

# 排ガス中の水銀の測定方法

2014/07/03  
指宿 堯嗣

## 燃焼排ガス中の水銀化合物

Hg<sup>0</sup>(金属水銀)  
Hg<sup>2+</sup>(HgCl<sub>2</sub>など)

} ガス状水銀化合物

ダストに付着したHg

粒子状水銀

## 測定方法の規格

- ・日本 JIS K 0222(排ガス中の水銀分析方法)
- ・米国 EPA Method 29、Method 30A、30B  
ASTM Method D 6784 (Ontario Hydro method)
- ・EU CEN(欧州標準化委員会)  
EN 13211、EN 14884

## (1) 湿式吸収-還元気化原子吸光分析法

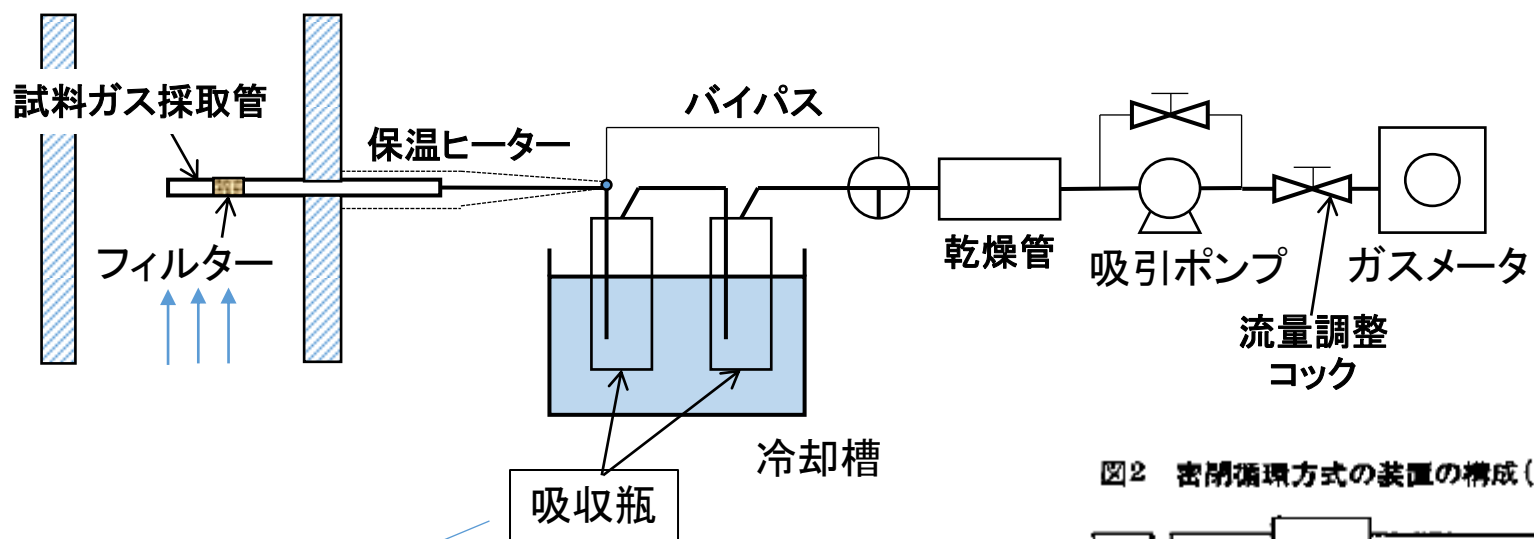


図2 密閉循環方式の装置の構成 (一例)

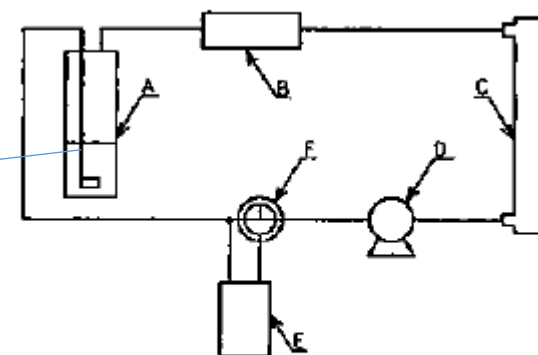
**Hg吸収液**  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/KMnO<sub>4</sub> 溶液

**還元試薬**  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SnCl<sub>2</sub>

Hg<sup>2+</sup>  
Hg<sup>0</sup>

Hg<sup>2+</sup>

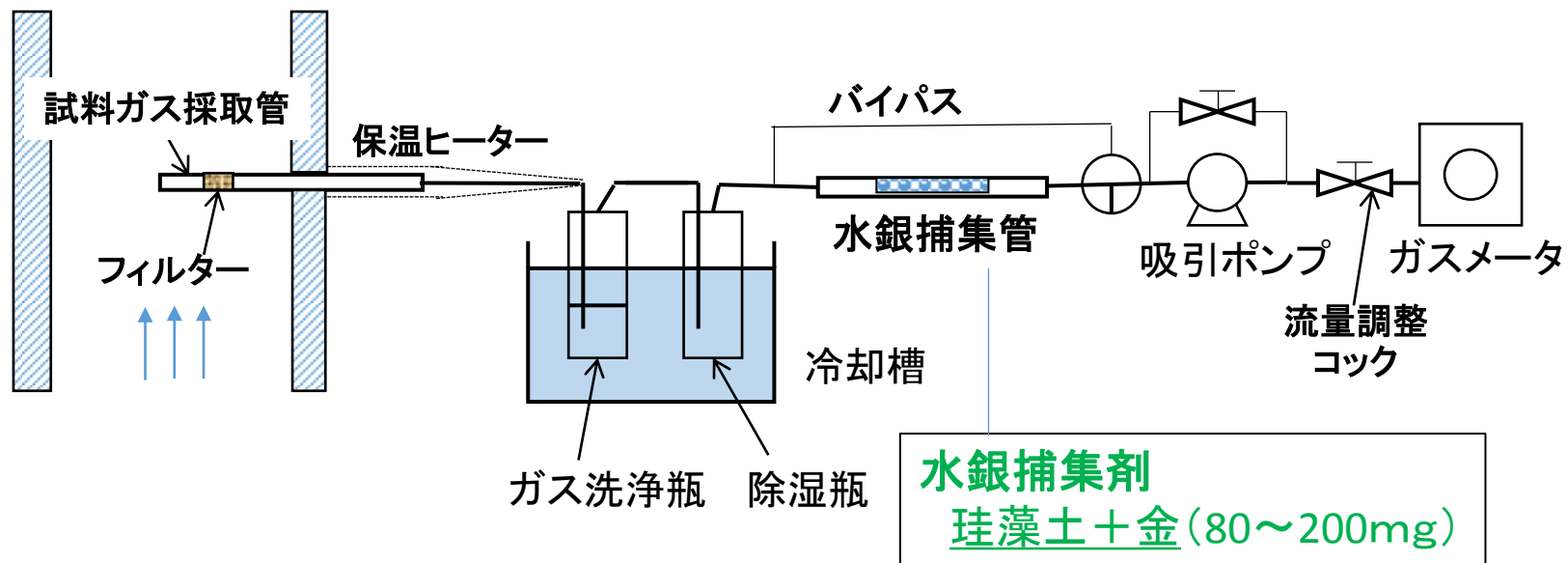
Hg<sup>0</sup>



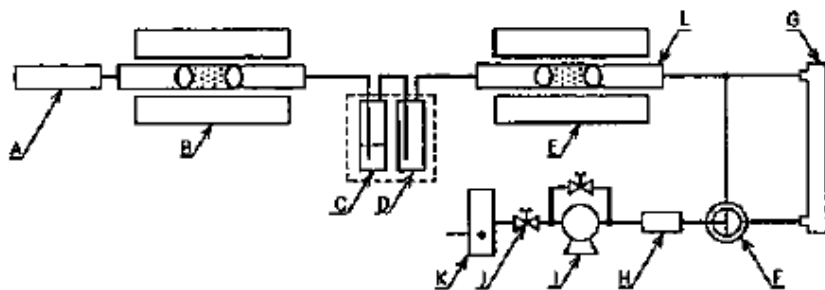
A : 還元容器  
B : 乾燥管  
C : 吸収セル

D : 空気ポンプ  
E : 水銀除去装置  
F : バイパスコック

## (2) 金アマルガム捕集-加熱気化原子吸光分析法



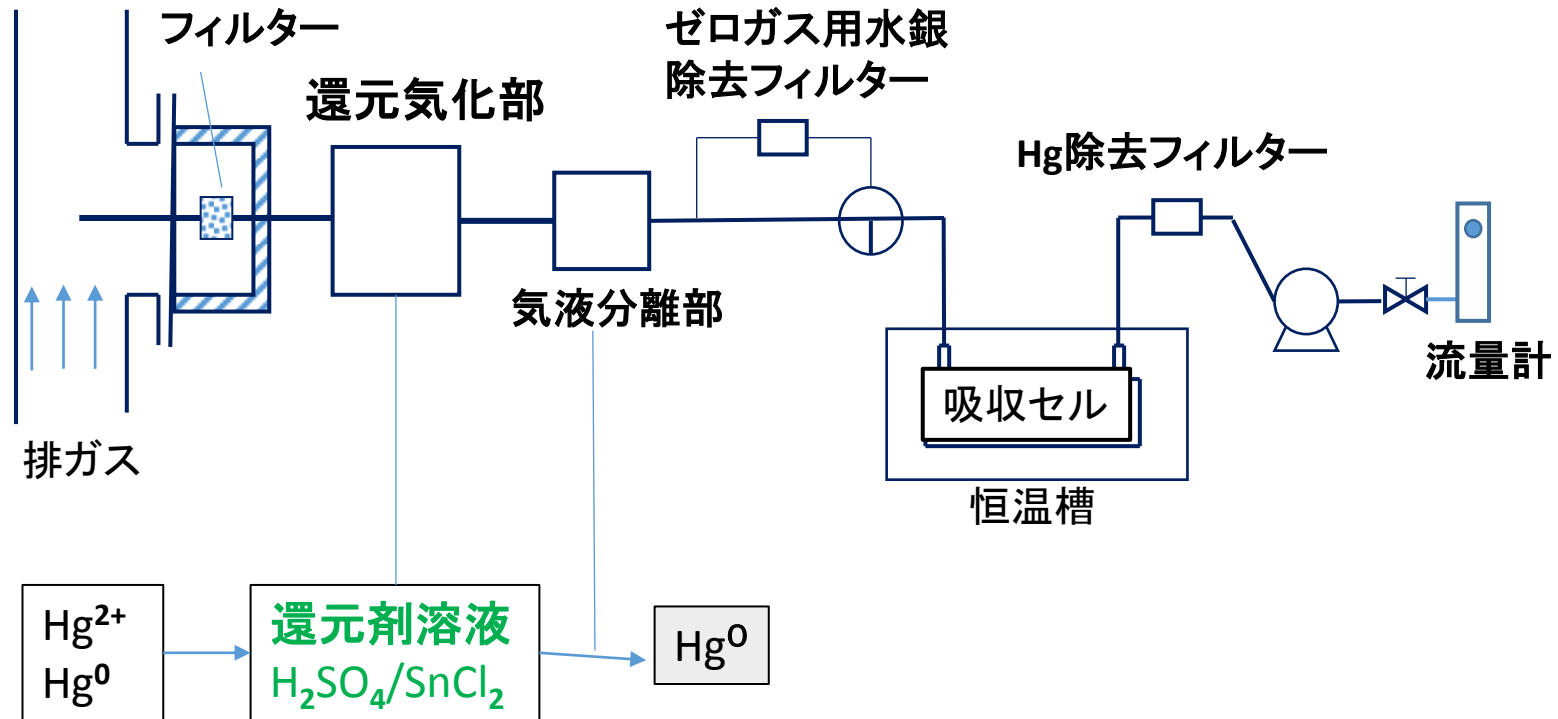
加熱気化装置の構成(一例)



- |               |             |           |            |
|---------------|-------------|-----------|------------|
| A : 水銀除去フィルター | B : 加熱気化炉   | C : ガス洗浄瓶 | D : 除湿瓶    |
| E : 水銀再捕集炉    | F : 流炉切換コック | G : 吸収セル  | H : 水銀除去装置 |
| I : 吸引ポンプ     | J : 流量調節コック | K : 流量計   | L : 水銀再捕集管 |

# JIS K 0222 (排ガス中の水銀分析方法)

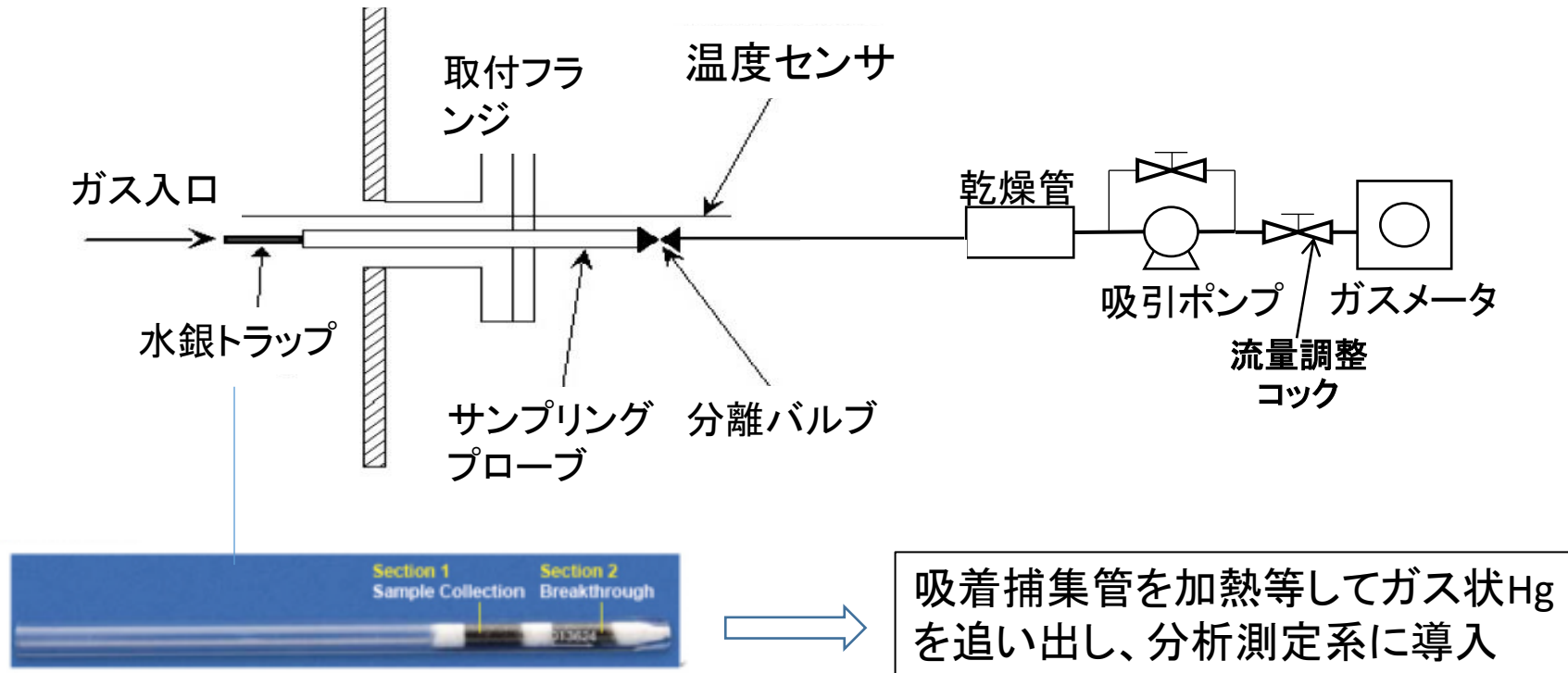
## (3) 連続測定法



USEPA (米国環境保護庁)

METHOD 30B

– Determination of Total Vapor Phase Mercury Emissions from Coal-fired Combustion Sources using CARBON SORBENT TRAPS



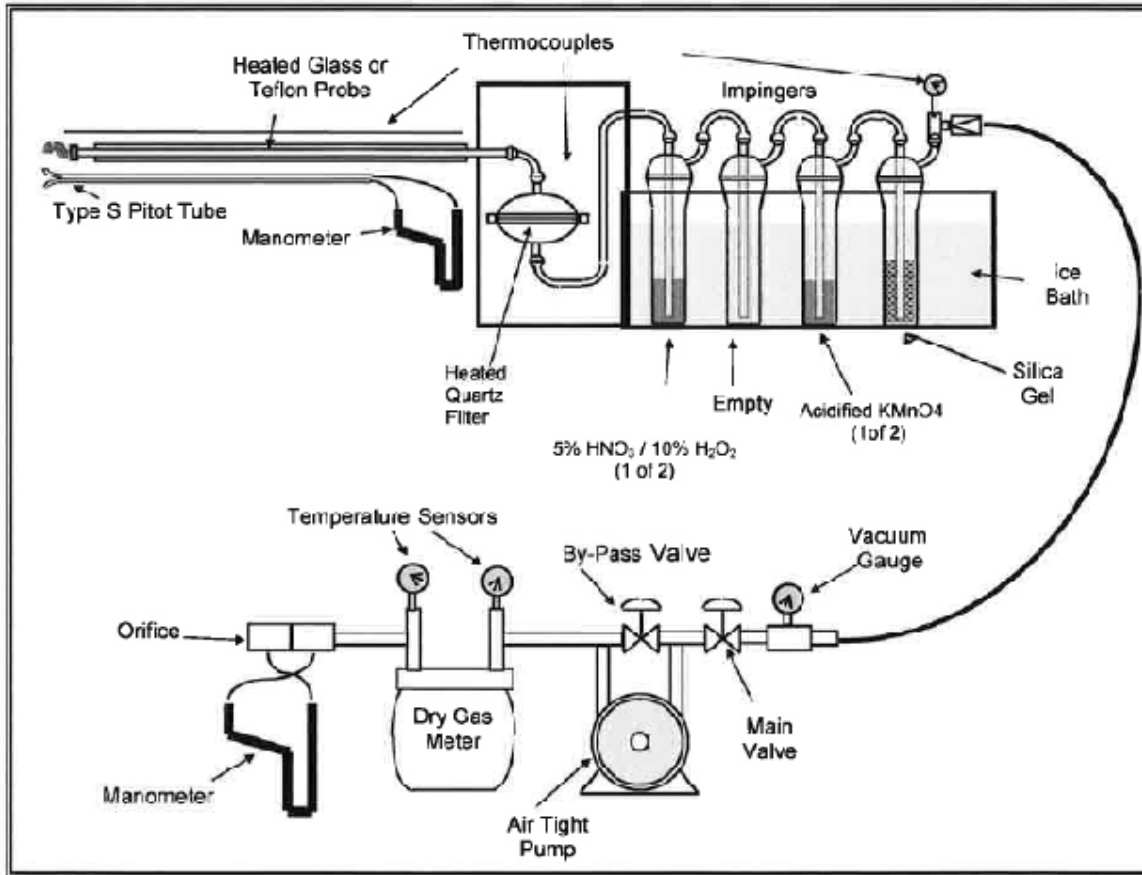
Sorbent trap (吸着捕集管)

ヨウ素、その他のハロゲンで修飾された活性炭を入れたカートリッジ

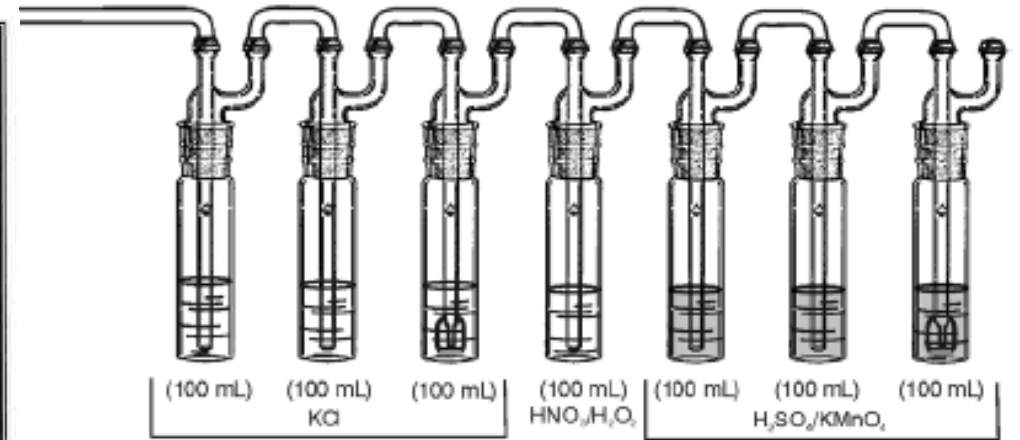
表1 湿式吸収方式によるHg測定法

測定規格	測定対象成分	測定範囲	Hg吸収液	分析法
JIS K 0222 (1)	全ガス状Hg (粒子状Hgも可)	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /KMnO <sub>4</sub> (吸収瓶各1本)	還元気化AAS
USEPA Method 29	全ガス状Hg 粒子状Hg	0.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (検出限界)	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /KMnO <sub>4</sub> (吸収瓶各2本)	AASなど
EN 13211	全ガス状Hg 粒子状Hg	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /KMnO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (吸収瓶各1本)	AASなど
ASTM Method D 6784	全水銀 Hg <sup>0</sup> 濃度 Hg <sup>2+</sup> 濃度 粒子状Hg濃度	0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	KCl HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /KMnO <sub>4</sub>	CVAASなど

# USEPA Method 29の構成



# ASTM Method D 6784 (Ontario Hydro Method)



**Figure 1. OH method impinger train.**

吸収瓶が6つあり、KCl、HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/KMnO<sub>4</sub>の3種類の吸収液を用いて、Hg<sup>2+</sup>、Hg<sup>0</sup>のそれぞれの濃度が測定される。フィルターに捕捉された粒子状Hgも別途定量される。

表2 水銀と反応/吸着する固体材料を用いるHg測定法

測定規格	測定対象成分	測定範囲	反応/吸着材	分析法
JIS K 0222 (2)	Hg <sup>0</sup> (Hg <sup>2+</sup> も可能)	0.1μg/m <sup>3</sup> ~ 100 μg/m <sup>3</sup>	金アマルガム	還元気化 AAS (1-1000 ng)
USEPA Method 30B	全ガス状Hg	0.1μg/m <sup>3</sup> ~ >50μg/m <sup>3</sup>	Carbon sorbent trap (活性炭等)	UVAAなど



表3 水銀の連続モニタリング方法

規格	測定対象成分	測定範囲	還元吸収液	分析法
JIS K 0222 (3)	全ガス状Hg	1 $\mu$ g/m <sup>3</sup> ~ 5 mg/m <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SnCl <sub>2</sub>	還元気化 AAS
USEPA Method 30A	全ガス状Hg	測定感度： 校正スパン の2%以下	Hg変換法に 制限 なし	AASなど
EN 14884	全ガス状Hg 粒子状Hg	30 $\mu$ g/m <sup>3</sup> ~ 500 $\mu$ g/m <sup>3</sup>	具体的な記載はない。自動測定システム(Automated Measuring System)に求められるQA/QCについて規定。	

# 水銀測定法に関する国際的な動向と対応

ISO(国際標準機構)

TC146(大気質技術委員会)/SC1(固定発生源分科会)

2013年10月の東京での全体会合

日本から新規作業項目の候補として、排ガス中の水銀測定法の議論を提案。

## 主な論点

- ・CEN/TC264はWG8を設置し、水銀測定規格作成を開始。SC1とWG8の協働。
- ・米国の水銀測定法報告(EPA、ASTM)が多数あり、これらを参照すべき。
- ・SC1はグローバルに認定される水銀測定方法の確立を目標とする。

決議: SC1はCEN/TC264に公式に協働について打診。

2014年9月のSC1全体会合で日本から水銀測定法に関する調査報告。

## 排ガス中の水銀及びその化合物の測定法に関する国際標準化

(国際標準共同研究開発・普及基盤構築事業枠)

・本年度開始

国内外で使用されている水銀測定法の種類(原理)や規格・マニュアル、水銀モニタリング状況の調査→規格化すべき測定法の検討。規格化に必要な精度評価データの収集。各国の意見収集とSC1会合での説明/提案資料の作成。