

硫化水素定量法として

- a) 硝酸酸銀電位差滴定法
- b) イオン電極法
- c) メチレンブルー吸光光度法
- d) ガスクロマトグラフ法
- e) フルオレセイン酢酸水銀蛍光光度法

が、各々の目的、濃度水準に応じて選定使用されている。

又、混触反応性硫化物の分析について米国 EPA SW846(Revision 3,1996)では 0.01N 硫酸 25ml/試料 1g の酸混触硫化水素ガス発生条件を採用している。

4. 硫黄含有量迅速定量法の検討

1) 実験方法

(1) 実験の概要

硫黄分析方法の調査結果より、試料の前処理捕集法として硫黄成分の揮散を防ぐ観点より、ボンベ式質量法、エシユカ溶融法、燃焼管式酸素法（元素分析装置で兼ねる）、マイクロウェーブオープン法の各方法を使用し、又、定量法として、迅速性、感度、精度に優れ、マトリックスの影響が小さいことから工業用水試験法 (JIS K 0101) や工場排水試験法 (JIS K 0102) にて公定法にも採用されている ICP 発光分光分析法、及び元素分析装置を使用して廃棄物試料中の硫黄含有量を測定し、適用性を比較検討した。

(2) 分析試料

下記の5種の廃棄物試料を使用した。

No.	試料名	概要
1	RDF (a)	プラスチックごみ比率が高い RDF※
2	RDF (b)	一般ごみ系の RDF※
3	飛灰 (a)	一般ごみ焼却炉 (a) の飛灰
4	飛灰 (b)	一般ごみ焼却炉 (b) の飛灰
5	飛灰 (c)	一般ごみ焼却炉 (c) の飛灰

※RDF : Densified refuse derived fuel 廃棄物固形化燃料

(3) 分析方法

下記の4方法の適用性を検討した

No.	前処理捕集法	硫黄定量法
A	ボンベ式質量法 JIS K 2541/TR Z 0012	I C P 発光分光分析法
B	エシユカ溶融法 JIS M 8813/8817	I C P 発光分光分析法
C	マイクロウェーブオープン法	I C P 発光分光分析法
D	元素分析装置 (Elementar Vario EL) による方法※	

※燃焼管中で酸素下試料を燃焼(1800°C)させ、燃焼ガスをカラムに捕集する前処理方法が燃焼管式酸素法 (JIS M 8813/8817、1150~1200°C燃焼) と類似する。

(4) 装置と分析条件

A. ボンベ式質量法 (本試験では前処理捕集法として使用)

炭酸ナトリウム溶液入りボンベ (図 2-2-2) に試料皿を入れた後、酸素を圧入 (3 Mpa) して試料を燃焼させ、生成した硫黄酸化物を硫酸塩にして定量する。

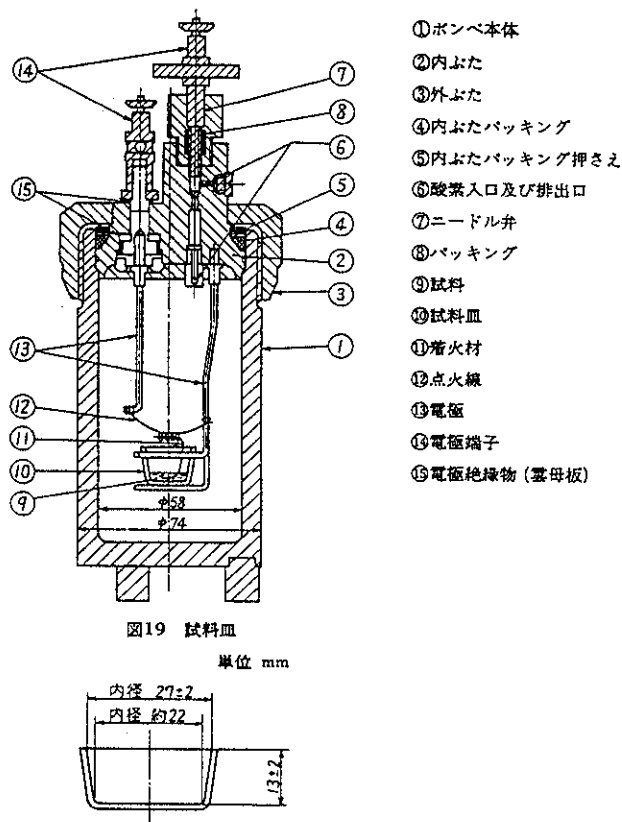


図 2-2-2 ボンベ式質量法試験器

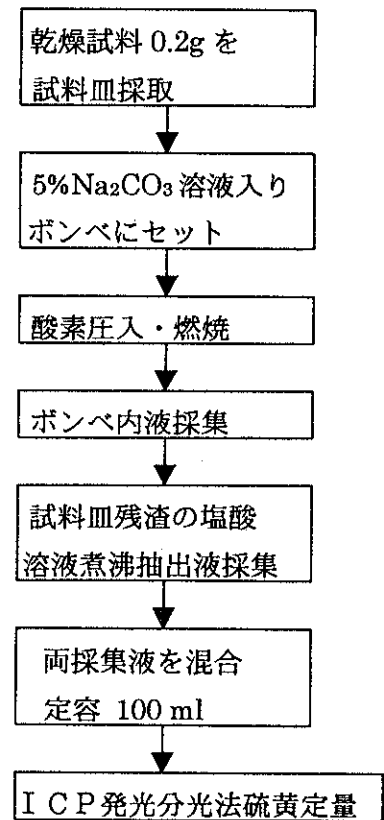


図 2-2-3 ボンベ式質量法分析実験フロー

B. エシュカ溶融法

ルツボに試料を採取し、エシュカ融剤（酸化マグネシウムと炭酸ナトリウムの合剤）を加えて電気炉で灼熱、生成した硫黄酸化物を硫酸塩にして定量する。

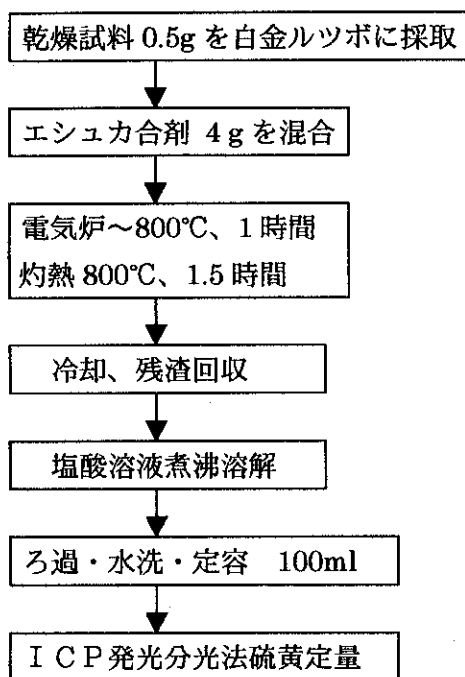


図 2-2-4 エシュカ溶融法分析実験フロー

C. マイクロウェーブオープン法

試料を分解容器に採取し、塩酸・硝酸を加えてマイクロウェーブオープンにて高温高圧下加熱分解し生成した硫黄酸化物を含む塩酸・硝酸溶液にして定量する。

マイクロウェーブオープン

・機種：マイルストーン社製 MLS-1200MEGA

・周波数：2450 MHz

・マイクロウェーブオープン分解条件

250W・1分 → 0W・1分 → 250W・5分 → 400W・5分

600W・5分 → 0W・5分 → 300W・50分

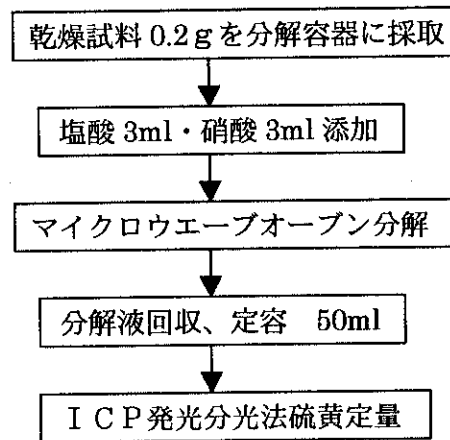


図2-2-5 マイクロウェーブ法分析実験フロー

D. 元素分析装置法

試料を錫箔に秤量し、燃焼管中で酸素下燃焼させ、燃焼ガスをカラム捕集後、加熱脱着してTCD検出器で硫黄を定量する。

元素分析装置

- ・機種：エレメンタル社製 Vario EL
- ・燃焼管温度：1150°C、燃焼時温度：1800°C、還元管温度：850°C
- ・酸素供給時間：90秒
- ・硫黄吸着カラム温度：210°C

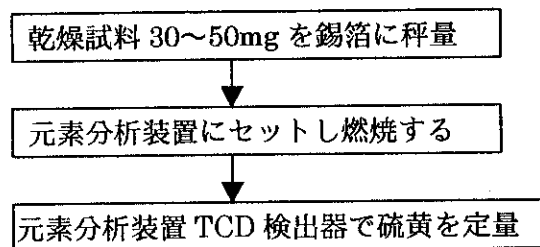


図2-2-6 元素分析法分析実験フロー

E. 硫黄定量法

ICP発光分光分析装置

- ・機種：パーキンエレマー社製 Optima 3000XL
- ・分析波長：180.669nm 内部標準法
- ・内部標準元素：イットリウム (Y)

2) 実験結果と考察

(1) 前処理捕集法・硫黄定量法の検討結果

分析実験結果を表2-2-3に示す。

表2-2-3 各種分析方法による廃棄物試料中硫黄の分析結果

廃棄物試料	分析方法 ※	硫黄分析結果(mg/kg)				CV(%)
		1	2	3	平均値	参考値
RDF(a) プラスチック ごみ比率高い	A	1800	1100		1500	30
	B	640	480		560	20
	D	600 未満	600 未満	600 未満	600 未満	
RDF(b) 一般ごみ系	A	850	900		880	4.6
	B	490	680		580	22
	C	760	770	720	750	3.3
	D	600 未満	600 未満	600 未満	600 未満	
飛灰(a)	A	13000	13000		13000	1.3
	B	12000	12000		12000	2.4
	C	13000	11000		12000	10
	D	7900	7600	8100	7900	3.2
飛灰(b)	A	22000	21000		21000	1.9
	B	20000	20000		20000	2.8
	C	20000	21000		21000	1.0
	D	17000	18000	19000	18000	6.1
飛灰(c)	A	12000	13000		12000	4.2
	B	12000	12000		12000	1.7
	D	9000	8900	8800	8900	0.73

※分析方法

No.	前処理捕集法	硫黄定量法
A	ボンベ式質量法 JIS K 2541/TR Z 0012	I C P 発光分光分析法
B	エシユカ溶融法 JIS M 8813/8817	I C P 発光分光分析法
C	マイクロウェーブオープン法	I C P 発光分光分析法
D	元素分析装置 (Elementar Vario EL) による方法※	

上記の結果より、以下の事が判った。

①前処理捕集法

有機物構成比が高いごみ試料の RDF(a)及び RDF(b)ではボンベ式質量法が、次いでマイクロウェーブオープン法の順に高い値が得られ、エシユカ溶融法では低い値になった。プラスチックごみ比率が高い RDF(a)の方がその差が大きい事から、エシユカ溶融法では燃焼過程で有機態の S（硫黄）がエシユカ融剤で充分捕集しきれずに一部揮散した為と推察される。エシユカ溶融法は飛灰など燃焼成分が少ない試料では両者と同等の値が得られるが、燃焼成分が多い試料には不向きである。

元素分析装置による方法（前処理は燃焼管式酸素法類似）はむしろ測定機構上の問題で有機物が多い試料では炭素ピークの重なりで検出限界が高くなり、信頼性が低下する事より試料により制限を受け、汎用性は低いと考えられた。燃焼管式酸素法については燃焼温度が元素分析装置より低くなるので今後の確認が必要であるが、焼却残渣や燃焼管付着物に硫黄成分が残る場合の完全回収に難点が考えられる。

一方、ボンベ式質量法及びマイクロウェーブオープン法は密閉式で揮散がなく、燃焼残渣を塩酸溶液など酸溶液で抽出回収する機構になっている為ロスが生じ難いが、マイクロウェーブオープン法は試料により酸条件を含めて分解条件の確認が必要であることから、ボンベ式質量法が有機物が多い試料から飛灰など燃焼残渣（灰分）が多くなる試料まで広く適用できる方法と考えられる。

以上より、組成が多様となる廃棄物中の硫黄の迅速分析での前処理捕集法としてはボンベ式質量法が汎用性が高く適していると考えられた。

②硫黄定量法

定量法としては検討法以外にイオンクロマトグラフ法が考えられるが、塩素などは燃焼残渣から比較的容易に抽出される為に適用は可能であるが、硫黄の場合は燃焼残渣に一部強固に残ってしまう可能性も考えられ、酸溶液による残渣の加熱抽出により共存イオンのバックグラウンドが高くなり測定が難しい事、又エシユカ溶融法での使用が出来ない問題点がある。一方、元素分析装置は前述のように有機物構成比が高い試料には不向きで廃棄物測定に広く適用する事は難しい。事から、マトリックスの影響を受ける事が少なく、感度、精度が良い特徴がある ICP 発光分光分析法が適用性が高いと考えられた。

(2) カルシウムの分光干渉影響の検討結果

前述の様に廃棄物中硫黄の定量法としては ICP 発光分光分析法が適用性が高いと考えられたが、調査した結果、廃棄物中の Ca 含量が高い場合、Ca の分析波長群以外の一部の微小波長ピークが硫黄の分析波長ピークに重なり正の干渉を生じる可能性がある事が判り、さらに検討を行った。

その結果、表 2-2-4 に示す様に ICP 発光分光分析における硫黄と Ca の分析波長域は離れておりその重なりはないが、Ca の濃度が高い場合には、図 2-2-7 に示す様に Ca の分析波長域以外の微小波長ピークが硫黄の主分析波長ピークに重なり正の干渉を生ずる事が判った。

しかし、Ca による正の干渉には図 2-2-8 に示す様に良好な相関関係が見られ、Ca 濃度の硫黄濃度への寄与度合は Ca 濃度の約 2% であり、補正式を予め求めておき元素間補正する事により良好に硫黄分析を行う事が可能と判った。

表 2-2-4 ICP 発光分光分析における硫黄とカルシウムの分析波長

元素	分析波長域(nm)	主たる分析波長(nm)
S	180.630~180.708	180.669
Ca	227.547~610.272	315.887
		317.933
		396.847
		422.673

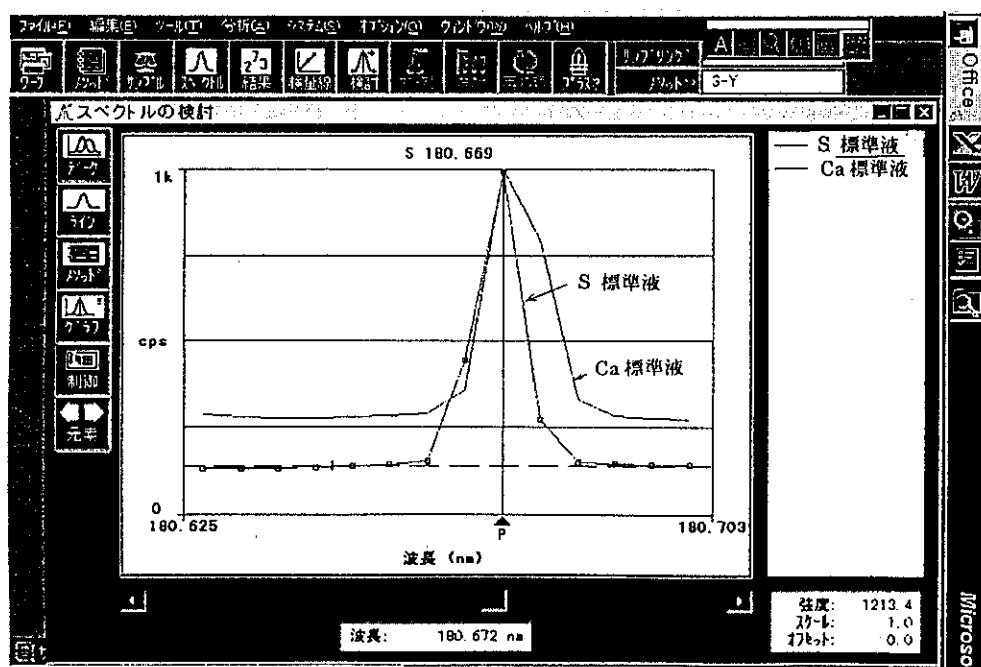


図 2-2-7 硫黄の分析波長ピークへの Ca の微小波長ピークの重なり

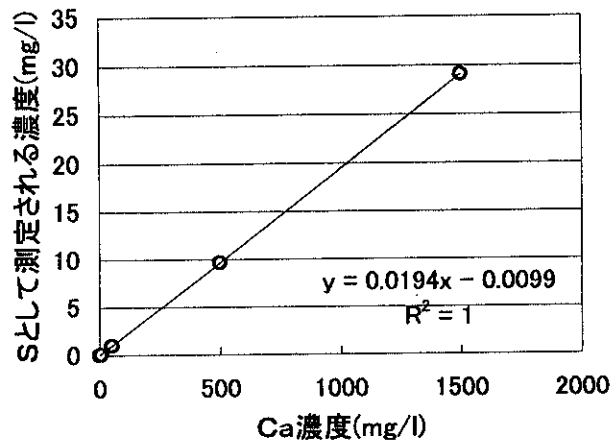


図 2-2-8 Ca 濃度の硫黄濃度に対する正の干渉関係

(3) カルシウム含量測定値による硫黄含量分析値補正結果

マイクロウェーブオープン法により前処理を行った試料の Ca 濃度を硫黄と同時に測定して上記の分光干渉補正式により硫黄含量を求めた結果と元素分析装置での分析結果の比較を表 2-2-5 に示す。

表 2-2-5 カルシウムによる分光干渉補正後の ICP 発光分光法分析値と元素分析装置分析値との比較

廃棄物 試料 ※1	Ca 濃度 (%)	分析法 ※2	Ca 濃度 補正	硫黄分析結果(mg/kg)				CV(%) 参考値
				1	2	3	平均値	
RDF(b)	1.06	A	前	760	770	721	750	3.3
			後	570	690	560	620	10
		B	不要	<600	<600	<600		
飛灰(a)	19.8	A	前	13000	11000		12000	10
			後	9100	7400		8200	15
		B	不要	7900	7600	8100	7900	3.2
飛灰(b)	19.2	A	前	20000	21000		21000	1.0
			後	17000	17000		17000	1.3
		B	不要	17000	18000	19000	18000	6.1

※1 RDF(b)：一般ごみ系の RDF、飛灰(a)、飛灰(b)：一般ごみ焼却炉の飛灰

※2 A：マイクロウェーブオープン法-ICP発光分光分析法

B：元素分析装置法

上記より、カルシウムの分光干渉を補正式で補正して求めた ICP 発光分光分析法による硫黄の分析値はカルシウムの補正を必要としない元素分析装置による分析値と比較的良く一致する結果を示す事が判り、ICP 発光分光分析法にてカルシウムの分光干渉を補正式により補正して硫黄分析する事が適当である事が判った。

(4) 廃棄物中硫黄含有量迅速分析方法の設定

以上の検討結果より、組成が多様となる廃棄物中硫黄含有量の迅速分析方法として

- ① 汎用性があるボンベ式質量法 (JIS K 2541) で前処理捕集を行い、生成した硫黄酸化物を硫酸塩溶液として回収する。
- ② ICP 発光分光分析法で硫黄及び共存するカルシウムを同時に分析する。
- ③ 予め求めたカルシウムの硫黄濃度に対する分光干渉補正式で補正を行い、硫黄含有量を求める。

による、下記の図 2-2-9 に示す分析方法が汎用性が高く、簡便でもあり、適していると考えられた。

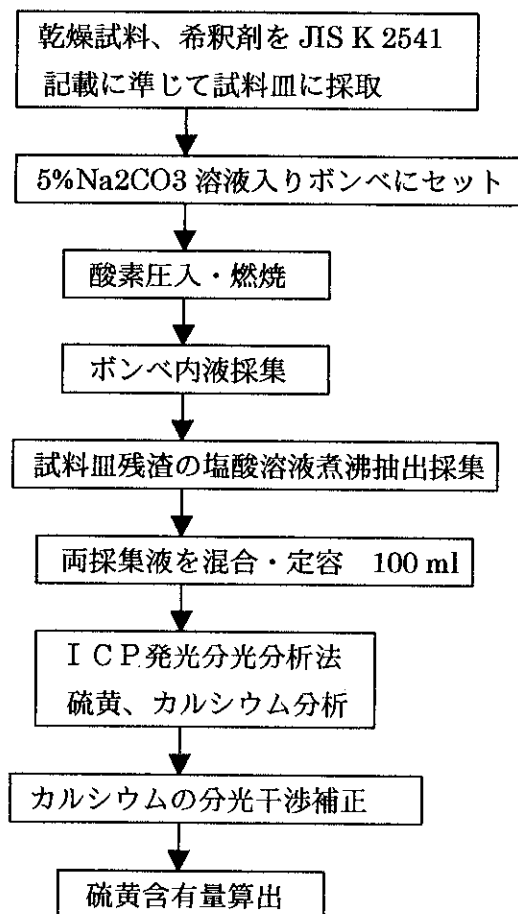


図 2-2-9 廃棄物中硫黄含有量の迅速分析法フロー

5. 混触反応性硫化物（硫化水素で検出）の迅速定量法の検討

1) 実験方法

(1) 実験の概要

硫化水素分析方法の調査結果より、ガスの採取方法として廃棄物取扱いでの混触による硫化水素発生モデル条件を規定している米国 EPA SW846 記載の方法に準じた硫化水素発生/吸収瓶吸収法を使用し、又、定量法として迅速性からメチレンブルー吸光光度法 (JIS K 0108) を使用する、有害廃棄物対策研究 (平成 5～7 年) にて提案を行った分析方法を使用して、一般ごみ類及び昨今の焼却飛灰について分析し、データの蓄積を行なった。

又、既調査データと比較して適用性及び課題を検討した。

(2) 分析試料

硫黄含量分析実験に使用した下記の 5 種の廃棄物試料を使用した。

No.	試料名	概 要
1	R D F (a)	プラスチックごみ比率が高い R D F
2	R D F (b)	一般ごみ系の R D F
3	飛灰 (a)	一般ごみ焼却炉 (a) の飛灰
4	飛灰 (b)	一般ごみ焼却炉 (b) の飛灰
5	飛灰 (c)	一般ごみ焼却炉 (c) の飛灰

(3) 装置と分析条件

A. 硫化水素発生/回収法

有害廃棄物対策研究 (平成 5～7 年) にて米国 EPA SW846 (1986) 記載の硫化水素発生装置より良好な硫化水素回収率が得られた改造型の硫化水素発生装置を使用した。実験に使用した改造型硫化水素発生装置を図 2-2-11 に示す。

又、参考に米国 EPA SW846 (Revision 3, 1996、1986 年版から大きな変更点はない) に記載の硫化水素発生装置を図 2-2-10 に示す。

硫化水素の発生条件は既調査データとの比較の為、有害廃棄物対策研究で採用した米国 EPA SW846 (1986) 記載の混触のモデル条件である PH2 (1996 年版も同等条件)、及び 3 N 硫酸に酸強度を高めた条件を検討した。

硫化水素発生定量分析実験フローを図 2-2-12 に示す。

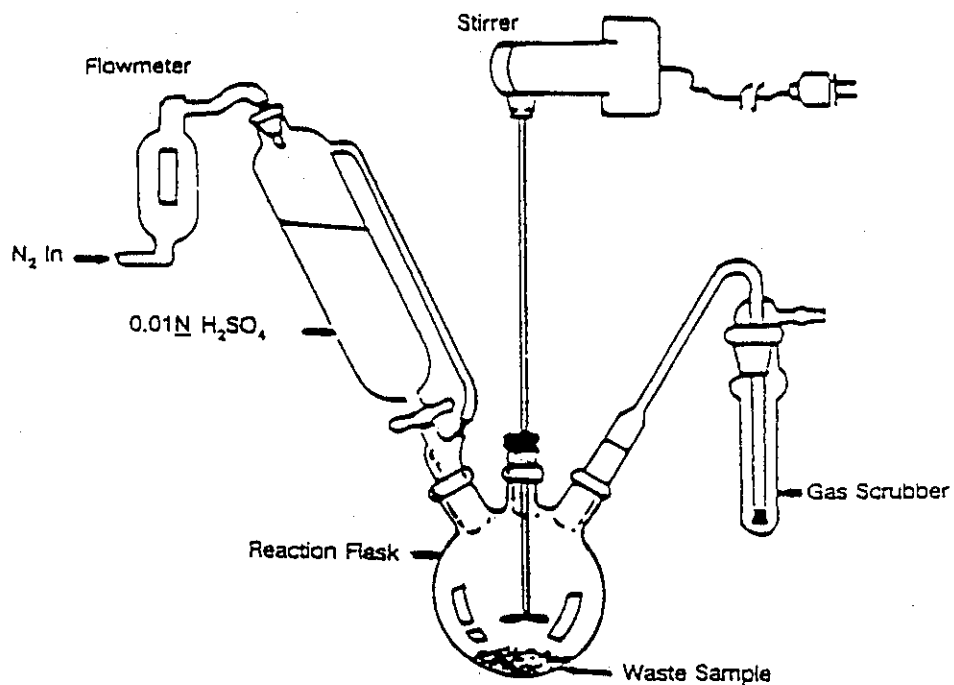


図 2 - 2 - 1 0 硫化水素発生実験装置 (米国 EPA SW846) 参考

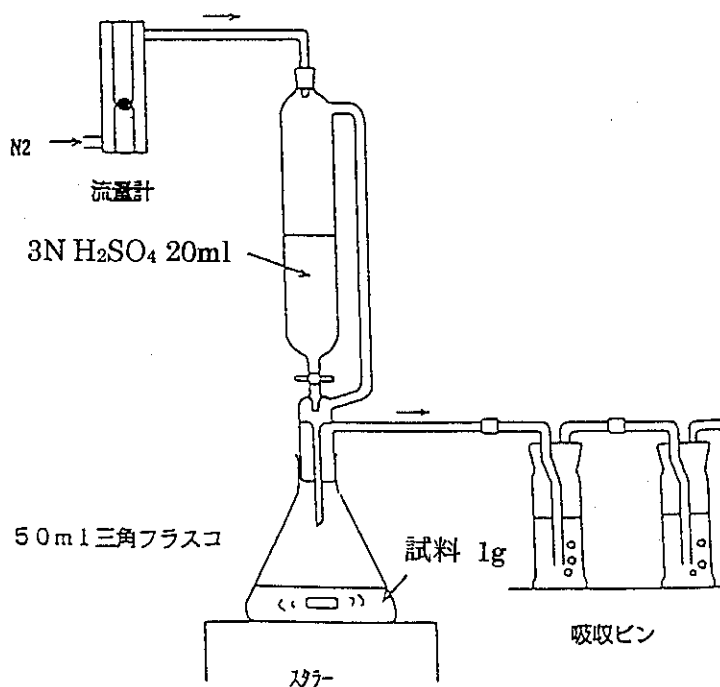


図 2 - 2 - 1 1 改造型硫化水素発生実験装置

$S^{2-} 20\mu g$ を用いた発生硫化水素の回収率は米国 EPA SW846 法の約 30% に対して、容器デッドスペースを最小化した改造型実験装置で 78% の結果が得られている (有害廃棄物対策研究)。

B. 硫化水素定量法

排ガス中の硫化水素分析方法 (JIS K0108) に定めるメチレンブルー吸光光度法 (検量線法) にて行った。

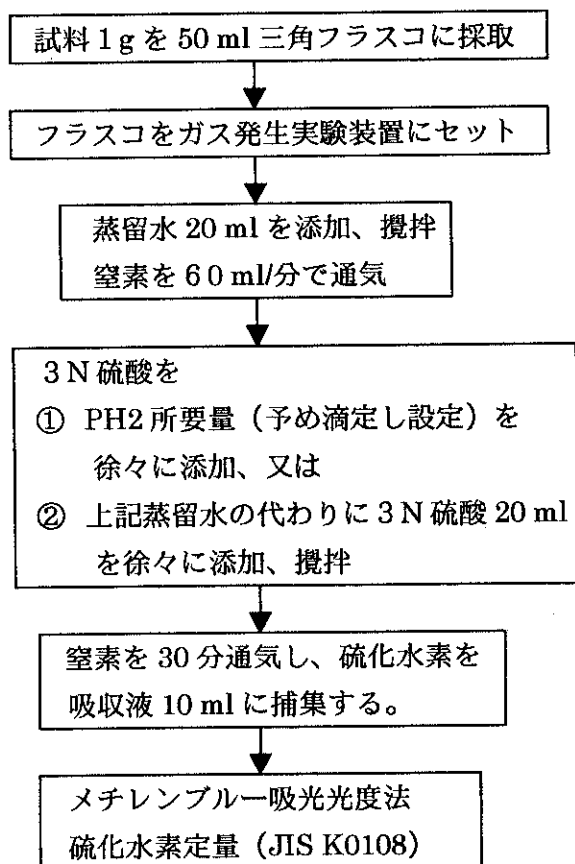


図 2-2-12 硫化水素発生定量分析実験フロー
(混触反応性硫化物の迅速定量)

2) 実験結果と考察

分析実験結果を表 2-2-6 に示す。

又、比較の為、有害廃棄物対策研究 (平成 5~7 年) での分析実験結果を表 2-2-7 に示す。

表 2 - 2 - 6 廃棄物中の混触反応性硫化物の分析結果

廃棄物 試料	硫黄濃度 (mg/kg)	試料 P H	PH2 調整 3N 硫酸量 (ml/g 試料)	硫化水素分析値 (mg/kg)		廃棄物 試料 C a 濃度 (%)
				PH2	3N 硫酸 濃度	
RDF(a)※	1000 前後	8.2	0.16		<1.0	未測
RDF(b)※	620	8.0	0.54		<1.0	1.06
飛灰(a)	8200	12.0	3.84		<1.0	19.8
飛灰(b)	17000	12.3	4.04		<1.0	19.2
飛灰(c)	8900	12.4	3.48		<1.0	未測
回収率確認試験試料					回収率	
S ²⁻ 50μg					68 %	

※ RDF(a) : プラスチック比率が高い RDF
RDF(b) : 一般ごみ系の RDF

いずれの試料も硫黄を相当量含有しているが 3 N 硫酸濃度においても硫化水素発生量は検出限界以下であった為、PH 2 での分析は行わなかった。試料中の硫黄の存在形態（石膏など混触非反応性の硫黄化合物で存在）によるものと考えられた。

表 2-2-7 有害廃棄物対策研究（平成 5～7 年）での分析実験結果

廃棄物試料	試料 PH	PH2 調整 3N 硫酸量 (ml/g 試料)	硫化水素 定性試験 ※	硫化水素分析値 (mg/kg)	
				PH2	3N 硫酸 濃度
自動車部品洗浄廃液	5.1	0.26	—		
自動車部品洗浄廃液	8.4		—		
シリコン誘導体蒸留廃溶剤	3.6		—		
PO 製造脱水汚泥	11.1		—		
化学会社余剰汚泥	7.5	1.78	++	0.9	19
塗料製造設備洗浄廃液	4.6		—		
部品洗浄廃液蒸留残渣	5.6	0.30	+	1.0	15
塩化ビニル設備残差	6.4		—		
顔料廃ケーキ	7.6		—		
精錬鉱さい	7.4		—		
半導体エタン廃液	5.1		—		
顔料製造汚泥	6.8		—		
化学会社汚泥	6.2		—		
化学会社 PDC 廃液	3.5		—		
半導体金属加工廃油	9.7		—		
プリント基盤エッチング廃液	8.5		—		
無機製造余剰汚泥	7.5	0.17	+++	1.0	25
廃棄物処理乾式灰	10.8	2.31	+++	<1.0	10
廃棄物処理湿式灰	9.2	0.83	+++	<1.0	5.3
廃棄物 EP 灰	7.6	0.43	±	1.0	7.2
清掃工場 EP 灰	8.7		+		7.1
清掃工場 EP 灰	10.9		+	1.0	6.8
清掃工場 BF 灰	12.0	2.90	+	1.0	5.2
清掃工場 EP 灰	12.3	3.07	+	1.0	5.8
塗料焼却灰	1.8		+		6.2
回収率確認試験試料					回収率
S ²⁻ -20μg					78%

※ 酢酸鉛試験紙による硫化水素定性試験法（有害廃棄物対策研究）による。

※ 分析実験フローを図 2-2-13 に、検出感度を表 2-2-8 に示す。

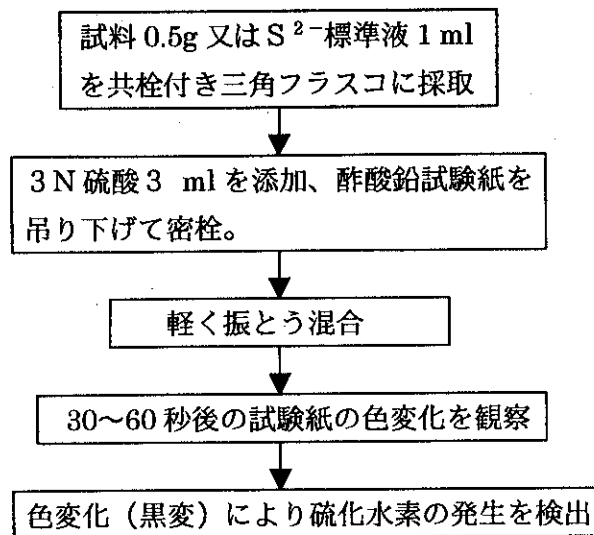


図 2-2-13 酢酸鉛試験紙による硫化水素定性試験フロー

表 2-2-8 硫化水素定性試験法検出感度

S ²⁻	含有量 (μg/g 試料)					
	6	2	1.5	1.0	0.5	0.2
着色※	+	+	+	±	±	-

※ + : 変色 ± : かすかに変色 - : 変色なし

※ S²⁻ 1.5 μg/g 試料 (硫化水素 1.6 mg/g 試料) の検出が可能。

有害廃棄物対策研究 (平成 5~7 年) の結果では特に焼却灰についていずれの試料も硫化水素定性試験並びに硫化水素発生定量分析にて硫化水素が検出されたが、今回の昨今の飛灰試料では検出されなかった。焼却条件や操作の変遷による硫黄の存在形態の違いが関係している事が考えられる。

上記の結果より、以下を確認する事が出来た。

- (1) 米国 EPA SW846 法に準じ改良を加えた混触反応性硫化物分析方法にて、昨今の焼却飛灰及び R D F からは硫化水素の発生が検出されなかったが、Ca 含量が硫黄の 10~20 倍高く、石膏など非反応性硫黄化合物が類推され、焼却排ガスへの石灰噴霧処理や R D F での石灰混練処理が反映された結果と考えられた。
- (2) 本分析方法は硫化水素の発生機構から多様となる廃棄物組成への応答性が实际的で、且つ、 S^{2-} の回収率確認により分析値の信頼性が確保できる事から危険性評価の為の廃棄物中の混触反応性硫化物量の迅速定量法として適している。
- (3) 米国 EPA SW846 では反応性硫化物含有量を Total Releasable Sulfide として 500mg 硫化水素/kg 廃棄物をガイドラインとしているが、本方法の検出限界は 1.0mg 硫化水素/kg 廃棄物と高感度で、定量的に明確な評価を行う事が出来る。
- (4) 又、酢酸鉛試験紙による硫化水素定性試験法の検出限界も 1.6mg 硫化水素/kg 廃棄物と危険性把握に十分な感度（有害廃棄物対策研究）があり簡便定性検出法とし有用と考えられる。

6. まとめ

廃棄物取扱いにおける事故例が多い硫化水素ガス中毒に関連してその発生源となる廃棄物中の硫黄の含有量及び混触反応性硫化物の迅速分析方法を検討した結果、

- 1) 廃棄物中硫黄含有量の分析方法として、ボンベ式質量法で前処理捕集を行い、ICP 発光分光分析法で硫黄及びカルシウムを同時分析後、カルシウムの分光干渉を補正式で補正して硫黄含有量を求める方法が汎用性が高く迅速定量法として適すると判った。
- 2) 廃棄物中の混触反応性硫化物の分析方法として米国 EPA SW846 に準じ改良を加えた改造型ガス発生装置により硫化水素を発生、吸収させ、メチレンブルー吸光光度法で硫化水素を定量する方法が多様な廃棄物組成への応答性が实际的であり、危険性評価の為の迅速定量法として適すると確認できた。
- 3) 酢酸鉛試験紙による硫化水素定性試験法も危険性の把握に十分な感度があり、簡便定性検出法として有用と考えられた。
- 4) 今後の課題としてフィールドでの多種の廃棄物の分析を通した妨害成分の評価を含めた精度及び適用性範囲の詰めが必要である。

以上。

2-3 廃棄物に係わる重金属の分析方法についての文献調査及び技術検討結果

1. 文献調査まとめ

1) はじめに

JICST 及び近年出版された化学技術情報誌から、産業廃棄物あるいは重金属分析の簡易化に関する文献調査を行った。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・蛍光 X 線分析を組み合わせて 1999 年以降のものについて調査した。検索の結果 JICST については特筆すべきものではなく、化学技術情報誌については 3 件の文献を入手した。

2) 化学技術情報誌による文献

a. 蛍光 X 線分析計の利用

喜多村 将史 Isotope News 1999 年 11 月号 p12-13

(要旨)

TN Technologies 社(アメリカ)製のポータブル蛍光 X 線分析計 Metallurgist の紹介で、装置の重量はバッテリー込みで 7.8kg であり、一次 X 線源には Fe 及び Cd の放射性同位体を用い、検出器は電気冷却することで現場での分析を可能にしている。代表的な測定精度及び検出限界は鉄合金及び Ni 合金について測定精度 0.006~0.5%、検出限界 0.05~0.8%である。

b. 可搬型蛍光 X 線分析計の利用

田村 浩一 Isotope News 1999 年 11 月号 p14-15

(要旨)

セイコーインスツルメンツ社製の可搬型蛍光 X 線分析計の紹介で重量は約 5 kg で、X 線発生源には空冷タイプの小型 X 線管球を使用している。検出器は電子冷却式で電源は AC100V の他、自動車のカセット電源も使用可。

測定元素範囲は、大気中測定では原子番号 19(カリウム)~92(ウラン)までで、He 充填システムを用いた場合、原子番号 13(アルミニウム)~92(ウラン)まで測定できる。

c. 東京都心における大気エアロゾルの化学組成

—蛍光 X 線分析法およびイオンクロマト分析法による 1 年間—

松田 和秀ほか 大気環境学会誌 第 34 巻第 3 号 1999 p251-259

(要旨)

東京都心のビル屋上において 95 年 3 月~96 年 2 月の 1 年間、大気エアロゾルのサンプリングを行った。大気エアロゾルはニュークリアエアロゾル上に 1 週間毎に採取し、蛍光 X 線装置とイオンクロマトグラフィによる定量分析を施した。

2 つの装置の併用により、季節を問わず大気エアロゾル濃度の約 40%を分析する事ができた。

2. 環境大気中重金属の簡易モニタリング法の検討

1) はじめに

有害物発生施設ならびに廃棄物処理施設における環境大気中の重金属は、設備からの直接飛散の他、二次発塵により拡散している。一般に操業が安定している設備では、安全衛生法の作業環境測定基準に従い、使用する金属元素等についての測定を、6ヶ月に1回の頻度で行い作業環境の安全確認を行っている。

しかし、廃棄物を取り扱う事業所では、廃棄物の種類により成分比率が大きく異なり、時には予測しない元素の混入も考えられる等の危険性が存在している。

本検討では、安全確認のために、環境大気中重金属の種類と量をモニタリングする手段として、ろ過捕集により浮遊粉塵の試料採取を行い、現場での直接分析を可能とするエネルギー分散型蛍光X線分析装置(ED-XRF)による定量分析の可能性を検証する。

また、連続モニタリング(間欠)を想定したサンプリング法での検証も行う。

2) 装置及び目標定量下限値

(1) 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線照射範囲：20mmΦ(7mmΦコリメーター使用時)
- ・測定方式：ファンクショナルパラメータ(FP)法(スタンダード方式)
- ・測定時間：10分間

(2) 目標定量下限値

環気中濃度を評価する基準としては、労働安全衛生法(日本)の作業環境測定基準に定められている管理濃度がある。

管理濃度が定められてない成分については、ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc)の定めた許容濃度として、TLV-TWA(time weighted average concentration:1日8時間, 1週40時間の正規の労働時間中の時間荷重平均濃度(大多数の労働者がその条件に連日繰り返し繰り返しばく露されても健康に悪影響を受けないと考えられる濃度))がある。

環気中金属濃度を測定する場合の目標定量下限値としては、これら基準の1/10値を検出できる手法でサンプリング及び分析をする必要がある。

各金属成分毎の基準値及び目標定量下限値を表2-3-2-1に整理した。

表2-3-2-1 金属成分と目標定量下限値

金属成分	記号	管理濃度 (mg/m ³)	TLV-TWA (mg/m ³)	目標定量下限値 1/10値(mg/m ³)
アルミニウム(金属及び酸化物)	Al		10	1
カドミウム(粉塵及び塩類)	Cd	0.05	0.05	0.005
クロム(金属)	Cr	0.05	0.5	0.005
ケイ素	Si		10	1
コバルト(金属粉塵及びヒューム)	Co		0.02	0.002
ジルコニウム化合物	Zr		5	0.5
スズ(酸化物及び無機化合物)	Sn		2	0.2
銅(粉塵及びミスト)	Cu		1	0.1
鉛(単体及び無機化合物)	Pb	0.1	0.05	0.005
ニッケル(金属)	Ni		1.5	0.15
バナジウム(ダスト及びヒューム)	V		0.03	0.003
バリウム(水溶性化合物)	Ba		0.5	0.05
塩素	Cl	0.72	1.5	0.072
砒素	As		0.01	0.001
マンガン(粉塵及びその化合物)	Mn	1	5	0.1
リン(三塩化リン)	P		1.5	0.15
鉄(鉄塩及び水溶性塩類)	Fe		1	0.1
チタン(酸化チタン)	Ti		10	1
マグネシウム(酸化マグネシウムのヒューム)	Mg		10	1
カルシウム(酸化カルシウム)	Ca		2	0.2

*目標定量下限値は両基準のうち、低い方の値の1/10値とした。

*表中の数値は金属単体の濃度に換算した値を示した。

3) 試料調整方法と分析感度確認

(1) 捕集用ろ紙の調整方法検討

捕集用ろ紙として表 2-3-2-2 の3種類を選定し、その中でもロール紙が市販されており、強度があり化学分析時のブランク値も低い、ポリロン(PF040)を用いる事とした。

表2-3-2-2 ろ紙の種類

種類	品名	圧力損失	捕集効率	成分	備考
ポリロン	PF040	0.21	95	PTFE	柔軟性、弾力性大
シリカ繊維	QR80	6.9	95	SiO ₂	アルミナハイダーにて補強
ダストモニター	HE-40T	0.27	99.66	セルロース、ガラス	強度大

*圧力損失:kPa(通気速度5cm/s)

*捕集効率(ポリロン, シリカ繊維):0.3μmの粒子, 通気速度5cm/sの場合

*捕集効率(ダストモニター):0.3μmの粒子, 通気速度82cm/sの場合

また、蛍光X線測定時の真空雰囲気による試料脱落飛散防止のため、ニスプレーによる試料固化を検討した。

・試料：焼却灰(平成10年度技術検討時に使用した焼却灰をボールミル粉碎(250rpm, 10分)後、瑪瑙乳鉢にて粉碎し、50μmの篩を通過した試料)

・試料を付着させたろ紙に、ニスプレーを約30cmの位置から3秒間吹きつけ固化。

表 2-3-2-3 に付着試料量を、表 2-3-2-4 に分析結果を示す。

表2-3-2-3 試料付着量

吸着剤	付着量(mg/cm ²)	備考
つやだしニススプレー(透明)	4.9	主成分:アクリル樹脂(アサヒペン製)

表2-3-2-4 ニススプレーによる試料調整 (%)

項目	化学分析値	蛍光X線値	項目	化学分析値	蛍光X線値
Na ₂ O	3.41	3.43	Cr ₂ O ₃	0.15	0.27
MgO	3.11	3.02	MnO	0.09	0.13
Al ₂ O ₃	18.93	13.58	Fe ₂ O ₃	3.97	4.75
SiO ₂	31.25	23.69	NiO	0.02	0.01
P ₂ O ₅	2.92	2.91	CuO	0.17	0.18
SO ₃	0.70	0.96	ZnO	0.39	0.45
Cl	1.55	1.52	SrO	0.04	0.01
K ₂ O	1.84	2.16	ZrO ₂	0.01	0.01
CaO	23.83	38.50	BaO	0.09	0.43
TiO ₂	1.81	2.74	PbO	0.05	0.05
V ₂ O ₅	0.01	0.11			

*化学分析値: Clは容量法、Na₂O、K₂Oは原子吸光法、その他の項目はICP-AESによる測定

表 2-3-2-4 より CaO あるいは SiO₂ といった、濃度が数 10%の項目については化学分析値との差が大きくなったが、その他の項目では比較的、化学分析値に近い結果が得られた。

CaO や SiO₂ 等で差が大きくなった原因として、試料がろ紙上に不均一に吸着したため、ろ紙中の炭素及びフッ素を検出してしまい FP 法での誤差が大きくなったためと考えられる。

この結果より、ニススプレーによる試料固化で蛍光 X 線分析をするにあたり、試料が均一にろ紙上に捕集できれば、環境大気分析に適用できる可能性がある事が確認できた。

(2) 模擬試料による分析感度確認

サンプリングの事前検討として、分析に必要な試料量(サフリング試料量)を調査した。調査には焼却灰粉末試料 ((1) で使用した試料) を 15 μ m 篩を通過させたものを用いて、ホリワロ紙 (PF040: 1 cm² あたり) に 0.03mg~1mg 試料をのせ、試料をニススプレーでろ紙上に固めた後、蛍光 X 線分析を行った。

試料重量及び分析結果を表 2-3-2-5 に示す。なお試料作成(ろ紙上に自由落下後、ニススプレーを 30cm の距離から 3 秒間吹きつけた)は図 2-3-2-1 の方法で行った。

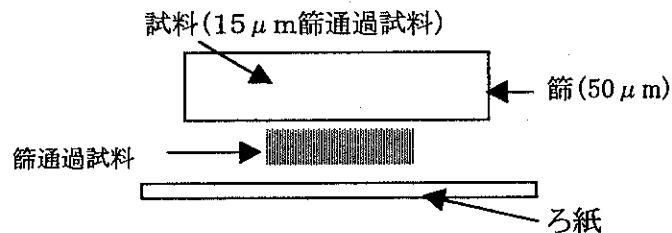


図2-3-2-1 試料作成法