石油中の重金属分(Zn,Pb,Cu)の分析について*

小 川 勝**

Analysis of Zinc, Lead and Copper Contents in Petroleum

By Tsuyoshi Ogawa

The disposition of petroleum was managed to sulphuric ash used of sulphuric acid and to watery solution, Zinc, Lead and Copper contents contained in it were analysed by the apparatus of Anodic Stripping Voltammetry (ASV) used of mercury electrode.

The number of analytical sample was crude oil 44 samples, Heavy oil 9 samples and marine weathering oil 15 samples.

We conclude from the analysis of them described above that:—

- (1) in crude oils, content of Zinc include 0~16 ppm, Lead is 0~5 ppm, Copper is 0~3 ppm, but we could not recognize the result being characterized by the place of origin.
- (2) in heavy oils, there is not little relation between the property to metal contents.
- (3) in marine weathering oils, metal contents have a tendency to be enriched respectively.

However, we conclude that analysis of metal contents in petroleum is exceedingly available, with the object of discrimination about identity of oil samples.

1. ま え が き

炭化水素を主成分とする石油中には有機および無機の形で、ごく微量ながら各種の金属化合物を含有する。これらの成分の中には Fe_2O_3 、 SiO_2 などのように硬質灰分となって機関、装置を直接摩耗に導くもの、 H_2SO_4 、 V_2O_5 などの低融点灰分として腐食摩耗を起こすもの、カリウムおよびナトリウム塩のように熔融流動してリングの融着作用を生ずるものなどに加えて、銅、鉛、鉄などは石油精製時に触媒毒の作用を起こして装置の運転停止あるいは部品の取り替えを余儀なくされることもあり、また、使用潤滑油中の含有金属には酸化安定性を悪くして劣化速度を促進するものもある。

これら石油中に含まれる重金属分は一般に数ppb~数百ppmの痕跡濃度であるため、ASTM D811に規定される化学分析法¹⁾に加えてけい光X線分析法、X線回折分析法、発光分光分析法、原子吸光分光分析法などの機器分析が行われている。

石油中の重金属分のうちバナジウムおよびニッケル分の分析結果については本誌に森下が発表している²⁾ので、本報ではさらに亜鉛、鉛、銅の分析結果についてまとめたものを報告する。

2. 分析 方 法

2.1 前処理 石油類など有機液体は化学的前処理を行って水溶性の金属イオンに変える必要がある。化学的前処理には乾式法と湿式法が考えられるが、いろいろ検討の結果、下記のような乾式法を用いて、表記金属の水溶性化をはかった。

- (1) 磁製るつぼ(容量50ml)に均一試料油を約1g(秤量精度1mgまで)を秤量する。
- (2) ガラス製スポイトで硫酸を約5ml加える。
- (3) このるつぼをアスベスト板上でガス加熱し、ガラス棒でよくかくはんする。ガラス棒に付着の炭化物はろ紙の小片で拭きとり、るつぼ内で一緒に灰化する。
- (4) 硫酸コークスが乾いた状態になるまで炭化加熱する。
- (5) 炭化試料入りのるつぼを白金塗金るつぼパサミではさみ、150℃の電気炉(マッフル炉が適当)に入れ、475±25℃で完全灰化させる。
- (6) るつぼを取り出し室温まで放冷する。
- (7) ガラス製スポイトで0.2N塩酸5ml、続いて5%塩酸ヒドロキシアミン1mlを加え、ホットプレート上でゆるやかに加熱して灰分を溶かす。
- (8) 放冷後、内容物を蒸留水で洗浄しながら容量25mlメスフラスコに移し、全量を25mlとする。

2.2 分析操作 水溶液中に溶解する金属イオンの定量分析には、金属を電解還元し濃縮して測定するAno-

* 原稿受付 昭和52年5月28日

** 正会員 海上保安大学校(呉市若葉町1)

dic Stripping Voltammetry (ASV)法を用いた。その装置構成を図1に示す。試料水溶液を測定セルにポンプで10ml吸引し、液中の溶存酸素は電極反応において酸素波を発生するのでこれを除去するため、約0.5 kg/cm²GのN₂ガスを吸い込んだ。次いで電極に一定電位

図1 ASV装置の構成図

表1 測定時の設定条件

項目	条件
N ₂ ガス圧力 (kg/cm ²)	0.5
除酸素時間 (sec)	200
前電解電位 (V)	-1.15, +0.90
前電解時間 (sec)	120
静置時間 (sec)	5
掃引速度 (mV/sec)	30
記録紙速度 (cm/min)	18
かきまぜ速度 (rpm)	1,250 ± 20
パルス周期 (msec)	100
パルス電圧 (mV)	50
作用電極 (mm ²)	HMDE 0.9

を印加し、作用電極(Hg)表面に金属を還元する。次いで電位をこの前電解電位から正電位の方向に一定速度で掃引すると、電極に濃縮されていた金属は酸化され金属イオンになる。この時に流れる酸化電流は金属固有の電位でピークを示すので、標準物質とのピーク高さの比較によって定量分析することができる。

(1) よく洗浄したASV微量金属分析装置に前処理した水溶液を10ml吸引させ、N₂ガスによる除酸素ののち、所定の操作により自動分析する。ピーク高さがスケールアウトする場合は、適宜の倍率に希釈した溶液を用いる。測定時の設定条件をまとめると表1のようになる。

(2) セル内の溶液に清浄なマイクロシリンジを用いてZn, Pb, Cu混合標準液(各100ppm濃度)を10μl注入し(溶液中の添加による増加濃度は100ppbとなる)、同一操作で自動分析する。

(3) チャート上の標準液のピーク高さと試料水溶液とのピーク高さを計測し、次式によりそれぞれの成分の含有量を計算する。

$$\text{Zn, Pb, Cu (ppm)} = \frac{25 P (S_a - B)}{W (S_T - B)}$$

P : 標準液中の重金属分濃度 (ppm)
 W : 試料油量 (g)
 S_a : 試料水溶液のピーク高さ (mm)
 S_T : 標準液のピーク高さ (mm)
 B : 空試験液のピーク高さ (mm)

注意事項：本形式による装置は温度の影響を受けるので標準液の希釈濃度を変えて測定した検量線から求めてはならない。

2.3 分析精度 同一試料水溶液について2回の分

表2 繰り返し精度測定結果

No.	油 種	試料量 g	希釈量 ml	Zn		Pb		Cu	
				測定値 ppm	平均偏差 ppm	測定値 ppm	平均偏差 ppm	測定値 ppm	平均偏差 ppm
1	Bahia Crude	1.1207	25	4.20 4.43	0.12	2.02 1.91	0.06	0.38 0.45	0.04
2	Attaka Crude	1.0303	"	4.21 3.91	0.15	0.12 0.11	0.01	0.11 0.26	0.08
3	Kuwait Crude	1.0575	"	1.72 1.46	0.13	0.15 0.13	0.01	0.07 0.17	0.05
4	Arabian Medium Crude	1.0649	"	3.36 2.84	0.26	0.26 0.26	0.00	0.61 0.94	0.17
5	Seria Crude	1.0318	"	15.78 15.72	0.03	5.24 5.16	0.04	1.09 0.88	0.11
6	Murban Crude	1.0399	"	3.04 2.59	0.23	0.09 0.09	0.00	0.39 0.65	0.13
7	Khafji Crude	1.0135	"	0.83 0.83	0.00	0.89 0.84	0.03	0.00 0.04	0.02
8	Miri Crude	1.0105	"	2.44 2.69	0.13	0.20 0.20	0.00	1.22 1.33	0.06
9	Daqing Crude	1.1087	"	1.52 1.37	0.08	0.11 0.06	0.03	0.73 0.38	0.18
10	Cabinda Crude	1.2661	"	1.76 2.04	0.14	0.11 0.12	0.01	0.91 0.85	0.03

注、平均偏差：2回の測定値の平均値との±偏差を示したもの。

析結果の偏差を表2にまとめたが、作用電極である水銀粒の表面積の差などにより多少の偏差が認められた。

Zn分とPb分については、2回の測定値の偏差が、含有量の極微量な場合を除けばいずれも17%以下におさまることが確かめられた。

3. 測定結果

2.1の前処理および2.2の分析操作に基づいて手持ちの輸入原油44種類、市販の重油類9種類および海上流出実験により得た原油類15種類について分析した結果を表3に示した。輸入原油についてはZn含有量はPbおよびCuに比べて0~16ppmと比較的多く、次いでPb分が0~5ppm程度、Cu分が0~3ppm程度となってお

る。原油類についてバナジウム／ニッケル比は産出地域によって大きな差異があり、南方系原油のそれは小数以下と極めて少ないのに対し中東系原油は2~3程度の比較的大きな値を示す³⁾が、Zn、PbおよびCu分についていろいろ検討してみた結果、産出地域による一貫した特色を見え出すことは困難であった。また、市販重油類についても、精製工程の過程で触媒材料からの混入、移送または貯蔵設備からの混入などの影響もあって一貫した傾向は示していない。原油を薄膜状態にして海上に実験的に流出し、経時変化させたものについて調べてみると、原油の一部蒸発、浄化によって濃縮される傾向にはあるがそれぞれ一連の変化傾向を示していることが認められた。

表3 各輸入原油、重油および海上流出原油についての測定結果

No.	油名		試料量 g	希釈量 ml	油中金属含有量 ppm			No.	油名		試料量 g	希釈量 ml	油中金属含有量 ppm		
					Zn	Pb	Cu						Zn	Pb	Cu
1	Arabian Light	Crude	1.0563	25	2.55	0.07	2.74	23	Oman	Crude	1.0862	25	2.72	0.20	0.89
2	A L S	"	1.0153	"	3.64	0.44	2.39	24	Minas	"	1.0808	"	1.41	0.14	0.64
3	Arabian Medium	"	1.0649	"	3.36	0.26	0.61	25	Duri	"	1.0440	"	1.91	0.16	0.00
4	Arabian Heavy	"	1.0566	"	3.72	0.19	0.34	26	North Sumatra	"	1.0132	"	3.45	0.08	0.23
5	Arabian Special	"	1.0104	"	2.24	0.28	1.37	27	Sumatra Light	"	1.5401	"	1.99	0.34	0.00
6	Special Safaniya	"	1.0232	"	0.80	0.09	0.49	28	Cinta	"	1.0898	"	1.43	0.20	0.00
7	Berri	"	1.0749	"	0.76	0.09	0.57	29	Attaka	"	1.0103	"	4.21	0.12	0.11
8	N. Z. L. S.	"	1.0313	"	2.42	0.15	0.00	30	Bunju	"	1.0031	"	4.71	0.71	0.00
9	Eocene	"	1.1366	"	2.06	0.12	0.20	31	Seria	"	1.0318	"	15.78	5.24	1.09
10	Khafji	"	1.0135	"	0.83	0.89	0.00	32	Miri	"	1.0105	"	2.44	0.20	1.22
11	Hout	"	1.0413	"	6.34	0.13	0.37	33	Ajuna	"	1.3455	"	1.16	0.24	0.91
12	Murban	"	1.0399	"	3.04	0.09	0.39	34	Jatibaran	"	1.0596	"	6.05	0.21	0.00
13	Ummchaif	"	1.0245	"	2.80	0.17	0.00	35	Kasim	"	1.0478	"	3.28	0.13	0.07
14	Zakum	"	1.0560	"	3.46	0.10	0.51	36	Barrow	"	1.0273	"	2.33	0.24	0.00
15	Kuwait	"	1.0575	"	1.72	0.15	0.07	37	Daqing	"	1.1087	"	1.52	0.11	0.73
16	Wafra	"	1.1146	"	3.57	0.24	0.72	38	Shonri	"	1.1720	"	2.07	0.10	0.00
17	Iranian Light	"	1.0363	"	1.51	0.16	0.00	39	Ekhabins Kayua	"	1.0731	"	5.21	1.02	0.00
18	Iranian Heavy	"	1.0713	"	0.71	0.07	0.50	40	Coalinga	"	1.0862	"	6.18	0.08	0.27
19	Sassan	"	1.0264	"	3.52	0.12	0.49	41	Bahia	"	1.1207	"	4.20	2.02	0.38
20	Basrah	"	1.0479	"	0.00	0.04	1.69	42	Es Sider	"	1.0297	"	1.59	0.09	0.00
21	Qatar	"	1.0084	"	1.78	0.16	0.88	43	Forcados	"	1.0401	"	1.82	0.21	1.66
22	Dubai	"	1.0132	"	3.14	0.18	0.19	44	Cabinda	"	1.2661	"	1.76	0.11	0.91
45	Heavy Oil A		1.0680	"	4.35	0.00	0.49	50	Heavy Oil B		1.0262	"	0.75	0.02	0.56
46	"		1.0619	"	13.51	0.00	0.23	51	Heavy Oil C		1.2992	"	2.20	0.12	0.00
47	"		1.0090	"	12.57	0.00	0.48	52	"		1.1611	"	7.28	0.03	0.21
48	Heavy Oil B		1.1059	"	3.66	0.00	0.11	53	"		1.5476	"	0.15	0.00	0.00
49	"		1.0743	"	38.08	0.32	1.90								
54	Iranian Light	0日	1.0812	"	4.57	0.08	0.11	62	Iranian Heavy	5日後	1.2172	"	0.92	0.09	0.42
55	"	1日後	1.0491	"	4.13	0.10	0.00	63	"	7日後	1.0064	"	0.96	0.19	1.14
56	"	3日後	1.0902	"	3.92	0.10	0.18	64	Iranian Light	50% 0日	1.0904	"	2.29	0.04	0.04
57	"	5日後	1.0248	"	4.54	0.17	0.80	65	Iranian Heavy	50% 1日後	0.6852	"	3.88	0.21	0.00
58	"	7日後	1.0013	"	5.31	0.17	0.59	66	"	3日後	1.1221	"	3.61	0.10	0.42
59	Iranian Heavy	0日	1.2079	"	1.33	0.07	0.32	67	"	5日後	1.2540	"	3.20	0.14	0.81
60	"	1日後	1.0403	"	1.68	0.13	0.00	68	"	7日後	0.8417	"	5.56	0.15	0.65
61	"	3日後	1.0679	"	1.68	0.08	0.11								

注：No.54~68は海上実験用イカダで経時変性させた油濁物を脱塩分したのち、四塩化炭素に溶解、分離、抽出した油分を分析試料とした。

図2 ASVによる測定結果の一例

図2に測定結果の一例を示したが、各チャートとも試料溶液、標準液、空試験溶液の結果を重ねて表わした。

4. 測定法の比較

水溶液中の金属イオンの濃度についてはフレイムレス原子吸光法(NFS)、原子吸光法(AAS)などの分析方法が広く採用されているが、表4に水道水、河川水、海水を対照にして本法(ASV)との比較試験を実施した結果⁴⁾を示したが、ASV法による結果は高濃度ではAAS法と、また、低濃度ではNFS法とかなり近似しているように見受けられる。

表4 本法(ASV)と他法との比較

		単位 ppb								
試料	成分	Zn			Pb			Cu		
	方法	ASV	NFS	AAS	ASV	NFS	AAS	ASV	NFS	AAS
水道水	K市	200	—	180	2.0	1.9	<5	2.8	2.4	<5
	M市	530	—	470	4.8	5.4	<5	4.5	4.9	<5
河川水	R 1	0.3	0.4	<5	0.3	<1	<5	0.5	<0.5	<5
	R 2	0.5	0.4	<5	0.3	<1	<5	0.5	0.6	<5
	R 3	0.7	1.0	<5	0.3	<1	<5	0.4	0.6	<5
	R 4	2.4	2.0	<5	0.3	<1	<5	0.8	0.6	<5
海水	D湾	2.7	—	<5	3.6	—	<5	1.0	—	<5
	G湾	8.2	—	10	1.9	—	<5	0.2	—	<5

注 AAS法: DDTc-MIBK法を採用した。

5. あとがき

石油中の Zn, Pb および Cu 分を定量分析するに当り, 最も苦勞を要した点は前処理の最も適切な方法を見いだすことであった. 油分の湿式分解前処理法としては $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ 法, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 法, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 法, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 法などが考えられるが, 炭化水素の分解に案外時間と勞力を要す結果となるため硫酸コークスを生成させて完全灰化する乾式分解法を採用し, 特に勞力の軽減に好適な方法と認めた.

今回は測定の対象としなかったが, 本法 (ASV) において前電解電位および前電解時間を調節することにより, さらに Cd, Sn, Ga などの成分濃度も測定できると考

えられる.

本研究実験を実施するに当り支援いただいた三菱化成工業(株)分析機器部, 陽光商事(株)に深甚なる謝意を述べるとともに, 当大学校特別研究生 野口修, 畠中宏之, 平松哲朗君の協力を得たことを付記しておく.

文 献

- 1) ASTM D811-48 Chemical Analysis for metals in New and Used Lubricating Oils.
- 2) 森下晋一: 石油類中のバナジウムおよびニッケルの分析, 本学会誌 Vol. 11, No. 4, P. 56 (1976)
- 3) 日本海難防止協会: 各種排出油の識別手法の開発に関する研究報告書(昭和50年度), P. 24, 昭和51年3月
- 4) 三菱化成工業(株): 分析機器部資料