

4. ヨウ素酸を用いる石炭中の重金属分析法の検討

山田寿寛 有賀 紀

I 緒 言

石油の代替エネルギーとして、今後石炭の消費が増大し、これに伴い、石炭燃焼によって発生する有害物質が問題となることが予想される。そこで、まず石炭中の重金属の濃度を正確に把握することが必要となろう。

現在、石炭中の金属成分の定量法としては、原子吸光光度法が一般的であるが、この方法で定量する際に問題となるのは、試料の前処理であると思われる。広く用いられている方法として、硝酸-フッ化水素酸法、硝酸-過塩素酸法、硝酸-過塩素酸-フッ化水素酸法などがあげられる。また、最近、鎌田らは、硝酸-フッ化水素酸で処理した後、酸化剤として過ヨウ素酸-過塩素酸を用いて前処理を行っている¹⁾。炭素分の多い石炭を分解するには、強力な酸化剤が迅速な分解に有効であると思われるが、過塩素酸などは、多量の有機物を分解する際には、適切な条件下で行わないと危険である。

今回著者らは、有機物の分解法として木羽²⁾らの用いているヨウ素酸に着目し、これを、石炭分解の際の酸化剤として用いる前処理方法を検討したので報告する。

II 実験方法

1. 試 薬

硫酸、硝酸：有害金属測定用試薬（和光純薬工業社製）
フッ化水素酸、過酸化水素水：特級試薬（橋本化成工業社製）
無水ヨウ素酸：元素分析用特級試薬（和光純薬工業社製）
金属標準溶液：原子吸光分析用標準溶液（和光純薬、1,000 ppm）を 0.2 N 硝酸で適宜希釈して使用した。

2. 測定機器

原子吸光装置：日本ジャーナル アッシュ社製 AA-855 型、AA-8500 型
パーキンエルマー社製 AA-2380 型

3. 石炭試料

石炭試料は、メノウ製粉碎器を用いて、70メッシュ以下に粉碎し、105℃で3時間乾燥したものを分析に用いた。

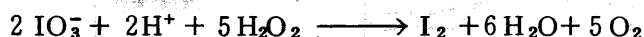
4. 石炭の分解操作

試料 0.5 g をテフロンビーカーに精秤し、硫酸 1ml と硝酸 5ml、更にフッ化水素 5ml を加え、ホットプレート上で約 110℃で加熱し、ケイ酸塩を除去する。次に少量の水（3ml 程度）を加えて残留物を湿めらせ、無水ヨウ素酸 0.5 g を加える。更に、硝酸 10ml を加えて約 110℃で酸化分解する。この時、ヨウ素が発生する。蒸発乾固近くまで加熱を続け、再び、硝酸 10ml を加えて、約 200℃で加熱する。この時、試料溶液は褐色透明となる。その後、過酸化水素水 10ml を除々に加える。最後にフッ化水素酸 5ml を加えて蒸発乾固近くまで加熱を続ける。残留物を 0.2 N-硝酸で加熱溶解し、東洋濾紙 No. 5B で濾過する。数回 0.2 N-硝酸で洗い全容を 50ml とし、これを試験溶液とする（図-1）。

III 実験結果と考察

1. 試料の分解

一般に、ケイ酸塩を多く含む試料の分解においてはフッ化水素酸処理をしないと、定量値が低くなるといわれている。また、石炭化度の高い試料の分解を促進する方法として、あらかじめフッ化水素酸で処理する方法が有効であるとの報告がある。¹⁾³⁾そこで、本法では最初に、硫酸、硝酸、フッ化水素酸で分解を行った後、無水ヨウ素酸を加えて酸化することとした。また、ヨウ素酸は硫酸に溶けにくいので、少量の水で試料を湿めさせた後加えた。ヨウ素酸による酸化分解時は、加熱温度を110℃程度し、ヨウ素酸の自己分解や急激な酸化をおさえることとした。酸化が進みヨウ素の発生がほとんどなくなった後、過酸化水素水を加える。溶液中には、ヨウ素酸が残存していると思われるが、この時過酸化水素は還元剤として働き、ヨウ素酸は式(1)の反応によって除去される。



(1)

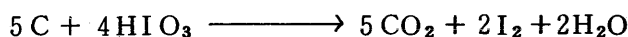
過酸化水素は還元剤として作用した後、次に酸化剤として作用し石炭の分解を促進する。過酸化水素水を同時に多量に加えると突沸するので注意が必要である。

最後に、ケイ酸塩の除去と難溶性のヨウ化物を分解するため、フッ化水素酸で再度処理する。なお、本法で試料を分解した場合、溶液が淡黄色の透明となるまでに要する時間は、約6時間程度である。

2. 酸化剤としてのヨウ素酸

炭素分の多い石炭を分解するには、過塩素酸などの強力な酸化剤が迅速な分解に有効であると思われるが、多量の有機物を分解する際には、適切な条件下で行わないと危険である。

そこで今回、著者らは、酸化剤としてヨウ素酸を用いて検討を行った。木羽らの報告によると、ヨウ素酸による炭素の酸化は、式(2)によっておこるとしている。²⁾



(2)

木羽、石丸らは、この酸化反応を250℃強リン酸中で行っている。²⁾⁴⁾強リン酸中でのこの反応は、ヨウ素酸による分解率が高く、ヨウ素酸の自己分解もなく有機物の分解には有効であるが、一方、粘性が高く取り扱いが不便である。更に、強リン酸を調整するという煩雑さと、強リン酸の解砕作用による容器からの汚染が心配である。

著者らは、硝酸中と硫酸中でヨウ素酸による酸化分解を試みたところ、硝酸中では反応が遅く、硫酸の存在下で行うことが有効と思われたので、硫酸存在下で酸化分解することとした。

3. ヨウ素酸の影響

ヨウ素酸は、(2)式による炭素の酸化によって消費され、また、Ⅲ・1で述べたように、過酸化水

試料	0.5 g
—	H ₂ SO ₄ : 1ml
—	HNO ₃ : 5ml
—	HF : 5ml
加	熱(約110℃)
—	H ₂ O : 3ml
—	HI ₃ O ₈ : 0.5 g
—	HNO ₃ : 10ml × 2
加	熱(約110℃)
—	H ₂ O ₂ : 10ml
—	HF : 5ml
乾固	近くまで加熱(約200℃)
濾	過(N ₆ 5B)
定	溶(50ml)

図-1 分析方法

素との反応で消費されるが、溶液中には、ヨウ素酸イオンは残存する可能性があると思われる。更に、ヨウ素酸イオンと金属イオンとによるヨウ素酸塩の生成の可能性がある。そこで、銅、ニッケル、マンガン、カドミウム、鉛、鉄、バナジウムの濃度を 0.5 ppm に調整した溶液に、無水ヨウ素酸を 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.5 g, 1.0 g 添加し影響を調べた。

その結果を図-2 に示す。ここで、縦軸は、無水ヨウ素酸を添加していない時のピーク高を 100% として示している。ニッケル、マンガン、カドミウム、鉄は、無水ヨウ素酸の量が 1 g までほぼ 100% を示した。銅、鉛は、1 g の添加で数% 低下し、バナジウムは、0.2 g で低下しはじめ、0.5 g, 1 g で約 90% であった。銅、鉛は、難溶性のヨウ素酸塩を生成したことによる低下であると思われる⁵⁾。更に、鉛は、難溶性のヨウ化鉛を生成したものである。

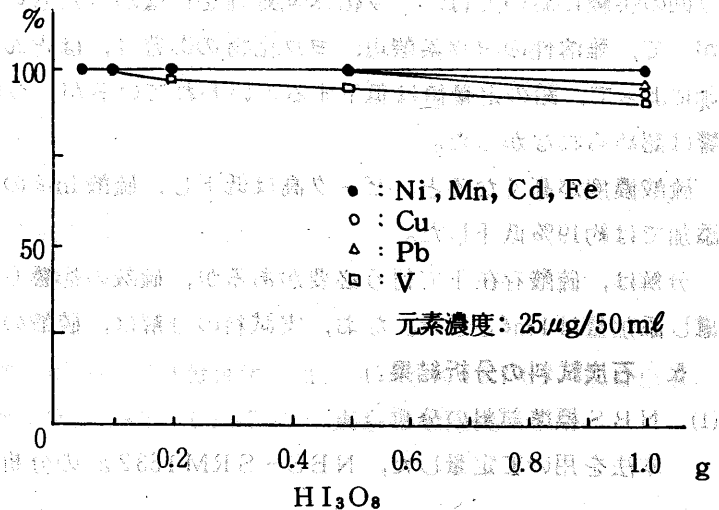
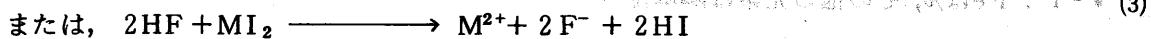


図-2 ヨウ素酸の影響

炭素の酸化は、ヨウ素酸の添加量が増加すれば、より効果的であると思われるが、先に述べたような影響を考慮して、0.5 g の無水ヨウ素酸で酸化分解することにした。

また、難溶性のヨウ化物は、式(3)に示すように、フッ化水素酸処理することによって分解され⁶⁾、影響はおさえられるものと思われる。



M: 金属

4. 回収実験

前述で述べたような、ヨウ素酸塩、ヨウ化物の生成、更に硫酸の添加の、本法に対する影響をみるため、回収実験を試みた。回収実験は、銅、ニッケル、マンガン、カドミウム、バナジウムをそれぞれ 20 µg と鉛、鉄をそれぞれ 50 µg を含む溶液を調整し、図-1 に示した方法で行った。その結果を表-1 に示す。ただ

項 目		Cu	Ni	Mn	Cd	Pb	V	Fe
H ₂ SO ₄ 1ml	HI ₃ O ₈ (0.2 g)	102	99	100	102	97	104	104
	HI ₃ O ₈ (0.5 g)	100	100	102	102	98	100	104
H ₂ SO ₄ 2ml	HI ₃ O ₈ (0.2 g)	102	98	102	100	98	98	102
	HI ₃ O ₈ (0.5 g)	101	100	100	103	100	95	104
	HI ₃ O ₈ (0.5 g)	(100)*	(100)	(102)	(103)	(100)	(97)	(101)
H ₂ SO ₄ 5ml	HI ₃ O ₈ (0.2 g)	99	100	103	100	98	97	103
	HI ₃ O ₈ (0.5 g)	99	98	102	100	98	100	101

*: () は HF 処理せず

添加量 Cu, Ni, Mn, Cd, V: 20 µg

Pb, Fe : 50 µg

し、無水ヨウ素酸、硫酸の添加量は、表-1に示した量で行った。更に、回収率は、硫酸濃度を合わせた検量線を用いて求めた。表-1からわかるように、無水ヨウ素酸の添加量、硫酸の添加量に関係なく、銅、ニッケル、マンガン、カドミウム、鉛、バナジウム、鉄の7元素について、ほぼ100%の回収率であった。更に今回の実験においては、フッ化水素処理をしなかったものも、ほぼ100%の回収率であった。したがって、難溶性のヨウ素酸塩、ヨウ化物の影響は、ほとんどないものと思われる。また、硫酸の添加によって、鉛の定量値は低下するといわれているが、今回の鉛の濃度(50 μ g)では、ほとんど影響は認められなかった。

硫酸濃度が高くなると、ピーク高は低下し、硫酸1mlの添加(0.36mol/l)で約2%、硫酸5mlの添加では約19%低下した。

分解は、硫酸存在下で行う必要があるが、硫酸の影響(ピーク高、すなわち吸光度の低下)を考慮し添加量は1mlとした。なお、実試料の分解は、硫酸の量が1mlでも良好であった。

5. 石炭試料の分析結果

(1) NBS標準試料の分析

本法を用いて定量した、NBS-SRM-1632aの分析結果を表-2に示す。

表-2 NBS試料の分析結果

試料		Cu	Ni	Mn	Cd	Pb	V	Fe ^{*2}
NBS SRM-1632a	*-1 分析値	15.8	18.5	26.1	0.17	11.0	44.0	1.07
	保証値	16.5 $\pm$ 1.0	19.4 $\pm$ 1.0	28 $\pm$ 2	0.17 $\pm$ 0.02	12.4 $\pm$ 0.6	44 $\pm$ 3	1.11 $\pm$ 0.02

*-1: 3回の分析の平均値

*-1: Feは%, その他の元素はppm単位

ただし、カドミウム、鉛、バナジウムは、フレイムレス原子吸光法で定量を行った。各元素の定量結果は、NBSの保証値と良い一致を示し、このことから、本法は石炭中の7元素の原子吸光光度法による定量方法の前処理として有効であると思われる。

本法による変動係数は1~7%の範囲内であり、含有量の小さいカドミウム(変動係数7%)でやや精度が低くなった。

(2) 実試料の分析

県内で使用している中国炭、ソ連炭試料の分析を、本法を用いて行った。その分析結果を表-3に示す。ただし、カドミウム、鉛、バナジウムは、フレイムレス原子吸光法で定量を行った。

表-3 中国炭、ソ連炭の分析

試料	Cu	Ni	Mn	Cd	Pb	V	Fe
中国炭	5.3	12.5	152.1	0.08	3.1	10.0	0.88
ソ連炭	7.3	2.5	139.0	0.06	9.1	12.4	1.07

分析結果は3回の分析の平均値

Feは%, その他の元素はppm単位

る石炭分析の前処理方法として、硫酸存在下で

る。

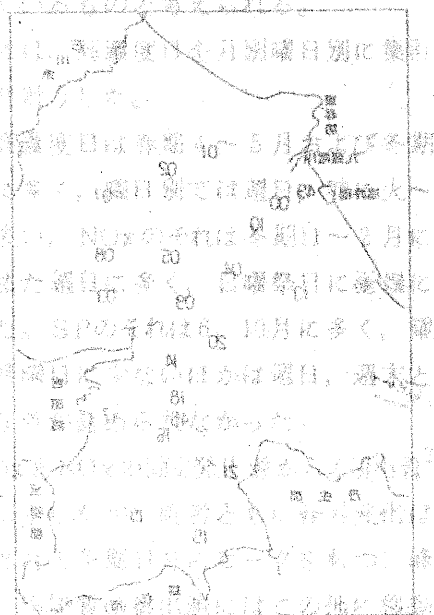
る。

- 1) 鎌田栄二郎他：分析化学，551，（1982）
- 2) 木羽敏泰：化学と工業，730，（1958）
- 3) 鎌田栄二郎他：分析化学，173，（1984）
- 4) 石丸章他：分析化学，493，（1984）
- 5) G・シャルロー（田中元治，曾根興三訳）：定性分析化学Ⅱ，477，（1974）共立出版
- 6) ベル・ロット（奥野久輝訳）：無機化学，192，（1976）東京化学同人

東京の中央部の都市圏の人口は、1975年現在、約1,000万人に達している。この都市圏は、東京の中央部を核として、その周辺に広がる。この都市圏の人口は、1975年現在、約1,000万人に達している。この都市圏は、東京の中央部を核として、その周辺に広がる。

[illegible]

。その用として、⁽¹⁾ 組織の
、組織の組織構造を、⁽²⁾ 一
、組織の組織構造を、⁽³⁾ 一
、組織の組織構造を、⁽⁴⁾ 一

[illegible]

家等。果請，則