ノート

マイクロウェーブ試料分解装置による試料分解方法の確立（第２報）

内藤　隆之*　渡邉　亮*

Approach for the resinous decomposition with a microwave digestion system Ⅱ

NAITO Takayuki* and WATANABE Ryo*

1. 緒　　言

マイクロウェーブ試料分解装置（以下 MW と略す）はプラズマ発光分析（以下 ICP と略す）や原子吸光分析等の前処理装置として試料を分解，溶解することに利用されている。MW の特徴は密閉された耐圧容器（PTFE 製）にマイクロ波を照射して，容器内の水溶液（酸を含む）を短時間で昇温・昇圧できることである。そのため操作中は外部からの不純物混入や容器内からの試料散逸を防止できる。

また，マイクロ波照射による急激な昇圧への対策は内蓋を破損させて内圧を下げ，同時に排出されたガス（酸を含む）は接続されたチューブで排気装置へ導くため万全である。一方，急激な昇温への対策は冷却機能を持たないため，使用できる酸を制限している。例えば過塩素酸は加熱によって発現した酸化力で有機物を分解できるが，分解が始まると反応と昇温が急激に進む危険性がある。このため容器が破損して，酸を含む内容物が装置内へ漏洩する可能性が高く，MW の操作において過塩素酸は使用不可である。

昨年度は各種樹脂材料（PE，PP，EVA，アクリル，PS，AS および ABS）の分解方法について，硝酸と硫酸を使用して検討を行った[1)]。

今年度は PS，AS および ABS の MW 分解操作における硫酸の代替として過塩素酸の利用方法を検討した。過塩素酸は上述のとおり MW への使用ができないため，硝酸による MW 分解操作後の二次操作となるビーカ分解操作で使用した。また，その他の樹脂について，硝酸で並行操作を行った。

以上の樹脂分解操作において，鉛（以下 Pb と略す），カドミウム（以下 Cd と略す）で回収率を求めたので報告する。

2. 実施方法

2.1 装置

MWおよび分解容器の主な仕様は既報[1)]による。また，PbおよびCdの測定はICP装置（iCUP6300DUO，サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製）を使用した。

2.2 供試材

PE，PP，EVA，アクリル，PS，AS，ABSおよびポリカーボネート樹脂（以下PCと略す）とした。

2.3 試薬

本試験の分解試薬は65%硝酸，60%過塩素酸（特級，和光純薬工業（株）製）を使用した。

また，PbおよびCdの測定は1000mg/l金属標準試薬（関東化学（株）製）を使用した。

2.4 MWの操作方法

PE，PP，EVA，アクリルおよびPCの分解操作では硝酸のみを使用した。一方，PS，ASおよびABSの分解操作では硝酸を用いてMWを操作した後，容器内容物を300ml トールビーカ（PYREX製）に移し

* 下越技術支援センター

入れ，過塩素酸を追加してホットプレート上で加熱分解した。

上記のとおり分解した各試料はそれぞれ100mlメスフラスコ（PYREX製）へ移し入れ，純水で希釈定容した。

2.4.1 PE，PP，EVAおよびアクリルの分解操作

試料の採取量は最大500mgとした。MWの運転プログラムを表1に示す。操作①は硝酸10mlを使用して行った。操作中に発生したガスによる昇圧で分解容器の内蓋が破損し，同時に内容物が散逸してしまうことを回避するために，操作①が完了した分解容器を放冷後，開栓して内部のガスを排出した。再び密栓して次の操作②を行った。

2.4.2 PCの分解操作

試料の採取量は500mgとした。MWの運転プログラムを表2に示す。操作③は硝酸15mlを使用して行った。上述のとおり操作③が完了した分解容器を水冷後，開栓して内部のガスを排出した。再び密栓して次の操作④を行った。操作④が完了後，開栓と密栓の後に操作④を繰り返した。2度目の操作④が完了後，開栓と密栓の後に操作⑤を行った。

2.4.3 PS，ASおよびABSの分解操作

試料の採取量は500mgとした。MWの運転プログラムを表1に示す。操作①は硝酸15mlを使用して行った。上述のとおり操作①が完了した分解容器を水冷後，開栓して内部のガスを排出した。再び密栓して次の操作②を行った。

操作②が完了した分解容器を水冷後，開栓して容器内容物を300mlトールビーカ（PYREX製）に移し入れて時計皿で覆い，主液として保存した。内容物を移し終えた分解容器へ硝酸10mlを加えて，再び密栓して操作②を繰り返し行った。

操作②が完了した分解容器を水冷後，開栓して容器内容物を保存してある主液に合わせた。少量の純水で分解容器の内壁を洗い主液に加えた。主液と洗液の入ったトールビーカに過塩素酸10mlを加えて，再び時計皿で覆い，加熱して過塩素酸白煙処理を行い，分解を完了した。

また，比較試験は300mlトールビーカに樹脂を採取し，硝酸と過塩素酸を加えて過塩素酸白煙処理を行った。

表1 PE，PP，EVA，アクリル，PS，ASおよびABSの分解プログラム

操作①	1	2	3	4
設定温度(℃)	170	170	100	100
昇温時間(min)	10	1	1	1
保持時間(min)	5	14	14	0
操作②	1	2	3	4
設定温度(℃)	170	200	225	225
昇温時間(min)	5	5	5	1
保持時間(min)	5	15	15	9

表2 PCの分解プログラム

操作③	1	2	3	4
設定温度(℃)	170	180	180	180
昇温時間(min)	5	5	1	1
保持時間(min)	5	13	0	0
操作④	1	2	3	4
設定温度(℃)	180	190	190	190
昇温時間(min)	5	5	1	1
保持時間(min)	3	12	0	0
操作⑤	1	2	3	4
設定温度(℃)	190	225	225	225
昇温時間(min)	5	5	1	1
保持時間(min)	3	12	0	0

3. 結果および考察

3.1 PE，PP，EVAおよびアクリルの分解操作ならびにPbの回収率

樹脂毎に4個の試料を並行操作させた結果を表3に示す。PPを除いた樹脂は250mgまで分解でき，分解後の水溶液は全て無色透明だった。しかし，並行操作で分解できた量は全ての樹脂で単独操作[1)]より少なかった。MWの分解操作では液温の制御が重要である。並行操作において，全ての分解容器を温度制御できれば，単独操作と同じ結果が得られると考えられる。実際の並行操作では各分解容器の温度表示にばらつき（最大20℃程度）があって，プログラムどおりの温度制御は不十分であった。

また，並行操作におけるPbの回収率を表4に示す。全ての樹脂で回収率は100%付近となり，操作中に

表3　MWによる分解結果

採取量(mg) / 樹種	100	250	500
PE	ー	○	×
PP	○	△	×
EVA	ー	○	×
アクリル	ー	○	△
PC	ー	ー	○
PS*	ー	ー	○
AS*	ー	ー	○
ABS*	ー	ー	○

【備考】
○：分解できた　　△：未分解の容器あり
×：分解できない
＊：MWとビーカによる分解操作

おける試料の散逸や汚染は問題ないことを確認した。

3.2　PCの分解操作ならびにPbおよびCdの回収率

2個の試料を並行操作させた結果を表3に示す。PCは500mgを分解でき，分解後の水溶液は淡黄色透明だった。また，分解容器の液温が180～190℃の間で急激な分解（昇圧）が起こり，使用上限の40bar付近で操作する過程があった。このとき内蓋の破損が起こりやすいので，短時間での操作と開栓でのガス放出とを繰り返すことが重要だった。なお，PCは分子構造の中にベンゼン環を含んでいるが，同様にベンゼン環を含むPS，ASおよびABSとは硝酸によるMW操作の結果[1]が異なった。今回，ベンゼン環の有無と硝酸によるMW操作の可否とは関連しないことがわかった。

また，PbとCdの回収率を表4に示す。回収率は100%付近となり，試料の散逸や汚染について問題ないことを確認した。

3.3　PS，ASおよびABSの分解操作ならびにPbおよびCdの回収率

2個の試料を並行操作させた結果を表3に示す。全ての樹脂は500mgを分解でき，分解後の水溶液は無色透明だった。また，MW操作で分解できない残さは，赤外分光分析により*p*-ニトロ安息香酸であることがわかった。この*p*-ニトロ安息香酸は加温した硝酸に溶解するのみで，MW操作における使用上限付近の225℃では分解できなかった。現状は過塩素酸の使用（硫酸の代替）が不可避である。

表4　PbとCdの回収率

回収率(%) / 樹種	MW（+ビーカ）		ビーカ	
	Pb	Cd	Pb	Cd
PE	101.6	ー	ー	ー
PP	97.8	ー	ー	ー
EVA	99.9	ー	ー	ー
アクリル	98.6	ー	ー	ー
PC	99.7	95.4	ー	ー
PS*	101.2	101.3	106.6	102.5
AS*	99.4	99.7	106.1	103.5
ABS*	105.1	102.3	104.7	101.4

【備考】
＊:MWとビーカによる分解操作

また，PbとCdの回収率を表4に示す。回収率は100%付近となり，試料の散逸や汚染について問題ないことを確認した。

4.　結　　言

マイクロウェーブ試料分解装置による各種樹脂材料の分解では，材料中の金属成分を問題なく回収できた。また，各種樹脂の分解について以下の知見が得られた。

(1) 硝酸による並行操作で以下の量を分解できた。
- PP：100mg
- PE，EVA，アクリル：250mg
- PC：500mg

(2) PS，ASおよびABSは硝酸と過塩素酸による並行操作で500mgを分解できた。

参考文献

1) 内藤隆之，“マイクロウェーブ試料分解による試料分解方法の確立”，工業技術研究報告書，No.39，2010，p86-88.