

排ガス中の水銀測定方法

1 用語の定義

(1) 排ガス

燃料、その他のものの燃焼・合成・分解、熱源としての電気の使用、機械的処理などに伴って発生する固体粒子を含むガス。水分を含まないガスを乾き排ガスといい、水分を含むガスを湿り排ガスという。

(2) ガス状水銀

排ガス中に気体として存在する水銀及びその化合物の総称

(3) 粒子状水銀

排ガス中のダストに含まれる水銀及びその化合物の総称

2 試料採取

ガス状水銀及び粒子状水銀の試料採取は、可能な限り同じ開始時間とする。
なお、試料採取に当たっては、事前の調査及び準備を十分に行うこと（参考1. 参照のこと）。

また、試料採取時の状況は、異常値や特異値が検出された際の測定結果の検証に必要な情報であるため、必ず記録すること（参考2. 参照のこと）。

2. 1 ガス状水銀

(1) 試薬

試薬は必要に応じ、有害金属分析用又は精密分析用を用いる。試料採取に当たっては、次に掲げる試薬を用いる。

ア 水

JIS K 0557 に規定する A4（又は A3）の水

イ 硫酸（1+15）

水 15 容をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 1 容を徐々に加える。

ウ 過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）

JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3 g を水に溶かし、ガラスろ過器（G4）でろ過後、水を加えて 1 L とする。着色ガラスに保存する。

エ 吸収液

等量の過マンガン酸カリウム溶液 (3 g/L) と硫酸 (1+15) とを混合し、着色ガラス瓶に保存する。

オ 硝酸 (5%) (洗浄用)

JIS K 8541 に規定する硝酸を水で調製する。

カ 過酸化水素水 (10%)

JIS K 8230 に規定する過酸化水素を水で調製する。

キ 過酸化水素水 (20%)

JIS K 8230 に規定する過酸化水素を水で調製する。

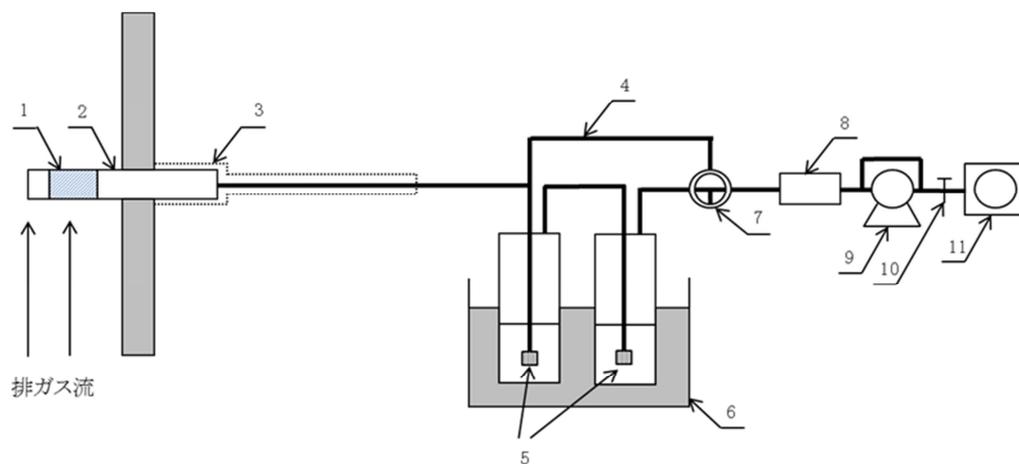
ク 硝酸 (5%) /過酸化水素水 (10%)

硝酸 (10%) と過酸化水素水 (20%) を等量混合し、調製する。

(2) 器具及び装置

試料採取に当たっては、次に掲げる器具及び装置を用いる。

また、JIS K 0095 の 6. (試料採取装置) に規定するほか、次のとおりとする。試料採取装置の構成の一例を図 1 に示す。なお、器具及び装置は、5%硝酸で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。



- | | | | |
|---------|------------|------------|--------|
| 1:ろ過材 | 2:試料ガス採取管 | 3:保温ヒーター | 4:バイパス |
| 5:吸収液 | 6:冷却槽 | 7:流路切換コック | 8:乾燥管 |
| 9:吸引ポンプ | 10:流量調整コック | 11:湿式ガスメータ | |

図 1 試料採取装置の構成 (一例)

ア 採取管

採取管は、排ガス温度に応じてほうけい酸ガラス、石英ガラス、チタン、セラミック又は四ふつ化エチレン樹脂製のものを用いる。

イ 導管

四ふつ化エチレン樹脂製のものを用いる。加熱が必要ない場合には、特殊塩化ビニル樹脂製の導管を用いることができる。接続部にグリースは使用しない。

ウ 吸収瓶

吸収瓶は容量 250 mL のものを用いる。

エ 吸引ポンプ

ア～ウまでの器具を装着した状態において 0.5～1 L/min の流量でガスを吸引することができるもの（流量調整機能を有するものに限る。）

オ 流量計

湿式または乾式ガスメーターを用いる。また、当該ガスの流量を 0.1 L/分の単位まで測定できるものを用いる。

(3) 採取方法

試料採取方法の一般的事項は、JIS K 0095 による。

また、試料採取に当たっては、JIS K 0095 の 6.8（吸収瓶法〔試料ガス量をガスメーターで計測する〔図 2 a〕場合〕によるほか、次のとおりとする（注 1）。

（注 1） 鉍石などのばい焼ガスなど二酸化硫黄の濃度の高い排ガスや有機物の多い排ガスでは、5%硝酸/10%過酸化水素溶液などによる洗浄を行う。なお、排ガスの洗浄を行う場合は、JIS K 8230 に規定する過酸化水素を用いるなど試薬の品質に留意する。また、洗浄に用いた溶液についても、水銀の定量を行う。

ア 試料採取位置

流速の分布が均一な位置を選ぶ。

イ 吸収瓶

吸収瓶は、あらかじめ 5%硝酸（1+9）及び水で洗浄し乾燥したもの。吸収液を 100 mL 入れ、冷却槽に入れて冷却する。吸収瓶は、ろ過型又は円筒ろ過方型のバブラー付きのものが望ましい。

また、採取に当たっては、吸収瓶は 2 本以上（注 2）を直列に連結する。

なお、試料採取に当たって排ガスの洗浄を行う場合は、洗浄のための瓶と吸収瓶との間に空瓶を 1 個置く。

（注 2） 最終の吸収液中の水銀濃度が、直前の吸収液中の水銀濃度の 5%以下であること。また、2 本超の吸収瓶が必要な場合、1 本目の吸収瓶の交換によって、吸収液の水銀吸収能力を維持してもよい。

ウ 吸引量

吸収流速を 0.5~1.0 L/min とし、吸引量は 100 L 程度とする。ただし、吸収液の過マンガン酸カリウムの色が消失するまで吸引してはならない。

2. 2 粒子状水銀

(1) 器具及び装置

測定点の排ガス流速に対して相対誤差-5~+10%の範囲内で等速吸引による試料ガスの採取が可能であり、採取装置のダストなどによる汚染及び試料採取中に現場の大気の混入などがない器具及び装置を用いる。なお、器具及び装置は、5%硝酸で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。

また、ダスト捕集器の位置は、JIS Z 8808 の 9.2 (ダスト試料採取装置の構成) の 1 形とする (注 3) ことその他、次のとおりとする。

(注 3) 採取管及びダスト捕集器の温度を煙道の排ガスの温度と同じにすることが可能な場合には、2 形でもよい。

ア 採取管

採取管は、排ガス温度に応じてほうけい酸ガラス、石英ガラス、チタン、セラミック又は四ふつ化エチレン樹脂製のものを用いる。また、採取管内外のガスの流れが乱れないようにする。

(ア) 吸引ノズル

ノズルの内径は 4 mm 以上とし、これを 0.1 mm の単位まで正確に求めておく。

先端は、30° 以下の鋭角に仕上げるか、滑らかな半球状とし、内外面は滑らかになっていなければならない。採取管のノズルから捕集部までの管内は滑らかで、急激な断面の変化があってはならない。

また、材質は JIS K 0095 の 6.2 (材質) に、構造は JIS Z 8808 の 9.3.1.2a) (吸引ノズル) によることとし、あらかじめ 5%硝酸で洗浄し、乾燥して保存する。

イ ダスト捕集器

ダスト捕集器は、JIS Z 8808 の 9.3.1.2b) (ダスト捕集器) に規定するろ紙を用いるダスト捕集器とする。ただし、ろ紙は、JIS K 0901 に規定する気体中のダスト試料捕集用ろ過材の性能試験方法によって捕集率、圧力損失、吸湿率、加圧強度及び JIS K 0901 の 5.6 において規定された金属の含有量が明らかかなものを選定する。

ウ 吸引ポンプ

アからウまでの器具を装着した状態において 10～40 L/min の流量で排ガスを吸引することができるもの。

エ 流量調整部

湿式または乾式ガスメーターを用いる。また、排ガスの流量が 10～40 L/min の範囲を 0.1 L/min まで測定できるものを用いる。

(2) 採取方法

試料採取方法の一般的事項は、JIS K 0095 による。

また、試料の採取方法は、JIS Z 8808 の 10. (ダスト試料の採取方法) の規定によることとし、1000 L 程度以上採取する。

なお、試料ガスの採取の準備や試料ガスの採取の記録にあたっては、それぞれ参考 1. 及び参考 2. を参照のこと。

ア 測定位置

試料の採取位置は代表的な性状のガスが採取できる位置とし、JIS Z 8808 の 5. (測定位置、測定孔及び測定点) に規定する測定点のうち、可能な限り平均流速に近い地点 (等速吸引が可能な地点) とする。

イ JIS Z 8808 に準じて、排ガスの温度、流速、圧力、水分量などを測定し、測定点における排ガス流速を計算する (注 4)。

(注 4) 一酸化炭素、酸素などの連続測定を同時に行う場合には、特に断らない限り試料採取時間帯の 1 時間以上前から終了まで連続して行い、運転状態の同時確認を行う。

ウ 試料ガスの採取量、採取時間を考慮して吸引流量を算出し、等速吸引となるようにノズルの内径を決定する。

エ 採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は、採取管のノズルの口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメーターの指針が停止していればよい。この試験結果を記録しておく。

オ 採取管のノズルを、排ガスの流れと逆向きにして測定孔から測定点まで挿入し、ガスメーターの指示値を読み取っておく。吸引ポンプの作動とともに採取管のノズル方向を排ガスの流れに正しく直面させ、等速吸引によって排ガスを吸引する。そのときの注意点は次による。

(ア) 採取管のノズルから吸引するガスの流速は、測定点の排ガス流速に対して相対誤差-5～+10%の範囲内とする。排ガスの流速を 60 分間ごとに測定し、等速吸引量を調節することが望ましい。また、等速吸引を行っているうちに

吸引流量が低下し、等速吸引が困難な場合には、吸引を一時停止し、捕集部のろ過材などを交換する。

(イ) 試料採取中少なくとも1回は採取装置の漏れ試験を行う。この場合は、試料採取点の酸素の濃度と採取装置のポンプ出口の酸素の濃度とに差がないことで漏れないことを確認する(注5)。この試験結果は記録しておく。また、フィルター捕集部のろ過材の交換などでラインが外された場合には、復帰後に必ず行う。

(注5) 酸素の濃度の測定は、JIS K 0301による。

カ ガスメーターの温度及び圧力を記録しておく。

キ 試料ガスの必要量を吸引採取したならば、採取管のノズルを再び逆向きにし、吸引ポンプを停止し、ガスメーターの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

3 分析試料の調製

3.1 ガス状水銀

(1) 試薬

試薬は必要に応じ、有害金属分析用又は精密分析用を用いる。試料採取に当たっては、次に掲げる試薬を用いる。

ア 水

JIS K 0557に規定するA4(又はA3)の水

イ 硫酸(1+1)

水1容をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながらJIS K 8951に規定する硫酸1容を徐々に加える。

ウ 過マンガン酸カリウム溶液(50 g/L)

JIS K 8247に規定する過マンガン酸カリウム50gを水に溶かし、ガラスろ過器(G4)でろ過後、水を加えて1Lとする。着色ガラスに保存する。

エ 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(200 g/L)

JIS K 8201に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム20gを水に溶かして100 mLにする。

オ 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20 g/L)

塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(200 g/L) 10 mLに硫酸(1+1)数滴を加え、水で100 mLとする。

カ 硝酸（5%）

JIS K 8541 に規定する硝酸を水で調製する。

（2）器具及び装置

分析試料の調製に当たっては、次に掲げる器具及び装置を用いる。なお、器具及び装置は、5%硝酸で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。

ア フラスコ

ガラス製。500 mL フラスコで、還流冷却器をすり合わせて装着できるもの。

イ 還流冷却器

長さが約 30 cm のもの。

（3）操作

ア 試料ガスを通じた吸収液（2. 1（3）イで空瓶を置いた場合は、空瓶に溜まった水分を含む。）をフラスコに移す。その際、吸収瓶（空瓶を含む。以下、同じ。）ごとにフラスコを分ける。吸収瓶を少量の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（20 g/L）及び水で洗い、それぞれのフラスコに加える（注6）。試料採取に用いた採取管、導管及び吸収瓶について、5%硝酸で洗い、それぞれのフラスコに加える。以下、フラスコごとに操作を行う。

（注6）試料ガス中に有機物を含まない場合には、イの操作は省略できる。この場合には、アの吸収液を適当なビーカーに移し、ウの操作を行う。

イ 還流冷却器を取り付け、突沸を避けながら静かに加熱し、1時間煮沸する。この間に、過マンガン酸カリウムの色が消失する場合（注7）には、温度を約60℃に下げ、過マンガン酸カリウム溶液（50 g/L）2 mL を加え、再び煮沸し、過マンガン酸カリウムの色が約10分間残るまでこの操作を繰り返す。温度を40℃以下に冷却する。

（注7）過マンガン酸カリウムの色が消失しても、二酸化マンガンが生成しているときは過マンガン酸カリウム溶液の追加は行わない。

ウ 溶液を振り混ぜながら塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（200 g/L）を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する（注8）

（注8）過剰の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液の添加は避ける。

エ 冷却後、溶液を全量フラスコ 300 mL に移し、水を標線まで加え、試料溶液とする。

オ 試料溶液に用いたと同量の吸収液について、ア～エと同様な操作を行い、空試験用溶液とする。

3. 2 粒子状水銀

ろ紙に付着した粒子状水銀を底質調査法(平成24年8月環境省水・大気環境局)により湿式酸分解して試料溶液とする。ただし、加熱気化—原子吸光法を用いる場合は、分析試料の調製を省略できる。

4 濃度測定

4. 1 ガス状水銀

(1) 試薬

試薬は必要に応じ、有害金属分析用又は精密分析用を用いる。また、濃度の測定に当たっては、次に掲げる試薬を用いる。

ア 水

JIS K 0557 に規定する A4 (又は A3) の水

イ 硫酸 (1+35)

水 35 容をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 1 容を徐々に加える。

ウ 塩化すず (Ⅱ) 溶液

JIS K 8136 に規定する塩化すず (Ⅱ) 二水和物 10 g に硫酸 (1+20) 60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。冷却後、水を加えて 100 mL とする。この溶液は調製後 1 週間以内に使用する。

エ 水銀希釈用溶液

L-システイン 10 mg を全量フラスコ 1000 mL に入れ、水を加えて振り混ぜて溶かし、JIS K 8541 に規定する硝酸 2 mL を加え、水を標線まで加える。

オ 水銀標準液 (100 mgHg/L)

JIS K 8139 に規定する塩化水銀 (Ⅱ) 67.7 mg を全量フラスコ 500 mL に入れ、水銀希釈溶液に溶かし、さらに、水銀希釈液を標線まで加え、原液とする。原液は冷蔵庫中に保存する。標準溶液は、使用時に、この原液を水銀希釈溶液で希釈して調製する。

(2) 器具及び装置

濃度の測定に当たっては、次に掲げる器具及び装置を用いる。

- ア 原子吸光分析装置
原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置
- イ 還元容器
通気管に気泡発生用フィルターをもつもの。容量は測定装置によって定められた量とする。
- ウ 吸収セル
長さ 100～300 nm の石英ガラス、ガラス又はプラスチック（水銀を吸着しないもの。）製の管の両端に石英ガラス窓を付けたもの。
- エ 空気ポンプ
0.5～3 L/min の送気能力をもつダイヤフラムポンプ又は同等の性能をもつ空気ポンプ。密閉循環方式の場合、水銀の吸着に注意する必要がある。
- オ 流量計
0.5～3 L/min の流速が測定できるもの（注 9）

（注 9）密閉循環方式の場合には、流量計に水銀が吸着するおそれがあるため、流量計は装着しない。流量はあらかじめ空気ポンプの流量を調整し、最適流量とする。
- カ 乾燥管
電子冷却式によるもの。又は、直管若しくは U 字管に粒状の乾燥剤を充てんしたもの（注 10）

（注 10）吸収セル内の温度が周囲の温度よりも約 10℃高くなるようにすれば乾燥管は用いなくてもよい。
- オ 連結管
軟質の塩化ビニル樹脂とする。

（3） 操作手順

- ア 試料溶液の適量（注 11）を還元容器にとり、硫酸（1+35）（注 12）を試料に添加する。

（注 11）試料採取量は、測定装置によって定められた量を採取する。

（注 12）硫酸添加量は、測定装置によって定められた量を採取する。

（備考）塩化物イオンを多量に含む試料では、試料溶液の調製時に、過マンガン酸カリウムによる処理において、塩化物イオンが酸化されて塩素となり、光を吸収して正の誤差を与える。この場合、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を過量に加え、塩素を還元しておく。また、還元容器中に存在する塩素は、窒素などによってあらかじめ追い出しておく。

イ 塩化すず（Ⅱ）溶液をアの溶液の 1/20 量を手早く添加し、空気ポンプを動作させてあらかじめ設定した最適流速（注 13）で空気を流し、発生した水銀を吸収セルに導く。

（注 13）最適流量は装置によって異なるので、あらかじめ最適流量を求めておく。

ウ 波長 253.7 nm における吸収を測定する（注 14）。

（注 14）開放送気方式の場合、試料によって反応速度が異なることがあるので、吸収ピークの積分値を測定する。

エ 密閉循環方式の場合、バイパスコックを回してバイパス状態とし、吸収の指示値が元の値になるまで通気を続ける（注 15）。

（注 15）水銀除去装置を通して大気中に放出する。

オ 空試験溶液について、試料溶液採取量と同量の溶液をとり、ア～エの操作を行って吸収の指示値を求め、試料について得られた指示値を補正する。

カ 検量線を用いて試料中の水銀の質量を求め、試料ガス中の水銀濃度を式 1 によって算出する。

$$\text{式 1} \quad C = A \times (v/v_i) \times (1/V_s)$$

ここに、 C ：水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

A ：検量線から求めた水銀の質量 (ng)

v ：試料溶液の体積 (mL)

v_i ：分取した試料溶液の体積 (mL)

V_s ：試料ガス採取量 (0°C 、101.32 kPa) (L)

キ 検量線の作成は、水銀標準液を段階的に還元容器にとり（注 16）、アの試料溶液と同量の水及び硫酸（1+35）を添加し、ア～エの操作を行う。使用した水及び硫酸（1+35）について、ア～エの操作を行い、空試験値を求め、指示値を補正する。補正された指示値と水銀の質量との関係線を作成し、検量線とする。検量線の作成は試料測定時に行う。

（注 16）水銀標準液の採取量は装置によって異なるが、検量線の最低濃度が水銀として 1 ng 以下となるように採取する。

4. 2 粒子状水銀

粒子状水銀の濃度測定は、試料全量を用いて測定することとし、測定方法は、底質調査法（平成 24 年 8 月環境省水・大気環境局）又は加熱気化－原子吸光法を用いること。

5 水銀等の濃度の算出

ア 4で求めたガス状水銀及び粒子状水銀について合算して求める。イ 酸素の濃度による補正が必要な場合には、アで求めた濃度を式2によって所定の酸素の濃度に換算したものを濃度とする。

$$\text{式2 } C = (21 - O_n) / (21 - O_s) \times C_s$$

ここに、 C ：酸素の濃度 O_n における濃度 (0°C、101.32 kPa) ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

O_n ：施設毎に定める標準酸素濃度 (%)

O_s ：排ガス中の酸素の濃度 (%)。ただし、排ガス中の酸素の濃度が20%を超える場合は、 $O_s = 20$ とする。

C_s ：排ガス中の実測水銀濃度 (0°C、101.32 kPa) ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

表1 施設毎に定める標準酸素濃度

施設の種類	O_n (%)
石炭を燃焼するボイラー	6
セメントの製造の用に供する焼成炉	10
廃棄物焼却炉	12

ウ 水銀等の実測値は、 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (0°C、101.32 kPa) で表示する。

エ 濃度の表示における数値の取扱いは、特に指定がない場合には、次による。

(ア) 濃度については、ガス状水銀及び粒子状水銀それぞれについて有効数字下3桁目を切り捨て、有効数字を2桁として表し、検出下限未満の場合には、検出下限未満であったことを表示する。ただし、表示する桁は、試料ガスにおける検出下限の桁までとし、それより下の桁は表示しない。なお、試料ガス採取量については、JIS Z 8401によって数字を丸め、有効数字3桁とする。

(イ) 検出下限については、ガス状水銀及び粒子状水銀それぞれについて JIS Z 8401によって数値を丸め、有効数字を1桁として表示する。

6 検出下限及び定量下限

6.1 分析装置の検出下限及び定量下限

最低濃度の検量線作成用標準液を測定し、定量する。この操作を5回以上繰り返し、得られた測定値から式3により標準偏差を求め、その3倍を装置の検出下

限、10倍を装置の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は、有効数字1桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁まで丸める。

ここで得られた装置の検出下限が、1 ng より大きいときには、器具、機器などを確認して、この値以下になるよう調節する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用する分析装置の状態などによって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、使用する分析装置及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

$$\text{式 3 } S = \{ \sum (X_i - \bar{X})^2 / (n-1) \}^{1/2}$$

ここに、 S ：標準偏差

X_i ：測定値 (ng)

\bar{X} ：測定値の平均値 (ng)

n ：測定回数

6. 2 測定方法の検出下限及び定量下限

試料ガスを通じず 3. 1 (3) の操作を行った吸収液及び試料ガスを通じず 3. 2 の操作を行ったろ紙に式 4 によって算出した量の水銀溶液を添加し、測定に用いるのと同量調製し、それぞれ 4 により測定する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から式 3 により標準偏差をガス状水銀及び粒子状水銀についてそれぞれ求め、その 3 倍を測定方法の検出下限、10 倍を測定方法の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字 1 桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁まで丸める。

この測定法の検出下限及び定量下限は、前処理操作及び測定条件によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

$$\text{式 4 } Q = QL' \times v/v_i$$

ここで、 Q ：水銀の添加量 (ng)

QL' ：分析装置の定量下限 (ng)

v ：測定量試料の液量 (mL)

v_i ：分析装置への注入量 (mL)

6. 3 試料ガスにおける検出下限及び定量下限

試料ガスにおける検出下限及び定量下限は、試料ガスの採取量などによって異なってくるため、式 5 及び式 6 によってガス状水銀及び粒子状水銀についてそれぞれ試料ごとに求める。

$$\text{式5 } C_{DL} = DL \times v / v_i / V$$

$$\text{式6 } C_{QL} = QL \times v / v_i / V$$

ここで C_{DL} : 試料ガスにおける検出下限 (0°C、101.32 kPa) ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

C_{QL} : 試料ガスにおける定量下限 (0°C、101.32 kPa) ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

DL : 測定方法の検出下限 (ng)

QL : 測定方法の定量下限 (ng)

v_i : 分析装置への注入量 (mL)

v : 測定用試料の液量 (mL)

V : 試料ガスの採取量 (0°C、101.32 kPa) (L)

7 空試験

空試験は、捕集剤、吸収液、前処理時等に使用する試薬などの汚染のレベルを確認する空試験（以下、操作ブランク試験という。）と試料ガス採取及び試料の運搬における汚染を確認するための空試験（以下、トラベルブランク試験という。）の2種類とする。

ア 操作ブランク試験

操作ブランク試験は、測定用試料の調整又は分析装置への導入操作などに起因する汚染を確認し、測定に支障のない測定環境を設定するために行うものである。試料採取用と同一ロットの捕集剤及び吸収液を用意し、3及び4の操作を試料と同様に行う。

この試験は、試薬のロットが変わるときなど一定の周期で定期的に行い、操作時の汚染などに対して十分に管理をしなければならない。さらに、次の場合には測定に先立って行い、操作ブランク試験の結果が十分低くなるようにしておくことが望ましい。

(ア) 新しい試薬又は機器を使用したり、修理した機器を使用したりするなどの前処理操作に大きな変更があった場合。

(イ) 試料間汚染が予想されるような高い濃度の試料を測定した場合。

イ トラベルブランク試験

トラベルブランク試験は、試料ガス採取準備時から採取試料の運搬までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い、持ち運んだものについて、3及び4の操作を試料と同様に行う。

この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合[電気集じん（塵）機で集められた灰などによる汚染]には必ず行わなければならない

ないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回は行わなくてもよい。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、あらかじめトラベルブランク試験について十分検討しておく、必要があればそのデータが提示できるようにしておく。

トラベルブランク試験を行う場合には、少なくとも3試料以上行い、その結果の平均値 (e) を求めて、次のように測定値の補正を行う。

- (ア) トラベルブランク試験の結果の平均値 (e) (以下、トラベルブランク値という。) が操作ブランク試験の結果 (a) (以下、操作ブランク値という。) と同等 (等しいか、小さい) とみなせる ($e \approx a$) ときには、移送中の汚染は無視できるものとする。
- (イ) トラベルブランク値 (e) が操作ブランク値 (a) より大きい ($e > a$) 場合には、次のようにする。
 - (1) トラベルブランク値 (e) が、試料の測定値 (d) 以下であり ($d \geq e$)、測定値 (d) がトラベルブランク試験結果の標準偏差の10倍から算出した濃度値 (f) 以上 ($d \geq f$) の場合には、測定値 (d) からトラベルブランク値 (e) を差し引いて濃度を計算する。
 - (2) 測定値 (d) がトラベルブランク試験結果の標準偏差の10倍から算出した濃度値 (f) より小さい ($d < f$)、又はトラベルブランク値 (e) が試料の測定値 (d) より大きい ($e > d$) 場合には、測定の信頼性に問題があるため、通常欠測扱いとする。このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度、試料ガスの採取を行う。

参考 1. 試料ガスの採取の準備

1. 事前調査

測定する焼却処理施設は、規模、排ガスの処理方法などによって排ガスの性状が異なり、測定場所も作業する上で危険な場合が多い。このため、あらかじめ測定現場を調査して排ガスの性状及び作業場の安全性を確認しておく必要がある。この事前調査には、次の項目が含まれる。

なお、排ガスの採取位置は、代表的な性状のガスが採取できる位置とし、JIS Z 8808 の 5.（測定位置、測定孔及び測定点）に規定する流速点のうち、可能な限り平均流速に近い位置とする。

(1) 排ガスの性状

排ガスの温度、流速、組成、圧力、水分量など。

(2) 測定位置

地上からの高さ、測定孔の状況、送排風機の位置など。

(3) ダクト

ダクトの形状、大きさ（寸法）など。

(4) 作業の安全性

測定ステージの広さ、はしごの状況など。

(5) 電源、水道

電源、水道の有無。

2. 器材の準備

事前調査の結果から、測定現場の実態に合わせて必要な測定器材を選定、整備するとともに、次の準備を行う。

(1) 排ガス中のダスト捕集に必要な機材

(2) 排ガス中の水銀を捕集する吸収瓶、吸収液など

(3) 冷却用の氷又はドライアイス

(4) 採取後の捕集系の洗浄に必要な試薬（硝酸溶液（5%））など

参考 2. 試料ガスの採取の記録

試料ガスの採取を行った場合は、通常、次の項目についてまとめて整理し、記録する。また、必要に応じて現場写真も撮る。

(1) 試料採取の日時

(2) 試料採取場所の状況

発生源の種類、使用状況、採取位置、付近の状況、概略図など。

(3) 採取対象の条件及び状況

温度、水分量、静圧、流速、湿り及び乾き流量、その他採取系の着色状況など。

(4) 試料採取の条件

試料採取装置の構成、漏れ試験の結果、吸引流量、吸引時間、吸引ガス量及び捕集ダスト量など。

参考 3. 精度評価

4 施設の排ガスにおいて、本測定方法と EN13211 規格との並行測定を行った。その結果は、表 2 のとおりであった。

表 2 本測定法と EN13211 規格との並行測定結果 (単位: $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

施設種類	RUN	ガス状水銀					粒子状水銀				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
亜鉛の二次精錬施設 C	MOE 法	1000	1000	910	680	880	0.21	0.33	0.32	0.25	0.24
	EN 法	1000	1200	1000	750	690	0.17	0.36	2.1	0.22	4.0
廃棄物焼却炉 (産廃 G)	MOE 法	14	10	7.0	14	19	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	EN 法	11	8.0	6.0	11	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
廃棄物焼却炉 (産廃 I)	MOE 法	4.9	6.8	19	10	4.6	<0.01	0.09	<0.01	<0.01	<0.01
	EN 法	5.3	7.5	20	12	7.3	<0.01	0.10	<0.01	<0.01	<0.01
セメント K	MOE 法	7.6	13	6.8	13	5.9	2.2	1.9	2.0	2.0	5.1
	EN 法	11	13	13	11	8.0	1.9	1.9	1.8	2.0	5.5

MOE 法：本測定方法

EN 法：EN13211 規格

鉛の二次精錬施設 C

排ガス処理設備：バグフィルター＋湿式脱硫

産業廃棄物焼却炉 G

処理能力 50 トン/日以上、廃プラの割合が高い (79.2%)、

排ガス処理設備：バグフィルタ＋乾式脱硫＋触媒脱硝

産業廃棄物焼却炉 I

処理能力 50 トン/日以上、廃プラの割合が高い、感染性廃棄物あり、

排ガス処理設備：バグフィルタ

セメント製造施設 K

石灰石 58.5%＋その他 (けい石、石炭等) 12.1%／廃棄物 29.4%、

排ガス処理設備：乾式電気集じん機

この他、1 分析機関において、別紙の 6. 2 測定方法の検出下限及び定量下限に従って求めた本測定法の検出下限及び定量下限は、それぞれ表 3 のとおりであった。

表3 ガス状水銀及び粒子状水銀の検出下限及び定量下限 (単位: $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

	ガス状水銀	粒子状水銀
検出下限	0.033	0.00033
定量下限	0.11	0.0011

算出に用いたそれぞれの測定結果は、表4～9のとおり。

○ガス状水銀の検出下限及び定量下限

水銀添加量: 0 ng (ブランク) 及び 0.2 ng

吸引量 (流速: 0.5~1.0 L/min): 100 L

吸収液量: 100 mL

測定結果の数: 各 5 回

分析方法: 還元気化原子吸光光度法

分析装置: RA3420 (日本インスツルメンツ社製)

表4 ブランクの測定結果 (n=5)

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値 (ng)	σ (ng)	3 σ (ng)	10 σ (ng)
応答値	0.0770	0.0415	0.0817	-0.0742	0.0447	-0.0059	0.0186	0.0557	0.19

表5 0.2 ng の測定結果 (n=5)

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値 (ng)	σ (ng)	3 σ (ng)	10 σ (ng)
応答値	0.6863	0.6890	0.7304	0.7456	0.7585	0.1962	0.0097	0.0290	0.10

表6 ガス状水銀の検出及び定量下限一覧

	分析装置の下限		測定方法の下限* ¹		試料ガスにおける下限(換算値)* ²	
	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限
ブランク (n=5) * ³	0.056 ng	0.19 ng	3.3 ng	11 ng	0.033 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	0.11 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
標準 0.2 ng (n=5)	0.029 ng	0.10 ng	1.7 ng	5.8 ng	0.017 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	0.058 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

*1…吸収液定容量 300 mL、分取量 5 mL、分析装置の下限より算出

*2…捕集ガス量 100 L_Nで換算、測定方法の下限より算出

*3…数値が高い方を採用

○粒子状水銀の検出下限及び定量下限

水銀添加量：0 ng (ブランク) 及び 2 ng

吸引量 (等速吸引)：1000 L

測定結果の数：各 5 回

分析方法：加熱気化原子吸光光度法

分析装置：MA-2000 (日本インスツルメンツ社製)

表 7 ブランクの測定結果 (n=5)

	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	平均値 (ng)	σ (ng)	3σ (ng)	10σ (ng)
応答値	0.0081	0.0070	0.0075	0.0071	0.0069	-0.1713	0.0071	0.0214	0.071

表 8 2 ng の測定結果 (n=5)

	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	平均値 (ng)	σ (ng)	3σ (ng)	10σ (ng)
応答値	0.1609	0.1622	0.1652	0.1650	0.1619	2.0491	0.0275	0.0826	0.28

表 9 粒子状水銀の検出及び定量下限一覧

	分析装置の下限		測定方法の下限* ⁵		試料ガスにおける下限 (換算値) * ⁶	
	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限
ブランク (n=5)	0.021 ng	0.071 ng	0.086 ng	0.29 ng	0.000086 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	0.00029 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
標準 2 ng (n=5) * ⁴	0.083 ng	0.28 ng	0.33 ng	1.1 ng	0.00033 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	0.0011 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$

*4…数値が高い方を採用

*5…4 回に分けて測定

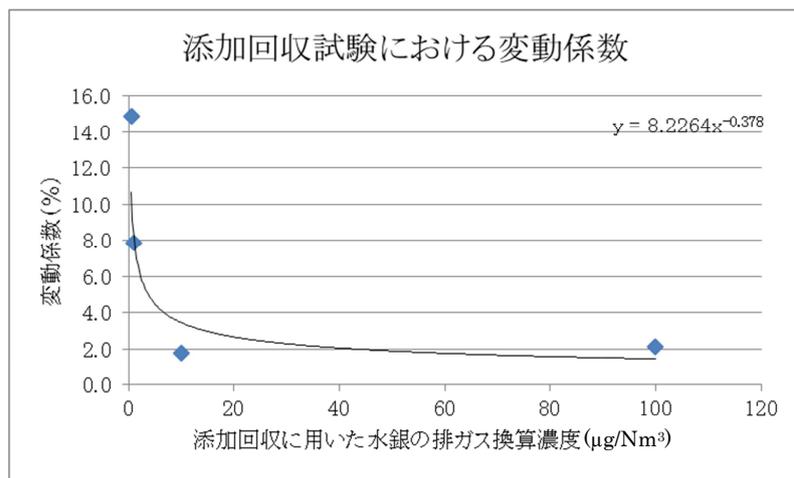
*6…捕集ガス量 1000 L_N で換算、測定方法の下限値より算出

また、測定方法の評価方法として、水銀蒸気を発生後、吸収液で吸引捕集する標準添加回収試験について、発生水銀量別に繰り返し測定を行い、その変動係数 (CV (%)) により、測定方法の精度について評価を行った。その結果は、表 10 のとおり。

表 10 通気水銀量別の添加回収試験結果

通気水銀量	測定回数	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値	標準偏差	CV (%)
10 µg	検出量(ng)	10026	9761	10321	10069	9872	10009.8	213.02	2.1
	回収率(%)	100.3	97.6	103.2	100.7	98.7	100.1	2.1302	
	換算濃度*7 (µg/Nm ³)	100.26	97.61	103.21	100.69	98.72	100.10	2.1302	
1 µg	検出量(ng)	956	958	955	930	923	944.4	16.562	1.8
	回収率(%)	95.6	95.8	95.5	93.0	92.3	94.4	1.6562	
	換算濃度*7 (µg/Nm ³)	9.56	9.58	9.55	9.3	9.23	9.444	0.1656	
0.1 µg	検出量(ng)	109	94.4	88.5	99.1	94.6	97.12	7.6339	7.9
	回収率(%)	109.0	94.4	88.5	99.1	94.6	97.1	7.6339	
	換算濃度*7 (µg/Nm ³)	1.09	0.944	0.885	0.991	0.946	0.9712	0.0763	
0.05 µg	検出量(ng)	43.5	49.6	34.7	38.4	48.5	42.94	6.4049	14.9
	回収率(%)	87.0	99.2	69.4	76.8	97.0	85.9	12.810	
	換算濃度*7 (µg/Nm ³)	0.435	0.496	0.347	0.384	0.485	0.4294	0.0640	

*7…排ガス 100 L 捕集した場合の換算濃度



添加回収試験の全操作によるバラツキから算出した結果、CV10%に相当する排ガス換算濃度は 0.60 µg/Nm³であった。