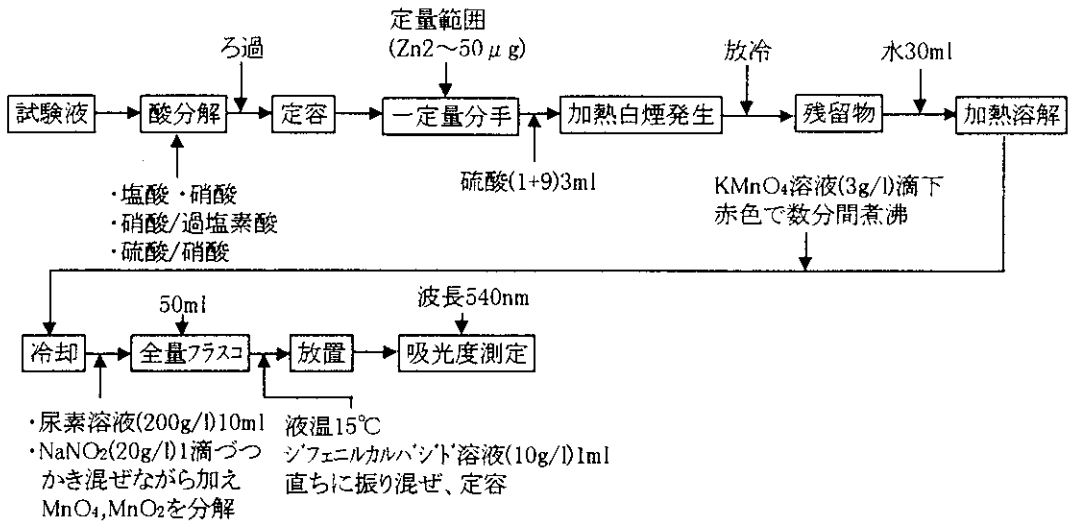
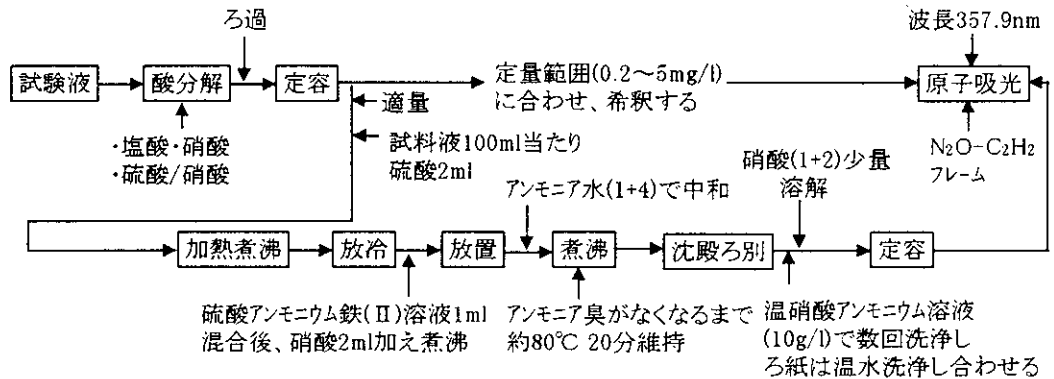


d 環境庁告示 13号でのクロム及びその化合物の分析法

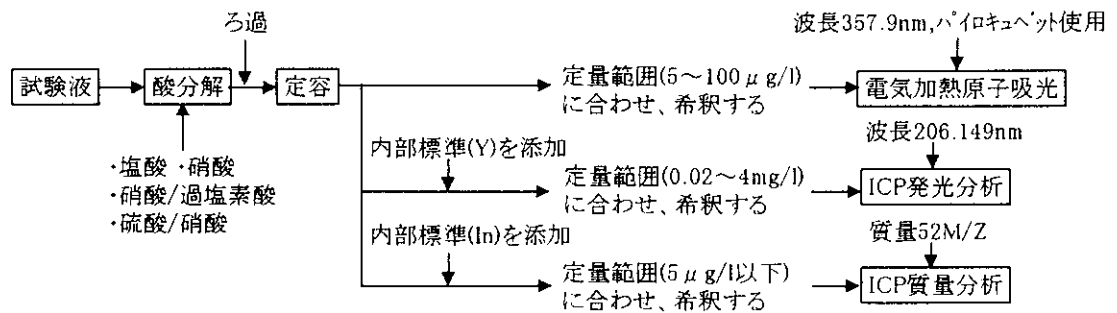
(a) ジフェニルカルバジド吸光光度法



(b) 原子吸光法

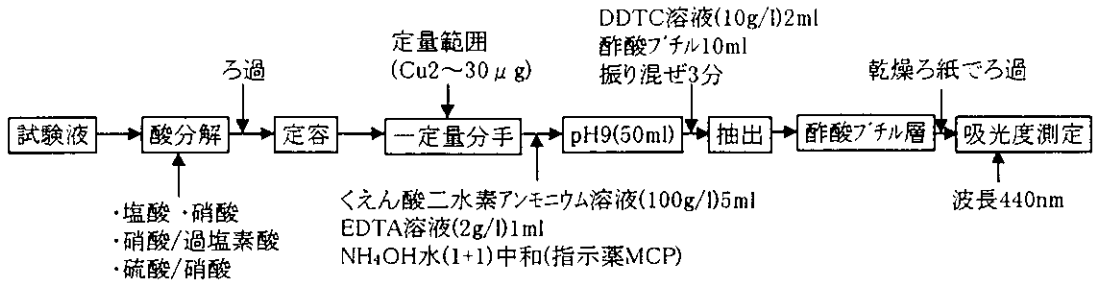


(c) 電気加熱原子吸光法, ICP発光分析法, ICP質量分析法

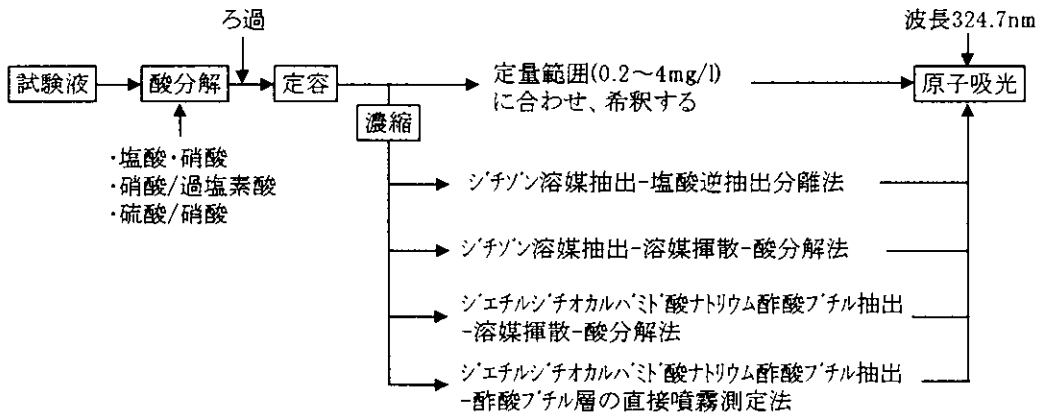


e 環境庁告示 13号での銅及びその化合物の分析法

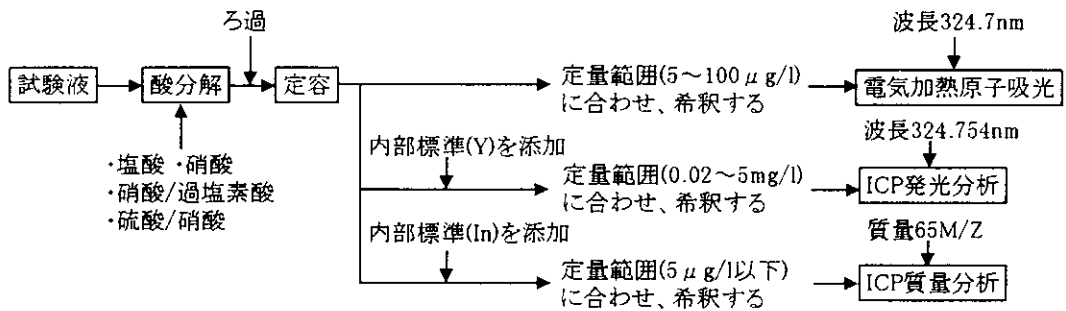
(a) ジエチルジチオカルバミド吸光光度法



(b) 原子吸光法

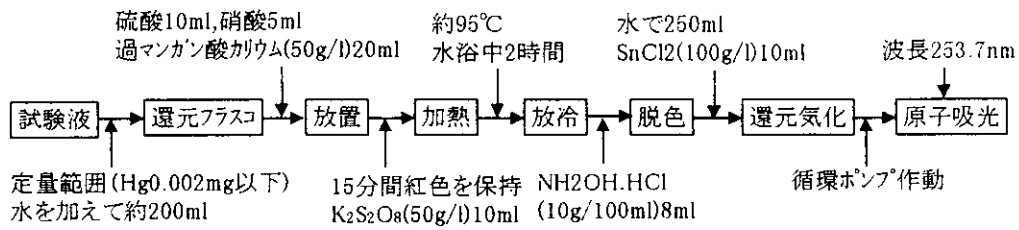


(c) 電気加熱原子吸光法, ICP発光分析法, ICP質量分析法

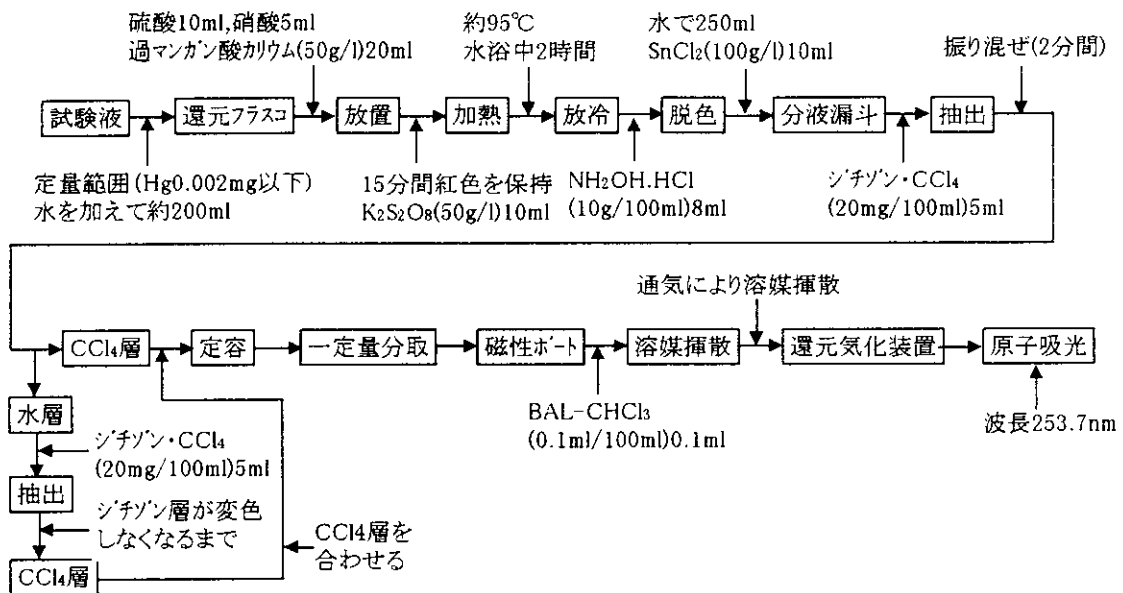


f 環境庁告示13号での水銀及びその化合物の分析法

(a) 還元気化原子吸光法

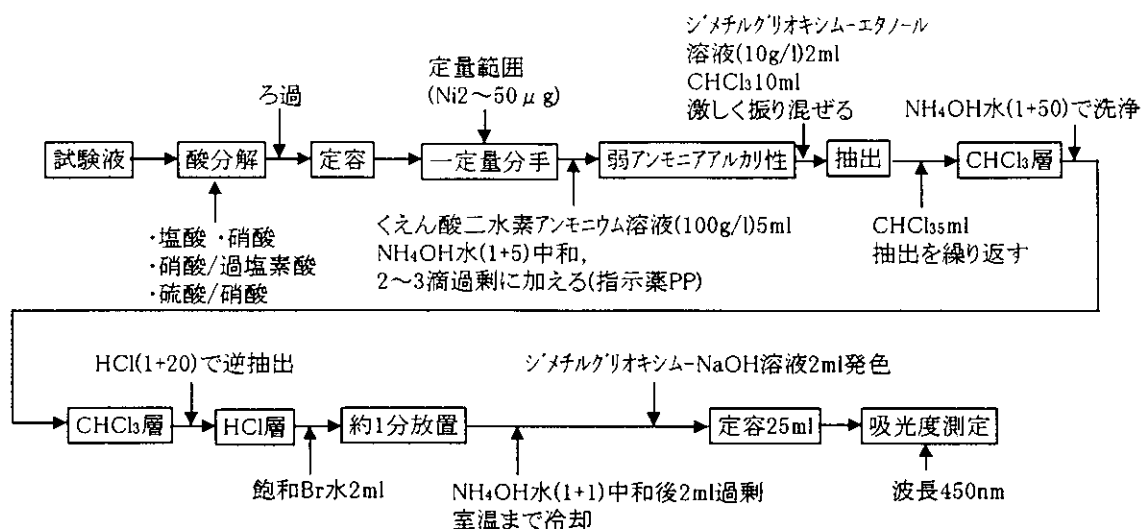


(b) 加熱気化原子吸光法

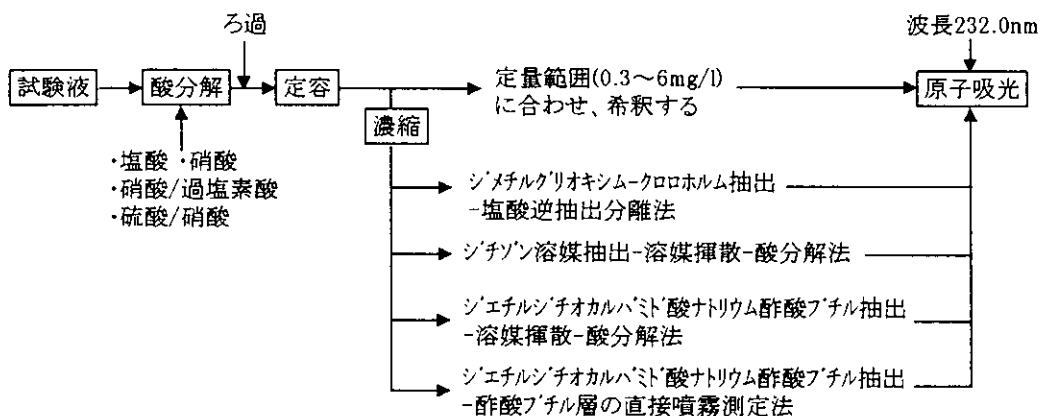


g 環境庁告示 13 号でのニッケル及びその化合物の分析法

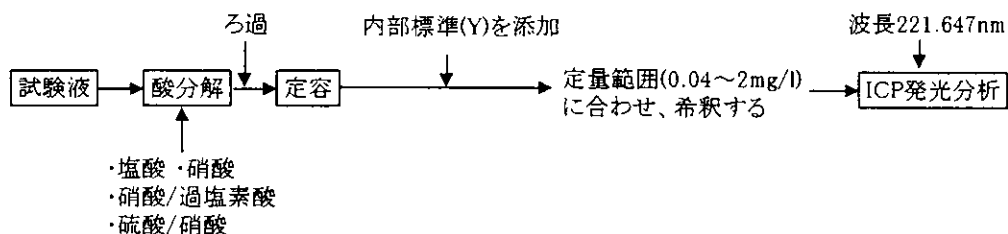
(a) ジメチルグリオキシム吸光度法



(b) 原子吸光法

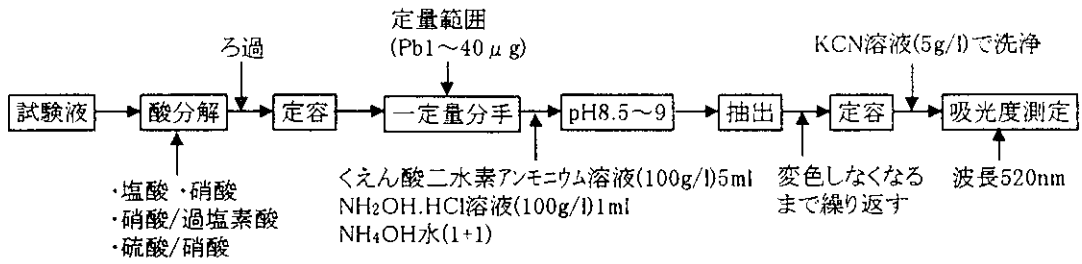


(c) ICP発光分析法

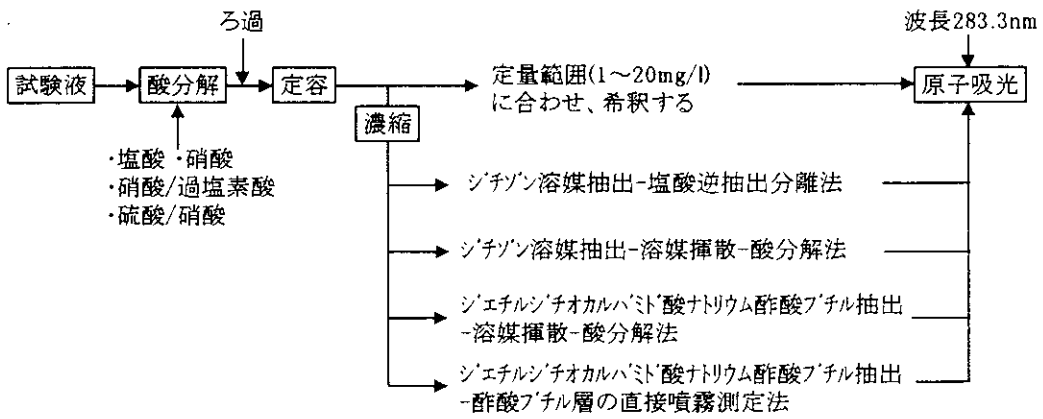


h 環境庁告示 13号での鉛及びその化合物の分析法

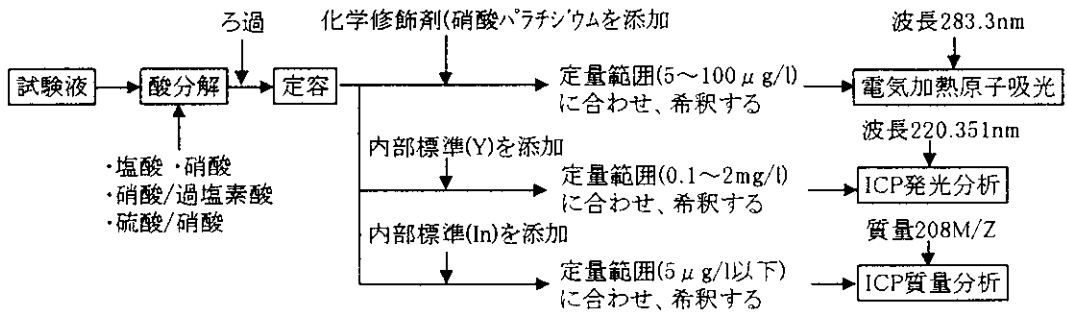
(a) ジチゾン吸光光度法



(b) 原子吸光法

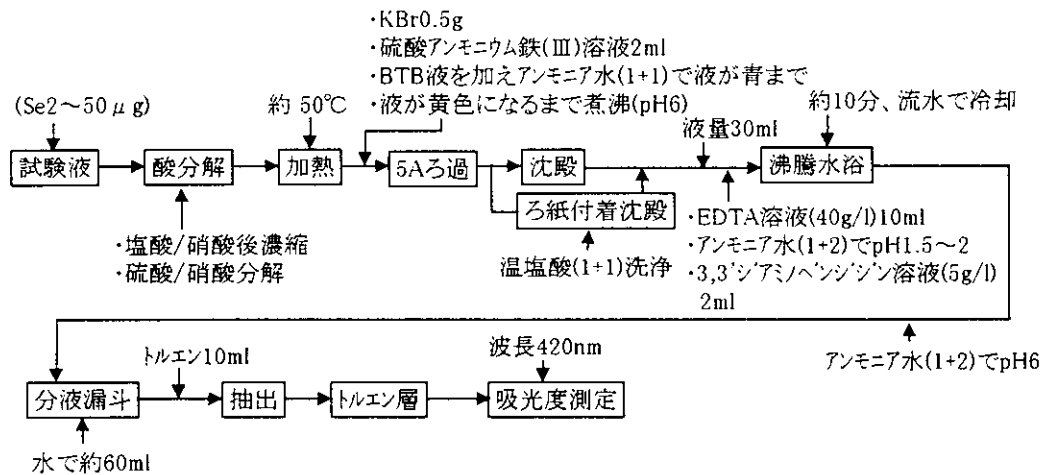


(c) 電気加熱原子吸光法, ICP発光分析法, ICP質量分析法

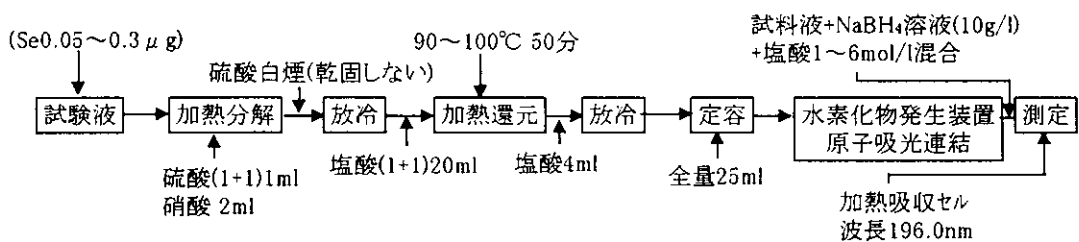


i 環境庁告示 13号でのセレン及びその化合物の分析法

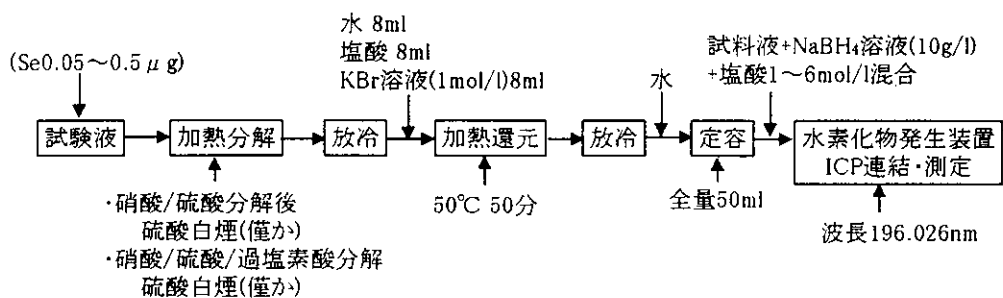
(a) 3, 3'-ジアミノベンジジン吸光光度法



(b) 水素化物発生原子吸光法 (連続式)

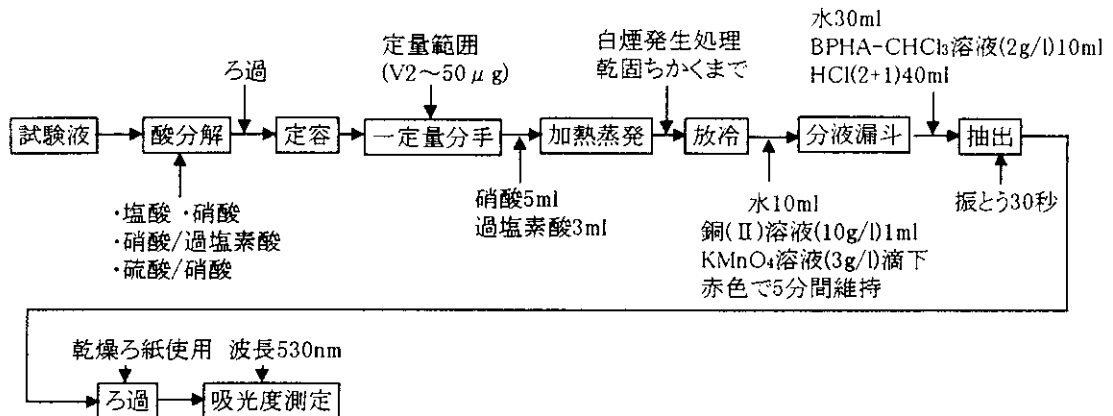


(c) 水素化物発生 ICP 発光分析法 (連続式)

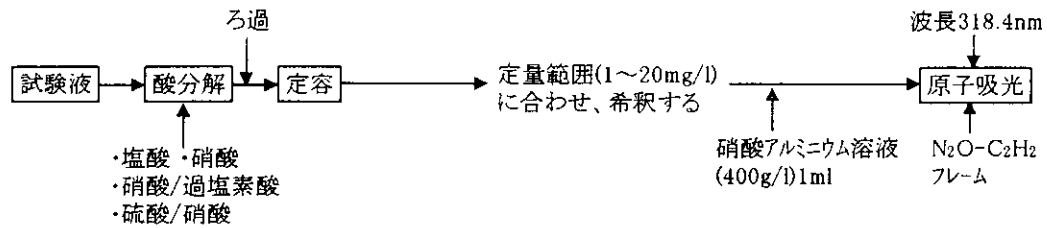


j 環境庁告示13号でのバナジウム及びその化合物の分析法

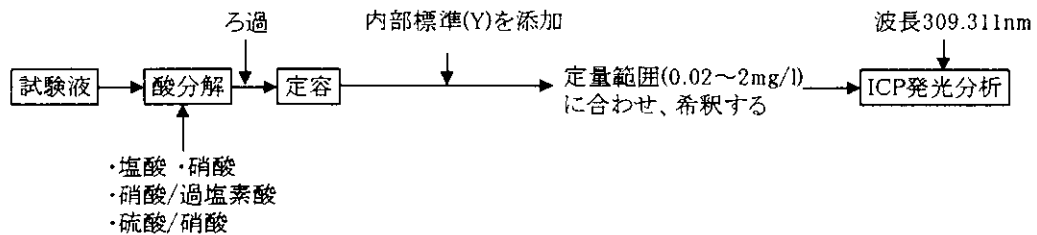
(a) BPHA吸光光度法



(b) 原子吸光法

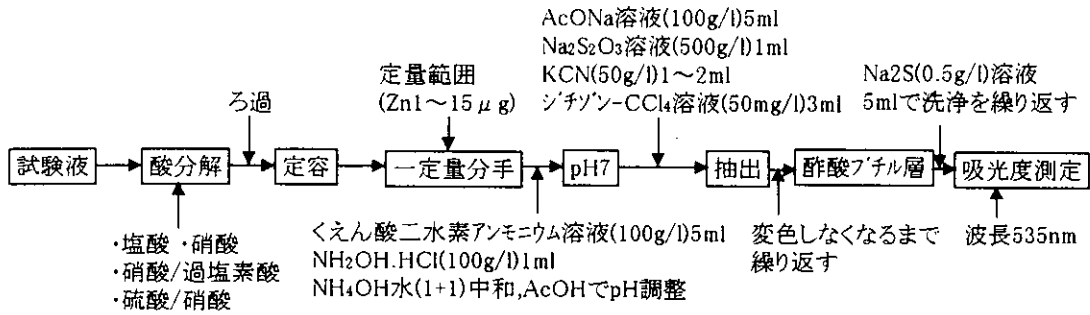


(c) ICP発光分析法

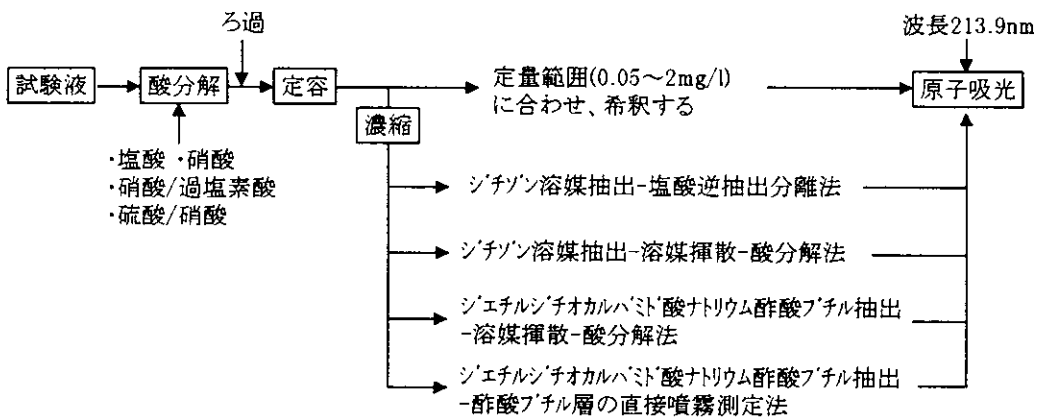


k 環境庁告示 13 号での亜鉛及びその化合物の分析法

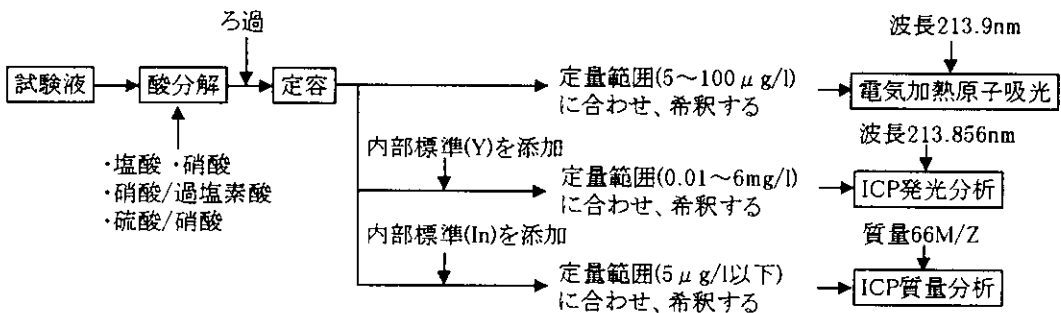
(a) ジチゾン吸光光度法



(b) 原子吸光法



(c) 電気加熱原子吸光法, ICP 発光分析法, ICP 質量分析法



3) 簡易化及び迅速化に関する新技術

(1) はじめに

JICST 及び近年出版された化学技術情報誌等から、産業廃棄物あるいは重金属について文献調査を行った。検索はキーワードに産業廃棄物、簡易分析・迅速分析及び ICP-MS・蛍光 X 線分析を組み合わせて 1995 年以降のものについて調べた。入手した文献は全てなんらかの分析機器を用いており、本まとめも機器別に行う事とした。

(2) AA, ICP-AES, ICP-MS

a プラズマ分析法による産業廃棄物焼却飛灰中の多元素分析と濃縮係数の評価

藤森 英治ら 環境科学会誌 11 (4) : 363-372 (1998)

(要旨)

産業廃棄物焼却炉から排出された焼却飛灰試料をメタほう酸リチウム(LiBO_2)を融剤とするアルカリ融解法で溶液化し、ICP-AES, ICP-MSで測定。本法では NIST 1633b (石炭飛灰) を精度良く測定ができ、また都市ゴミ焼却飛灰及び産業廃棄物焼却飛灰試料に適用したところ、 $\% \sim \text{ng/g}$ レベルの約 50 元素の定量が可能となった。

b ICP-MS, Hydride Generation-ICP-MS & CZE for the study (Analysis & Speciation) of Solidification/Stabilisation of Industrial Waste containing As C.Vandecasteele, K.Vandenn Broeck & V.Dutre

Waste Materials In Construction : Putting Theory Into Practice 469-479(1997)

(要旨)

金属精錬工程から発生する As を含有する廃棄物を固化/安定化した物を埋立た場所からの侵出水を測定。

ICP-MS 測定における ArCl の影響を調査し、塩素を含む試験液での全 As 測定で、ArCl の校正法を確立した。

また、試験液に CaO を 0.3 mg/50 ml となるよう添加することで、As (V) が添加なしの $55 \sim 60 \text{ mg/l}$ に対し 7.5 mg/l 以下に、As(III) が添加なしの 0.4 に対し 0.01 mg/l となることが分かった。

- c Monitoring analysis of major & trace elements In hard coal waste by XRF
& ICP methods

Katarzyna Bojarska & Zbigniew Bzowski

Mine Planning & Equipment Selection 835-838(1997)

(要旨)

ポーランド環境監督省の中央鉱山研究所における廃石炭の迅速分析の紹介で、蛍光X線分析(30 μ mまで粉碎、2tonプレスでブリケット作成)及び、王水+ふっ酸を用いたマイクロ波分解によるICP-AES分析の2法を用いる事で主成分(SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃等)とNa, K等の微量成分を測定。

- d Low-Temperature Pyrolysis of CCA-Treated Wood Waste : Chemical
Determination & Statistical Analysis of Metal Input & Output : Mass Balance
L.Helsen ,E.Van den Bluck,K.Van den Broeck & C.Vandecasteele
Waste Management(Oxford)79-86(1997)

(要旨)

防腐剤(CCA)処理した木材廃棄物の処分方法を検討した。廃棄木材を低温熱分解(300 $^{\circ}$ C, 20分)する事で、熱分解残滓中にAs, Cr, Cuが残る事をICP-MSを用いて確認した。

- e 誘導結合プラズマ質量分析法による環境試料中のタリウムの定量

小倉 光夫 環境化学 Vol8 No4 : 781-786(1998)

(要旨)

ICP-MSによる環境試料中のタリウムの正確で迅速な分析法の検討。

試料をふっ酸/硝酸/過塩素酸で分解後、希硝酸溶液とし、内標準にプラーチを用いてICP-MS測定。本法による各標準試料中のタリウム分析値は、いずれの試料でも保証値、参考値と良く一致し、また本法でのタリウムの定量限界(10 σ)は0.0012 μ g/gとなった。

本法で環境試料を測定したところ、0.24~0.47 μ g/g(底質、飛灰)、1.2~1.9 μ g/g(下水汚泥、浮遊粉塵)のタリウムが検出された。

f 底質中金属のマイクロ波分解及びICP-MS測定

佐藤 久成 環境と測定技術 Vol24 No6 : 16-20(1997)

(要旨)

マイクロ波 + ICP-MS による河川底質中金属分析でのマイクロ波の分解条件の検討。水銀を除く 11 元素について、回収率 90%以上の条件を確立し、この事により、短時間(70 分)での試料分解が可能となった。

本法による各金属の CV%は Zn で 13%、それ以外の元素で 10%以下となった。

g 水素化物発生/誘導結合プラズマ質量分析法による砒素、セレン及びアンチモン

谷崎 定二ら 分析化学 Vol46 No11 : 849-855(1997)

(要旨)

水素化物発生装置と ICP-MS を組み合わせた As, Se, Sb の高感度同時分析法についての検討。

試料を硝酸/過塩素酸で分解後、塩酸及びよう化カリウムを用いて予備還元し、水素化物発生/ICP-MS に導入して測定を行うことで、高感度同時分析が可能となった。塩酸を反応系で用いる事で生じる ArCl による As の干渉は無視出来る事を確認し、また内標準に Ge を用いる事で測定時のドリフトを補正できた。

装置検出限界は As, Se, Sb ともに 10ng/l 程度。

h 有機溶媒希釈/誘導結合プラズマ発光分析法による原油中のニッケル、バナジウム、硫黄

の迅速分析

中山 克義ら 分析化学 Vol46 No7 : 599-604(1997)

(要旨)

様々な一般性状を持つ原油中のニッケル、バナジウム、硫黄の分析に、有機溶媒希釈/ICP-AES を適用させた。希釈溶媒にはクロシジメチルベンゼン、4-メチル-2-ペンタンそして 1,2-ジメチルベンゼンを検討し、1,2-ジメチルベンゼンが最も検出限界が低い事を認めた。

迅速性を考慮し、試料を一定油分濃度で調整した結果、金属元素の検量線は 0.1 ~ 50 μg の広範囲で直線性を示した。

更に Ni/V 比等から、簡単な原油の特性評価を検討し、系統立てた原油の特性評価を検討し、系統立てた原油試料の産出地域や各坑井の特性の把握に利用できる事がわかった。

- i 誘導結合プラズマ発光分析法による都市ゴミ焼却飛灰中のひ素, アニリン, クロム
カドミウム, ニッケル及び鉛の迅速定量のためのマイクロ波加熱分解法の検討
鳥貝 真ら 分析化学 Vol46 No5 : 401-406(1997)

(要旨)

都市ゴミ焼却飛灰中のひ素, アニリン, クロム, カドミウム, ニッケル及び鉛を ICP-AES で迅速定量するための迅速前処理法としてマイクロ波加熱分解法(MWD)を検討した。

検討の結果、過塩素酸/硝酸/ふっ酸による MWD で、アルカリ融解法と同様に 6 元素とも満足する回収率が得られた。

- j Quantitative analysis of organic wastes : Effects of sample preparation
in the determination of metals
R.Moral, J.Navarro Pedreno, I.Gomez & J.Mataix
Communications in Soil Science & Plant Analysis 753-761(1996)

(要旨)

アモント 粕, 都市ゴミ及び下水汚泥を 400~500℃で灰化处理した場合とマイクロウェーブ分解した場合の試料液を ICP-AES で重金属測定(Cd, Pb, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn)した結果、Cd はマイクロウェーブ分解が灰化試料より低く、Zn, Cr ではマイクロウェーブで灰化より高い場合があった他、それ以外の金属では両方に差がなかった。

- k Comparison of methods to evaluate heavymetals in organic wastes
M.F.deAbreu, R.S.Berton & J.C.deAndrade
Communications in Soil Science & Plant Analysis 1125-1135(1996)

(要旨)

ICP-AES で有機廃棄物(NIES CRM Pond Sediment No2)中の重金属を①王水マイクロウェーブ分解、②硝酸-マイクロウェーブ分解、③硝酸/過塩素酸分解の 3 法で分解し、それぞれの方法での回収率を比較した。

結果は、①法では Cr 及び Ni を除く金属で 90~110%の回収率、②法では Cr 及び Ni を除く金属で 80~100%の回収率、③法では Cr 及び Ni を除く金属で 60~90%となった。また Cr は 3 法ともに 50~60%、Ni は 3 法ともに 75%程度の回収率しか得られなかった。

この傾向は都市ゴミコンポスト、下水汚泥、家畜糞尿でも同様であった。

- l ハイブリッド法による廃棄物関連有害物質の高感度形態分析技術に関する研究
宮崎 章ら 通商産業省工業技術院特別研究報告集：217-220(1996)

(要旨)

毒性の強い金属や有機金属の様々な化学種の高感度分析法として水素化物発生 ICP 質量分析法(ICP-MS)、液体クロマトグラフィー-ICP-MS、ガスクロマトグラフィー-ICP-MS の3つの新しい分析法を開発した。これにより、酸化数や置換基の異なる化学種の分析が可能となった。

- m 廃棄物の処理に関する研究(第1報)無機系産業廃棄物の分析方法

佐々木 秀行ら 岩手県工業技術センター研究報告 第1号：35-38 (1995)

(要旨)

種々の金属成分を含有するめっき工場から排出される産業廃棄物の溶解方法を検討した結果、王水と過塩素酸の混酸による溶解法が迅速かつ珪素も同時にできる廃棄物の最適な溶解方法である事が分かった。

また、原子吸光分析法で産業廃棄物のカルシウムを定量する際は、Al の干渉を除去するために、ストロンチウムを添加する必要がある。

これらにより、廃棄物業者自らが行う事が出来る、簡易で迅速な分析方法を確立できた。

(3) 蛍光X線分析装置 (XRF)

a 薄膜標準試料を用いた蛍光X線分析法による有害大気汚染物質

(有害元素) の測定

松本 光弘ら

環境化学 Vol8 No2 : 267-274(1998)

(要旨)

有害大気汚染物質元素 17 種類 (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, Se, Br, Pd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pt, Tl) と主要な元素である Fe, Cu, Pb の計 20 種類の元素について、波長分散型蛍光X線分析法により、測定を行った。

標準試料として、濃度既知の市販の薄膜標準試料 (マイクロマテ社製) を用いる事により、迅速に測定が可能となった。繰り返し再現性あるいは検出限界についても良好な結果を得ることが出来た。

b 大気浮遊粒子状物質の蛍光X線分析法による多元素定量とその正確さの評価

安藤 仁ら

分析化学 Vol47 No1 : 31-37(1998)

(要旨)

波長分散型蛍光X線分析法による大気浮遊粒子状物質の多元素定量における正確さをマトリクス補正 (EC法) 及びファンダメンタルパラメータ法 (FP法) で検討した。

本検討では、多数の試料中の 16 元素の同時定量を行い、結果を原子吸光法 (マイクロマテ社製) と比較し、マトリクス補正の効果や EC法と FP法の定量分析の正確さなどに関して多くの知見を得た。

c 蛍光X線分析法による石炭灰の主成分分析

館岡 美鶴

環境と測定技術 Vol25 No10 : 35-39(1998)

(要旨)

蛍光X線分析法における粉体試料の前処理法のひとつであるガラスビード法でのガラスビードの調整法を検討した。

石炭灰 8 成分について検量線を作成した結果 SiO_2 及び Al_2O_3 は 2 次式で、その他の成分 ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{TiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$) は 1 次式で表すことができた。

NIST 標準試料を定量した結果、再現性も良く、保証値と一致した値が得られ、蛍光X線分析法が石炭灰の主成分分析にも応用できる事が確認できた。

- d 単色化X線源を用いるエネルギー分散型蛍光X線による微量リン，硫黄
塩素，臭素及びよう素の迅速定量
脇坂 達司ら 分析化学 Vol47 No3 : 157-161(1998)

(要旨)

分光結晶により単色化したX線源を用いるエネルギー分散型蛍光X線分析法を、リン，硫黄，塩素，臭素及びよう素の直接迅速定量に応用した。

単色化X線源を用いる事により、検出下限として、リン，硫黄，塩素 (Cr-K α :5.41)、臭素 (Mo-K α :17.44) 及びよう素(W連続線:40KeV)においてそれぞれ、4.6,1.7,0.7,0.09 及び 0.51 μ g/g が得られた。

再現性も相対標準偏差 0.9~1.3%と良好であった。

石油標準試料中の硫黄の定量に応用した結果、保証値と良い一致を示した。

また、海水中の臭素,かん水中の臭素,よう素の定量に応用したところ、分析値はイソマトグラフ法と良い一致を示した。

- e 全反射蛍光X線分析法による微量大気エアロゾル中の微量元素分析
菊地 正ら 大気環境学会年会講演要旨集 : 485(1997)

(要旨)

従来、大気環境中のエアロゾル粒子やSPM(浮遊粒子状物質)の濃度が一般的に低いためサブmgの試料量が必要で、m³あたりの大気吸引が必要で、ICP-MS PIXE法、放射化分析でも μ gあたりの試料量が必要であった。

本検討で用いた全反射蛍光X線分析法では、エアロゾル含有量が通常のゼミヤ知天秤で測れない量なら、大気吸引3Lで充分精度良く測れ(Ni,Fe,Cr,Ti,Ca,K,Cl,Sの測定)、従来の高感度分析法に比べ感度が2~3桁向上が可能である事を確認した。

- f 単色化X線源を用いたエネルギー分散型蛍光X線によるひ素限度試験法の迅速分析
脇坂 達司ら 分析化学 Vol45 No11 : 1019-1023(1996)

(要旨)

Mo-K α X線管球を分光結晶により単色化したエネルギー分散型蛍光X線装置による微量ひ素の直接定量法を確立し、ひ素限度試験法(化粧品原料基準,日本薬局方)の迅速分析法として応用した。

軽元素が主体である有機物試料中での本法のひ素の検出限界は0.08 μ g/g、またひ素2 μ g/gの測定の再現性も相対標準偏差1.2%と良好であった。

- g 単色化X線源を用いたエネルギー分散型蛍光X線による重金属限度試験法の迅速分析
脇坂 達司ら 分析化学 Vol45 No11 : 1025-1031(1996)

(要旨)

単色化X線源を用いたエネルギー分散型蛍光X線装置による微量重金属の直接定量法を確立し、重金属限度試験法（化粧品原料基準，日本薬局方）の迅速分析法として応用した。

有機物試料中のV～Biまでの26元素の検出限界は0.08～0.64 $\mu\text{g/g}$ （平均0.35 $\mu\text{g/g}$ ）と低い値が得られ、鉛20 $\mu\text{g/g}$ の測定の実現性は相対標準偏差1.0%以下と良好な値が得られた。

- h 有機物マトリックス中の微量元素の直接定量を目的とした単色化X線源を用いるエネルギー分散型蛍光X線装置の開発
脇坂 達司ら 分析化学 Vol45 No10 : 933-939(1996)

(要旨)

有機物マトリックス中の微量元素の直接定量を目的として、単色化線源を用いたエネルギー分散型蛍光X線分析装置を開発した。

複数の単色化X線源（9.7, 17.4及び40KeV）を組み合わせる事により、有機物マトリックス中の原子番号22(Ti)以上の元素を直接高感度定量することが可能となった。検出下限はTi～Biの22元素において、0.02～0.34 $\mu\text{g/g}$ （平均0.13 $\mu\text{g/g}$ ）と通常のエネルギー分散型蛍光X線装置に比較して大幅な感度向上が達成でき、再現性も相対標準偏差0.7～1.0%と良好であった。

- i 産業廃棄物中における有害物質などの簡易分析法に関する研究
安田 憲二 神奈川県環境化学センター研究報告 : 96-100(1995)

(要旨)

有害金属の含有量チェックを迅速に行う方法として、蛍光X線を用いた分析方法について検討した。液体試料はセロ-フィルター上に点滴下、固体試料は加圧成形により、試料を作成後測定した。

その結果、ハ-セル新法で指定された有害金属のうち、標準溶液、金属化合物（純度99.99%以上）が入手可能なものについては、「慢性毒性」の基準となる含有率0.1%を判定する、濃度測定法として有効である事を確認した。

4) 参考文献

- ・ 定量分析の実験と計算 2. 容量分析法 (第9版)
高木 誠司 著 共立出版 (株)
- ・ キレート滴定法 (第15版)
上野 景平 著 南江堂
- ・ 下水試験方法 下巻 (第2刷)
福井 経一 著 (社) 日本下水道協会
- ・ ぶんせき 1993年1~12内ミニファイル
- ・ JISハンドブックNo10環境測定
- ・ 産業廃棄物分析マニュアル
(社) 日本環境測定分析協会 丸善

2. 簡易粉砕法を用いた蛍光X線分析法による産業廃棄物の迅速分析

1) はじめに

産業廃棄物の金属分析は、環境庁告示 13 号及び 63 号により、溶出ならびに含有試験を行っている。これらの公定法では前処理として湿式による溶解処理を採用しており、分析に長時間を必要とする。

しかし、産業廃棄物処理過程での有害物質による事故防止の為には、素早く有害物質の濃度を知る必要があり、迅速分析法の開発が課題となっている。

近年、廃棄物の種類によっては、迅速分析法として溶液化の必要がない蛍光X線分析法を用いた報告が多くなされている。

本検討では、比較的小型・軽量であるエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用い、いかに簡単な試料調整（粉砕・成形）で、どの程度まで分析精度を確保できるかを確認しフィールド（産業廃棄物処理現場）での分析の可能性を検証する。

2) 実験方法

(1) 分析試料

焼却灰、鋳滓、ダスト、シュレッダダスト（テレビ）

(2) 粉砕方法

ステンレス乳鉢による粗粉砕とし、ボールミルによる粉砕と比較する。

(3) 成形法

未成形（加圧なし）、ハンマーによる成形、万力を用いた成形、両面テープを用いた成形及び油圧プレスでの成形について比較する。

(4) 装置及び測定条件

- ・機種： 日本電子製 エネルギー分散型蛍光X線分析装置（JSX-3201）
- ・測定雰囲気： 真空
- ・検出器： Si(Li)半導体検出器
- ・X線管ターゲット： Rh
- ・X線照射範囲： 20 mm φ (7 mm φ コリメタ使用時)
- ・測定方式： ファンクショナルフラムタ(FP)法(スタンダード方式)

(5) 測定時間

1分、2分、5分及び10分で測定を行い、精度を比較する。

(6) 基準濃度

試料を湿式前処理後、AA及びICP-AES等で測定した濃度を精度比較時の基準濃度とする。

(7) 判定基準

表2-4-2-1の5つの基準濃度について、それぞれ判定基準値（基準濃度に対する回収率-100%（絶対値））を設定し、その判定基準値より、図2-4-2-1~2の判定基準式を算出した。

そして、この判定基準式に項目(元素)間の感度差補正係数(補正係数は各検討データより、「4)まとめ」で算出)を乗じて、各項目(元素)及び各濃度毎に判定基準を設定した。

表2-4-2-1 判定基準(回収率-100%) (%)

基準濃度	○	△	×
0.01	200	300	500<
0.1	50	100	200<
1	30	50	100<
10	10	30	30<
100	3	10	10<

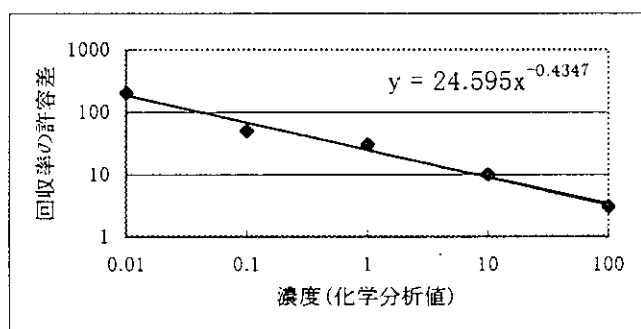


図2-4-2-1 ○の判定基準

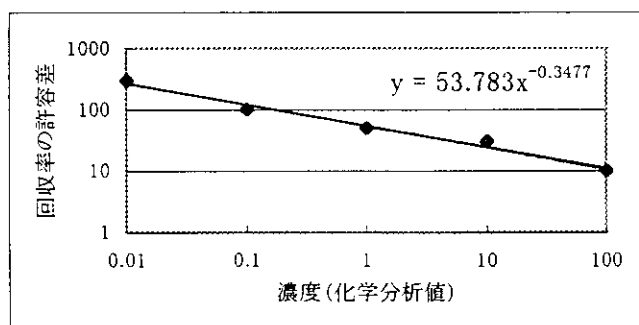


図2-4-2-2 △の判定基準

3) 結果と考察

(1) 簡易粉碎法の検討(成形は油圧プレス)

a 焼却灰の検討結果

粒度分布はふるい及びレーザー回折法で測定した。

表2-4-2-2焼却灰の粉碎時間と粒度分布 (%)

粉碎時間(分)		粉碎前	ステンレス乳鉢		ボールミル 200rpm
			1	3	
粒度分布 (mm)	> 13	0.00	0.00	0.00	0.00
	13 > 9.5	15.57	0.00	0.00	0.00
	9.5 > 6.7	10.47	0.00	0.00	0.00
	6.7 > 4.8	8.24	0.00	0.00	0.00
	4.8 > 3.4	6.25	0.00	0.00	0.00
	3.4 > 2.4	6.57	0.00	0.00	0.00
	2.4 > 1.0	9.62	1.00	0.30	0.08
	1.0 > 0.5	9.62	8.82	3.74	1.63
	0.5 > 0.25	8.69	21.22	12.88	8.06
	0.25 > 0.15	9.71	18.31	14.77	11.67
	0.15 > 0.10	7.27	12.96	12.66	11.51
	0.10 > 0.05	7.25	16.47	19.40	20.07
	0.05 > 0.01	0.33	16.47	25.47	31.08
	0.01 >	0.41	4.75	10.78	15.90

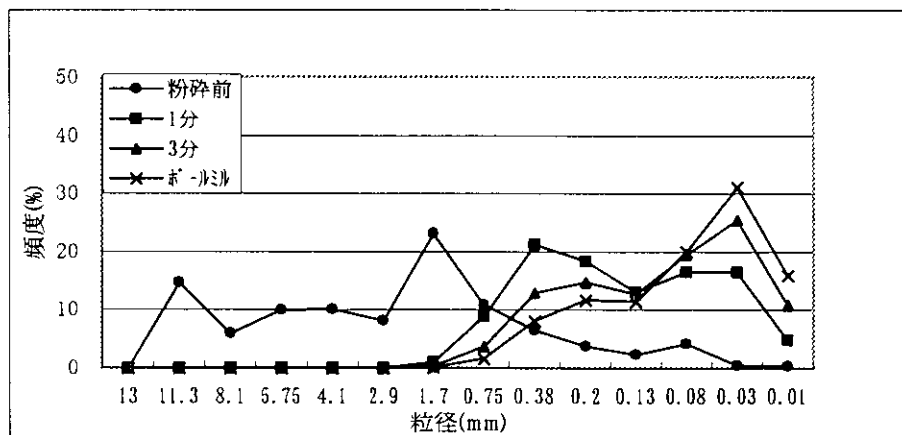


図2-4-2-3 焼却灰の粒度分布

表2-4-2-2及び図2-4-2-3より、粉碎時間1分では粒度が0.5mm程度に、3分及びボールミル粉碎では0.03mm以下に粉碎出来ている。粉碎3分とボールミルに大きな差がなかったのは、乳鉢粉碎では試料が目視でき、大きな粒を狙えた為と考えられる。

ボールミル粉碎試料で、測定時間の違いによる精度比較を行った結果、表2-4-2-3となった。