

パルス炭酸ガスレーザープラズマ元素分析法による土壌分析： 水月湖年縞土壌の元素分析に向けて

研究代表者： 栗原 一嘉（学術研究院教育・人文社会系部門・教授）

概 要	土壌中の多元素同時測定を実現することを目的として、パルス炭酸ガスレーザーによるプラズマ元素分析システムを開発した。エシエル分光器を用いることでプラズマ発光の広範囲なスペクトルを取得し、標準試料による較正が不要なサハ・ボルツマンプロットを解析アルゴリズムに採用して多元素同時測定システムを実現した。多元素サハ・ボルツマンプロットにおいて、データ点が理論式に乗っていないことから、プラズマ発光の再吸収を考慮した解析アルゴリズムを導入する必要性が示唆された。
関連キーワード	元素分析、レーザープラズマ、土壌、レーザー誘起ブレイクダウン分光法、LIBS

研究の背景および目的

レーザープラズマ元素分析法（レーザー誘起ブレイクダウン分光法（LIBS）とも呼ばれる）は、簡便に多元素分析できる機器分析法として近年注目度が増している。その原理は、試料にレーザーを照射して絶縁破壊（ブレイクダウン）させ、原子化したプラズマ状態からの発光を分光分析することにより、試料の元素組成比を決定するものである。化学分析の観点からは、液体以外に固体や気体の試料に直接適用できる点、ppmレベルの微量分析と主成分分析を同時測定できる点が長所である。固体に対する化学分析の観点では、同時多元素測定として、軽元素に高感度であり、軽元素（Na等）に低感度な蛍光X線元素分析法と互いに補う関係にある特徴

を持つ。

本研究の目的は、福井県水月湖年縞土壌の元素分析に向けて、本研究室が有するパルス炭酸ガスレーザーを用いたレーザープラズマ元素分析法による土壌中元素分析を確立することにある。

水月湖年縞土壌は、1年も欠けることなく、約7万年分の泥の縞（年縞）が存在することが確認されている。その元素分析に関しては、蛍光X線元素分析法で行われているが、地球環境に敏感な軽元素の情報は測定できていない。レーザープラズマ元素分析法を用いることで、その情報が得られることが期待される。

研究の内容および成果

土壌試料の多元素同時測定に用いた実験配置を図1に示す。光源は、波長10.6 μm ・パルス幅200nsのパルス炭酸ガス（CO₂）レーザーである。1パルス当たりのエネルギー約3Jのレーザーパルスは、レンズで集光され、ヘリウム（He）ガス雰囲気下のチャンバー内に設置した土壌試料に照射される。土壌試料は、銅金属メッシュで覆われ、試料をこぼれ落ちないようにすると共に、銅金属を電子供給源として絶縁破壊の閾値を下げ、プラズマを発生しやすくする。プラズマの発光は、光ファイバーで集光し、エシエル分光器へ導き、分光した光をICCD（イメージインテンシファイア付きCCD）カメラで検出する。ICCDカメラは、レーザーパルスの一部をフォトンドラックで電気信号に変換したトリガー信号を使って、電子的な高速シャッターとして動作させる。ICCDカメラの画像はPC（コンピュータ）に転送し、専用のソフトウェアによって、画像データをプラズマ発光スペクトルに変換する。

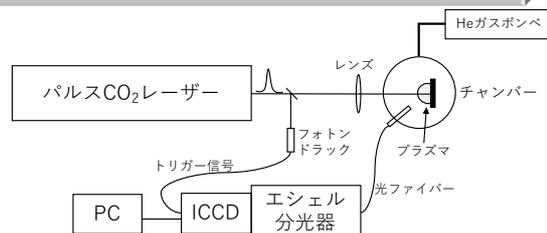


図1. 実験装置の概念図

図2に土壌試料の典型的な発光スペクトルを示す。エシエル分光器を用いているため、波長200～900nmの広範囲なスペクトルが取得できる。スペクトルから元素組成比を推定する方法として、標準試料による較正が不要な方法（CF-LIBS: Calibration Free-Laser induced Breakdown Spectroscopy）が知られている。CF-LIBSの解析アルゴリズムは、①プラズマの局所熱平衡を仮定

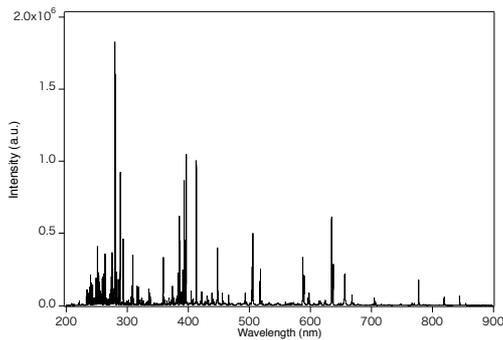


図2. 土壌試料のプラズマ発光スペクトル

し、②プラズマの厚さが非常に薄く、プラズマ発光の再吸収が無視できることを仮定している。基本式は、プラズマ温度 T として、

$$\ln[I_{ij}/A_{ij}g_i] = -E_i/kT + \ln[Fn_s/Q_s(T)] \quad (1)$$

で与えられる。 I_{ij} は原子種 S が上準位 i から下準位 j への遷移する時に観測される発光強度であり、発光スペクトル (図2) から読み取られる。 A_{ij} は遷移確率、 g_i は上準位 i の縮重度、 E_i は上準位 i のエネルギー、 k はボルツマン定数、 F は光学系に依存する装置関数、 n_s が原子種 S の濃度、 $Q_s(T)$ は温度 T に依存する原子種 S の分配関数である。

本研究では、数式処理システム Mathematica を使って、CF-LIBS の解析アルゴリズムを記述した。基本式(1)による特定の原子種の原子線とイオンのプロットはボルツマンプロットと呼ばれる。サハの電離式を用いて、基本式(1)を拡張して、原子線とイオンを同一直線で評価するプロットはサハ・ボルツマンプロットと呼ばれている。サハの電離式に必要な電子濃度 n_e は、水素のバルマー系列 $H\alpha$ (656.28nm) のシュタルク広がりにより評価した ($n_e=6.1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$)。図3に土壌試料中 Si (図2) に対するボルツマンプロットを、図4にサハ・ボルツマンプロットを示す。

図3と図4のプラズマ温度 T は、土壌試料中 Si, Ca, Mg, Na, O, Al を同一直線で評価する多元素サハ・ボルツマンプロットにより評価し、 $T=13,210\text{K}$ を得た。測定した土壌試料はモンモリナイト $(\text{Na, Ca})_{0.33}(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いた。ボルツマンプロット (図3) による基本式(1)の切片

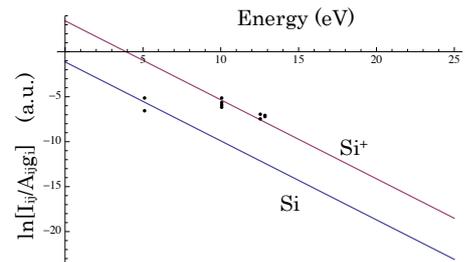


図3. Si のボルツマンプロット

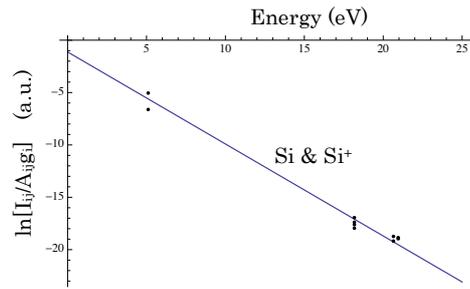


図4. Si のサハ・ボルツマンプロット

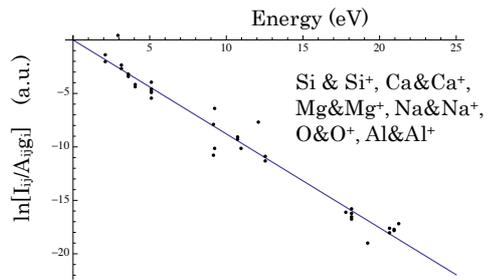


図5. 多元素サハ・ボルツマンプロット

$[Fn_s/Q_s(T)]$ を用いて、元素組成比

Si:Ca:Mg:Na:O:Al=54:0.067:17:0.027:17:10 が得られる。この結果とモンモリナイトの元素組成比があまり良く一致していない理由の1つに、多元素サハ・ボルツマンプロット、特に、Caのサハ・ボルツマンプロットにおいて、データが理論式に乗っていないことにある。このことは、プラズマ発光の再吸収 (特に Ca の再吸収) を考慮した解析アルゴリズムを導入する必要性を示唆している。

本助成による主な発表論文等、特記事項および競争的資金・研究助成への申請・獲得状況

「主な発表論文等」

- 1) 栗原一嘉、道谷夏未、山腰実紅「高分解能エシエル分光器を用いた横励起大気圧 CO_2 レーザ誘起ブレイクダウン分光法による土壌分析」、2019年12月、第6回先端計測技術の応用に関するシンポジウム、pp. 7-9.
- 2) A. M. Sari, K. Lahna, N. Idris, M. Ramli and K. Kurihara, "Energy dependence of Cl emission lines in CO_2 laser induced breakdown spectroscopy", IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 364 (2019) 012017.

「競争的資金・研究助成への申請・獲得状況」

- 1) 福井大学・地域貢献事業支援金・令和2年度・「福井地域で出土した土器の元素分析」・代表・採択・300千円.
- 2) 福井大学・国際交流事業・令和2年度・「レーザー誘起ブレイクダウン分光による土壌分析技術の開発」・代表・採択・200千円.
- 3) 福井県・学ぶならふくい応援事業 (FAA が目指す PBL・共同研究支援分)・令和2年度・「福井地域で出土した土器の元素分析」・代表、申請中.