

レーザー誘起ブレイクダウン分光分析法を用いた 防腐剤（CCA）処理木材の判別方法の開発

高橋 徹, 富田 恵一, 若杉 郷臣

Development of Distinction Process of CCA Treated Wood from House Demolition using Laser Induced Breakdown Spectroscopy method

Touru TAKAHASHI, Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI

抄 録

LIBS法（レーザー誘起ブレイクダウン分光分析法）を用いたCCA（クロム、銅およびヒ素）処理木材の判別方法を開発するため、CCA標準試料を作製し、測定波長、測定条件および正確性等を検討した。その結果、測定波長200nm付近でクロム、銅およびヒ素の同時測定が可能であり、100から200mg/kg程度の含有量であれば検出可能であることを確認した。さらに各元素の含有量と発光強度の相関係数は0.7～0.9であり、十分に定量できることが分かった。また、現場での判別を考慮し、土壌汚れ模擬試料について同様の検討を行った結果、土壌に含まれる元素の妨害はあるが、測定波長を選択することにより判別可能であることが分かった。

キーワード：LIBS法、防腐剤（CCA）処理木材、建築廃材、発光スペクトル

Abstract

It is necessary to distinguish the CCA treated wood from house demolition, in order to recycle as safe woody biomass. The emission spectrum of Chromium (205 nm), Copper (203 nm) and Arsenic (193 nm) are detected through analysis of the CCA standard wood, by using the LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) method. And contents of Chromium, Copper and Arsenic are determined simultaneously by using around 200 nm spectrum wavelengths. The calibration curve between the content of Chromium and the emission intensity in Chromium spectrum was linear. Similarly, the calibration curve for Copper and Arsenic was linear respectively. The correlation coefficients of the calibration curves of each element were from 0.7 to 0.9. The content determination limits of Chromium, Copper and Arsenic were about 100~200 mg/kg, which are sufficient value to distinguish CCA treated woods. We have also investigated on the simulant samples of on-site CCA woods with the dirt of the field soil to distinguish the CCA treated woods from others. It was enable to detect the emission wave length of the CCA treated woods by excluding the emission wave length of the elements included in the soil of the field.

KEY-WORDS : laser induced breakdown spectroscopy, CCA treated wood, house demolition, emission spectrum

1. はじめに

CCA（クロム、銅およびひ素）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㎡/年のCCA処理木材が発生すると予想されている¹⁾。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ける、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処理木材属の混入、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²⁾³⁾。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をまかなうことができないため、安全で質の高い建築廃材の再資源化原料の確保が必要となっている。

一方、レーザーを利用した非接触、リアルタイム計測として、LIBS法（レーザー誘起ブレイクダウン分光分析法）を用いた計測技術が開発されている^{4, 5, 6, 7)}。LIBS法は前処理無しで、気体、液体および固体中の主成分から微量成分までの元素含有量をリアルタイムで計測可能である。

本研究では高感度元素分析かつ現場分析に適しているLIBS法を用いて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. 実験方法

2.1 CCA標準試料の作製

重クロム酸カリウム、硫酸銅および60%ひ素溶液を1Lに定容し、表1に示す濃度のCCA標準溶液を作製した。60℃で48時間乾燥した市販のベイスギ（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雰囲気中で15分間減圧し、さらに5 kg/cm²で1時間加圧処理した。加圧処理したベイスギを恒湿乾燥機60℃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。

表1 CCA標準溶液の各元素濃度

試薬	1L中 (g)	溶液濃度 (mg/L)
K ₂ Cr ₂ O ₇	137.5	48606
CuSO ₄ ・5H ₂ O	83.75	21314
H ₃ AsO ₄ (60%)	30.7	16200

2.2 LIBS測定装置

装置概要を図1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。横方向観測のプラズマ発生から検出器までの発光スペクトルの光路は、160mm程度であり、縦方向観測の検出器までの光路は400mm以上となっている。また、横方向観測において、連続レーザー照射時間による発光強度の低下が著しく、10秒の測定時間内でも発光強度が0カウントになるため、試料を回転させて測定した。試料を回転することにより発光強度の著しい低下が抑えられ、測定時間内での測定は可能となった。この様に横方向観測と縦方向観測では、測定条件が異なるため、厳密な感度等の評価は困難である。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1,064nm、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。測定は任意の波長±10nmの波長範囲で発光スペクトルの同時測定を行った。

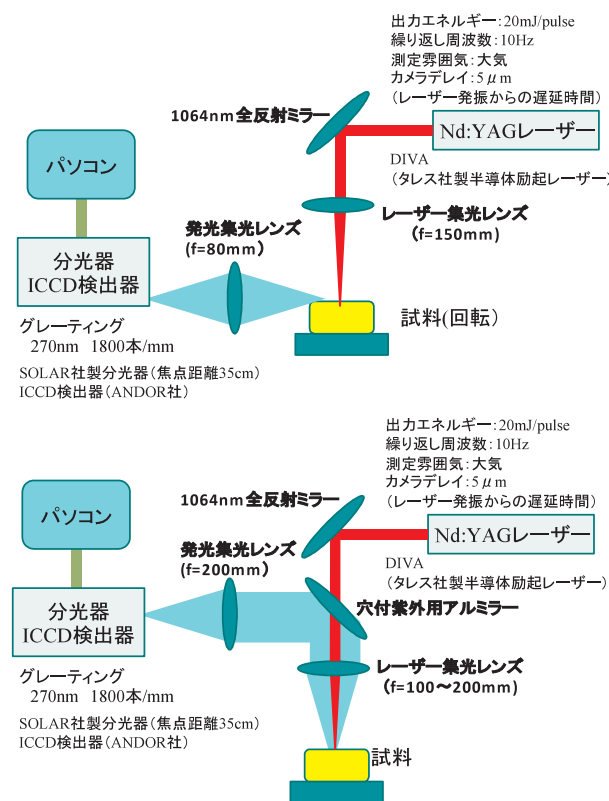


図1 LIBS法の装置概念図
（上図：横方向観測 下図：縦方向観測）

2.3 LIBS法による最適条件の設定

LIBS法による最適条件を設定するため、各元素の測定波長の選択、内標準元素による精度向上効果、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を調べた。測定波長はNIST波長表⁸⁾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。連続レーザー照射による試料の損傷、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。最適レーザー焦点距離は、レンズから試料までの距離を変化させたときの発光強度の一番高い位置とし、1または2mm間隔で焦点距離を変え、焦点距離のずれと発光強度の関係を調べた。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に妨害となるため、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。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、同様の検討を行った。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。

2.4 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。現場では木口面ではなく木端面が露出していることが多いため、LIBS法およびXRF法の測定面は木端面として検量線を作成した。実試料も木端面で測定した。実試料は建築廃材処理施設に持ち込まれた試料を分析試料用に切断し、使用した。

3. 結果および考察

3.1 作製したCCA標準試料の各元素濃度

作製したCCA標準試料の各元素濃度は、希釈したCCA標準溶液の吸収量から換算した。吸収量は各試料片の処理前後の重量差から求め、ベイスギ試料片の溶液吸収量は0.8~1.1 g/cm³であった。換算により求めた元素濃度とJAS法での分析値の関係を図2に示す。図からクロムの計算値と実測値の相関係数は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。同様に、銅およびひ素の相関係数も0.99以上であり、全元素とも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。

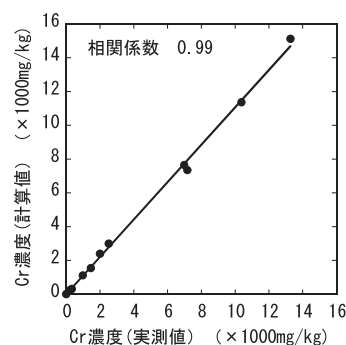


図2 計算値と実測値の関係（クロム）

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12,000、銅5,000およびひ素4,000 mg/kg程度を含むCCA標準試料Aとクロム200、銅100およびひ素70mg/kg程度を含むCCA標準試料Eについて測定した。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3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 193.8、197.3、199.0および200.3nmのスペクトル線が確認され、200nm付近の測定で3元素同時に測定できることが分かった。また、木材試料の主成分である炭素のC I 193.1nmスペクトル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⁹⁾。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程度までの検出は可能であることが分かった。図4、図5および6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、235.0nm、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、銅についても同様に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値が高いことが分かった。縦方向、横方向観測については、前述したように集光レンズおよび試料のプラズマ発生から検出器までの光路等が異なり、プラズマ発生条件が異なるため、厳密には比較はできないが、銅の320nm付近の測定については、縦方向よりも横方向のS/B値が若干高いことが分かった。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。

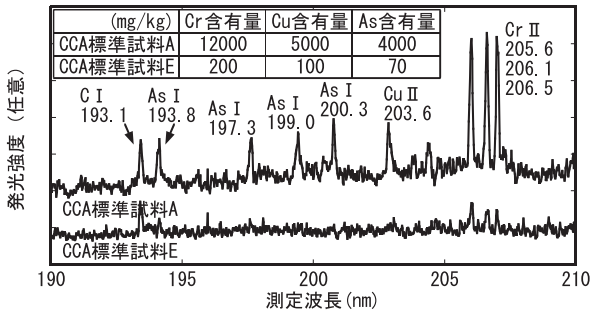


図3 200nm近辺の発光スペクトル (横方向観測)

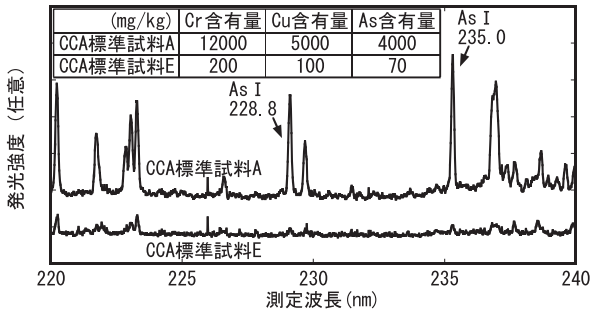


図4 230nm近辺の発光スペクトル (横方向観測)

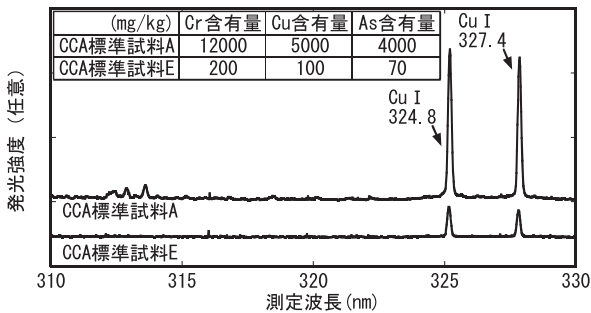


図5 320nm近辺の発光スペクトル (横方向観測)

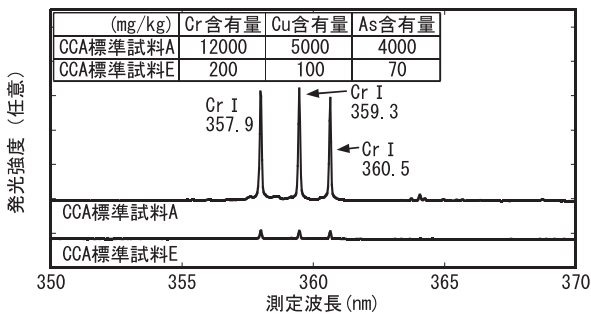


図6 360nm近辺の発光スペクトル (縦方向観測)

表2 各元素の発光スペクトル線のS/B値

発光スペクトル線 (nm)	S/B値	観測方向
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

3.3 CCA標準試料による検量線の作成

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った。各元素の含有量と発光強度の関係を図7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。また、図には示さないが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。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0.78と高く、含有量測定が可能であることが分かった。193.8nm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0.89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。また、測定時間を20秒とした場合の相関係数もクロム0.74、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。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つたと判断される。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。

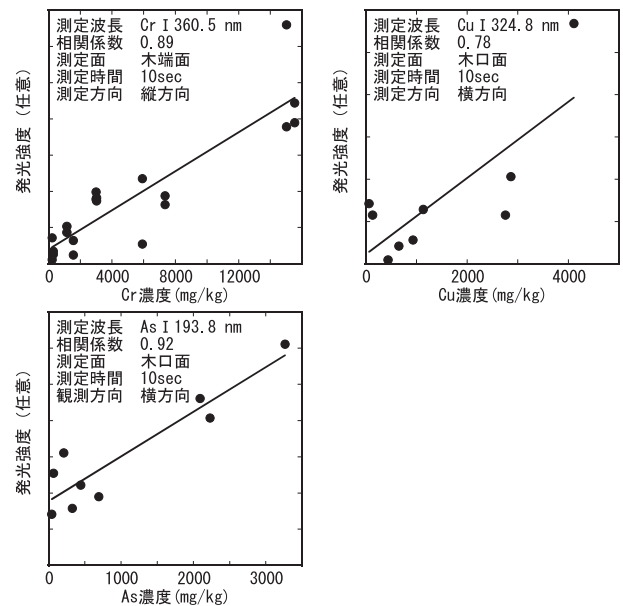


図7 含有量と発光強度との関係

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、正確性および感度を上げるため、連続レーザー照射時間、レーザーの出力、レーザー焦点距離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に発生する衝撃波または熱エネルギーによる試料の損傷は測定に大きな影響を与える。また、レーザー出力（エネルギー）は元素のスペクトル発光挙動に影響を与え、レーザーの焦点距離（集光度）はプラズマの特性に大きく影響する。さらに、プラズマ生成直後はプラズマからのノイズ光が支配的となり、検出感度が低下する傾向にあるため、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。

CCA標準試料を用いてクロム357.9nm(縦方向観測)と銅324.8nm(縦方向観測)における連続レーザー照射時間およびレーザー出力と発光強度の関係を図8に示した。図8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分程度の連続パルス照射により試料は黒く焦げつき、すす等の微粒子発生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20mJ/pulse（レーザー出力電流値として90A）である。図8に示すように銅の場合、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。発光強度はレーザー出力に依存するが、各元素または各スペクトル線により減少の挙動は異なることから、目的のスペクトル線におけるレーザー出力の依存性について検討しておく必要がある。

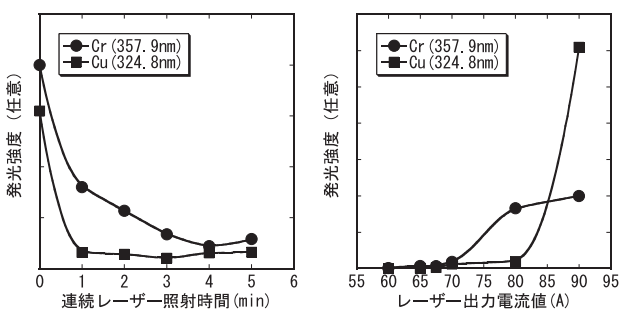


図8 連続レーザー照射時間およびレーザー出力電流量と発光強度の関係

図9にレーザー焦点距離と発光強度の関係および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示した。発光強度は最高発光強度を1.0として換算した。レーザー焦点距離が±1～1.5mmずれると発光強度が80%まで減少し、±2～3mmずれると発光強度が50%減少することが分かった。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、目的元素の強度低下が起こり、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¹⁰⁾。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。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。

遅延時間について、図9に示すようにクロムは遅延時間5μ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5μ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、5μ秒以下のプラズマ発生直後の測定はできないことから、遅延時間は5μ秒が最適条件である。

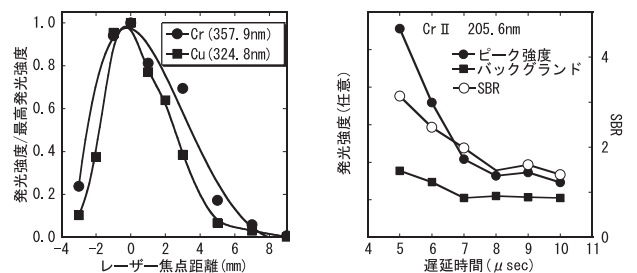


図9 レーザー焦点距離および遅延時間と発光強度の関係

3.5 土壌汚れ試料の測定

土壌スラリー（30g/100mL）にCCA成分を含有していない木片を浸漬し、乾燥し、作製した土壌模擬試料（blank）とCCA標準試料Aを浸漬した土壌汚れ模擬試料、比較として土壌の付着していないCCA標準試料Aの200および230nm付近の発光スペクトルを図10および11に、320nm付近の発光スペクトルおよび360nm付近の発光スペクトルを図12、13および14に示す。実験は200、230nmは横方向観測、320nmは縦方向と横方向観測、360nmは縦方向観測で測定した。図10および11から、土壌汚れ模擬試料（blank）と土壌汚れ模擬試料のクロム、銅およびひ素の発光スペクトル線を比較すると、Cr II 205.6、206.1および206.5nmのスペクトル、ならびにAs I 197.3nmはわずかに確認できるが、Cu II 203.6nm、As I 200.3および199.0、193.8nmのスペクトル線は土壌に含まれているけい素、アルミニウム、鉄等の発光スペクトルにより妨害され、確認できなかった。同様に230nm付近ではAs I 228.8、235.0 nmのスペクトル線も確認できなかった。一方、図12および13から土壌汚れ模擬試料（blank）と土壌汚れ模擬試料の銅の発光スペクトル線を比較すると、Cu I

324.8および327.4nmの強いスペクトル線が確認され、3章で記述したように厳密には比較できないが、縦方向の発光強度が横方向よりも強いことが分かった。同様に360nm付近ではCr I 357.9, 359.3および360.5nmの強いスペクトル線が確認されたが、357.9nmおよび360.5nm付近には鉄の妨害ピークがあり、測定に若干の影響を与えることが分かった。しかし、359.3nmスペクトル線には土壌の妨害ピークは存在しないため、土壌汚れ試料中のクロムを感度良く測定できることが分かった。土壌汚れ模擬試料のCu I 324.8, 327.4nmにおけるS/B値は、横方向システムで3~4、縦方向システムで10以上となり、土壌汚れの試料については縦方向が有利であり、また短波長(200nm付近)よりも長波長側(320および360nm)の方が有利であることが分かった。LIBS法では表面から深さ方向にレーザー照射によって少しずつ剥き取りながら分析ができるため、多少の汚れは除去しながら分析が可能となる。図15に示すとおり、横方向観測で測定する場合、一部の発光スペクトルしか検出器まで達せず、さらに連続的なレーザー照射により、試料が削れ、プラズマ発光部が試料内部に沈みこむため、発光強度の著しい低下が生じる。縦方向観測で測定する場合、発光スペクトルを上部方向に広角に検出できるため、発光強度の著しい低下が抑制される。また、先に記述したように、短波長領域は微粒子の散乱の影響が強いため、試料表面に付着している土壌の微粒子が衝撃波により飛散し、感度低下を起していると考えられる。

以上から各波長において、土壌に含まれる成分の妨害スペクトルが多少存在するが、妨害の少ない測定波長を選択することにより、感度良く測定できることが分かった。

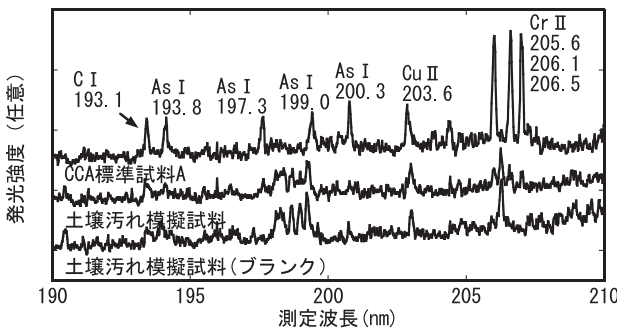


図10 200nm近辺の発光スペクトル (横方向観測)

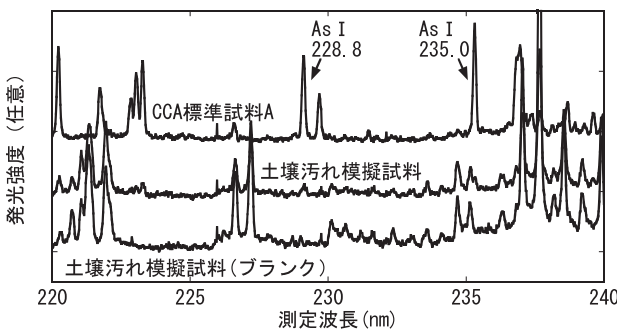


図11 230nm近辺の発光スペクトル (横方向観測)

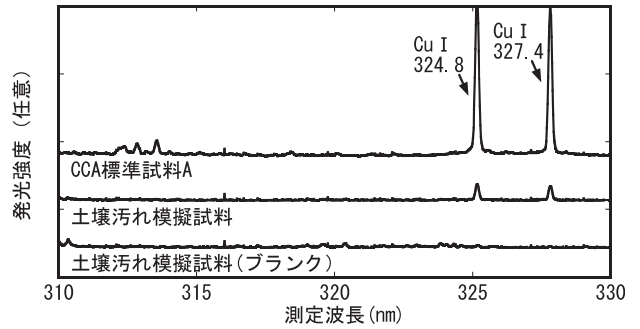


図12 320nm近辺の発光スペクトル (横方向観測)

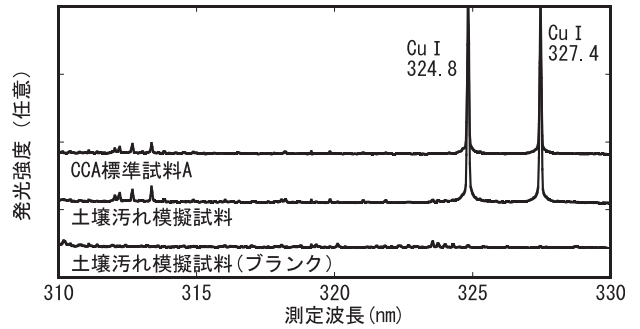


図13 320nm近辺の発光スペクトル (縦方向観測)

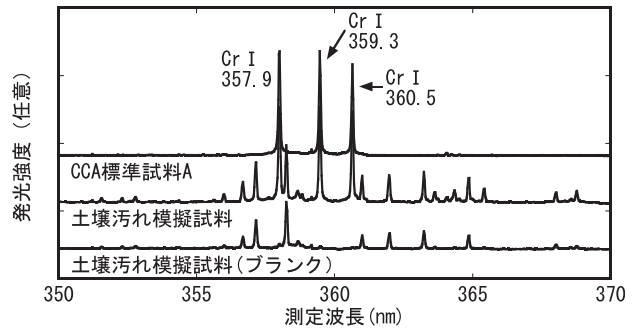


図14 360nm近辺の発光スペクトル (縦方向観測)

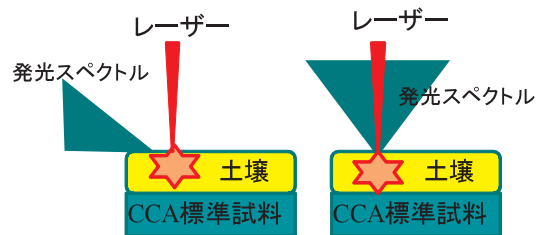


図15 深さ方向の発光スペクトルの発生 (横方向観測と縦方向観測)

3.6 実試料の定量

LIBS法によるクロムおよび銅の検量線を図16に示す。クロムのLIBS法による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。銅のLIBS法による検量線はバラツキが大きく、相関係数も0.7以下になっており、定量性は低いと考えられる。縦方向観測によるひ素の測定は、感度・精度が悪く、木端面測定での検量線は得られなかったため、定量で

きなかった。XRF法によるクロムおよび銅の検量線を図17に示す。XRF法におけるクロムおよび銅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。これらの検量線を用いた実試料の定量結果を表3に示した。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。しかし、LIBS法の標準偏差は高く、バラツキが大きいことを示している。LIBS測定の実験部位はXRF法のφ10mmに比べると、φ100~200μmと微小部であることおよびCCA薬剤含有量の偏析によりバラツキが大きくなったと推定される。

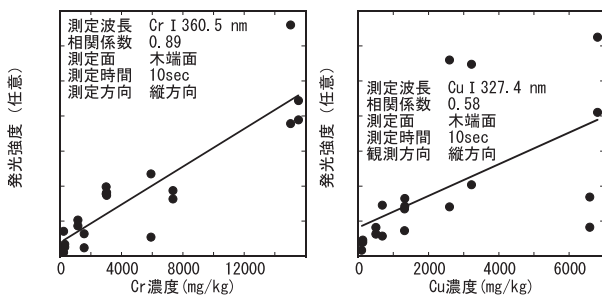


図16 LIBS法の検量線（クロム、銅）

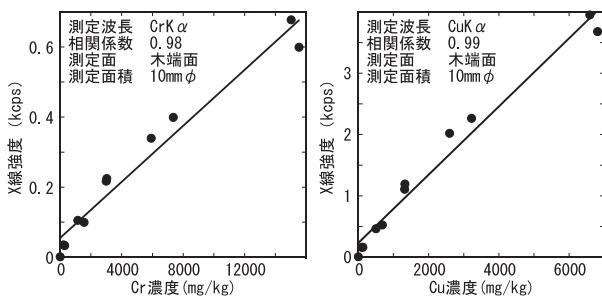


図17 XRFの検量線（クロム、銅）

表3 LIBS法による実試料の分析
(平均値±標準偏差 mg/kg)

	LIBS	蛍光X線分析
Cr	7600±1900	6500±330
Cu	4100±3600	5000±680

4. まとめ

LIBS法を用いたCCA処理木材の判別方法を開発するため、CCA標準試料を作製し、測定波長、精度および正確性等を検討し、次のような知見を得た。

- 1) 測定波長200nm付近でクロム、銅およびひ素の同時測定が可能であり、100から200mg/kg程度の含有量であれば検出できることを確認した。
- 2) 各元素の含有量と発光強度の相関係数は0.7~0.9であり、含有量測定が可能であることが分かった。

- 3) LIBS法の諸条件（連続レーザー照射時間、レーザー出力、レーザー焦点距離、遅延時間等）について検討し、最適条件を見出した。
- 4) 現場での判別を考慮し、土壌汚染模擬試料について同様の検討を行った結果、土壌の妨害元素はあるが、測定波長を選択することにより判別可能であることが分かった。また感度、妨害元素の観点から短波長側（200nm近辺）よりも長波長側（例えばCr360nm, Cu325nm）の方が有利であることが分かった。
- 5) LIBS法とXRF法の検量線法を作成し、実試料を定量した結果、LIBS法によるクロムおよび銅の定量値はXRF法の結果とほぼ一致した。しかし、標準偏差は高く、バラツキが大きいことが分かった。

謝辞

本研究で使用した蛍光X線分析装置およびICP発光分光分析装置はJKA補助事業により整備されました。記して感謝いたします。また、本研究は循環型社会形成推進事業科学研究費の補助金により研究を行いました。

引用文献

- 1) 清野新一：建物の解体・新築でどれだけ廃木材が発生するのか、林産誌だより8月号, (2002)
- 2) 財団法人建築センター：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：レーザーを励起源とした発光分光分析法, ぶんせき6月号, pp.266-271, (2006)
- 5) 出口祥啓：微量金属モニタリング技術, 化学工学誌, Vol.70 No.7, pp.351-353, (2006)
- 6) 安田憲二・田中勝・出口祥啓：CCA処理木材の連続選別技術に関する研究, 第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.575-577, (2005)
- 7) 毎田充宏・濱田智広・桑子彰：レーザーブレイクダウン分光法による堆肥分析装置, 東芝レビュー, Vol.60, pp.45-48, (2005)
- 8) <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD>
- 9) 吉川典彦・菅野望・内藤昭仁・金光一・水野喜紀：レーザー誘起ブレイクダウン分光法による土壌微量元素と金属材料元素の濃度計測, 金研ワークショップ要旨集, p.12-14, (2008)
- 10) 香川喜一郎・IDRIS Nasrullah：レーザープラズマ分光法による元素分析, The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research, Vol.83 No.5, pp.401-412, (2007)