技術報告

石炭分析における試料のマイクロ波分解

五十嵐克巳, 中島 良三[®], 納谷 俊美*

(1990 年 4 月 7 日受理)

石炭 12 種及びコークス 1 種 (固定炭素 43~88.8%) について, 市販の開放型マイクロ波湿式分解装置 (HANSEN 製, Microdigest 300, 最大出力 300 W) による分解を試みた。試料 0.25 g を採取し, (I) 硝酸-硫酸及び (II) 硝酸-過塩素酸により分解した。分解容器には硝酸の蒸発損失を少なくするため, 空冷コンデンサーを付した。又, 過塩素酸系分解には, 更にその上部に硝酸だめを付し, 必要に応じて直ちに硝酸を添加できるようにした。両分解法とも, 固定炭素と分解所要時間との間には, ほぼ直線的比例関係が見られた。(II) のほうが (I) に比べて分解所要時間を短縮でき, 例えば固定炭素 88.8% のコークスの分解所要時間はそれぞれ, (I) 125 分, (II) 80 分であった。実試料の金属分析に際しては, 酸分解後フッ化水素酸処理を含むため, テフロン容器系の採用についても試みた。本法と密閉テフロン容器湿式分解法 (通常加熱方式) との比較を試みた結果, 銅, マンガン, ニッケル, 鉛及び亜鉛について両者の定量値はほぼ一致した。

1 ま え が き

環境試料及び生体試料中の各種の有害元素の定量に先立つ, 試料の分解又はそれらの元素の溶出処理は, 分析所要時間の大部分を占めるもので, 多くの関心がもたれてきた。石炭試料の分解において, ステンレス外とうでシールした密閉テフロン容器中で加熱する方法^{1)~3)}は, 数時間~十数時間を要する。

試料の分解にマイクロ波を利用する試みは, 1957 年 Abu Samra ら⁴⁾により報告されて以来, 最近の数年間で長足の進歩がなされ, 多くの報告が見られる。これらは開放容器による処理⁵⁾⁶⁾, 密閉容器による処理⁷⁾⁸⁾に大別されるが, いずれの場合でも, 環境試料中の有機物は必ずしも完全分解を行う必要はないと言われている。又, 密閉系を用い, 試料分解過程における温度, 圧力が測定され, 圧力効果が重要であることが指摘されている⁹⁾。

石炭試料の前処理についてのマイクロ波の利用に関しては, 開放系⁶⁾, 密閉系⁸⁾の適用例があり, いずれの場合も市販の料理用マイクロ波オーブンが利用されており, フッ化水素酸及び主水の混酸処理により数十分以内で金属成分がほぼ完全に溶出されるとしているが, 市販の標準試料に適用されているにすぎない。

開放系は密閉系と異なり容器の耐圧を考慮する必要がないため, 試料の分解の確認が容易であり, 又, より強

い酸化性の酸が使用できるのが特徴である。

著者らは, 最近開発された開放型マイクロ波分解装置を用い, 固定炭素含有量の異なる各種の石炭の硝酸-硫酸及び硝酸-過塩素酸による分解を試み, 分解所要時間と固定炭素量との間に相関性を認めた。又分解試料を用い, 数種の元素について良好な分析結果を得たので報告する。

2 実 験

2・1 装置及び測定方法

マイクロ波湿式灰化装置はアーンストハンセン製, (PROLABO) Microdigest 300 型を使用した。

本装置の仕様は, マイクロ波: 2450 MHz, 最大出力: 300 W, 有効出力は 10~90% の範囲で 1% 刻みで可変, プログラマー: 分解条件 (有効出力及び時間) は三段階の設定可能, マグネトロンの保護: 3 l/min 以上の水道水を流すことにより, マイクロ波のフィードバックを防ぐ構造になっている。

分解容器及びコンデンサー: 形状を Fig. 1 に示す。

本装置の使用に際しては, 容器及びコンデンサーのねじ込み部に, テフロン製シールテープを巻いて, 酸の漏れを防ぎ, 漏えいマイクロ波は, 接地した円筒状銅製金網ふたをかぶせることにより安全操作ができるようにした。

又, 使用したテフロン製容器, 及び接続部品はブラシを用いて十分洗浄した後, 塩酸 (1:1) に一夜浸漬し,

* (株) ユニケミー: 456 愛知県名古屋市中熱田区伝馬 1-11-1

Fig. 1 Digestion vessel assembly

1: digestion vessel (borosilicate, PTFE); 2: coupler (PTFE); 3: condenser (borosilicate); 4: condenser (PTFE); 5: acid reservoir

清浄にした後使用した。

測定には島津製作所製 AA-670 型原子吸光分析装置を使用した。

原子吸光測定は、各操作条件に従ってから試験処理を行い、マトリックスマッチングはこの溶液に中島らの報告³⁾に準じ、あらかじめ測定した灰分量に相当するモデル灰を添加した標準溶液系列を調製し、同様に調製したから試験液を対象として検量線を求め、各金属を定量した。測定条件は原子吸光装置マニュアルの条件に従い、5 秒積分により吸光シグナルを測定した。

2・2 試薬及び石炭試料

金属の標準溶液は和光純薬工業製 1000 ppm 溶液を精製水で希釈して硝酸 0.02 M 溶液として使用した。

塩酸 (35%)、硝酸 (61%)、過塩素酸 (60%)、及び硫酸はすべて和光純薬工業製有害金属測定用を、フッ化水素酸 (49%) はダイキン製半導体用を、又ホウ酸はメルク製のものを使用した。使用した精製水はすべてミリポア Q システムを通したものである。

本実験に使用した石炭試料は NIST 標準試料が 60 メッシュ通過粉体を使用しているので、すべてこの値に統一して調製した。又、発熱量、灰分及び固定炭素の値はすべて、JIS M 8814 及び M 8812 に従って測定し、Table 1 に示した。

Table 1 Coal samples digested

Coal	Fixed carbon, %	Ash, %	Calorific value [†] /cal g ⁻¹
Huang Xien (China)	43.0	10.3	5580
Sheng Li (China)	44.1	14.1	4490
Miike (Japan)	48.6	6.8	8040
Kentucky (U. S. A.)	51.4	10.9	6490
Pittsburgh (U. S. A.)	52.4	7.0	7420
Remington (Australia)	57.1	7.8	6930
Blair Athol (Australia)	60.4	6.8	6710
Black Water (Australia)	65.6	9.1	7370
Balmer (Canada)	69.3	9.5	7620
Smoky River (Canada)	74.9	7.6	8020
Anthracite	86.5	6.3	7960
Coke A	88.8	0.36	8420
NIST 1632a	43.4	22.2	7810

† Moist free basis

2・3 石炭の分解操作

金属の分析試料の調製は次の方法によった。

分解操作 I: 試料 0.25 g を正確にガラス容器に量り取り、硝酸 3 ml、過塩素酸 1.5 ml を添加し、出力 30% 10 分、35% 10 分に続いて 40% で黄色溶液が得られるまでマイクロ波処理を行い、完全に分解する。なお、本操作において有機質の分解が不完全のままで硝酸の褐色蒸気が消失し、過塩素酸の白煙が発生しはじめたら直ちに硝酸 0.25~0.5 ml を追加する。分解液はできるだけ少量の精製水で 50 ml のねじふた付きテフロン容器に移し、赤外線ランプを用いて蒸発させる。5 ml 程度になったら加熱をやめ、流水で冷却し、フッ化水素酸 1.5 ml を添加し、ふたをする。120°C ホットプレートで 30 分加熱し、水冷却する。冷却後、ふたをとり、0.75 g のホウ酸、0.5 ml の過酸化水素水 (35%) 及び精製水 10 ml を加えてふたをし、ホットプレート (80°C) で 10 分間加熱する。この溶液を 25 ml のメスフラスコに完全に移し、定容とした後、乾燥濾紙 5B で濾過し分析試料とする。

Table 2 The digestion program for Black Water coal

Operating condition (microwave)			Power, %	Time/min
1st	HNO ₃	3 ml	25	10
			30	20
2nd	HClO ₄	1.5 ml	〃	60
3rd	HF	1.5 ml	〃	20

分解操作 2: 試料 0.25 g を正確にテフロン容器に量り取り, 分解操作 1 に従って分解する. ただし, ブラックウォーター炭については Table 2 のプログラムに従った.

硝酸-過塩素酸による分解処理終了後, 容器を水冷し, フッ化水素酸 1.5 ml を加え, テフロン製コンデンサーを接続し出力 30% で 20 分間マイクロ波処理を行う. 処理が終わったら, 水冷した後, 内容物を少量の精製水でテフロンビーカーに移し, ホウ酸 0.75 g を添加する. ふたをして 80°C で 10 分加熱する. 溶液は放冷後 25 ml メスフラスコに完全に移し, 定容にした後乾燥紙で濾過し, 分析試料とする.

3 結果及び考察

3・1 石炭試料の分解法の検討

3・1・1 硝酸-硫酸による分解 硫酸の沸点は 300°C 以上に達し, テフロン容器は使用できないのでホウケイ酸ガラス容器を使用した. 試料 0.25 g を採取し, 硝酸 3 ml を添加し, 出力 25~40% まで, 各出力ごとに 5 分間ずつ処理し, 5% 刻みで出力を上昇させる方法で処理する. 水冷後, 硫酸 3 ml を添加し, 出力 30~40% まで, 上記硝酸による, 分解操作に準じて各出力で 5 分間処理し, 5% 刻みで出力を増加させて分解処理を行う. 最後に出力 40% で黄色液が得られるまで処理を継続する. なお, この過程において処理時間の短縮のため, 特に試料の飛散がない場合には適宜低出力による処理過程を省略した. 又, 処理過程において硝酸の褐色蒸気が認められなくなった場合には, 適宜硝酸を追加した. 本分解法において, 最初から硫酸を共存させた場合, 炭種によっては初期に試料の飛散が生じやすいため, 出力を上げることができず, かえって長時間を要する結果となる. このような試料は ASTM 分類¹⁰⁾によれば, 一般に揮発分 31% 以上, 発熱量 5830 cal/g 以上の歴青炭に多く見られる. 黄県炭, 三池炭, ケンタッキー炭, ピッツバーグ炭, プレアソール炭及びバルマー炭が

このような挙動を示した.

3・1・2 硝酸-過塩素酸による分解 硝酸-硫酸による分解法との比較のために前述と同様にホウケイ酸ガラス容器に 0.25 g の試料を採取し, 硝酸 3 ml, 過塩素酸 1.5 ml を添加し分解処理を行った. なお, 硝酸-過塩素酸分解では, 硝酸-硫酸分解と異なり, すべての試料が飛散することなく, 出力 30% 10 分, 35% 10 分に続いて 40% で黄色溶液が得られるまでマイクロ波処理を行うことにより分解することができた. 本法は硝酸-硫酸法に比べて後述のようにより短時間で分解できるので, 以後の分析試料の調製には特記しないかぎり硝酸-過塩素酸によりこの出力条件を用いて分解することとした. なお, 本実験において, 有機質の分解が不完全のまま過塩素酸の白煙が発生しはじめた場合直ちに硝酸を 0.25~0.5 ml 追加するようにした. 通常, 出力 40% で十数分経過後に注意を払うのみで十分であった. 分解所要時間と固定炭素との関係は Fig. 2 に示した. 図にみられるように, いずれの分解法とも, 分解所要時間と固定炭素との間にはほぼ直線関係が見られるが, 硝酸-過塩素酸分解法のほうが短時間で完全分解が可能であることが分かった. 試料の分解操作において, 前述のように処理後, ケイ酸塩質の分解を行う必要がある. このためには, 試料を最初からのテフロン容器で分解するほうが分析所要時間の短縮ができる. そこで, 試料の分解条件は変えないで容器のみを替えて分解所要時間を検討した. その結果, ブラックウォーター炭を除くすべての石

Fig. 2 Relationships between time for complete decomposition and fixed carbon content in HNO₃-H₂SO₄ or HNO₃-HClO₄ medium

(○) HNO₃-H₂SO₄ system: HNO₃ 3 ml, H₂SO₄ 3 ml; (●) HNO₃-HClO₄ system: HNO₃ 3 ml, HClO₄ 1.5 ml

Table 3 Analytical data for coals (procedure 1^{a)})

Element	Present method ^{c)} / μg g ⁻¹	Other method ^{b)} / μg g ⁻¹
1. Smoky rever coal		
Cr	3.6±0.5	7.8±0.8
Cu	9.8±1.0	9.4±0.8
Mn	5.7±0.6	6.1±0.6
Ni	9.5±1.1	9.8±0.9
Pb	7.7±1.2	8.1±1.2
Zn	7.2±0.8	7.5±1.0
2. Black water coal		
Cr	8.6±0.8	8.5±0.9
Cu	11.9±1.1	12.6±1.0
Mn	118 ±4	114 ±5
Ni	36.7±1.6	37.0±1.6
Pb	36.7±1.9	37.1±1.5
Zn	381 ±11	360 ±15

a) Each 2.5 g of coal sample was completely digested in the mixture of 3 ml HNO₃ and 1.5 ml HClO₄ (60%). b) Samples were digested with the method³⁾ by a mixture of HNO₃ and HClO₄ in a bomb type PTFE vessel. c) Mean values and standard deviations (n=5)

炭はガラス容器の場合とほぼ同じ時間で分解できた。しかし、ブラックウォーター炭は、最初から硝酸、過塩素酸を共存させた場合出力 40% で容器上部に飛散し、処理時間を更に 30 分以上延長させる必要があった。このことは、テフロン容器が水性のため試料の器壁への粘着性が高いこと、テフロン容器の熱伝導性がガラス容器のほぼ 1/2 以下であるため器壁上部に熱が伝わりにくいこと、などのためと考えられる。そこで、ブラックウォーター炭は、まず硝酸 3 ml を用いて予備分解後、過塩素酸 1.5 ml を添加し Table 2 のプログラムに従って分解処理を行った結果、ほぼ良好な結果が得られることが分かった。

3・2 石炭試料の分析結果

分解操作 1 による分析結果及びポンプ型密閉テフロン容器による分解法³⁾による分析結果を対比して Table 3 に示した。各数値はいずれも 5 回の分析値の平均値及び標準偏差値に基づくものである。表にみられるようにスモークリーバー炭のクロムを除いて両法の分析値はよい一致を示した。

Table 4 はブラックウォーター炭を分解操作 2 (分解プログラム, Table 2) に従って分解し、5 回分析した結果に基づくものであって、クロムのみは Table 3 の値

Table 4 Analytical data for Black Water coal by microwave dissolution (procedure 2)

Element	Analytical value [†] /μg g ⁻¹
Cr	4.7±0.7
Cu	12.4±0.9
Mn	126.4±3.9
Ni	35.9±1.2
Pb	38.2±1.7
Zn	395.0±8.2

† Mean values and standard deviations (n=5)

8.6 ppm に比較してかなり低値を示したが、他の金属については、Table 3 の値とよい一致を示した。

NIST 1632a 石炭についても同様に分解操作 1 に従って分解実験を試みた結果、40 分で完全分解ができた。そこで、分解試料についてクロムの定量を試みた。結果は 3 回の平均値として 28.8 ppm で、保証値 34.4 ppm に比較して十数% の低値となった。一方、他の 5 元素に関しては、保証値とよい一致が見られた。

Nadkarni⁵⁾ は、開放容器系フッ化水素酸-王水の混酸を用いるマイクロ波処理において NIST 1632a 石炭について 12.8±2 ppm のクロムの値を得た。この低値は石炭中に存在すると考えられる難溶性の亜クロム酸によると考えられている。一方、Bettinelli⁸⁾ は、密閉系フッ化水素酸-王水処理により、クロムについて保証値とほぼ一致した値を報告している。この差は密閉系における圧力効果によるものであり、クロムの完全溶出にはこの圧力効果が不可欠であろうと考えられる。

終わりに、本実験において各種の試料を提供していただいた、名古屋工業技術試験所化学部分析化学課鎌田栄二郎博士に深く感謝致します。

文 献

- 1) C. Iida, T. Uchida, I. Kojima: *Anal. Chim. Acta*, **113**, 365 (1984).
- 2) K. Okamoto, K. Fuwa: *Anal. Chem.*, **56**, 1758 (1984).
- 3) R. Nakashima, E. Kamata, S. Shibata: *Bunseki Kagaku*, **33**, E343 (1984).
- 4) A. Abu-Samura, J. S. Morris, S. R. Koirtiyohann: *Anal. Chem.*, **47**, 1475 (1975).
- 5) R. A. Nadkarni: *Anal. Chem.*, **56**, 2233 (1984).
- 6) P. Barrett, L. J. Jr. Davidowidowski, K. W. Renaro, T. R. Copeland: *Anal. Chem.*, **50**, 1021 (1978).
- 7) S. Nakashima, R. E. Sturgeon, S. N. Willie, S. S. Berman: *Analyst* (London), **113**, 159 (1988).

- 8) M. Bettinelli, U. Baroni, N. Pastorelli: *Anal. Chim. Acta*, **225**, 159 (1989).
9) H. M. Kingston, L. B. Jassie: *Anal. Chem.*, **58**, 2534 (1986).
10) C. Jr. Karr: "*Analytical Methods for Coal and Coal Products*", p. 236 (1978), (Academic Press, New York).

Microwave sample digestion of coals for trace element analysis. Katsumi IGARASHI, Ryoza NAKASHIMA and Toshiharu NAYA (Unichemy Co. Ltd., 1-1-11, Tenma, Atsuta-ku, Nagoya-shi, Aichi 456)

A microwave digestion technique for trace element analysis of coals was examined. Each 0.25 g of twelve coals and cork containing fixed carbon ranging from 43.0 to 88.8% was digested in a microwave oven using a borosilicate vessel with two type mixtures of nitric-sulfuric acids or nitric-perchloric acids. The complete digestion times were compared by referring to the fixed carbon contents. The digest was transferred to a 50 ml of PTFE vessel and evaporated until white fume appeared. After hydrofluoric acid treatment, boric acid was added and the solution was diluted to 25 ml. Matrix matching was made by adding corresponding amounts of major elements. Chromium, copper, manganese, nickel, lead and zinc were determined by AAS. The analytical data for the digests of Black Water and Smoky River coals showed satisfactory agreement with those obtained by a sealed PTFE bomb method. However, the recovery for chromium in NIST SRM 1632a and Smoky River coal was low.

(Received April 7, 1990)

Keyword phrases

digestion of coal and coke; microwave digestion; atomic absorption spectrometry; determination of chromium, copper, manganese, nickel, lead and zinc in coal and coke.