

深海ケミカルカメラの開発 —レーザー分光によるリアルタイム化学分析センサー—

Development of a Deep-Sea Chemical Analytic Device -Real-Time Chemical Sensing Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy-

○正 高橋 朋子 (東大) ソーントン ブレア (東大) 佐藤 匠 (東大)
大木 俊彦 (オーケーラボ) 大木 孝一 (オーケーラボ) 作花 哲夫 (京大)

Tomoko TAKAHASHI, The University of Tokyo, takahas@iis.u-tokyo.ac.jp
Blair THORNTON, The University of Tokyo, Takumi SATO, The University of Tokyo
Toshihiko OHKI, OK Lab. Inc., Kohichi OHKI, OK Lab. Inc.,
Tetsuo SAKKA, Kyoto University

In this study, we introduce long-pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) as an in-situ analytical method to investigate the chemical composition of solids submerged on the seafloor. We have developed a real-time in-situ LIBS sensor, "ChemiCam F", for deep-sea chemical surveys. In sea trials in 2013 and 2014, in-situ measurements of natural rock composition were successfully performed at the depth over 1000 m, and it is the first time that in-situ multi-elemental analysis of solids has been achieved in the deep sea. The results suggest that LIBS can form the basis of a practical tool for deep-sea chemical surveys.

Key Words: atomic emission spectroscopy, long-pulse laser, chemical analysis, in-situ measurement

1. 緒言

海洋での地質学調査や生物学調査では、海水・堆積物に含まれる化学成分の空間的・時間的変動をとらえる必要がある。さらに、海底資源探査や海洋汚染モニタリングなど、近年社会的な側面において注目されている。鉱物や海水の成分分析は、重要性を増している。しかし、従来の化学調査では、採水または採泥して船上・陸上で分析するため、高精度の分析ができる一方時間・コストがかかる。よって広い調査域をカバーするにはサンプリング間隔を広げなくてはならず、データの空間分解能が乏しい。そこで、海底その場にて化学分析ができる現場型センサの開発によって、高い空間的・時間的分解能で化学成分データを取得すると同時に、リアルタイムの判断が可能になり、調査効率と精度の向上が期待できる。近年、いくつかの現場型化学センサが研究運用され始めているが[1, 2]、固体中の複数元素をその場で同時に検出できる技術は未だに確立されていない。

本論文では、海中での岩石・堆積物の多元素同時化学分析手法を確立するために、LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy; レーザー誘起破壊分光法) を応用した化学センサの開発について紹介する。

2. LIBS とは

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

LIBS は陸上では化学成分分析技術として確立されていて、火星探査[3]などでも応用されている。しかし、水中での LIBS で得られる信号は、プラズマが空気中に比べ高密度で発生することにより信号の激しい劣化が見られ、感度・精度に悪影響を及ぼすことが報告されている[4]。水中での LIBS の信号劣化に関して、レーザーを 2 発使うダブルパルス手法[5]や集光光学系の工夫[6]によって、水中高圧下でも元素の特定が可能信号を得ることに成功している。著者らは LIBS センサのプ

ロタイプを開発し、水深 200m の海底で金属試料の測定に成功した[7]。一方、レーザー照射時間が通常の 10 数 ns より数 10 倍長い 150ns 程度にして照射する、ロングパルス手法によって、水中プラズマ密度の低減を実現でき、水中高圧下でのより高感度の信号が取得できることが知られている[8-10]。そこで、さらなる深海での計測に LIBS を応用するため、水中高圧下で最も有効と考えられるロングパルスを搭載したセンサ開発を進めている。

3. 装置概要

海底現場型リアルタイム LIBS センサ, "ChemiCam F" は、2013 年に東京大学生産技術研究所において開発された。ChemiCam F は 3000m 耐圧となっており、ROV (Remotely Operated Vehicle) 等に取り付け外部からの電力供給を受けることで稼働する。固体物を測定することに特化しており、対象物に含まれる複数の元素を同時に検出することができる。装置から出ているファイバを通してターゲットにロングパルスレーザーが照射される。なお、ChemiCam F と同時に開発された ChemiCam D は、同型でファイバがなく、レンズによって直接装置外にレーザーを集光照射することで液体を測定する。表 1 に装置の基本仕様、図 1 に装置写真を示す。レーザーは波長 1064nm の Nd:YAG レーザーを使用した。本レーザーはレーザー幅 150~250ns 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 40mJ である。レーザー光はファイバカップリングユニット (オーケーラボ社製) を介してファイバに入射される。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カップリングユニットで分光器へと分岐される。4m のファイバには、コア径 600 μ m ファイバの周囲に 20 本の細いファイバを囲むように配置したバンドルファイバを使用し、中心部だけでなく周囲のプラズマ光も観測して観測効率を上げている。ファイバ先のプローブ部分は、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。カセグレンレンズには波長依存性がなく、どの波長の光も等しく観測できる。リニアアクチュエータはフォーカシングのために取り付けられており、数 10 μ m のフォーカシングを可能

とする。水中ポンプは、レーザーを集光照射した際ターゲットが局所的に粉碎されることで舞う粉末をレンズ前から除去するために使用する。観測光は分光器 (Pro2150, Acton Research Spectra, Princeton Instruments) 内で波長ごとに分けられ、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 カメラは高い時間分解能を持ち、スペクトルを計測する際にプラズマ初期に強い連続光をゲート操作で除くことができる。

Table 1 Specification of ChemiCam F.

Dimension	Φ0.3×1.3 m
Weight	180 kg (40 kg in water)
Power	130 W
Maximum depth	3000 m
Laser	Nd:YAG laser, 1064 nm max. 40 mJ, 150-250 ns
Spectrograph	295-585 nm, Resolution 0.8 nm
Others	4 m fiber Linear stage for focusing Cassegrain lens

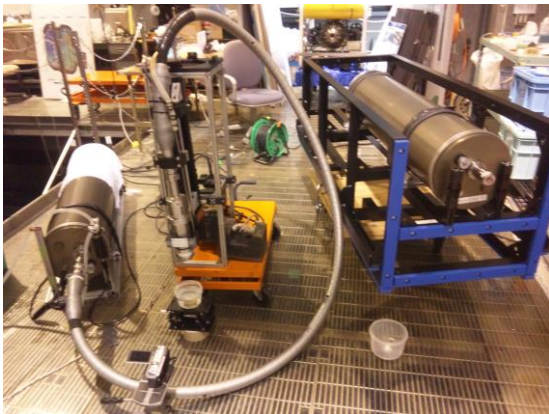


Fig. 1 ChemiCam F (left) and ChemiCam D (right).

4. 実海域試験

実海域試験は、2013年11月と2014年12月に実施された。海域は沖縄沖伊平屋北海丘 (水深約 1000m) で、海洋研究開発機構が保有する ROV ハイパードルフィンに装置を装着し、ターゲットに近づけるプローブ部分をマニピュレータで操作し、潜航を行った。各機器は船上からシリアル通信によってリアルタイムに制御、またデータ収集を行った。

4.1 2013年試験

2013年の試験では、金属・岩石試料の計測と、天然の沈殿物の計測を海中で行った。実験の詳細については文献[11]に記載しているので割愛し、ここでは主な成果のみを紹介する。図2に金属・岩石試料の計測結果を示す。金属・岩石試料はハイパードルフィン前部にあらかじめ取り付けおいたものである。図2右のスペクトルは同装置で実験室において測定したスペクトルで、室内実験結果と比較して遜色ないスペクトルを深海で得ることができた。また、同海域の水深 1000m に存在する人工熱水孔内に析出した沈殿物の測定を行い、スペクトル中に銅・亜鉛・鉛・鉄のピークを見出し (図3)、水深 1000m 超の深海で初めて天然固体物中の複数元素を同時・リアルタイムに分析することに成功した。また、スペクトル

の定量解析から、銅・亜鉛・鉛比を算出したところ、天然に存在する海底熱水鉱床よりも銅の割合が多いことを示唆する結果を得られた。

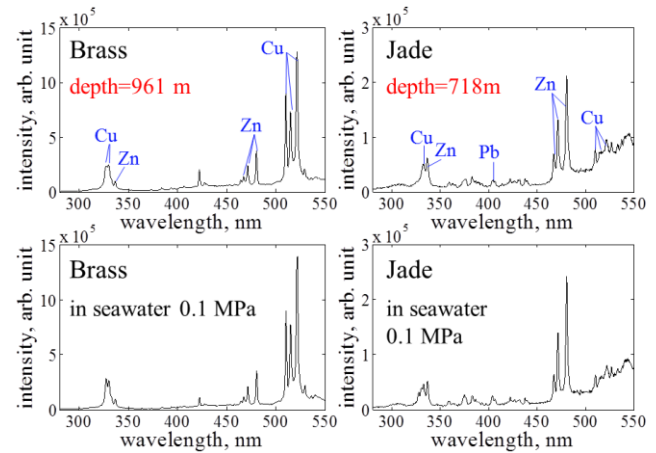


Fig.2 Single shot spectra of brass and rock samples. The spectra at the top were obtained at a depth of 700-900m and the bottom obtained in the laboratory for reference.

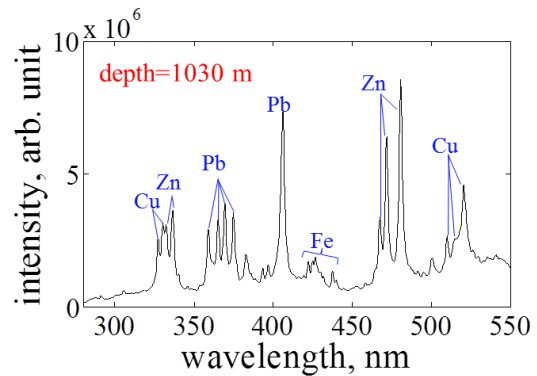


Fig. 3 Single shot spectra of precipitates inside the artificial hydrothermal vent, obtained at the depth of 1030m.

4.2 2014年試験

2014年の試験では、天然の岩石をより効率的に計測するためのオートフォーカス機能及びブラインダー等を利用して海底表面下を計測できるシステムを新たに開発し、ChemiCamFに搭載した。また、海面から海底に移動する際の急激な温度変化に対してレーザーの性能をロバスト化するため、ベースプレートを熱収縮・膨張に強いスーパーインバー材に変え、レーザー発振の光路長を短くした。伊平屋北海丘のNBCマウンド周辺にて岩石計測を行い、NBCマウンドの根元及び頂上付近の複数地点において元素分析に成功した。図4に取得したスペクトルの一部を示す。また、装置の運用時間は連続8時間以上にわたり、装置のロバスト性を示した。しかしながら、悪海況によってROVが揺動し、10数秒かかるオートフォーカシングでは揺動に追従することが困難であったため、今後オートフォーカス機能の高速化が必要である。また、ブラインダーで削った面に凹凸が残り、焦点距離が10mmの本システムでは、プローブ外面に阻まれてプローブとターゲットの距離が焦点まで近づかないことが何度か発生した。今後、フォーカシングについてはプローブ部分を海底に接触させることによってROVの揺れによる影響を軽減できるか検討する。

また、プローブの形状の工夫によって、先端を針状に細くして計測面の段差をかかずなど、データの取得効率向上を目指す。また、元素の検出のみならず、信号解析によるリアルタイムでの定量分析を実装する予定である。

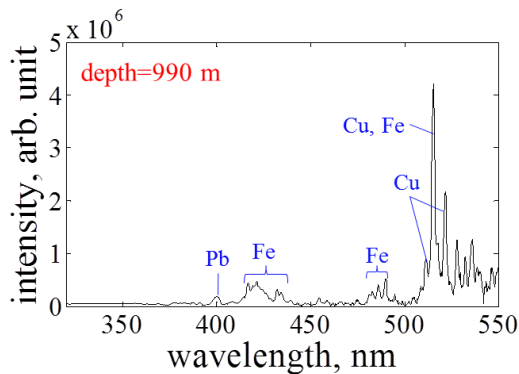


Fig. 4 Single shot spectra of a natural rock obtained at the depth of 990m.

5. 結言・今後の課題

海底現場型 LIBS 元素分析装置により、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水深 1000m の深海で取得し、実海域環境で LIBS が元素分析に有効であることを示した。今後、オートフォーカスやプローブ設計の改善・リアルタイム定量分析の実装を行い、本装置を、より実用的に海底資源探査などに利用することを目指す。

6. 謝辞

本研究では、独立行政法人海洋研究開発機構のなつしま NT13-23・NT14-21 航海において取得されたデータを利用した。本研究は、文部科学省「平成 21～25 年度海洋基盤ツール」および「平成 26～29 年度海洋基盤ツール」の研究プロジェクトの一環である。また、日本学術振興会・特別研究員奨励費 (26・8488) の助成を受けたものである。

文献

- [1] Okamura, K., Kimoto, H., Saeki, K., Ishibashi, J., Obata, H., Maruo, M., Gamo, T., Nakayama, E., and Nozaki, Y., "Development of a deep-sea in situ Mn analyzer and its application for hydrothermal plume observation", *Marine chemistry*, vol. 76-1, pp. 17-26, 2001.
- [2] C. Provin, T. Fukuba, K. Okamura, T. Fujii, "An Integrated Microfluidic System for Manganese Anomaly Detection Based on Chemiluminescence: Description and Practical Use to Discover Hydrothermal Plumes Near the Okinawa Trough", *IEEE. Journal of Ocean Engineering*, vol. 38-1, pp. 178-185, 2013.
- [3] Salle, B., Lacour, J. L., Mauchien, P., Fichet, P., Maurice, S., and Manhes, G., "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. 61-3, pp. 301-313, 2006.
- [4] Takahashi, T., Thornton, B., and Ura, T., "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, pp. 042403, 2013.
- [5] Nyga, R., and Neu, W., "Double-pulse technique for optical emission spectroscopy of ablation plasmas of samples in liquids", *Optics Letters*, vol. 18-9, pp. 747-749, 1993.
- [6] Thornton, B., and Ura, T., "Effects of pressure on the optical emissions observed from solids immersed in water using a single pulse laser", *Applied Physics Express*, vol. 4, pp. 022702, 2011.
- [7] Thornton, B., Sakka, T., Takahashi, T., Tamura, A., Matsumoto, A., and Ura, T., "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for In Situ Chemical Analysis at Sea", *In Proceedings of International Underwater Technology Symposium, 2013 IEEE*, pp. 1028, 2013.
- [8] Thornton, B., Sakka, T., Takahashi, T., Tamura, A., Masamura, and Matsumoto, A., "Spectroscopic Measurements of Solids Immersed in Water at High Pressure Using a Long-Duration Nanosecond Laser Pulse", *Applied Physics Express*, vol. 6, pp. 082401, 2013.
- [9] Sakka, T., Oguchi, H., Masai, S., Hirata, K., Ogata, Y. H., Saeki, M., and Ohba, H., "Use of a long-duration ns pulse for efficient emission of spectral lines from the laser ablation plume in water", *Applied physics letters*, vol. 88-6, pp. 061120, 2006.
- [10] Sakka, T., Tamura, A., Matsumoto, A., Fukami, K., Nishi, N., and Thornton, B., "Effects of pulse width on nascent laser-induced bubbles for underwater laser-induced breakdown spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 97, pp. 94-98, 2014.
- [11] Thornton, B., Takahashi, T., Sato, T., Sakka, T., Tamura, A., Matsumoto, A., Nozaki, T., Ohki, T., Ohki, K., "Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for in situ multi-element chemical analysis", *Deep-Sea Research I*, vol. 95, pp. 20-36, 2015.