

物質・生物機能科学専攻

ICP-MSによる石炭試料中微量元素の分析化学的・環境化学的研究

藤 田 圭 子 (指導教員 蟻川芳子)

【緒言】石炭中の微量元素が最初に注目されたのは濃縮係数(石炭中の含量/地殻中の含量)がかなり高い元素の存在が示されたことに始まる¹⁾。以来、石炭や石炭灰中の微量元素の存在度は多くの研究者の関心を集めてきた。近年では石炭の液化・脱硫などが行なわれ石油の代替エネルギーとして石炭は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²⁾。また石炭化学、地球化学の点からも石炭中微量元素の定量は重要な課題である。しかし多量の有機物を含む石炭は分解が困難であり、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く、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。本研究では試料の前処理として酸素高圧燃焼法、マイクロ波分解法など、従来よりも迅速簡便な分解方法を石炭に応用し、これを高感度多元素同時分析として普及しつつある ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析) と組み合わせて、希土類元素を含む石炭中微量元素の迅速正確な多元素同時分析法の確立を目指した。また近年希土類元素は物質循環を探る触手(プローブ)として注目を集めている³⁾。石炭中の希土類元素の定量により、石炭生成の起源の考察につながることも考えられる。さらに石炭中の「希土類元素パターン」を求め、他の環境試料との比較により地球化学的考察をすることを目的とした。

【実験】多元素同時分析の定量法を確立するために、試料の分解、ICP-MSの測定条件について詳細な検討を行なった。その結果次の定量法を提案し、それに基づいて実試料の分析を行なった。分析法の信頼性を確かめるために、石炭標準試料 NIST1634c Coal を用いて、定量結果を吟味した。実試料として CCUJ (Center of Coal Utilization, Japan) による産地が明確な試料20種を用いた。推奨する分析法は以下の通りである。

〔酸素高圧燃焼法〕石炭試料0.5g、吸収液 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 混合溶液を容器にセットし 3MPa まで酸素を圧入、燃焼させて 100ml の溶液試料とした。〔マイクロ波分解法〕石炭試料0.1g、 HNO_3 5 ml、 H_2O_2 2 ml を密閉容器に入れ、分解プログラムで温度と圧力をモニタリングしながら加熱し、50ml の試料溶液とした。以上の方法で作成した試料溶液の ICP-MS での測定は、感度と妨害イオンの生成を考慮した結果 Rf power 1,200W, Carrier gas 1.1 l/min として測定。内標準元素は半定量分析をした結果 Er と決定し、1 ppm の溶液を Online 添加して測定を行なった。

【結果と考察】希土類元素 Sc, Y, Ce, Sm, Eu (他の希土類元素は保証値なし)、有害元素 V, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb について標準試料を測定した結果、保証値とよく一致する値が得られた。このことから MW 分解法、酸素高圧燃焼法、ICP-MS を用いて石炭試料中の微量元素の迅速かつ正確な多元素同時定量法が確立できたことが証明された。希土類元素の存在度は偶数原子番号の元素が奇数原子番号のそれより多いという Oddo-Harkins 則に従うことが石炭でも当てはまることが確認できた。(Fig. 1) また各々の試料の特徴を比較するために、地球化学的表示法として試料と頁岩の比を原子番号順に並べ、対数軸にプロットする「希土類元素パターン」を用いて、試料間の希土類元素存在度の考察をおこなった。

【参考文献】

- 1) Goldschmid, V.M.: *Geochemistry*, (1954).
- 2) Tatsuo Kimura: *Resource Geology*, **43**(3), (1993).
- 3) Tasuku Akagi: *Bunseki*, **8**, (2000).

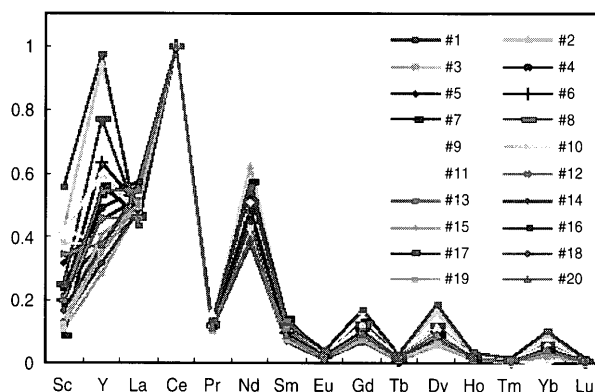


Fig. 1 Relative Abundances of Rare Earth Elements (Ce=1.0) in Coals