

[研究報告]

# 分析技術の向上に関する研究 (原子吸光分析法による石炭灰中の微量元素の定量)

根守 章\*、佐々木 秀幸\*  
岩手県工業試験場 化学部

## Study of Analytical Method (Trace analysis of coal ash by atomic Absorption Spectrometry)

Akira NEMORI and Hideyuki SASAKI

原子吸光分析法による石炭灰中の微量元素(銅)を定量する方法について、試料の分解(前処理)および溶媒抽出(濃縮分離)条件等について検討した。

その結果、試料の分解はテフロンビーカーを用い、 $\text{HCl}-\text{HF}-\text{HClO}_4$ でほぼ完全に分解する。一方、銅-ジエチルジチオカルバミン酸塩錯体を酢酸-n-ブチルに抽出することによって水溶液の約3倍の感度(向上)で測定出来た。検討した方法により石炭灰中の銅を変動係数5%以下の精度で定量することができた。

キーワード: 石炭(灰) 微量分析(銅) 溶媒抽出

### 1 緒言

エネルギー源として今後石炭の消費増が予想され、それに伴って燃焼後に発生する灰(有害物質)の処理、投棄等々による環境に悪影響を与えることや、また、石炭の品質管理面等からも重金属等の測定法の確立が必要となっている。

原子吸光法による石炭灰について鎌田<sup>1)</sup>、中島<sup>2)</sup>、小沼<sup>3)</sup>、横川<sup>4)</sup>、により行われているが、何れも酸・水等による溶出試験について報告している。

著者等はテフロンビーカーで、酸-フッ化水素酸を用いることによってケイ酸分を除去することが出来、かつ完全に溶液化され、この溶液から銅をジエチルジチオカルバミン酸錯体として、酢酸-n-ブチルに単離抽出する方法を活用して石炭・石炭灰中の銅を定量する方法を検討したのでその経過について報告する。

### 2 装置・試薬および試料調整

#### 2-1 装置

原子吸光分光光度計は日立170-10型、光源には日立製の銅中空陰極ランプ(HLA-4S)を使用した。pH計は東亜電波工業製HM-7Bを使用した。

#### 2-2 試薬

銅標準液は市販の原子吸光分析標準原液(1.00mg/ml)(関東化学製)を適宜調整して用いた。

抽出試薬はN,N-ジエチルジチオカルバミン酸アンモニウムを0.1M溶液として用いた。その他の試薬は市販の標準溶液または市販の特級品を適宜調整して用いた。

#### 2-3 試料(調整)

実験に用いた試料は国内炭1種類、外国炭4種類を60MESH以下に粉碎し、JIS-M-8812<sup>5)</sup>に従って灰化したものを瑪瑙乳鉢で200MESH以下として用いた。

### 3 実験方法及び結果

#### 3-1 基礎実験操作

銅の一定量をビーカーに取り、クエン酸二アンモニウム溶液を加え、pH調整後、分液ロートに移す。

これにジエチルジチオカルバミン酸アンモニウム溶液を加え、次に酢酸-n-ブチルを加えて振り混ぜ放置後有機溶媒を分離し、原子吸光装置で吸光度を測定する。

分析技術の向上に関する研究(ASSによる石炭(灰)中の微量元素の定量)

現在 \* 岩手県工業技術センター 化学部 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2

### 3-2 測定条件の検討

銅の水溶液と3-1の基礎実験で得られた銅の有機層を用いて測定条件について種々検討した。

その結果、表1のように設定した。

表1 測定条件

|                               | 銅の水溶液 | 銅の有機層 |
|-------------------------------|-------|-------|
| 波長 (nm)                       | 324.7 | 324.7 |
| ランプ電流 (mA)                    | 7.5   | 7.5   |
| 空気圧 (kgf/cm <sup>2</sup> )    | 1.2   | 1.2   |
| アセチレン圧 (kgf/cm <sup>2</sup> ) | 0.35  | 0.15  |
| バーナ高さ (mm)                    | 10.0  | 10.0  |

### 3-3 試料の前処理

2-3で調整した試料を用いて、次の三種類の分解方法について検討した。

(イ)酸分解 (HCl, HCl+HNO<sub>3</sub>)、(ロ)テフロン加圧容器 (150℃→HCl, HCl+HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>+HF) (ハ)テフロンピーカー使用 (HCl+HF+HClO<sub>4</sub>) の方法で溶液化を試みた結果何れの分解方法でも、ほぼ完全に溶液化されるが、石炭灰ではケイ酸分が多量に含まれていることからケイ酸分除去と操作の簡易性から(イ)の分解方法による溶液化が適当と考えられた。

### 3-4 水溶液における酸及び共存元素の影響

測定時における種々の酸濃度が銅の吸光度に及ぼす影響について検討した。

その結果、1.5Nの濃度範囲では塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、過塩素酸では殆ど影響は見られなかったが、磷酸では酸濃度の増加とともに吸光度も増加の傾向を示した。

次に銅0.5ppm溶液に単独で各種元素を共存させ、その影響について検討した結果を表3に示す。表3から各元素の添加量ではその影響は殆ど見られなかった。

### 3-5 酢酸-n-ブチルによる銅のジエチルジチオカルバミン酸塩錯体抽出法の検討

抽出操作：3-1の基礎実験操作に従い、得られた有機層を空気-アセチレンフレーム中に噴霧し銅の吸光度を測定する。

#### 3-5-1 抽出に及ぼす容積比及びpHの影響

銅0.5ppmを用いて酢酸-n-ブチル層を1に対し水層を約5倍まで変化させ抽出操作に従い抽出率を求めたところほぼ100%抽出された。

次にpHを過塩素酸、アンモニア水を用いて種々変化させ銅の抽出率を求めたところpH約3~9の範囲で銅-ジエチルジチオカルバミン酸塩錯体を酢酸-n-ブチルにほぼ100%抽出されることが分かった。

鉄はpH8以上で抽出されないことと、今回の試

料では鉄が多量に含まれている試料をも考慮し、pH9で抽出操作を行うこととした。

#### 3-5-2 抽出操作上におけるケイ素の影響

一般にケイ酸 (SiO<sub>2</sub>) は有機溶媒による抽出操作で金属錯体を吸着すると報告がされている。<sup>6), 7), 8)</sup>

そこで銅-ジエチルジチオカルバミン酸塩錯体を酢酸-n-ブチルで抽出した場合のケイ酸による影響について銅5μgを用いて抽出操作に従い検討した結果、ケイ酸による吸光度の変化は見られなかった。

#### 3-5-3 本法による抽出元素の検討

溶媒抽出法は簡便で迅速であり、尚且つマスキング剤の併用によって、種々の濃縮分離手段として応用されているので本法による抽出傾向を知る上で19元素について検討した。その結果を表2に示す。

表2 元素の抽出傾向

| 百分率 (%)   | 抽出元素                                |
|-----------|-------------------------------------|
| 抽出率 > 95% | Au, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn. |
| 抽出率 5~95% | Ag, Sb.                             |
| 抽出率 < 5%  | Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mo, V.      |

表3 共存元素の影響

| 元素    | 添加状態  | 添加量 (mg) | 相対誤差 (%) |
|-------|---|----------|----------|
| Al    | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                               | 20       | ±2.0     |
| Au    | AuCl  | 5        | ±2.0     |
| B     | B <sub>2</sub> HO <sub>2</sub>                                  | 5        | ±2.0     |
| Bi    | Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                               | 5        | ±2.0     |
| Ca    | CaCl <sub>2</sub>   | 20       | ±2.0     |
| Cd    | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                               | 5        | ±2.0     |
| Co    | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                               | 5        | ±2.0     |
| Cr    | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                   | 20       | ±2.0     |
| Fe    | Fe(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                               | 20       | ±2.0     |
| La    | LaCl <sub>3</sub>   | 5        | ±2.0     |
| Li    | LiCl  | 5        | ±2.0     |
| Mg    | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                               | 10       | ±2.0     |
| Mn    | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                               | 5        | ±2.0     |
| Mo    | (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> | 5        | ±2.0     |
| Ni    | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                               | 5        | ±2.0     |
| Pb    | Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                               | 5        | ±2.0     |
| Sb    | SbCl <sub>5</sub>   | 5        | ±2.0     |
| Se    | SeOCl <sub>2</sub>  | 5        | ±2.0     |
| Si    | K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>                                 | 20       | ±2.0     |
| Sn    | SnCl <sub>3</sub>   | 5        | ±2.0     |
| Sr    | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                               | 5        | ±2.0     |
| Zn    | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                               | 5        | ±2.0     |
| Al+Fe | -   | 20+20    | ±2.0     |

Cu : 0.05mg/100ml (0.5ppm)

3-5-4 抽出時間及び検量線

銅0.005mgを用いて抽出時間について検討した結果、3～4回の振り混ぜでほぼ抽出されるが安全性を考慮して10回程度振り混ぜることとした。

また、抽出された銅-ジエチルジチオカルバミン酸塩錯体の吸光度に与える影響について1時間までの範囲で検討したところ変化は見られなかった。

次に水溶液と有機溶媒（抽出）における検量線について検討した。

その結果、水溶液では約2ppm、有機溶媒では約0.7ppmまでは原点を通る直線性を示した。

また、有機溶媒では水溶液の約3倍の感度が向上することがわかり少量の試料で定量が可能となることもわかった。

4 県内で使用されている石炭の性状

石炭を燃料として用いる場合、緒言で述べたように燃焼後に発生する灰の処理（投棄による有害元素の溶出）、燃焼炉壁に及ぼす影響を検討するなかで、石灰焼成用燃料は、かつては無煙炭、コークスなどの固体燃料であったが、重油使用の炉が増加し、固体燃料から液体燃料にその主力はかわった。しかし、焼成の目的によって、また、

燃料多様化の面から固体（石炭など）燃料は欠かせない。

このような現状から使用目的に適した石炭の選択や、石炭化度・燃料比を求めるために石炭灰の組成分析及び石炭の工業分析を行った結果を表4、5に示す。

5 石炭(灰)中の銅の定量

5-1 分析操作

試料(0.1~0.5)gをテフロンビーカーに取り、塩酸(1+1)10ml、フッ化水素酸20ml、過塩素酸15mlを加え砂浴上(250℃以下)で加熱分解し白煙が出るまで加熱する。

冷却後、再び塩酸(1+1)10mlを加えて加熱白煙処理を行い、100mlメスフラスコに移し定容とする。

これより一定量を100mlビーカーに分取し、クエン酸二アンモニウム(50%)約5mlを加えアンモニア水と過塩素酸を用いてpH9に調整し、分液ロートへ移し、これにジエチルジチオカルバミン酸溶液(0.1mol)5mlを加えて約40mlとする。次に酢酸-n-ブチル10mlを添加し、1~2分間振盪する。静置後、有機相を分離し、前述の測定条件に従い吸光度を測定し、検量線より銅の濃度を求める。

表4 石炭灰の組成

|               | SiO <sub>2</sub> % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | CaO %            | MgO %           | SO <sub>3</sub> % | P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | K <sub>2</sub> O % | Na <sub>2</sub> O % | 溶 融 度 |
|---------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------|-----------------|-------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------|-------|
| インドネシア炭・No. A | 35.56<br>(1.604)   | 10.79<br>(0.501)                 | 21.14<br>(0.981)                 | 11.71<br>(0.543) | 2.77<br>(0.129) | 14.23<br>(0.660)  | 0.48<br>(0.022)                 | 0.87<br>(0.040)    | 3.61<br>(0.168)     | 2.2   |
| インドネシア炭・No. B | 43.15<br>(1.139)   | 13.89<br>(0.366)                 | 32.46<br>(0.857)                 | 3.87<br>(0.102)  | 0.85<br>(0.022) | 3.49<br>(0.092)   | 0.57<br>(0.015)                 | 1.16<br>(0.031)    | 0.19<br>(0.005)     | 4.1   |
| 国内炭(北海道)      | 55.80<br>(3.075)   | 3.95<br>(0.218)                  | 28.85<br>(1.589)                 | 5.12<br>(0.282)  | 1.55<br>(0.085) | 2.31<br>(0.127)   | 1.03<br>(0.057)                 | 1.25<br>(0.069)    | 0.65<br>(0.036)     | 7.9   |
| ソ 連 炭         | 58.65<br>(6.176)   | 5.42<br>(0.570)                  | 22.97<br>(2.418)                 | 3.68<br>(0.387)  | 2.35<br>(0.247) | 3.11<br>(0.327)   | 0.40<br>(0.042)                 | 2.29<br>(0.241)    | 0.62<br>(0.065)     | 7.1   |
| マレーシア炭        | 58.74<br>(3.912)   | 9.82<br>(0.654)                  | 23.41<br>(1.559)                 | 2.51<br>(0.167)  | 1.22<br>(0.081) | 1.59<br>(0.106)   | 0.07<br>(0.005)                 | 1.61<br>(0.107)    | 0.16<br>(0.011)     | 6.1   |

( ) : 石炭(風乾)をベースにした値

表5 石炭の工業分析

|               | 水 分 % | 灰 分 % | 揮 発 分 % | 固定炭素 % | 総発熱量 (kg/Kcal) | 燃 料 比 |
|---------------|-------|-------|---------|--------|----------------|-------|
| インドネシア炭・No. A | 9.34  | 4.64  | 40.71   | 45.71  | 6,230          | 1.1   |
| インドネシア炭・No. B | 10.23 | 2.64  | 33.46   | 53.69  | 5,780          | 1.6   |
| 国内炭(北海道)      | 1.52  | 5.51  | 42.17   | 50.80  | 7,860          | 1.2   |
| ソ 連 炭         | 2.32  | 10.53 | 34.18   | 52.94  | 7,130          | 1.5   |
| マレーシア炭        | 11.47 | 6.66  | 46.93   | 34.93  | 5,660          | 0.7   |

## 5-2 分析結果

確立した分析操作に従い、5種類の石炭灰を分析した結果を表6に示す。

また、確立した方法による繰り返し精度を求めた結果を表7に示す。

表6 分析結果

| 試料名       | Cu (%)          |
|-----------|-----------------|
| インドネシア炭・A | 0.0325 (0.0015) |
| インドネシア炭・B | 0.0279 (0.0007) |
| 国内炭 (北海道) | 0.0174 (0.0010) |
| ソ連炭       | 0.0133 (0.0014) |
| マレーシア炭    | 0.0191 (0.0013) |

試料：石炭灰

( ) : 石炭 (風乾) をベースにした値

表7 分析精度

| 回数    | 分析値 (%)        |
|-------|----------------|
| 1     | 0.018 (0.0180) |
| 2     | 0.017 (0.0173) |
| 3     | 0.017 (0.0168) |
| 4     | 0.017 (0.0174) |
| 5     | 0.019 (0.0185) |
| 6     | 0.017 (0.0170) |
| 7     | 0.017 (0.0173) |
| 平均    | 0.0174         |
| C · V | 4.5            |

※ 試料：国内炭灰 (北海道)

※ 括弧内の値は小数点四桁までの実測値

## 6 結 言

石炭灰中の微量銅の定量法について抽出法を用いて原子吸光法で測定する方法について検討した。

その結果、石炭灰はテフロンビーカーでフッ化水素酸を用いることによって完全に溶液化が出来、かつ多量のケイ酸分を除去することが出来た。

また、確立した方法による石炭灰中の銅は変動係数約5%以内の精度で十分活用出来る方法と考えられる。

なお、本法はケイ酸塩及び石灰石にも応用が可能と考えられる。

終わりに、この実験を行うにあたり試料の提供・ご鞭撻いただきました佐々木文利氏 (白竜石灰化工株) に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 鎌田栄二郎、中島良三、柴田正三：分析化学、33、173、(1987)

- 2) 中島良三、鎌田栄二郎、後藤一男、柴田正三：分析化学、32、T92、(1983)
- 3) 小沼利光、古谷圭一：ぶんせき、2、70、(1984)
- 4) 横川親雄、古庄真澄、小田広和：燃料協会誌、70、833、(1991)
- 5) J I S M 8812- (1976)
- 6) 札川紀子、川瀬晃：分析化学、29、6、(1980)
- 7) 齊文啓、古谷圭一、合志陽一：分析化学、36、436(1987)
- 8) 根守章、河野隆年、菅原隆志：岩工試研、No31(1989)