

表2-3-2-5 化学分析値と蛍光X線分析値の比較 (%)

項目	ICP-AES 分析	蛍光X線分析					
		ろ紙上試料量 (mg/cm <sup>2</sup> )					
		1.25	0.425	0.2605	0.1985	0.0610	0.0325
Mg	1.88	0.87	1.62	3.67	2.47	—	—
Al	10.02	8.92	8.55	10.08	9.48	7.89	7.31
Si	14.61	13.69	13.90	15.08	14.99	14.81	14.66
P	1.27	2.00	2.00	2.36	2.15	1.78	1.88
S	0.28	0.58	0.56	0.66	0.74	0.68	1.33
Cl	1.55	3.69	3.92	4.28	4.29	5.37	7.50
K	1.53	1.81	1.84	1.78	1.49	1.14	1.80
Ca	17.03	24.99	23.76	18.50	20.45	22.36	19.90
Ti	1.08	1.14	1.22	0.91	1.09	—	—
V	0.01	0.03	0.03	—	—	—	—
Cr	0.10	0.15	0.15	—	—	—	—
Mn	0.07	0.08	0.04	0.10	0.09	0.16	—
Fe	2.87	1.70	1.40	0.99	1.19	1.61	1.06
Ni	0.02	0.02	0.04	—	—	—	—
Cu	0.14	0.06	0.11	0.15	0.25	0.47	1.81
Zn	0.31	0.15	0.17	—	—	—	—
Pb	0.05	0.09	0.12	—	—	—	—

\*表中の"—"は不検出

\*Clは容量法, Kは原子吸光法により測定した

表 2-3-2-5 より、各元素ごとの化学分析値と蛍光 X 線分析値をグラフ化した(図 2-3-2-2~2-3-2-18)

なお図中の TWA 値、管理濃度及び基準の 1/10 値は大気 1m<sup>3</sup>あたりの値を示した。

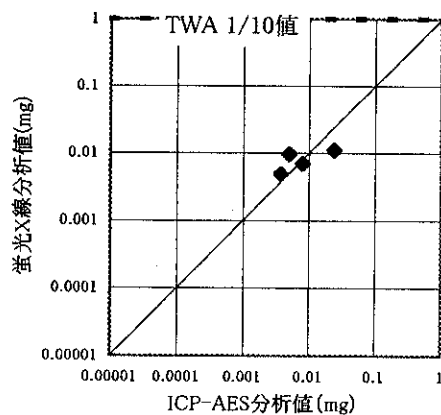


図2-3-2-2 Mgの比較

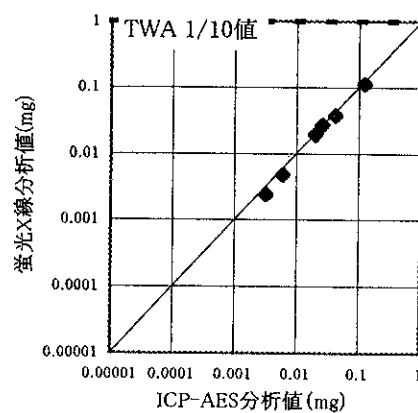


図2-3-2-3 Alの比較

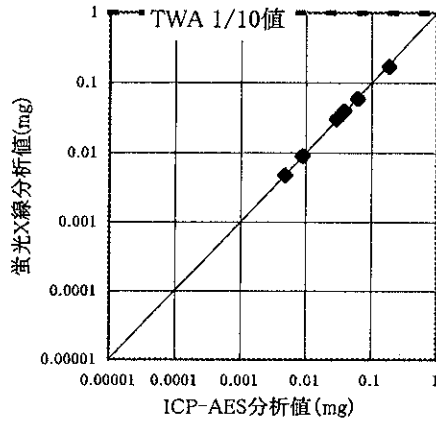


図2-3-2-4 Siの比較

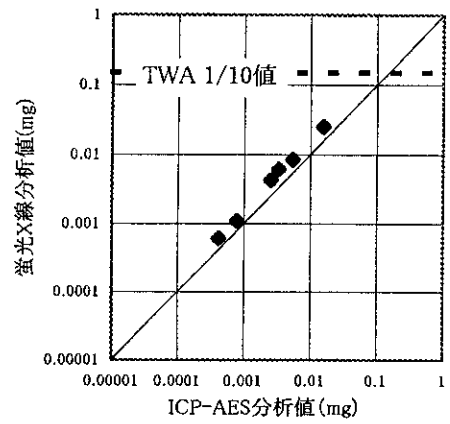


図2-3-2-5 Pの比較

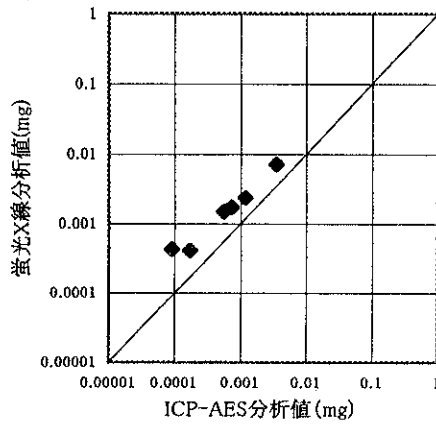


図2-3-2-6 Sの比較

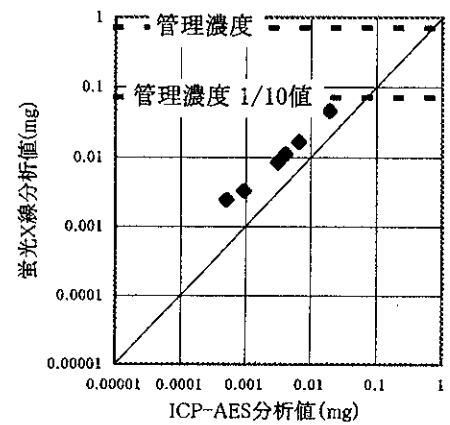


図2-3-2-7 Clの比較

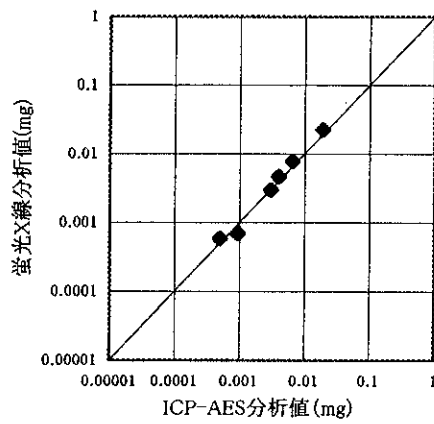


図2-3-2-8 Kの比較

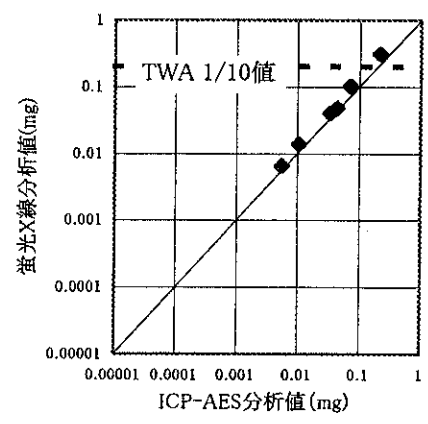


図2-3-2-9 Caの比較

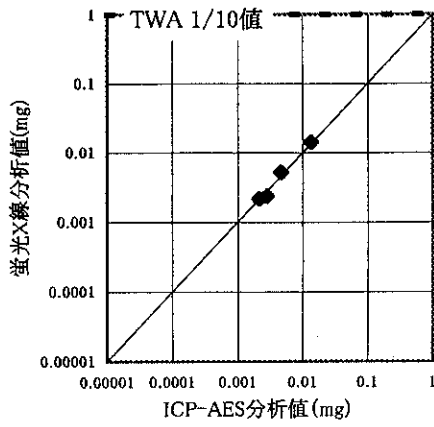


図2-3-2-10 Tiの比較

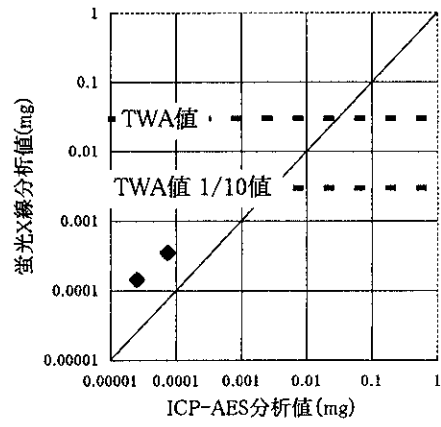


図2-3-2-11 Vの比較

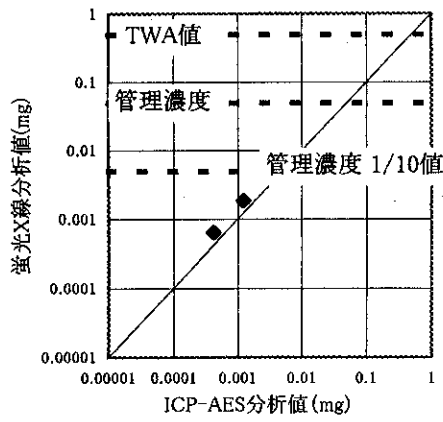


図2-3-2-12 Crの比較

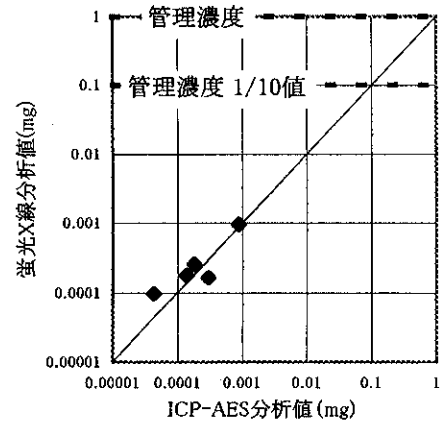


図2-3-2-13 Mnの比較

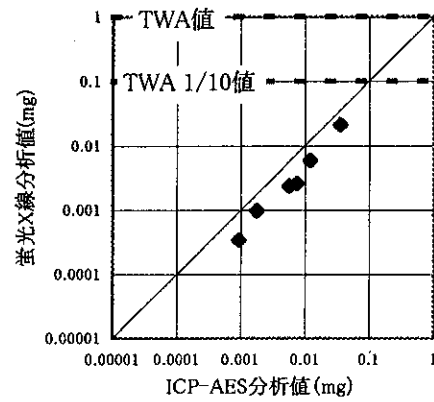


図2-3-2-14 Feの比較

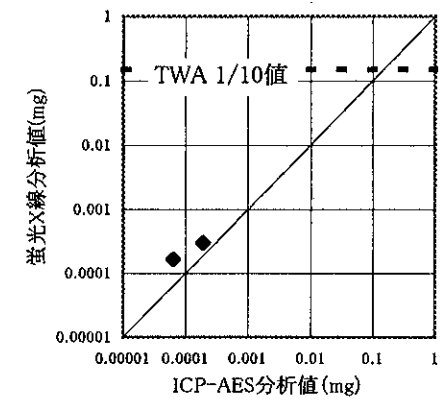


図2-3-2-15 Niの比較

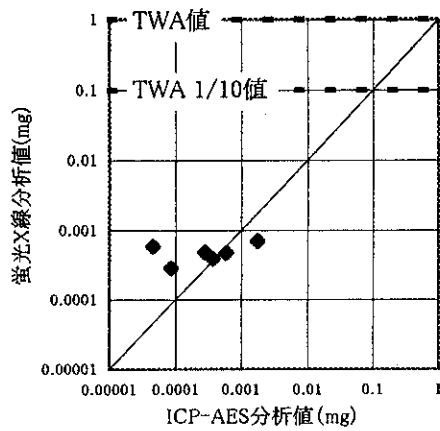


図2-3-2-16 Cuの比較

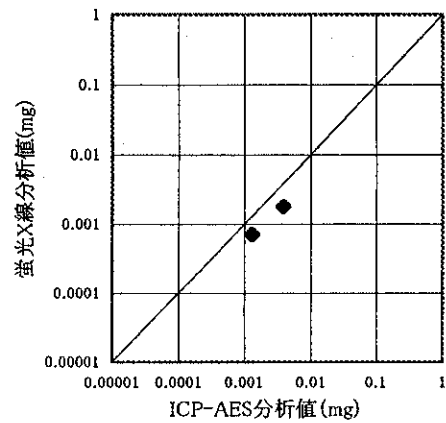


図2-3-2-17 Znの比較

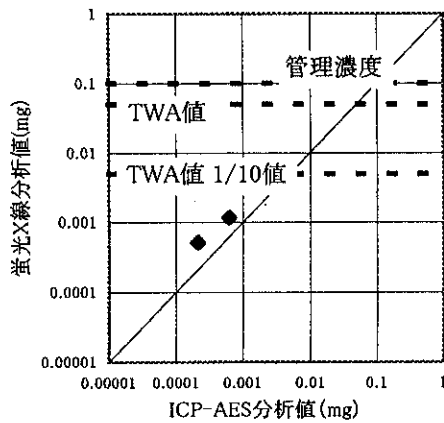


図2-3-2-18 Pbの比較

表 2-3-2-5 及び図 2-3-2-2~18 より、粉塵量が少なくなっていく程、検出項目が減り、低濃度の項目について化学分析値との差が大きくなっているのが分かる。

しかし、目標定量下限値（管理濃度または TWA 1/10 値）付近の金属量では、多くの項目でどの粉塵量でも化学分析値とオーダーが合っており、金属成分として 0.001 mg 以上あれば、蛍光 X 線分析の感度に問題がない事が確認できた。

### (3) 環気中浮遊粉塵実サンプリングによる定量性確認

#### (a) 吸引量と吸引時間

先の検討より、捕集方法としてハイボリュームサンプラー（吸引流量 400~700 L/min, ろ過面積 78.5cm<sup>2</sup>）を用いた場合、大気 1m<sup>3</sup> を吸引すれば、天秤の感度を無視すると目標定量下限値が最も低い As (TWA の 1/10 値が 0.001mg/m<sup>3</sup>) でも判定できる可能性が高い事が確認できており、実サンプリグをするに当たっては、捕集粉塵量を増やし分析精度及び天秤の精度・感度を確保するために、吸引流量 500 L/min について吸引時間 20min (総吸引量 10m<sup>3</sup>) と 60min (総吸引量 30m<sup>3</sup>) の 2 条件でサンプリグする事とした。

また、連続モニタリングを想定した場合のロール紙化を考慮し、ろ過面積が小さく取扱が容易なハイボリュームエアサンプラー（吸引流量 最大20 L/min,ろ過面積 3.80cm<sup>2</sup>）についても確認する事とした。ハイボリュームエアサンプラーの場合は最大吸引量である20 L/minで60min（総吸引量1.2m<sup>3</sup>）の条件でサブリックを行う事とした。（ハイボリュームエアサンプラーと比較し、ろ過面積が約20分の1なので、吸引量は約30分の1だが、捕集粉塵量は3分の2となる。）

(b) ハイボリュームエアサンプラー捕集試料

サンプリングを表2-3-2-6の条件及で行い、大気中金属濃度の蛍光X線分析値とICP-MS分析値を比較した。蛍光X線分析ではスプレによる粉塵固化を行った。

（ろ紙は事前に105°Cで乾燥し、サンプリング直前までデシケーター中で保存した）

表2-3-2-6 サンプリング条件

試料採取日	平成11年11月19日
試料採取場所	金属関係の工場敷地内
採取ろ紙	ポリフロン(PF040)Advantec製
ろ紙大きさ	110mmΦ
エアサンプラー	柴田科学器械製 ハイボリュームエアサンプラー(HVC-500)
大気吸引速度	500L/min
大気吸引時間	20min,60min/各ヶ所
大気吸引量	10m <sup>3</sup> ,30m <sup>3</sup>

結果は表2-3-2-7及び図2-3-2-19～22となった。

表2-3-2-7 実サンプルの測定結果 (mg/m<sup>3</sup>)

場所	地点A				地点B			
	10m <sup>3</sup>		30m <sup>3</sup>		10m <sup>3</sup>		30m <sup>3</sup>	
粉塵量	1.2mg		6.4mg		0.7mg		2.5mg	
	0.015mg/cm <sup>2</sup>		0.081mg/cm <sup>2</sup>		0.009mg/cm <sup>2</sup>		0.032mg/cm <sup>2</sup>	
項目	ICP-MS		ICP-MS		ICP-MS		ICP-MS	
分析法	蛍光X線		蛍光X線		蛍光X線		蛍光X線	
Ti	-	-	0.091	0.101	-	-	0.030	0.016
Mn	0.126	0.066	0.127	0.082	0.036	0.049	0.045	0.058
Mg	-	-	0.742	0.141	-	-	-	-
Al	1.36	0.641	1.18	1.24	0.254	0.189	0.421	0.359
Cu	0.010	0.078	0.016	0.047	0.035	0.057	0.013	0.068
Zn	0.117	0.038	0.101	0.048	0.049	0.124	0.077	0.107
Ni	0.006	0.005	0.005	0.013	-	-	-	-
Pb	-	-	0.013	0.026	-	-	-	-
Ca	2.68	1.78	2.73	3.39	0.700	0.809	0.961	0.858
Fe	2.54	0.955	3.38	2.23	1.38	0.922	2.59	2.08
V	0.006	0.008	0.005	0.018	-	-	-	-
Cr	0.022	0.049	0.028	0.065	0.006	0.028	0.003	0.005
Si	2.44	1.83	2.38	3.53	0.692	1.09	0.760	1.28

\*Mg,Al, Ca,Fe及びCrはICP-AES分析

\*"-は、不検出

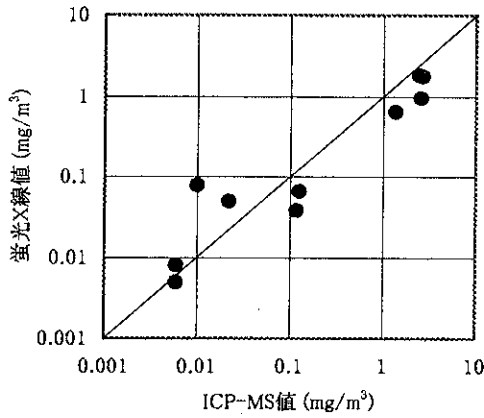


図2-3-3-19 試料1(地点A,10m<sup>3</sup>)

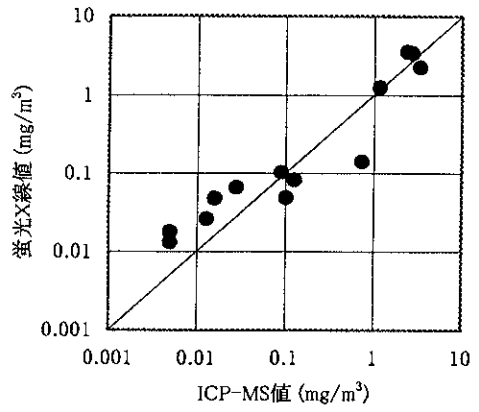


図2-3-2-20 試料2(地点A,30m<sup>3</sup>)

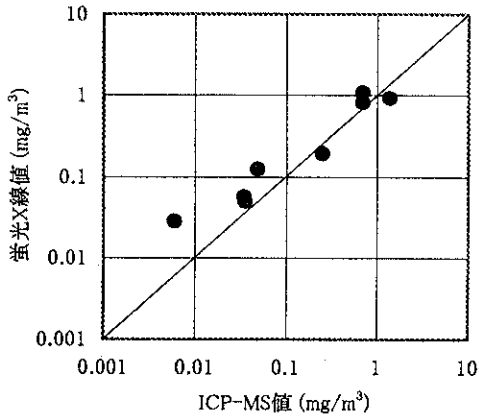


図2-3-2-21 試料3(地点B,10m<sup>3</sup>)

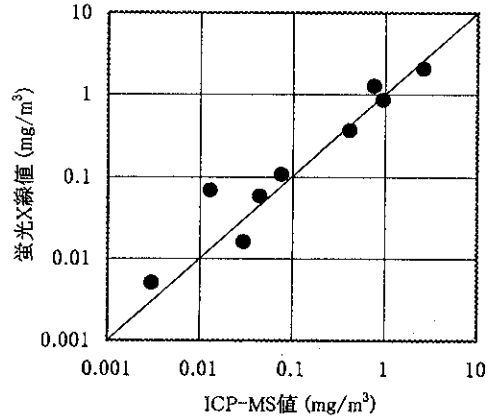


図2-3-2-22 試料4(地点B,30m<sup>3</sup>)

結果を見てみると、多少ばらつきが見られるものの、定性分析としては問題がない事が確認できた。

この結果より、ハイボリュームアサプレーを用いたサンプリング後、ニスプレーで捕集粉塵を固化し蛍光X線分析をする事で、大気中金属濃度の定性分析ができる可能性が高い事が確認できた。

また当然であるが、大気中粉塵濃度にもよるが吸引大気量が多い程、検出元素が増え分析精度が高くなる事も確認できた。

(c) ローボリュームエアサンプラー捕集試料

連続モニタリングを想定し、取扱が簡単でロール紙を用いた場合のろ過面積を小さくできる、ローボリュームエアサンプラーを用いたサンプリングでの蛍光 X 線分析の可能性を検討した。

サンプリングは、表 2-3-2-8 の条件で行い、蛍光 X 線分析値を ICP-AES 分析値と比較した。また、参考としてハイボリュームエアサンプラーによるサンプリング及び分析も行った。

結果は、表 2-3-2-9 及び図 2-3-2-23 (定量下限値以下のデータは比較せず) となった。

表2-3-2-8 サンプリング条件(2)

試料採取日	平成11年12月28日	
試料採取場所	金属関係の工場敷地内	
採取ろ紙	ポリフロン(PF040)Advantec製	
捕集方法	ローボリュームエアサンプラー	ハイボリュームエアサンプラー
ろ紙大きさ	25mmΦ	110mmΦ
有効ろ過面積	3.80cm <sup>2</sup>	78.5cm <sup>2</sup>
ろ紙ホルダー	使用せず	アスベストサンプリング用 (開口部 5mmΦ)
エアサンプラー	柴田科学器械製 SL-15P	柴田科学器械製 HVC-500
大気吸引速度	20L/min	500L/min
大気吸引時間	60min	60min
大気吸引量	1.2m <sup>3</sup>	30m <sup>3</sup>

表2-3-2-9 実サンプルの測定結果(2) (mg/m<sup>3</sup>)

場所	地点C			
項目	ハイボリュームエアサンプラー		ローボリュームエアサンプラー	
	ICP-AES	蛍光X線	ICP-AES	蛍光X線
粉塵量	11.6mg 0.148mg/cm <sup>2</sup>		0.235mg 0.062mg/cm <sup>2</sup>	
Mg	0.0249	0.0252	0.0161	0.0245
Al	0.0420	0.0358	0.0186	0.0160
Si	0.0460	0.0590	0.0252	0.0260
S	0.0112	0.0110	-	-
Ca	0.0272	0.0351	0.0264	0.0166
Ti	0.0011	0.0007	0.0005	0.0005
Cr	0.0001	0.0004	0.0002	0.0003
Mn	0.0026	0.0039	0.0032	0.0025
Fe	0.0480	0.0465	0.0264	0.0300
Cu	0.0008	0.0007	0.0002	0.0004
Zn	0.0006	0.0017	0.0020	0.0008
Pb	0.0006	0.0004	0.0003	0.0006

\*1:“-”は、不検出

\*2: Cr, Cu, Zn, Sr及びPbはICP-MSで、KはAAで測定した。

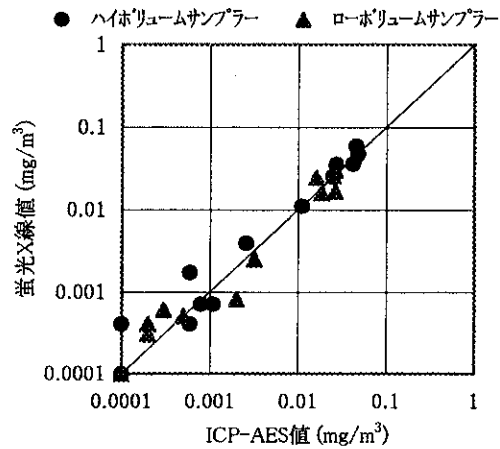


図2-3-2-23 サンプルング法の比較

表 2-3-2-9 及び図 2-3-2-23 より、両サンプリング法ともに蛍光 X 線値と ICP-AES 値の間に大きな差は見られず、ローボリュームエアサンプラーによるサンプリング(ろ紙径 25mmΦ, アスベスト用サンプリング用紙使用)でも定性分析が可能である事が確認できた。

また、ローボリュームエアサンプラーによる方法が、若干ハイボリュームエアサンプラーの結果より ICP-AES 値に近い結果となったのは、低流量による吸引及びアスベスト用サンプリング用紙使用により、浮遊粉塵の粒径選別が行われ、ろ紙上に均一に捕集ができた事によるものだと考えられる。

(d) 蛍光 X 線分析の繰り返し精度

蛍光 X 線分析でろ過捕集試料を分析した場合、分析精度がどの程度あるか確認した。

確認は、ハイボリュームエアサンプラーによるサンプリング試料 ((c) で捕集した試料を、ニスプロで固化 (30cm の距離、3 秒間吹きつけ)) を、連続 10 回蛍光 X 線分析を行い元素毎の CV% を求めた。

結果は表 2-3-2-10 (参考として ICP 分析値も示す) 及び図 2-3-2-24 となった。結果より、粉塵中濃度として約 0.2% 以上あれば CV で 10% 程度が確保できる事が確認できた。但し Mg のように軽元素では蛍光 X 線装置の感度が低く、濃度が高くても CV% が高くなる。



表2-3-2-10 蛍光X線分析の精度(繰り返し精度)

元素	ICP分析 (%)	蛍光X線分析(繰り返し回数)(%)										平均値	CV%
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Mg	6.44	7.09	10.2	6.47	6.45	7.03	7.03	7.06	10.7	7.27	6.62	7.60	20.4
Al	10.9	9.03	8.01	8.95	8.90	9.09	9.09	9.14	8.58	9.03	9.05	8.89	3.9
Si	11.9	13.8	12.9	14.4	14.2	14.0	13.9	14.2	13.3	14.2	14.2	13.91	3.3
S	2.90	2.47	2.87	2.44	2.88	3.07	3.09	2.88	2.80	2.75	2.80	2.80	7.6
Ca	7.03	9.26	9.00	9.68	9.38	9.32	9.35	9.18	8.65	9.24	9.30	9.24	2.9
Ti	0.284	0.344	0.257	0.404	0.380	0.246	0.319	0.333	0.362	0.348	0.328	0.33	14.9
Cr	0.026	0.092	0.081	0.178	0.088	0.119	0.095	0.125	0.110	0.144	0.119	0.12	25.5
Mn	0.672	0.387	0.270	0.328	0.423	0.396	0.340	0.357	0.329	0.354	0.449	0.36	14.3
Fe	12.4	15.1	12.9	14.7	15.7	15.2	15.0	15.0	13.1	15.1	15.3	14.71	6.3
Cu	0.207	0.114	0.153	0.263	0.137	0.192	0.111	0.100	0.162	0.162	0.197	0.16	30.9
Zn	0.155	0.264	0.293	0.290	0.421	0.232	0.256	0.282	0.275	0.333	0.319	0.30	17.7

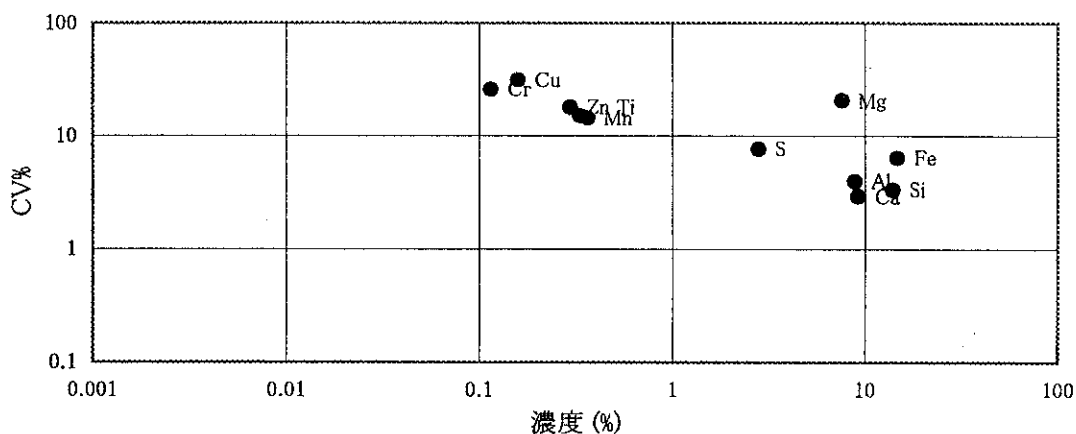


図2-3-2-24 蛍光X線分析の精度

(e) 実サツリツク試料の元素毎の分析値比較

(b) 及び (c) の各サツラテによる全分析結果を元素毎に比較した結果、表 2-3-2-11 及び図 2-3-2-25~37 (粉塵中濃度ではなく重量で比較) となった。なお図中の TWA 値、管理濃度及び目標定量下限値 (1/10 値) は大気 1m<sup>3</sup> 中の重量を示した。

また▲はローリユームアサツラテの、●はハイリユームアサツラテの結果を示す(図中のデータを 1m<sup>3</sup> 中の重量にすると、ハイリユームアサツラテで 1/30 に、ローリユームアサツラテで 1/1.2 となる。)

図より、Cr, Ni 及び Cu については若干蛍光 X 線値が高い結果となったが、それ以外の元素では比較的 ICP 値に近い結果が得られた。

これらの結果より蛍光 X 線分析による方法でも定性分析としては問題がなく、また低流量のローリユームアサツラテによるサツリツクでも目標定量下限値を満足する事が確認する事が確認できた。

表2-3-2-11 測定濃度一覧

(wt%)

地点	A				B				C			
方法	ハイボリウムエアサンプラー		ハイボリウムエアサンプラー		ハイボリウムエアサンプラー		ハイボリウムエアサンプラー		ハイボリウムエアサンプラー		ローボリウムエアサンプラー	
吸気量	10m <sup>3</sup>		30m <sup>3</sup>		10m <sup>3</sup>		30m <sup>3</sup>		30m <sup>3</sup>		1.2m <sup>3</sup>	
分析法	EDXRF	ICP	EDXRF	ICP	EDXRF	ICP	EDXRF	ICP	EDXRF	ICP	EDXRF	ICP
Mg	-	-	0.659	3.48	-	-	-	-	6.52	6.44	12.5	8.22
Al	5.34	11.3	5.83	5.53	2.70	3.63	4.30	5.05	9.26	10.9	8.17	9.50
Si	15.2	20.3	16.5	11.2	15.5	9.89	15.3	9.01	15.3	11.9	13.3	12.9
S	-	-	-	-	-	-	-	-	2.85	2.90	-	-
Ca	14.8	22.3	15.9	12.8	11.6	10.0	10.3	11.5	9.08	7.03	8.48	13.5
Ti	-	-	0.473	0.428	-	-	0.190	0.365	0.181	0.284	0.255	0.255
Cr	0.408	0.182	0.305	0.133	0.403	0.079	0.061	0.038	0.103	0.026	0.153	0.102
Mn	0.550	1.05	0.383	0.596	0.704	0.509	0.701	0.541	1.01	0.672	1.28	1.63
Fe	7.96	21.1	10.4	15.9	13.2	19.8	24.9	31.1	12.0	12.4	13.9	12.2
Ni	0.040	0.047	0.060	0.021	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.648	0.083	0.221	0.077	0.810	0.502	0.810	0.157	0.181	0.207	0.204	0.102
Zn	0.317	0.977	0.223	0.473	1.78	0.696	1.29	0.930	0.440	0.155	0.409	1.02
Pb	-	-	0.122	0.060	-	-	-	-	0.103	0.155	0.306	0.153

\*表中のEDXRFは蛍光X線分析、ICPはICP-AES、ICP-MS及び原子吸光法 \*"-表示は検出せず

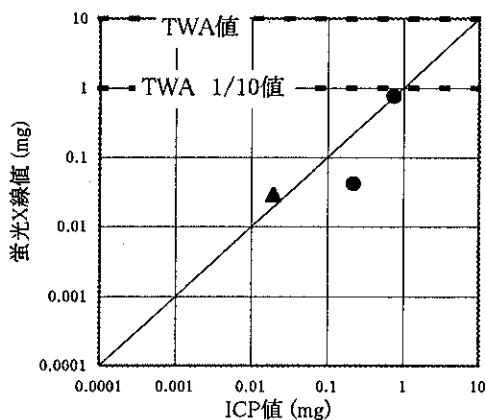


図2-3-2-25 Mgの相関

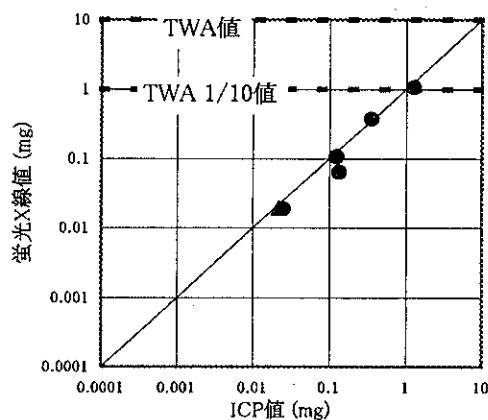


図2-3-2-26 Alの相関

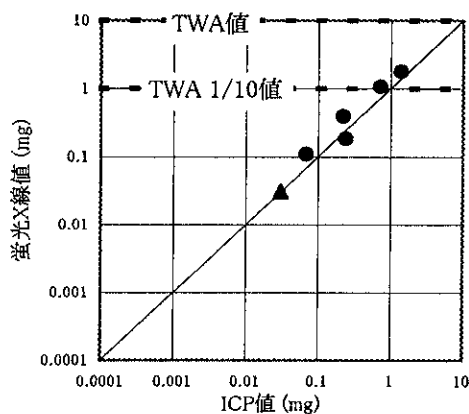


図2-3-2-27 Siの相関

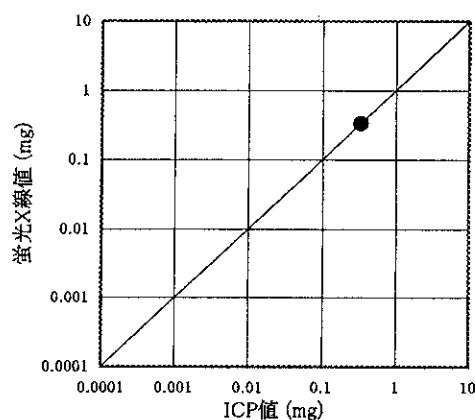


図2-3-2-28 Sの相関

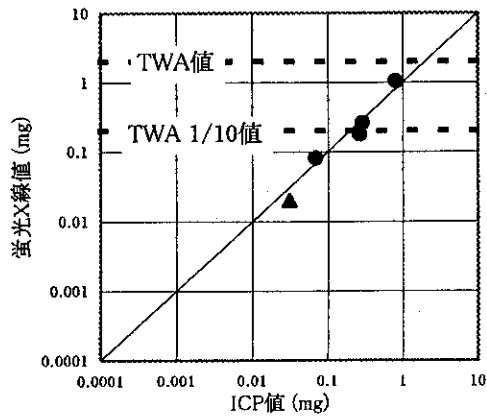


図2-3-2-29 Caの相関

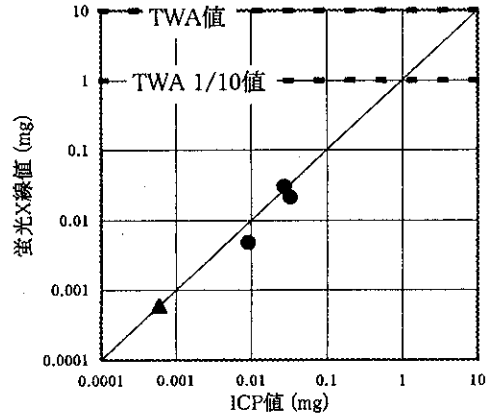


図2-2-2-30 Tiの相関

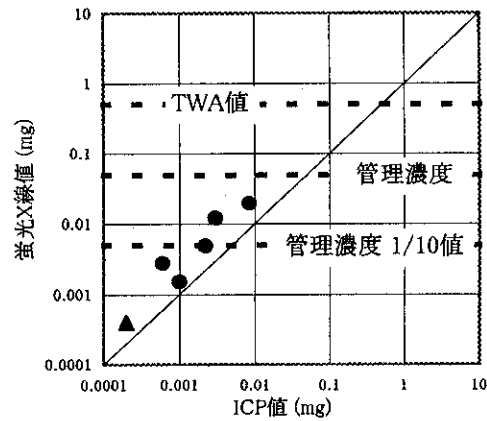


図2-3-2-31 Crの相関

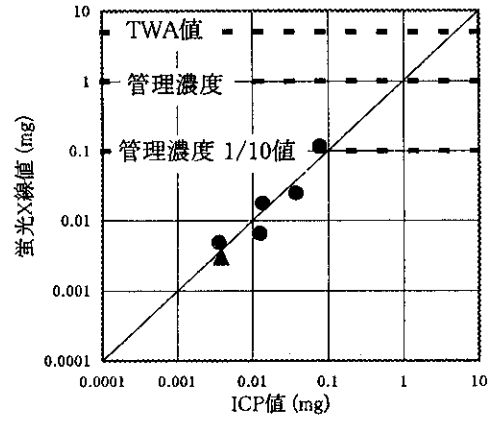


図2-3-2-32 Mnの相関

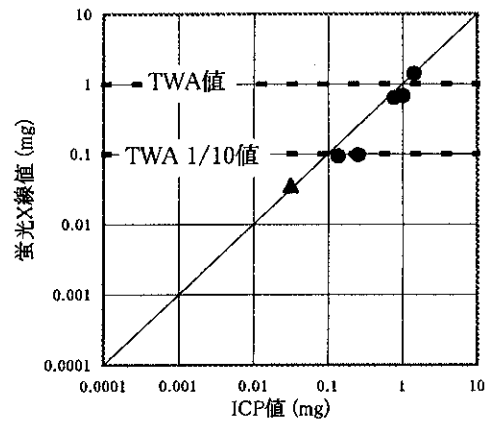


図2-3-2-33 Feの相関

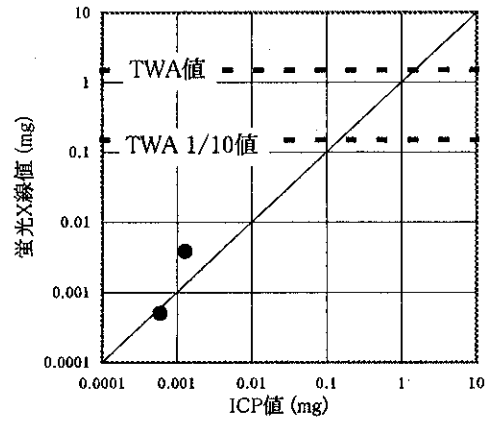


図2-3-2-34 Niの相関

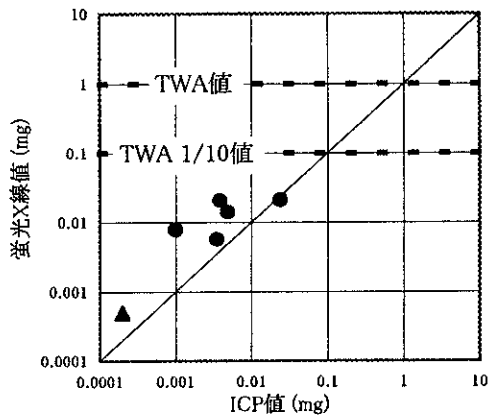


図2-3-2-35 Cuの相関

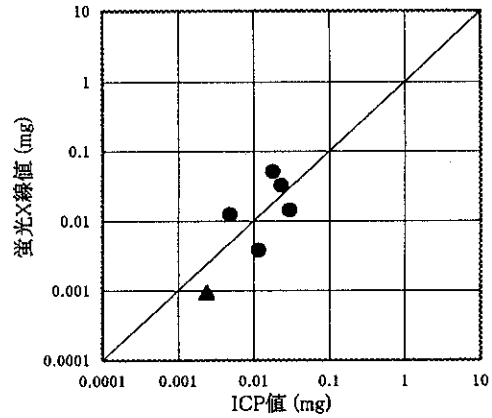


図2-3-2-36 Znの相関

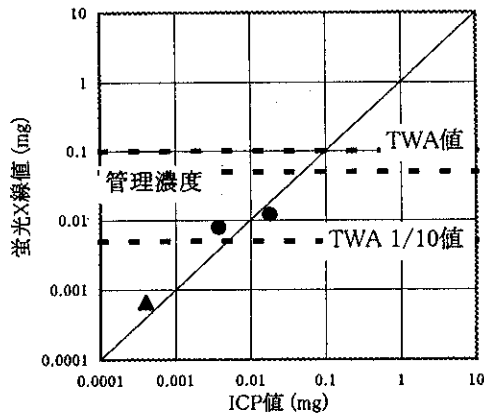


図2-3-2-37 Pbの相関

#### 4) まとめ

作業環境中の有害金属濃度のモニタリング手法として、ろ過捕集後I初キ-分散型蛍光X線装置による、短時間間欠連続分析が可能である事が判った。

自動分析装置化にあたっては、ろ過捕集後のテープ（ロール紙）を自動分析できるようにする等の設計上の課題が存在しているが、ロール紙の材質や粉塵の保持方法、感度等の基本的な事項は今回の検討で確認できた。

今後、粉塵種が異なった場合のデータ蓄積により一層、測定の信頼性は向上すると考えられる。特に炭素等の低感度元素が多く存在する場合の挙動も確認しておく事が必要である。

#### 5) 参考文献

- ・ACGIH 化学物質と物理因子の TLV 化学物質の BEI(1997年度)  
 沼野 雄志 訳 日測協資料 No45 (社)日本作業環境測定協会 発行
- ・I初キ-分散型X線分析 半導体検出器の使い方  
 合志 陽一・佐藤 公隆 編 日本分光学会測定法シリーズ 18  
 株式会社 学会出版センター 発行

## 2-4 揮発性有機化合物の分析方法の調査と評価

### 2-4-1 揮発性有機化合物の分析方法の調査

廃棄物に係わる揮発性有機化合物の測定は、廃棄物の処理・取り扱い判定の判断を迅速に行うためにも分析室へ持ち帰っての測定ではなく、すぐその場で分析結果を得たいという要請がある。また揮発性有機化合物は対象物質の性質からも現場での測定が望ましい。

揮発性有機化合物の分析装置は、数年前に比較して現場分析可能な機器が増加しているばかりでなく、低濃度まで測定できる（検出下限が低くなっている）ようになってきている。

現場分析法に要求される条件としては、装置がコンパクトであること、取り扱いが簡易であること、設備に特殊な条件が必要でないことなどがある。今後の測定の対象物質の多様化・高感度化にも対応できるような装置が要求される。

調査の方法は、JICST、インターネットなどを利用した文献調査、講習会・展示会等での情報収集および分析機器メーカーの聞き取り調査で行った

調査結果を表2-4-1 揮発性有機化合物を対象とした分析機器に示す。

装置の原理としてはPID検出法、質量分析法、赤外吸収分析法である。

試料の形態はガス体はすべての機器で可能だが、固体試料、液体（汚泥）等はヘッドスペース法によりPID検出法、質量分析法が測定可能である。

表2-4-1.揮発性有機塩素化合物を測定対象とした on-site 分析機器(その1)

No.	分析機器名称	型番	原理・検出器	メーカー	サンプルの形態			定性	定量	測定濃度範囲(ppmV)	重量(kg)	バッテリー稼働時間(h)
					ガス	湿土	水					
1	ルディイガスモニター	2020	PID	パキエルフ	○	○	○	○	0.5 ~ 2,000	0.79	8	
2	Voyager	-	PID	パキエルフ	○	○	○	○	0.01 ~ 100ppmV換算	6.8	6 ~ 9	
3	ポータブルガスアナライザ	GC-311	PID	日本電子デラム(株)	○	○	○	○	0.01 ~ 0.05 以上	20	要電源	
4	ポータブル VOC モニター(土壌用)	VM76	PID	横河電機(株)	○	○	○	○	0 ~ 1999	0.5	10	
5	ポータブル VOC モニター(工場用)	VM30	PID	横河電機(株)	○	○	○	○	0 ~ 2999	0.18	12	
6	大気分析用オープンパス FT-IR システム	Air Sentry -FTIR	NIR	ニューリー・インシステムズ(株)	○	○	○	○	数 ppbV 以上	70	要電源	

表 2-4-1. 揮発性有機塩素化合物を測定対象とした on-site 分析機器(その 2)

No.	分析機器名称	型番	原理・検出器	メーカー	サンプルの形態			定性	定量	測定濃度範囲(ppmV)	重量(kg)	バッテリー稼働時間(h)
					ガス	湿土	水					
7	ポータブルガス分析計	MS-200	MS(飛行時間型)	(株)堀場製作所	○	○	○	○	数 ppbV ~ 数十 ppbV 以上	20	連続 2.5	
8	可搬型 GC/MS システム	Spectra Trak573	MS (四重極)	ニューリー・インスツルメンツ(株)	○	○	○	○	数 ppbV 以上	40	要電源	
9	ポータブル GC/MS	HAPSITE	MS (四重極)	ライバルト(株)	○	○	○	○	数 ppbV 以上	16	3	
10	卓上型 FT-IR	インフレッサー 2000	(N)IR	ブラウン・ルーベ	○	○	×	○	要検討	29	要電源	
11	Bomen	8200 シリコン	(N)IR	セキカイトロ	○	×	×	○	数 ppbV ~ 数十 ppbV 以上	20 ~ 40	要電源	
12	ガス分析専用7-リニア変換赤外線光度計	FT-730G	IR	(株)堀場製作所	○	×	×	○	2.8 ~ 50 ppbV 2.0 ~ 50 ppbV	50	要電源	

## 2-4-2 長光路赤外分光分析法による汚泥中の揮発性有機物の定量

### 1. はじめに

産廃汚泥中の揮発性有機物を簡便、迅速に測定する新しい手法として、長光路赤外分光分析法の適用可能性を検討するために予備試験を実施した。その結果、適用可能性が高いと考えられたので報告する。

分析対象として、次の3種類の化合物を検討した。

- ①トリクロロエチレン(略称 TCE)
- ②テトラクロロエチレン(略称 PCE)
- ③ベンゼン (略称 Benzene)

### 2. 試験器材と試験方法

#### 1) 試薬

##### (1)標準品

- ・ TCE : 試薬特級, キシダ化学(株)製
- ・ PCE : 試薬特級, キシダ化学(株)製
- ・ Benzene : 試薬特級, キシダ化学(株)製

##### (2)水

- ・ ミネラルウォーター(ボルビック)

#### 2) 長光路赤外分光分析装置

##### (1)フーリエ変換赤外分光分析装置

分光分析装置の概略を図2-4-2-1に示す。

- ・ 赤外分光分析装置: BOMEM社製 Model 8200 デモタイプ
- ・ 検知器: MCT 500  $\text{cm}^{-1}$ カットオフタイプ, 窓材はKRS-5
- ・ 長光路赤外セル: タイプT4, 光路長 10 m, 内容積 2.3  $\mu\text{l}$

##### (2)バイアルビンの温度調節器

- ・ ドライバス: Thermolyne製 Type 17600

#### 3)標準ガスの調製方法

濃度1,000ppmVの標準ガスを下記操作により、各化合物について個別に調製した。

- ①真空ビン(内容積 1  $\mu\text{l}$ )を1分間窒素パージした後、真空ポンプで15分間減圧する(13 Pa以下程度まで)。
- ②減圧した真空ビン1本につき、1種類の試薬を 4  $\mu\text{l}$ 、マイクロシリンジで注入する。
- ③15分間放置して試薬をガス化させた後、テドラバッグに封入した窒素ガスを吸い込ませて大気圧に戻す。



尚、各化合物の標準ガス濃度を次式によって計算すると、表2-4-2-1のようになるが、1,000 ppmVとして以下記述した。

$$C_v = ( ( V \times d ) / M_w ) \times V_s \times ( K + T ) / K \times P_u$$

$C_v$ ; 25 °Cにおける標準ガス濃度( $\mu\ell/\ell$ )

$V$ ; 真空ビンに注入する各試薬量( $\mu\ell/\ell$ )

$d$ ; 注入する試薬の比重( $g/m\ell$ )

$M_w$ ; 注入する試薬の分子量( $g$ )

$V_s$ ; 標準状態における気体の体積(即ち 22.4  $\ell$ )

$K$ ; 絶対温度(K)

$T$ ; 標準ガス濃度を算出する時の温度(25 °Cとする)

$P_u$ ; 標準試薬純度 (%)

表2-4-2-1. 各化合物の標準ガス濃度  
( $\mu\ell/\ell$ , 25°C, 101.3 kPa)

TCE	1087 $\mu\ell/\ell$
PCE	955 $\mu\ell/\ell$
Benzene	1102 $\mu\ell/\ell$

#### 4)標準ガスの長光路赤外分光分析方法

以下の手順で操作した。

- ①長光路赤外セルを真空ポンプで10分間減圧(13 Pa以下程度まで)する。
- ②標準ガスをガスタイトシリンジを用いて、長光路セルに注入する。標準ガスの注入量を、0.23 m $\ell$ , 1.15 m $\ell$ , 2.3 m $\ell$ , 11.5 m $\ell$ , 23 m $\ell$ と変化させて長光路赤外セル中の化合物濃度を0.1 ppmV, 0.5 ppmV, 1 ppmV, 5 ppmV, 10 ppmVに調製した。
- ③長光路赤外セルに窒素を注入して大気圧に戻す。
- ④目視で赤外吸収スペクトルに顕著な変化が認められなくなるまで待った後、赤外分光分析を開始する。

<フーリエ変換赤外分光分析条件>

分析波数領域: 500  $cm^{-1}$ ~20,000  $cm^{-1}$

分解能: 1  $cm^{-1}$

積算回数: 32回(測定時間 約 2分)

128回(測定時間 約 9分)

## 5) 模擬汚染汚泥からの揮発性有機物の溶出及び固液分離方法

以下の手順で操作した。

- ①容量300 mLのネジ口三角フラスコに回転子を入れる。
- ②K社排水処理場から入手した圧力脱水処理後の汚泥 31.8±1.0 gを素早く秤量する。
- ③秤量した汚泥の全量を素早く上記①の三角フラスコに入れる。
- ④上記③の三角フラスコに汚泥/水の重量体積比が10%となるように素早く水を入れ、更に、揮発性有機化合物を汚泥重量に対して100 ppmになるように素早く添加して、ネジ口を締める。尚、揮発性有機化合物を添加しないものも調製し、ブランクとした。
- ⑤上記④試料液を常温(約 20°C)で、自公転スターラーを用いて、毎分200回転で4時間連続して攪拌する。
- ⑥4時間攪拌後、試料液を20分間静置する。
- ⑦試料液を容量50 mLネジ口沈殿管に満杯にとり、気相部分が生じないようにネジ栓を締め、毎分2,000回転で20分間遠心分離する。
- ⑧遠心上澄水10 mLを容量22 mLのバイアルビンに分取し、密栓する。
- ⑨バイアルビンのヘッドスペースガスを赤外分光測定するまで、冷蔵庫中4°C以下で保存する。

## 6) ヘッドスペースガスの長光路赤外分光分析方法

以下の手順で操作した。

- ①ドライバス温度を60°Cに調製する。
- ②試料水入りのバイアルビン冷蔵庫から取り出して室温(約25°C)に戻す。
- ③バイアルビンドライバスに15分間セットして温度調製した後、1分間振盪する。
- ④予め真空ポンプで10分間減圧(13 Pa以下)した長光路赤外セルに、バイアルビンのヘッドスペースガス 2.5mLをガスタイトシリンジを用いて注入する。
- ⑤長光路赤外分光セルに窒素を注入して大気圧に戻す。
- ⑥目視で赤外吸収スペクトルに顕著な変化が認められなくなるまで待った後、赤外分光分析を開始する。

<フーリエ変換赤外分光分析条件>

分析波長領域：500 cm<sup>-1</sup>～20,000 cm<sup>-1</sup>

分解能：1 cm<sup>-1</sup>

積算回数：32回(測定時間 約 2分)

128回(測定時間 約 9分)

### 3. 結果と考察

#### 1) 各化合物の指紋領域の確認

各化合物の赤外吸収スペクトルを確認するために、長光路赤外セル中の化合物ガス濃度が 1 ppmV となるように、各化合物の標準ガスをガスタイトシリンジで長光路セルに注入して、赤外分光分析した。

次の条件で測定した分析結果を一例として、図 2-4-2-2 に示す。

- ・長光路赤外セル中のベンゼン濃度：1 ppmV
- ・積算回数：32回

ベンゼンの主吸収スペクトルの近傍に二酸化炭素の極大吸収スペクトルが認められるものの、ベンゼンの赤外吸収スペクトルライブラリー(添付資料 2-4-2-1)と同様のスペクトルが得られた。

二酸化炭素の影響を調べる為に、ガスタイトシリンジで大気を 2.3 mL, 23 mL と長光路赤外セルに注入して、ベンゼン(1 ppmV)の赤外吸収スペクトルの変化を調べた。

結果を図 2-4-2-3 に示す。二酸化炭素の注入量によって、二酸化炭素の赤外吸収スペクトルは大きくなるが、ベンゼンの赤外吸収スペクトルに顕著な変化は認められなかった。試験した範囲において、ベンゼンの赤外吸収スペクトルは二酸化炭素の赤外吸収スペクトルに顕著な影響を受けないと考えられた。

TCE および PCE についても、赤外吸収スペクトルを測定した。結果を図 2-4-2-4 と図 2-4-2-5 に示す。赤外吸収スペクトルライブラリー(添付資料 2-4-2-2, 添付資料 2-4-2-3)と比較して同様のスペクトルが得られた。

TCE と PCE の極大赤外吸収は、各  $845\sim 854\text{ cm}^{-1}$  および  $910\sim 920\text{ cm}^{-1}$  にあるため、水蒸気や二酸化炭素の赤外吸収スペクトルから顕著な影響を受けないと考えられる。

また、Benzene、TCE、PCE の極大吸収領域は異なるため、お互いに顕著な影響を及ぼさない。

#### 2) 標準ガスの長光路赤外分光分析結果

長光路赤外セル中の化合物濃度と極大吸収部の吸光度との関係を調べた結果を図 2-4-2-6 (Benzene)、図 2-4-2-7 (TCE)、図 2-4-2-8 (PCE) に示す。

いずれの化合物についても、長光路赤外セル中の化合物濃度が高くなると極大吸収部の吸光度が大きくなる傾向が認められた。両者について、最小二乗法により相関分析した結果をそれぞれの図中に記載した。相関係数  $R^2$  は化合物によって多少異なるが、0.986~0.999 程度と試算できた。

### 3) ヘッドスペースガスの長光路赤外分光分析結果

ブランクのヘッドスペースガスの分析結果を図2-4-2-9に示す。二酸化炭素による赤外吸収スペクトルは認められたが、分析対象のBenzene、TCE、PCEによる赤外吸収スペクトルは認められなかった。

Benzeneを添加した汚泥抽出液の遠心分離上澄水のヘッドスペースガスの分析結果を図2-4-2-10に示す。二酸化炭素による赤外吸収スペクトルの他、Benzeneによる赤外吸収スペクトルが認められた。

TCEまたはPCEを添加した汚泥抽出液の遠心分離上澄水のヘッドスペースガスの分析結果もBenzeneの場合と同様、添加した化合物による赤外吸収スペクトルと二酸化炭素による赤外吸収スペクトルが認められた(赤外吸収スペクトルは割愛する)。

ヘッドスペースガスの赤外吸収スペクトルの極大吸収部の吸光度を上記3.2)の相関式に代入して、ヘッドスペースガス濃度を試算した結果を表2-4-2-2に示す。

表2-4-2-2.  
ヘッドスペースガス中の化合物濃度

化合物名	濃度(ppmV)
Benzene	530
TCE	390
PCE	390

## 4. まとめ

今回検討したベンゼン、TCE、PCEの3物質について、極大赤外吸収波長は分離しており、大気中の水蒸気、二酸化炭素の赤外吸収スペクトルの影響を受けずに、数分以内で測定可能であった。また、濃度を高くすると極大赤外吸収波長域の吸光度も大きくなることを確認できた。

長光路赤外分光分析法と、ヘッドスペース法を組み合わせることによって、産廃汚泥中の揮発性有機物を簡便、迅速に定量分析できる可能性が高いと期待できる。

廃棄物分析法として実用化するためには、他の揮発性有機物の調査を行い、共存時の妨害等について更に詳細な検討を行うと共に、前処理条件および赤外分光測定条件の更なる検討、他の分析法との比較なども含めた検討を展開する必要がある。