

# ICP-MS によるボイラー水管付着飛灰中の硫黄分析法の検討

保健環境管理課 廃棄物処理施設担当

## 1 はじめに

平成 28 年度の臨海工場の焼却炉の定期修理において、ボイラー水管の急激な減肉が確認されたため、ボイラー水管減肉の原因を調査することとした。減肉が確認されたボイラー水管では、前年度の定期修理時までには確認できなかった黄味がかかった飛灰（図 1）が表面に付着していることが判明した。しかし、同時期に採取した西部工場のボイラー水管付着飛灰（図 2）では、黄味がかかった飛灰は確認できなかった。

一般的に清掃工場に搬入されるごみには硫黄が含まれることから、黄味がかかった飛灰には硫黄が多く含まれていると推測し、水管の減肉の一因を硫黄によるものと想定した。まず、飛灰中に含まれる硫黄の含有量を測定する必要があるが、これまでに当課において飛灰中の硫黄の分析法が確立されていなかった。そこで誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を用いた硫黄の分析法の検討を行ったので報告する。



図 1 臨海工場ボイラー水管付着飛灰



図 2 西部工場ボイラー水管付着飛灰

## 2 実験方法

### 2.1 対象試料

硫黄含有量既知の清掃工場の飛灰標準認証物質が入手できないため、清掃工場の飛灰と性質が類似している石炭灰の標準認証物質（日本分析化学会：JSAC0521，硫黄含有量 660 mg/kg）を対象試料として用いた。

### 2.2 試薬等

標準原液：硫黄標準液(AccuStandard 社製 10,000 mg/L)を用いた。

標準溶液：標準原液を硝酸(1+99)で希釈し、1,5,10,100,1,000 mg/L の標準溶液を作成した。

硝酸：有害金属測定用を用いた。

塩酸：有害金属測定用を用いた。

王水：塩酸と硝酸を 3：1 の割合で混合して作成した。

### 2.3 装置

ヒートブロック式加熱分解システム：SCP SCIENCE 社製 DigiPREP MS

ICP-MS：Agilent 社製 7900

### 2.4 測定条件

ICP-MS の測定条件を表 1 に示す。測定対象元素である硫黄(測定質量数:32,33,34) の内部標準元素をゲルマニウム(測定質量数:72)とし、内部標準法により測定を行った。

表 1 ICP-MS 測定条件

RF パワー	1,200 W
プラズマガス(Ar)	15 L/min
キャリアガス(Ar)	1 L/min
反応ガス(He)	10 mL/min
測定モード	HEHe モード
測定法	内部標準法

### 2.5 試験溶液の調製

石炭灰標準認証物質 0.5g を DigiPREP 用 PP 製 50mL 分解チューブに量りとり、王水または硝酸 5mL を添加し、DigiPREP MS により 105℃で 3 時間加熱・分解を行った。105℃で保持したまま、液量が 0.5mL 程度になるまで加熱した後、水で 50mL に定容し、メンブランフィル

ター(0.45 $\mu$ m)でろ過したものを試験溶液とした。

### 3 結果および考察

#### 3.1 測定質量数と装置の定量下限値

試験及び精度管理については環境省通知平成 24 年 8 月 8 日環水大水発 120725002 号「底質調査方法について」に記載されている方法を参考として検討を行った。

ICP-MS に濃度 1 mg/L の硫黄標準溶液を繰り返し 7 回注入し、変動係数(CV%)、定量下限値を求めた。測定質量数による結果と装置の定量下限値を表 2 に示す。質量数 32,33,34 で検討を行った結果、質量数 32,33 では CV% の値が高くばらつきが大きかったため、測定条件として適していないと考えられた。一方、質量数 34 では、CV% は 5%未満とばらつきが少なく、測定条件として適していると考えられ、定量下限値は 0.37 mg/L であった。

表 2 測定質量数と装置の定量下限

質量数	平均	標準偏差	CV(%)	定量下限
32	1.47	0.56	38.4	—
33	0.72	0.56	77.0	—
34	1.02	0.037	3.6	0.37

n=7 単位:mg/L

#### 3.2 測定方法のブランク試験

王水分解および硝酸分解でのブランク試験の結果を表 3 に示す。王水分解のブランクの平均値が 0.32 mg/L であり、硝酸分解のブランクの平均値が 0.04 mg/L であった。

表 3 測定方法のブランク試験

分解方法	平均
王水	0.32
硝酸	0.04

n=7 単位:mg/L

#### 3.3 測定方法の定量下限値および回収試験

石炭灰標準認証物質（硫黄含有量 660 mg/kg）を試料とし、分解に王水または硝酸を用いて試験を行った。定量下限値および回収試験の結果を表 4、表 5 に示す。王水分解での定量下限値は 160 mg/kg、回収率は 96.0～103.2 %、硝酸分解での定量下限値は 240 mg/kg、回収率は 92.1～101.9 %、いずれの分解方法でも CV% は 5%未満とばらつきが少なく、良好な結果であった。3.2 のブランク試験の結果を踏まえ、硝酸分解を用いることとした。

表 4 王水分解での測定方法の定量下限値および回収試験

試料	濃度	標準偏差	CV (%)	定量下限	回収率(%)
1	668				101.2
2	674				102.1
3	654				99.1
4	653	16	2.4	160	98.9
5	681				103.2
6	651				98.7
7	634				96.0

単位:mg/kg

表 5 硝酸分解での測定方法の定量下限値および回収試験

試料	濃度	標準偏差	CV (%)	定量下限	回収率(%)
1	658				99.8
2	672				101.9
3	631				95.5
4	608	24	3.8	240	92.1
5	639				96.8
6	641				97.1
7	609				92.2

単位:mg/kg

## 4 まとめ

石炭灰標準認証物質に含まれる硫黄について ICP-MS による分析法の検討を行い、良好な結果が得られた。王水分解と硝酸分解を比較すると、ブランク試験の結果から硝酸分解が適していた。清掃工場の飛灰と性質が類似している石炭灰の標準認証物質の検討結果が良好であることから、清掃工場の飛灰においても本分析法が適用できると考えられる。

今後は本分析法を用いて、各工場等で発生したボイラー水管付着飛灰中の硫黄含有量を測定し、ボイラー水管減肉調査を進めていく予定である。

## 文献

1)国立環境研究所 HP

<http://www-cycle.nies.go.jp/magazine/mame/201405.html>