

#### 4. XAD 樹脂を用いた分析法の検討

##### 1) はじめに

水試料中のダイオキシンは、そのほとんどが懸濁粒子に吸着しているが、一部は水中に溶解した状態で存在している。本実験では、XAD 樹脂を用いる事によりそのいずれのダイオキシン類についても十分に吸着及び回収が可能である事を検証し、さらにこの操作を簡略化及び迅速化することが目的である。

##### 2) 実験の概要

既報告(H9 年度)での XAD 樹脂によるダイオキシン類の吸着実験で4~6塩素化物の回収率は良好であったものの、7及び8塩素化物の回収率が低かった。昨年の実験結果を、表 4-4-14 に示す。今年度は、昨年の実験での高塩素化物の回収率が低かったことに対する原因調査及び、効率的にダイオキシンを回収する方法として、超音波抽出及び高速溶媒抽出による検討、さらに XAD 樹脂への通水性の調査を行う。

表 4-4-14 H9 年度ダイオキシン吸着実験回収率

ダイオキシン類	回収率(%)
T4CDDs	87.7
P5CDDs	89.1
H6CDDs	75.9
H7CDDs	31.8
O8CDD	19.3
T4CDFs	91.6
P5CDFs	87.1
H6CDFs	82.0
H7CDFs	33.8
O8CDF	16.5

##### 3) 前年度 XAD 樹脂吸着回収調査における高塩素化ダイオキシンの回収率低下原因調査

###### (1) 試薬

###### a XAD-2 樹脂(SUPELCO 社製)

樹脂は、メタノールによる超音波洗浄後、トルエンでソックスレー抽出による洗浄を行う。また、使用前には、メタノール及び超純水でコンディショニングを行う。

###### b 回収試験用試薬

飛灰抽出液をクリーンアップしたものを使用する。(アセトン溶液)

添加量は、表 4-4-15 参照

表 4-4-15 ダイオキシン類の添加量 (単位 pg)

塩素化数	ダイオキシン	ジベンゾフラン
4塩素化物	2.6	6.0
5塩素化物	7.0	8.0
6塩素化物	6.6	6.1
7塩素化物	140	56
8塩素化物	120	46

(2) 機器

a ガスクロマトグラフ

HP-5890 (Hewlett Packard社製)

b 高分解能質量分析計

AutoSpec-Ultima (Micromass社製)

(3) 実験方法

a 準備

図 4-4-8 に示す通り、2本のガラス管に、それぞれ XAD-2 樹脂を含水状態で 50g 充填し、これを直列に接続する。このガラス管の上部に、飛灰抽出液(アセトン溶液)を添加した試料水 5l を入れた分液ロートを設置する。

b 実験

分液ロートの活栓を開け、XAD-2 樹脂を充填したガラス管の中に、試料水を 60ml/分の速度で通水する。通水した液はガラスビンに採取する。通水後、図-4-4-9 に示す各項目について分析を行う。なお回収率は、飛灰抽出液を直接液-液抽出したものを基準値とし、算出する。

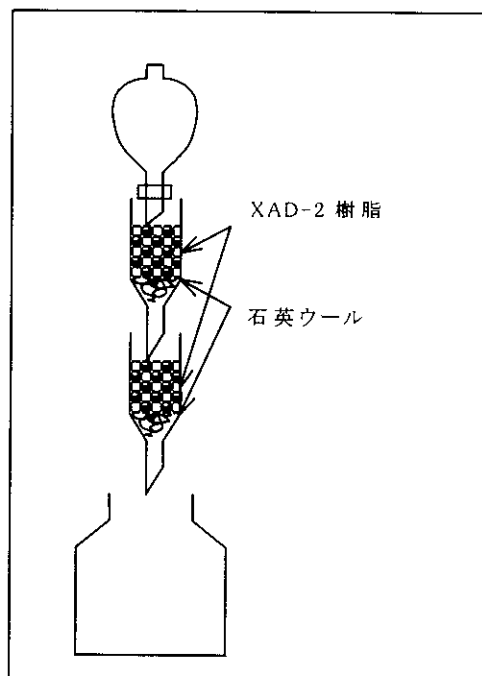
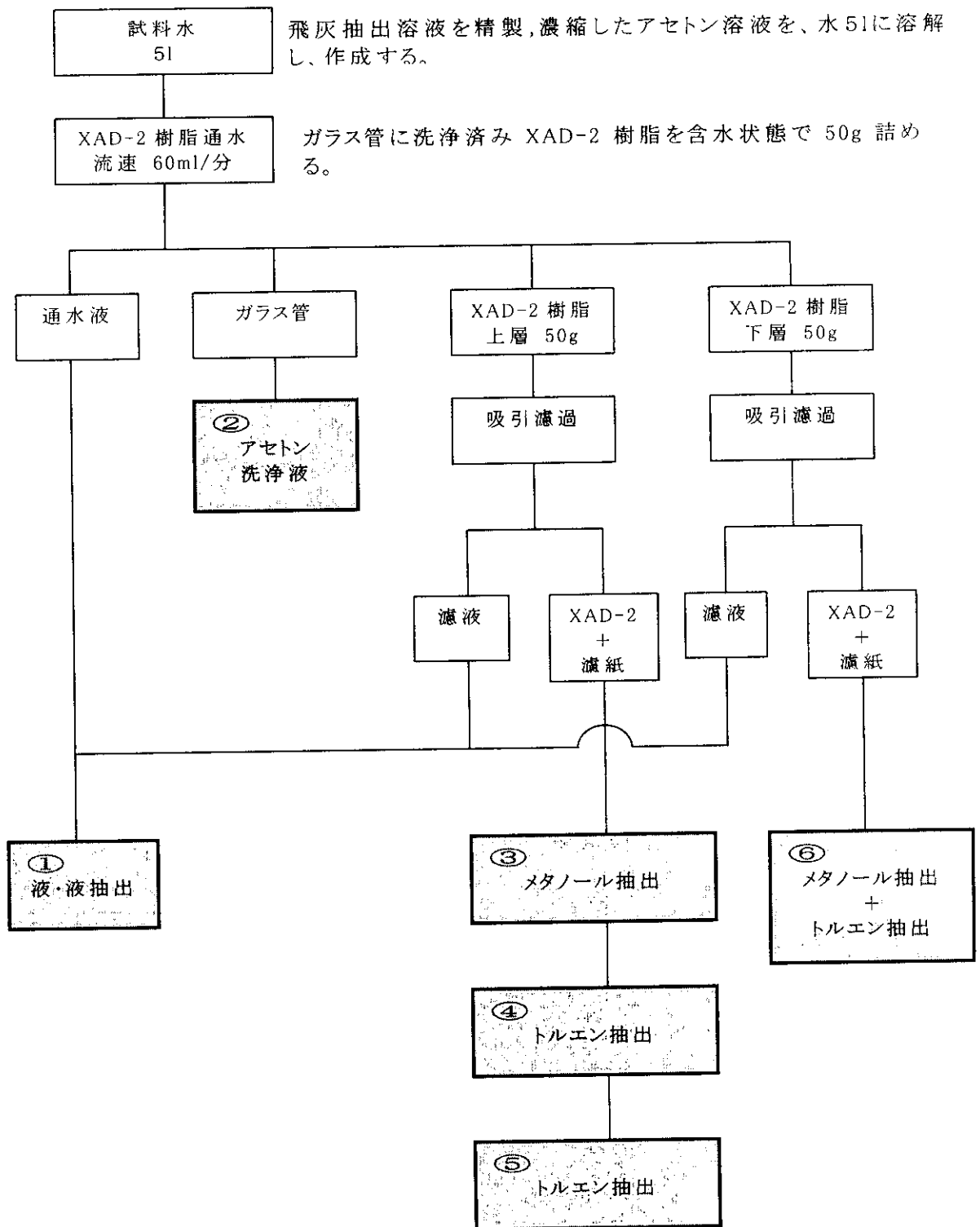


図 4-4-8  
XAD-2 樹脂吸着破過実験  
調査方法

各項目のクロマト面積値

$$\text{回収率(\%)} = \frac{\text{飛灰抽出液を液-液抽出試料のクロマト面積値}}{\text{各項目のクロマト面積値}} \times 100$$



- ※ a. [ ] の囲みを分析する。
- b. XAD-2 樹脂の抽出(上記③～⑥)は、ソックスレー抽出で実施。

図 4-4-9 ダイオキシン抽出フロー

c 分析項目

下記項目について、分析を行った。

- ① 通水破過      ガラスビンに採取した通水液及び通水後 XAD-2 樹脂に残っている水分の、吸引ろ過液
- ② ガラス吸着      分液ロート及び XAD-2 樹脂を取り除いた後のガラス管を、アセトンにて洗浄した液
- ③ 上層抽出  
1回目      直列に接続したガラス管の上層側に充填した XAD-2 樹脂及び、樹脂に含まれる水分を除去するために吸引ろ過した時のろ紙を、メタノールで抽出した液
- ④ 上層抽出  
2回目      上記③でメタノール抽出した樹脂及びろ紙をトルエンで抽出した液
- ⑤ 上層抽出  
3回目      上記④でトルエン抽出した樹脂及びろ紙をさらにトルエン抽出した液
- ⑥ 下層抽出      直列に接続したクロマト管の下層側に充填した XAD-2 樹脂及び、樹脂に含まれる水分を除去するために吸引ろ過した時のろ紙を、メタノールで抽出し、さらにトルエンで抽出した混合溶液

d 分析結果

表 4-4-16 に、各塩素化物ごとのダイオキシン類の回収率を示す。この結果より、ダイオキシン、ジベンゾフランともに塩素数が多くなる程ガラス吸着が多くなる傾向を示している。また本実験において、たとえば回収率の最も低い H7CDDs の場合、試料水と接するガラス部分をアセトン抽出することにより、72.1%の回収率を得ている。このことより、ガラス吸着が前年度調査で高塩素化物の回収率が低下した要因であったと推定できる。ただし、昨年の吸着実験回収率の測定値と大きく異なっている。今回は、ダイオキシンの挙動を追跡するための実験を行っており、このため条件が異なっているため、回収率が一致しなかったと考えられる。

表 4-4-16 ダイオキシン類の各項目ごとの回収率 (%)

ダイオキシン類	① 通水 破過	② ガラス 吸着	③ 上層 抽出 1回目	④ 上層 抽出 2回目	⑤ 上層 抽出 3回目	⑥ 下層 抽出	計
T4CDDs	0.2	0.8	45.5	47.7	0.3	0.6	95.0
P5CDDs	0.4	3.5	38.1	51.5	0.2	0.9	94.5
H6CDDs	0.9	14.0	24.6	46.4	0.1	1.7	87.7
H7CDDs	1.9	22.4	0.3	44.5	0.5	2.5	72.1
O8CDD	2.9	17.3	0.2	58.3	1.1	2.8	82.6
T4CDFs	0.2	0.8	57.0	45.6	0.2	0.6	104.5
P5CDFs	0.3	3.4	43.1	49.9	0.2	1.0	97.9
H6CDFs	0.7	12.8	25.0	48.9	0.1	1.7	89.2
H7CDFs	1.4	23.9	0.2	48.3	0.5	2.3	76.7
O8CDF	2.2	21.4	0.1	52.1	0.4	2.4	78.6

#### 4) 簡易抽出法の抽出効率調査

今回の実験の目的は、水試料中のダイオキシン類を簡易且つ迅速に分析できる方法を確立することが目的である。そのため、従来から行われているソックスレー抽出法と、超音波および高速溶媒抽出法について、抽出効率を調査する。

##### (1) 実験方法

洗浄済み XAD-2 樹脂 30ml に飛灰抽出液(表 4-4-15)を添加する。これを、ソックスレー抽出、超音波抽出、高速溶媒抽出の3種類の抽出方法による比較調査をする。各抽出方法の条件は、表 4-4-17 に示す。高速溶媒抽出については、溶媒の種類による差違についても調査する。

表 4-4-17 抽出方法一覧

抽出方法		ソックスレー抽出	超音波抽出	高速溶媒抽出 ①	高速溶媒抽出 ②
抽出条件		各抽出  16 時間 マニュアル通り	各抽出  溶媒 200ml 15 分	各抽出 オープン温度: 150℃ 抽出圧力: 2000psi セル容量: 33ml フラッシュ容量: セル容量の 60% 抽出サイクル: 2 回	
抽出溶媒	抽出1回目	メタノール抽出	メタノール抽出	メタノール抽出	アセトン抽出
	抽出2回目	トルエン抽出	トルエン抽出	メタノール抽出	アセトン抽出
	抽出3回目	トルエン抽出	トルエン抽出	トルエン抽出	トルエン抽出

※ 抽出1回目は、脱水が可能なように極性溶媒を用いた。

なお回収率は、飛灰抽出液を濃縮したものを基準とし、算出した。

各項目のクロマト面積値

$$\text{回収率(\%)} = \frac{\text{抽出液のクロマト面積値}}{\text{飛灰抽出液濃縮液のクロマト面積値}} \times 100$$

飛灰抽出液濃縮液のクロマト面積値

(2) 実験結果

表 4-4-18 に抽出条件ごとの全回収率を、図 4-4-10 に各塩素数及び、抽出回数(溶媒の種類)ごとの回収率を示す。

表 4-4-18 各抽出法の全回収率調査結果

	ソックスレー抽出	超音波抽出	高速溶媒抽出 ①	高速溶媒抽出 ②
T4CDDs	97.3	93.8	73.1	84.4
P5CDDs	97.5	93.6	85.9	113.2
H6CDDs	95.4	92.5	83.2	109.3
H7CDDs	90.1	88.9	80.2	93.1
O8CDD	90.4	88.5	99.4	89.9
T4CDFs	98.1	94.2	82.2	100.9
P5CDFs	94.3	93.6	80.2	102.8
H6CDFs	92.5	92.7	84.8	117.5
H7CDFs	87.1	89.3	79.5	88.9
O8CDF	88.8	88.2	89.4	103.7

表 4-4-18 及び図 4-4-10 の実験結果より

- ソックスレー抽出では、メタノール抽出後 1 回のトルエン抽出でほぼ全量抽出ができています。
- 超音波抽出では、メタノール抽出後 2 回のトルエン抽出でほぼ全量抽出ができています。
- 高速溶媒抽出では最初にメタノール及びアセトンの 2 種類の溶媒を使用しました。アセトン抽出では、1 回目で 76~107%と非常に高い回収率を得たが、メタノール抽出では、1 回目で 39~54%とアセトン抽出の約半分程度の回収率であった。また、アセトン抽出では、2 回目でほぼ全量抽出されているが、メタノールでは 2 回目でも抽出が完了せず、さらにトルエン抽出により全量抽出となった。
- 総合的な回収率は、各抽出方法ごとにより若干バラツキがあるものの、良好な結果が得られた。

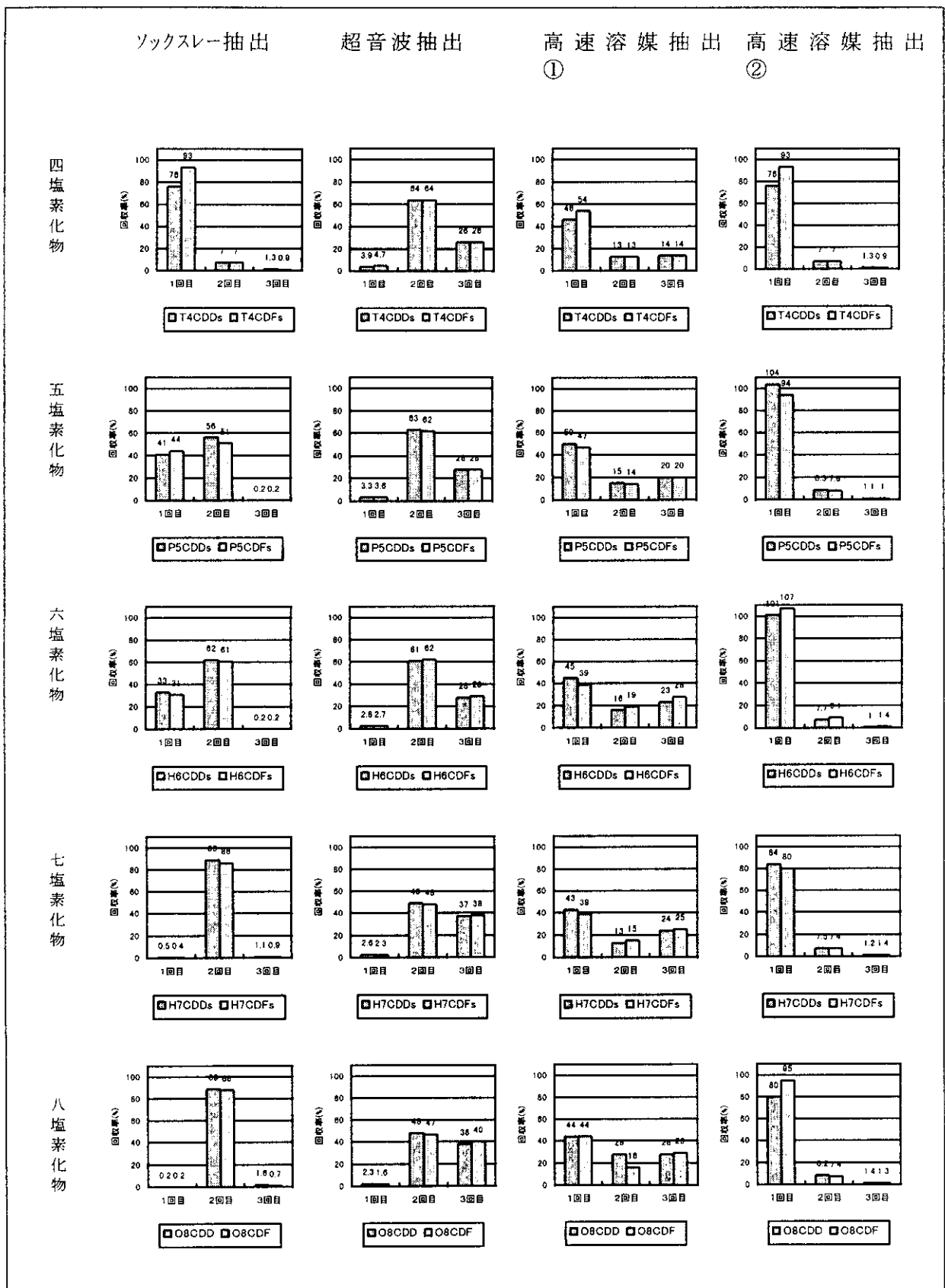


図 4-4-10 抽出回数と回収率

## 5) 通水性調査

今後、TDIの見直しなどにより、環境水及び並びに上水などでは、さらに低濃度域までの測定が必要となることも考えられる。GC-MSの感度に大幅な改善が望めない現状では、試料の大量採水による分析法の確立が必要になる。そこで、XAD-2樹脂を使用して大量に通水が可能であるかを調査する。

### (1) XAD-2樹脂カラムの通水性調査

#### a 実験方法

含水状態のXAD-2樹脂を30ml充填したガラス管を5つ作成する。これを、図4-4-11の通り直列に接続し、上水の蛇口からテフロン管で直結する。このカラムを通水する上水の積算通水量と通水速度を測定し、詰まりや漏れが発生しないことを確認する。

#### b 実験結果

本実験における通水量と通水速度について図4-4-12に示す。この結果より、通水量が増すと流速は遅くなるものの、本条件では、22日で7000l以上の水が通水可能である。

なお、通水途中でのXAD-2樹脂の交換は不要であった。

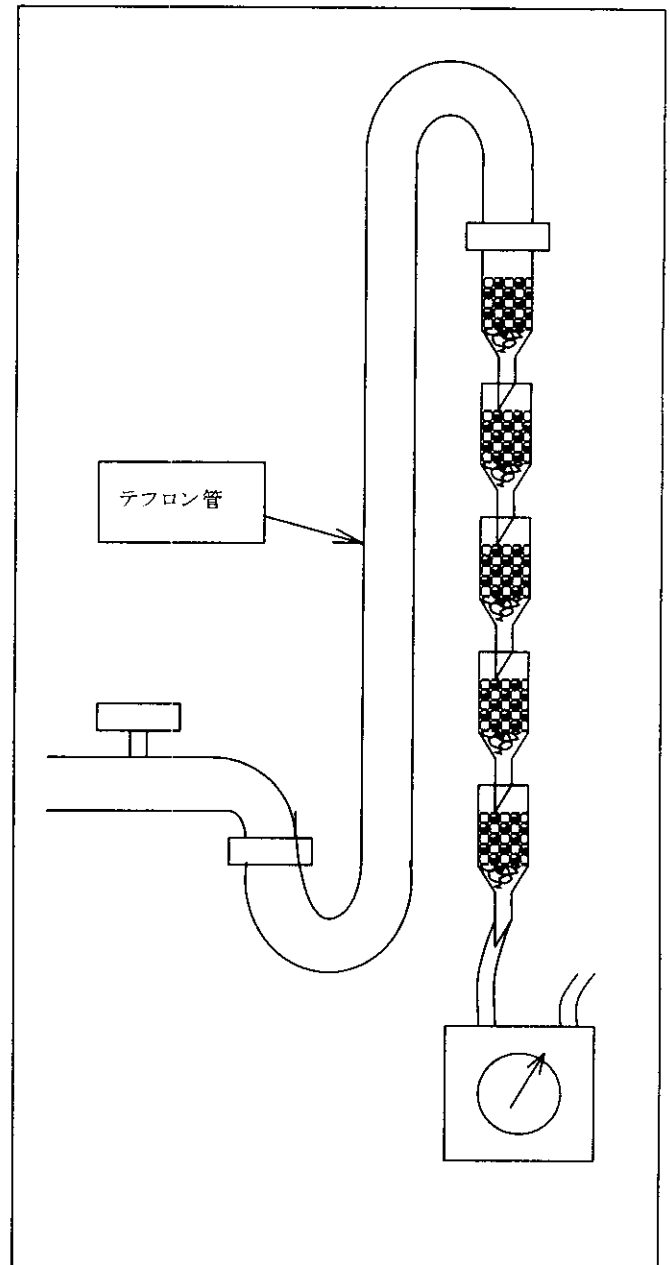


図 4-4-11 上水通水方法



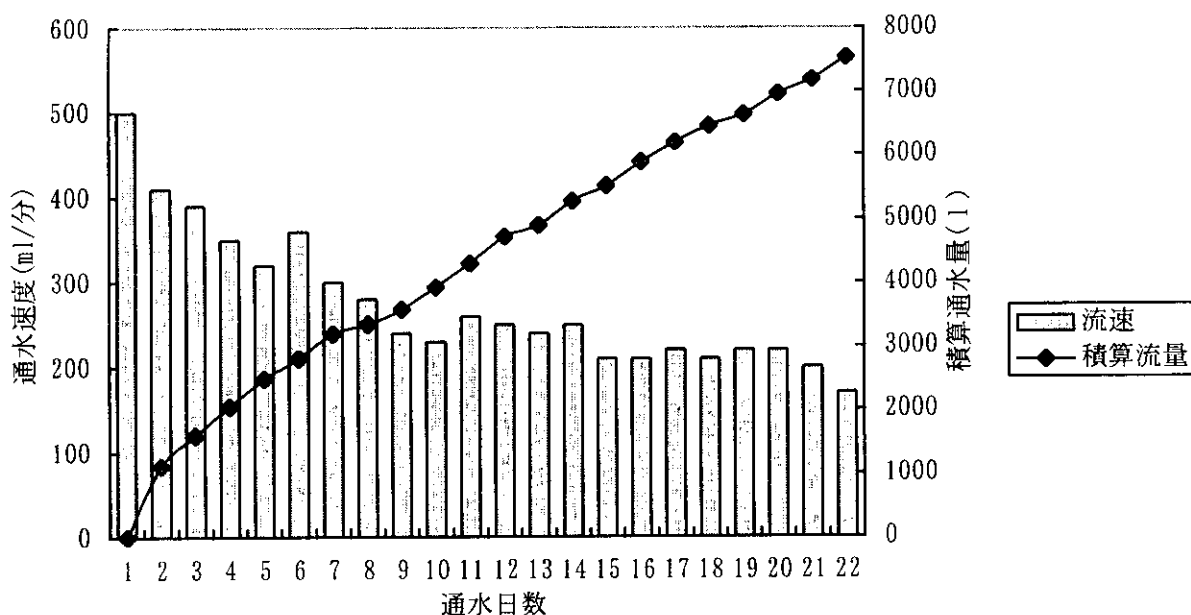


図 4-4-12 上水通水テスト

## 6) 今後の進め方

### (1) 粒子挙動調査

水試料中のダイオキシン類は、そのほとんどが懸濁粒子に吸着していると考えられている。このため、水試料中のダイオキシン類を懸濁粒子ごと吸着することが可能であるか、または、懸濁粒子が樹脂を通過してもダイオキシンが XAD-2 に吸着した状態にある事を見極めていく必要がある。このため、吸着剤の通水前後での粒径分布を調査し、水試料中のダイオキシン類の吸着挙動を把握検討する。

### (2) XAD-2 のダイオキシン類破過容量調査

水中のダイオキシン類の吸着能を調査するために、XAD-2 樹脂を充填したガラス管を直列に接続し、試料を大量に通水した後、XAD-2 樹脂の抽出を行い、破過容量を求める。

### (3) 実試料による吸着回収調査

実試料における回収率を調査し、実作業への適用を検討する。

- a 上水
- b 河川水
- c 海水
- d 排水

## 4-5 不完全燃焼排出粒子中の化学汚染物質の連続モニタリング手法に関する研究

### 1. 目的

ゴミ焼却施設などにおいて不完全燃焼やその後のガス反応で生成し排出される粒子中にはダイオキシン類をはじめ、生体影響を示す多種類の有害物質が極微量ずつ存在している。これらの有害物質の排出量を低減化するためには燃焼状態を適切にコントロールしうる設備やそれに付属する装置等が必要である。現在、燃焼炉内温度やCO濃度などを測定して燃焼を管理する方法が用いられているが、排出粒子やガス中に極微量存在する汚染化学物質の濃度を直接モニターし、その濃度に基づいて燃焼を管理するシステムはほとんど検討されていない状況にある。

そこで、本研究の2年度目に当たる平成10年度は、排ガス中の総有機ハロゲン化合物(TVOC)を直接モニターし得る簡易手法として、有機ハロゲン化合物に対して選択的に感度を示す電気伝導度検出器(ELCD)<sup>1)</sup>を用いる手法を主として検討した。また、前年度室内空気を用いて検討した浮遊粒子中の多環芳香族炭化水素(PAH)を直接測定し得るphotoelectric aerosol sensors: PAS-2000<sup>2)</sup>についても、沿道空気を用いてその適応能について検討を加えた。

### 2. 実験方法

#### 2-1. 電気伝導度検出器(ELCD)<sup>1)</sup>

電気伝導度検出器は、Hall detector(TRACOR製、Model 1,000)を用いた。検出器へ導入する還元用水素(99.99%以上)の流量は40ml/minとし、ニッケル触媒による還元炉の温度は870℃とした。また、還元反応で生成する塩化水素や臭化水素の吸収液は1-プロパノール(試薬一級)とした。

#### 2-2. ガス試料濃縮器

ガス試料の吸着濃縮及びその回収を自動で行うための濃縮装置には電気化学計器製、GAS-30型を用いた。試料濃縮管は長さ15cm外径1/8インチのものとし、内部にスペルコ社のTenaxTA(60/80メッシュ)及びCarboxen1000(60/80メッシュ)を充填してガス試料の吸着濃縮に用いた<sup>3)</sup>。一測定毎のガス試料の導入量は120ml(30ml/minの流量で4分間)とした。吸着濃縮した試料の回収用ガスにはヘリウム(99.999%以上)を用い、流量は10ml/minで2分間とした。なお、この系のドライパージには、同ヘリウムを用い、その流量は25ml/minで2分間とした。

#### 2-3. 標準ガス

有害大気測定用の標準混合ガスを希釈して試験に供した。即ち、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ビニルクロライド、クロロホルム、テトラクロロエチレン、

トリクロロエチレン、アセトアルデヒド、アクリロニトリル及びベンゼンの各成分をそれぞれ1ppmの濃度で含むN<sub>2</sub>バランス混合ガス（大陽東洋酸素製）を流量比希釈法で、加湿器（ステンレス製、350℃で焼出済）で加湿した窒素ガス（99.999%以上）で希釈して試験に用いた。

#### 2-4. PAS-2000による浴道空気の測定

昨年度の室内空気浮遊粒子の測定に用いた米国EcoChem Analytics社PAS-2000を屋外空気（多摩ニュータウン近傍の浴道空気）の1週間連続測定に使用した。

### 3. 結果及び考察

ゴミ焼却施設などから排出される粒子状及びガス状物質中にはダイオキシン類のほか様々な有機ハロゲン化合物が含まれている。これらの有機ハロゲン化合物の中にはダイオキシン類の前駆体や副反応体と考えられている物質が多く含まれており、ゴミ焼却施設から排出されるそれらの物質の排出組成比や相関性についての報告もなされている。排出ガス中のハロゲン化合物<sup>6)</sup>やフライアッシュ中の総有機ハロゲン化合物(TOX)量<sup>5)</sup>はダイオキシン類や他の有機ハロゲン化合物の排出指標ともなり得ることが示唆されている。一方、排出ガス中のダイオキシン類の含有量は極微量であり、試料採取、抽出などの前処理が極めて煩雑であるため、その分析には高価な装置を必要とする上、正確な評価には厳密な操作が要求されている<sup>6)</sup>。

そこで本研究では、総ガス状ハロゲン化合物(TVOX)を簡易にリアルタイムで検出する手法について検討することとした。

#### 3-1. 検出装置の作成

一般にガス状で存在する有機ハロゲン化合物は、電子捕獲検出器(ECD)付きガスクロマトグラフィーで比較的高感度で分析されているが、この場合実質的に検出し得る成分はハロゲン元素置換数が3個以上に限られる上、放射性物質を検出器に用いているため設置場所などの制約が多い難点がある。また、有機ハロゲン化合物を選択的に検出し得る検出器として、最近、気相式電気伝導度検出器(GP-ELCD)が市販されているがベースラインが不安定であることや検出器自体の耐久性に問題が残されている<sup>7)</sup>。このため今回は、これまでにガスクロマトグラフィーの検出器として用いられ、ハロゲン元素置換数に比例した応答を示す液相式の電気伝導度検出器(ELCD)を用いて検討することとした。

図4-5-1に、今回試作した装置の概略を示してある。Hall detectorは、検出器内に窒素が導入されると還元炉内でアンモニアが生成し、これが電気伝導度測定妨害になる。このため装置が若干複雑になるが系のドライパージやガス試料の回収用ガスにはヘリウムを用いた。また、ガスクロマトグラフ本体の必要性が無いため通常のガスクロマトグラフィーによる分離分析装置<sup>8)</sup>に較べるとコンパクトな設計と

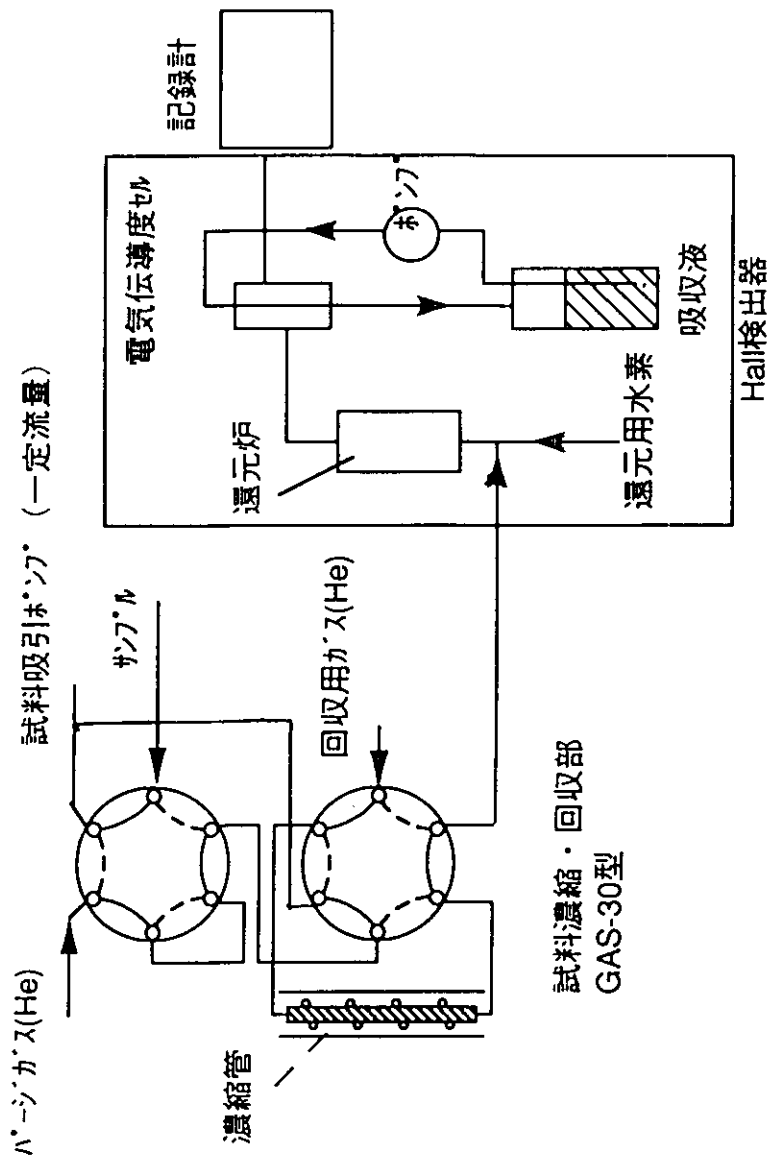


図4-5-1 TVOC検出試作装置の概略

なっている。電気伝導度セル内での塩化水素等のガス吸収や検出後の洗浄には1-プロパノールを用いており、この1-プロパノールの各成分の吸着除去には陰イオン交換樹脂を用いている。また、本試作装置は、Hall detectorの検出感度を補うため試料濃縮部を備えている。この試料濃縮部の濃縮管には適当な樹脂を充填出来るが、今回はTenaxTA及びCarboxen1000を約8:7の割合で充填して用いた。

なお、今回用いたELCDの検出相対感度と12種の有機ハロゲン化合物のハロゲン元素置換数との関係については表4-5-1に示してある。2-クロロトルエンを基準として表してあるが、相対感度は、最大は1.29で最小は0.95となり、殆ど1に近い値となり塩素及び臭素の置換数に1:1の応答を示すことが分った。

### 3-2. 希釈標準ガスへの適用

ゴミ焼却施設などから排出されるガス状物質中には、上記の装置により最終的に測定される塩化水素等が最初から含まれており測定対象である有機ハロゲン化合物の測定を妨害する可能性が高い。このため上記装置をゴミ焼却施設などの排出ガスに適用するためには、排出ガスから塩化水素等を水の入ったインピンジャーなどで除去して残りのガス試料を測定に供する必要があると考えられた。その場合にはインピンジャーから発生する水分や最初から排出ガス中に含まれる水分の当該測定に及ぼす影響が懸念された。そこで、本試作装置に有害大気測定用の標準ガス混合物の希釈ガスを導入して測定能を調べると共に、希釈用窒素ガス導入系にステンレス製加湿器を取り付け、これを作動させた場合と作動させない場合のブランク試験についても検討を加えた。

今回の実験に用いた標準ガス希釈発生器の概略を図4-5-2に示してある。また、希釈標準ガスについて実験した結果も併せて表4-5-2に示してある。表4-5-2に示すように、希釈窒素ガスのみでのELCD応答Areaは4,065となり、この窒素ガスを加湿した場合には4,100となることから、測定結果に及ぼす水分の影響は全く現われないことが分った。また、今回用いた有害大気測定用の各含有成分のうちELCDで検出可能な化合物は、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ビニルクロライド、クロロホルム、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、の6種であるが、これらの化合物の合計濃度計算値についても併せて表4-5-2に示してある。この表から、有害大気測定用標準ガスの混合比を上げることによりELCD応答Areaが高くなることも認められた。なお、このデータを作図すると図4-5-3のようになり、この様な濃度範囲ではほぼ直線的な関係を示すことも明らかとなった。

### 3-3. 再現性の検討

上記の希釈ガスを用いた実験において得られた測定値について検討を加えた。得られた測定結果の全てを表4-5-3に示してある。この表から、4ppbにおける10回の測定値から2.9%の変動係数、10ppbにおける6回の測定値から3.5%の変動係数が得

表4-5-1 対象化合物によるELCDの相対感度の一例

対象化合物	塩素数	臭素数	相対感度*	相対感度**
4-クロロトルエン	1		1.29	1.29
2-クロロトルエン	1		1.00	1.00
1,1-ジクロロエタン	2		2.10	1.05
cis-1,3-ジクロロプロペン	2		1.90	0.95
1,1,2-トリクロロエタン	3		3.12	1.04
トリクロロエチレン	3		3.04	1.01
テトラクロロエチレン	4		4.12	1.03
ヘキサクロロブタジエン	6		6.06	1.01
ジブロモメタン		2	1.90	0.95
プロモホルム		3	2.94	0.98
プロモジクロロメタン	2	1	3.30	1.10
1,2-ジブロモ-3-クロロベンゼン	1	2	2.92	0.97

相対感度\*：2-クロロトルエンを基準とした

相対感度\*\*：ハロゲン当たりの相対感度

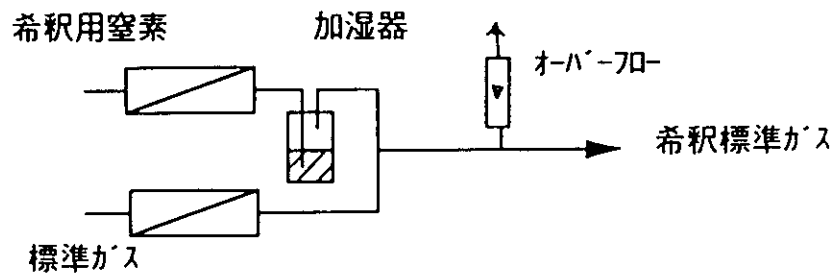


図4-5-2 標準ガス希釈発生器の概略

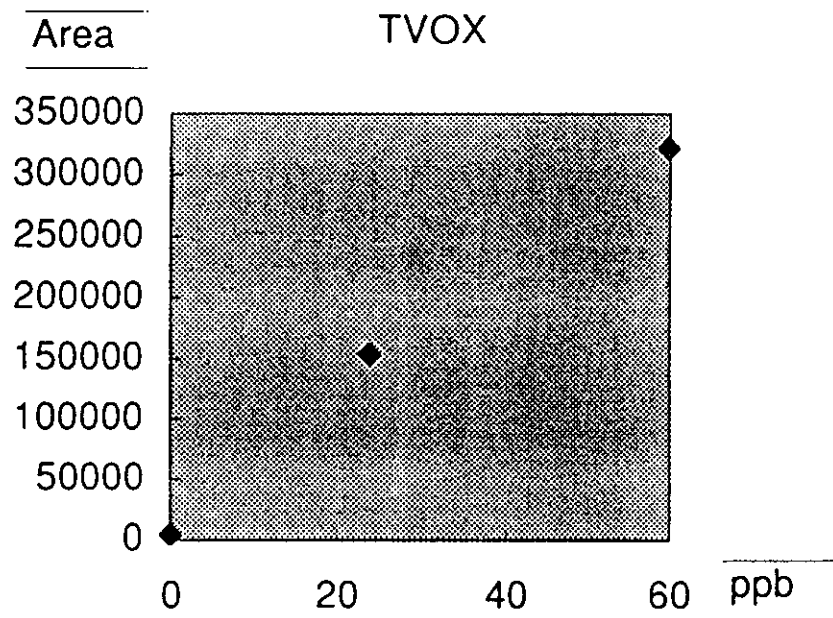


図4-5-3 6成分加算濃度とELCD応答との関係

表4-5-2 試作装置のELCD応答

試料ガス	混合比	濃度	ELCD応答
N <sub>2</sub>	0/500	0	4,065
N <sub>2</sub> (加湿)	0/500	0	4,100
標準ガス	2/500	4ppb	153,100
標準ガス	5/500	10ppb	321,500

混合比：標準ガス/N<sub>2</sub>ガス  
濃度：6成分加算濃度

表4-5-3 希釈ガスを用いた実験における再現性

試料ガス	濃度	ELCD応答				S. D.	C. V.
		測定値		平均値			
N <sub>2</sub> ガス	0	3992,	4137	4065			
標準ガス	4ppb	158221,	150313,	153604,	153058	4370	2.9%
		148307,	152445,	154469,			
		146490,	149791,	158438,			
		158506					
標準ガス	10ppb	312761,	313928,	313314,	321499	11189	3.5%
		318141,	339045				

濃度：6成分加算濃度



られ、測定法としては比較的良好な再現性を示すことが認められた。

今後、本装置については測定妨害成分と考えられる塩化水素類除去装置を加えての検討し、ゴミ焼却施設などの実際の煙道ガスに適用していく予定である。また、総ハロゲン化合物(TVOX)濃度とダイオキシン類濃度との関連性についても本装置を用いて検討していく予定である。

#### 3-4. PAS-2000の沿道空気への適用

昨年度の室内空気の検討に用いたPAS-2000について、屋外空気（沿道大気浮遊粒子）への適用能を調べた。即ち、多摩ニュータウン、唐木田の道路（比較的新しい）際で平成10年5月24日（日）から5月31日（日）までの一週間にわたりPAS-2000を稼働させた。得られた結果を図4-5-4に示してある。なお、各測定値（1時間値）は1分毎に得られる電流値の積算である。図4-5-4から、各測定値は時間毎に大きく変動することなどが認められた。また、夜間の測定値よりも昼間の測定値の方が高くなる傾向にあることなど道路交通量との関係が伺われた。

今回検討している簡易装置類は、ゴミ焼却施設などにおいて汚染化学物質（粒子状物質中のPAH及びガス状物質中のTVOX）の濃度をリアルタイムで直接モニターし、汚染化学物質の濃度に基づいた燃焼管理システムへの応用を目的としている。一方、本装置によるデータを蓄積しその結果としてTVOXがダイオキシン類の排出指標として用いることが可能となった場合には、ダイオキシン類分析用の試料採取時間の設定や分析結果の評価などに対しても利用し得るものと考えられる。

#### 文献

- 1) Piringer, O., Pascalau, M.: Ein neuer Detektor für die Gaschromatographie, J. Chromatogr., 8, 410-412 (1962)
- 2) 後藤純雄, 杉田和俊, 小谷野道子, 遠藤 治, 内山巖雄, 前田恒昭, 矢島博文, 石井忠浩: 室内空気浮遊粒子中のPAH測定へのPAS-2000の適用, 室内環境学会誌, 1, 51-55 (1998)
- 3) Maeda, T., Funaki, K., Yamaguchi, Y., Ichioka, K., Suzuki, K., Yamamoto, N., and Morita, M.: On-site Monitoring System for Hazardous Air Pollutants using an Adsorption-Thermal Desorption-Capillary GC System Equipped with a Photoionization Detector and an Electric Conductivity Detector, J. High Resol. Chromatogr., 21, 471-474 (1998)
- 4) 中野正博, 渡辺征夫, 田中 勝: 都市ごみ焼却炉排ガス中の低級ハロゲン化炭化水素類の自動連続分析装置による連続測定, 第7回廃棄物学会研究発表講演論文集, 573-575 (1996)

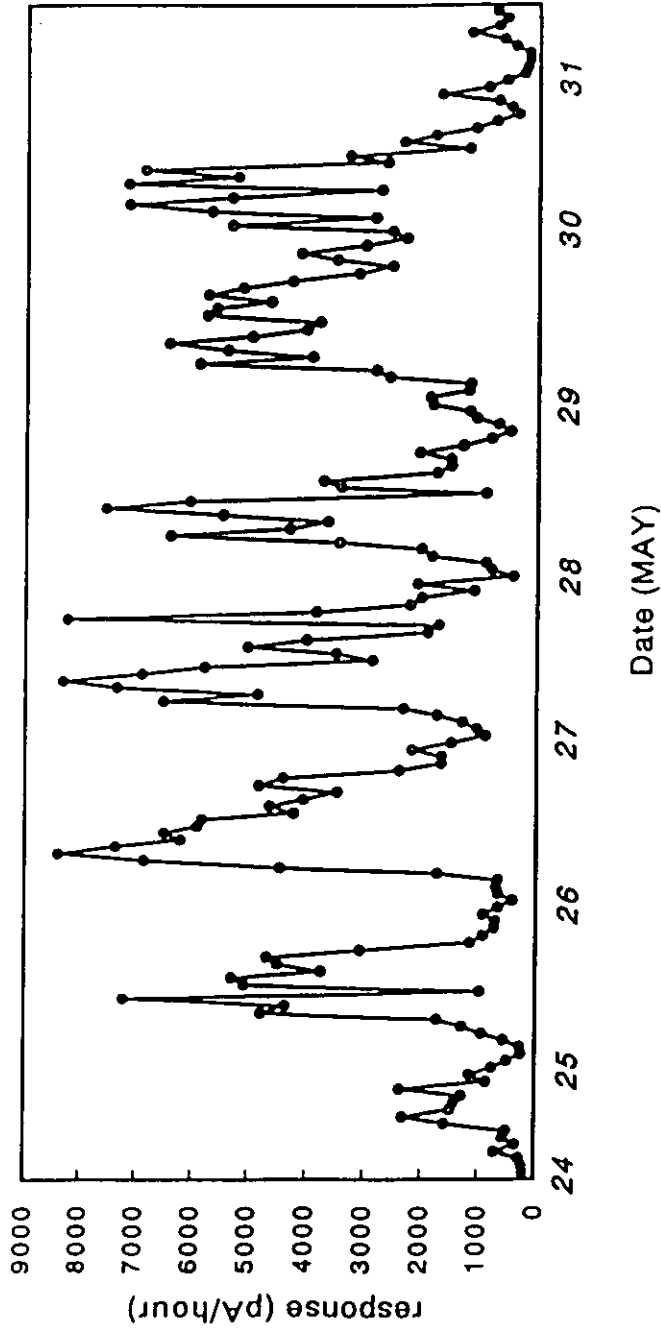


図 4-5-4 PAS-2000による空気試料中の測定値の変動(1時間測定値)

- 5) Stieglitz, L., Vogg, H., Zwick, G., Beck, J., and Bautz, H.: On Formation Conditions of Organohalogen Compounds from Particulate Carbon Fly Ash, *Chemospher*, 23, 1255-1264 (1991)
- 6) 塩崎卓哉: ダイオキシン類の分析, *ふんせき*, 12-18 (1997)
- 7) 渡辺征夫, 竹沢一郎, 田子 博: 気相電気伝導度検出器を用いる揮発性塩素化炭化水素の定量, *分析化学*, 47, 63-68 (1998)
- 8) 前田恒昭, 岡本恵美子, 市岡耕二, 森田昌敏: 吸着濃縮及び電気伝導度検出を用いた大気中揮発性有機ハロゲン化合物類の自動モニタリングシステム, *分析化学*, 40, 5-10 (1991)

## 第5章 排ガスサンプリングの検討

### 5-1 研究目的

現在、排ガス試料中のダイオキシン類は「ダイオキシン類標準測定マニュアル」<sup>1,2)</sup>の通り、‘XAD-2樹脂’、‘円筒ろ紙’、‘吸引プループ洗液’及び‘洗液、ドレン、ジエチレングリコール溶液’の4種の試料を酸処理・溶媒抽出後、各種クリーンアップ処理した試料をGC/MS法により分析している。この分析法では、4種の排ガス試料から粗抽出液を得るまでの前処理工程に人手がかかり、そのため分析費用も高額になる原因となっている。

以上のような理由から、排ガス試料を固体試料のみにする簡易なサンプリング機器を含む測定方法の開発を行う。

#### 1. H9年度の研究成果

平成9年9月に実機ごみ焼却炉において、排ガスをGfA法と従来（厚生省）法の両法でサンプリングを行い、DXN分析のクロスチェックを実施した。<sup>3)</sup>

- (1) バグフィルター入口及び出口のDXN測定では、両方の分析結果は良好な一致を示し、GfA法で十分ダイオキシン類を捕集できることが確認できた。
- (2) GfA法ではサンプリングユニットの後部にもダイオキシン類が抜けた事例があり、その適用限界を明らかにする必要がある。

#### 2. H10年度の研究計画

- ・ 高ダスト濃度用サンプリング装置\*（図5-1）による下記試験を実施する。
  - (1) 実機ごみ焼却炉においてバグフィルター入口側で試作サンプリング装置による排ガス中ダイオキシン類測定分析試験を行う。
  - (2) 排ガス試料は試作部分と既存部分を別々にして、それぞれダイオキシン類分析を標準測定マニュアル通りに行う。
  - (3) 既存排ガス採取装置で得られた試料中にダイオキシン類が検出されなければ試作サンプリング装置の原理が立証されたことになる。
- ・ 前処理操作の効率化検討
  - (4) 試作サンプリング装置によって、同所同時サンプリングした2組の排ガス試料について、前処理の抽出工程における塩酸処理有りと無しの比較試験を行い、前処理操作を効率良く実施するための方法を検討する。