

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6964292号
(P6964292)

(45) 発行日 令和3年11月10日(2021. 11. 10)

(24) 登録日 令和3年10月21日(2021. 10. 21)

(51) Int. Cl.		F I	
GO 1 N 21/3586 (2014. 01)		GO 1 N 21/3586	
GO 1 N 33/24 (2006. 01)		GO 1 N 33/24	A
GO 1 N 21/552 (2014. 01)		GO 1 N 21/552	

請求項の数 7 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2017-241669 (P2017-241669)</p> <p>(22) 出願日 平成29年12月18日(2017. 12. 18)</p> <p>(65) 公開番号 特開2019-109117 (P2019-109117A)</p> <p>(43) 公開日 令和1年7月4日(2019. 7. 4)</p> <p>審査請求日 令和2年12月4日(2020. 12. 4)</p>	<p>(73) 特許権者 000236436 浜松ホトニクス株式会社 静岡県浜松市東区市野町1 1 2 6番地の1</p> <p>(73) 特許権者 504194878 国立研究開発法人海洋研究開発機構 神奈川県横須賀市夏島町2番地1 5</p> <p>(74) 代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹</p> <p>(74) 代理人 100113435 弁理士 黒木 義樹</p> <p>(74) 代理人 100140442 弁理士 柴山 健一</p> <p>(74) 代理人 100110582 弁理士 柴田 昌聰</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 炭酸塩鉱物分析方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数種類の炭酸塩鉱物のうちの何れか1種類以上の炭酸塩鉱物を含む測定対象物を分析する方法であって、

テラヘルツ波分光法によりテラヘルツ波帯域における前記測定対象物の屈折率の波長依存性を取得する対象物測定ステップと、

テラヘルツ波帯域における前記複数種類の炭酸塩鉱物それぞれの屈折率の波長依存性と、テラヘルツ波帯域における前記測定対象物の屈折率の波長依存性とに基づいて、前記測定対象物における前記複数種類の炭酸塩鉱物それぞれの含有割合を求める解析ステップと、

を備える炭酸塩鉱物分析方法。

【請求項 2】

前記テラヘルツ波分光法はテラヘルツ波減衰全反射分光法である、

請求項 1 に記載の炭酸塩鉱物分析方法。

【請求項 3】

前記対象物測定ステップにおいて、テラヘルツ波分光法によりテラヘルツ波帯域における前記測定対象物の吸収係数の波長依存性を取得する、

請求項 1 または 2 に記載の炭酸塩鉱物分析方法。

【請求項 4】

テラヘルツ波分光法によりテラヘルツ波帯域における前記複数種類の炭酸塩鉱物それぞ

れの屈折率の波長依存性を取得する基準物測定ステップを更に備える、

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の炭酸塩鉱物分析方法。

【請求項 5】

前記基準物測定ステップにおいて、テラヘルツ波分光法によりテラヘルツ波帯域における前記基準物の吸収係数の波長依存性を取得する、

請求項 4 に記載の炭酸塩鉱物分析方法。

【請求項 6】

前記解析ステップにおいて、前記複数種類の炭酸塩鉱物それぞれの屈折率の波長依存性に係数を乗じたものの総和と前記測定対象物の屈折率の波長依存性との差の二乗和が最小となる前記係数を求めるフィッティング処理を行うことで、前記測定対象物における前記複数種類の炭酸塩鉱物それぞれの含有割合を求める、

請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の炭酸塩鉱物分析方法。

【請求項 7】

前記炭酸塩鉱物は、高 Mg カルサイト、低 Mg カルサイト、アラゴナイトまたはドロマイイトである、

請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の炭酸塩鉱物分析方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、測定対象物における炭酸塩鉱物の含有割合を定量分析する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭酸塩鉱物は、惑星および生命の骨格を構成する主要鉱物であり、地球惑星進化を理解する上で欠かせない。海底の堆積物（例えば、サンゴ、有孔虫、鍾乳石、石灰岩、など）に含有される各種類の炭酸塩鉱物の割合を分析することで、過去の環境変動を知ることができる。医療分野では、炭酸塩鉱物のナノ粒子をがん細胞周辺に運ぶことで、がん細胞周辺の pH を変化させて、がん進行を抑制することができる。また、工業的には炭酸塩鉱物は製紙における紙表面の加工に重要である。

【0003】

炭酸塩鉱物には同じ $CaCO_3$ でありながら結晶構造が異なる多形が存在する。惑星および生物を構成する主な結晶多形として、高 Mg カルサイト (High Mg Calcite)、低 Mg カルサイト (Low Mg Calcite)、アラゴナイト (Aragonite) およびドロマイイト (Dolomite) がある。

【0004】

測定対象物における炭酸塩鉱物の含有割合を定量分析するには、従来、粉末 X 線分析法 (非特許文献 1 参照) および FTIR 法 (非特許文献 2 参照) が用いられてきた。しかし、粉末 X 線分析法は、海底から採取した測定対象物を船舶で陸上まで運んで、陸上の施設において測定対象物に所要の前処理を施した後に X 線回折装置を用いて測定対象物を分析する必要がある。粉末 X 線分析法は、高電圧・真空などの複雑な構成が必要であり、X 線被曝の管理が必要である。FTIR 法などの赤外分光法では、赤外線照射によって生じる分子中の一部の局在振動のみに起因する散乱光を検出するので、同じ元素で構成される物質を区別することは難しく、炭酸塩鉱物の含有割合の定量分析の精度が低い。

【0005】

また、テラヘルツ波を用いて測定対象物を分析する技術 (特許文献 1 ~ 3 を参照) も知られている。しかし、これらの文献は、測定対象物における炭酸塩鉱物の含有割合を定量分析することができる発明を開示していない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2013-64646号公報

【特許文献2】特開2008-215914号公報

【特許文献3】特開2008-197081号公報

【特許文献4】特開2008-224449号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】JOHN D. MILLIMAN, et al, "Peak height versus peak intensity analysis of X ray diffraction data," Sedimentology (1973) 20,445-448.

【非特許文献2】Prince BAWUAH, et al, "Far Infrared (THz) Absorption Spectra for the Quantitative Differentiation of Calcium Carbonate Crystal Structures: Exemplified in Mixtures and in Paper Coatings," OPTICAL REVIEW Vol. 21, No. 3 (2014) 373-377.

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

測定対象物を採取した船舶の上で簡易な方法で測定対象物を定量分析することができれば、測定対象物の採取から分析までを効率よく行うことができる。しかし、X線回折法では、船舶上にX線回折装置を搭載することは困難であり、また、測定対象物に所要の前処理を施す必要があることから簡易に定量分析することができない。また、FTIR法などの赤外分光法は、炭酸塩鉱物の含有割合の定量分析に適さない。

20

【0009】

本発明は、上記問題点を解消する為になされたものであり、船舶上においても測定対象物における炭酸塩鉱物の含有割合を簡易に定量分析することができる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の炭酸塩鉱物分析方法は、複数種類の炭酸塩鉱物のうちの何れか1種類以上の炭酸塩鉱物を含む測定対象物を分析する方法であって、(1) テラヘルツ波分光法によりテラヘルツ波帯域における測定対象物の屈折率の波長依存性を取得する対象物測定ステップと、(2) テラヘルツ波帯域における複数種類の炭酸塩鉱物それぞれの屈折率の波長依存性と、(3) テラヘルツ波帯域における測定対象物の屈折率の波長依存性とに基づいて、測定対象物における複数種類の炭酸塩鉱物それぞれの含有割合を求める解析ステップと、を備える。テラヘルツ波分光法はテラヘルツ波減衰全反射分光法であるのが好適である。

30

【0011】

本発明の炭酸塩鉱物分析方法は、対象物測定ステップにおいて、テラヘルツ波分光法によりテラヘルツ波帯域における測定対象物の吸収係数の波長依存性を取得してもよい。

【0012】

本発明の炭酸塩鉱物分析方法は、テラヘルツ波分光法によりテラヘルツ波帯域における複数種類の炭酸塩鉱物それぞれの屈折率の波長依存性を取得する基準物測定ステップを更に備えるのが好適である。基準物測定ステップにおいて、テラヘルツ波分光法によりテラヘルツ波帯域における基準物の吸収係数の波長依存性を取得してもよい。

40

【0013】

本発明の炭酸塩鉱物分析方法は、解析ステップにおいて、複数種類の炭酸塩鉱物それぞれの屈折率の波長依存性に係数を乗じたものの総和と測定対象物の屈折率の波長依存性の差の二乗和が最小となる係数を求めるフィッティング処理を行うことで、測定対象物における複数種類の炭酸塩鉱物それぞれの含有割合を求めるのが好適である。

【0014】

炭酸塩鉱物は、高Mgカルサイト、低Mgカルサイト、アラゴナイトまたはドロマイトである。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、船舶上においても測定対象物における炭酸塩鉱物の含有割合を簡易に定量分析することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 図 1 は、本実施形態の炭酸塩鉱物分析方法に好適に用いられる全反射テラヘルツ波測定装置 1 の構成を示す図である。

【 図 2 】 図 2 は、本実施形態の炭酸塩鉱物分析方法を説明するフローチャートである。

【 図 3 】 図 3 は、低 Mg カルサイトの純度 100% の基準物の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 3 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 3 (b) は屈折率の波長依存性を示す。 10

【 図 4 】 図 4 は、各炭酸塩鉱物の基準物の吸収係数の波長依存性を示すグラフである。

【 図 5 】 図 5 は、各炭酸塩鉱物の基準物の屈折率の波長依存性を示すグラフである。

【 図 6 】 図 6 は、測定対象物 (アラゴナイト : 低 Mg カルサイト = 3 : 7) の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 6 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 6 (b) は屈折率の波長依存性を示す。

【 図 7 】 図 7 は、測定対象物 (アラゴナイト : 低 Mg カルサイト = 7 : 3) の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 7 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 7 (b) は屈折率の波長依存性を示す。

【 図 8 】 図 8 は、測定対象物 (高 Mg カルサイト : 低 Mg カルサイト = 3 : 7) の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 8 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 8 (b) は屈折率の波長依存性を示す。 20

【 図 9 】 図 9 は、測定対象物 (高 Mg カルサイト : 低 Mg カルサイト = 7 : 3) の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 9 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 9 (b) は屈折率の波長依存性を示す。

【 図 10 】 図 10 は、測定対象物 (ドロマイト : 低 Mg カルサイト = 3 : 7) の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 10 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 10 (b) は屈折率の波長依存性を示す。

【 図 11 】 図 11 は、測定対象物 (ドロマイト : 低 Mg カルサイト = 7 : 3) の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 11 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 11 (b) は屈折率の波長依存性を示す。 30

【 図 12 】 図 12 は、測定対象物 (アラゴナイト : 高 Mg カルサイト : 低 Mg カルサイト = 1 : 1 : 1) の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 12 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 12 (b) は屈折率の波長依存性を示す。

【 図 13 】 図 13 は、測定対象物 (ドロマイト : 高 Mg カルサイト : 低 Mg カルサイト = 1 : 1 : 1) の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 13 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 13 (b) は屈折率の波長依存性を示す。

【 図 14 】 図 14 は、測定対象物 (アラゴナイト : 低 Mg カルサイト = 3 : 7) の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性、ならびに、フィッティング処理によって得られた吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 14 (a) は屈折率の波長依存性を示す。図 14 (b) は吸収係数の波長依存性を示す。 40

【 図 15 】 図 15 は、海底から採取した測定対象物について、屈折率の波長依存性の測定結果に基づいてフィッティング処理を行った結果と、そのフィッティング処理で得られた含有割合を用いて各基準物の吸収係数を加重平均して得られた計算結果とを示すグラフである。図 15 (a) は、屈折率の波長依存性の測定結果およびフィッティング結果を示す。図 15 (b) は、吸収係数の波長依存性の測定結果および計算結果を示す。

【 図 16 】 図 16 は、海底から採取した測定対象物について、吸収係数の波長依存性の測定結果に基づいてフィッティング処理を行った結果と、そのフィッティング処理で得られた含有割合を用いて各基準物の屈折率を加重平均して得られた計算結果とを示すグラフである。図 16 (a) は、吸収係数の波長依存性の測定結果およびフィッティング結果を示す。 50

す。図16(b)は、屈折率の波長依存性の測定結果および計算結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、添付図面を参照して、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。本発明は、これらの例示に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0018】

図1は、本実施形態の炭酸塩鉱物分析方法に好適に用いられる全反射テラヘルツ波測定装置1の構成を示す図である。全反射テラヘルツ波測定装置1は、テラヘルツ波減衰全反射分光法(Terahertz Attenuated Total Reflection Spectroscopy、THzATR法)により、テラヘルツ波帯域における測定対象物の屈折率および吸収係数の波長依存性を取得することができる装置である。

【0019】

全反射テラヘルツ波測定装置1は、光源11、分岐部12、チョッパ13、光路長差調整部14、偏光子15、合波部16、テラヘルツ波発生素子20、プリズム30、テラヘルツ波検出素子40、1/4波長板51、偏光分離素子52、光検出器53a、光検出器53b、差動増幅器54およびロックイン増幅器55を備える。

【0020】

光源11は、一定の繰返し周期でパルス光を出力するものであり、好適にはパルス幅がフェムト秒程度であるパルスレーザ光を出力するフェムト秒パルスレーザ光源である。分岐部12は、例えばビームスプリッタであり、光源11から出力されたパルス光を2分岐して、その2分岐したパルス光のうち一方をポンプ光としてミラーM1へ出力し、他方をプローブ光としてミラーM4へ出力する。

【0021】

チョッパ13は、分岐部12とミラーM1との間のポンプ光の光路上に設けられ、一定の周期でポンプ光の通過および遮断を交互に繰り返す。分岐部12から出力されチョッパ13を通過したポンプ光は、ミラーM1~M3により順次に反射されて、テラヘルツ波発生素子20に入力される。なお、分岐部12からテラヘルツ波発生素子20に到るまでのポンプ光の光学系を、以下では「ポンプ光学系」という。

【0022】

テラヘルツ波発生素子20は、ポンプ光を入力することでパルステラヘルツ波を発生し出力するものであり、例えば、非線形光学結晶(例えばZnTe)、光導電アンテナ素子(例えばGaAsを用いた光スイッチ)、半導体(例えばInAs)および超伝導体の何れかを含んで構成される。テラヘルツ波発生素子20が非線形光学結晶を含む場合、このテラヘルツ波発生素子20は、ポンプ光入射に伴って発現する非線形光学現象によりテラヘルツ波を発生することができる。テラヘルツ波は、光波と電波との中間領域に相当する0.01THz~100THz程度の周波数を有する電磁波であり、光波と電波との間の中間的な性質を有している。また、パルステラヘルツ波は、一定の繰返し周期で発生し、パルス幅が数ピコ秒程度である。

【0023】

プリズム30は、テラヘルツ波発生素子20から出力されたテラヘルツ波を入射面30aに入力し、その入力したテラヘルツ波を内部で伝播させるとともに反射面30cで全反射させ、その全反射した後のテラヘルツ波を出射面30bから合波部16へ出力する。プリズム30はダフプリズムであり、入射面30aに入力されるテラヘルツ波の主光線と、出射面30bから出力されるテラヘルツ波の主光線とは、共通の直線上にある。プリズム30の反射面30cの上に測定対象物Sが配置される。

【0024】

テラヘルツ波発生素子20から出力されたテラヘルツ波は、プリズム30の入射面30aに入力されて、プリズム30の内部を伝播するとともにプリズム30の反射面30cで

10

20

30

40

50

全反射される。その全反射の際に、テラヘルツ波のエバネセント成分が、測定対象物 S のうち反射面 30c の近傍にある部分に存在する。このことから、プリズム 30 の反射面 30c で全反射された後のテラヘルツ波は、測定対象物 S のうち反射面 30c の近傍にある部分の情報（例えば、屈折率、吸収係数）を取得する。そして、その全反射されたテラヘルツ波は、プリズム 30 の内部を伝播し、プリズム 30 の出射面 30b から外部へ出力される。プリズム 30 から出力されたテラヘルツ波は、合波部 16 に入力される。なお、テラヘルツ波発生素子 20 から合波部 16 に到るまでのテラヘルツ波の光学系を、以下では「テラヘルツ波光学系」という。

【0025】

一方、分岐部 12 から出力されたプローブ光は、ミラー M4 ~ M8 により順次に反射され、偏光子 15 を通過して、合波部 16 に入力される。なお、分岐部 12 から合波部 16 に到るまでのプローブ光の光学系を、以下では「プローブ光学系」という。4 個のミラー M4 ~ M7 は光路長差調整部 14 を構成している。すなわち、ミラー M5 および M6 が移動することで、ミラー M4 および M7 とミラー M5 および M6 との間の光路長が調整され、プローブ光学系の光路長が調整される。これにより、光路長差調整部 14 は、分岐部 12 から合波部 16 に到るまでのポンプ光学系およびテラヘルツ波光学系の光路長と、分岐部 12 から合波部 16 に到るまでのプローブ光学系の光路長との差を、調整することができる。

【0026】

合波部 16 は、テラヘルツ波発生素子 20 から出力されてプリズム 30 を経たテラヘルツ波と、分岐部 12 から出力されて到達したプローブ光とを入力し、これらテラヘルツ波およびプローブ光を互いに同軸となるように合波してテラヘルツ波検出素子 40 へ出力する。この合波部 16 は、堅固な支持枠に接着され薄く引き伸ばされたフィルム状のミラーであるペリクルであるのが好適である。

【0027】

テラヘルツ波検出素子 40 は、テラヘルツ波とプローブ光との間の相関を検出するものである。テラヘルツ波検出素子 40 が電気光学結晶を含む場合、このテラヘルツ波検出素子 40 は、合波部 16 から出力されたテラヘルツ波およびプローブ光を入力し、テラヘルツ波の伝搬に伴いポッケルス効果により複屈折が誘起され、その複屈折によりプローブ光の偏光状態を変化させて、そのプローブ光を出力する。このときの複屈折量はテラヘルツ波の電場強度に依存するので、テラヘルツ波検出素子 40 におけるプローブ光の偏光状態の変化量はテラヘルツ波の電場強度に依存する。

【0028】

偏光分離素子 52 は、例えばウォラストンプリズムであり、テラヘルツ波検出素子 40 から出力され 1/4 波長板 51 を経たプローブ光を入力し、この入力したプローブ光を互いに直交する 2 つの偏光成分に分離して出力する。光検出器 53a, 53b は、例えばフォトダイオードを含み、偏光分離素子 52 により偏光分離されたプローブ光の 2 つの偏光成分のパワーを検出して、その検出したパワーに応じた値の電気信号を差動増幅器 54 へ出力する。

【0029】

差動増幅器 54 は、光検出器 53a, 53b それぞれから出力された電気信号を入力し、両電気信号の値の差に応じた値を有する電気信号をロックイン増幅器 55 へ出力する。ロックイン増幅器 55 は、チョッパ 13 におけるポンプ光の通過および遮断の繰返し周波数で、差動増幅器 54 から出力される電気信号を同期検出する。このロックイン増幅器 55 から出力される信号は、テラヘルツ波の電場強度に依存する値を有する。このようにして、測定対象物 S を透過したテラヘルツ波とプローブ光との間の相関を検出し、テラヘルツ波の電場振幅を検出して、測定対象物 S の情報を得ることができる。

【0030】

光路長差調整部 14 においてミラー M4 および M7 とミラー M5 および M6 との間の光路長が調整され、プローブ光学系の光路長が調整されることで、テラヘルツ波検出素子 4

0 に入力されるテラヘルツ波およびプローブ光それぞれのタイミング差が調整される。前述したように、一般に、テラヘルツ波のパルス幅はピコ秒程度であるのに対して、プローブ光のパルス幅はフェムト秒程度であり、テラヘルツ波と比べてプローブ光のパルス幅は数桁狭い。このことから、光路長差調整部 14 によりテラヘルツ波検出素子 40 へのプローブ光の入射タイミングが掃引されることで、パルステラヘルツ波の電場振幅の時間波形が得られる。

【0031】

テラヘルツ波を用いた分光法としては、THzATR法（特許文献4参照）の他に、測定対象物において透過または反射したテラヘルツ波を測定する方法がある。何れのテラヘルツ波分光法を用いて炭酸塩鉱物の分析を行ってもよい。これらの方法のうち、THzATR法は、測定対象物の煩雑な前処理が不要であり、プリズムの反射面の上に測定対象物を配置するだけで、テラヘルツ波帯域における測定対象物の屈折率および吸収係数の波長依存性を容易に取得することができる。THzATR法では、測定対象物が微量（例えば10mg程度）であっても測定をすることができ、しかも、測定後に測定対象物を回収することが容易である。

【0032】

THzATR法による分析が可能な装置として、浜松ホトニクス株式会社からテラヘルツ波分光分析装置C12068が製品化されている。この装置は、小型で可搬性を有し、海底から炭酸塩鉱物を採取する船舶上においても該測定対象物における炭酸塩鉱物の含有割合を簡易に定量分析することができる。このような装置を用いることで、測定対象物の採取から分析までを効率よく行うことができる。

【0033】

本実施形態の炭酸塩鉱物分析方法は、複数種類の炭酸塩鉱物のうちの何れか1種類以上の炭酸塩鉱物を含む測定対象物をTHzATR法により分析するものである。炭酸塩鉱物は、天然に産する高Mgカルサイト（High Mg Calcite）、低Mgカルサイト（Low Mg Calcite）、アラゴナイト（Aragonite）およびドロマイト（Dolomite）の4種類である。

【0034】

図2は、本実施形態の炭酸塩鉱物分析方法を説明するフローチャートである。本実施形態の炭酸塩鉱物分析方法は、基準物測定ステップS1、対象物測定ステップS2および解析ステップS3を備える。

【0035】

基準物測定ステップS1において、複数種類の炭酸塩鉱物（高Mgカルサイト、低Mgカルサイト、アラゴナイト、ドロマイト）それぞれについて高純度の基準物を用意して、THzATR法によりテラヘルツ波帯域における各炭酸塩鉱物の基準物の屈折率の波長依存性を取得する。また、基準物測定ステップS1において、THzATR法によりテラヘルツ波帯域における各炭酸塩鉱物の基準物の吸収係数の波長依存性をも同時に取得することができる。なお、各炭酸塩鉱物の基準物の屈折率の波長依存性および吸収係数の波長依存性は、一度取得しておけば以降の測定対象物の分析の際にも用いることができるので、基準物測定ステップS1は測定対象物の分析の度に行う必要はない。

【0036】

対象物測定ステップS2において、THzATR法によりテラヘルツ波帯域における測定対象物の屈折率の波長依存性を取得する。また、対象物測定ステップS2において、THzATR法によりテラヘルツ波帯域における測定対象物の吸収係数の波長依存性をも同時に取得することができる。

【0037】

基準物測定ステップS1で測定する炭酸塩鉱物の基準物のサイズおよび対象物測定ステップS2で測定する測定対象物のサイズは、プリズムの反射面でテラヘルツ波が全反射する際に生じるエバネセント成分の染み出し長の程度、または、これより小さいのが好適である。炭酸塩鉱物の基準物および測定対象物は、凍結粉碎したり、乳鉢ですり潰したりするのが好適である。また、粉碎またはすり潰しの後の炭酸塩鉱物の基準物および測定対象

物をフルイに掛けて、そのフルイを通過した炭酸塩鉱物の基準物および測定対象物を測定するのが好適である。このようにすることで、炭酸塩鉱物の基準物および測定対象物の粒径を一定値以下にすることができる。

【 0 0 3 8 】

基準物測定ステップ S 1 および対象物測定ステップ S 2 それぞれにおいて、炭酸塩鉱物の基準物および測定対象物を押し付け治具によりプリズムの反射面に押し付けて測定するのが好適である。プリズムの反射面にフッ素系不活性液体を滴下した後に、プリズムの反射面に炭酸塩鉱物の基準物および測定対象物を配置してもよい。

【 0 0 3 9 】

解析ステップ S 3 において、テラヘルツ波帯域における各炭酸塩鉱物の基準物の屈折率の波長依存性と、テラヘルツ波帯域における測定対象物の屈折率の波長依存性に基づいて、測定対象物における各炭酸塩鉱物の含有割合を求める。具体的には、解析ステップ S 3 において、各炭酸塩鉱物の基準物の屈折率の波長依存性に係数を乗じたものの総和と測定対象物の屈折率の波長依存性との差（各波長での差）の二乗和が最小となる係数を求めるフィッティング処理を行うことで、測定対象物における複数種類の炭酸塩鉱物それぞれの含有割合を求めることができる。

【 0 0 4 0 】

例えば、測定対象物が高 M g カルサイト、低 M g カルサイトおよびアラゴナイトの 3 種類の炭酸塩鉱物からなることが想定される場合に、高 M g カルサイトの含有割合を A とし、低 M g カルサイトの含有割合を B とし、アラゴナイトの含有割合を C とする。高 M g カルサイトの基準物の屈折率の波長依存性を $N_{HighMgCal}(\lambda)$ とし、低 M g カルサイトの基準物の屈折率の波長依存性を $N_{LowMgCal}(\lambda)$ とし、アラゴナイトの基準物の屈折率の波長依存性を $N_{Aragonite}(\lambda)$ とする。 λ は波長である。このとき、各炭酸塩鉱物の基準物の屈折率の波長依存性に係数を乗じたものの総和 $N_{Total}(\lambda)$ は、次の式で表される。

$$N_{Total}(\lambda) = A \cdot N_{HighMgCal}(\lambda) + B \cdot N_{LowMgCal}(\lambda) + C \cdot N_{Aragonite}(\lambda)$$

【 0 0 4 1 】

測定対象物の屈折率の波長依存性を $N_{Sample}(\lambda)$ とする。この $N_{Sample}(\lambda)$ と $N_{Total}(\lambda)$ との差（ $N_{Sample}(\lambda) - N_{Total}(\lambda)$ ）を波長 λ 毎に求め、それらの二乗和を求める。この二乗和が最小となる係数 A , B , C を求めるフィッティング処理を行うことで、測定対象物における複数種類の炭酸塩鉱物それぞれの含有割合を求めることができる。

【 0 0 4 2 】

次に実施例について説明する。高 M g カルサイト、低 M g カルサイト、アラゴナイトおよびドロマイトそれぞれの純度 1 0 0 % の試料を、炭酸塩鉱物の基準物として用いた。また、何れかの種類の炭酸塩鉱物の基準物を 3 : 7 または 7 : 3 または 1 : 1 : 1 の割合で混合して、次の 8 種類の測定対象物を用意した。なお、ここに示す含有割合は体積の割合である。さらに、実際に海底から採取した測定対象物をも用いた。各測定で用いた基準物および測定対象物は約 4 0 m g であった。

- ・アラゴナイト：低 M g カルサイト = 3 : 7
- ・アラゴナイト：低 M g カルサイト = 7 : 3
- ・高 M g カルサイト：低 M g カルサイト = 3 : 7
- ・高 M g カルサイト：低 M g カルサイト = 7 : 3
- ・ドロマイト：低 M g カルサイト = 3 : 7
- ・ドロマイト：低 M g カルサイト = 7 : 3
- ・アラゴナイト：高 M g カルサイト：低 M g カルサイト = 1 : 1 : 1
- ・ドロマイト：高 M g カルサイト：低 M g カルサイト = 1 : 1 : 1

【 0 0 4 3 】

図 3 は、基準物測定ステップ S 1 で取得された低 M g カルサイトの純度 1 0 0 % の基準物の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 3 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 3 (b) は屈折率の波長依存性を示す。これらの図には、2 回の測定の結果が示されている。これらの図に示されるとおり、 0 . 5 T H z ~ 6 . 0 T H z

z の帯域において T H z A T R 法による屈折率および吸収係数それぞれの波長依存性の測定再現性はよい。以下のグラフは、複数回の測定により得られた屈折率および吸収係数それぞれの波長依存性の平均値を示している。

【 0 0 4 4 】

図 4 は、基準物測定ステップ S 1 で取得された各炭酸塩鉱物の基準物の吸収係数の波長依存性を示すグラフである。図 5 は、基準物測定ステップ S 1 で取得された各炭酸塩鉱物の基準物の屈折率の波長依存性を示すグラフである。これらの図に示されるとおり、吸収係数の波長依存性および屈折率の波長依存性の何れも、炭酸塩鉱物の種類によって異なる形状を有している。

【 0 0 4 5 】

図 6 は、対象物測定ステップ S 2 で取得された測定対象物（アラゴナイト：低 M g カルサイト = 3 : 7）の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 6 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 6 (b) は屈折率の波長依存性を示す。また、図 7 は、対象物測定ステップ S 2 で取得された測定対象物（アラゴナイト：低 M g カルサイト = 7 : 3）の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 7 (a) は吸収係数の波長依存性を示す。図 7 (b) は屈折率の波長依存性を示す。これらの図には、測定値に加えて計算値も示されている。計算値は、基準物（アラゴナイト、低 M g カルサイト）の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を含有割合で加重平均して求めたものである。これらの図に示されるとおり、吸収係数の波長依存性および屈折率の波長依存性の何れについても、測定値と計算値とがよく一致している。

【 0 0 4 6 】

図 8 は、測定対象物（高 M g カルサイト：低 M g カルサイト = 3 : 7）の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 9 は、測定対象物（高 M g カルサイト：低 M g カルサイト = 7 : 3）の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。

【 0 0 4 7 】

図 1 0 は、測定対象物（ドロマイト：低 M g カルサイト = 3 : 7）の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 1 1 は、測定対象物（ドロマイト：低 M g カルサイト = 7 : 3）の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。

【 0 0 4 8 】

図 1 2 は、測定対象物（アラゴナイト：高 M g カルサイト：低 M g カルサイト = 1 : 1 : 1）の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 1 3 は、測定対象物（ドロマイト：高 M g カルサイト：低 M g カルサイト = 1 : 1 : 1）の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。

【 0 0 4 9 】

図 8 ~ 図 1 3 の何れにおいても、吸収係数の波長依存性および屈折率の波長依存性の双方について、対象物測定ステップ S 2 で取得された測定値と、加重平均により取得された計算値とが示されている。

【 0 0 5 0 】

これらの図に示されるように、炭酸塩鉱物の基準物を 3 : 7 または 7 : 3 または 1 : 1 : 1 の割合で混合して作成した測定対象物の全てについて、吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を測定して得られた測定値と、各基準物の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を含有割合で加重平均して得られた計算値とを比較したところ、両者はよく一致した。

【 0 0 5 1 】

図 1 4 は、対象物測定ステップ S 2 で取得された測定対象物（アラゴナイト：低 M g カルサイト = 3 : 7）の吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性、ならびに、解析ステップ S 3 においてフィッティング処理によって得られた吸収係数および屈折率それぞれの波長依存性を示すグラフである。図 1 4 (a) は屈折率の波長依存性を示す。図 1 4 (b)

10

20

30

40

50

)は吸収係数の波長依存性を示す。これらの図に示されるように、解析ステップS3においてフィッティング処理を行うことにより、測定対象物における炭酸塩鉱物の各基準物(アラゴナイト、低Mgカルサイト)の含有割合を求めることができる。

【0052】

図15は、海底から採取した測定対象物について、屈折率の波長依存性の測定結果に基づいてフィッティング処理を行った結果と、そのフィッティング処理で得られた含有割合を用いて各基準物の吸収係数を加重平均して得られた計算結果とを示すグラフである。図15(a)は、屈折率の波長依存性の測定結果およびフィッティング結果を示す。図15(b)は、吸収係数の波長依存性の測定結果および計算結果を示す。この場合、吸収係数の波長依存性の測定結果と計算結果とは、よく一致している。

10

【0053】

図16は、海底から採取した測定対象物について、吸収係数の波長依存性の測定結果に基づいてフィッティング処理を行った結果と、そのフィッティング処理で得られた含有割合を用いて各基準物の屈折率を加重平均して得られた計算結果とを示すグラフである。図16(a)は、吸収係数の波長依存性の測定結果およびフィッティング結果を示す。図16(b)は、屈折率の波長依存性の測定結果および計算結果を示す。この場合、屈折率の波長依存性の測定結果と計算結果との一致度はよくない。

【0054】

図15と図16とを対比して分かるように、吸収係数の波長依存性の測定結果に基づいてフィッティング処理を行う場合(図16)より、屈折率の波長依存性の測定結果に基づいてフィッティング処理を行う場合(図15)の方が、より正確にフィッティングができており、したがって、より正確に測定対象物における炭酸塩鉱物の各基準物の含有割合を求めることができていると考えられる。

20

【0055】

海底から実際に採取した他の測定対象物についても、同様に対象物測定ステップS2および解析ステップS3を行った。すなわち、測定対象物の屈折率の波長依存性の測定結果に基づいてフィッティング処理を行って、測定対象物における炭酸塩鉱物の各基準物の含有割合を求めた。そして、そのフィッティング処理で得られた含有割合を用いて各基準物の吸収係数を加重平均して得られた計算結果は、測定対象物の吸収係数の波長依存性の測定結果とよく一致した。

30

【0056】

このように、本実施形態の炭酸塩鉱物分析方法は、テラヘルツ波帯域における測定対象物の屈折率の波長依存性の測定結果に基づいてフィッティング処理を行うことで、正確に測定対象物における炭酸塩鉱物の各基準物の含有割合を求めることができる。本実施形態の炭酸塩鉱物分析方法は、THzATR法により測定対象物の屈折率の波長依存性を測定するので、測定対象物の煩雑な前処理が不要であり、プリズムの反射面の上に測定対象物を配置するだけで、テラヘルツ波帯域における測定対象物の屈折率の波長依存性を容易に取得することができる。THzATR法では、測定対象物が微量(例えば10mg程度)であっても測定をすることができ、しかも、測定後に測定対象物を回収することが容易である。また、THzATR法による分析が可能な装置は、小型で可搬性を有し、海底から炭酸塩鉱物を採取する船舶上においても該測定対象物における炭酸塩鉱物の含有割合を簡易に定量分析することができる。このような装置を用いることで、測定対象物の採取から定量分析までを効率よく行うことができる。

40

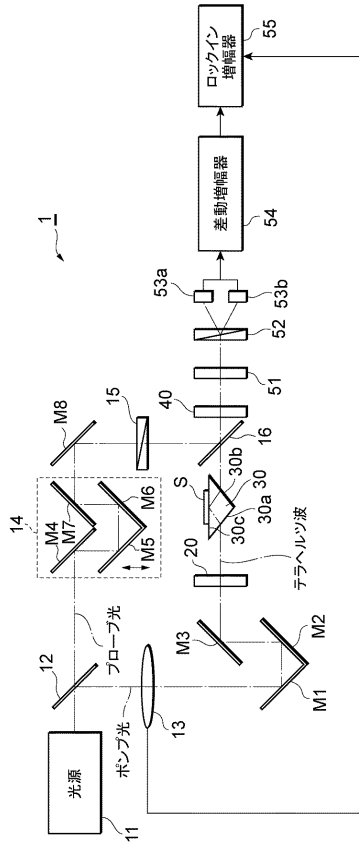
【符号の説明】

【0057】

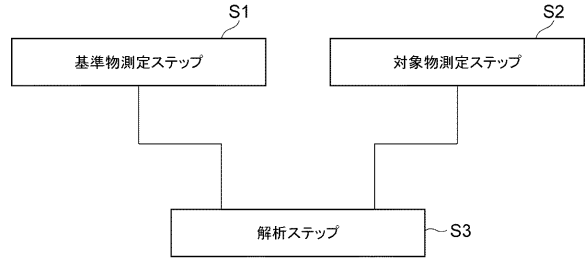
1 全反射テラヘルツ波測定装置、11 光源、12 分岐部、13 チョッパ、14 光路長差調整部、15 偏光子、16 合波部、20 テラヘルツ波発生素子、30 プリズム、40 テラヘルツ波検出素子、51 1/4波長板、52 偏光分離素子、53a, 53b 光検出器、54 差動増幅器、55 ロックイン増幅器、M1~M8 ミラー、S 測定対象物。

50

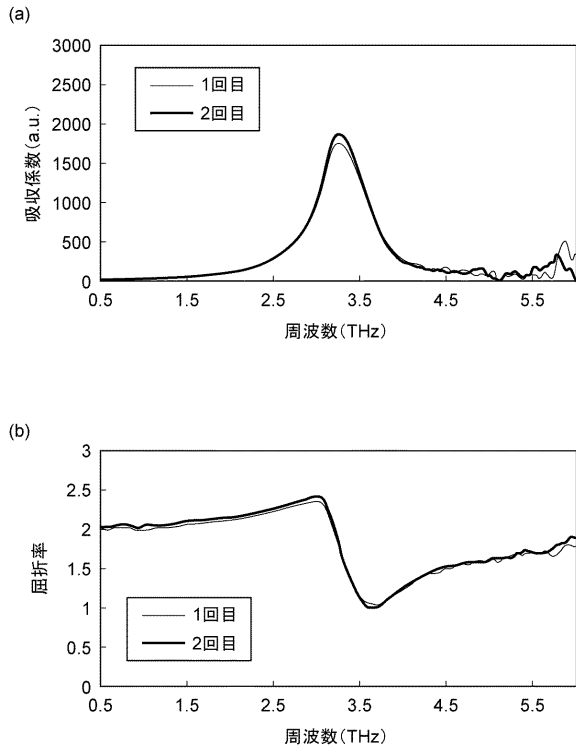
【図1】



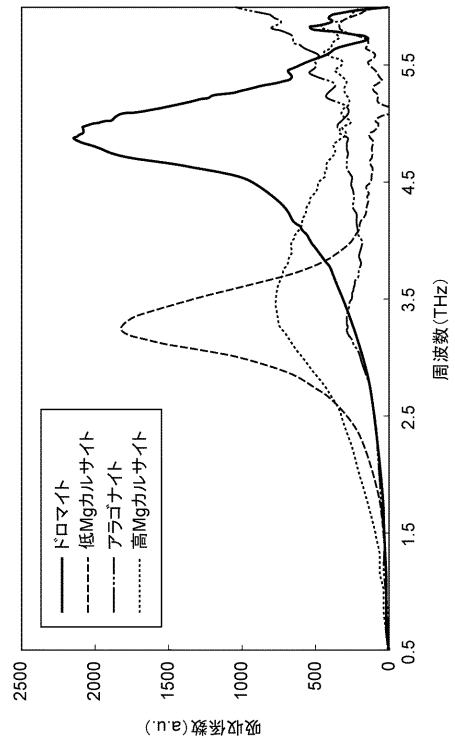
【図2】



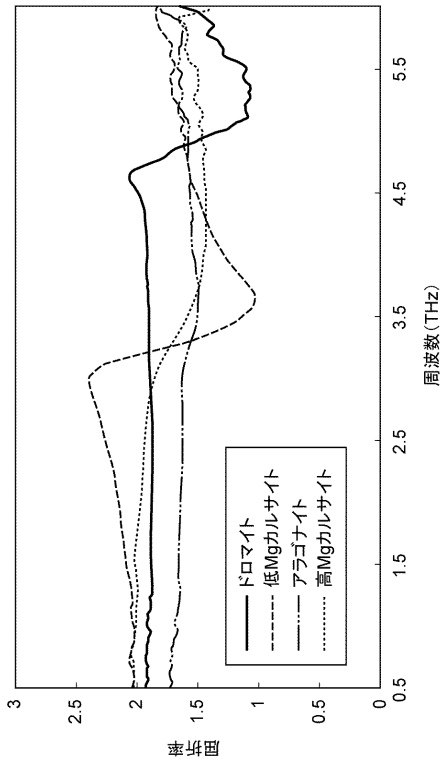
【図3】



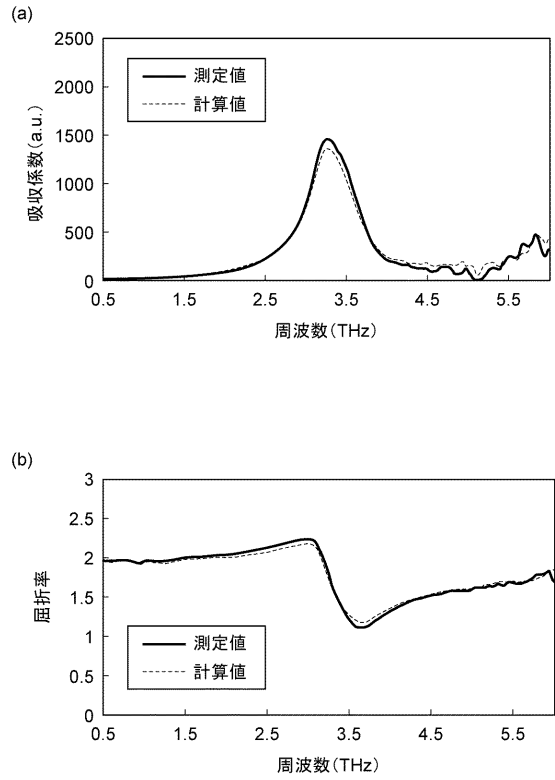
【図4】



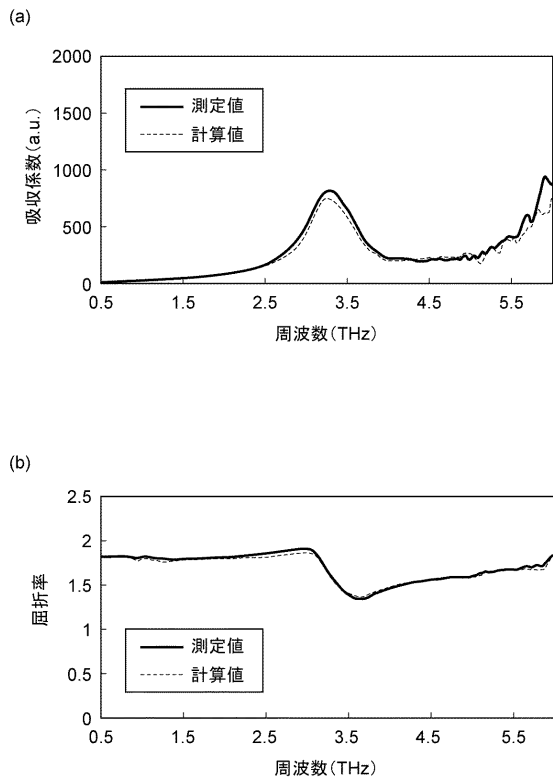
【 図 5 】



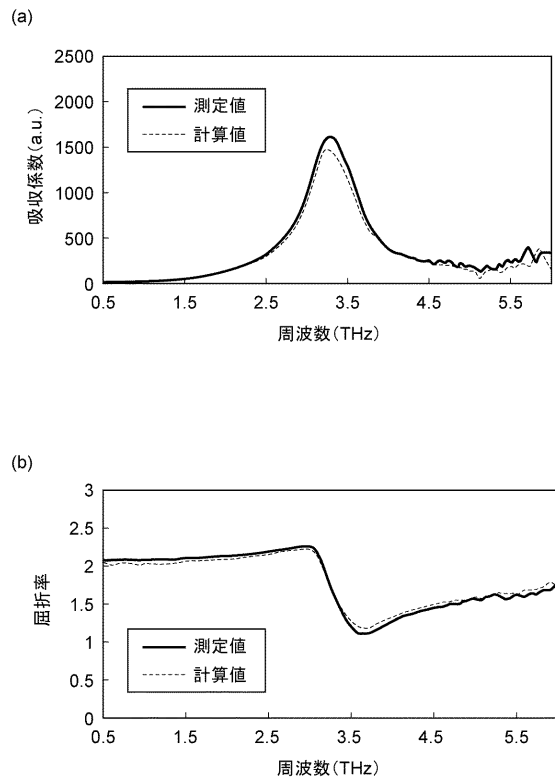
【 図 6 】



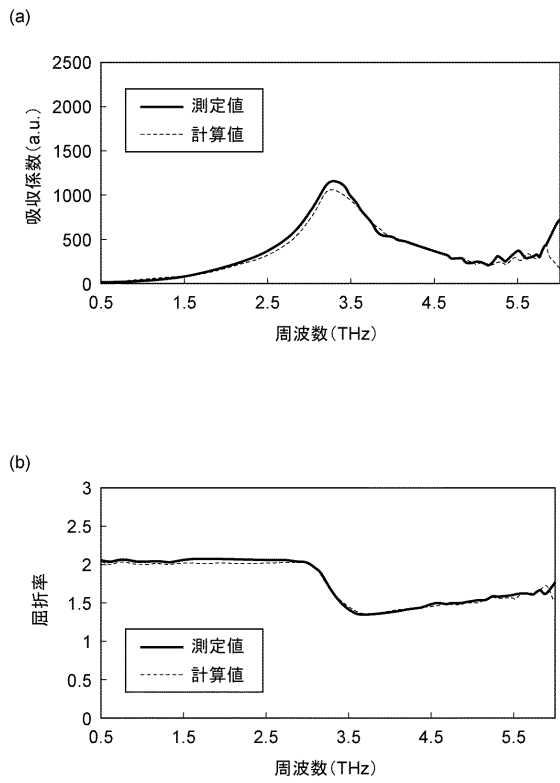
【 図 7 】



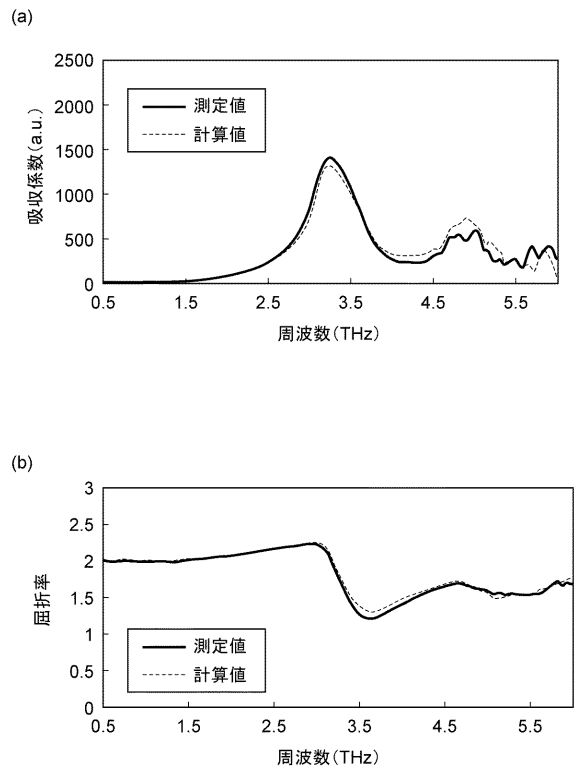
【 図 8 】



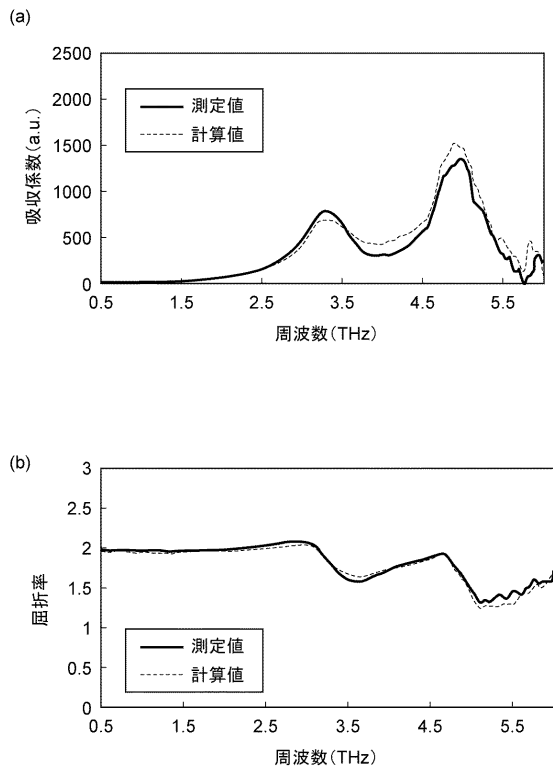
【 図 9 】



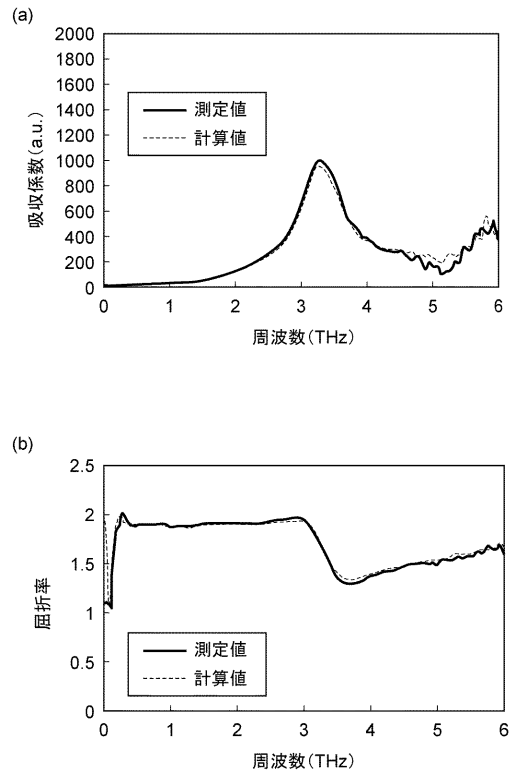
【 図 1 0 】



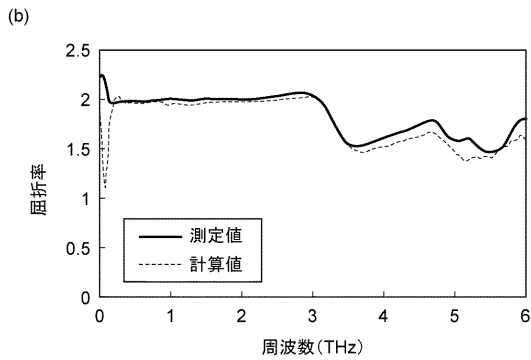
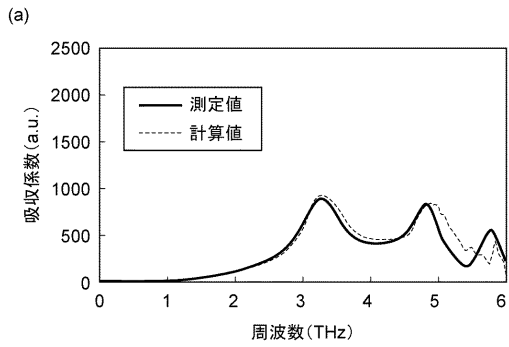
【 図 1 1 】



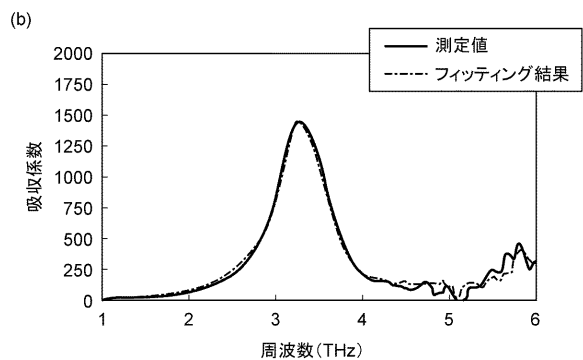
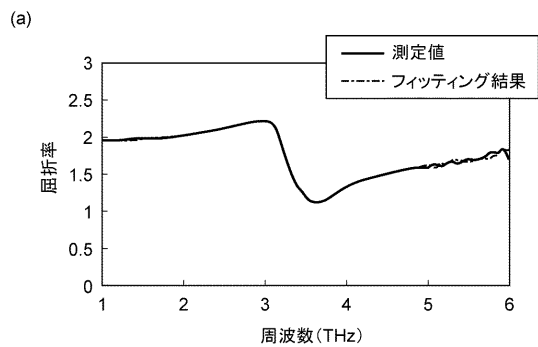
【 図 1 2 】



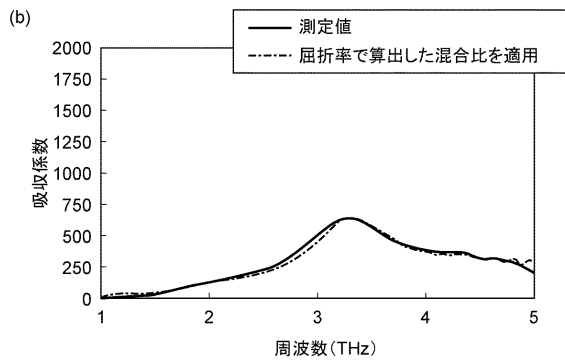
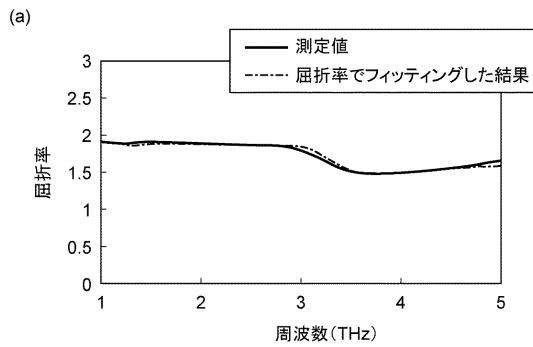
【図 1 3】



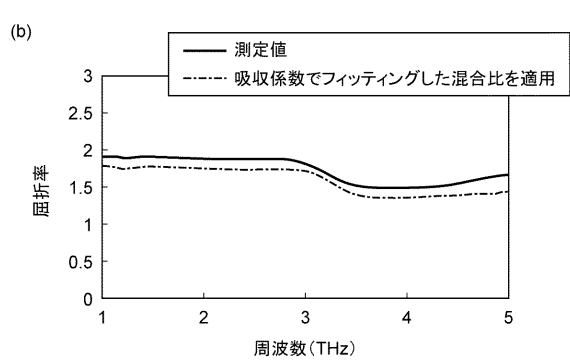
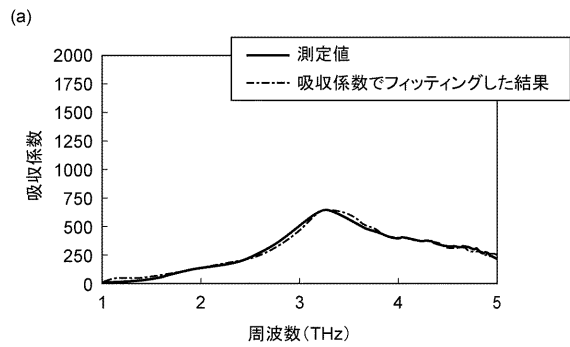
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 秋山 高一郎
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内
- (72)発明者 安田 敬史
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内
- (72)発明者 陸 昂義
静岡県浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内
- (72)発明者 坂井 三郎
神奈川県横須賀市夏島町 2 番地 1 5 国立研究開発法人海洋研究開発機構内

審査官 小澤 瞬

- (56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 2 7 7 6 7 4 (U S , A 1)
特開 2 0 1 3 - 0 6 4 6 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 1 5 9 1 4 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 7 4 4 9 6 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 6 3 2 1 4 (J P , A)
Honglei ZHAN et al. , CaCO₃, its reaction and carbonate rocks: terahertz spectroscopy investigation , Journal of Geophysics and Engineering , 2016年09月09日 , 13 , pp. 768 774 , doi:10.1088/1742 2132/13/5/768
Prince BAWUAH et al. , Far Infrared (THz) Absorption Spectra for the Quantitative Differentiation of Calcium Carbonate Crystal Structures: Exemplified in Mixtures and in Paper Coatings , OPTICAL REVIEW , 2014年 , Vol. 21, No. 3 , pp. 373 377
Maya MIZUNO et al. , Study of CaCO₃ containing minerals by THz spectroscopy , 35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves , 2010年 , 163 164 , DOI :10.1109/ICIMW.2010.5612478

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 1 N 2 1 / 0 0 - G 0 1 N 2 1 / 0 1
G 0 1 N 2 1 / 1 7 - G 0 1 N 2 1 / 6 1
G 0 1 N 3 3 / 2 4