

ICP-MS による石炭試料中の希土類元素の定量

藤田 圭子, 蟻川 芳子

日本女子大学大学院理学研究科 物質・生物機能科学専攻

(2005年10月27日受理)

要 旨 石炭試料中の希土類元素を誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) で測定・定量するために, 試料の前処理法として酸素高圧燃焼法とマイクロ波分解法について検討を行った。吸収液として 0.5% HNO_3 -1 % H_2O_2 5 ml を用い, 3MPa 酸素中で試料を燃焼した。生成した酸化物は吸収液に溶けて金属イオンを生成すると仮定して, 吸収液を水で定容後 Er を内標準元素として添加し ICP-MS で測定した。希土類元素の標準溶液をでんぷんに染み込ませて調製したモデル試料ではほぼ 100% の回収率を得たが, 石炭標準試料 NIST SRM 1632c では, reference または information value のある Sc, Y, Ce, Sm, Eu のうち Sc しか良好な回収率が得られなかった。一方試料に HNO_3 5 ml と H_2O_2 水 2 ml を加え, テフロン製密閉容器中でマイクロ波照射を行ったところ, 含有量の低い Eu を除いて相対標準偏差数% で良好な回収率が得られた。この方法で日本石炭総合利用センター (CCUJ) の実試料 20 種について, 希土類元素の定量を行った。産地および元素の種類により, 含有量は大幅に異なっているが, 全ての試料について, Oddo-Harkins 則が成立していることが確かめられた。

キーワード: 希土類元素, 石炭試料, 酸素高圧燃焼法, マイクロ波分解法, ICP-MS, Oddo-Harkins 則

1. 緒 言

近年, 石炭は液化・脱硫などが行なわれ, 石油の代替エネルギーとして再び注目されている。また発展途上国では現在でも主なエネルギー源としての利用は大きく, 石炭の燃焼による微量元素の放出が環境に与える影響が懸念されている。また石炭化学, 地球化学の観点からも石炭中微量元素の存在度に関する知見は興味ある課題である。しかし有機物をマトリックスとする石炭の分解には問題点も多く, 分析機器の感度の上からも存在度の低い元素については検出が難しかったことから, 現在までに石炭中の微量元素についての詳細なデータは少なく, 特に希土類元素の存在度についてのデータはほとんど見当たらない。石炭実試料については, 一部のアメリカ炭について報告されているが¹⁾, 多くの産地のものについてのデータはなく, 標準試料についての分析に留まっている²⁻⁴⁾。本研究では試料の前処理として酸素高圧燃焼法, マイクロ波分解法について比較検討し, これを高感度多元素同時分析法として普及しつつある誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) と組み合わせて, 石炭中希土類元

素の迅速正確な多元素同時分析法を確立した。日本石炭総合利用センター (CCUJ: Center of Coal Utilization, Japan) より入手した 20 種類の実試料について希土類元素の定量を行った。

2. 実 験

2.1 装 置

石炭中希土類元素の測定には横河アナリティカル製 ICP-MS 装置 (Agilent 7500) を使用した。また, マトリックス効果及び装置ドリフトによる信号強度変化に関しては, 内標準法により Er を用いて補正を行った。試料の分解には Parr 社製酸素高圧燃焼装置 (Parr 1108) とアーンストハンセン商会製マイクロ波分解装置 (MCS-950) を用いた。ICP-MS の測定条件を Table 1 に示した。測

Table 1. ICP-MS Instrument operating conditions

ICP mass spectrometer	Yokogawa Analytical Systems Model Agilent 7500
Rf frequency	27.12 MHz
Rf power	1.2 kW
Coolant gas	Ar 14.9 l/min
Auxiliary gas	Ar 0.89 l/min
Carrier gas	Ar 1.10 l/min

Contribution No.: CB 05-2

定条件は装置パラメータの最適化を行って求めたものである。

2.2 試薬

試料の分解と試料溶液の調製には和光純薬工業製電子工業用硝酸（70％）と和光純薬工業製過酸化水素水（30％）を用いた。検量線作成用の標準溶液は、和光純薬工業製原子吸光用単元素標準溶液（ $1000\text{ }\mu\text{g/ml}^{-1}$ ）を適宜混合、希釈して調製した。水は日本ミリポア製純水製造装置 Milli-Q SP-TOC システム（ $18.6\text{M}\Omega\text{cm}$ ）で精製した純水を用いた。使用したガラス器具は、全て10％硝酸に浸したものを満遍なく純水で濯いだものを使用した。

2.3 試料

石炭標準試料は NIST SRM 1632c を用いた。この試料には、希土類元素として Sc, Ce, Sm, Eu には reference value, Y については information value が記載されている。石炭の実試料は日本石炭総合利用センター（CCUJ: Center of Coal Utilization, Japan）より頒布されている産地が明確な石炭20種を用いた。

2.4 試料の分解

後述する検討の結果、試料の分解にはマイクロ波分解法を用いた。試料 0.1 g 程度を正確に秤り取り、テフロン製密閉容器（容量 90 ml）に入れた。そこへ濃 HNO_3 5 ml を加え、続いて 30％ H_2O_2 水 2 ml を加えた。Table 2 に示す分解プログラムに従ってマイクロ波照射を行い、試料を分解した。試料溶液を容器から全て移し取り、純水で 50 ml に定容し、ICP-MS の測定溶液とした。

Table 2. Programme for microwave digestion

Stage	1	2	3	4	5	6	7
Power (W)	285	285	380	475	570	570	570
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	60	100	130	150	160	170	180
Time (min)	2	2	6	5	15	15	55

3. 結果及び考察

3.1 検量線

標準試料に保証値が示されている Sc, Y, Ce, Sm, Eu について、単元素で作成した検量線と混合溶液で作成した検量線を比較したところ、両者は一致した。多元素分析用標準溶液は、元素や化合物の化学的性質や実験条件などを考慮して、3～4 グループに分けて調整するのが一般的である⁹⁾。本研究では、市販されている多元素混合標準溶液の混合例を参考にし、以下の混合溶液 10 ppb を作成した。

I（軽希土類元素）Sc, Y, La, Ce, Pr

II（中希土類元素）Nd, Sm, Eu, Gd, Tb

III（重希土類元素）Dy, Ho, Tm, Yb, Lu

また、内標準元素として Er をオンラインで試料溶液に添加して測定を行った。

3.2 試料の分解法の検討

石炭標準試料（NIST SRM 1632c）を用いて、本研究における各分析操作の評価を行った。試料の分解方法として①酸素高压燃焼法および②マイクロ波分解法について検討を行い、ICP-MS により測定を行った結果を、標準試料の保証値と比較した。

3.2.1 酸素高压燃焼法

燃焼ポンプに吸収液を入れ、試料を燃焼皿に秤り取り、導火線をセットした。酸素を 3 MPa に圧入し、ポンプを密閉、点火して試料を燃焼させた。吸収液を燃焼ポンプの洗浄液とともにすべてろ過して 100 ml に定容し、ICP-MS の測定溶液とした。

i) 試料中の希土類元素が酸素高压燃焼法の分解操作で完全に回収できるかどうかを調べるために、まず吸収液の酸濃度と量について検討を行った。モデル試料として、でんぷん 0.5 g に 10 ppm 希土類元素の標準溶液を 0.1 ml 染込ませたものを用いた。Table 3 には吸収液の酸濃度の違いによる希土類元素の回収率、Table 4 には吸収液の量による希土類元素の回収率を示した。その結果、吸収液として 0.5％ HNO_3 -1％ H_2O_2 を 5 ml 用いることで、希土類元素をほぼ回収できることが分かった。

Table 3. Effect of acid concentration of absorbing solution on recoveries of rare earth elements in model samples (combustion method)

acid concentration	recovery (%)			
	Sc	Y	Sm	Eu
0.05％ HNO_3 -1％ H_2O_2	68.7	78.1	72.0	70.6
0.1％ HNO_3 -1％ H_2O_2	77.5	76.9	75.6	75.2
0.5％ HNO_3 -1％ H_2O_2	92.3	94.1	95.3	93.6

Model samples were prepared as follows: 0.1 ml of 20 ppm each standard solution was absorbed in 0.5 g of starch.

Table 4. Effect of volume of absorbing solution on recoveries of rare earth elements in model samples (combustion method)

absorbing solution	volume (ml)	recovery (%)			
		Sc	Y	Sm	Eu
0.5％ HNO_3 -1％ H_2O_2	1	90.9	92.1	91.1	91.2
	3	92.3	94.1	95.3	93.6
	5	96.0	98.7	99.2	98.0

- ii) 石炭標準試料 NIST SRM 1632c を 0.5 g 秤り取り、吸収液として 0.5% HNO₃-1 % H₂O₂ を 5 ml 使用し分解した。ICP-MS での測定結果を Table 5 に示した。この結果から、モデル試料では完全に回収できた希土類元素がほとんど回収できないことが分かった。この原因として、試料溶液中に存在する目的元素が測定の際に共存物質の影響を受けている可能性が考えられ、その影響を調べるために次の添加実験を行った。

Table 5. Analytical results of NIST1632c coal

	Sc	Y	Ce	Sm	Eu
calculated value (ppb)	19.52	20.00	59.50	5.39	0.62
determined value (ppb)	1.75	3.10	8.04	0.76	0.26
Recovery (%)	9.0	15.5	13.5	14.1	42.0

- iii) 酸素高压燃焼法で分解した試料溶液に希土類標準溶液を 10 ppb になるように加えて測定を行った。その結果を Table 6 に示した。どの元素もほぼ 100% 回収できていることから、これらの元素については ICP-MS の測定において共存元素による妨害は無いと考えられる。

Table 6. Addition test in absorbing solution after combustion of NIST1632c sample

	Sc	Y	La	Ce	Sm	Eu
added (ppb)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
recovered (ppb)	10.15	9.89	9.89	9.81	10.05	9.76
recovery (%)	101.5	98.9	98.9	98.7	100.5	97.6

- iv) 酸素高压燃焼法で酸化物となった元素が吸収液の酸に完全に溶解していない可能性が考えられたため、吸収液を加熱攪拌する実験を行った。酸素高压燃焼法で分解したあとの吸収液をビーカーに入れ、時計皿でふたをしてホットプレート上でマグネチックスターラーを用いて攪拌しながら 200°C で 1 時間半加熱をしたものを ICP-MS で測定した結果を Table 7 に示した。吸収液に加熱処理を行うことで、回収率の向上が見られたが、十分な結果とはいえなかった。そこで、更に回収率の向上を図るためにマイクロ波分解方法を試みた。

Table 7. Effect of heating of absorbing solution

	Sc	Y	Ce	Sm	Eu
calculated value (ppb)	8.71	12.00	35.70	3.23	0.37
determined value (ppb)	8.60	9.83	18.56	2.00	0.42
recovery (%)	98.6	81.9	52.0	61.9	113.4

3.3 マイクロ波による分解法の検討

マイクロ波による加熱分解は、用いる酸とその組み合わせ、酸の量、分解温度に大きく依存する。本研究では、密閉型マイクロウェーブ湿式分解装置を用いて Vessel

内の圧力と温度を附属のコントローラーでモニタリングしながら、マイクロ波出力、照射時間を変化させて分解条件を決定した。マイクロ波による石炭の分解はマイクロ波照射後すぐに圧力が急激に上昇することが過去の研究⁶⁾でも指摘されているが、本研究においても同様の現象が見られた。急激な圧力の上昇は容器の耐圧上限 200 psig を超えると安全装置が働いて、照射プログラムを中断してしまう。石炭の完全な分解には高温・高压下での分解が効果的であるとの報告がある³⁾。これらのことを考慮して照射プログラムの検討を行い、決定したプログラムを Table 2 に示した。また、酸の種類・量についてはこれまでの報告を参考に³⁻⁷⁾ 濃硝酸 5 ml と 30% 過酸化水素水 2 ml を使用した。

Table 8 に示されているように、分析値は含有量が極めて低い Eu を除き、NIST から報告されている保証値とほぼ一致した。測定精度は Eu を除き相対標準偏差が数%以内であった。以上の検討結果より、本研究で用いたマイクロ波分解と ICP-MS による測定が、石炭試料中の希土類元素の定量に対して適切な分析法であることが確認できた。また希土類元素は互いによく似た化学的性質を持つことから、石炭中の他の希土類元素についても、本研究で用いたマイクロ波分解法と ICP-MS による測定が有効であると考えられる。

Table 8. Analytical results of NIST1632c coal sample by MW digestion

	Sc	Y	Ce	Sm	Eu
calculated value (ppb)	5.81	8.00	23.80	2.16	0.25
determined value (ppb)	5.84	8.22	22.70	1.99	0.38
rsd (%)	3.8	5.7	2.4	4.4	11.
recovery (%)	100.4	102.8	96.8	94.2	143.4

3.3 石炭実試料中の希土類元素の定量

本法により、CCUJ の石炭実試料 20 種の希土類元素の定量を行った。その結果を Table 9 に示す。石炭中の希土類元素含有量は、産地および元素の種類により、大幅に異なっていることがわかった。また、石炭中の希土類元素の存在度を調べるために La の濃度を 1 として各元素の値を原子番号順に並べたグラフが Fig. 1 である。20 種の石炭試料全てが、偶数番号の元素が奇数原子番号のそれより多いという「Oddo-Harkins 則」に完全にしたがっていることが分かる。また、このことより、保証値のなかった Sc, Y, Ce, Sm, Eu 以外の希土類元素も正確に定量されていることが予想される。

4. 結 論

本研究により、マイクロ波分解法を用いて、石炭中の希土類元素を、従来法よりも短時間で分解することがで

Table 9. Contents of rare earth elements in coal samples (Center of Coal Utilization Japan) $\mu\text{g/g}$ (ppm)

	Brand	Source	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Tm	Yb	Lu
1	Newlands	Australia	4.43	6.68	8.24	17.79	2.01	8.64	1.85	0.32	1.75	0.19	1.57	0.31	0.12	0.61	0.12
2	Ebenezer	Australia	4.95	10.94	5.60	11.65	1.52	7.28	1.58	0.49	1.90	0.27	1.73	0.35	0.13	1.07	0.14
3	Blair Athol	Australia	2.05	5.85	10.02	20.45	2.13	7.72	1.50	0.24	1.38	0.17	1.16	0.22	0.11	0.51	0.06
4	Tatung	China	2.02	4.20	4.66	8.48	0.98	4.08	0.72	0.11	0.78	0.05	0.77	0.17	0.07	0.36	0.07
5	Taiheiyo	Japan	3.60	5.13	5.86	11.26	1.35	5.87	1.09	0.21	1.07	0.10	1.08	0.24	0.10	0.61	0.11
6	Tiger Head	Australia	2.92	9.32	7.37	14.73	1.78	6.60	1.46	0.32	1.57	0.20	1.47	0.28	0.12	0.76	0.11
7	Lightgow	Australia	1.93	13.08	10.98	23.21	2.90	13.29	3.32	0.49	2.98	0.34	2.11	0.39	0.15	1.01	0.12
8	Warkworth	Australia	3.62	11.06	6.60	14.40	1.72	7.36	1.71	0.34	1.81	0.22	1.69	0.33	0.12	0.86	0.12
9	Pasir	Indonesia	2.01	2.86	2.28	4.81	0.58	2.45	0.51	0.14	0.56	0.07	0.47	0.12	0.06	0.27	0.03
10	Prima	Indonesia	1.61	1.63	2.24	4.27	0.53	1.85	0.42	0.08	0.39	0.08	0.36	0.07	0.01	0.17	0.01
11	Adaro	Indonesia	0.37	0.32	0.43	0.87	0.14	0.43	0.08	0.01	0.08	0.03	0.10	0.02	0.01	ND	0.04
12	Berau	Indonesia	1.31	1.43	1.95	3.78	0.40	1.49	0.38	0.09	0.25	0.07	0.32	0.05	0.02	0.12	0.03
13	ワララ	Australia	3.57	7.99	8.00	17.34	2.11	8.41	1.89	0.39	1.79	0.25	1.61	0.34	0.13	0.72	0.16
14	ダートブルック	Australia	2.63	6.34	9.65	20.05	2.32	8.93	1.80	0.37	1.76	0.26	1.40	0.27	0.11	0.67	0.14
15	セレホン	Colombia	2.40	7.96	9.54	19.43	2.30	9.30	1.58	0.49	1.90	0.27	1.41	0.26	0.11	0.76	0.09
16	プラトー	America	1.53	4.30	4.62	8.07	0.94	3.90	0.75	0.18	0.78	0.09	0.67	0.12	0.03	0.38	0.03
17	セナキン	Indonesia	7.95	13.94	6.25	14.31	1.85	7.95	1.88	0.61	2.41	0.41	2.69	0.51	0.22	1.45	0.24
18	Nantung	China	3.59	8.08	12.03	21.94	2.31	8.32	1.48	0.31	1.49	0.23	1.48	0.31	0.11	0.74	0.11
19	リトスプレート	missing	4.69	13.94	20.05	39.75	4.18	15.69	2.95	0.60	2.88	0.43	2.46	0.46	0.19	1.02	0.16
20	Eremelo	South Africa	4.90	13.61	13.69	24.98	2.81	9.79	2.08	0.44	2.22	0.39	2.22	0.47	0.17	0.99	0.15

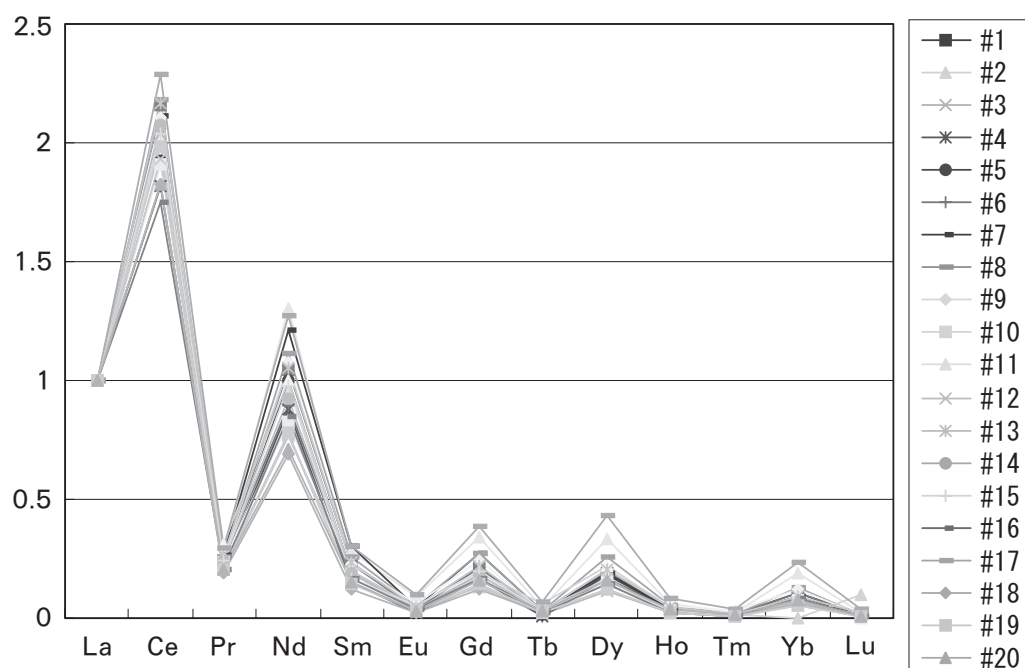


Fig. 1. Relative abundances of rare earth elements (La=1.0) in coals

きた。ICP-MS による測定と組み合わせて、希土類 15 元素を迅速かつ正確に同時定量することができるという点で有効な方法と言える。地球化学、地質学、エネルギー化学分野への貢献も大きいと思われる。

参考文献

- 1) CCUJ (Center of Coal Utilization, Japan) の HP より
- 2) 資源エネルギー庁刊行物
- 3) 西村雅吉: 環境科学, 裳華房, (1992).
- 4) Tsuneo Imamoto: Lanthanides in Organic Synthesis (ACADEMIC PRESS).
- 5) 原口紘亮, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之: 微量元素分析の実際 (1995).
- 6) 化学と生物: **39**, 10 (2001).
- 7) M.P.T. Huynh, F. Carrot, S. Chu Pham Ngoc, M. Dang Vu, G. Revel: *J Radional Nucl Chem*, **217**, 1 (1997).
- 8) T. Akagi, F. Fu: *Bunseki*, **8** (2000).
- 9) S.M. McLennan: *Reviews Mineral.*, **21**, 169 (1989).
- 10) S. Iwata, K. Minamoto, E. Fujimori, K. Chiba, H. Haraguchi: *Bunseki Kagaku*, **50**, 6 (2000).
- 11) F. Fu, T. Akagi, K. Shinotsuka: *Biological Trace Element Reserch*, **64** (1998).
- 12) A. Masuda: *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, **10**, 173 (1962).
- 13) T. Kimura: *Resource Geology.*, **10**, 187-204 (1993).
- 14) E. Van Der Flier-Keller: *Enegy Sources*, **15**, 4 (1993).
- 15) Y. Nakamoto, T. Tomioka: *Bunseki Kagaku*, **46**, 8 (1997).
- 16) K. Igarashi, R. Nakazima, T. Toshimi: *Bunseki Kagaku*, **40**, 3 (1991).
- 17) M. Etoh: *Bunseki Kagaku*, **36** (1987).
- 18) K. Sato, M. Masahiro: *Bunseki Kagaku*, **34**, 12 (1985).
- 19) 木村秀雄, 藤井修治: 石炭. 化学と工業, 増補版, 三共出版 (1984).
- 20) 湯浅一郎: 環境をこわす石炭家電 (1997).
- 21) 木村修一, 左右田健次 編: 微量元素と生態. 秀潤社 (1989).
- 22) 糸川嘉則, 五島夜朗: 生体内金属元素. (1994).
- 23) 松井義人 編: 地球の物質科学. 岩波講座 地球科学 **4** (1978).
- 24) M. Minagawa, M. Uematsu: *Bunseki Kagaku*, **50**, 4 (2001).
- 25) 大木 章: 日本エネルギー学会誌, 38th (2001).
- 26) Wang CF, Chen WH: *Analyst*, **120**, 6 (1995).
- 27) Wondimu T, Goesller W: *Fresenius' J of analytiscal chemistry*, **367**, 1 (2000).
- 28) *Bunseki Kagaku*, **50**, 40 (2001).
- 29) I. Kogima: *Bunseki*, **1** (1992).
- 30) R.A. Duce, G.L. Hoffman, W.H. Zoller: *Science*, **187**, 59 (1975).
- 31) A. Masuda, N. Nakamura: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37** (1973).
- 32) A.W. Mosen, R.A. Schmitt, J. Vasilevskis: *Analytica Chimica Acta*, **25** (1961).
- 33) 原口紘亮, 伊藤彰英: 地球環境と計測化学. 季刊化学総説, **29**, 40 (1996).
- 34) 河口広司, 中原武利: プラズマイオン源質量分析 (1994).

Determination of Rare Earth Elements in Coal Samples by ICP-MS

Keiko Fujita and Yoshiko Arikawa

Division of Material and Biological Function Sciences,
Graduate School of Science, Japan Women's University

(Received October 27, 2005)

Abstract: Decomposition methods of samples were investigated for the determination of rare earth elements in coal samples. In the combustion of the sample in high pressure of oxygen formed metallic oxydes were absorbed in a 5 ml of 0.5% HNO₃-1% H₂O₂ absorbing solution, which was then heated at 200°C for one hour and a half. Not successful result was obtained for the standard coal sample NIST SRM 1632c. The irradiation of 0.1 g of sample with 5 ml of HNO₃ and 2 ml of H₂O₂ by micro wave in a sealed vessel brought good recoveries for Sc, Y, Ce, Sm whose reference or information values were given in standard sample. ICP-MS measurement was carried out for the solution obtained by diluting this decomposing solution with water. Contents of rare earth elements were determined for 20 samples supplied by CCUJ (Center of Coal Utilization, Japan). Contents of these elements were widely scattered among the sources of coal and the kind of elements. Oddo-Harkins rule was observed for the relation of abundance and atomic number of rare earth elements in all coal samples.