

惑星探査用LIBS元素分析法の開発:レーザーエネルギーと元素分析精度の関係

Development of LIBS for planetary explorations: the effects of pulse energy on the accuracy of elemental analyses

長 勇一郎^{1*}, 杉田 精司², 石橋 高³, 大野 宗祐³, 鎌田 俊一¹, 和田 浩二³, 荒井 朋子³, 千秋 博紀³, 小林 正規³, 並木 則行³, 松井 孝典³

Yuichiro Cho^{1*}, Seiji Sugita², Ko Ishibashi³, Sohsuke Ohno³, Shunichi Kamata¹, Koji Wada³, Tomoko Arai³, Hiroki Senshu³, Masanori Kobayashi³, Noriyuki Namiki³, Takafumi Matsui³

¹東京大学・理・地球惑星科学専攻, ²東京大学・新領域・複雑理工学専攻, ³千葉工業大学惑星探査研究センター

¹Earth and Planetary Science, Univ. Tokyo, ²Complexity Sci. and Eng., Univ. Tokyo,

³PERC, Chiba Institute of Technology

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)は高エネルギー密度のレーザーパルスターゲット物質に照射し、生じるプラズマ蒸気雲の発光を捉え、分光分析を行う手法である。LIBSの特徴として、離れた場所(最大10m程度)にある試料の測定が可能であること、迅速な分析(数秒から数分程度)が可能であること、従来の方法では検出が困難だった揮発性物質(C, H, O, N, S)やアルカリ元素(Na, K)の検出が可能であることなどが挙げられる。

LIBSにはこのような利点があることから、月や火星への着陸探査機に搭載し、岩石組成のその場測定を行うことが検討されている。探査機にLIBSを搭載するために決定すべきパラメーターは幾つか存在するが、試料に照射するレーザーのエネルギーは、その中でも最も基本的かつ重要なパラメーターである。しかしながら、レーザーのエネルギーが測定精度に与える影響についてはこれまで評価がなされていなかった。そればかりか、レーザーエネルギーの変化による発光スペクトルの変化についても理解されておらず、これは実機に搭載するLIBSの設計における課題となっていた。

そこでCho et al. [1]は先ず、レーザーのエネルギーが発光スペクトルの強度や形に与える影響とその物理的背景を理解することを目的として、試料に照射するレーザーエネルギーを変化させた場合の発光輝線の強度変化を調べた。その結果、(1)レーザーのエネルギーと発光強度には比例関係があるが、絶縁破壊を起こす閾値の周囲では急激な発光強度の低下を招くこと、(2)レーザー照射によって生ずるプラズマは局所熱力学平衡と見なすことができ、プラズマ温度に依存する割合で輝線の強度が変化すること、(3)従ってレーザーエネルギーの違いに起因するプラズマ温度の違いによって、同じ岩石にレーザーを照射しても異なるスペクトルが得られる可能性があり、元素分析精度への影響があり得ること、などを示した。だが、レーザーのエネルギーの値が元素分析精度にどのような影響を与えるかの評価はされないままであった。しかし、この評価はLIBSの惑星探査への応用に向けた次の極めて重要な課題である。

そこで本研究では、レーザーエネルギーを珪酸塩試料の絶縁破壊が起きる閾値である40 mJから、70, 100, 150, 250 mJの5通りに設定して発光スペクトルを取得した。試料には玄武岩や安山岩など16種類の火成岩を用いた。大気は9 mbar二酸化炭素とした。そのようにして取得されたスペクトルから、Partial Least Squares Regression (PLSR;部分最小二乗法) [2, 3]と呼ばれるスペクトル解析手法を用いて主要元素(Si, Mg, Fe, Al, Ca, Na, Ti, K)の濃度を推定した。更にその結果を、事前にX線蛍光分析(XRF)によって測定しておいた元素濃度と比較することで、LIBSによる元素濃度推定の正確さ(推定濃度と実際の濃度とのずれ)と精度(推定した濃度の不定性)を評価した。

予備的な結果によると、レーザーエネルギーを250mJから小さくしていくにつれ、分析の正確さと精度は向上するものと低下するものが混在し、エネルギーとの顕著な相関は見られなかった。例

えば,本研究に用いた16試料には主要元素が平均してSiO₂: 50.7 wt%, Fe₂O₃: 11.1 wt%, MgO: 10.7 wt%, Al₂O₃: 13.2 wt%, TiO₂: 1.71 wt%, CaO: 7.67 wt%, Na₂O: 2.98 wt%, K₂O: 1.36 wt%含まれているが,元素分析結果の正確さの指標であるRoot mean square error of prediction (RMSEP)の値は, 250, 100, 40 mJのエネルギーに対してそれぞれSiO₂: 4.54, 7.09, 7.55 wt%, Fe₂O₃: 3.05, 8.05, 8.29 wt%, MgO: 2.27, 2.25, 2.80 wt%, Al₂O₃: 1.80, 2.49, 2.58 wt%, TiO₂: 1.19, 0.182, 0.208 wt%, CaO: 1.91, 1.21, 1.10 wt%, Na₂O: 0.47, 0.56, 0.63 wt%, K₂O: 0.629, 0.051, 0.146 wt%であった.また,元素分析の精度を表す指標として推定濃度の標準偏差を求めたところ,レーザーエネルギーに対して改善と悪化が混在する,同様の結果であった.

本研究の結果は,低いエネルギーのレーザーを用いても精度をさほど損なわずに元素分析が可能であることを示している.そのため,惑星探査に利用するために要求されるレーザーの工学的・経済的コストの軽減が可能になり,探査機搭載LIBSの実現可能性を大きく高める結果といえる.

References

- [1] Cho et al., 2009, Proc. 42nd LPS., in press
- [2] Kamata et al., 2008, Proc. 41st LPS
- [3] Clegg et al., 2009, Spectrochim. Acta. B 64

Keywords: LIBS