

[研究報告]

DAMによる重油灰中のチタンの吸光光度定量*

根守 章¹⁾、佐々木 秀幸²⁾

ジアンチピリルメタン（以下DAM）による重油灰中のチタンの吸光光度定量法について、試料の分解（溶液化）及び発色条件等の諸条件について検討した。

その結果、試料の分解には加圧酸分解（容器）装置を用ることにより塩酸-250℃・3時間でほぼ完全に溶液化することが分かった。一方、鉄、バナジウム等の妨害元素は還元によって、その影響が除かれた。又、検量線は0~2 ppmの範囲で原点を通る直線性を示し、ベールの法則に従う。この時の吸収極大波長390 nmにおけるモル吸光係数は $1.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、感度は0.315 $\mu\text{g/ml}$ であった。

検討した方法により重油灰中のチタンを変動係数5%以下の精度で定量することができた。

キーワード：灰、チタン、吸光光度定量法

Absorptiometry with Diantipylmethane for Ti in Ash of Fuel Oil

NEMORI Akira, SASAKI Hideyuki

Absorptiometry with diantipylmethane for Ti in ash of fuel oil was investigated. The ash was perfectly dissolved by autoclaving with hydrochloric acid for 3 hr at 250 °C. The influence of interfering elements (Fe, V and etc.) was excluded by reduction of the solution. Obtained calibration curve was approximately a straight line which intersected the origin 0 and obeyed the Beer's law. At the wave length of 390 nm where absorption spectra took the maximum value, the molar extinction coefficient was $1.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, and the sensitivity was 0.315 $\mu\text{g/ml}$. The values of quantitative analysis gave the variance less than 5.0 %.

key words: ash, titanium, absorptiometry

1 結 言

吸光光度法によるチタン定量法として過酸化水素法¹⁾が広く知られてるが、バナジウムの妨害作用があり、バナジウム含有試料では、バナジウムを分離除去しなければならぬ欠点がある。また、吸光光度法による重油燃焼灰及び廃油処理業者等から発生する焼却灰中のチタンの定量法についての詳細な報告は見あたらない。

そこで著者等はDAM²⁾がチタンと反応して黄色の呈色を示すことに着目し、重油灰中のチタンを定量するため種々の検討を行った。

その結果、試料前処理としてテフロン加圧酸分解容器を用い溶液化する方法及び、発色時の試薬濃度は約0.4

%の範囲が良好であることが分かった。また、バナジウムは還元することにより、妨害の影響が除かれ、分離操作を行わずに定量ができた。

検討した方法により、重油灰中のチタンの定量を行った結果、ほぼ満足する値が得られたので、その経過について報告する。

2 装置・試薬及び試料調整

2-1 装置

吸光度の測定に、日立624型吸光光度計を用い、セルは光路長1 cmの石英セルを、また、試料の分解（溶液化）にはテフロン加圧酸分解容器（内容量50ml）を使用した。

* 高精度化学分析技術の開発（第1報）

** 化学部

2-2 試薬

チタン標準溶液：関東化学製の原子吸光分析標準原液 (1.000mg/ml) を用いた。DAM溶液：DAM 1 g を塩酸 (1+5) 約 30ml に溶かし 100ml とし、褐色ビンに保存。アスコルビン酸は使用時、水で 10% 溶液に調整した。その他の試薬は市販の特級、化学用試薬及び原子吸光分析標準原液を適宜調整して使用した

2-3 試料 (調整)

試料は廃油処理業者から発生する焼却灰 1 種類と重油燃焼灰 3 種類を約 3 mm フルイを通過 (粗粒を除いた) し、瑪瑙乳鉢で微粒にして試料に供した。

3 実験方法及び結果

3-1 基礎実験操作

チタンの一定量を 50ml メスフラスコに取り、塩酸 (1+5) とアスコルビン酸を加えた後、DAM 溶液を添加発色させ、吸光度を測定する。

3-2 吸収波長、試薬添加量及び還元剤の影響

チタン 0.03mg を用い 3-1 の基礎操作に従って、空試験液を対照液として得られた吸収スペクトルと水を対照液とした空試験液の吸収スペクトルを図 1 に示す。

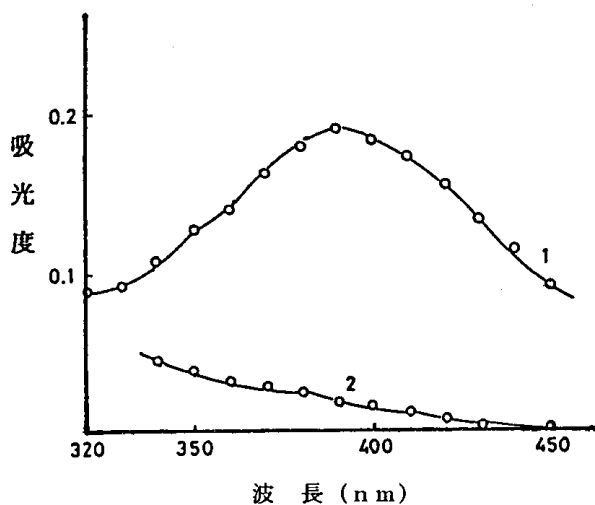


図 1 吸光度と吸収波長の関係

1) : Ti : 0.03mg/50ml

2) : 空試験液

図 1 に示すように吸収極大波長は 390 nm に認められる。次に DAM の添加量についてチタン 0.03mg と 0.1mg を 50ml メスフラスコに取り、段階的に DAM 溶液を加え、呈色の状態について検討した結果、DAM 濃度が増すと呈色も濃くなる傾向になるが、約 0.4% 程度

以上でほぼ一定になる。また、還元剤の量について検討したところ、アスコルビン酸 10% 溶液 5 ml で充分であったが、アスコルビン酸溶液自体も吸収するため正確に加え、必ず対照液は空試験液を用いる必要がある。

3-3 呈色の経時変化、酸濃度の影響及び検量線

呈色の経時変化及び酸の影響について、チタン 0.03mg を用い 3-1 の操作に従い検討した結果を図 2, 3 に示す。図 2 から約 40 分までは吸光度は増加し、検討した 90 分までは安定であった。また、図 3 のように硫酸約 0.5 N、塩酸約 1.0 N までは影響は認められず、それ以上で吸光度は減少した。硝酸は正の、磷酸は負の影響が著しい。過塩素酸は白濁の沈殿が生じて測定が不可能であった。

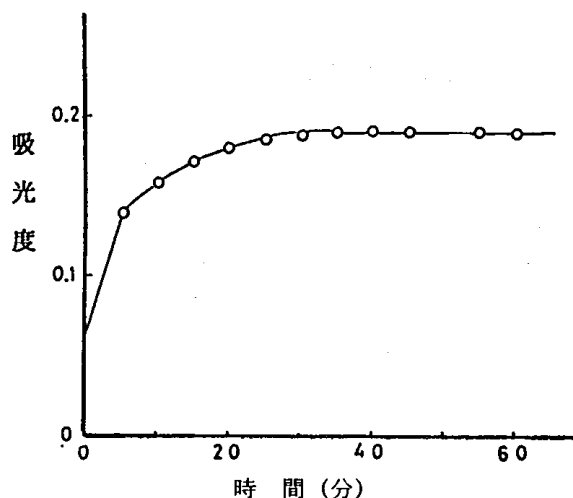


図 2 吸光度に及ぼす経時変化の影響

Ti : 0.03mg/50ml

次に検量線についてチタン 0.0 ~ 0.1mg/50ml の範囲で原点を通る良好な直線性を示し、ベールの法則に従う。

この時の吸収極大波長は 390nm でモル吸光係数は $1.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、感度は $0.315 \mu \text{g/ml}$ であった。

3-4 共存元素の影響

3-1 の操作に従いチタン (0.03mg/50ml) 溶液に各々単独に各元素を加え、チタンの吸光度に及ぼす影響について検討した。その結果を表 1 に示す。

金、タングステン、セレンは黄あるいは白濁の沈殿が、セレンは赤褐色の沈殿が生じる。今回の試料では、このような現象は見られなかった。また、実際に用いる発色時の試料採取量は極少量のため検討した元素では、その影響は測定誤差範囲内と思われる。

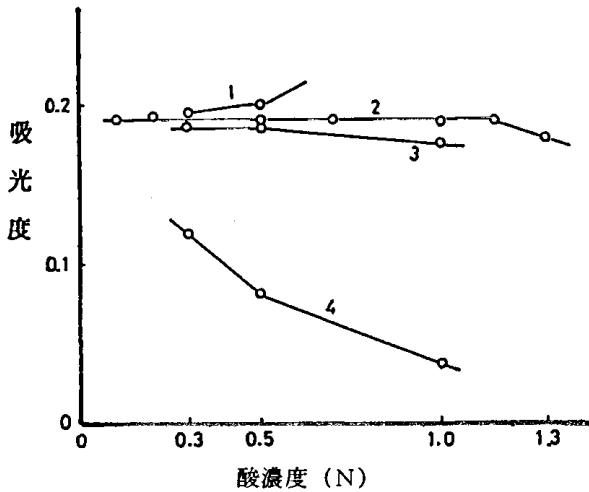


図3 吸光度に及ぼす酸濃度の影響

1) 硝酸, 2) 塩酸, 3) 硫酸, 4) 磷酸

3-5 試料の前処理とその組成

一般に吸光光度法で定量する場合、試料の前処理（溶液化）が必要である。既報^{3), 4)}でレアメタルの有効利用の目的として種々前処理法について検討した。既報ではフッ化水素酸-過塩素酸分解法が適していたが、過塩素酸が妨害作用（沈殿が生ずる）を与えるため、今回は、加圧酸分解装置を用いて検討した。

即ち、試料（0.1～0.2g）を加圧酸分解容器に取り、塩酸2～3 ml 加え、電気炉で約250℃で約3時間加熱分解後、電気炉から取り出し、室温まで冷却後、濾過洗浄し、残分を白金ルツボに入れ、強熱-フッ酸処理したところ99.8%以上分解されてることがわかった。

しかし、カーボンは分解されず試料溶液に残存するため、実際の操作ではカーボンを除く濾過操作が必要となる。次に定量する上で試料の概組成を知る必要があるが、その結果を表2に示す。

4 実試料の定量

4-1 分析操作

試料(0.1～0.2g)を加圧酸分解容器（テフロン内容量50ml）に秤量し、塩酸(2～3ml)を加えて密栓後、電気炉で約250℃で約3時間加熱分解後、電気炉から取り出し室温まで冷却後、試料を100mlメスフラスコに移し（必要に応じて濾過する。）水で定容とする。

これよりチタン0.05mg以下になるように50mlのメスフラスコに分取し、これに塩酸(1+1)5mlとアスコルビン酸(10%)を正確に5mlを加え、1分後、DAM溶液(1%)20ml加えて水で定容とする。約50分放置後、空試験液を対照液として波長390nmで吸光度を測定し、検量線より濃度を求める。

表1 共存元素の影響

元素	添加状態	添加量(mg)	吸光度
None			0.189
Al	Al(NO ₃) ₃	5	0.188
As	Na ₃ AsO ₃	5	0.187
Au	AuCl	1	※0.186
Bi	NaBiO ₃	5	0.189
Ca	CaCO ₃	5	0.187
Cd	Cd(NO ₃) ₂	5	0.188
Ce	Ce(NO ₃) ₂	5	0.188
Co	CoCl ₂ ·2H ₂ O	5	0.188
Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇	5	0.210
"	"	1	0.183
Cu	Cu(NO ₃) ₂	5	0.189
Fe	FeCl ₃	5	0.190
La	La(NO ₃) ₂	5	0.188
Li	Li(NO ₃) ₂	5	0.190
In	In(NO ₃) ₂	5	0.187
Mg	Mg(NO ₃) ₂	5	0.188
Mn	Mn(NO ₃) ₂	5	0.182
Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₂ ·4H ₂ O	5	0.244
"	"	1	0.192
Ni	Ni(NO ₃) ₂	5	0.192
P	K ₂ HPO ₄	5	0.186
Pb	Pb(NO ₃) ₂	5	0.187
Pr	Pr ₂ O ₃	5	0.186
Sb	SbCl ₃	5	0.185
Sc	Sc ₂ O ₃	5	0.073
"	"	1	0.173
Se	SeO ₂	5	※0.232
"	"	1	※0.195
Sm	Sm ₂ O ₃	5	0.185
Sn	SnCl ₂ ·2H ₂ O	5	0.185
Sr	Sr(NO ₃) ₂	5	0.186
Tl	TlNO ₃	5	0.183
V	NH ₄ VO ₃	5	0.190
W	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	1	※0.183
Y	Y ₂ O ₃	5	0.184
Zn	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	5	0.188
Zr	ZrOCl ₂	1	0.180

※印は沈殿(混濁)が生じたので濾過して濾液を測定。

チタンの採取量: 0.03mg/50ml

表2 試料の成分概要値

試料	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Ni	V
No1	18.1	26.6	22.3	1.7	8.7	0.03	0.01
No2	1.5	29.3	0.9	0.3	19.3	2.3	4.3
No3	0.4	42.0	0.05	0.06	19.5	0.5	1.2
No4	0.4	44.0	0.05	0.10	18.4	0.2	0.5

No 1 : 廃油処理業者から生じた焼却灰

No 2~4 : 重油燃焼灰

4-2 分析結果及び繰り返し精度

確立した分析方法に従い廃油処理業者から生じた焼却灰1種類と重油燃焼灰3種類を定量した結果を表3に示す。次に確立した方法による試料No1とNo2についての繰り返し精度を求めた結果を表4に示す。

表3 分析結果

試料	本法	他方
No. 1	0.79	0.70
No. 2	0.024	0.023
No. 3	0.006	————
No. 4	0.005	————

他方: ICP発光法 (%)

No1: 廃油処理業者から生じた焼却灰

No2~4: 重油燃焼灰

表4 本法による繰り返し精度

回数	No. 1	No. 2
1	0.796	0.0251
2	0.790	0.0243
3	0.789	0.0225
4	0.790	0.0248
5	0.787	0.0250
平均値 (%)	0.790	0.0243
変動係数 (%)	0.5	4.4

5 結語

DAMによる重油燃焼灰等(バナジウムが含まれていると予想される試料)のチタンの吸光光度定量を行うための諸条件について検討した。

その結果、試料の前処理にはテフロン加圧分解容器を用いる方法が適しており、また、検討した方法ではバナジウムの影響を受けることなく定量ができることが分かった。

一方、吸収極大波長は390nmで、この時のモル吸光係数は $1.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、感度は0.315 $\mu\text{g/ml}$ で、呈色時の塩酸濃度は1規定以内で最大の吸光度を示した。

本法による重油燃焼灰中のチタンの定量を行ったところ、他方ともほぼ一致する値が得られ、変動係数5%以内で定量することができた。

今後、多方面の分野に応用できるものと思われる。

最後にご協力頂いた金属材料部瀬川主任専門研究員及び化学部の諸兄に感謝致します。

文 献

- 1) 分析化学講座(珪酸塩工業分析), 21, 共立出版(株)(1956)
- 2) 分析化学便覧(改訂3版), 72, 丸善(株)(1981)
- 3) 根守章, 小向隆志, 佐々木英幸, 河野隆年: 岩手工試研報, 28, 27(1987)
- 4) 根守章, 小向隆志, 菅原隆志, 河野隆年: 岩手工試研報, 30, 125(1989)