

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510083

研究課題名(和文) 煙道内排ガス採取法(1形方式)によるガス状ホウ素化合物と有害ガスの同時測定法

研究課題名(英文) Simultaneous sampling method of toxic exhaust gas and gaseous boron compounds in emission gas using a sampler installed inside of stack (Type-1 sampler).

研究代表者

鳥山 成一 (TORIYAMA SEIICHI)

富山高等専門学校・物質化学工学科・嘱託教授

研究者番号：20393085

研究成果の概要(和文)：17～19年度に開発してきた1形方式は、ガス状ホウ素測定のみであったが、今回、4種類の捕集材について、有害ガスの硫黄酸化物との同時測定の開発を試みた。含浸石英繊維捕集材としては、①過酸化ナトリウムろ紙法と、②五酸化バナジウム+炭酸カリウムろ紙法、③PTIO+炭酸カリウムろ紙法、④白金アルミナ+炭酸カリウムろ紙法を検討した。各ろ紙法ともに硫黄酸化物とガス状ホウ素の同時測定が可能であった。

研究成果の概要(英文)：The type-1 sampler developed from 2005 to 2007 was confined to the measurement of gaseous boron. In the present study, we have tried the development of simultaneous measurement of gaseous boron and SO_x in toxic exhaust gas with four kinds of impregnated quartz filter paper. The impregnates are (1) sodium peroxide, (2) vanadium(V)-oxide and potassium carbonate, (3) PTIO and potassium carbonate, and (4) platinum alumina oxide and potassium carbonate. The simultaneous measurement was achieved by these filter papers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：環境技術、環境分析、環境質定量化・予測、環境政策

1. 研究開始当初の背景

(1) 世界に事例のない「ガス状ホウ素化合物による植物被害」¹⁻²⁾が発生したが、大気汚染防止法等の法規制も測定法もない状況であった。当初、開発した測定法¹⁻²⁾は、有害ガスの公定法(JIS等)に準拠した煙道外排ガス採取法(2形方式)であったが、ホウ素化合物の昇華性のため、バラツキが大きかった。

(2) 平成17～19年度、(基盤C)『昇華性を有

する大気中ホウ素化合物の工場排出ガス濃度および環境濃度測定技術の開発』で、煙道内でアルカリ含浸ろ紙等に捕集する煙道内排ガス採取法(1形方式)による測定法³⁻⁶⁾を開発した。煙道内で捕集するため、昇華性を有するガス状ホウ素化合物の測定に高い分析精度が得られた。

2. 研究の目的

(1) 開発した1形方式は、昇華性を有するガス

状ホウ素化合物の測定に適する他、更に、次の利点を有していた。①アルカリ含浸ろ紙は、酸性の有害ガス等の捕集も十分に考えられる。②ガス捕集部は、極めて小型のステンレス鋼製採取器(単2乾電池程度)を煙道内に挿入し採取するため、操作が極めて容易で作業者の安全性も非常に高い。

(2)平成20~22年度は、この利点を生かし、かつ、ガス状ホウ素化合物を全てホウ酸の形態へ変換し、 SO_2 を SO_4^{2-} へ酸化する捕集材を検討し、1形方式で工場の排出ガス中のガス状ホウ素化合物と硫黄酸化物(SO_x)の同時測定法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1)人工煙道装置

人工煙道装置^{3,6)}(図1)は、標準ガス($\text{N}_2+3\% \text{SO}_2$)と、ホウ素ガス発生装置、温風発生器、ブローアで構成し、余剰ガスを除害装置を通して排気した。

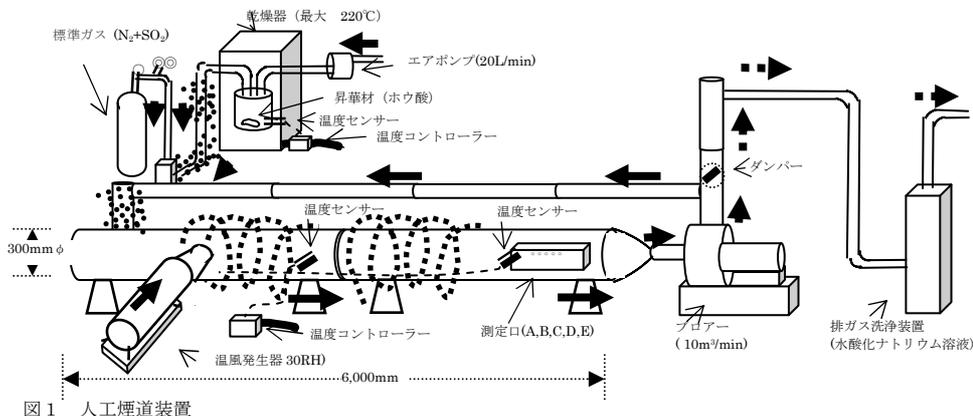


図1 人工煙道装置

(2)1形方式による採取

フィルターホルダー(SUS製、ろ紙径25mmφ)(図2)の構成は、①テフロン製Oリング、②捕集用ろ紙、③テフロン製ガスケット、④SUS製サポートスクリーン、⑤テフロン製ガスケットが1組とし、3~7段で構成している。

第1段目に粒子状ホウ素化合物採取用0.2μmテフロンフィルター(ADVANTEC:PTFE 25mmφ)を、第2段目以降に硫黄酸化物及びガス状ホウ素化合物採取用として含浸石英繊維ろ紙(Pallflex: 2500QAT-UP 25mmφ)を3~7段組合せた。捕集用含浸石英繊維ろ紙の作成は、①過酸化ナトリウムろ紙、②五酸化バナジウム+炭酸カリウムろ紙、③PTIO*+炭酸カリウムろ紙は石英繊維ろ紙を所定の濃度の各溶液に浸漬させて、④白金アルミナ酸化物+炭酸カリウムろ紙は石英繊維ろ紙上に所定の濃度の溶液0.2mLをゆっくり滴下して含浸させ、いずれも80°Cで乾

燥させた。

硫黄酸化物及びガス状ホウ素化合物の捕集は、各種条件下の人工煙道内に毎分0.1~2Lの流速で1時間吸引捕集した。

採取後のろ紙を1.5%過酸化水素(40mL)で10分間、2回超音波抽出し、抽出液をポリプロピレン製の100mLメスフラスコに定容した。この溶液を、0.20μm孔径の親水性テフロン製ディスポーザブルフィルター(Millipore: IC Millex-LH)でろ過した。

硫黄酸化物濃度は、 SO_4^{2-} としてイオンクロマトグラフ(Dionex: ICS-1000)で定量した。ガス状ホウ素化合物濃度は抽出液5mLを分取し、濃硝酸を1mL加え、ホウ素としてICP質量分析計(Agilent:4500及び7500ce)で測定した。

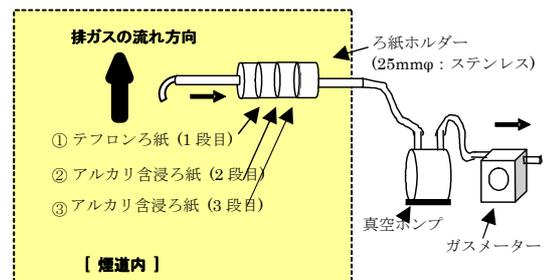


図2 1形方式排ガス採取法(煙道内排ガス採取法)

(3)2形方式による採取

3連のガラス製インピンジャー(3%過酸化水素溶液)を用いたJIS法に基づいて採取した。硫黄酸化物とガス状ホウ素化合物の定量法は1形方式と同様である。

(*PTIO: 2-フェニル-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリン-3-オキシド-1-オキシル)

4. 研究成果

(1) 硫黄酸化物及びホウ素の定量下限

有害大気汚染物質測定マニュアルに準拠して定量下限値を求めた。硫黄酸化物の定

量下限値は①過酸化ナトリウムろ紙法と、②五酸化バナジウム+炭酸カリウムろ紙法、③PTIO+炭酸カリウムろ紙法、④白金アルミナ酸化物+炭酸カリウムろ紙法はいずれも 0.1 ppm であり、ホウ素の定量下限値は過酸化ナトリウムろ紙法はいずれも 0.002 mg/m³ となった。

(2)人工煙道装置の再現性

人工煙道装置に多数の測定口及び測定点を設け、多点採取による再現性を検討した。人工煙道装置内の温度は全測定点で 180 °C であり、流速は 0.80~1.00 m/sec と 20%程度の変動が見られた。測定点を選べば、一定条件の煙道排出ガスの採取が可能である。

(3)含浸ろ紙の段数と回収率

粒子状用テフロンろ紙1段と各含浸ろ紙5段(各2枚)の計6段を1セットとして、標準操作(煙道排ガス温度 180 °C, 採取速度 1 L/min, 1 時間採取)で硫酸化合物とガス状ホウ素化合物のろ紙段別の回収率を求めた。

硫酸化合物の場合、各ろ紙は第2~3段目まで、ホウ素の場合は、各ろ紙は4段目までで100%になった。

(4)含浸溶液濃度と捕集量との関係

各含浸溶液濃度を变化させ、標準操作で採取した硫酸化合物、ホウ素濃度を図3に示す。

硫酸化合物、ホウ素は、各含浸溶液で多少の変動はあるが、ほぼ一定であった。

(5)採取速度の違い

採取速度を 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 L/min と变化させ、標準操作で硫酸化合物及びホウ素を採取した結果を図4に示した。

硫酸化合物、ホウ素は、各含浸溶液とも、0.2~0.5 L/min が変動があり、1.0~2.0 L/min でほぼ一定であった。

(6)排出ガス温度の影響と再現性

煙道排ガス温度を 97 °C, 140 °C, 175 °C に变化させ際の影響と同時測定 of 再現性を検討した結果を図5に示した。また、1%白金アルミナ・5%炭酸カリウムろ紙について、4測定点を利用して標準操作による多点同時採取を行った結果を表1に示した。

硫酸化合物濃度は、各含浸ろ紙ともに、いずれの煙道排出ガス温度でもほぼ一定であった。ホウ素濃度は1%白金アルミナ・5%炭酸カリウムろ紙が低くなる傾向がみられるが他の各含浸ろ紙は、ほぼ一定であった。再現性の点では、各温度条件での硫酸化合物の変動係数は4.3, 8.2, 3.7%で、ホウ素の変動係数は9.1, 15.9, 5.6%で硫酸化合物に比べてやや大きかった。

(7)硫酸化合物ガス発生量との関係

人工煙道装置内へ導入している標準ガス(N₂+3% SO₂)の流量をそれぞれ 0.02~0.10 L/min まで変えて煙道内の硫酸化合物濃度を变化させ、標準操作で各物質を採取・分析した。

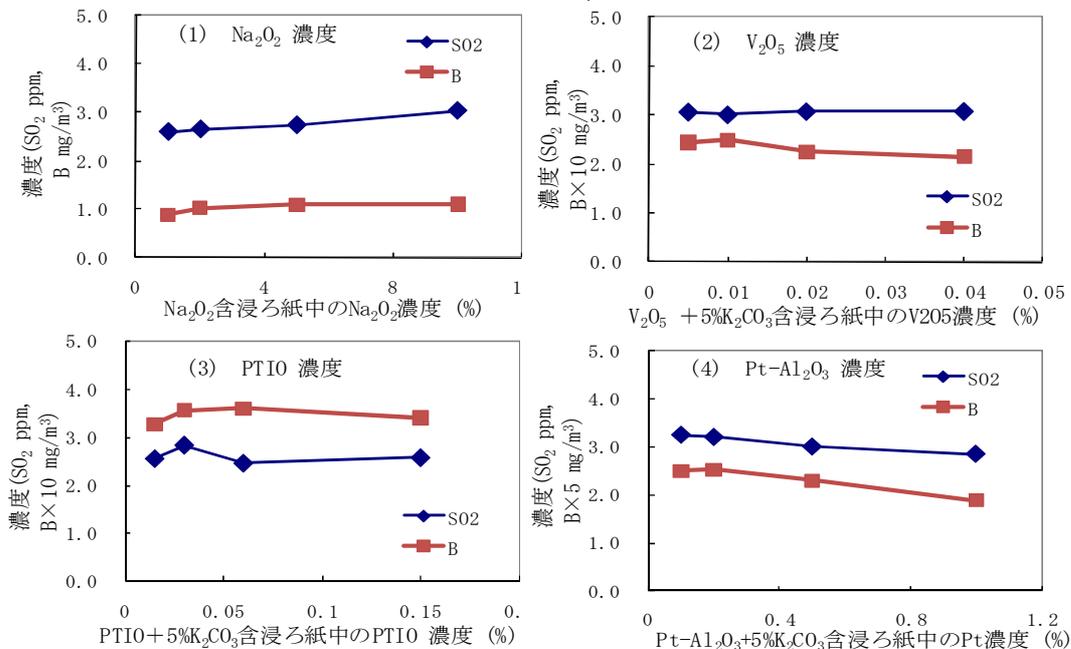


図3 各含浸ろ紙濃度と、硫酸化合物及びホウ素濃度との関係 (煙道温度: 180 °C)

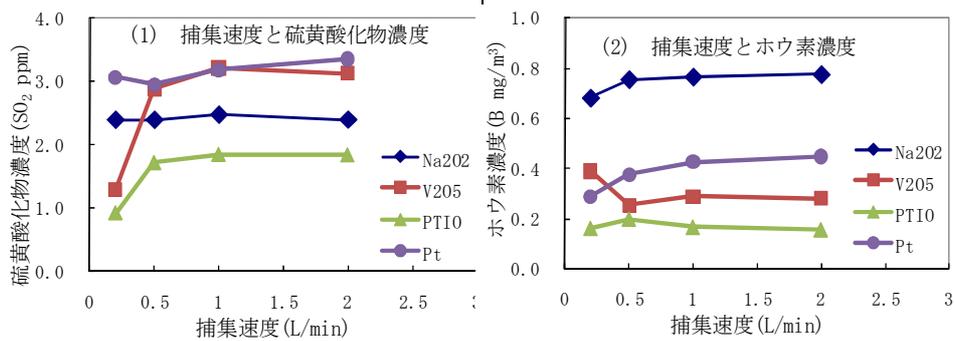


図4 捕集速度と硫酸酸化物及びホウ素濃度との関係 (煙道温度: 180 °C)

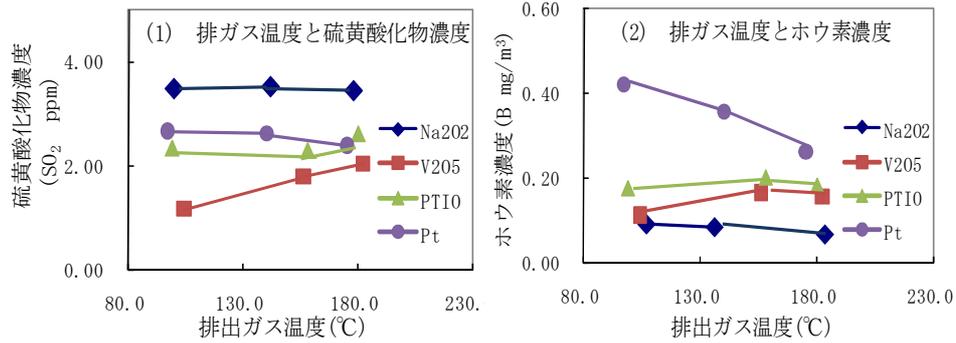


図5 煙道排ガス温度と硫酸酸化物及びホウ素濃度との関係 (煙道温度: 180 °C)

表1 同時測定時の変動係数 (1%Pt-Al₂O₃+5%K₂CO₃含浸ろ紙)

測定口	SO ₂ (ppm)			B (mg/m ³)		
	97°C*	140°C*	175°C*	97°C*	140°C*	175°C*
1 (A - 深さ 55mm)	2.7	2.5	2.4	0.43	0.29	0.24
2 (B - 深さ 90mm)	2.8	2.7	2.5	0.45	0.40	0.27
3 (C - 深さ 125mm)	2.7	2.4	2.3	0.43	0.33	0.26
4 (D - 深さ 160mm)	2.5	2.9	2.4	0.37	0.40	0.28
平均値	2.7	2.6	2.4	0.42	0.36	0.26
標準偏差	0.115	0.214	0.089	0.038	0.057	0.015
変動係数	4.3	8.2	3.7	9.1	15.9	5.6

* 煙道排ガス温度

煙道内の硫酸酸化物濃度は、標準ガス導入量に比例した。ホウ素化合物ガスに関しては、発生量と検出量の直線的な関係は得られなかった。

(8) 2形方式と1形方式の比較

吸収液を用いる2形方式と、含浸ろ紙を用いる1形方式による測定結果を表2-1、2-2に示す。

硫酸酸化物は、1形方式がわずかに平均値は低いと有意差はなかった。また、変動係数が1.9~3.9%と極めて小さかった。ガス状ホウ素化合物は、ほとんど平均値が同じで有意差はなかった。1形方式の変動係数が9.6~13.3%であり、2形方式(4.8%)よりもやや大きかった。1形方式は、2形方式のJIS法と同程度の正確さで同時測定が可能であると考えられる。

(9) ボイラーでの硫酸酸化物濃度実測例

富山高等専門学校の小型ボイラーで、硫酸酸化物濃度測定を行った結果を表3に示した。硫酸酸化物濃度は39.5 ppmで、高濃度にもかかわらず初段の含浸ろ紙に全体の99%が捕集されており、高濃度の硫酸酸化物に本法を適用する可能性が示された。

(10) 硫酸酸化物及びガス状ホウ素化合物の標準採取測定法

標準採取方法：1形方式小型採取器(SUS製、ろ紙径25mmφ)内に、第1段目；粒子採取用のテフロンろ紙、第2段目以降(通常3段各ろ紙2枚)；各種含浸ろ紙をセットし、工場排ガス煙道内に直接挿入し、毎分1Lで1時間吸引し採取する。

定量方法：採取したろ紙を1.5%過酸化水素で超音波抽出し、ろ過、定容する。硫黄

表2-1 含浸ろ紙法とインピンジャー法の比較
(硫黄酸化物)

Unit : SO ₂ ppm			
方式	含浸ろ紙法 (1形方式)		インピンジャー法 (2形方式)
	1%Na ₂ O ₂	1%Pt-Al ₂ O ₃ +5%K ₂ CO ₃	H ₂ O ₂
1	3.4	3.4	3.4
2	3.3	3.4	3.5
3	3.3	3.4	3.4
4	3.1	3.5	3.5
5	3.5	3.1	3.6
平均値	3.3	3.4	3.5
標準偏差	0.13	0.13	0.06
変動係数	3.9	3.9	1.9

表3 硫黄酸化物排ガス実測値
(富山高等専門学校のボイラー)

種類	SO ₂ ppm
0.04%V ₂ O ₅ +5%K ₂ CO ₃ 含浸ろ紙	43
0.15%PTIO+5%K ₂ CO ₃ 含浸ろ紙	41

排ガス温度：90℃

酸化物は SO₄²⁻イオンとしてイオンクロマトグラフで定量し、ガス状ホウ素化合物は硝酸酸性(1+5)とし、ICP 質量分析計で定量する。

適用範囲は：採取速度は1~2.0L/min、硫黄酸化物は0.2~2ppm、ガス状ホウ素化合物は0.02~1.0 mg/m³の濃度範囲で、硫黄酸化物とガス状ホウ素化合物の同時採取が可能であった。硫黄酸化物の定量下限値は、各含浸ろ紙がいずれも0.1 ppm、ホウ素の定量下限値は0.002 mg/m³であった。

(11) まとめ

①過酸化ナトリウムろ紙法と、②五酸化バナジウム+炭酸カリウムろ紙法、③PTIO+炭酸カリウムろ紙法、④白金アルミナ酸化物+炭酸カリウムろ紙を用いる方法で、工場排出ガス中の硫黄酸化物とガス状ホウ素化合物の同時採取法の検討を行ったところ、①~④の各ろ紙法とも同時採取が可能であることが明らかとなった。

*参考文献1 (関連論文(査読付き))

- 1) 鳥山成一, 近藤隆之, 他: ガス状ホウ素化合物による大気汚染について, 環境化学, **13**, 409-413(2003).
- 2) 鳥山成一, 近藤隆之, 山崎敬久, 他: 大気中のホウ素化合物の工場発生源排出濃度及び周辺環境濃度測定方法の検討, *Journal of ecotechnology_research*, **11**, 23-27(2005).

表2-2 含浸ろ紙法とインピンジャー法の比較
(ホウ素化合物)

Unit : B mg/m ³			
方式	含浸ろ紙法 (1形方式)		インピンジャー法 (2形方式)
	1%Na ₂ O ₂	1%Pt-Al ₂ O ₃ +5%K ₂ CO ₃	H ₂ O ₂
1	0.20	0.22	0.19
2	0.24	0.22	0.19
3	0.17	0.23	0.21
4	0.18	0.22	0.21
5	0.20	0.18	0.19
平均値	0.20	0.21	0.20
標準偏差	0.03	0.02	0.01
変動係数	13.3	9.6	4.8

*参考文献2 (17~19 年度科研費論文(査読付き))

- 3) 鳥山成一, 山崎敬久, 他: 煙道内排出ガス採取法を用いた昇華性を有するホウ素化合物測定法の開発, 環境化学, **16**, 213-218(2006)
- 4) 鳥山成一, 山崎敬久, 他: 煙道内排出ガス採取法を用いたガス状ホウ素化合物測定におけるアルカリ含浸ろ紙の検討, 環境化学, **17**, 241-246(2007)
- 5) 鳥山成一, 山崎敬久, 他: 煙道内排出ガス採取法におけるガス状ホウ素化合物測定のための炭酸カルシウム及び水酸化マグネシウムを含浸させたアルカリろ紙の検討, *Journal of Ecotechnology Research*, **13**, 271-276(2008)
- 6) 鳥山成一, 近藤隆之, 山崎敬久, 他: 耐熱型煙道内排出ガス採取法によるガス状ホウ素化合物測定の開発, 環境化学, **19**, 381-388(2009)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (査読付, 計 2件)

- ① 鳥山成一, 松田 渉, 森山拓実, 野村拓哉, 竹村智春, 中室奈緒美, 紙谷泰史, 妻木和敬, 中谷訓幸, 田中 敦, 西川雅高: 煙道内排出ガス採取法(1形)方式による硫黄酸化物及びガス状ホウ素化合物の同時採取, 環境化学会誌, 21巻2号, 153-159(2011)
- ② 鳥山成一, 堀田里佳, 川島巧真, 天坂光男, 森川裕太, 近藤隆之, 木戸瑞佳, 中谷訓幸, 田中 敦, 西川雅高: 硫黄酸化物及びガス状ホウ素化合物の1形方式による同時採取法, 環境技術, (投稿中)

[学会発表] (計 5件)

- ① 松田渉, 鳥山成一, 他: 煙道内排出ガス採

取法(1形方式)によるホウ素化合物、硫黄酸化物の同時測定法、大気環境学中部支部、2010年11月27日

②鳥山成一，他：酸化剤を含むアルカリ含浸ろ紙を用いた煙道内排出ガス採取法によるガス状ホウ素化合物及び硫黄酸化物の同時採取法、大気環境学会年会、2010年9月9日

③鳥山成一，他：煙道内排出ガス採取法による硫黄酸化物及びガス状ホウ素化合物の同時測定法の開発、大気環境学会年会、2009年9月18日

④中室奈緒美，鳥山成一，他：Na₂CO₃含浸ろ紙による煙道内排出ガス測定法、大気環境学会中部支部、2008年11月30日

⑤竹村智春，鳥山成一，他：炭酸カリウム含浸ろ紙による煙道内排出ガス採取法、大気環境学会中部支部、2008年11月30日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳥山 成一 (TORIYAMA SEIICHI)

富山高等専門学校・物質化学工学科・嘱託教授

研究者番号：20393085

(3) 連携研究者

近藤 隆之 (KONDOU TAKAYUKI)

富山県環境科学センター・大気課・主幹研究員

研究者番号：40393087

山崎 敬久 (YAMAZAKI TAKAHISA)

富山県環境科学センター・生活環境課・主任研究員

研究者番号：60393089