

## 報 文

## 自動湿式分解装置の開発及び白米の分解過程の研究

中島 正彦<sup>①</sup>， 飯島 勝利， 内山 正夫\*， 赤尾 隆三\*\*

(1979年5月28日受理)

分解温度が制御でき、従来手動で行っていた硝酸添加を、添加時間、添加間隔及び添加量について、自動的に行わせることのできる湿式分解装置を製作した。本装置により、白米の硫酸-硝酸による分解を行った。分解を任意の段階で停止して、分解液中の残留有機炭素を測定することにより、従来報告されていない湿式分解の過程を追跡した。

その結果、所要硝酸量を減らしかつ迅速に分解するためには、試料と酸の混合物の沸点よりやや高い温度で少量の硝酸により予備分解した後、できる限り高温で分解する必要があること、又1回に添加する硝酸量を少量にするほど効率的であることを定量的に示した。

## 1 緒 言

生体、合成樹脂及び重質油など有機物中の微量金属を分析するためには、一般に試料を灰化し溶液化する必要がある。

試料の灰化方法は、乾式法と湿式法に大別され、それらは試料種あるいは分析対象元素により使い分けられている<sup>1)~3)</sup>。しかし、乾式法はある程度無人で行えるが、湿式法は灰化を行っている間絶えず人手を要するという難点があった。又、湿式分解の際に用いる酸及び分解の方法については多数の報告があるが<sup>1)~6)</sup>、それらは湿式分解の過程について定性的に記述しているにすぎない。それらは要約すると、「分解開始時は激しい反応が生ずるので穏やかに加熱しながら酸を少量ずつ添加し、次いで高温に加熱しながら溶液が透明になるまで酸の添加を繰り返す」となる。この方法を人手で行うと、加熱の仕方によっては難分解性有機炭素が生成するなどして灰化が不十分であったり、又必要以上に長時間をかけて分解していた場合が多く、同一試料でも再現性よく十分な灰化を行うには相当の経験を必要とした。更に十分な排気を行っていたとしても、多量の酸を長時間人手で扱うために作業環境上も問題があった。

最近、自動分解装置が市販され湿式法の自動化が可能

になったが、これらは高価であるか、又は多量試料の分解には不適當である。著者らは、従来の湿式法と同様に多量の試料を分解でき、しかも効率的灰化の可能な安価な自動湿式分解法を検討した結果、諸条件を満足する自動化法を見いだし装置化した。更に、その装置を用いて有機物の分解過程を種々の条件で定量的に検討したので、その結果を装置の概要と併せて報告する。

## 2 試料、試薬及び装置

## 2.1 試料及び試薬

湿式分解に用いた試料は、市販の白米(元素分析値:炭素 40.0%, 水素 6.5%, 窒素 1.2%)を粉碎しないで粒状のまま使用した。その他の試薬類は市販特級品を用いた。分解の際にフラスコに添加あるいは滴下する硫酸及び硝酸は各々硫酸含量 98% 及び硝酸含量 61% のものである。

## 2.2 装置及び器具

自動湿式分解装置: 試作装置(三田村理研工業社製 AG-3 型と同等装置)で次項に詳述する。

全有機炭素(total organic carbon, TOC と略記)分析装置: 湯浅アイオニクス社製 1258 型

元素分析装置: Perkin-Elmer 社製 240 型

## 3 自動湿式分解装置及び操作

自動湿式分解装置の概略図を Fig. 1 に示す。Fig. 1 のように、器具類を配置し、又 B の制御部のタイムスイッチ、温度調節器を所定の値に設定した後、試料と硫酸

\* 三菱油化(株)中央研究所: 茨城県稲敷郡阿見町若葉 1315

\*\* 三田村理研工業株式会社: 埼玉県浦和市田島 1916

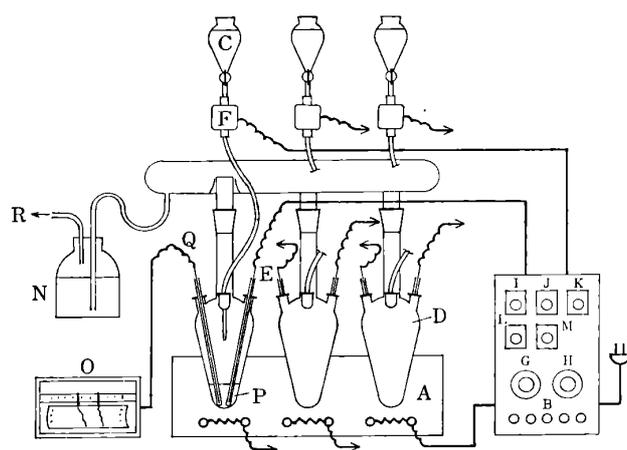


Fig. 1 Automatic wet digestion apparatus

A: Heater block; B: Controll unit; C: Nitric acid; D: 200 ml pear shaped flask; E: Thermister connected to controll unit; F: Teflon magnetic valve; G: Thermoregulator for 1st step digestion; H: Thermoregulator for 2nd step digestion; I: Time switch for standing; J: Time switch for 1st step digestion; K: Time switch for 2nd step digestion; L: Time switch for duration of nitric acid addition; M: Time switch for interval of nitric acid addition; N: Gas washing bottle; O: Recorder; P: Mixture of sample, sulfuric acid and nitric acid; Q: Thermister connected to recorder; R: Water-jet pump

及び硝酸をフラスコに入れ、制御部のスイッチを入れると3個のフラスコについてほぼ同等に自動的な湿式分解が行われる。

まず、急激な反応を呈する初期反応時の過熱を避けるため、Iのタイムスイッチにより設定された一定時間( $t_1$ , Fig. 2 参照) 放置する。その後、液温がGの温度調節器に設定された第1次分解温度( $T_2$ )に達するまで加熱される。温度が $T_2$ に達すると、加熱が中断されると

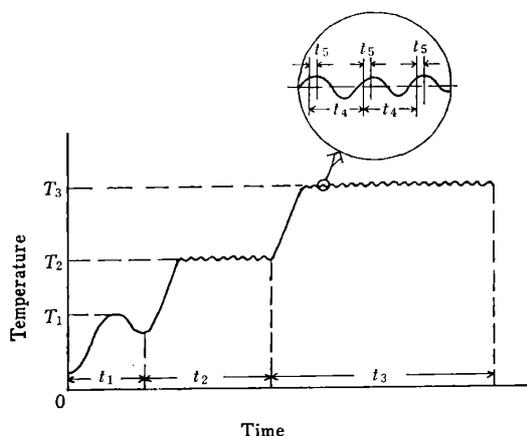


Fig. 2 Process of wet digestion

$T_2$ : Temperature in 1st step digestion;  $T_3$ : Temperature in 2nd step digestion

同時にテフロン製の電磁弁を通して硝酸が添加される。硝酸の添加は、Mのタイムスイッチに設定された一定時間( $t_5$ )行われる。その後の硝酸添加は、Lのタイムスイッチに設定された一定時間間隔( $t_4$ )以上で、かつ加熱が中断されている、すなわち温度が $T_2$ 以上である場合に行われる。その間、液温はGにより $T_2$ に独立に制御され、加熱中断、加熱再開が繰り返される。この加熱中断→硝酸添加→加熱再開の繰り返しは、Jのタイムスイッチに設定された時間( $t_2$ )だけ継続され第1次分解が終了する。次いで、高温で分解を行うために、Hの温度調節器に設定された第2次分解温度( $T_3$ )まで加熱が続けられる。液温が $T_3$ に達すると加熱が中断され、第1次分解と同様の操作がKのタイムスイッチに設定された時間だけ繰り返されて、湿式分解の全行程が終了する。E、Qはサーミスターで、Eは制御用、Qは記録用である。サーミスターはシリコン油を入れたガラス製保護管に入れ、先端が液中に浸るように配置する。分解時に発生する気体は、水流ポンプで吸収し吸引びん中の吸収液に導いて洗浄した後、大気に放出する。

#### 4 湿式分解の過程

##### 4.1 液温の変化

本装置を用いて自動湿式分解を行った際の液温変化をFig. 2に示す。分解初期に急激な温度上昇( $T_1$ )を示すが、その後は $T_2$ 、 $T_3$ にほぼ制御されている。Fig. 2中の波線は、前項で述べた加熱中断→硝酸添加→加熱再開の繰り返しによる液温の変化に対応する。

##### 4.2 湿式分解の過程

**4.2.1 分解率** 効率的な湿式分解の条件を決めるために、 $T_2$ 、 $T_3$ を変化させたときの分解率をTOC量から求めた。

白米 5.0 g (元素分析の結果から、炭素量として 2.0 g に相当する) と硫酸 10 ml, 硝酸 30 ml をフラスコに入れ分解を開始し、任意の時間で分解を中断する。そのときの溶液内の TOC 量を測定し、分解前の白米中の炭素量に対する重量百分率を、100 から差し引いた値を分解率とした。

TOC 量の測定は、試料溶液を直接あるいは適宜希釈して行った。その際の検量線はフタル酸水素カリウムを用いて作成した。本実験に用いた試薬量の範囲内では、試料溶液に含まれる硫酸、硝酸は TOC 分析値に影響しなかった。TOC 量の測定を含めた分解率の精度を、種々の分解率における範囲(最大値-最小値)として Table 1 に示す。

Table 1 Reproducibility at various percentage of digestion

Percentage of digestion† (%)	Range†† (%)
99.99	0.01
99.97	0.02
99.87	0.04
98.4	0.5
88	1.0
60	1.2

† Percentage of digestion =  $\{1 - (\text{weight of total organic carbon in digestion solution} / \text{weight of carbon in polished rice})\} \times 100$ ;  
 †† Range = (maximum percentage of digestion - minimum percentage of digestion)

#### 4.2.2 第1次分解温度 ( $T_2$ ) と分解率の関係 $T_2$

を  $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  に設定し, 各温度において硝酸添加量と分解率の関係を調べた.  $T_2$  以外の測定条件は, 放置時間 ( $t_1$ ): 10 min, 第2次分解温度 ( $T_3$ ):  $220^\circ\text{C}$ , 添加間隔 ( $t_4$ ): 12 s, 添加時間 ( $t_5$ ): 0.3 s に固定した. この条件下では1回に 0.5 ml が添加される. Table 2 に結果を示す. Table 2 中の時間は分解開始からの時間を示す. 又, 硝酸添加量は  $T_2$  に達してから追加した硝酸量を示し, ( ) 内は分解開始から使用した硝酸の全量を示す. 硝酸添加量 40 ml での分解率は,  $T_3$  で硝酸を 10 ml 添加したときの分解率を示す.

Table 2 Effect of temperature in 1st step digestion

Temperature (°C)	$T_2, T_3$	Nitric acid added (ml)					
		0(30)	0(30)	10(40)	20(50)	30(60)	40(70)
140, 220	{ PD		43††	60	74	79†††	99.59††††
	{ H		27	40	56	69	88
160, 220	{ PD	21†	57	88	96.4	97.0	99.55
	{ H	16	30	44	58	70	90
180, 220	{ PD		75	96	97.3	98.4	98.7
	{ H		34	46	64	72	90
200, 220	{ PD		85	97.4	97.5	97.8	98.6
	{ H		35	48	63	74	85

$T_2$ : Temperature in 1st step digestion;  $T_3$ : Temperature in 2nd step digestion; PD: Percentage of digestion (%); H: Time from beginning of digestion (min); † PD at end of initial reaction; †† PD at beginning of 1st step digestion; ††† PD at end of 1st step digestion; †††† PD at end of 2nd step digestion; ( ) Total amount of nitric acid used

分解率は, 分解開始から所定の硝酸を添加するまで独立した分解実験を行い求めた. 分解条件を可能な限り均一にするため, 分解開始前に炉を室温まで十分に冷却した後分解を開始した. 分解を継続しながら任意の時間にフラスコ溶液の極微量を採取し, 分解率を求めたほうが条件の均一性の面で有利と思われるが, 溶液が不均一であるため微量では試料を代表できない, フラスコ内

の全溶液量が正確に求められない, 分解率が上昇 (TOC 量が減少する) すると TOC 分析に多量の溶液が必要となることから上記の方法をとった.

設定温度が高くなるに従い, 設定温度に到達するまでの分解率 (Table 2 中の硝酸添加量 0 ml, ††の列) は上昇する. 設定温度に到達した後, 初期に添加される硝酸ほど分解率の上昇に寄与する. すなわち,  $140^\circ\text{C}$  の分解において, 初期の 10 ml は分解率を 17% 上昇させるのに対し, 以後は 20 ml 添加しても 19% しか上昇させないし, 又  $200^\circ\text{C}$  の分解においては, 初期の 10 ml は分解率を 12% 上昇させるが, 以後の添加の分解率の上昇への寄与は極めて小さい.

又, 第2次分解終了時の分解率は,  $T_3$  を  $220^\circ\text{C}$  に設定した場合には,  $T_2$  が  $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$  であれば 99.6% に達するにもかかわらず,  $180^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  では 98.7% と低値を示す. この現象は, 試料の分解が不十分な段階で硫酸-硝酸とともに高温に加熱すると, 迅速に分解は進行するが同時に少量の難分解性有機炭素が生成し, これが  $220^\circ\text{C}$  では分解され難いことを示している. 又実験操作上は,  $T_2$  を高くするほどその温度に達する過程で激しい分解反応が生じフラスコ内から内容物が飛散する危険が大きくなる.

従って, 本実験で用いた白米の場合は  $160^\circ\text{C}$  で短時間分解し, 次いで高温で分解するのが安全かつ効率的である.

#### 4.2.3 第2次設定温度 ( $T_3$ ) の影響 $T_3$

を高くした場合の分解率の推移について検討した.  $T_2$  を  $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$  又は  $200^\circ\text{C}$  に設定し, 前項の結果から, 効率的な分解をさせるために加熱開始前に硝酸を 30 ml,  $T_2$  で硝酸を 10 ml 添加後,  $T_3$  まで加熱し分解させた. その他の実験条件は, 4.2.1 及び 4.2.2 項の条件と同一にした.

結果を Table 3 に示す. この結果及び Table 2 中の  $T_3$  が  $220^\circ\text{C}$  での分解率から,  $T_3$  の上昇に伴い分解率が上昇すること, 又  $T_3$  が  $250^\circ\text{C}$  の場合には, 前述の

Table 3 Effect of temperature in 2nd step digestion

Temperature in 1st step digestion (°C)	Temperature in 2nd step digestion (°C)	Percentage of digestion (%)
140	250	99.83
	280	99.97
160	250	99.87
	280	99.93
200	250	99.53
	280	99.89

Used nitric acid: 30 ml initially, 10 ml in 1st step digestion, 10 ml in 2nd step digestion

Table 4 Effect of volume of nitric acid added at a time

HNO <sub>3</sub> added†† (ml)	HNO <sub>3</sub> added† (ml)															
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
	Percentage of digestion (%)															
10						76				88		92				95
5	54	75	78	80	88	89										

Temperature in digestion : 160°C; † Total volume of nitric acid added; †† Volume of nitric acid added at a time

220°C の場合と同様に  $T_2$  が低いほうが分解率は高いが、 $T_3$  が 280°C まで上昇するといずれも分解率はほぼ 99.9% に達することが分かる。これは難分解性有機炭素が 220°C 及び 250°C では完全には分解できないことに帰因する。

### 4.3 硝酸添加法の影響

これまでの実験は、湿式分解中に添加する硝酸を 1 回当たり 0.5 ml で行ったが、1 回当たりの硝酸添加量が分解率に与える影響を把握するため、 $T_2$  を 160°C に設定し、1 回当たり 5 ml 及び 10 ml の硝酸を添加し、分解率を測定した。その他の実験条件は、4.2.1~4.2.3 項の条件と同一にした。又分解率の測定は、硝酸を添加して分解液の温度が下がり、再び加熱によって液温が 160°C に達した溶液について行った。

結果を Table 4 に示す。この結果は、1 回当たりの硝酸添加量は少量のほうが分解率が高いことを示している。すなわち、Table 2 に示したように 0.5 ml ずつの添加では、硝酸 10 ml で 88% の分解率が得られるにもかかわらず、10 ml ずつの添加ではほぼ同一の分解率に達するのに 50 ml の硝酸を必要とする。

次に、1 回当たりの硝酸添加量を 0.5 ml, 1 ml, 5 ml, 10 ml にし、硝酸を  $T_2$  160°C において 10 ml,  $T_3$  280°C において 20 ml を添加した場合の分解率を測定した。実験条件は上記と同様である。

結果を Table 5 に示す。Table 5 中の TOC 量は分解液中に残存する重量を示す。この結果によると、 $T_3$

Table 5 Effect of volume of nitric acid added at a time

HNO <sub>3</sub> added† (ml)	Percentage of digestion	TOC†† (µg)
0.5	99.99	200
1.0	99.97	560
5.0	99.94	1270
10.0	99.52	9600

$T_2$  : 160°C;  $T_3$  : 280°C; Volume of nitric acid added at  $T_2$  : 10 ml; Volume of nitric acid added at  $T_3$  : 20 ml; † Volume of nitric acid added at a time; †† Weight of total organic carbon remaining in digestion solution

が 280°C であれば 1 回当たりの硝酸添加量によらず 20 ml の硝酸添加後には、99% 以上の分解率が得られるが、99.9% 以上の分解率を達成するには、1 回当たり 5 ml 以下の、又ほぼ完全に分解するためには 0.5 ml ずつの添加が必要である。

## 5 結 語

本自動湿式分解装置により、従来多大な労力と時間を要した湿式分解操作が比較的簡単な装置で自動化された。更に本装置により、分解温度と 1 回当たりの硝酸添加量をあらかじめ定めた値に設定することによって、試料種や試料量に適した効率的な分解を再現性よく実施できるようになった。

又、従来報告されていない硫酸-硝酸による湿式分解の過程における分解条件と分解率の関係について、本装置と TOC 分析装置を用いることにより定量的には握ってきた。すなわち、

(1) 湿式分解を短時間でを行うためには、フラスコ内容物が飛散せず難分解性有機炭素が生成しない程度の比較的高温で硝酸を添加して予備分解した後、可能な限り高温で硝酸を添加する段階的な分解法が望ましい。又、硝酸を少量ずつ多数回添加することにより、硝酸の使用量を減らすことができた。

(2) 分解率は、硝酸の添加量の増加とともに高くなるが、同一温度では、初期に添加する硝酸ほど分解率の上昇に寄与する。すなわち、その温度において到達しうる最大の分解率に近づくに従い分解率の上昇割合は低下する。

(3) 本装置を用いて硫酸-硝酸により白米を自動で監視なしに分解する場合には、予備分解を 160°C で短時間行った後、280°C で分解を完了させるのが最適であった。又、硝酸添加量は 1 回当たり 0.5 ml が適当であった。

今後、使用する酸の種類及び試料種を変えて、その分解過程を検討し、各試料に最適な湿式分解条件を見出すことにより、試料種に応じた湿式分解法の類別を行う予定である。

終わりに、本装置の開発初期に御協力を賜った鈴木正男氏、TOC測定に際し協力いただいた川原隆幸氏、種々の助言をいただいた酒井稔夫氏に感謝の意を表す。

#### 文 献

- 1) T. T. Gorsuch : *Analyst* (London), **84**, 135 (1959).
- 2) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 22 (1959), (Interscience Pub. Inc., New York).
- 3) G. Middleton, R. E. Stuckey : *Analyst* (London), **78**, 532 (1953).
- 4) G. Middleton, R. E. Stuckey : *Analyst* (London), **79**, 138 (1954).
- 5) A. D. Thomas, L. E. Smythe : *Talanta*, **20**, 469 (1973).
- 6) T. L. Chang, T. A. Gover, W. W. Harrison: *Anal. Chim. Acta*, **34**, 17 (1966).
- 7) 中島正彦, 鈴木正男, 須田知子: 日特開, 昭 52-49085.

☆

**Development of automatic wet-digestion apparatus and investigation of digestion process of polished rice.** Masahiko NAKAJIMA, Katsutoshi Iijima, Masao UCHIYAMA\* and Ryuzo AKAO\*\* (\*Central Research Laboratory, Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Wakaguri, Ami-machi, Inashiki-gun, Ibaraki; \*\*Mitamura Riken Kogyo Inc., 1916, Tajima, Urawa-shi, Saitama)

An automatic wet-digestion apparatus was constructed to digest organic materials readily without laborious and time-consuming procedure in advance for the

analysis of metals in organic substances. The wet-digestion is continuously carried out in the mixture of nitric acid and sulfuric acid in the two steps at different temperatures. The dropping interval and duration of nitric acid addition is controlled by time-switches and temperature regulators. Polished rice was digested with the mixture of nitric acid and sulfuric acid in the apparatus and found out optimum conditions for the wet-digestion. Total organic carbon (TOC) in the digestion solution at various conditions was determined by TOC analyser for the investigation of the process. It was effective that an amount of nitric acid added at a time was controlled to a minimum, and a temperature of digestion solution was not too high, in the first step. If the temperature was too high, the digestion mixture foamed over and the carbonaceous matter produced was not completely digested in the final step. It was found that the temperature of digestion in the final step was necessary to be as high as possible for the complete digestion. The optimum procedure to digest polished rice was as follows. Five g of polished rice immersed in the mixture of 10 ml of sulfuric and 30 ml of nitric acids was stood for 10 min at room temperature, then 10 ml nitric acid was added by 0.5 ml portions at 160°C and succeedingly 20 ml added at 280°C in the same way. Only 200 µg of organic carbon was found in the final solution of digestion. The total process finished in 90 min.

(Received May 28, 1979)

#### Keywords

Automatic wet-digestion apparatus

Wet-digestion process