

エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いた石炭灰中セレン、ヒ素、クロムの簡易・迅速定量

キーワード：微量物質，簡易・迅速定量，石炭灰，石炭火力発電所，
エネルギー分散型蛍光X線分析装置

報告書番号：V13023

背景

石炭灰は、最大の用途先であるセメント原料としての利用に増加が見込めず、また、灰捨場の残容量も逼迫していることから、有効利用拡大が喫緊の課題となっている。土工材は最も有望な利用用途の一つであるが、土工材（石炭灰固化体）としての利用に際しては環境安全性の評価が必要であり、ガイドライン¹⁾では溶出量測定の本項項目としてセレン（Se）、ヒ素（As）、クロム（Cr）が設定されている。これらについて溶出リスクの少ない低含有灰を選別できれば、固化体の環境安全性の担保に繋がると考えられる。従来の測定法²⁾ではSe、As、Crの測定に時間を要するため迅速な選別が困難である。近年、重金属の簡易測定技術として蛍光X線（XRF）分析法を用いる事例が報告されているが、Seの測定例はなく、石炭灰中3元素の測定における精度についても不明であるため、その適用性を評価する必要がある。

目的

XRF分析装置を用いる石炭灰中Seの簡易・迅速定量法を開発する。あわせて、As、Crを含めた3元素を同時定量する条件を確立し、石炭灰への適用性を評価する。

主な成果

1. 石炭灰標準試料におけるSeの簡易・迅速定量法の開発

XRF分析装置³⁾を用いて、灰中の低濃度Seを前処理なし（粉体状態）で精度良く定量できる手法を検討したところ、測定時間を60分とし、ゲルマニウムの妨害を波形処理によって補正することで（表1）、直線性の高い検量線が得られた（図1a）。本法におけるSeの検出下限値は 0.17 mg kg^{-1} であった。

2. Se、As、Cr同時定量法の開発と実機灰の適用性評価

Seの測定条件をAs、Crに適用したところ、直線性の高い検量線が得られ（図1b、1c）、検出下限値はAsで 0.24 mg kg^{-1} 、Crで 4.3 mg kg^{-1} となり、従来法と同等の感度で3元素が同時に定量できることがわかった。この条件に基づいて実機灰18種におけるSe、As、Cr濃度を従来法と比較した。その結果、両者の間に高い正の相関が得られ（図2）、本法は実機灰に適用できることがわかった。本法は試料の前処理なしで3元素を同時に定量できるため、測定操作に要する時間は約60分と従来法の1/15以下となり、石炭灰中Se、As、Crの簡易・迅速測定が可能となった。

今後の展開

石炭灰の選別技術として本法の現場適用を検討するとともに、必要に応じて計測工程のオンライン化を目指す。

表 1 XRF を用いた石炭灰中 Se の定量条件

測定時間 [分]	測定雰囲気	管電圧 [kV]	一次フィルター	妨害元素補正 (補正係数 ^{*1})
60	大気・常圧 ^{*2}	50	Cu (膜厚 100 μm)	Ge Kβ ₁ (-0.017)

※1 妨害元素を含む測定対象の信号強度 I_i と妨害元素の信号強度 I_j は以下の式で示される。

$$I_i = I_i + \sum K_j \cdot I_j \quad I_i: \text{測定対象の信号強度、} K_j: \text{補正係数}$$

※2 現場での測定を想定し、最も簡易な測定雰囲気を選択した。

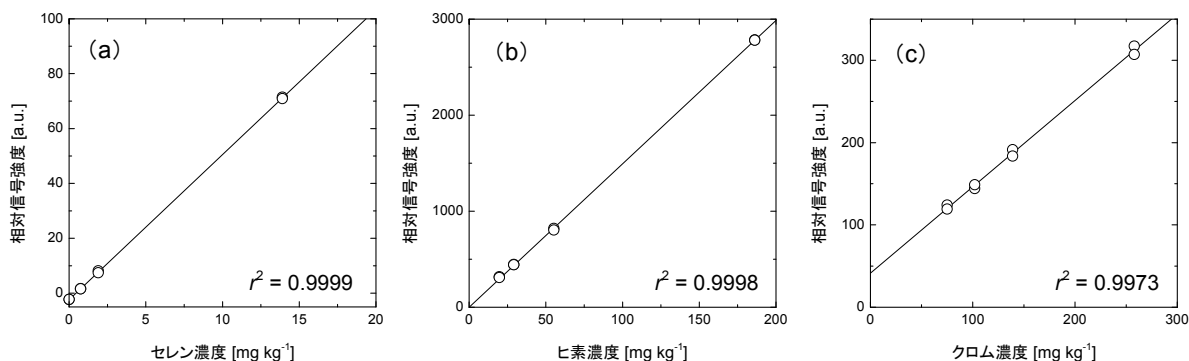


図 1 石炭灰標準試料による検量線

(a) Se、(b) As、(c) Cr

検出下限値は Se で 0.17 mg kg^{-1} 、As で 0.24 mg kg^{-1} 、Cr で 4.3 mg kg^{-1} であった。

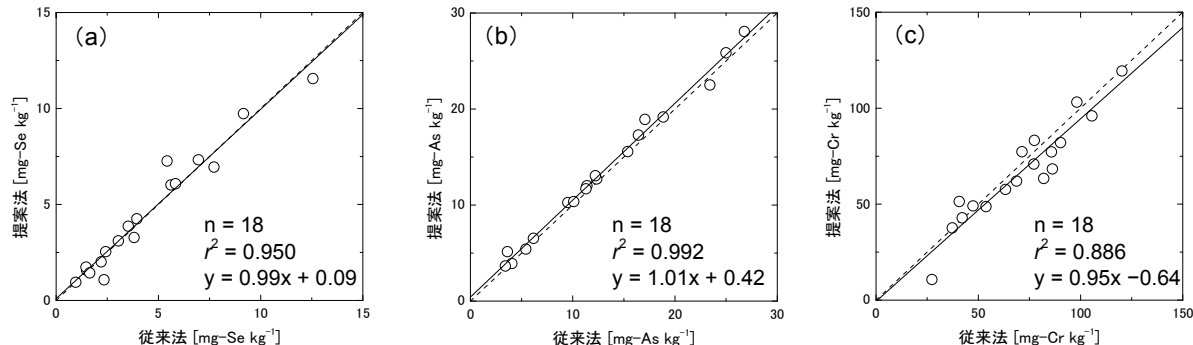


図 2 実機灰における従来法と提案法の相関

(a) Se、(b) As、(c) Cr

点線は $y=x$ の直線、実線は測定値の回帰直線を示す。

- 1) 石炭エネルギーセンター：「港湾工事における石炭灰混合材料の有効利用ガイドライン」による。溶出量の規制は六価クロムが対象だが、本報告では XRF 分析が可能な全クロムを検討対象とする。
- 2) 石炭灰中 Se、As、Cr の測定は公定法が定められていないため、環境省が定める底質調査法（湿式分解-ICP 発光分析法）に準拠する報告が多い。そのため、本報告では底質調査法を従来法とした。
- 3) 多元素同時測定が可能であるエネルギー分散型 XRF 分析装置を用いた。

研究担当者	正木 浩幸 (環境科学研究所 環境化学領域)
問い合わせ先	電力中央研究所 環境科学研究所 研究管理担当スタッフ Tel. 04-7182-1181(代) E-mail: esrl-rr-ml@criepi.denken.or.jp

報告書の本冊(PDF 版)は電中研ホームページ <http://criepi.denken.or.jp/> よりダウンロード可能です。

[非売品・無断転載を禁じる] ©2014 CRIEPI 平成26年5月発行

13-014