

廃棄物処理等科学研究費 総合研究報告書概要版

研究課題名：金属スクラップ素材の高度循環利用のための新しい高速定量分析法の開発

国庫補助金精算所要額（円）：11,231,000

研究期間：2004-2007

研究代表者：我妻 和明（東北大学）

共同研究者：松田 秀幸（東北大学）、Park Hyunkook（東北大学）

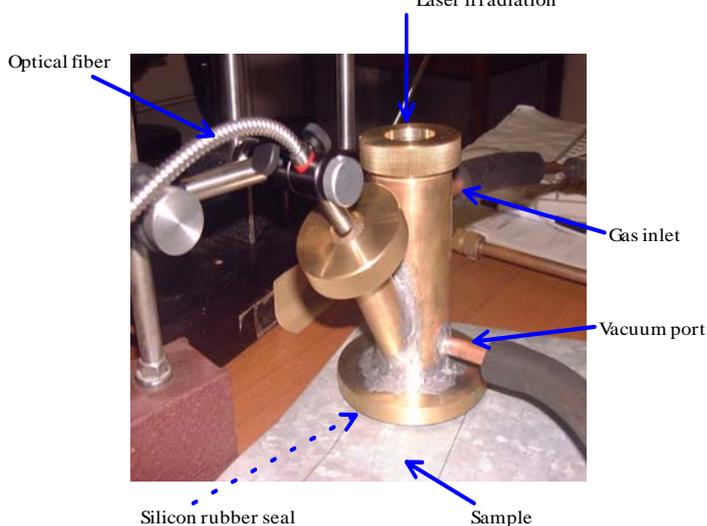
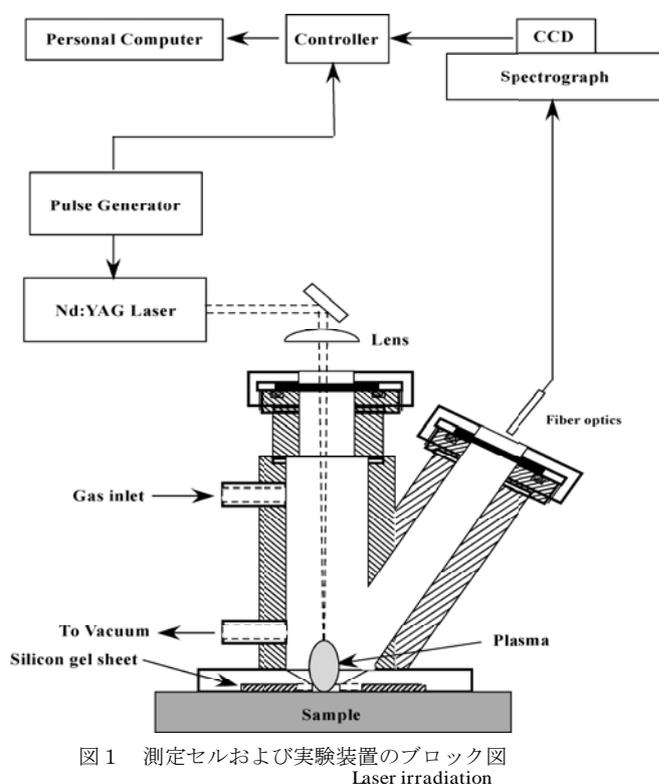
研究目的：本研究は、減圧レーザ誘起プラズマ発光分析法を測定原理とする元素分析装置を開発して、市中の金属スクラップ素材の高度・迅速選別を可能とする、新たな分析・計測システムの実用化を目的とする。金属スクラップ素材の循環構築に関しては、金属製品が極めて広範かつ大量に使用されているため、その利用の高度化を図り、素材再生による資源の利用効率を向上させる研究がさらに重視されるべきである。とりわけ、鋼スクラップ材のリサイクルについては、現状においていくつかの問題点が指摘されており、またその技術においても未完部分があるため、今後の研究開発が強く求められている。一般に、自動車用鋼板や高級鋼などでは、その特性を得るために鋼中の微量不純物元素の組成管理が必須であり、再生素材の品質を維持するためには、有害金属等の不純物の除去技術とそれを評価する分析・解析技術が不可欠である。本研究では、この分析課題の解決に最も適した方法として、減圧レーザ誘起プラズマを励起源とする発光分析装置を開発しその実用化を図る。

研究方法：本研究は平成16年度から平成18年度にわたる3年間の研究計画に従って行われた。研究初年度の平成16年には、金属スクラップ素材の元素分析に最適な、減圧レーザ誘起プラズマ測定セルを設計製作し、そのプラズマにより励起される試料の発光スペクトルを解析して、その分光特性や最適測定条件を検討した。平成17年度は、減圧レーザ誘起プラズマサンプリングとヘリウムグロー放電プラズマとの複合型プラズマセルを試作し、定量分析の精度向上をめざす研究開発を行った。さらに平成18年度はレーザ誘起プラズマからの発光の最適測定条件をより詳細に検討するため、2次元イメージ分光器を使用してプラズマ像の直接観察を行い、最適測光位置や遅延時間等の測定因子やプラズマガスの種類や圧力を決定し、本法を実際分析に適用する上で重要なデータを得ることができた。

以下に年次毎の研究成果を示す。

1. 平成16年度の研究成果

(1) レーザ誘起プラズマ測定セルの作製と分光特性



内部を減圧にするためにシリコンゴムのガスケットを使用し、測定対象物に密着できる構造を持つ測定セルを作製した。図1はその実験装置の模式図である。また図2にその写真も合わせて示す。油回転ポンプを使用し真空排気口によりセル内部を排気して、数Paの真空雰囲気を保つことが可能であり、また、ガス導入口より一定流量のアルゴン等のガスを導入することができる。プラズマ生成のためにNd:YAGレーザーを使用し、レーザー導波用の光集光系によりセル内部に導かれ試料表面に照射される。発生したプラズマからの試料原子の発光は、スペクトル測定用の光ファイバケーブルによりICCD分光器へと導かれる。

使用した分光写真機はSolar TII MS-3504型であり、ICCD検出器はAndor DH-501型を用いた。またNd:YAGレーザーはLOTIS TII製LS-2135型(532 nm, 20 mJ/pulse)を用いた。本研究課題により交付を受けた研究費は、Nd:YAGレーザーを購入するのに充当した。

分光測定器については、申請者の研究室既存の設備を使用した。また、測定セルの作製費、レーザー導波用および発光測定用の光ファイバケーブルとその付属品については申請者が獲得している他の研究費より充当した。研究成果は、原著論文として、1) Y. Ushirozawa and K. Wagatsuma: *Anal. Sci.*, 22, (2006), 1011-1015. 2) Y. Ushirozawa and K. Wagatsuma: *Spectrosc. Lett.*, 28 (2005), 539-556.において公表した。また、国際会議発表として、1) S. Nakamura and K.

Wagatsuma: The 10th International Symposium on Advanced Analytical Techniques and Applications: Masan, Korea: Nov. 5, 2004.を行った。

2. 平成17年度の研究成果

(1) 減圧レーザー誘起プラズマサンプリングとグロー放電プラズマ複合型セルの作製

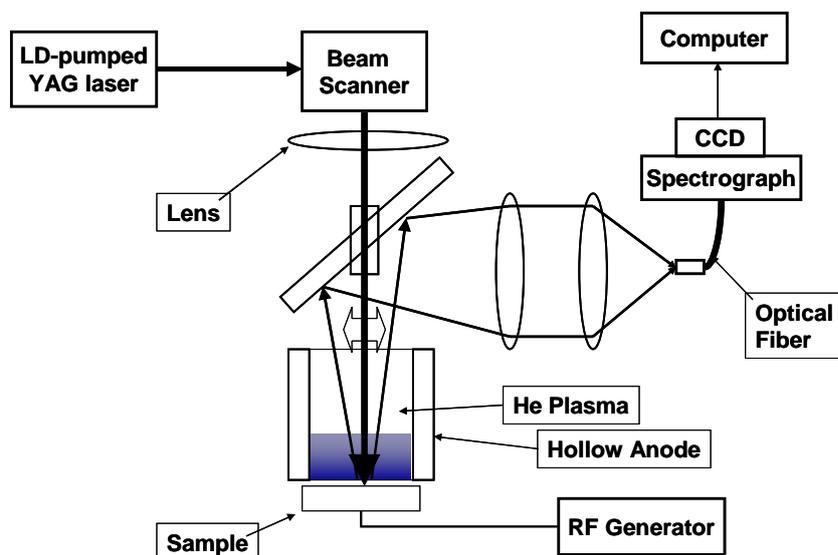


図3 レーザアブレーショングロー放電プラズマ測定装置のブロック図

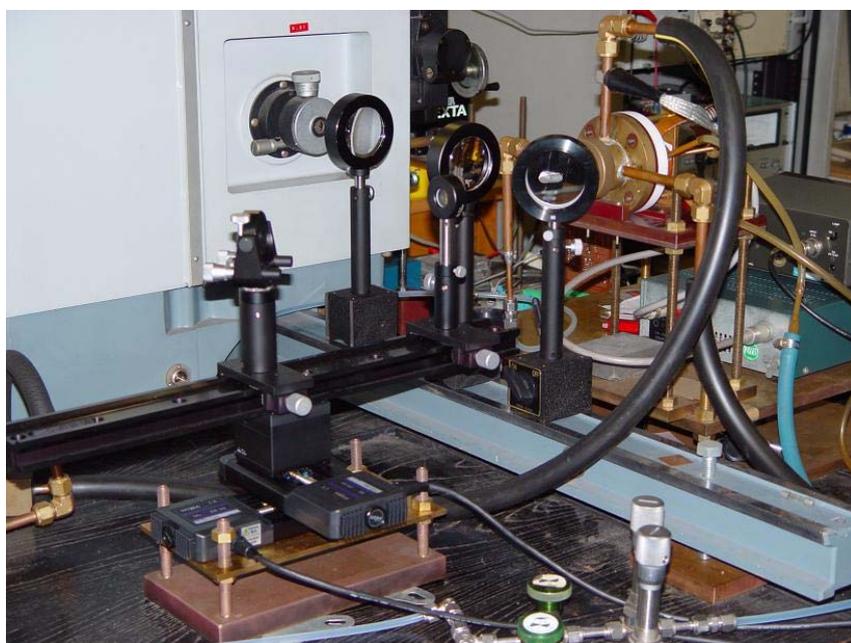


図4 レーザアブレーショングロー放電プラズマ測定装置の外観写真

減圧レーザー誘起プラズマ測定セルはオンサイト分析には最適の発光励起源であるが、レーザー誘起プラズマが不連続であるため、高精度の定量分析には適用できないという問題点を残した。この欠点を克服するために、レーザーアブレーションによる試料のサンプリングを利用し、新たにグロー放電プラズマを励起源とする複合型の測定セルを作製した。図3は測定装置の構成を示している。油回転ポンプを使用し真空排気口によりセル内部を排気して、数Paの真空雰囲気保つことが可能であり、また、ガス導入口より一定流量のヘリウム

ガスを導入することができる。試料のサンプリングのためにNd:YAGレーザーを使用し、レンズ系によりセル内部に導かれ試料表面に照射される。発生した試料原子は、測定セルに組み込まれたグロー放電管において励起され、その発

光はスペクトル測定用の光ファイバケーブルにより分光器へと導かれる。本研究課題により交付を受けた研究費は、分光部に組み込んだイメージ分光器を購入するのに充当した。また、グロー放電用の電源部の性能改善のため、高速高電圧アンプリファイアを購入するために使用した。

(2) 分析装置の組み立てと特性評価

上記の測定系における分析条件の最適化を検討した。発光強度が最大となる条件および発光強度の変動が最小となる条件を調べるため、実験パラメータとしてプラズマガスの導入圧力、レーザ出力、観測タイミング（時間分解測光）、観測部位（空間分解測光）等を検討した。本測定系による具体的な分析例として、鋼試料中の1000ppm-10%の合金添加元素を変動係数5%程度で分析できることを示した。本法は試料の前処理を殆ど必要としないため、現場分析にも適用できるものと考えられる。高精度分析用として実験室レベルでは使用できることを確認した。その成果は、原著論文として、1) T.M. Naem, K. Wagatsuma: *Anal. Sci.*, (2004), 20, 1717. 2) T.M. Naem, K. Wagatsuma : *Fresenius J. Anal. Chem.*, (2004), 379, 115. に報告したほか、2005年度の研究展開は国際会議発表として、1) K. Wagatsuma, Y. Ushirozawa, H. Matsuta: *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry: Budapest, Hungary: 1/30, 2005.* 2) K. Wagatsuma, Y. Ushirozawa: *Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry: Chiang Mai, Thailand: April 25 - 30, 2005.*にて発表した。

3. 平成18年度の研究成果

(1) 2次元イメージ分光器を用いた測定装置

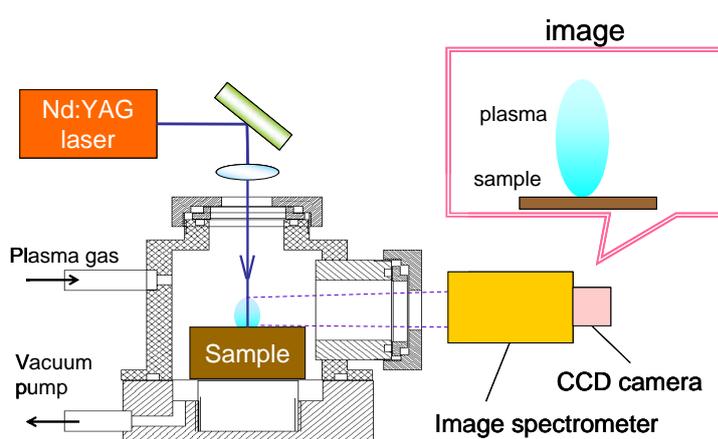


図5 イメージ分光器による測定系の模式図

レーザ誘起プラズマの分光像を直接観察するために、2次元イメージ分光器を用いた測定装置を組み立てた。2次元イメージ分光器とは、光源の空間分布をそのままの形を維持したまま分光し（特定の波長の光のみ選択し）、CCD検出器上にその像を得るものである。通常の分光器ではレンズ系等により光源光を集光するために、光源全体の平均的な発光強度は得られ

るが、その空間分布を得ることはできない。レーザ誘起プラズマのように不連続・非定常な現象を解析するためには、プラズマの分光像は極めて有益な情報である。



図6 イメージ分光器による測定系の外観写真

図5は測定系の概略図である。イメージ分光器は分光計器(株)12580型であり、CCD検出器はPCO Corp. Semicam370KD-H型を用いた。またNd:YAGレーザはLOTIS TII製LS-2137型(532 nm, 70 mJ/pulse)を用いた。図6は測定装置の外観写真である。プラズマからの発光は、イメージ分光器に取り付けられたテレスコープ光学系によりプラズマからの発光を集光することなく分光素子

へと導くことができ、CCD検出器上で2次元像として得られる。本年度において必要となった研究費は、試料自動ステージ、光集光素子、信号処理機器、およびその関連部品の購入費、試料等の実験用消耗品の購入費、論文等の発表に係る経費、および国際/国内学会にて成果発表するための旅費であった。このうち試料ステージ、光集光素子、信号処理機器、国際学会における成果発表に係る経費を本研究費より充当した。

(2)レーザ誘起プラズマからの発光部位の空間分布

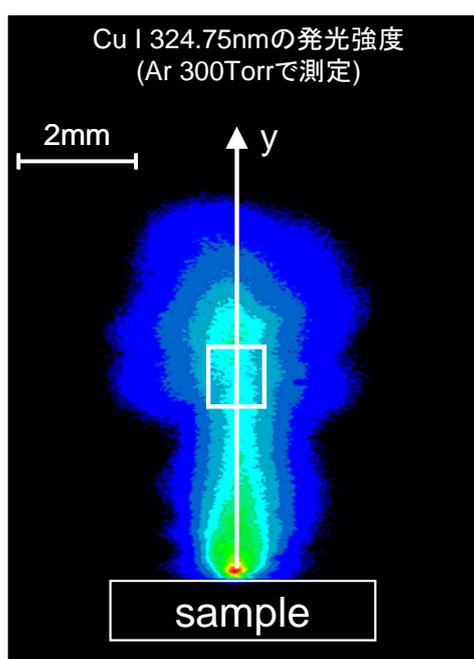


図7 単発レーザ照射により得られた発光強度の分布

図7は単発のレーザ照射により得られたCuI 324.75nmの発光強度の空間分布のカラーマップである。赤から青になるに従って発光強度が減少することを表している。発光強度は試料表面近傍で最大となっているが、プラズマが測定セル中を膨張するときにも銅原子の発光は引き続き観測され、プラズマは6-8mmの大きさ(プラズマブルーム)を持つことがわかる。このように、発光強度は測定部位に依存することから、実際分析に本法を適用する場合には試料表面よりの測定高さ(図7中のy)が重要な実験因子となることが予想される。分析に応用する場合には、発光強度だけでなくそ

れに対応するバックグラウンド強度も考慮する必要がある。図7から分かるように、銅原子の発光強度は試料直上で最大となるが、この部位は同時にバックグラウンド強度が高い。最大のバックグラウンド対信号強度が得られる部位は、試料直上よりも試料表面から2mm程度離れた場所であり、この位置が最適分析部位であるとの結論を得た。この研究成果は2006年分析化学会年会にて報告した他、国際会議発表として、1) C. Kitaoka and K. Wagatsuma: The 12th International Symposium on Advanced Techniques and Applications: Masan, Korea: Nov.9-11, 2006.を行った。今後論文発表の予定である。

まとめと今後の課題：

金属スクラップ素材の元素分析に最適な、減圧レーザ誘起プラズマ測定セルを設計製作した。また減圧雰囲気におけるレーザ誘起プラズマが分光分析用として優れていることを明らかにした。イメージ分光器を用いたプラズマからの発光の空間分布の解析により、測定部位の選択が重要であることを示した。また、レーザ誘起プラズマにおいてはプラズマガスの選択が分析特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。このような測定条件の最適化により同型の発光分析装置がスクラップ分析等の高速応答特性を持つことを確認した。

本研究は3年間の研究計画により試験用の分析装置の作製をめざしたものであった。実際スクラップ試料の元素分析を行うための実証測定装置の組み立てまでには至らなかった。実証分析装置による試験を行うために研究活動を継続しておこないたい。

Abstracts of Research Project

1. Title of Project : Development of new on-line analytical methods for high-performance recycling of scrapped materials

2. Head Investigator :

Kazuaki Wagatsuma, Tohoku University, Institute for Materials Research, Professor

3. Investigators :

Hideyuki Matsuta, Institute for Materials Research, Research Associate

Hyunkook Park, Institute for Materials Research, Research Associate

4. Summary of Research Results

Analytical techniques for rapid quantification for scrapped materials have been proposed by use of laser ablation and/or laser-induced plasmas. For this purpose, we have developed two excitation sources in atomic emission spectrometry: one is a laser-induced plasma source under reduced argon

pressures and the other is a laser-ablation source associated with a helium glow discharge plasma. The former could be employed for on-line analysis of scrapped materials, while the latter could be employed for the precise determination of minor elements in scrapped materials. Under reduced-pressure conditions, the emission signals from the laser-induced plasma source are easily detected because the background intensity is very small; it is therefore suitable for the excitation source for on-line analysis. The laser-ablation source with a high-frequency Nd:YAG laser can be employed for the sample introduction to the helium glow discharge plasma, which works as a reliable excitation source because the glow discharge plasma as well as the laser sampling are very stable. The optimum operation conditions were determined so that the signal-to-background ratio of the emission signals could be maximized. Lateral and temporal variations of the plasma can be easily analyzed by using an image spectrometer associated with an ICCD detector, which helps us to determine the optimum operation conditions for the analytical applications.

5. Key Words

(1) recycling process, (2) material flow, (3) elemental analysis, (4) atomic emission spectrometry, (5) laser-induced plasma, (6) laser ablation, (7) glow discharge plasma, (8) quality control.