイプ分け

現状の成果での有効なデータ解釈として、現場で鮮明なピークが確認できている Cu・Zn・Pb の元素比を CF-LIBS によって求め、海底熱水鉱床のタイプ分けに用いることを提案する。鉱床は、構成岩石の Cu・Zn・Pb 比によって珪鉱・硫化鉄鉱・黄鉱・半黒鉱・黒鉱に大別され、三角図内の点によってタイプ分けされる [91]。黒鉱が資源として有用な鉱床で、海底熱水鉱床でも黒鉱かどうかの判別は海底熱水鉱床の理解において重要な指標である [92, 93]。そこで、第3章でロングパルス LIBS によって得られたスペクトルから CF-LIBS 解析で Cu・Zn・Pb 比を求め、実際の値とともに Fig. 5.1 に示した。Cu・Zn・Pb のピークが鮮明に確認できた Jade と Hatoma、実海域での人工熱水噴出孔 (C0013E) 内の堆積物について、Jade・Hatoma は海水中のスペクトル各 20 の平均値を ICP-AES での実測値とともに Fig. 5.1 中に示している。C0013E は 6 回の平均値である。また、参考に伊是名海穴から採取された鉱石のデータ [61] も図中に示した。Jade については、実測値は黒鉱の範囲に収まっているが CF-LIBS 計算値はやや Pb が多く黒鉱と半黒鉱の境界上だった。Hatoma も実測値より Pb が多く計算され、左にシフトした位置だった。ただ、どちらも実測値の近傍に収まり、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。実際よりも Pb が多く計算された理由として、第4章での金属試料についての CF-LIBS 計算結果と同様に、Pb のピークに他の元素のピーク干渉があったこと、あるいはピークが鮮明に表れているスペクトルのみを選んだので、必ずしも鉱石を代表するデータだけを抽出できたわけではないこと、もしくはデータ数が 20 では少なすぎたことが考えられる。プログラムを改良するとともに、データ数を増やし鉱石の成分として示すのに妥当なデータ数を定め、また、Jade・Hatoma 以外の海底熱水鉱床の岩石も三角図で正し

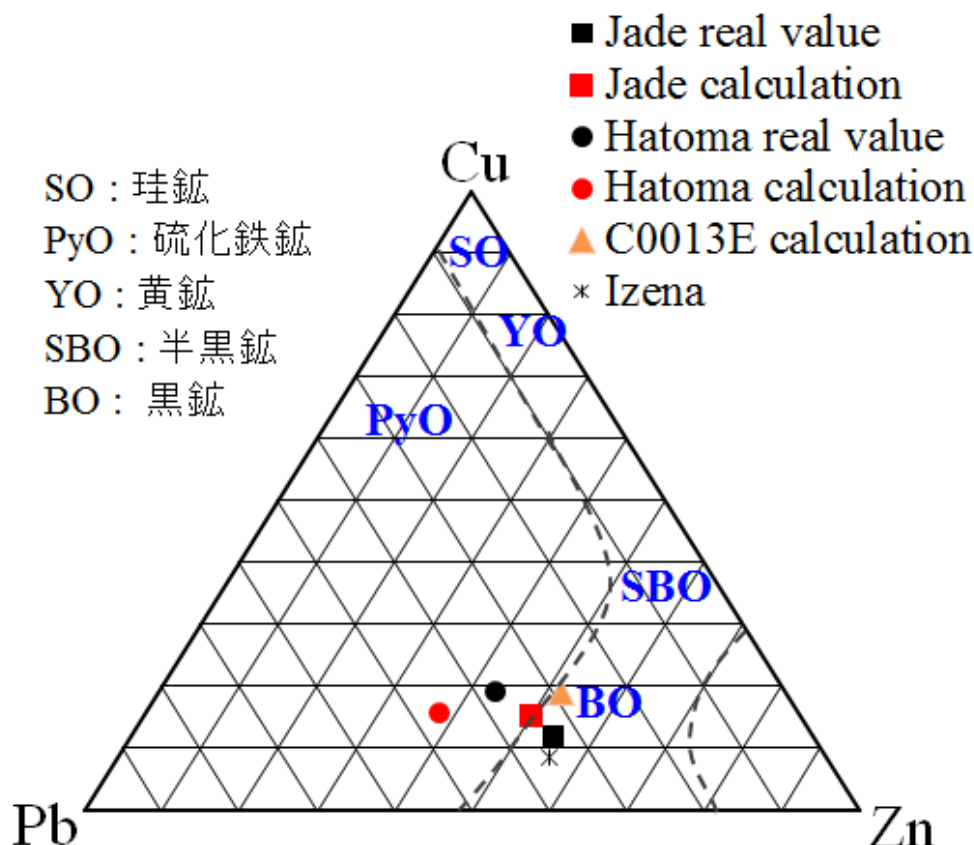


Fig. 5.1: Diagram of Cu-Pb-Zn ratio. The broken line is drawn according to Ishihara 1968[91] and the data 'Izena' is referred from Usui 2010[61].

く評価できるか検討する必要がある。C0013Eについては、CF-LIBS 計算値が黒鋳の範囲に収まった。第3章で、C0013E についてのスペクトルの定性的な考察を行い、脈状硫化鋳物から黒鋳型鋳物へと組成が変化したことを示唆したが、本章では三角図によって考察をより強く支持できる結果を得た。C0013E は掘削コア解析直後に孔が詰まって孔内堆積物のサンプリングができなくなった。サンプリングが難しいが元素分析の必要性があるC0013E において、現場元素分析に成功したことは、本技術が画期的な現場測定技術であることを示し、また、C0013E 孔内堆積物の組成変化の可能性を発見して理学的にも重要な情報を得られた。

今後は、Cu-Pb-Zn と同様に鋳床評価に用いられる Cu-Zn-Fe 比の三角図も作成し、信頼性が高く有用なデータ分析法を確立する。

5.2 元素組成計算

本項では、ピークを全て検出できなくても元素組成を計算できる手法を2つ提案する。

まず、内標準法を紹介する。内標準法とは、含有割合が既知の元素をピーク中に見出して、その元素との比で検量線を引いて他の元素の割合を求める方法である。分光分析では

一般的に行われている手法で、宇宙での LIBS 現場定量分析手法としても検討されている [30]。そこで、内標準法を応用して、スペクトル中に 1 つでも濃度がわかっている元素のピークがあれば、その元素との比を CF-LIBS で求めることで他の元素の割合を求める手法が考えられる。ただ、海底、特に海底熱水鉱床で見られる岩石は元素組成が多種多様なので内標準にできる元素が存在しない。そこで、プラズマ中に溶け込む海水由来の元素を内標準にすることを提案する。第 3 章で述べたように、海水の元素もプラズマ発光に寄与しスペクトルに現れ、海水の濃度はどこでもほぼ一定である。海水中の元素で、第 3 章で論じた Ca は岩石にも豊富に含まれるので、内標準にすることは難しいが、例えば Na のピークであれば内標準にできる可能性がある。周囲の液体からの元素がどの程度プラズマ発光に寄与するかを定量的に表した研究はまだないが、今後検討する余地がある。

つぎに、他のデータとの組合せによる元素組成計算について説明する。具体的には、ラマン分光での現場データと組み合わせることを考えている。第 1 章で紹介したように、ラマン分光では化学結合を検出し、海底現場計測を実現している [15]。そこで、LIBS で検出しにくい元素についてラマン分光で化学結合が検出できれば元素組成の推定が可能だと思われる。

5.3 データベースマッチング法

第 3 章での元素検出を発展させ、より高度なタイプ識別として熱水サイトの計測信号のデータベースを作成し、計測信号をデータベースと照合して試料タイプを識別する手法を提案する。第 3 章では 6 種の岩石試料について得られたスペクトルは、主成分によってピーク位置・高さが異なり区別が可能だということを示した。そこで、様々な海底熱水鉱床でサンプリングした大量のアーカイブサンプルを ICP-AES などで高精度分析し、それぞれ海水中で LIBS 分析を行ってスペクトルをデータベース化する。その際、スペクトルは、ボルツマン分布則 Eq. 3.1 を用いて実験システムによる係数 (F) やプラズマ温度 (T) 依存性をなくした状態でデータ化する。現場計測で未知のターゲットについて得られるスペクトルも、同様に信号解析で F や T 依存性をなくし、データベースを参照して最も近い形状のスペクトルデータを割り出すことで、元素組成を推定することができる。識別の精度はデータベースの情報量に応じて高くなると考えられ、実用的な手法だと言える。

6 結論

6.1 結論

海底堆積物や岩石の化学分析は、サンプリングによって船上に揚げてから分析するため、調査の空間分解能は時間・コストに制限される。そのため、東京大学生産技術研究所では、複数の元素を計測現場で同時に計測できる LIBS を海洋調査で応用することを目的に研究開発を進めてきた。これまでに、水中高圧下でのレーザー照射法の最適化を行い、ロングパルスが有効であることを実証した。本研究は、特に海底熱水鉱床の資源評価に LIBS 装置を用いるために、以下の2点を成果目標として研究を行った。

- 海底現場での岩石含有元素検出の検討
- リアルタイムの定量分析手法の検討

第3章前半では、実験室環境で岩石計測を行い、元素検出と海水の影響を検証した。純水および海水中で各岩石試料の主成分の検出に成功し、海水は元素検出に大きな影響を及ぼさなかった。金属元素の検出限界は1.5%、検出された元素で最も低い含有割合だったのは0.1%の銅で、スペクトル形状から岩石の種類判別が十分可能であることがわかった。第3章後半では、現場計測装置によってロングパルスの実海域試験を行い、金属・岩石サンプル・天然岩石の計測を行った。その結果、室内実験結果に遜色ないスペクトルを海中現場で取得し、実海域環境でもロングパルスが有効であることを示した。また、天然に存在する試料として人工熱水噴出孔内の堆積物を計測して、黒鉱に代表される金属元素の検出に成功した。1000 m を超える深海で鉱物に含まれる複数元素をリアルタイムに計測したのは、初の結果である。よって、岩石の種類を海底現場にて区別するのに、本技術が十分利用できることを実証した。

第4章・第5章では、計測現場でできる定量分析手法としてキャリブレーションフリー解析 (CF-LIBS) が応用できるか検討した。CF-LIBS では、試料の前処理や事前準備を必要としないが、海底での信号への応用には以下の課題が挙げられる。

1. 計算結果はプラズマ中の元素組成で、試料中の元素と同じになるか検討が必要
2. 全元素をピークとして検出できなければ組成を求めることができない

第4章では、課題1について空気中および海水中で様々な成分の金属試料でロングパルス LIBS の計測を行い、水中での信号についての CF-LIBS 計算結果が試料中元素と同等になるかを評価した。大まかな元素組成を求めるのにとどまったが、主成分である銅の計算誤差は最小で1%以下に抑えられ、海水中で取得した信号に CF-LIBS を適用できる可能性を示唆した。また、今後ゲート遅延時間・幅との関係の検討やプログラムの改良を試みることで精度向上が可能だと言える。

課題2について、第5章で、元素比のデータの有効な解釈法として、Cu-Pb-Zn 比三角図による鉱床評価に用いることを提案した。第3章での室内実験および実海域試験の結果も Cu-Pb-Zn 比三角図で評価し、特に人工熱水鉱床の一つである C0013E 孔内堆積物の化学組成が変化したことを示唆した。このことは、本技術が現場測定技術として画期的なこ

とを示しただけでなく、理学的に重要な情報を得ることに貢献した。また、内標準法やラマン分光と組み合わせて組成を求める可能性、データベースマッチング法について論じた。

以上より、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。

6.2 今後の課題

実海域試験では、天然に存在する海底堆積物の金属元素検出に成功した。今後は本格的に装置を資源探査に用いる上で、より実用的な計測システムの構築を行う必要がある。ハード面では、オートフォーカス機能や掘削孔の測定システムなどのサポート技術を搭載することで、より高速で信頼性のあるデータの取得が実現できる。ソフト面では、5.3で述べたように本研究で行った岩石のタイプ分けを、より詳細に判別できるようにするためのデータベース作りが求められる。多種多様な岩石や標準試料を用いて海水中で計測し、LIBS スペクトルのデータベースを作れば、海底現場での未知の岩石を測定した際にどの岩石のスペクトルに近いかが判別することが可能となる。定量分析手法では、CF-LIBS による分析精度は、スペクトルの信号処理プログラムにも依存しうするため、手順を完全に自動化した高速なプログラムの開発が望まれる。また、データの信頼精度として、LIBS ではレーザー照射部分の数 100 μm 径スポットの元素組成分析を行うので、どれほどの空間密度で計測し何点のデータを平均化すれば岩石組成と言えるのか、評価法の確立が求められる。実際に LIBS 計測技術を資源賦存量調査で使っていくには、LIBS 計測装置によって得られるデータの精度・信頼性を高めるとともに、どのように使うことで有効なデータが得られるのか、ガイドラインを作っていく必要がある。

一方で、LIBS は海底現場で直接ターゲットの元素分析ができる画期的な手法であって、資源調査に限らず幅広い分野での応用可能性を秘めている。検出限界や精度は陸上の高精度分析手法には劣るが、海底現場で計測することができるという従来手法にはないメリットから、調査の効率性向上や、学術的調査においても有用なデータを得ることが十分可能である。LIBS が活用できるフィールド・用途を今後柔軟に検討する余地がある。

参考文献

- [1] 浦環, 高川真一. 海中ロボット, p. 14. 成山堂書店, 1997.
- [2] 神田穰太, 石井雅男, 小川浩史, 小埜恒夫, 小畑元, 川合美千代, 鈴村昌弘, 本多牧生, 山下洋平, 渡邊豊. 海洋学の 10 年展望 (II) - 日本海洋学会将来構想委員会化学サブグループの議論から-. 海の研究, 2013.
- [3] P. Bühlmann and L. D. Chen. Ion-selective electrodes with ionophore-doped sensing membranes. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, 2012.
- [4] B. Müller, K. Buis, R. Stierli, and B. Wehrli. High spatial resolution measurements in lake sediments with pvc based liquid membrane ion-selective electrodes. *Limnology and oceanography*, Vol. 43, No. 7, pp. 1728–1733, 1998.
- [5] B. Müller, Y. Wang, M. Dittrich, and B. Wehrli. Influence of organic carbon decomposition on calcite dissolution in surficial sediments of a freshwater lake. *Water Research*, Vol. 37, No. 18, pp. 4524–4532, 2003.
- [6] G. A. Crespo. Solid contact ion selective electrodes based on carbon nanotubes, 2010.
- [7] 下島公紀. Isfet-ph 電極を用いた海洋の現場計測用 ph センサの開発. *ReadoutHORIBA TechnicalReports*, Vol. 30, , 2005.
- [8] 藤永太一郎監修. 海と湖の化学. 京都大学学術出版会, 日本, 2005.
- [9] K. Okamura, H. Kimoto, K. Saeki, J. Ishibashi, H. Obata, M. Maruo, T. Gamo, E. Nakayama, and Y. Nozaki. Development of a deep-sea in situ mn analyzer and its application for hydrothermal plume observation. *Marine chemistry*, Vol. 76, No. 1, pp. 17–26, 2001.
- [10] C. Provin, T. Fukuba, and T. Fujii. Development of integrated in situ analyzer for manganese (iisa-mn) in deep sea environment. In *Underwater Technology and Workshop on Scientific Use of Submarine Cables and Related Technologies, 2007. Symposium on*, pp. 658–662. IEEE, 2007.
- [11] 日本化学会編. 第 5 版実験化学講座 3 基礎編 III 物理化学下, p. 78. 丸善株式会社, 2003.
- [12] S. N. White, R. M. Dunk, E. T. Peltzer, J. J. Freeman, and P. G. Brewer. In situ raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (gorda ridge and hydrate ridge). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, Vol. 7, No. 5, 2006.
- [13] X. Zhang, W. J. Kirkwood, P. M. Walz, E. T. Peltzer, and P. G. Brewer. A review of advances in deep-ocean raman spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, Vol. 66, No. 3, pp. 237–249, 2012.

- [14] S. N. White. Qualitative and quantitative analysis of CO_2 and CH_4 dissolved in water and seawater using laser raman spectroscopy. *Applied spectroscopy*, Vol. 64, No. 7, pp. 819–827, 2010.
- [15] X. Zhang, P. M. Walz, W. J. Kirkwood, K. C. Hester, W. Ussler, E. T. Peltzer, and P. G. Brewer. Development and deployment of a deep-sea raman probe for measurement of pore water geochemistry. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, Vol. 57, No. 2, pp. 297–306, 2010.
- [16] R.T. Short, D.P. Fries, M.L. Kerr, C.E. Lembke, S.K. Toler, P.G. Wenner, and R.H. Byrne. Underwater mass spectrometers for in situ chemical analysis of the hydrosphere. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, Vol. 12, No. 6, pp. 676–682, 2001.
- [17] P. D. Tortell. Dissolved gas measurements in oceanic waters made by membrane inlet mass spectrometry. *Limnology and Oceanography: Methods*, Vol. 3, pp. 24–37, 2005.
- [18] A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press, New York, 2006.
- [19] 原田明, 澤田嗣郎編. レーザー分光分析, pp. 113–114. 丸善株式会社, 2009.
- [20] D. A. Cremers and L. J. Radziemski. *Handbook of LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY*. John Wiley & Sons, Ltd, England, 2006.
- [21] G. A. Theriault, S. Bodensteiner, and S. H. Lieberman. A real-time fiber-optic libs probe for the in situ delineation of metals in soils. *Field Analytical Chemistry and Technology*, Vol. 2, No. 2, pp. 117–125, 1998.
- [22] F. Capitelli, F. Colao, M. R. Provenzano, R. Fantoni, G. Brunetti, and N. Senesi. Detection of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy. *Geoderma*, Vol. 106, pp. 45–62, 2002.
- [23] R. M. da Silva, D. M. B. P. Milori, E. C. Ferreira, E. J. Ferreira, F. J. Krug, and L. Martin-Neto. Total carbon measurement in whole tropical soil sample. *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 63, pp. 1221–1224, 2008.
- [24] T. Ctvrtnickova, A. Mateo, M. P. nad Yanez, and G. Nicolas. Analytical capability of libs method for carbon detection. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 12, No. 3, pp. 668–673, 2010.
- [25] S. Georgiou, D. Anglos, and C. Fotakis. Photons in the service of our ast: laser in the preservation of cultural heritage. *Contemporary Physics*, Vol. 49, No. 1, pp. 1–27, 2008.

- [26] R. A. Myers, N.J. Kolodziejski, and M. R. Squillante. Commercialization of laser induced breakdown spectroscopy for lead-in-print inspection. *Applied Optics*, Vol. 47, No. 31, pp. G7–G14, 2008.
- [27] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzichino, and S. Jovićević. Underwater sediment analyses by laser induced breakdown spectroscopy and calibration procedure for fluctuating plasma parameters. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 62, No. 1, pp. 30–39, 2007.
- [28] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, F. Fabbri, G.G. Ori, L. Marinangeli, and A. Baliva. Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration: An analysis on martian rock analogues. *Planetary and Space Science*, Vol. 52, No. 1, pp. 117–123, 2004.
- [29] Z. A. Arp, D. A. Cremers, R. D. Harris, D. M. Oswald, Gary R. Parker Jr, and D. M. Wayne. Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure: preliminary study for a venus mission. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 59, No. 7, pp. 987–999, 2004.
- [30] B. Sallé, J. L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, and G. Manhes. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated martian atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 61, No. 3, pp. 301–313, 2006.
- [31] A. D. Giacomo, M. Dell’Aglia, F. Colao, and R. Fantoni. Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 59, No. 9, pp. 1431–1438, 2004.
- [32] A. P. M. Michel, M.J. Lawrence-Snyder, S. M. Angel, and A. D. Chave. Oceanic applications of laser induced breakdown spectroscopy: laboratory validation. In *OCEANS, 2005. Proceedings of MTS/IEEE*, pp. 741–747. IEEE, 2005.
- [33] A.P.M. Michel, M. Lawrence-Snyder, S. M. Angel, and A. D. Chave. Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurement parameters. *Applied optics*, Vol. 46, No. 13, pp. 2507–2515, 2007.
- [34] A.P.M. Michel and A.D. Chave. Single pulse laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: interrelationship of gate delay and pulse energy. *Applied optics*, Vol. 47, No. 31, pp. G122–G130, 2008.
- [35] V. Lazic, F. Colao, and V. Spizzichino. Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 60, pp. 1014–1024, 2005.

- [36] A.E. Pichahchy, D.A. Cremers, and M.J. Ferris. Elemental analysis of metals under water using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 52, No. 1, pp. 25–39, 1997.
- [37] 義家亮. プラズマと分光分析: Iii. レーザー誘起プラズマ分光と関連手法. 分光研究= Journal of the spectroscopical research of Japan, Vol. 56, No. 3, pp. 128–137, 2007.
- [38] 山形肇. レーザアブレーションによる液相その場元素分析, 2010. 修士論文.
- [39] R. Nyga and W. Neu. Double-pulse technique for optical emission spectroscopy of ablation plasmas of samples in liquids. *Optics Letters*, Vol. 18, No. 9, pp. 747–749, 1993.
- [40] T. Tsuji, Y. Tsuboi, N. Kitamura, and M. Tsuji. Microsecond-resolved imaging of laser ablation at solid-liquid interface: investigation of formation process of nano-size metal colloids. *Applied Surface Science*, Vol. 229, pp. 365 – 371, 2004.
- [41] M. Lawrence-Snyder, J. Scaffidi, S. M Angel, A. P. M Michel, and A. D. Chave. Sequential-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of high-pressure bulk aqueous solutions. *Applied spectroscopy*, Vol. 61, No. 2, pp. 171–176, 2007.
- [42] A. D. Giacomo, A. D. Bonis, M.Dell 'Aglia, O. D. Pascale, R. Gaudio, S. Orlando, A. Santagata, G. S. Senesi, F. Taccogna, R. Teghil. Laser ablation of graphite in water in a range of pressure from 1 to 146 atm using single and double pulse techniques for the production of carbon nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 12, pp. 5123–5130, 2011.
- [43] K. Sasaki, T. Nakano, W. Soliman, and N. Takada. Effect of pressurization on the dynamics of a cavitation bubble induced by liquid-phase laser ablation. *Applied Physics Express*, Vol. 2, No. 4, p. 6501, 2009.
- [44] 高橋朋子. レーザー誘起破壊分光法におけるダブルパルス手法を用いた水中高圧下固体物質成分分析手法に関する研究, 2012. 卒業論文.
- [45] T. Takahashi, B. Thornton, and T. Ura. Investigation of influence of hydrostatic pressure on double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for detection of cu and zn in submerged solids. *Applied Physics Express*, Vol. 6, p. 042403, 2013.
- [46] B. Thornton and T. Ura. Effects of pressure on the optical emissions observed from solids immersed in water using a single pulse laser. *Applied Physics Express*, Vol. 4, p. 022702, 2011.
- [47] B. Thornton, T. Takahashi, T. Ura, and T. Sakka. Cavity formation and material ablation for single-pulse laser-ablated solids immersed in water at high pressure. *Applied Physics Express*, Vol. 5, p. 102402, 2012.

- [48] R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, and J. Virmont. Physical study of laser-produced plasma in confined geometry. *Journal of Applied Physics*, Vol. 68, No. 2, pp. 775–784, 1990.
- [49] B. Thornton, T. Sakka, T. Takahashi, A. Tamura, A. Matsumoto, and T. Ura. Laser-induced breakdown spectroscopy for in situ chemical analysis at sea. In *International Underwater Technology Symposium, 2013. Proceedings of 2013 IEEE*, pp. UT2013–1028. IEEE, 2013.
- [50] T. Sakka, H. Oguchi, S. Masai, K. Hirata, Y.H. Ogata, M. Saeki, and H. Ohba. Use of a long-duration ns pulse for efficient emission of spectral lines from the laser ablation plume in water. *Applied physics letters*, Vol. 88, No. 6, p. 061120, 2006.
- [51] B. Thornton, T. Sakka, T. Takahashi, A. Tamura, T. Masamura, and A. Matsumoto. Spectroscopic measurements of solids immersed in water at high pressure using a long-duration nanosecond laser pulse. *Applied Physics Express*, Vol. 6, p. 082401, 2013.
- [52] A. Matsumoto, A. Tamura, K. Fukami, Y. H. Ogata, and T. Sakka. Two-dimensional space-resolved emission spectroscopy of laser ablation plasma in water. *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, No. 5, pp. 05330–053302, 2013.
- [53] T. Masamura, B. Thornton, and T. Ura. Spectroscopy and imaging of laser-induced plasmas for chemical analysis of bulk aqueous solutions at high pressures. IEEE, 2011.
- [54] P.R. Pinet. *Invitation of Oceanography Fourth Edition*. Jones and Bartlett Publishers, 2006.
- [55] 浦辺徹郎. 西太平洋の島弧・縁海系の海底熱水活動. *地學雜誌*, Vol. 104, No. 3, pp. 438–448, 1995.
- [56] 經濟産業省資源エネルギー庁, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 海底熱水鉱床開発委員会. 海底熱水鉱床開発計画 第1期最終評価報告書, 平成25年7月5日.
- [57] IAEA-TECDOC-1456. In situ applications of X ray fluorescence techniques, final report of a coordinated research project 2000–2003. Technical report, International Atomic Energy Agency, 2005.
- [58] G. P. Glasby and K. Notsu. Submarine hydrothermal mineralization in the okinawa trough, sw of japan: an overview. *Ore Geology Reviews*, Vol. 23, No. 3, pp. 299–339, 2003.

- [59] K. Nakashima, H. Sakai, H. Yoshida, H. Chiba, Y. Tanaka, T. Gamo, J. Ishibashi, and U. Tsunogai. Hydrothermal mineralization in the mid-okinawa trough. *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific*, pp. 487–508, 1995.
- [60] 岡本和洋, 石橋純一郎, 本村慶信, 山中寿朗, 藤倉克則. 南部沖繩トラフ第四与那国海丘と鳩間海丘の熱水性沈殿物の鉱物組成. *JAMSTEC J. Deep Sea Research*, Vol. 21, pp. 75–81, 2002.
- [61] 臼井朗. 海底鉱物資源 未利用レアメタルの探査と開発, p. 138. オーム社, 2010.
- [62] 独立行政法人海洋研究開発機構. NT10-16 クルーズサマリー [online], 2010. Available:http://www.godac.jamstec.go.jp/darwin/image/5640/NT10-16_summary_jp/pdf [Friday, 10-Jan-2014 20:18:10 EDT].
- [63] 淡路俊作. Icp-ms を用いた高精度多元素同時分析法による海底鉱物資源中の希少金属元素の分布と濃集機構の解明, 2009. 博士論文.
- [64] Ralchenko Yu. Reader J. Kramida, A. and NIST ASD Team (2012). Nist atomic spectra database (version 5.0), [online]. Available:<http://physics.nist.gov/asd> [Monday, 22-Jul-2013 07:06:25 EDT].
- [65] I.B. Gornushkin, J.M. Anzano, L.A. King, B.W. Smith, N. Omenetto, and J.D. Winefordner. Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 54, No. 3, pp. 491–503, 1999.
- [66] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 57, No. 2, pp. 339–353, 2002.
- [67] 独立行政法人海洋研究開発機構. プレスリリース-「人工熱水噴出孔を利用した有用鉱物資源の持続的回収」研究開発 [online], 2012. Available:http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20120323/#z2 [Sunday, 05-Jan-2014 23:24:25 EDT].
- [68] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi. Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: state of the art. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 65, No. 1, pp. 1–14, 2010.
- [69] A. S. Eppler, D. A. Cremers, D. D. Hickmott, M. J. Ferris, and A. C. Koskelo. Matrix effects in the detection of pb and ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, Vol. 50, No. 9, pp. 1175–1181, 1996.
- [70] C. Chaleard, P. Mauchien, N. Andre, J. Uebbing, J.L. Lacour, and C. Geertsen. Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation

- optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 12, No. 2, pp. 183–188, 1997.
- [71] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, and R. Niessner. Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. part i: Normalization and plasma diagnostics. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 53, No. 14, pp. 1957–1968, 1998.
- [72] S.I. Gornushkin, I.B. Gornushkin, J.M. Anzano, B.W. Smith, and J.D. Winefordner. Effective normalization technique for correction of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy detection of magnesium in powdered samples. *Applied spectroscopy*, Vol. 56, No. 4, pp. 433–436, 2002.
- [73] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Applied spectroscopy*, Vol. 53, No. 8, pp. 960–964, 1999.
- [74] K. K. Herrera, E. Tognoni, N. Omenetto, B. W. Smith, and J. D. Winefordner. Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 24, No. 4, pp. 413–425, 2009.
- [75] L. Fornarini, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, and V. Spizzicchino. Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: a theoretical and experimental approach. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 60, No. 7, pp. 1186–1201, 2005.
- [76] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, L. Caneve, A. Giardini, and V. Spizzicchino. Libs as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 19, No. 4, pp. 502–504, 2004.
- [77] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 57, No. 2, pp. 339–353, 2002.
- [78] M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni. A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by laser induced plasma spectroscopy. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, Vol. 13, No. 3, pp. 373–377, 2001.
- [79] S. Pandhija, N.K. Rai, A. K. Rai, and S. N. Thakur. Contaminant concentration in environmental samples using libs and cf-libs. *Applied Physics B*, Vol. 98, No. 1, pp. 231–241, 2010.

- [80] B. Sallé, J. L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, and G. Manhes. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated martian atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 61, No. 3, pp. 301–313, 2006.
- [81] S. Pandhija and A. K. Rai. In situ multielemental monitoring in coral skeleton by CF-LIBS. *Applied Physics B*, Vol. 94, No. 3, pp. 545–552, 2009.
- [82] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, and C. Vallebona. Application of laser-induced breakdown spectroscopy technique to hair tissue mineral analysis. *Applied optics*, Vol. 42, No. 30, pp. 6133–6137, 2003.
- [83] L. Fornarini, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, and V. Spizzicchino. Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: a theoretical and experimental approach. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 60, No. 7, pp. 1186–1201, 2005.
- [84] Kathleen K Herrera, Elisabetta Tognoni, Nicolás Omenetto, Benjamin W Smith, and James D Winefordner. Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 24, No. 4, pp. 413–425, 2009.
- [85] X. L. Mao, A. C. Ciocan, and R. E. Russo. Preferential vaporization during laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Applied spectroscopy*, Vol. 52, No. 7, pp. 913–918, 1998.
- [86] V. N. Lednev and S. M. Pershin. Plasma stoichiometry correction method in laser-induced breakdown spectroscopy. *Laser Physics*, Vol. 18, No. 7, pp. 850–854, 2008.
- [87] T. Sakka, H. Yamagata, H. Oguchi, K. Fukami, and Y.H. Ogata. Emission spectroscopy of laser ablation plume: Composition analysis of a target in water. *Applied Surface Science*, Vol. 255, No. 24, pp. 9576–9580, 2009.
- [88] A. Matsumoto, A. Tamura, K. Fukami, Y. H. Ogata, and T. Sakka. Single-pulse underwater laser-induced breakdown spectroscopy with nongated detection scheme. *Analytical Chemistry*, Vol. 85, pp. 3807–3811, 2013.
- [89] 南茂夫. 科学計測のための波形データ処理, p. 184. CQ 出版, 1986.
- [90] J. M. Baldwin. Q-switched laser sampling of copper-zinc alloys. *Applied Spectroscopy*, Vol. 24, No. 4, pp. 429–435, 1970.
- [91] 石原舜三. ポーフィリーカップー鋳床 (6) ~ 初生鋳化作用 ~. 地質ニュース, 9月号, No. 169, pp. 36–47, 1968.

- [92] R. Suzuki, J. Ishibashi, M. Nakaseama, U. Konno, U. Tsunogai, K. Gena, and H. Chiba. Diverse range of mineralization induced by phase separation of hydrothermal fluid: Case study of the yonaguni knoll iv hydrothermal field in the okinawa trough back-arc basin. *Resource geology*, Vol. 58, No. 3, pp. 267–288, 2008.
- [93] T. Noguchi, T. Oomori, A. Tanahara, N. Taira, J. Takada, and H. Taira. Chemical composition of hydrothermal ores from mid-okinawa trough and suiyo seamount determined by neutron activation analysis. *Geochemical Journal*, Vol. 41, No. 2, pp. 141–148, 2007.
- [94] J. A. Nelder and R. Mead. A simplex method for function minimization. *The computer journal*, Vol. 7, No. 4, pp. 308–313, 1965.

謝辞

本論文を執筆するにあたり、お世話になった方々に感謝申し上げます。

高川真一特任教授には、指導教員としてご指導いただきありがとうございました。研究だけでなく、留学など学生生活における様々な局面でお世話になり、先生のおかげで実りある修士生活を過ごすことができました。

ソートン・ブレア特任准教授には、卒論の時からずっとご指導いただき、研究についてディスカッションの機会を度々設けていただきました。先生の研究に対する姿勢・アイデア・発表は、自分の理想の研究者像です。

鈴木勝彦研究員・野崎達生研究員・佐藤佳子研究員・正木裕香研究員・吉崎もと子さんを始め JAMSTEC 地球ダイナミクス領域の皆様には、分析方法や調査法をよく知らなかった私に詳しくご指導いただき、ありがとうございました。データの評価法検討にもアドバイスをいただき、今回の研究を今後地質調査の役に立つものにしたいと思っています。

京都大学作花哲夫教授は、LIBS 研究を始めて間もない私達にいつも適格なコメント・アドバイスをくださり、感謝しています。田村文香さん・松本歩さんには、何度も質問に丁寧に答えていただきました。

飯笹幸吉教授には、副査として分析方法についてなど詳しくアドバイスをいただきました。李相均助教にはお忙しい中試料研磨にご協力いただき、ありがとうございました。

巻俊宏准教授には、輪講ではもちろん、普段から進捗状況など気にかけていただいて感謝しています。

博士1年の佐藤匠さんには、実験や航海でお世話になりました。

西田裕也研究員には、プログラムなどで豊富な知識でアドバイスをいただきました。

能勢義昭さんには試料の加工を手伝っていただき、実験をスムーズにできました。

坂巻隆さんには、研究生活で困った時にいつも助けていただき、特にパソコンが壊れた時にすぐに対応してくださって、論文をどうにか書き上げられました。

杉松治美研究員には、研究生活においてサポートいただき、ありがとうございました。

オーケーラボの大木さん、浜名さん、安曇野電子の桐村さん、OCCの太田さん、松枝さん、リンクの池田さん、村木さん、博洋堂の矢野さんには、タイトなスケジュールの中素晴らしい装置を完成させてくださり、ありがとうございました。

ボーデンマン・アドリアン研究員、サンゲカー・メフルさん、ラン・メイさんには、研究のアドバイスや英語を直してもらっただけでなく、気さくに接してくれ学生生活が楽しいものとなりました。

峰岸直美さん、武永玲子さん、岩本聖奈子さんには、諸手続きについて助けていただいてありがとうございました。

同期の関根司くん、白久レイエス樹くんには、励まされ刺激を受け(たまに愚痴り)ながら一緒に同期としてやってこられて良かったな、と思っています。

藤井研クリストフさん、アレクサンドさん、顕微鏡をありがとうございました。

There are many people who I would like to thank in Switzerland! Firstly I would like to thank Professor Bernhard Wehrli and lab members for accepting me as a student. The experience to work at Eawag has made my way of thinking much wider, changed my attitude toward research and even opened the door to my future. I also would like to thank Dr. Ilga Kokorite and Dr. Andreas Brand for helping me do project.

I would like to thank Dr. William Kirkwood, Dr. Peter Brewer, Dr. Xin Zhang, Dr. Peter Walz and Dr. Paul McGill for giving me an opportunity to work at MBARI. It

was only for one week that I stayed at MBARI but I learned a lot of things from many cool sensors and robots for ocean surveys, especially Raman system. The experience will surely help my future Ph.D work.

文部科学省に「平成 21～25 年度海洋基盤ツール」としてご支援いただいたおかげで研究を進めることができました。また、光イノベーション基金のおかげで安心して修士研究に集中できました。ありがとうございます。

そして、最後に常日頃から支えてくれている両親、祖父母、兄弟、愛犬（マギー）、家族には心から感謝しています。

付録

A. レーザ照射時に発生する最大圧力計算

本項では、Fabbro らの実験式 (Eq.2.1) を用いた、レーザ照射で発生する圧力の計算過程を詳しく説明する。

最大圧力は、ターゲットや液相の物質によって異なるため、ここでは、水中で真ちゅうを用いた場合に発生する圧力の計算を例として示す。照射条件については、Thornton らの研究 [47] で用いられている、エネルギー 10 mJ・幅 8 ns のショートレーザパルスと、本実験で用いたエネルギー 20 mJ・幅 250 ns のロングパルスを、それぞれ直径 200 μm の円形部分へ照射すると仮定した。液体中固体ターゲットへの照射では、音響インピーダンス Z は以下の式で計算される。

$$Z = \frac{2}{Z_t^{-1} + Z_w^{-1}} \quad (\text{A.1})$$

Z_t : ターゲットの音響インピーダンス [$\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$]

Z_w : 水の音響インピーダンス [$\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$]

また、物質の音響インピーダンスは、Eq.A.2 で求められる。

$$Z = \rho D \quad (\text{A.2})$$

ρ : 物質の密度 [gcm^{-3}]

D : 物質の音速 [ms^{-1}]

よって、真ちゅうと水の音響インピーダンスはそれぞれ、

$$Z_{brass} = \rho_{brass} D_{brass} = 8.64[\text{gcm}^{-3}] \times 470,000[\text{cms}^{-1}] = 4.06 \times 10^6[\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (\text{A.3})$$

$$Z_{water} = \rho_{water} D_{water} = 1.00[\text{gcm}^{-3}] \times 148,000[\text{cms}^{-1}] = 1.48 \times 10^5[\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (\text{A.4})$$

であるので、音響インピーダンスは、 $Z = 285590[\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}]$ である。

Eq.2.1 中の I_0 をショートパルスとロングパルスでそれぞれ計算すると、

$$I_{0short} = \frac{0.010[\text{J}]}{8 \times 10^{-9}[\text{s}] \times 0.01^2\pi[\text{cm}^2]} \quad (\text{A.5})$$

$$I_{0long} = \frac{0.020[\text{J}]}{250 \times 10^{-9}[\text{s}] \times 0.01^2\pi[\text{cm}^2]} \quad (\text{A.6})$$

より、 $I_{0short} = 3.98[\text{GWcm}^{-2}]$ 、 $I_{0long} = 0.255[\text{GWcm}^{-2}]$ である。

これらの項を Eq.2.1 に代入すると、レーザ照射時に瞬間的に発生する最大圧力はそれぞれ、

ショートパルス : $P_{short} = 760\text{MPa}$

ロングパルス : $P_{long} = 190\text{MPa}$

と求められる。

B. CF-LIBS 計算プログラム

本項では、CF-LIBS のプログラムの解析手順を説明する。Fig. B.1 にプログラム概容を示す。

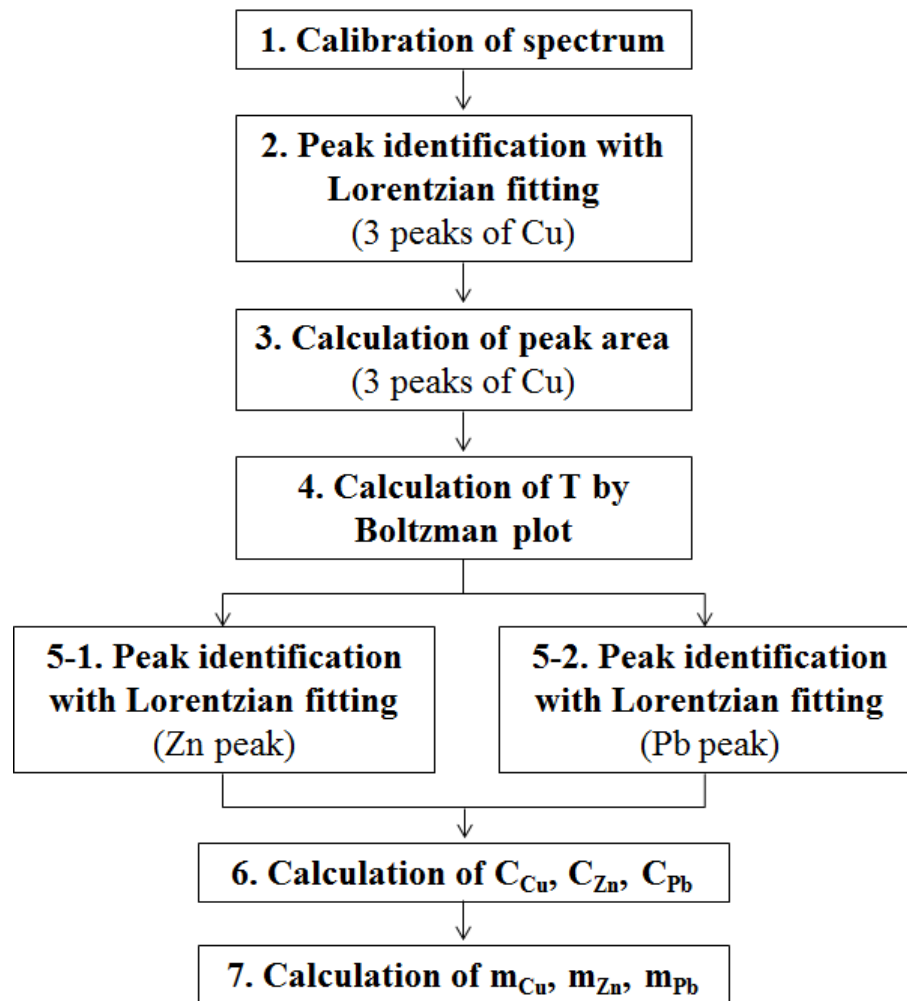


Fig. B.1: Program outline.

1. 波長校正

予め重水素・ハロゲン標準光源 (DH-2000-CAL、Ocean Optics) によって本実験システムの波長観測効率補正係数を決定した。得られたスペクトルの強度最小値を検出し、ノイズとして全ての波長での強度から差し引き、波長観測効率補正係数をかけて校正した。

2. Cu ピークのフィッティング

次に、Cu のピーク (510.55・515.32・521.82 nm) をフィッティングするため、スペクトルからピーク部分を切り出した。各ピークについて左側の最小値 (ピーク始点)、ピーク最大値 (ピーク強度)、右側の最小値 (ピーク終点) を判定し、510.55 nm のピーク始点と 521.82 nm のピーク終点を線形に結んだ線以下をバックグラウンドとして除去した。ピーク強度の半値を強度に持つ 2 点をピーク内で探し、その 2 点間の距離を半値幅 (Full

Width at Half Maximum; FWHM) として求めた。Fig.B.2 に半値幅とピーク強度を示す。求めたピーク強度・ピーク波長・半値半幅(半値幅の半分)を初期パラメータとし、3本のピークについてローレンツ関数を足し合わせた関数で最小二乗法によってフィッティングした。最小二乗法の評価は、MATLABの関数”fminsearch”を使用した。”fminsearch”では、Nelder-Mead Simplex法によって、変数の個数+1個の頂点を持つ多面体について頂点の並びかえ・反射・拡張・縮小・収縮を繰り返して頂点を変更させる過程で、目的関数の最小値を見つけ出す[94]。変数パラメータは、各ピークの強度・波長・半値半幅・バックグラウンド(バックグラウンドの初期値は0)の10個とした。ピークのフィッティングの様子を Fig. B.3 に示す。

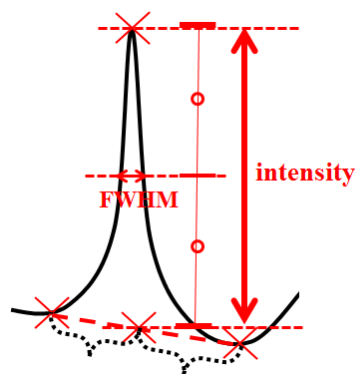


Fig. B.2: Peak intensity and FWHM.

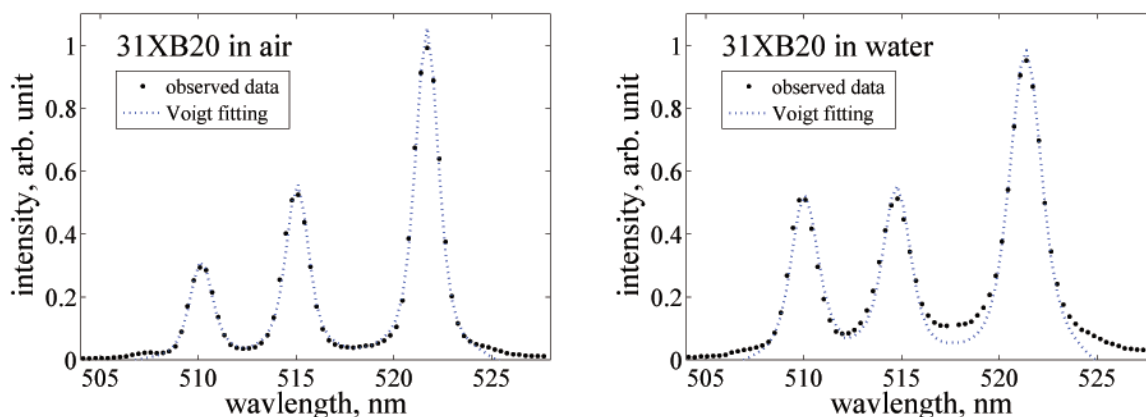


Fig. B.3: Lorentzian fitting of three peaks of Cu.

3. ピーク面積計算

ローレンツ関数でフィッティングされたピークの面積はローレンツ関数の無限積分で、(ピーク強度) × (半値半幅) × π で求めた。

4. プラズマ温度の計算

Cuの3本のピークを使って、ボルツマンプロット法でプラズマ温度を計算した。Fig. B.4にボルツマンプロットの例を示す。横軸を上準位エネルギー E_{ij} eV、縦軸を $\ln(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_{ij}})$ に設定し、上準位エネルギーの異なる2つ以上の点について線形近似を行う。直線の傾きは $\frac{-1}{k_B T}$ となるので、プラズマ温度 T を求めることができる。

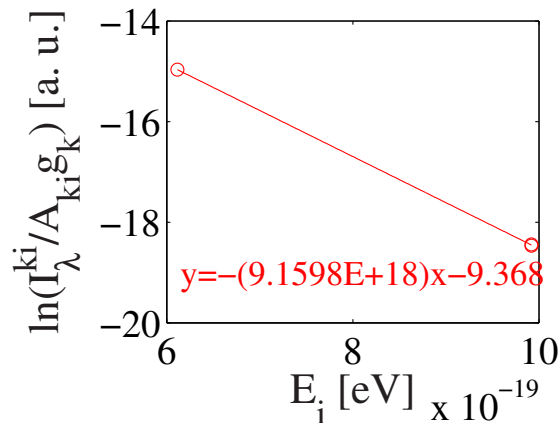


Fig. B.4: Example of Boltzman plot about peaks of Cu I 510.55 nm, 515.32 nm and 521.82 nm.

5. Zn・Pb ピークのフィッティング

2、3の過程と同様に Zn (481.05 nm)・Pb (405.78 nm) のピークをローレンツ関数でフィッティングし、面積を求めた。

6. 各元素数割合の計算

物性値・ピーク面積・プラズマ温度を Eq. 3.1 に代入し、 C_{Cu} 、 C_{Zn} 、 C_{Pb} を計算した。

7. 各元素数割合の計算

各元素の原子量と C_{Cu} 、 C_{Zn} 、 C_{Pb} から、最終的にそれぞれの元素の質量%濃度を出力した。