

資料

カートリッジ式ストリッピングボルタンメトリー法の 一般廃棄物処理施設における適用事例

岡 正人, 佐々木正人, 滝上英孝*, 小林常伸*, 貴田晶子*

要 旨

溶融スラグの製造現場で適用可能な簡易試験法の確立を目的として、高頻度で検出される鉛を対象とし、カートリッジ式ストリッピングボルタンメトリー (CSV) 法の実スラグへの適用について検討した。10日間連続モニタリングによる品質変動を追っても、CSV法は公定法と同様に品質変動を十分にモニタリングできることが確認された。また、一般廃棄物処理施設に装置を持ち込み、施設の分析技術者が分析を行った結果、低濃度ではあったが公定法と良く一致した。このことより、CSV法は現場での溶融スラグの品質管理に有効であると考えられた。

キーワード：CSV法, 溶融スラグ, モニタリング

1 はじめに

一般廃棄物の溶融固化物の再生利用に関する品質基準は、日本工業規格 (JIS) においてコンクリート用溶融スラグ骨材及び道路用溶融スラグ骨材について溶出基準及び含有量基準が定められている^{1~2)}。その中には、試料はあらかじめ定めた採取場所および方法にしたがって複数回 (例えば、毎週1回) 試料採取をおこない、これを1ヶ月に1回以上の頻度でまとめて混合し、分析することを定めている。

また、一般的に、多種多様な廃棄物を原料とすることから品質変動が大きく、品質管理を日常的に行うことは、製品の安全性の確保、廃棄物処理施設の適正な運転管理から非常に重要であり、現場で簡単にできる分析法の開発が期待されている。しかし、JISで規定されるICP発光分光分析法やICP-MS等の公定分析法は、ガス供給設備やダクト施設が必要であり、現場で簡易に行う試験方法には適さない。

ストリッピングボルタンメトリー法 (SV法) は、溶液中の対象物質を電極上に還元または酸化して濃縮し、逆電圧を印加し酸化または還元電流を測定する方法であり、装置の簡易性、コンパクト性に優れ、かつ高感度で分析が可能である^{3~5)}。

そこで、本研究では、電極部を使い捨てカートリッジとしたカートリッジ式ストリッピングボルタンメトリー法 (CSV法) により、溶融スラグで高頻度で検出される鉛 (Pb) の分析と一般廃棄物処理施設での適応性についての検討を行った。

2. 方法

2.1 CSV測定装置

CSV測定は、Geo-REX (積水化学工業 (株)) を用いて行った。この測定装置は、目的金属の濃縮部と電極部とからなる分析用カートリッジと、カートリッジに接続し得られる電気信号を処理する処理ユニット (本体) から構成されている。分析カートリッジ及び装置本体の写真を図1及び図2に示す。

2.2 溶融スラグ試料の採取および溶出操作

溶融スラグは、一般廃棄物焼却灰を原料として製造される溶融スラグを、実施設から採取した。この施設は電気プラズマ式灰溶融方式で、スラグの冷却方法は水冷式である。

溶出試験はJIS A 0058-1による溶出試験 (以下、46号試験) により、含有量試験 (1N塩酸抽出量) はJIS A 0058-2 (以下、19号試験) により行った。



図 1 分析用カートリッジ

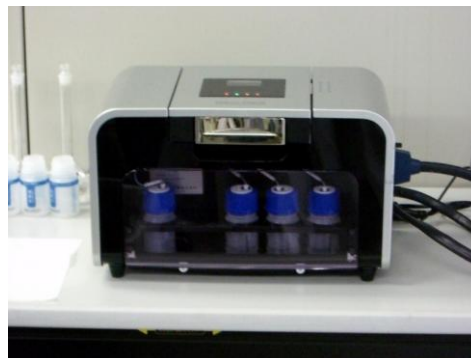


図 2 装置本体

2.3 分析操作

検液 10mL を試験管にとり、銅による妨害除去のためにポルフィリン系マスキング剤として、0.01mol/L ポルフィリン溶液を 72.6 μ L および L-アスコルビン酸溶液 10% 溶液 100 μ L を添加し混合した¹⁾。専用のカートリッジホルダーに分析カートリッジを固定し、混合した検液 5mL を分析用カートリッジに注入し、鉛を濃縮膜に保持固定化させた。

Geo-REX 本体に分析用カートリッジをセットした後、1.6M-KCl と 0.01M クエン酸からなる溶離液で、鉛を溶出させて、ストリッピングボルタンメトリーにより分析を行った。

また、分析値のクロスチェックとして、公定分析法である ICP-MS により検液中の鉛の分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 溶融スラグの品質変動のモニタリング結果

溶融施設から 4 半期毎 10 日間連続で製造された溶融スラグをサンプリングし、46 号試験による溶出試験と 19 号試験による含有量試験を行い、品質変動をモニタリングした。結果を表 1 及び表 2 に示した。

表 1 溶出試験 (46 号試験) におけるボルタンメトリー法と ICP-MS との比較

	溶出試験 (mg/L)		溶出試験 (mg/L)		溶出試験 (mg/L)		溶出試験 (mg/L)		
	ボルタンメトリー	ICP-MS	ボルタンメトリー	ICP-MS	ボルタンメトリー	ICP-MS	ボルタンメトリー	ICP-MS	
3月	1	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	1	0.002	<0.001
	2	0.006	0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	3	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	
	4	<0.001	0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.001	
	5	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.006
	6	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	7	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	8	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
	9	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.002	<0.001	<0.001
	10	<0.001	0.002	<0.001	0.002	<0.001	0.001	0.008	0.002
6月	1	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	1	0.002	<0.001
	2	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	3	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	
	4	<0.001	0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.001	
	5	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.006
	6	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	7	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	8	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
	9	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.002	<0.001	<0.001
	10	<0.001	0.002	<0.001	0.002	<0.001	0.001	0.008	0.002
9月	1	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	1	0.002	<0.001
	2	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	3	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	
	4	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.001	
	5	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.006
	6	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	7	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	8	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
	9	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.002	<0.001	<0.001
	10	<0.001	0.002	<0.001	0.002	<0.001	0.001	0.008	0.002
11月	1	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	1	0.002	<0.001
	2	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	3	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	
	4	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.001	
	5	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.006
	6	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	7	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	8	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
	9	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.002	<0.001	<0.001
	10	<0.001	0.002	<0.001	0.002	<0.001	0.001	0.008	0.002

表2 含有試験（19号試験）におけるボルタンメトリー法と ICP-MS との比較

	含有試験(mg/Kg)			含有試験(mg/Kg)			含有試験(mg/Kg)	
	ボルタンメトリー	ICP-MS		ボルタンメトリー	ICP-MS		ボルタンメトリー	ICP-MS
6月	1	18	9月	1	10	11月	1	11
	2	8		2	8		2	7
	3	31		3	8		3	8
	4	21		4	8		4	6
	5	25		5	12		5	11
	6	10		6	7		6	6
	7	7		7	4		7	5
	8	12		8	8		8	12
	9	18		9	8		9	11
	10	13		10	3		10	9

今回モニタリングした結果、46号試験では、ほぼすべての日で1µg/Lの定量下限値以下であったため、溶出試験の評価は難しかった。それに対し、19号試験では、7~31mg/Kgの範囲で変動が見られたが、ICP-MSの結果に対してCSV法でも品質変動が十分モニタリングできていた。しかし、CSVの値がICP-MSの結果に対して、若干低濃度で推移した。これは、銅以外の他の金属の影響がでているのではないかと推定されるが、簡易法としては、CSV法が溶融スラグの製造現場での品質管理に十分利用できることが示唆された。

3.2 現場での適用性試験

現場分析の適用性を検討するため、ボルタンメトリー装置を一般廃棄物処理施設へ持ち込み分析を行った。分析者は、施設で分析に従事している技術者とした。2日間の分析方法等の指導の後、溶融スラグの溶出液について分析を行った。

現場での分析結果と実験室でのICP-MSによる結果を表3に示した。分析結果は、定量下限値1µg/L付近であったため、定量下限値以下ではあるがその結果とした。数値の比較評価は非常に難しいが、わりと良く一致しているのが確認された。

表3 現場技術者による溶出試験の比較

	溶出試験 (mg/L)	
	ボルタンメトリー	ICP-MS
No. 1	0.0009	0.0009
No. 2	0.0011	0.0010
No. 3	0.0008	0.0007
No. 4	0.0007	0.0005
No. 5	0.0007	0.0008

また、溶出試験の振とう時間(6時間)を短縮し、10分間とすることで、より現場における分析が短時間で行えるかどうか検討した結果を表4に示した。定量下限値の1µg/L以下ではあったが、6時間と10分間の溶出時間の影響はなく、現場で採取した溶融スラグを短時間の溶出操作で評価できることがわかった。

表4 振とう時間の違いによる比較試験

	溶出試験 (mg/L) ボルタンメトリー分析結果	
	6時間振とう	10分間振とう
スラグA	0.0008	0.0008
スラグB	0.0007	0.0011

4. まとめ

本研究では、溶融スラグの製造現場で適用可能な簡易試験法の確立を目的として、高頻度で検出される鉛を対象とし、CSV法の実スラグへの適用について検討した。4半期毎10日間連続モニタリングによる品質変動を追っても、CSV法は公定法と同様に品質変動を十分にモニタリングできることが確認され、CSV法は現場での溶融スラグの品質管理に有効であると考えられた。

実際に、施設へ装置を持ち込み、施設の分析者に2日間の指導後、分析を行った結果は、低濃度ではあったが公定法と良く一致した。

謝辞

本研究に際し、試験機器(Geo-REX)を無償でお貸しいただきました積水化学工業(株)西本直矢氏に深謝いたします。

また、本研究にご協力いただきました可茂衛生施設利用組合青山光治氏、渡辺祐二氏に深謝いたします。

文献

- 1) 日本工業規格：一般廃棄物，下水汚泥又はそれらの焼却灰を余裕固化したコンクリート用溶融スラグ骨材 (JIS A 5031)，2006
- 2) 日本工業規格：一般廃棄物，下水汚泥又はそれらの焼却灰を余裕固化した道路用溶融スラグ骨材 (JIS A 5032)，2006
- 3) 門木秀幸，貴田晶子，岩佐航一郎：カートリッジ式ボルタンメトリー法による廃棄物再生材の溶出試験の簡易分析，全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集，pp. 193-195 (2009)
- 4) 貴田晶子，宇智田奈津代，岩佐航一郎，玉木聡史：溶融スラグのPbの日常モニタリングとしての新規カートリッジ式ボルタンメトリーによる簡易分析法，第17回廃棄物学会研究発表会，2006，
- 5) 環境省総合政策局総務課環境研究技術室編：平成20年度環境保全成果集「47.循環利用促進及びリスク管理のための簡易試験法の確立に関する研究」pp1-26，2009

Application of A Cartridge-style Stripping Voltammetry to Simple Analysis in General Waste Treatment Facility

Masato OKA, Masato SASAKI, Hideaki TAKIGAMI^{*}, Tsunenobu KOBAYASHI^{*}, Akiko KIDA^{*}

Gifu Prefectural Research Institute for Health and Environmental Sciences:

1-1, Naka-fudogaoka, Kakamigahara, Gifu, 504-0838, Japan

^{}Research Center for Material Cycle and Waste Management National Institute for Environmental Studies*

16-2, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 305-8506, Japan