

ノート

マイクロ波加熱分解処理による化学分析前処理の効率化

湯川 泰之*¹⁾ 木下 健司*¹⁾Improvements of Pretreatment Method in Analysis Pretreatment
by Microwave DigestionYasuyuki Yukawa*¹⁾, Kenji Kinoshita*¹⁾

キーワード：RoHS，前処理，マイクロ波加熱，原子吸光分析

Keywords：RoHS, pretreatment, microwave digestion, atomic absorption spectrometry

1. はじめに

カドミウム (Cd), クロム (Cr) および鉛 (Pb) などの環境負荷物質などに対する RoHS 指令などの規制により、電子部品等を製造する企業には自社製品中の有害元素濃度を測定することが求められている。通常、これらの元素に対するスクリーニング分析には固体試料を非破壊で迅速に分析することが可能な蛍光エックス線分析法が用いられる。より精密な定量分析には誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) 法や原子吸光分析法などが用いられるが、これらの分析法は溶液分析のひとつであり、固体試料は適切な前処理によって分解処理が必要となる。固体試料の分解法としてはホットプレートを用いて開放系で湿式酸分解を行う方法やケルダール分解があるが、分解に長時間を要することや熟練した技術が必要な場合が多い⁽¹⁾。

そこで、本研究では固体試料を迅速に前処理できる方法として近年普及が進んでいるマイクロ波加熱分解処理法⁽²⁾を用いて、樹脂試料中の有害元素濃度測定に対する分解処理条件について検討し、湿式酸分解 (従来法) と回収率および分解時間を比較した。

2. 実験方法

樹脂試料には重金属として Cd, Cr および Pb を含む認証標準物質 (NMIJ CRM-8103a ABS 樹脂) のほか、市販のポリエチレン (PE), ポリエチレンテレフタレート (PET), ポリアミド (PA) およびメチルメタクリレート (MMA) のペレットに Cd, Cr および Pb の 1000 mg/l 金属標準溶液 (関東化学製) を添加したものをを用いた。市販の樹脂ペレットについては Cd, Cr および Pb 濃度が 1 mg/kg 以下であることを事前に確認した。

分解操作は樹脂試料 0.2 g を 100 ml のテフロン製分解容器に秤取りし、分解試薬を添加した後、マイクロ波加熱分解装置 (パーキンエルマー Multiwave3000) を用いてマイクロ波

加熱分解処理を行った。加熱プログラムには図 1 に示した 1 段階の昇温プログラムを用い、分解容器の最高使用温度 260℃、使用圧力 60 bar を超えないようマイクロ波出力を 1000 W 以下で自動制御させた。分解試薬には原子吸光分析用の硝酸、過酸化水素水および塩酸 (いずれも関東化学製) を希釈せずに単独あるいは混合して用いた。硫酸についても有機物を含む試料に対する分解試薬として一般に用いられるが⁽³⁾、Pb を含む試料では硫酸鉛の沈殿が生じる可能性があるため、用いなかった。

また、マイクロ波加熱分解法との比較としてホットプレートとピーカーを用いた湿式酸分解 (従来法) についても同様の酸を用いて加熱分解実験を行った。

分解後の試料はメスフラスコを用いて定容し、Cd, Cr および Pb の濃度をフレイム原子吸光法 (日立 偏光ゼーマン原子吸光光度計 Z 5010) を用いて検量線法により定量した。

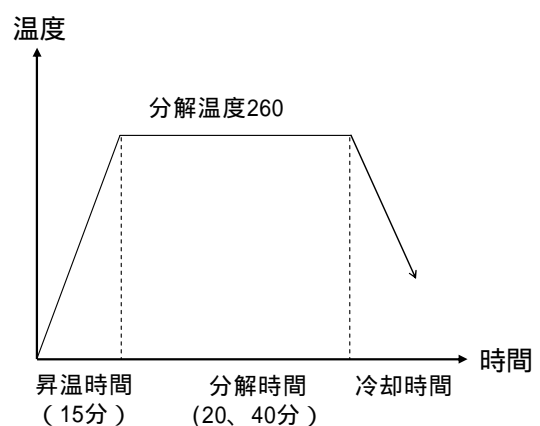


図 1. マイクロ波加熱分解プログラム

*¹⁾ 城南支所

表 1. 樹脂試料に対する分解試薬の組み合わせと分解結果一覧

分解試薬	ABS		PE		PET		PA		MMA	
	20分	40分	20分	40分	20分	40分	20分	40分	20分	40分
60%硝酸 6 ml	×	×			×	×			×	×
60%硝酸 10 ml	×	×	-	-			-	-		
60%硝酸 6 ml - 30%過酸化水素 1 ml	×	×	-	-	-	-	-	-	-	-
60%硝酸 8 ml - 30%過酸化水素 1 ml	×	×	-	-	-	-	-	-	-	-
60%硝酸 6 ml - 35%塩酸 0.2 ml	×		-	-	-	-	-	-	-	-
60%硝酸 8 ml - 35%塩酸 0.2 ml			-	-	-	-	-	-	-	-

結果： 分解， ほぼ分解， ×不完全分解

3. 結果及び考察

樹脂試料に対する分解試薬の組み合わせと分解結果の一覧を表 1 に示す。分解の成否はマイクロ波加熱分解処理終了後、試料溶液の外観を目視にて確認し、沈殿や浮遊物が生じていない状態のものを分解（ ）とした。わずかに濁りや浮遊物が確認されたものについてはほぼ分解（ ）とし、不溶性の沈殿が明らかに生じたものは不完全分解（ × ）と表記した。

20 分の加熱時間において濁りや浮遊物が認められた試料についても、加熱時間を長くすること、および酸化力の強い過酸化水素および塩酸を添加した分解試薬を用いることにより分解が進む傾向がみられた。

マイクロ波加熱分解法と従来法における Cd, Cr および Pb の回収率の比較を表 2 に示す（ABS は認証標準物質であり、認証値に対する分析値を回収率として表記した）。回収率はいずれの元素も 92 ~ 104 % の範囲内にあり、マイクロ波加熱分解法の回収率は従来法と同等であることがわかった。回収率が良好な範囲内であることから、マイクロ波加熱分解における分解の成否は前述したように分解後の試料溶液中の沈殿、浮遊物の有無で判断できると思われる。

図 2 にマイクロ波加熱分解法と従来法による各樹脂試料の分解所要時間の比較を示す。いずれの樹脂も種類によらず、マイクロ波加熱分解法では分解容器の密封操作および試料冷却までの時間を含めてもほぼ 2 時間以内で分解処理が完了した。従来法に比べて分解時間は約 2/3 ~ 1/10 以下となり、前処理に要する時間が短縮された。

表 2. 樹脂試料に対する Cd, Cr, Pb の回収率 (%)

樹脂	マイクロ波加熱分解法			従来法 (湿式酸分解)		
	Cd	Cr	Pb	Cd	Cr	Pb
ABS	97	98	100	95	96	98
PE	104	99	102	95	98	100
PET	100	99	101	95	100	101
PA	102	99	102	96	99	101
MMA	100	100	102	97	92	99

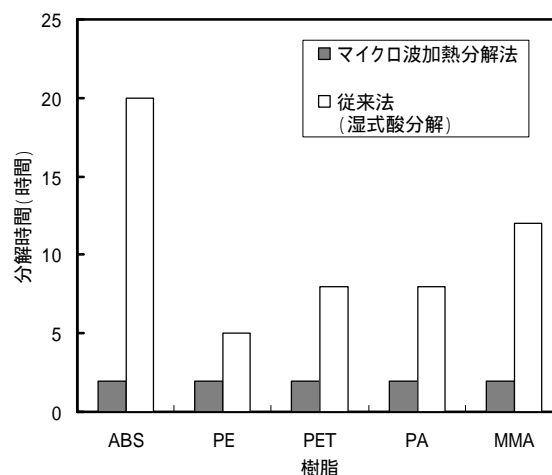


図 2. マイクロ波加熱分解法と従来法の分解時間の比較

4. まとめ

Cd, Cr および Pb の分析における固体試料の前処理について、マイクロ波加熱分解法を用いて従来法に比べてより短時間で分解処理を行うことができた。なお、マイクロ波加熱分解法は密閉系で分解処理を行うため、一度に分解できる試料量が限られ、また分解処理後に容器を開封するまでは分解の成否が判別できない短所もある。しかしながら予め分解試薬の組み合わせおよび添加量などの分解条件を最適化しておくことにより、マイクロ波加熱分解法は従来法に比べて大幅に前処理時間を短縮することができ、化学分析前処理の効率化に有用である。

(平成 21 年 7 月 9 日受付, 平成 21 年 8 月 18 日再受付)

文 献

- (1) 住友雅巳, 田中美穂, 『ぶんせき(Bunseki), No. 7, pp. 369-372, (2005)
- (2) 野網靖雄, 小笠原弘, 『ぶんせき(Bunseki), No. 7, pp. 373-376, (2005)
- (3) C. Vandecasteele, C.B. Block 著, 原口紘丞, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之共訳: 『微量元素分析の実際』, 丸善, pp. 10-20 (1995)