

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709084

研究課題名(和文) レーザアブレーションプラズマを用いた自然水の現場成分分析手法に関する研究

研究課題名(英文) In situ chemical analysis of natural water composition using laser ablated plasmas

研究代表者

ソントン ブレア (Thornton, Blair)

東京大学・生産技術研究所・特任准教授

研究者番号：60526789

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、湖、海、川などの水に含まれる成分を、その場で計測する化学分析技術を開発している。開発した、レーザー誘起破壊分光では、高出力のレーザーを液中に照射し、プラズマを生成する。プラズマの光の波長を分析することによって、含まれている元素成分をリアルタイムに知ることができる。本研究では、このような計測が、自然界に存在する高圧(数100気圧)、高温(数100度)の極限環境でも適応可能であることを実証した。さらに、照射するレーザーのショットごとのエネルギー、また、発生するプラズマの光量を時系列で計測することによって、本研究で開発した手法によるその場計測の高精度化を図ることができた。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to develop a technique for in situ, multi-element analysis of natural river, lake and oceanic fluids. The method developed is based on laser-induced breakdown spectroscopy. In this technique, a high power laser pulse of focused into a bulk fluid to generate a plasma. By observing the spectrum of light emitted from the plasma, it is possible to perform realtime element analysis of ionic species dissolved in seawater. In this research, we demonstrated that the technique can be applied to the high-pressure high-temperature environments that exist on the seafloor. Furthermore, we demonstrated that by measuring the shot-to-shot energy of the laser pulse used and monitoring the temporal evolution of each plasma that is generated, it is possible to significantly improve the quantitative performance of the developed method.

研究分野：海洋フォトニクス

キーワード：レーザー誘起破壊分光 自然水 化学分析 分光分析

1. 研究開始当初の背景

本研究では、海水及び淡水域の自然水に含まれる複数の物理元素をリアルタイムでその場分析するレーザー誘起破壊プラズマを用いた自然水の現場成分分析手法を研究開発する。従来、自然界の液体の化学分析を行うには、サンプリングを行って、その成分を実験室で分析する必要があった。しかし、このような手法では、サンプルをとった時と場所の点的な情報しか得られないため、自然界で起きている様々な時空間的な変化を詳細に調べることは困難である。そこで、本研究で開発する手法では、サンプリングを行わず、その場で液体の化学分析を行う。これにより、水中無人探査機に搭載して、移動しながら cm 単位で連続的なデータを計測することが可能となり、また、長期装置を設置することによって、数通過月、数年間にわたり、秒単位の時間分解能でデータを取得することが可能となる。これにより、今までサンプリングによって点、また瞬間でしか知ることができなかった水に含まれる複数の化学成分を、高感度でその場分析し、提案手法の有効性を検証する。

2. 研究の目的

本研究では、レーザー誘起破壊分光法が自然界に存在する、高圧・高温の極限環境に適応可能であることを実証する。また、計測する信号を用いて、自然界で存在する細かい成分の時空間的な変化を調べるための分析制度を上げるため、現場で適用可能な分析の高制度化を図るための手法を開発する。

3. 研究の方法

実サンプルや文献などで確認される自然界に存在する液体を人工的に生成し、室内での実験により高温・高圧下での計測を実施し、また、分析制度を上げるための計測及び解析手法を開発する。なお、並行して、3000m の深海で適応可能な現場化学分析装置を用いて、実海域などでの実験を行い、手法の有効性を検証する。

4. 研究成果

本研究により、以下の成果が得られた：

- レーザー誘起破壊分光法が、自然界に存在する高温・高圧環境で適応可能であることを実証した。
- 分光信号のみではなく、レーザーのショットごとのエネルギーのバラつき、また発生するプラズマの時系列変化を同時に計測することにより、より高精度でのその場分析が可能で

あることを実証した。

- 1000m の深海において、初めての液体の他元素の化学分析に成功した。

図1に本研究で開発したレーザー誘起破壊分光システムの概念図を示す。システムを構成部品は、高出力のパルスレーザー、サンプル用器（高圧・高温可能）、分枝器、ディテクター、集光光学系。また、本研究ではこれらに、プラズマの発生状況を撮影する高速カメラ、プラズマの発光の時系列変化を計測する高速なフォトマル及びレーザーのエネルギーをショットごとで計測するフォトダイオード。図1では実験ようのセットアップを示すが、図2ではこれらシステムの写真を示す。実海域で計測する際、これらの部品を高圧対応の耐圧容器に納めて現場に持って行く。

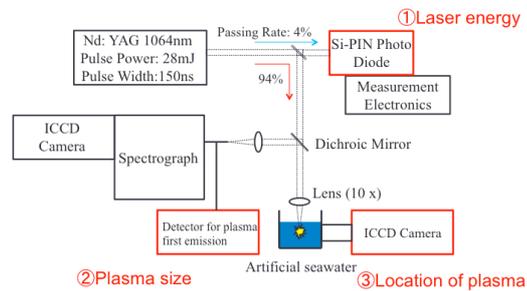


図1 レーザー誘起破壊分光による液体の分析の実験セットアップ

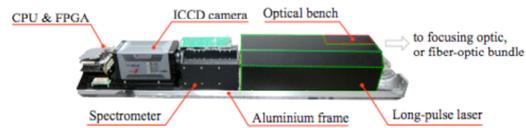


図2 レーザー誘起破壊分光装置の写真

レーザー誘起破壊分光法では、高出力のレーザーパルスを液中に照射することにより、プラズマを発生する。図3に、実際に水中で計測したプラズマの写真を示す。発生するプラズマの寿命は数 100ns であり、発光する光を分光きで分析することによって、含まれる元素を知ることが可能である。

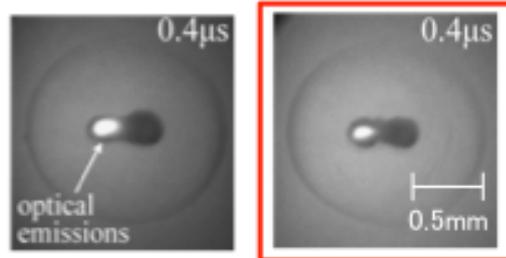


図3 水中で発生したプラズマ（左：大気圧、右：300 気圧（3000m 深度相当））

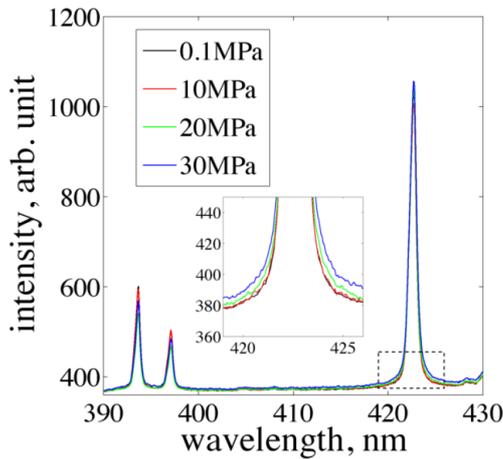


図 4 水中で発生したプラズマを分光した信号 (左: 大気圧, 右: 300 気圧 (3000m 深度相当))

なお、図 3, 4 で示す通り、本手法は水中高圧下でも適応可能である。水中高圧下で適応可能な計測手法ではあるが、自然界には、海底の熱水噴出孔から出る、高温な液体も存在するため、本研究では、これらのような高温の液体が計測できるかを調べた。図 5 に室温と、高温 (100°C) の液体を計測した信号を示す。信号には、同条件での計測時のバラつきに対して、優位な違いは見られず。これにより、ターゲットとなる液体の温度による影響は見られず、高温でも適応可能な計測手法であることが実証できた。なお、実際の熱水には、500°C を超えるものが存在するが、安全上室内で試験する設備がないため、100°C 以上の高温 (高圧) での計測は検証できていない。しかし、発生するプラズマ自体の温度は数 1000°C から 10,000°C であることは知られており、100°C まで影響が見られないことから、自然界に存在する熱水温度の計測は問題ないと考えているが、検証は必要である。

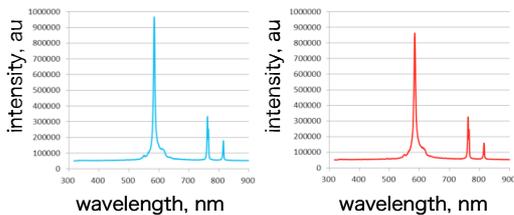


図 5 低温 (左: 25°C) と高温 (右: 100°C) のターゲットを計測した時の信号の比較。縦軸

信号の定量化に関して、15 個のターゲットを計測した時の信号とターゲットに含まれる元素濃度の Na, K, Ca, Li の検量線を図 6 に示す。なお、用いたターゲットの成分を表 1 に示す。

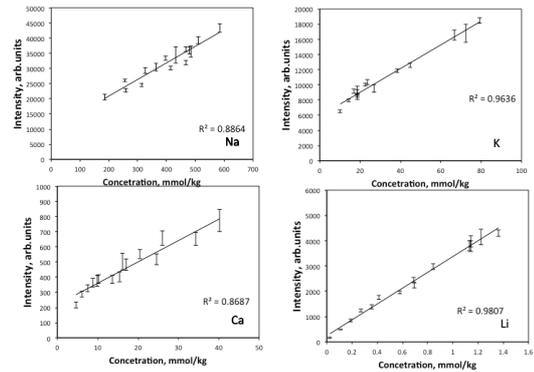


図 6 ターゲットから得られた信号と元素濃度の検量線 (左上から時計回りに Na, K, Ca, Li)

Vent Site	Na mmol/	K mmol/	Ca mmol/	Mg mmol/	B μmol/	Sr μmol/	Li μmol/	Mn μmol/
	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
CBC 2002	363	66.8	17	0	1.95	60.5	1132	532
NBC 2002	432	72.3	16.1	0	1.74	61.4	1225	619
HRV 2002	466	79.2	20.5	0	2.27	75	1362	678
SBC 2002	185	26.9	4.6	0	0.67	9.4	355	-
CB	487	18.7	40.2	0	-	87	1142	1140
DL	313	18.8	34.3	0	-	87	1142	480
OB	259	18.8	24.6	0	-	87	689	360
TAG	584	17	26	0	-	99	411	1000
MARK-1	510	23.6	9.9	0	0.518	50	843	491
Sea Water	468	10.2	10.3	53.2	0.416	90	25	0.0005

表 1. 計測に使ったターゲットの成分表

検量線の R^2 は、0.86 から 0.96 の間である。より、高い精度での計測を実現するため、本研究では、ターゲットの成分以外に信号に影響する要因について検討した。一つ考えられる要因は、プラズマを発生するレーザーのエネルギーの統計的に発生するバラつきである (図 7)。図 8 に、計測したレーザーのショット毎のエネルギーと、それぞれのショットで計測した元素信号の強度を示す。

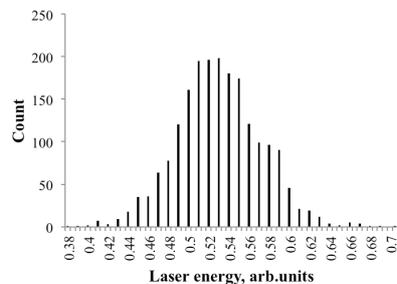


図 7 レーザーエネルギーのバラつき。

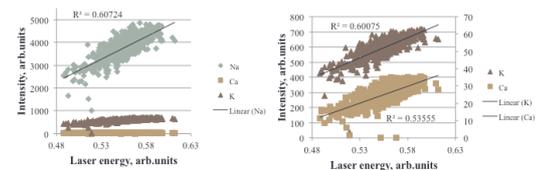


図 8 発生したレーザーのエネルギーと、元素信号の強度の関係

これにより、レーザーのエネルギーによる信号の変化が確認される。図 9 には、レーザーのエネルギーをもとに、一定のエネルギー

範囲内の信号のみを用いた信号の標準偏差を示す。計測したエネルギーを考慮しない場合と比較して信号のバラつきが大きく軽減されることがわかる。

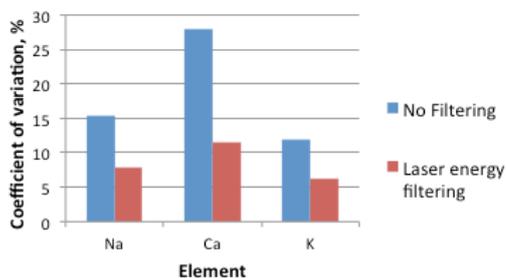


図 9 レーザーのエネルギーを考慮した元素信号の標準偏差

レーザーのエネルギーが一定となった場合、それでも、実際にターゲットによってレーザーのエネルギーを吸収する効率、および実際にプラズマが発生するタイミング、及びプラズマが発生する場所についても統計的に変わることが考えられる。それぞれの違いは、計測する信号に影響を及ぼすことが考えられる。図 10 には、高速カメラで撮影した、プラズマの発生位置の光学系のピントからの距離、元素信号の強度の関係を示す。また、図 11 には、時系列で計測するプラズマ発光の強度と信号の強さの関係を示す。

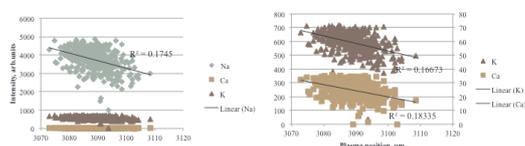


図 10 プラズマの発生位置と元素信号の強度の関係

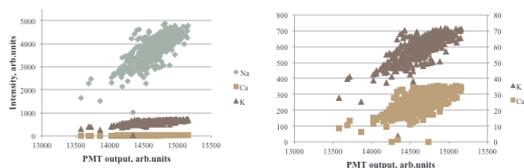


図 11 プラズマの発光強度と元素信号の強度の関係

位置、全体的な発光強度が同じターゲットであっても元素信号の強度に影響していることが分かる。これらを、用いて、レーザーのエネルギーと並行して、信号の発生条件を統一することが可能である。図 12 にこれらの要素を使ってフィルタリングした元素信号の強度の標準偏差を示す。

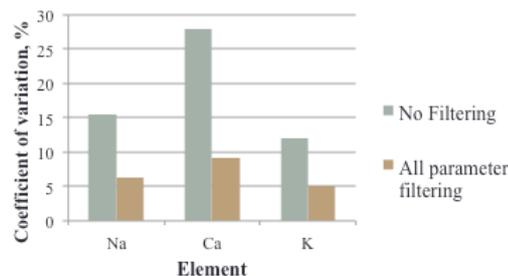


図 12 レーザーのエネルギー、プラズマの発光強度及び発生位置を用いてフィルタリングした信号の標準偏差

図 12 とレーザーのエネルギーのみを使ってフィルタリングした図 9 と比較して、さらに信号のバラつきが軽減されていることがわかる。図 11 に関しては、現状得られるプラズマ発光のピーク値でフィルタリングしているが、計測する信号は図 13 のとおり時系列で変化しているものである。しかし、元素信号を計測しているタイミングは固定されているため、ピーク値ではなく実際に計測するタイミングの発光考慮の積分値でフィルタリングを行うことによって、プラズマが発生する時系列の統計的なバラつきも解析で考慮することが可能となり、今後、この点について検証を行う予定である。

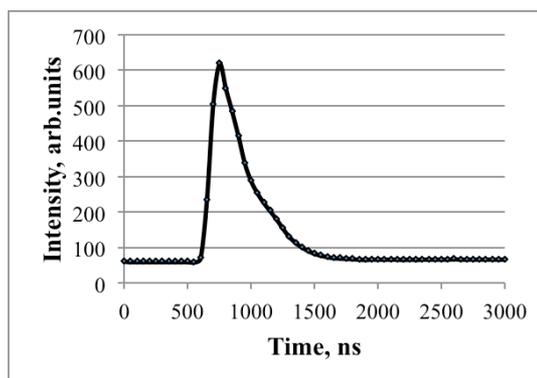


図 13 フォトマルによるプラズマ発光の時系列変化

本報告の時点では、これらの研究により、レーザー誘起破壊分光では、15%程度の標準偏差が発生する通常の解析より、半分以下に偏差を抑える手法を開発した。また、開発した手法は現場での計測に適応可能である。今後、手法の高度化により高い精度が得られることが期待される。

なお、これらの解析を全て反映することはできなかったが、本研究期間中に、1000m の深さの実海域での調査を実施した。図 14 には、調査中に得られたデータの一部を示す。

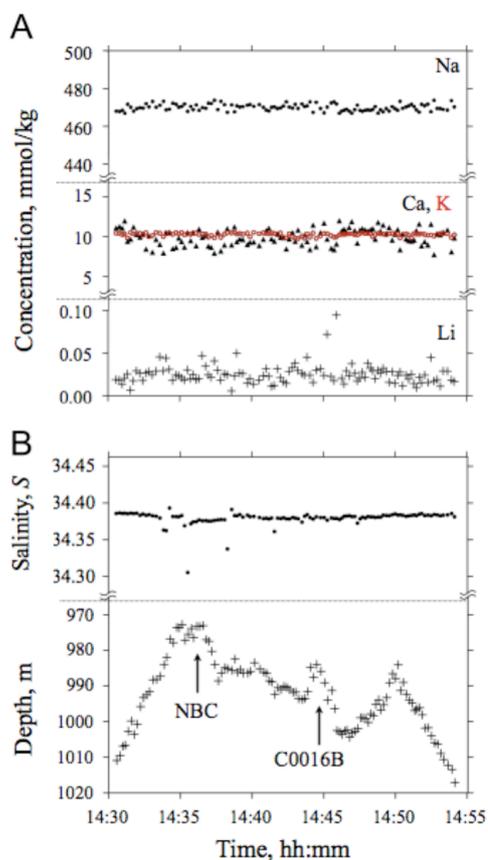


図 14 深さ 1000m 付近で、伊平屋北海域で計測した実海域調査データ

なお、本計測は、レーザー誘起破壊分光法を用いることによって、世界で初めて海水の複数元素成分を深海でその場で計測することに成功した。

これらの研究成果に加え、次の展開に向けて以下の発展的な成果も得られた。

- 現場濃縮により、計測の高感度化が可能であることを実証。
- 液中に含まれる微粒子の計測も可能であることを実証。

これらに関して、関係する論文を参照いただきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

[1] Blair Thornton, Tetsuo Sakka, Tatsuya Masamura, Ayaka Tamura, Tomoko Takahashi, Ayumu Matsumoto; ‘Long-Duration Nanosecond Single Pulse Lasers for Observation of Spectra from Bulk Liquids at High Hydrostatic Pressures’, *Spectrochimica Acta Part B* 97, 7-12. (2014)

[2] Ayumu Matsumoto, Ayaka Tamura, Ryo Koda, Kazuhiro Fukami, Yukio Ogata, Naoya Nishi, Blair Thornton, Tetsuo Sakka; ‘On site Quantitative Elemental Analysis of Metal Ions in Aqueous Solutions by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Combined with Electrodeposition under Controlled Potential’, *Analytical Chemistry* 87, 1655–1661. (2015)

[3] Blair Thornton, Tetsuo Sakka, Tomoko Takahashi, Sato Takumi, Toshihiko Ohki, Koichi Ohki; ‘Development of a Deep-Sea Laser Induced Breakdown Spectrometer for In situ Multi-Element Chemical Analysis’, *Deep-Sea Research I* 95, 20–36. (2015)

[学会発表] (計 9 件)

[1] Ayumu Matsumoto, Ayaka Tamura, Kazuhiro Fukami, Naoya Nishi, Blair Thornton, Tetsuo Sakka; ‘Combined electrolytic deposition and laser induced breakdown spectroscopy for quantitative measurement of dissolved ions’, 59th Polaro Conference, Okinawa, Japan.(2012)

[2] Blair Thornton, Tatsuya Masamura, Tomoko Takahashi, Tamaki Ura; ‘Development and field testing of laser-induced breakdown spectroscopy for in situ multi-element analysis during underwater surveys’, In Proc. uTAS, Okinawa, Japan.(2012)

[3] Blair Thornton, Tetsuo Sakka, Tomoko Takahashi, Takumi Sato, Ayumu Matsumoto, Toshihiko Ohki, Koichi Ohki, Development of a Deep-Sea LIBS Instrument and its Application to Hydrothermal Mineral Surveys in the Okinawa Trough, In Proc. EMSLIBS Lentz, Austria.(2015)

[4] Yasuharu Nakajima, Blair Thornton, Takumi Sato, Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for In-situ Measurement of Metal Grade for Seafloor Mineral Processing, In Proc. Oceans 2015, Washington DC (2015)

[5] Tetsuo Sakka, Ayumu Matsumoto, Ayaka Tamura, Ryo Koda, Kazuhiro Fukami, Yukio H. Ogata, Naoya Nishi, Blair Thornton, Quantitative Elemental Analysis of Trace Metal Ions in Aqueous Solutions by Underwater LIBS Combined with Pre-concentration by Electrodeposition, ASLIBS 2015, China.(2015)

[6] Takumi Sato, Blair Thornton, Tomoko Takahashi, Tetsuo Sakka, Toshihiko Ohki,

Koichi Ohki; 'Towards real-time quantification of seawater composition using laser-induced breakdown spectroscopy', In Proc. Oceans 2015, Genova, Italy (2015)

[7] Ayumu Matsumoto, Ayaka Tamura, Kazuhiro Fukami, Naoya Nishi, Ken-ichi Amano, Akiko Takahashi, Takumi Sato, Blair Thornton, Tetsuo Sakka; 'Quantitative multi-element analysis of heavy metal ions in an aqueous solution by electrodeposition-assisted underwater laser-induced breakdown spectroscopy', PacifiChem 2015, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA.(2015)

[8] Blair Thornton 'Deep-sea laser-induced breakdown spectroscopy', PacifiChem 2015, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA.(2015)

[9] Blair Thornton, Tomoko Takahashi, TakumiSato, Tetsuo Sakka, Toshihiko Ohki, Koichi Ohki, Deep-Sea Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and its Application to Hydrothermal Mineral Surveys in the Okinawa Trough, In Proc. Ocean Sciences Meeting 2016, New Orleans. (2016)

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称 : **Underwater chemical analysis device**

発明者 : Blair Thornton, Tetsuo Sakka & Koichi

Ohki

権利者 : Blair Thornton, Tetsuo Sakka & Koichi

Ohki

種類 : Grant

番号 : **2014-042221**

出願年月日 : Feb 23, 2016

国内外の別 : 国外

[その他]

ホームページ

ocean.iis.u-tokyo.ac.jp

6. 研究組織

(1)研究代表者

ソーントン ブレア(Thornton, Blair)

東京大学生産技術研究所

東京大学・生産技術研究所・特任准教授

研究者番号 : 60526789