



スクラップ鉄用トランプエレメント検出器の開発

(課題番号 14550718)

平成14年度～平成15年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))
研究成果報告書

平成16年3月

研究代表者

松田 秀幸

(東北大学金属材料研究所)

1. はしがき

表記、科学研究費に関する研究組織、研究経費、及び研究発表の詳細は以下に示す通りである。

研究組織

研究代表者 : 松田 秀幸 (東北大学金属材料研究所、助手)

研究分担者 : 我妻 和明 (東北大学金属材料研究所、教授)

研究協力者 : NAEEM Tariq Mahmood

研究協力者 : 後澤 洋平

交付決定額 (配分額) (金額単位 : 千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成14年度	3300	0	3300
平成15年度	500	0	500
総計	3800	0	3800

研究発表

学会誌等

(1) Tariq Mahmood NAEEM, Hideyuki MATSUTA and Kazuaki WAGATSUMA, "Analysis of Scrapped Materials by Low-pressure Laser-induced Plasma Spectroscopy", ISIJ International, Vol. 42, 1318 - 1320, (2002)

(2) Tariq Mahmood NAEEM, Hideyuki MATSUTA and Kazuaki WAGATSUMA, "Effect of plasma gas for spectrometric analysis of tin and zinc using low-pressure laser-induced plasma", *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 58, 891 - 899, (2003)

(3) 松田 秀幸, Tariq Mahmood NAEEM, 我妻 和明, 「自己バイアス電流導入型高周波ヘリウムグロープラズマ励起源の分光特性」, *分析化学*, Vol. 52, 材料 439 - 445, (2003) 16, p. 1620, (2003)

(4) Hideyuki MATSUTA, Tariq Mahmood NAEEM and Kazuaki WAGATSUMA, "Emission Intensity Modulation of Radio-Frequency Helium Glow-Discharge Emission Source by Laser Ablation", *ANALYTICAL SCIENCES*, Vol. 19, 813 -814, (2003)

(5) Hideyuki MATSUTA, Tariq Mahmood NAEEM and Kazuaki WAGATSUMA, "The Effect of Laser Wavelength on the Selective Vaporization of Cu - Zn Alloy in Laser Ablation at Low Pressure", *ISIJ International*, Vol. 44, 220 - 222, (2004)

(6) H. MATSUTA, T. M. NAEEM, K. WAGATSUMA, "(WE-P-49) Emission Intensity Modulation of Radio Frequency Helium Glow-discharge Emission Source by Laser Ablation", *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIII*, Abstracts p. 536, (2003), Granada, Spain

(1) Tariq Mahmood NAEEM, 松田 秀幸, 我妻 和明, 「(425) 低圧レーザー誘起プラズマ発光分光法によるスクラップ材の分析」, *日本鉄鋼協会第 144 回秋季講演大会*, *材料とプロセス* Vol. 15, p. 1362, (2002) *Glow Discharge Optical Emission Source Associated with Sampling by Laser Ablation*, The 11th International

(2) Tariq Mahmood NAEEM, 松田 秀幸, 我妻 和明, 「(1D05) Effect of gas for spectrometric analysis of zinc and tin by using low pressure laser induced plasma」, 日本分析化学会 第 51 年会, 講演要旨集 p. 70, (2002)

依頼講演

(3) 松田 秀幸, 我妻 和明, 「(461) 低圧レーザー誘起プラズマにおける雰囲気ガス及び不純物ガスの発光特性」, 日本鉄鋼協会 第 146 回 秋季講演大会, 材料とプロセス Vol. 16, p. 1620, (2003)

(4) 松田 秀幸, 我妻 和明, 「(2H08) レーザーアブレーション支援高周波ヘリウムグロー放電によるフッ素の直接分析法の開発」, 日本分析化学会 第 52 年会, 講演要旨集 p. 126, (2003)

(5) 後澤 洋平, 我妻 和明, 松田 秀幸, 「(1C23) 減圧レーザー誘起プラズマにおける励起機構についての検討」, 日本分析化学会 第 64 回 分析化学討論会, 講演要旨集 p. 61, (2003)

(6) H. MATSUTA, T. M. NAEEM, K. WAGATSUMA, "(WE-P-49) Emission Intensity Modulation of Radio Frequency Helium Glow-discharge Emission Source by Laser Ablation", Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIII, Abstracts p. 536, (2003), Granada, Spain

(7) Yohei USHIROZAWA, Hideyuki MATSUTA, Kazuaki WAGATSUMA, "(PO-19) Development of Radio-Frequency-Powered Helium Glow Discharge Optical Emission Source Associated with Sampling by Laser Ablation", The 11th International

Symposium on Laser Spectroscopy at INTEC/KAERI, Abstracts p. 30, (2003), Daejeon, Korea

依頼講演

(1) 松田 秀幸, ”迅速分析のための新しい発光分光用プラズマ励起源”, 日本学術振興会 製鋼第19委員会 製鋼計測化学研究会, 平成14年10月24日, 東京大学医学系研究科教育研究棟

2. 研究目的

環境問題への対応から飲料缶や自動車部品を中心にリサイクル率が年々高まり、これらスクラップを鉄源として使用する機会が増加している。それに伴い、スクラップから混入するCu、Snといったトランプエレメントの分析のニーズが増大している。トランプエレメントの定量分析を行う場合、スクラップ材から試験片を切り出し、湿式分析やスパーク放電発光分光分析法などの機器分析により行うのが一般的であるが、分析に必要な時間やコストを下げるためには、より迅速かつ簡便な分析法の開発が望まれている。本研究ではスクラップ鉄から試験片を切り出すことなく、スクラップ鉄に測定子を聴診器のように接触させて、Cu、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn その他のトランプエレメントを迅速に検出できるトランプエレメント検出器を開発することを目的とした。

3. 研究成果の概要

平成14年度はトランプエレメント検出器の製作を行った。トランプエレメント検出器の原理は低圧レーザー誘起プラズマ発光分光法である。測定子となる小型の減圧チャンバーと試料板との気密性を保つため特殊なシリコンゲルシート（(株)ジェルテック 0-5）をパッキングとして用いたところ、試料板の表面が荒れていたり波打っていても、シリコンゲルシートが試料表面の形状に適合するためチャンバーの真空を保つことができた。スクラップ鉄の表面は平滑ではないことが予想されるので、今回製作した減圧チャンバーが実際のスクラップ鉄試料にも使用できるものと思われる。

そこで、緑及び灰色に塗装された鉄板やトタン板をスクラップ鉄のモデルとして使用し、今回製作した減圧チャンバーを用いて低圧レーザー誘起プラズマ発光スペクトルを測定した。雰囲気としては Ar 及び He を用い、Nd:YAG レーザー光の伝送及び集光は誘電体多層膜ミラーと平凸レンズを用いた。その結果、緑色の塗料中には Cr が含まれ、灰色の塗料中には Ti が含まれること、また、パルスレーザー光の照射回数を制御することにより深さ方向分析が可能であり、塗装膜及びバルクの元素分析が区別して行えることが確かめられた。この結果は学会講演及び論文により公表した。

また、減圧 Ar、Ne 及び He 雰囲気中でトランプエレメントである Sn 及び Zn の発光特性を調べたところ、試料原子と雰囲気ガスとの衝突により第一種の衝突励起が起こること、また Ne 雰囲気中では特定の Zn イオンの発光強度が選択的に増加し、それは Ne イオンと Zn 原子の共鳴的電荷移動衝突により起こっていること、共鳴的電荷移動衝突により励起される Zn イオンの発光強度は大きく増大し分析線として適することがわかった。この結果は学会講演及び論文により公表した。この結果より本法では分析元素により雰囲気ガス

の選択が重要であることが分かった。

平成15年度は、前年開発したトランプエレメント検出器の Nd:YAG レーザー光伝送部分を、レーザー伝送用光ファイバー（三菱電線工業 STU-1200I, コア径 1.2 mm ϕ , 3 m）に変更して実験を行った。フラッシュランプ励起高出力パルスレーザー光（波長 532 nm, パルス幅 10ns）を光ファイバーに導入し、また光ファイバーから出射したレーザー光を平行ビームに戻すためのコリメーターは、同社製 D85-THL のレンズ部分を、1064 nm 用反射防止コーティング無しの石英製レンズに変更した物を用いた。レーザー光をこの光ファイバーに通したところ、石英レンズで試料表面に絞り込んでも小さなスポットは得られず、光ファイバーのコア径程度までしか集光できなかった。その状態で入射レーザー光の出力を上げて行き、試料表面でレーザー誘起プラズマを発生させようとしたところ、光ファイバーの入射口でブレイクダウンが起き、光ファイバーは破壊されてしまった。光ファイバーを通して試料表面にレーザー誘起プラズマを発生させようとする場合には、光ファイバーへのレーザー光の導入方法を工夫する必要があることが分かった。

研究の期間が限られているため、高出力レーザー光の光ファイバーによる伝送は断念し、トランプエレメント検出器の構造を変更することにした。新しい検出器では、ピーク出力が中程度の高繰り返しレーザーダイオード励起 Q スイッチ Nd:YAG レーザー（波長 1064 nm、ピーク出力は 繰り返し周波数 1 kHz の時に約 40 kW）のレーザー光を光ファイバーにより伝送してレーザーアブレーションにより試料のサンプリングを行い、試料原子の励起はヘリウムグロー放電プラズマにより行うこととした。実験で使用したレーザー光伝送用の光ファイバーは、コア径が 400 μm ϕ 、長さ 100 m の三菱電線工業製 ST-400E-SY を使用した。この光ファイバーをレーザー光は約 70 % 透過し

たが、レーザービームの質が劣化したためか、色の付いた試料上でのみレーザーアブレーションが起き、金属ではレーザーアブレーションを起こすことができなかった。しかし、光ファイバーによりレーザー光を伝送してもレーザーアブレーションは起きることが確認できたので、今回使用したものよりピーク出力の大きなレーザーダイオード励起 YAG レーザーを用いれば、鉄鋼試料などの金属材料でもレーザーアブレーションによるサンプリングは可能になるものと思われる。

そこで、レーザー光を光ファイバーに通さずに直接金属試料に照射してアブレーションにより試料のサンプリングを行い、試料原子の励起はヘリウムのグロープラズマにより行う新しい励起源（トランプエレメント検出器）の特性を調べることにした。その結果、試料原子の発光スペクトル強度はレーザーアブレーションの繰り返し周波数で変調され、それに対しプラズマガスや、ガス中の不純物の発光スペクトル強度は変調されないので、ロックインアンプを用いた位相敏感検波を行うことにより試料原子の発光だけが検出でき、プラズマガスや不純物の発光は除去できる可能性があることが確かめられた。この結果は論文、学会講演、及び国際会議において公表した。

4. 報告資料

- | | | |
|----------------|---|---------------|
| (1) 論文の別刷等 | : | p. 8 — p. 30 |
| (2) 学会報告等の講演要旨 | | |
| 国内学会発表要旨 | : | p. 31 — p. 35 |
| 国際学会発表要旨 | : | p. 36 — p. 38 |
| (3) 依頼講演要旨 | : | p. 39 — p. 51 |

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。