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

内藤　隆之*

Approach for the resinous digestion with a microwave digestion system

NAITO Takayuki*

1. 緒　　言

マイクロウェーブ試料分解装置(BERGHOF社製,以下MWと略）は，プラズマ発光分析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。図1(a)に当支援センターで導入したMWの外観を示す。

当支援センターでは，これまでプラズマ発光分析（以下，ICPと略）の前処理（試料の分解）は開放系であるビーカーを用いて塩酸や硝酸等の酸を単独または適宜組み合わせて行ってきた。また，ビーカーの加熱方法にはホットプレートを利用してきた。

一方，MWは図1(b)に示す耐圧容器へ向けてマイクロ波を照射し，容器内の水溶液に吸収させて，水溶液を短時間で昇温・昇圧できることが特徴である。通常の試料分解には酸を使用し，試料毎に使い分けする。さらに，密閉系である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。この容器はマイクロ波の透過が良く，耐薬品性に優れたフッ素樹脂でできている。

また，容器内の急激な昇圧への安全対策は図 2 に示すように内蓋が破損して内圧を下げ，同時に排出されたガス（酸を含む）を容器に接続したチューブにより排気装置へ導くため万全である。

ICPの前処理例として樹脂製品を分解する方法は，ビーカーを用いた場合，硫酸に過酸化水素，硝酸または過塩素酸を適宜組み合わせて行っている。

一方，密閉系である MW は硝酸を沸点以上（120℃程度）で利用することにより樹脂を単独で分解できる可能性がある。これは，鉛のように硫酸で難溶性の塩（$PbSO_4$）を生成する元素成分の分析にとって極めて有効である。

そこで，県内企業へ ICP の利用（依頼試験および機器貸付等）拡大を図ることを目的に，工業製品として幅広く利用されている樹脂について，MW でいくつの樹脂が同時に処理（試料分解）できるのか検討したので報告する。

(a)　外観　　(b)耐圧容器

図 1　マイクロウェーブ試料分解装置

(a)未使用品　　(b)破損品

図 2　密閉容器の内蓋

*　下越技術支援センター

2. 実施方法

2.1 装置

図 1(a)，(b)に示す MW および分解容器の主な仕様を表 1，2 に示す。

2.2 供試材

本試験で使用した工業用樹脂ペレットを以下に示す。

・ポリエチレン(PE)
・ポリプロピレン(PP)
・ポリエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)
・アクリル
・ポリスチレン(PS)
・アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)
・アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)

2.3 試薬

本試験で使用した分解用試薬を以下に示す。

・硫酸（特級，和光純薬(株)）
・60%硝酸（特級，和光純薬(株)）

2.4 MWの操作方法

表2に示した容器の仕様に基づき，分解温度は耐圧容器を破損しないように最高498Kとした。そして，運転プログラムは耐圧容器の内蓋を破損しないように，容器内圧が4MPa以下で分解操作することを考慮し，2段階に分けて行った。また，試料の採取量は最大500mgとした。

表 1 MW の主な仕様

規格・品質	BERGHOF製speedwaveMWS-3+
外寸	640×570×430mm
マゲネトロン周波数	2450MHz
マイクロ波出力	1450W
分解容器	12本搭載
赤外温度計の測定範囲	100～300℃
圧力センサーの測定範囲	0～15MPa

表 2 耐圧容器の主な仕様

材質	PTFE
内容量	100ml
最高使用圧力	4MPa
最高使用温度	513K
最大サンプル量（有機物）	500mg
最小充填量（酸）	5ml

2.4.1 硫酸と硝酸による分解

MW の運転プログラムを表 3 に示す。BERGHOF のアプリケーションデータ [1] を参考として，操作①は硫酸 3ml と硝酸 3ml の混合液で行った。次の操作②は容器を放冷後，硝酸 5ml を追加して分解操作を継続した。

2.4.2 硝酸による分解

MW の運転プログラムを表 4 に示す。操作①は硝酸 10ml で行った。次の操作②は容器を放冷後，内蓋を開けて内部のガスを排出し，圧を下げてから再び密閉して分解操作を継続した。

3. 結果および考察

3.1 硫酸と硝酸による分解

試料の採取量を500mgとして操作した結果，7種類の樹脂の内，同時に分解できたのは，PE，PP，EVAおよびアクリルの4種類だった。これをグループ1とする。分解できなかったPS，ASおよびABSは，この3種類で同時に分解できることを確認した。これをグループ2とする。

グループ1とグループ2の相違点は，分子構造内にベンゼン環を持つか持たないかである。MWによる試料分解において，樹脂の分子構造が分解操作に影響することがわかった。

また，全ての樹脂は分解後に，淡黄色の透明な水溶液となった。一方，各樹脂を単独で分解した場合

表 3 硫酸と硝酸による分解プログラム

操作①	1	2	3	4
設定温度(℃)	160	200	225	225
昇温時間(min)	5	5	5	1
保持時間(min)	5	25	10	4
操作②	1	2	3	4
設定温度(℃)	160	225	225	225
昇温時間(min)	5	5	1	1
保持時間(min)	5	15	14	14

表 4 硝酸による分解プログラム

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

は全て無色の透明な水溶液となった。つまり，淡黄色の水溶液は分解が不完全であることがわかった。

以上より，7 種類の樹脂 500mg はグループ 1 とグループ 2 に分けて同時に分解できたが，不完全であった。

3.2 硝酸による分解

試料の採取量を500mgとし，硫酸と硝酸で同時に分解できたグループ1とグループ2に分けて操作した結果，どちらのグループとも同時に分解できなかった。分解操作中に内蓋を破損するときがあり，各容器の調整が難しいこともわかった。したがって，7種類の樹脂は単独で分解することとした。

分解できた採取量の結果を表5に示す。採取量は100，250および500mgとした。また，分解できた水溶液は全て無色の透明となった。

表5に示すとおり，硝酸で分解できる量は樹種により異なることがわかった。特にグループ2の樹脂は操作後の水溶液が白濁し，未分解だった。

以上より，グループ 1 の樹脂は，同時に分解できず，単独で分解できた。しかし，分解できた量は，樹種により異なった。

表 5　硝酸による分解結果

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

備考
○：分解できた
×：分解できない

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（PE，PP，EVA，アクリル，PS，ASおよびABS）の分解方法について，以下の知見が得られた。

（1）硫酸と硝酸によって，全7種類の樹脂500mgはグループ1とグループ2に分けて同時に分解できたが，不完全であった。分解後は，淡黄色の透明な水溶液となった。

（2）硝酸単独では，7種類の樹脂は同時に分解できなかった。グループ1の樹脂は単独で分解できたが，分解できた量は以下のようになった。グループ2の樹脂は硝酸で分解できなかった。また，グループ1の樹脂は分解後，無色の透明な水溶液なった。

・PE，PP：250mg

・EVA，アクリル：500mg

参考文献

1）Application Report Microwave Pressure Digestion speed wave MWS-3^{+} ， Technology， V5.0.