

レーザブレイクダウン分光法による堆肥分析装置

Novel Compost Analyzer Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

毎田 充宏

濱田 智広

桑子 彰

■ MAIDA Mitsuhiro

■ HAMADA Tomohiro

■ KUWAKO Akira

レーザブレイクダウン分光法 (LIBS 法) による堆肥 (たいひ) 分析装置は、試料に直接レーザ光を照射したときに発生する元素固有の波長の蛍光を検出することにより、肥料成分元素分析を行うものである。この方法は、窒素、リン酸、カリなどの肥料成分に加え、堆肥に重要なパラメータである炭素についても一括で迅速・簡易に分析することができる。従来の測定法に比べ、強酸による分解処理が不要で、測定に要する時間を大幅に短縮できるなど大きな利点がある。

Toshiba has developed a novel compact analyzer using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to analyze the constituents of compost. Fertilizer elements with low atomic numbers such as C, N, P, K, Ca, and Mg were rapidly measured by Nd:YAG pulse laser (1.06 μm , 5 ns, 10 Hz) applied to the compost samples. This device makes it possible to simply analyze the solid material, instead of dissolving compost in nitric acid as has been required in the conventional method.

1 まえがき

近年、全国的に推進されている環境保全型農業においては、農薬や化学肥料の使用を抑えた栽培に加え、家畜排泄 (はいせつ) 物法や食品リサイクル法の施行により、有機性廃棄物の有効利用による土作りが求められている。また、肥料の中に含まれている過剰な窒素やリン酸は、地下水汚染を引き起こすことから、適正な施肥を行うことが重要であり、1999年の肥料取締法改正により、窒素やリン酸などの肥料成分の表示も義務づけられている。

以上の社会的背景もあり、堆肥分析に関する需要は増加すると考えられる。

そこで東芝は、簡便で迅速な肥料成分元素分析を可能とすることを目的としたレーザブレイクダウン分光法 (LIBS 法) による堆肥分析装置を開発した。以下にそのシステム概要と特長となる機能について述べる。

2 システムの概要

2.1 装置の特長

従来の肥料成分元素分析は、窒素 (N) や炭素 (C) については、炭素・窒素分析装置が用いられ、そのほかのリン (P)、カリウム (K)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg) などについては、主に ICP (高周波誘導結合プラズマ) 発光分光分析装置や原子吸光光度計が用いられてきた。

これらの分析装置には、次のような課題があった。

(1) 取扱いに高度の専門知識が必要

(2) 分析試料の作成に硝酸や過塩素酸などの有害薬品を用いた長時間の前処理が必要

(3) 分析の過程で有害ガスが発生するため、十分な排気施設が必要であり、限られた機関でしか対応できない

これらの課題を解決するため、当社は従来とはまったく異なった分析法である LIBS 法に着目した。この新しい分析法は、試料に直接レーザ光を照射したときに発生する元素固有の波長の発光を検出することにより分析を行う。したがって、LIBS 法では堆肥サンプルを固体のまま圧縮成型するだけで分析が可能で、従来法のような前処理が必要なく、迅速で簡便に肥料成分元素分析を行うことができる。しかも、分析の過程で従来法のような有毒ガスなどの発生がないため、環境に優しい分析法となることが期待される。

LIBS 法と従来法の分析操作の比較を図 1 に示す。

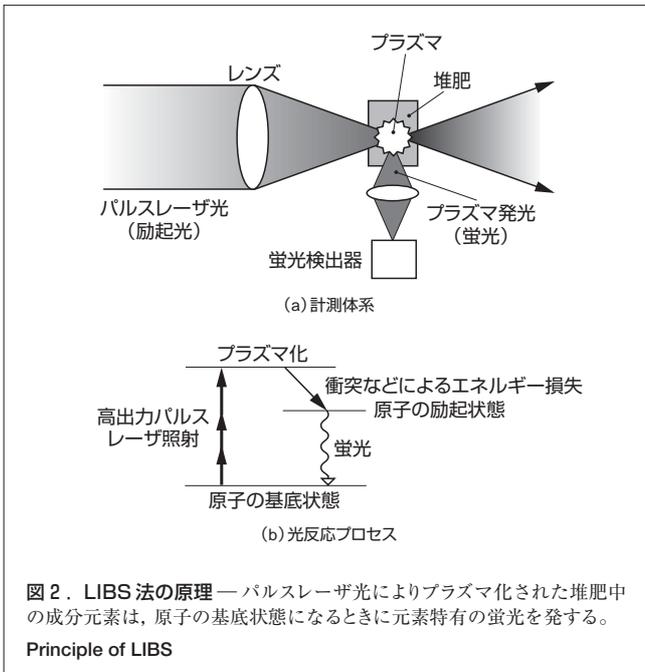
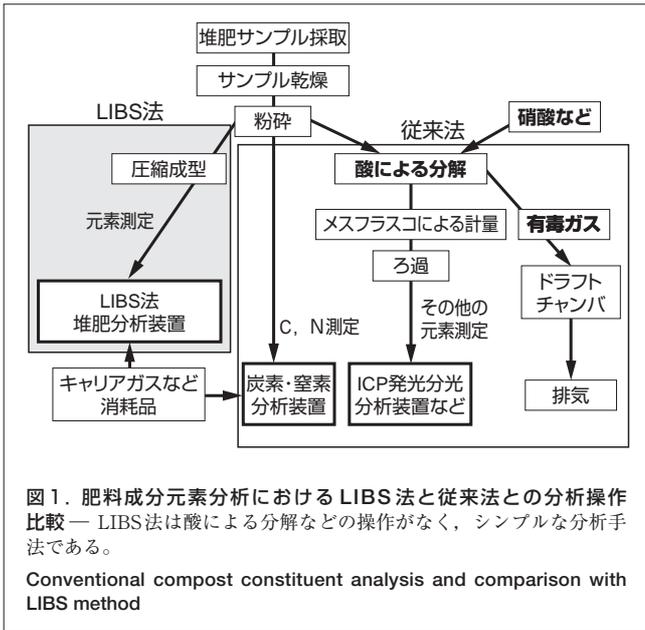
2.2 測定原理

発振時間の短い (パルス幅: 50 ns) パルス発振レーザを 10 Hz の間隔で堆肥に照射すると試料の一部が瞬間的に室温から 10 万 $^{\circ}\text{C}$ 程度に上昇し、その結果、堆肥中の N, P, K, C, Ca, Mg など肥料成分元素が分解、原子化され、電子と原子がばらばらになるプラズマの状態が生じる。このプラズマが冷え始め、励起状態の原子が基底状態に戻るときに原子固有の波長の光 (蛍光) が発せられる。この光の波長を分光分析することにより、堆肥中の N, P, K, C, Ca, Mg などの肥料成分元素の種類が特定でき、その強度から含有量が測定できる。

原理を模式的に記述したものを図 2 に示す。

2.3 装置概要

装置は、堆肥試料をプラズマ化するレーザ発振器とレーザ



電源、プラズマ発光を集光分析する分光器、試料を収納する分析セル、各機器を計測・制御するパソコン(PC)、真空ポンプ、ヘリウム(He)ガスボンベなどにより構成される。

分析セルは、堆肥中のNを分析する必要から、空気中のN成分の雑音発光を抑えるため、真空排気後Heにガス置換ができる構造となっている。また、レーザーの集光とプラズマ発光の集光に関しては、同一の集光レンズを用いることにより、各肥料成分元素の発光を効率よく分光器に集光できるような光学系を採用している。

計測制御用PCは、レーザー発振トリガ信号の発生やプラズマ発光中の各種成分発光を分離するための分光器の波長

制御、更にガス置換のための真空機器の制御を行う。これによって堆肥試料を一度セットすれば、肥料成分元素分析は自動的に行われる。基本的に分析できる元素は、N, P, K, C, Ca, Mgなどであるが、最大13元素まで拡張して分析できるように工夫されている。

装置の構成を図3に、装置の外観を図4に、装置の概略仕様を表1に示す。

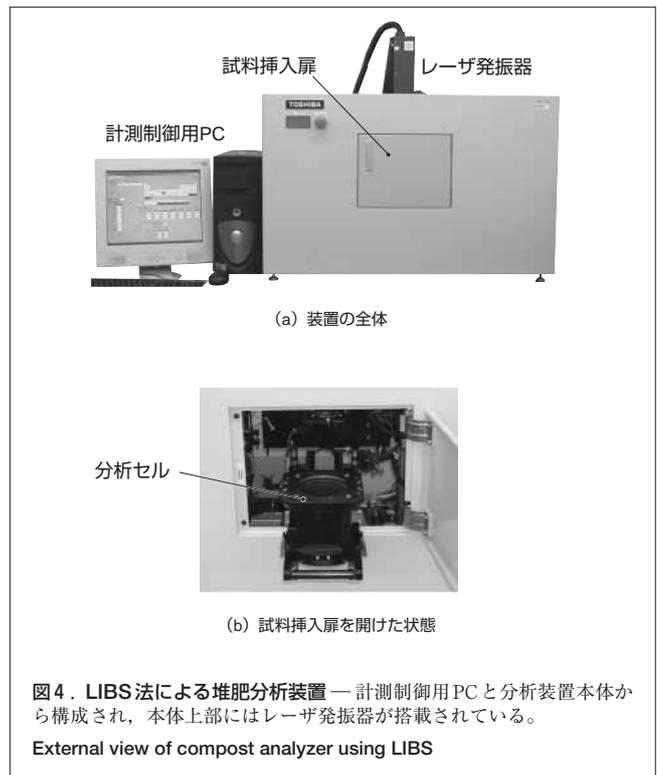
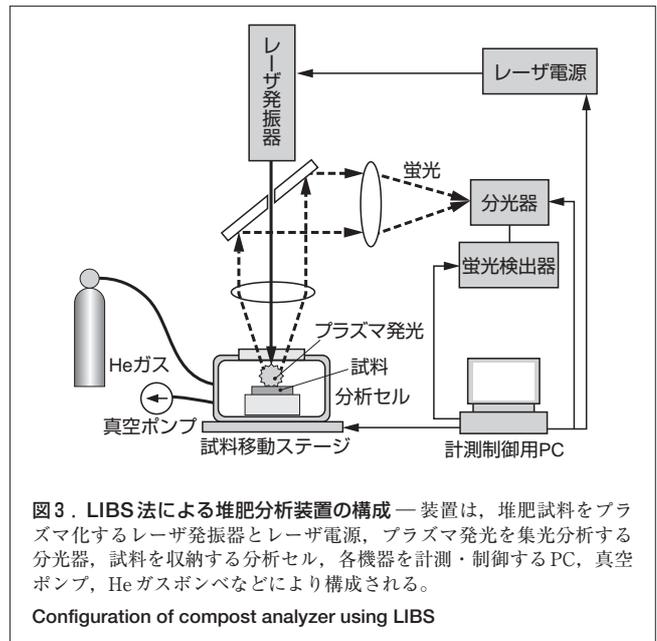


表 1. 装置の概略仕様

Summary specifications of compost analyzer using LIBS

項目	内容	
分析定格	分析元素	C, N, P, K, Ca, Mg 全量
	分析方式	LIBS 法
	分析試料	1.2 g 試料 (試料を微粉碎し型枠にてプレス固化)
	分析時間	13 元素/15 min
装置の構成	レーザー装置	レーザー出力: ~30 mJ (パルス発振 10 Hz)
	分光器	分解能: 0.5 nm, 検出器: 光電子増倍管
	分析セル	試料装荷: 3 個, 窒素計測用真空排気機能
	計測制御系	PC (Windows [®] (注1)) による自動計測
	本体外形寸法	1,000 (幅) × 815 (高さ) × 510 (奥行き) mm
	質量	125 kg
	電源容量	AC100 V, 1.5 kVA
必要ガス	He ガス (窒素計測のため)	

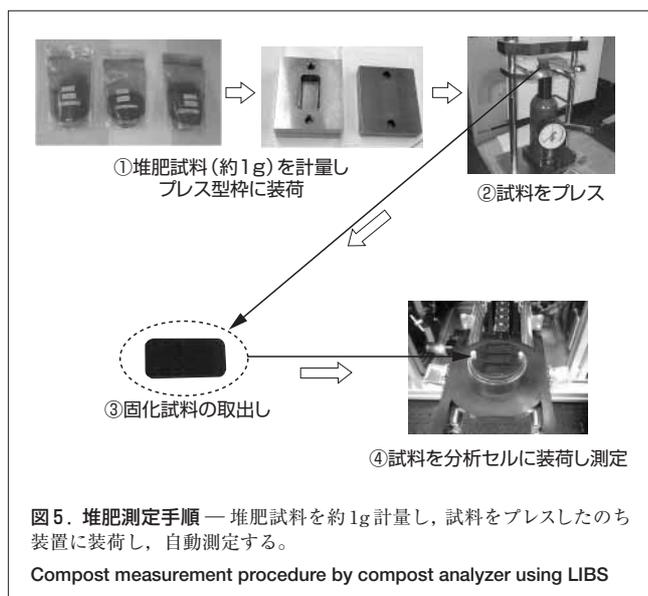
3 堆肥測定結果

3.1 堆肥測定手順

実際にこの装置で堆肥を測定するには、堆肥試料を計量し、プレス型枠に装荷し、試料を固化する。固化した試料を分析セルに入れて装置を起動すれば、自動的に堆肥中の肥料成分元素が分析される。測定のための前処理としては、以上の堆肥固化処理だけであり、従来の分析法で必要とされた堆肥サンプルの硝酸などによる分解・溶解前処理は必要としない。以上の堆肥測定手順を図5に示す。この手順で、従来の1/3の処理時間で測定が可能となった。

3.2 LIBS 法と従来法の相関確認

LIBS 法による堆肥分析装置の性能を評価するため、多数



(注1) Windowsは、米国 Microsoft Corporation の米国及びその他の国における登録商標。

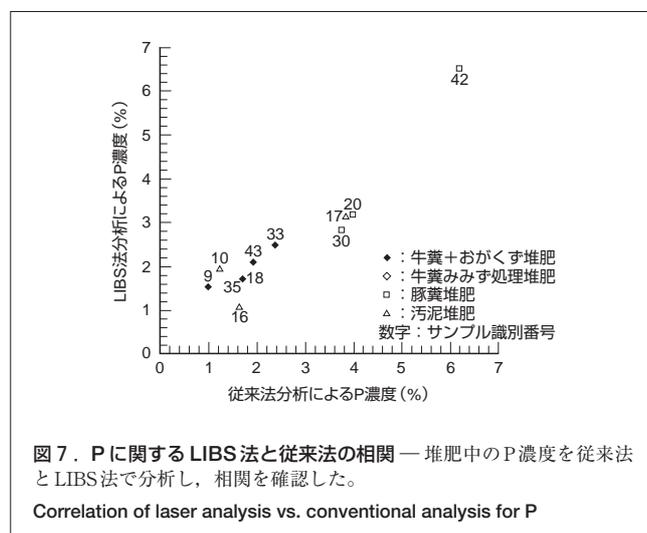
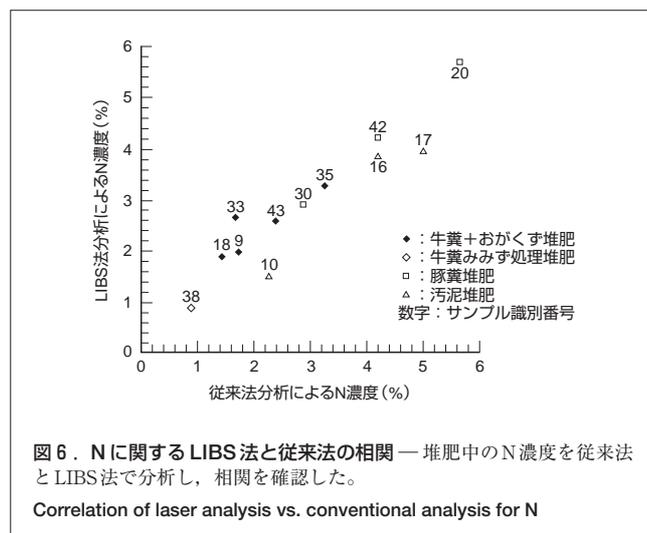
の堆肥サンプルを分析した。堆肥は、牛糞(ふん)+おがくず堆肥(◆)、牛糞みみず処理堆肥(◇)、豚糞堆肥(□)、汚泥堆肥(△)を用いた。まず、N, Pについて、LIBS法と従来法での分析結果の相関を図6、図7に示す。なお、図中にサンプル識別番号を併記した。

これらの結果から、Nにおいては0.9~5.7%の範囲で、Pに関しては1~6.2%の範囲で従来法とLIBS法のよい一致が見られた。

次に、K, Ca, Mgに関して、LIBS法と従来法での分析結果の相関を図8、図9、図10に示す。

これらの結果から、Kにおいては2~5%の範囲で、Caに関しては1~5.8%の範囲で、Mgに関しては0.5~1.8%の範囲でLIBS法と従来法のよい一致が見られた。また、これら元素について、堆肥の成分が牛糞、豚糞、汚泥と大きく変わっていても系統的な誤差は見られないことがわかった。

最後に堆肥評価において、Nの溶出を左右するCの分析結果について図11に示す。



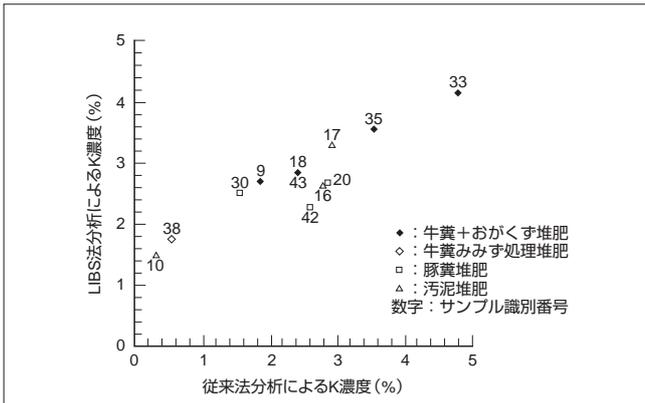


図8. Kに関するLIBS法と従来法の相関 — 堆肥中のK濃度をLIBS法と従来法で分析し、相関を確認した。

Correlation of laser analysis vs. conventional analysis for K

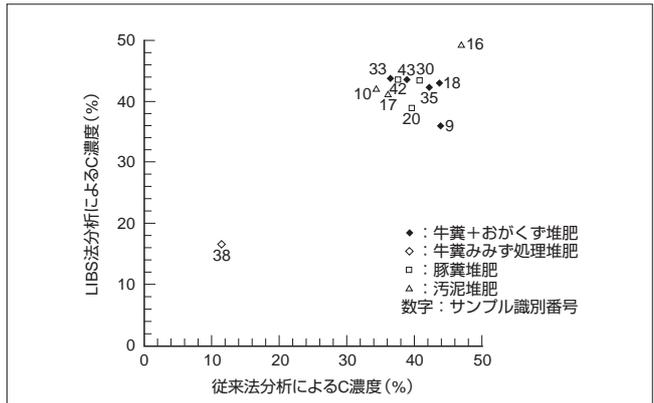


図11. Cに関するLIBS法と従来法の相関 — 堆肥中のC濃度をLIBS法と従来法で分析し、相関を確認した。

Correlation of laser analysis vs. conventional analysis for C

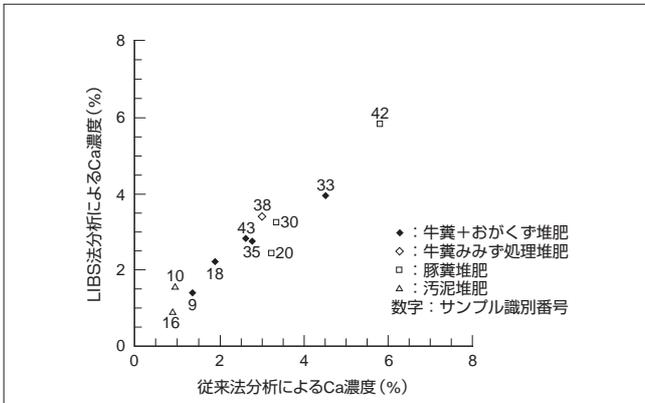


図9. Caに関するLIBS法と従来法の相関 — 堆肥中のCa濃度をLIBS法と従来法で分析し、相関を確認した。

Correlation of laser analysis vs. conventional analysis for Ca

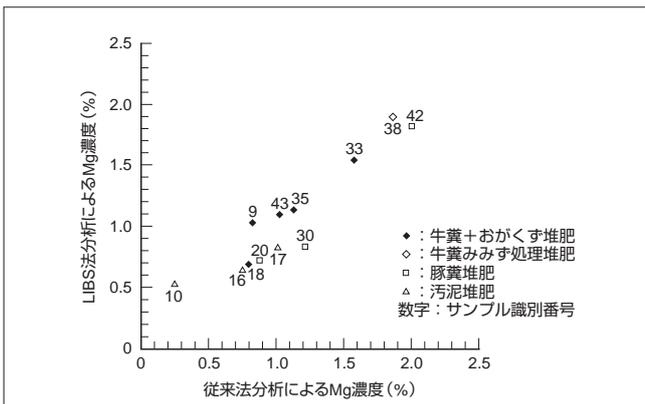


図10. Mgに関するLIBS法と従来法の相関 — 堆肥中のMg濃度をLIBS法と従来法で分析し、相関を確認した。

Correlation of laser analysis vs. conventional analysis for Mg

この結果から、Cにおいては、12～45%の範囲でLIBS法と従来法のよい一致が見られた。

以上の結果から、堆肥中の肥料成分元素分析において、

LIBS法は従来法と同等に実行できることがわかった。

4 あとがき

LIBS法を用いた新しい方式の迅速で簡易に分析可能な堆肥分析装置を開発した。この装置は、N, P, Kなどの肥料成分元素に加え、堆肥に重要なパラメータであるCについても一括で迅速・簡易に分析することができる。従来法に比べ、強酸による分解処理が不要で、測定に要する時間を大幅に短縮(従来比1/3)できた。今後試料数を増やし、データの拡充を図っていく。

謝辞

この装置は、神奈川県農業技術センターから農業現場のニーズを提供いただき、当社と共同で開発したものである。神奈川県農業技術センター 副所長 兼 企画調整部長 藤原俊六郎博士、同 農業環境研究部 主任研究員 竹本 稔博士に感謝の意を表します。



毎田 充宏 MAIDA Mitsuhiko

電力・社会システム社 事業開発推進統括部 商品開発推進室。
レーザ応用製品商品化業務に従事。
New Business Promotion Div.



濱田 智広 HAMADA Tomohiro

電力・社会システム社 事業開発推進統括部 商品開発推進室。
レーザ応用製品商品化業務に従事。日本保健物理学会会員。
New Business Promotion Div.



桑子 彰 KUWAKO Akira

電力・社会システム社 電力・社会システム技術開発センター
機器・システム開発部主幹。レーザ応用技術開発に従事。
日本原子力学会会員。
Power and Industrial Systems Research and Development Center