

## 2. CCA 処理木材の自動判別法の開発

### 2.1 研究目的

CCA（クロム、銅、ひ素）処理木材は 1965 年頃から住宅の土台として広く用いられてきたが、CCA 処理木材を焼却・埋立等する際の有害金属の揮散、溶出が問題とされ、1997 年以降はその使用量が激減している。しかし、今後木造住宅の解体が進み、北海道だけでも 1 万 m<sup>3</sup>/年の CCA 処理木材が発生すると予想されている<sup>1,2,3)</sup>。一方、循環型社会形成の観点から建築廃材の需要が高まっているが、CCA 処理木材の判別法は建築物の解体現場や中間処理において、目視、品質表示の確認および重金属の呈色法のみであり、誤判別による再資源化原料への CCA 処理木材の混入や、不適切な処理で残留する有害金属による環境汚染が懸念されている。また、森林バイオマス（間伐材、工場廃材）のみでは燃料、敷料および木質ペレット等に使用される木質バイオマスの必要量は確保できないため、安全で質の高い建築廃材の再資源化原料が必要となっており、企業からも CCA 処理木材の高精度な判別技術の開発や建築廃材を用いて製造している木質製品の安全性の確保が強く要望されているなど、緊急に課題解決が求められている。

本研究では高感度元素分析かつ現場分析に適しているレーザー誘起ブレイクダウン分光分析法（LIBS 法）<sup>4,5,6,7,8,9,10)</sup> を用いて CCA 処理木材を高精度に判別できる装置の検討を行った。

### 2.2 研究方法

#### 2.2.1 レーザー装置

装置概要を図 2-1~2-3 に示す。レーザーをレンズで集光し、試料に垂直に照射し、プラズマを発生させ、プラズマの熱エネルギーにより発生する元素特有の発光スペクトルを集光し分光器で計測した。装置の仕様および基本条件は以下のとおりである。

レーザー発振装置は Nd : YAG レーザー（タレス社製半導体励起レーザー）を用い、発振波長は 1064nm、レーザー出力は 20mJ/pulse を用いて実験を行った。分光器は MS3504i（SOLAR 社製）、ICCD 検出器は iStarDH73418F03（ANDOR 社製）を使用した。また、遠隔操作の実験を行うため、コア径 200 μm の石英製光ファイバーを 10 本まとめ、試料からの発光信号を分光器に直接導入する装置および小型化を検討するた

め、小型分光器 MMS-UV (カールツァイス社製) と CCD リニアイメージセンサ (浜松ホトニクス社製) により試作した装置について検討した。

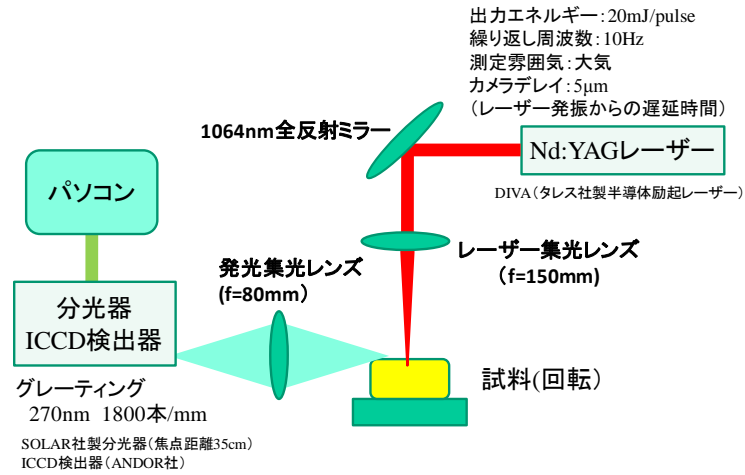


図 2-1 LIBS 法の装置概念図 (横方向)

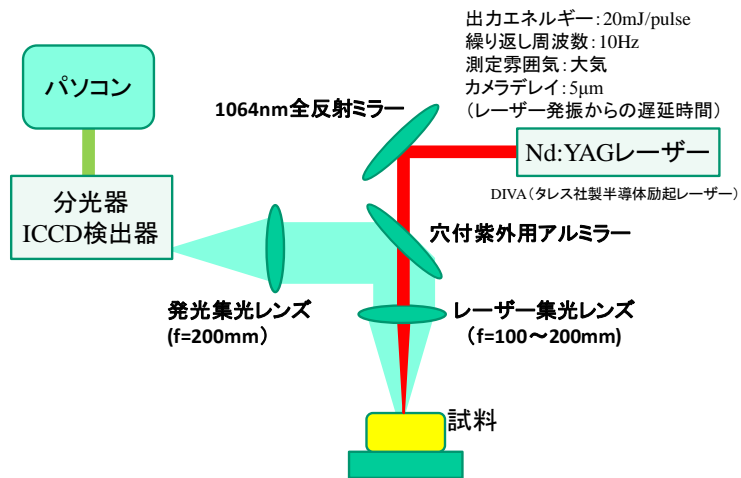


図 2-2 LIBS 法の装置概念図 (縦方向)

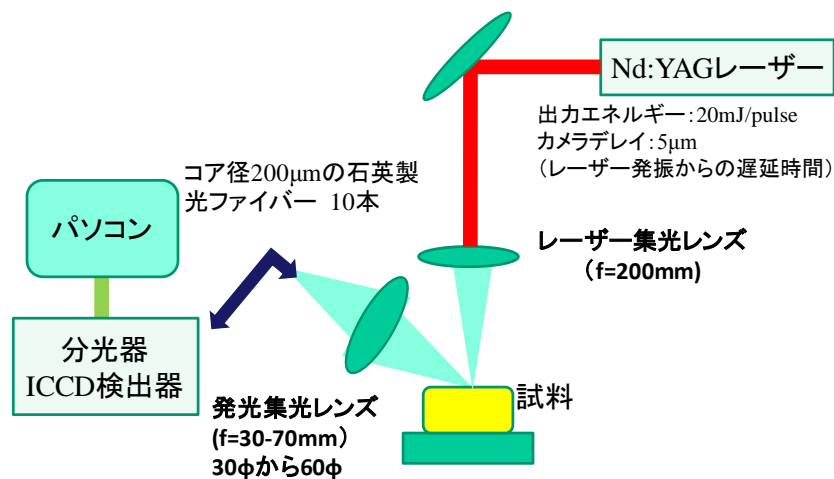


図 2-3 光ファイバーを用いた LIBS 装置

### 2.2.2 標準試料の作製および実試料

重クロム酸カリウム、硫酸銅および 60% 硝酸溶液を 1L に定容し、表 2-1 に示す濃度の CCA 標準溶液を作製した。60°C で 48 時間乾燥したベイスギ、ベイツガ、カラマツおよびトドマツ (30×36×10mm) を 10 倍から 500 倍に希釈した CCA 標準溶液に浸漬し、700mmHg 雰囲気では 15 分間減圧し、さらに 5kg/cm<sup>2</sup> で 1 時間加圧処理した。加圧処理した標準試料を恒温乾燥機 60°C で 24 時間乾燥し、クロム、銅およびひ素の含有量が異なる CCA 標準試料を作製した。作製した各標準試料のクロム、銅およびひ素の含有量を確認するため、過去に用いられていた針葉樹構造用製材の日本農林規格(旧 JAS)の保存処理薬剤の定量法に準じて、分析を行った。さらに、建築物の解体現場および中間処理施設では、土壌等の汚れが建築廃材に付着するため、現場での判別を考慮し、土壌汚れ模擬試料を作製し、汚れた試料における正確性の向上を図った。土壌汚れ模擬試料は、土壌スラリー (30g/100mL) に CCA 標準試料を浸漬し、乾燥して作製した。また、判別試験に使用した CCA 処理木材は、処理施設ならびに家屋解体現場から収集し、針葉樹構造用製材の前述した規格(旧 JAS)に準じて分析を行った。

表 2-1 CCA 標準溶液の各元素濃度

試薬	1L中(g)	溶液濃度 (mg/L)
$K_2Cr_2O_7$	137.5	Cr 48600
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	83.75	Cu 21300
$H_3AsO_4$ (60%)	51.16	As 27000

### 2.2.3 最適条件の決定

LIBS 法による最適条件を設定するため、各元素の測定波長における定量下限値、感度および相関係数を調べ、さらに各樹種による測定感度、検量線の傾き等の比較を行った。試料に照射するレーザー焦点距離の最適位置、連続レーザー照射による発光強度の影響、さらにレーザー出力および遅延時間等の発光強度に及ぼす影響も調べた。LIBS 法は、測定高さによる影響が大きいことから、50、100 および 200mm の発光強度と焦点深度の関係を検討し、レンズの最適化を図った。決定した最適条件により、実試料を用いて、実用性び正確性について調べた。

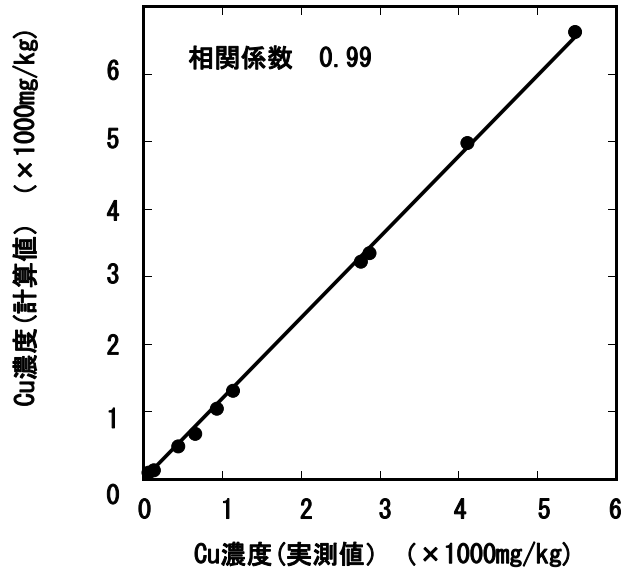
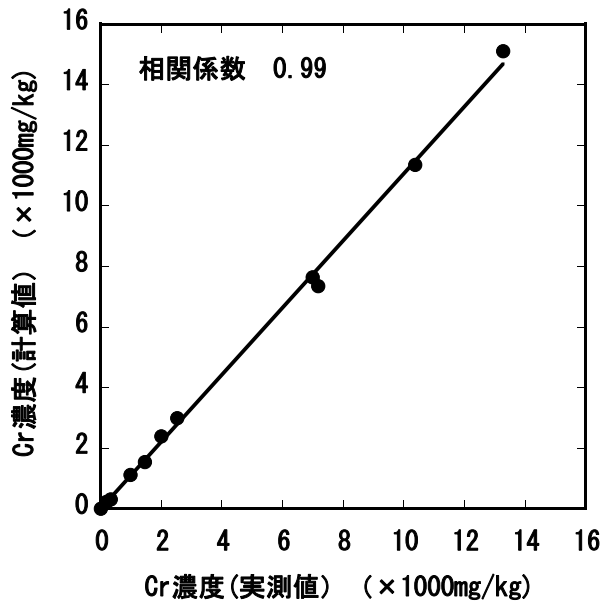
## 2.3 研究結果および考察

### 2.3.1 標準試料の作製

標準試料の濃度計算値は、希釈した CCA 標準溶液の吸収量から算出した。吸収量は各試料片の処理前後の重量差から求めた。ベイスギ、ベイツガ、カラマツおよびトドマツの各樹種の気乾比重は、それぞれ 0.31、0.51、0.54 および 0.34 であり、それに伴い溶液吸収量も 600、700、500 および 600kg/m<sup>3</sup> と異なっている。そのため、表 2-2 に示すように各標準試料の濃度計算値に差が生じている。実際の CCA 処理木材も樹種による濃度差があると想定される。ベイスギを用いた CCA 標準試料の各元素についての元素濃度計算値と JAS 法での分析値の関係を図 2-4 に、各樹種のクロムの計算値と実測値の関係を図 2-5 に示す。ベイツガを用いたクロム、銅および砒素の計算値と実測値の相関係数は、すべて 0.99 以上であり、計算値の元素濃度は実測値に近いことが分かった。また、クロム測定における各樹種の計算値と実測値の関係もすべて 0.9 以上であり、各元素および各樹種における計算値の元素濃度は実測値に近いことから、以下の実験では各元素の含有量は計算値を使用することとした。

表 2-2 各樹種の吸収量から算出した元素濃度(mg/kg)  
 (含有量が最も高い CCA 標準試料)

	Cr	Cu	As
ベイスギ	11030	4840	3680
ベイツガ	7550	3310	2520
カラマツ	4540	1990	1510
トドマツ	8820	3870	2940



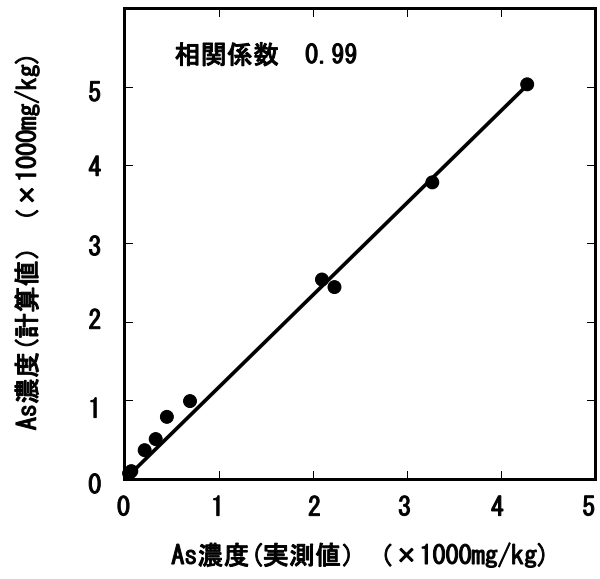


図 2-4 クロム、銅およびひ素の計算値と実測値の関係 (ベイスギ試料)

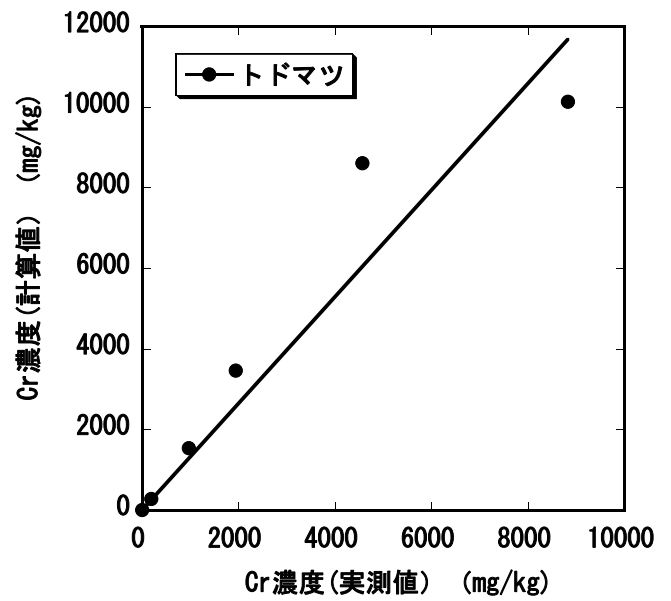
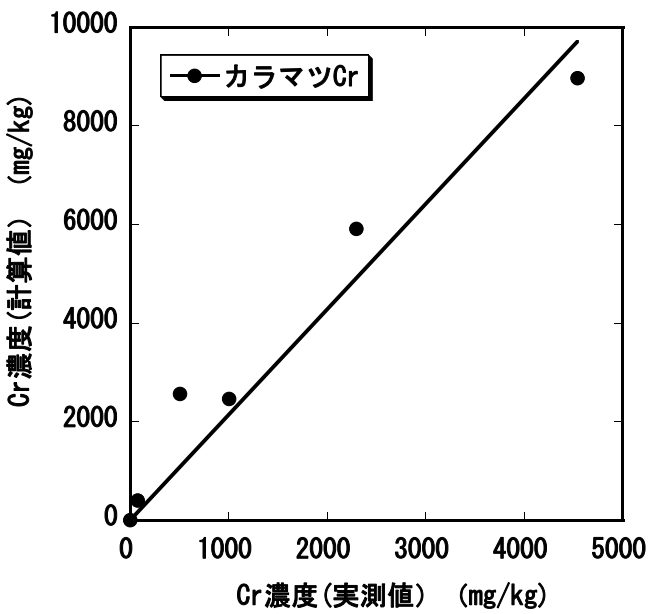
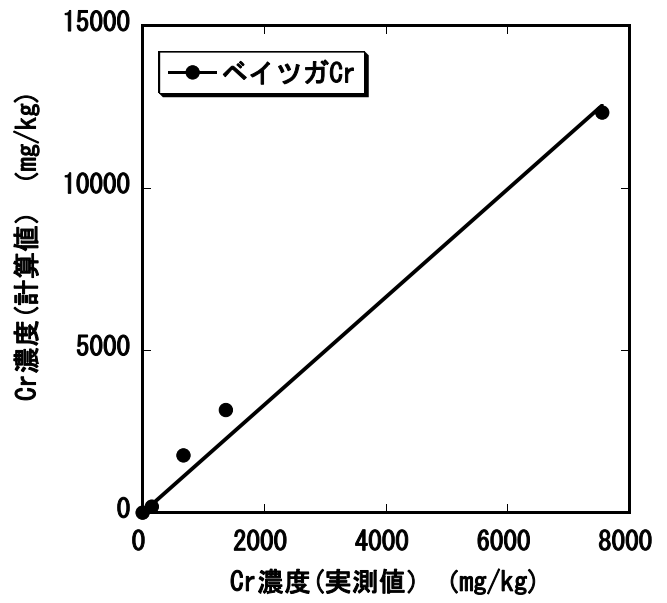
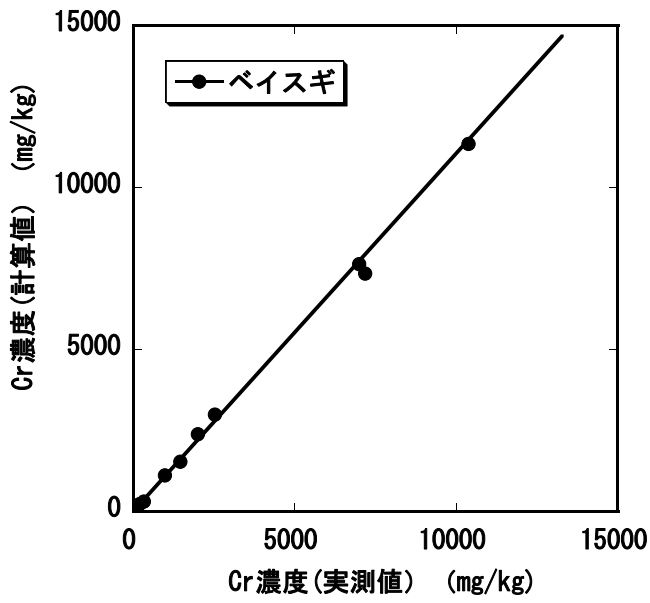


図 2-5 各樹種の計算値と実測値の関係 (測定元素: クロム)

### 2.3.2 各波長域における発光スペクトル

LIBS 法により、クロム 12000、銅 5000 およびひ素 4000mg/kg 程度を含む CCA 模擬試料 A とクロム 200、銅 100 およびひ素 70mg/kg 程度を含む CCA 模擬試料 E について、NIST 波長表により各元素の発光強度の高いスペクトル線を選択し、妨害元素および目的元素の強度を比較した。クロム、銅およびひ素の発光強度の強いスペクトル線を含む 200、230、320 および 360nm 付近の波長領域について測定した。図 2-6 に示した 200nm 付近の発光スペクトルから、Cr II 205.6、206.1 および 206.5nm、Cu II 203.6nm、As I 200.3、199.0、197.3 および 193.8nm のスペクトル線が確認され、200nm 付近の測定で 3 元素同時に測定ができることが分かった。また、木材試料の主成分である C I 193.1nm も検出できていることから、内標準元素として使用可能であることが分かった。さらに、CCA 標準試料 E の各元素のスペクトル線が確認できることから、この波長領域において、クロム 200、銅 100、ひ素 70mg/kg 程度までの判別は可能であることが分かった。図 2-7、図 2-8 および 2-9 に示した 230、320 および 360nm 付近の発光スペクトルから As I 228.8、As I 235.0、Cu I 324.8、327.4nm および Cr I 357.9、359.3、360.5nm のスペクトル線が確認され、感度良く測定できることが分かった。CCA 標準試料 E の各元素のスペクトル線の S/B 値（ピーク強度/ブランク強度）を表 2-3 に示した。クロムは 200nm 近辺のスペクトル線よりも 360nm 近辺のスペクトル線の S/B 値が高く、感度が良いことが分かった。また、銅においても同様に 200nm 近辺のスペクトル線よりも 320nm 近辺のスペクトル線の S/B 値が高く、また縦方向よりも横方向の S/B 値が若干高く、感度が良いことが分かった。ひ素の各スペクトル線の S/B 値は同等であり、感度の差はなかった。



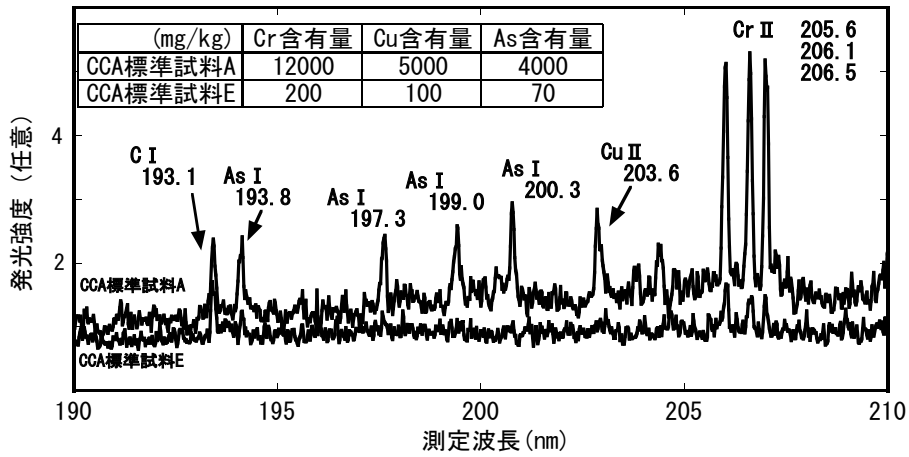


図 2-6 200nm 近辺の発光スペクトル

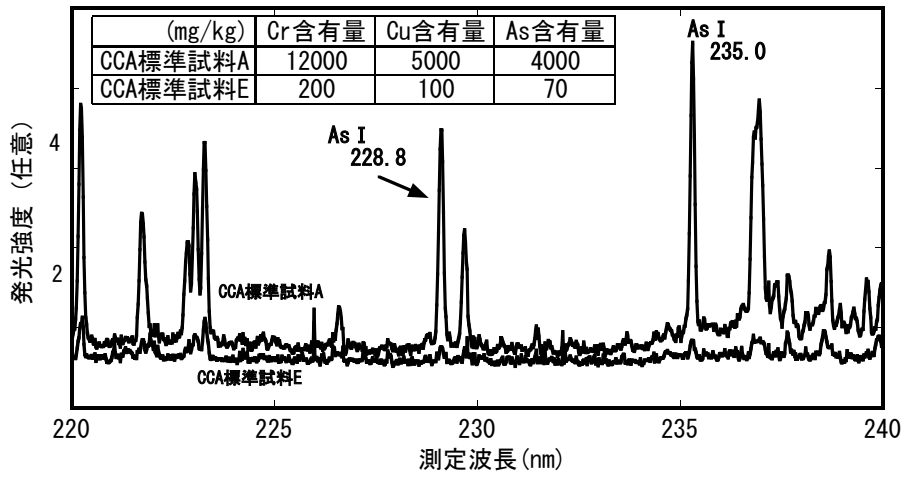


図 2-7 230nm 近辺の発光スペクトル

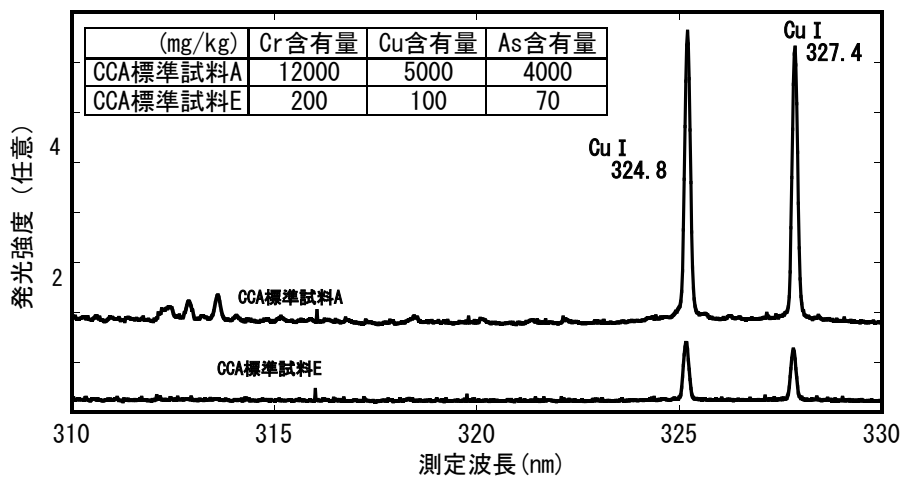


図 2-8 320nm 近辺の発光スペクトル

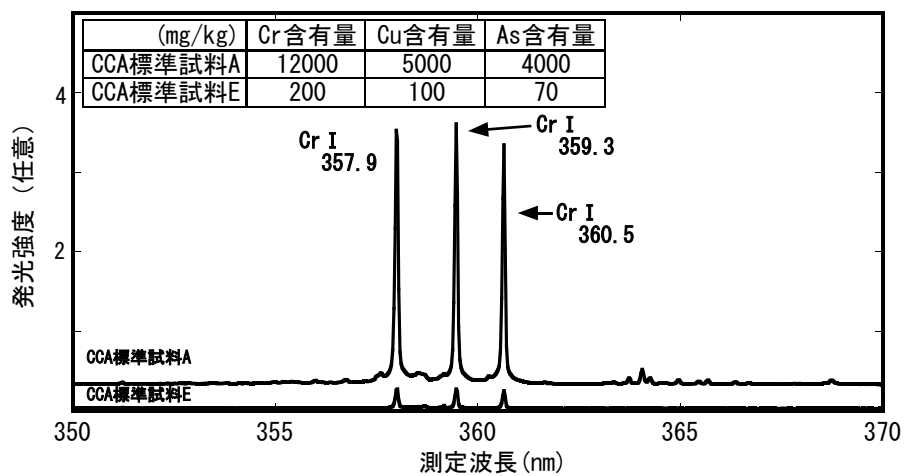


図 2-9 320nm 近辺の発光スペクトル

表 2-3 発光スペクトル線の S/B 値

	発光スペクトル線 (nm)	S/B値	受光方向
Cr II	205.6	1.8	横
Cr II	206.5	1.6	横
Cr I	357.9	7.8	縦
Cr I	360.5	6.9	縦
Cu II	203.6	1.4	横
Cu I	324.8	6.2	横
Cu I	327.4	5.3	横
Cu I	324.8	3.3	縦
Cu I	327.4	2.7	縦
As I	193.8	1.7	横
As I	228.8	1.4	横
As I	235.0	1.3	横

### 2.3.3 検量線の作成

定量性を調べるため、LIBS法を用いて含有量の異なるCCA標準試料の測定を行い、検量線を作成した。各元素の含有量と発光強度の関係を図2-10に示す。図から、360.5nmスペクトル線を用いた縦方向観測のクロム検量線は200～16,000mg/kgの範囲で良好な直線性を示し、相関係数も0.89と高く、含有量測定が可能であることが分かった。205.6nmスペクトル線を用いた横方向観測の検量線も、相関係数が0.96と高く、良好な直線が得られた。203.6および324.8nmスペクトル線を用いた横方向観測の銅の検量線も100～5,000mg/kgの範囲で、相関係数が0.93および0.78と高く、含有量測定が可能であることが分かった。193.8および228.8nmスペクトル線を用いた横方向観測のひ素も、同様に100～4,000mg/kgの範囲で相関係数0.92および0.91の良好な検量線が得られた。内標準元素にC I 193.1nmを用いた場合のひ素(193.8nm)の相関係数は0.65となり、精度の向上は図れなかった。測定時間を20秒とした場合の検量線を図2-10に示す。図から測定時間を20秒にした場合の相関係数もクロム0.72、銅0.95およびひ素0.78となり、大幅な精度の向上は図れなかった。2.3.4項で記述するが、連続レーザー照射時間による発光強度の減少があるため、測定時間が長くても、発光強度の平均化はできなかったと判断される。また、測定面は木口面または木端面を用いたが、測定面による明確な差異は確認できなかった。

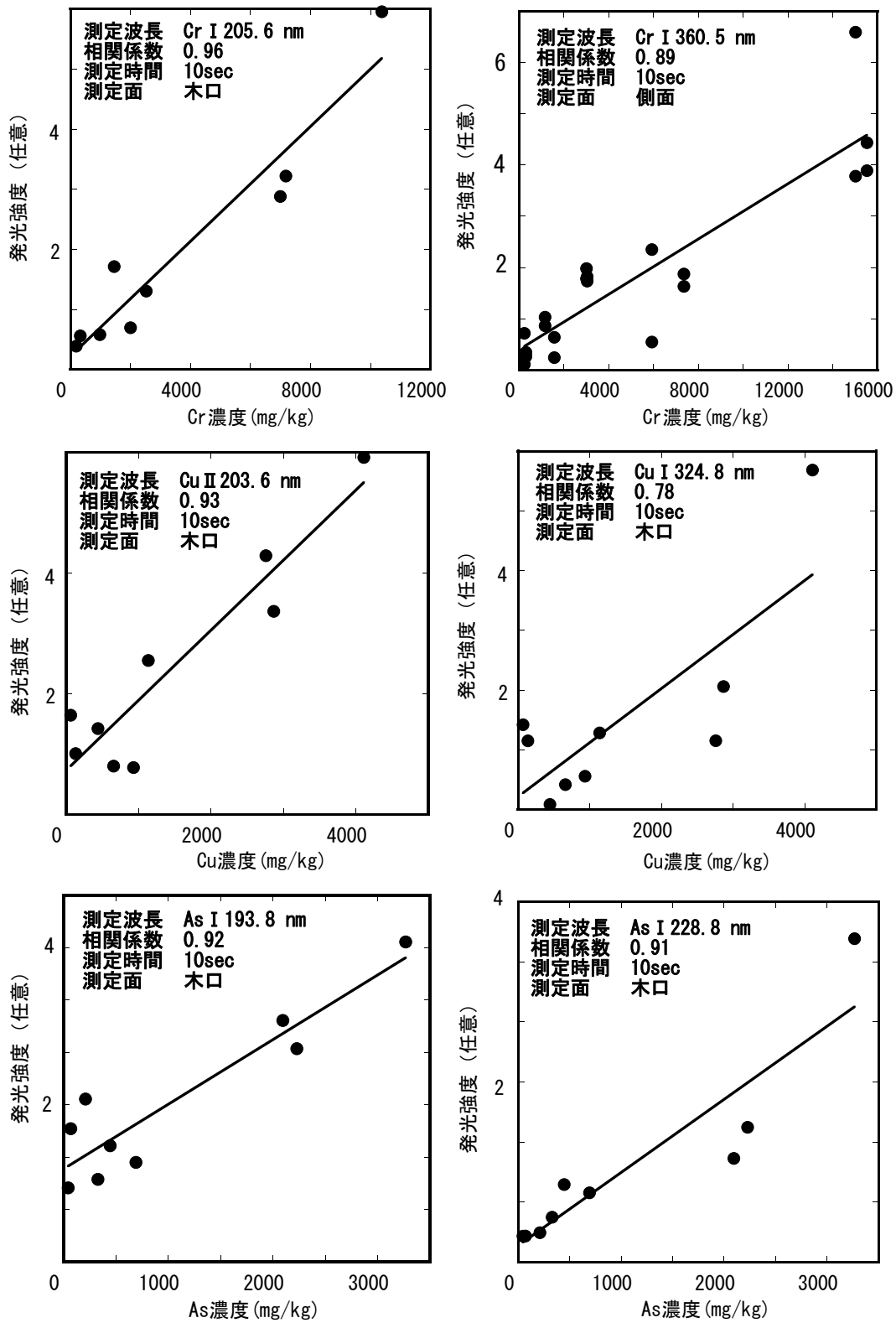


図 2-10 含有量と発光強度との関係(クロム、銅、ひ素)

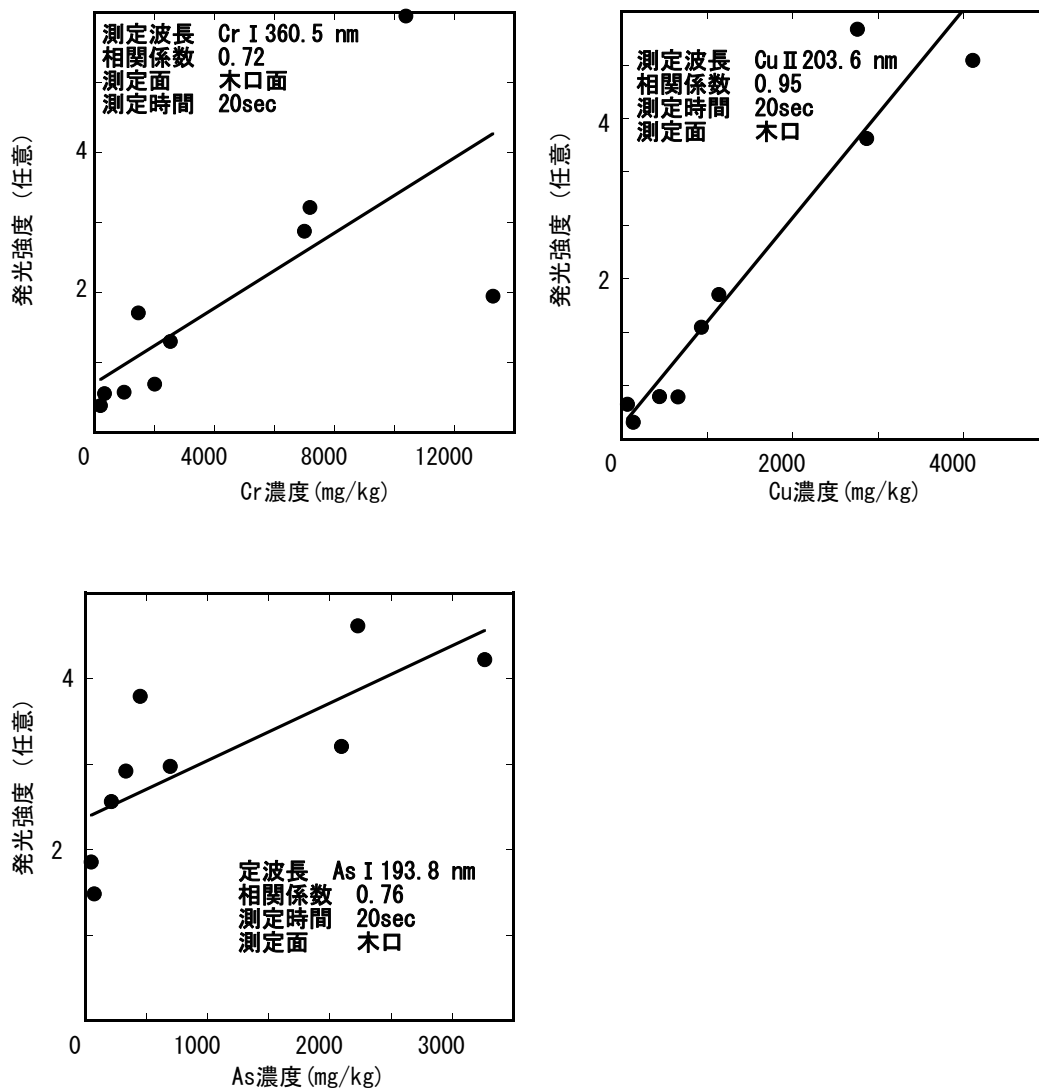


図 2-11 クロム、銅およびひ素の含有量と発光強度との関係(20sec)

### 2.3.4 LIBS 法測定条件の最適化

LIBS 法による CCA 標準試料の測定において、精度、正確性、感度を上げるため、レーザー照射時間、レーザーの出力、試料測定高さおよび測定遅延時間の最適化を行った。レーザー照射したときの試料の損傷およびレーザーの焦点距離および出力の違いによるプラズマ状態の変化は発光強度に大きな影響を与える。また、レーザー照射後のブレイクダウン直後は、プラズマから放出される強い光が測定の妨害となるため、プラズマ発光が減衰した後に目的元素の発光スペクトルを測定する必要がある。そのため、測定遅延時間の最適化を図ることは重要である。CCA 標準試料を用いてクロム 357.9nm と

銅 324.8nm における発光強度とレーザー照射時間およびレーザーの出力との関係を図 2-12 および 2-13 に示した。図 2-12 に示すように、クロム、銅の発光強度は、連続して照射するに伴い、減少することが分かった。1 分程度の連続照射により試料は黒く焦げつき、すす発生等により発光強度が減少したと考えられる。今回使用したレーザーは最高出力 20 mJ/pulse（レーザー出力電流値として 90A）であるが、図 2-13 に示すように銅の場合は、レーザー出力電流値 80A では 90A の 1/30 の発光強度しか得られないため、90A 以上のレーザー出力電流値が必要であることが分かった。クロムの場合、レーザー出力電流値 80A では 90A と比較してそれほど発光強度は変わらないが、70A ではほとんど発光していないことが分かった。全元素を同時に測定する場合は、最高出力である 20mJ/pulse が必要であることが分かった。

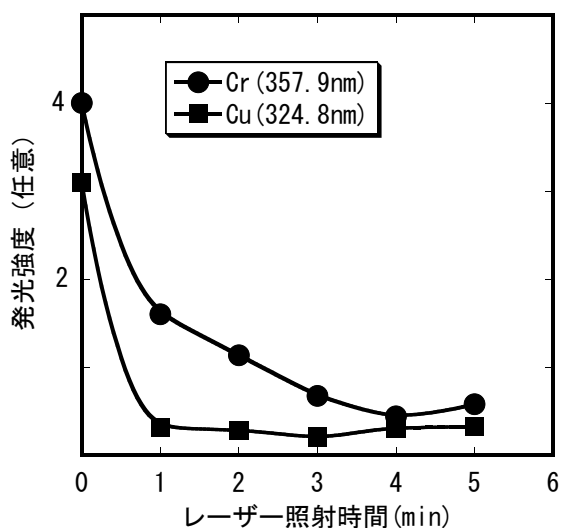


図 2-12 レーザー照射時間と発光

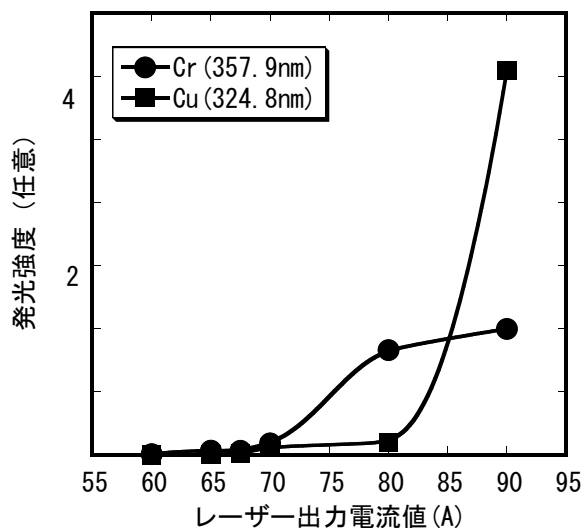


図 2-13 レーザー出力と発光強度

図 2-14 に試料測定高さとの発光強度の関係を示した。発光強度は最高発光強度を 100 として換算した。高さが 2~3mm (±1~1.5mm) ずれると発光強度が 80%まで減少し、高さが 4~6mm (±2~3mm) ずれると発光強度が 50%減少することが分かった。試料の測定高さがずれることにより、焦点距離がずれ、プラズマ発生に影響を与えるためと考えられる。次項で詳細に検討するが、レーザーの集光レンズの焦点距離により、プラズマ発生領域が異なるため、プラズマ発生領域を大きくするためには本実験で使用した 100mm よりも焦点距離の長い集光レンズを使用する必要がある。現場測定時における異形状の試料を考慮した場合、プラズマ発生領域は長い方が有利である。

205.6nm スペクトル線を用いたクロム測定における遅延時間と発光強度の関係を図 2-15 に示した。図に示すようにクロムは遅延時間 5 $\mu$ 秒におけるピーク強度および SBR (ピーク強度/バックグラウンド強度) が最高値を示した。324.8nm スペクトル線を用いた銅、193.8 および 235.0nm スペクトル線を用いたひ素も遅延時間 5 $\mu$ 秒におけるピーク強度および SBR が最高値を示した。ICCD 検出器は強い光で破損するため、5 $\mu$ 秒以下のプラズマ発生直後の測定は行えないことから、最適遅延時間は 5 $\mu$ 秒であることが分かった。

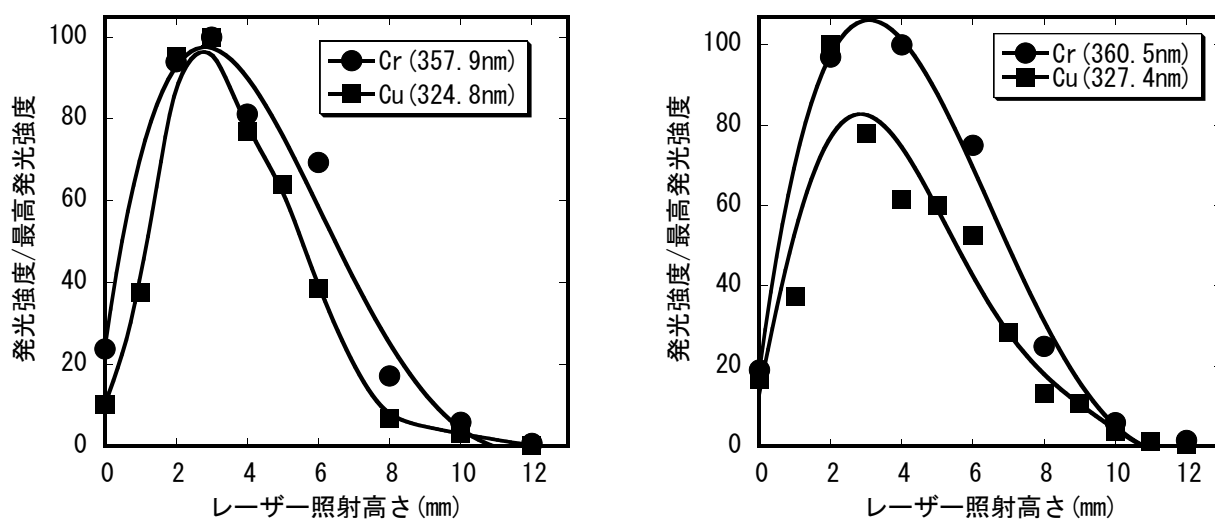


図 2-14 レーザー照射高さと発光強度の関係

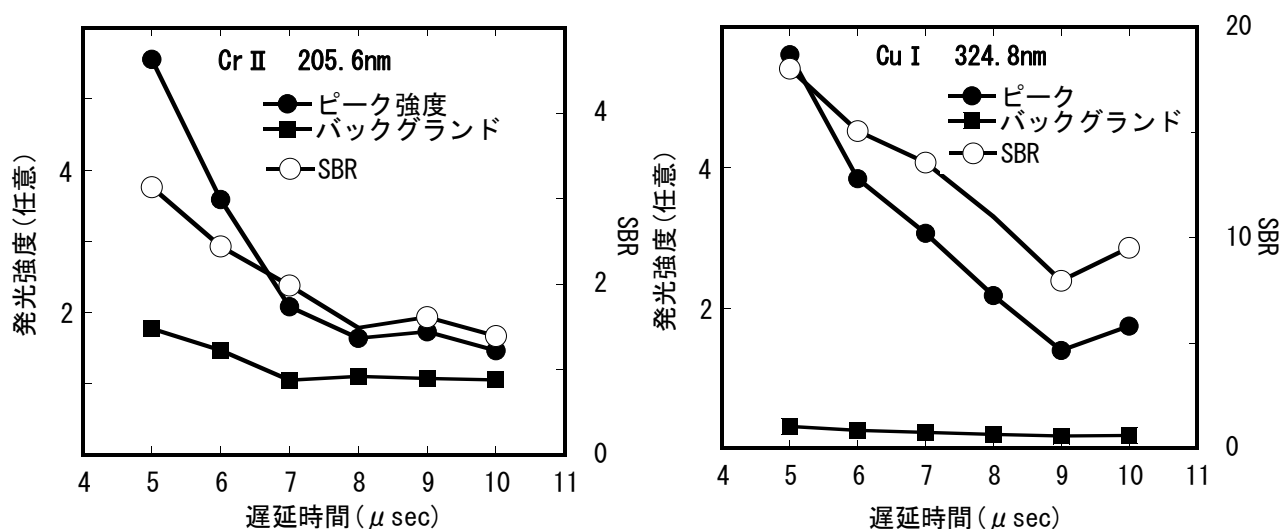


図 2-15-1 遅延時間と発光強度関係 (クロム、銅)

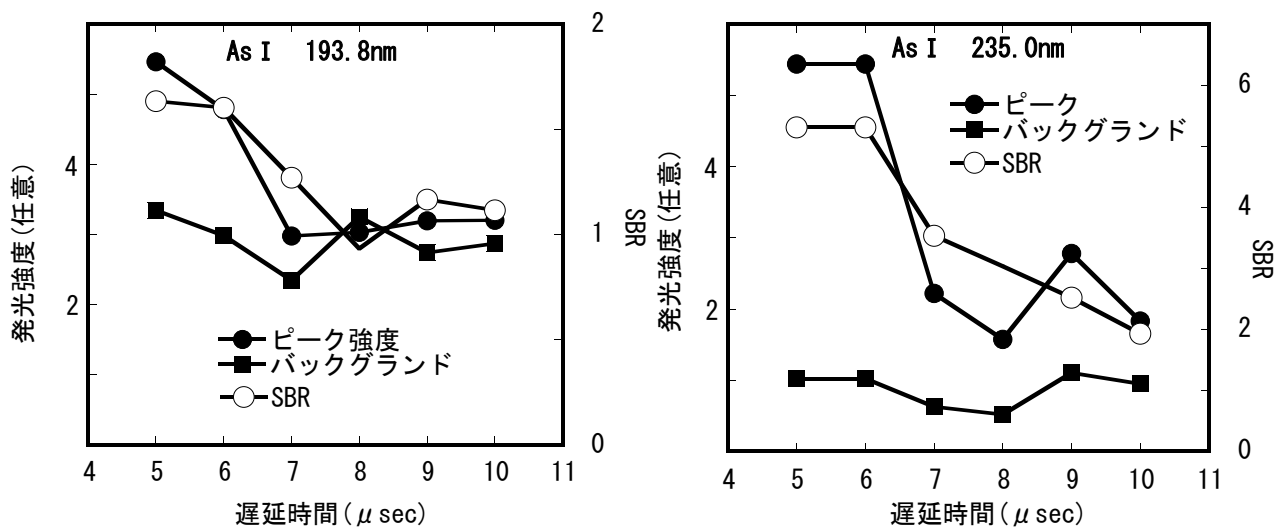


図 2-15-2 遅延時間と発光強度関係 (ひ素)

### 2.3.5 レーザー焦点距離とプラズマ発生領域

レーザーのレンズとプラズマ発生領域 (焦点深度)、ビームスポット径およびエネルギー密度の関係を図 2-16 に示した。焦点距離の異なるレンズを使用した場合、プラズマ発生領域 (焦点深度) および測定部位 (スポット径) が異なる。プラズマ発生領域を広くするためには焦点距離の長い集光レンズを使用し、測定部位を小さくするためには焦点距離の短い集光レンズを使用する必要がある。レーザー焦点距離と発光強度の関係を図 2-17 に示した。発光強度は最高発光強度を 1.0 として換算した。359.3nm のクロム測定について、レンズ焦点距離 100mm の場合、レーザー焦点距離が±2mm ずれると発光強度が 80% まで減少し、150mm の減少量は 85%、200mm の減少量は 90% であり、レンズの焦点距離を長くすることにより、レーザー焦点距離の発光強度に与える影響が軽減された。同様に、324.8nm の銅測定についても、レンズ焦点距離 100mm の場合、レーザー焦点距離が±2mm ずれると発光強度が 60% まで減少し、150mm の減少量は 70%、200mm の減少量は 80% まで軽減された。現場測定時における異形状の試料を考慮した場合、プラズマ発生領域は長い方が有利であることを確認した。発光強度の低下は、レーザー焦点距離がずれることにより、プラズマ発生に影響を与えるためと考えられる。焦点距離が短い場合は、試料手前のガスがプラズマ化し、バックグラウン



ドを高め、S/B比（目的元素の発光強度／バックグラウンドの発光強度）が低下する、また、焦点距離が長い場合はレーザーエネルギーの分散によるプラズマ温度の低下が起こり、強度が低下すると報告されている。

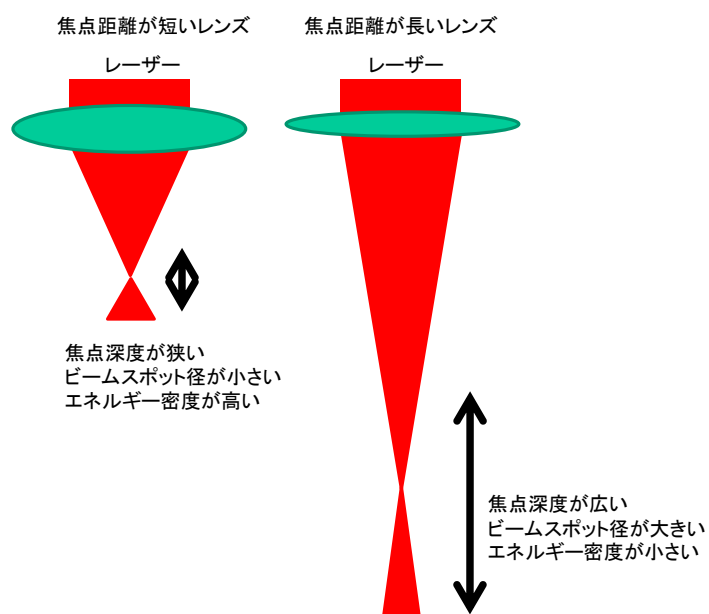


図 2-16 レンズ焦点距離と焦点深度、スポット径、エネルギー密度の関係

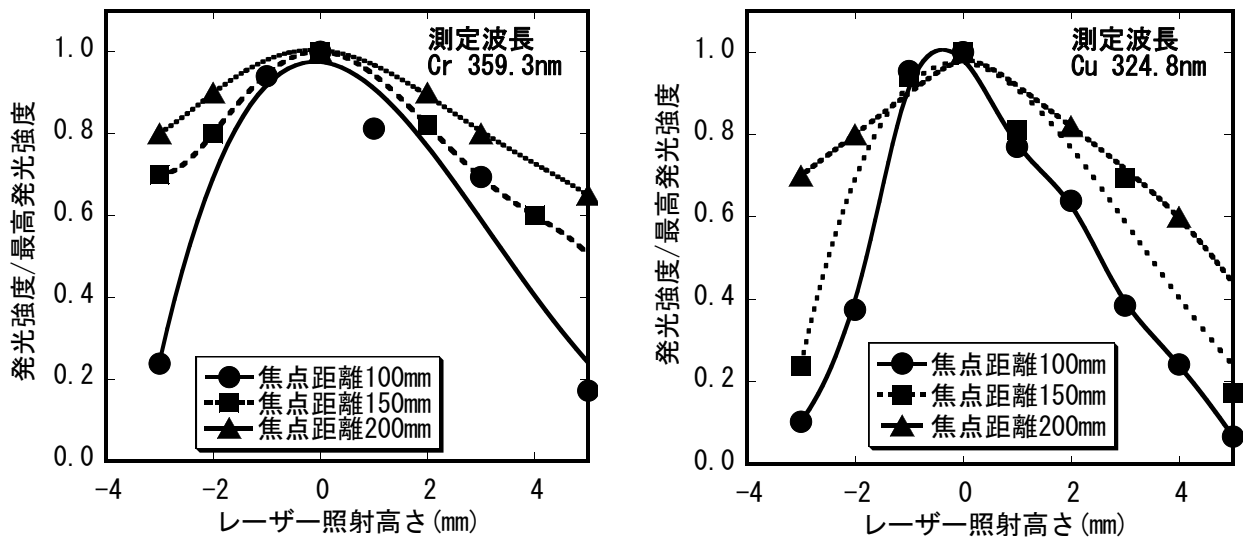


図 2-17 レーザー照射高さ と 発光強度 の 関係

### 2.3.6 LIBS 法による各元素の定量下限値と感度

LIBS 法における各元素の定量下限値と感度を表 2-4 に示した。定量下限値はブランク試料を 10~20 回測定したときのバラツキと低濃度の CCA 標準試料の測定結果から算出した。感度は各 CCA 標準試料の含有量と発光強度の関係から算出した。表からクロム、銅は数 mg/kg まで測定可能であるが、ひ素はいずれの波長も感度が悪く、数百 mg/kg までしか正確に測定できないことが分かった。これは、感度の良いひ素の測定波長が長波長側には無く、吸収・散乱等による感度低下の影響を受けやすい短波長測定（200nm 近辺）によるものと考えられる。LIBS 測定の感度は積分時間（測定時間）の増加により、ほぼ比例的に増加するが、積分時間 5sec の定量下限値は 10sec に比べ、2~6 倍の高い値を示した。定量下限値は、発光強度のバラツキ（繰り返し精度）も影響するため、比例関係はないものと考えられる。

2.3.11 項で詳しく記述するが、実際の CCA 処理木材のクロムおよび銅の最低濃度は 200mg/kg 程度であるが、60mg/kg と極端に低い場合もあるため、定量下限値および感度の結果から 5sec 測定でも十分に判別できるが、安全面を考えると測定時間は 10sec 必要であることが分かった。また、実際の CCA 処理木材の最低ひ素含有量は 100mg/kg 程度であることを考えると、ひ素測定では正確に判別できないことが分かった。

表 2-4 定量下限値と感度

積分時間	定量下限		感度	
	10(sec)	5(sec)	10(sec)	5(sec)
Cr I 359.3	17	54	12	8
Cr I 425.4	6	35	24	14
Cu I 324.8	6	16	16	8
Cu I 327.4	8	12	10	6
As I 228.8	200		4	
As I 235.0	400		4	

\* 定量下限:mg/kg

\* 感度:1mg/kgあたりのカウント数

### 2.3.7 各樹種の測定結果

作製した各樹種の標準試料を用いて LIBS 測定した場合の定量下限値と感度を表 2-5 に示す。表から、ひ素の定量下限はどの樹種も数百 mg/kg と高く、感度も低いことが分かった。銅およびクロムの定量下限値はベイツガが他の樹種よりも若干高いが、ほとんど差はないと考えられる。感度はカラマツが他の樹種より高い値を示しているが、ほとんど差はないと考えられる。現場での CCA 標準試料を感度の高い試料に合わせることで、安全に判別可能である。図 2-18 に示す各樹種のクロム検量線から分かるように相関係数はすべての元素について、高い値を示し、樹種に関係なく判別できることが分かった。

表 2-5 各樹種の定量下限値、感度、相関係数

	樹種	定量下限	感度	相関係数
As 235.0nm	ベイスギ	400	1	0.77
	ベイツガ	440	3	0.84
	カラマツ	160	12	0.90
	トドマツ	770	5	0.85
Cu 324.8nm	ベイスギ	7	8	0.97
	ベイツガ	65	12	0.78
	カラマツ	11	22	0.86
	トドマツ	25	8	0.83
Cr 425.4nm	ベイスギ	6	12	0.97
	ベイツガ	18	19	0.94
	カラマツ	6	30	0.79
	トドマツ	8	20	0.92

\* 定量下限:mg/kg

\* 感度:1mg/kgあたりのカウント数

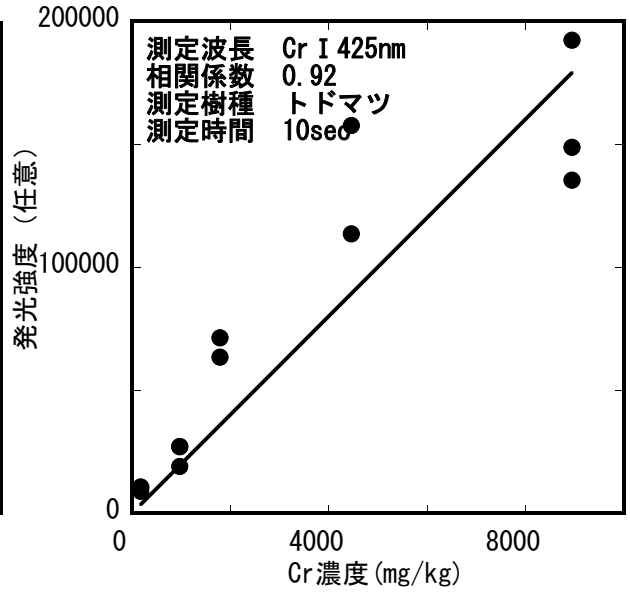
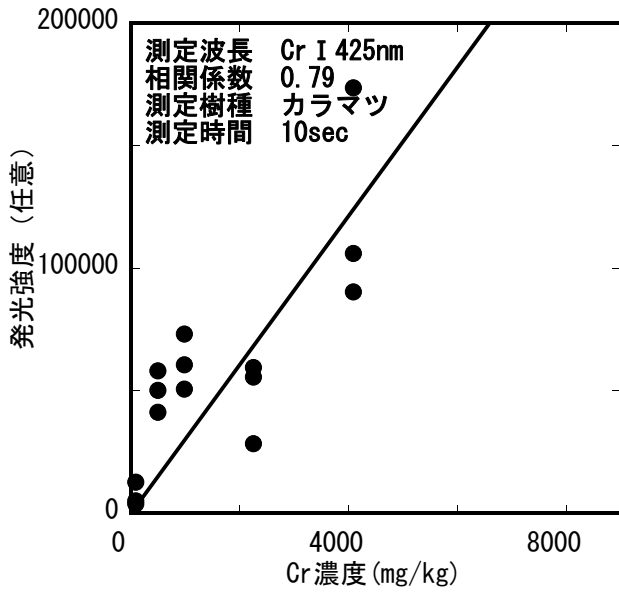
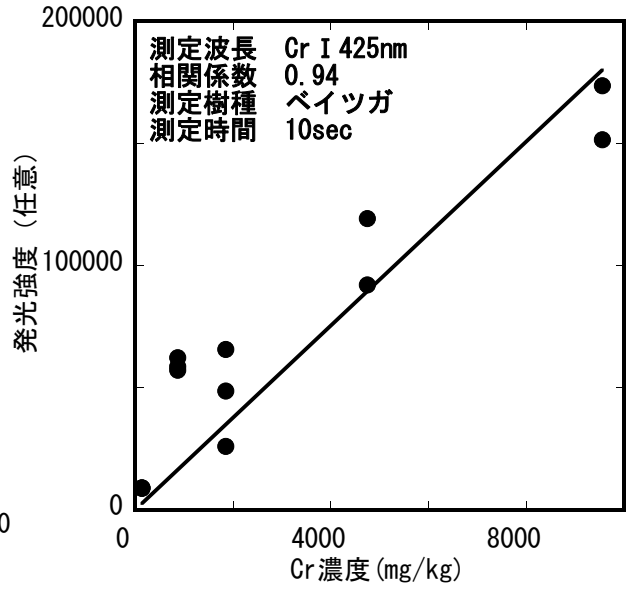
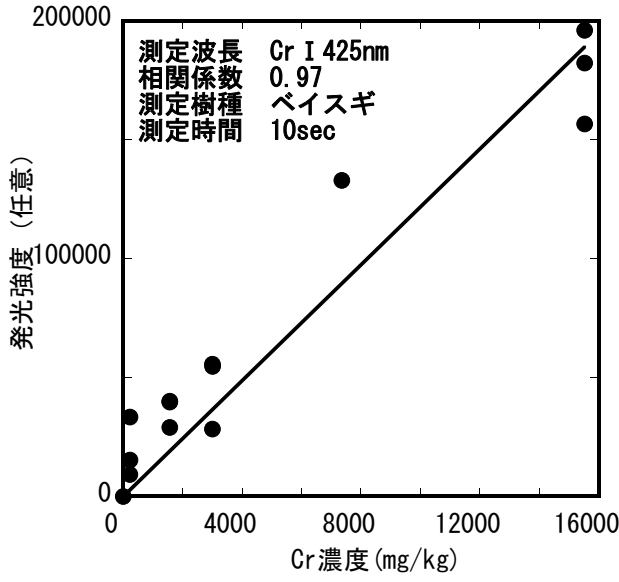


図 2-18 各樹種のクロム含有量と発光強度との関係

### 2.3.8 土壌汚れ試料の測定

図2-19および2-20にLIBS測定における測定部位および425nm付近の土壌汚れCCA標準試料の時間ごとの発光スペクトルを示す。LIBS法による測定面積は $200\sim 300\mu\text{m}$ と非常に小さいため、非破壊分析に近く、小さい試料にも対応できる利点を有するが、試料の偏析による測定値のバラツキが大きくなると考えられる。測定時間10secの場合、木材試料の測定深さは約 $500\mu\text{m}$ であり、深さ方向の分析が可能となり、表面汚れの影響を軽減できる。時間分画による発光スペクトルからも、土壌に含まれている鉄のピークが検出され、時間の経過とともにピーク強度が小さくなっており、逆にCCA処理木材中に含まれるクロムのピークは時間の経過とともに強度が大きくなっていることが分かる。CCA標準試料を土壌スラリー(30g土壌/100mL)に浸漬して作製した土壌汚れCCA標準試料の分析結果を表2-6に示す。表からクロム、銅およびヒ素の標準試料濃度とLIBS法の分析結果は良く一致しており、LIBS法は表面汚れが激しいCCA処理木材にも十分対応できることが分った。

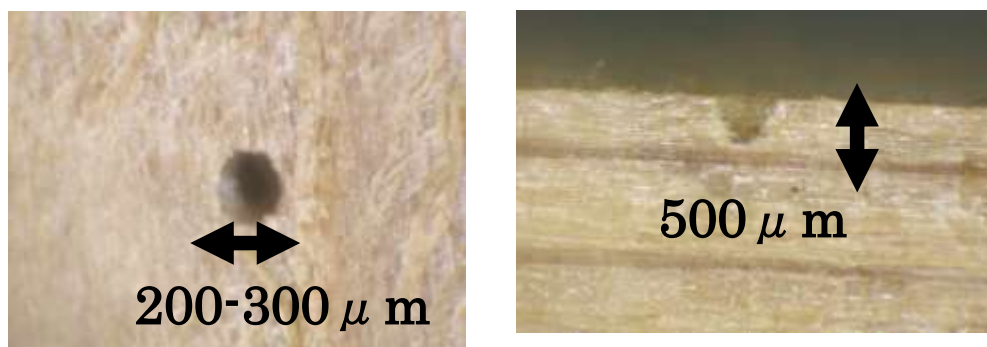


図 2-19 LIBS 測定部位写真 測定時間 10sec

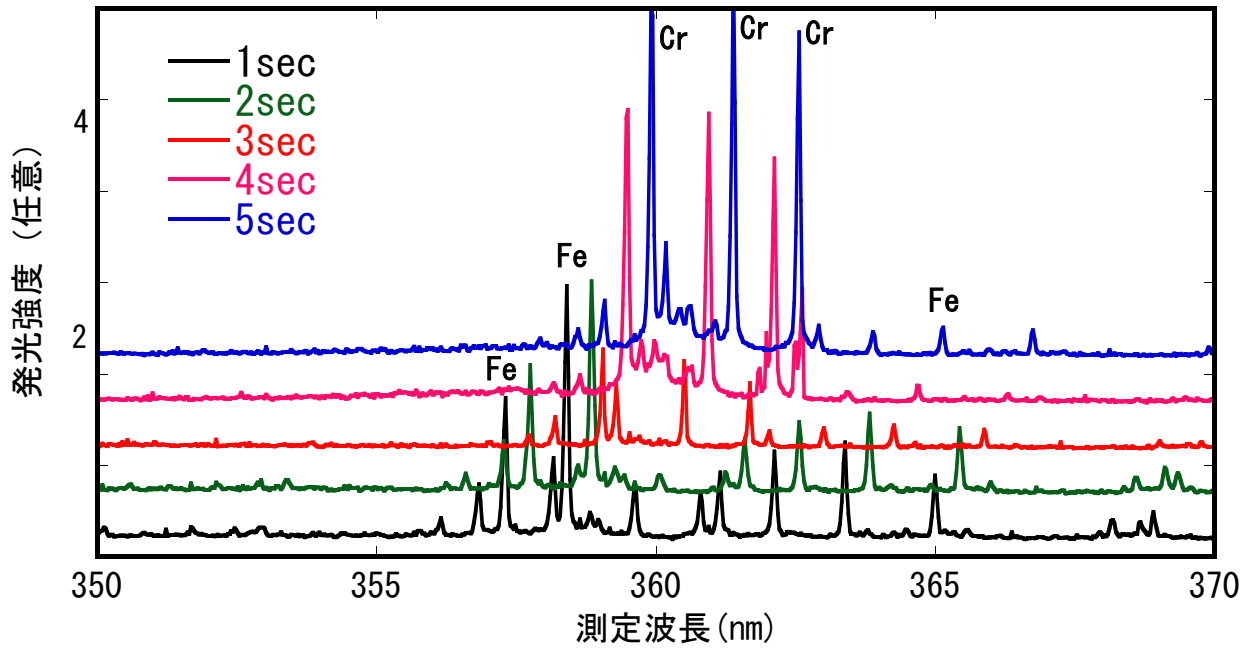


図 2-20 土壤汚れ CCA 標準試料の発光スペクトル

表 2-6 土壤汚れ CCA 標準試料分析結果

	標準試料濃度 (mg/kg)	LIBS法(mg/kg)
Cr	15500	15400±1800
	7400	9800±3600
	3000	4800± 800
Cu	6800	6500±2800
	3200	4700±2000
	1300	1800± 600
As	5200	5600± 900
	2500	2500± 500
	1000	1500± 500

### 2.3.9 実試料の定量

CCA 標準試料を用いて、LIBS 法と蛍光 X 線分析法(XRF 法)の検量線法を作成し、実試料を定量した。XRF 法の検量線および LIBS 法の検量線を図 2-21 および 2-22 に示す。また、これらの検量線を用いた実試料の定量結果と測定条件を表 2-7 および 2-8 に示した。XRF 法におけるクロム、銅およびひ素は極めて良好な検量線が得られ、相関係数も 0.98 以上と高い値が得られた。LIBS 法によるクロムの検量線は良好な直線で、相関係数も 0.89 と高い値が得られた。LIBS 法による銅およびひ素の検量線も 0.97 および 0.94 と高い値が得られた。表から LIBS 法によるクロムおよび銅の定量結果は XRF 法の結果とほぼ一致したが、ひ素の定量結果は大きな差が認められた。ひ素は、先述したように LIBS 法の定量下限値が高く、精度が悪いため大きな差が生じたと考えられる。また、LIBS 法の標準偏差は XRF 法に比較して高く、バラツキが大きいことを示している。バラツキが大きい理由としては、測定部位が小さい、安定なプラズマ発生が得られない、測定高さの影響が大きいことが考えられる。

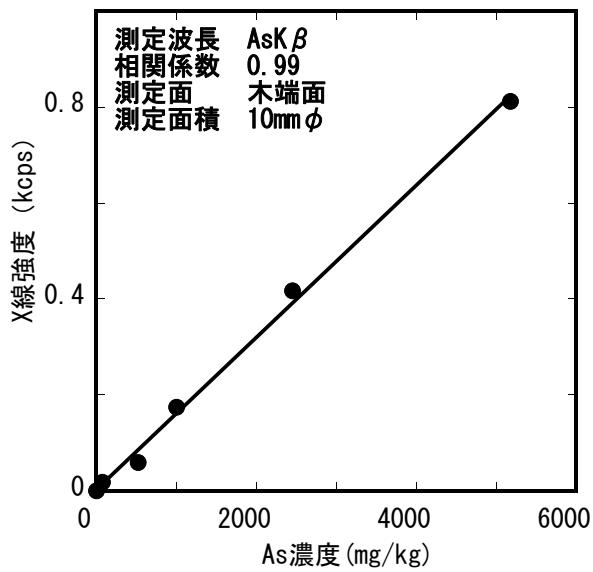
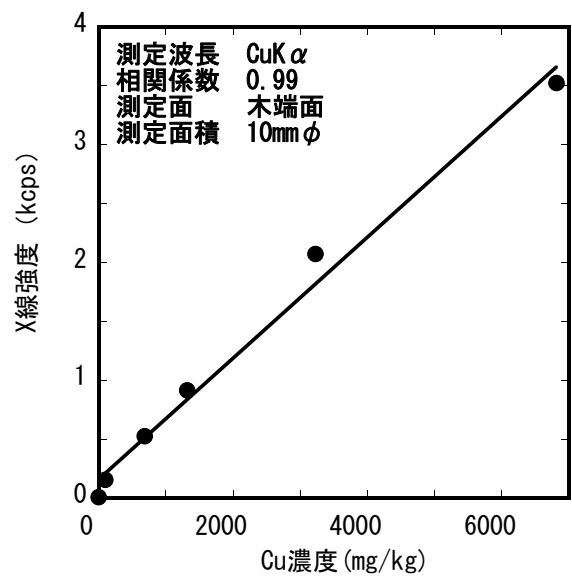
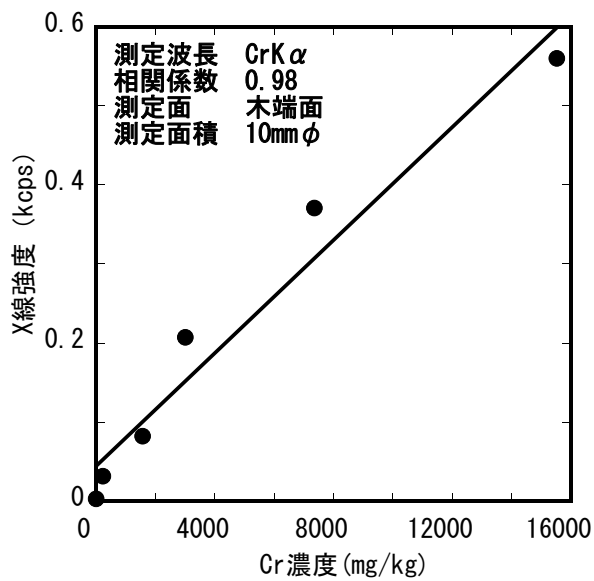


図 2-21 CCA 標準試料の XRF による検量線



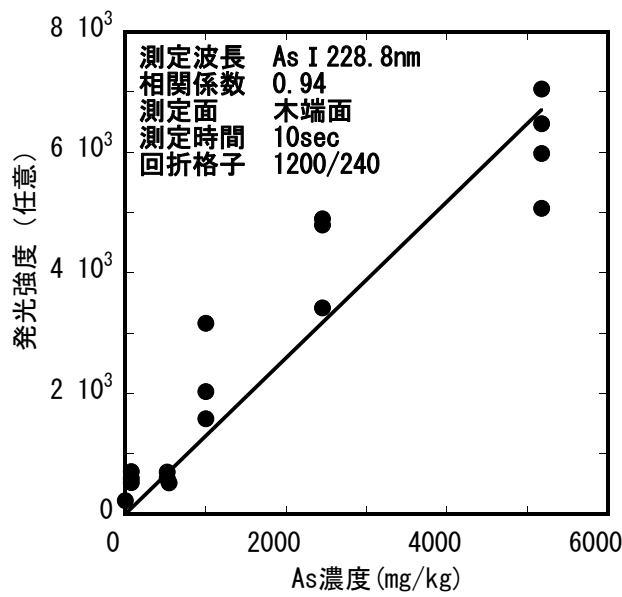
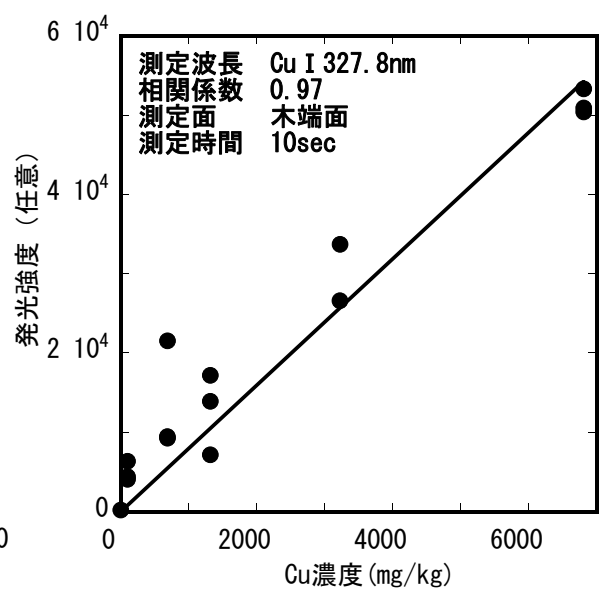
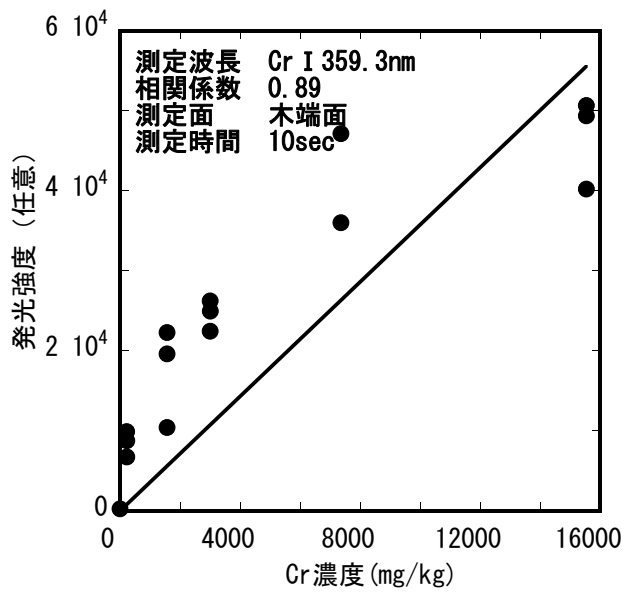


図 2-22 CCA 標準試料の LIBS による検量線

表 2-7 実試料の分析結果

	LIBS法	蛍光X線分析法
Cr	7,600±1,900	8,500±330
Cu	4,100±3,600	4,400±680
As	6,600±2,300	11,300±120

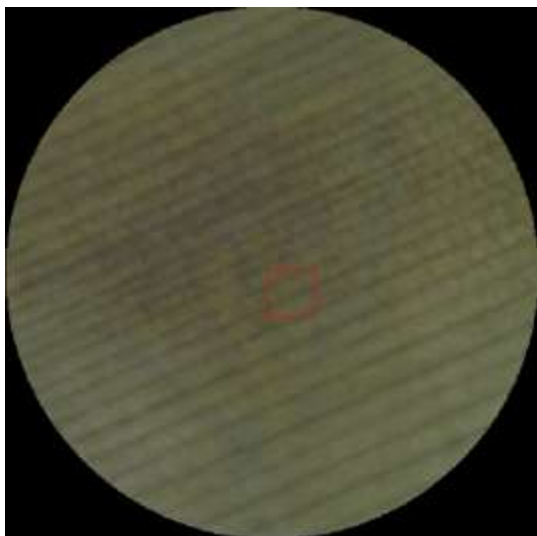
表 2-8 LIBS 法および XRF 法の測定条件

	LIBS法	XRF法
測定波長	Cr I 359.3 Cu I 327.4 As I 235.5	Cr K $\alpha$ Cu K $\alpha$ As K $\beta$
測定時間	10sec	30sec
測定面積	約200 $\mu$ m	10mm
相関係数	Cr 0.89 Cu 0.97 As 0.94	Cr 0.98 Cu 0.99 As 0.99

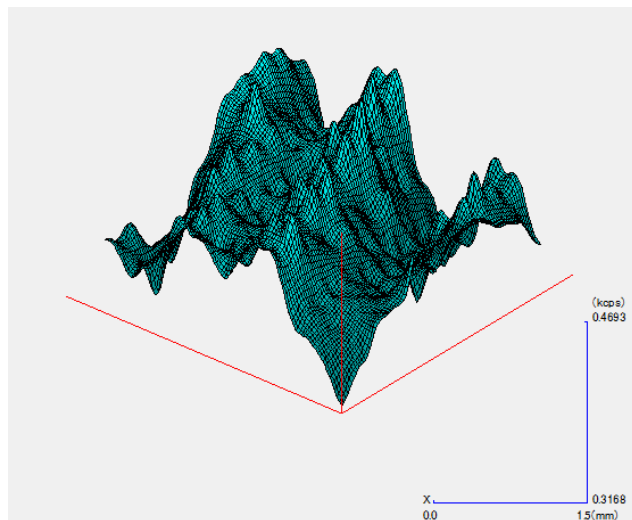
### 2.3.10 CCA 処理木材の微小領域による元素濃度のバラツキ

LIBS 法による測定値のバラツキが大きいことから、XRF による微小領域のマッピング

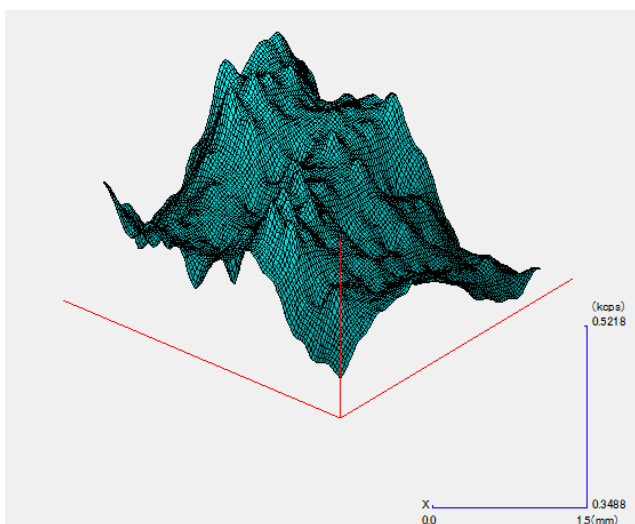
グ分析を行い、標準試料の  $250\ \mu\text{m}\ \phi$  部位における各元素の濃度分布を調べた。ベイスギおよびトドマツの各元素のマッピング領域の写真、3次元表示による鳥瞰図を図 2-23 および 2-24 に示した。また、各元素の X 線強度の平均値、標準偏差および変動係数を表 2-9 に示した。図から  $250\ \mu\text{m}\ \phi$  の各元素濃度は均一ではなく、濃度分布に偏析があることが分かった。この理由としては、試料調製における CCA 標準液注入工程、注入後の乾燥工程および木材の木目の影響によるものと考えられる。先の LIBS 法による実試料測定時のクロム、銅およびひ素の変動係数はそれぞれ、25、88 および 35% であるが、 $250\ \mu\text{m}\ \phi$  におけるクロム、銅およびひ素の X 線強度の変動係数はそれぞれ 2~9、2~11 および 6~17% と低くなっており、LIBS 測定時のバラツキの原因は、レーザー出力の安定性、焦点合わせ等による測定条件の影響、および試料中の CCA 成分の偏析によるバラツキであることが分かった。



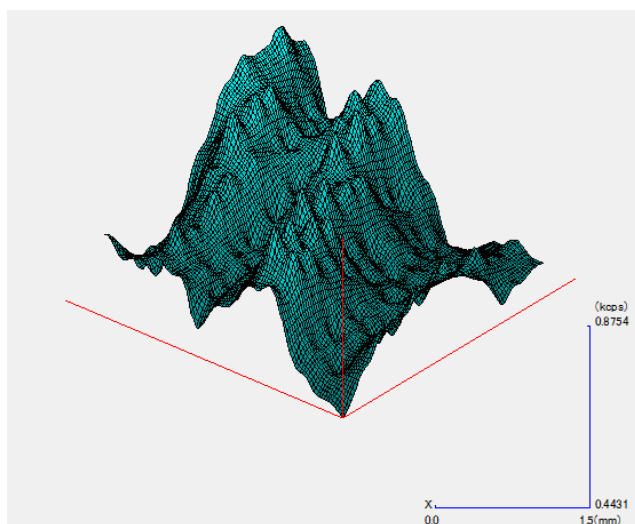
マッピング部位



クロム

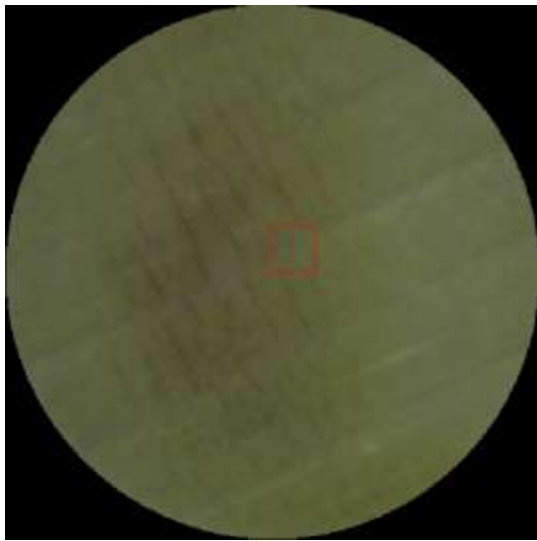


銅

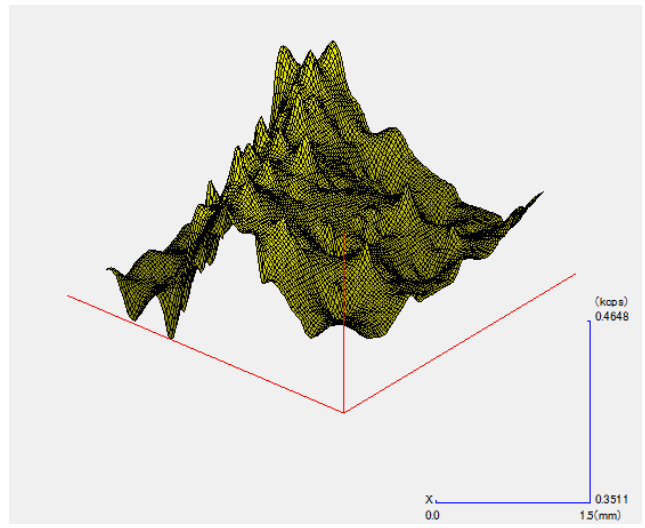


ひ素

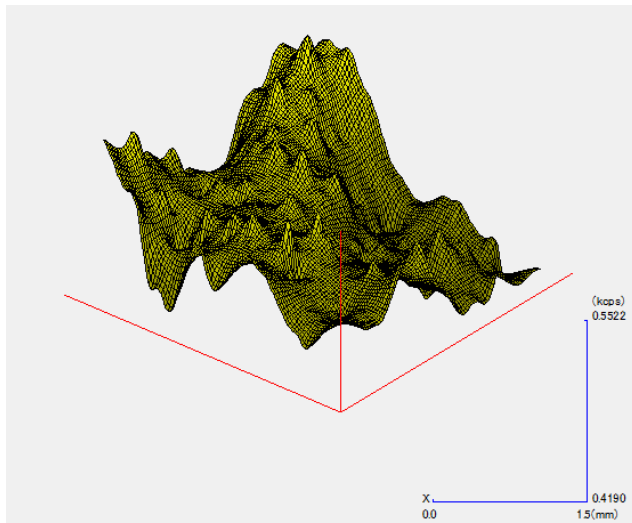
図 2-23 ベイスギ標準試料のマッピング部位と各元素の X 線強度の鳥瞰図



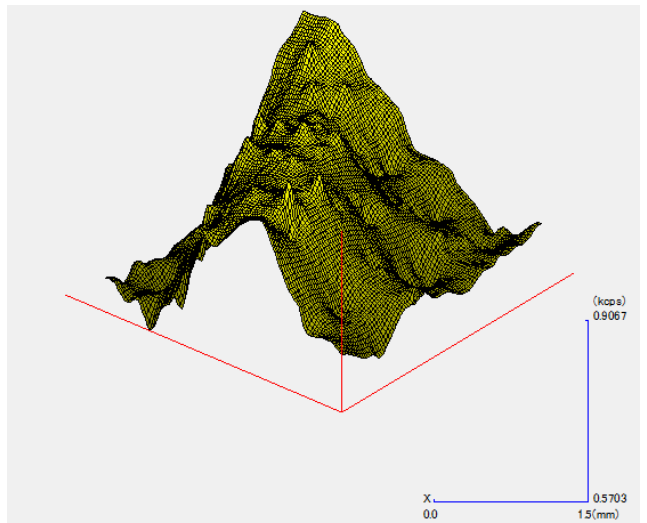
マッピング部位



クロム



銅



ひ素

図 2-24 トドマツ標準試料のマッピング部位と各元素の X 線強度の鳥瞰図

表 2-9 標準試料の 250  $\mu$  m  $\phi$  における X 線強度の変動係数 (%)

	クロム	銅	ひ素
ベイスギ	9.2	9.0	17
ベイツガ	2.4	2.3	5.8
カラマツ	7.7	11	16
トドマツ	6.5	6.4	12

### 2.3.11 実試料を用いた判別試験

判別試験に使用した CCA 処理木材は、処理施設ならびに家屋解体現場から収集し、針葉樹構造用製材の日本農林規格(旧 JAS)の保存処理薬剤の定量法に準じて分析を行った。実試料の統計結果および写真を表 2-10 および図 2-25 に示す。各元素ともに数十 mg/kg から約 5000mg/kg までの含有量で、平均値は約 1000mg/kg であった。正確に判別するためには数十 mg/kg まで測定可能な高感度・高精度な分析が必要となることが確認された。実試料を用いて判別試験を行った結果を図 2-26 に示す。ひ素 235.0nm を用いた判別は、CCA 処理木材と無処理木材の発光強度にほとんど差が無く、ひ素含有量が 1000mg/kg の試料でも無処理木材と同じ発光強度の場合もあった。先述したようにひ素の定量下限値は、200-400mg/kg であり、微粒子の散乱を受けやすい測定波長であるため判別精度が著しく悪かったと考えられる。銅 324.8.0nm を用いた判別の場合、CCA 処理木材と無処理の判別精度はひ素よりも良く、無処理の発光強度を下回る CCA 処理木材は無かった。しかし、銅含有量が 1000~1500mg/kg の試料で、無処理と同程度の発光強度を有する場合もあった。このことは、CCA 処理木材を安全と誤判別する可能性もあることから、注視しなければならない。クロム 359.3nm を用いた判別の場合、CCA 処理木材と無処理の判別精度が悪く、無処理木材の発光強度を下回る CCA 処理木材がいくつか存在した。試料の測定位置の影響もあるが、その原因を精査する必要がある。一方、クロム 425.4nm を用いた判別の場合、CCA 処理木材と無処理の判別精度が良く、無処理の発光強度を下回る CCA 処理木材は無かった。この結果から、発光強度 3000cps で境界線を引くことにより、高い精度で判別できることが分かった。

しかし、先述したように高いクロムおよび銅含有量にもかかわらず、発光強度が低くなる場合は、CCA 処理木材が安全な建築廃材として誤判別されるため要注意である。この様な試料について、樹種、測定部位の形状、バラツキ、表面含有量の偏析等を精査し、

実試料の各元素含有量と発光強度の相関係数が良くなるように改善する予定である。

表 2-10 収集した実試料の統計

	クロム	銅	ひ素
試料数(本)	34	34	34
平均値(mg/kg)	1299	919	927
最大値(mg/kg)	6315	4052	5268
最小値(mg/kg)	65	37	40



図 2-25 収集した実試料

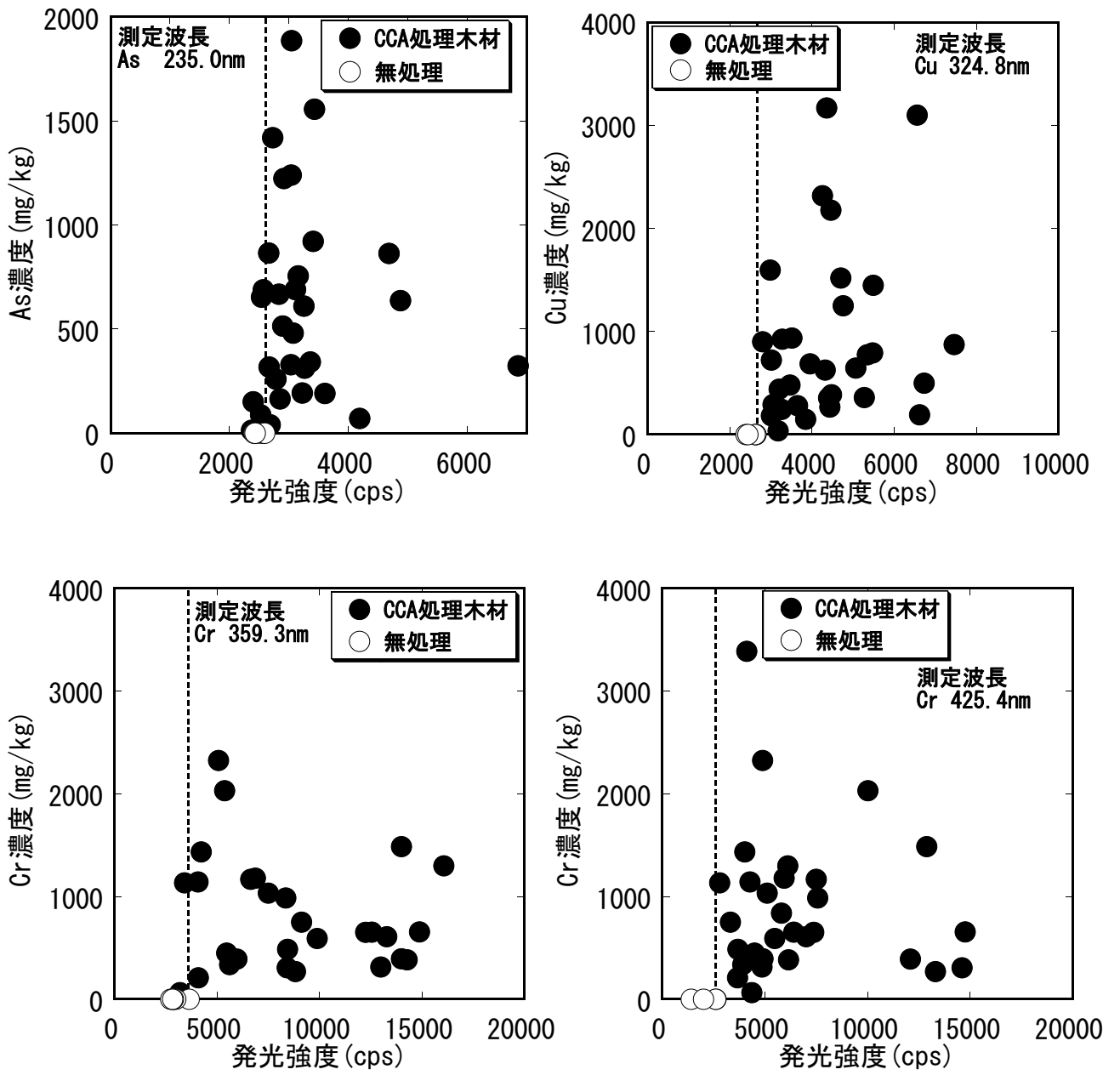


図 2-26 実試料を用いた判別試験



### 2.3.12 実試料を用いた判別試験（XRF 法との比較）

判別試験に使用したCCA処理木材は、処理施設ならびに家屋解体現場から収集し、CCA標準試料を用いた蛍光X線分析法（XRF）にて分析した。昨年度は、旧JASの保存処理薬剤の定量法に準じて、木材の材長方向に10mmの断面切片を粉碎－湿式分解－原子吸光分析法にて定量を行ったが、図2-27に示すように表面と中心部のCCA濃度にバラツキがあり、表面の濃度が高く、中心部が低くなっている。LIBS法は表面のクロムおよび銅を分析する方法であるため、全体の分析値と比較するよりも、XRF法のような表面分析値と比較した方が良いと推定されるため、LIBS法とXRF法の比較を行った。実試料の分析統計結果を表2-11に示す。表からXRF法の平均値は旧JAS法よりも高く、中心部方向までCCA薬剤が注入されていない木材が多いことが推定された。実試料の平均値は約1000mg/kgであり、CCA処理木材と推定される正確に判別するためには数十mg/kgの高精度な分析結果が必要となる。実試料を用いて判別試験を行った結果を図2-28に示す。



図 2-27 実試料断面（緑色が CCA 成分）

表 2-11 収集した実試料の統計上：旧 JAS 下：XRF

	クロム	銅	ひ素
試料数(本)	34	34	34
平均値(mg/kg)	1299	919	927
最大値(mg/kg)	6315	4052	5268
最小値(mg/kg)	65	37	40

	クロム	銅	ひ素
試料数(本)	34	34	34
平均値(mg/kg)	2066	1360	1610
最大値(mg/kg)	6310	3900	4900
最小値(mg/kg)	5	290	0

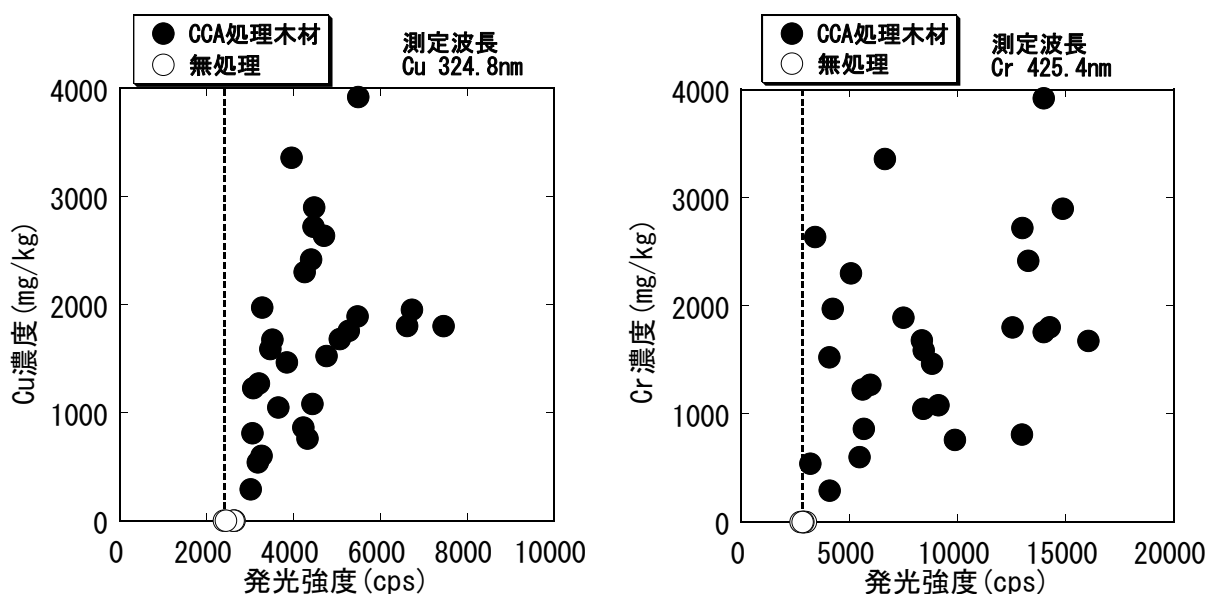


図 2-28 実試料による判別結果（銅 324.8nm、クロム 425.4nm）

銅 324.8nm を用いた判別の場合、CCA 処理木材と無処理の判別精度は良く、無処理の発光強度を下回る CCA 処理木材は無かった。クロム 425.4nm を用いた判別の場合も同様に、無処理の発光強度を下回る CCA 処理木材は無く、発光強度 3000cps で境界線を引くことにより、高い精度で判別できることが分かった。しかし、高いクロムおよび銅含有量にもかかわらず、発光強度が無処理と同程度の発光強度を有する試料も有り、CCA 処理木材が安全な建築廃材として誤判別される可能性もあるため要注意である。以上の結果から、銅 324.8nm およびクロム 425.4nm とともに判別に適する条件と分かったが、銅は現在使用されている CCA 処理剤以外の防腐剤にも使用されているため、CCA 処理木材の判別方法としてはクロム 425.4nm での測定が最適であることが分かった。ただし、上記の問題もあるため、高い正確性が要求される測定には、銅およびクロムの 2 元素同時測定が望ましいと考えられる。

### 2.3.13 光ファイバーを用いた測定

本測定法を現場へ活用するため、LIBS システムの可搬化への検討を行った。まず、測定部と検出部の分離検討として、レーザー照射後のプラズマ発光を 50mm 径両凸レンズで集光し、光ファイバーで分光器、ICCD 検出器に導入する光学系を検討した。図 2-29 に光ファイバーを使用したクロム 425nm および銅 325nm 付近の発光スペクトル測定結果を示す。図から CCA 標準試料中のクロムおよび銅の高いピーク強度が認められ、光ファイバーを使用しても十分な測定ができることを確認した。

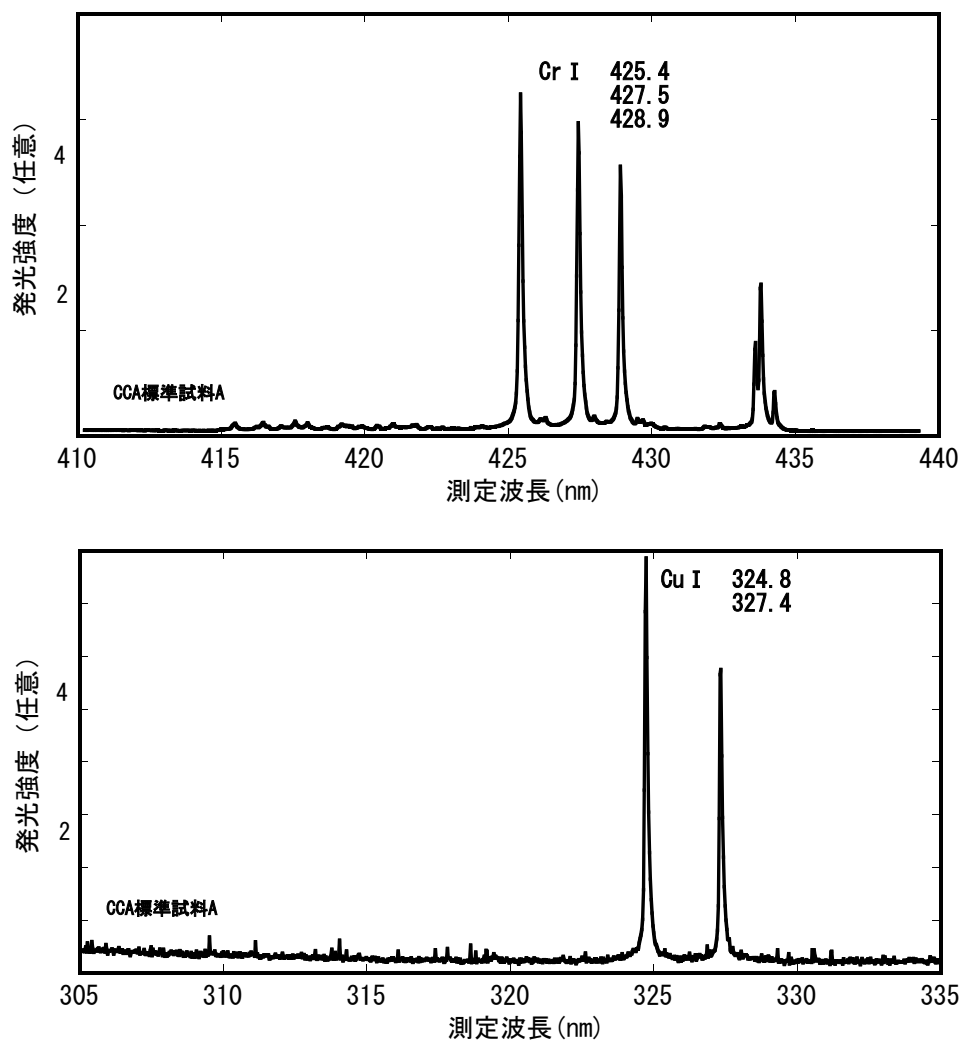


図 2-29 光ファイバーを使用した LIBS 測定

さらに、図 2-30 に示すような集光部を光ファイバーの先に 30mm 径集光レンズを組み込んだシステムを試作し、2.3.12 項における実験と同様の実試料の判別を行った。その結果を図 2-31 および 2-32 に示す。

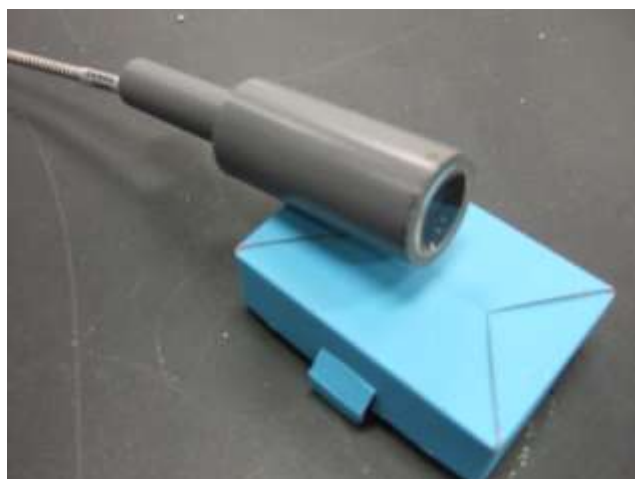


図 2-30 集光レンズ内蔵光ファイバー

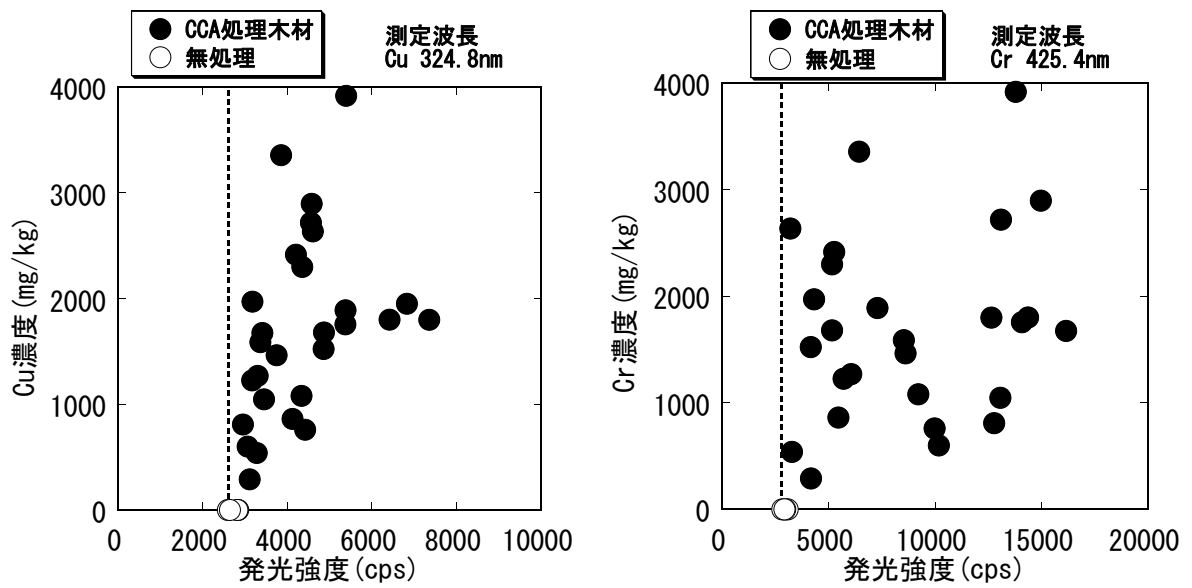


図 2-31 光ファイバーを用いた判別結果 (銅 324.8nm、クロム 425.4nm)

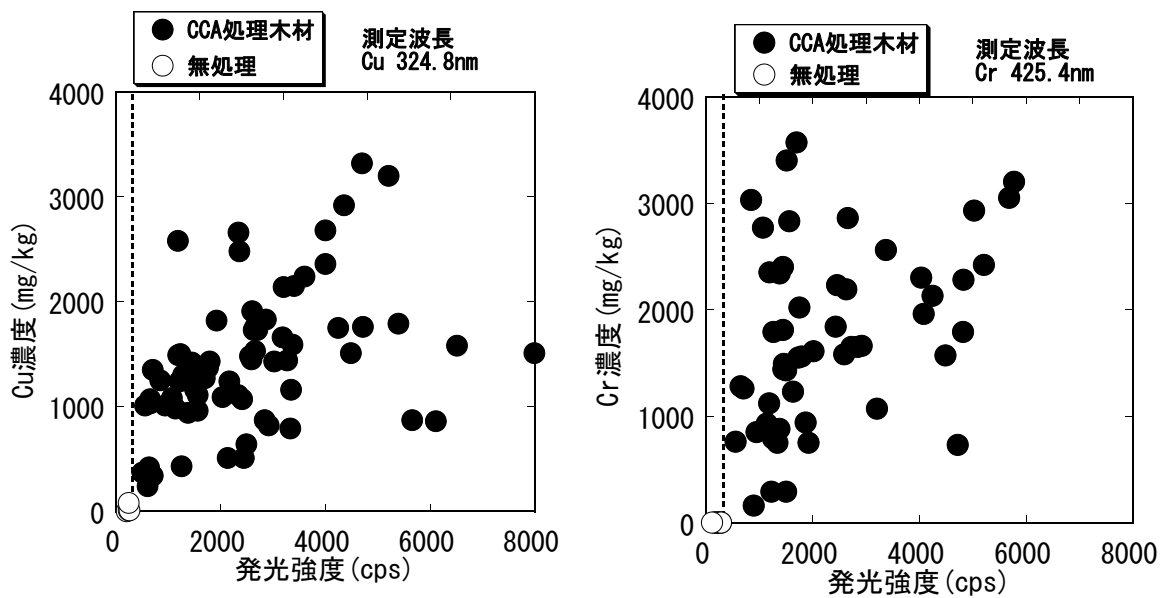


図 2-32 集光レンズ内蔵光ファイバーを用いた判別結果  
(銅 324.8nm、クロム 425.4nm)

図 2-31 および 2-32 から光ファイバーを用いたシステムによる実試料の判別は、先の結果と同様に判別できることが分かった。しかし集光レンズ内蔵光ファイバーを用いたシステムの発光強度は、レンズの小径化の影響もあり、固定型光ファイバーに比べて減少し、発光強度不足が懸念される。レーザー出力の向上、光ファイバー径を大きくする、本数を増やす等により、発光強度の向上が必要である。

#### 2.3.14 検出器内蔵型の小型分光器を用いた LIBS 装置の小型化

分光器、検出器の小型化について、図 2-33 に示すような装置を試作して、CCA 処理木材の測定の可能性を調べた。金属クロム、金属銅および CCA 標準試料（クロム 16000mg/kg、銅 6000mg/kg）の測定結果を図 2-34 に示す。図から金属中の銅 320nm およびクロム 360nm 付近の発光スペクトルが認められ、さらに CCA 標準試料中の銅およびクロムの発光スペクトルが確認された。小型分光器を用いた LIBS システムによる CCA 判別の可能性があることから、携帯型、小型化が期待される。

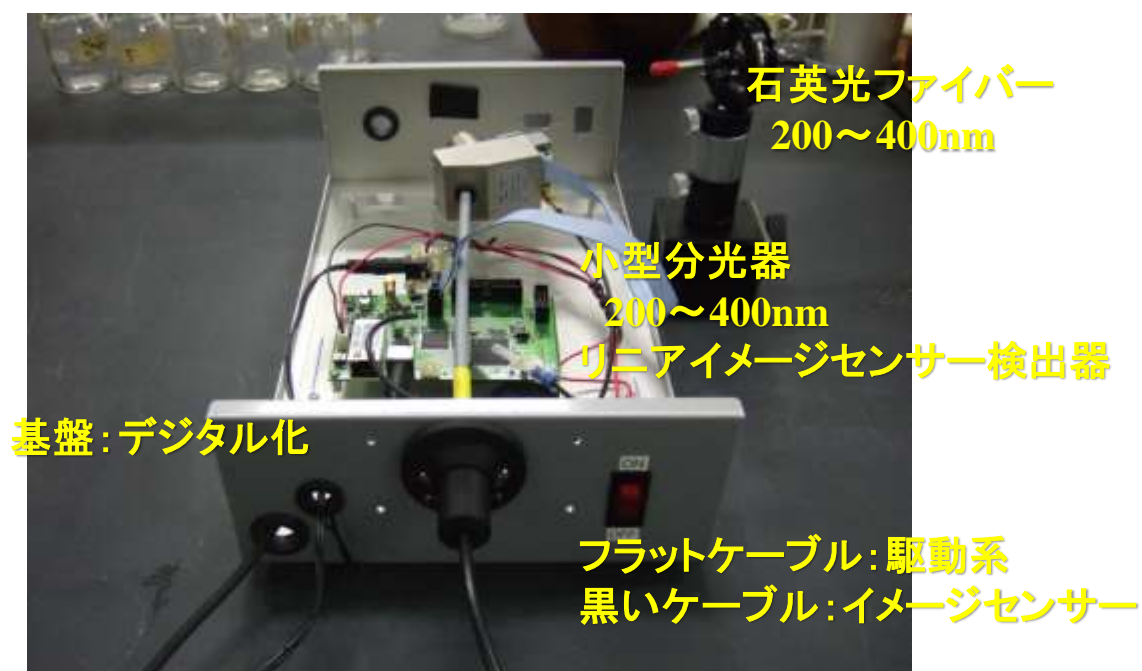


図 2-33 試作した検出器内蔵型小型分光器

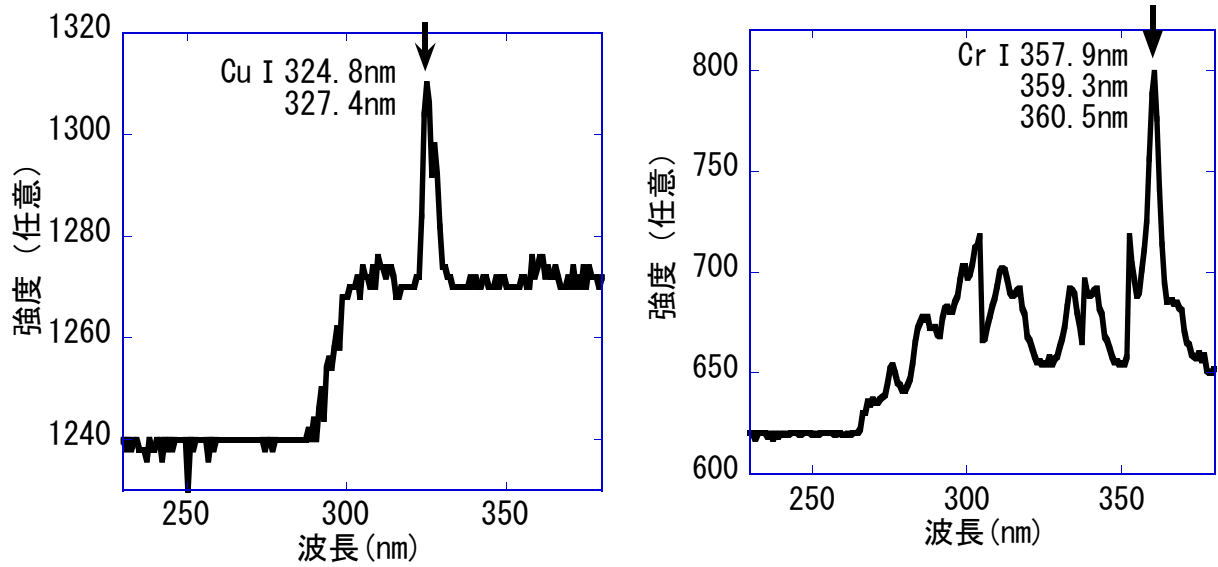


図 2-34 光ファイバーを用いた判別結果 (左から金属銅、金属クロム)

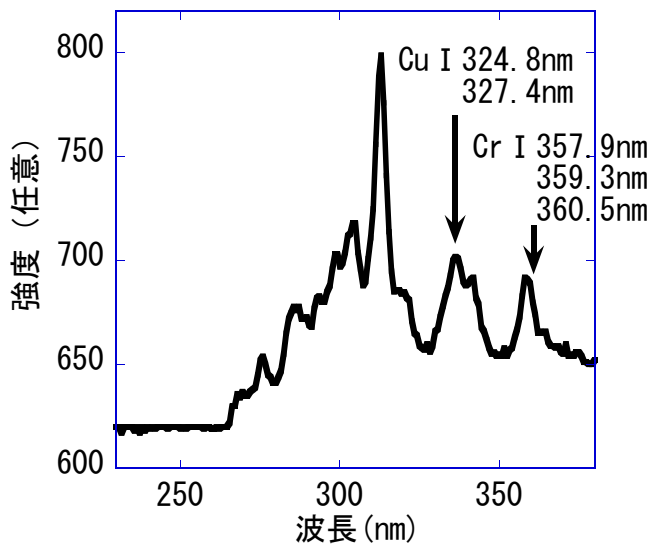


図 2-34 光ファイバーを用いた判別結果 (CCA 標準試料)

## 2.4 装置概要および試料概要

図 2-35 に LIBS 装置の概要、光ファイバーを使用したときの写真を示した。

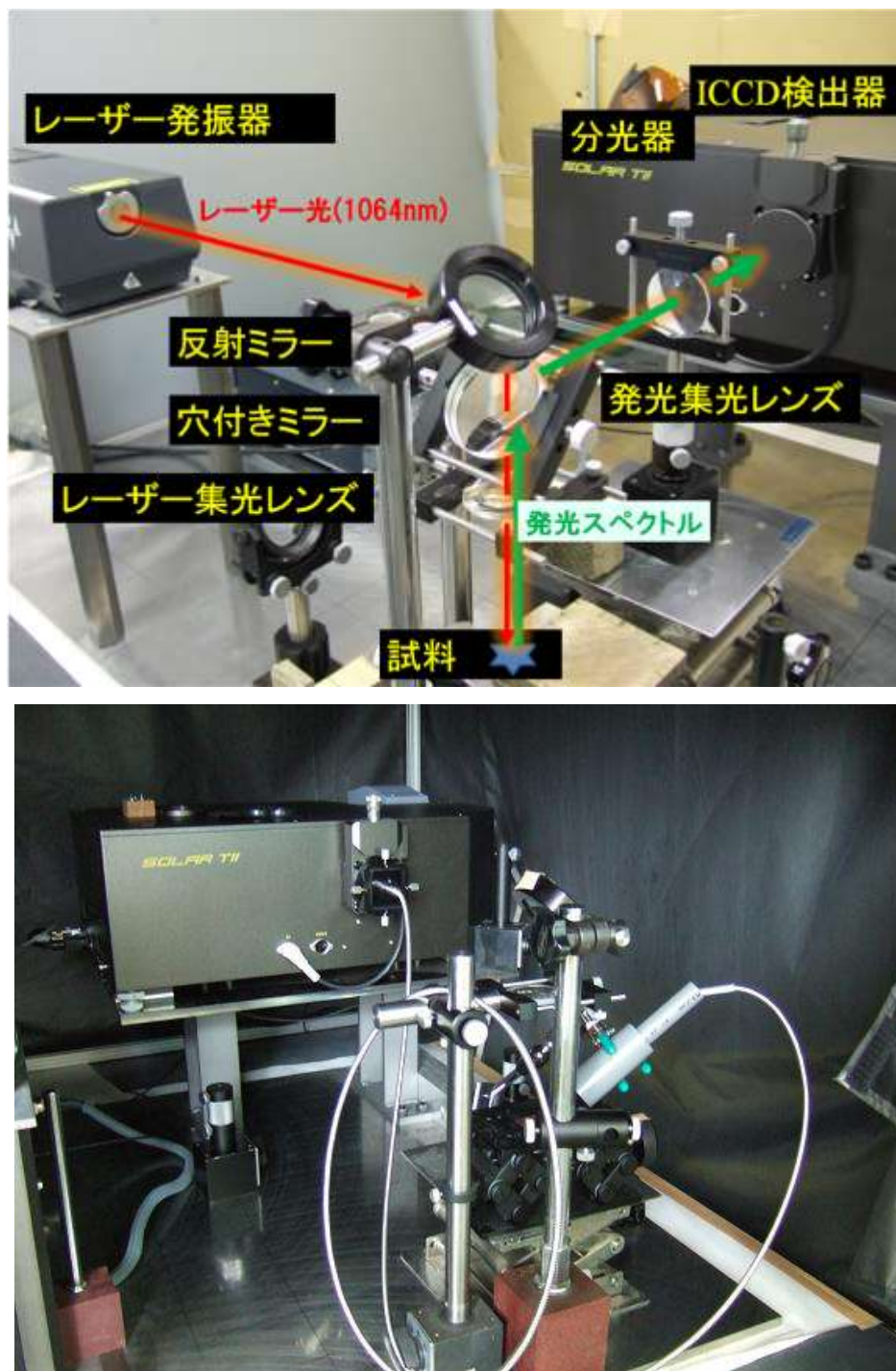


図 2-35 LIBS 装置概要および光ファイバーを使用した LIBS 測定装置



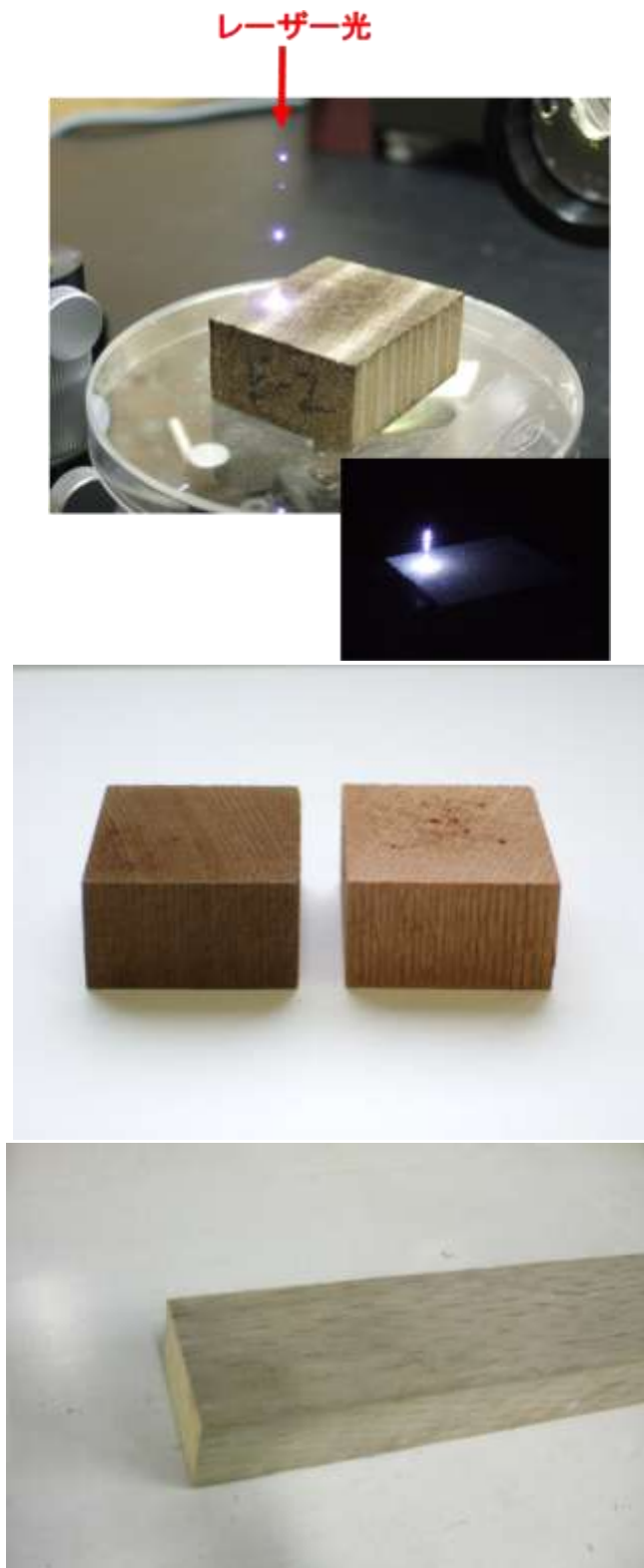


図 2-36 発光スペクトルの発生 (上)、CCA 標準試料 (中)、CCA 処理木材 (下)

## 2.5 結論

LIBS 法を用いた CCA 処理木材の判別方法を開発するため、LIBS 測定における最適測定条件を決定し、実試料を用いた判別試験を行い、現場のニーズに応えた判別方法について検討した。減圧加圧処理により CCA 標準試料を作製し、クロム、銅およびひ素の測定を行い、クロムと銅は数 mg/kg まで、ひ素は 200mg/kg まで、正確に測定できることが分かった。さらに、ベイツガ、カラマツ等の樹種による分析値への大きな影響がないことと土壌汚れの影響が無く正確に測定できることを確認した。最適判別方法 (Cr425nm) および判別条件を決定し、実試料 (Cr : 200~3600mg/kg) の場合でも、精度良く判別できることを確認した。また、光ファイバー等を用いた装置でも同様に測定可能であり、実試料の判別ができることを確認した。さらに、検出器内蔵小型分光器を用いた LIBS 装置でも、クロムおよび銅の測定が可能であることから、CCA 処理木材に特化した可搬型、小型化装置の可能性を見出した。

## 参考文献

- 1) 清野新一：林産試だより、8月号(2002)
- 2) (財)日本建築センター：CCA 処理木材の分別方法および処理技術に関する調査研究、(2002)
- 3) 国土交通省：建設副産物適正処理推進要項 (2002 改訂)
- 4) 大畑昌輝：ぶんせき 6月号、p266-271 (2006)
- 5) 出口祥啓：化学工学会誌、Vol.70、No.7、p351-353 (2006)
- 6) 安田憲二、田中勝、出口祥啓：第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集、p575-577 (2005)
- 7) 毎田充宏、濱田智広、桑子彰：東芝レビュー、Vol.60、p45-48 (2005)
- 9) 吉川典彦、菅野望、内藤昭仁、金光一、水野喜紀：金研ワークショップ要旨集、p12-14 (2008)
- 10) 香川喜一郎、IDRIS Nasrullah: The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research、Vol83、No5、p401-412 (2007)