

誘導結合プラズマ質量分析計を用いたスラグの異同識別

倉持隆明

1 目的

廃棄物の不適正処理現場では、異同識別（由来不明の試料と由来の明らかな試料に対して同じ検査を適用し、検査結果に基づき両者が同種のものであるか否かを判定すること）¹⁾が必要になることがある。

そこで、模擬試料のスラグに対し、誘導結合プラズマ質量分析計（以下、「ICP-MS」という。）を用いた多元素同時分析を行い、金属等含有量の比較による異同識別の有効性について調査した。

2 調査方法等

2・1 調査対象

スラグ 6 試料²⁾（1: 徐冷スラグ, 2~6: 水冷スラグ（発生源は異なる））

2・2 調査方法

スラグの含有量試験方法は、JIS K 0058-2 で定められている方法（以下、「JIS 法」という。）に準拠して行った。試料に対して 1mol/L 塩酸を重量体積比 3% で混合し、2 時間振とう後、ろ過したものを検液とし、ICP-MS（NexION 300D（Perkin Elmer 社））で測定した。ただし、試料量及び試料の調製方法は 2・2・1 で検討し、JIS 法とは異なる方法を用いた。

2・2・1 スラグの含有量試験の検液調製条件の検討

まず、試料量を JIS 法より減らしたことによる影響を確認するため、基本的操作がスラグと同様である土壌試料の含有量試験を行った。平成 22 年度環境測定分析統一精度管理調査試料（土壌試料）について、平成 15 年環境省告示第 19 号に準拠し、試料量 600mg で Pb 及び Cu の含有量を ICP-MS で測定した。

次に、スラグの試料調製方法を検討した。同一ロットのスラグから 5 検体を 2 回採取し、片方は有姿で、もう一方は粉砕機による粉砕処理を行った。この 2 種類各 5 検体について、試料量 600mg で含有量試験を行った。

2・2・2 ICP-MS を用いたスラグの異同識別

試料 1~6 の 6 種類のスラグについて、それぞれ同一ロットから 5 検体採取し、粉砕機で粉砕後、試料量 600mg で含有量試験を行った。得られた分析値から各試料の平均値と標準偏差を算出し、それらを比較して異同識別を行った。

3 調査結果

3・1 スラグの含有量試験の検液調製条件の検討結果

平成 22 年度環境測定分析統一精度管理調査試料（土壌試料）の含有量試験結果を表 1 に示す。Pb 及び Cu の両金属とも平成 22 年度同調査結果の平均値と標準偏差（SD）の範囲内で一致し、試料量を減らした影響は見られなかった。

有姿のスラグと粉砕したスラグの含有量試験結果を表 2 に示す。粉砕したスラグの方が、全ての元素で濃度が高く、変動係数も小さかった。なお、定量できる元素数が多くなれば、異同識別に適用できる元素が多くなり、また、変動係数が小さくなれば、識別能力が向上する。

これらの結果から、今回の異同識別に用いる含有量試験では、試料量は 600mg とし、粉砕処理を行うこと

とした。

表 1 平成 22 年度環境測定分析統一精度管理調査試料（土壌試料）の金属含有量

分析項目	実測値	平成22年度平均値 (外れ値を除く)	平成22年度室間精度SD (外れ値を除く)	平成22年度環境測定分析 統一精度管理調査回答数
Pb	219 mg/kg	226 mg/kg	16.7 mg/kg	392
Cu	102 mg/kg	109 mg/kg	8.90 mg/kg	385

表 2 有姿及び粉砕スラグの金属等含有量

分析試料		B	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Pb	U
1 (有姿)	平均値 (mg/kg)	54.1	59.4	262	<3.4	<33.4	97.9	<3.4	<0.67	10.2	<0.67
	標準偏差 (mg/kg)	4.6	5.4	23			9.2			0.9	
	変動係数 (%)	8.6	9.0	8.7			9.4			8.9	
1 (粉砕)	平均値 (mg/kg)	300	2476	1611	628	<33.4	555	<3.4	<0.67	49.2	1.50
	標準偏差 (mg/kg)	6	202	15	60		15			0.7	0.01
	変動係数 (%)	2.0	8.2	0.9	9.6		2.7			1.5	0.9

(n=5)

3・2 ICP-MS を用いたスラグの含有量試験結果

6 種類の粉砕スラグについて、10 元素を分析した含有量試験結果を表 3 に示す。

試料内変動（変動係数）の大きさは、元素によって差があり、以下のような傾向があった。

- ① B, Mn, Cu, As, Pb 及び U については、試料内変動が小さい
- ② Cr 及び Ni については、試料内変動が大きい試料が多い
- ③ Zn 及び Sb は概ね試料内変動が小さいが、一部試料で変動が大きい (Zn の試料 2, Sb の試料 6)

また、各元素の最大値を最小値で割った試料間差異は、U の約 1.8 倍から Sb の約 69 倍であった。

異同識別は、試料内変動が小さく、試料間差異が大きいほど正確に行うことができる。今回の調査では、試料内変動が大きい Cr 及び Ni は試料間差異が大きく、試料間差異が小さい Mn, U 等は試料内変動が小さいことから、10 元素全てを異同識別の指標として選定した。

3・3 ICP-MS を用いたスラグの異同識別

今回の調査では、以下の手順により試料 1~6 の異同識別を行った³⁾。

- ① 各試料に含有される 10 元素の定量値の平均値と標準偏差 (SD) をそれぞれ算出し、平均値 \pm 2SD の範囲を計算する
- ② 二つの試料間において、元素の平均値 \pm 2SD の範囲が重なるか確認する
- ③ ②の結果、全元素が重なり合う場合は両試料間に顕著な違いが認められず識別困難と判断し、一つでも重ならない元素が存在する場合には、識別可能であると判断する

例として、試料 2 及び 3 では、B, Cr 及び Ni では平均値 \pm 2SD で重なり合うため識別困難であるが、Mn, Zn, Pb 及び U は重ならないため、識別可能と判断する。なお、両試料ともに定量下限値未満である Cu, As 及び Sb は識別困難と判断する (図 1)。この手順により異同識別を行った結果、6 種類の試料に対する 15 通りの組み合わせ全てが識別可能であった (図 2)。

このことから、由来不明の同様のスラグに対して本調査と同様の検査を適用することで、試料 1~6 と識別困難な試料が存在すればその試料と同種の可能性があるかと判断することができ、試料 1~6 と識別可能であれば試料 1~6 と由来の異なるスラグである可能性が高いと判断することができる。

また、個別の元素の識別結果は、Zn 及び Pb は単一元素で 15 通りの組み合わせ全てに対して識別が可能であり識別力が高かった。一方 Ni は、全ての試料で定量できているのにもかかわらず、識別可能な組み合わせは、15 通り中 10 組（約 67%）と識別力が低かった。

以上の結果から、ICP-MS を用いた金属等の含有量の比較は、スラグの異同識別に有効であり、特に Zn 及び Pb の識別力が高いことが分かった。

表 3 6 種類の粉砕スラグの金属等含有量

分析試料		B	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Pb	U
1 (粉砕)	平均値 (mg/kg)	300	2476	1611	628	<33.4	555	<3.4	<0.67	49.2	1.50
	標準偏差 (mg/kg)	6	202	15	60		15			0.7	0.01
	変動係数 (%)	2.0	8.2	0.9	9.6		2.7			1.5	0.9
2 (粉砕)	平均値 (mg/kg)	99.3	3347	1098	822	<33.4	53.1	<3.4	<0.67	<3.4	1.83
	標準偏差 (mg/kg)	2.3	99	14	32		14.8				0.05
	変動係数 (%)	2.3	3.0	1.3	3.9		28.0				2.6
3 (粉砕)	平均値 (mg/kg)	104	3284	2144	835	<33.4	197	<3.4	<0.67	17.0	1.33
	標準偏差 (mg/kg)	1	272	17	83		18			1.0	0.09
	変動係数 (%)	1.1	8.3	0.8	10.0		9.4			5.8	6.9
4 (粉砕)	平均値 (mg/kg)	93.1	944	1717	267	2763	1791	<3.4	12.0	38.1	1.28
	標準偏差 (mg/kg)	0.9	100	13	42	18	20		0.2	0.2	0.01
	変動係数 (%)	0.9	10.6	0.8	15.6	0.6	1.1		2.0	0.6	0.7
5 (粉砕)	平均値 (mg/kg)	170	872	1112	238	1201	2625	4.7	61.9	126	1.25
	標準偏差 (mg/kg)	1	89	8	34	10	26	0.1	0.6	2	0.00
	変動係数 (%)	0.5	10.2	0.7	14.3	0.8	1.0	2.2	0.9	1.9	0.3
6 (粉砕)	平均値 (mg/kg)	203	1563	1857	350	<33.4	949	<3.4	0.9	26.2	1.00
	標準偏差 (mg/kg)	1	70	11	25		14		0.1	0.9	0.04
	変動係数 (%)	0.5	4.5	0.6	7.1		1.5		11.8	3.6	3.7
	最大値 (mg/kg)	300	3347	2144	835	2763	2625		61.9	126	1.83
	最小値 (mg/kg)	93.1	872	1098	238	1201	53.1		0.9	17.0	1.00
	最大値/最小値	3.2	3.8	2.0	3.5	2.3	49.5		69.0	7.4	1.8

(n=5)

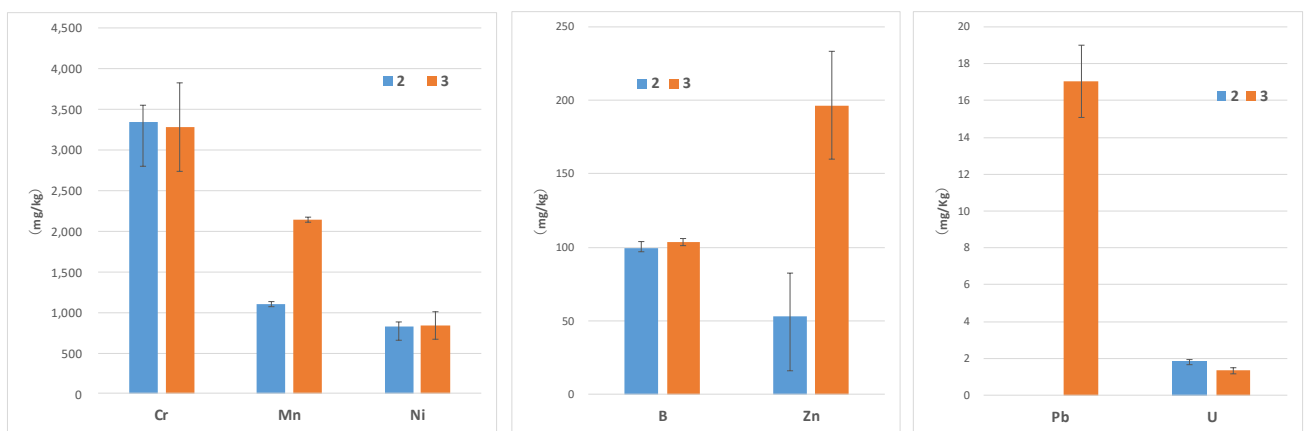


図 1 試料 2 及び 3 の異同識別（棒グラフ：平均濃度，エラーバー：± 2SD）

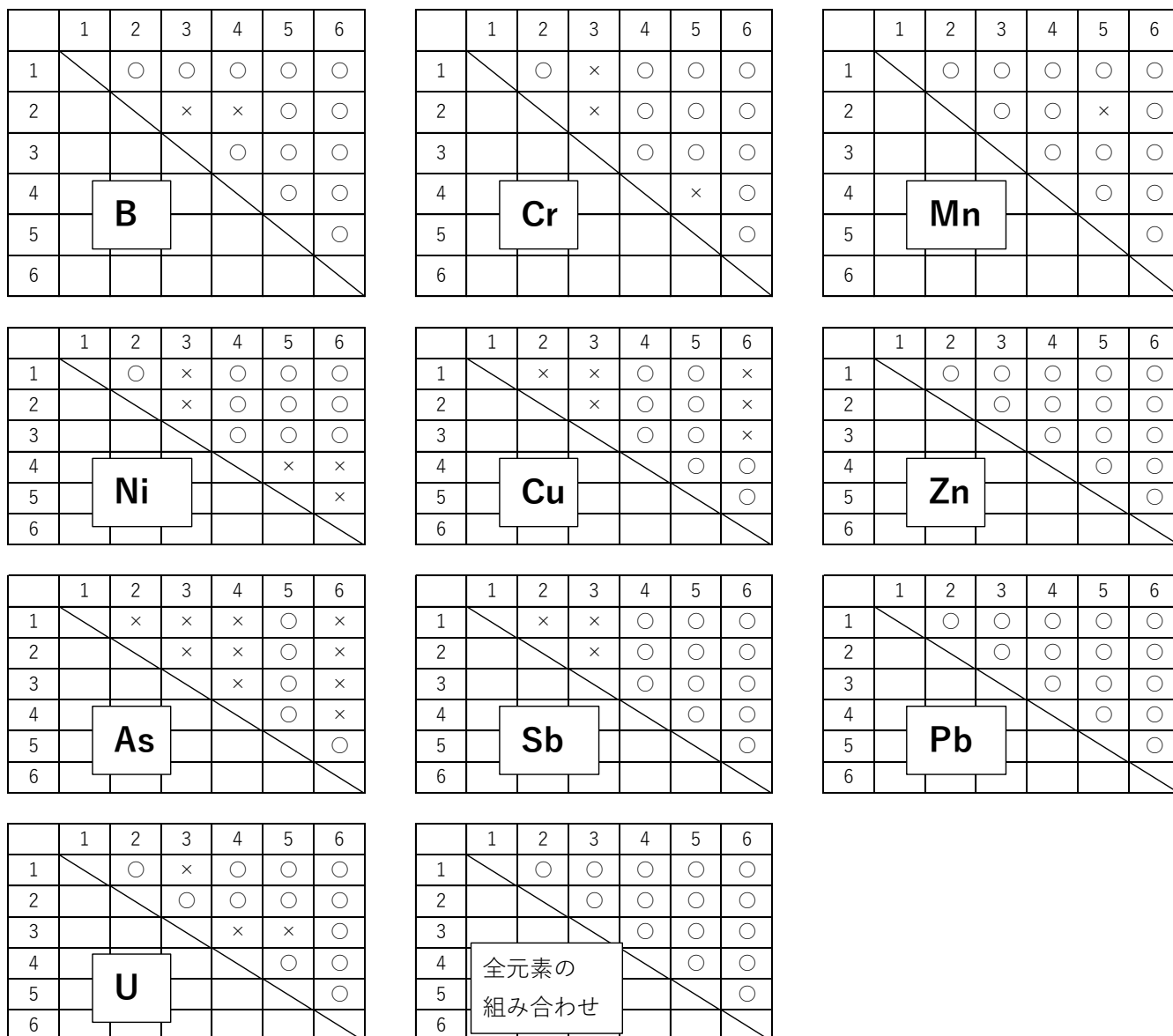


図2 6種類の粉砕スラグの識別結果（識別可能：○，識別困難：×）

参考文献

- 1) 後藤彬子, 保倉明子, 中井 泉: 法科学的異同識別を目的とした3次元偏光光学系高エネルギー蛍光X線分析装置を用いる布粘着テープの微量元素分析. 分析化学, 57(9), 699-706 (2008).
- 2) 原 雄, 堤 克裕, 依田 彦太郎: 熔融スラグの組成と密度の規定因子. 廃棄物学会論文誌, 17(5), 349-354 (2006).
- 3) 笠松正昭, 鈴木康弘: ICP-MS を用いる木炭灰中の微量元素の分析と法科学的異同識別への応用. 分析化学, 61(7), 577-581 (2012).