

## 学位論文の要旨

氏名

耿 文華

学位論文題目

「酸素フラスコ燃焼法を用いる石炭および灰中の揮発性有害元素分析」

本論文は、石炭、石炭灰及び土壤中などに存在する揮発性微量元素（フッ素、水銀、ヒ素、硫黄など）の高精度かつ簡便な分析を目的として、酸素フラスコ燃焼（OFC）法を前処理法として用いる手法を開発したものである。本研究で用いたOFC法は、湿式酸分解法やマイクロ波酸分解法といった従来用いられる前処理法に代わり、簡便かつ迅速に操作できる利点を有している。

第1章は緒論であり、石炭、石炭灰および土壤中などに存在する揮発性微量元素の測定に関して、従来法とOFC法を用いる手法とを比較して、OFC法を前処理法に用いる利点について解説し、本研究の目的および構成を述べた。

第2章では、 $WO_3$ とSnを触媒として用いる酸素フラスコ燃焼（OFC）法を用いて、石炭中のフッ素定量のための迅速簡便な分析法を開発した。石英フラスコ中で過剰の酸素によって石炭を燃焼して、得られるガスを水に吸収し、溶液中のフッ素をフッ素イオン選択電極（F-ISE）により定量した。7種の認証石炭を用いて、燃焼回数や触媒の有無、石炭粒径等の影響について検討した。最適化した方法により定量した認証石炭中のフッ素濃度は、認証値または参照値とほぼ一致した。フッ素濃度の高い（約 $150 \mu\text{g/g}$ 以上）石炭をOFC法を用いて分析する場合は、適切な触媒の添加が必要であった。触媒としては、 $WO_3$ とSn粉末の併用が最も効果的であった。12種の標準炭（SS石炭）について、本章で開発した分析法と従来法である熱分解水素化法を用いた分析法でフッ素含有量の分析を行ったところ、両者の値は良好な一致を示した。

第3章では、酸素フラスコ燃焼（OFC）法を用いた、石炭中の水銀（Hg）と硫黄（S）の簡便な定量法を開発した。石炭中Hgの定量では、 $KMnO_4$ 溶液を吸収剤として用いるOFC

法を前処理法として適用し、得られた溶液を冷蒸気原子蛍光分光法 (CVAFS) によって分析した。6種の認証石炭について、本法によって分析したHg濃度は認証値あるいは参照値と良く一致した。さらに、9種のSS石炭中のHg濃度について、本章で開発したOFC法を前処理法として用いる手法と従来法であるマイクロ波酸分解法 (MW-AD) を前処理法として用いる分析法との比較を行った。両者の分析結果は良い一致を示した。また、石炭中の全硫黄の定量では、吸収剤に $H_2O_2$ 溶液を用いるOFC法を前処理法としてICP-AESあるいは沈殿滴定法を用いる手法が有効であることを見出した。

第4章では、石炭フライアッシュ (CFA)、廃棄物焼却灰 (WIA) 及び土壌試料中のHgを定量するための分析法として、OFC法と冷蒸気原子蛍光分析 (CVAFS) 法を組み合わせた手法を開発した。OFC法では、吸収剤として $KMnO_4$ 溶液を、燃焼助剤としてHg事前除去を施したグラファイト粉末を用いる条件が最適であった。6種の認証標準物質に対して、本章で開発した分析法を用いてHg濃度を定量した結果、認証値にほぼ一致する定量値を得た。

第5章では、OFC法とオンライン水素化物発生原子蛍光分析法 (HGAAS) を組み合わせた分析法により、石炭及び木質等のバイオマス試料中の全ヒ素 (As) 濃度を定量する手法を開発した。十分に酸素を充填した燃焼フラスコ中で試料を燃焼させ、吸収剤であるHCl溶液に燃焼ガスを吸収させ試料を溶液化した。溶液化した試料中の各As種をKI溶液にて完全にAs(III)に還元し、試料中の全ヒ素濃度をHGAAS法にて定量した。OFC法の処理条件及びHGAASにおける分析条件の最適化を行った。本章で最適化した分析条件を用いて、7種の認証標準物質に対して全As濃度の分析を行った結果、得られた分析値は認証値または参照値と良く一致した。さらに、クロム化ヒ素銅 (CCA) を用いて防腐処理された4種の木材試料について、本章で開発した分析法による全ヒ素量の定量を行った。得られた分析値は、従来法であるMW-AD法により前処理後HGAASを用いて分析した値とほぼ一致した。

第6章では、本研究にて得られた知見を総括としてまとめた。

## 論文審査の要旨

報告番号	理工研 第293号	氏名	耿 文華
審査委員	主査	大木 章	
	副査	伊東 祐二	高梨 啓和
<p>学位論文題目 Utilization of Oxygen Flask Combustion Method for the Determination of Volatile Hazardous Elements in Coal and Ashes (酸素フラスコ燃焼法を用いる石炭および灰中の揮発性有害元素分析)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文および論文目録等をもとに学位論文審査を実施した。本論文は、石炭および種々の灰中に含まれる揮発性有害元素の分析について、酸素フラスコ燃焼 (OFC) 法の適用を試み、新規な手法や改良点を提案し、検討を行った結果についてまとめたものである。以下のように、全6章より構成されている。</p> <p>第1章は緒論であり、石炭や石炭灰中に含まれる揮発性有害元素の分析に関して、それぞれの元素について従来法を紹介した。これらの従来法との比較において、OFC法を分析前処理に用いる利点について解説し、本研究の目的と構成を述べた。</p> <p>第2章では、OFC法とイオン選択性電極法を組み合わせ、石炭中に含まれるフッ素を定量する方法を開発した。OFC法の諸条件 (燃焼回数、触媒の種類、石炭の粒径など) について検討し、最適条件を見出した。触媒としては、酸化タングステンとスズ粉末の併用が最も効果的であった。実際に使用されている20種の石炭サンプルについて、OFC法と従来法 (pyrohydrolysis法) の比較を行い、両者の値が一致することを確認した。</p> <p>第3章では、OFC法と冷蒸気原子吸光分析法を組み合わせ、石炭中に含まれる水銀を定量する方法を開発した。OFC法の諸条件 (吸収液の組成、試料量、放置時間など) を検討し、最適条件を見出した。9種の石炭サンプルについて、OFC法と従来法 (マイクロ波照射-酸分解法) の比較を行い、両者の値が一致することを確認した。また、OFC法とICP発光分析法と組み合わせ、石炭中のイオウの定量ができることも明らかにした。</p> <p>第4章では、石炭灰、廃棄物焼却灰、土壌などの不燃性試料中の水銀分析へのOFC法の適用として、燃焼剤を用いる方法を開発した。燃焼剤としては、あらかじめ水銀除去処理を行ったグラファイトが最も効果的であった。種々の石炭灰、廃棄物焼却灰、土壌を用いて、従来法 (マイクロ波照射-酸分解法) との比較を行い、OFC法の有用性を確認した。</p> <p>第5章では、OFC法と水素化物発生原子吸光分析を組み合わせ、石炭および木質中のヒ素定量法を開発した。7種の認証標準物質を用いて、OFC法により良好なヒ素回収率が得られることを証明した。この手法は、クロム化ヒ酸銅のようなヒ素系防腐剤処理をした木材中のヒ素定量においても有効であった。</p> <p>第6章では、本件の結論であり、その成果が総括され、また今後の発展性や展望が示された。</p> <p>以上本論文は、石炭や灰中の揮発性有害元素分析について、OFC法を用いる簡便な方法を開発し、その実用性を証明したものである。本研究で得られた成果は、石炭等の燃焼時における環境対策を考える上で重要であり、また燃料以外の多くの分野に応用可能であり、工学的にもその内容は高く評価される。</p> <p>よって、審査委員会は学位 (博士) の学位論文として合格と判断する。</p>			

## 最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第293号	氏名	耿 文華
審査委員	主査	大木 章	
	副査	伊東 祐二	高梨 啓和
<p>平成21年2月2日13:00より工学部応用化学工学科42号教室にて、主査、副査およびその他の聴講者約30名の前で行われた本審査において、本研究の背景、研究手法、得られた成果等に関連する事項について30分程度の質疑応答がなされた。その一部を以下に示す。いずれの質問に対しても的確な対応がなされ、満足すべき回答を得ることができた。</p> <p>【質問1】火力発電所等において、現状ではどのような微量元素排出防止対策がなされているか。  【回答1】例えば、煙道ガス中の水銀については、水溶性の2価水銀の形にして湿式脱硫過程で除去する方法や、煙突部分に活性炭などの水銀吸着剤を取り付ける方法がある。</p> <p>【質問2】石炭のような固体試料中の元素分析において、溶液化せずに分析する方法について述べよ。  【回答2】蛍光X線分析を用いれば、固体試料のまま元素分析ができる。しかしながら、石炭中に含まれる水銀のような微量元素は、蛍光X線分析の感度から考えて、分析不可能である。このような理由から固体試料中の微量元素分析においては、試料の溶液化が不可欠であり、簡単に溶液化できる方法の開発が求められてきた。</p> <p>【質問3】石炭中に含まれるフッ素の化学形態を問う。また、酸素フラスコ燃焼 (OFC) 法によるフッ素分析について、最適な触媒の系はどのようにして求めたのか。何故アルミナを触媒として用いると回収率が低下するのか。  【回答3】石炭中に含まれるフッ素の主たる化学形態は、フッ化カルシウムと考えられる。最適な触媒の系は、ある程度試行錯誤的に求めた。アルミナを触媒として用いた場合は、フッ素とアルミニウムの結合が強すぎて水中で分解しないので、回収率が下がると考えられる。酸化タングステンを用いた場合は、一度生じたフッ素-タングステン結合をもつ錯体が、水中で分解するため高い回収率が得られると推察される。</p> <p>【質問4】OFC法において得られる吸収液中のイオン濃度の測定において、測定原理について説明せよ。  【回答4】吸収液中の硫酸イオン濃度を逆滴定法により測定する。過塩素酸バリウムの過剰量を加え、硫酸イオンを硫酸バリウムにして沈殿させ、余剰のバリウムイオン濃度を硫酸により滴定して求める。</p> <p>【質問5】水銀の分析において、吸収液中に添加する酸化剤の選択について説明せよ。  【回答5】ネルンストの式より導出される酸化還元電位より考察し、酸化剤の選択を行った。</p> <p>【質問6】石炭灰中の水銀の分析において、燃焼剤として水銀除去処理後のグラファイトを用いているが、これが適当である理由を説明せよ。  【回答6】グラファイトはもともと含有している水銀の除去が容易であること、およびナフタレン等の固有機化合物に比べ燃焼が穏やかで、比較的長時間試料を高温に保てること、などがあげられる。</p> <p>以上の質疑応答の結果より、3名の審査委員は、申請者が博士（工学）の学位を与えるに足りる学力を有していると判断した。</p>			