

[技術資料]

ごみ中の水素・硫黄・塩素 測定における分析精度について

The confidence level of solid waste analysis
on hydrogen, sulfur and chlorine

秋月 祐司** 長谷川 隆** 小林 一夫**

Hiroshi AKIZUKI, Takashi HASEGAWA and Kazuo KOBAYASHI

1 はじめに

近年、生活様式や流通形態の変化により、ごみの量的増加及び高カロリー化等が急速に進行している。このためその処理に支障をきたしているごみ焼却施設も多くなっているが、適正な管理・運営には、ごみ量だけでなくごみ質も的確に把握しておく必要がある。また新規施設の設計にごみの発熱量が重要であることは言うまでもないが、その通風設備やばい煙処理設備の容量決定にこの元素組成データが必要となる。

著者らはこれに対応するため、ごみ分析を行っているが、その元素組成のうち水素・硫黄及び塩素について、能率良く分析すべく燃焼試験装置を試作した。この装置を用いたごみ中の水素・硫黄・塩素分析における精度について若干の知見を得たので、報告する。

2 実験

2.1 試薬

分析精度確認用標準試薬として、次のものを使用した。

1) 水素

ブドウ糖 [$C_6H_{12}O_6$] : 和光純薬工業製特級

* (財)日本環境衛生センター東日本支局環境工学部
Department of Environmental Engineering, East Japan Branch, Japan Environmental Sanitation Center

** (財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部
Department of Environmental Science, East Japan Branch, Japan Environmental Sanitation Center

分子式から計算される水素含有量は、6.71%である。

2) 硫黄

ℓ-システイン [$HSCH_2CH(NH_2)COOH$] : 関東化学製特級

分子式から計算される硫黄含有量は、26.5%である。

3) 塩素

塩化2・3・5トリフェニルテトラゾリウム [$C_{15}H_{15}N_4Cl$ ℓ] : 関東化学製特級

分子式から計算される塩素含有量は、10.6%である。

2.2 燃焼試験装置

吉田化学機器製特注品

(仕様)

固定炉: カンタル線発熱体100V450W×2 (長さ175mm)
600°C~800°Cで温度調節可能

移動炉: カンタル線発熱体100V750W×2 (長さ200mm)
自動開閉放熱放冷式又は連続規定温度保持式
移動スピード任意調節可能
移動距離: 200mm

燃焼管: 透明石英管

本装置は、JIS K2541及びJIS K2818に基づく重油中の硫黄分試験器とし、市販されているものであるが、ゴミ分析用に燃焼管の大口径化・移動炉の移動方向の変更等改造を行ったものである。装置の概略を、図1に示す。燃焼試験装置の分析手順を、図2に示す。

2.3 分析方法

分析方法は、下記の方法によった。

1) 水素濃度測定

JIS Z8808 6 6.1吸湿管による方法に準じる。

ブドウ糖約1g (水素を約70mg含む)を磁製ポートに分取し、炉内で燃焼させ、発生した水蒸気を吸湿管(I段目塩化カルシウム2段目過塩素酸マグネシウム)に通し、吸湿前後の質量の差を天秤で測定し吸湿量か

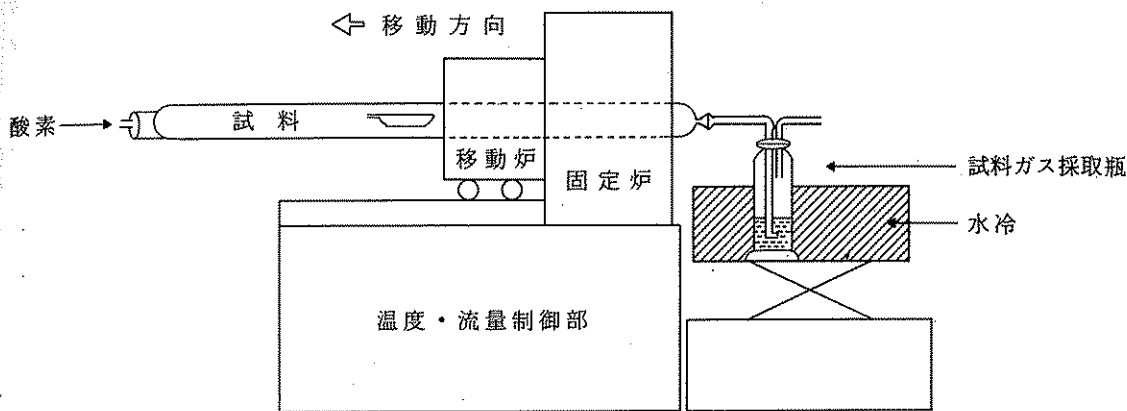


図1 装置の概略図

ら水素濃度を計算した。

2) 硫黄濃度測定

ℓ-システイン約 0.015g (硫黄を約 4 mg含む)を磁製ボートに分取し、炉内で燃焼させ発生した二酸化硫黄を 3%過酸化水素水に吸収させて、水で100ml定容した後、JIS K0103 6 6.2沈澱滴定法に準じて定量を行った。

3) 塩素濃度測定

塩化2・3・5トリフェニルテトラゾリウム約0.1g (塩素を約10mg含む)を磁製ボートに分取し、炉内で燃焼させ発生した塩素を 3%過酸化水素水に吸収させて、水で100ml定容とした後、JIS K0107 6 チオシアン酸水銀(Ⅱ) 吸光光度法に準じて定量を行った。

3 実験結果及び考察

3.1 試薬中の各組成の分析精度

3.1.1 水素分析の精度

20回の繰り返し測定における測定値は、表1に示すように平均値が 6.72%、変動係数が1.2%であった。ブドウ糖の分子式から計算される水素含有量6.71%に対する回収率は100.1%であり 分析値のかたより及びばらつきは非常に小さかった。

3.1.2 硫黄分析の精度

硫黄の分析においては、あらかじめ分析条件に関する若干の検討を行った。その結果を表2に示す。回収率はどのような条件においても80%前後であった。ま

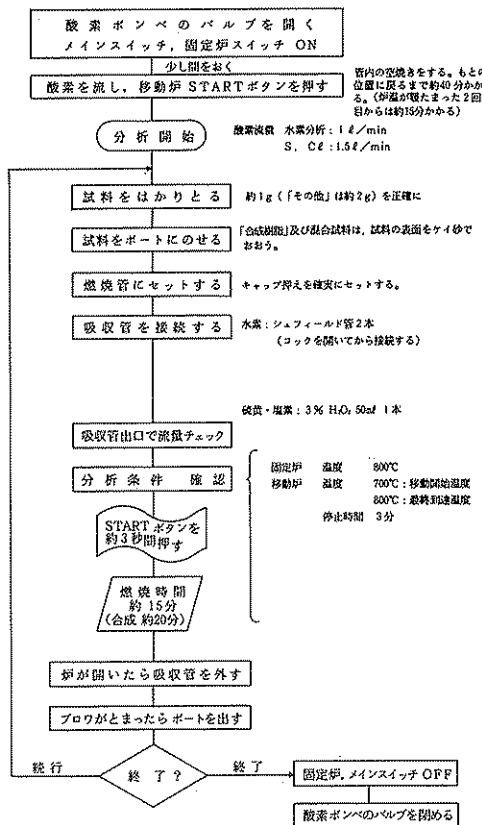


図2 燃焼試験装置の分析手順

表1 水素分析の精度 (ブドウ糖中の水素含有量6.71%)

| 繰り返し | ブドウ糖量(g) | 吸 湿 量(g) | | 分 析 値(%) | 回 収 率(%) |
|---------|----------|----------|-------|----------|----------|
| | | 1 段 目 | 2 段 目 | | |
| 1 | 1.201 | 0.704 | 0.027 | 6.81 | 101.5 |
| 2 | 1.232 | 0.725 | 0.021 | 6.78 | 101.0 |
| 3 | 0.997 | 0.591 | 0.018 | 6.84 | 101.9 |
| 4 | 0.930 | 0.546 | 0.018 | 6.79 | 101.2 |
| 5 | 0.923 | 0.540 | 0.014 | 6.72 | 100.1 |
| 6 | 1.205 | 0.707 | 0.018 | 6.73 | 100.3 |
| 7 | 1.164 | 0.687 | 0.016 | 6.76 | 100.7 |
| 8 | 1.061 | 0.620 | 0.012 | 6.67 | 99.4 |
| 9 | 1.035 | 0.598 | 0.034 | 6.83 | 101.8 |
| 10 | 1.022 | 0.578 | 0.038 | 6.74 | 100.4 |
| 11 | 1.096 | 0.636 | 0.024 | 6.74 | 100.4 |
| 12 | 1.093 | 0.641 | 0.026 | 6.83 | 101.8 |
| 13 | 0.990 | 0.560 | 0.026 | 6.62 | 98.7 |
| 14 | 1.184 | 0.671 | 0.034 | 6.66 | 99.3 |
| 15 | 1.128 | 0.634 | 0.038 | 6.67 | 99.4 |
| 16 | 1.073 | 0.589 | 0.047 | 6.63 | 98.8 |
| 17 | 1.192 | 0.646 | 0.068 | 6.70 | 99.9 |
| 18 | 1.055 | 0.569 | 0.060 | 6.67 | 99.4 |
| 19 | 1.124 | 0.577 | 0.088 | 6.62 | 98.7 |
| 20 | 1.045 | 0.556 | 0.057 | 6.56 | 97.8 |
| 平 均 | | | | 6.718 | 100.1 |
| 標 準 偏 差 | | | | 0.080 | |
| 変 動 係 数 | | | | 1.2% | |

表2 硫黄分析条件の検討結果

| 項 目 | | 分 析 値(%) | | | | | 平 均 値(%) | 回 収 率(%) |
|------------------------------|--------|----------|------|------|------|------|----------|----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| 固 定 炉 温 度 | 800°C | 20.6 | 19.4 | | | | 20.0 | 75.5 |
| | 1000°C | 22.7 | 20.9 | 20.5 | | | 21.4 | 80.8 |
| | 1200°C | 20.0 | 19.6 | 20.3 | | | 20.0 | 75.5 |
| 移 動 炉 の ホード 上 で の 停 止 時 間 | 3分 | 20.5 | 21.0 | 20.2 | 22.4 | | 21.0 | 79.2 |
| | 6分 | 22.9 | 22.3 | 19.7 | 22.1 | | 21.8 | 82.3 |
| | 10分 | 22.7 | 21.6 | 21.9 | 23.0 | | 22.3 | 84.2 |
| 燃 焼 用 ガ ス の 種 類 ・ 流 量 | (空気) | | | | | | | |
| | 1ℓ/分 | 20.4 | 20.5 | 20.4 | 21.5 | 20.7 | 20.7 | 78.1 |
| | 1.7ℓ/分 | 22.2 | 22.0 | 23.5 | 22.7 | 22.2 | 22.5 | 84.9 |
| | (酸素) | | | | | | | |
| | 1ℓ/分 | 18.5 | 18.7 | 20.3 | 19.8 | 19.6 | 19.4 | 73.2 |
| | 1.7ℓ/分 | 22.5 | 22.2 | 21.9 | 22.1 | 21.8 | 22.1 | 83.4 |

※分析条件：移動炉のホード上での停止時間3分，移動炉温度700°C→800°C，固定炉800°C

た、この他にも吸収びんの本数を増すなどの検討を行ったが、回収率の向上はみられなかった。試料中の硫黄は燃焼時に大部分が二酸化硫黄となって燃焼管に付着損失しやすく、定量的に測定することが困難とされており、本実験における回収率の低下の原因のひとつは三酸化硫黄の生成があげられる。また、試料中の硫黄の存在形態によっても回収率が変化する可能性が考えられるが、これについては、今後更に検討が必要である。結果を、表3に示す。

酸素又は空気流量1.5ℓ/分・固定炉及び移動炉温度800℃・移動炉のポート上での停止時間3分の条件で、10回の繰り返し測定における測定値は、平均値が22.3%、変動係数が2.1%であった。ℓ-システィンの分子式から計算される硫黄含有量26.5%に対する回収率は84.5%であった。回収率は低い値であったが、安定した回収率が得られた。

表3 硫黄分析の精度 (ℓ-システィン中の硫黄含有量26.5%)

| 繰り返し | 分析値(%) | 回収率(%) |
|------|--------|--------|
| 1 | 22.2 | 83.8 |
| 2 | 22.0 | 83.0 |
| 3 | 23.5 | 88.7 |
| 4 | 22.7 | 85.7 |
| 5 | 22.2 | 83.8 |
| 6 | 22.5 | 84.9 |
| 7 | 22.2 | 83.8 |
| 8 | 21.9 | 82.6 |
| 9 | 22.1 | 83.4 |
| 10 | 21.8 | 82.3 |
| 平均 | 22.3 | 84.2 |
| 標準偏差 | 0.47 | |
| 変動係数 | 2.1% | |

3.1.3 塩素分析の精度

10回の繰り返し測定における測定値は、表4に示すように平均値が10.3%、変動係数が2.0%であった。塩化2・3・5トリフェニルテトラゾリウムの分子式から計算される塩素含有量10.6%に対する回収率は97.2%であり、分析値のかたより及びばらつきは非常に小さかった。

表4 塩素分析の精度 (塩化2・3・5トリフェニルテトラゾリウムの塩素含有量10.6%)

| 繰り返し | 分析値(%) | 回収率(%) |
|------|--------|--------|
| 1 | 10.3 | 97.2 |
| 2 | 10.2 | 96.2 |
| 3 | 9.99 | 94.2 |
| 4 | 10.8 | 101.9 |
| 5 | 10.4 | 98.1 |
| 6 | 10.2 | 96.2 |
| 7 | 10.4 | 98.2 |
| 8 | 10.1 | 95.3 |
| 9 | 10.3 | 97.2 |
| 10 | 10.3 | 97.2 |
| 平均 | 10.3 | 97.2 |
| 標準偏差 | 0.21 | |
| 変動係数 | 2.0% | |

3.2 ごみの組成別分析と混合分析の比較

乾燥したごみを環整95号(昭和52年11月4日)に従って組成分類し、組成ごとに破砕する。数箇所のごみ焼却施設から採取したごみを同様に処理したのち組成ごとによく混合し、これをさらに85℃で2時間乾燥後、デシケータ中で放冷したものを試料とする。組成ごとに分析するものは、その約1gを正確に分取し又、混合試料とするものは、ごみの組成割合に応じて全体で1g(不燃物の重量含む)になるよう分取する。各組成別試料及び混合試料を燃焼装置で燃焼させ、ごみ中の水素・硫黄及び塩素含有量を求めた。

3.2.1 水素分析の精度

水素分析の分析結果を、表5に示す。ごみ中の水素含有量は種類組成によって異なり、3.16%~9.95%である。組成ごとの分析における繰り返し精度は、「その他」を除いて1.0%~1.7%の変動係数で標準試薬の場合と同様ばらつきは非常に小さかった。「その他」については、ばらつきがやや大きい、これは分取誤差によるものと考えられる。混合試料については5回の繰り返し測定における変動係数は0.8%で、ばらつきは非常に小さい。なお、組成ごとに分析して得られた値から計算で求めた値と混合試料の分析値は、それぞれ6.08%と6.23%であり、ほぼ同一の値であった。

表5 ごみ組成別分析と混合試料分析の比較 (水素)

| 組 成 | 水 素 分 析 値 (%) | | | | | | 平 均 | 標準偏差 | 変 動 係 数 (%) |
|--------|---------------|-------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| 紙・布 | 5.90 | 5.87 | 5.78 | 5.67 | 5.74 | 5.67 | 5.77 | 0.10 | 1.7 |
| 合成樹脂 | 10.08 | 10.14 | 9.90 | 9.86 | 9.72 | 9.97 | 9.95 | 0.15 | 1.5 |
| 木・竹 | 6.01 | 5.93 | 5.99 | 5.87 | 6.04 | 6.01 | 5.98 | 0.06 | 1.0 |
| 厨 芥 | 5.77 | 5.68 | 5.90 | 5.69 | 5.74 | 5.66 | 5.74 | 0.09 | 1.6 |
| そ の 他 | 2.82 | 3.57 | 3.14 | 2.94 | 3.40 | 3.09 | 3.16 | 0.28 | 8.9 |
| 全体計算値 | 6.11 | 6.22 | 6.09 | 5.97 | 6.03 | | 6.08 | 0.23 | 3.8 |
| 紙 : 40 | | | | | | | | | |
| 合 : 20 | | | | | | | | | |
| 木 : 5 | | | | | | | | | |
| 厨 : 20 | | | | | | | | | |
| 他 : 10 | | | | | | | | | |
| 不燃 : 5 | | | | | | | | | |
| 混合試料 | 6.20 | 6.22 | 6.26 | 6.19 | 6.30 | | 6.23 | 0.05 | 0.8 |

注) ごみの種類組成は、紙40%・合成樹脂20%・木竹5%・厨芥20%・その他10%・不燃分5%ととして、計算又は混合試料の作成を行った。

3.2.2 硫黄分析の精度

硫黄分析の分析結果を、表6に示す。ごみ中の硫黄含有量は、種類組成によって異なり、0.01%~0.13%である。組成ごとの分析における繰り返し精度は、23.1%~50.0%の変動係数で標準試薬の場合と異なりばらつきは非常に大きかった。この原因としては、ごみ試料の硫黄の偏在に基づく分取誤差・濃度が低いための分析誤差及び燃焼状態が一定しないことによる二酸化硫黄発生量のばらつきなどが考えられるが、今回の

実験からははっきりした原因はつかめなかった。なお、組成ごとに分析して得られた値から計算で求めた値と混合試料の分析値は、それぞれ0.05%と0.03%であり、計算値の方がやや高い値であった。なお、*l*-システインに対する硫黄の回収率は84%程度であったが、ごみ中の硫黄は、濃度が極めて低いことと一定ではないことなどを考慮すると安易に分析結果を回収率で補正することは現段階では避けた方が良いものと思われる。

表6 ごみ組成別分析と混合試料分析の比較 (硫黄)

| 組 成 | 硫 黄 分 析 値 (%) | | | | | | 平 均 | 標準偏差 | 変 動 係 数 (%) |
|--------|---------------|------|------|------|--|--|------|-------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | | |
| 紙・布 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | | | 0.03 | 0.008 | 26.7 |
| 合成樹脂 | 0.07 | 0.07 | 0.03 | 0.05 | | | 0.06 | 0.02 | 33.3 |
| 木・竹 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | | | 0.02 | 0.006 | 30.0 |
| 厨 芥 | 0.14 | 0.16 | 0.09 | 0.11 | | | 0.13 | 0.03 | 23.1 |
| そ の 他 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | | | 0.01 | 0.005 | 50.0 |
| 全体計算値 | 0.06 | 0.06 | 0.03 | 0.05 | | | 0.05 | 0.014 | 28.2 |
| 紙 : 40 | | | | | | | | | |
| 合 : 20 | | | | | | | | | |
| 木 : 5 | | | | | | | | | |
| 厨 : 20 | | | | | | | | | |
| 他 : 10 | | | | | | | | | |
| 不燃 : 5 | | | | | | | | | |
| 混合試料 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | | | 0.03 | 0.008 | 27.3 |

3.2.3 塩素分析の精度

塩素分析の分析結果を、表7に示す。ごみ中の塩素含有量は、種類組成によって異なり、0.15%~2.04%である。組成ごとの分析における繰り返し精度は、18.2%~28.6%の変動係数で標準試薬の場合と異なりばらつきは大きかった。この原因としては、硫黄の場合と同様のことが考えられるが、今回の実験からはは

きりした原因はつかめなかった。なお、組成ごとに分析して得られた値から計算で求めた値と混合試料の分析値は、それぞれ0.63%と0.68%であり、ほぼ同一の値であった。

3.2.4 燃焼試験装置による測定結果一覧

燃焼試験装置による測定結果一覧を、表8に示す。

表7 ごみ組成別分析と混合試料分析の比較 (塩素)

| 組 成 | 塩 素 分 析 値 (%) | | | | | 平 均 | 標 準 偏 差 | 変 動 係 数 (%) |
|--------|---------------|------|------|------|--|------|---------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | |
| 紙・布 | 0.16 | 0.17 | 0.28 | 0.24 | | 0.21 | 0.06 | 28.6 |
| 合成樹脂 | 1.79 | 2.50 | 1.55 | 2.32 | | 2.04 | 0.44 | 21.7 |
| 木・竹 | 0.20 | 0.16 | 0.24 | 0.26 | | 0.22 | 0.04 | 18.2 |
| 厨 芥 | 0.61 | 0.58 | 0.35 | 0.45 | | 0.50 | 0.12 | 24.0 |
| そ の 他 | 0.15 | 0.11 | 0.17 | 0.18 | | 0.15 | 0.03 | 20.0 |
| 全体計算値 | 0.61 | 0.70 | 0.52 | 0.68 | | 0.63 | 0.008 | 12.7 |
| 紙 : 40 | | | | | | | | |
| 合 : 20 | | | | | | | | |
| 木 : 5 | | | | | | | | |
| 厨 : 20 | | | | | | | | |
| 他 : 10 | | | | | | | | |
| 不燃 : 5 | | | | | | | | |
| 混合試料 | 0.63 | 0.70 | 0.72 | 0.63 | | 0.68 | 0.04 | 5.9 |

表8 燃焼試験装置検討結果一覧

| 試 料 | 分 析 値 (%) | 変 動 係 数 (%) | 回 収 率 (%) | |
|---------|--------------------------|-------------|-----------|-------|
| 水素分析の精度 | ブ ド ウ 糖 | 6.72 (n=20) | 1.2 | 100.1 |
| | 紙 ・ 布 類 | 5.77 (n=6) | 1.7 | |
| | 合 成 樹 脂 類 | 9.95 (n=6) | 1.5 | |
| | 木 ・ 竹 類 | 5.98 (n=6) | 1.0 | |
| | ち ゅ う 芥 類 | 5.74 (n=6) | 1.6 | |
| | そ の 他 | 3.16 (n=6) | 8.9 | |
| | 混 合 試 料 | 6.23 (n=5) | 0.8 | |
| 硫黄分析の精度 | と し ステ イン | 22.3 (n=10) | 1.2 | 84.2 |
| | 紙 ・ 布 類 | 0.03 (n=4) | 26.2 | |
| | 合 成 樹 脂 類 | 0.06 (n=4) | 33.3 | |
| | 木 ・ 竹 類 | 0.02 (n=4) | 30.0 | |
| | ち ゅ う 芥 類 | 0.13 (n=4) | 23.1 | |
| | そ の 他 | 0.01 (n=4) | 50.0 | |
| | 混 合 試 料 | 0.03 (n=4) | 27.3 | |
| 塩素分析の精度 | 塩化2・3・5トリフェニル テトラゾリウム | 10.3 (n=10) | 2.4 | 97.2 |
| | 紙 ・ 布 類 | 0.21 (n=4) | 28.6 | |
| | 合 成 樹 脂 類 | 2.04 (n=4) | 21.7 | |
| | 木 ・ 竹 類 | 0.22 (n=4) | 18.2 | |
| | ち ゅ う 芥 類 | 0.50 (n=4) | 24.0 | |
| | そ の 他 | 0.15 (n=4) | 20.0 | |
| | 混 合 試 料 | 0.68 (n=4) | 5.9 | |

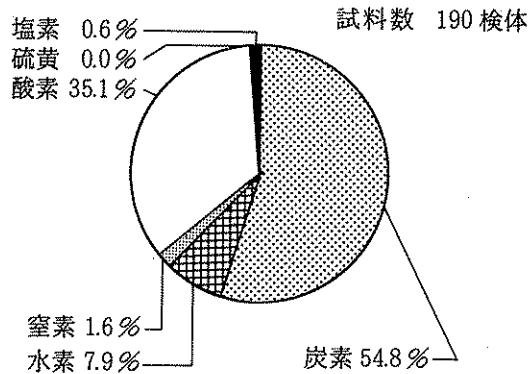


図3 ごみの可燃分中の元素組成

4 応用分析

当センターで平成元年度に分析した190 検体の可燃分中の元素組成を、図3に示す。可燃分中の元素組成は、炭素54.8%・水素7.9%・硫黄0.0%・酸素35.1%・窒素1.6%であった。なお、炭素・窒素は柳本製作所製 CNコーダMT600型を用いて種類組成ごとに分析し、酸素はごみの可燃分測定値からこれらの元素濃度を引算して求めたものである。

5 まとめ

今回試作した燃焼試験装置を用いて、標準試料とごみ中の水素・硫黄及び塩素含有量の測定を行った。標準試料を対象とした繰り返し測定においては、回収率がそれ

ぞれ、100.1%・84.5%・97.2%、変動係数がそれぞれ、1.2%・2.1%・2.0で硫黄の回収率が、やや低かったものの、水素・塩素のかたより及び各元素のばらつきは非常に小さかった。一方、ごみを試料とした場合、水素分析においては標準試料と同様ばらつきが小さかったが、硫黄及び塩素分析ではかなり大きなばらつきを示した。しかしながら、硫黄や塩素はごみ中の含有量は非常に小さく、少なくとも燃焼計算を行う上においてはこの程度の測定誤差は大きな障害とならないことを考慮すれば、燃焼試験装置を用いた分析の精度は、実用上満足のいくものであると考えられる。一方、硫酸酸化物・塩化水素など有害ガスの発生量を予測するなどより高度な目的で分析値を用いるのであれば、ごみ中の偏在をも考慮した分析条件（試料採取量・燃焼条件等）の更に詳細な検討が必要と思われる。