

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

鳥取県衛生環境研究所 門木秀幸
(独)国立環境研究所 貴田晶子
積水化学工業(株) 岩佐航一郎

1. はじめに

廃棄物再生材に関する品質基準は、JISにおいてコンクリート用及びアスファルト用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。また、多くの地方自治体は再生製品の利用促進を目的とした製品認定制度を独自に定めており、この中で再生製品の環境安全性に関し、同等の基準が規定されている。

また、原料を廃棄物とする再生材は、一般的に品質変動が大きく、日常的な品質管理を行うことは、製品の安全性の確保、処理施設の適正な維持監視の観点から重要であり、現場で使用可能な簡易分析法の開発が要求されている。しかし、JISで規定されるICP-AES等の公定分析法は、ガス供給設備やダクト施設が必要され、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又は酸化して濃縮し、逆電位を印可し酸化又は還元電流を測定する方法であり、装置の簡易性、小型性に優れ、かつ高感度で分析が可能である。

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に検出されるPbの分析法の開発と実スラグへの適用を行った。

2. 方法

2.1 CSV測定装置

CSV測定は、e-GE0（積水化学工業(株)）で行った。この測定装置は、目的金属の濃縮部と電極部とからなる検出用カートリッジと、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から構成されている。カートリッジの濃縮部は陽イオン交換膜を用いた。また、作用電極及び対極はカーボン電極、参照電極はAg/AgCl電極を使用した。



図1 CSV測定装置及び検出用カートリッジの外観

2.2 溶融スラグ試料の採取及び溶出操作

溶融スラグは、一般廃棄物焼却灰及び下水汚泥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。この溶融施設は表面溶融方式で、スラグの冷却は空冷方式である。

採取した溶融スラグは、溶出試験はJIS A 0058-1の粗砕試料による試験方法（以下、JLT46）により、含有量試験（1N塩酸抽出量）はJIS A 0058-2（以下、JLT19）により行った。溶出試験の検液は、硝酸でpH2に調整して保存した。

2.2 分析操作

JLT46による検液は分析の直前に1N NaOHによりpH3に調整した。また、JLT19の検液は1000倍に希釈した。

検液10mlを試験管に取り、Cuによる妨害除去のためにポルフィリン系マスクング剤として、0.01 mol/Lポルフィリン溶液を72.6 μ L及びL-アスコルビン酸溶液10%溶液を100 μ L添加、混合した。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を分析カートリッジに注入し、Pbを濃縮膜に保持固定化させた。

専用の分析用ホルダーにカートリッジをセットし、電極端子を接続した。1.6M-KClと0.01Mクエン酸からなる溶離液で、カートリッジ内の流路を充填した。溶離液を濃縮膜に流しながらPbを溶脱させて、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、ICP-MSにより試料中のPbの分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 Cuの妨害に対するマスクング剤の効果

図2にCuのマスクング剤を添加し分析をした場合と添加しなかった場合のボルタモグラムを示す。

マスクング剤を用いなかった場合、-0.2V、+2.6V付近に大きなピークが測定され、逆に-0.5V付近のPbのピークが減少することが確認された。このことからCuによる妨害は顕著であり、Cuのポルフィリン系マスクング剤の使用が不可欠であることが確認された。

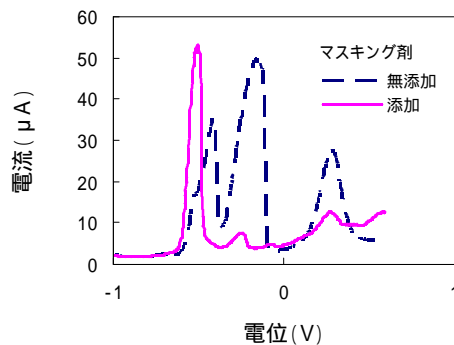


図1 CSV法におけるマスクング剤の効果

3.2 溶融スラグ溶出液の公定試験法との比較

溶融施設からサンプリングした溶融スラグの検液を、CSV法とICP-MS法で比較した結果を図2、図3に示す。JLT46及びJLT19のいずれも溶出試験の分析結果は、CSV法とICP-MS法とで良好な整合が得られた。

3.3 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10日間連続で製造された溶融スラグをサンプリングし、JLT46とJLT19により溶出試験を行い品質変動をモニタリングした結果を図4、図5に示す。

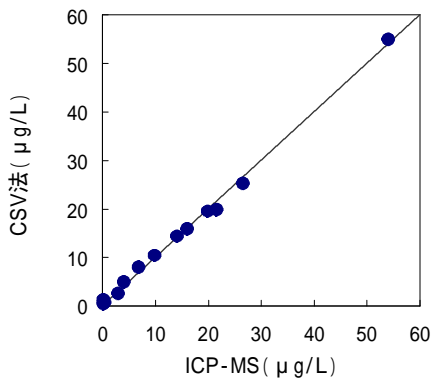


図2 JLT46溶出液のCSV法とICP-MS法による分析結果

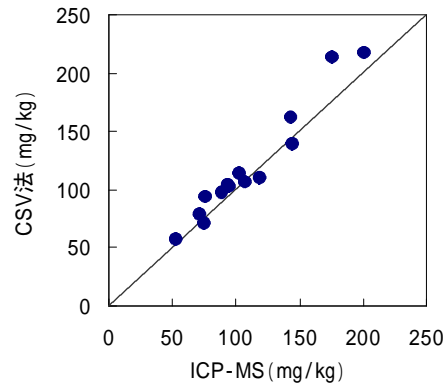


図3 JLT19溶出液のCSV法とICP-MS法による分析結果

今回モニタリングした結果は、46号法では、 $<0.001 \sim 0.05 \text{ mg/L}$ 、19号法では、 $70 \sim 210 \text{ mg/kg}$ 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にモニタリングできており、CSV法がスラグの現場での品質管理に利用できることが示された。

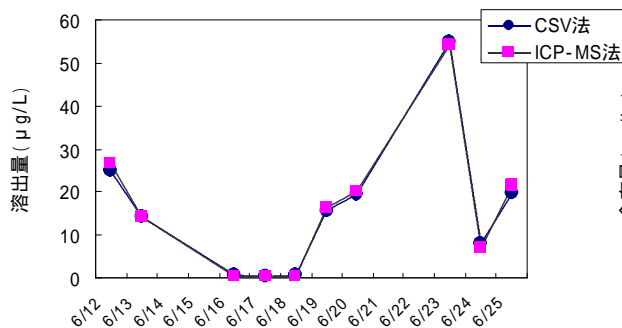


図4 溶融スラグのJLT46による溶出量の変動

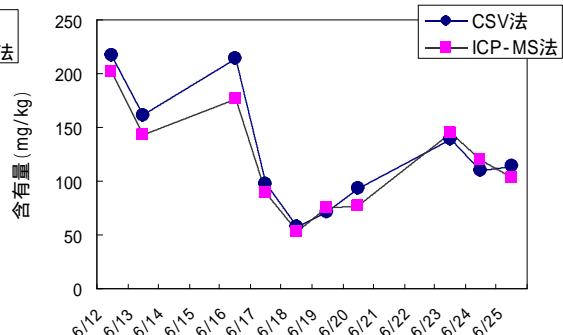


図5 溶融スラグのJLT19による含有量の変動

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Pbを対象とし、CSV法の実スラグへの適用について検討した。この結果、JLT46、JLT19での溶出液を、公定分析法であるICM-MS法と比較分析した結果、分析値に良好な整合性が得られた。

また、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、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。

今後の課題としては、公定法による溶出操作（6時間、2時間）の短縮・簡易化と併せて溶出操作から溶出液の分析までのトータル的な簡易試験法の確立が必要であると考えられた。

<参考文献>

1) 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ポ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