

加圧分解法による複合材料中の微量元素分析

材料技術研究所 近藤 奈穂子*1・田中 勝磨*1・宮田 裕之*2

Analysis of Trace Elements Contained Composite Materials Using the Pressurize-Decomposition Method

N. Kondo, K. Tanaka & H. Miyata

近年、複雑化しているエコ材料や電子材料の成分分析に迅速に対応するため、加圧分解容器を用いた試料の前処理法を確立した。この手法は、迅速・低コンタミネーションであるため、微量元素分析の前処理に非常に適している。本報では、加圧分解容器を用いた試料の分解および実際の微量分析への応用について紹介する。

In recent years, eco materials and electric materials have been increasing complexity. We established the new preparation method using pressurize-decomposition vessels, in order to analyze their ingredients rapidly. This method is speedy and low contamination, it suitable for the preparation of trace element analysis. In this paper, the decompose method using pressurize-decomposition vessels and applications to trace element analysis are reported.

1. ま え が き

高分子材料は、樹脂成分に老化防止剤、充填材などの様々な添加剤成分を加えることによって、使用目的に応じた特性を出している。製品の開発において、高分子材料の成分分析を行うことは、他社品分析または自社品の品質管理のため、必要不可欠なことである。

添加剤の分析、特に無機系添加剤の正確な定量を行うには、赤外分光分析 (Infrared Spectroscopy, IR) によってその構造を推定した後、原子吸光分析 (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) 又はICP発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) などの高感度分析法を用いて、材料中に含まれる無機元素の正確な定量を行い、IRによって推定した化合物に換算した配合量を算出する。

通常、AASおよびICP-AESは、溶液試料を対象としているため、高分子材料の分析の場合、前処理として樹脂分を分解し、溶液化しなくてはならない。高分子材料の分解法には、乾式灰化法、湿式灰化法、マイクロウェーブ灰化法など様々な方法があり、添加剤の種類や濃度に応じて使い分けている。これら従来法の特徴を表1に示す。しかし、これらの手法を用いても、試料によっては樹脂分が残渣として残り、正確な定量を妨げることや、分解過程で試料の揮散や外部からコンタミネーションが起こる可能性がある等の問題点があった。そこで、従来の

前処理法の欠点を補う、分析精度の向上、分析感度の向上、分析時間短縮を目指して、加圧分解容器を用いた分解法の検討を行った。

2. 分解のメカニズム

2.1 酸による樹脂の分解

硝酸を例として、酸の水溶液中の挙動を説明する(図1)。硝酸は、水溶液中では次のように電離する。



次の段階として、このようにして発生した O^{2-} が、樹脂の水素を引き抜き、アルコキシラジカルが発生する。

アルコキシラジカルが壊裂を起こすことで、樹脂の主鎖が切断されていくが、ラジカルは次々と生成していくため、連鎖的に主鎖切断が続く¹⁾。このような反応が繰り返し起こることで、樹脂は最終的に CO_2 と H_2O に分解されると考えられる。

2.2 温度による効果

反応速度は、ごく少数の例外を除けば、一般に温度の

表1 試料の前処理法(従来法)
Conventional methods of preparation

従来の処理法	長 所	短 所
乾式灰化法	試料を多く処理可能	元素によっては揮発する コンタミが発生しやすい
湿式灰化法	元素の揮散を防止	処理量が少ない 分解しにくい高分子には不向き
マイクロ ウェーブ灰化法	取り扱いが簡便 短時間で処理可能	分解残渣が残ることがある

*1 材料評価センタ

*2 材料評価センタ長

上昇につれて増大し、ときには急激に増大する。この温度と反応速度との関係式は、Arrheniusによって定義された(1)式で表される²⁾。

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

(k:速度定数, A:頻度因子, E:活性化エネルギー, R:気体定数, T:温度)

従って、効率的な分解を行うには、分解温度をできる範囲で高く設定することが必要不可欠である。

また、結晶性樹脂の分解を考えたとき、酸はまず構造的に弱い非晶部から侵し始めるとされる。このとき、樹脂の結晶が融解する温度(樹脂の融点)まで加熱することによって、酸による分解が促進されると考えられる。

2.3 分解用の酸

以上から、分解しようとする樹脂と酸化力の強い酸を樹脂の融点以上の高温下で共存させることによって、分解が促進されると考えられる。表2に、定量分析の際に、試料の分解に使用する一般的な酸の特徴を示す。硫酸は、

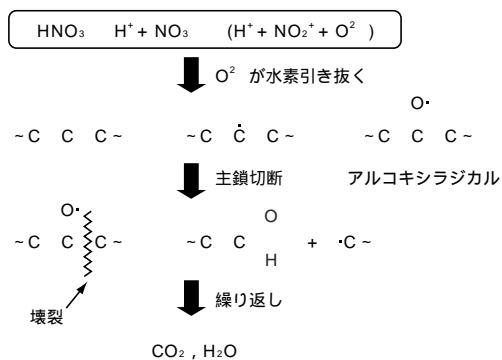


図1 酸による樹脂の分解機構
Decomposition system of polymer by acid

表2 分解用の酸の性質
The features of acids for decomposition

酸の種類	沸点(°C)	酸の強さ	性質
硫酸	317	強	脱水作用により炭化 強酸として作用
塩酸	110	↑	
硝酸	83	弱	NO ⁺ , O ²⁺ が酸化作用

酸化力が強く、沸点も高いため、条件に適しているが、強い脱水作用を持つため、樹脂は炭化してしまい、完全にCO₂とH₂Oに分解することができない。塩酸・硝酸は、大気圧下では沸点が低く、樹脂の融点以上での分解操作には向いていない。そこで、反応系を密閉し、沸点上昇を利用することによって、分解操作が効率的に進むのではないかと考え、加圧分解容器を用いた以降の検討を行った。

3. 実験方法

3.1 加圧分解容器

加圧分解容器は、容量100mlのテフロン製内容器とSUS製の外容器で構成されている(図2)。図2写真右の図に示すように、試料は分解用の酸とともにテフロン製内容器に投入し、SUS製の外容器で密閉して使用する。

この容器を用いた試料の分解および分析の基本的手順を、図3のフローチャートに示す。なお、市販の密閉型テフロン加圧分解容器をそのまま使い、分解用の酸とともに樹脂の分解操作を行うと、内側のテフロン容器が損傷してしまうため、防止策として、容器内側にガラス製または白金製の容器を挿入し、加圧容器を組み立てた。

3.2 分析装置

誘導励起プラズマ発光分光分析装置(SPS1500VR, セイコーインスツルメンツ株式会社)を使用した。測定条件を表3に示す。

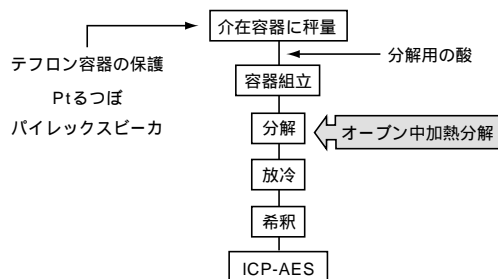


図3 分解容器を用いた分解法のフローチャート
Flow chart of new method



図2 加圧分解容器
The pressurize-decomposition vessel

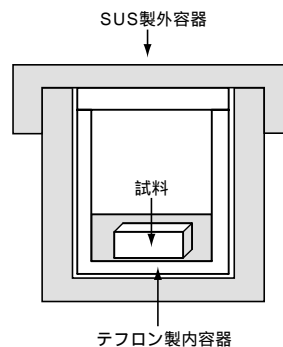


表3 ICP-AESの測定条件
Instrumental conditions for ICP-AES measurements

プラズマ出力		1.3 kW
Ar ガス流速	プラズマガス	16 l/min
	補助ガス	0.4 l/min
	キャリアガス	0.4 l/min

トーチ高さおよび分析波長は元素ごとに自動調整した。

4. 分解条件の検討

高分子材料の分解条件に関し、次の項目について検討を行った。なお、条件検討用の試料として、Mg(OH)および赤リンが配合されているポリプロピレン(PP)を用いた。

4.1 分解温度と時間

分解温度と時間について検討するため、上記の試料と硝酸を適量加圧分解容器に入れ、装置を組み立てた。加熱温度を150 ~ 225，時間を30分~4時間としたものについて、ICP-AESによるMgおよびPの定量分析を行った。図4に分解温度と時間によるMg, Pの定量値への影響を示す。

図4から、175 以上では1時間でMg, Pの定量値が一定となり、完全に分解していることがわかる。この結果から、分解温度を200，時間を1.5時間として、以降の検討に用いた。

4.2 分解に用いる酸の種類

次に、分解に用いる酸の検討を行った。今回、検討に用いた試薬を次に示す。

- 塩酸（イオン交換水で1:1に希釈）
- 硝酸（イオン交換水で1:1に希釈）
- 塩酸（イオン交換水で1:1に希釈）
- + 硝酸（イオン交換水で1:1に希釈）
- 塩酸（イオン交換水で1:1に希釈）
- + 過酸化水素水（conc.）
- 硝酸（イオン交換水で1:1に希釈）
- + 過酸化水素水（conc.）

なお、これらの試薬はいずれも試薬特級である。

図3の分解操作を行った後の、試料の分解の様子を表4

に示す。これらの酸で試料のPPを分解したところ、および の場合では、樹脂分が完全に分解し、後に行う定量分析を阻害する有機分が全く残らないことがわかった。特に、硝酸+過酸化水素水の系では、硝酸が樹脂を酸化分解したことによって発生したNOxを、過酸化水素水が酸化剤の形に還元し、再度分解に寄与させるため、より効率よく分解が進むと考えられる。

4.3 分解可能な試料量

分解温度、時間および使用する酸などの分解条件が決定したことから、次は一回の操作で分解可能な試料量について検討を行った。試料採取量を0.1g~0.5gとし、所定の分解操作を行い、試料中のMgおよびPについて定量分析を行った。

その結果、いずれの採取量でもMgおよびPの定量値は一定であった。定量値と試料採取量の関係を図5に示す。この結果から、一回の操作で、0.5gの試料が分解可能であることがわかった。従来法では、一回に処理可能な量は0.1g程度であったが、この手法では、その5倍量が処理可能であることがわかった。このことは、定量分析用の試料溶液を5倍の濃度で調製できることに相当し、同じ操作で単純に5倍の感度で目的元素の検出ができることになる。このように、加熱分解容器を用いた試料処理法は、微量成分の分析に大変有効であると考えられる。

4.4 分析精度

次に、分析精度の確認を行った。試料は0.1g、溶媒には硝酸（1+1）10ml + 過酸化水素水1.0mlを用いた。

n=5での分析結果を表5に示す。表5には、MgおよびPの定量分析結果、並びにそれらの結果から算出した相対

表4 分解処理後の試料の様子
Aspects of samples after decomposing

酸の種類	分解操作後の様子	
	溶媒の色	試料
塩酸(1:1)	透 明	黒色残渣
硝酸(1:1)	透 明	なし
塩酸+硝酸	黄 色	なし
塩酸+過酸化水素水	透 明	黒色残渣
硝酸+過酸化水素水	透 明	なし

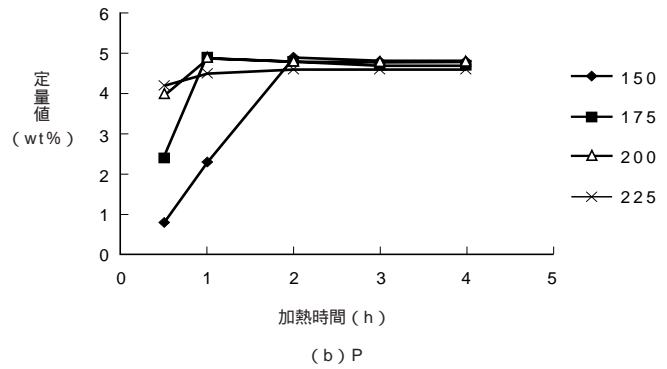
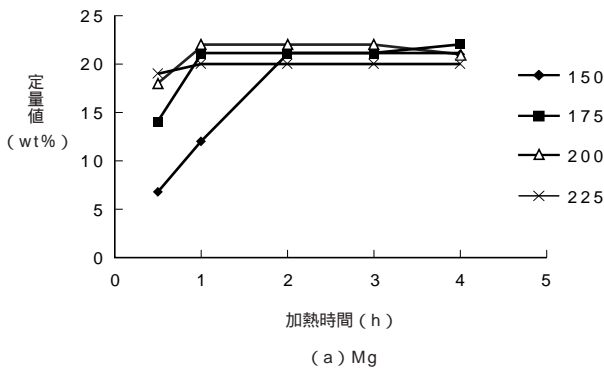


図4 分解温度と時間によるMg, Pの定量値への影響
Effects of quantitative analysis of Mg and P by temperature and time

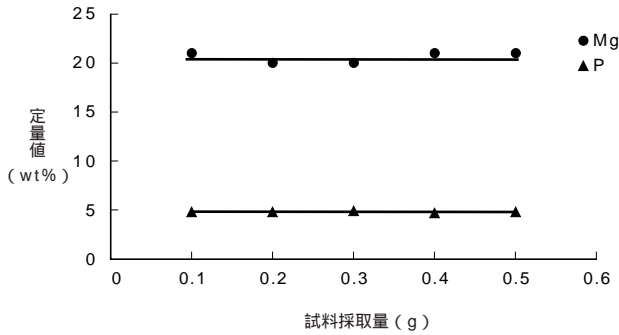


図5 分解可能な試料量
Dissoluble sample weight

表5 分析精度
Analytical accuracy

元素	定量結果 (wt%)					RSD (%)
	1	2	3	4	5	
Mg	20.6	21.0	20.8	20.5	20.7	0.928
P	5.27	5.30	5.26	5.22	5.34	0.852

標準偏差 (relative standard deviation, RSD) を記した。RSD値は、いずれも1%未満という結果となり、加圧分解容器を用いた試料処理法は、十分な精度を持つものであることがわかった。

4.5 適用可能な材料

加圧分解法によって完全に分解が可能な材料の確認のため、汎用的な高分子材料について処理を行った。その結果、ポリプロピレン、ポリエステル、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、エポキシの高分子材料は完全に分解できることを確認した。

また、配合されている添加剤の種類によっては、硝酸および過酸化水素水のみでは無機成分が溶媒に完全に溶解せず、定量値に影響が出るものがあつた。例えば、ケイ酸系添加剤や酸化チタンなどの酸化物系添加剤である。これらの添加剤に対する対策として、ポリエチレンに既知量の酸化物を添加し、図6のような操作を付け加えた。いずれもこれらの添加剤に対する良溶媒を加えたのだが、表6に示すとおり、高い回収率で定量分析を行うことができた。このように、添加剤に応じた酸を用いることで、広い応用性があることがわかった。

5. 実試料への応用
絶縁体コンパウンド中の触媒濃度分析

絶縁体コンパウンド中の極微量成分である触媒の定量分析に加圧分解法を用いた。触媒には、ジブチルSnジラウレートを用いているため、Snの定量を行ったが、Snは目標濃度0.02~0.03wt%という微量成分であつた。

比較のために、従来の湿式分解法と加圧分解法を行っ

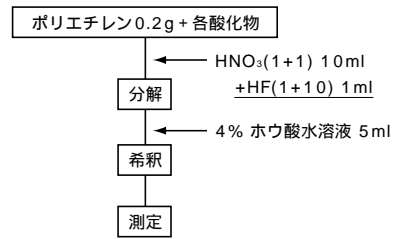


図6 酸化物系添加剤の分析フローチャート
Flow chart of quantitative analysis of oxysalt

表6 酸化物系添加剤の定量
Quantitative analysis of oxysalt

酸化物	添加量 (mg)	定量値 (mg)
タルク Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ · (OH)	5.0 10.0	5.1 10.4
クレー Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	5.0 10.0	5.3 10.4
ケイ酸 SiO ₂	5.0 10.0	4.8 9.8
三酸化アンチモン Sb ₂ O ₃	5.0 10.0	5.1 10.3

表7 絶縁体コンパウンドに使用される触媒の定量への応用
Applications to quantitative analysis of catalyst in insulation

元素	手法	サンプリング位置		
		押出始	押出中間	押出終
Sn (wt%)	加圧分解法	0.016	0.017	0.016
	従来法	<0.05	<0.05	<0.05

た。定量結果を表7に示す。従来法では、含有量の少ないSnは検出限界以下であつたが、加圧分解法では定量が可能であつた。なお、この結果から、触媒量は目標値よりも若干少ないものの、長手方向にはばらつきがほとんどないことがわかった。

6. むすび

複合材料中の添加剤の定量分析のための前処理として、従来法の短所を補いつつ、高感度分析に対応した加圧分解容器による試料前処理法を確立した。この手法を用いることによって、迅速かつコンタミネーションの影響を極力受けずに、定量分析を行うことができた。

今後、複雑化、多機能化の進む各種複合材料の成分分析への応用が期待できる。

参考文献

- 1) M. B. Neiman : 高分子の劣化, p138, 産業図書
- 2) Gilbert W. Castellan : カステラン物理化学 (下), p.895, 東京化学同人