

螢光X線分析法による都市ごみ焼却炉集じん灰中の重金属成分の定量

Fluorescent X-Ray Spectrometric Determination of Heavy Metals in Dusts from Municipal Waste Incinerator

丹野 幹雄 清水 典徳

要 旨

都市ごみ焼却場から排出される集じん灰中の金属成分について、螢光X線分析法による比較的簡易な定量方法を検討した。特に、できるだけマトリックス効果の影響を減らすように、また、成型試料の作成方法など定量操作の迅速化について検討を行った。その結果、Cdなど7元素については一組の標準試料ではほぼ満足できる測定結果が得られた。

1 はじめに

今日、廃棄物の適正処理、あるいは再資源化、再利用などが、さげばれている。また、廃棄物による環境汚染が注目され、生活環境保全上重要な課題となっている。

こうした廃棄物の処理処分などを適切に行うには、最初にその性状を十分に知ることが必要になる。このための廃棄物の分析において、一般には高精度の定量分析を行うというよりも、むしろ管理分析的に、多くの試料を早く行うことが要求される。

廃棄物の分析は通常湿式分解後、原子吸光度法等で行われているが、これらは試料の分解や共存する妨害物質の除去など操作が煩雑で、時間もかかる。そこでわれわれは試料の破壊を必要とせず、迅速性に優れた螢光X線分析法を用いて、ごみ焼却施設の集じん灰中の金属成分の定量を試みた。

この螢光X線分析法による定量分析では、二つの問題点があげられる。第一は、試料の構成元素の組成によってのマトリックス効果と呼ばれる定量妨害の存在、第二には、試料の種類、形態などの違いにより、前処理方法が一樣ではなく検討を要することである。

第一の問題点のマトリックス効果の除去に関しては¹⁾標準添加法、内標準法、希釈法、補正係数法などある

が、われわれはできるだけマトリックス効果が小さくなるように考慮し、試料の組成に近い混合標準試料を作成した。また、第二の点については成型試料作成の方法、特に前処理を簡便に行うことによる分析の迅速化などについての検討を行った。その結果、ほぼ満足できる成果が得られたのでその検討内容について報告する。

2 実験方法

2.1 装置および測定条件

螢光X線分析装置は理学電機社製ガイガーフレックスSX型を用いた。また、試料調製の際の粉碎機は日陶科学社製自動乳鉢ANM-100型を、試料成型にはMAEKAWA TESTING MACHINE社製の手動型油圧成型器を使用した。

当実験における測定は、ほぼ表1および表2に示した条件で行った。なお波高分析器のうちPbおよびZnについては、そのX線強度が20,000cpsを超えるものが多く、数え落しを懸念してすべて積分方式で測定した。分析線は各測定元素のピークプロファイルをとり、また測定時間は試料および作成した混合標準試料の計数値の標準偏差を考慮して決めた。

表1 測定条件

X線管球	モリブデンターゲット
管電圧電流	45Kv-40mA
分光結晶	LiF
検出器	シンチレーションカウンター
波高分析器	微分方式
X線通路	真空
試料マスク	Al 20mmφ

表2 分析線および測定時間

元素	分析線			測定時間* (秒)
	2θ	B·G	2θ	
Cd	Kα 15.30	14.80	15.80	40
Pb	Lβ ₁ 28.22	27.22		20
Zn	Kβ ₁ 37.51	36.51		40
Cu	Kα 45.01	44.01		40
Ni	Kα 48.62	47.62	49.62	80
Fe	Kβ ₁ 51.74	50.74		40
Mn	Kα 62.96	61.96		80
Cr	Kα 69.36	68.36		80

注) * : 各元素とも、それぞれの測定時間(秒)で3回測定し、X線強度を求めた。

2.2 試料採取および調製

この実験では、市町村等の13か所のごみ処理施設から、それぞれ1試料ずつ集じん灰を採取して試料とした。採取量は各々約2kgとした。これらの13施設の集じん方式による内訳は、マルチサイクロン(MC)により集じんしたもの1施設、マルチサイクロンと電気

集じん器(MC+EP)の両集じん器によるもの6施設、および電気集じん器(EP)によるもの6施設である。

採取した試料はよく混合した後、200g程度分取し、105℃前後の乾燥器を用いて乾燥させた。更に、このうち分析に必要な量の2~3gをメノウの自動乳鉢を用いて約200メッシュに微粉碎した。

2.3 王冠を用いた簡易ペレット試料の作成

蛍光X線測定試料の加圧成型を簡易迅速に行うため、市販のビールビン、またはコーラビン等に使用されている王冠の内部のパッキンを除いたものを使用して、ペレット試料を作成した。王冠はブンゼンバーナーで合成樹脂のパッキンを燃すなどして除き、洗浄後、乾燥して使用した。

粉碎して調製した試料は、用意した王冠に約1g採り、10トンまで加圧した後、約1分間この圧力を保持して成型した。

2.4 混合標準試料の作成

標準試料は、表3に示した成分組成のベースを5個

表3 混合標準試料のベースの組成

試薬	化学式	割合(%)
ケイ酸	SiO ₂	30
酸化カルシウム	CaO	20
酸化アルミニウム	Al ₂ O ₃	15
塩化カリウム	KCl	15
塩化ナトリウム	NaCl	10
亜硫酸ナトリウム(無水)	Na ₂ SO ₃	4
りん酸二カリウム	K ₂ HPO ₄	3
酸化第二鉄	Fe ₂ O ₃	3
計		100

表4 混合標準試料

元素	ST-1	ST-2	ST-3	ST-4	ST-5	ST-6	単位
Cd		100	200	400	600	800	mg/kg
Pb		0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	%
Zn		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	"
Cu		250	500	1000	2000	3000	mg/kg
Cr	0	100	250	500	750	1000	"
Mn	(ベース)	250	500	1000	1500	2000	"
Ni		25	50	100	150	200	"
Hg*		5	10	20	30	40	"
As*		10	25	50	75	100	"
Ti*		100	250	500	750	1000	"

注) * : 今回定量を行わなかった元素。

ビーカーに採り、その各々の2.5gに、測定の対象とした金属元素を表4に示した濃度になるように添加した後、約60℃で乾燥し、メノウの自動乳鉢を用いて10分間粉碎混合し、混合標準試料とした。また、これらの各1gを加圧成型し、前述した条件でX線強度を測定して検量線を作成した。表3に示すベース中にはFe元素がFe₂O₃として3%程含まれ、Feの標準試料として使用できないため、新たにFeを含まないベースを調製した。その際、表3のFe₂O₃の代りにセルロースパウダー(Watman CF-11)を使用した。更に、この調製したベース2.5gの各々に、表4に示したものと同様の10元素を同濃度になるように、また、Feとして0.5, 1, 2, 3%および4%含むようにFe₂O₃を添加し、Feの標準試料とした。なお、検量線を補正するため、これらの混合標準試料の化学分析を行った。

2・5 混合標準試料による定量(本法)

調製した試料の1gを王冠に採り、加圧成型後、そのX線強度を測定し、前述した混合標準試料作成の項で求めた検量線により含有量を算出した。なお、当実験では、HgおよびAsの含有量が少ないため定量誤差が多く、またTiは検量線の濃度範囲のオーダーが低くて定量できず、検討項目から外した。特にこれらの元素については別途検討することとした。

2・6 リファレンスとしての化学分析

試料中の対象とした金属元素のリファレンスとする分析は、微粉碎し調製した試料の0.2~0.5gについて、底質調査法に準じて行った。

2・7 標準添加法による定量

対象とした試料のうち、集じん方式の異なる3試料A(MC)、B(MC+EP)、C(EP)について、標準添加法による蛍光X線分析を行った。測定元素および添加量などは表5に示した。なお、この定量は本法による結果と比較するために、参考として行ったものである。調製した試料各々2.5gに表5に示した5項目の標準元素を添加した後、混合標準試料を作成した時と同様の方法でペレット成型し、そのX線強度を測定することにより求めた。

3 実験結果および考察

3・1 王冠を用いた簡易ペレット成型方法の検討

3・1・1 王冠の使用

通常、蛍光X線分析における粉体試料の調製法としては、ブリケット試料法、薄膜法、融解法などの方法がある。このうち加圧器を用いる試料のプレスの方法

表5 標準添加

試料	元素	添加試薬	添加量						単位
			ST-1	ST-2	ST-3	ST-4	ST-5	ST-6	
A (MC)	Cd	原子吸光用(1000mg/l)	無添加	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	ml
	Pb	Pb Cl ₂		40.9	82.3	120.6	163.6	203.4	mg
	Zn	亜鉛末*		21.0	40.5	82.4	125.2	166.2	mg
	Cu	原子吸光用(1000mg/l)		2	4	8	12	16	ml
	Cr	"		0.5	1	2	3	4	ml
B (MC+EP)	Cd	"	"	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	ml
	Pb	"		17.5	33.7	60.6	91.0	125.4	mg
	Zn	"		10.5	21.0	42.9	61.6	85.8	mg
	Cu	"		2	4	8	12	16	ml
	Cr	"		0.4	0.8	1.6	2.4	3.2	ml
C (EP)	Cd	"	"	0.5	1	2	3	4	ml
	Pb	"		4.6	10.6	21.6	34.2	40.7	mg
	Zn	"		6.6	10.7	21.0	31.6	41.9	mg
	Cu	"		2	4	8	12	16	ml
	Cr	"		0.5	1	2	3	4	ml

注) 試料:各2.5g
*: Assay 90%

には、型に入れる方法やアルミニウムリングとともに押しつぶす方法がある。われわれは、アルミなどの試料保護リングの代わりに、前述した王冠の使用を試みたところ、比較的少ない試料で、しかも簡易に加圧成型試料を作成することができた。この場合、王冠のメーカーや種類にかかわらずいずれも使用が可能で、また、試料秤量後から加圧成型時、あるいはX線強度測定時の試料交換など一連の操作が容易にかつ迅速に行うことができた。

ただし、通常使われている王冠のサイズは直径が25mm程度であり、加圧成型後も同様であった。したがって、内径20mmのマスクのみ、あるいは、これより小さいものがあれば使用可能である。

3.1.2 試料量

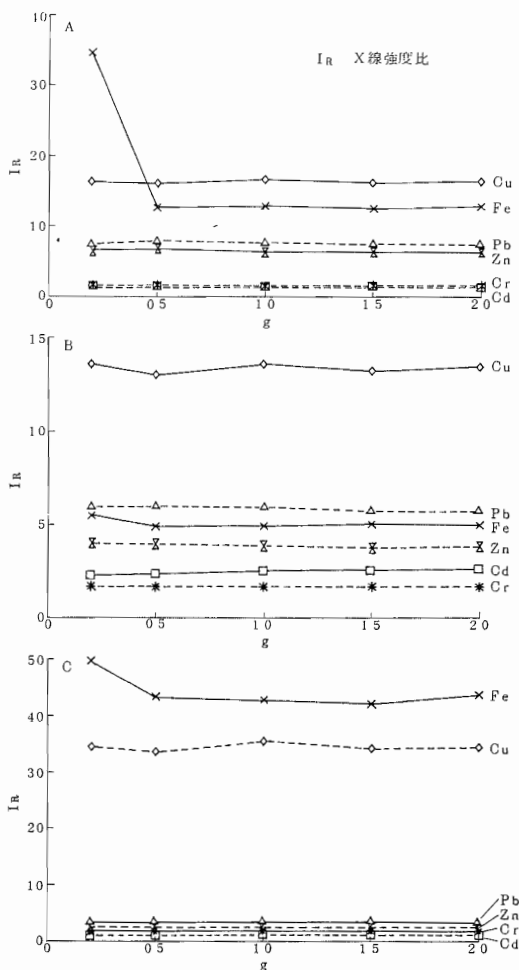


図1 測定に使用する試料量

粉碎調製済みの3試料(標準添加法による定量に用いたものと同じ)について、それぞれ0.2gから2gまでを段階的に王冠に採り、加圧成型器を用いてペレット状の試料とし、蛍光X線強度測定に使用する試料量を検討した。その結果を図1に示した。測定した6元素とも0.5g以上ではそのX線強度に変化はなく、ほぼ一定であった。なお、参考として同試料の各々5gを型に入れて成型した後、X線強度を測定したところ0.5g以上のものとその強度は変わらなかった。

一方、0.2gのものでは3試料のいずれもFe元素でその強度の増加がみられた。これは、王冠の底部のFeによる影響であり、試料の使用量が限界に達していると推定された。

このような結果から、試料量は0.5gでも十分であるが、加圧成型後の試料表面の仕上りや安定性を考え1gを使用することとした。

3.1.3 成型圧

調製後の3試料(前述のものと同じ)を王冠に各々1gを採り、それぞれ5, 10, 15トンおよび20トンで加圧成型し、Pb, Zn, Cu, Cr, Fe, Mnの6元素のX線強度を測定したところ、5トン圧でややバラツキがあったものの、各圧ともその強度の差は認められなかった。

また、成型後の試料表面はすべて良好であったが、20トン加圧のものにヒビの入った試料が若干みられた。この実験から、10トンの加圧が適当と考えられた。

3.2 検量線

混合した標準試料のベースの組成やその割合、並びに測定対象の各元素およびその濃度範囲などは、これまで化学分析などで行われ、報告されているデータ^{4)~6)}から判断して決めた。また、その際に一つの段階的な標準試料をつくることで、ある程度の高い濃度範囲まで、しかも多数元素についてカバーできることを意図とした。なお、Feについては別に検量線を作成した。全体的にこれら混合標準試料により作成した検量線は、高い濃度のものほどマトリックス効果が高くなる傾向があると考えられる。

測定した8元素(Feはそれ用のもので測定)のうち、Cdは直線性を示したが、その他の元素は曲線となった。なお、参考として、この混合標準試料による検量線が、純元素標準試料により作成したものと、X線強度でどれほどの差があるのかをみるために、5元素別々の純元素標準試料を作成した。これは、セル

ロースパウダーをベースとし、それに混合標準試料の場合と同濃度になるように段階的に測定元素（5元素）を加え、混合標準試料作成と同様の方法で調製した。これらの両標準試料を同一条件で測定し、5元素について比較したものを図2に示した。なお、この場合、両検量線とも化学分析による濃度補正は行っていないものである。

この図から、Cdではほぼ一致した検量線であるが、

他の元素のものでは、その傾きなどに大きな差があることがわかった。

混合標準試料で作成したもの（表4のST-2および6）について、これを検量線として用いる度にBrassの標準試料と同一条件でPb元素を測定した。それらのX線強度を比較したところ目立った変化はなく安定しており、長期間使用できると思われるが、更に検討を加える必要がある。

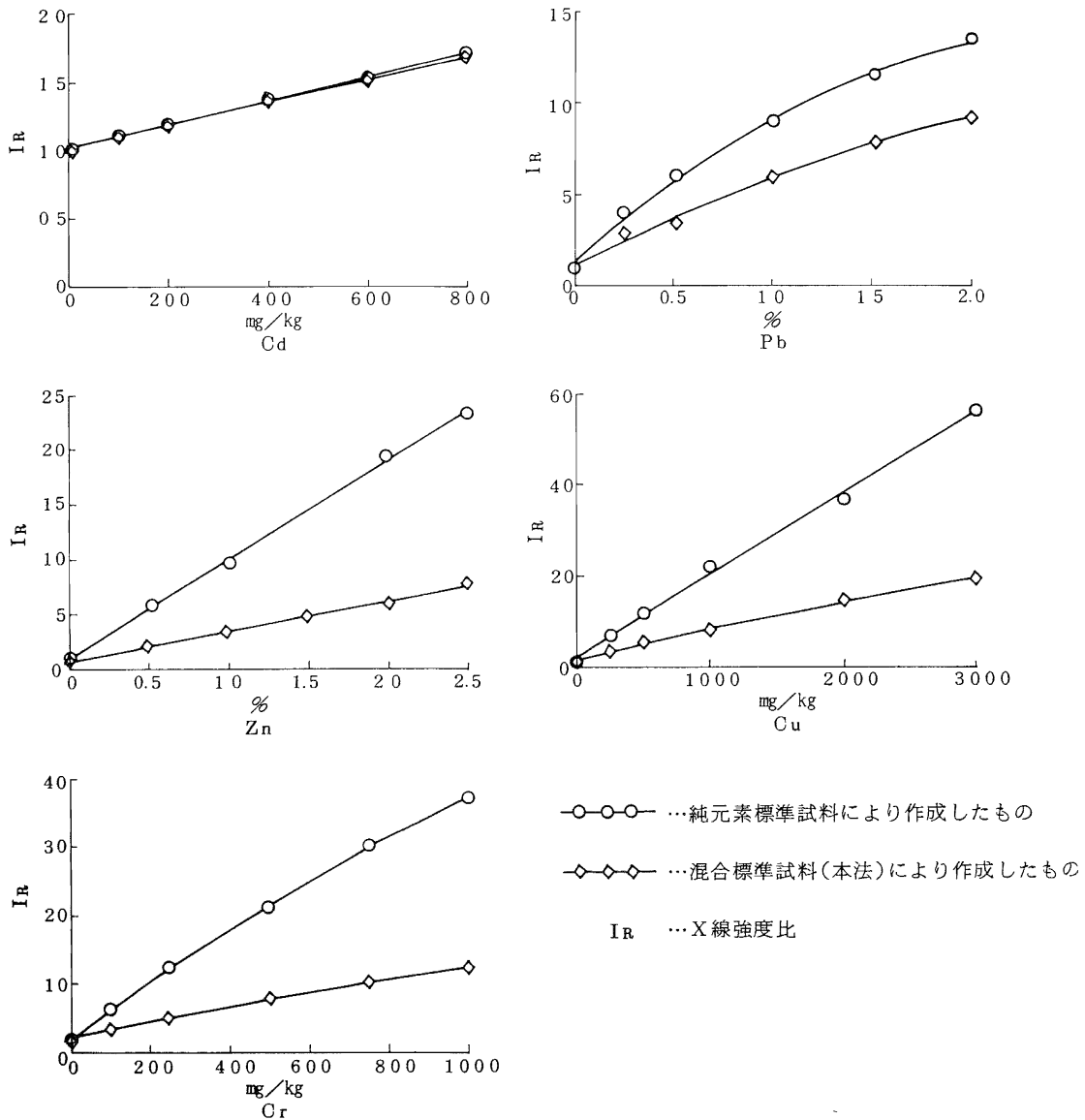


図2 検量線の比較

3・3 繰り返し分析精度

当実験における分析法（本法）の精度を検討するため、調製済みの3試料の5元素について、前述の方法で各試料を10繰返し分析を行い、変動係数を求めた。その結果は表6に示した。試料CのCdを除いた他の項目では、各試料ともその変動係数はすべて7%以下であり良好であった。試料CのCdで変動係数が高い値になったのは、その他の項目の変動係数からみて、Cd元素の含有濃度が低いことによるものと考えられる。

3・4 混合標準試料による定量法（本法）と化学分析値との比較

本法により定量して得た結果と化学分析によるものとの比較を行うため、散布図並びに相関係数などを図3に示した。

相関係数はNiが0.909とやや低い値であったが、他の項目では0.974から0.990までの範囲にあり、定量値の相関はおおむね良好であった。Niについては、二方法の分析状況をみると、測定した試料の多くはNi含有濃度が低く、特に化学分析では検量線の原点近くで検量されており、結果にバラツキが生じたものと考えられる。なお、桁外れに濃度の高い試料（本法で約700mg/kg、……スケールオーバーのもの、化学分析法で約500mg/kg）は除いた。

また、回帰式の勾配は、最小が0.799、最大が1.31であり、平均では1.042（標準偏差が0.171）でほぼ満足できる結果が得られた。

3・5 本法と標準添加法等との比較

本法により定量した3試料（A, B, C）についての結果、並びにこれらの試料を標準添加法により定量した結果および純元素標準試料によるもの、更に化学分析によるものの4方法で得たそれぞれの測定値の差の比率を求め、表7に示した。3試料の測定元素全体（15項目）について、本法と標準添加法との結果の差の比率をみると単純平均では約30±20%となり、かなりの差があった。また参考として、本法によるものと化学分析法によるものとの単純平均値を求めたところ17±8%であった。また、両値の標準偏差も高い値となった。本法と純元素標準試料によるものとの差の比率は、いずれの試料においても、CdおよびPbを除く他の元素すべてで150%を超えた。ただし、純元素標準試料による値の方は化学分析による濃度補正を行っていない検量線から求めたもので、実際の値はこれより低くなると考えられる。Cdでは、図2から分かるように、本法の検量線と純元素標準試料によるものとはほぼ一致していることから、差の比率が他の項目に比べ著しく低くなったと考えられる。

表6 繰り返し分析精度

単位：Cd, Cu, Cr…(mg/kg), Pb, Zn…(%)

試料 元 素	A (MC)					B (MC+EP)					C (EP)					
	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	Cd	Pb	Zn	Cu*	Cr	
実 験 回 数	1	269	1.08	1.63	1890	239	248	0.666	0.920	1570	343	18.0	0.162	0.459	6070	440
	2	276	1.08	1.66	1850	260	247	0.657	0.888	1590	344	13.9	0.164	0.380	5740	452
	3	272	1.08	1.60	2010	256	236	0.653	0.960	1480	320	13.8	0.166	0.466	5540	425
	4	275	1.07	1.65	1960	284	248	0.654	0.896	1530	338	15.6	0.162	0.457	5740	425
	5	267	1.06	1.66	2000	266	230	0.643	0.912	1520	310	13.0	0.166	0.462	5960	432
	6	275	1.07	1.62	1990	253	235	0.671	0.872	1510	331	16.0	0.162	0.465	5644	416
	7	258	1.09	1.60	2030	271	243	0.659	0.896	1510	326	13.8	0.162	0.474	5970	460
	8	284	1.06	1.61	1960	308	241	0.649	0.896	1540	350	12.4	0.165	0.469	5740	427
	9	292	1.08	1.65	1900	269	236	0.675	0.960	1590	332	17.2	0.169	0.479	5410	414
	10	266	1.04	1.60	1960	275	234	0.646	0.944	1540	339	19.6	0.160	0.451	5700	468
平均値	273.4	1.071	1.628	1955.0	268.1	239.8	0.657	0.9144	1538.0	333.3	15.33	0.1638	0.4562	5751.4	435.9	
標準偏差	5.97	0.0145	0.0253	57.98	18.84	6.49	0.0106	0.03088	36.15	12.12	2.360	0.00270	0.02789	202.38	18.54	
変動係数(%)	3.5	1.4	1.6	3.0	7.0	2.7	1.6	3.4	2.4	3.6	15.4	1.6	6.1	3.5	4.2	

注) * : 検量線のスケールオーバーでの値。

x軸 本 法
 y軸：化学分析法
 ←：本法で検量線のスケールオーバーしたもの

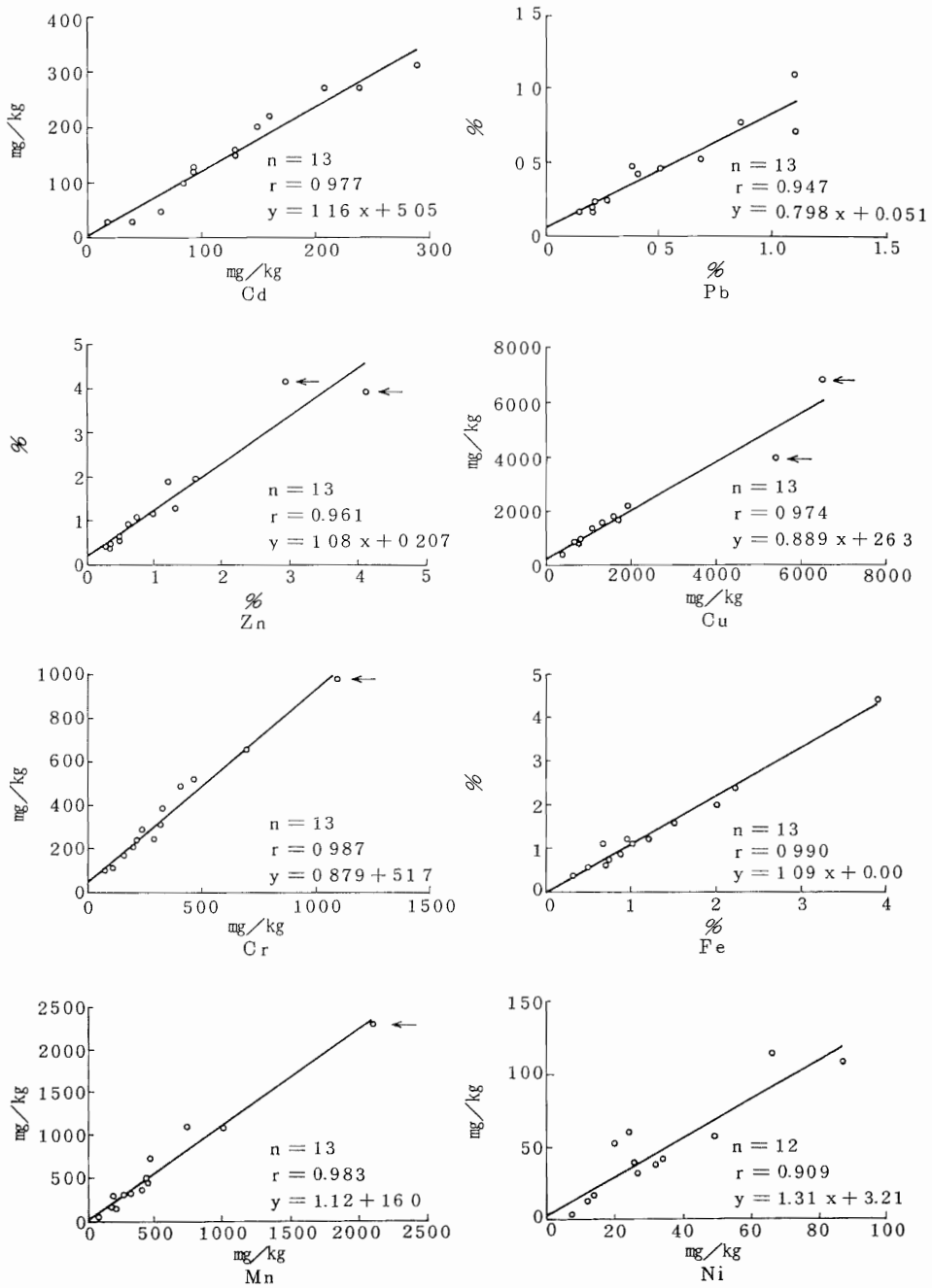


図3 本法と化学分析法との測定値の比較

表7 混合標準試料による方法（本法）と標準添加法との比較

試料	A (MC)					B (MC+EP)					C (EP)					
	Cd (mg/kg)	Pb (%)	Zn (%)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (%)	Zn (%)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (%)	Zn (%)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	
a 本法	290	1.1	1.7	1900	270	240	0.68	0.96	1600	330	17	0.17	0.48	5400*	410	
b 標準添加法	350	1.0	2.7	2500	280	310	0.98	0.79	2300	650	40	0.36	0.46	6100	580	
c 純元素標準	330	0.68	0.63	740	98	300	0.45	0.33	640	120	20	0.13	0.16	1600	150	
d 化学分析法	310	0.89	2.0	2200	290	270	0.53	1.2	1800	390	20	0.14	0.57	4000	490	
差の比率 (%)	$\frac{ a-b }{b} \times 100$	17	10	41	24	4	23	31	22	70	49	58	53	4	11	29
	$\frac{ a-c }{c} \times 100$	12	62	150	160	170	20	51	190	150	180	15	31	200	240	170
	$\frac{ a-d }{d} \times 100$	6	21	15	14	7	11	28	20	11	15	15	21	16	35	16

注) c : 純元素標準試料による検量線を用いた蛍光X線分析法。

* : 検量線のスケールオーバーでの値。

4 まとめ

集じん灰中の金属成分について、蛍光X線分析による比較的簡易な定量方法の検討を行い、次のような結果が得られた。

- (1) 加圧成型試料作成において、ビールビン等の王冠を使用したところ、比較的少ない試料で、簡易にペレット試料を作成することができた。
- (2) この王冠を使用した場合の試料の使用量とX線強度との関係を検討したところ、試料0.2g以下では王冠の鉄の影響があるが、0.5g以上使用したもののX線強度はほぼ一定であることが分かった。
- (3) 混合標準試料により作成した検量線は、Cdを除き曲線となった。また、この混合標準試料は長期的な使用が可能であると思われた。
- (4) 3試料の5元素について10回繰り返し分析を行なって求めた変動係数は、1試料のCdを除き、すべて7%以下であった。
- (5) 混合標準試料による定量（本法）で得た試料（集じん灰）の値と、化学分析法によるそれらとの相関は、おおむね良好であった。
- (6) 本法で試料を定量した値と標準添加法によるそれらとの差の比率は、測定項目全体で見ると本法と化学分析法とのそれと比べて、ほぼ同じか、若干高い傾向があった。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局編：「底質調査方法とその解説」日本環境測定分析協会（1975）
- 2) 河島磯志：けい光X線分析の試料調製法と検量線作成試料；X線分析の進歩，9, 78 (1977)
- 3) 合志陽一：けい光X線分析(II)，分析化学，19, 1691 (1970)
- 4) 厚生省環境整備課：都市ごみ中のプラスチックの処理処分に関する研究—その4—，都市と廃棄物，3-(8)，54 (1973)
- 5) 田中信寿、木全 央：京都府におけるごみ焼却場の引出灰及び集塵灰中の重金属などの組成について、京都府衛研年報，[19]，77 (1974)
- 6) 竹内 巖、松尾利隆：APプロセスによる灰処理法，都市と廃棄物，4, (10), 21 (1974)
- 7) 高橋竹夫：都市ごみ焼却炉集じんダストの固形化法，「同誌」，5, (2)，36 (1975)
- 8) 藤本義典ら：ごみ焼却処理施設からの焼却灰および排出水の成分性状に関する研究(1)，公害と対策，14, 1106 (1978)
- 9) 本多淳裕ら：ごみ焼却炉集じん灰の処理・利用方法の検討，水処理技術，19, (12)，1102 (1978)
- 10) 江尻敏夫：ごみ焼却施設の焼却灰調査，茨城県公害技術センター年報，[12]143 (1979)