

廃棄物資源循環学会規格（草案）
JSMCWM-TS0103 (2008-03-31)

**再生製品等に含まれる無機物質を対象とする
試薬初期添加方式による pH 依存性試験方法**

1. 序文

この規格は、廃棄物や副産物等の循環資源、および、それらを材料とする再生製品の、人及び環境への安全性を評価するために適用できる統一的な試験方法を規定したものである。

この規格は、以下の規格を参考に、試験操作の追加や変更を施して作成した。

CEN TS 14429

2. 適用範囲

この規格は、廃棄物や副産物等の循環資源、および、それらを材料とする再生製品が暴露される pH の影響を評価するために行う化学物質の溶出試験方法について規定する。この試験方法が対象とする化学物質は、鉛、カドミウム、水銀、ヒ素、フッ素、ホウ素などの無機物質である。この試験方法は JSMCWM-0102「再生製品等に含まれる無機物質を対象とした連続調整方式による pH 依存性試験方法」とは異なる。

3. 引用規格

次に掲げる規格は、この規格に引用されることによって、この規格の規定の一部を構成する。これらの引用規格は、その最新版（追補を含む。）を適用する。

JIS A 1125	骨材の含水率試験方法及び含水率に基づく表面水率の試験方法
JIS K 0102	工場排水試験方法
JIS K 8541	硝酸
JIS K 8576	水酸化ナトリウム
JIS M 8100	粉塊混合物—サンプリング方法通則—
JIS Z 8801-1	試験用ふるい—第 1 部：金属製網ふるい
JIS Z 8802	pH 測定方法

4. 用語の定義

- 4.1 実験室試料 (laboratory sample) 実験室へ届いた試料 [IUPAC, 1997]
- 4.2 試験試料 (test sample) 実験室試料から試験用に分取した試料 [IUPAC 1998]
- 4.3 試験画分 (test portion) 実際に試験に適用するために、試験試料から分取し、質量等を把握した試料[IUPAC 1990]
- 4.4 溶媒 試験画分と混合される液体
- 4.5 液固比 (L/S) 液相の体積 (L) と固相の質量 (kg) との比 (L/kg)
- 4.6 懸濁液 試験画分と溶媒を混合した液
- 4.7 平衡状態 試験の最終 4 時間に得られた pH の変化が 0.3 以内である状態
- 4.8 固液分離 液相と固相の分離操作。ろ過、遠心分離、等
- 4.9 残渣 固液分離後の試料で、主に固相から成り、少量の液相を含む
- 4.10 ろ液 固液分離後の液層を主体とする画分
- 4.11 検液 分析に供するために、ろ液に保存用の試薬を添加した溶液
- 4.12 溶出濃度 目的成分の検液中の濃度 (mg/L)
- 4.13 溶出量 溶出濃度を乾燥試料重量あたりに換算した値 (mg/kg)

5. 試験方法の概要

- 5.1 原則として 8 系列以上のバッチ試験を実施する。
- 5.2 1 つの系列における溶出操作は、試薬（酸またはアルカリ）を初期段階で 3 回に分けて添加する。
- 5.3 pH 設定値は、最小値 4 以下、最大値 12 以上、直近の pH 値の差は 1.5 以内を原則とする⁽¹⁾。
- 5.4 試料は 1 mm ふるい通過分画を用いる（破碎可）。
- 5.5 平衡状態は、各系列の最終段階で確認する。
- 5.6 添加試薬体積は液固比 1 L/kg 以内とする。
- 5.7 各検液は適切に保存し、目的とする無機成分の溶出濃度 (mg/L) を測定する。
- 5.8 最終的な結果は溶出濃度 (mg/L) で表す⁽²⁾。
- 5.9 各試薬の消費量から、酸／アルカリ中和容量曲線を求めることができる。中和容量曲線は、各々の pH に対して加えられた試薬の量 (mol/kg) で表す。
 - 注⁽¹⁾ 試料と特性や目的に応じて、系列数や pH 範囲は減じて良い。この pH 範囲をカバーするために必要な試薬量の範囲は、予備滴定試験、他の入手可能なデータなどから予測する。
 - 注⁽²⁾ 他の単位での表現 (mg/kg など) も可能である。ただし、この試験は平衡状態すなわち溶解度制御下での溶出濃度の把握を目的としていることから溶出濃度 (mg/L) が最も適当である。
 - 注⁽³⁾ 試験で得られる pH 範囲は各試料の特性やシナリオによって制限される場合がある。把握すべき pH 範囲は試料の特性、試料の情報、および、試験によって答えるべき問題設定に依存する。これらにしがたい pH の設定数を減らして良い。

6. 試薬

- 6.1 水 JIS K 0557 に規定する A3 の水、又はそれと同等の品質のもの。
 - 6.2 濃硝酸 JIS K 8541 に規定されたもの
 - 6.3 硝酸 濃硝酸を適切な濃度に調製したもの⁽¹⁾
 - 6.4 水酸化ナトリウム溶液； JIS K 8576 に規定されたものを適切な濃度に調製したもの⁽¹⁾
- 注⁽¹⁾ あらかじめ標定しておくことが望ましい。

7. 装置・器具

- 7.1 共通事項
 - 7.1.1 材質 懸濁液や検液と直接接触する部分は、それ自体から目的成分を溶出し
ないものを使用する。目的成分に応じて、PTFE 製やガラス製などを適宜使
い分けること。
 - 7.1.2 洗浄 懸濁液や検液と直接接触する部分は、あらかじめ濃度 1 mol/L 以上の
硝酸を用いて洗浄した後に、水で十分にすすぎを行い、清澄な状態で乾燥・
保管したものであること。
 - 7.2 天秤 10 mg 単位以下まで測定できるもの
 - 7.3 破碎装置
 - 7.4 ふるい 目開き 1 mm のもの
 - 7.5 攪拌容器 試料 15 g に対しては 250 mL、30 g に対しては 500 mL、60 g に対して
は 1 L の容器を用意する⁽¹⁾。
 - 7.6 攪拌装置 反復振とう装置（振幅 4～5 cm、200 回/分）end-over-end tumbler (5 rpm
- 10 rpm) または roller table rotating (約 10 rpm)
 - 7.7 pH 電極 JIS Z 8802 pH 測定方法に基づいて校正されていること。
 - 7.8 ろ紙 孔径 0.45 μm のメンブランフィルター
 - 7.9 吸引ろ過器
 - 7.10 保存容器
 - 7.11 遠心分離装置
- 注⁽¹⁾ 試料によってはガス（CO₂、H₂ など）が発生する場合がありますので、予備試験
などであらかじめ確認しておくこと。必要に応じて、ドラフト内で試験操作
を行うこと。

8. 試料

- 8.1 試料の分取 実験室試料からの試料の分取は、JIS M 8100 に準じて行う。
- 8.2 試験試料の調整 分取した試料を 40℃以下で乾燥し⁽¹⁾、95%以上（乾燥質量割合）の粒子が JIS Z 8801-1 に準拠した 1 mm ふるいを通過するように微粉碎したものを試験試料とする⁽²⁾。試料分取器もしくは四分法で、母試料を 8 分画以上に分ける。1 分画は 15 g, 30 g, または 60 g のいずれかとする（乾燥重量、許容誤差±10%以内）⁽¹⁾。これと別に、試験試料から 5 g 以上を 1 点分取し、JIS A 1125 に基づき含水率を測定する。

注⁽¹⁾ 破碎による新たな試料表面は時間経過とともに状態が変化する可能性があるため、破碎後はできるだけ迅速に試験を実施することが望ましい。特に高アルカリ性の試料は空気との接触により炭酸化が進行する可能性があるため、乾燥後は密閉保管し、破碎は必要に応じて窒素雰囲気下で行うことが望ましい。

9. 試験操作

- 9.1 以下の手順は、試験を行う各 pH 設定値に対して適用する。
- 9.2 溶媒の準備
- 9.2.1 付属書に記載されている予備実験の手順にしたがい、目標とする pH を得るための酸/アルカリ消費量を決定する。
- 9.2.2 試験試料の実重量 M_w (7.4 参照) に対して、 $L/S=10\pm 0.2$ [L/kg] とするのに必要な液体の総体積 V (酸/アルカリの体積を含む) を計算する。
- 9.2.3 脱イオン水 (6.1.1 参照) および該当する pH に対する酸/アルカリ消費量にしたがい酸/アルカリ (6.1.2 または 6.1.4 参照) を混合した溶媒を用意する。次式により試験試料中の水分量の補正を行う。

$$V = 10 \cdot M_d = V_{de\ min} + V_{A/B} \left(\frac{100}{w_{dr}} - 1 \right) \cdot M_d = V_L + \left(\frac{100}{w_{dr}} - 1 \right) \cdot M_d$$

ここで

V	試験に用いられる液体の総体積 [mL]
M_d	試料の乾燥重量 [g] (7.4 参照)
$V_{de\ min}$	脱ミネラル水の体積 [mL]
$V_{A/B}$	使用した酸/アルカリの体積 [mL]
w_{dr}	試料中の乾燥残留物 [%] (7.3 参照)
V_L	用意した溶媒の体積 [mL]、 $V_L = V_{de\ min} + V_{A/B}$

- 9.3 溶出操作
- 9.3.1 試験は 20℃±5℃で行う。
- 9.3.2 試料量に適した大きさの容器 ($M_d = 15$ g, 30 g, 60 g に対して各々 250 mL, 500 mL, 1000 mL の容器) を用意する。
- 9.3.3 使用前に容器を 1 mol/L の硝酸 (6.1.3 参照) で満たし、24 時間以上置く。その後、脱ミネラル水 (6.1.1 参照) で洗浄する。
- 9.3.4 洗浄した容器に試料を入れる。

JSMCWM-TS0103 pH 依存性試験方法（試薬初期添加方式）（草案）

9.3.5 溶媒を $V_L/3$ ずつ 3 回に分けて加える。

9.3.6 容器の蓋を閉め、各溶媒を添加する間の時間は、懸濁液を攪拌する（6.2.1 参照）。

1 回目 $t = t_0$

2 回目 $t = t_0 + 30 \text{ min}$

3 回目 $t = t_0 + 2 \text{ h}$

9.3.7 最後の溶媒添加から $t = t_0 + 48 \text{ h}$ まで攪拌を続ける。

注記(1) 試料によってガス (CO_2 , H_2 など) の発生が起こる。ガスを抜くために容器を開ける場合は注意が必要である。(ドラフト内で行うのが望ましい)

注記(2) 高 pH (<9) においては CO_2 の吸収が溶出プロセスに影響する可能性がある。これは操作時の空気との接触時間を最小化することで避けられる。

9.3.8 $t_0 + 4 \text{ h}$ 、 $t_0 + 44 \text{ h}$ および $t_0 + 48 \text{ h}$ の pH を測定、記録する。測定時には攪拌を停止した後 5 分静置し、電極を容器中の溶液中に挿入し測定する。懸濁液の pH を直接測定するので、各溶液間でのコンタミネーションを避けるために pH 電極は洗浄し、各測定前には水分をふき取っておく。 $t_0 + 48 \text{ h}$ におけるろ過前に測定された pH は溶出液の分析に関連したもの (pH) となる。

注記(3) ろ過により溶出液の pH が変化する可能性があるので、 $t_0 + 48 \text{ h}$ における pH は容器中の溶液を直接測定する。

9.3.9 $t_0 + 4 \text{ h}$ と $t_0 + 44 \text{ h}$ における pH のずれを記録する。 $t_0 + 44 \text{ h}$ と $t_0 + 48 \text{ h}$ における pH のずれは 0.3 を超えてはならない。これが平衡状態を達成するための限界である (3.3 参照)。これが満たされない場合は報告書に特記する。

注記(4) 具体的な利用場では平衡状態が想定されるが、本試験で平衡状態に達しない設定値がある場合は、48 時間で平衡に達した設定値があっても全ての設定値で試験を延長する。延長は最大 7 日間である。この場合試験最後の 24 時間において pH のずれは 0.3 以内でなければならない。試験を延長しても平衡状態に達しない設定値の結果は用いてはならず、報告書にその旨を記載する。また、これは本規格の正規な手順ではない。

9.3.10 懸濁液を 15 ± 5 分間静置後、固液分離を行う。

9.3.11 ろ液を保存容器に取り分け、硝酸で pH 2 以下に調整し、検液とする。

9.4 ナチュラル pH

9.4.1 9.3 の操作を $t_0 + 4 \text{ h}$ 、 $t_0 + 44 \text{ h}$ および $t_0 + 48 \text{ h}$ において酸/アルカリではなく同量の水を加え行う。 $t_0 + 4 \text{ h}$ 、 $t_0 + 44 \text{ h}$ および $t_0 + 48 \text{ h}$ における pH を測定する。

注記(1) ナチュラル pH において導電率が極めて低い場合、溶出液中でコロイド形成が促進され、ろ紙の目詰まりや濃度上昇が起こる場合がある。これはナチュラル pH に最も近い試験 pH に添加された酸/アルカリの濃度と同等の NaNO_3 を添加することによって回避できる。その際は、使用した NaNO_3 の濃度と量は報告書に特記すること。

10. 空試験

- 10.1 試験環境や試験装置・器具などによる目的成分の汚染が生じていないことを確認するために、空試験を適切な頻度で実施する。
- 10.2 本試験での溶出濃度に対して、空試験での溶出濃度は 10%以下でなければならない。また、本試験での溶出濃度が定量下限以下の場合、空試験での溶出濃度も定量下限以下でなければならない。
- 10.3 空試験の溶出濃度を本試験の溶出濃度から差し引いてはならない⁽¹⁾。
- 10.4 空試験の結果は別紙で報告すること。
注⁽¹⁾ この試験は平衡状態の達成が目的である。空試験の結果を差し引くと平衡状態における濃度が得られなくなる。

11. 分析

検液の分析は JIS K 0102、または公的に確立された方法に準拠して行う⁽¹⁾。

注⁽¹⁾ 測定濃度の定量下限値は、一般に、環境基準値の 1/10 程度以下が望ましい。

12. 試験結果の報告

試験の報告書には下記の情報を記載すること。

- 実験室試料の採取日
- 実験室試料の特性（乾燥残留物を含む）
- 試料前処理（粉碎方法、乾燥方法、分取方法）と保管状態
- 試験に用いた装置、器具の詳細
- 試験中の気温
- 初期 pH と試験終了時の pH
- 試験結果に影響を与えるような、試験方法からの逸脱箇所およびその理由
- pH 間隔と試験検体数（N）
- 試験に用いた装置、器具の詳細
- 試験方法からの逸脱箇所およびその理由

JSMCWM-TS0103 pH 依存性試験方法（試薬初期添加方式）（草案）

付属書 A

酸／アルカリ消費量予測のための予備試験方法（案）

A.1 試薬および試験装置

攪拌装置

滴定装置

硝酸

水酸化ナトリウム

水

A.2 試験試料

本試験に使用するものと同じ試験試料を使用する。

A.3 手順

A.3.1 準備

試験試料を、酸滴定用、アルカリ滴定用それぞれの洗浄済み容器に入れる。酸またはアルカリを滴下した後の最終的な液固比 (L/S) が 10 となるように試験を行う。ある pH 条件において、酸またはアルカリを多く消費し液固比が 11 を越えた場合は、より高濃度の酸またはアルカリを用いて試験をやり直し、最終液固比を 11 以下の範囲に収める。容器に脱イオン水 V を加え、液固比を約 9 とする。V は、水の密度を 1 g/mL として次式で計算する。

$$V = 9 M_d - (M_w - M_d) \text{ (mL)}$$

ここで

M_w 試験試料の未乾燥重量 (g)

M_d 試験試料の乾燥重量 (g)

A.3.2 ナチュラル pH

試料と溶媒を混合した容器を攪拌装置に設置し、1 時間攪拌を行う。攪拌停止から 10 分後、溶液の pH を測定する。次の酸とアルカリのそれぞれの滴下用に 2 つの容器で実施する。

A.3.3 酸の滴下

ナチュラル pH を測定後の容器に酸を少量滴下し、30 分攪拌後、pH を測定する。滴下した酸の量と濃度、および、pH 値を記録する。pH を低下させるために要する酸の量は試料によって異なるため、最初の滴下量は、その試料の応答を確認できるように少なくする。酸の必要量が多い場合は、より高濃度の酸を使用する。酸は 2 種類以上の濃度のものを使用して良い。酸の滴下と 30 分攪拌後の pH 測定を継続する。ナチュラル pH から pH 4 以下までの pH 範囲が得られるまで、同様の操作を繰り返す。得られる pH 値の間隔は 1.5 未満となるようにする。滴下した酸の量と濃度、および、pH 値を記録する。

A.3.4 アルカリの滴下

ナチュラル pH を測定後の容器に水酸化ナトリウム溶液（以下、溶液と言う）を少量滴下し、30 分攪拌後、pH を測定する。滴下した溶液の量と濃度、および、pH 値を記録

JSMCWM-TS0103 pH 依存性試験方法（試薬初期添加方式）（草案）

する。pH を低下させるために要する酸の量は試料によって異なるため、最初の滴下量は、その試料の応答を確認できるように少なくする。溶液の必要量が多い場合は、より高濃度の溶液を使用する。溶液は2種類以上の濃度のものを使用して良い。溶液の滴下と30分攪拌後のpH測定を継続する。ナチュラルpHからpH 12以上までのpH範囲が得られるまで、同様の操作を繰り返す。得られるpH値の間隔は1.5未満となるようにする。滴下した溶液の量と濃度、および、pH値を記録する。

ANCまたはBNCを過小評価しないために、アルカリ性の強い試料では酸滴定の際pH 4にて、緩衝容量の大きい試料ではアルカリ滴定の際、pH 12にて、24時間待機する。

A.4 結果の表示

pHに対する酸 (mol H⁺/kg) およびアルカリ量 (mol OH⁻/kg) の関係を描く。