

紙の製造安定化および高品質化に向けた微量分析法の開発

2023.3

東京農工大学大学院

連合農学研究科 環境資源共生科学専攻 森林資源物質科学大講座

武井 俊達

本論文は、王子ホールディングス(株) イノベーション推進本部分析センターに在職する著者が、大学院設置基準第14条に基づく教育方法特例を受けて行った博士課程での成果を、これまでの研究結果も含めてとりまとめたものである。尚、これまでの研究結果は以下の論文として発表した。

1 . 武井俊達・立花和幸・八重田 徹・清水文彦(2015) X線回折法とX線マイクロアナライザを用いた紙中の石英含有量の分析. 紙パ技術誌 69(11): 1245-1250.

2 . 武井俊達(2014) 蛍光X線分析法を用いたRPF中の塩素含有量の分析. 紙パ技術誌 68(12):1418-1423.

3 . 武井俊達・清水文彦・森下敬士・近藤光隆(2020) 紙パルプ分野におけるICP発光分析法と蛍光X線分析法による微量金属分析. 紙パ技術誌 74(7):731-736.

## 目次

第1章 序論	1
第2章 X線回折法とX線マイクロアナライザを用いたオフセット印刷における版摩耗トラブルの原因調査	13
2.1 緒言	13
2.2 実験方法	20
2.2.1 試料	20
2.2.2 装置	23
2.2.2.1 X線回折装置	23
2.2.2.2 平行ビーム法	26
2.2.2.3 高速検出器	29
2.2.2.4 走査型電子顕微鏡(SEM)	33
2.2.2.5 学振式摩擦試験機	35
2.3 結果	37
2.3.1 X線回折法における前処理法の最適条件	37
2.3.2 走査型電子顕微鏡観察	40
2.3.3 学振式摩擦試験機による評価	42
2.3.4 X線回折法を用いた石英分析	46
2.3.5 タルク填料に含まれる石英量と版摩耗評価の相関	51
2.3.6 考察	55
2.4 紙中における異物の分析	58

2.4.1	実験方法	58
2.4.1.1	試料	58
2.4.1.2	装置	58
2.4.2	結果	61
2.4.2.1	印刷塗工紙を用いた光学系の検討	61
2.4.2.2	ティシュペーパーに付着した異物の分析	65
2.5	湾曲した印刷版の表面分析	68
2.5.1	実験方法	69
2.5.1.1	試料	69
2.5.1.2	装置	69
2.5.2	結果	72
2.6	市販機能紙に含まれる微小粉体の分析	75
2.6.1	実験方法	75
2.6.1.1	試料	75
2.6.1.2	装置	75
2.6.1.3	SC検出器及び高速検出器の比較検討	76
2.6.2	結果	80
2.6.2.1	高速検出器とSC検出器の比較検討	80
2.6.2.2	市販機能紙に含まれる微小粉体の分析	82
2.7	紙パルプ工場にある配管内液体中の赤色微細粉体の分析	85
2.7.1	実験方法	85

2.7.1.1 試料	85
2.7.1.2 装置	86
2.7.2 結果	87
2.8 結論	90
第3章 蛍光X線分析法を用いたRefused Paper & Plastic Fuel (RPF)中 塩素含有量の分析法の開発	92
3.1 緒言	92
3.2 全塩素分試験方法の検証	100
3.2.1 実験方法	100
3.2.1.1 試料	100
3.2.1.2 装置	100
3.2.1.3 全塩素分試験方法の検証	100
3.2.1.4 全塩素分試験方法の装置と分析方法	101
3.2.2 結果	104
3.2.2.1 全塩素分試験方法	104
3.3 波長分散型XRFを用いた検討	112
3.3.1 実験方法	112
3.3.1.1 試料	112
3.3.1.2 装置	112
3.3.1.3 XRFの原理と基本構造(波長分散型)	115
3.3.1.4 前処理方法の検討	119

3.3.2 結果	123
3.3.2.1 RPFの水分	123
3.3.2.2 RPFの粉碎・成型の最適条件	125
3.3.2.3 RPFの無限厚の測定	127
3.3.2.4 波長分散型XRFを用いたRPF検量線の作成	130
3.3.3 結果	132
3.3.3.1 波長分散型XRFを用いたRPFに含まれる塩素濃度の測定精度	132
3.4 エネルギー分散型XRFを用いた検討	134
3.4.1 実験方法	134
3.4.1.1 試料	134
3.4.1.2 装置	134
3.4.1.3 エネルギー分散型XRFの原理と基本構造	135
3.4.2 結果	139
3.4.2.1 エネルギー分散型XRFを用いたRPF検量線 その1(前処理:工場法, 検量線:メーカー標準板)	139
3.4.2.2 エネルギー分散型XRFを用いたRPF検量線 その2(前処理:工場法, 検量線:RPF標準板)	139
3.4.2.3 エネルギー分散型XRFを用いたRPF検量線 その3(前処理:改良前処 理法, 検量線:RPF標準板)	140
3.5 結論	145

第4章 紙パルプ分野におけるICP発光分析法と蛍光X線分析法による微量金属分析	146
4.1 緒言	146
4.2 ICP-OESを用いた液体の微量濃度試料に関する分析法の検討	149
4.2.1 実験方法	149
4.2.1.1 試料・試薬	149
4.2.1.2 装置	150
4.2.1.3 ICP-OES によるイオン化干渉抑制法の検討	158
4.2.1.4 固相抽出-ICP-OES 法の検討	162
4.2.2 結果	167
4.2.2.1 ICP-OES におけるイオン化干渉抑制剤の効果	167
4.2.2.2 固相抽出カラム-ICP-OES 法の最適条件	171
4.2.2.3 固相抽出カラムを用いた場合のpHの影響	173
4.2.2.4 固相抽出カラムを用いた際の硝酸溶離液濃度の比較	175
4.2.2.5 固相抽出カラムによるマトリックス成分の除去率	177
4.2.3 考察	181
4.3 XRFを用いた液体の微量濃度試料に関する分析法の検討	187
4.3.1 実験方法	189

4.3.1.1 試料	189
4.3.1.2 装置	189
4.3.1.3 装置による影響を小さくする際の部品の選定	189
4.3.1.4 点滴ろ紙の不純物の測定	190
4.3.1.5 ICP-OES と XRF 法の分析性能の比較	190
4.3.2 結果	194
4.3.2.1 装置による影響を小さくする際の部品	194
4.3.2.2 点滴ろ紙の分析結果	199
4.3.2.3 最適化仕様による XRF 法の測定精度と分析濃度範囲	204
4.3.2.4 ICP-OES と XRF 法の分析性能の差異	209
4.3.3 考察	212
4.4 結論	214
第5章 結論	215
引用文献	219
謝辞	235

## 第1章 序論

紙は、人類の発明した万能な素材であり、最も使用されている生活必需品の1つである。同時に紙は、便利な記録用素材として、千年以上の間、利用されてきた。紙を構成する主成分は、セルロースで植物の繊維細胞をつくる高分子物質である<sup>1-1)</sup>。

紙は、短い繊維を織るのではなく、水によって絡みあわせ、所望の大きさ、厚さ、緊度(密度)などをコントロールして、平面的なシートが作れるという画期的な発明であった。そして、セルロースは化学的に水と相性が良く、絡みあって丈夫なシートを形成し、墨やインクで字を書くのに適している。また、物理的に軽く、折り曲げが自由であるという特徴を持っている<sup>1-2)</sup>。

木材から繊維を取り出すのは、他の原料植物に比べ難しいため、化学工業の発達に伴って様々な方法が発明されてきた。原料植物から繊維を取り出すことをパルプ化(パルピング)という。得られた繊維の集まりがパルプである。紙の原料である木材は、その種類、性質、処理方法に差はあっても、地球上の、どこでも入手できるという利点があり、紙は本質的に発展する可能性を持って生まれてきたと考えられる。また、紙を製造する際に、様々な製品の副産物や廃棄物の回収利用をする中で技術改良がなされてきた<sup>1-3)</sup>。

世界的に見てもパルプの製造方法においては、クラフトパルプ法(KP法)が主体である。この発展にはエバポレータ、回収ボイラー、苛性化及び石灰焼成などが含まれるKP薬品回収工程での技術開発が大きく貢献している<sup>1-4)</sup>。紙の製造方法の基本原理は、昔と変わらないが、より効率的に、より早く、そして大規模に、常に改良工夫がなされ、紙パルプ産業が発達してきた。

紙パルプ産業の概要<sup>1-5)</sup>について説明する(図1-1)。紙パルプ産業は、森林、紙、エネルギーを円滑に循環させるシステムを長年研究し、紙の原料である木の苗を植え、森林を育て、環境を守ることに注力してきた。

森林の有効利用では、木の苗を植え、長い年月に渡って育て、成長した木を収穫し、さらに、木を植えるという循環システムである。紙の原料である木材は、有効活用されにくい端材・背材を積極的に利用するなど、森林資源を無駄にしない努力をし続けている。また、紙パルプ産業が育てている森林は、地球の二酸化炭素を森林が吸収源として大きな役割を果たしている。

紙パルプ産業では、紙が再生に適した素材であることから、一度使った紙(古紙)を回収し、また、紙にするという紙の有効利用の流れをつくりあげてきた。現在、紙の原料の内訳は、紙原料の約6割が古紙、約4割が木

材から作られていることから、紙製品の回収と再資源化を図っている。古紙を活かすことは、ゴミを減らすなど資源の有効活用にも繋がっている。

また、紙パルプ産業では、二酸化炭素排出による、地球温暖化の原因となる化石燃料である石油や石炭などの使用を削減している。その分を紙パルプ工場で発生する可燃性廃棄物を用いることによってエネルギーにかえて有効活用をしている。木材からパルプを生産する際に発生する黒液、木くず、ペーパースラッジ(紙の繊維物を含む有機性汚泥)、RPF(産業廃棄物燃料)などの可燃性廃棄物を積極的に利用し、エネルギーや廃棄物の循環に関して一翼を担っている。

パルプの製造・抄紙工程等では、水を大量に必要とする。そこで、できる限り新水を使わず水を回収し、何度も再利用するなど、水の有効利用に努めている。また、排水対策としては、製造工程から出る排水中の汚濁物質を物理処理や生物処理によって除去した後に、きれいな状態にしてから排水している。

このように、紙パルプ産業は“地球に優しい産業”として発展を遂げてきた。

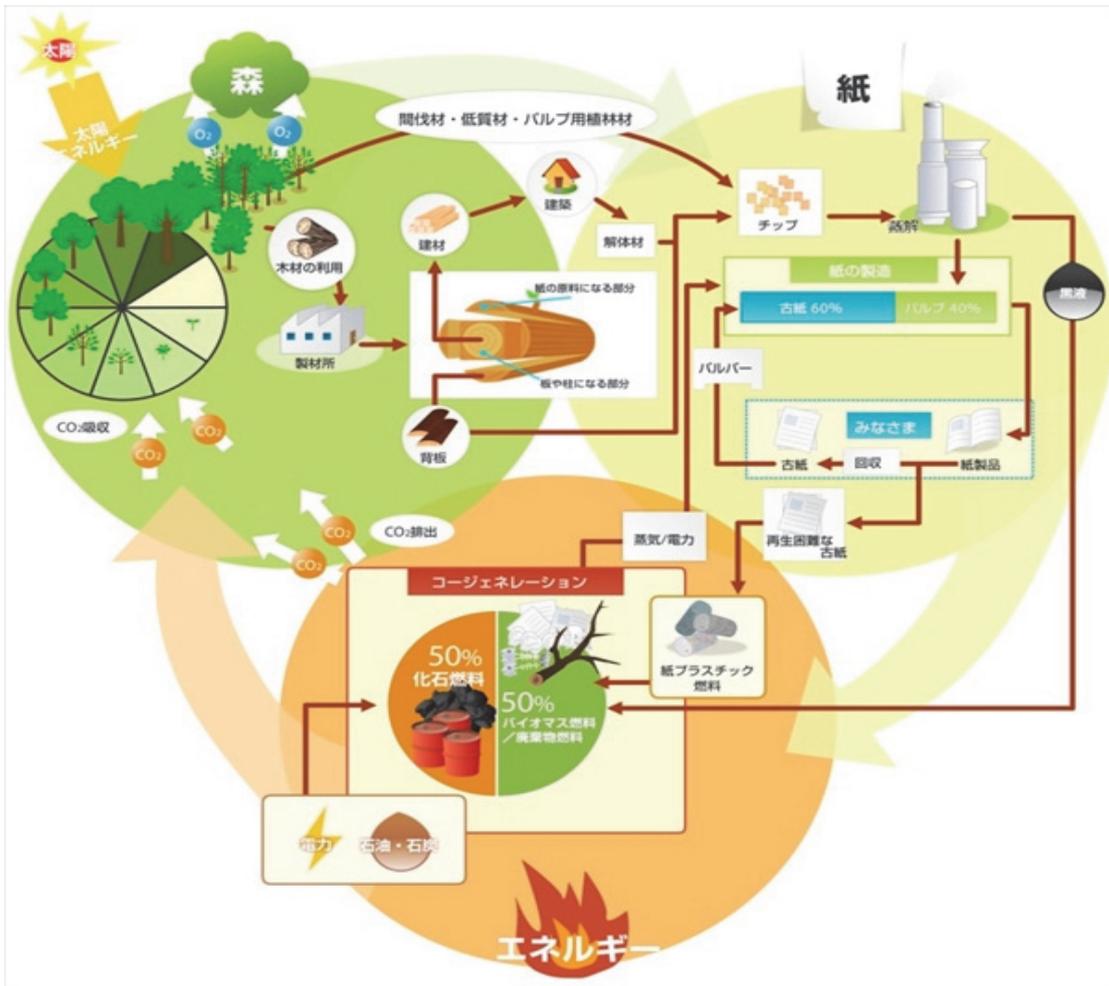


図1-1 紙パルプ産業の概要<sup>1-5)</sup>

近年、海洋プラスチックやマイクロプラスチックによる環境汚染がグローバルな課題としてクローズアップされ、さらに、プラスチックの原料である石油資源の枯渇、プラスチック燃焼時の二酸化炭素排出による地球温暖化の影響など、脱プラスチックの社会的要求がますます本格化している。

日本においても環境省のプラスチックの資源環境戦略に、ワンウェイプラスチックの排出を累計25%抑制することが目標値として盛り込まれており、2030年までに容器包装の6割をリユース・リサイクル可能にする目標を打ち出している。このような社会情勢の中で、カーボンニュートラルな木質バイオマス为原料とする紙・セルロース素材が、プラスチックの代替素材として大きな注目を集めている<sup>1-6)</sup>。

最近、セルロース材料において、今までよりも、さらに高品質が求められるようになってきた。そのため、ごくわずかな元素、成分の存在がその機能発現に大きく影響する。高品質化・操業安定化を目指すためには、これまでの分析方法では検出できないごくわずかな元素、成分の情報が必要となってきた。

本研究ではこれまでとは異なる新たな微小微量分析法の開発を試みた。以下に、得られた研究成果について述べる。

第2章では、結晶構造を調べることのできるX線回折法(XRD)に着目し、光学系、検出器などの検討を行ない、今まで余り研究されてこなかった微小微量分析法を開発した。

これまで、微量物質の分析には主に赤外分光光度計法(FT-IR)などの技術が大きな役割をはたしてきた。しかしながら、今回、課題としている試料は、オフセット印刷の版摩耗トラブルで見つけられた40  $\mu$ m径の微粒子、ティシュペーパーの1 mm径の微小異物、配管中の5~10 mgの微量赤色沈殿物などであり、微小微量であるため成分の定性分析が困難であった。

本研究では、XRDの光学系と検出器について検討した。一般的な光学系である集中法は、X線源、ゴニオメータの回転中心及び受光スリットの3点を通る理想的な円で、集中円上にあるX線源から発散したX線を試料に入射すると、試料からの回折X線は集中円上の点で集中する。各スリットで不要な散乱線をカットしていることからシャープなスペクトルが得られるという特徴がある。しかしながら、検討したところ検出される強度が弱いため微小異物の同定が困難であった。比較的新しく開発された平行ビーム光学系は、多層膜結晶によって平行ビーム化された入射X線を使用するものであり、試料表面の形状や凹凸の制限を受けにくい特徴がある。

XRDを用いて、オフセット印刷の版摩耗トラブルの原因究明を行なった。

版摩耗は印刷用の版が、用紙の填料、塗工顔料、インキ顔料粒子などによって版表面が摩耗し、版画線部へのインキ付着が悪化することで印刷濃度が薄くなり、場合によっては白抜け状になる現象として知られている。版摩耗トラブルは印刷品質の深刻な問題となっていたが、原因を解明する方法が確立されていなかった。トラブル対策技術の一環として、ブランケットに付着した微量な微粒子のXRD分析に加えて、走査型電子顕微鏡法(SEM)及び学振式摩擦試験機を組み合わせた高感度・精密分析法の開発を行なった。この方法によって微粒子の同定、微小領域の形状観察による可視化と元素分析、摩耗評価などのさまざまな情報が得られ、今までの知見では分かりえなかった極微量な微粒子であっても版摩耗トラブルを引き起こすという印刷メカニズムを明らかにし、版摩耗トラブル原因の究明を試みた。

市販ティッシュペーパーを目視観察したところ、1 mm 径の微小異物が発見された。集中法による測定では、セルロースの回折ピークのみが確認され、それ以外の回折ピークが確認されなかったことから、この方法では微小異物の同定は困難であった。そこで、集中法では同定できなかった微小異物に対し平行ビーム法を用いて測定を試みた。

新聞印刷版の表面に汚れが蓄積すると、印刷品質が低下する場合があ

る。集中法による測定では、ピークが検出されたもののデータベースに一致する成分は確認されなかった。この原因として、印刷版表面の凹凸と湾曲が影響している可能性が考えられる。そこで、集中法では同定できなかった新聞印刷版の表面汚れに対し、平行ビーム法を用いて測定を試みた。

従来の紙に新たな機能を付与した市販機能紙は、無機物、有機物などの繊維を組み合わせ、製品として電気部品、フィルター等の幅広い用途に使用されている。今回、一般的な検出器であるシンチレーションカウンター(SC)検出器と比較的新しい高感度の情報が得られる高速検出器を比較した。市販機能紙をSC検出器で測定したところ、データベースに一致する成分は確認されなかった。そこで、SC検出器では同定できなかった市販機能紙に対し、高速検出器を用いて測定を試みた。

紙パルプ工場は、パルプ原料、水、薬品など、使用する目的に応じた材質の配管を使用している。配管中の水を抜いたところ赤色の水が観察されたことから、赤色の成分を同定するために分析を行なった。今回、一般的な検出器であるSC検出器と、比較的新しい高感度の情報が得られる高速検出器を比較した。微量赤色沈殿物をSC検出器で測定したところ、データベースに一致する成分は確認されなかった。5~10 mgの微量赤色沈殿物の分析では、感度不足という問題がある。そこで、SC検出器では同定

できなかった微量赤色沈殿物に対し、高速検出器を用いて測定を試みた。

第3章では、元素情報を調べることのできる蛍光X線分析法(XRF)を用い、前処理法、検量線などの検討を行ない、Refused Paper & Plastic Fuel (RPF)の正確な微量分析法の開発を試みた。王子グループにおいて、化石エネルギーの削減策として新エネルギー燃料への転換を推進し、各工場では新エネルギーボイラーを稼働させ、RPFの利用拡大に積極的に取り組んでいる。RPFは、再生困難な古紙、プラスチックなどから作った固形化燃料のことで、石炭、コークスなどの化石燃料の使用を削減し、地球環境の温暖化防止に貢献できるという利点を持っている。一方、RPFがボイラーに与える問題点として、付着堆積した低融点塩化物による過熱器の腐食がある。この腐食問題は、RPF中の塩素が主原因で、各工場では受け入れ基準値を塩素濃度0.3 %以下に管理している。各工場では、XRFを導入し、塩素の受け入れ管理を行なっている。

ところがRPFの分析において、2つの問題が発生した。1つは、JIS法で規定されている全塩素分試験方法で測定しても、使用する測定方法によって塩素濃度測定値が異なり、想定値よりも高いものもあった。また、迅速測定できるXRFで測定したところ、同じRPFであっても工場間で分析結果に差異が発生した。

本研究では、JIS法に規定されている全塩素分試験方法と、簡易的に測定する波長分散型XRF法が関連していることを確認した。さらに、波長分散型XRF法と、工場で使用しているエネルギー分散型XRF法が関連していることを確認した。全塩素分試験方法、波長分散型XRF法、エネルギー分散型XRF法の3つに分けて分析方法を検討し、XRFの塩素量を正確に測定できる微量分析法の開発を試みた。

第4章では、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)による液体中の微量元素について、工程水及び排水の分析を行なった。

近年、環境問題が地域問題から地球問題に発展し、地球環境の破壊及び人類の生活に及ぼす危機として認識されはじめた。このような状況下で、重金属元素等の物質が、海などの水環境を通じて生態系に有害な影響をおよぼす環境リスクが懸念されている。環境保全の立場から、排水中の微量有害金属元素を定量的に評価する必要性が増し、精度、正確さ、感度確保のため、分離濃縮プロセスも必要な場合が多い。さらに、海水及び環境試料中の微量金属元素を正確に分析する計測手法の開発が望まれている。

環境試料、紙パルプ工場より発生する工程水及び排水の元素分析は、微量・多元素同時分析が必要であることから、さまざまな装置が利用されて

きた。なかでも微量金属元素の測定には、一般に ICP-OES のような高感度で、広いダイナミックレンジをもつ分析装置が求められ、海水、河川水、排水、無機及び有機材料など幅広い試料に応用されている。

試料中にアルカリ金属を代表とするイオン化しやすい元素が共存すると、イオン化干渉による目的元素の検出感度低下及び上昇、ベースラインの上昇及び低下を引き起こし、正確さが低下することが知られている。そのため、イオン化干渉による妨害の有無により実際に測定したデータから判断が困難な場合があり、妨害に対しての回避方法を把握しておくことは、分析値の正確さ、データの信頼性を向上させる上で重要である。

海水など環境試料中のマトリックス成分は濃度範囲が広く、高濃度のマトリックス成分を装置に導入すると、目的元素の検出感度低下及び上昇、ベースラインの上昇及び低下を引き起こし、正確さが低下することが知られている。紙パルプ工場で発生する試料の中でも、高濃度マトリックス成分を含む試料は、今まで分析が難しいと敬遠されてきた。さらに、高濃度のマトリックス成分を測定し続けるとメモリー効果(以前に導入した分析イオンが残留する現象)が発生する。

そこで、アルカリ金属によるイオン化干渉を抑制する手法として、イオン化干渉抑制剤及びマトリックス成分を分離する手法として、簡易的な前処理

方法である固相抽出法を検討した。あわせて、迅速で簡便的な手法である XRF による高感度分析法を検討した。

第5章では、以上の研究結果を総括して結論を記述した。

## 第2章 X線回折法とX線マイクロアナライザを用いたオフセット印刷における版摩耗トラブルの原因調査

### 2.1 緒言

X線回折法(XRD)<sup>2-1)~2-7)</sup>は、未知物質の結晶構造を調べることのできる分析方法の1つで、紙パルプ産業においては紙中の填料、塗工顔料、無機薬品、セルロースの結晶化度などの分析に用いられている。紙の品質が印刷に適しているか否かは、紙の製造において極めて重要なポイントである。オフセット印刷の重要トラブルである版摩耗は、印刷版の表面が用紙の填料、塗工顔料、インキ顔料などによって摩耗され、その結果、印刷版画線部へのインキ付着が悪化し、濃度不足や白抜けなどの印刷不良を起こす現象として知られている<sup>2-8)~2-11)</sup>。

オフセット印刷の概略を図2-1に示す。インキを版に転写し、さらにその版からゴム製のブランケットにインキを移した後、ブランケットに圧力をかけて紙にインキを転移させることで印刷される。版についたインキをブランケットに転写し(OFF)、そのブランケットから印刷用紙に印刷(SET)されることから、オフセット印刷と呼ばれている<sup>2-8)</sup>。オフセット印刷は、現在の印刷方式の主流で、一般的な書籍、雑誌、カタログ、チラシなど広く使用されている。

版摩耗発生時、ブランケットに極微量の微細粒子が付着していた。その

微細粒子をX線回折法で分析した結果、 填料由来のタルク( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )が検出された。 しかしながら、 タルク自体はモース硬度1と比較的軟らかい鉱物であることから、 版摩耗の原因とは考えにくい。

填料に用いられるタルクは天然鉱物であり、 微量の混合物が含まれる場合がある。 タルク填料に含まれる化学成分を表2-1に示す。 タルク填料にはタルク以外に、 マグネサイト( $\text{MgCO}_3$ )、 ドロマイト( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )、 石英( $\text{SiO}_2$ )、 クロライト( $(\text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ )等が含まれており、 これらの混合物はタルクよりも硬いことが知られている<sup>2-12)~2-20)</sup>。

現在、 タルク填料中の微小微量な物質を検出するニーズが増えている<sup>2-21)</sup>~<sup>2-25)</sup>。 今回、 微小微量分析のための新たなXRD測定法を開発し、 ブランケットに付着していた微粒子を再度XRDにて解析を行なうこととした。 微小微量分析法の手法が確立することができれば、 今まで分析が困難な試料の成分が解明され、 トラブルの早期解決が期待でき、 さらに新規開発品の研究開発に役立つ。

XRDの現行装置の分析範囲と微小微量分析を課題とした目標を表2-2に示す。 現行の集中法とシンチレーションカウンター(SC)検出器の組み合わせにおける試料の分析仕様範囲は、 試料径： 23 mm  $\phi$ 、 試料の凹凸に関する粗さ指数： 0.2 mm、 試料量： 1000 mg程度、 試料板： ガラス板、 また

はアルミニウム板であった。今回は、微小微量な物質を測定解析する必要性から、分析範囲の目標を以下のように設定した。試料径：1 mm $\phi$ ，粗さ指数：0.5 mm，試料量：10~20 mg，試料板：無反射試料板<sup>2-26)</sup>である。

現行装置の集中法とSC検出器の組み合わせは、一般的な分析方法ではあるが、微小微量分析を行なった場合には感度不足に陥る。そこで、本研究では、比較的新しい手法である、クロスビーム光学系(Cross Beam Optics: CBO)を使用した平行ビーム光学系(平行ビーム法)<sup>2-27)~2-28)</sup>と高速検出器(D/tex Ultra)<sup>2-29)~2-31)</sup>による測定解析を検討した。

平行ビーム法は、管球から出たX線を多層膜ミラーに照射することにより、平行度が高く、単色化されたX線ビームを試料に当てることから、強度の向上が望め、微小試料、凹凸のある試料に有用である。また、高速検出器は、半導体素子が多連装された検出素子を用いていることから、短時間かつ高感度測定が可能であり、多試料の測定、微量試料の測定に適している。

しかしながら、前述のブランケットに付着した微粒子の解析には、これらのXRDの新しい技術検討だけでは不十分であった。

そこで、XRDでタルク填料に含まれる微量な混合物を分析するために、前

処理の検討を行ない、微量分析可能な方法を確立した<sup>2-32)~2-33)</sup>。加えて走査型電子顕微鏡(SEM)<sup>2-34)</sup>、X線マイクロアナライザ(XMA)<sup>2-35)</sup>及び学振式摩擦試験機<sup>2-36)</sup>を適用することにより、タルク填料中の微量混合物が版摩耗と相関があるのか調査・検討を行なった。

本章では、平行ビーム法と高速検出器の組み合わせと、現行法の集中法とSC検出器の組み合わせとの比較を検討した。さらに、XRDの前処理法を検討し、無反射試料板(回折線が極力小さく抑えられている板)を用いることで、バックグラウンドの低下を試みた。

オフセット印刷における版摩耗トラブルの原因調査として、平行ビームXRD法により、タルク填料中の微量混合物の分析を行なったが、それ以外にも、平行ビーム法と高速検出器を組み合わせたXRDにより、紙中における微量異物の分析、湾曲した印刷版の表面分析、市販機能紙に含まれる微小粉体の分析、紙パルプ工場における配管内液体中の赤色微細粉体などの微量分析に、この手法の適用を検討した。

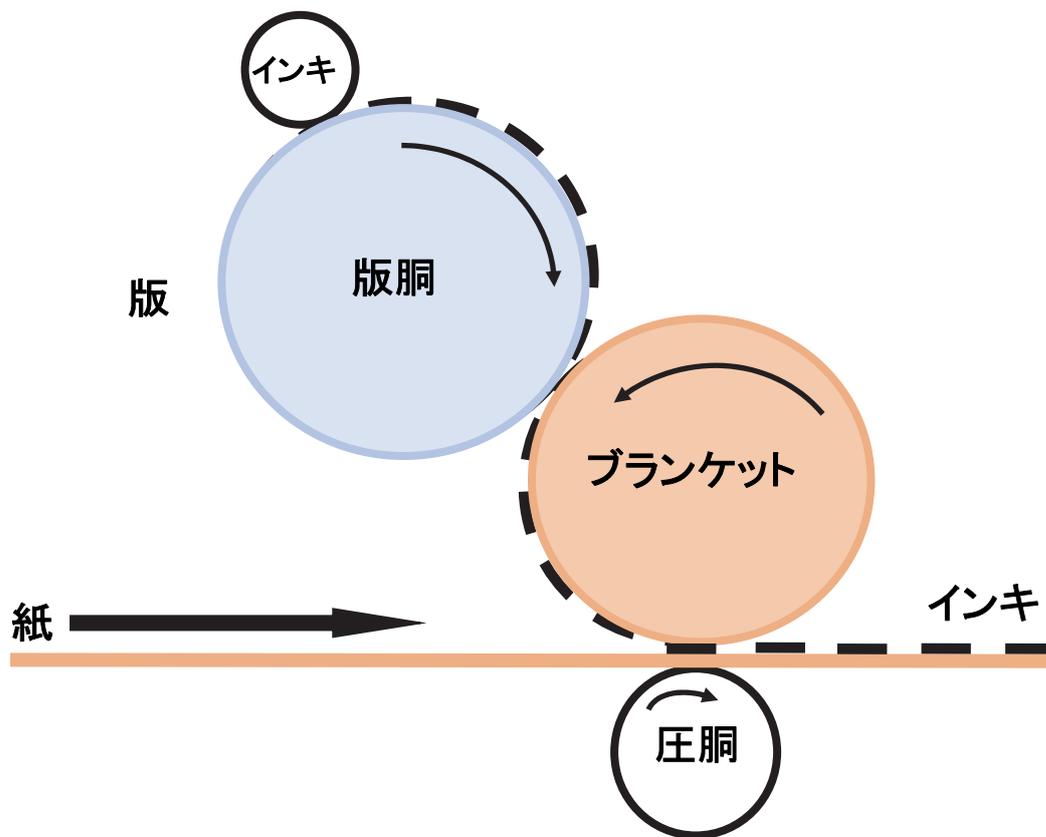


図2-1 オフセット印刷の原理(紙は左から右へ移動して印刷される)

表 2-1 タルク填料に含まれる化学成分<sup>2-37)~2-40)</sup>

鉱物名	和名	化学式	モース硬度
タルク	滑石	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1
マグネサイト	菱苦土石	$\text{MgCO}_3$	3.5-4.5
ドロマイト	苦灰石	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	3.5-4.0
クォーツ	石英	$\text{SiO}_2$	7
クロライト	緑泥石	$(\text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	2.5

表2-2 X線回折法による試料の分析仕様範囲

仕様項目	現行	目標	備考
試料径(mmφ)	23	1	1/23
粗さ指数 Ry(mm)	0.2	0.5	2.5 倍
試料量(mg)	1000	10~20	1/50~1/100
試料板	ガラス製	無反射試料板	

※試料の凹凸は粗さ指数 Ry(最大高さ値)で示す.

※試料板はガラス製, またはアルミニウム製を使用することが多い.

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 試料

X線回折法における前処理法の最適条件検討のため、タルクに石英5 wt%を添加した試料として、関東化学製試薬タルク、関東化学製試薬けい砂(石英)を用いた。

走査型電子顕微鏡における観察では、印刷不良が発生した上質紙を使用した時のブランケット(ゴム製の板)付着物を用いた。

学振式摩擦試験機における評価では、印刷不良が発生した上質紙で試験した時のPS(Pre-Sensitized)版付着物を用いた。

X線回折法を用いた石英分析では、前述の前処理法の最適条件検討に記したタルク及び石英と、関東化学製試薬特級炭酸カルシウムを用いた。

タルク填料に含まれる石英量と版摩耗評価の相関では、版摩耗評価の分かっている市販の上質紙及び上質紙に使用した填料各 7 種類を用いた(表 2-3 試料 A-G, 表 2-4 試料 H-N)。なお、上記試料 7 点では少ないため、追加試料の 13 点を加え、従来品 5 点、改良品 5 点、良品 10 点の全 20 点を用いた。

表2-3 版摩耗評価が判明している市販上質紙

試料	A	B	C	D	E	F	G
種類	従来品		改良品		良品		
灰分 (%)	16.5	15.6	15.3	17.2	17.0	15.6	17.6
タルク填料 (%)	70	70	50	50	70	0	0
炭酸カルシウム (%)	30	30	50	50	30	100	100

坪量 g/m<sup>2</sup>: 81.4

表2-4 版摩耗評価が判明している填料

試料	H	I	J	K	L	M	N
種類	従来品		改良品		良品		
タルク填料 (%)	100	100	100	100	100	0	0
炭酸カルシウム (%)	0	0	0	0	0	100	100

## 2.2.2 装置

### 2.2.2.1 X線回折装置

装置は、リガク社の RINT-Ultima III を用いた(図 2-2)。構成は X 線を発生する X 線管球、光学系、サンプルをセットするオートサンプルチェンジャー、検出器となっている。特徴として光学系は、集中法、平行ビーム法(CBO)、検出器は、SC 検出器、高速検出器(D/tex Ultra)とそれぞれの組み合わせが可能である(表 2-5)。高速検出器の素子は半導体(シリコン)である。通常、集中法と SC 検出器を組み合わせているが、X線回折の分析方法としては一般的である。

装置条件は、以下の通りである。

電圧: 40 kV, 電流: 40 mA,  $2\theta$  測定範囲:  $5\sim 60^\circ$ , 発散スリット: 1.0 mm, 発散縦制限スリット: 10mm, 散乱スリット: 開放, 受光スリット: 開放, オートサンプラーの試料回転速度: 120 rpm, スキャンスピード:  $0.5\sim 10^\circ$  /分, パラレルスリットアナライザー(PSA):  $0.5^\circ$  .

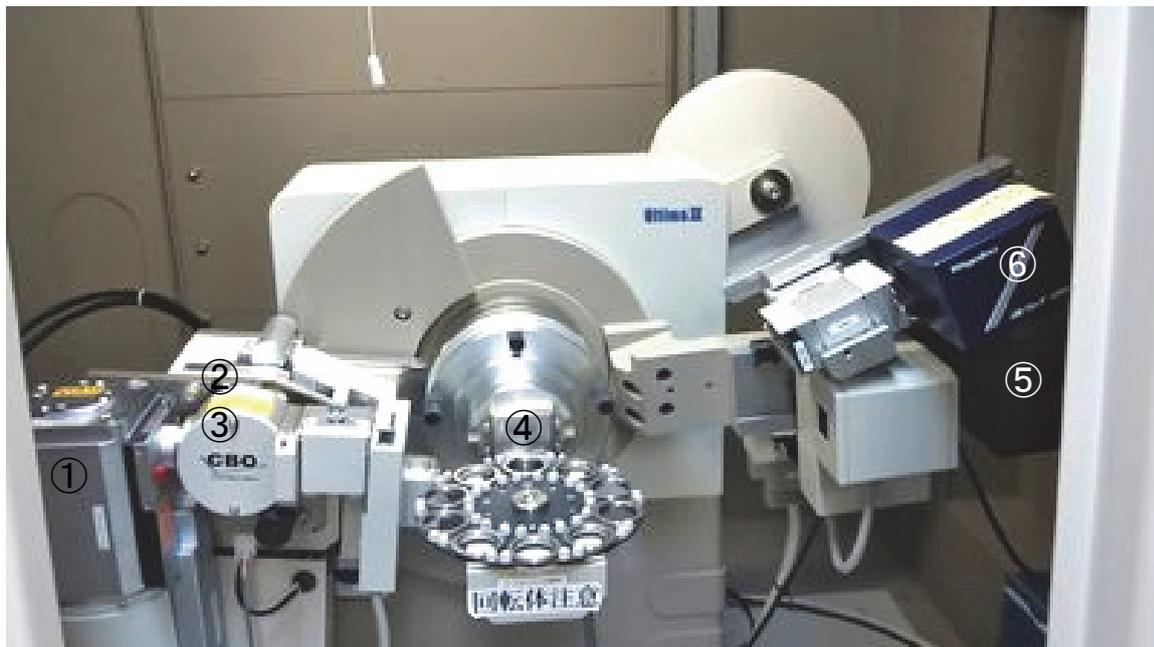


図 2-2 X 線回折装置

- ① X 線管球(銅のターゲットを使用)
- ② 集中光学系
- ③ 平行ビーム光学系
- ④ 10 連用オートサンプルチェンジャー
- ⑤ SC 検出器
- ⑥ 高速検出器

表2-5 X線回折装置の仕様

装置仕様	光学系	検出器
仕様A	集中法	SC検出器
仕様B	集中法	高速検出器
仕様C	平行ビーム法	SC検出器
仕様D	平行ビーム法	高速検出器

### 2.2.2.2 平行ビーム法

X線回折法の光学系は、大きく分けて集中法と平行ビーム法であるが、一般的には集中法が使用されている。集中法は、強度と分解能を簡便に得られるため、定性分析や結晶子サイズ測定などでよく使われる。しかし、試料面が基準高さからずれている場合や、表面に凹凸がある試料などには、ピーク位置や半価幅に誤差が出てしまう。

集中法は、X線を基準面に、正確にあわせる方式であることから、誤差を引き起こす要因があり、格子定数の精密化や、温調測定で温度を上げた時に試料表面が荒れる場合(凹凸が発生)などでは正しい結果を得られにくい場合がある。そこで、最近普及しつつあるのが、図 2-3 に示す平行ビーム光学系である。平行ビーム法<sup>2-32)</sup>は、管球から出たX線を多層膜ミラーに照射することにより、単色化された平行度が高いビームとなったX線を試料に当てることから、強度の向上が望め、微小試料、凹凸のある試料に有用である。X線は単色化され、ターゲット元素の $K\alpha$ 線近傍の波長のみ取り出される。多層膜ミラーは、タングステン(W)とシリコン(Si)が交互に積み重ねられており、格子面間隔が位置によりわずかに異なっている。これにより、回折したX線はほとんど発散せず、平行度性が高いビームとなる。平行ビーム法<sup>2-32)</sup>では、検出器の前に平行ソーラーリットを取り付

ける。このスリット内の箔には、検出器が走査される方向に積層されており、光学系の分解能は、このスリットの開口角でほとんど決まる。平行ビーム法では、試料表面の高さが基準面からずれていても、回折ピーク位置が変わらないことが大きな特徴である。これは、試料表面の高さが基準面と多少異なっても、実際の回折角  $2\theta$  以外の角度では、回折線が平行ソーラーズリットを通り抜けることができないためである。図 2-3 は、試料表面形状には依存しない平行ビーム法と(図 2-3a)、表面の平坦性が必要な集中法(図 2-3b)を示す。

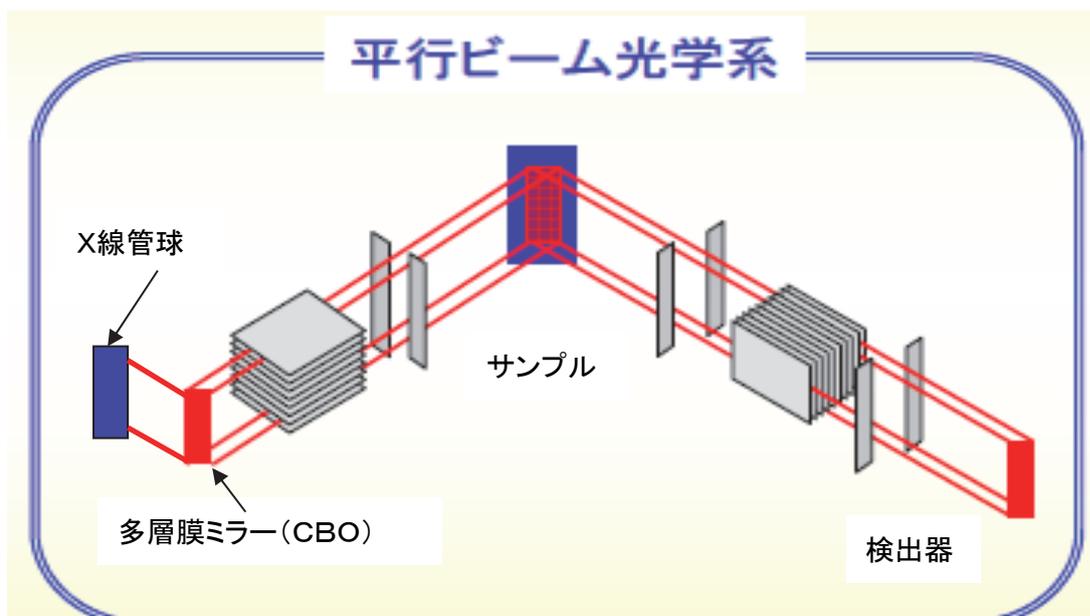
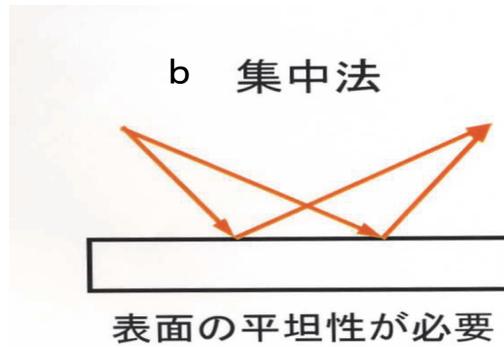
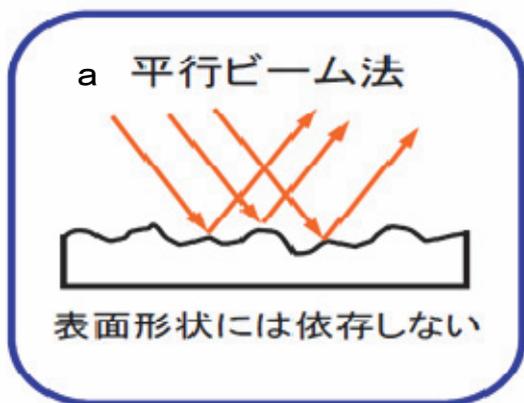


図2-3 平行ビーム法光学系<sup>2-32)</sup>

試料の表面形状(a:平行ビーム法, b:集中法)

### 2.2.2.3 高速検出器

X線回折装置の検出器として、開発当時よりSC検出器が使われてきた。SC検出器は、位置分解能を持たないため0次元検出器と呼ばれる(図2-4a)。試料からの散乱X線を検知する素子としてその検出感度の良さ、ノイズレベルの低さ及び取り扱いの容易さの観点から、主にSC検出器が用いられている。この検出器は、低い方では0.1 counts/secから、高い方では数え落とし補正を行なうことにより70万 counts/secまで計測できる<sup>2-29)</sup>。

一方、高速・高感度測定の実現のため、検出素子を1次元的に多連装した検出器が近年、広く用いられるようになってきている。この1次元検出器(高速検出器)を図2-4bに示す。この比較的新しい高速検出器は、各ストリップで検出ができることから1次元データが得られる。また、半導体素子を用いた高速検出器は、試料測定時間の大幅短縮及び高強度の回折X線データの収集に優れており、多数の試料測定、その場観察(In-situ)測定及び微量試料・微小部測定に適した検出器と言える<sup>2-29)</sup>。図2-5に、SC検出器及び高速検出器を用いた、集中法測定の模式図を示した。図2-5aは従来通りのSC検出器を用い、集中光学系で行う測定の模式図である。受光部に幅0.1 mm程度のスリットを用い、高分解能測定を実現している。見方を変えれば、SC検出器の広い素子面の一部だけしか使っていないことになる。

これに対し、図 2-5b では、多連装された検出素子の各々が少しずつ回折条件の異なる信号を同時に計測することを表している。この効果のため、図 2-5a, b それぞれの装置構成で  $2\theta/\theta$  測定を行なうと、図 2-5b の構成であれば素子の数だけ計測を行なった時と同じ効果があるので信号を積算でき、結果的に高速測定が行なうことが可能である。

a

シンチレーションカウンター (SC)



b

高速1次元X線検出器 D/teX Ultra

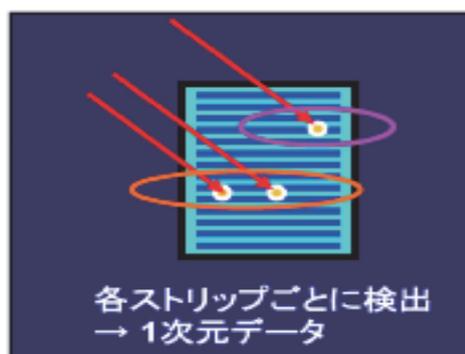


図2-4 X線回折装置の検出器(a:SC検出器, b:高速検出器)<sup>2-29)</sup>

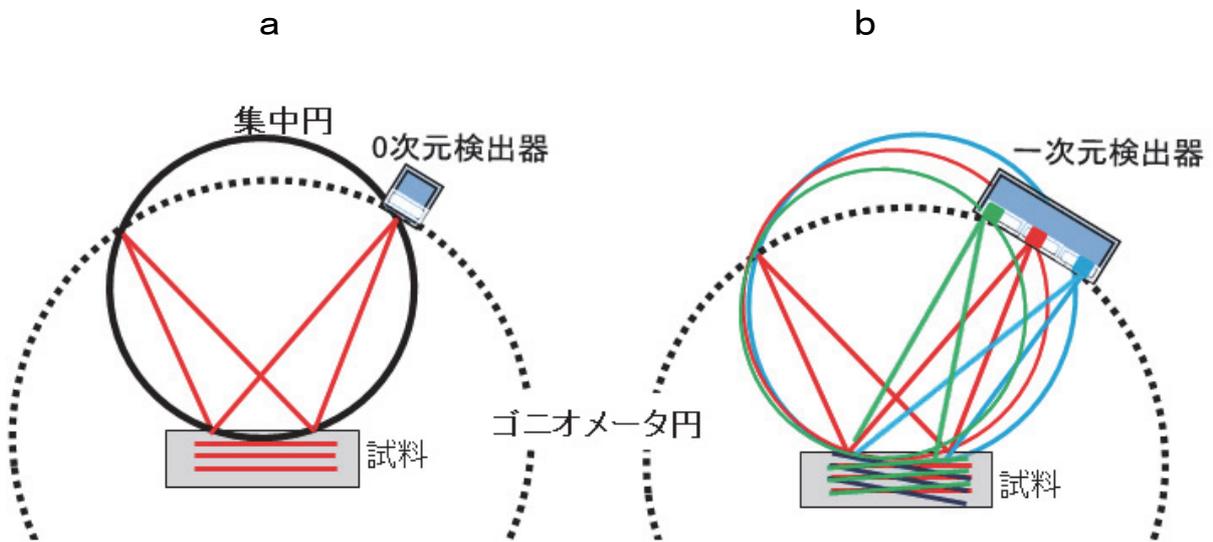


図2-5 X線回折の検出器(a:SC検出器, b:高速検出器)<sup>2-29)</sup>

#### 2.2.2.4 走査型電子顕微鏡(SEM)

走査型電子顕微鏡は、日立ハイテクノロジーズ製 S3600N を用いた(図 2-6)。装置は、本体と PC 部から構成されている。本体には、日立ハイテクノロジーズ製の反射電子、二次電子を付属し、さらに元素分析は、堀場製作所製 EX-200 の X 線マイクロアナライザ(XMA)を付属している。走査型電子顕微鏡観察の条件は、以下の通りである。

加速電圧： 15 KV, エミッション電流： 44  $\mu$  A, 真空度： 30 Pa, 反射電子像倍率： 300, 2000 倍, 測定法： 元素分析(XMA)及び元素マッピング観察。



圖2-6 走查型電子顯微鏡 (SEM)

#### 2.2.2.5 学振式摩擦試験機

装置は、昭和重機製を用いた。PS版の評価(図 2-7)と装置の外観を示す(図 2-8)。試験は、JIS P8136 板紙の耐摩耗強さ試験方法に準拠した(2-36)。

PS版は、オフセット印刷のアルミニウム板を作製するための感光材料で、板表面に感光層が塗布されており、露光、現像だけで容易に製版できるものである。露光した場所が硬化して感光樹脂が残留するネガ型(インキが付着)と、露光した場所の感光樹脂が溶解するポジ型(インキがつかない)の2種類があることで印刷が可能となる。

学振式摩擦試験機は、紙とPS版を接触させ、摩擦を起こすことで、摩耗性や摩擦に対する堅牢度を調べるものである。試験条件は、荷重：200 g、移動距離：100 mm、走行スピードは摩擦台を毎分：30往復のスピードで50回である。PS版の傷判定は、5点満点の10段階で目視評価を行い、数値が小さい程、版摩耗が大きく、数値が大きい程、版摩耗が小さいことになる(1劣る ← 摩擦評価 → 5優)。

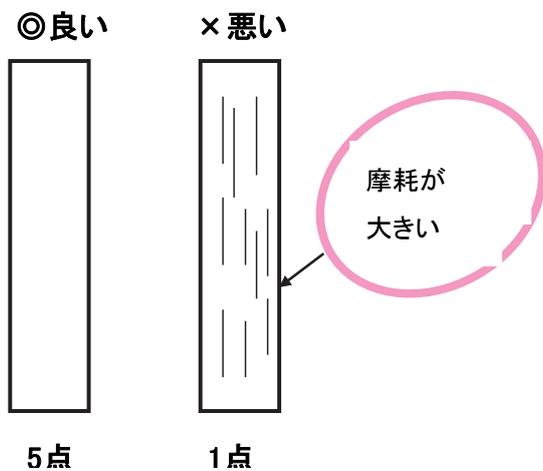


図 2-7 PS 版の評価(摩耗の目視評価 左:良い, 右:悪い)

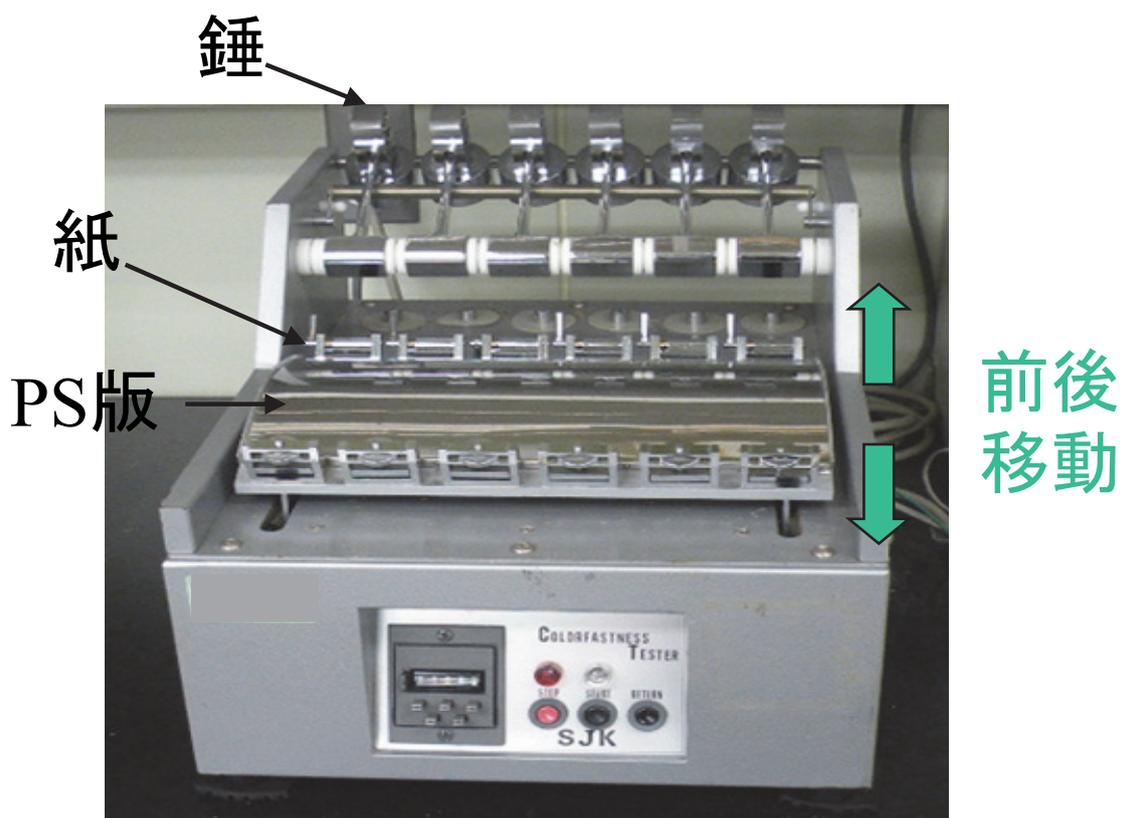


図2-8 学振式摩擦試験機

## 2.3 結果

### 2.3.1 X線回折法における前処理法の最適条件

混合時間に伴う石英強度の影響の結果を図2-9に示す。混合操作は横軸に混合時間、縦軸に石英強度( $2\theta = 26.6^\circ$ )をプロットした。1~5分は混合時間が不足しているため、ばらつきが大きくなった。10分を過ぎると、ばらつきが小さくなり60分まで同等であった。10分後の、石英の5.0 wt%混合では相対標準偏差が3.4%であった。次に、成型操作の良し悪しによる石英強度のばらつきの結果を図2-10に示す。成型操作は横軸に測定回数、縦軸に石英強度をプロットした。成型が良い試料は、目視で表面が平滑で、キズなどが無い状態であり、成型が悪い試料は、目視で表面が平滑ではなく、キズ、空隙などが発生している状態であった。成型操作の良い石英の5.0 wt%では相対標準偏差が2.8%と良好であった。一方、成型操作の悪い石英の5.0 wt%では表面に凹凸が見られ、全体的に強度が低めで相対標準偏差が17.4%であった。どちらも混合時間は10分間であった。さらに、回転有無による石英強度のばらつきの比較の結果を図2-11に示す。横軸に測定回数、縦軸に石英強度をプロットした。1分間に120回転した石英5.0 wt%では相対標準偏差が2.8%と良好であった。回転なしの試料は、強度のばらつきが大きく、相対標準偏差は40.2%であった。前処理法の結果より、

混合操作は粉砕機を使用して10分間、成型操作は相対標準偏差10 %以内に入るように3点以上の平均を確認し、サンプルホルダーの回転は1分間に120回転を最適な前処理条件とした。

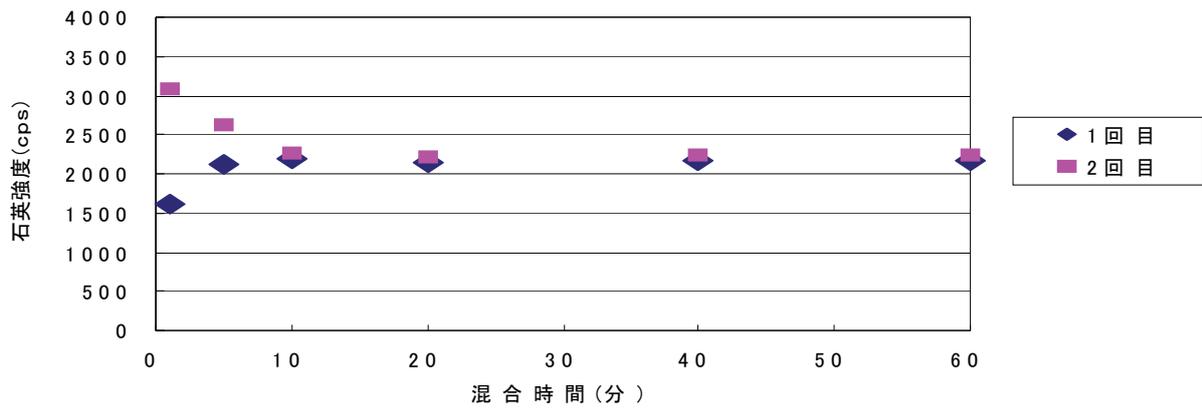


図 2-9 混合時間に伴う石英強度の影響

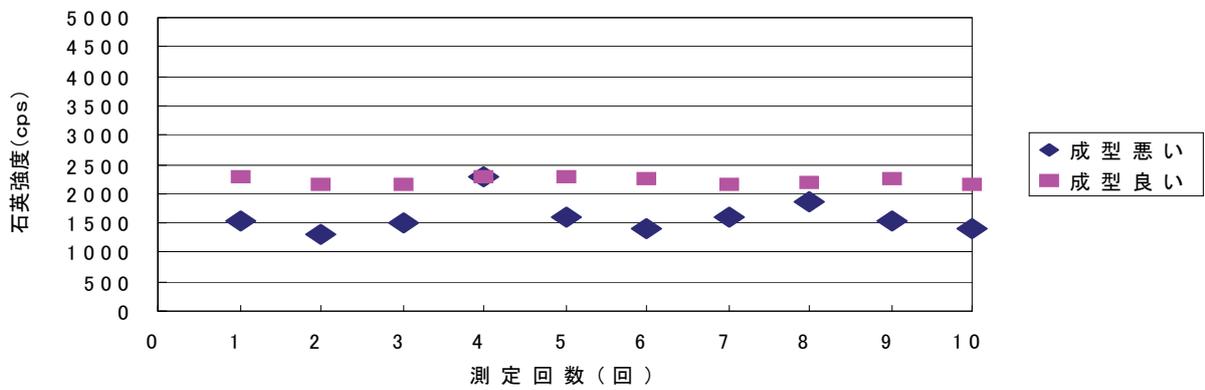


図 2-10 成型操作の良し悪しによる石英強度のばらつき

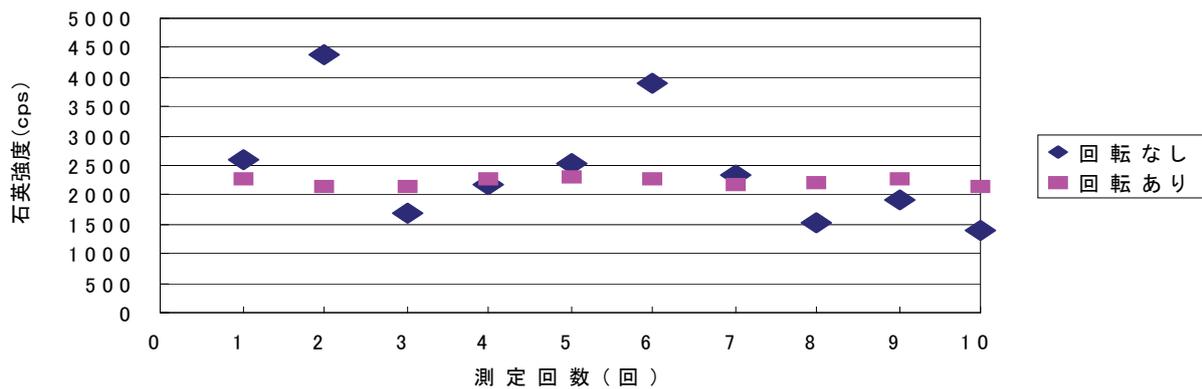


図 2-11 回転有無による石英強度のばらつきの比較

### 2.3.2 走査型電子顕微鏡観察

印刷不良が発生した上質紙を使用した時のブランケット(ゴム製の板)付着物を、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。300倍で観察したブランケット付着物を図2-12aに示す。元素分析(XMA)では、Si、O、Mg、Caが多く、それ以外の元素は確認されなかった。さらに、SEMによる元素分析で、タルクと石英の標準物質の混合物より比率を求めた。ブランケット付着物は微小な填料粒子であった。比率はタルク填料が6割、石英が4割であった。印刷不良を起こした上質紙に使用しているのはタルク填料のみであり、石英含有量は1%程度であった。ブランケットに付着した石英は、上質紙に使用しているタルク填料中の割合より明らかに多いことから、石英が紙から選択的に剥離しブランケット、版に堆積したものと推定された。2000倍で観察した付着物を図2-12bに示す。付着物の形状は、一辺約40 $\mu\text{m}$ の三角形であった。XMAでは、Si、Oのみ検出したことからタルク( $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ )填料中の混合物である石英( $\text{SiO}_2$ )の可能性が高い。

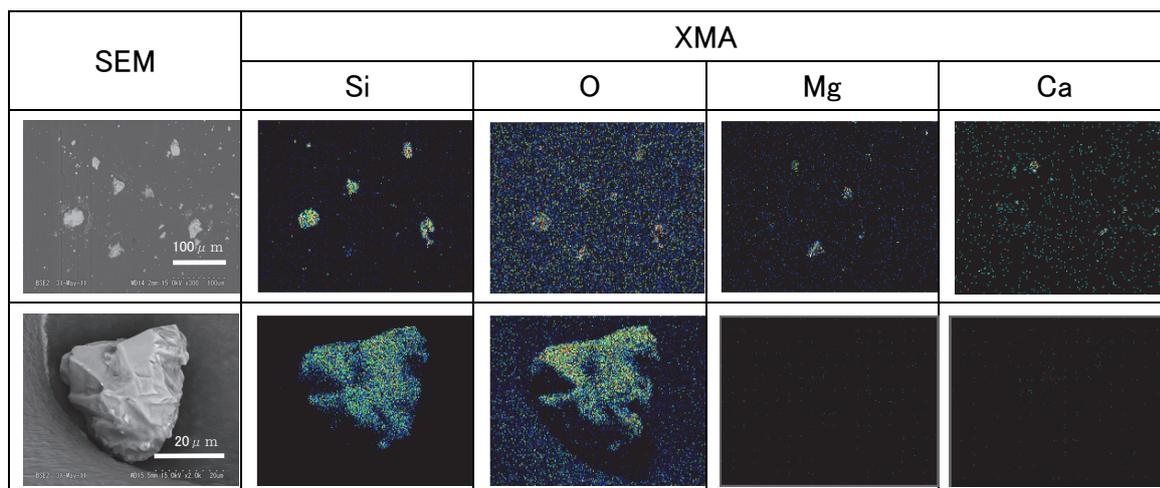


図2-12 ブランケット付着物の走査型電子顕微鏡画像

(a:上段 300倍,b:下段 2000倍)

### 2.3.3 学振式摩擦試験機による評価

印刷不良が発生した上質紙で試験した時のPS版付着物を走査型電子顕微鏡で観察した。300倍で同様に観察したPS版付着物を図2-13aに示す。前述のブランケット付着物同様に XMAでは、Si、O、Mg、Caが多く、それ以外の元素は確認されなかった。2000倍で観察した付着物を図2-13bに示す。付着物は、一辺約40  $\mu\text{m}$ の四角形であった。XMAでは、Si、Oのみ検出されたことから、こちらも前述のブランケット付着物同様に石英の可能性が高い。次に、複数ロットの、数種類の上質紙を使用した時のPS版の学振式摩擦試験の結果を図2-14に示す。印刷不良が発生した従来の上質紙を使用すると、版摩耗の評価は1.0点で劣っていた。改良品は2.5～3.0点、良品は4.5点と版摩耗の評価が良好であった。一例として版摩耗の発生したPS版を図2-15に示す。版上に白く見える摩耗傷と左側に縦の線状傷が観察された。

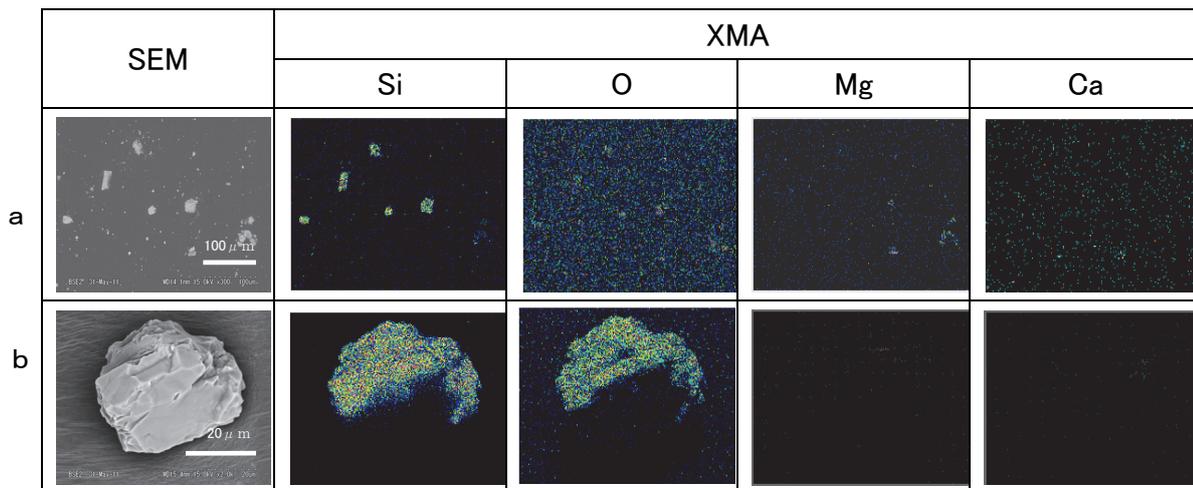


図2-13 PS版付着物の走査型電子顕微鏡画像

(a:上段 300倍, b:下段 2000倍)

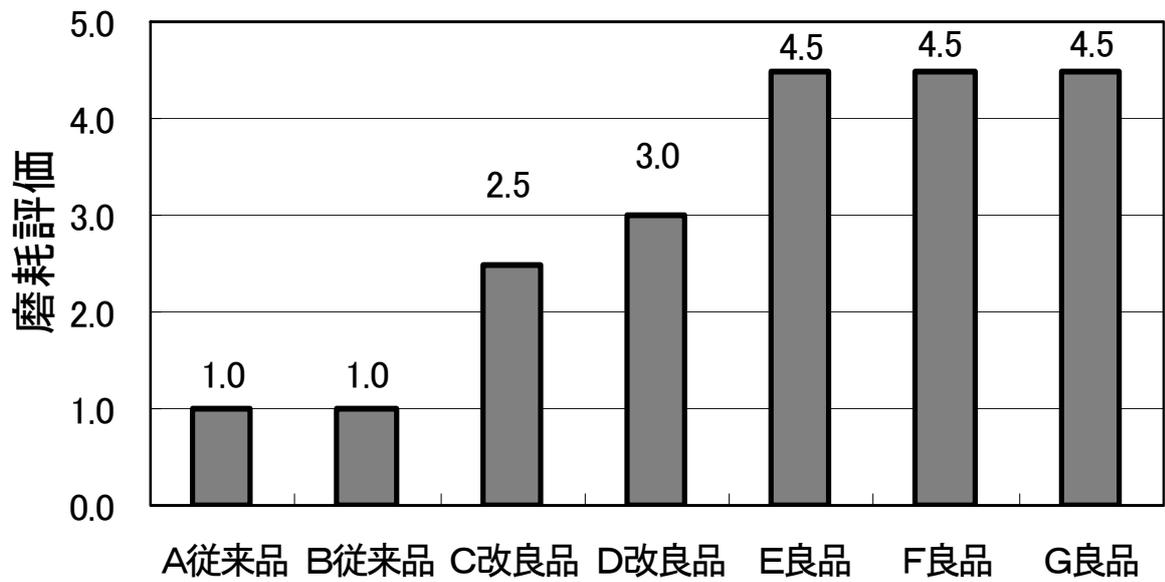


図 2-14 学振式摩擦試験を用いた紙製品の磨耗評価結果

版磨耗評価： 1 劣 ←————→ 5 優

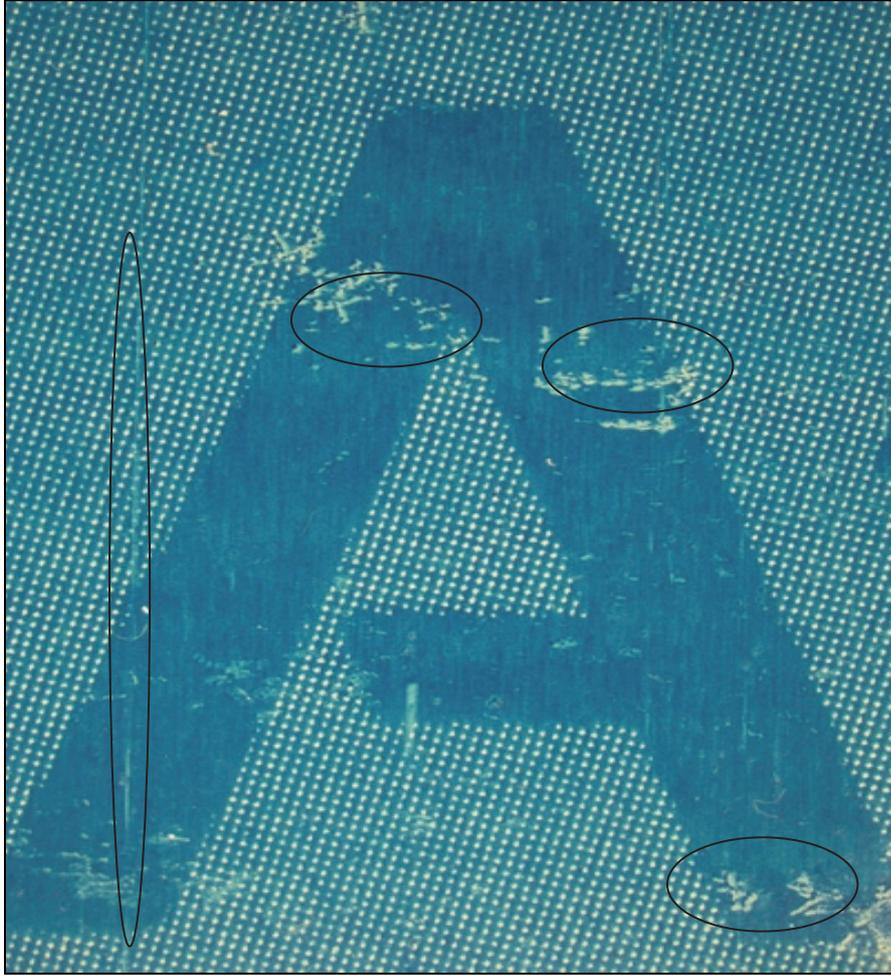


図2-15 版摩耗傷が複数発生したPS版

#### 2.3.4 X線回折法を用いた石英分析

タルク及び炭酸カルシウムを混合した X 線回折図を図 2-16 に示す。タルク及び炭酸カルシウムの試薬に不純物は検出されなかった。そこで、2.2.1 走査型電子顕微鏡観察及び学振式摩擦試験機と同様の試料を前述の条件で前処理し、X 線回折法を用いたタルク填料中の石英について詳細に検討した。図 2-17 に示す試薬石英の X 線回折図では、最強線が  $2\theta = 26.6^\circ$  となっていた。タルクに対して石英を 0, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 wt% になるように秤量し、均一になるように混合処理した。作成した石英の検量線を図 2-18 に示す。横軸に石英濃度 wt%, 縦軸に回折強度 cps としてプロットすると、検量線の傾きは 0.0021, 相関係数 1.000 で原点を通過し、直線性も良好であった。検量線に用いた石英の最強線ピークを図 2-19 に示す。

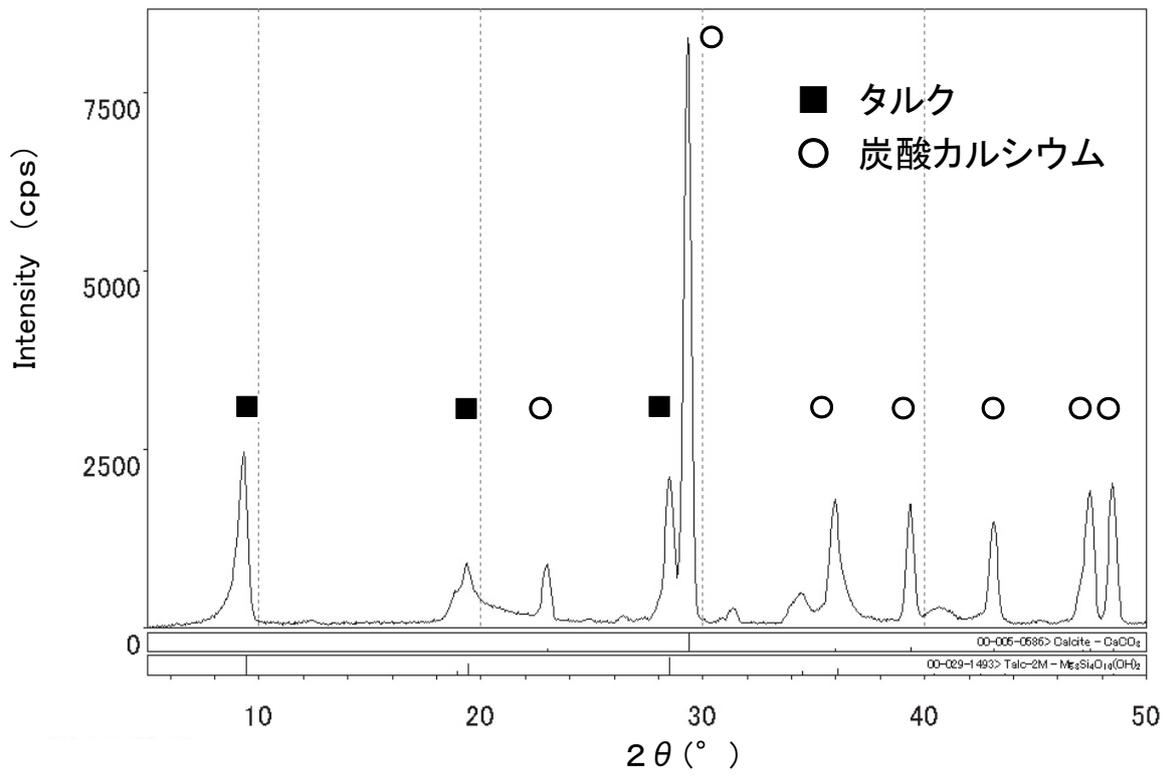


図 2-16 タルク及び炭酸カルシウム混合物のX線回折図(50/50 wt%)

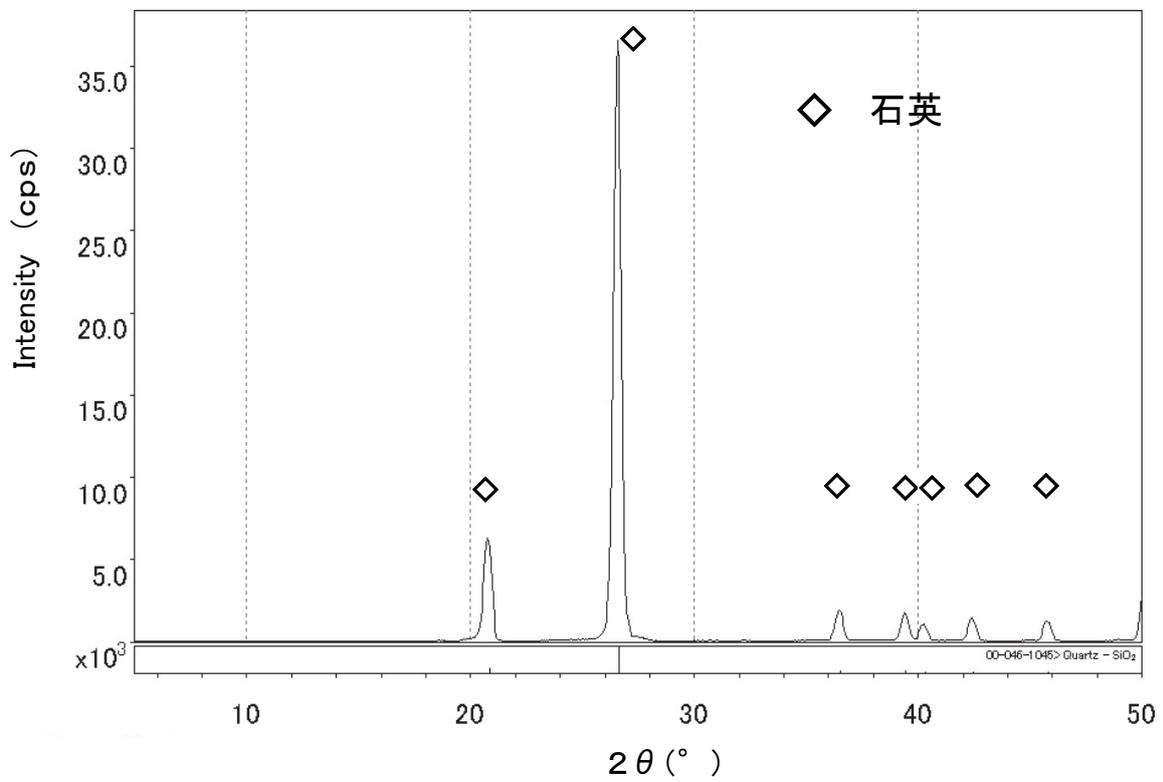


図 2-17 石英のX線回折図

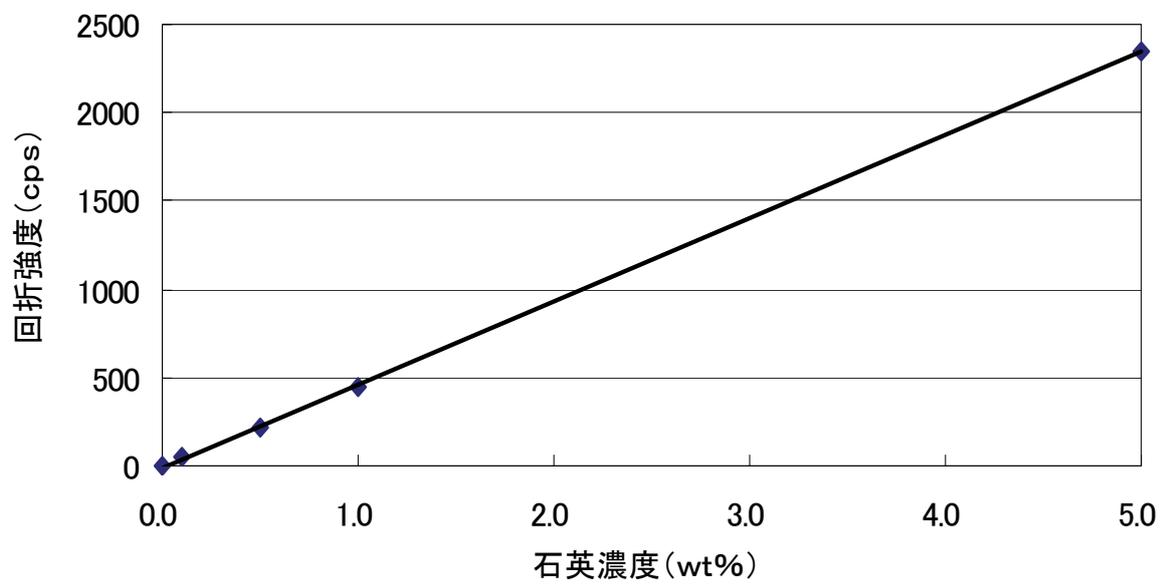


図 2-18 石英の検量線(横軸:石英濃度, 縦軸:回折強度)

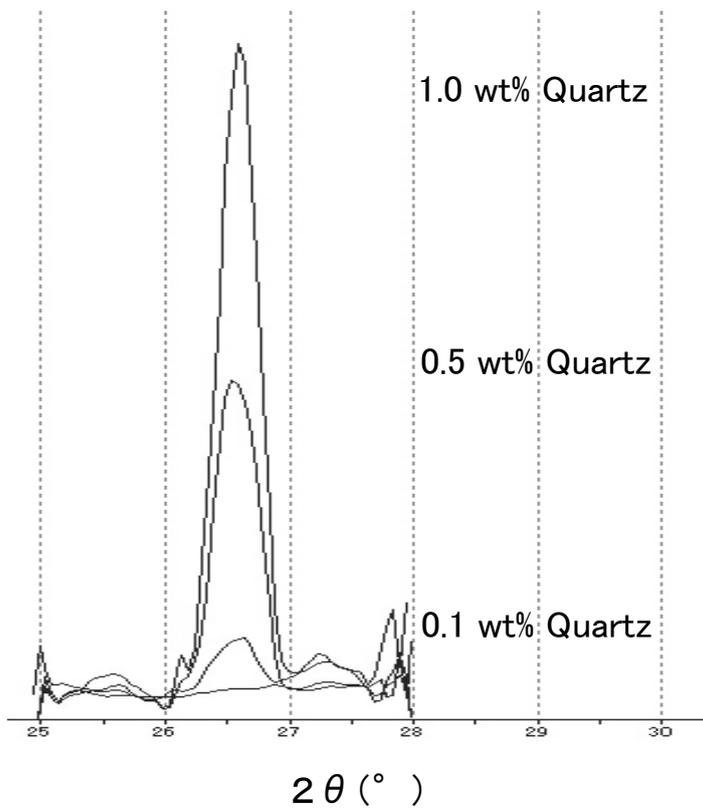


図 2-19 石英の最強線ピーク( $2\theta = 26.6^\circ$ )

### 2.3.5 タルク填料に含まれる石英量と版摩耗評価の相関

前頁の検量線を用いて測定した紙灰中の石英含有量を図 2-20 に示す。版摩耗が発生した従来品は石英含有量が 1.0 wt%と高く、改良品は 0.5~0.7 wt%、良品は石英が検出されなかった。同じく、填料中の石英含有量を図 2-21 に示す。版摩耗が発生した従来品タルクは石英含有量 1.8 wt%と高く、改良品は 0.7~1.1 wt%、良品は石英が検出されなかった。紙灰中の石英含有量と填料中の石英含有量はほぼ同じ傾向であった。さらに、版摩耗トラブルと紙灰中の石英含有量の関係を調べるために石英含有量(横軸)と摩擦評価(縦軸)の相関を詳細に調査した(図 2-22)。石英含有量と摩擦評価は負の相関を示し、相関係数は 0.984 であった。紙灰中の石英含有量が多いほど摩擦評価が劣り、市場の版摩耗評価結果と良好に一致した。また、石英以外のタルク、炭酸カルシウムをはじめ混合物であるマグネサイト、ドロマイト、クロライトでは摩擦評価との相関は見られなかった。以上の結果より、タルク填料中の石英含有量が市場の版摩耗評価に相関していることが確認できた。

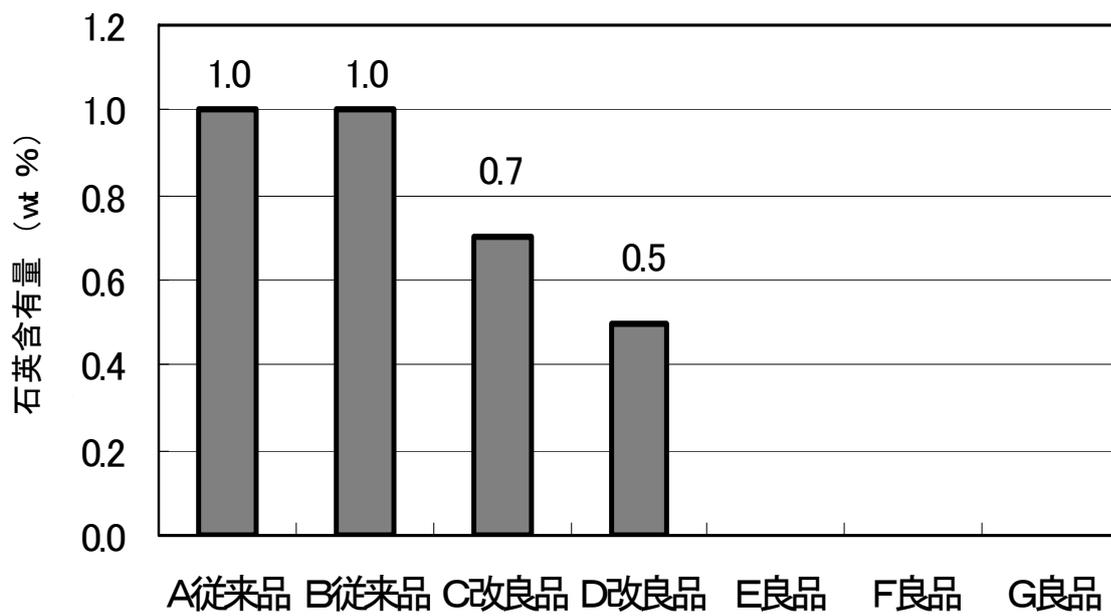


図 2-20 紙灰中の石英含有量

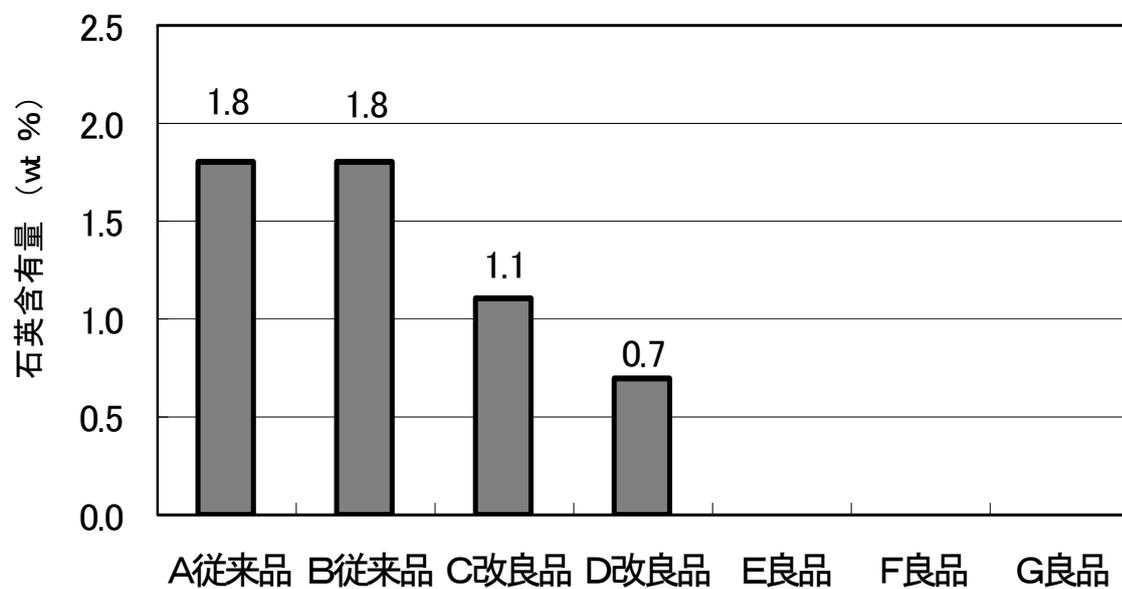


図 2-21 填料中の石英含有量

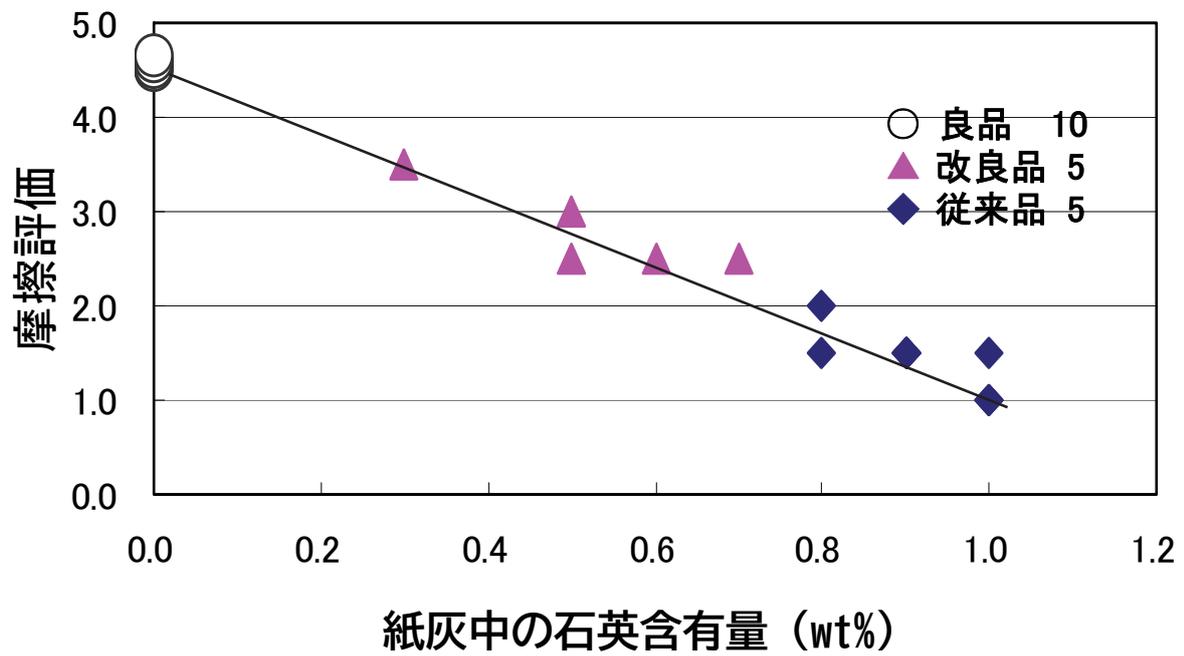


図 2-22 紙灰中の石英含有量と摩擦評価の関係

版摩耗評価： 1 劣 ←————→ 5 優

### 2.3.6 考察

XRD及びSEMによる分析の結果、タルク填料中に石英が微量に含まれることが判明した。前処理の検討を行ない、石英濃度0.1 wt%まで微量分析可能な方法を確立した。また、走査型電子顕微鏡、元素分析(XMA)、元素マッピング観察及び学振式摩擦試験機を適用し、填料中の石英含有量が版摩耗と相関するのか検討した。その結果、明らかにタルク填料中の石英が版摩耗の原因であり、填料中に極微量存在することでも版摩耗トラブルを起こすことが判明した。石英はモース硬度7と硬い鉱物であるため、版摩耗の原因になったものと推定される。

今回、版摩耗トラブルの試料を分析・観察することで多くの知見が得られた。得られた結果から、図2-1Aに版摩耗トラブルのメカニズムを推定する。版摩耗トラブルの発生の工程を①～⑤に示す。

- ① 紙中のタルク填料中の石英がブランケットと接触。
- ② タルク填料中の石英が紙からブランケット側に移動。
- ③ ブランケットの石英が版に接触(版に傷をつける)。
- ④ 石英がブランケットに戻る(②～④を繰り返す)。
- ⑤ 石英がブランケットから紙に移動する。

石英は、走査型電子顕微鏡で観察したところ粒子径が30～100  $\mu\text{m}$ 程度と小さく、微量であるため紙に移動していても発見しにくい。そのため、長年、分析してきたが原因究明ができなかったものとする。

松原<sup>2-38)</sup>は、鉱物肉眼鑑定辞典の中でタルク(滑石)を紹介している。タルクは、熱水鉱脈と変成岩から産出されるケースが多いと説明し、熱水鉱脈では、石英、白雲母など、変成岩では、石英、緑泥石、方解石などが共生鉱物として産出される可能性があるとして報告している。

青木<sup>2-39)</sup>は、鉱物分類図鑑の中で、珪酸塩鉱物の説明をしている。地球の地殻や上部マントル層で、長石に次いで多い鉱物は石英であるとし、全鉱物の約30%以上を占めていると報告している。

松原<sup>2-41)</sup>らは、鉱物の博物学の中で石英は、劈開がほとんどなく貝殻状の断口面を示し、特に結合の弱い方向がないと説明している。

本研究より、XRDを用いた新たな手法によって、填料中の石英を定量分析することで、版摩耗のトラブル評価を迅速に行うスクリーニング法も開発することができた。このXRDとSEMの併用分析は、版摩耗トラブルに限らず微小微量試料への適用分野は極めて広いものと考えられる。

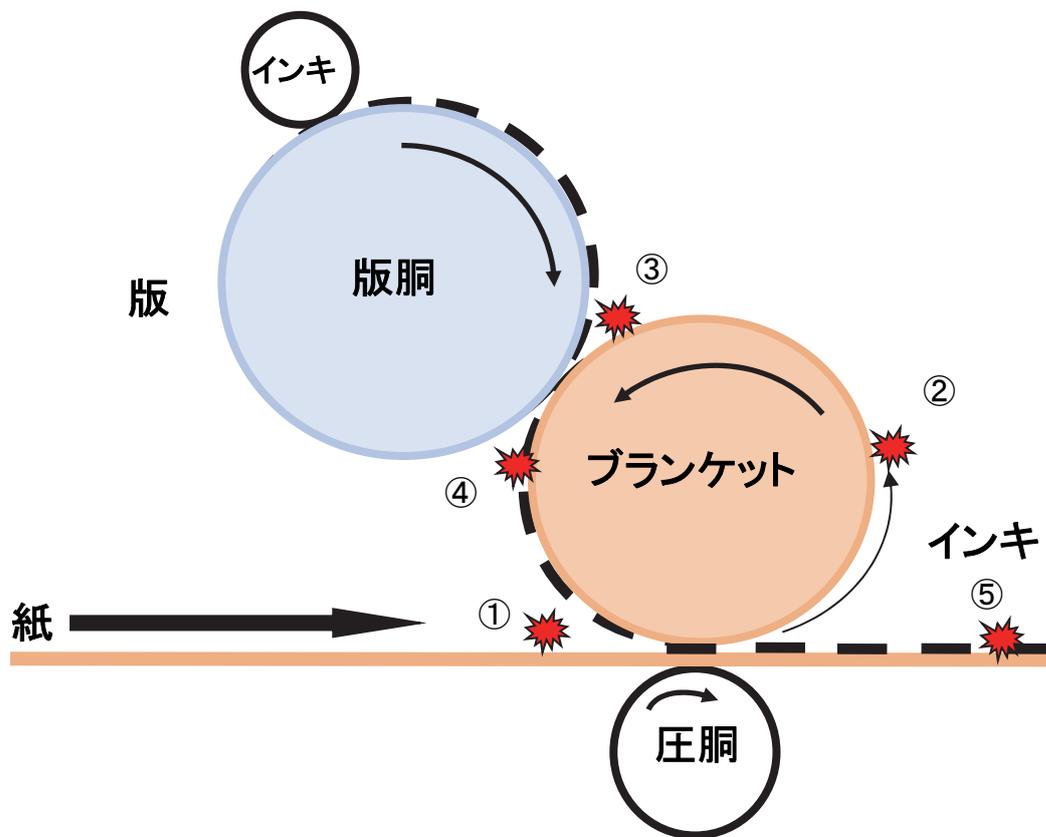


図2-1A オフセット印刷における版摩耗のメカニズムの解明

タルク填料中の石英(赤★)

## 2.4 紙中における異物の分析

前章の検討結果により、XRDにおける平行ビーム法の有効性が示された。本章では、紙表面にある1 mm径の小さい異物の分析にこの手法が適用できるかを検討した。平行ビーム法を検討するにあたり、まず、大きさの異なる印刷塗工紙を用いて試験した(図2-23)。次に、ティシュペーパー表面に付着した茶色の1 mm径の微小異物を平行ビーム法にて分析した(図2-24)。

### 2.4.1 実験方法

#### 2.4.1.1 試料

光学系の検討用として、印刷塗工紙OKトップコート+(王子製紙製)を用いた。

ティシュペーパーの表面に付着した異物を用いた。

#### 2.4.1.2 装置

X線回折法における平行ビーム法及び集中法の実験条件は2.2.2.1に示した通りである。

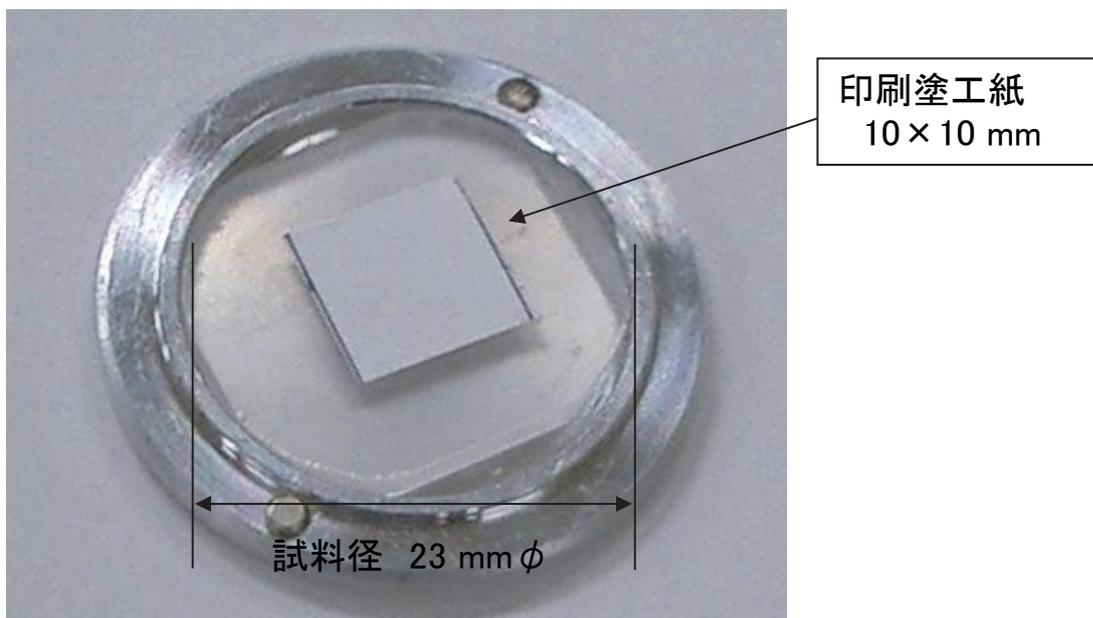
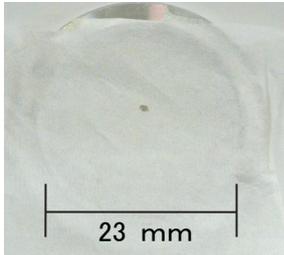


図 2-23 アルミニウム製サンプルホルダー上の印刷塗工紙

a



b

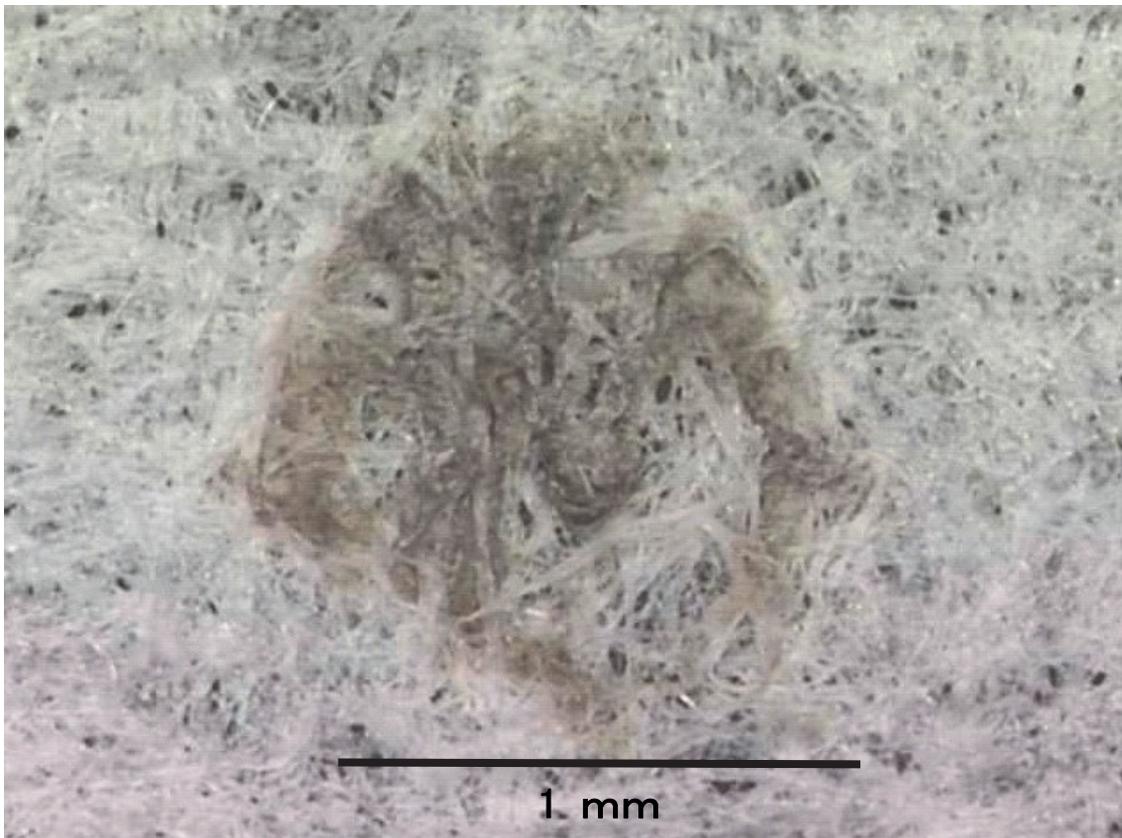


図 2-24 ティッシュペーパー中の微小異物(a 等倍, b25 倍拡大)

## 2.4.2 結果

### 2.4.2.1 印刷塗工紙を用いた光学系の検討

平行ビーム法では、印刷塗工紙に入っていたカオリナイトの最強線  $12.4^\circ$ 、炭酸カルシウムの最強線  $29.4^\circ$  を用いて検討したところ、集中法に比べて10倍～20倍の強度が得られた(図2-25, 表2-6, 表2-7)。また、平行ビーム法では、印刷塗工紙の1 mm 角という微小試料であっても約200～400 cps の強度が得られた。

西郷<sup>2-29)</sup>は、試料水平ゴニオメータの章で、試料水平方法について触れている。試料を置くだけで済む試料水平方法は、試料自身の負荷が少ないこと、試料脱落の不安がないと説明している。さらに、平行ビーム法は、粉末試料の評価、微小領域の測定など、様々な測定に応用できると報告している。

平行ビーム法は、集中法に比べ、今回の条件ではX線回折強度が高いということが判明した。

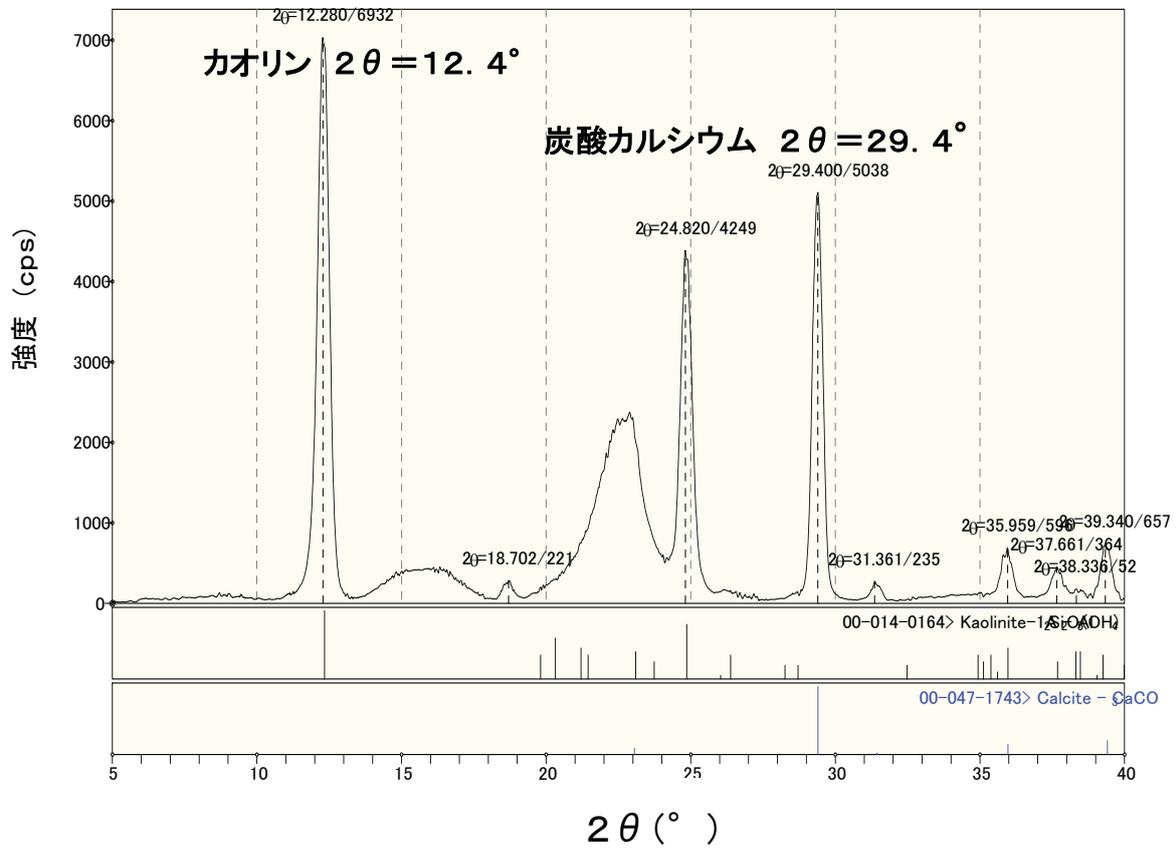


図 2-25 印刷塗工紙のX線回折図

表 2-6 印刷塗工紙中のカオリナイト( $2\theta = 12.4^\circ$ )のX線強度

試料サイズ mm 角		1	2	5	10	20
平行ビーム法	cps	240	820	4250	10720	13300
集中法	cps	11	37	160	460	1150
平行ビーム/集中法	倍	22	22	27	23	12

表 2-7 印刷塗工紙中の炭酸カルシウム ( $2\theta = 29.4^\circ$ ) のX線強度

試料サイズ mm 角		1	2	5	10	20
平行ビーム法	cps	390	1410	4870	9010	10600
集中法	cps	20	70	410	940	960
平行ビーム/集中法	倍	20	20	12	10	11

#### 2.4.2.2 ティシュペーパーに付着した異物の分析

市販ティシュペーパーを目視観察したところ、1 mm 径の微小異物が確認された。図 2-26 に紙中異物の X 線回折図を示す。横軸に  $2\theta = 5\sim 50^\circ$ 、縦軸に X 線強度 0~4000 cps を示す。微小異物は非破壊分析が必要な試料であることから、ティシュペーパーを試料ホルダーの大きさにカットし、試料ホルダーに両面テープで貼り付けた。集中法による測定では、 $15.1^\circ$ 、 $22.6^\circ$  に 2 本のセルロース(O)の回折ピークが確認された(図 2-26a)<sup>42)~43)</sup>。それ以外の回折ピークが確認されなかったことから、集中法では微小異物の同定は困難であった。

一方、平行ビーム法による測定では、セルロース(O)の回折ピークとタルク( $3\text{Mg}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  ■)の最強線  $9.4^\circ$  と、サブピーク  $19.6^\circ$ 、 $28.6^\circ$  に回折ピークが確認された(図 2-26b)。今回の条件において、集中法では微小異物を同定できなかったが、平行ビーム法を用いることでタルクの同定が可能となった。

印刷塗工紙を用いて平行ビーム法と集中法を比較した。平行ビーム法は、集中法に比べ、今回の分析条件では X 線回折強度が 10~20 倍高いということが分かった。ティシュペーパー中の 1 mm 径の微小異物は、集中法では検出できなかったが、平行ビーム法を用いることによってタルクの同定が

可能になった。

長尾<sup>2-32)</sup>は、光学系と検出器の比較の中で、強い強度が得られた方が、微小ピークの検出に有利であると説明している。また、測定の目的に応じて、適切な波長や光学素子を使い分けることにより、質の高いデータを取得することが可能になると報告している。

今まで、微小試料における結晶成分の分析は困難であったが、平行ビーム法を適用することで、微小部の分析が可能となり、新製品の研究・開発に役立つ微小分析方法を開発することができた。

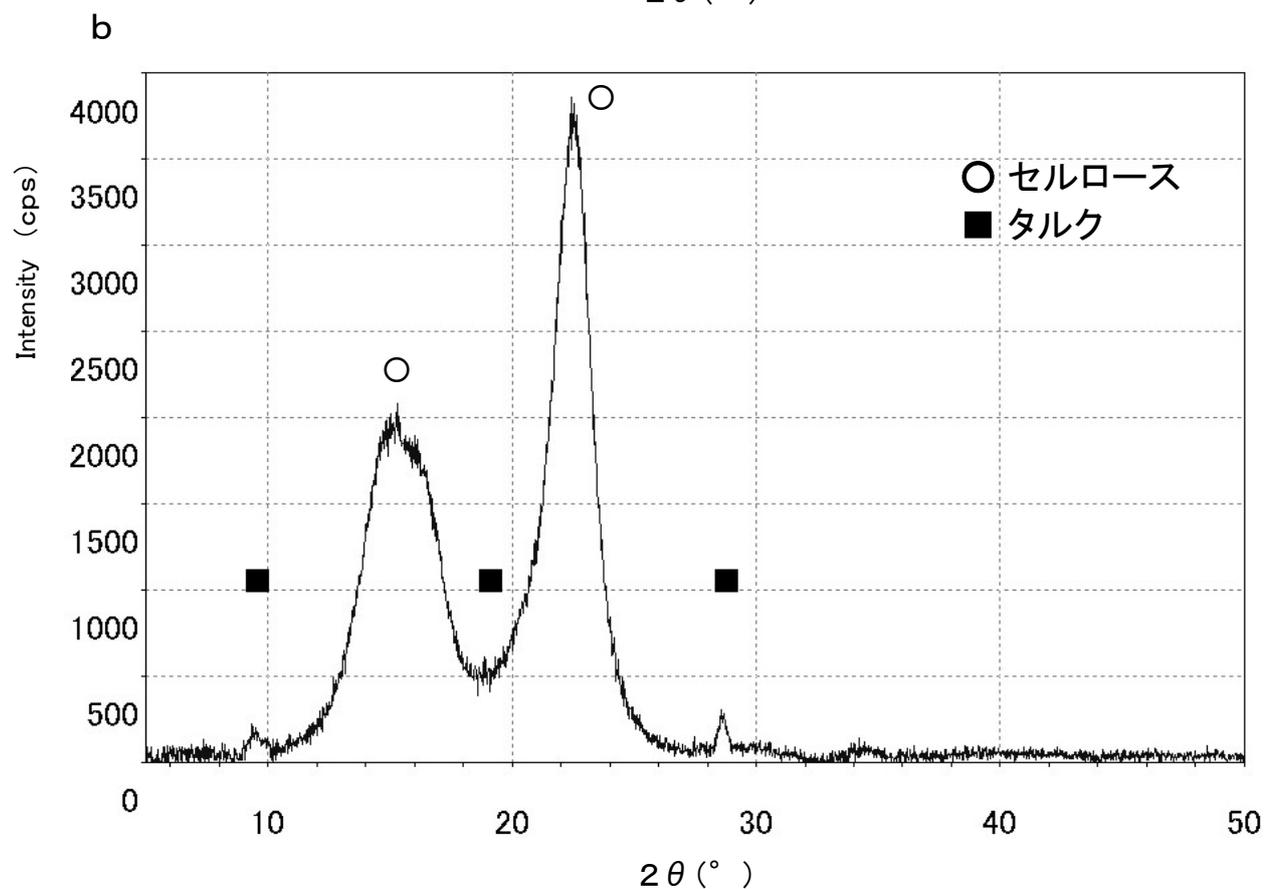
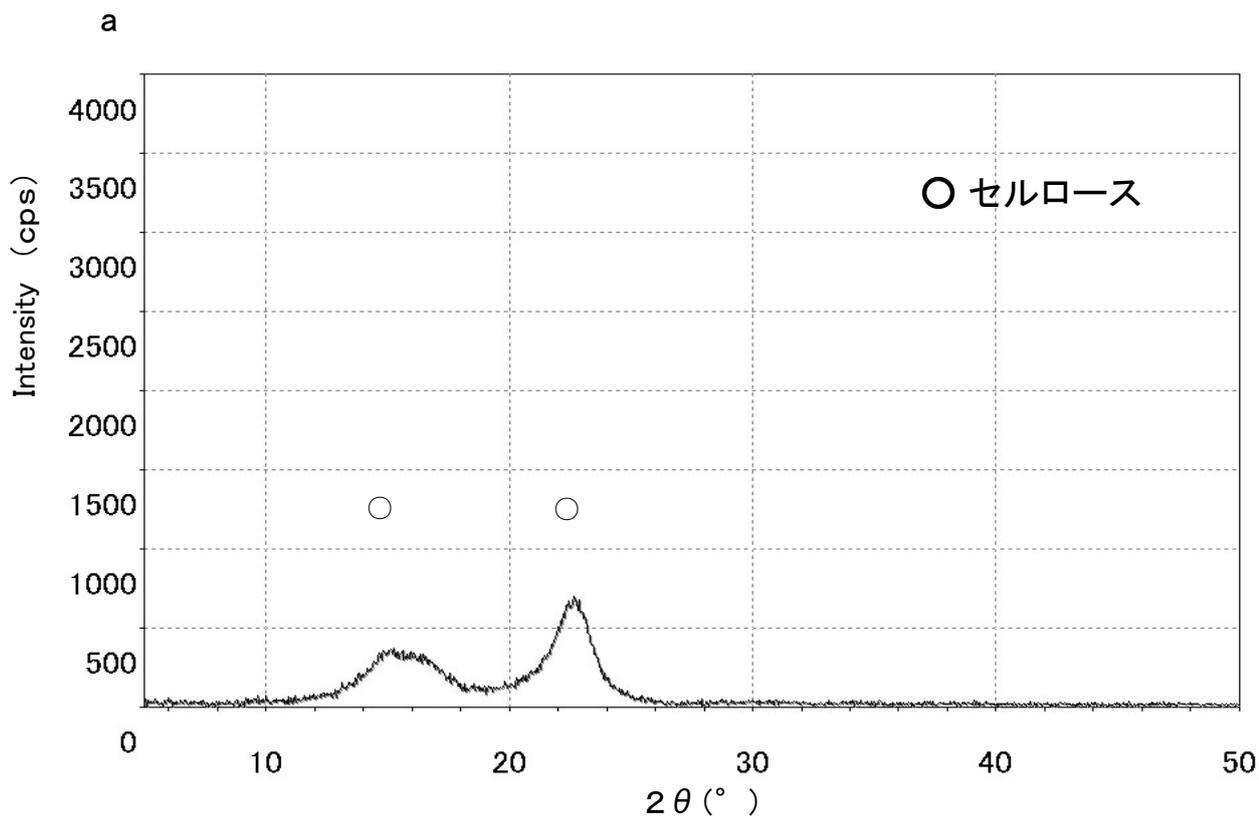


図 2-26 X線回折図 (a: 集中法, b: 平行ビーム法)

## 2.5 湾曲した印刷版の表面分析

新聞印刷版の表面に汚れが蓄積すると印刷品質が低下する場合がある<sup>2-44)</sup>。その対応を検討するために、印刷使用後のオフセット印刷用アルミニウム製の湾曲した印刷版を用いて、平行ビーム法で分析した。集中法による測定では、試料表面が平坦であることが理想である。平坦性の程度は、粗さ指数 $R_y$ (最大高さ値)で0.2 mm以下である。一方、平行ビーム法は $R_y$ で0.5 mm程度まで許容され、凹凸のある試料でも測定が可能であることが知られている。印刷版は、画線部(印刷部分)と非画線部(印刷されない部分)に分けられているが、印刷版の表面には小さな凹凸がある(図2-27)。また、印刷版は印刷ロールに巻き付けるため全体的に湾曲している。

印刷の際に意図せずに起こる印刷不良がある。オフセット印刷の非画線部はインキが付着しない部分であるが、何らかの理由でインキが付着し地汚れが発生する。地汚れは、印刷中にしだいに悪化する場合があり、要因として版の摩耗によるものもあり、長く続くと印刷品質が低下する(図2-28)。従って、印刷版の地汚れ成分の同定は重要となってくることから、分析を行なった。

## 2.5.1 実験方法

### 2.5.1.1 試料

印刷使用後のオフセット印刷用アルミニウム製の湾曲した印刷版

### 2.5.1.2 装置

X線回折法における平行ビーム法及び集中法の実験条件は2.2.2.1に示した通りである。

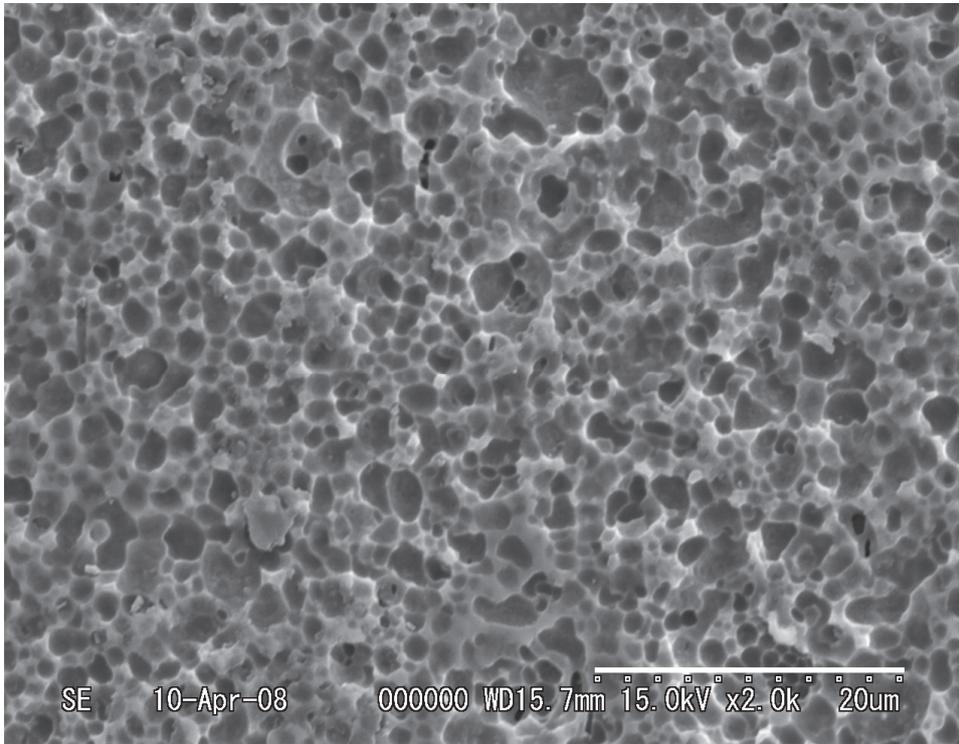


図 2-27 インキ汚れのない印刷版表面の走査電子顕微鏡による  
拡大写真(2000倍)

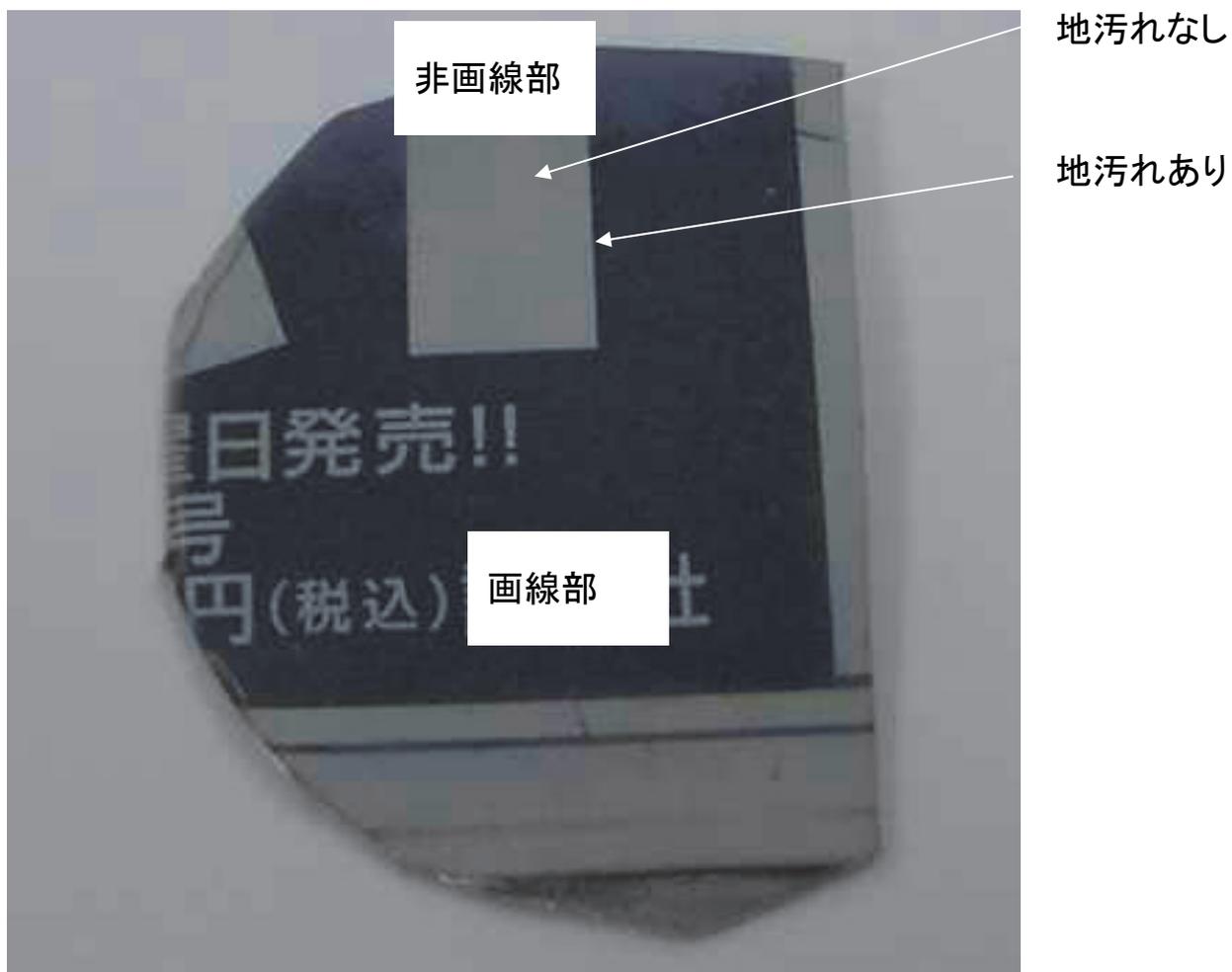


図 2-28 湾曲した印刷版の光学顕微鏡写真

## 2.5.2 結果

集中法による測定では、横軸  $2\theta$  が  $6.7^\circ$  ,  $10.0^\circ$  ,  $12.9^\circ$  ,  $19.3^\circ$  ,  $25.4^\circ$  ,  $29.2^\circ$  ,  $38.9^\circ$  のピークが検出されたものの、データベースに一致する成分は確認されなかった(図 2-29a)。集中法の縦軸の最大値は 700 cps である。

一方、平行ビーム法では、カオリナイト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ●)の横軸  $2\theta$  最強線  $12.4^\circ$  とサブピーク  $25.0^\circ$  ,  $38.5^\circ$  , タルク( $3\text{Mg} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ■)の最強線  $9.4^\circ$  とサブピーク  $18.7^\circ$  ,  $28.6^\circ$  , タルクに付随して混入していると推定されるクロライト( $(\text{Mg}, \text{Al})_6 \cdot \text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  △)の最強線  $6.2^\circ$  ,  $12.4^\circ$  ,  $25.0^\circ$  ,  $31.5^\circ$  が明確に検出された(図 2-29b)。さらに、石英( $\text{SiO}_2$  ◇)の最強線  $26.6^\circ$  が極微量ではあるが検出されていることが確認された。なお、平行ビーム法の縦軸の最大値は 7000 cps である。

平行ビーム法を用いることで、多少凹凸がある試料であっても分析が可能であることが分かった。今まで製品の凹凸部があるものは、分析を諦めていたが、平行ビーム法の応用で可能となった。

長尾<sup>2-32)</sup>は、光学系の章で、集中法と平行ビーム法の比較を説明している。集中法は、試料表面が荒れると正しい結果が得られにくい。一方、

平行ビーム法は、凹凸の谷の部分で回折が試料自身により遮られるため強度の低下がみられるものの、ピーク位置のシフトは起こらず、正しいプロファイルが得られると報告している。

以上の結果から、前述の表 2-2 に示す試料の分析仕様範囲目標は、試料 1 mm 径と粗さ指数 0.5 mm 程度について達成することができた。

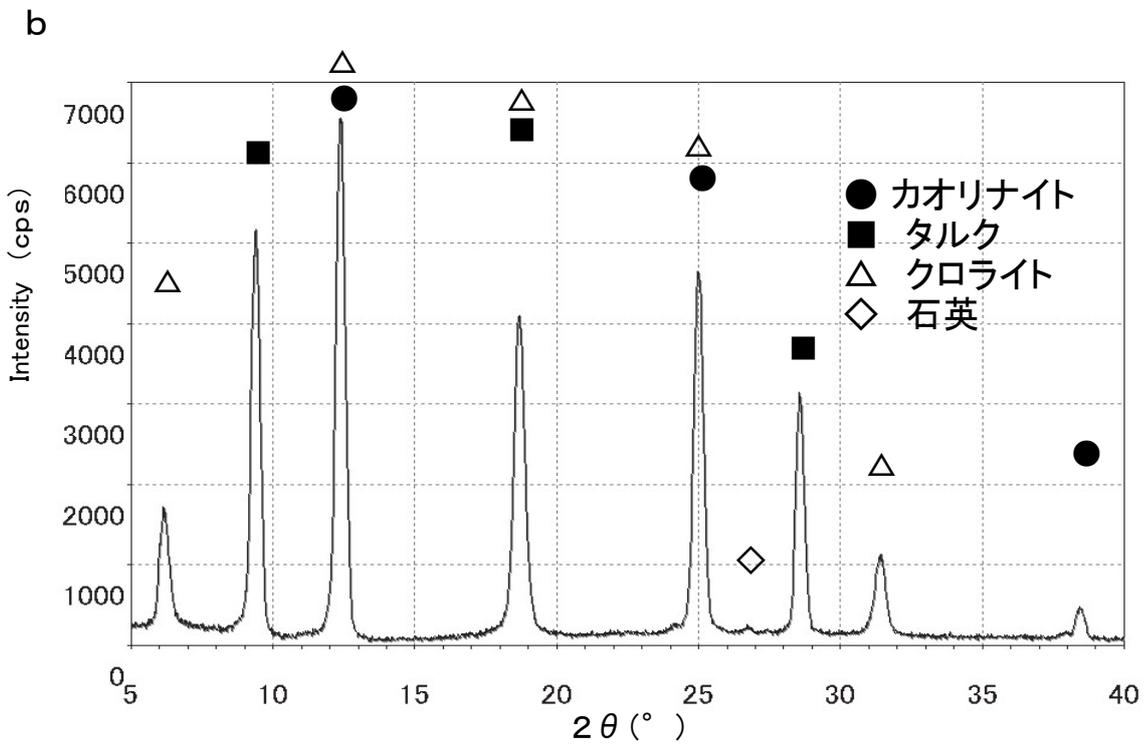
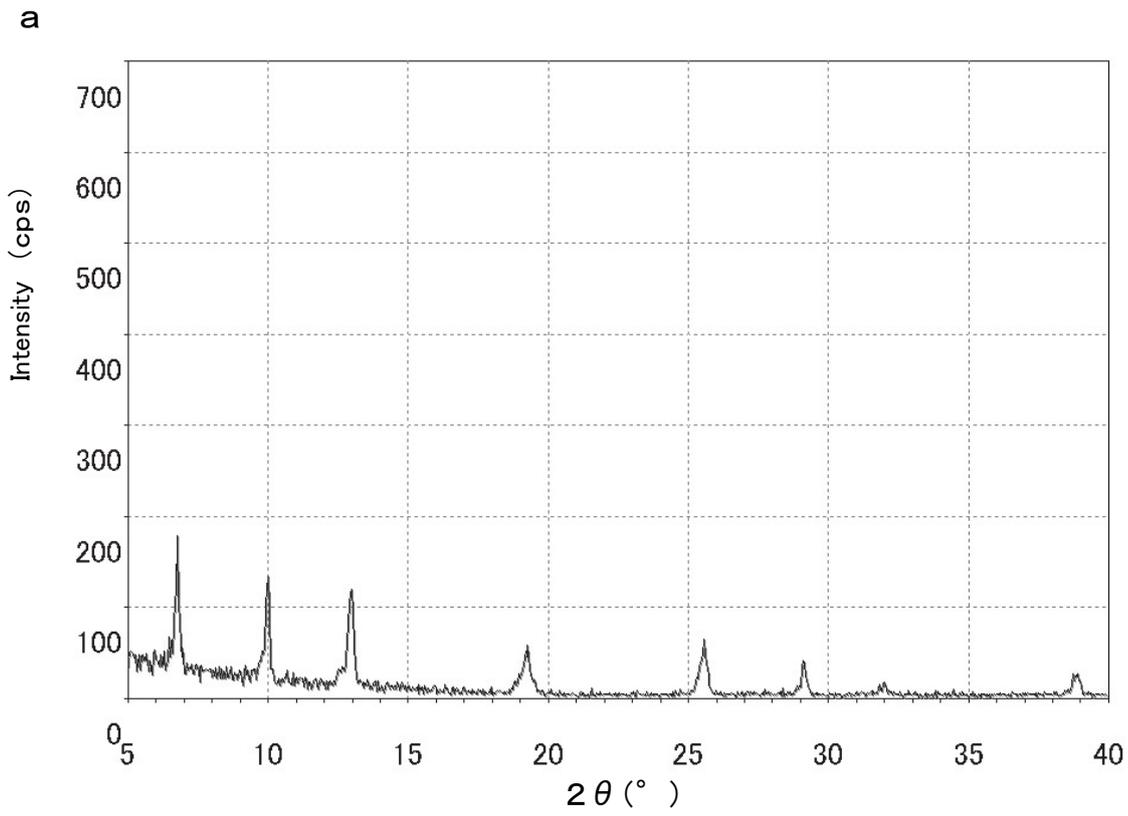


図 2-29 X線回折図(a:集中法, b:平行ビーム法)

## 2.6 市販機能紙に含まれる微小粉体の分析

高速検出器及び SC 検出器の比較検討を行なうにあたり、安定した標準板を調査した。リガク社製 X 線回折用 Si 標準板は、X 線強度を測定し、装置安定性を確認するための治具である。そのため、X 線回折用 Si 標準板を用いて予備試験を実施した(図 2-30)。

機能紙は、従来の紙に新たな機能を付与した物で、無機物、有機物などの幅広い素材を用いて製紙・加工の工程で高機能が付与され、情報、電子及び医療などの先端分野の素材として用いられると定義されている<sup>2-45~2-46)</sup>。本研究では、市販機能紙中の無機物の粉体成分を同定するために、分析を行なった(図 2-31)。

### 2.6.1 実験方法

#### 2.6.1.1 試料

検出器の X 線強度比較用として、リガク社製 X 線回折用 Si 標準板を予備試験に用いた。

市販機能紙として、無機物の中に無機繊維と有機繊維が混合された 5 mm角の小片を用いた。

#### 2.6.1.2 装置

X線回折法における実験条件は2.2.2.1に示した通りである。

### 2.6.1.3 SC 検出器及び高速検出器の比較検討

X線回折装置(リガク社 RINT-Ultima III)は、SC 検出器及び高速検出器の2種類の検出器を搭載している。本研究では、リガク社製 X線回折用 Si 標準板(直径 23 mm, 丸形, 灰色)を用いて、高速検出器及び SC 検出器の比較検討を行なった。

本報の測定条件は以下の通りである。

電圧:40 kV, 電流:40 mA, 光学系:平行ビーム法(CBO), 検出器:高速検出器及び SC 検出器,  $2\theta$  測定範囲:5~60°, オートサンプラーの回転速度:120 rpm, スキャンスピード:0.5°~10°/分。なお、SC 検出器を使用した時は、パラレルスリットアナライザー(PSA)0.5°, 高速検出器の場合は PSA なしで、受光ソーラーズリット 5° を使用した。

SC 検出器の回折強度の積算カウントは、最大で 70 万カウント/秒である。一方、高速検出器の積算カウントは最大で 2500 万カウント/秒で、素子の数だけ計測を行ったのと同じ効果がある。

微小試料を測定する場合、試料ホルダーに起因するバックグラウンドの強度比(S/N 比)の低下が生じる。そこで、無反射試料板の使用を考えた<sup>2-48)</sup>。無反射試料板は、単結晶板をある一定の方角でカットし、 $2\theta$  の走査域で反射が小さくなるようにした試料板のことである。市販機能紙の無機物は微

小であることから、無反射試料板を使用した。

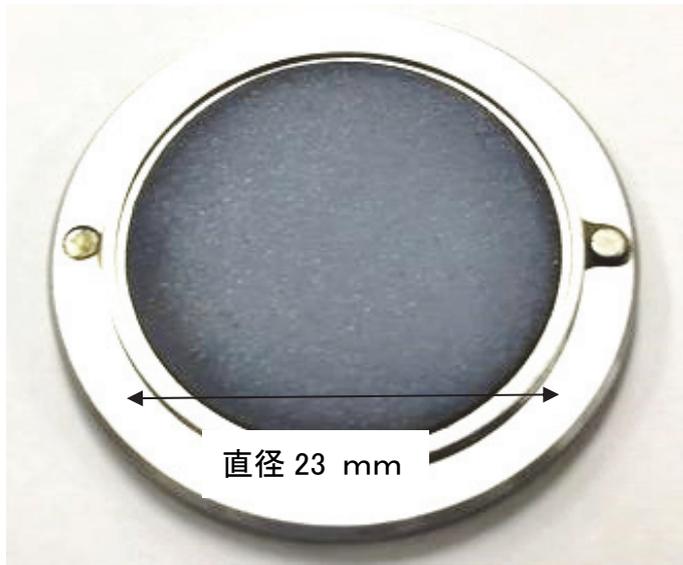


图 2-30 X 线回折用 Si 标准板

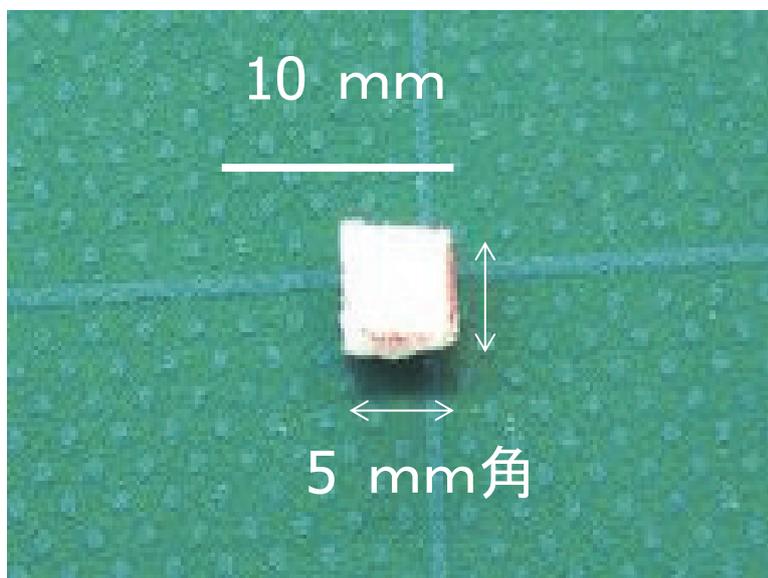


図2-31 市販機能紙(5 mm角の小片)

## 2.6.2 結果

### 2.6.2.1 高速検出器とSC検出器の比較検討

高速検出器とSC検出器を比較するために予備試験を行なった。比較検討項目は、測定スピード、ピーク強度、積分強度、半価幅であった(表2-8)。高速検出器は、SC検出器に比べ、測定時間6倍、高さ6倍、積分値3倍、半価幅2倍であった。

このことから、高速検出器は、測定スピード、ピーク強度、積分強度、半価幅のいずれにおいてもSC検出器より優れており、微量試料でも高感度に測定できる可能性が示された。

表 2-8 高速検出器と SC 検出器の比較

	高速検出器	SC 検出器	SC に対する高速 検出器の性能
測定スピード (カウント/時間)	60 万	10 万	6 倍速い
ピーク強度 (カウント/時間)	120 万	20 万	6 倍感度が良い
積分強度 (カウント強度)	11 万	4 万	3 倍強い
半価幅(° )	0.15	0.36	2 倍分解能が 良い

### 2.6.2.2 市販機能紙に含まれる微小粉体の分析

市販機能紙をSC検出器により前処理なしで測定したX線回折図を図2-32aに示す。全体的にバックグラウンドが高く、 $32.7^\circ$ 、 $47.2^\circ$ 、 $58.1^\circ$ にピークが検出されたものの、データベースに一致する成分は確認されなかった。市販機能紙に含まれる有機繊維が影響している可能性が考えられたため、市販機能紙の繊維間に埋まった小さな塊を取り出し、メノウ乳鉢で粉砕した。得られた粉体試料を無反射試料板の上に置き、高速検出器を用いて分析した。一般的なオートサンプラー用試料ホルダーには、試料量が1000 mg必要であるが、試料が10 mgと微量であることから無反射試料板を使用した。図2-32bに、この場合のX線回折図を示す。塩化ナトリウム( $\text{NaCl}$  □)の最強線 $31.8^\circ$ とサブピーク $27.5^\circ$ 、 $45.7^\circ$ 、 $56.8^\circ$ が明確に検出された。また、図2-32aでは不明瞭であった硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ●)の最強線 $31.9^\circ$ とサブピーク $22.7^\circ$ 、 $23.7^\circ$ 、 $25.7^\circ$ 、 $34.3^\circ$ 、 $38.1^\circ$ 、 $52.8^\circ$ が確認できた。以上の結果から、市販機能紙には塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムが微量含まれている可能性が示された。

高速検出器は、今回の条件では測定スピード、ピーク強度、積分強度、半価幅のいずれにおいてもSC検出器より優れており、微量粉末試料でも高感度に測定できる可能性が示された。

一般的な試料ホルダーでは試料量が1000 mg必要である。今回の検討では、市販機能紙中の粉体 10 mg程度と微量であっても分析できるか測定を試みた。測定の結果、平行ビーム法、高速検出器及び無反射試料板を組み合わせることによって高感度となり、無反射試料板から発生するバックグラウンドを低く抑えることができた。

大森<sup>2-27), 2-47)</sup>は、質の高いデータを取得するための試料調製及びスキャン条件の中で、無反射試料板について説明している。無反射試料板からの回折X線は検出されないため、P/B比(Peak/Background)の高い測定が可能であると報告している。また、平行ビーム法と1次元検出器(高速検出器)の組み合わせについて説明している。入射スリットが狭いほど分解能が良くなるが、強度が減少する。散乱線を防ぎ、回折線を遮らないように、検出器の検出面に合わせた受光スリットの幅を選択することが有効であると報告している。

今まで、微量試料における結晶成分の分析は困難であったが、高速検出器を用いることで微量分析が可能となり、新製品の研究等に役立つ微量分析法を開発することができた。

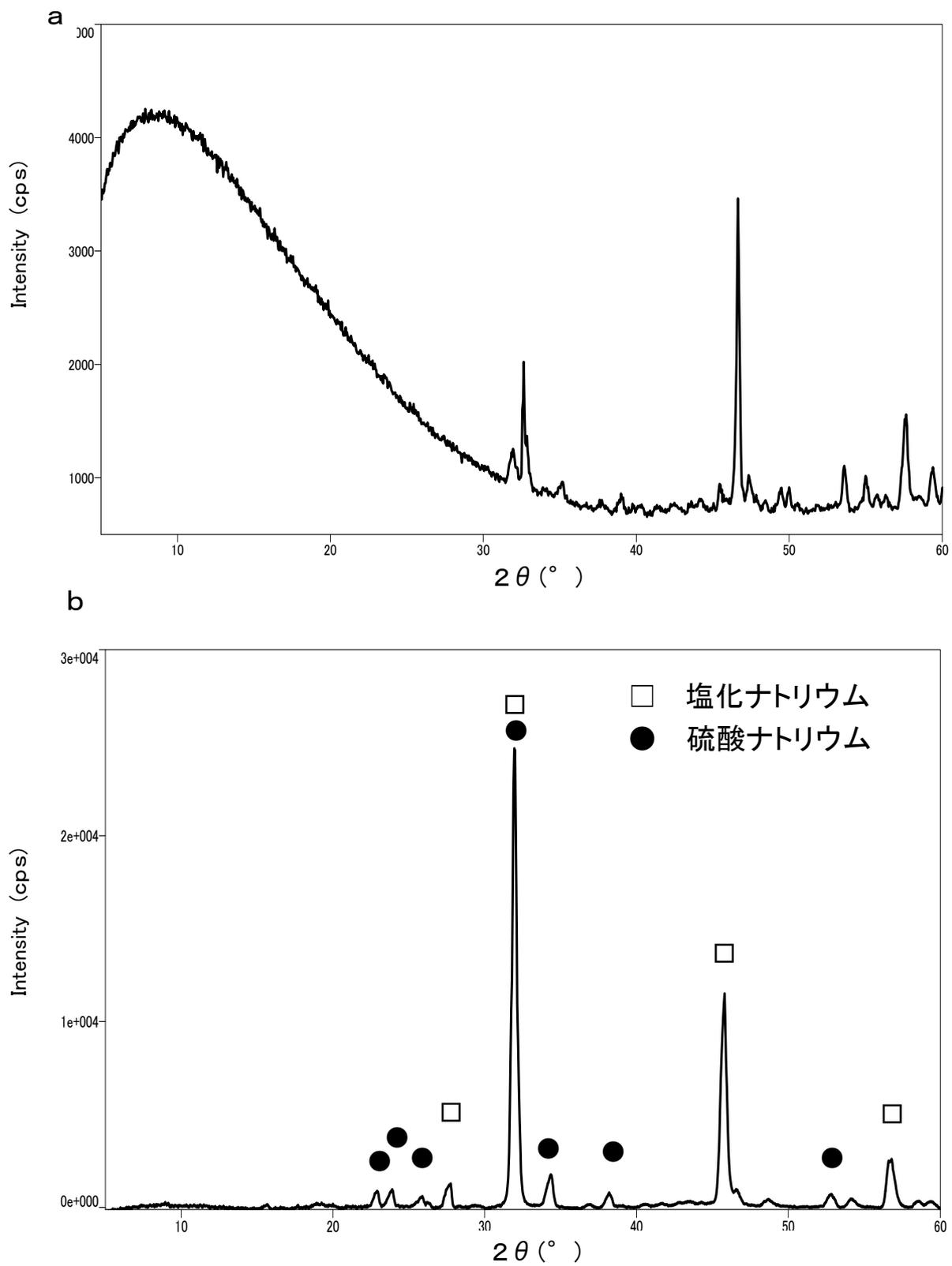


図 2-32 X 線回折データ (a: SC 検出器, b: 高速検出器)

## 2.7 紙パルプ工場にある配管内液体中の赤色微細粉体の分析

紙パルプ工場において、配管中の水を抜いたところ赤色の水が観察された。2.6.2の結果から、数10 mg程度の微量試料には、平行ビーム法、高速検出器及び無反射試料板を用いて測定する方法が最適と考えられたため、配管内液体中の赤色微細粉体の分析に適用した。紙パルプ工場にある配管内液体中の赤色微細粉体をメンブレンフィルターでろ過した残渣を入手した。また、本分析試料は微量しか入手できず、再利用の必要があったため、測定済みのメンブレンフィルター上の試料を剥離・回収するために、以下の操作を行なった。まず、水の入った遠沈管にメンブレンフィルターを入れ、手で振とうし、沈殿物とメンブレンフィルターを分離した後、遠心分離機(4000 rpm, 10分間)で沈降させた。上水を廃棄し、遠沈管ごと乾燥器(80℃, 1時間)に入れ乾燥した。遠沈管内に得られた粉体をマイクロスパテルで回収し、メノウ乳鉢で粉砕した。以上の手順で得られた採取した試料量は5 mgであった。この試料を無反射試料板の上に置き、高速検出器により測定した。

### 2.7.1 実験方法

#### 2.7.1.1 試料

紙パルプ工場にある配管内液体中の赤色微細粉体をメンブレンフィルターで

ろ過後、フィルターのろ過残渣を用いた。

メンブレンフィルター上の試料を遠心分離機で分離し、回収したものを  
用いた。

#### 2.7.1.2 装置

X線回折法の実験条件は、2.6.1.2及び2.6.1.3に示した通りである。

## 2.7.2 結果

試料の水をメンブレンフィルターでろ過した残渣を入手したが、試料量が少ないため、メンブレンフィルターを直接サンプルホルダーにセットし測定した。得られたX線回折図を図2-33aに示す。33.1°、35.5°に小さなピークと、8.3°、21.5°、22.6°付近にブロードなスペクトルが確認されたものの、データベースに一致する成分は確認されず、バックグラウンドが全体的に高くなった。ろ過に使用したメンブレンフィルターとサンプルホルダーに使用した両面テープが、バックグラウンドを上昇させた原因と推定される。次に、メンブレンフィルターから回収した試料を無反射試料板の上に置き、高速検出器により測定した。その結果を図2-33bに示す。酸化第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\Delta$ )の最強線35.5°と、サブピーク24.0°、33.1°、40.7°、49.3°、53.9°、及び四酸化鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $\blacktriangle$ )の最強線35.6°とサブピーク30.2°、43.2°、57.1°が検出された。酸化第二鉄(ヘマタイト)は赤錆、四酸化鉄(マグネタイト)は黒錆と呼ばれており、配管内液体中の赤色微細粉体成分は、酸化第二鉄と四酸化鉄の混合物であると同定することができた<sup>2-48)~2-49)</sup>。

紙パルプ工場にある配管内液体中の赤色微細粉体成分は、酸化第二鉄と四酸化鉄の混合物と同定することができた。

一般的な試料ホルダーでは、試料量が1000 mg必要であるが、今回の検討で5 mg程度と微量であっても定性分析できることが確認できた。これは、平行ビーム法、高速検出器及び無反射試料板を組み合わせることによって、高感度でしかも無反射試料板から発生するX線のバックグラウンドを低く抑えることができたためである。

大毛<sup>2-50)</sup>らは、少量サンプルを測定するために無反射試料板とガラスホルダーを比較する実験を行った。無反射試料板は、ガラスホルダーに比べ、X線を反射し難く、試料板からのバックグラウンドを低く抑えることができ、微量なサンプルでも高いP/B比を得ることができると報告している。

今まで、微量試料における結晶成分の分析は困難であったが、高速検出器を用いることで、工場の工程内の微量分析が可能となり、工程管理に役立つ微量分析法を開発することができた。

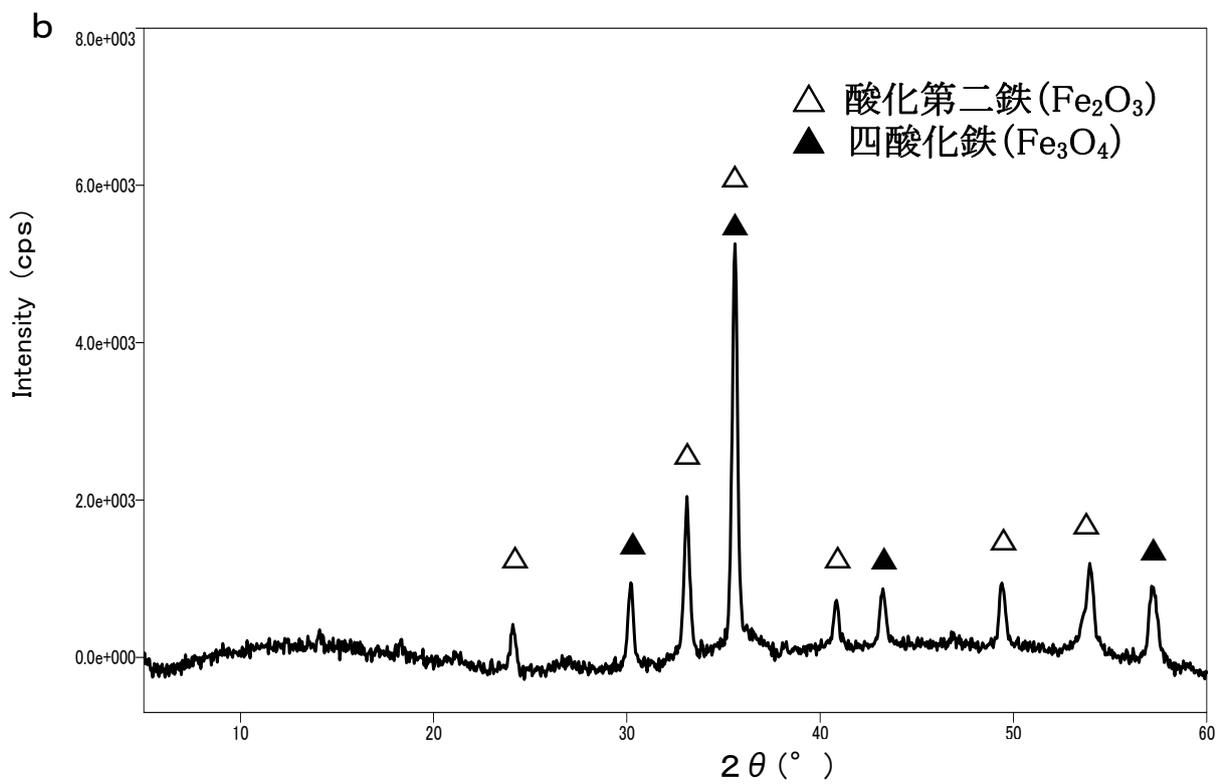
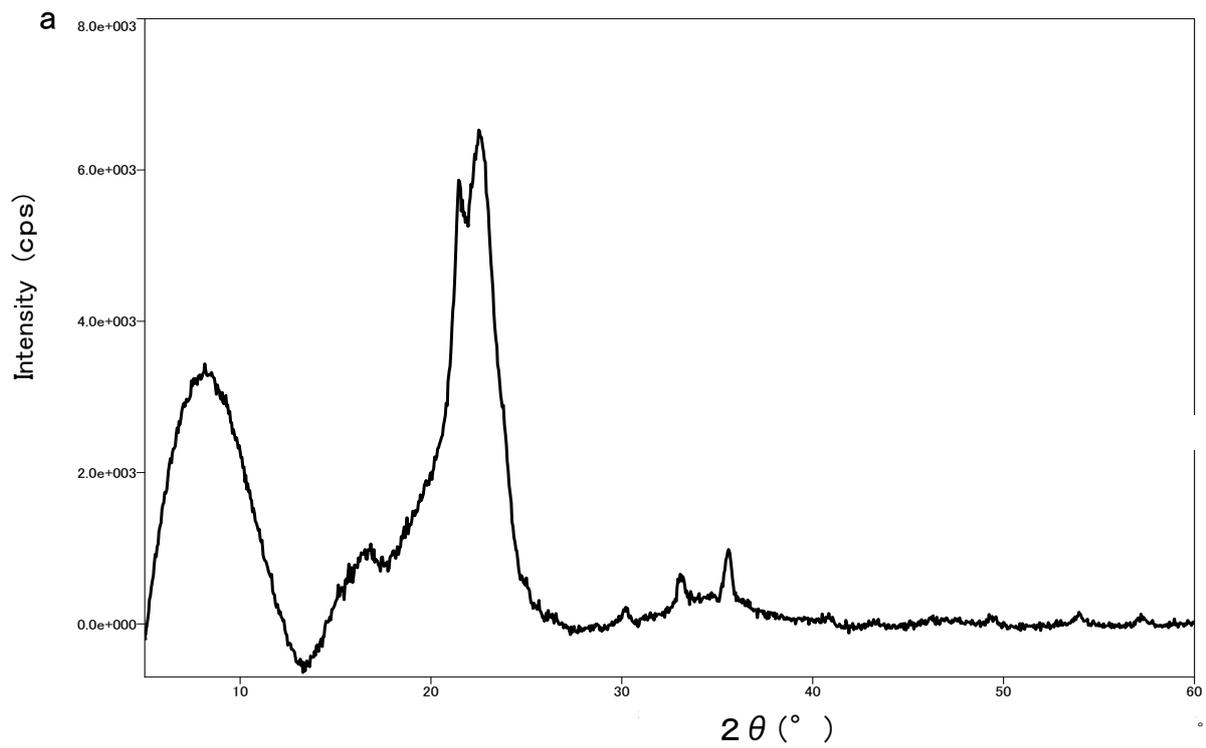


図 2-33 X線回折図 (a:SC 検出器, b:高速検出器)

## 2.8 結論

本研究では、X線回折法で石英を微量検出するために、前処理の検討を行い、0.1 wt%まで微量分析可能な方法を確立した。さらに、走査型電子顕微鏡、学振式摩擦試験機を適用し、タルク填料中の石英含有量が版摩耗と相関するのか検討した。その結果、明らかにタルク填料中の石英が版摩耗の原因であり、填料中に極微量存在することでも版摩耗トラブルを起こすことが判明した。

今まで、オフセット印刷における版摩耗トラブルの解明が長年できなかったが、微小微量分析方法が開発できたことで版摩耗トラブルのメカニズムを解明することができた。

平行ビーム法と高速検出器を組み合わせたX線回折法による分析方法の開発を行ない、分析範囲目標(表2-2)を達成することができた。また、本研究で分析した、オフセット印刷における版摩耗トラブルの原因調査として、タルク填料中の微量混合物以外に、紙中における異物、湾曲した印刷版、市販機能紙に含まれる微小粉体及び紙パルプ工場における配管内液体中の赤色微細粉体などの微量分析への適用も行なった。以上の得られた結果から、微小微量分析のニーズに対応できる分析方法を確立することができた。また、微小微量の新規分析方法を用いることによって新製品

の研究・開発に役立つことが判明した。今後、研究・開発の適用分野は、さらに広がっていくものと考えられる。

## 第3章 蛍光X線分析法を用いたRPF中塩素含有量の分析法の開発

### 3.1 緒言

製紙産業では化石エネルギーの削減策として、Refused Paper & Plastic Fuel (RPF)をバイオマスボイラーの燃料として積極的に使用することに取り組んでいる(図 3-1)<sup>3-1)~3-17)</sup>。RPFは再生困難な古紙、プラスチックなどから作った固形化燃料のことで、石炭、コークスなどの化石燃料の使用量を削減し、地球環境の温暖化防止に貢献できるという利点を持っている(表 3-1)<sup>3-18)~3-21)</sup>。一方、RPFがボイラーに与える問題点として、過熱器に付着堆積した低融点塩化物が過熱器を腐食させるという問題がある<sup>3-21)~3-25)</sup>。この腐食問題は、RPF中の塩素が主原因といわれ、各工場では受け入れ基準値を塩素濃度0.3%以下に管理している(表 3-2)。

長時間付着堆積した低融点塩化物はボイラーの配管を減肉させ、最悪の場合、減肉破裂を引き起こし、ボイラーが停止するケースもある。KP工場(クラフトパルプ)はボイラーによって動力を賄っているため、減肉破裂によりKP工場全体が停止する可能性もある。紙の製造安定化及び高品質化に向けた予防対策として、ボイラーを停止させることがないようにRPF中の塩素量を正確、迅速に分析することが重要である。

塩素の分析方法については、JIS Z7302-6 廃棄物固形化燃料第6部全塩

素分試験方法が公定法<sup>3-26)~3-34)</sup>として規定されている。全塩素分試験方法は、原理的にも精密分析となるため、1日に10検体以上の多数のRPFを毎日迅速に測定することは困難である。そこで、各工場では、全塩素分試験方法の代わりに蛍光X線分析法(XRF)<sup>3-35)~3-39)</sup>を導入し、塩素の受け入れ管理を行なっている。

この検討を行なうに当たり、まず初めに公定法である全塩素分試験方法により、同じRPF試料を複数の機関に分析依頼したところ、塩素量が想定値より高めとなった試料があった(図3-2)。

また、XRF法により、同じRPFを2つの工場で測定したところ、分析値に問題が発生した(図3-3)。A工場は、想定される塩素濃度に対し高い値を示し、B工場では、塩素濃度が低い値を示すということが分かった。

本研究では、RPFの塩素含有量を正確に測定するために以下の検討を行なった。

① 全塩素分試験方法：RPFの前処理法及び分析方法に着目した。塩素量が想定値より高めの試料については、イオンクロマトグラフィーによってイオン量を調べ、原因究明を行なった。

② XRF法：RPFの前処理法<sup>3-40)</sup>、塩素の検量線標準板<sup>3-35)</sup>の2つに着目した。特に、RPFの前処理法では水分、粉碎、成型、無

限厚について、検量線標準試料に関しては、装置メーカー推奨の標準試料(塩化ナトリウム水溶液、ポリエチレン標準板)と新たに RPF に適用できる標準板について検討した。検討結果から工場で使用している、エネルギー分散型 XRF 法を用い、RPF の前処理法及び検量線標準板の条件ごとに調査し、原因究明を行なった。



図 3-1 バイオマスボイラー燃料の RPF(小, 中, 大)

表3-1 RPFの特徴<sup>3-1)</sup>

項目	備考
1 品質が安定	選別された産業廃棄物・一般廃棄物を原料としているため、品質が安定
2 熱量のコントロールが可能	古紙と廃プラスチックの配合量を変えることができるため熱量変更が可能
3 高カロリー	原料として廃プラスチックを使用しているため熱量が高く、石炭・コークス並みである
4 ハンドリング性が良い	固形で密度が高いため、石炭・コークスと同等の利便性、輸送効率も良い
5 ボイラー等の燃焼炉における排ガス対策が容易	品質が安定しているため、塩素ガス発生によるボイラー腐食が少ない
6 他燃料に比較して経済性がある	現状で石炭の1/3～1/4と低価格で再生可能なエネルギーである
7 環境にやさしい	エネルギー効率が良く、化石燃料の削減、CO <sub>2</sub> 削減ができ地球温暖化防止に寄与

表3-2 RPFの品質<sup>3-2)</sup>

試料	RPF-coke		RPFの品質		測定方法
	-	A	B	C	
高位発熱量 (MJ/kg)	33以上	25以上	25以上	25以上	JIS 7602-2
水分 質量分率(%)	3以下	5以下	5以下	5以下	JIS 7602-3
灰分 質量分率(%)	5以下	10以下	10以下	10以下	JIS 7602-4
全塩素分 質量分率(%)	0.6以下	0.3以下	0.3を超え 0.6以下	0.6を超え 2.0以下	JIS 7602-6

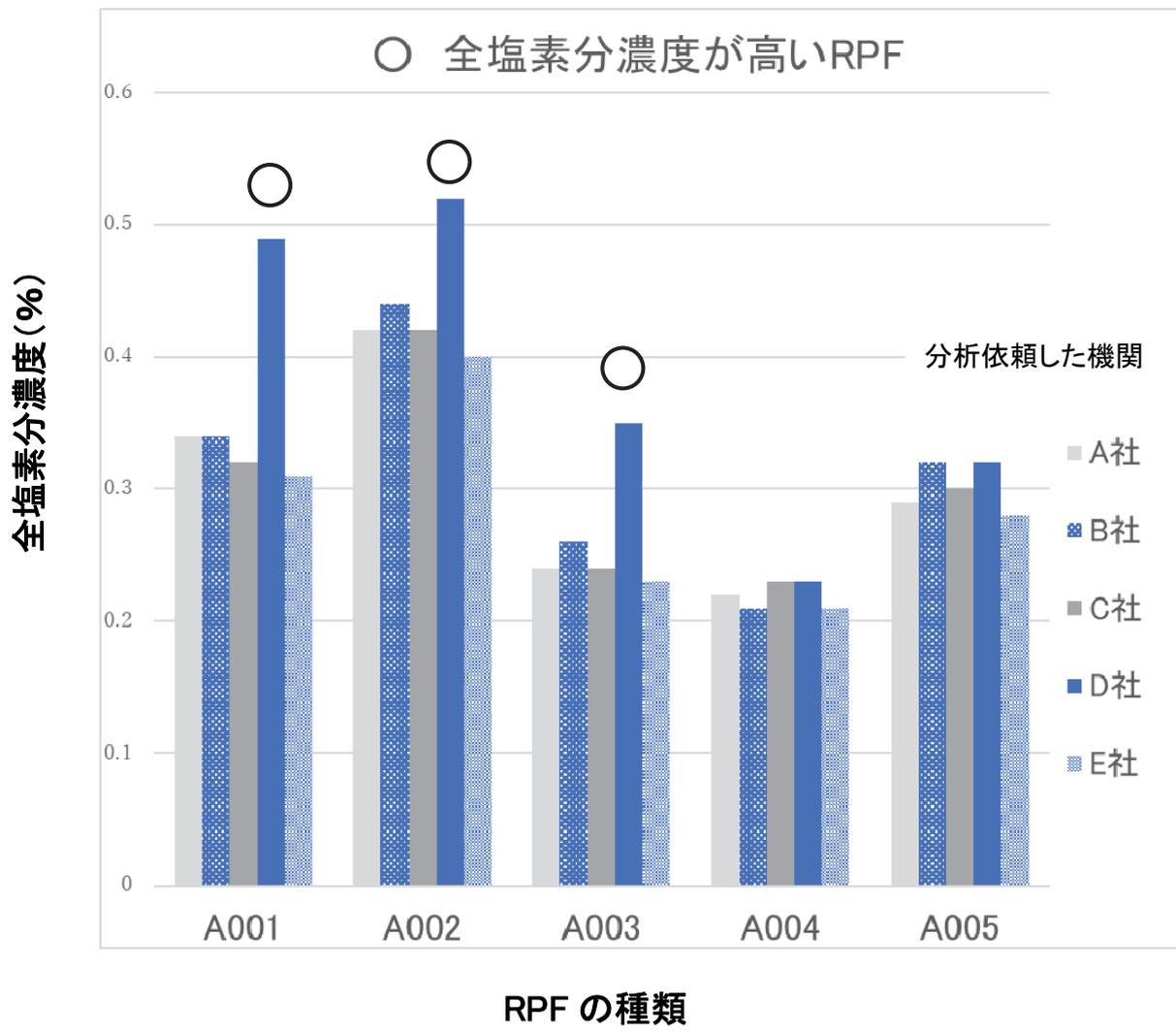


図3-2 全塩素分濃度の分析結果

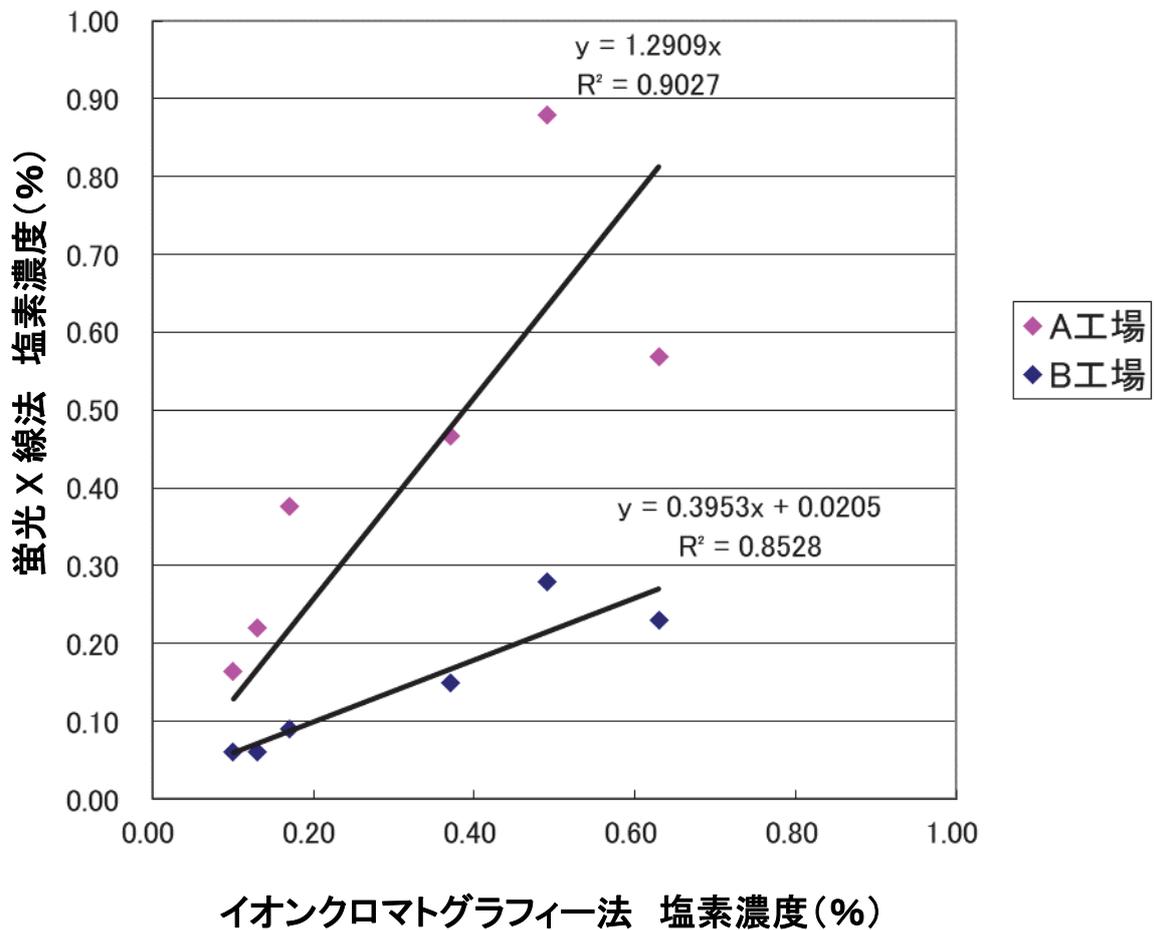


図3-3 2工場で測定したイオンクロマトグラフィー法と蛍光X線分析法による結果の比較

A工場: メーカー推奨標準として塩化ナトリウム水溶液を使用

B工場: メーカー推奨標準として塩素を含浸したポリエチレン板を使用

## 3.2 全塩素分試験方法の検証

### 3.2.1 実験方法

#### 3.2.1.1 試料

全塩素分試験方法を検討するために、産業廃棄物から製造した一般的なRPF試料5点を用いた。各試料はミキサーを用いて5 mm径以下に粉碎した。また、RPFの試料としては、塩素濃度の受け入れ基準値である0.3 %付近を準備した。

#### 3.2.1.2 装置

前処理方法： 燃焼管式空気法及びボンベ式質量法では、JIS Z7302-6に従って処理を行なった。

分析方法： IC法では、JIS Z7302-6及びJIS K0127、硝酸銀滴定法では、JIS Z7302-6にそれぞれ従って分析を行なった。

#### 3.2.1.3 全塩素分試験方法の検証

全塩素分試験方法には、試料を、あらかじめ950～1100℃に加熱した石英製燃焼管中に空気を導入して燃焼させる燃焼管式空気法、また、あらかじめ水を入れた蓋のついた筒状の鉄製容器(ボンベ)に試料皿を入れた後、酸素を圧入して燃焼させるボンベ式質量法によって、それぞれ生じたガスを水に吸収させて、イオンクロマトグラフィー(IC法)及び硝酸銀滴定法によ

て塩素分を求める方法がある。前処理方法は、燃焼管式空気法及びポンベ式質量法の2通り、分析方法は、IC法及び硝酸銀滴定法の2通りである。

同じRPF試料を依頼分析したところ、塩素量が想定より高めの試料があった。RPFメーカーに確認したが、原因がつかめなかった。そこで、塩素量が既知の5種類のRPFを準備し、5社の分析機関で試験し、原因を調査した。

#### 3.2.1.4 全塩素分試験方法の装置と分析方法

RPF中の全塩素測定は、廃棄物固形化燃料の全塩素分試験方法(JIS Z7302-6)に規定されている。表3-3に示す通り、前処理方法は燃焼管式空気法及びポンベ式質量法、分析方法はIC法及び硝酸銀滴定法が示され、4通りの分析方法が考えられる。

本研究では、以下の条件で分析した。サンプル粉碎処理は、RPFをプラスチック粉碎機(吉田製作所製1005型)で8mm径以下に粉碎(約10分)、さらに微粉碎機(吉田製作所製冷却式ウィレーミル1029-J型)で2mm径以下に粉碎(約20分)し混合した。塩素分析法では、試料を約0.5~1.0gになるように正確に秤量し、燃焼管式空気法(TOYO KAGAKUSANGYO社製CT-4S型)で前処理し、IC法にて塩素イオンの分

析を行なった.

表 3-3 全塩素分試験方法における前処理法と分析方法

分析機関	前処理法	分析方法
A 社	燃焼管式空気法	IC 法
B 社	燃焼管式空気法	IC 法
C 社	ボンベ式質量法	IC 法
D 社	燃焼管式空気法	硝酸銀滴定法
E 社	ボンベ式質量法	IC 法

## 3.2.2 結果

### 3.2.2.1 全塩素分試験方法

全塩素分試験は A 社， B 社， C 社， D 社及び E 社の 5 機関でそれぞれ測定した。 前述の表 3-3 に示したように， 分析機関を調査したところ， 前処理は燃焼管式空気法， 分析方法は IC 法が一般的であった。 塩素量が想定より高めの試料があった D 社の前処理は， 燃焼管式空気法， 測定は， 硝酸銀滴定法であった。 RPF の試料は， 3.2.1.4 に示すサンプル粉碎処理で行い， 同じ試料を分析機関に提出した。

全塩素分試験結果を， 図 3-2 に示す。 5 社の分析機関のうち D 社の RPF-A001～A003 が， 他の分析機関と比べ塩素量が 0.1～0.2 %高い値であった。 一方， D 社の RPF-A004 及び RPF-A005 は， 他の 4 社と同等であった。 そこで， 塩素イオンを含む 7 種のイオンを IC 法で調査した(図 3-4～3-8)。 目的の塩素イオン( $\text{Cl}^-$ )の他に， フッ素イオン( $\text{F}^-$ )， 亜硝酸イオン( $\text{NO}_2^-$ )， 臭素イオン( $\text{Br}^-$ )， 硝酸イオン( $\text{NO}_3^{2-}$ )， リン酸イオン( $\text{PO}_4^{2-}$ )及び硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )について調べた。

D 社を調べたところ塩素イオンが高かった RPF-A001～A003 は， 臭素イオンが高いレベルであった。 一方， 塩素イオンが他の 4 社と同等であった RPF-A004～A005 は， RPF-A001～A003 に比べ臭素イオンが低いという結果

であった。なお、臭素イオン以外に塩素量を高くするイオンは見つからなかった。D社以外の残り4社は、ほぼ同等で良好なクロマトグラムが得られた。

舛田<sup>3-41)</sup>は、塩素イオンの各種化学分析方法を原理別に分類し、塩素イオンの分析方法の原理と問題点を紹介している。塩素イオンの分析方法の中で、重量法、容量法、吸光光度法、電気分析法(硝酸銀滴定法は、電位差滴定法とも呼ぶ)は、いずれも $\text{Br}^-$ (臭素イオン)、 $\text{I}^-$ (ヨウ素イオン)などが妨害イオンとなると報告している。

新野<sup>3-42)</sup>らは、塩素イオンの電位差滴定法を検討したがモール法(沈殿滴定法)と比較してやや高い測定値となり、塩中の塩化物イオンの測定法として適さなかったと報告している。古賀<sup>3-43)</sup>らは、塩化物イオンと同様のハロゲンである、臭素イオンなどが含まれていた場合、銀イオンと難溶性の臭化銀の沈殿を生成するため、硝酸銀滴定法では塩化物イオンにこれらを加えた測定値が得られる場合があると報告している。しかし、姫野<sup>3-44)</sup>らは、銀-塩化銀電極が様々な分析法で用いられ、塩中の塩化物イオン測定に適用することができたと報告している。古賀<sup>3-43)</sup>らは、この点について、ビュレットのノズルと指示電極の位置が重要と指摘している。滴定溶液をできるだけ拡散した後に、指示電極に到達するように攪拌による流れの向きを考

慮することが重要であるとし、多くの検証試験により妥当性が確認されたと報告している。

今回の測定から、硝酸銀滴定法で測定した際は、塩素イオンの他に臭素イオンも同時に定量していた可能性が示された。しかし、上述の報告にある通り、現在の硝酸銀滴定法の装置は、改良が施され塩素イオンについては、十分な精度、妥当性が得られていると報告されている。

なお、全塩素分試験方法で塩素濃度に不明な点が見つかった場合、塩素イオンを含めた7種イオンの解析ができるIC法が有効で、イオン濃度の問題解決に繋がる有効な分析方法であることが確認できた。

# 分析センター測定 RPF-A001

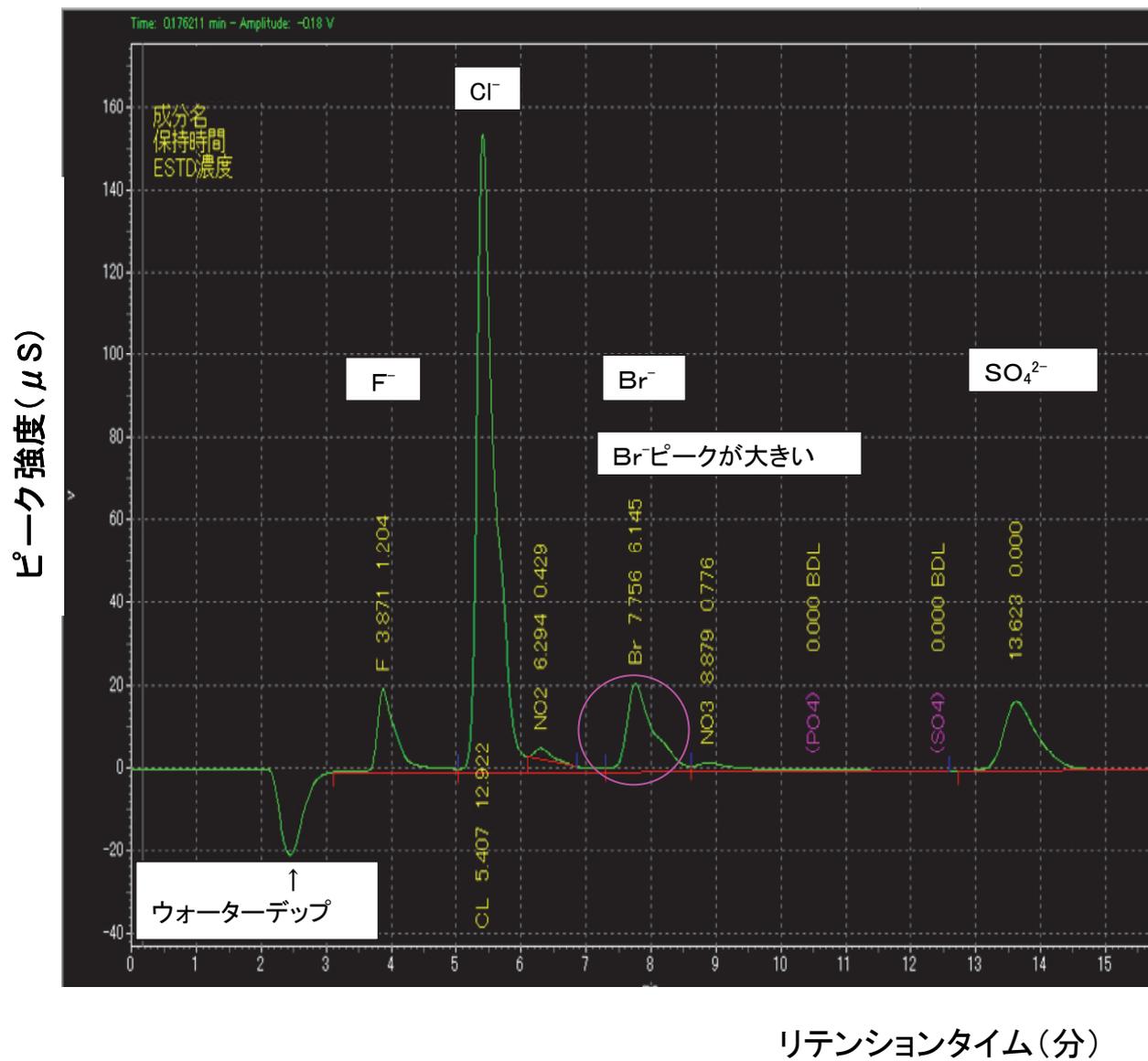


図 3-4 RPF 処理水 RPF-A001 のクロマトグラム(陰イオン)

分析センター測定 RPF-A002

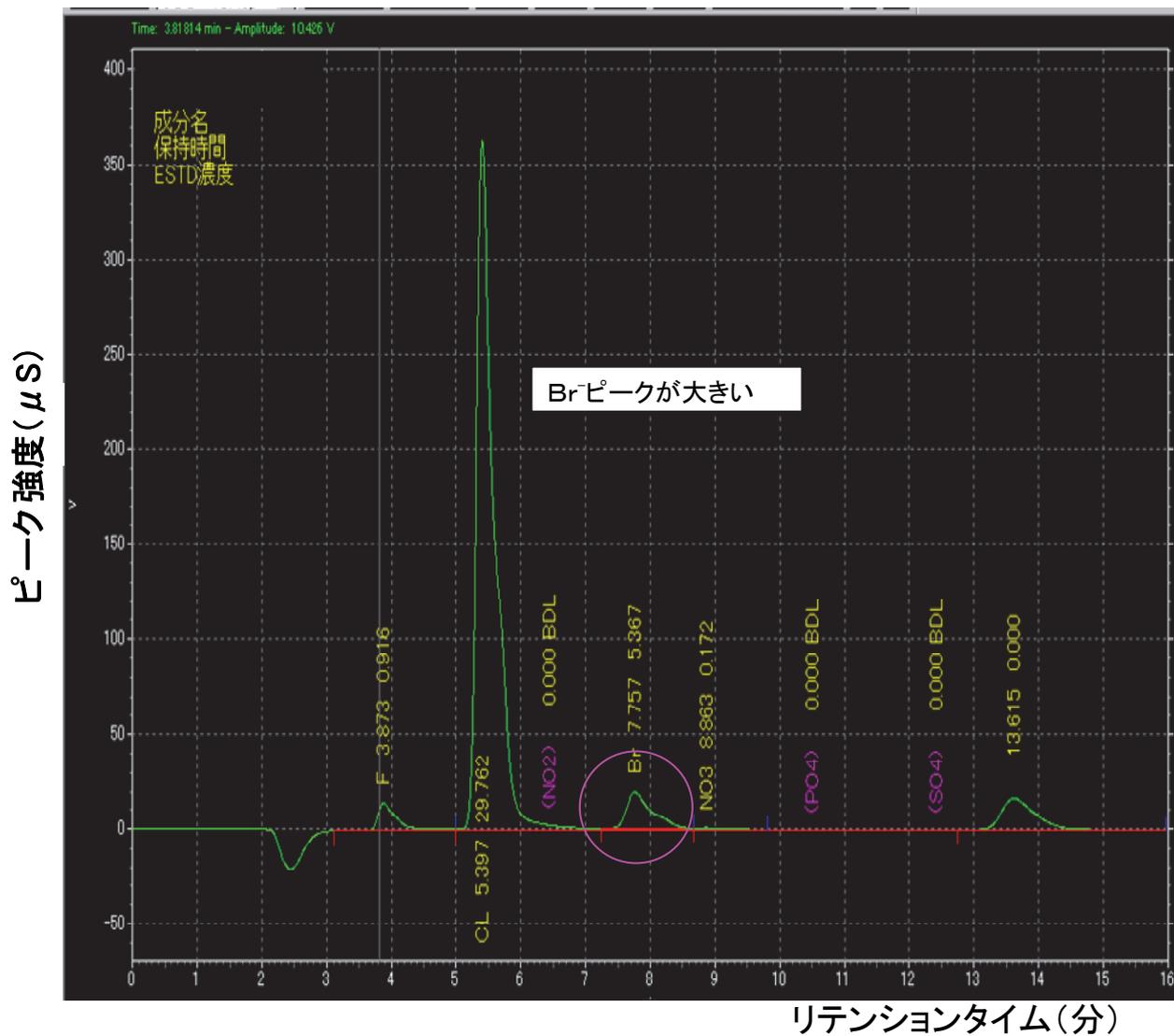


図 3-5 RPF 処理水 RPF-A002 のクロマトグラム(陰イオン)

分析センター測定 RPF-A003

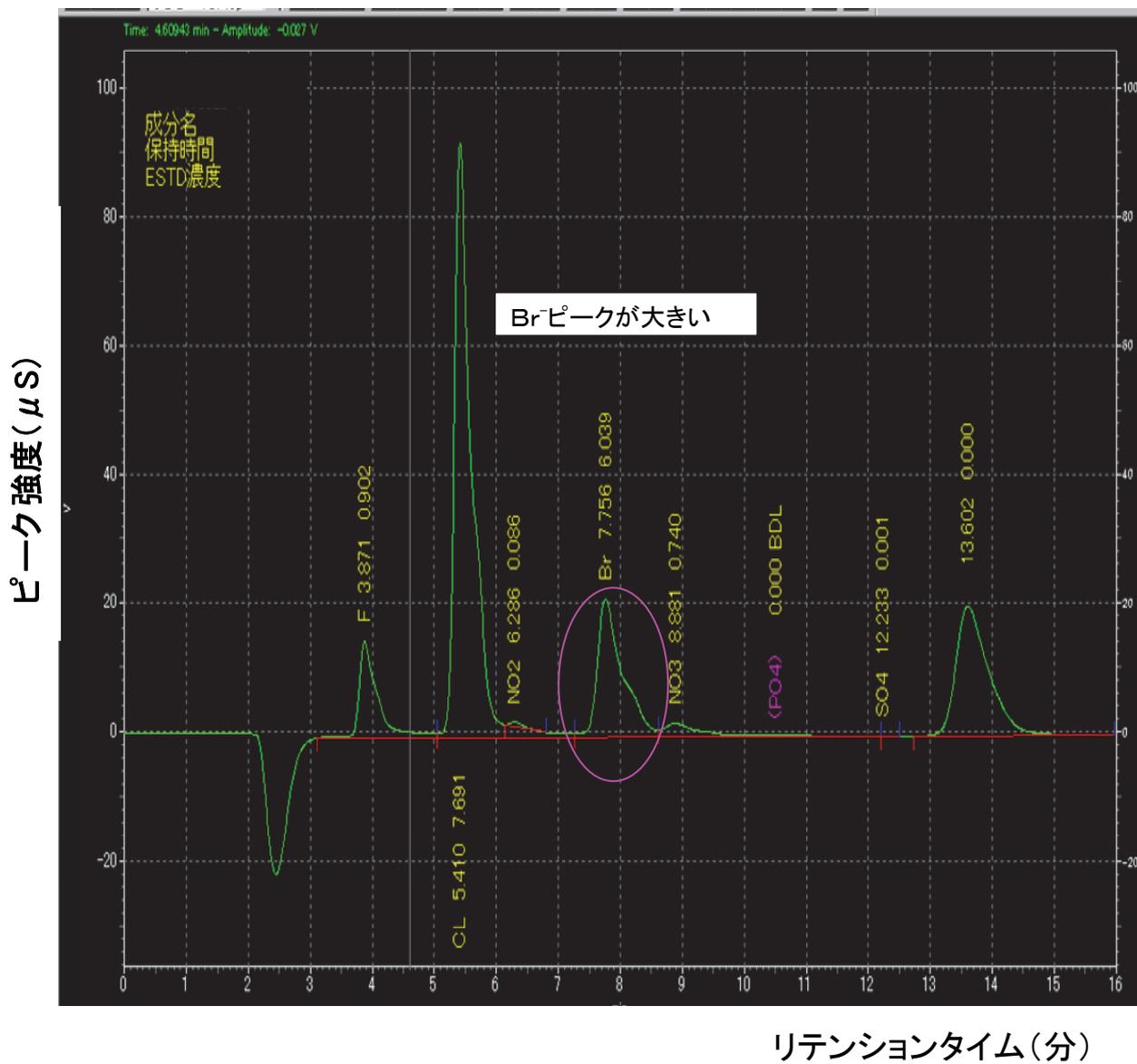


図 3-6 RPF 処理水 RPF-A003 のクロマトグラム(陰イオン)

分析センター測定 RPF-A004

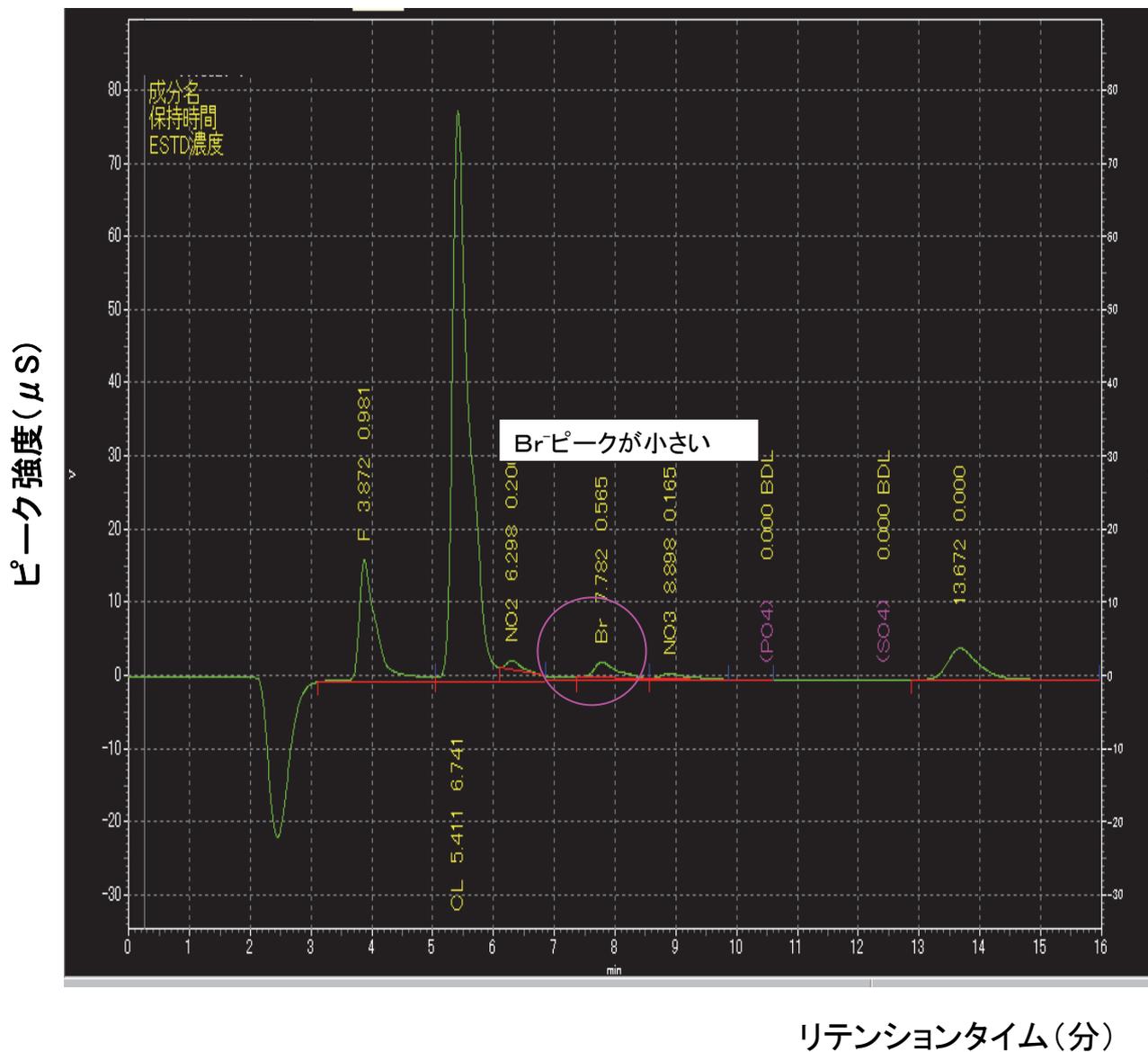


図 3-7 RPF 処理水 RPF-A004 のクロマトグラム(陰イオン)

# 分析センター測定 RPF-A005

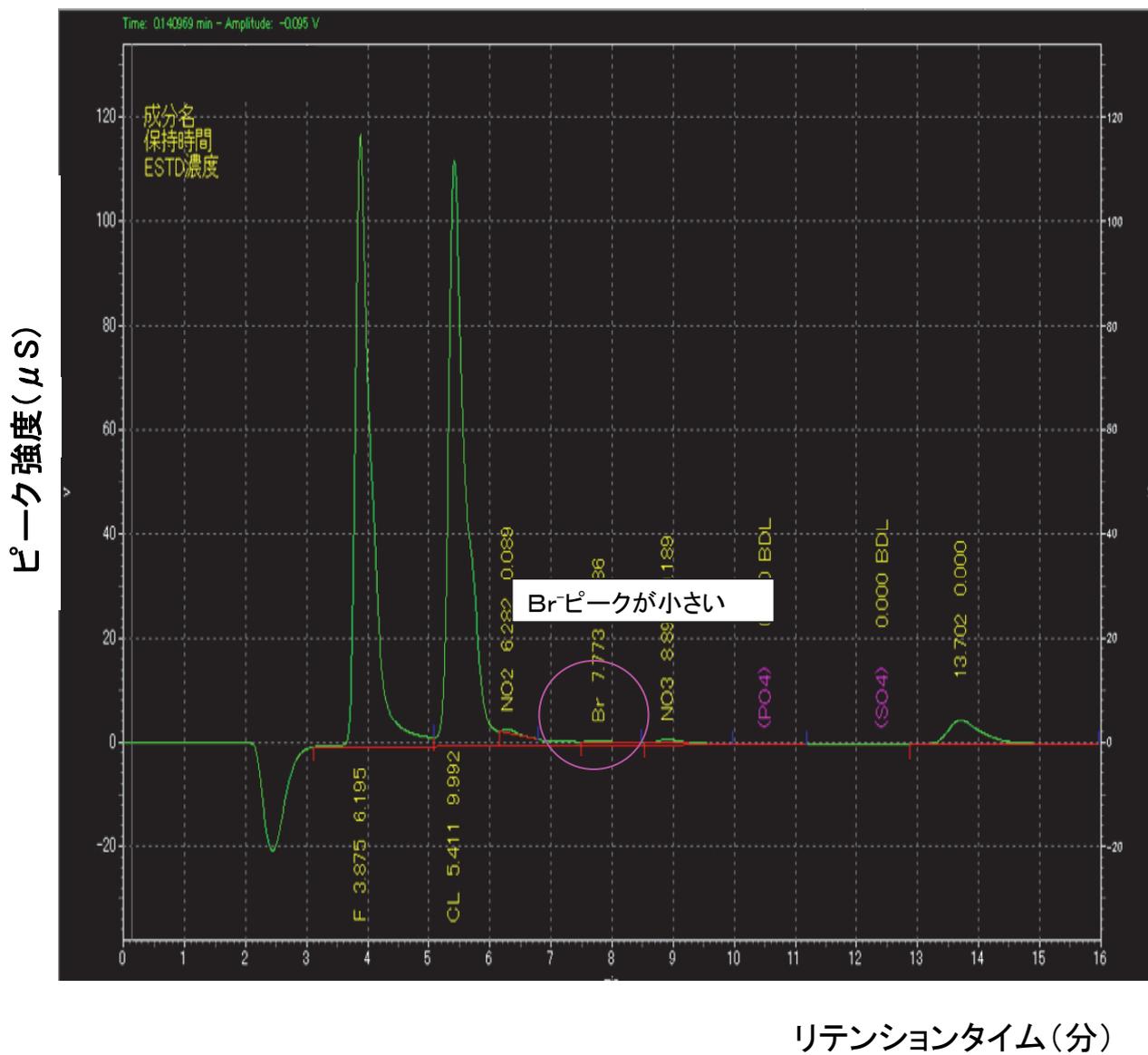


図 3-8 RPF 処理水 RPF-A005 のクロマトグラム(陰イオン)

### 3.3 波長分散型 XRF を用いた検討

#### 3.3.1 実験方法

##### 3.3.1.1 試料

RPFの前処理である水分，粉砕，成型を検討するために産業廃棄物から製造した一般的なRPF試料10点を用いた。

試料の無限厚を検討するために，産業廃棄物から製造した一般的なRPF試料6点を用いた。

RPF検量線作成のため，水分は絶乾状態，粉砕は試料の大きさを2 mm径以下に処理した，産業廃棄物から製造した一般的なRPF試料20点を用いた。

##### 3.3.1.2 装置

波長分散型 XRF の測定条件を表 3-4 に示す。装置は，スペクトリス社製 PW2404(波長分散型/下面照射)を使用した(図 3-9)。

表 3-4 XRF の測定条件

測定項目	使用条件
測定元素	塩素 K $\alpha$ 線
X線管	Rh ターゲット
印加電圧 (kV)	32
印加電流 (mA)	125
測定時間 (秒)	40
分光結晶	Ge111
塩素測定角度 (°)	92.8
測定雰囲気 (Pa)	5
測定径 (mm)	27

※詳細な分析条件は装置メーカー推奨の条件を用いた。



図3-9 波長分散型XRFの本体

### 3.3.1.3 XRF の原理と基本構造(波長分散型)

XRF は、試料に X 線を照射することによって、その物質を構成する原子の内殻電子が励起され、生じた空孔に外殻の電子が遷移する際に放出される蛍光 X 線を検出する方法である(図 3-10)。その波長(エネルギー)は内殻、外殻のエネルギー差に対応し、元素ごとに固有であるため、得られたスペクトルより元素の同定を行ない(定性分析)、その強度から元素濃度を得ることが出来る(定量分析)。XRF の定量分析の概要を説明する。定量分析は、絶対検量線法に準じ、濃度既知の標準板を数点用意する。塩素モードの条件で測定し、横軸に塩素濃度と縦軸に X 線強度の関係を示す検量線を作成する。さらに、試料を同一条件で測定して得られた X 線強度から、検量線をもとに計算式より塩素濃度が算出できる。

XRF 装置の基本構造<sup>3-45)</sup>は照射源、試料室及び検出器である。XRF 装置は、エネルギー分散型と波長分散型の 2 種類がある(図 3-11)。工場ではエネルギー分散型を、研究所の分析センターでは波長分散型を使用している。さらに XRF 装置を詳細に説明すると、X 線を試料に照射し、発生する蛍光 X 線を直接検出器で検出するエネルギー分散型に対し、波長分散型は、検出器の前に分光結晶を設置し、X 線を異なるエネルギーごとに分

離し、特定の波長を持つ X 線強度として検出する。一般的に、波長分散型は、エネルギー分散型に比べ、エネルギー分解能が高く、精度が良いことが知られている。しかし、塩素濃度 0.1 %程度であれば、エネルギー分散型でも十分に分析可能である。

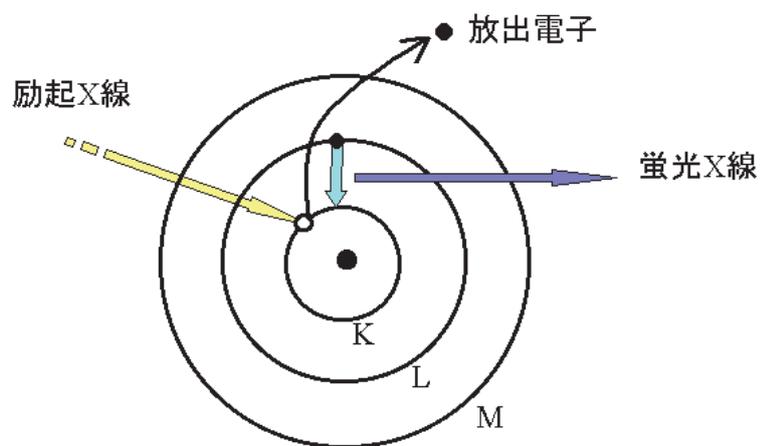


図 3-10 蛍光 X 線の原理

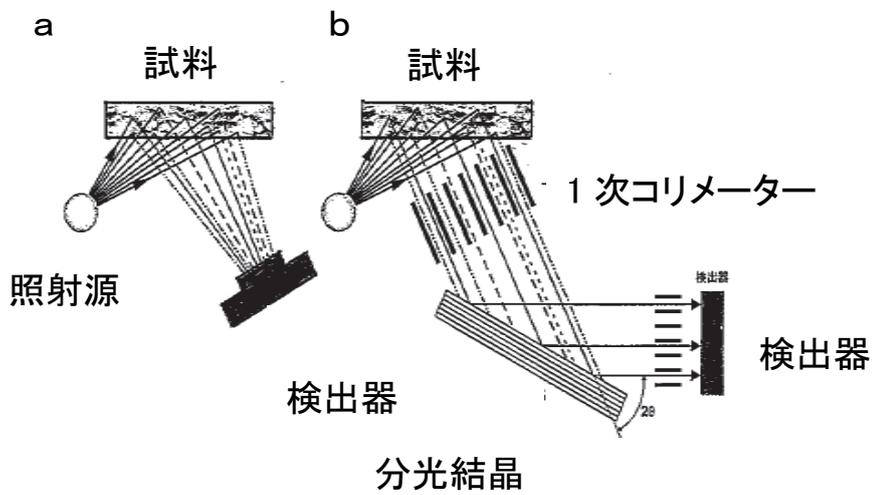


図 3-11 XRF の基本構造(下面照射) <sup>3-45)</sup>

a エネルギー分散型, b 波長分散型

(下面照射とは, X 線照射源を試料の下から当てる仕様)

#### 3.3.1.4 前処理方法の検討

工場では、XRF を用いて RPF の受け入れ管理を行なっているが、工場間で比較したところ、塩素量に差異が発生していることが分かった。差異が発生した理由として、以下の要因が考えられた。試料の前処理を行わず直接 RPF を測定する誤差、試料を手で触ってしまう汚染、試料の前処理方法の違い、エネルギー分散型 XRF のピークの検出方法、検量線の標準試料の違いなどが考えられた。XRF の前処理法を検討したところ、試料の水分、粉碎、成型、無限厚の 4 項目の影響が大きいことが分かった。

水分は、試料によって吸湿の程度が異なると秤量時の誤差が大きくなる。また、吸湿した試料は、測定時の装置内真空度に悪影響を与え、安定した X 線強度が得られないケースがある。今回の水分測定では、ミキサーで 5 mm 径以下にした後、ウィレーミルで 2 mm 径以下に細かく粉碎処理を施した RPF を用いた。RPF を絶乾にした試料、水分 5 %、10 % になるように処理した試料の 3 水準を準備し、表面と裏面の X 線強度を測定した。絶乾にした試料の表面と裏面の X 線強度を 100 % として規格化し、水分 5 %、10 % の X 線強度の変動率を検討した。

次に、粉碎と成型について検討した。現状を調査すると、工場では RPF に様々な前処理を施している。一例を紹介すると、図 3-12(a) に示す、

円柱状の RPF を湾曲している面で、そのまま測定しているケース(測定面は接触している一部分であり値が低く測定される)、図 3-12(b)に示す、輪切りにカッティングした後の凹凸のある断面で測定しているケース(断面は凹凸が大きく値が低く測定される)、そして図 3-12(c)に示す、粉砕した RPF を測定する前に指で押しているケースもあった(指押し法は成型していないため値が低く測定される)。このように工場によっては、XRF 前処理として不適切な方法が行なわれていたため、改良が必要であった。XRF では、同じ成型条件で粉末試料のプレスを行なっても、試料の粒径が異なるとX線強度の変化が生じることが知られている。そのため、必要に応じて試料を粉砕した後の粒径と成型の条件を一定にする必要がある。粉砕・成型試験用の RPF を絶乾にして 9 水準を準備した。

粉砕処理しない RPF の輪切りは、ギロチンカッターを用いて輪切りにカッティングした。輪切りの RPF を準備しミキサーを用いて粉砕処理により 5 mm 径以下にしたもの、ウイレーミルで 2 mm 径以下になるように粉砕したものの、3 水準とした。

さらに、輪切り、ミキサー、ウイレーミルの 3 水準に対応するように成型処理したものを準備した。成型では人間による指押し、金型を使用した手動プレス 10 トン成型、同じく金型を使用した電動プレス 20 トンで成型した 3

水準の条件に設定した。さらに、ウィレーミルで 2 mm 径以下になるように細かく粉砕した試料と、金型を使用した一番圧力の強い電動プレス 20 トンで成型した試料を 100 %として規格化した。試料の前処理条件は、粉砕 3 水準と成型 3 水準の組み合わせで合計 9 水準とし、その時の X 線強度を測定した。この RPF の粉砕・成型を調査し、最適条件を検討した。

XRFでは、試料の厚さが異なると、発生するX線強度が異なることが知られている。現状を調査すると、工場で前処理しているRPFの厚さが薄いもので2 mm位から、厚いもので6 mm位とばらばらであり、試料の厚さに由来するデータのばらつきが懸念された。そのため、試料の厚さを増やしても強度が変化しない一定の厚さが必要である。この一定の厚さのことを無限厚<sup>3-46)</sup>と呼ぶ。測定毎にRPFの塩素濃度の異なる試料を6種類選んだ。試験に使用するためRPFを絶乾にし、試料の厚さを0.8~9.6 mmになるように、1種類あたり7水準を処理し、合わせて42水準のX線強度を測定した。

RPF検量線作成のため、IC法でRPF試料の塩素濃度を測定した。同じRPF試料を用いて改良前処理を施し、XRF法で塩素強度を測定した。

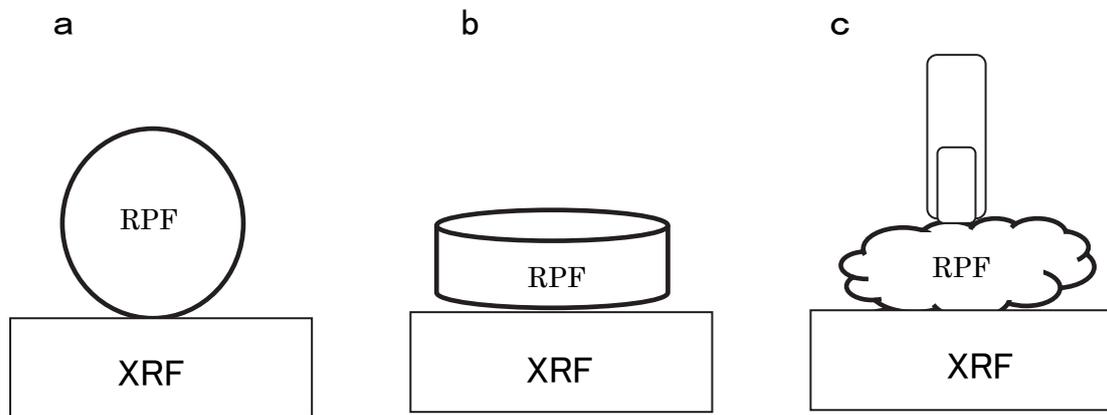


図3-12 RPFの測定イメージ図(a円柱状, b輪切りの断面, c指押し)

### 3.3.2 結果

#### 3.3.2.1 RPF の水分

水分 5 %含有の RPF は、塩素のX線強度が 10 %低下、そして水分 10 %含有の RPF では、20～30 %低下する事が分かった(図 3-13)。

萩原<sup>3-47)</sup>らは、ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置を用いる土壤中重金属の現場分析において、土壌試料に水分が含まれると重金属の定量値が低下する傾向が見られたと報告している。

各工場では、RPF 中塩素の入荷の受け入れ濃度を 0.3 %以下で、管理していることから、0.1 %レベルの精度の良い分析法が求められる。これにより、RPF の受け入れ検査の正確な塩素濃度測定を考えると、水分の影響が大きいことから、前処理には絶乾が必要と考える。

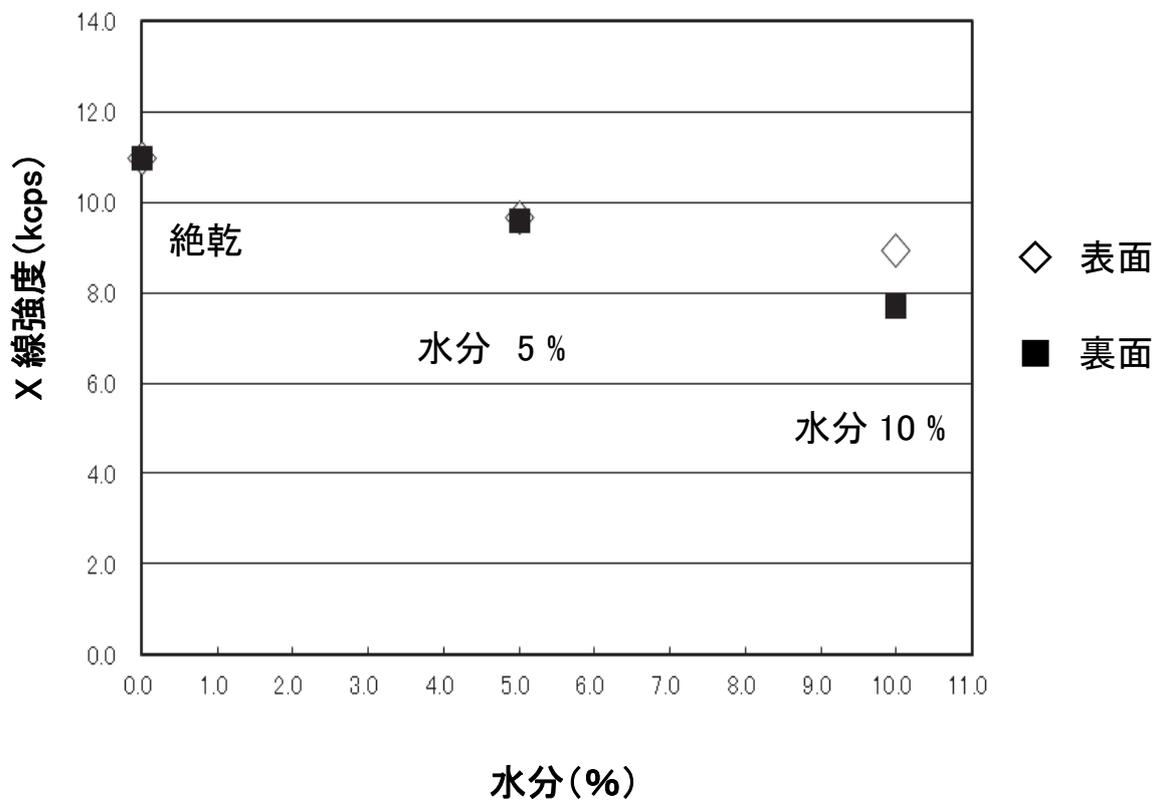


図 3-13 水分とX線強度の関係

### 3.3.2.2 RPF の粉碎・成型の最適条件

RPF の最適な粉碎・成型の処理方法を検討した。粉碎レベルを調査した結果、最適な塩素濃度を測定するためには、粉碎した大きさを 2 mm 径以下にすれば良好であることが分かった(表 3-5)。また、それ以上細かい 1 mm 径以下も確認したが、同等レベルであった。

成型レベルを調査した結果、最適な塩素濃度を測定するためには、圧力を 20 トンで金型成型をすれば良好であることが分かった(表 3-5)。また、それより少し圧力が弱い 10 トンも確認したが同等レベルであった。これより、RPF の受け入れ検査の精度の良い塩素濃度を考えると、粉碎した大きさを 2 mm 径以下、圧力を 10 トン以上で金型成型をすれば良好であることが分かった。

表 3-5 RPF の粉碎・成型条件と X 線強度との関係 (n=10 の平均値)\*1

単位: kcps (割合%)

成型		人間	手動プレス	電動プレス
粉碎		指押し	10トン	20トン
輪切り (大きい塊状)	10 mm 径以上	×	×	×
		14.5±4.90 (74)	14.8±4.13 (76)	15.3±4.05 (78)
ミキサー (粗い粉状)	5 mm 径以下	×	△	△
		13.9±3.71 (71)	18.3±2.96 (93)	18.3±2.96 (93)
ワイレーミル (細かい粉状)	2 mm 径以下	×	○	○
		14.0±2.99 (71)	19.6±1.12 (100)	19.6±1.12 (100)

\*1: 前処理の評価(分析センター) ○: 良い(X線強度が十分ある)、  
△: 少し悪い(X線強度が少し弱い)、×: 悪い(X線強度が非常に弱い)

### 3.3.2.3 RPF の無限厚の測定

RPF の厚さと蛍光 X 線強度の関係から無限厚を検討した(図 3-14). RPF の厚さを 0.9 mm から 9.6 mm まで段階的に厚くして検討したところ, 3.2 mm の厚さで無限厚になることが分かった. これより RPF の受け入れ検査の正確な塩素濃度を考えると, 無限厚を 3.2 mm 以上にすることで良好になることが判明した.

佐藤<sup>2-46)</sup>は, 蛍光 X 線による無限厚測定の有用性について説明している. 蛍光 X 線方式は, 顕微鏡断面法や電解式とは異なり, 試料を破壊することなく, そのまま薄い皮膜の厚みを測定でき,  $\beta$  線後方散乱法や渦電流法のようにプローブ等を測定面に接触させることなく, 非接触で測定するため, 試料を傷つける恐れがないという特長を有していると報告している.

改良前処理法は, 水分は絶乾状態, 粉碎は試料の大きさを 2 mm 径以下, 成型は金型を使用し圧力 10 トン以上, 無限厚 3.2 mm 以上になっていることが重要である. 改良前処理法によって前処理の課題が解決できることが分かった.

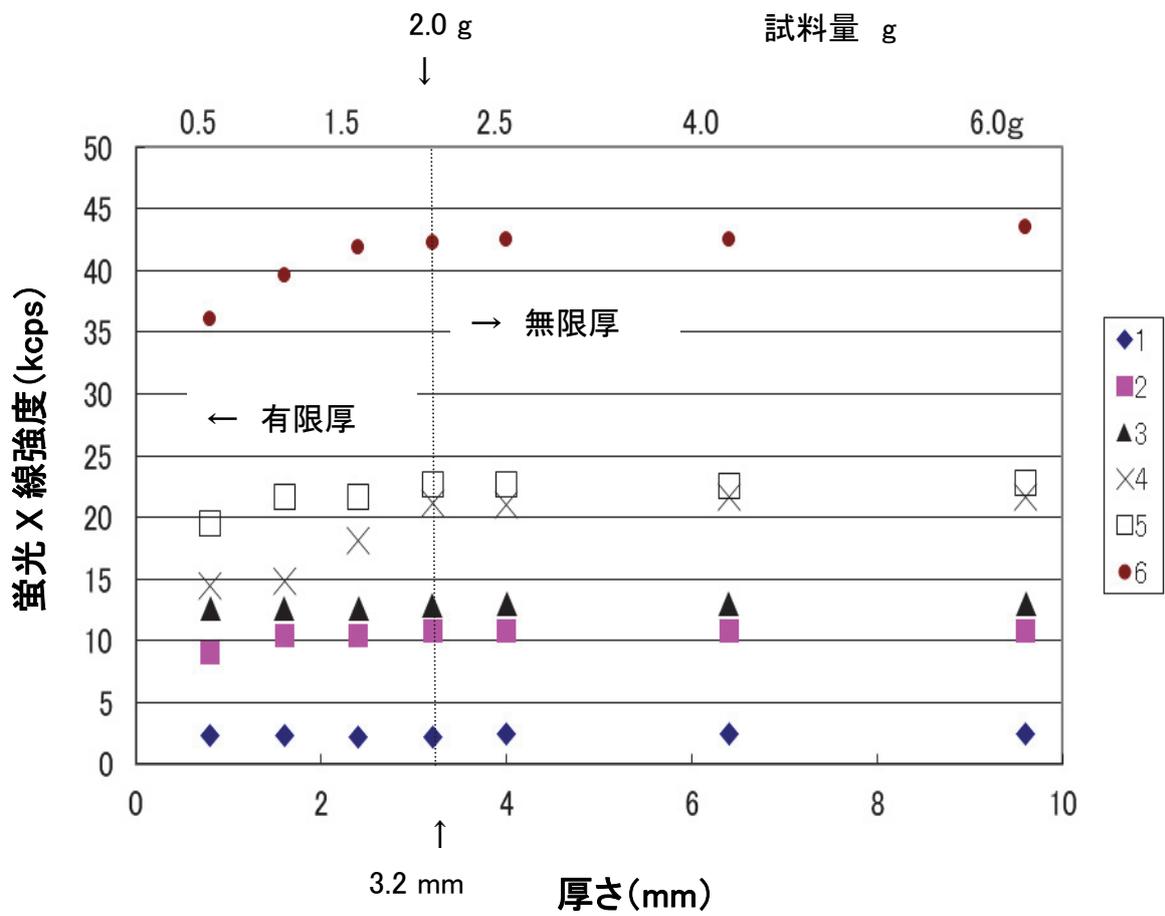


図 3-14 RPF の厚さと蛍光 X 線強度の関係 (無限厚)

表 3-6 前処理試験における目標と改良前処理法

項目	目標	改良前処理法	不可理由
水分	絶乾	105 °C、1時間以上乾燥	高水分はX線強度が低くなる
粉碎	<2 mm 径	ミキサー等で細かく粉碎	粒径が粗いとばらつきの要因となる
成型	>10トン	金型に入れプレス機で成型	試料表面の凹凸の影響を強く受ける
試料厚さ	無限厚	厚さが 3.2 mm、 重量 2.0 g以上	無限厚になっていないと X線強度が低くなる

無限厚：試料の厚さが増えても X 線強度が変化しない一定の厚さ。

#### 3.3.2.4 波長分散型XRFを用いたRPF検量線の作成

検討した結果、検量線の傾きが、公定法であるIC法と相関していなかったことが、差異発生原因の2つめの問題点である。表3-7に、各工場で使用している蛍光X線装置メーカー推奨検量線の標準物質を示した。A工場及びD工場は、塩化ナトリウム水溶液(NaCl)、B工場、C工場及びE工場は、ポリエチレン板を標準板に使用していた。工場ごとに別々の標準板が存在し、独自の検量線を作製して塩素を測定していた。この様にメーカー推奨のポリエチレン標準板や塩化ナトリウム水溶液など、検量線標準物質がRPFの材質と大きく異なっていた。このことが、工場間の測定値差異の大きな要因となっていたと考える。

以上のことから、RPFの測定に使用しているXRFの標準板が適正ではないと推定し、調査・検討を行なった。

表 3-7 蛍光X線用標準板の調査結果(5工場)

工場	A	B	C	D	E
装置	OX	SII	SII	OX	SII
標準物質	NaCl	PE板	PE板	NaCl	PE板

蛍光 X 線メーカー

OX: オックスフォード社

SII: SII ナノテクノロジー(株)

標準物質

NaCl: 塩化ナトリウム水溶液

PE板: ポリエチレン製

### 3.3.3 結果

#### 3.3.3.1 波長分散型XRFを用いたRPFに含まれる塩素濃度の測定精度

塩素濃度の測定精度を調べるために、IC法と波長分散型XRFを用いてRPFを測定した。得られた結果を図3-15に示す。横軸にIC法で測定した塩素濃度を示し、縦軸にXRFで測定した塩素のX線強度を示す。IC法とXRF強度の関係は、直線性も良好で、相関係数0.9942でデータのばらつき、IC法との相関も問題がなかった。

中野<sup>3-48)</sup>らは、WEEE/RoHS指令に対応した蛍光X線用の標準物質を紹介している。蛍光X線分析は、迅速、非破壊、多元素同時であり、1次スクリーニングとして優れた利点を持っていると報告している。

大畑<sup>3-49)</sup>らは、RoHS指令対応重金属分析用ABS樹脂ペレット認証標準物質の開発を行なった。複数の分析手法から不確かさの範囲内で良く一致したと報告している。

迅速で、精度が良く、公定法であるIC法と高い相関があるデータを入手する分析方法を開発することができた。

新たに開発した波長分散型XRFを用いたRPF標準板法は、公定法であるIC法と高い相関があり、RPFの検量線として工場間の差異を減少させることが分かった。RPF標準板法によって課題が解決できることが分かった。

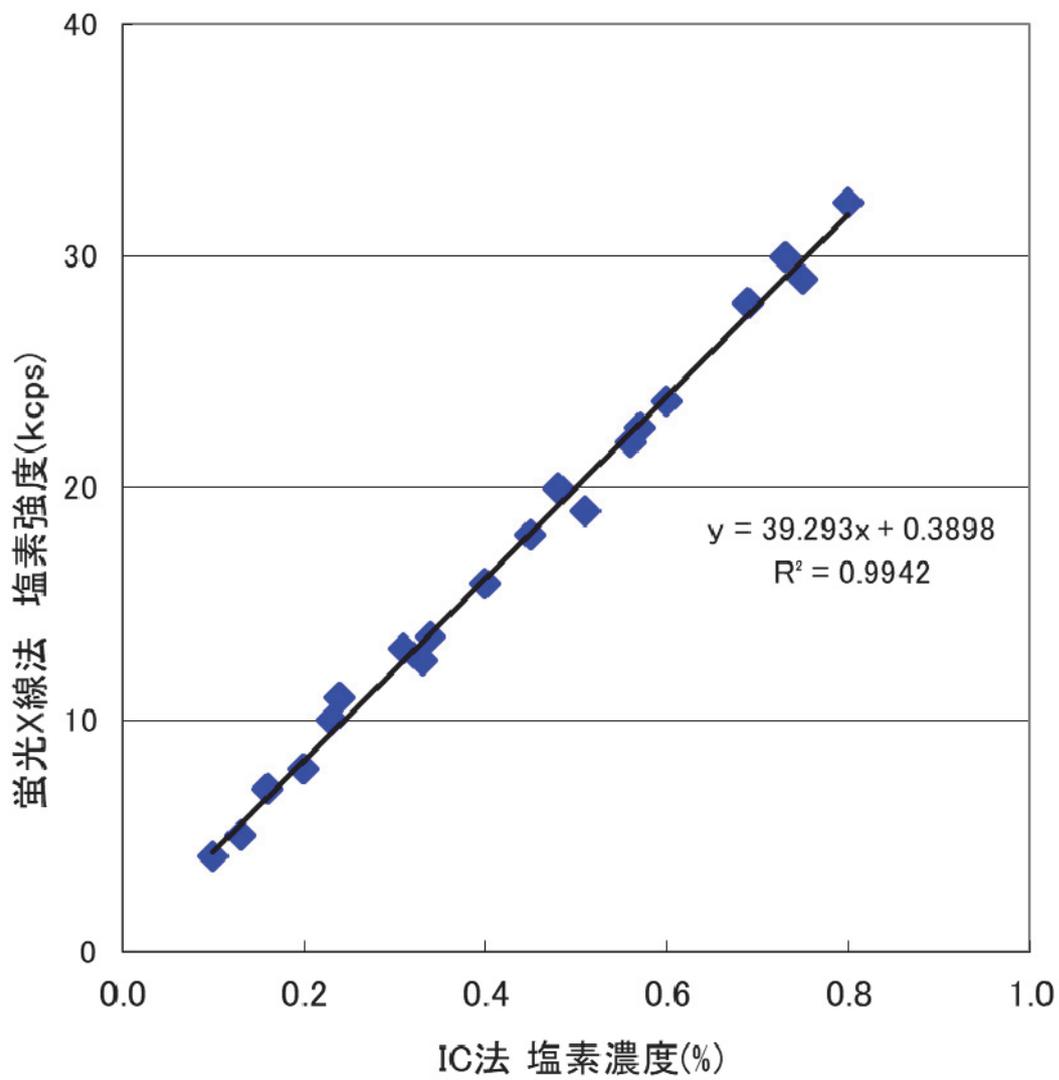


図 3-15 IC 法と蛍光 X 線強度の比較

### 3.4 エネルギー分散型 XRF を用いた検討

前章までは、波長分散型XRFを用いての検討であったが、工場の測定方法はエネルギー分散型である。また、工場では、独自の前処理方法とXRFメーカー推奨の検量線を使用していた。今回検討する分析方法は、前述の改良前処理法及びRPF標準板法を使ったものであり、エネルギー分散型XRFを使用して測定の検討を行なった。

#### 3.4.1 実験方法

##### 3.4.1.1 試料

XRFメーカー推奨の検量線を検討するために、産業廃棄物から製造した一般的なRPF試料6点を用いた。

工場前処理による試料のRPFを用いた検量線の検討として、産業廃棄物から製造した一般的なRPF試料RPF19点を用いた。

RPF標準板法による検量線の検討として、産業廃棄物から製造した一般的なRPF試料RPF19点を用いた。

##### 3.4.1.2 装置

オックスフォード社製 Twin-X 及びセイコーインスツルメンツナノテクノロジー社(SII社)製 SEA1200 の 2 機種を用いた。

### 3.4.1.3 エネルギー分散型XRFの原理と基本構造

工場では、RPFの受け入れ検査にエネルギー分散型XRFを使用している。本研究では、オックスフォード社製Twin-X及びセイコーインスツルメンツナノテクノロジー社(SII社)製SEA1200の2機種について調査した。各工場で使用しているエネルギー分散型XRFを表3-8に、本体写真を図3-16、3-17に示す。

各工場で生じている塩素濃度の差異については、不明な点が多いことから、前処理法と検量線法のそれぞれについて3つに分けて検討した。

その1として、前処理は工場の方法で処理し、検量線は、XRFメーカー推奨の検量線を使用した。その2として、前処理は、工場の方法で処理し、検量線は、今回、新たに開発したRPF検量線標準板を使用した。その3として、前処理は、新たに開発した改良前処理法、検量線は、RPF検量線標準板を使用した。また、RPF標準板法が、エネルギー分散型でも同様にRPFの検量線として使用できるか検討した。

表 3-8 エネルギー分散型 XRF の調査結果(5 工場)

---

工場	A	B	C	D	E
----	---	---	---	---	---

---

装置	OX	SII	SII	OX	SII
----	----	-----	-----	----	-----

---

OX: オックスフォード社

SII: SII ナノテクノロジー(株)



図3-16 エネルギー分散型XRF オックスフォード製 Twin-X



図3-17 エネルギー分散型XRF SII製 SEA1200VX

### 3.4.2 結果

#### 3.4.2.1 エネルギー分散型XRFを用いたRPF検量線 その1(前処理:工場法, 検量線:メーカー標準板)

前述の図3-3に示すように、A工場の検量線はIC法の塩素より高めで傾き1.2909、相関係数0.9027、B工場は低めで傾き0.3953、相関係数0.8528であった。A工場、B工場の2工場で、同じRPFの塩素量を測定すると、A工場はB工場の2~3倍高く、2工場とも、データのばらつきが大きくなった。さらに、B工場の検量線は、メーカー標準であるポリエチレン板を使用している。試料であるRPFと検量線の標準であるポリエチレン板では、材質が違うことから、IC法との相関が悪いという結果であった。なお、IC法との相関が良くなれば、傾きが1.0000に近くなると予想される。

#### 3.4.2.2 エネルギー分散型XRFを用いたRPF検量線 その2(前処理:工場法, 検量線:RPF標準板)

図3-18に示すように、A工場では傾き1.0285、相関係数0.8375、B工場では傾き0.9045、相関係数0.8906であった。それぞれの傾きはIC法と近い値を示し、RPFの標準板を使用したことにより、改良されている可能性が示された。但し、2工場とも、データのばらつきが依然大きかった。デ

一々のばらつきが大きい原因として、RPFの前処理で水分、粉砕、成型、無限厚の条件が整っていない可能性が考えられる。表 3-9 に示すように、前処理方法が工場独自の方法で処理したためと推定された。

### 3.4.2.3 エネルギー分散型XRFを用いたRPF検量線 その3(前処理:改良前処理法, 検量線:RPF標準板)

図3-19に示すように、A工場では傾き0.9782、相関係数0.9860、B工場では傾き0.9931、相関係数0.9740であった。データのばらつきも小さく、傾きは、IC法と相関のあるデータを示した。前処理に改良前処理法と検量線にRPF標準板を用いたことで、IC法と蛍光X線法の相関が高くなることが分かり、RPF標準板法が適正であることが示された。

丹野<sup>3-50)</sup>らは、蛍光X線分析法による都市ごみ焼却炉集じん灰中の重金属成分の定量を検討した。混合標準試料と集じん灰の値は、化学分析法で得た値と相関があり、おおむね良好であったと報告している。

大淵<sup>3-51)</sup>らは、粉末ブリケット法を用いた蛍光X線分析で都市ごみ焼却飛灰中の18元素を精度良く分析する方法を検討した。検量線に用いる試薬と都市ごみ焼却飛灰の粒度、粉砕時間などの条件を検討することで、精度の良い分析方法を確立したと報告している。

以上の結果から、エネルギー分散型XRFを用いたRPF標準板法は、公

定法であるIC法と高い相関があり、RPFの検量線として工場間の差異を減少させる分析方法として開発する事ができた。この新しいRPF標準板法は、各工場に展開することとした。

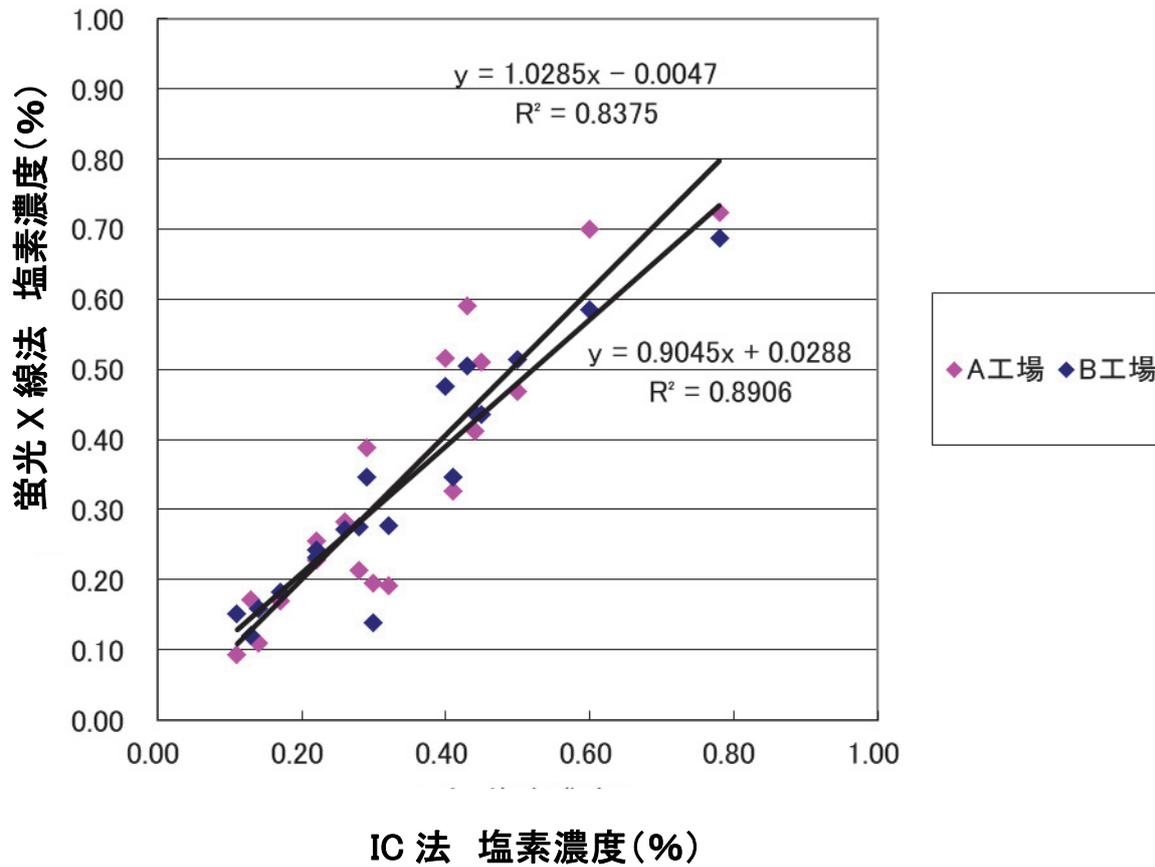


図3-18 前処理に工場法と検量線にRPF標準板を用いたIC法と蛍光X線法の  
 相関（前処理：工場法，検量線：RPF標準板）

表 3-9 RPF の前処理条件(工場方法)

	乾燥	粉砕	成型	試料数
A 工場	なし	5 mm 径以下	20 MPa	19
B 工場	あり	5 mm 径以下	20 トン	19

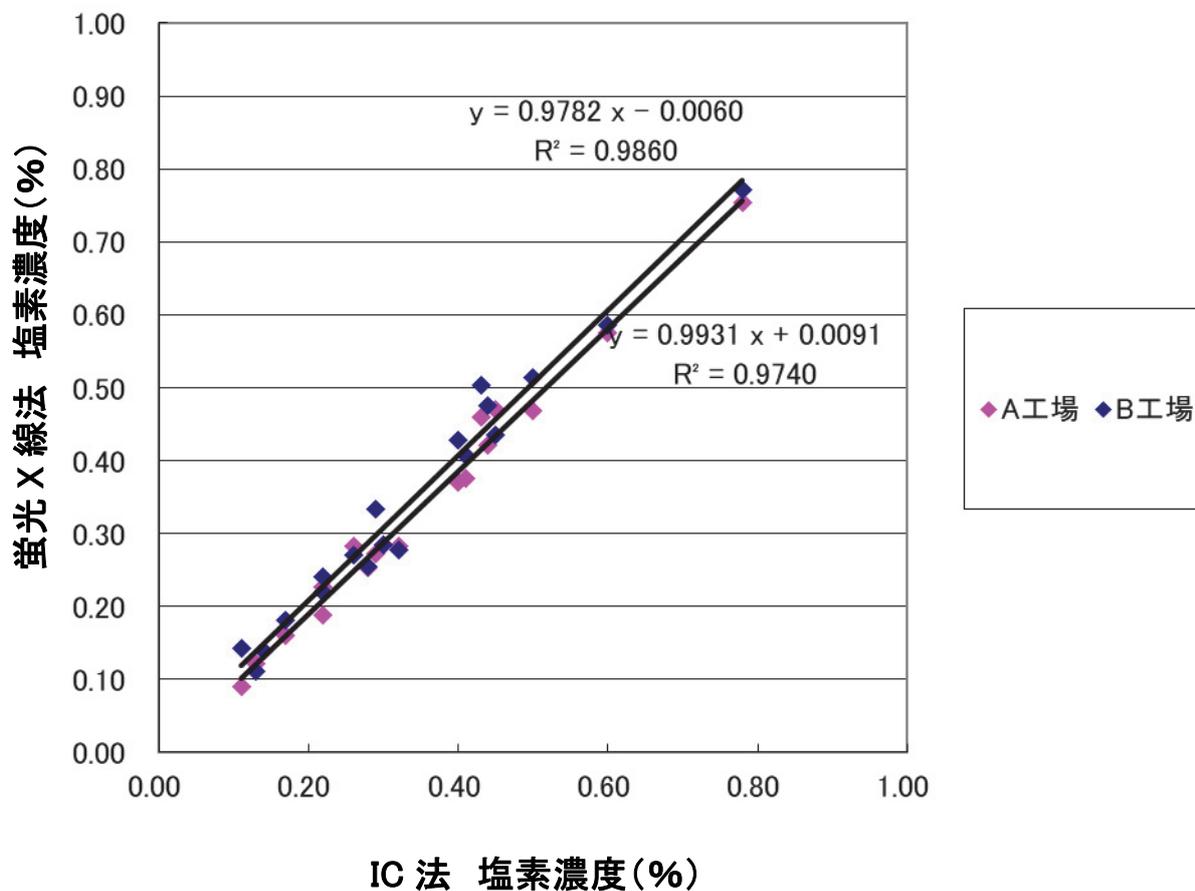


図3-19 前処理に改良前処理法と検量線にRPF標準板を用いたIC法と

蛍光X線法の相関（前処理：改良前処理法，検量線：RPF標準板）

### 3.5 結論

これまで、工場間で塩素含有量の差異が発生し問題になっていた。XRF法によるRPFの塩素含有量の誤差原因を追求し、改良前処理法及びRPF標準板を使った新規分析方法を検討した。この方法は工場間の差異を減少させ、さらに公定法であるIC法と強い相関があることが分かった。今回の新しい分析方法であるRPF標準板法を開発することができた。

XRFの分析装置を使い、RPFの塩素含有量をより正確、迅速に分析することで、工場の塩素受け入れ管理を強化し、ボイラー過熱器の腐食を抑える一助になると考える。この研究結果を踏まえ、現在、工場では、RPF標準板法を使用してRPFの受け入れ管理を行なっている。

バイオマスボイラーでは、RPFという再生困難な古紙、廃プラスチックなどから作った固形化燃料を使用している。バイオマスボイラーは、工場の動力源となるエネルギーを生産している他に、プラスチックの原料である石油資源の枯渇問題、二酸化炭素の排出による地球温暖化の影響、海洋汚染のマイクロプラスチック問題など、環境問題にも貢献するものである。

## 第4章 紙パルプ分野におけるICP発光分析法と蛍光X線分析法による微量

### 金属分析

#### 4.1 緒言

環境試料及び紙パルプ工場より発生する工程水の元素分析には、多元素同時測定及び微量分析が必要であることから、これまで、さまざまな装置が利用されてきた。なかでも微量金属の測定には、一般に、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)<sup>4-1)~4-8)</sup>のような高感度で、広いダイナミックレンジをもつ分析装置が望ましく、海水、河川水、排水、無機及び有機材料など、幅広い試料に応用されている。ICP-OESの測定では共存元素の影響を最小に抑えるために、通常、測定する溶液と検量線溶液の共存元素濃度を合わせるのが一般的である。しかしながら、共存元素による妨害の有無により、目的元素の濃度が測定できないことがある。また、海水や主成分の詳細不明な試料を測定する場合、その中に含まれる微量元素の濃度を測定するのは困難である。

試料中にアルカリ金属(Na, Kなど)を代表とするイオン化しやすい元素が共存すると、イオン化干渉(イオン化平衡がずれて測定波長の発光強度が変化)による目的元素の検出感度低下及び上昇、ベースラインの上昇及び低下を引き起こし、精度が低下することが知られている<sup>4-8)~4-10)</sup>。そのため、

イオン化干渉による妨害を回避させる方法を開発することが、分析値の精度及びデータの信頼性を向上させる上で重要である。

また、海水など環境試料中のマトリックス成分(目的元素以外の成分)は、濃度範囲が広く、高濃度のマトリックス成分(Na, Mg, K, Ca など)が装置に導入されると、目的元素の検出感度低下及び上昇、ベースラインの上昇及び低下を引き起こし、精度が低下することが知られている。紙パルプ工場で発生する試料の中でも、高濃度マトリックス成分を含む試料は、今まで分析が難しいと敬遠されてきた。さらに、高濃度のマトリックス成分を測定し続けると、試料導入系のホース、ネブライザー、トーチ等に発生するメモリー効果(導入したイオンが吸着し残留する)が生じ、一度発生すると、試料に入っていない元素が検出され続けるため、信頼性の高い分析ができないことがある。洗浄を強化しても、メモリー効果の発生が消えない場合、試料導入系ホース、ネブライザー、トーチ等を交換する必要がある。このため、高濃度マトリックス成分を分離する手法が重要な技術となる。

また、パルプの製造で問題となる主な金属として、Cu, Cr, Ni, Pb, Fe, Znなどが考えられる。KP工場(クラフトパルプ)の排水中にある金属は、原料であるチップ由来の他、パルプに使用する薬品、製紙用に使用する添加剤、装置の腐食による鉄の生成物などが考えられるが、それらの量は

極微量である。パルプ製造薬品としては、主に硫黄、芒硝、石灰石、苛性ソーダなどである。KP工場はクローズド化システムのため、省エネルギーで環境にやさしい反面、系内の液が濃縮されることから注意が必要で、操業の安定時とトラブル時の比較を行なうことで問題解決につながる場合がある。微量金属がトラブルに影響している可能性もあり、例えばパルプ原料、KP蒸解釜から排出される黒液、パルプ以外の異物を除去するスクリーン、KP工程の薬品を製造及び回収する苛性化、ボイラーまわりより発生する工程水などを分析することで、原因究明が可能になるケースもある。そのために、紙の製造安定化と高品質化に向けた微量金属の分析が重要である。

本研究では、アルカリ金属によるイオン化干渉を抑制する手法として、イオン化干渉抑制剤<sup>4-10)~4-14)</sup>及びマトリックス成分を分離する手法として、簡易的な前処理方法である固相抽出法<sup>4-15)~4-19)</sup>を検討した。あわせて、迅速で簡便な手法である蛍光X線分析法(XRF)<sup>4-20)~4-22)</sup>による高感度分析法も検討した。

## 4.2 ICP-OESを用いた液体の微量濃度試料に関する分析法の検討

### 4.2.1 実験方法

#### 4.2.1.1 試料・試薬

本研究に使用した水は、すべてメルクミリポア製 Milli-Q Integral5(比抵抗 18.2 M $\Omega$  cm 以上)で精製した超純水である。標準液は、SPEX 製 XSTC622B の多元素混合標準液(Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 各元素 10 mg/L)及び SPEX 製 XSTC760Cの多元素混合標準液(Fe 0.6 mg/L; Cu, Zn 0.2 mg/L; Ni, Pb 0.02 mg/L; Cd 0.006 mg/L)を用いた。予備実験より、マトリックス成分が 4 元素(Na, Mg, K, Ca)であると仮定し、標準液としては関東化学製原子吸光用標準液(各元素 1000 mg/L)を用いた。以上の元素は、すべて水溶液中では金属イオンとして存在する。イオン化干渉を評価するための試料として、Na, K混合標準液及び工場より採取したボイラー水を用いた。固相抽出カラムの基礎検討に用いた模擬海水の組成を表 4-1 に示す。実試料の評価として東雲運河海水(東京都江東区にて採水)及び紙パルプ工場より発生する工程水の白液(水酸化ナトリウムが主成分)を用いた。

#### 4.2.1.2 装置

図 4-1 に、ICP-OES 装置スペクトロ社製 CIROS-120 を示す。また、表 4-2 に ICP-OES の測定条件を、図 4-2 に ICP-OES のスペクトルを示す。スペクトルの横軸は波長 150~780 nm で、縦軸は強度(counts per second: cps)である。図 4-3 に ICP-OES の装置概略を示す<sup>4-23)~4-24)</sup>。装置は、試料導入部のペリスターポンプ、ネブライザー、トーチ、プラズマ光源、分光器、検出器及びデータ処理部から構成されている。トーチに Ar ガスを流し、高周波をかけて生成させた高温プラズマに試料溶液を噴霧し、励起された原子、イオンからの発光の波長を測定する。発光の波長から定性分析、そして元素の強度から定量分析を行なう。さらに、測光方向のイメージは、プラズマの向きと平行方向の光を測光する軸方向側光と、プラズマの向きに対して垂直方向の光を測光する放射方向側光の 2 通りがある。表 4-3 に放射方向側光及び軸方向側光のマトリックス成分と感度の影響を示す。放射方向側光は、マトリックス成分の影響を受けにくい利点があるが、軸方向側光と比較して感度が低くなる。一方、軸方向側光はマトリックス成分の影響が強くなるが、元素によっては放射方向側光に比べて 10 倍以上の高感度測定が可能である。今回、使用した装置は、軸方向側光 ICP-OES である。なお、測定波長を固定して走査するシーケンシャルタイプの装置及

び検出器に半導体検出器を用いて全波長の同時測定が可能な装置(マルチタイプ)の 2 種類があるが、今回、使用したのはマルチタイプの装置である。

表 4-1 模擬海水の成分

試薬名(化学式)	試薬量(g)
塩化ナトリウム(NaCl)	127
硝酸マグネシウム六水和物(Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	80
硝酸カリウム(KNO <sub>3</sub> )	6.7
塩化カルシウム(CaCl <sub>2</sub> )	9.3

※試薬は全て関東化学製特級試薬である.

※超純水で溶解後, 硝酸 1 mL を添加した後, 全量を 1 L とした.



図 4-1 ICP-OES 装置の外観

スペクトロ社製 CIROS-120

表 4-2 ICP-OES の測定条件

項目	条件
プラズマ出力 (W)	1400
プラズマガス流量 (L/min)	14.0
補助ガス流量(L/min)	1.0
キャリアーガス流量 (L/min)	0.9

強度(cps)

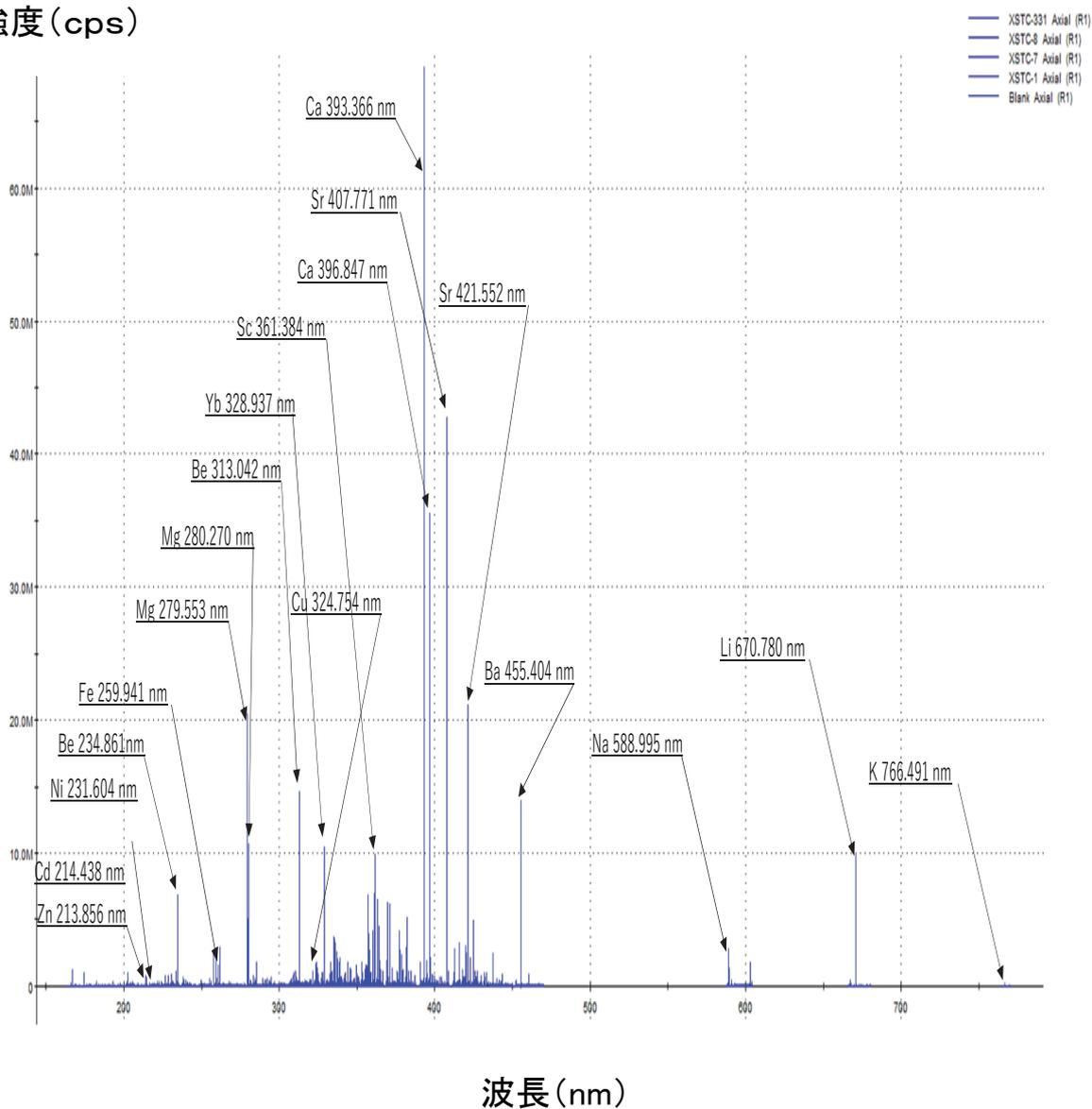


図 4-2 ICP-OES のスペクトル

横軸:波長 150~780 nm, 縦軸:強度 0~70 Mcps

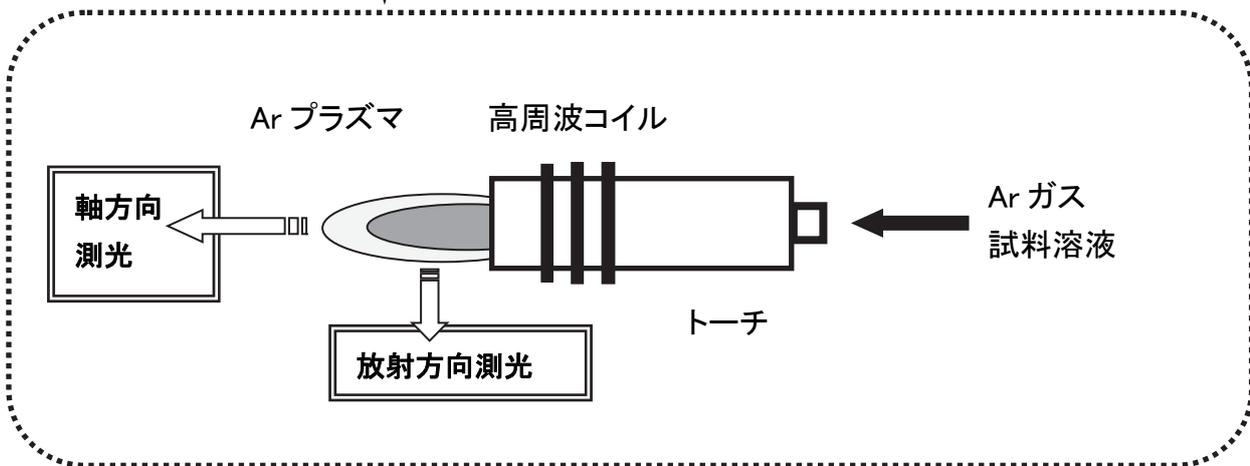
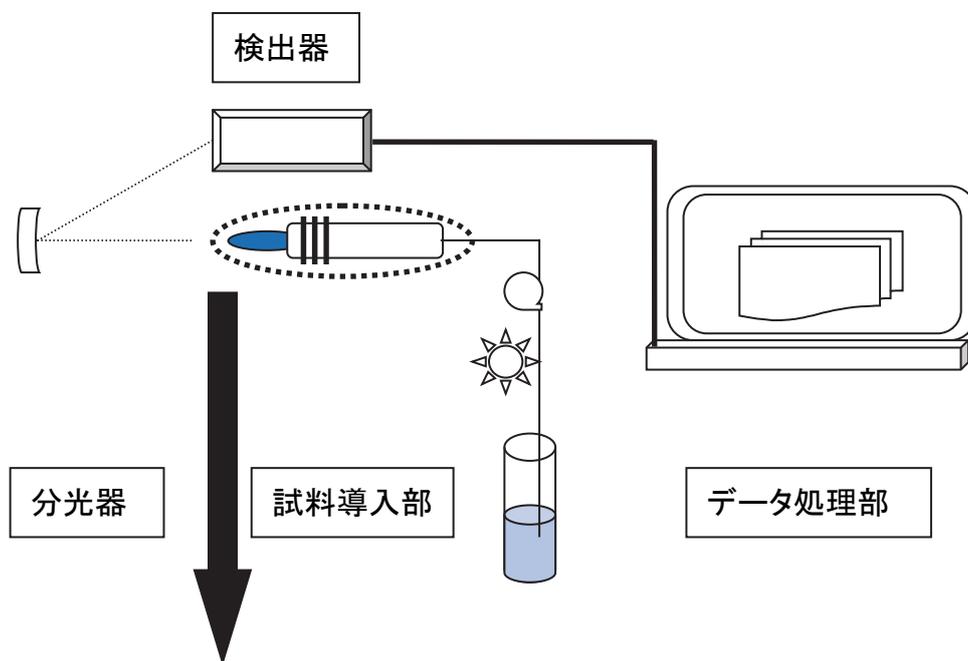


図 4-3 ICP-OES の装置概略

表 4-3 ICP-OES の測光形式によるスペクトル影響の比較

	マトリックス成分の影響	感度の影響
放射方向側光	○	△
軸方向側光	△	○

影響評価:○( 良い ), △( やや劣る )

#### 4.2.1.3 ICP-OESによるイオン化干渉抑制法の検討

近年、イオン化干渉(イオン化平衡がずれて測定波長の発光強度が変化)が目的元素の検出感度低下及び上昇、ベースラインの上昇及び低下を引き起こし、測定精度が低下することが知られてきた。

ICP-OESをはじめとする分光分析法では、一般的に誤差を生じる原因として①物理干渉、②化学干渉、③イオン化干渉、④分光干渉の4種類の干渉が挙げられる。①溶液の粘度変化等によって起こる(物理干渉)、②原子化までの難分解性の化合物が生成することによって起こる(化学干渉)、③イオン化平衡の状態変化によって起こる(イオン化干渉)、④発光/吸収線の重なり等によって起こる(分光干渉)がある。この中のイオン化干渉は、試料中にアルカリ金属(Na, Kなど)を代表とするイオン化しやすい元素が共存する場合に発生する。また、イオン化干渉による妨害の有無が、実際に測定したデータから判断が困難な場合があり、妨害に対する回避方法を把握しておくことが、分析値の精度及びデータの信頼性を向上させる上で重要である。

表4-4に、共存元素の第一イオン化ポテンシャルと測定元素の第一イオン化ポテンシャル及び測定波長を示す。イオン化干渉の影響調査で、イオン化干渉の起こりうる条件を把握したが、第一イオン化ポテンシャル8 eV以下

の元素は50～60元素， 第一イオン化ポテンシャル6 eV以下の元素は20～30元素と， 干渉が起こりうる組み合わせは非常に多い． 特に， 軸方向測光ICP-OESでは， 図4-3にあるようにプラズマ全域での発光スペクトルを受けることから， 感度が向上する反面， イオン化干渉の影響が大きくなることが確認されている．

イオン化干渉の影響が大きい原子吸光光度計法では， 抑制方法として， イオン化ポテンシャルの低い元素を測定溶液と検量線溶液の両方に添加する方法が適用される場合がある． ICP-OESについては， 共存元素の影響が小さい測定方法とされていることから， こうした報告例は少ない．

今回， マルチタイプ軸方向側光ICP-OESを使用して， 前述のイオン化干渉が起きやすいアルカリ金属の中で， イオン化しやすい代表元素が， 共存する元素によって， どの程度影響するのか調査した． さらに， アルカリ金属に対するイオン化干渉抑制剤として， 第一イオン化ポテンシャルの低い元素を添加し， 増感効果を飽和させる方法を検討した<sup>4-1)</sup>．

実験に用いたNaの波長は588.995 nm， Kは766.490 nmである． また， イオン化エネルギーは， Na 5.139 eV， K 4.341 eVと他の元素より低い． イオン化干渉抑制剤は種々あるが， Na及びKより第一イオン化ポテンシャルの低い元素である， Cs 3.894 eV をイオン化干渉抑制剤として検討した． また，

Na濃度の精度を評価するために、イオン化干渉が起こる可能性が低い分析方法が必要である。そのために、ICP-OESの補完的な装置として、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製イオンクロマトグラフICS-2100(IC<sup>4-25)</sup>~<sup>4-28)</sup>を用いた。

今回、軸方向測光ICP-OESにおいて、イオン化干渉の影響があることから、簡便に使用できるイオン化干渉抑制剤の適用を検討した。まず、超純水を用いて、6水準のNa及びK混合標準液を調製した。Na濃度は一定5 mg/Lとし、K濃度は6水準(1, 100, 500, 1000, 5000, 10000 mg/L)とした。更に、6水準それぞれにCs添加なしと、Cs濃度1%添加した計12試料を調製した。

次に、工場のボイラー水(水酸化カリウムが主成分)を希釈して、試験液としてNa及びKの濃度を事前に把握した8水準を準備して、試料の中にCs添加なしと、Cs濃度1%添加した計16試料を調製した。

表4-4 共存元素の第一イオン化ポテンシャルと測定元素の第一イオン化ポテンシャル及び測定波長<sup>4-1)</sup>

共存元素		測定元素		
元素	第一イオン化ポテンシャル (eV)	元素	第一イオン化ポテンシャル (eV)	測定波長 (nm)
Cs	3.894	K	4.341	766.490
K	4.341	Na	5.139	588.995
Na	5.139	Ba	5.212	455.403
Ba	5.212	Li	5.392	670.784
Li	5.392	Al	5.986	309.278
In	5.786	Y	6.380	371.030
Al	5.986	Mo	7.099	317.035
Ga	5.999	Pb	7.416	216.999
Cr	6.766	Mn	7.435	279.482
Ni	7.635	Ni	7.635	232.003
Cu	7.726	Cu	7.726	324.754

#### 4.2.1.4 固相抽出-ICP-OES 法の検討

海水など、環境試料中のマトリックス成分(目的元素以外の成分)は濃度範囲が広く、高濃度のマトリックス成分(Na, Mg, K, Ca など)を装置に導入すると、目的元素の検出感度低下及び上昇、ベースラインの上昇及び低下を引き起こし、測定精度が低下することが知られている。紙パルプ工場で発生する試料の中でも、高濃度マトリックス成分を含み、今まで分析が難しいと敬遠されてきた試料がある。さらに、高濃度マトリックス成分を測定し続けると、試料導入系ホース、ネブライザー、トーチ等に発生するメモリー効果(導入したイオンが吸着し残留する)が発生する。このメモリー効果が発生し、悪化すると試料導入系ホース、ネブライザー、トーチ等を交換する必要があり、信頼性の高い分析ができないことがある。このため、高濃度マトリックス成分を分離する技術が重要である。

近年、イオン交換樹脂法に比べて抽出選択性がより優れていると考えられる。キレート樹脂固相抽出法を用いて、マトリックス成分の除去や目的元素の濃縮を行なう前処理法が検討されている。また、この方法は、元素の選択性が高いほか、コンディショニング以外に有機溶媒を用いないこと、抽出処理を準密閉系で行なうことができ、実験室雰囲気からの汚染が少ないこと、処理操作が比較的容易であるといった特徴を有する。今回、使用

した固相抽出カラムは、金属元素を選択的に吸着するキレートカラムで、日立ハイテクノロジーズ社製、NOBIAS CHELATE-PA1(以下、ノビアスキレートカラム)である(図 4-4)<sup>4-16)</sup>。この固相抽出カラムは、試料中のマトリックス成分(Na, Mg, K, Ca など)を排出した後、目的とする金属の 6 元素(Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)を回収するタイプである。固相抽出カラムの基材樹脂は、親水性の高い多孔質ポリヒドロキシメタクリレートであり、金属捕捉官能基としてイミノ二酢酸基とエチレンジアミン三酢酸基を修飾させた構造で、特に、遷移金属の選択性及び保持容量が高い。これら官能基の立体的な構造により、マトリックス成分の一価のアルカリ金属及び二価のアルカリ土類金属などが除去できるとされている。今回は、6 mL のプラスチック製シリンジに樹脂 240 mg を充填したものを選択した。固相抽出カラムを用いた前処理の操作手順を図 4-5 に示す<sup>4-16)</sup>。固相抽出カラムのカートリッジを洗浄し、酢酸アンモニウムでコンディショニング、ノビアスキレートカラムに試料溶液を通液後洗浄し、硝酸の溶離液を通液させた。試料をメスアップして、測定用の試料が完成という手順である。固相抽出法の基礎検討には、海水の組成を模して人工的に調製した模擬海水を使用し、多元素混合標準液(Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 各 100 µg/L)を調製した。試料溶液の pH は、1.5~9.5 の範囲で 9 段階に変化させ、通液速度は自然落下で

概ね 4~6 mL/min で通液した。固相抽出カラムに捕捉された金属元素を効率良く溶離させるため、通液する酸の種類について予備調査し、ICP-OES 分析において妨害分子イオンの生成が少ない硝酸を用いて検討することとした。溶離液に用いた硝酸濃度は 0, 1, 2, 3, 4 mol/L の 5 水準とした。さらに、マトリックス成分の除去率は、模擬海水、東雲運河海水、白液などをそれぞれ用いて検討した。

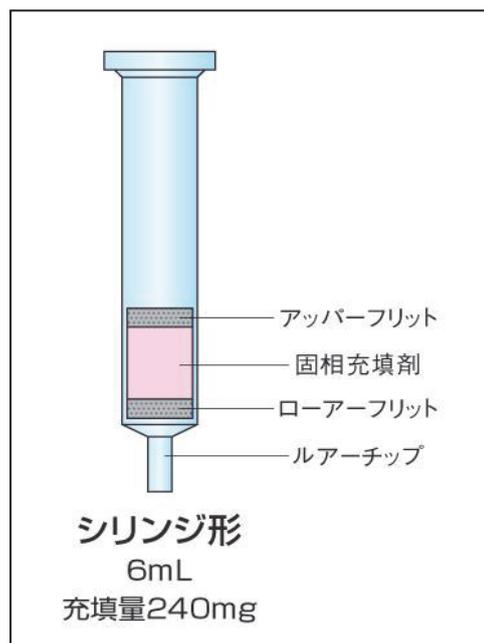


図 4-4 固相抽出カラム(NOBIAS CHELATE-PA1)<sup>4-16)</sup>

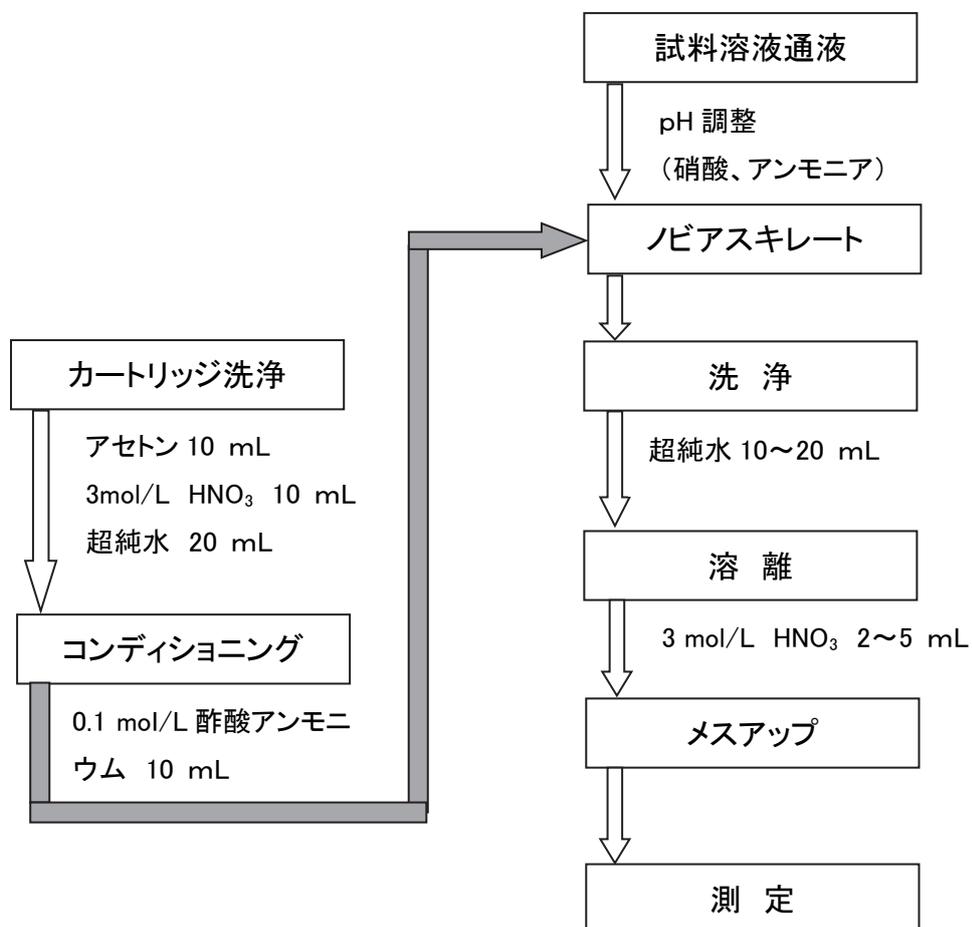


図 4-5 固相抽出カラムを用いた前処理の操作手順<sup>4-16)</sup>

## 4.2.2 結果

### 4.2.2.1 ICP-OESにおけるイオン化干渉抑制剤の効果

Na, K混合標準液を用いたイオン化干渉抑制剤の有無による, Naの濃度変化を図4-6に示す. 横軸は混合標準液のK濃度であり, 縦軸は測定したNa濃度である.

Cs添加なしでは, K濃度が100 mg/L以下では, ほぼ正しいNa濃度(5 mg/L)を示していたが, それ以上の濃度になると, Na測定値が大幅に上昇し, Kによるイオン化干渉の影響が見られた(図4-6(▲)). 一方, Cs1.0 %添加では, K濃度1000 mg/LでもNaの定量値はほぼ一定で正確な値を示した. K濃度1000 mg/Lより高い濃度においても, 若干Naの定量値の上昇が見られる程度であり, イオン化干渉抑制剤としてのCsの効果を確認できた(図4-6(●)). 一方, Cs濃度を0.5 %に下げた試料では効果が半減し, Cs濃度を2.0 %に上げてても効果は変わらなかった.

次に, ボイラー水を用いて, イオン化干渉抑制剤の効果について検討した. イオン化干渉抑制剤の有無によるNa濃度の比較を図4-7に示す. 横軸はICP-OESで測定したNa濃度0~100 mg/L, 縦軸はイオンクロマトグラフィー(IC)で測定したNa濃度0~100 mg/Lである. イオン化干渉抑制剤であるCsを, 添加なしとCs1%添加した場合とを比較した. なお, ここでは, 原理

的にイオン化干渉が起こる可能性が低いICが正しい分析値とした。

ボイラー水は、工場の作業中の実試料であることから、濃度の高いNa、K元素を中心にCa、Mgなど多数の元素が存在する。Cs添加なしのボイラー水中のNaの定量値を、ICによる定量値と比較した結果、相関は良い値を示したが、定量値が異なっていた(図4-7(▲))。例えば、縦軸のICのNa濃度が50 mg/Lの場合、ICP-OESのNa濃度は約40 mg/Lであった。このように、明らかにICP-OESのNa濃度が低く示された。

Cs1.0 %添加した試料では、分析間でNaの定量値がほぼ一致した(図4-7(●))。例えば、ICのNa濃度が50 mg/Lの場合、ICP-OESの測定値は50 mg/Lであった。このように、明らかにICのNa濃度とICP-OESのNa濃度が一致した。

ICP-OESにおいて、Csはイオン化が容易なだけでなく発光強度も非常に低いため、他の元素へのイオン化干渉を低く抑えられる。以上の結果より、ボイラー水のNa濃度測定において、Naよりイオン化エネルギーの低いKが共存することで、イオン化効率が悪化し、Na濃度が低く定量されることが分かった。これに対して、イオン化干渉抑制剤としてCsを添加すると、イオン化効率の影響が僅かな程度にとどまり、ICと比較して相関関係及び測定精度も良好となった。

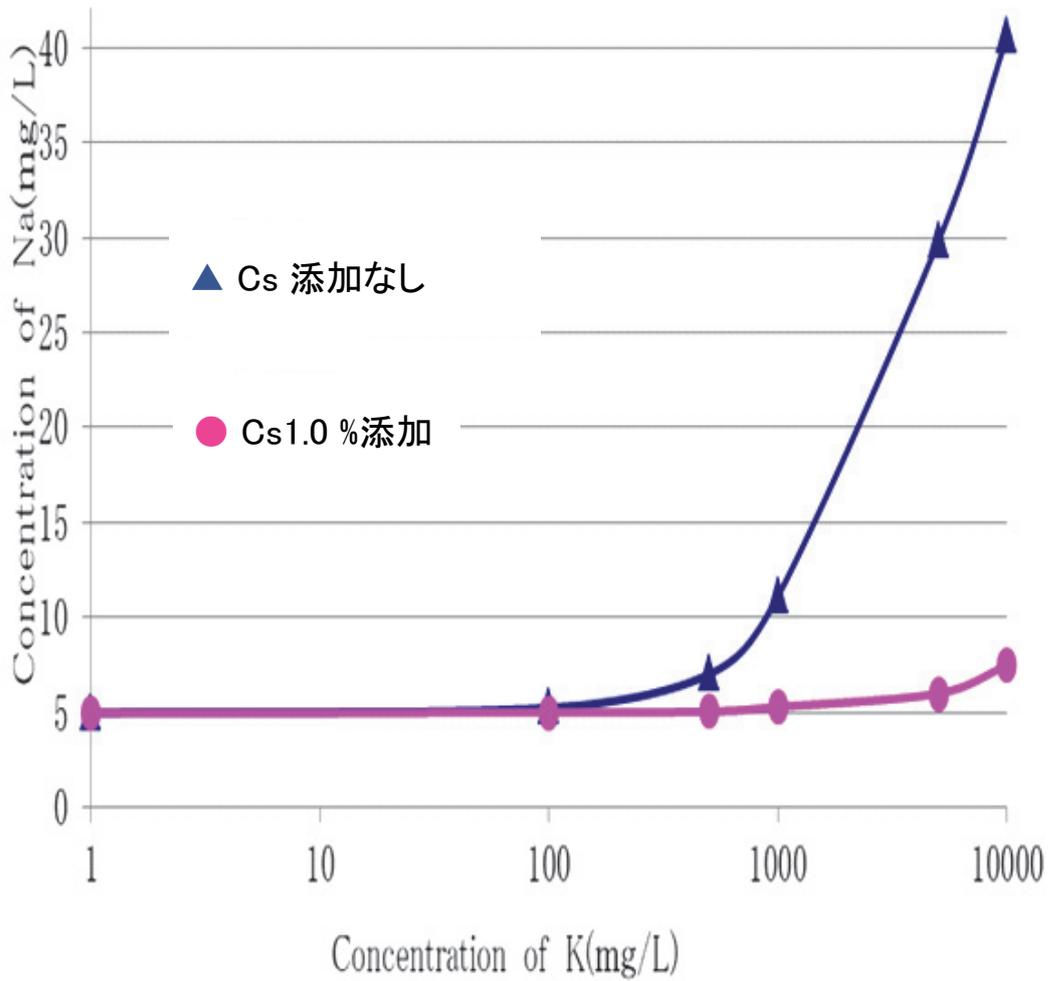


図 4-6 イオン化干渉抑制剤の有無による Na の濃度変化

横軸: K濃度1~10000 mg/L

縦軸: Na濃度(測定した全ての試料のNa濃度5 mg/Lは同じ)

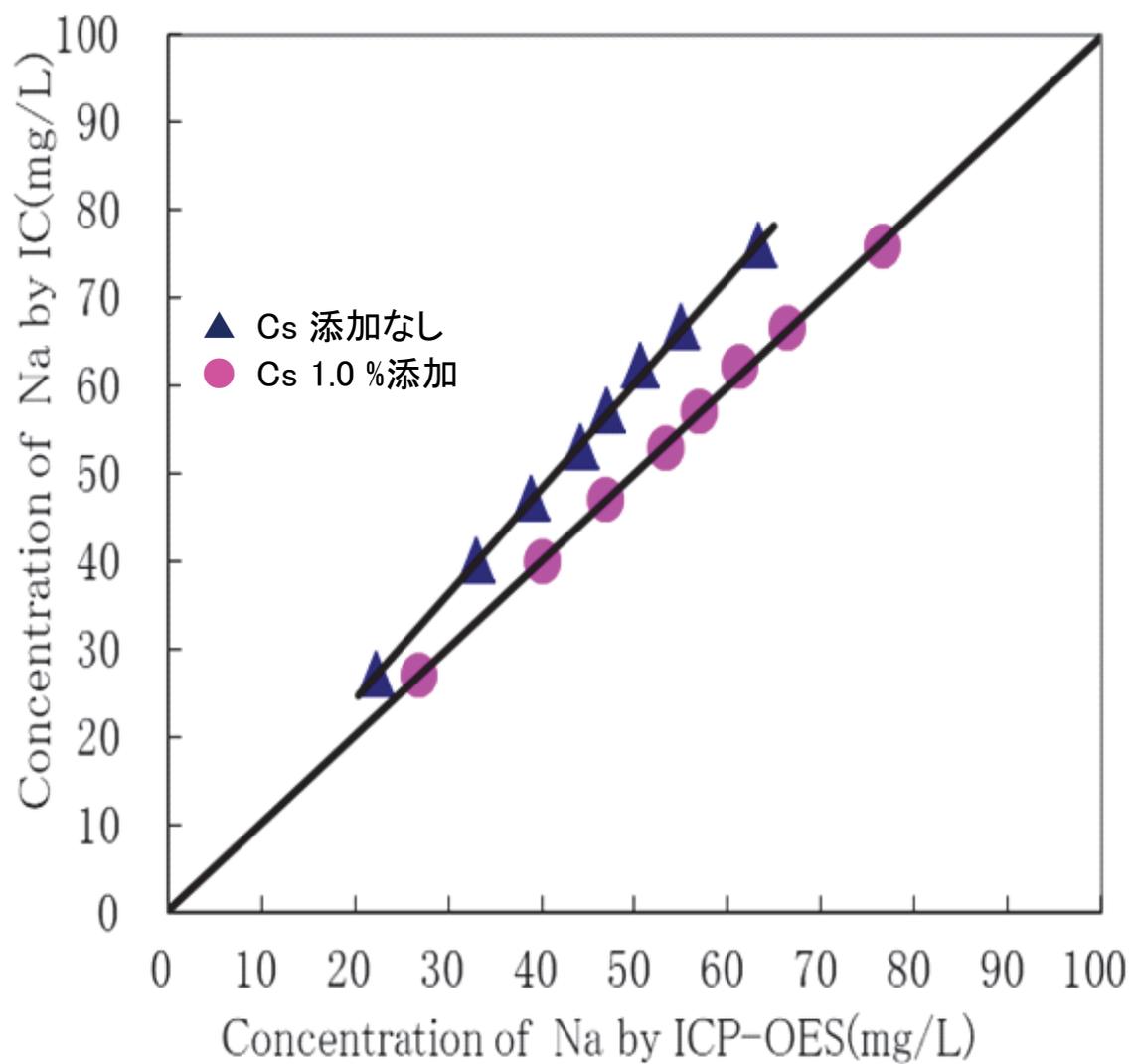


図4-7 イオン化干渉抑制剤の有無によるNa濃度の比較

横軸:Na濃度0~100 mg/L (ICP-OES)

縦軸:Na濃度0~100 mg/L (IC)

#### 4.2.2.2 固相抽出カラム-ICP-OES法の最適条件

固相抽出カラム-ICP-OES法の最適抽出条件を検討した。固相抽出法は、マトリックスを保持させて、対象物質を含む流出液中の目的元素を回収して分析に用いる方法と、試料中のマトリックス成分を排出した後、カラムに保持された目的元素を溶離液で回収する方法がある。今回のキレートカラムは、後者である。操作は簡便で、カートリッジ洗浄、コンディショニング、試料溶液通液、洗浄、溶離、メスアップである。予備試験による検討では、試料溶液のpH、硝酸の溶離液濃度、マトリックス成分の除去率の3つが重要であることが分かった。

試料溶液のpHは、1.5~9.5の範囲を検討した。予備試験として9段階のpHを試したところ、金属の6元素によっては強酸性(pH 1.5~3.5)及び中性(pH 6.5~9.5)付近では補足が悪いということが分かった。また、固相抽出カラムから目的とする金属の6元素を溶離する液は、通液する酸の種類について予備調査し、塩酸、硫酸、硝酸などが考えられるが、ICP-OES分析において妨害分子イオンの生成が少ない硝酸を用いて検討することとした。予備試験から溶離液に用いた硝酸濃度は、0, 1, 2, 3, 4 mol/Lの5水準とした。マトリックス成分の除去率は、試料溶液のpHと溶離液の濃度に大きく依存し、測定する試料の性状においても変わる可能性が考えら

れる。次に、試料溶液の pH、硝酸の溶離液濃度、マトリックス成分の除去率について検討し、固相抽出カラム-ICP-OES 法の最適条件を見出し、実試料に適用した。

#### 4.2.2.3 固相抽出カラムを用いた場合のpHの影響

固相抽出カラムを用いた際の模擬海水のpHによる影響を図4-8に示す。固相抽出カラムは、元素によって捕捉するpH領域が異なっているが、およそpH 4.5～6.0付近において金属元素を同時に捕捉できることが分かった。模擬海水の強酸性pH(1.5～3.5)では、Ni、Pb、Cdが、中性pH(6.5～9.5)では、Zn、Pb、Feの補足が悪かった。これは、海水、白液でも同様な傾向を示した。

この結果から、マトリックス成分を多量に含む海水及び白液などの試料について詳細に検討したところ、pH5.5付近に調整することによって十分に分離できたため、最適pHを5.5とした。

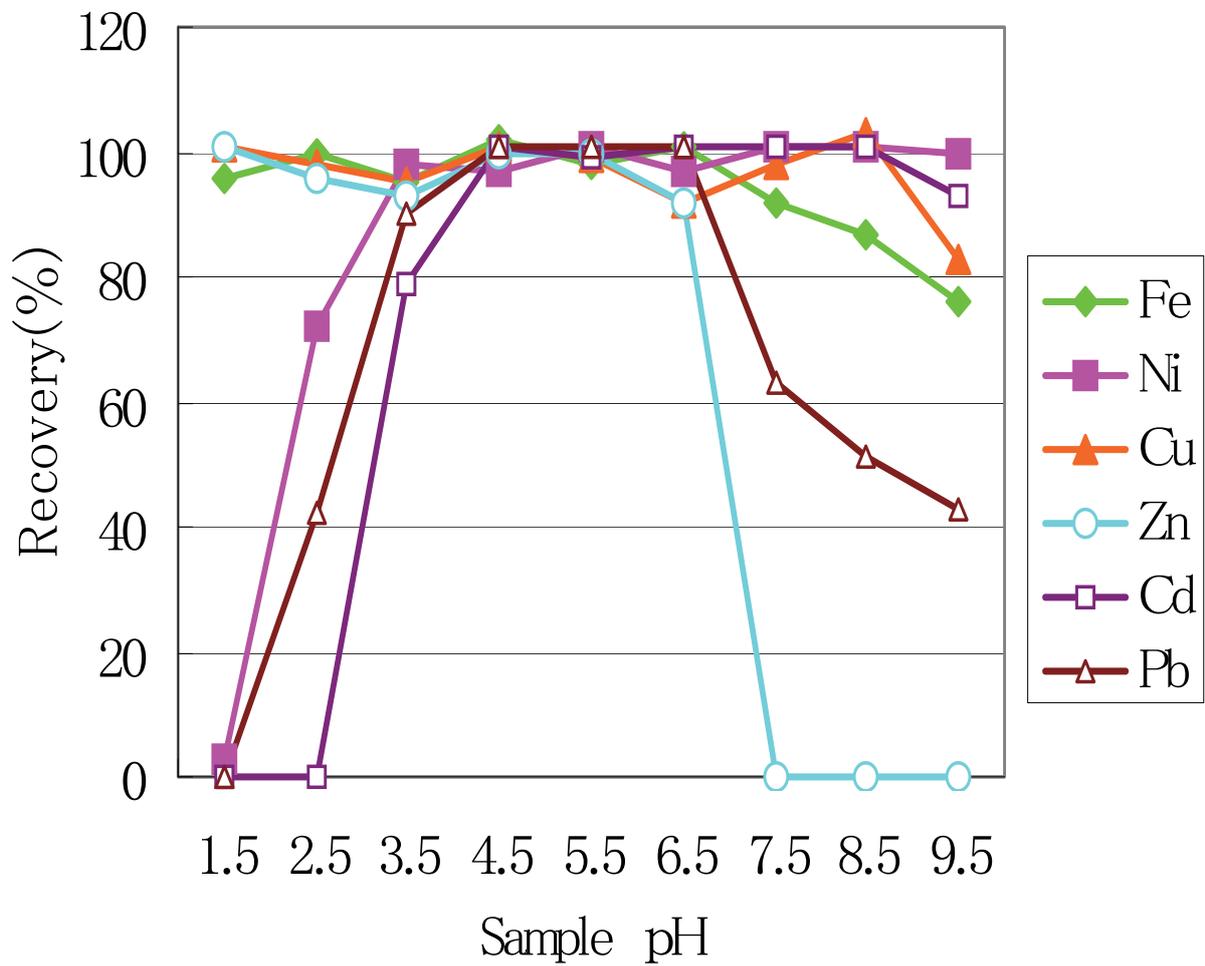


図4-8 固相抽出カラムを用いた際のpHによる影響

#### 4.2.2.4 固相抽出カラムを用いた際の硝酸溶離液濃度の比較

固相抽出カラムを用いた際の模擬海水の硝酸溶離液濃度を比較した結果を図 4-9 に示す。硝酸濃度が 1 mol/L の時は、Cu, Ni, Fe, 2 mol/L の時は、Ni, Zn, Fe などの元素が固相抽出カラムからの溶出量が少なくなり、回収率が低下した。硝酸濃度が 3 mol/L では、すべての元素が 100 %回収と良好な結果を得ることができた。また、硝酸濃度 4 mol/L においても同様な傾向であったことから、最適硝酸溶離液の濃度は 3 mol/L とした。

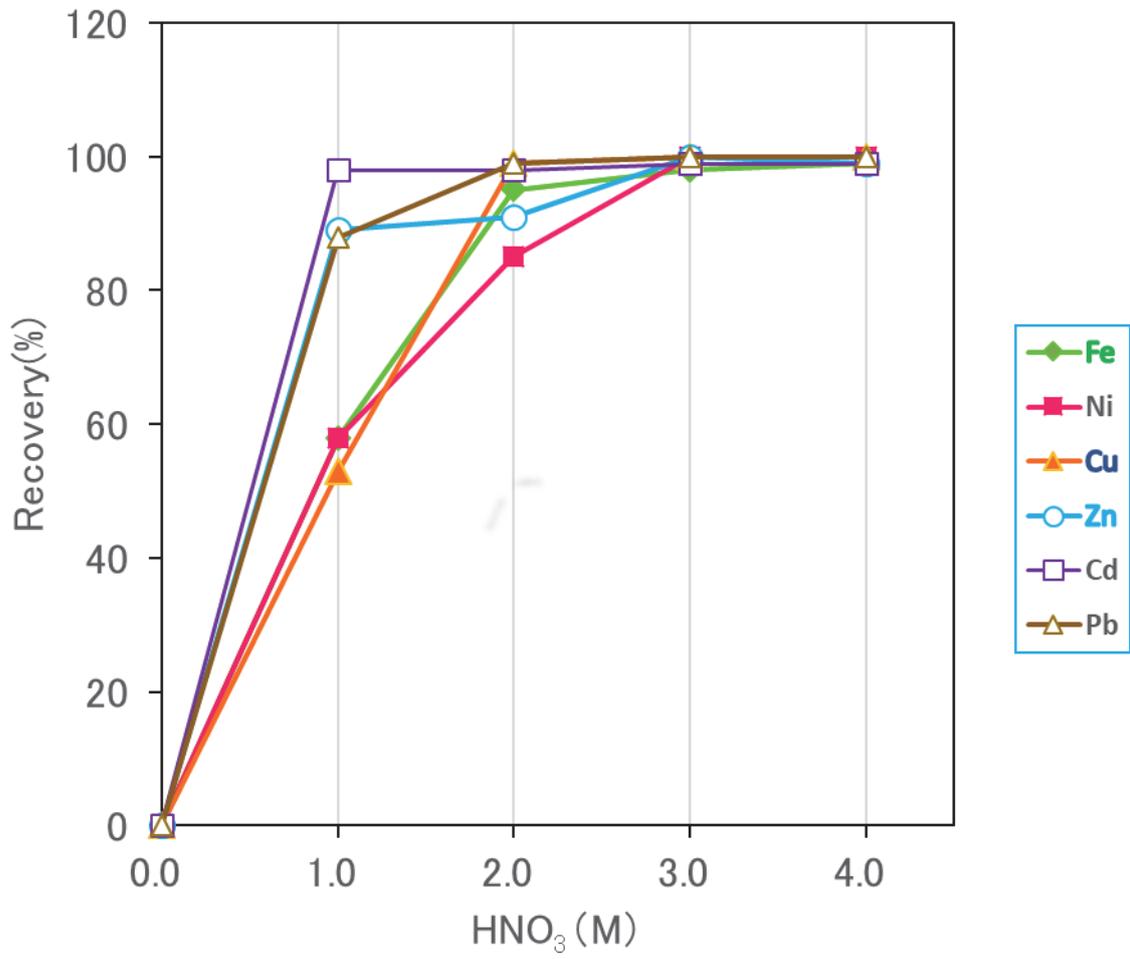


図 4-9 固相抽出カラムを用いた際の硝酸溶離液濃度の比較

#### 4.2.2.5 固相抽出カラムによるマトリックス成分の除去率

海水を用いて固相抽出カラムのマトリックス成分の除去率を検討した(表 4-5)。今回の固相抽出カラムの最適条件として試料の pH を 5.5, 硝酸溶離液濃度を 3 mol/L とすると, マトリックス成分の除去率は >99 % となった。また, 実試料の白液の場合も最適条件は海水と同様であった。4.2.1.1 の ICP 用標準液の所定量を海水及び白液に添加し回収率を求めた。固相抽出カラムによる ICP 用標準液の添加回収試験結果を, 表 4-6 及び表 4-7 に示す。いずれの元素も添加した濃度と良く一致し, 回収率はほぼ 100 % と良好であった。これらの結果から, 固相抽出カラムは高濃度のマトリックス成分の除去に優れており, ICP-OES の前処理法として適用可能であると考えられる。

表 4-5 固相抽出カラムによる海水中マトリックス成分の除去率

元素	海水 (mg/L)		除去率 (%)
	前処理なし	前処理あり	
Na	9400	0.01	>99
Mg	1120	0.01	>99
K	330	0.003	>99
Ca	340	0.003	>99

表 4-6 固相抽出カラムによる ICP 用標準液の添加回収試験(海水)

元素	標準液濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	分析値 ( $\mu\text{g/L}$ )	回収率 (%)
Fe	600	589	98
Ni	20	20	100
Cu	200	198	99
Zn	200	197	99
Cd	6.0	6.1	102
Pb	20	20	100

表 4-7 固相抽出カラムによる ICP 用標準液の添加回収試験(白液)

元素	標準液濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	分析値 ( $\mu\text{g/L}$ )	回収率 (%)
Fe	600	592	99
Ni	20	20	100
Cu	200	202	101
Zn	200	200	100
Cd	6.0	6.0	100
Pb	20	20	100

### 4.2.3 考察

軸方向測光ICP-OESを用いて、イオン化干渉の影響について検討を行った。その結果、Na濃度測定において、Naよりイオン化エネルギーの低いKが多量に共存することで、イオン化効率が悪化し、Na濃度が低く定量されることを実証した。次に、イオン化干渉抑制剤としてCsを添加する方法を検討した。Cs1.0 %濃度が有効に働くことが分かり、Csを添加することでイオン化干渉の影響が小さくなることを実証した。

ICP-OESで定量分析を行なう場合は、種々の要因が精度に影響することが知られている。原口<sup>4-1)</sup>は、ICP-OESの干渉について4種類あるが物理干渉と分光干渉の影響は大きく、残りのイオン化干渉と化学干渉の影響が小さいと説明したが、プラズマの観測している高さによって影響すると報告している。Brenner<sup>4-29)</sup>らは、内標準法を用いる時のマトリックスの影響に関して、マトリックスとしてのNa、Caの影響を軸方向測光、放射方向測光で観測し、マトリックスの影響は、軸方向測光に比べ放射方向測光では小さいと報告している。Dubuisson<sup>4-30)</sup>らは、イオン化ポテンシャルの異なる数種のイオン線を軸方向測光、放射方向測光で観測し、マトリックスであるNaの影響を放射方向測光では内標準法で補正できるが、軸方向測光では要素がより複雑なため補正しきれないと報告している。大橋<sup>4-31)</sup>ら、仙石<sup>4-32)~4-33)</sup>らは、測

光方向による影響の大きさを議論した。イオン化干渉は、観測方式の影響が大きいということが分かった。

原口<sup>4-1)</sup>は、試料中にNa, Kなどのイオン化されやすい元素が共存する場合に、次の式に示すようにイオン化平衡がずれて発光強度が変化することを示した。



M: 金属

M<sup>+</sup>: イオン濃度

e<sup>-</sup>: 電子濃度

また、ICP-OESでは、イオン線と原子線を使用していることから、イオン線では、強度の減少が、原子線では、強度の増加が起こるため妨害となると報告している。さらに、測定対象元素の発光線がイオン線の場合、M<sup>+</sup>が少なくなるので発光強度が下がる(真値よりも低くなる)。次に、測定対象元素の発光線が原子線の場合、Mが多くなるので発光強度が上がる(真値よりも高くなる)。

前述した図4-6のNaは、原子線を使用していることから、Naはマトリックス成分が多く含まれると、真値よりも高くなるというのがイオン化干渉の影響である。

そこで、軸方向測光ICP-OESのイオン化干渉を避けるためには、3つ方法が考えられる。1つ目は、放射光測光で測定する方法である(図4-3)。但し、放射光測光の装置がない場合は不可である。2つ目は、測定溶液と検量線溶液の共存元素濃度を合わせる方法である。但し、試料の各濃度レベルが分かっていない場合は不可である。といった方策が考えられるが、いずれも困難な場合は、3つ目の方法として干渉抑制剤を使用する方法である。アルカリ金属のイオン化抑制のイメージについて図4-10に示す<sup>4-34)</sup>。イオン化抑制剤である塩化セシウムは、プラズマ中では多くのCsがイオン化しているため、プラズマの電子密度が変化し他の元素のイオン化を抑制する。それによって、アルカリ金属(Na)のイオン化割合が減少し、発光する原子量が増加するため、Na強度が正常となる。

以上のことから、アルカリ金属(Na)のイオン化干渉には、イオン化干渉抑制剤を用いることによって、Na濃度を精度良く測定する微量分析法を開発することができた。

## アルカリ金属のイオン化の抑制

イオン化率が高い

### アルカリ金属の第一イオン化ポテンシャル

元素名	Na	Li	K	Rb	Cs
第一イオン化ポテンシャル(eV)	5.139	5.392	4.341	4.177	3.894

### プラズマ中におけるイオン化の抑制イメージ

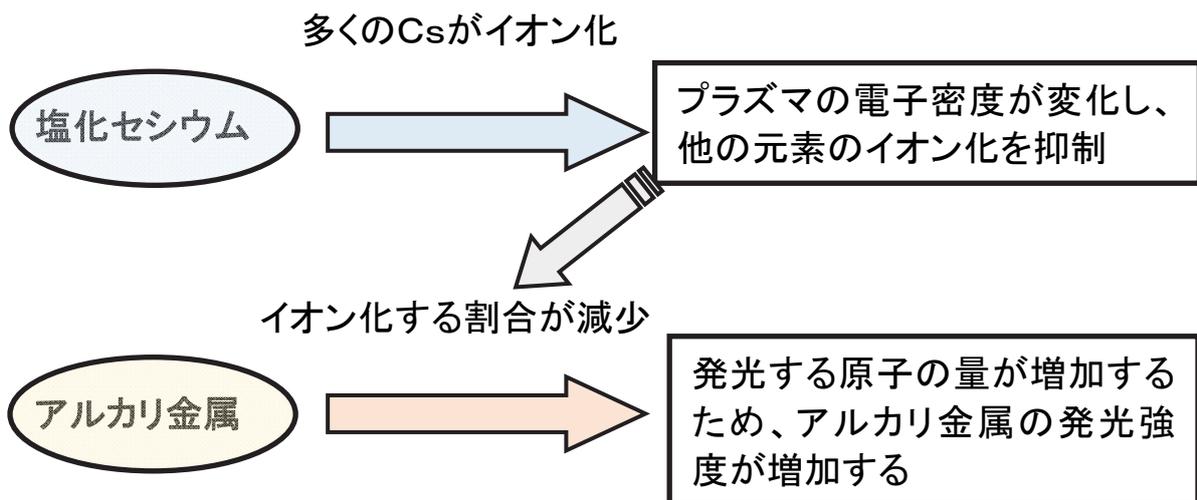


図4-10 アルカリ金属のイオン化の抑制<sup>4-34)</sup>

固相抽出カラムを用いて高濃度マトリックスの影響について検討した。その結果、固相抽出カラムは、元素によって補足するpH領域が異なっているが、pH5.5において金属元素(Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)を同時に捕捉できることが明らかになった。また、海水、白液などの高濃度マトリックス成分(Na, Mg, K, Ca)を補足しないことが分かった。

坂元ら<sup>4-16)</sup>は、固相抽出カラム(NOBIAS CHELATE-PA1)を使用した実験を検証しているが、pH5.5において金属元素(Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb など)を同時に捕捉したと報告している。また、マトリックス成分は、pH7以下において、ほとんど補足しないとしている。

栗山ら<sup>4-35)</sup>や高久ら<sup>4-36)</sup>は、イミノ二酢酸型キレート樹脂(IDA型)の補足挙動について検討を行なっている。栗山らがIDA型を用いて検討した金属元素の補足挙動は、今回、検討した金属元素とほぼ同様であることが分かった。しかし、高久らは、IDA型に関して、Mg, Caは、pH3以上、Naなどのアルカリ金属に関しては、pH4以上で補足されると報告しているが、今回、検討した固相抽出カラムは、マトリックス成分が、pH5.5において、ほとんど補足されなかった。

これらの結果から、今回検討したNOBIAS固相抽出カラムは、IDA型と違いアルカリ金属、アルカリ土類金属をマトリックス成分として多量に含む、

海水、白液などの試料も、pHを5.5に調整することで、これらのマトリックス成分と十分に分離できることが確認された。

これまで、高濃度マトリックス成分のために正確に測定できなかった試料であっても、固相抽出法を適用することで、高濃度マトリックス成分を除去し、微量濃度の金属が正確に測定できるようになり、液体の微量分析方法を開発することができた。

### 4.3 XRF を用いた液体の微量濃度試料に関する分析法の検討

XRF 法は、測定が簡易及び迅速であり、多元素を同時にデータ取得できる利点がある。そのため、金属・セラミックス、樹脂、紛体、紙、フィルム等の材料組成、不純物分析など、さまざまな分野に応用されている。最近では、環境関連の規制が強化され、WEEE、RoHS といった基準適合のため、規制元素のスクリーニング装置としてのニーズがますます高まっている。

XRF を用いた液体の微量分析方法が有効であると考えられるが、波長分散型 XRF 装置は、試料が真空系試料室に導入されることから、液体のまま試料室に導入して測定することができない。そこで、この問題を解決するために、点滴ろ紙法を検討することとした。点滴ろ紙法は、液体試料をろ紙上で乾燥することで真空系試料室に導入が可能である。しかしながら、点滴ろ紙法は、微量分析用の測定としては、バックグラウンドの影響が大ききことが欠点であった。

本研究では、この問題を改良し、新規な微量分析技術の確立を目的とした。この目的を達成するために、装置による影響を小さくするための部品の選定及びバックグラウンドの影響を小さくするためのろ紙にかわる吸水物質の選定を行なった。装置による影響を小さくするための部品の選定では、

サンプルを固定化するために通常は、鉄製のサンプルホルダー、サンプル押えを使用しているが、サンプルホルダーは、鉄を構成物質としているため、バックグラウンドに影響を及ぼしていることが懸念される。そこで、サンプルホルダーのアルミニウム製を候補として、バックグラウンドに与える影響が小さくなるか検討を行なった。さらに、バックグラウンドの影響を小さくするためのろ紙にかわる候補となる吸水物質には、リガク社製の汎用紙製マイクロキャリア、微量分析用としてフィルム製ウルトラキャリア、極微量軽元素用としてフィルム製ウルトラキャリアライトがある。これらを用いた場合に、ろ紙と比べてバックグラウンドに与える影響が小さくなるか検討を行なった。前述の ICP-OES 法は、微量分析法で有用な技術であるが、10 mg/L レベル以上の高濃度試料であれば、希釈操作をしないと測定ができない。本分析法は、この濃度範囲をカバーしているため、ICP-OES 法と XRF 法との組み合わせによって、液体分析法としての 0.01~1000 mg/L というダイナミックレンジ(濃度測定の可能な領域が広範囲になる)が得られるよう検討を行なった。

## 4.3.1 実験方法

### 4.3.1.1 試料

本研究に使用した水は、すべてメルクミリポア製 Milli-Q Integral5(比抵抗 18.2 M $\Omega$  cm 以上)で精製した超純水である。標準液は、SPEX 製 XSTC622B の多元素混合標準液(Na, Pb 各元素 10 mg/L)及び関東化学製原子吸光用標準液(Na, Pb 各元素 1000 mg/L)を用いた。以上の元素は、すべて水溶液中では金属イオンとして存在する。

### 4.3.1.2 装置

装置は、波長分散型 XRF のスペクトリス社製 PW2404 を用い、Be(4)~U(92)まで全元素を最速条件の9分間で測定した(図4-11)。X線管球は、エンドウインドウ型の Rh 管球(4 kw)である。下面照射型で、試料に対し下から上に向かって X 線が照射されるタイプである。また、成分分析のため X 線回折装置(XRD リガク社製 RINT-Ultima III)<sup>4-37)</sup>を使用し、 $2\theta$ を5~60°まで55分間で測定した。

### 4.3.1.3 装置による影響を小さくする際の部品の選定

スペクトリス社製のサンプル治具は、サンプルホルダー、サンプル押えの2種類である(図4-12)。サンプルホルダー(図4-12左)は、材質が鉄製で、上・下共に開放された筒状である。サンプル押え(図4-12右)は、材質がア

ルミニウム製の円盤状で、試料径が 27 mm である。

#### 4.3.1.4 点滴ろ紙の不純物の測定

リガク社製点滴ろ紙には、汎用の紙製マイクロキャリア、微量分析用としてフィルム製ウルトラキャリア、極微量軽元素用としてフィルム製ウルトラキャリアライトの3種類がある(図4-13)。マイクロキャリアは、外形が48 mm、内径が19 mmで、外側ろ紙と内側ろ紙をワックスで止めている。試料は、ろ紙内径に10~100  $\mu$ L程度の添加が可能である。ウルトラキャリア及びウルトラキャリアライトは、ポリエチレンテレフタレート製(PET)のリングの外形が50 mm、ろ紙の内径が19 mmである。試料は、ろ紙に10~500  $\mu$ L程度の添加が可能である。ウルトラキャリアとウルトラキャリアライトの違いはろ紙の材質である。

#### 4.3.1.5 ICP-OESとXRF法の分析性能の比較

XRF法として低濃度域試料のNa及びPb標準液5水準(0, 0.1, 1, 5, 10 mg/L)と、中・高濃度域試料のNa及びPb標準液6水準(0, 10, 50, 100, 500, 1000 mg/L)を用いた。

ICP-OESとして、低濃度域試料のNa及びPb標準液5水準(0, 0.1, 1, 5, 10 mg/L)を用いた。



图4-11 荧光X线装置本体

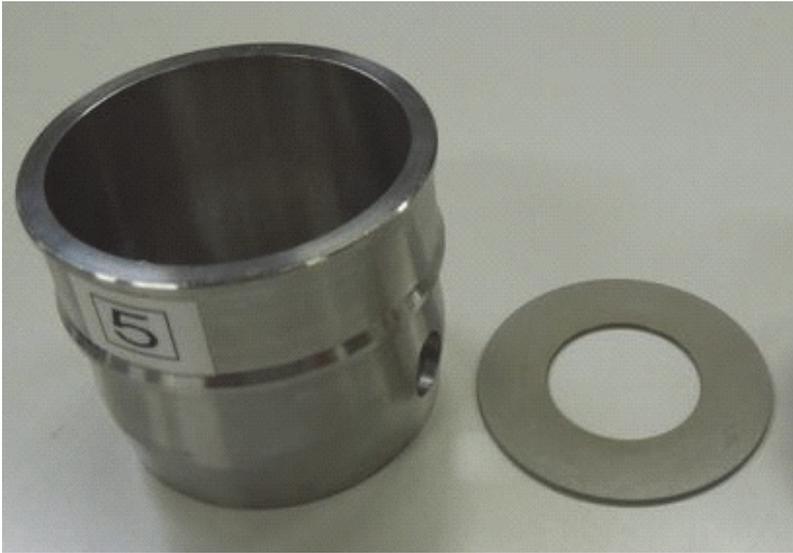


図 4-12 鉄製のサンプルホルダー(左), サンプル押え(右)

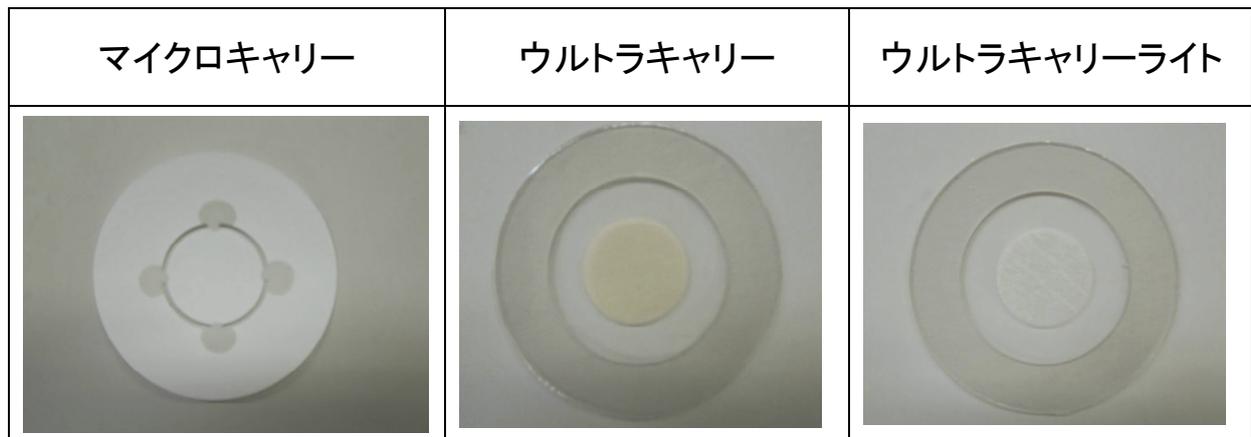


図 4-13 リガク社製点滴ろ紙(試料の滴下は中央部)

汎用:紙製マイクロキャリア

微量分析用:フィルム製ウルトラキャリア

極微量軽元素用:フィルム製ウルトラキャリアライト

## 4.3.2 結果

### 4.3.2.1 装置による影響を小さくする際の部品

今回、微量分析を行なうため、装置による影響を小さくする際の部品の選定を検討した。現行の装置は、サンプルを固定する治具として鉄製のサンプルホルダー及びサンプル押えを使用している(図4-12)。サンプルを設置しない状態でバックグラウンドを測定したところ、Feが、11.5 kcpsで、Ni 0.1 kcps, Cu 0.5 kcpsが微量に検出された。次に、開放型マスク(図4-14右)の検討を行なった。開放型マスクは、材質がプラスチック製で、鉄の散乱線を抑える目的で作製されたマスクである。サンプルホルダー内のサンプル押えの上にマスクを設置入して測定すると、Feは、0.7 kcpsで、Ni 0.05 kcps, Cu 0.09 kcpsが微量に検出された。このサンプル治具は、重量%オーダーの一般的な測定においては問題が発生しないが、微量分析用として作られているわけではない。そこで、鉄製サンプルホルダーからアルミニウム製サンプルホルダー(図4-15)に変更したところ、Fe 0.2 kcpsで、Ni 0.01 kcps, Cu 0.05 kcps が微量に検出された。強度はある程度低下したが、十分ではなかった。通常分析用として使用している開放型マスク(Feの散乱線が入らないようにする器具)を使用しても、Feの散乱線が入ってくるこ

とが分かった。XRFの試料導入系から鉄類が検出されていたことから、

XRFで使用する粉体用ポリエチレン容器(図4-16)を上から被せる方法で試したところ、今まで検出されていた微量のFe, Cu, Niは、検出されなかった。

前述の開放型マスクであっても、マスクの上からFeの散乱線が入ってくることが分かったため、全体を覆うことでよりFeの散乱線が入りにくい構造を考えた。装置のまわりから散乱線が入らない方法が完成した。この結果から、微量分析する際は、サンプルホルダーはアルミニウム製、マスクは粉体用ポリエチレン容器と、微量分析仕様に変更することが必要であることが分かった。

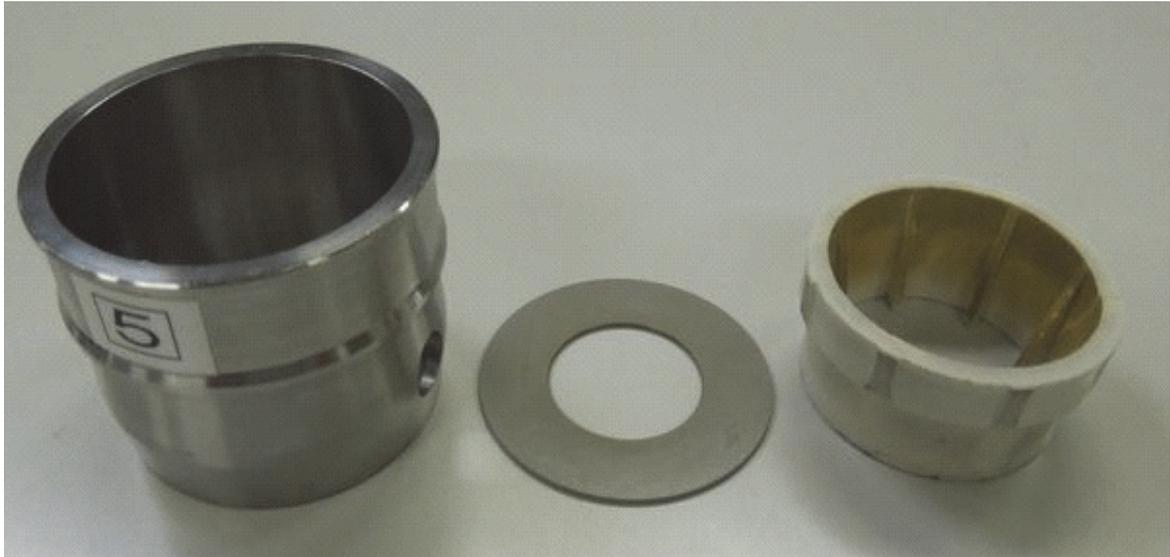


図 4-14 鉄製のサンプルホルダー(左), サンプル押え(中央), 開放型マ  
スク(右)

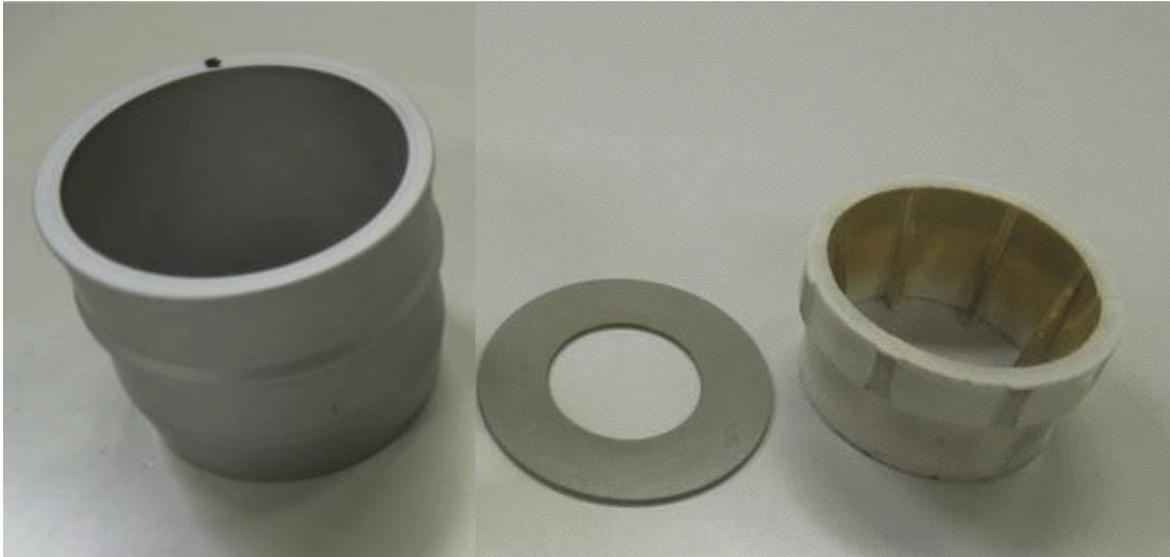


図 4-15 アルミニウム製サンプルホルダー(左), サンプル押え(中央),  
開放型マスク(右)



図 4-16 アルミニウム製サンプルホルダー(左), サンプル押え(中央),  
粉体用ポリエチレン容器(右)

#### 4.3.2.2 点滴ろ紙の分析結果

バックグラウンドの影響を小さくするため、ろ紙に替わる吸水物質の選定を行なった。予備試験により、フィルム上にろ紙が貼り付けてあるリガク社製点滴ろ紙のウルトラキャリア及びウルトラキャリアライトは、紙製のマイクロキャリアと比較して、吸水後の凹凸が小さくなったことで、ばらつきが小さくなりベースラインも低下した。また、点滴ろ紙を使用するにあたり、点滴ろ紙に不純物が入っていると、試料由来か、点滴ろ紙由来かの区別ができないため、定量値に影響を及ぼす可能性がある。ウルトラキャリア及びウルトラキャリアライト中の不純物の有無を、XRFとXRDを用いて調査した。

ウルトラキャリアライトの前処理の操作方法を図4-17に示す。マイクロピペットを使用し、試料採取量500  $\mu$ Lをろ紙に滴下後、自然乾燥し、XRF用試料とした。本製品は、紙製マイクロキャリアに比べて保持容量が5倍であった。

ウルトラキャリアは、点滴ろ紙のフィルム上にろ紙が貼り付けてある。このろ紙の不純物をXRFで確認したところ、少量のMgが検出された。また、ろ紙部分をXRDで確認したところ、微量のタルク( $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ )が検出されたため、微量分析用には適用できないことが判明した。そこで、極微

量軽元素用として開発された点滴ろ紙ウルトラキャリアライトを検討した。ウルトラキャリアライトの仕様を表 4-8 及び図 4-18 に示す。

ウルトラキャリアライトを XRF で分析した結果、Mg 及びその他の元素は検出されなかった。従って、微量金属分析用として、ウルトラキャリアライトを使用することとした。

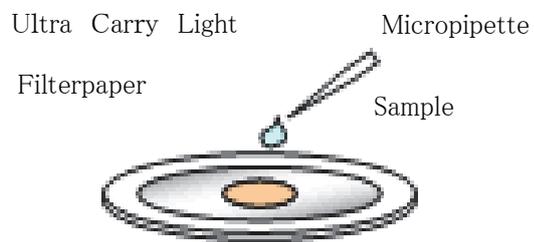


図 4-17 ウルトラキャリーライトによる前処理

表4-8 ウルトラキャリーライトの仕様

	Ultra Carry Light
Diameter	φ 18 mm
Material	Ring: polyethyleneterephthalate Filterpaper: cellulose Film: prolene



図 4-18 ウルトラキャリーライトの外観(試料の滴下は中央部)

#### 4.3.2.3 最適化仕様によるXRF法の測定精度と分析濃度範囲

高感度分析用としてウルトラキャリーライト-XRF法を検討した。Na及びPb微量濃度0.1～10 mg/Lの範囲で検量線を作成した。いずれも原点を通過し、相関係数が1.000と直線性は良好であった(図4-19, 4-20)。また、Na及びPb中・高濃度域である10～1000 mg/Lの範囲で検量線を作成した。いずれも原点を通過し、相関係数が0.999, 1.000と直線性は良好であった(図4-21, 4-22)。ウルトラキャリーライト-XRF法は、Na及びPbについて、0.1～1000 mg/L濃度レベルまで測定できることが分かった。このように迅速かつ簡便で、広いダイナミックレンジ(0.1～1000 mg/L)に対応できる分析方法を開発することができた。

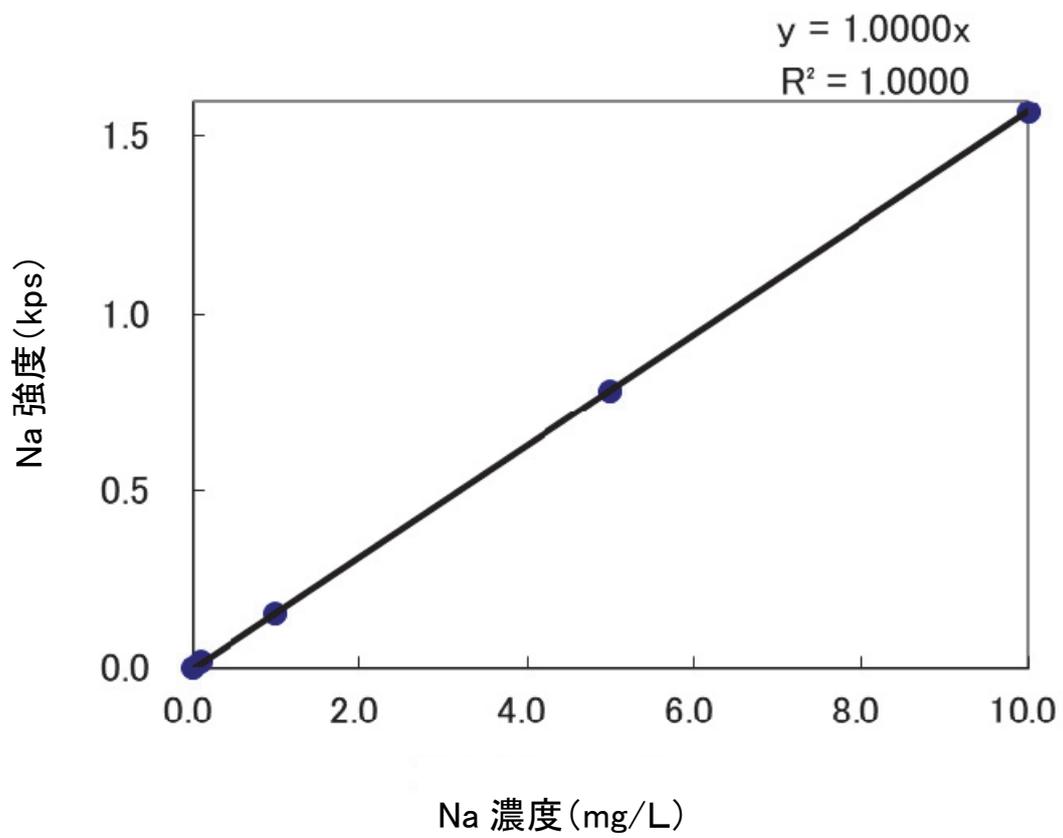


図4-19 ウルトラキャリーライト-XRF法(Naの測定)

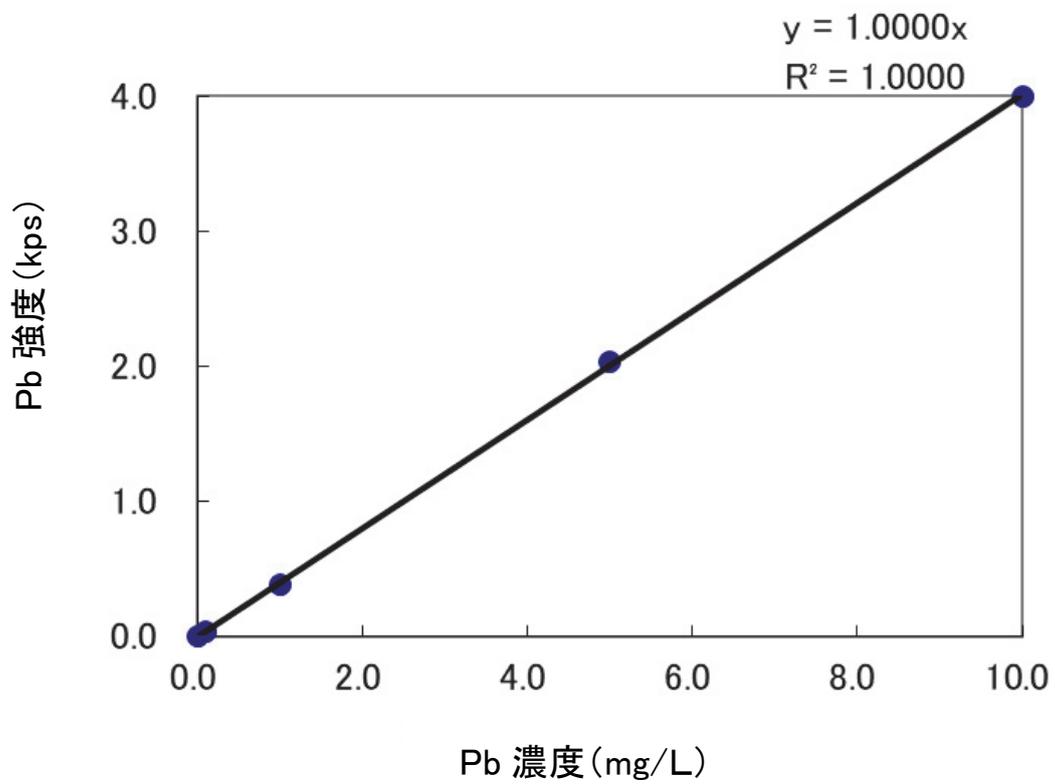


図4-20 ウルトラキャリーライト-XRF法 (Pbの測定)

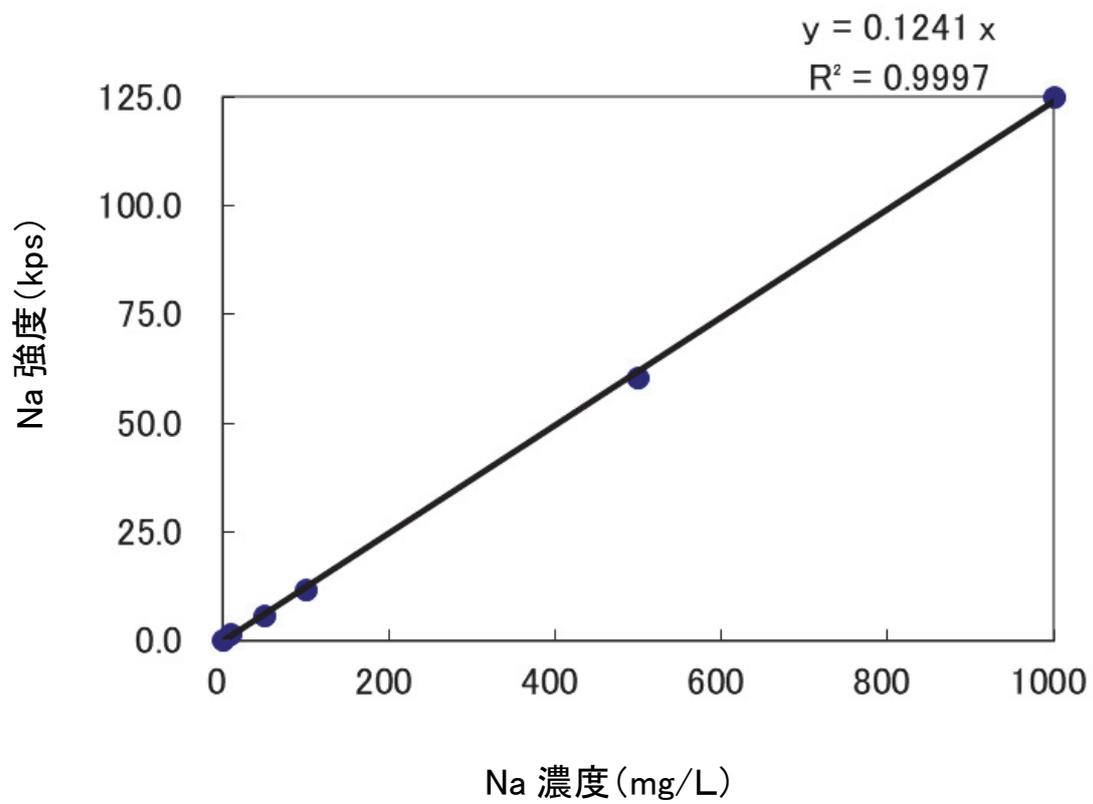


図4-21 ウルトラキャリーライト-XRF法 (Naの測定)

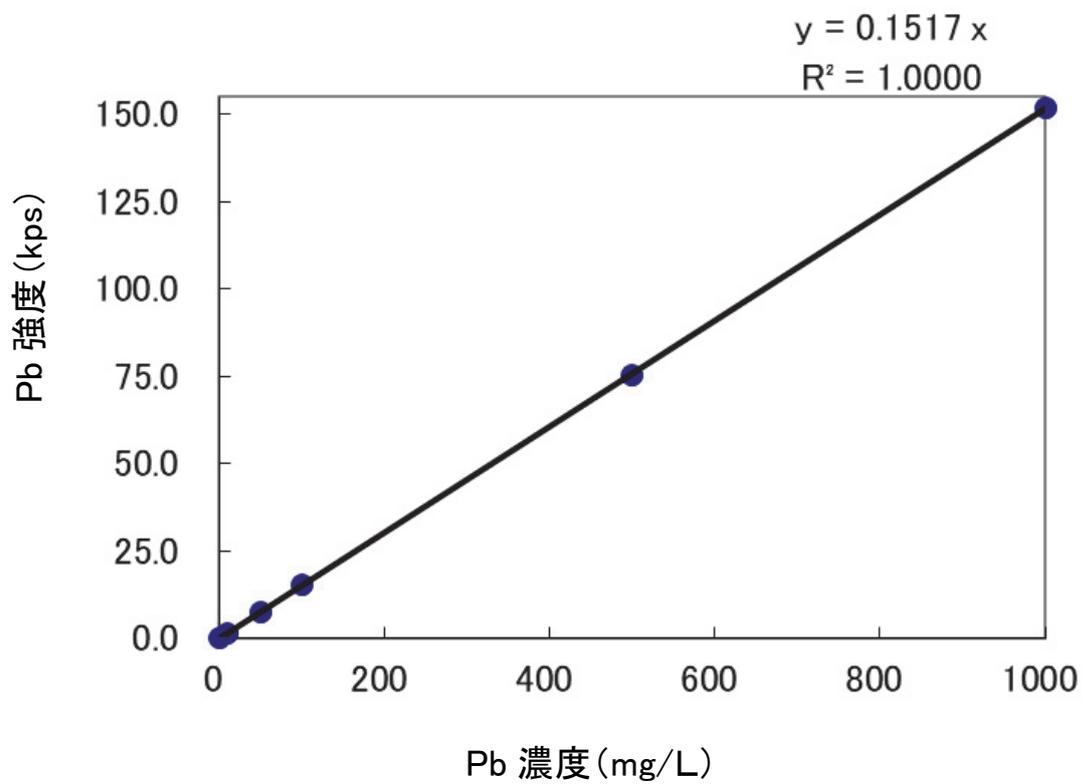


図4-22 ウルトラキャリーライト-XRF法 (Pbの測定)

#### 4.3.2.4 ICP-OESとXRF法の分析性能の差異

ウルトラキャリアーライト-XRF法の有効性が確認できたため、微量分析用であるICP-OESの予備測定として応用を検討した(稀釈操作)。ICP-OESは、検量線濃度0.01~10 mg/Lの範囲で、1試料につき稀釈溶液を3~5水準用意する必要があり、煩雑、手間がかかるという問題点があった。そこで、Na及びPbそれぞれについて、濃度0.1~10 mg/Lの範囲でICP-OESとウルトラキャリアーライト-XRF法の相関関係を確認した。その結果、濃度0.1~10 mg/Lの範囲でICP-OESとウルトラキャリアーライト-XRF法は、相関関係も良く、良好な直線関係が得られた(図4-23, 4-24)。

ウルトラキャリアーライト-XRF法を用いることで、未知試料の稀釈溶液は1つの水準を用意すれば全元素の濃度範囲の概要が分かり、あらかじめ目的元素の希釈倍率を推測できるようになった。さらに、ウルトラキャリアーライト-XRF法は、ICP-OESの微量濃度では測定できない中・高濃度の測定ができるため、分析濃度範囲の有用性のある分析方法である。

以上のように、未知の多数の液体試料を迅速かつ簡易的にダイナミックレンジを把握する目的として、ウルトラキャリアーライト-XRF法を開発することができた。

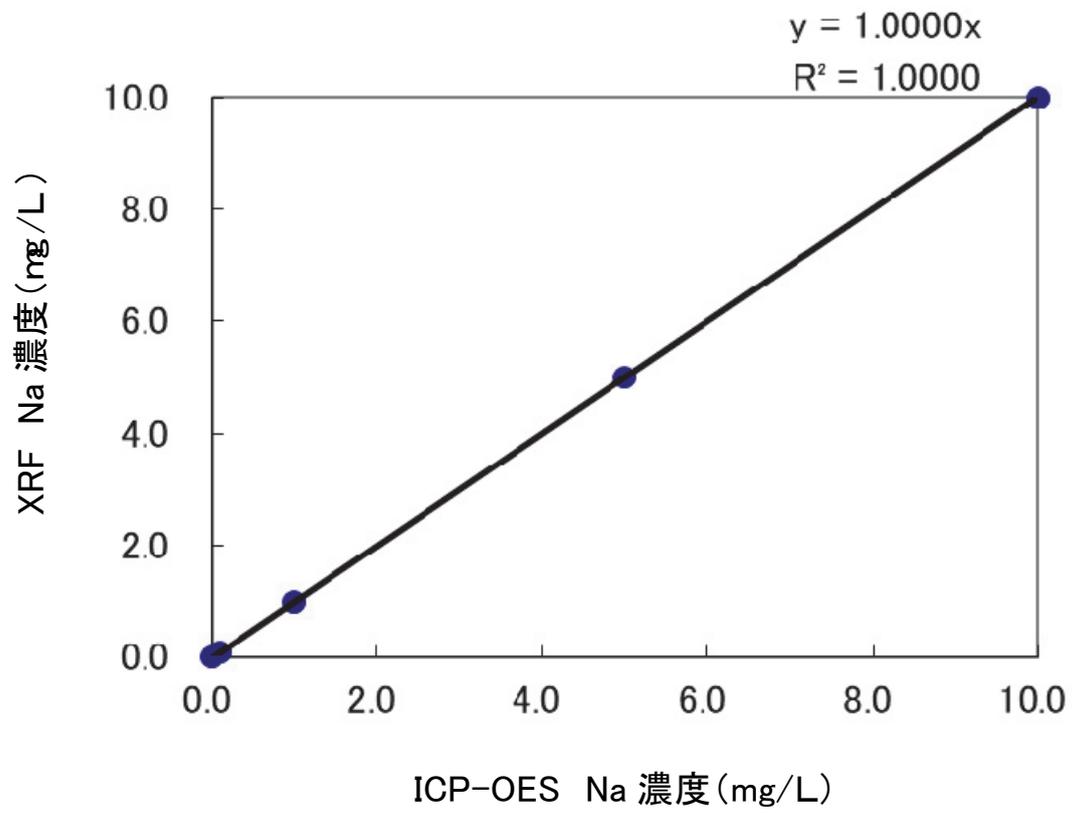


図4-23 ICP-OESとウルトラキャリーライト-XRF法の比較(Na)

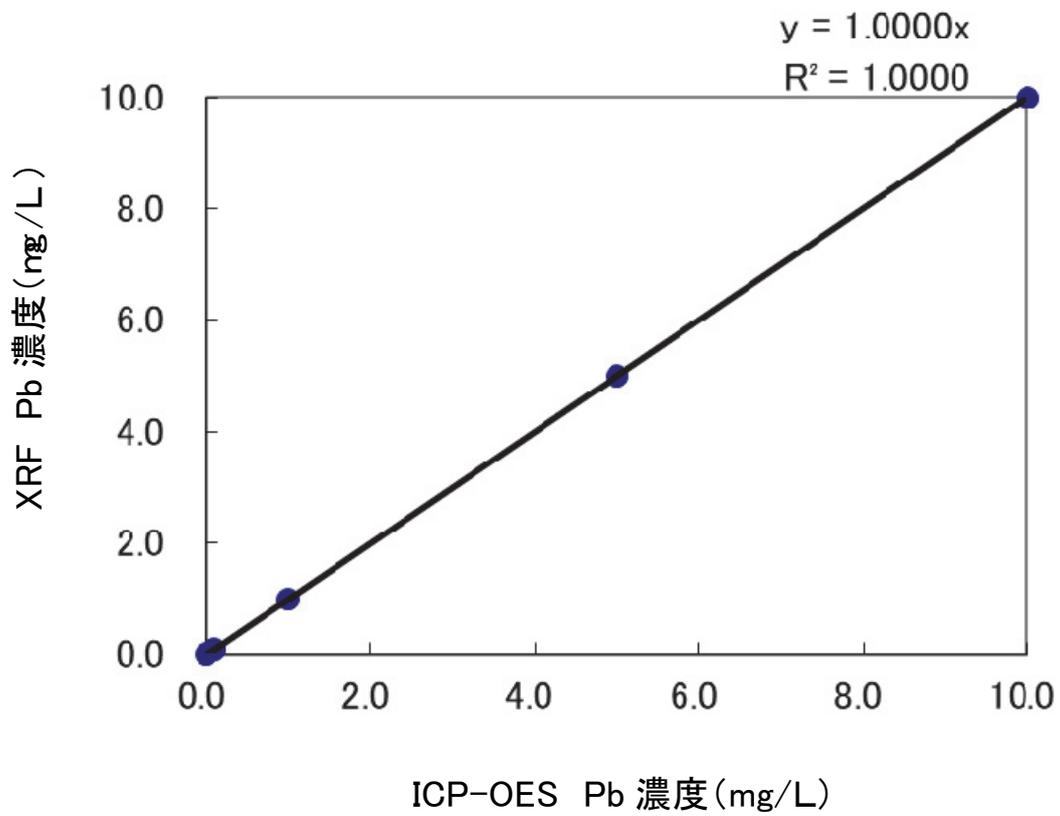


図4-24 ICP-OESとウルトラキャリーライト-XRF法の比較(Pb)

### 4.3.3 考察

装置による影響を小さくする際の部品の選定では、サンプルホルダーはアルミニウム製、マスクは粉体用ポリエチレン容器に変更することで微量分析が可能になった。ウルトラキャリーライトをXRFで測定した結果、Mg及びその他の元素は検出されなかったため、微量金属分析用として使用できることが分かった。最適化仕様によるXRF法の測定精度と分析濃度範囲では、ウルトラキャリーライト-XRF法は、0.1～1000 mg/L濃度レベルまで測定できることが分かった。このように迅速かつ簡便で、広いダイナミックレンジ(0.1～1000 mg/L)に対応できることが分かった。本間<sup>4-38)</sup>らは、点滴ろ紙を検討する中で注意する点を説明している。点滴ろ紙が薄いため、測定時は試料ホルダーや、装置内部で発生した散乱線を透過しやすくアルミニウム製、樹脂製の中空状のカップなどをセットすると良いと報告している。

ICP-OESとXRF法の分析性能の比較では、濃度0.1～10 mg/Lの範囲でICP-OESとウルトラキャリーライト-XRF法を確認したところ、相関関係も良く、良好な直線関係が得られた。今井<sup>4-39)</sup>らは、XRFを用いたカボチャ種子の微量分析法として、前処理が煩雑なICP-OESと比較検討を行なった。ICP-OESは、酸分解による溶液化が必要なため、時間のかかる煩雑な測定法である。一方、XRFは、錠剤成型した試料を最適化した測定条件で

測定した。XRFは、ICP-OESと同様に検量線の直線性も良好で、微量元素組成が精度よく分析でき、食品分析における有用な情報を示すことができたと報告している。

以上のように、未知の多数の液体試料を迅速かつ簡易的にダイナミックレンジを把握する目的として、ウルトラキャリーライト-XRF法を開発することができた。

#### 4. 4 結論

液体の微量分析を実現することを目標に、ICP-OESの多元素同時分析を応用した新しい分析システムとして、イオン化干渉抑制剤の検討と固相抽出-ICP-OES法の技術の開発を行なった。まず、アルカリ金属濃度が高いイオン化効率の悪化した試料に対し、イオン化干渉抑制剤であるCsを用いることでイオン化干渉を抑制できることを実証した。また、マトリックス成分の影響が大きい試料に対し、固相抽出-ICP-OES法の最適条件を適用することで、測定精度及び信頼性の高い分析値が得られるようになり、液体の微量分析方法を開発することができた。さらに、標準試料と実試料を用いて、ICP-OESの軸方向測光におけるイオン化干渉のメカニズムを解明した。今後、この分析方法は、化学工業、環境、紙パルプ関連の試料など、幅広い分野の分析に役立つものである。

今回、濃度0.1～10 mg/Lの範囲でICP-OESとウルトラキャリーライト-XRF法を検討した結果、相関関係も良く、濃度が一致した。開発したウルトラキャリーライト-XRF法は、高い測定精度、迅速かつダイナミックレンジのある定量分析法で、紙パルプ工程より発生する液体分析に有用な方法である。

## 第5章 結論

本研究では、これまでとは異なる新たな微小微量分析法の開発を試みた。以下に、得られた研究成果について述べる。

第2章では、結晶構造を調べることのできるX線回折法(XRD)に着目し、光学系、検出器などの検討を行ない、微小微量分析法を開発した。

XRDを用いて、オフセット印刷の版摩耗トラブルの原因究明を行なった。版摩耗は印刷用の版が、用紙の填料、塗工顔料などによって版表面が摩耗し、版画線部へのインキ付着が悪化する現象である。版摩耗トラブルは、印刷品質の深刻な問題となっていたが、原因を解明する方法が確立されていなかった。トラブル対策技術の一環として、ブランケットに付着した微量な微粒子のXRD分析だけではなく、走査型電子顕微鏡法(SEM)及び学振式摩擦試験機を組み合わせた高感度・精密分析法の開発を行なった。その結果、今までの知見では分かりえなかった極微量な微粒子であっても版摩耗トラブルを引き起こすという印刷メカニズムを明らかにし、版摩耗トラブルの原因を究明した。その後の調査では、オフセット印刷の版摩耗トラブルは発生していない。

さらに、今まで感度不足で分析できなかった市販ティシュペーパーの微小異物、湾曲した印刷版の表面汚れ、市販機能紙に含まれる微小粉体、紙

パルプ工場における配管内液体中の赤色微細粉体など、新しい微量分析法の適用を行ない、課題を解決することができた。

第3章では、元素情報を調べることのできる蛍光X線分析法(XRF)を用い、前処理法、検量線などの検討を行ないRefused Paper & Plastic Fuel (RPF)の正確な微量分析法を開発した。

現在、パルプ工場では、化石エネルギーの削減策として新エネルギー燃料への転換を推進し、各工場でバイオマスボイラーを稼働させ、RPFの利用拡大に積極的に取り組んでいる。RPFは再生困難な古紙、プラスチックなどから作った固形化燃料のことであり、石炭、コークスなどの化石燃料の使用を削減し、地球環境の温暖化防止に貢献できるという利点を持っている。一方、RPFがボイラーに与える問題点として、過熱器に付着堆積した低融点塩化物による過熱器の腐食がある。この腐食問題は、RPF中の塩素が主原因で、各工場では受け入れ基準値を塩素濃度0.3%以下に管理している。各工場では、XRFを導入し、塩素の受け入れ管理を行なっているが、RPFの分析結果に差異が発生していた。本研究では、JIS法に規定されている全塩素分試験方法と、研究所で使用している波長分散型XRF法及び工場で使用しているエネルギー分散型XRF法について検討した。具体的には、RPFの塩素量を正確に測定するための前処理法、検量線などの検討を行な

い、微量分析法を開発した。現在、各工場では、塩素の受け入れ管理を行なっているが、RPFの塩素量の分析結果に差異は発生していない。

第4章では、微量金属元素が測定できる誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)に着目し、イオン化干渉の抑制、マトリックス成分の分離検討を行ない、正確な微量金属分析法を開発した。

現在、環境分析では、ICP-OESのような高感度で、広いダイナミックレンジをもつ分析装置が求められ、海水、河川水、排水、無機及び有機材料など、幅広い試料に応用されている。試料中にアルカリ金属を代表とするイオン化しやすい元素が共存すると、イオン化干渉による目的元素の検出感度低下及び上昇、ベースラインの上昇及び低下を引き起こし、測定精度が低下することが知られていた。そのため、イオン化干渉による妨害の有無が実際に測定したデータから判断が困難な場合があり、妨害に対する回避方法を把握しておくことが分析値の精度及びデータの信頼性を向上させる上で重要である。アルカリ金属によるイオン化干渉を抑制する手法としてのイオン化干渉抑制剤及びマトリックス成分を分離する手法として、簡易的な前処理方法である固相抽出法を開発した。あわせて、迅速で簡便的な手法であるXRFを用いた、液体の高感度分析法も開発した。

本研究では、紙パルプ分野における微小微量分析に、XRD、XRF、

ICP-OESを適用し、様々な実験、検討の結果、微小微量物質の定性、定量分析法を確立した。これらの成果は、紙パルプ分野のみならず、工業製品材料の高機能化、電気・電子部品の微細化、ナノテクノロジーやバイオテクノロジーの発展に伴う、微小微量な領域の元素分析や構造解析、現場での品質管理に有効である。

## 【引用文献】

- 1-1) 小宮英俊(1990), おもしろい紙のはなし, 日刊工業新聞社, pp.1-128
- 1-2) 町田誠之(1981), 紙の科学 トイレtpペーパーから情報処理まで, 講談社, pp.6-144
- 1-3) 村井操, 中西篤(1984), 製紙工学, 工学図書, pp.1-104
- 1-4) 岩崎誠(2020), 苛性化率の向上を目指して, 紙パ技協誌, 74(8), 794-801
- 1-5) 日本製紙連合会, 環境への取り組み, <https://www.jpa.gr.jp/env/cycloid-type/overview/index.html/>, 2022年12月12日参照
- 1-6) 有島健太(2022), パルプ素材によるプラスチック削減の取り組み, 紙パ技協誌, 76(5), 440-445
- 2-1) 中井泉, 泉富士夫(2021), 粉末X線解析の実際, 朝倉書店, pp.18-128
- 2-2) 足立吟也(1981), 機器分析のてびき 第3集, 化学同人, pp.64-76
- 2-3) 山中高光(1993), 粉末 X 線回折による材料分析, 講談社, pp.51-206
- 2-4) 中田宗隆(2007), なっとくする機器分析, 講談社, pp.79-106
- 2-5) 仁田勇(1959), X 線結晶学(上), 丸善, pp.31-91
- 2-6) 仁田勇(1960), X 線結晶学(下), 丸善, pp.489-577
- 2-7) 伊藤英二, 塚野守(1991), X 線分析, 色材, 64(2), 100-110

- 2-8) 社団法人日本新聞協会技術委員会(2006), 新聞印刷ハンドブック, 社団法人日本新聞協会, pp.1-148
- 2-9) 高橋吉次郎(1996), 印刷と用紙, 紙業タイムス社, pp.329-457
- 2-10) 原啓志(1997), 印刷用紙とのつきあい方, 印刷学会出版, pp.133-203
- 2-11) 清水秀夫(1979), 粉体(理論と応用), 丸善, pp.925-939
- 2-12) 門屋卓, 角祐一郎, 吉野勇(1977), 紙の科学, 中外産業調査会, pp.163-351
- 2-13) 稲垣香那, 駒城素子(2006), タルクの構造と特性, 生活工学研究, 8(1), 136-137
- 2-14) 江前敏晴(1991), X線回折による塗工紙の分析(第1報), 紙パ技協誌, 45(3), 383-389
- 2-15) 河島順子(2012), 塗料・塗膜の分析技術(1)、塗料の研究, 154(10), 20-29
- 2-16) 宮本健三(1991), 塗工層の構造解析, 紙パルプ技術タイムス, 34(11), 24-32
- 2-17) G. P. Tomaino(1994), Quantitative determination of quartz in calcite, dolomite, and talc by powder x-ray diffraction analysis, *Analytica Chimica Acta*, 286, 75-80

2-18) N. J. Elton, P. D. Salt, J. M. Adams (1992), The Determination of Low Levels of Quartz in Commercial Kaolins by X-ray Diffraction, *Powder diffraction*, 7(2), 71-76

2-19) J. R. Carter, M. T. Hatcher, L. Di Carlo (1987), Quantitative Analysis of Quartz and Cristobalite in Bentonite Clay Based Products by X-ray Diffraction, *Analytical Chemistry*, 59(3), 513-519

2-20) Y. Shinohara, N. Kohyama (2004), Quantitative Analysis of Tridymite and Cristobalite Crystallized in Rice Husk Ash by Heating, *Industrial Health*, 42 (2), 277-285

2-21) 永田員也, 日笠茂樹 (2006), ポリプロピレン/タルク複合材料の力学特性に及ぼすポリオレフィン-ポリアクリレートブロックポリマーの添加効果, 日本接着学会誌, 42(1), 13-19

2-22) 鈴木福二, 無類井行男, 大澤康紀 (2006), 二酸化チタンをタルクに被覆した光干渉顔料の調製とその光学的特性, 色材協会誌, 79(8), 329-336

2-23) 墨勝博 (1999), カオリナイトと Mg 化合物からの緻密質コーディエライトセラミックスの合成に関する研究, 愛知工業大学研究報告, 第 34(B), 181-183

2-24) 大槻真弓, 中川正男, 前田富之 (1970), 原子吸光分析法によるタルク

- 中のマグネシウム, 鉄, カルシウムの定量, 分析化学, 19 (9), 1191-1197
- 2-25) 森脇太郎, 池本夕佳, 二宮利男 (2012), 法科学試料の赤外微量分析, 高輝度光科学研究センター, Spring-8 利用研究成果集, 346-350
- 2-26) 長尾圭吾 (2008), X 線回折装置の最近の進歩, 日本接着学会誌, 44 (5), 180-187
- 2-27) 大森雅志 (2020), 粉末X線回折法 基礎講座 第二回シリーズ, リガクジャーナル, 51 (2), 18-25
- 2-28) 理学電機 (2006), X 線回折ハンドブック, 理学電機株式会社 X 線研究所編, pp.24-71
- 2-29) 西郷真理 (2012), 多機能性と使いやすさを追求したX線装置, 九州大学中央分析センターニュース, 31(2), 1-8
- 2-30) 岡崎壮平, 森岡仁 (2022), 高エネルギー分解 1 次元検出器を備えた最新卓上型XRD装置, ぶんせき, 565(1), 28-34
- 2-31) 山路功 (2006), 高速検出器と高分解能粉末X線回折測定, 真空, 49(2), 109-113
- 2-32) 長尾圭吾 (2020), 粉末X線回折法 基礎講座 第一回シリーズ, リガクジャーナル, 51 (1), 13-17
- 2-33) 藤井孝太郎, 植草秀裕 (2011), 有機粉末構造解析をはじめよう(2) (試

料準備から測定まで), 日本結晶学会誌, 53(3), 170-177

2-34) 南條光章(2005), 走査電子顕微鏡, 共立出版, pp.1-47

2-35) 門屋卓, 臼田誠人, 大江礼三郎(1982), 製紙科学, 中外産業調査会,  
pp.385-440

2-36) JIS P8136(1994), 板紙の耐摩耗強さ試験方法, 272-273

2-37) 富田堅二(1980), 工業原料鉱物 選鉱便覧, 共立出版社, pp.58-182

2-38) 松原聰(2017), 図説 鉱物肉眼鑑定辞典, 秀和システム, pp.66-203

2-39) 青木正博(2021), 新版 鉱物分類図鑑323, 誠文堂新光社, pp.32-193

2-40) 日本鉱物科学会(2019), 鉱物・宝石の科学事典, 朝倉書店,  
pp.297-588

2-41) 松原聰, 宮脇律郎, 門馬綱一(2021), 鉱物の博物学(第2版), 秀和シ  
テム, pp.286-342

2-42) 磯貝明(2001), セルロースの材料科学, 東京大学出版会, pp.1-84

2-43) 和田昌久(1998), セルロース  $I_{\alpha} \rightarrow I_{\beta}$  転移過程のX線回折による観察,  
1998年日本セルロース学会年次大会講演要旨集, 5, 77

2-44) 山本榮治(1984), 印刷用紙のはなし, 印刷学会出版部, pp.54-78

2-45) 高橋吉次郎(2001), 特殊機能紙 2001, 紙業タイムス, pp.33-61

2-46) 門屋卓(1988), 機能紙, 工業調査会, pp.7-51

- 2-47)大森雅志(2021), 粉末X線回折法 基礎講座 第三回シリーズ, リガク  
ジャーナル, 52(1), 12-16
- 2-48)長野博夫, 松村昌信(2016), 最新さびの基本と仕組み(第2版), 秀和  
システムズ, pp.116-184
- 2-49)増子昇(1992), さびのおはなし, 財団法人 日本規格協会, pp.45-110
- 2-50)大毛信吾, 渥美太郎, 出川強志(2015), X線回折法による少量サンプル  
の定性分析, 小山工業高等専門学校研究紀要, 48, 129-134
- 3-1) 関勝四郎(2003), RPFの現状と今後の見通し, 紙パ技協誌, 57(5),  
619-624
- 3-2)JIS Z7311(2010), 廃棄物由来の紙プラスチックなど固形化燃料, 1-4
- 3-3)小塚治(2020), 古紙粕由来の廃プラスチック固形燃料化設備の操業  
経験, 紙パ技協誌, 74(6), 596-602
- 3-4)若松淳(2021), 川内工場木質バイオマス発電設備省電力への取り組  
み, 紙パ技協誌, 75(6), 505-509
- 3-5)本田拓志(2020), バイオマスボイラー運用後の計装導入事例, 紙パ技  
協誌, 74(3), 227-231
- 3-6)早川誠(2020), 減容固化設備の操業経験, 紙パ技協誌, 74(7),  
706-709

- 3-7)小川裕之(2020), 新規木質燃料の混焼試験の状況, 紙パ技協誌, 74  
(7), 689-692
- 3-8)小柳隆(2004), RPF混焼循環流動層ボイラーにおけるトラブル事例に  
関して, 日本機械学会2004年度年次大会講演資料集, No.04-1
- 3-9)渡辺洋一(2010), ごみ固形燃料(RDF, RPF)の普及と課題及び最近の  
動向, 日本エネルギー学会誌, 89(6), 498-507
- 3-10)古山隆(2010), 固形燃料化のための食品廃棄物からの塩素分低減  
化の検討, 東北公益文科大学総合研究論集19, 221-227
- 3-11)平山貴之, 中尾彰文, 吉田登, 山本秀一(2021), 輸出が困難となった  
廃プラスチック由来RPF燃料の製紙工場での利用がGHG削減に及ぼす効果,  
土木学会論文集G(環境), 77(6), 107-120
- 3-12)竹中元康(2007), RPFの動向と次世代固形燃料C-RPF, 紙パ技協  
誌, 61(12), 1454-1458
- 3-13)福沢大樹(2003), #1SLBにおける廃棄物燃料の有効利用について,  
紙パ技協誌, 57(5), 684-687
- 3-14)小池美鴨(2007), RPFボイラーの操業実績, 紙パ技協誌, 57(5),  
35-39
- 3-15)真下美紀, 八田誠治(2007), 繊維廃材の固形燃料化, 繊維機械学会

誌, 60(12), 665-668

3-16) 森口祐一(2005), 循環型社会から廃プラスチック問題を考える, 廃棄物  
学会誌, 16(5), 243-252

3-17) 松原俊六(2005), RPFボイラーの操業経験, 紙パ技協誌, 59(1),  
108-114

3-18) 福島仁, 田村雅人, 河西英一(2018), 石炭焚火力の木質バイオマス  
高比率混焼によるCO<sub>2</sub>低減対策技術動向, 紙パ技協誌, 72(7), 708-714

3-19) 門脇徹志(2019), バイオマス発電プラント向け燃料貯留・搬送システム  
と環境対策, 紙パ技協誌, 73(6), 545-549

3-20) 大森直樹(2020), 三島・土居加工工場 省エネルギー活動について,  
紙パ技協誌, 74(6), 603-607

3-21) 先名康治(2020), 2019年度低炭素社会実行計画フォローアップ調査結  
果(2018年度実績)と温暖化対策関連情報, 紙パ技協誌, 74(4), 339-357

3-22) 後平翼, 白石陽一, 青田利一(2017), 各種ボイラーにおける耐食・耐  
摩耗溶接材料の実機による特性評価, 紙パ技協誌, 71(2), 37-41

3-23) 鈴木康夫, 武山陽平, 森下佳樹, 山本裕介, 野田達将(2019), ごみ焼  
却施設におけるボイラークリーニングシステム, 紙パ技協誌, 73(6), 535-544

3-24) 坂口歩, 白石陽一, 清水一道(2019), 各種ボイラー火炉壁における肉

盛溶接金属の高温耐浸食摩耗特性, 紙パ技協誌, 73(5), 435-437

3-25) 木村忠司, 白石陽一, 清水一道(2018), 循環流動床ボイラ(CFB)を模擬した肉盛溶接部の高温耐侵食摩耗特性, 紙パ技協誌, 72(11), 1272-1275

3-26) JIS Z7302-1(1999), 廃棄物固形化燃料試験方法通則, 1-7

3-27) JIS Z7302-2(1999), 廃棄物固形化燃料試験方法発熱量試験方法, 1-10

3-28) JIS Z7302-3(1999), 廃棄物固形化燃料試験方法水分試験方法, 1-8

3-29) JIS Z7302-4(1999), 廃棄物固形化燃料試験方法灰分試験方法, 1-6

3-30) JIS Z7302-5(1999), 廃棄物固形化燃料試験方法金属含有量試験方法, 1-10

3-31) JIS Z7302-6(1999), 廃棄物固形化燃料試験方法全塩素分試験方法, 1-15

3-32) JIS K7209(2006), プラスチック-吸水率の求め方, 816-821

3-33) 及川紀久雄, 川田邦明, 鈴木和将(2010), イオンクロマトグラフィー, 共立出版, pp.37-93

3-34) 田中一彦(2009), 役にたつイオンクロマト分析, みみずく舎, pp.32-174

3-35) 中井泉(2006), 蛍光X線分析の実際, 朝倉書店, pp.30-113

3-36) JIS K0119(2006), 蛍光X線分析方法通則, 628-637

- 3-37) 日本分析化学会九州支部(1991), 機器分析入門, 南江堂, pp.11-161
- 3-38) 原口紘丞, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之(2000), 微量元素分析の実際, 丸善, pp.238-267
- 3-39) 多田芳史(1980), 機器分析のてびき, 化学同人, 5章, pp.52-56
- 3-40) 本間寿(2005), 蛍光 X 線分析の実際, 朝倉書店, pp.62-77
- 3-41) 舩田佳寛(1987), フレッシュコンクリートの塩化物含有量の試験方法, コンクリート工学, 25(2), 26-32
- 3-42) Y. Niino, N. Shimizu, H. Nishihara and N. Ogata(1985), Determination of Chloride in Food Grade Salt, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, 39, 136-143
- 3-43) 古賀明洋, 野田寧, 山根兵(2017), 塩に含まれる塩化物イオンを測定するための電位差滴定, 日本海水学会誌, 71(5), 277-281
- 3-44) 姫野貞之, 市村彰夫(2001), 溶液内イオン平衡に基づく分析化学, 化学同人, 京都, 132-152
- 3-45) 加藤誠軌(1998), X 線分光分析, 内田老鶴圃, pp.50-234
- 3-46) 佐藤正雄(1989), 蛍光 X 線膜厚測定, 表面技術, 40(2), 220-225
- 3-47) 萩原健太, 小池裕也, 中村利廣(202), ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置を用いる土壌中重金属の現場分析, 分析化学, 69 (9), 487-495

- 3-48) 中野和彦, 中村利廣(2005), WEEE/RoHS 指令対応標準物質, ぶんせき, 12, 685-690
- 3-49) 大畑昌輝, 倉橋正保, 日置昭治(2008), RoHS 指令対応重金属分析用 ABS 樹脂ペレット認証標準物質の開発, 分析化学, 57(6), 417-426
- 3-50) 丹野幹雄, 清水典徳(1985), 蛍光 X 線分析法による都市ごみ焼却炉集じん灰中の重金属成分の定量, 埼玉県公害センター年報, 12, 182-189
- 3-51) 大淵敦司, 北野大, 中村利廣(2009), 粉末ブリケット法を用いる都市ごみ焼却飛灰中の主成分と微量成分の蛍光 X 線分析, 分析化学, 58(4) 249-256
- 4-1) 原口紘丞(1998), ICP 発光分析の基礎と応用, 講談社サイエンティフィック, pp.51-215
- 4-2) 上本道久(2011), ICP発光分析・ICP質量分析の基礎と実際, オーム社, pp.2-160.
- 4-3) 檀崎祐悦, 我妻和明(2004), 誘導結合プラズマ発光分析法によるニッケル・パラジウム・リン合金の定量, 分析化学, 53(1), 53-56
- 4-4) 石黒三岐英, 板垣俊子, 我妻和明(2009), 耐フッ化水素酸仕様の誘導結合プラズマ発光分光分析装置における発光強度に及ぼす溶解酸の影響, 分析化学, 58(9), 833-837

4-5) 庄子勉, 檀崎祐悦, 芦野哲也, 今野栄行, 真壁完一(2000), 誘導結合プラズマ発光分析のための硝酸-塩酸-酒石酸によるアンチモン合金, スズ合金及び金属ゲルマニウムの溶解, 分析化学, 49(9), 709-712

4-6) 板垣俊子, 芦野哲也, 高田九二雄, 我妻和明(2010), 酸化マンガン(IV)共沈分離/ICP 発光分光分析法による鉄鋼中の微量ヒ素, ビスマス, アンチモン及びスズの定量, 分析化学, 59(1), 43-50

4-7) 原口紘丞, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之(2000), 微量元素分析の実際, 丸善, pp.123-142

4-8) 藤森英治(2017), 分析機器の正しい使い方 無機分析(ICP-AES及びICP-MS), ぶんせき, 2, 48-55

4-9) 小熊幸一(2008), "はかる"ための基礎知識 前処理--分離・濃縮を中心として, ぶんせき, 3, 110-117

4-10) G. F. Larson, W. V. Fassel, R. H. Scott, and R. N. Kniseley(1975), Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Analytical Spectrometry. Interelement Effects, *Analytical Chemistry*, 47, 238-243

4-11) 上本道久(2005), ICP 発光分析法による石灰石中少量および微量成分定量の際の非スペクトル性主成分干渉挙動, 東京都立産業技術研究所研究報告, 8, 5-10

4-12) 関浩子, 渡部宏典, 笠木祥弘(2014), ICP 発光分析によるアルカリ金属分析に及ぼすイオン化干渉の影響について, 京都府中小企業技術センター技法, 42, 18-24

4-13) 井田巖, 小塚祥二, 望月正(2008), 原子スペクトル法, ぶんせき, 5, 206-214

4-14) 赤星猛, 藤巻照久(2007), 誘導結合プラズマ発光分光分析装置における清涼飲料水における重金属の分析, 神奈川県衛生研究所研究報告, 37, 16-19

4-15) 古庄義明, 小野壮登, 山田政行, 大橋和夫, 北出崇, 栗山清治, 太田誠一, 井上嘉則, 本水昌二(2008), 無機分析のための固相抽出分離剤とその応用, 分析化学, 57 (12), 969-989

4-16) 坂元秀之, 山本和子, 白崎俊浩, 井上嘉則(2006), ポリアミノポリカルボン酸型キレート樹脂固相抽出カラムを用いる海水中微量金属分析の前処理方法, 分析化学, 55 (2), 133-139

4-17) 欧陽通, 王寧, 岩島清, 栗山清治, 古庄義明(1999), イミノ二酢酸キレート (IED) 膜上捕集濃縮/ICP-AES による環境水中金属元素の迅速同時分析, 環境化学, 9(2), 347-357

4-18) 武村勝則(2021), 固相抽出/ICP-MS による高純度硫酸ガドリニウム中

のトリウム及びウランの定量, 分析化学, 70(4・5), 239-245

4-19) 古川真, 松枝誠, 高貝慶隆(2017), オンライン固相抽出/ICP-MS における放射性ストロンチウム分析のための内標準補正シグナル積算法の開発, 分析化学, 66(3), 181-187

4-20) 中井泉(2006), 蛍光 X 線分析の実際, 朝倉書店, pp.120-122

4-21) 河野久征(2011), 蛍光 X 線分析 基礎と応用, リガク, pp.1-171

4-22) 日本分析化学会九州支部(1991), 機器分析入門, 南江堂, pp.141-161

4-23) 石黒三岐雄, 我妻和明(2007), 誘導結合プラズマ発光分析法における内標準法へのマトリックス効果, 分析化学, 56(11), 933-938

4-24) 成川知弘, 石黒貴芳, 千葉光一(2009), 原子スペクトル分析におけるヒ素化合物の化学形態に依存する分析感度差, 分析化学, 58(4), 185-195

4-25) 田中一彦(2009), 役にたつイオンクロマト分析, みみずく舎, pp.97-143

4-26) 及川紀久雄, 川田邦明, 鈴木和将(2010), イオンクロマトグラフィー, 共立出版, pp.2-116

4-27) イオンクロマトグラフィー研究懇談会(1991), イオンクロマトグラフィーデータブック, 科学新聞社, pp.14-99

4-28) 関東化学株式会社(2009), 試薬に学ぶ化学分析技術, ダイヤモンド社, pp.254-281

4-29) I. B. Brenner, A. Zander, M. Cole, A. Wiseman(1997), Comparison of Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasmas for Multi-Element Analysis: Effect of Sodium and Calcium, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, 897

4-30) C. Dubuisson, E. Poussel, J. M. Mermet(1998), Comparison of Ionic-based Internal Standardization with Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry to Compensate for Sodium Effects on Accuracy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 1265

4-31) 大橋和夫, 敷野修, 本多和人, 一ノ瀬達也, 上村由紀, 恩田宣彦(2005), ICP発光分光分析におけるイオン化干渉と測光方式の関係について, 分析化学討論会講演要旨集, 66, 167

4-32) 仙石昌太郎, 我妻和明(2004), ICP発光分光法におけるプラズマの観測方向によるプラズマ分光特性の比較, 分析化学討論会講演要旨集, 65, 146

4-33) 仙石昌太郎, 我妻和明(2004), ICP発光分光法におけるプラズマの観測方向によるプラズマ分光特性の比較Ⅱ, 分析化学討論会講演要旨集, 53,

11

4-34) 山田政行, 添田直希, 土屋恒治, 並木健二, 川田哲(2010), ICP発光分光分析におけるアルカリ金属測定高感度化, 日本分析化学会, 東京カンファレンス, P31

4-35) 栗山清治, 欧陽通, 王寧, 古庄義明(1998), イミノニ酢酸キレート膜による水中重金属類の迅速抽出法, 工業用水, 481, 29-36

4-36) 高久雄一, 工藤友華, 木村盛児, 林匠馬, 太田郁子, 長谷川英尚, 植田真司(2002), 環境水中の希土類元素のイミノニ酢酸キレート樹脂ディスク予備濃縮/誘導結合プラズマ質量分析法による定量, 分析化学, 51(7), 539-544

4-37) 中井泉(2002), 粉末X線解析の実際, 朝倉書店, pp.15-43

4-38) 本間寿(2006), 蛍光X線分析の実際, 朝倉書店, pp.62-77

4-39) 今井晶子, 大高亜生子, 中村哲, 門倉雅史, 鈴木忠直, 中井泉(2012), 蛍光 X 線分析を用いたカボチャ種子の微量分析および産地判別への応用, 日本食品科学工学会誌, 59(7), 338-347

## 謝辞

本研究は、製紙会社に勤務し紙パルプ分野の依頼分析の中で直面した分析方法の課題について取り組んできた内容をまとめたものですが、本論文のまとめに対しまして、終始、適切なご教示とご鞭撻を賜りました東京農工大学大学院農学研究院の松下泰幸教授、小瀬亮太准教授に深く感謝申し上げます。そして本論文を完成させていくのに際しまして、多くの貴重な示唆に富むご助言を賜りました宇都宮大学農学部森林科学科横田信三教授、東京農工大学大学院堀川祥生准教授、半智史准教授に心より感謝申し上げます。

本研究論文について学位論文としてまとめたいと松下泰幸先生、小瀬亮太先生のところへご相談に伺いました。時あたかもコロナ禍にあり、マスク越しに熱心に説明をさせていただいたのを覚えております。両先生は、こちらが思っていた以上に好感触で対応していただきました。そのまとめかたについてご相談を重ねていく中で、本研究は紙パルプ分野を対象とした3つのテーマで構成されているため、もう少し対象とする内容を拡充し、さらに、それらのテーマに共通して貫かれている主題となる基軸を見つけ出し、全体を俯瞰する形でまとめてみてはどうかというアドバイスをいただきました。

対象とする内容、基軸となるキーワードを探し出していく中で、紙分野に

おける「微量」という、長年の研究テーマが論文の題名として全て集約できそうなことに気づき、「紙の製造安定化および高品質化に向けた微量分析法の開発」という題名にまとめていくことにしました。この切り口を見つけたことにより、長く依頼分析で取り組んできた業務内容を総括するのに相応しい自分らしいまとめ方ができたと考えており、改めて松下泰幸先生、小瀬亮太先生の慧眼に感謝申し上げる次第です。

1978年(昭和53年)、王子製紙(株)に入社し、1910年(明治43年)から操業を続け今も赤煉瓦の建物が残る北海道の苫小牧工場に赴任しました。配属先が原質部(現パルプ部)に決まり、自分が知りたかった木材からパルプを製造するKP、GP、SP、RGP、CGP、DIPなど多くの原理と製造するための施設を見学することができました。木材・パルプを勉強する中で、どうやって木質由来のセルロース+ヘミセルロースとリグニンを分離してパルプ化するのか、どうやって結合している木質繊維から、1本、1本のパルプ繊維を取り出すのか等、疑問が沢山わきました。

1987年(昭和62年)に現研究所へ異動になり、研究所の図書室にある沢山の書籍に出会い、読んでいくうちに疑問が少しずつ解決していきました。

一方、少年時代より環境問題に興味があり、製紙会社が森林を伐採しているような誤った報道などに心を痛めておりました。研究所にきて、主に植

林、水の再利用、古紙回収など沢山の課題がありましたが、長年の技術の結集と挑戦で解決してきました。

自身の担当する分析から環境問題に貢献できる仕事ができるように仕事の幅を広げる必要があると考えてきました。研究所の取り組みとして振り返ると、1987年～2000年頃には、紙製品の分析として主に繊維組成分析、パルプ中の成分分析、無機・有機材料の分析等を研究し、2001年～2008年頃には、環境分析法の検討として主にICP発光分析法、イオンクロマトグラフ、蛍光X線分析法を用いた工場工程水、排水、海水、河川水中の微量金属分析等を研究し、2009年～2014年頃には、各種分析法の紙パルプ産業への応用検討として主にFT-IR、ICP発光分析法、ICP-MS、蛍光X線分析法を用いた紙製品中のサイズ剤・塗工層などの薬品分析、産業廃棄物の分析、RPF中の塩素含有量の分析等を研究しました。最近では(2015年から)、微小微量分析方法の検討として主にX線回折法、蛍光X線分析法、X線マイクロアナライザを用いた紙用薬品中の微量分析、填料・顔料などの無機分析、紙中の石英含有量の分析等を研究しました。

長年の研究成果をまとめ、紙パルプ技術協会主催の紙パルプ研究発表会で7回、紙パルプ年次大会で3回発表をすることができ、自身が立てた10回の目標が達成できました。この中で、X線回折法とX線マイクロアナラ

イザを用いた紙中の石英含有量の分析の技術報文で、2015年紙パルプ技術協会賞、印刷朝陽会章を受章しました。さらに、2022年3月「紙の加工技術と産業応用(低酸素・循環型社会の構築を目指して)」という書籍に共同執筆することができました。今まで取り組んできた分析が少しでも新製品の開発、操業の安定化、環境問題に役立っていただければ幸いです。

今回の博士論文の作成に際しまして、お世話になりました職場の先輩、同僚、後輩の方々に深く感謝申し上げます。

特に、王子ホールディングス株式会社イノベーション推進本部山本学副本部長には、博士課程を目指すにあたり、ご指導、ご助言を賜りました。ここに、深く感謝致します。

王子ホールディングス株式会社イノベーション推進本部内田洋介分析センター長、田原江利子副センター長には多大なご協力をいただき感謝致します。

最後に、折に触れて励ましを与えてくれた兄弟、そして、いつも笑顔で明るく迎えてくれる妻の泰代、中学の教員として頑張っている長男の俊輔に感謝します。