

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol. 32(2000) No.4

川崎製鉄における環境分析技術

Environmental Analysis in Kawasaki Steel

志村 眞(Makoto Shimura) 吉岡 啓一(Keiichi Yoshioka)

要旨：

川崎製鉄グループでは、大気・排ガス・水質を主な対象として、環境基準に定められた項目を測定するための分析技術を蓄積してきた。特に、試料の排出源特有の共存物質に起因する干渉を抑制するため、並びによりすぐれた感度を得るため、公定分析法を基にして分析法の改良も行った。また、最近では、ダイオキシン類の分析技術も確立した。これらの技術を用いて、グループ会社内の各事業所で必要な環境分析を行っているだけでなく、川崎製鉄グループ会社外からの依頼分析にも対応している。

Synopsis：

Analytical techniques have been established for monitoring pollutant substances in waste water discharged and gaseous exhausts emitted from the manufacturing facilities of Kawasaki Steel. This activity is a part of our efforts to accord with the environmental quality standards. Some of the official methods of analysis have been modified for higher sensitivity and for avoiding interference arising from coexistent compounds in real samples. A technique of analyzing dioxins has been established. By utilizing the above-mentioned techniques, environmental analyses necessary at Kawasaki Steel's group companies have been conducted and further, various kinds of analyses entrusted from outside the company group have been dealt with also.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Environmental Analysis in Kawasaki Steel



志村 真
Makoto Shimura
技術研究所 分析・物
性研究部門 主任研究
員(部長補)・理博



吉岡 啓一
Keiichi Yoshioka
川鉄鉱業(株) 技術研
究所 副所長・工博

要旨

川崎製鉄グループでは、大気・排ガス・水質を主な対象として、環境基準に定められた項目を測定するための分析技術を蓄積してきた。特に、試料の排出源特有の共存物質に起因する干渉を抑制するため、並びによりすぐれた感度を得るため、公定分析法を基にして分析法の改良も行った。また、最近では、ダイオキシン類の分析技術も確立した。これらの技術を用いて、グループ会社内の各事業所で必要な環境分析を行っているだけでなく、川崎製鉄グループ会社外からの依頼分析にも対応している。

Synopsis:

Analytical techniques have been established for monitoring pollutant substances in waste water discharged and gaseous exhausts emitted from the manufacturing facilities of Kawasaki Steel. This activity is a part of our efforts to accord with the environmental quality standards. Some of the official methods of analysis have been modified for higher sensitivity and for avoiding interference arising from coexistent compounds in real samples. A technique of analyzing dioxins has been established. By utilizing the above-mentioned techniques, environmental analyses necessary at Kawasaki Steel's group companies have been conducted and further, various kinds of analyses entrusted from outside the company group have been dealt with also.

1 はじめに

1970年代、当時大きな社会的問題であった公害問題に対処するため法制が整備され、それに並行して技術的な対策が進展した。川崎製鉄では、このころから、工場排水、排ガス、および大気を主要な対象として環境分析技術の確立に取り組み、川崎製鉄事業所周辺の水質、大気などが望ましい環境を維持することができるよう努力してきた。

法的には環境基本法、およびこれに関連する水質汚濁防止法、下水道法、大気汚染防止法などに基づいて水質および大気などの基準(環境基準、排水基準など、人の健康の保護に関するもの、および生活環境の保全に関するもの)が定められている。その内容は汚染物質についての新たな知見や分析技術の進歩に応じて適宜改訂されてきた。これらの基準には測定方法が定められており、川崎製鉄における分析方法も基本的にはこれに従っている。しかし、事業所からの排出物にはさまざまな共存物質が含まれており、分析対象試料によっては規定の分析方法ではうまく結果が得られない場合がある。また、検査対象物質によっては地方自治体によるいわゆる上乗せ基準値が設定されているので通常法より感度、精度を向上させた方法で対応する必要がある。そのため、独自の改良を施した分析

方法の開発、また、日常の管理分析法として作業性のよい方法の開発も鋭意進めてきた。

ここでは、川崎製鉄グループにおける環境分析技術の展開の概要を紹介する。

2 水質分析

2.1 金属元素分析

環境基準に基準値が定められている重金属元素のうち Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Cr については原子吸光分析法、誘導結合プラズマ発光あるいは質量分析法(ICP-AES あるいは ICP-MS)で分析するように定められている(Table 1)。川崎製鉄グループでは以前は原子吸光法が主体であったが、最近では多元素同時分析が可能な誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)を併用している。工場排水の金属成分組成は複雑で、マトリックス成分を考慮した適切な前処理法の選択が重要である。前処理に工夫を行った一例として、工場排水および海水中の全 Cr と Cr (VI) の分別定量法をあげる。これは高分子量液状イオン交換体であるトリオクチルアミンを用いて Cr (VI) を選択的に捕捉した後メチルイソブチルケトンで抽出し原子吸光分析法で定量する方法であり、JIS 吸光光度法(JIS-K0102の 65.1.1)の 3~5 倍の感度であった。

As および Se については水素化物発生原子吸光分析法が環境基準

* 平成12年 8月15日原稿受付

Table 1 Analytical methods for metallic elements in waste water and aquatic environment, specified in environmental quality standard and waste water limitations criteria

Elements	Analytical methods
Cd	Dithizone absorption spectrophotometry FAAS, ETAAS, ICP-AES, ICP-MS
Pb	Dithizone absorption spectrophotometry FAAS, ETAAS, ICP-AES, ICP-MS
Cr	Diphenylcarbazide absorption spectrophotometry FAAS, ETAAS, ICP-AES, ICP-MS
Cu	FAAS, ETAAS, ICP-AES, ICP-MS
Zn	FAAS, ETAAS, ICP-AES, ICP-MS
Soluble Fe	FAAS, ETAAS, ICP-AES
Soluble Mn	FAAS, ETAAS, ICP-AES, ICP-MS

FAAS: Flame atomic absorption spectrophotometry
ETAAS: Electrothermal atomic absorption spectrophotometry
ICP-AES: Inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry
ICP-MS: Inductively coupled plasma mass spectrometry

Table 2 Analytical methods for As, Se and Hg in waste water and aquatic environment, specified in environmental quality standard and effluent limitations criteria

Elements/compounds	Analytical methods
As	Silver diethyldithiocarbamate absorption spectrophotometry Hydride generation/AAS Hydride generation/ICP-AES
Se	Hydride generation/AAS Hydride generation/ICP-AES
Total Hg	Reduction vaporization/AAS
Alkylmercury compounds	Thin layer chromatography/AAS Gas chromatography

AAS: Atomic absorption spectrophotometry
ICP-AES: Inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry

に規定されている (Table 2)。我々はこれらの方法において、工場排水中に共存する金属元素および Sn, Sb など水素化合物を形成する元素が与える影響を明確にした。これらの元素による干渉の防止策として還元助剤およびマスキング剤を使用することとし、それらの種類および濃度を最適化して工場排水分析へ適用した。

Hg の分析には還元気化原子吸光分析法が規定されている (Table 2)。この方法で全 Hg を定量するにはあらかじめ有機水銀化合物を酸化分解して無機水銀とする必要がある。酸化処理および還元気化過程は共存物質の影響を受けやすく、排水や底質試料の場合に特に問題であった。我々は、これらの処理条件について検討し、再現性よく分析できる条件を確立した。

2.2 陰イオンの分析

水試料中の多くの陰イオンの分析にはイオンクロマトグラフィーが現在よく用いられている。陰イオンの種類によっては吸光光度法やイオン電極法が用いられている。

加熱蒸留-イオン電極法による全シアンの定量 (JIS-K0102 の 38.4) は硫化物イオン (S^{2-}) の影響を鋭敏に受ける。このことは特に底質試料の分析において問題となり、硫化物イオンの除去処理が必要となる。そのための方法として、蒸留前あるいは蒸留後に酢酸亜鉛あるいは酢酸鉛を添加して硫化亜鉛あるいは硫化鉛として分離する方法を検討し、硫化物イオンの影響を除去する方法を確立した。

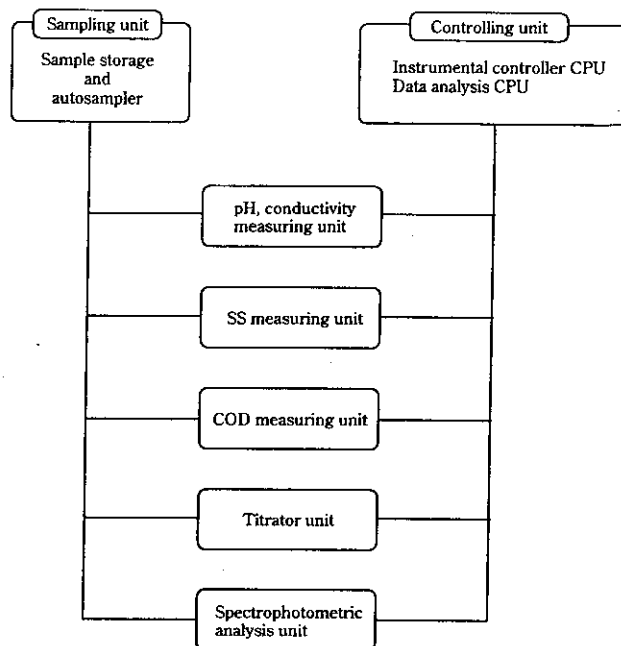


Fig. 1 Schematic diagram of the automated instrument for integrated analyses of water samples

排水中の窒素化合物の分析について、無機態全窒素とアンモニウムイオンの分別定量を簡便に実施する方法を確立した。これは、アルミニウムによる硝酸態および亜硝酸態窒素のアンモニウムイオンへの還元の前でイオン電極を用いてアンモニウムイオンを測定することにより分別定量するものである。

水試料について多数の分析項目を自動的に測定するための自動分析方法を実用化した。装置の構成概要を Fig. 1 に示す。環境水質分析成分のうち比較的自動化に適した成分 (pH、電気伝導度、懸濁物質含有量、過マンガン酸カリウム消費量、りん酸イオン含有量など 13 成分) の分析を同時に実施できる。各成分の分析処理過程は、JIS-K0102 (工場排水試験方法) などに定められた公定分析方法に従っている。

2.3 有機化合物の分析

1993 年に水質環境基準の大幅な改訂があり、15 種類の項目が新たに加えられた。その大部分がトリクロロエチレン、ジクロロメタンなどの揮発性有機化合物であり、重金属を主体としたそれまでの環境基準から大きく転換した。新しい水質環境基準に規定されている揮発性有機化合物およびそれらの分析方法を Table 3 に示す。川崎製鉄グループでは、これらの水中揮発性有機化合物をヘッドスペースサンプリング-ガスクロマトグラフィー質量分析法 (HS/GC-MS) によって分析している。

3 大気、排ガスの分析

イオウ酸化物、窒素酸化物、揮発性有機化合物、浮遊粒子状物質など大気汚染に係る環境基準に定められた項目について、精度および作業性の向上のための改良を加え、かつ実用性に優れた方法に改良してきた。たとえば、排ガス中全イオウ酸化物の定量に中和滴定法を適用する場合に二酸化炭素の影響を除去する方法、硝酸イオン電極法による排ガス中窒素酸化物の分析の際の試料酸化条件の最適化などである。

Table 3 Analytical methods for volatile organic compounds in waste water and aquatic environment, specified in environmental quality standard and effluent limitations criteria

Compounds	Analytical methods
CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl-CH ₂ Cl CH ₂ =CCl ₂ cis-CHCl=CHCl CHCl=CH-CH ₂ Cl 	P&T/GC-MS HS/GC-MS P&T/GC
CCl ₄ CH ₃ -CCl ₃ CH ₂ Cl-CHCl ₂ CHCl=CCl ₂ Cl ₂ C=CCl ₂	P&T/GC-MS HS/GC-MS P&T/GC HS/GC Solvent extraction/GC

P&T: Purge and trap HS: Head space sampling

GC: Gas chromatography

GC-MS: Gas chromatography mass spectrometry

4 ダイオキシン類の分析

近年、燃焼過程で生成するダイオキシン類の環境中への排出が大きな問題となっている。製鉄所内におけるダイオキシン類の発生源

は焼結機、電気炉および産業廃棄物焼却炉である。これらの設備のダイオキシン類発生抑制対策を進める過程で、対策を評価するための分析技術が必要となった。そこで、ダイオキシン類（ポリ塩化ジベンゾダイオキシン、ポリ塩化ジベンゾフラン、およびコプラナーPCB）の分析技術を確立し、排出実態の把握および排出抑制対策の評価に用いてきた。

5 おわりに

本論文では川崎製鉄グループにおける環境分析、特に排水、排ガスおよび大気を対象とする分析技術を中心に紹介した。

最近、PRTR（Pollutant Release and Transfer Register：化学物質の排出量・移動量登録）制度の法制化にともない、排出量・移動量の報告が必要な化学物質（第一種指定化学物質）として 354 物質が指定された。それにともない 2002 年度以降、これらの化学物質について前年度分の排出量・移動量を報告する必要がある。しかし法律で指定された化学物質の中には、特に固形廃棄物や土壌のような固体試料について、分析方法が確立されていないものがある。そのため、2001 年度からの実績把握に向けて、現在その分析方法確立のための検討を進めている。

環境分析業務は、サンプリングも含めて川鉄テクノリサーチ(株)に移管、実施されている。川鉄テクノリサーチ(株)では川崎製鉄グループ内で発生する試料の分析および環境測定のほか、グループ外からの依頼分析も受託している。