技術報告

黒鉛炉原子吸光法による原油中の銅の分析*

垂井 達郎**®, 中谷 重信***, 東海林 博**

(1981 年 11 月 27 日受理)

黒鉛炉原子吸光法による原油中の銅の分析方法を検討した。

原油の灰化過程で銅の揮散が認められたが、硝酸マグネシウムの添加により防止できた。このメカニズムについて X 線回折及び熱分析により検討したところ、銅が単に硝酸マグネシウムに吸着されるのではなく、反応することによりある種の未知化合物を生成し、これにより揮散を防止できた。

シクロヘキシル酪酸銅を軽油に添加したモデルサンプルによる全操作回収率も約 99 % と良好であった。

本法により代表的な 11 原油の銅含有量を求めた。

1 緒 言

原油中に含まれる極微量の金属の分析方法として既に鉛¹⁾、水銀²⁾ について報告したが、この一環として銅の定量法を検討したので報告する。

銅は石油精製工程で使用される各種触媒に対して被毒作用があり、又石油製品の安定性にも影響するといわれている³⁾。このようなことから、原油中の銅の分析法を確立しその含有量を把握しておくことは重要である。

原油中の銅は中性子放射化分析による例⁴⁾⁵⁾がある。又、潤滑油⁶⁾やエンジンオイル⁷⁾では試料を溶剤で希釈し原子吸光法で直接定量している例が見られる。しかし溶剤希釈原子吸光法は使用する標準化合物の選定が難しく、マトリックスの影響も受け、しかも試料を 10 倍以上に希釈するため測定感度及び精度の低下は避けられない。

そこで適切な前処理により原油中の銅を無機化した後黒鉛炉原子吸光法で定量する方法について詳細に検討した。

原油の前処理には初め湿式分解法を試みたが、銅の損失はないものの操作に長時間と多量の試薬を要するため

硫酸乾式灰化法を使用した。しかし、微量の銅は (500 ~ 600) °C での灰化過程で揮散することが認められた。

そこで試薬添加による揮散防止法を検討したところ硝酸マグネシウムにその効果があり、しかも黒鉛炉原子吸光測定に何ら影響しないことを見いだした。

又銅と硝酸マグネシウムとの作用について X 線回折及び熱分析により追跡した結果、銅が単に硝酸マグネシウムに吸着されるのではなく、これらが反応することによりある種の化合物が生成していることが明らかになった。

原油中に共存する金属のうちバナジウム、ニッケル、鉄の影響は全くなかったが、ナトリウムは負の干渉を示した。この干渉は硝酸アンモニウムを添加する matrix modification により除くことができた。

更に有機銅を軽油に添加したモデルサンプルによる全操作回収率も約 99 % と良好であった。これにより原油中の銅の分析方法を確立し、代表的な 11 原油についてその銅含有量を求めたので併せて報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

無機銅標準原液 (1.00 mg/ml) : 市販の原子吸光用標準原液 {塩化銅(II)より調製} を使用した。

有機銅標準原液 (0.50 mg/ml) : シクロヘキシル酪酸銅を五酸化リンデシケーター中で 48 時間乾燥後 0.320 g を採りキシレン 3 ml, 2-エチルヘキサン酸 5 ml とで溶解しキシレンで 100 ml にした。

* 原油中の微量金属の分析方法(第 3 報)。前報は垂井達郎、東海林博：分化，30，T76 (1981)

** 出光興産(株)中央研究所：千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉 1280

*** 出光興産(株)愛知製油所：愛知県知多市南浜町 11

硝酸アンモニウム溶液 (1%) : 試薬特級硝酸アンモニウム 1g を水に溶かして 100 ml にした。

その他の試薬は特級品を、硫酸、硝酸は有害金属測定用を、水はイオン交換水を使用した。

2.2 装置

日立製 170-70 型原子吸光光度計, 同社製中空陰極ランプ, エッペンドルフマイクロピペット 10 μ l を使用した。

理学電機製ガイガーフレックス X 線回折装置及び同社製サーモフレックス熱分析装置を使用した。

3 定量操作

原油約 10g を硬質ピーカーに量り採り硫酸 5ml を加え、ガラス棒で十分に混合する。ホットプレート上で徐々に加熱し、硫酸の白煙及び炭化水素の蒸気が出なくなるまで炭化する。硝酸マグネシウム 2g を用いて炭化物を覆うように加え電気炉内で 500°C で灰化する。灰分を硝酸 (1+1) 5ml で加熱溶解し蒸発乾固した後 1M 硝酸 5ml を加えて溶解する。冷却後 50ml メスフラスコに移し、1% 硝酸アンモニウム溶液 2ml を加え水で標線まで希釈する。このうち 10 μ l を黒鉛管に注入し Table 1 の条件で測定する。

検量線は無機銅標準原液より適宜希釈して 0~1 μ g/50ml を段階的に調製し 1M 硝酸 5ml を加えて最終的に 0.1M 硝酸酸性とし、この 10 μ l を用いて作成する。

Table 1 Analytical conditions

Wavelength	324.8 nm
Lamp current	12 mA
Slit	2.2 nm
Dry	21 A 30 s
Ash	70 A 20 s
Atomization	280 A 5 s
Ar	
Sheath gas	2 l/min
Carrier gas	20 ml/min
Injection volume	10 μ l
Cuvette	Pyrolytic graphite cuvette

4 実験結果及び考察

4.1 酸の影響

塩酸及び硝酸を用いて (0.01~1.0) M の範囲で酸濃度の影響を調べた。

その結果塩酸では濃度の増加とともに吸光度が著しく低下し 0.1 M 塩酸では無添加の約 50% となった。

硝酸では 0.2 M まで吸光度は一定であり、それ以上で酸濃度の増加とともに徐々に低下した。従って本実験では 0.1 M 硝酸酸性を用いた。

4.2 共存金属の影響

原油中に ppm レベルで存在するバナジウム、ニッケル、ナトリウム及び鉄の影響を 0.1 M 硝酸酸性で銅の 1000 倍量まで調べた。結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Influence of coexisting metals on copper atomic absorption

—○— V; —●— Ni; —△— Fe; —□— Na; Take 2.5 μ g of copper in a 50 ml volumetric flask. Add several amounts of each metal and 5 ml of 1 M nitric acid and dilute to the mark with water.

バナジウム、ニッケル、鉄については銅の 1000 倍量まで共存しても全く影響しなかったが、ナトリウムは負の干渉を示した。

そこでナトリウムの干渉について、Ediger⁸⁾ の報告により硝酸アンモニウムを加えた matrix modification による除去を試みた。

その結果 Fig. 2 に示すようにナトリウムが銅の 1000 倍量共存した場合、1% 硝酸アンモニウム 1ml 以上でその影響を除くことができた。

Fig. 2 Effect of ammonium nitrate concentration on the determination of copper

Take 2.5 μ g of copper and 2500 μ g of sodium in a 50 ml volumetric flask. Add several volume of 1% ammonium nitrate solution and dilute to the mark with water.

4.3 灰化過程での銅の損失と防止法

無機銅標準溶液より銅として $2.5\text{ }\mu\text{g}$ をビーカーに採り、硫酸を加えて蒸発乾固した後 500°C 電気炉に1時間放置し硝酸で浸出することにより回収率を検討したところ、約20%と非常に低い値となった。塩酸、王水、硫酸、過酸化水素での浸出も試みたが同様の結果であった。このことはガラス容器への銅の融着が考えられるため、石英製ビーカー及び白金皿を用いて行ったが回収率は低かった。

乾式灰化法で植物中の銅の揮散が野中ら⁹⁾により報告されているが、硫酸乾式法においても微量の銅はその灰化過程での揮散が考えられ、 500°C での電気炉内における放置時間の影響について調べた。

Fig. 3 に示すように時間の経過とともに銅の回収率は低下した。

Fig. 3 Influence of standing time in a muffle furnace at 500°C

Take $2.5\text{ }\mu\text{g}$ of copper in a glass beaker and add a few drops of sulfuric acid. After evaporated to dryness, the beaker was left in a muffle furnace at 500°C

更に放置時間を一定にして灰化温度を変化させたとこ、灰化温度が高くなるにつれて回収率も著しく低下した。

これらのことから銅は灰化の過程で揮散しているものと思われる。

そこで灰化過程での銅の揮散防止に試薬を添加する方法¹⁰⁾を検討し、硝酸マグネシウムを用いたところ銅が定量的に回収でき、しかも原子吸光測定に全く影響しないことを見いだした。

銅 $2.5\text{ }\mu\text{g}$ に対し硝酸マグネシウムは 50 mg 以上添加することで良好な回収率が得られたが、原油の硫酸による前処理で残留炭素分が生成するため添加する硝酸マグネシウムは 2 g が適当であった。

4.4 銅と硝酸マグネシウムとの反応

硝酸マグネシウムによる銅の揮散防止のメカニズムをX線回折及び熱分析により追跡した。

硫酸銅(II)と硝酸マグネシウムとを用いて、銅とマグネシウムとのモル比を変えた混合物を調製し、 500°C 電気炉内に2時間放置して生成物のX線回折を、同様に処理した硫酸銅(II)及び硝酸マグネシウムのそれと比較した。結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 X-Ray diffraction patterns of copper sulphate, magnesium nitrate, and the mixtures of these compounds after ashing at 500°C for 2 h

(a) CuSO_4 ; (b) Mole ratio: $\text{Cu/Mg}=3$; (c) Mole ratio: $\text{Cu/Mg}=1$; (d) Mole ratio: $\text{Cu/Mg}=0.1$; (e) MgO

硫酸銅(II)五水和物は 500°C 処理後、硫酸銅(II)に、硝酸マグネシウムは酸化マグネシウムに結晶形態が変化するが、これらの混合物のX線回折図には新たなピークが出現している。 $2\theta=(24\sim 28)^\circ$ のピークは銅の比が大きくなるにつれて高くなっていることから銅に基づくものと推察されるが、ASTMの回折データからの化合物の同定はできなかった。又、 $2\theta=35.6^\circ, 39^\circ$ のピークは酸化銅のもので、反応により一部酸化銅の生成が認められた。

次に熱分析によりこの反応を考察したところ、Fig. 5 に示すようにこれらの混合物のDSC曲線では、特に硝酸マグネシウムのDSC曲線で見られる硝酸塩の分解に基づく顕著な吸熱ピークが見られない。

Fig. 5 The DSC patterns of copper sulphate, magnesium nitrate, and the mixtures of these compounds

(a) copper sulphate; (b) the mixture of copper sulphate and magnesium nitrate; (c) magnesium nitrate

これらのことから、硝酸マグネシウムが単に銅を吸着するのではなく、これらが灰化過程で反応し、ある種の化合物を生成することによって銅の揮散が防止できたものと思われる。

4.5 全操作回収率

原油中の銅の存在形態は明らかではないが、有機化合物と推定シクロヘキシル酪酸銅を標準物質に選び、そのキシレン溶液を調製して軽油に添加混合し、3の定量操作に基づいて全操作による回収率を求めた。

Table 2 より平均 99 % の回収率を得た。

Table 2 The overall recovery

Run	Cu found (μg)	Recovery (%)
1	2.48	99.2
2	2.37	94.8
3	2.48	99.2
4	2.56	102
		Average 99 %

Copper cyclohexanebutyrate was used as a standard of organic copper compound. 2.5 μg of Copper was added to 10 g of light gas oil

5 実試料の分析

3の定量操作に従い、産地の異なる 11 種類の原油中の銅含有量を求めた。

結果を Table 3 に示す。

Isthmus 原油については、シクロヘキシル酪酸銅を銅として 1.0 μg 添加混合した添加試験を行ったところ、銅含有量として 41 ng/g, 47 ng/g となり、Table 3 の

Table 3 Copper content in crude oils

Crude oil	Nation	Cu content (ng/g)
Kuwait	Kuwait	19, 13
Arabian Light	Saudi Arabia	19, 15, 14
Iranian Heavy	Iran	<10, <10, <10
Basrah Medium	Iraq	38, 33
Umm Shaif	Abu Dhabi	28, 30
Serir	Lybia	31, 20, 35
Sumatran Light	Indonesia	65, 74, 71
Miri Light	Malaysia	<10, 12, <10
Isthmus	Mexico	42, 40, 47
Taikei	China	105, 100, 113
Shangri	China	29, 23, 21

値とよく一致した。

又同原油を用いた 10 回の繰り返し測定における標準偏差パーセントは 9.4 % であった。

6 結 言

原油中に含まれる微量の銅を黒鉛炉原子吸光法で定量する方法について検討し以下の結果を得た。

(1) 原油中に共存するバナジウム、ニッケル、鉄は銅の 1000 倍量まで影響しなかったがナトリウムは負の干渉を示した。1 % 硝酸アンモニウムを加えることによる matrix modification によりこの干渉が除去できた。

(2) 500 °C での灰化過程で微量の銅の揮散が認められたが、硝酸マグネシウムを添加して灰化することにより防止できた。

(3) 銅と硝酸マグネシウムの作用についてX線回折と熱分析により検討したところ、これらが反応しある種の化合物の生成が認められこれにより揮散の防止ができたものと思われる。

(4) 確立した分析方法を用いて 11 種類の原油中の銅含有量を求めた。

終わりに本発表を許可された出光興産(株)中央研究所 庄子喜代治所長に感謝します。

(1980 年 10 月, 日本分析化学会第 29 年会において一部発表)

文 献

- 1) 垂井達郎, 長谷川勉, 東海林博: 分化, **29**, 423 (1980).
- 2) 垂井達郎, 東海林博: 分化, **30**, T76 (1981).
- 3) V. Valkovic: "Trace Elements in Petroleum", p. 69 (1978), (The Petroleum Publishing Co. Tulsa, Oklahoma).
- 4) H. Al-Shahristani, M. J. Al-Aitya: *J. Radioanal. Chem.*, **14**, 401 (1973).
- 5) U. P. Colombo, G. Sironi, G. B. Fasolo, R. Malvano: *Anal. Chem.*, **36**, 802 (1964).
- 6) J. A. Burrows, J. C. Heerdt, J. B. Willis: *Anal. Chem.*, **37**, 579 (1965).
- 7) R. D. Reeves, C. J. Molnar, M. T. Glenn, J. R. Ahlstrom, J. D. Winefordner: *Anal.*

- Chem.*, **44**, 2205 (1972).
- 8) R. D. Ediger : *At. Absorption Newslett.*, **14**, 127 (1975).
- 9) 野中信博, 樋口英雄, 浜口 博, 戸村健児: 分化, **30**, 599 (1981).
- 10) T. T. Gorsuch : *Analyst* (London), **84**, 135 (1959).

☆

Determination of copper in petroleum by graphite furnace atomic absorption spectrometry.
Tatsuro TARUI, Shigenobu NAKATANI, and Hiroshi TOKAIRIN (Central Research Laboratory, Idemitsu Kosan Co., Ltd. 1280, Kamizumi, Sodegaura-cho, Kimitsu-gun, Chiba)

Copper in petroleum is known to deteriorate catalyst for refining and induce unstableness of petroleum product. It is therefore important to determine copper in crude oils at the level of 10 ng/g. We have investigated graphite furnace atomic absorption spectrometry in order to establish accurate method of copper determination. After pretreating a crude oil sample with sulfuric acid, its carbonized residue was ashed in a muffle furnace at 500 °C. Considerable

amount of copper were lost by volatilization during this ashing procedure. Magnesium nitrate was effective as an ashing-aid reagent to prevent the loss of copper. X-ray diffraction and the thermal analysis of copper sulphate, magnesium nitrate and the mixture of these compounds suggest the formation of a kind of unknown compound, which prevents volatilization of copper. Vanadium, nickel and iron which are commonly found in crude oils did not interfere the atomic absorption of copper. Sodium, however, reduced the signal intensity of copper atomic absorption. The matrix modification with ammonium nitrate effectively reduced this interference. Copper cyclohexanebutyrate was used as a standard of organic copper compound. The overall recovery was 99 % when 2.5 µg of copper was added to 10 g of light gas oil. Copper content of eleven different crude oils were determined by this method.

(Received Nov. 27, 1981)

Keyword phrases

determination of copper in petroleum; atomic absorption; graphite furnace; effect of magnesium nitrate.

簡単なレーザーマイクロプロブラマン分光系の試作

広川吉之助, 本多 文洋*[®]

(1981 年 11 月 19 日受理)

レーザー光源, 分光器その他わずかな部品を組み合わせて 簡単なレーザーマイクロプロブラマン 散乱光観測系を組み立てた。一次光源をほぼ 20 µm に収束しそのビーム径と同等程度の大きさの試料より十分なシグナル強度と S/N 比が得られた。試料表面が粗であっても 50 µm の粒径があればシグナル強度は十分であった。収束光は試料上の目的とする点に照射されて顕微鏡下に観測できるようにし, かつ集光した散乱光が分光器の入射スリット上に結像するよう光学系を設定した。

一次光束が乱反射屈折した光の一部はラマン散乱光とともに集光され, 迷光となって高いバックグラウンドを与えるので 3 回の分光が必要であった。二, 三の応用例を示した。

1 緒 言

局所部分の状態分析が可能な手段の一つとして, レーザービームによるラマン散乱光を観測することが行われてきた^{1)~4)}。励起光をマイクロビーム化し, 微小部分にのみ照射すれば, いわゆるレーザーマイクロプローブに

よるラマン散乱光を測定して, 近傍元素集団の間の振動エネルギーの情報, 化合物の同定及びその状態分析が高価な真空装置を要しない大気中で比較的簡単な光学系により行いうる。

顕微鏡下で, 観測しようとする微小部分にレーザービームを ~20 µm 径に収束して照射し, 照射光を試料面上自由に走査することができれば多くの方面に適用が可能である。このような目的で最近市販されている装置^{5)~7)}

* 東北大学金属材料研究所: 宮城県仙台市片平 2-1-1