SHIMADZU
Excellence in Science

# Application News

## No.X252

全有機体炭素測定・X 線分析
Total Organic Carbon Analysis, X-ray Analysis

# 飛灰の全炭素量測定および元素・組成分析

## − TOC と蛍光 X 線による定量−

TC Measurement and Elemental Composition Analysis of Fly Ash – Quantitation by TOC and XRF –

火力発電所や焼却所から発生する飛灰や焼却灰は，シリカ，アルミナ，酸化カルシウムならびに鉄などの金属酸化物が主成分で，中には完全に燃焼されない（未燃）炭素が数 % 含有しているものがあります。主成分や微量重金属などの元素・組成分析は ICP，原子吸光，蛍光 X 線により，また炭素量は全有機体炭素計（TOC）により測定されています。

蛍光 X 線は簡便な前処理と操作により全元素定性定量分析（$_{4}$Be ～ $_{92}$U 定性分析・FP 法 [1]による定量分析）が可能ですが，炭素（$_{6}$C）の数%以下は検出・定量が難しい場合があります。そのような場合に，TOC 固体試料測定システムによる全炭素量（TC）測定値を用いることで解決できます。

また，TC 測定値を標準値とした蛍光 X 線による検量線法も併せて，これら飛灰の分析例をご紹介します。

M. Tanaka　H. Nakamura

## （1）TOC ＋蛍光 X 線の概要

Summary of TOC+XRF

TOC による TC 値を蛍光 X 線 FP 法に適用します。

### ■TOC による TC 測定

TC Measurement by TOC

飛灰 A の TC 測定結果を Fig. 1 に示します。
飛灰 A 中の全炭素濃度（3 回平均値）：5.940 %

### ■蛍光 X 線 FP 法による定量分析

Quantitation by FP Method of XRF

蛍光 X 線 FP 法による定量分析結果を Fig. 2 に示します。
（a）検出元素酸化物＋炭素 5.940 %（TC 測定値）
（b）検出元素酸化物のみ（炭素は未検出として）

約 6 % の炭素量を考慮しない（b）では，シリカで 3.5 %，アルミナで 1.4 % 高くなるため（下線部），本法（a）が有効であることがわかります。

A

| No. | エリア | 換算値 | 絶対炭素量 | 濃度 | 重量 | 除外 | 検量線 | 日時 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 763.9 | 763.9 | 6227ug | 5.988% | 104.0mg | | SSM-TC_40%.2013_01_09_13_23_55.cal | 2013/01/10 9:24:17 |
| 2 | 756.8 | 763.4 | 6169ug | 5.984% | 103.1mg | | SSM-TC_40%.2013_01_09_13_23_55.cal | 2013/01/10 9:35:33 |
| 3 | 737.4 | 746.0 | 6011ug | 5.847% | 102.8mg | | SSM-TC_40%.2013_01_09_13_23_55.cal | 2013/01/10 9:47:16 |

| | |
|---|---|
| 平均エリア | 752.7 |
| 平均換算値 | 757.8 |
| 平均濃度 | 5.940% |
| 換算値SD | 10.19 |
| 換算値CV | 1.34% |
| 濃度SD | 0.07988 |
| 濃度CV | 1.34% |

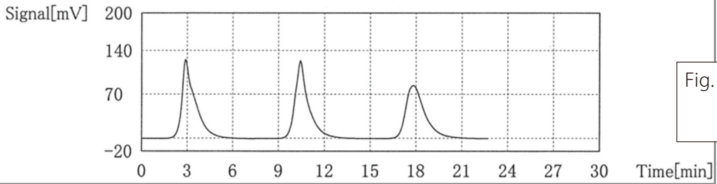



Fig. 1　飛灰 A の TC 測定結果
TC Measurement Data of Fly Ash A

(a)

| 分析対象 | 分析結果 | 処理-計算 |
|---|---|---|
| SiO2 | 55.9150 % | 定量-FP |
| Al2O3 | 25.7180 % | 定量-FP |
| Fe2O3 | 5.3106 % | 定量-FP |
| CaO | 1.6424 % | 定量-FP |
| TiO2 | 1.3334 % | 定量-FP |
| K2O | 1.0755 % | 定量-FP |
| Na2O | 0.6832 % | 定量-FP |
| MgO | 0.6518 % | 定量-FP |
| P2O5 | 0.5991 % | 定量-FP |
| SO3 | 0.5252 % | 定量-FP |
| SrO | 0.1975 % | 定量-FP |
| BaO | 0.1338 % | 定量-FP |
| ZrO2 | 0.1116 % | 定量-FP |
| MnO | 0.0601 % | 定量-FP |
| Cr2O3 | 0.0216 % | 定量-FP |
| ZnO | 0.0193 % | 定量-FP |
| Y2O3 | 0.0137 % | 定量-FP |
| CuO | 0.0127 % | 定量-FP |
| Co2O3 | 0.0091 % | 定量-FP |
| NiO | 0.0080 % | 定量-FP |
| Rb2O | 0.0051 % | 定量-FP |
| Ga2O3 | 0.0051 % | 定量-FP |
| PbO | 0.0049 % | 定量-FP |
| GeO2 | 0.0032 % | 定量-FP |
| C | 5.9400 % | 固定 |
| Li2B4O7 | 0.2500 : 1 | ﾌﾗｯｸｽ |

(b)

| 分析対象 | 分析結果 | 処理-計算 |
|---|---|---|
| SiO2 | 59.4838 % | 定量-FP |
| Al2O3 | 27.1161 % | 定量-FP |
| Fe2O3 | 5.7594 % | 定量-FP |
| CaO | 1.7714 % | 定量-FP |
| TiO2 | 1.4407 % | 定量-FP |
| K2O | 1.1585 % | 定量-FP |
| Na2O | 0.7169 % | 定量-FP |
| MgO | 0.6854 % | 定量-FP |
| P2O5 | 0.6441 % | 定量-FP |
| SO3 | 0.5650 % | 定量-FP |
| SrO | 0.2155 % | 定量-FP |
| BaO | 0.1446 % | 定量-FP |
| ZrO2 | 0.1218 % | 定量-FP |
| MnO | 0.0651 % | 定量-FP |
| Cr2O3 | 0.0234 % | 定量-FP |
| ZnO | 0.0211 % | 定量-FP |
| Y2O3 | 0.0149 % | 定量-FP |
| CuO | 0.0138 % | 定量-FP |
| Co2O3 | 0.0098 % | 定量-FP |
| NiO | 0.0087 % | 定量-FP |
| Rb2O | 0.0056 % | 定量-FP |
| Ga2O3 | 0.0055 % | 定量-FP |
| PbO | 0.0053 % | 定量-FP |
| GeO2 | 0.0035 % | 定量-FP |
| Li2B4O7 | 0.2500 : 1 | ﾌﾗｯｸｽ |

Fig. 2　蛍光 X 線 FP 法による定量分析　(a) 検出元素酸化物＋炭素（TC 測定値）　(b) 検出元素酸化物のみ
Quantitation by FP Method of XRF　(a) Oxides of Detected Elements + C (TC Value)　(b) Oxides of Detected Elements

## （2）TOC ＋蛍光 X 線の詳細
Detail of TOC+XRF

TC 測定には「全有機体炭素計 TOC-LCSH と固体試料燃焼装置 SSM-5000A の固体試料測定システム」[2)] を，元素・組成分析には「シーケンシャル形蛍光 X 線分析装置 XRF-1800」を用いました。

## ■試料
Sample

飛灰粉末　A，B，C，D　計 4 点

## ■ TOC による TC 測定
Measurement Data of TOC

飛灰粉末約 100 ～ 500 mg をそのまま SSM-5000A 専用の試料ボートに入れて電子天秤で秤量し，上記システムに試料ボートごとセットして TC 測定しました。測定結果を Fig. 3（飛灰 A は Fig. 1）に，まとめを Table 1 に示します。

TC 値は 0.3540 ～ 5.940 % と試料間で 5 % 程度の幅があります。3 回測定の変動係数は 1 % 程度と偏在による誤差は小さく，蛍光 X 線分析への適用においては無視できるレベルです。

## ■蛍光 X 線による 5B-92U 定性分析
5B-92U Qualitative Analysis by XRF

飛灰 4 点の 5B-92U 定性分析結果およびそれら重ね合わせを Fig. 4（次項）に示します。試料間で，検出元素はほぼ同様ですがピーク強度に違いがあり，含有量に差があることがわかります。また，炭素の X 線強度は TC 測定値と相関があることがわかります（後述：(3) 検量線）。

## ■蛍光 X 線 FP 法による定量分析
Quantitation by FP Method of XRF

炭素は TOC で得られた TC 値を固定値とし，その他検出元素の成分は酸化物として，FP 法により定量分析しました（トータル 100 %）。定量結果のまとめを Table 2 に示します。

炭素濃度を正確に得ることで，微量から主成分までの全元素定性定量分析が精度よくできます。

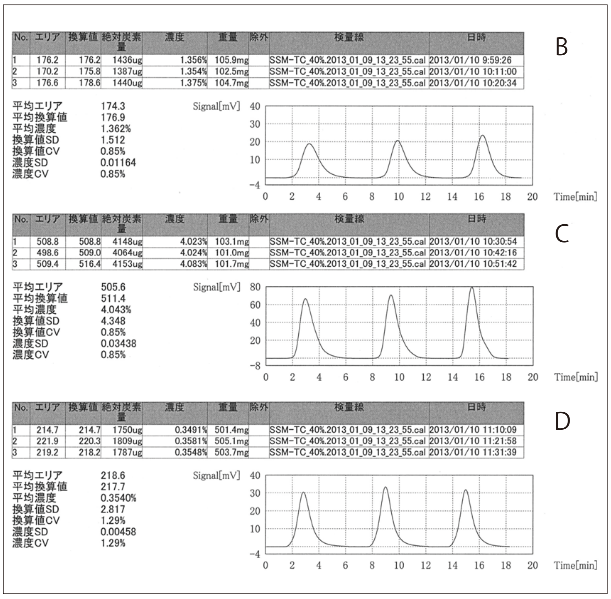



Fig. 3　飛灰 B，C，D の TC 測定結果
TC Measurement Data of Fly Ash B, C, D

Table 1　飛灰の TC 測定結果
TC Measurement Data of Fly Ash

| 飛灰 | | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|---|
| 濃度 | 1 回目 [%] | 5.988 | 1.356 | 4.023 | 0.3491 |
| | 2 回目 | 5.984 | 1.354 | 4.024 | 0.3581 |
| | 3 回目 | 5.847 | 1.375 | 4.083 | 0.3548 |
| | **平均値 [%]** | **5.940** | **1.362** | **4.043** | **0.3540** |
| | 標準偏差 [%] | 0.07988 | 0.01164 | 0.03438 | 0.00458 |
| | 変動係数 [%] | 1.34 | 0.85 | 0.85 | 1.29 |
| 秤量 | 1 回目 [mg] | 104.0 | 105.9 | 103.1 | 501.4 |
| | 2 回目 | 103.1 | 102.5 | 101.0 | 505.1 |
| | 3 回目 | 102.8 | 104.7 | 101.7 | 503.7 |

Table 2　TOC と蛍光 X 線 FP 法による定量分析結果
Quantitative Result by TOC and FP Method of XRF

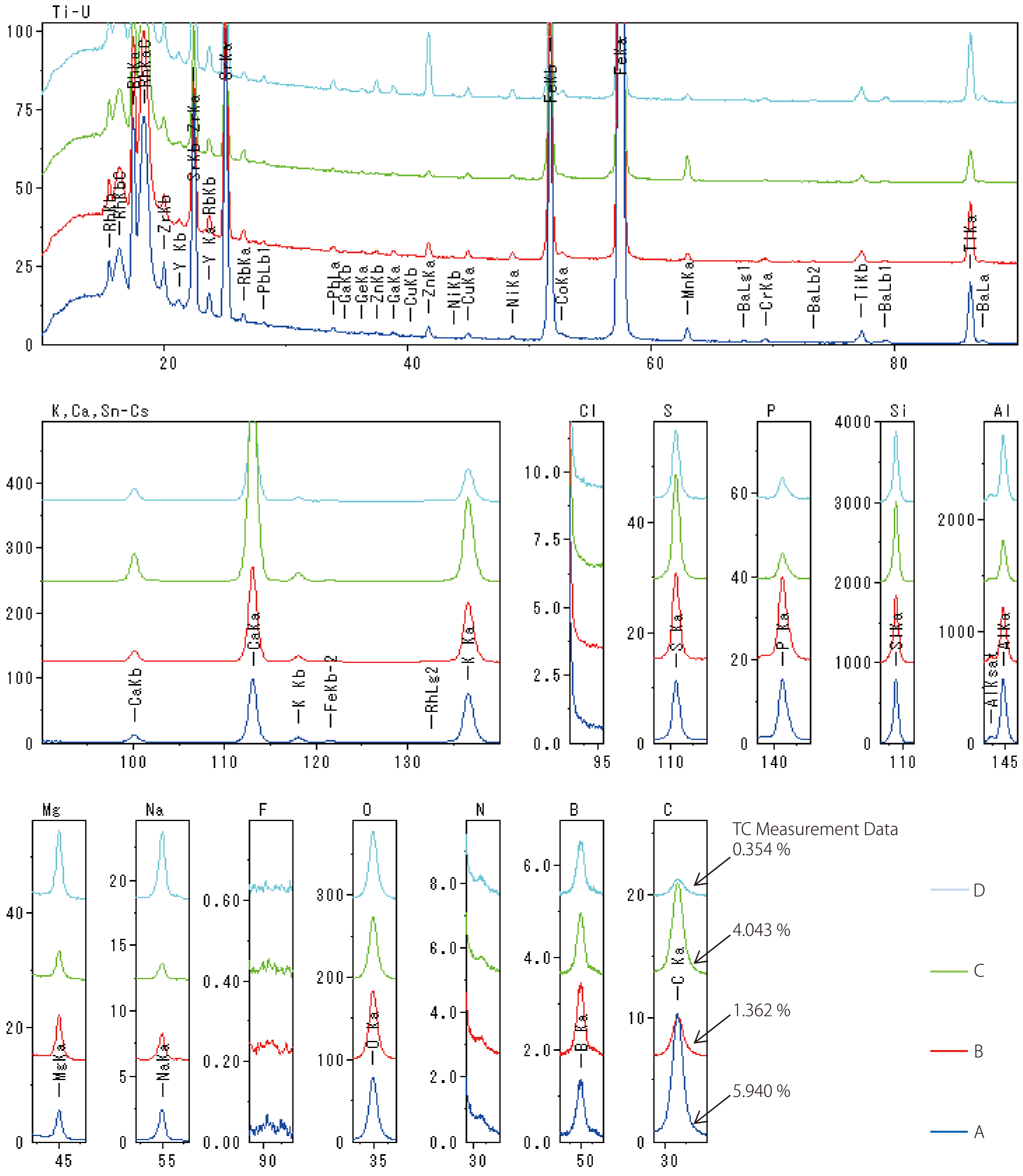
[wt%]

| 飛灰 | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | $TiO_2$ | $K_2O$ | $Na_2O$ | MgO | $P_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 55.92 | 25.72 | 5.31 | 1.64 | 1.33 | 1.08 | 0.68 | 0.65 | 0.60 |
| B | 60.74 | 23.24 | 5.23 | 2.66 | 1.48 | 1.39 | 0.61 | 1.04 | 0.88 |
| C | 63.61 | 16.81 | 4.43 | 5.90 | 0.80 | 1.81 | 0.37 | 0.63 | 0.25 |
| D | 60.78 | 26.71 | 2.99 | 2.81 | 1.56 | 0.30 | 1.44 | 1.51 | 0.21 |

| 飛灰 | $SO_3$ | SrO | BaO | $ZrO_2$ | MnO | $Cr_2O_3$ | ZnO | $Y_2O_3$ | CuO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 0.53 | 0.20 | 0.13 | 0.11 | 0.060 | 0.022 | 0.019 | 0.014 | 0.013 |
| B | 0.82 | 0.20 | 0.11 | 0.076 | 0.037 | 0.028 | 0.028 | 0.013 | 0.019 |
| C | 0.91 | 0.10 | 0.06 | 0.070 | 0.13 | 0.013 | 0.011 | 0.010 | 0.012 |
| D | 0.61 | 0.11 | 0.28 | 0.091 | 0.027 | 0.022 | 0.11 | 0.015 | 0.018 |

| 飛灰 | $Co_2O_3$ | NiO | $Rb_2O$ | $Ga_2O_3$ | PbO | $GeO_2$ | C | $Li_2B_4O_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 0.009 | 0.008 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.003 | 5.940* | 0.25** |
| B | 0.014 | 0.017 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.004 | 1.362* | 0.25** |
| C | 0.009 | 0.010 | 0.008 | 0.005 | 0.007 | 0.003 | 4.043* | 0.25** |
| D | 0.020 | 0.019 | 0.005 | 0.012 | 0.011 | 0.005 | 0.354* | 0.25** |

*TC 測定値による固定値
** フラックス比：試料成型の助剤（バインダー）など混合物の，試料を 1 としたときの比率（試料前処理参照）




・ 検出元素：C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, Pb
Detected Elements
・ ホウ素（B）：試料前処理のフラックス $Li_2B_4O_7$ に由来

Fig. 4 飛灰 A, B, C, D の蛍光 X 線による $_{5}$B ー $_{92}$U 定性分析結果・プロフィル重ね合わせ
$_{5}$B-$_{92}$U Qualitative Result of Fly Ash A, B, C, D by XRF, Profile Overlap

## (3) TOC と蛍光 X 線による炭素の検量線

Calibration Curve by TOC+XRF

TOC による TC 測定値を標準値（横軸）として，蛍光 X 線 CKα強度（縦軸）の検量線を評価しました。また比較のため，強熱減量を標準値とした場合との違いを示します。

試料は前述の飛灰 A, B, C, D 4 点に，A の強熱処理を濃度ゼロとして加えた計 5 点としました。

### ■TC 測定値を標準値とした場合

TC Value as Standard

TC 測定値（再掲 Table 1 抜粋）を標準値とした炭素の検量線を Fig. 5 に示します。正確度 0.15 % と良い相関で，蛍光 X 線により数 % 以下の炭素の定量分析が可能です。

再掲　Table 1 抜粋
Excerpt from Table 1　[wt%]

| 飛灰 | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|
| TC測定値 | 5.940 | 1.362 | 4.043 | 0.3540 |

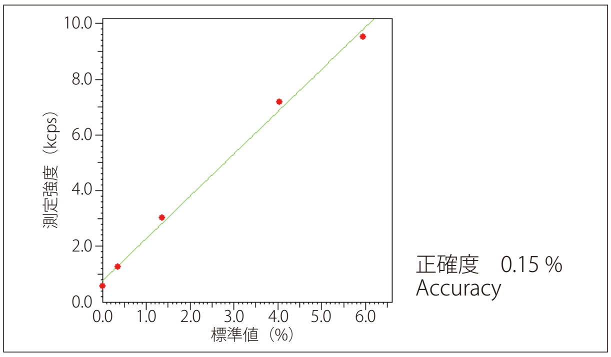



Fig. 5　TC 測定値を標準値とした炭素の検量線
Calibration Curve for C by TC Value as Standard

### ■強熱減量を標準値とした場合

Loss of Ignition (LOI) as Standard

従来，水分や炭素，有機物など蛍光 X 線では分析できない，あるいは定量困難な成分を，強熱減量（LOI）から算出する方法があります。

飛灰 4 点の強熱減量を Table 3 に，強熱減量を標準値とした炭素の検量線を Fig. 6 に示します。正確度 0.39 % と TC 測定値に比べ 2 倍以上大きくなりました。

Table 3　飛灰の強熱減量
Loss of Ignition for Fly Ash　[wt%]

| 飛灰 | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|
| 強熱減量 | 6.40 | 2.20 | 4.20 | 1.20 |

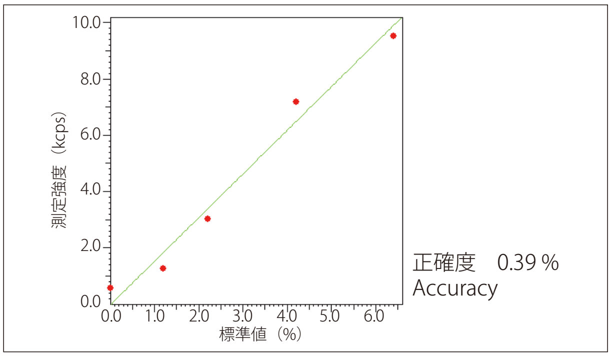



Fig. 6　強熱減量を標準値とした炭素の検量線
Calibration Curve for C by LOI as Standard

## ■考察

Consideration

強熱減量には，炭素分や水分以外の飛散する成分も含まれます。ただし飛灰の場合は，水分をほとんど含んでいないため炭素分以外は主に硫黄分です（Fig. 7）。

よって，検量線は強熱減量よりも炭素分だけの TC 測定値の方がよい精度が得られることになります。

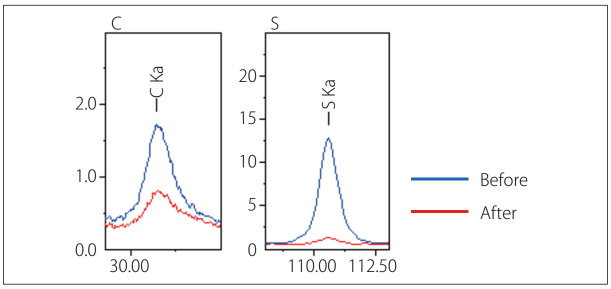



Fig. 7　強熱処理による炭素，硫黄強度の変化（飛灰 D）
Difference of XRF Intensity for C, S by LOI (Fly Ash D)

## (4) まとめ

Conclusion

TOC 固体試料測定システムにより飛灰の全炭素濃度を簡便かつ高精度で測定できます。そしてその結果を蛍光 X 線の定量分析に適用することで，炭素を含めた組成分析が精度よくできます。

飛灰や焼却灰のほか土壌，堆肥，金属精錬スラグなども同様に可能で，特に標準試料が無い場合に有効です。さらには製品や原材料への応用など，TOC+ 蛍光 X 線という分析手法があらゆる分野で期待されます。

測定条件 < TOC >

| | |
|---|---|
| 分析計 | : 島津全有機体炭素計 TOC-$L_{CSH}$ ＋固体試料燃焼装置 SSM-5000A |
| セル長 | : ショートセル |
| SSM キャリアガス | : 500 mL/min 酸素ガス |
| SSM 燃焼温度 | : 900 ℃ |
| 測定項目 | : TC |
| 検量線 | : 40 %C グルコース粉末試料による 1 点検量線 |
| 試料 | : 飛灰粉末　約 100 ～ 500 mg |

分析条件 < 蛍光 X 線 >

| | |
|---|---|
| 装置 | : 島津シーケンシャル形蛍光 X 線分析装置 XRF-1800 |
| X 線管球 | : 4 kW, Rh ターゲット, Be 薄窓 |
| 管電圧 | : 40 kV |
| 管電流 | : 95 mA |
| 分光結晶 | : LiF, Ge, PET, TAP, SX |
| 検出器 | : SC, FPC |
| 走査速度 | : C　8 度／分<br>B, N-U　20 度／分（定性分析） |
| 積分時間 | : 40 秒（検量線法） |

試料前処理 < 蛍光 X 線 >

| | |
|---|---|
| 加圧成型機 | : MP-35 |
| 加圧条件 | : 30 トン・30 秒 |
| 成型リング | : 塩化ビニルリング |
| フラックス（成型助剤） | : 四ホウ酸リチウム $Li_2B_4O_7$ 試薬粉末 |
| フラックス比 | : 0.25（試料 4 g，フラックス 1 g） |
| 混合 | : めのう乳鉢にて手動 30 分（自動 10 分） |

強熱減量条件

| | |
|---|---|
| 温度 | : 975 ℃ |
| 時間 | : 6 時間 |

1）越智寛友，岡下英男：島津評論，45 (1-2), 51 (1988)
2）島津アプリケーションニュース　No.O35, O40
TOC・TN・TP APPLICATION NEWS No.4, 5, 14

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター
初版発行：2013年4月
島津コールセンター　0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており，予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
https://solutions.shimadzu.co.jp/
会員制Webの閲覧だけでなく，いろいろな情報サービスが受けられます。

3100-03302-560-IK
2013.4