

L P ガスの品質ガイドラインに水銀許容濃度を規定

平成 13 年 12 月沖縄県において南西石油株式会社が精製する L P ガスに高濃度の水銀が含有されていることによる L P ガス事故が発生しました。

経済産業省原子力安全・保安院は、本件の原因と対策を検討した水銀影響調査委員会の報告を受け、同種の事故の再発防止対策として、平成 14 年 4 月、経済産業省原子力安全・保安院長より日本 L P ガス協会会長宛「液化石油ガスの品質管理について」と題し、今後「液化石油ガスの保安の確保及び取引の適正化に関する法律」第 13 条に基づき、強制規格として高濃度の水銀を含有する L P ガスの販売を規制するため、水銀許容濃度の自主基準策定及び水銀についての適切な品質管理に取り組まれるよう要請がありました。

日本 L P ガス協会では「L P ガスの品質に関するガイドライン」に水銀許容濃度を加えるとともに「L P ガス中の水銀分析方法」を定めましたので、その内容について以下に掲載します。

1．水銀の許容濃度

L P ガスの品質に関するガイドライン(平成 14 年 10 月)の「3．品質」に規定する水銀濃度は以下のとおりである。

プロパン	0.009 mg/Nm ³ 以下
ブタン	0.08 mg/Nm ³ 以下

2．水銀の分析方法

日本 L P ガス協会規格 JLPGA-S-07(2002) L P ガス中の水銀分析方法
(以下のページに添付)

以上

LPガス中の水銀分析方法

1. **適用範囲** この規格は、液体LPガスを気化させたガス中のガス状水銀を分析する方法について規定する。

備考1 水銀濃度は標準状態における乾きガス中の水銀の濃度で表す。

備考2 試料ガスは試料容器から採取されるものとする。試料容器は、ステンレス鋼製、耐圧ガラス製とする。試料容器へのガス導入は、JIS K 2240 による。

2. **用語の定義** この規格に用いる主な用語の定義は、JIS K 0211 及び JIS K 0095 によるもののほか、次のとおりとする。

(1) **ガス状水銀** LPガス中に気体として存在する水銀及びその化合物の総称。

(2) **ガス状金属水銀** LPガス中に気体として存在する金属水銀。

3. **分析方法の種類** 分析方法の種類は、次の2種類とする。

(1) **湿式吸収還元気化原子吸光分析法** 試料ガス中のガス状水銀を硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液に吸収、捕集した後、吸収液中の水銀を還元し、この溶液に通気して発生する水銀を原子吸光分析法によって定量する。この方法は、LPガス中のガス状水銀の定量に適用できる。定量範囲は水銀として、1～1000ngとする。

(2) **金アマルガム捕集加熱気化原子吸光分析法** 試料ガス中の水銀を金アマルガムとして捕集した後、捕集された水銀を加熱気化炉で加熱し、発生する水銀を原子吸光法によって定量する。この方法は、LPガス中のガス状金属水銀の定量に適用する。定量範囲は水銀量として、0.01～1000ngとする。

4. **試料のガス化の気化[フッ素系樹脂バック(テドラーバッグ等)]** 図1に示すように20L以上のフッ素系樹脂バックに減圧用コックを通してガスを採取する。ガスは試料容器の液相から採取し、容器出口で気化しないように採取する。

制 定 : 平成14年10月1日

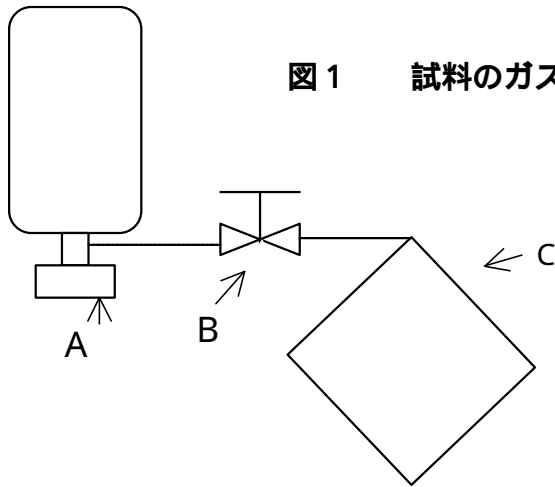
参考規格 : JIS K 0095-1994 排ガス試料採取方法

JIS K 0211-1987 分析化学用語(基礎部門)

JIS K 0222-1997 排ガス中の水銀分析方法

JIS K 2240-1991 液化石油ガス(LPガス)

図1 試料のガス化(一例)



A: 試料容器 B: 減圧用コック C: フッ素系樹脂バック

5. 湿式吸収 還元気化原子吸光分析法

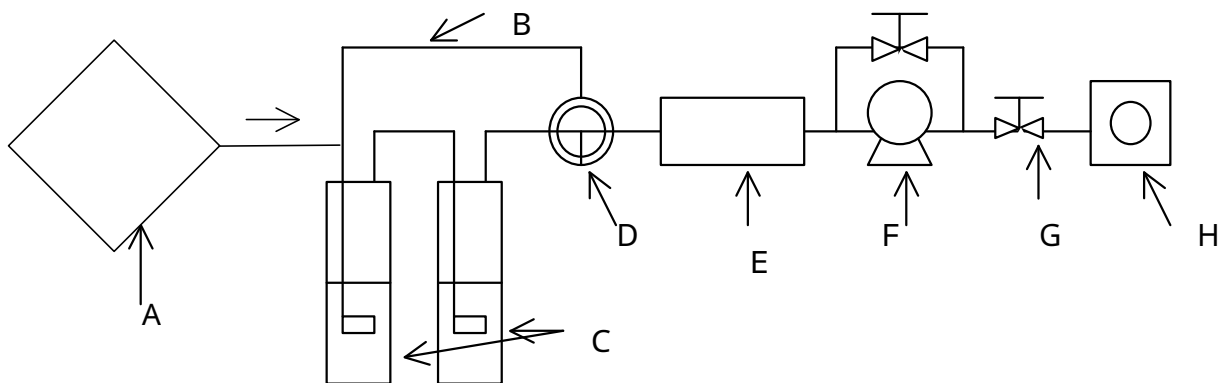
5.1 試料ガス採取

試料ガスの採取方法の一般的事項は JIS K 0095 による。

5.1.1 試料採取装置

JIS K 0095 の 4 .(試料採取装置) に規定するほか、次のとおりとする。試料採取装置の構成の一例を図 2 に示す。

図2 試料採取装置の構成(一例)



A: フッ素系樹脂バック B: バイパス C: 吸収瓶
D: 流路切換コック E: 乾燥管 F: 吸引ポンプ
G: 流量調節コック H: 積算ガスメータ

(1) 導管 四ふっ化エチレン樹脂製とする。特殊塩化ビニル樹脂製の導管を用いることもできる。

(2) 吸収瓶 吸収瓶は容量 250 mL のものを 2 個直列につなぐ⁽¹⁾。吸収瓶はあらかじめ硝酸(1+9)及び水で洗浄し乾燥したもの。吸収液を 100 mL 入れる。

吸収瓶は2本を直列に連結する。

注⁽¹⁾ 後段へのリークが無ければ吸収瓶は1本で十分である。

- (3) **吸引ポンプ** 0.5 ~ 1.0 L / 分の流量に制御できる空気ポンプ
- (4) **積算ガスメータ** 耐食性の1回転1 L程度で、最小目盛は0.01 L以下のもの。
- (5) **吸収液** 等溶の過マンガン酸カリウム溶液(3 g / L)と硫酸(1 + 15)とを混合する。着色ガラス瓶に保存する。
- (6) **吸引量** 吸引流速を0.5 ~ 1.0 L / 分とし、吸引量は20 L程度とする。ただし、吸収液の過マンガン酸カリウムの色が消失するまで吸引してはならない。

5.1.2 分析試料の調製

- (1) **試薬** 試薬は必要に応じ、有害金属分析用又は精密分析用を用いる。
 - (a) **硫酸(1 + 1)** 水1溶をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸1溶を徐々に加える。
 - (b) **過マンガン酸カリウム溶液(50 g / L)** JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム50 gを水に溶かし、ガラスろ過器(G4)でろ過した後、水を加えて1 Lとする。着色ガラス瓶に保存する。
 - (c) **塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(200 g / L)** JIS K 8201 に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム20 gを水に溶かして100 mLにする。
 - (d) **塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20 g / L)** 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(200 g / L) 10 mLに硫酸(1 + 1)数滴を加え、水で100 mLとする。
- (2) **器具** 器具は次のとおりとする。
 - (a) **フラスコ** ガラス製。500 mLフラスコで、還流冷却器をすり合わせで装着できるもの。
 - (b) **還流冷却器** 長さ30 cmのもの。
- (3) **操作** 操作は次の手順で行う。

- (a) 試料ガスを通じた吸収液をフラスコに移す。吸収瓶を少量の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20 g / L)及び水で洗い、フラスコに加える⁽²⁾。

注(2) 試料ガス中に有機物を含まない場合には、(b)の操作は省略できる。この場合には、(a)の吸収液を適当なビーカーに移し(c)以下の操作を行う。

- (b) 還流冷却器を取り付け、突沸を避けながら静かに加熱し、1時間煮沸する。この間に、過マンガン酸カリウムの色が消失する場合⁽³⁾には、温度を約60 に下げ、過マンガン酸カリウム溶液(50 g / L) 2 mLを加え、再び煮沸し、過マンガン酸カリウムの色が約10分間残るまでこの操作を繰り返す。温度を40 以下に冷却する。

注(3) 過マンガン酸カリウムの色が消失しても、二酸化マンガンが生成しているときは過マンガン酸カリウム溶液の追加は行わない。

(c) 溶液を振り混ぜながら塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (200 g/L) を適加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する⁽⁴⁾。

注(4) 過剰の塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液の添加は避ける。

(d) 冷却後、溶液を全量フラスコ500 mLに移し、水を標線まで加え、試料溶液とする。

(e) 試料採取に用いたと同量の吸収液について、(a) ~ (d)と同様な操作を行い、空試験用溶液とする。

5.2 分析方法

(1) **試薬** 試薬は必要に応じ、有害金属分析用又は精密分析用を用いる。

(a) **硫酸 (1 + 35)**

(b) **塩化すず () 溶液** JIS K 8136 に規定する塩化すず () 二水和物 10 g に硫酸 (1 + 20) 60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。冷却後、水を加えて 100 mL とする。この溶液は調製後 1 週間以内に使用する。

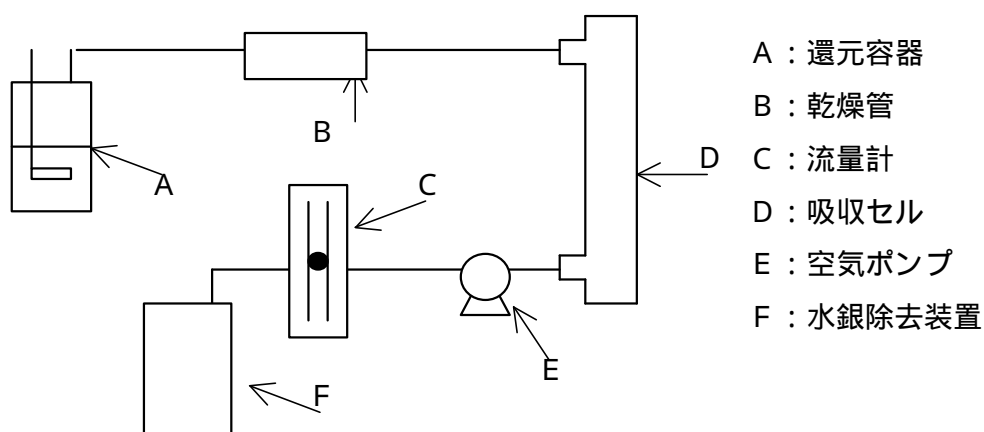
(c) **水銀希釈用溶液** L - システイン 10 mg を全量フラスコ 1000 mL に入れ、水を加えて振り混ぜて溶かし、JIS K 8541 に規定する硝酸 2 mL を加え、水を標線まで加える。

(d) **水銀標準液 (100 mg Hg / L)** JIS K 8139 に規定する塩化水銀 () 67.7 mg を全量フラスコ 500 mL に入れ、水銀希釈溶液に溶かし、さらに、水銀希釈溶液を標線まで加え、原液とする。原液は冷蔵庫に保存する。標準溶液は、使用時に、この原液を水銀希釈溶液で希釈して調製する。

(2) **装置** 装置は、原子吸光測定装置、還元容器、吸収セル、空気ポンプ、流量計、乾燥管、連結管などで構成する。

図 3 に開放送気方式の装置の一例を示した。各構成部品の詳細は、次のとおりとする。

図 3 開放送気方式の装置の構成 (一例)



- (a) **原子吸光分析装置** 原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置
- (b) **還元容器** 通気管に気泡発生用フィルターをもつもの。容量は測定装置によって定められた量とする。
- (c) **吸収セル** 長さ100～300mmの石英ガラス、ガラス又はプラスチック(水銀を吸着しないもの。)製の管の両端に石英ガラス窓をつけたもの。
- (d) **空気ポンプ** 0.2～3L/分の送気能力をもつダイヤフラムポンプ又は同等の性能をもつ空気ポンプ。
- (e) **流量計** 0.2～3L/分の流速が測定できるもの⁽⁵⁾。

注(5) 流量はあらかじめ空気ポンプの流量を調節し、最適流量とする。

- (f) **乾燥管** 電子冷却式によるもの。又は、直管若しくはU字管に粒状の乾燥剤を充てんしたもの⁽⁶⁾。

注⁽⁶⁾ 吸収セル内の温度が周囲の温度よりも約10℃高くなるようにすれば乾燥管は用いなくてもよい。

- (g) **連結管** 軟質の塩化ビニル樹脂とする。

- (h) **水銀除去装置** 過マンガン酸カリウム(50g/L)を含む硫酸(1+4)を入れたガス洗浄瓶。もしくは、水銀除去用活性炭。

- (3) **操作** 操作は、次によって行う。

- (a) 試料溶液の適量⁽⁷⁾を還元容器にとり、硫酸(1+35)⁽⁸⁾を試料に添加する。

注(7) 試料採取量は、測定装置によって定められた量を採取する。

注(8) 硫酸添加量は、測定装置によって定められた量を添加する。

備考 塩化物イオンを多量に含む試料では、試料溶液の調製時に、過マンガン酸カリウムによる処理において塩化物イオンが酸化されて塩素となり、光を吸収して正の誤差を与える。この場合、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を過量に加え、塩素を還元しておく。また、還元容器中に存在する塩素は、窒素などによってあらかじめ追い出しておく。

- (b) 塩化すず()溶液を(a)の溶液の1/20量を手早く添加し、空気ポンプを作動させてあらかじめ設定した最適流速⁽⁹⁾で空気を流し、発生した水銀を吸収セルに導く。

注⁽⁹⁾ 最適流量は装置によって異なるので、あらかじめ最適流量を求めておく。

- (c) 波長253.7nmにおける吸収を測定する⁽¹⁰⁾。

注(10) 試料によって反応速度が異なることがあるので、吸収ピークの積分値を測定する。

- (d) 空試験溶液について、試料溶液採取量と同量の溶液をとり、(a)～(d)の操作を行って吸収の指示値を求め、試料について得られた指示値を補正する。

- (e) 検量線を用いて試料中の水銀の質量を求め、試料ガス中の水銀濃度を次の式によって算出する。

$$C = A \times \frac{v}{v_1} \times \frac{1}{V_s}$$

ここに、 C : 水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)

A : 検量線から求めた水銀の質量 (ng)

v : 試料容器の体積 (mL)

v_1 : 分取した試料容器の体積 (mL)

V_s : 試料ガス採取量 (L)

(f) 検量線の作成は、水銀標準溶液を段階的に還元容器にとり⁽¹¹⁾(a)の試料溶液同量の水及び硫酸(1+35)を添加し(a)~(d)の操作を行う。

使用した水及び硫酸(1+35)について(a)~(d)の操作を行い、空試験値を求め、指示値を補正する。補正された指示値と水銀の質量との関係線を作成し、検量線とする。検量線の作成は試料測定時に行う。

注(11) 水銀標準液の採取量は装置によって異なるが、水銀として $1\mu\text{g}$ 以下なるように採取する。

6. 金アマルガム捕集 加熱気化原子吸光分析法

6.1 試料ガス採取

6.1.1 試薬

水銀捕集剤 $420 \sim 590\mu\text{m}$ のけいそう土 3g に、JIS K 8127に規定するテトラクロロ金()酸 1g を水 $20 \sim 30\text{mL}$ に溶かした溶液を加え、混和して均一にする。約 80°C に加熱し、乾燥させた後、管状炉に入れ、空気を流しながら約 800°C で 30 分間加熱する。

6.1.2 試料採取装置

試料採取装置の構成の一例を図5に示す。

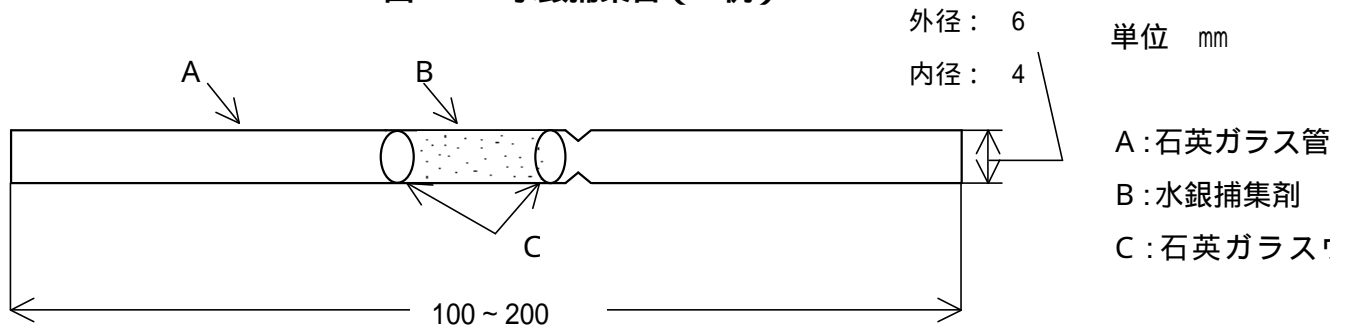
(1) **導管** 四ふっ化エチレン樹脂製とする。特殊塩化ビニル樹脂製の導管を用いることもできる。

(2) **水銀捕集管** 図4に水銀捕集管の一例を示す。

図5に示したようなくぼみを付けた石英ガラス管に石英ガラスウール、捕集剤 $80 \sim 200\text{mg}$ 、石英ガラスウールの順に充てんしたもの。水銀捕集管にキャリアーガスを $0.2 \sim 0.5\text{L/分}$ の流速で流しながら、 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で 5 分間加熱した後、水銀捕集管をガラス製試験管に入れ、ブチルゴム栓を用いて密封し、保存する。保存期限は調製後 6 ヶ月とする。

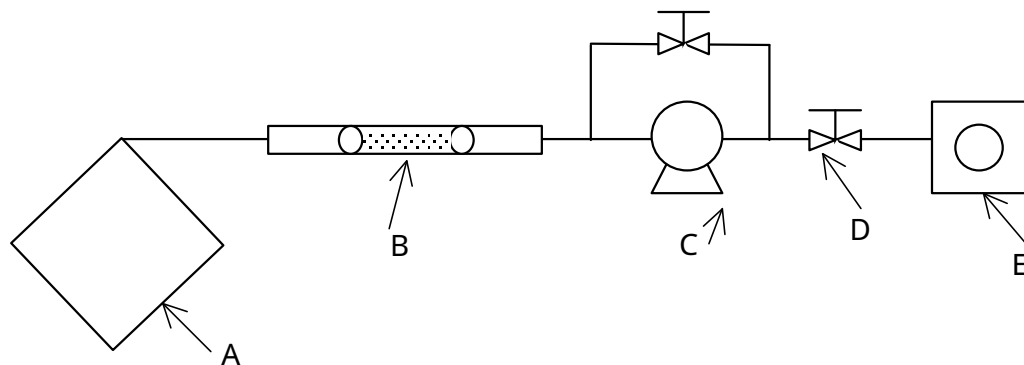
(3) **積算ガスメータ** 耐食性の 1 回転 1L 程度で、最小目盛は 0.01L 以下のもの。

図4 水銀捕集管（一例）



フッ素系樹脂バックの中のガスを下記の装置で水銀捕集管に捕集する。

図5 試料採取装置の構成（一例）



- A：フッ素系樹脂バック B：水銀捕集管 C：吸引ポンプ
D：流量調節ポンプ E：積算ガスメータ

6.1.3 試料採取

試料採取装置を用いて、試料ガスを減圧して一定時間⁽¹²⁾ 0.5～1.0 L/minの流速で水銀捕集管に通して試料を採取する。採取後は速やかに捕集管をガラス管製試験管に入れ、プチルゴム製栓で密封する。空試験測定のため、試料ガスを通していない水銀捕集管を用意する。

注(12)水銀として1 μg以下となるように通気量を調節する。

6.2 分析方法

6.2.1 試薬及び装置

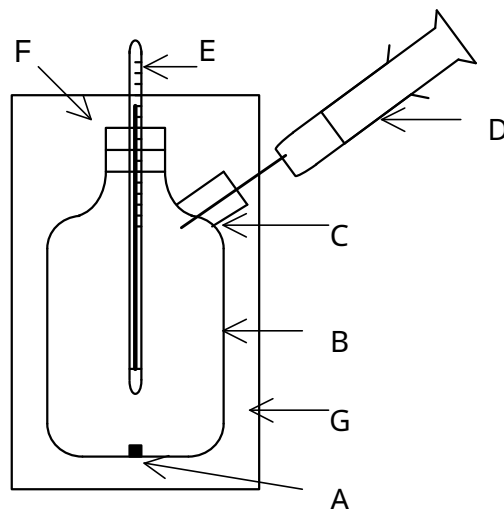
- (1) 緩衝液 JIS Z 8802 に規定する中性リン酸塩PH標準液
- (2) キャリアーガス 水銀を除去した空気または不活性ガス

(3) **水銀標準ガス** 図6に水銀標準ガス調製装置の一例を示す。

容器中に少量の水銀を入れ、一定温度の室内に1時間以上放置する。容器内の温度を温度計で読み取り、表1によって容器内の水銀濃度を求める。

この一定量をガスタイトシリンジで採取し、水銀標準ガスとする。

図6 水銀標準ガス調整装置(一例)



- A : 水銀
- B : 容器 (200 ~ 1000m l)
- C : シリコン栓
- D : ガスタイトシリンジ
- E : 温度計
(最小目盛 0 . 1)
- F : シリコン栓
- G : 断熱材

6.2.2 装置⁽¹³⁾

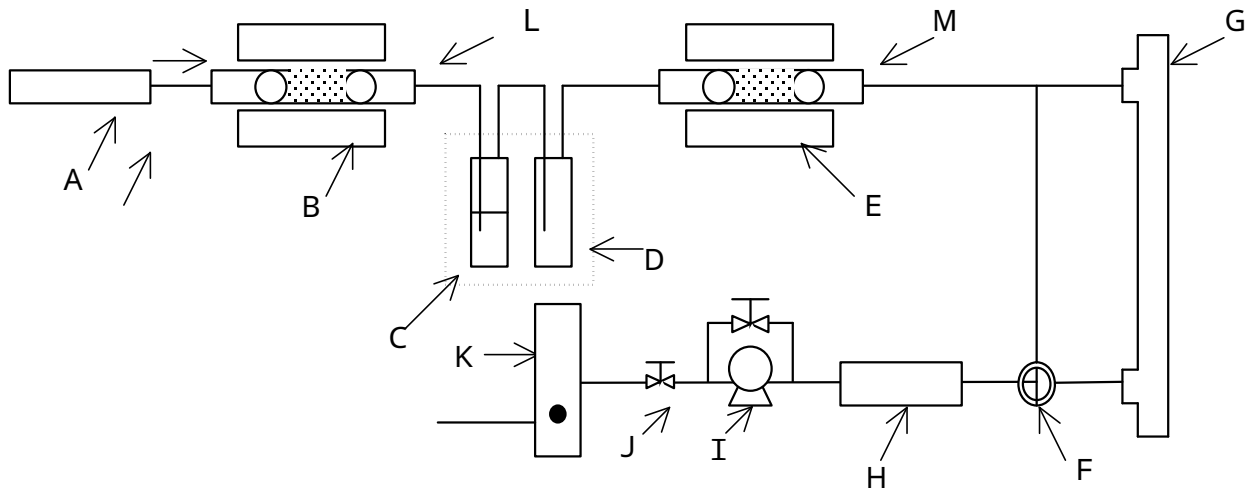
装置は、水銀除去フィルター、加熱気化炉、除湿瓶、ガス洗浄瓶、水銀再捕集炉、流炉切換コック、吸収セル、吸引ポンプ、流量計、水銀除去装置、水銀再捕集管などによって構成する。

装置の構成の一例を図7に示す。

注(13) この方式を自動化し、連続測定を可能とした装置も用いることができる。

- (1) **水銀除去フィルター** 水銀捕集管又は840 μ m程度の活性炭を充てんした石英ガラス管。
- (2) **加熱気化炉** 水銀捕集管を加熱する管状炉。3分間以内に800 $^{\circ}$ Cまで昇温でき、加熱終了後、空気ファンで冷却できるもの。
- (3) **ガス洗浄瓶** 緩衝液20~100mLを入れたガス洗浄瓶
- (4) **除湿瓶** 空のガス洗浄瓶。(3)と共に冷却する。
- (5) **水銀除去装置** 5.2.(2)(h)による。
- (6) **水銀再捕集炉** 水銀捕集管を150 $^{\circ}$ Cから500~800 $^{\circ}$ Cに1分間以内に加熱できる電気管状炉。
- (7) **水銀再捕集管** 6.1.2(2)による。
- (8) **吸収セル** 5.2.(2)(c)による。

図7 加熱気化装置の構成（一例）



- A : 水銀除去フィルター B : 加熱気化炉 C : ガス洗浄瓶 D : 除湿瓶
 E : 水銀再捕集炉 F : 流路切換コック G : 吸収セル H : 水銀除去装置
 I : 吸引ポンプ J : 流量調節コック K : 流量計 L : 水銀捕集管
 M : 水銀再捕集管

6.2.3 操作

操作は、次のとおり行う。

- (1) 水銀捕集管⁽¹⁵⁾を加熱気化炉に挿入し、キャリアーガスを流速0.2～0.5 L/minで通じながら600～800 に約3分間加熱し、発生した水銀を再捕集管に導く⁽¹⁶⁾。

注(15) 捕集剤の充てんの方法によって、水銀の脱着速度に差が生じることがあるため、一定の再捕集管に捕集し直す。

注(16) 有機化合物には、水銀の測定波長で吸収を示すものがある。これらの有機化合物を除くため、再捕集管を約150 に加熱する。

- (2) 流路切換コックを切り換え、キャリアーガスを吸収セルに導く。
- (3) 再捕集管を500～800 の一定温度で加熱し、発生した水銀を吸収セルに導く。
- (4) 波長253.7 nmにおける吸収のピーク高さ又は面積を測定する。
- (5) 空試験値測定用の水銀捕集管を用い、(1)～(4)の操作を行い、空試験値を求める。
- (6) 検量線によって水銀の質量を求め、次の式によって試料ガス中の水銀濃度を算出する。

$$C = (A - A_0) \times \frac{1}{V_s}$$

ここに、C : 水銀濃度 (μg/?)

A : 検量線から求めた水銀の質量 (ng)

A₀ : 空試験値 (ng)

V_s : 試料ガス採取量 (L)

(7)検量線の作成は次による。

- (a) 水銀除去フィルターを外し、水銀標準ガス0.1～10mLをガスタイトシリンジで段階的にとり、吸引ポンプを作動させながら水銀捕集管に導く。
- (b) (1)～(5)の操作を行う。
- (c) 標準ガスを導入した後、水銀除去フィルターを装着する。
- (d) 水銀の質量と測定値との関係線を作成し、検量線とする。検量線の作成は定量時に行う。

表1 飽和水銀ガス濃度表

温度	水銀濃度 n g / mL	温度	水銀濃度 n g / mL	温度	水銀濃度 n g / mL	温度	水銀濃度 n g / mL	温度	水銀濃度 n g / mL
0.0	2.179	0.2	2.225	0.4	2.271	0.6	2.319	0.8	2.368
1.0	2.417	1.2	2.465	1.4	2.514	1.6	2.564	1.8	2.614
2.0	2.666	2.2	2.716	2.4	2.766	2.6	2.818	2.8	2.871
3.0	2.924	3.2	2.978	3.4	3.033	3.6	3.089	3.8	3.146
4.0	3.204	4.2	3.264	4.4	3.325	4.6	3.388	4.8	3.451
5.0	3.516	5.2	3.583	5.4	3.650	5.6	3.719	5.8	3.789
6.0	3.861	6.2	3.933	6.4	4.007	6.6	4.083	6.8	4.159
7.0	4.237	7.2	4.316	7.4	4.396	7.6	4.478	7.8	4.561
8.0	4.645	8.2	4.731	8.4	4.817	8.6	4.905	8.8	8.994
9.0	5.085	9.2	5.178	9.4	5.273	9.6	5.369	9.8	5.467
10.0	5.567	10.2	5.666	10.4	5.767	10.6	5.870	10.8	5.974
11.0	6.079	11.2	6.187	11.4	6.296	11.6	6.407	11.8	6.519
12.0	6.633	12.2	6.751	12.4	6.870	12.6	6.992	12.8	7.115
13.0	7.240	13.2	7.369	13.4	7.501	13.6	7.635	13.8	7.771
14.0	7.909	14.2	8.049	14.4	8.191	14.6	8.339	14.8	8.481
15.0	8.630	15.2	8.781	15.4	8.935	15.6	9.092	15.8	9.251
16.0	9.412	16.2	9.575	16.4	9.742	16.6	9.910	16.8	10.081
17.0	10.255	17.2	10.429	17.4	10.604	17.6	10.783	17.8	10.964
18.0	11.148	18.2	11.337	18.4	11.529	18.6	11.724	18.8	11.922
19.0	12.123	19.2	12.328	19.4	12.536	19.6	12.747	19.8	12.961
20.0	13.179	20.2	13.400	20.4	13.623	20.6	13.851	20.8	14.081
21.0	14.315	21.2	14.553	21.4	14.795	21.6	15.040	21.8	15.289
22.0	15.542	22.2	15.800	22.4	16.061	22.6	16.326	22.8	16.569
23.0	16.869	23.2	17.148	23.4	17.431	23.6	17.718	23.8	18.010
24.0	18.306	24.2	18.606	24.4	18.911	24.6	19.220	24.8	19.534
25.0	19.852	25.2	20.174	25.4	20.500	25.6	20.830	25.8	21.166
26.0	21.506	26.2	21.853	26.4	22.204	26.6	22.560	26.8	22.922
27.0	23.289	27.2	23.660	27.4	24.036	27.6	24.418	27.8	24.805
28.0	25.198	28.2	25.598	28.4	26.003	28.6	26.415	28.8	26.832
29.0	27.255	29.2	27.685	29.4	28.121	29.6	28.564	29.8	29.012
30.0	29.467	30.2	29.928	30.4	30.395	30.6	30.868	30.8	31.348
31.0	31.835	31.2	32.329	31.4	32.830	31.6	33.339	31.8	33.854
32.0	34.376	32.2	34.908	32.4	35.448	32.6	35.995	32.8	36.549
33.0	37.111	33.2	37.681	33.4	38.258	33.6	38.843	33.8	39.437
34.0	40.038	34.2	40.647	34.4	41.264	34.6	41.889	34.8	42.523
35.0	43.165	35.2	43.819	35.4	44.481	35.6	45.152	35.8	45.832