

加熱気化全自動水銀測定装置

MA-3000

NIC MA-3000
MERCURY ANALYZER



あなたの測定スタイルを 変えてみませんか？

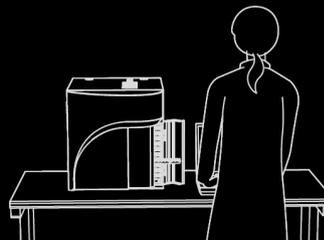
作業環境改善

危険な酸、アルカリなどによる前処理不要で個体・液体・気体試料中の水銀が測定可能。作業環境を改善。



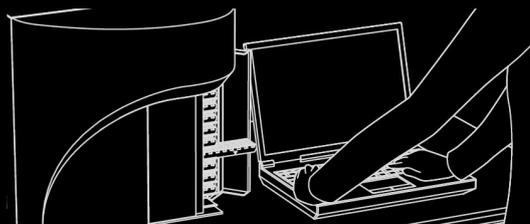
設置スペース 1/2

従来の半分以下のスペースで設置可能。より快適な空間を提供。



100 試料のサンプラー

100 試料オートサンプルチェンジャーの採用により省力化と高い経済性を実現。



- ・前処理不要で個体・液体・気体試料中の水銀が短時間で測定可能。
- ・新型光学系（特許申請中）の採用により超高感度、ワイドレンジ（0.002 ~ 25,000ng）を実現。
- ・新型燃焼管の採用により添加剤を不要とし操作性を大幅に向上。
- ・100 試料オートサンプルチェンジャーの採用により省力化と高い経済性を実現。
- ・還元気化法や金アマルガム捕集のガス分析にも対応可能。

NIC

日本インスツルメンツ株式会社

URL : www.hg-nic.com
E-mail : hg-nic@rigaku.co.jp

本社 : 〒151-0051 東京都渋谷区千駄ヶ谷 4-14-4
TEL:03-3479-6014 FAX:03-3479-6166

大阪営業所 / 工場 : 〒569-1146 大阪府高槻市赤大路町 14-8
TECH. CENTER TEL:072-694-5195 FAX:072-694-0663

1. 背景

2013年10月に「水銀に関する水俣条約」が採択され、署名が行われた。同条約の目的は、水銀及び水銀化合物の人為的な排出から人の健康及び環境を保護することであり、50箇目の国が批准した日から90日後に発効となる¹⁾。「水銀に関する水俣条約(以下、水俣条約)」の第8条は、大気への排出を規制している²⁾。そして、大気汚染防止法の一部を改正する法律が国会で可決・成立となり、2015年6月19日に公布された³⁾。そして、2016年2月2日水俣条約を23番目に批准した⁴⁾。それに伴い、今後煙道排ガス中の水銀モニターがますます求められ、簡便な水銀測定方法のニーズが高まってきている。我々は簡便に煙道排ガス中の水銀測定ができる、可搬式水銀連続測定装置(SGM-8)を開発した。今回は、この測定装置を用いた排ガス中の水銀測定、応用例として0価と2価の水銀の形態分別測定について報告する。

2. 可搬式水銀連続測定装置(SGM-8)について

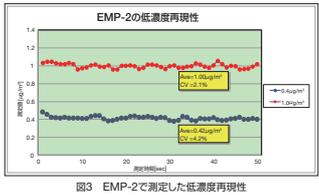
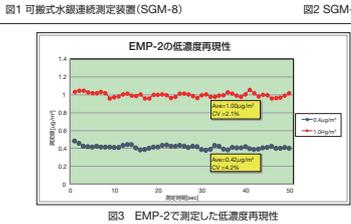
2-1 装置構成

図1に可搬式水銀連続測定装置(SGM-8)の全体図を、図2に測定フロー図を示す。SGM-8は前処理部(WLE-8)と検出部(EMP-2)で構成されている。SGM-8の寸法は、幅269×高さ265×奥行き314mm、重量は5.9kgと従来の連続モニターに比べ小型であり、可操作性も優れている。また、日本の排ガス中の水銀測定の公定法であるJIS K0222に記載された連続測定法⁵⁾にほぼ準拠した測定が可能となっている。

WLE-8には3本の洗気ビンがあり、1段目は塩化スズ(II)溶液、2段目は水酸化カリウム水溶液、3段目は除湿を目的とした空瓶となっている。1段目の塩化スズ(II)溶液は気液接触により、排ガス中の2価水銀を0価の金属水銀へと還元する。2段目の水酸化カリウム溶液は、測定の際に干渉成分となる二酸化硫黄などの酸性ガスを除去する。3段目で除湿を行った後、還元されたガス状総水銀はEMP-2へとガス導入される。EMP-2は冷原子吸光法を採用しており、測定範囲は0.1~999.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。

2-2 性能評価

図3にEMP-2で測定した金属水銀の低濃度標準ガスの再現性データを示す。0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の標準ガスを繰り返し測定した結果(共N=50)は平均0.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (変動係数CV4.2%)、1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (変動係数CV2.1%)と理論値通りの濃度が得られており、再現性も優れていることが分かった。また0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の繰り返し測定から得られた標準偏差より、検出限界は0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下と算出された。



3. 結果 実排ガスへの適用

3-1 汚泥処理施設での測定

図4に、SGM-8を汚泥処理施設に適応した際の測定フロー図を示す。汚泥処理施設での評価はSGM-8による測定と、JIS K0222の湿式吸収法⁶⁾による測定、EN13211に準拠した湿式吸収法⁷⁾による測定、JIS K0222の金アルガム法⁸⁾を応用した還元気化アルガム法との併行測定を行った。

JIS K0222、EN13211は、それぞれ1、2段目に過マンガン酸カリウム硫酸溶液の湿式吸収液を入れ水銀を吸着させた。2本目の湿式吸収液は1段目の湿式吸収液からの水銀のリークを評価し、3本目のインピンジャーは除湿のため設置した。得られた湿式吸収液を還元気化冷原子吸光法にて測定し、総水銀量は1~2段目の吸収液および接続に用いた配管類から回収される水銀の総和として求めた。

還元気化アルガム法は、1段目の塩化スズ(II)溶液を入れて、気液接触により2価水銀を0価の金属水銀へ還元し、2段目のインピンジャーの水酸化カリウム溶液で金アルガム捕集に影響を及ぼす酸性ガスを除去する。3段目のインピンジャーにて除湿を行った後、捕集管に水銀を吸着させる。サンプリングした捕集管は、ダブルアルガム-冷原子吸光法にて測定を行った。

また、SGM-8の測定結果は併行測定時間中の平均の水銀濃度とした。測定結果を比較したものが、図5となる。SGM-8の測定結果と他の公定法との相関係数は $r = 0.7557$ となり、傾きは0.9895であることから、両者には良好な相関関係が得られた。

表1~3は、SGM-8と他の公定法の測定値をもとに、Horwitz式で求めた室内再現標準偏差(σ_{in})の1/2である併行標準偏差(σ_p)による併行許容差(2.8 σ_p)と、SGM-8と他の公定法との測定値の差を比較したものである。ほとんどのデータで測定値の差は併行許容差(2.8 σ_p)より低く、有意差は認められなかった。

これらより、汚泥処理施設において、SGM-8は他の公定法の結果と一致しており、有効な測定手法であることが示唆された。

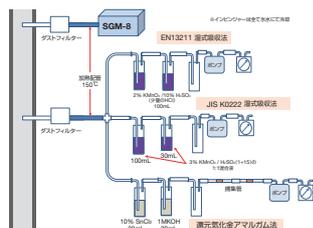


図4 汚泥処理施設での併行測定フロー図



図5 汚泥処理施設でのSGM-8と他の測定結果との相関

SGM-8とJIS K0222					SGM-8と還元気化アルガム法					SGM-8とEN13211				
測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	併行許容差 (2.8 σ_p)	有意差	有意差	測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	併行許容差 (2.8 σ_p)	有意差	有意差	測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	併行許容差 (2.8 σ_p)	有意差	有意差
8.1	6.7	1.4	無	無	8.10	6.71	1.39	無	無	8.10	6.71	1.39	無	無
5.43	4.23	1.20	無	無	4.41	4.55	0.14	無	無	5.43	4.52	0.91	無	無
5.97	6.72	0.75	無	無	6.69	6.71	0.02	無	無	5.97	6.71	0.74	無	無
5.89	5.85	0.04	無	無	5.97	6.04	0.07	無	無	5.97	6.16	0.19	無	無
5.97	6.85	0.88	無	無	6.30	6.45	0.15	無	無	6.30	6.19	0.11	無	無
6.3	6.82	0.52	無	無	6.72	6.78	0.06	無	無	6.72	6.58	0.14	無	無
3.72	3.14	0.58	無	無	3.72	3.61	0.11	無	無	3.72	3.57	0.15	無	無
5.08	2.73	2.35	無	無	5.08	2.73	2.35	無	無	5.08	2.73	2.35	無	無

3-2 一般ごみ焼却場での測定

図6に、一般ごみ焼却場に適用した測定フロー図を示す。一般ごみ焼却場での評価はSGM-8による測定、EN13211に準拠した湿式吸収法による測定、還元気化アルガム法との併行測定を行った。一般ごみ焼却場での測定は、前述の汚泥処理施設と同じ測定条件で行った。測定点は脱硝触媒後で行い、あわせて排ガス中の5成分の分析結果を示す。

測定結果を比較したものが、図7となる。一般ごみ焼却場での併行測定の結果も、SGM-8と他の測定方法との相関係数は $r = 0.8805$ 、傾きがほぼ1となっており、両者に非常に良好な相関関係が得られた。また、表4、5は、SGM-8と他の公定法の測定値との差と併行許容差(2.8 σ_p)の比較であるが、全てのデータで有意差は認められなかった。

表6は排ガス成分であり、測定に水銀測定に影響を及ぼすNOがわずかに検出されているが、一般ごみ焼却場の煙道排ガス中の水銀測定においても、他の測定結果と一致しており、有効な測定手法であることが示唆された。

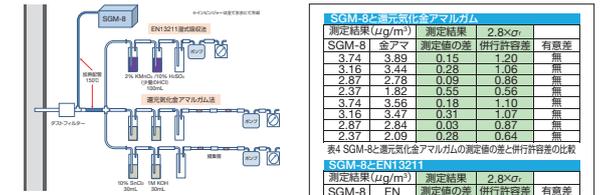


図6 一般ごみ焼却場での併行測定フロー図

SGM-8と還元気化アルガム法					SGM-8とEN13211				
測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	併行許容差 (2.8 σ_p)	有意差	有意差	測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	併行許容差 (2.8 σ_p)	有意差	有意差
3.74	3.69	0.05	無	無	3.74	3.78	0.04	無	無
3.16	3.44	0.28	無	無	2.87	2.78	0.09	無	無
2.87	2.78	0.09	無	無	2.87	2.84	0.03	無	無
3.74	3.56	0.18	無	無	2.37	2.40	0.03	無	無
3.16	3.47	0.31	無	無	2.37	2.09	0.28	無	無
2.87	2.84	0.03	無	無					

NO [ppm]	SO ₂ [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [vol%]	O ₂ [vol%]
22	11.0	0.2	10	9.4

表6 一般ごみ焼却場の排ガス成分表

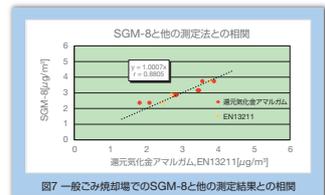


図7 一般ごみ焼却場でのSGM-8と他の測定結果との相関

3-3 水銀の形態分別測定

可搬式水銀連続測定装置(SGM-8)の応用として、煙道排ガス中の0価と2価の水銀の形態分別測定が可能である。図8には、汚泥処理施設で行った0価と2価の水銀の形態分別測定の測定フロー図を示す。形態分別測定においては2台のSGM-8を使用し、それぞれ異なる洗気液を用いる。1台は前述と同じで1段目に塩化スズ(II)溶液を使用し、0価、2価を合わせたガス状総水銀を測定する。もう1台は、1段目に塩化スズ(II)溶液の代わりに水酸化カリウム溶液を使用する。塩化カリウム溶液は、アメリカの公定法[Ontario-Hydro法]⁹⁾で水銀の形態分別測定をするのに用いられており、2価水銀のみを吸着する。これにより、0価水銀のみを測定することが可能となる。この2台を併行測定することで差が2価水銀として見なすことができる。今回は形態分別測定の評価と、ガス状総水銀と還元気化アルガム法との併行測定を行った。

図9は還元気化アルガム法との併行測定の結果であり、SGM-8のガス状総水銀Total Hgと還元気化アルガム法は良好な相関関係を有していることが分かる。図10は、SGM-8による形態分別測定の結果を示した。2価の水銀(Hg^{2+})は、ガス状総水銀 Total Hgと0価の水銀(Hg^0)の差から求められた結果であるが、測定期間中2価の水銀は安定した濃度を示していることが分かった。

今後、各プラントで水銀除去システムの効率化が求められるようになると思われる。それを検討するうえで、水銀の形態分別測定は必要である。このSGM-8による水銀の形態分別測定は、各プラントの工程での水銀形態の推移を、容易に把握することができると考えられた。

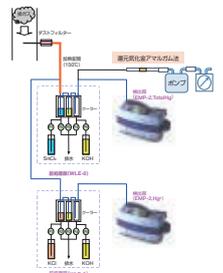


図8 SGM-8による形態分析測定、金アルガム法の併行測定フロー図

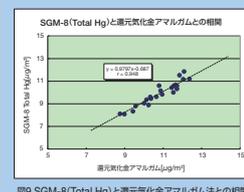


図9 SGM-8(Total Hg)と還元気化アルガム法との相関

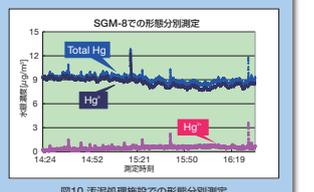


図10 汚泥処理施設での形態分別測定

4. まとめ

SGM-8は、簡便に煙道排ガス中の水銀測定が可能な可搬式連続測定装置である。またその結果は現在用いられている公定法に対して良好な相関関係を示していることが分かった。また吸収液法や金アルガム法などのバッチ測定とは異なり、一定時間のトレンドを現場で見られるメリットがある。更に、SGM-8は0価と2価水銀の形態分別測定が可能であり、各プラントの工程での水銀の形態とマスバランスを把握することも可能であると考えられた。

謝辞

煙道排ガスの測定を行う機会をいただき、御指導賜りました高岡昌輝 教授(京都大学大学院 地球環境学)には、厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 経済産業省 化学物質政策委員会第1回資料2-4「水銀に関する水俣条約について」
- 環境省HP「大気汚染防止法施行令の一部を改正する政令」の閣議決定及び見解書の結果について(03035)
- UNEP HP MINAMATA CONVENTION ON MERCURY
- http://www.mercuryconvention.org/Countries/tabid/3428/Default.aspx
- JIS K0222「排ガス中の水銀の測定方法」
- EN13211「Air quality - Stationary source emissions - Manual method of determination of total mercury」
- ASTM method D 6784「Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method)」

