

図 7-1-3 標準灰試料 (BSR-176) の蛍光 X 線分析スペクトル

又、18 種灰試料による蛍光 X 線分析法と化学分析法の比較で比較的良好な相関関係が得られ、蛍光 X 線分析法は廃棄物中の金属の迅速な分析法として有効である事が判った。定量下限と分析精度向上の検討が今後必要である。灰試料による蛍光 X 線分析法と化学分析法の測定値の比較を図 7-1-4、図 7-1-5 に示す

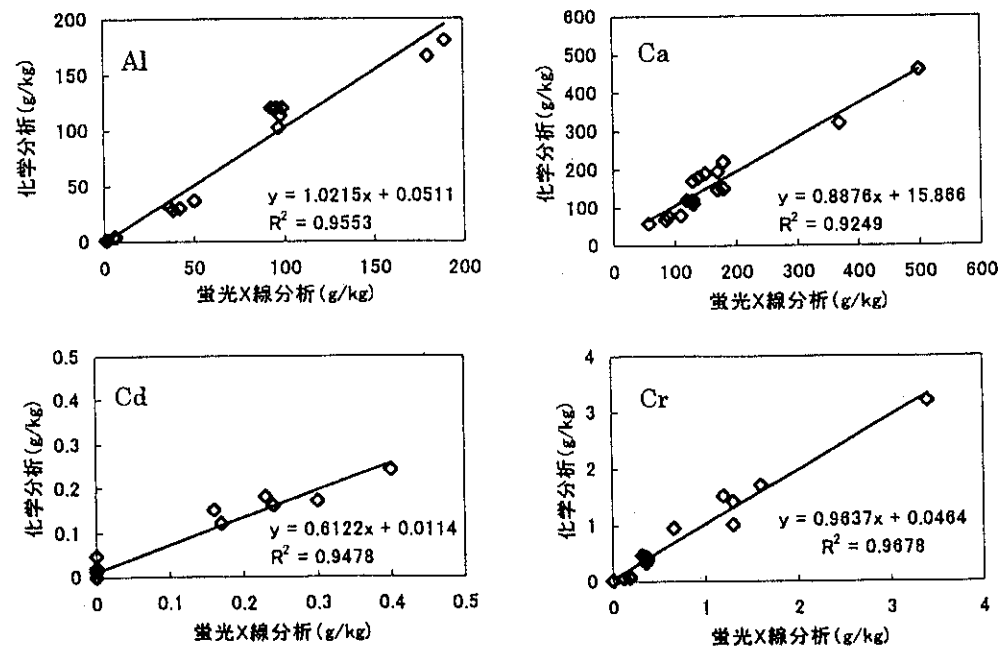


図 7-1-4 18 種灰試料による蛍光 X 線分析法と化学分析法の測定値比較

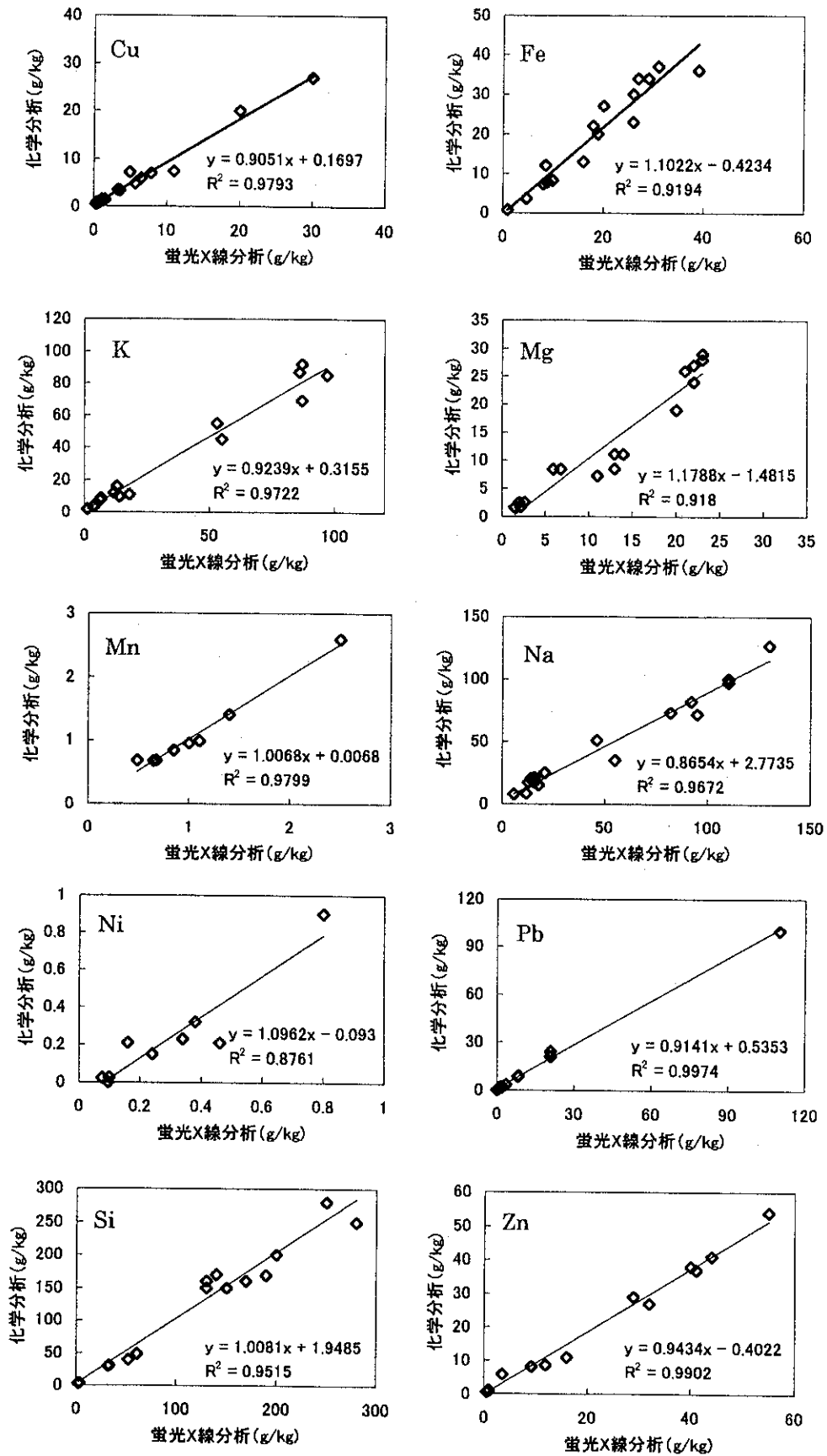


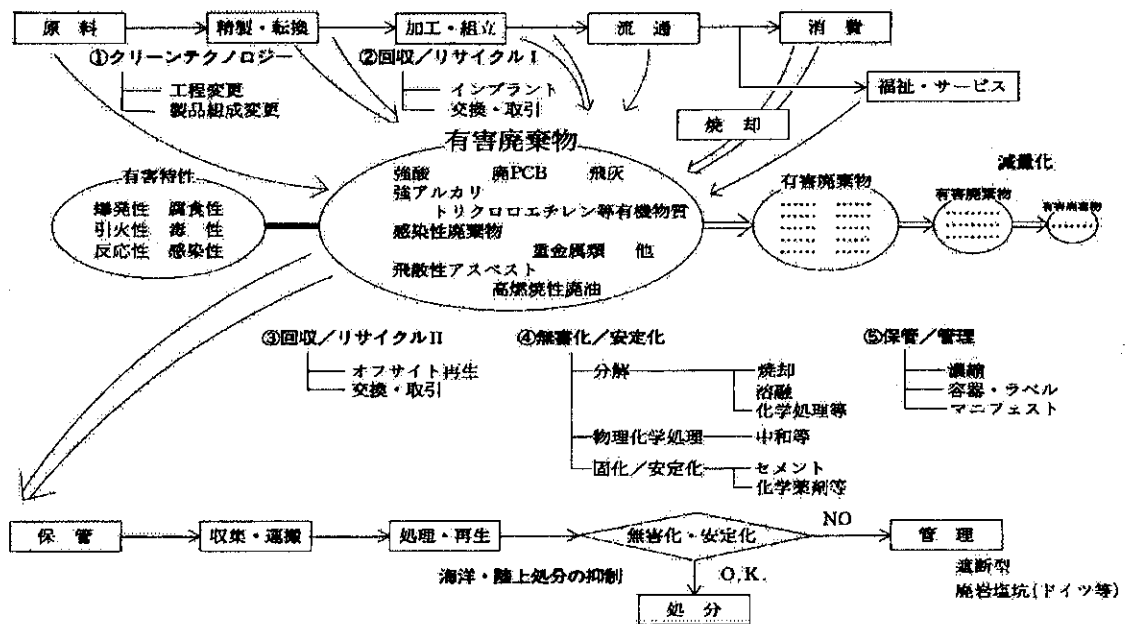
図7-1-5 18種灰試料による蛍光X線分析法と化学分析法の測定値比較(続き)

3. 有害廃棄物取り扱いにおける有害性・危険性評価方法についての調査（平成10年度）

有害廃棄物の取り扱いにおける有害性・危険性の評価方法をまとめるにあたり、有害物発生の流れ、廃棄物の種類、有害性、消防法の危険物、既存の有害性の評価方法についての整理、廃棄物取り扱いにおける事故例についてのデータ解析、廃棄物の有害性評価方法に関する文献検索を行なった。その結果、

有害廃棄物発生の流れについては、その管理体制についての枠組みを図7-1-6に示す様に、廃棄物の形態と処理方法に対応して分析の対象が多様となり、それぞれの場合について個々に検討する必要がある。又、廃棄物の有害性・危険性については特別管理廃棄物の指定における有害性の考え方、消防法に規定される危険物の例が参考に出来る。

分析方法については産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（環告13号）があるが、さらに取り扱いのステージを広く想定して有害廃棄物や分析方法を見る必要がある、米国EPAの反応性廃棄物の評価方法(SW 846)、消防法危険物試験方法、有害廃棄物対策研究（平成5～7年）等が参考に出来る。と考えられた。



(注)「有害廃棄物」(高月、酒井著)より抜粋

図7-1-6 有害廃棄物の発生と管理体制の枠組み

事事故例の解析からは、図7-1-7～14に示す様に廃棄物取り扱いにおいて硫化水素、廃油、可燃性ガス、混触という因子の事故が多く発生している事が判り、これらをキーワードとした事故の発生防止の観点からの有害性・危険性評価方法の検討が有用と考えられると共に有害廃棄物の適切な処理及び管理のためには廃棄物の多様な特性や有害性を的確に且つ迅速に評価する分析方法が不可欠で、検討して行く必要があると考えられた。

廃棄物取り扱いの各工程での起因物質毎の事故事例調査結果を図7-1-7
 ~7-1-14に示す。

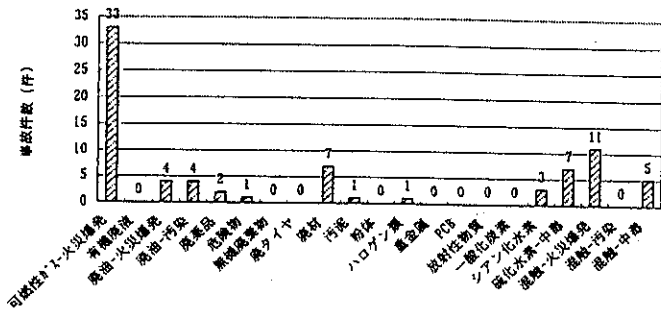


図7-1-7 収集運搬

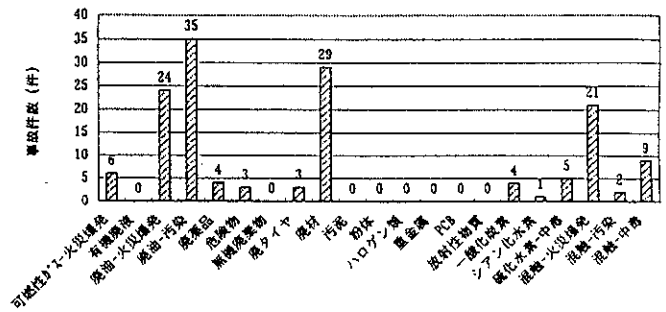


図7-1-8 貯蔵

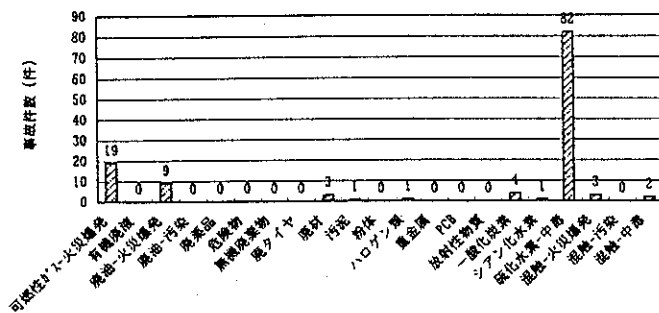


図7-1-9 保全

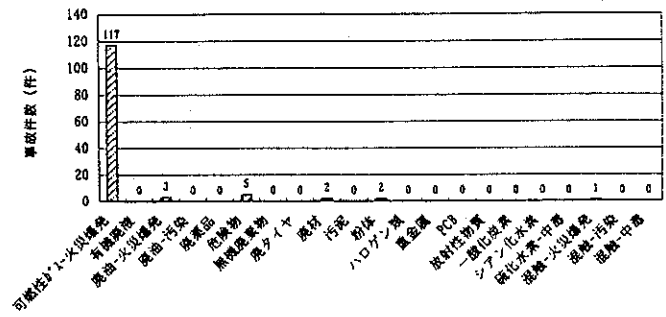


図7-1-10 破碎

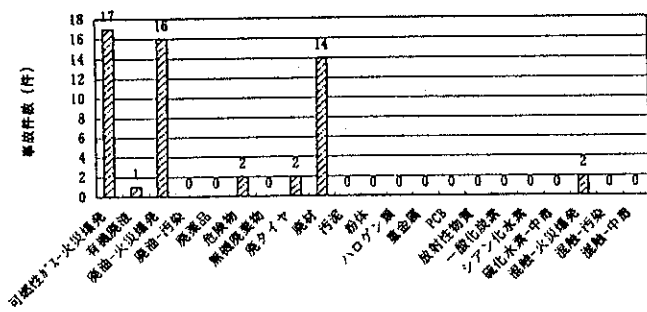


図7-1-11 焼却

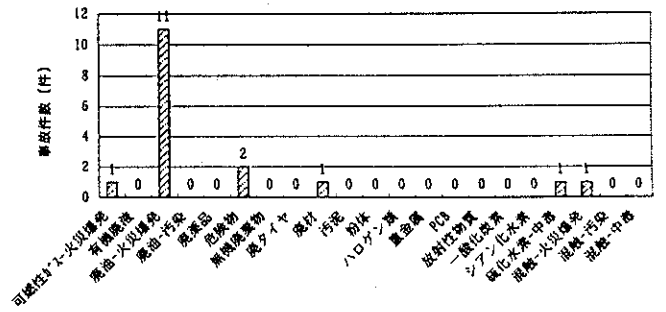


図7-1-12 リサイクル

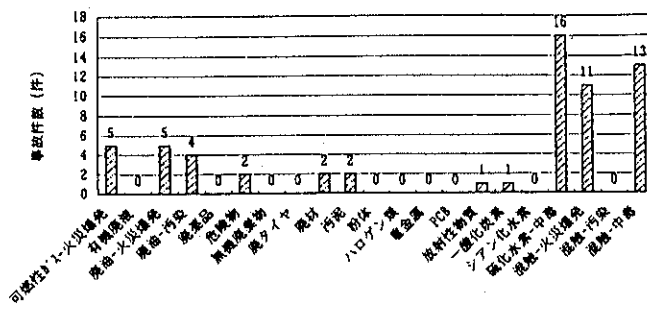


図7-1-13 後処理

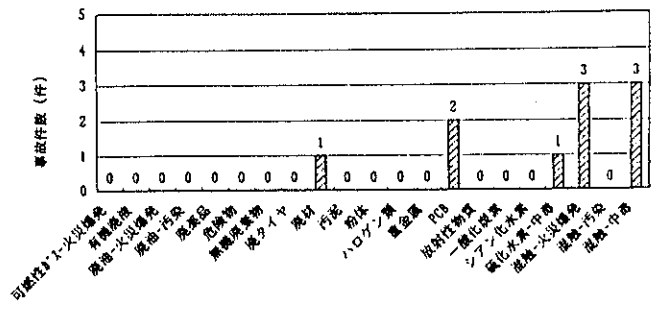


図7-1-14 埋め立て

4. 廃棄物取り扱い時の危険性・有害性評価方法の検討（廃棄物中の硫黄含有量及び混触反応性硫化物の迅速分析方法の検討）（平成 11 年度）

廃棄物取り扱いにおける事故事例調査において、中毒性及び可燃性ガスに係わるものの中で事故例が多いことが判った硫化水素を対象に、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。ごみ試料として組成が異なる RDF（廃棄物固形化燃料）2種と飛灰 3種を用い、定量法として ICP 発光分光分析法（ICP/AES）と元素分析装置を使用して、各組み合わせによる定量分析を行い、適用性を比較評価した。表 7-1-1 に検討分析法を示す。

表 7-1-1 検討分析法

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

その結果、表 7-1-2 に示す様に、前処理捕集法ではエシュカ熔融法は、有機物が多い試料では定量値が低く、燃焼硫黄酸化物を捕集しきれない可能性があり、元素分析装置も有機物が多い試料では炭素ピークが重なり信頼性が低下する事から、試料により制限を受ける事が判った。ポンベ式質量法とマイクロウェーブオープン法が適していると考えられたが、マイクロウェーブオープン法は試料毎に分解条件の確認が必要である事から、組成が多様となる廃棄物試料にはポンベ式質量法が汎用性が高く適していると考えられた。

表 7-1-2 前処理捕集法の検討結果

廃棄物試料	分析方法 ※	硫黄分析結果(mg/kg)				CV(%) 参考値
		1	2	3	平均値	
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

※表 7-1-1 に示す方法

- ・ ICP 発光分光分析装置：
パ°-キソルマ- Optima3000XL
分析波長：180.669 nm
内部標準元素：イットリウム(Y)
- ・ 元素分析装置：
エルメタル Vario EL
燃焼管温度：1150°C
燃焼時温度：1800°C
還元管温度：850°C
硫黄吸着
カラム温度：210°C

硫黄定量法ではイオンクロマトグラフ法も考えられるが、燃焼残渣の酸加熱抽出により、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、及び元素分析装置は前述の様に広く適用は難しい事から、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 ICP 発光分光分析法が適用性高いと考えられた。ICP 発光分光分析法に関して Ca の分光干渉の影響を検討した結果、Ca 濃度が高い場合、Ca の分析波長域以外の微小波長ピークが硫黄の分析波長ピーク(180.669 nm)に重なり正の干渉が生じるが、Ca 濃度の硫黄濃度への寄与度合いは約 2% で良好な相関が見られる事より、予め求めた補正式により元素間補正する事で良好に硫黄の分析が可能と判った。

Ca 濃度の硫黄濃度に対する正の干渉関係を図 7-1-15 に、Ca による分光干渉補正後の ICP 発光分光分析法分析値と元素分析装置分析値との比較を表 7-1-3 に示す。

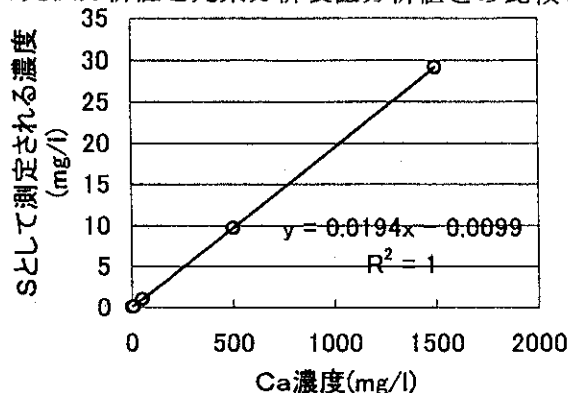


図 7-1-15 Ca 濃度の硫黄濃度に対する正の干渉関係

表 7-1-3 Ca による分光干渉補正後の ICP 発光分光分析値と元素分析値との比較

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：マイクロエープオープン法-ICP 発光分光分析法

B：元素分析装置法

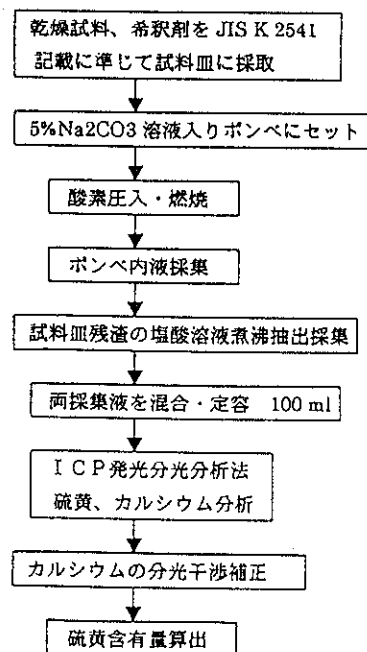


図 7-1-16 廃棄物中硫黄含有量迅速分析法フロー

廃棄物中硫黄含有量の迅速分析法フローとして図 7-1-16 に示す方法が汎用性高く、簡便であり、適していると考えられた

混触反応性硫化物分析（硫化水素で検出）では硫化水素発生モデル条件を規定している EPA SW846 に準じ改良を加えた改造型ガス発生装置（有害廃棄物対策研究）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を検討した。

試験した昨今の焼却飛灰及び RDF 試料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や、RDF での石灰混練が反映された結果と考えられた。有害廃棄物対策研究（平成 5~7 年）では焼却灰について硫化水素が検出されたが、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た。図 7-1-17 に改造型硫化水素発生装置を示す。酸条件は PH2 と 3N 硫酸濃度を使用した。表 7-1-4、表 7-1-5 に混触反応性硫化物の分析結果を示す。

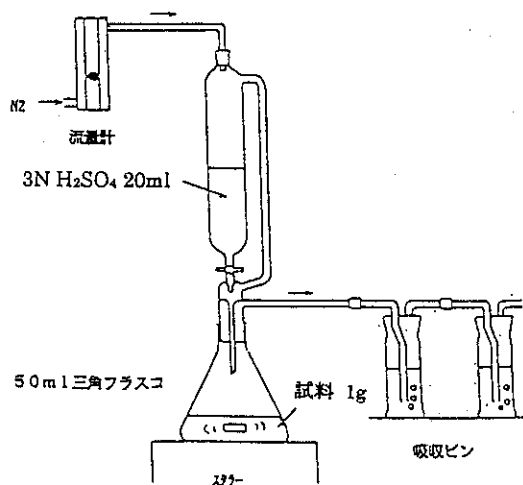


図 7-1-17 改造型硫化水素発生実験装置

表 7-1-4 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 PH	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 Ca 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

表 7-1-5 有害廃棄物対策研究データ(一部)

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	
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。

総合的には本分析方法は廃棄物中の硫黄化合物の実際の存在形態を反映させて評価できる方法であり、米国 EPA SW846 での反応性硫化物含有量 (Total Releasable Sulfide) ガイドライン 500mgH₂S/kg に対して 1.0mgH₂S/kg の検出感度がある事から、硫化水素の発生危険性評価の為の迅速定量法として有用な方法と考えられた。

7-1-3 有害廃棄物中重金属の簡易迅速分析法の確立

1) はじめに

有害廃棄物における重金属類の分析手法の簡易化を検討するにあたり、汚泥、燃え殻、鉍滓、ばいじん及び廃油等の廃棄物を対象とし、表7-1-3-1の検討を行った。

表7-1-3-1 検討項目と内容

対象廃棄物	検討項目	検討内容
・汚泥 ・燃え殻 ・鉍滓 ・ばいじん ・廃酸、廃アルカリ ・廃油	定性・定量技術の高度な簡易化 (迅速化)	ICP/AES・MSによる廃油中 金属迅速分析法の確立
	既に有害物質である物質の混入の有無を迅速にチェックする方法	簡易粉碎法を用いた蛍光X線分析法による産業廃棄物の迅速分析
	モニタリング技術の高度化	環境大気中重金属の簡易モニタリング法の検討

2) ICP/AES・MSによる廃油中金属迅速分析法の確立(平成9年度テーマ)

産業廃棄物に含まれる各種有害物質の含有量の把握は、廃棄物の適正処理の上から非常に重要である。一般に湿式分析による金属の多元素測定は前処理及び測定に長時間を要し、廃棄物管理に容易に用いることができる迅速で簡単分析法確立が望まれている。本検討では廃油中の重金属成分について ICP/AES 及び ICP/MS の2法を用いた迅速かつ高感度定量法を検討した。

各種前処理法及び装置条件を検討した結果、ICP/AES については、表7-1-3-2の装置条件及び図7-1-3-1の前処理を用いる事によって、前処理後のICP/AES分析が40元素/5分でできる半定量分析が可能な条件を確立できた。

実試料の分析例として、廃エンジンオイルの結果を表7-1-3-3に示す。

表7-1-3-2 ICP/AESの装置条件

項目	条件
装置	SHI製SPS4000
プラズマ周波数	27 MHz
プラズマ出力	1.3 kW
キャリアーガス流量	1.0 L/min
プラズマガス流量	16 L/min
補助ガス流量	0.5 L/min
バックグラウンド補正	有り
経路洗浄時間	30 sec
予備噴霧時間	20 sec
積分時間	0.1sec/各元素
積分回数	2回
内部標準元素	Y

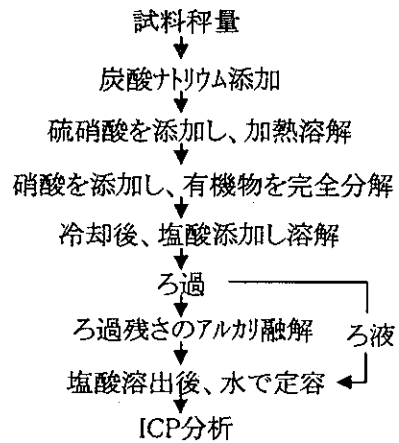


図7-1-3-1 試料前処理フロー

表7-1-3-3 廃エンジンオイル分析の一例 (ppm)

成分	濃度	成分	濃度	成分	濃度	成分	濃度
Ag	< 1	Co	< 1	Nb	< 1	Si	10
Al	30	Cr	2	Nd	< 10	Sn	< 10
As	< 10	Cu	2	Ni	< 1	Sr	1
Au	< 1	Fe	50	P	700	Ta	< 10
B	4	Ga	< 10	Pb	< 1	Te	< 10
Ba	< 1	Ge	< 10	Pd	< 10	Ti	< 1
Be	< 1	La	< 1	Pt	< 1	Tl	< 10
Bi	< 10	Mg	20	Sb	< 10	V	< 1
Ca	3000	Mn	2	Sc	< 1	Zn	900
Cd	< 1	Mo	100	Se	< 10	Zr	< 1

ICP/MS については、高い装置感度を活かし湿式前処理を行わずに、キリンによる廃油の直接希釈による分析法を確立した。表 7-1-3-4 に装置条件を、表 7-1-3-5 にキリン溶液での検出限界(ブランク溶液を 10 回連続測定し、測定強度の 3 σ 値を含有率に換算したもの)を示す。

表7-1-3-4 ICP/MSの装置条件

項目	条件
プラズマ周波数	27 MHz
プラズマ出力	1.6~1.8 kW
キャリアーガス流量	0.2~0.3 L/min
プラズマガス流量	16 L/min
補助ガス流量	1.0 L/min
チャンバーガス	酸素

表7-1-3-5 キリン測定時での検出限界 (ppt)

成分	Na	Mn	Ag	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd
検出限界	9	3	2	2	1	7	18	45	8

また、本法の分析精度として米国 Conostan 社製標準油をキリンで金属成分含有率が 5ppb 前後となるよう希釈調整し、10 回連続測定を行い分析平均値及び変動率(CV%)を求めた結果表 7-1-3-6 となった。

表7-1-3-6 分析平均値と変動率 (ppb)

成分	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
標準値	5.06	5.06	5.32	5.19	4.97	5.13	2.59
平均値	4.63	4.56	5.57	4.86	5.17	4.90	2.64
差	-0.43	-0.50	0.25	-0.33	0.20	-0.23	0.05
CV(%)	1.9	2.3	1.2	1.9	2.7	1.9	4.0

まとめとして、廃油の迅速分析法として ICP/AES による方法では、金属 40 成分について試料を刃削り融解前処理後、約 5 分で半定量分析が可能な条件を確立し、ICP/MS についてはキリン希釈のみの簡単な試料調整により、定量下限が試料中の含有率で 1~5ppb (100 倍希釈の場合、7 成分同時定量で 5 分/検体の分析時間) が可能な分析法を確立した。

3) 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 (平成10年度7-7)

産廃の処理過程における有害物質の事故防止のためには、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。

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(産廃処理現場)での分析の可能性を検証した。

検討は焼却灰、鉍滓、ダスト及びシュレッダーダストの4試料について簡易粉砕時間の検討、未成形(有機フィルム)での検討及び簡易成形法の検討を行った。検討(分析)結果は化学分析値(試料を湿式前処理後、ICP/AES及び原子吸光法により測定)による分析値と比較し分析精度の判定を行った。判定基準は表7-1-3-7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7-1-3-2及び7-1-3-3の判定基準式を算出し、この判定基準式に元素毎の感度補正係数(検討データより算出)を乗じて元素毎、濃度毎に設定した。

表7-1-3-7 判定基準(回収率=100%) (%)

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

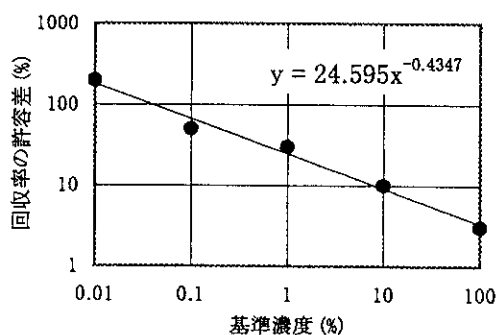


図7-1-3-2 ○の判定基準

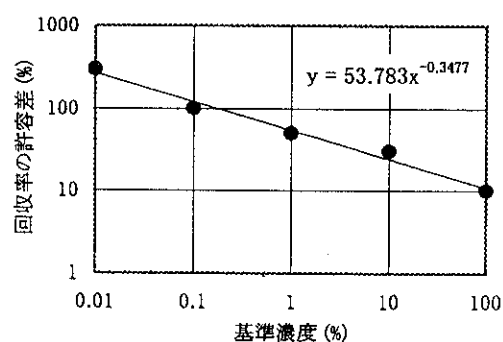


図7-1-3-3 △の判定基準

まず簡易粉砕時間の検討では、試料をステンレス乳鉢を用いて30秒~5分間粉砕し、各粉砕時間における分析精度を検討した。また参考値としてボールミルによる粉砕(200rpm)も調査した。結果は表7-1-3-8となった。

表7-1-3-8 簡易粉碎時間の結果

粉碎法	粉碎時間	試料成形	焼却灰	鉍滓	ダスト	シュレッダーダスト
ステンレス 乳鉢	30秒	油圧プレス (10ton)	-	-	○	-
	1分		○	○	○	-
	3分		○	○	○	×
	5分		-	-	-	×
ホールミル	10分		○	○	○	×

*表中の“-”表示は検討せず

表 7-1-3-8 より、焼却灰、鉍滓及びダストについてはどの粉碎時間でも良好な結果が得られたが、シュレッダーダストについては試料が砕けず偏析のある測定試料しか調整できなかったために悪い結果しか得られなかった。

次に、ステンレス乳鉢を用いた焼却灰 3 分粉碎の試料を、成形せずに有機フィルムの上のせた状態で蛍光 X 線分析を行い分析精度の確認を行った。有機フィルムは表 7-1-3-9 の 5 種について検討を行い、また油圧プレス成形での分析値による補正の効果も確認した。(表 7-1-3-10)

油圧プレス分析値の補正は、未成形での分析値と油圧プレスでの分析値との比を求め、配列番号（検出項目について、軽元素側から順番に番号を割り当てた）との関係式を求め、その関係式よりフィルムによる感度低下を補正した。

表7-1-3-9 検討したフィルム

フィルム名(商品名)	材質	メーカー	フィルム厚
ルミラー	ポリエステル	東レ	25 μm
ポリカーボネート濾紙	ポリカーボネート	ADVANTEC	10 μm
セイケツミクロンパック	ポリエチレン	U mark	10 μm
フローレン膜	ポリエステル	CHEMPLEX	4 μm
マイラー膜	ポリエステル	CHEMPLEX	2.5 μm

*セイケツミクロンパックは台所用ポリ袋

表7-1-3-10 未成形(フィルム使用)の結果

フィルム名	ルミラー	ポリカーボネート	セイケツミクロン	フローレン	マイラー
フィルム厚(μm)	25	10	10	4	2.5
油圧プレス補正なし	×	×	×	△	△
油圧プレス補正あり	○	○	○	○	○

最後に、油圧プレスを用いない簡易成形法を検討した。検討はハンマーによる成形、万力による成形及び両面テープ（3種）による成形の3成形法について、分析の可否及び精度を調査した。それぞれの成形法を図 7-1-3-4～7-1-3-5 に結果を表 7-1-3-11 に示す。なお万力による成形は試料が固まらず分析できなかった。

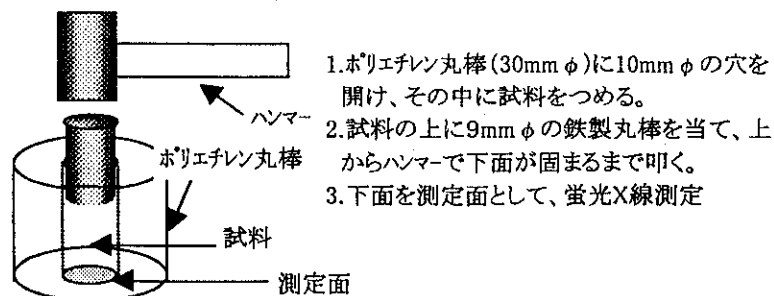


図7-1-3-4 ハンマーによる成形

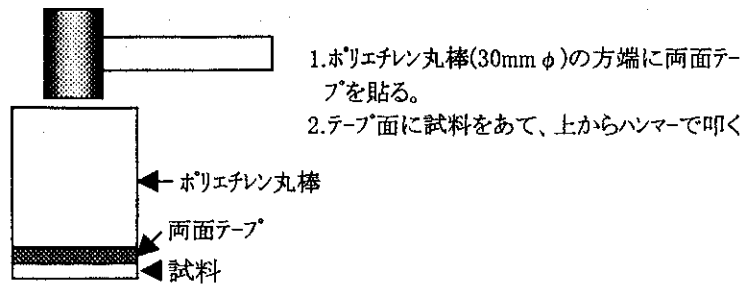


図7-1-3-5 両面テープによる成形

表7-1-3-11 簡易成形の結果

簡易成形法		焼却灰	鉍滓	ダスト	シュレッダ
テープ種類					
両面テープ +	NWU25SF	○	—	—	—
	NW-25	○	○	○	×
ハンマー	セキスイ	○	—	—	—
ハンマーによる成形		○	○	○	△

*表中の"—"表示は検討せず

表 7-1-3-11 より、シュレッダダスト以外の試料については、油圧プレスと同等の精度が得られ、油圧プレスを用いずとも蛍光 X 線測定が可能である事が確認できた。

まとめとして、粉碎できる試料については、濃度約 0.01%以上で蛍光 X 線分析値と化学分析値が良く合っており、従来化学分析で 2 日程度かかっていた分析が、わずか 15 分程度に短縮できる可能性が確認できた。

また波長分散型装置に比べ、操作及び構造が簡単でコンパクトなエネルギー分散型装置で精度が確認できた事により、廃棄物処理現場での簡易迅速分析の実現の可能性が高い事が確認できた。

4) 環境大気中重金属の簡易モニタリング法の検討 (平成 11 年度テーマ)

廃棄物を取り扱う事業所等では、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、エネルギー分散型蛍光 X 線装置による定量分析の可能性を確認した。

実モニタリング試料の検討に先立ち、蛍光 X 線分析時の試料脱落防止法として、ろ紙上の試料をニスブレード吹きつけにより固化する方法が適用できるか確認した。

確認には 3) の焼却灰を粉碎後、50 μ m の篩を通した試料をろ紙 1cm² 当たり数 mg 付着させ測定した。使用したろ紙は強度及びブランク値を考慮しポリプロピレンろ紙(PF040)とした。結果は表 7-1-3-12 となった。

表7-1-3-12 ニスプレーによる調整結果 (%)

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、その他はICP-AESによる測定

表より、一部の項目で ICP 値とずれが大きい結果となったが濃度のオーダーは合っており定性分析として採用できる可能性がある事が確認できた。

次に分析感度の確認として、付着粉塵量を変化させ、定量可能な最小試料量を確認した。用いた試料及びろ紙は先程の検討と同様とした。

結果は表 7-1-3-13 となった。

表7-1-3-13 化学分析値と蛍光X線分析値の比較 (%)

元素	ICP 分析値	蛍光X線分析 ろ紙上試料量(mg/cm ²)					
		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	—	—	—	—

結果を見ると、ろ紙上粉塵量が少なくなる程低濃度で差が大きくなるが、全体的に ICP 値とオーダーは良く合っており、粉塵量が 0.5mg/cm² 程度あれば、感度的に問題がない事が確認できた。

また、粉塵中金属量が 0.001mg 以上含まれておれば、ICP 値に近い結果が得られる事も確認できた。

最後に実サフリック試料での確認を行った。サフリックは表 7-1-3-14 の条件で行い、結果は表 7-1-3-15 となった。

表7-1-3-14 サンプルング条件

採取地点	ハイボリュームエアサンプラーと同一の1ヶ所	金属関係の工場敷地内3ヶ所
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
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 ³	30m ³

表7-1-3-15 測定濃度一覧

(wt%)

地点	A				B				C			
	ハイボリュームサンプラー		ハイボリュームサンプラー		ハイボリュームサンプラー		ハイボリュームサンプラー		ハイボリュームサンプラー		ローボリュームサンプラー	
採取法	10m ³		30m ³		10m ³		30m ³		30m ³		1.2m ³	
吸気量	10m ³		30m ³		10m ³		30m ³		30m ³		1.2m ³	
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	9.9	15.3	9.0	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	1.052	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	-	-	0.023	0.025	0.181	0.026	-	-
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

*“-”表示は検出せず

表より、ICP 値と蛍光 X 線分析値を比較すると、オーダー的には良く合っている事が確認できた。まとめとして、本検討では実機化には至らなかったが、ろ紙が市販されているポリフロン紙による捕集、ニスプレーによる試料の固化及び蛍光 X 線装置を用いる方法での定量性が確認できた事で、定性分析程度の精度であるが環境大気中の金属成分のモニタリング実現の可能性が高い事が確認できた。

5) まとめ

有害廃棄物中重金属の簡易分析確立に向けて3テーマを検討した結果、廃油に関しては、精度を確保した迅速分析法を確立できた。また蛍光 X 線を用いた2テーマについては化学分析に比較し若干精度が落ちるものの廃棄物処理現場における事故防止という観点では、実効性のある分析法が確立できたと考える。

今後の課題として、更なるデータの収集により分析法の信頼性を高める必要がある。

7-1-4 揮発性有機化合物の分析方法の調査と評価

7-1-4-1 揮発性有機化合物分析法の調査

廃棄物に係わる揮発性有機化合物分析法は、最終処分基準を判定する分析法として環境庁告示第13号（昭和48年）の分析試験方法が定められている。

廃棄物中の揮発性有機化合物分析は、最終処分基準の判定以外に廃棄物取り扱い時の作業環境や、廃棄物の保管・移動時の周辺環境への影響調査など、揮発性化合物特有の測定対象・測定頻度が必要になる。揮発性化合物測定の目的に合わせた現場での迅速測定法や未規制物質を含む包括的な測定方法を調査した。

主要な測定方法を以下に述べる。

① パッシブサンプラーによる方法

作業環境測定に用いられており、取り扱いが容易なことから多数の地点の同時監視、作業員の個人暴露評価などに有効である。

② 可搬型ガスクロマトグラフ法

バッテリー駆動型など現場での測定が可能であり、検出器も各種のものが利用できる。分析室内分析と同様に各種対象物質の測定が可能。

③ オープンパスFTIR法

光源と検出器の間にある空気の吸収を測定して、目的成分の濃度を求める。測定点が線となるため保管場所、処分場などの監視に有効である。

④ 全有機ハロゲン化合物測定法

活性炭に吸着したハロゲン化合物を燃焼・電量滴定で測定する。ハロゲン化合物の測定法として、未規制物質を含む包括的分析法に有効と考えられる。

また、廃棄物に係わる揮発性有機化合物の分析法についての文献調査では

① 開放系路FTIR法を用いた廃棄物処理施設、産業現場などの測定に関するもの。

② 混合廃棄物、処理施設の評価解析に関するもの。

③ 汚染物質決定のための方法、測定方法の評価、測定法の提案に関するもの。

④ 危険評価に用いる野外スクリーニング法に関するもの。

などに分類でき、モニタリング及び評価に関する報告が多い

以上の調査結果から、現場測定を目的とした分析装置の状況を調査した結果、PID-GC法、質量分析法、赤外吸収分析法などの原理の装置が実用化されている。対象となる試料形態はガス状のものは測定できるが、液体及び固体の試料

はヘッドスペースまたは抽出などの前処理を行う必要がある。

現場測定に要求される条件としては装置がコンパクト、取り扱いが容易、安価、特別な条件が必要でないなどがあり、今後の測定対象物質の多様化、高感度化にも対応できる分析手法を今後とも調査する必要がある。

7-1-4-2 揮発性有機化合物に関する技術的検討

廃棄物に係わる揮発性有機化合物分析法の評価結果を以下に示す。

① 全有機ハロゲン化合物測定法（TOX法）

活性炭に吸着したハロゲン化合物を燃焼した後、発生するハロゲン化水素を電量滴定で測定する方法である。ハロゲン化合物の測定法として、未規制物質を含む包括的分析法に有効と考えられる。

廃棄物を環境庁告示第13号（昭和48年）による溶出試験で揮発性有機化合物を測定した結果と溶出液のTOXの結果を比較した結果を表7-1-4-1に示す。測定対象の11物質はいずれも検出せず、その他のハロゲン化合物の存在が推定された。

表7-1-4-1 溶出試験測定結果

測定項目	測定結果 単位 $\mu\text{g}/\text{l}$	測定項目	測定結果 単位 $\mu\text{g}/\text{l}$
TOX	290	1,1-ジクロロエチレン	2未満
トリクロロエチレン	3未満	シス-1,2-ジクロロエチレン	4未満
テトラクロロエチレン	1未満	1,1,1-トリクロロエタン	30未満
ジクロロメタン	2未満	1,1,2-トリクロロエタン	0.6未満
四塩化炭素	0.2未満	1,3-ジクロロプロパン	0.2未満
1,2-ジクロロエタン	0.4未満	ベンゼン	1未満

② フィンガープリント法

廃棄物処分場や事業所などの汚染状況を把握するための調査方法。活性炭を添着したコレクターを埋設し、地中の揮発性化合物を吸着した後、質量分析計またはガスクロマトグラフ質量分析計で物質の同定を行う。

汚染が推定される場所に2週間埋設し測定した結果、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンが特定の採取地点で検出し、汚染の範囲および汚染流塊の方向を決定することが出来た。

揮発性物質および多くの半揮発性化合物を検知でき、未知あるいは予想しない化合物の同定が可能など汚染物質の同定、汚染場所の特定など公定法や詳細分析

のスクリーニング法として有効な分析法とされる。

装置の概要を表7-1-4-2に、測定結果の例（マススペクトル）を図7-1-4-1に示す。

表7-1-4-2 測定装置

サンプリング	磁性ニッケルワイヤに活性炭を添着したもの
キュリー点熱脱着装置	Vacumetric 社製
電源部	日本分析工業性 JHP-3S
質量分析装置	HP 5989A
測定範囲	M/Z = 50 ~ 240

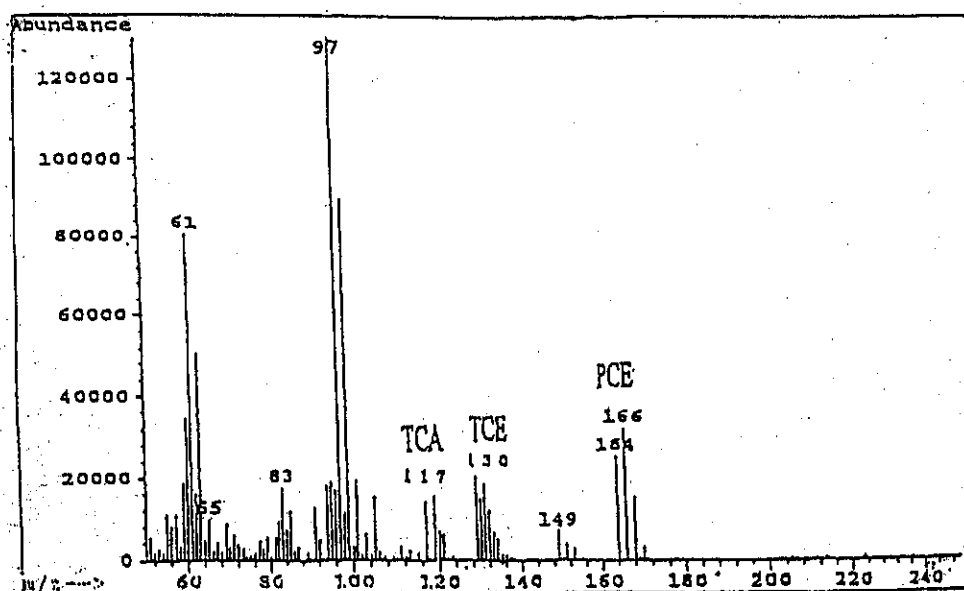


図7-1-4-1 フィンガープリント法によるマススペクトル

③長光路赤外分光分析法

産廃汚泥中の揮発性有機化合物をヘッドスペース法によりガス化した後、長光路フーリエ変換赤外分光分析法で測定した。

測定対象としてトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ベンゼンの3物質および空気中の水分、二酸化炭素の吸収スペクトルを確認し互いに最大吸収領域が異なるため顕著な影響を受けずに測定可能であった。

検出感度は3物質共に0.1 ppmV程度であり、かつ測定時間は数分間であり短時間に測定できる方法である。

ベンゼン1 ppmV及び室内空気の赤外吸収スペクトルを図7-1-4-2に示す。またベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの濃度と吸光度の関係を図7-1-4-3~5に示す。

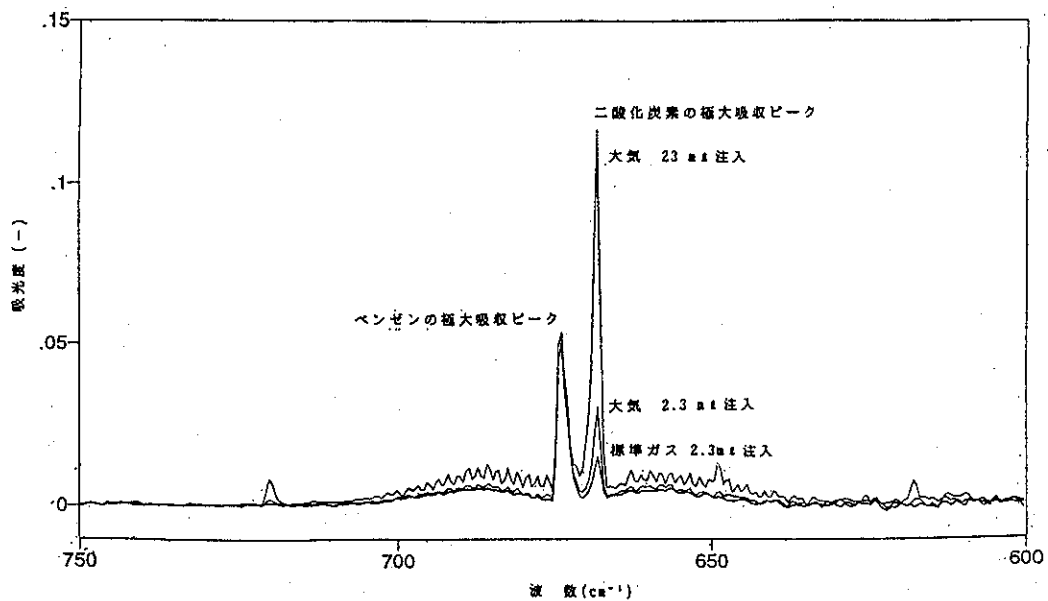


図7-1-4-2 赤外吸収スペクトル

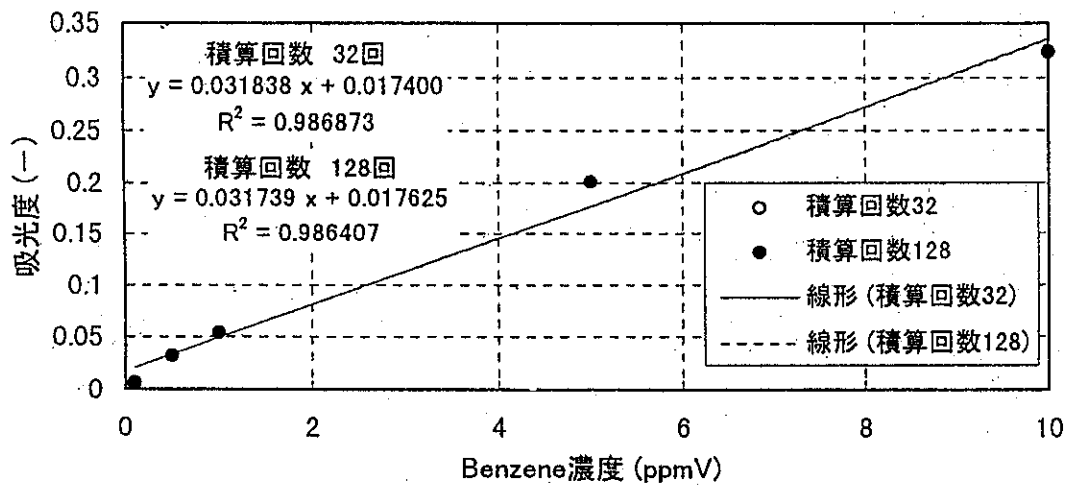


図7-1-4-3 ベンゼン濃度と吸光度の関係

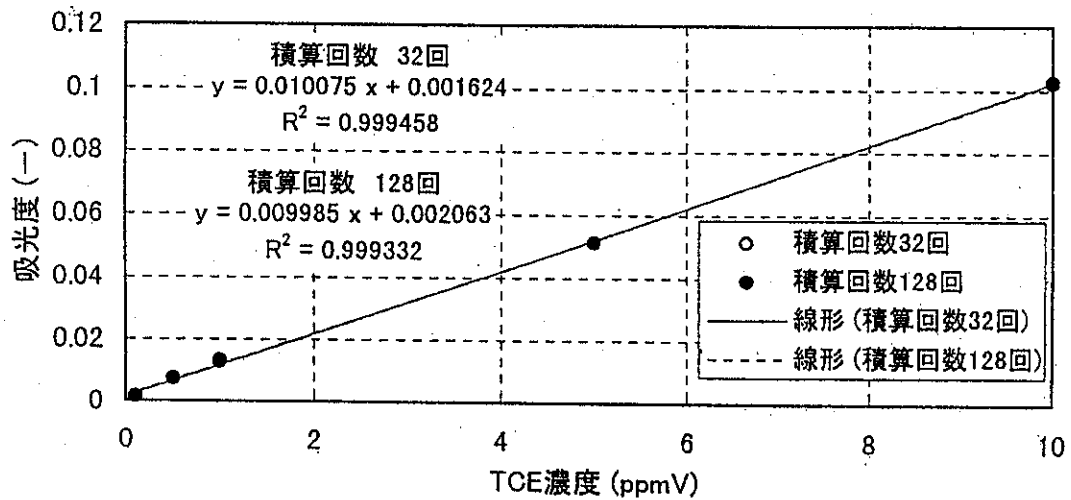


図7-1-4-4 トリクロロエチレン濃度と吸光度の関係

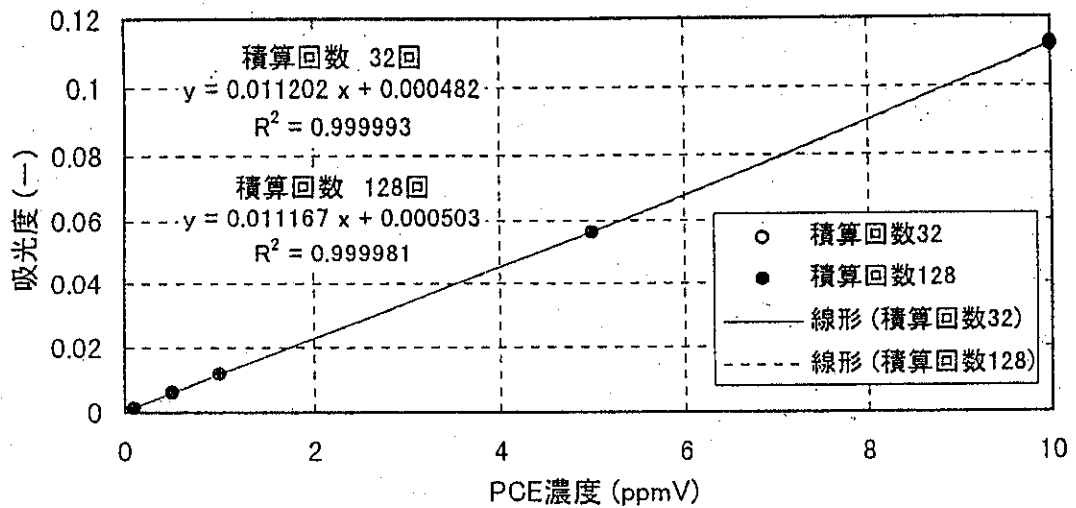


図7-1-4-5 テトラクロロエチレン濃度と吸光度の関係

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り、廃棄物中の揮発性化合物を簡便・迅速に測定できる可能性が高い。

実用化のためには、共存する揮発性化合物の調査を行い、前処理条件の検討、赤外分光分析の条件検討、他の分析手法との比較などを含めて検討を展開する必要がある。

廃棄物に係わる揮発性有機化合物分析法は、廃棄物の判定、作業環境の改善、環境影響評価、危険性の予知など測定の目的を明確にして調査検討を行うことが重要であり、対象物質の拡大、包括的測定法の開発、固体・液体試料の前処理など技術的検討を、簡易化、迅速性を含め継続して行う必要がある。

7-1-5 飛灰中有害金属分析及び廃棄物に係わる難分解性有機化合物等の分析についての技術検討

1. はじめに

有害廃棄物中の無機化合物及び有機化合物を迅速で効果的に分析する方法の開発を目的として平成9年度～11年度の3年間にわたり種々の検討を行なった。その結果、飛灰中の有害金属の定量や廃棄物中の環境ホルモンの定量において新たな知見が得られたので報告する。

2. 各種原子スペクトル分析法を用いた飛灰中有害金属分析の新手法の検討(平成9年度)

1) マイクロウェーブ加熱分解法による水銀定量法の検討

水銀は酸分解中に揮散しやすいため酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え穏やかに酸分解する必要がある。飛灰のような無機炭化の多い試料は、分解時間が長くなり、過マンガン酸カリウム消費量が大きくなるため、試薬からの汚染や雰囲気からの汚染が無視できないといった問題があった。

そこで、水銀定量の溶解法にマイクロウェーブ加熱分解法を検討し、分解加熱条件の最適を確立した。マイクロウェーブ分解装置はマイルストーン社製MLS1200を用いた。試料は、飛灰を使用した。確立した分解加熱条件は以下の通りである。分析結果を表-1に示す。

マイクロウェーブ加熱分解法の採用により、少量の分解酸で短時間に試料を分解することが可能となった。

試料:最大100mg

分解酸:濃硝酸 3ml、硫酸 2ml、過マンガン酸カリウム溶液(5%) 5ml

加熱プログラム:1Step 250W(1Min) → 2Step 0W(1Min) → 3Step 250W(5Min)

4Step 400W(5Min) → 5Step 600W(5Min) → 6Step 0W(5Min)

測定:還元気化-原子吸光法により測定した。分析結果を表-1に示す。

表-1 試料中の水銀分析結果(mg/kg;n=5)

結果 \ 試料	飛灰1	飛灰2
平均値	0.8	0.5
標準偏差	0.2	0.15

2) ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析法)を用いる鉛(Pb)定量法の検討

鉛の溶出基準が厳しくなり、今までの加熱分解濃縮法による原子吸光法では感度不足である。加熱分解後、溶媒抽出法により塩類による干渉やきょう雑物の影響を少なくする方法があるが、工程が長く、ブランク値の増大をまねいた。

そこで、高感度であるICP-MSの適用検討を行なった。Pbをターゲット物質として、その適応性を検討したので以下に報告する。