

無機分析のためのプラスチック の上手な分解方法

ジーエルサイエンス株式会社
環境プロジェクト テクニカルプロデューサー 古庄義明
資料提供ご協力 SIIナノテクノロジー 並木健二様

本日の公演は、

要旨を配布しません
要旨は、来月Webにアップします。

本日の公演内容

1. イントロダクション
2. プラスチックの分解方法について
3. 酸分解後のクリーンアップ技術の紹介
4. 有用金属の回収、有害金属の除去技術

プラスチック分解が行われる背景

WEEE指令
RoHS指令
ELV指令

有限資源の再利用
廃棄物から資源回収

重金属規制
Pb, Cd, Cr, Hg

WEEE & RoHS指令 とは？

■WEEE

廃電気電子機器リサイクル指令
Waste electrical and electronic equipment

■RoHS

電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令
The restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment

すべての電子機器は、リサイクルされ、リサイクル品の中には、有害物質が一切含まれてはならないという基本指令

ELV指令とは？

■ELV

廃自動車に関するEU指令
End of Life Vehicles, Directive 2000/53/EC

自動車廃棄物の削減とこれらが環境へ与える影響を軽減することを目指し、RoHS指令が発効する前の2000年5月に成立され、同年10月に制定。
廃棄物の環境負荷、リサイクル処理コストを低減する目的から、Cd、Pb、Hg、Cr6+の使用が一部の例外を除き禁止。

自動車製造における廃棄物は、低減・リサイクルされ、環境に負荷を与える、有害物質を含まないようにする。また新規の製造に関しても使用を一切しないという基本政策

WEEE&RoHS 制定プロセス

共同決定手続きに従う

2000年6月 欧州委員会が提案採択

2001年5月 欧州議会第一読会、修正案採択

2001年12月 理事会が共通の立場採択

2002年4月 欧州議会第二読会、修正案採択

理事会採択／特定多数決採択／調停委員会

2003年初 Directive (指令)

2004年中 (18ヶ月)各加盟国国内法

□ 2006年7月 RoHS有害物質禁止

プラスチック分解には、

酸分解

現状汎用されている手法

熱分解

アルカリ融解

WEEE, RoHS 分析法の比較

一般的に公開されている手法について整理してみると、

マイクロ波分解・ICP-OES

試料採取 → マイクロ波分解容器
 ↓
 硝酸 10ml
 ↓
 マイクロ波分解
 ↓
 移し入れ 100ml全量フラスコ
 ↓
 定容 100mlへ
 ↓
 測定 (Cd)

0.1-0.5g

湿式分解(EN1122)・ICP-OES

試料採取 → ケルダールフラスコ
 ↓
 硫酸・硝酸
 ↓
 分解
 ↓
 白煙発生
 ↓
 過酸化水素水
 ↓
 加熱後移し入れ 100ml全量フラスコ
 ↓
 定容 100mlへ
 ↓
 測定 (Cd)

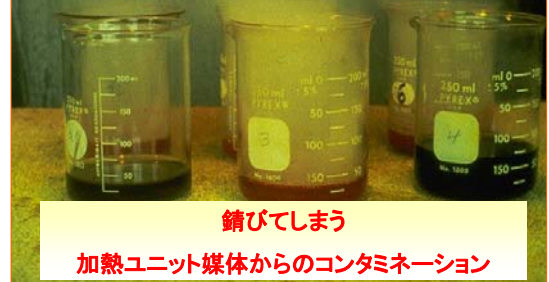
0.5-2.0g

酸分解を行うときの現状と問題点は？

- 1.使用環境に関する問題点
- 2.プラスチック分解に伴う問題点

使用環境に伴うトピックス

一般的な酸分解環境

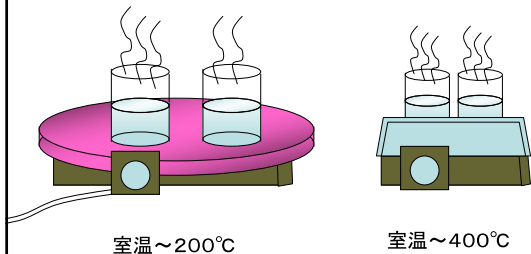


錆びてしまう

加熱ユニット媒体からのコンタミネーション

揮発性元素がロス。 検体同士のクロスコンタミ。

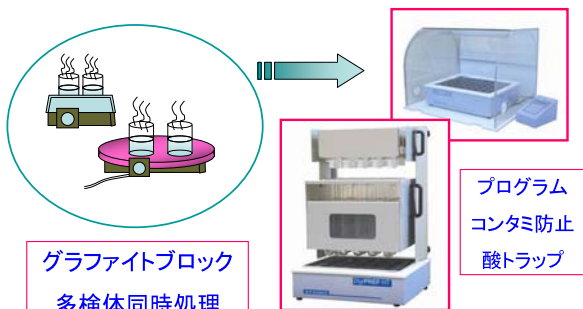
無駄なエネルギーを消費していませんか？



使用する酸の沸点より高めの温度＝過剰に加熱

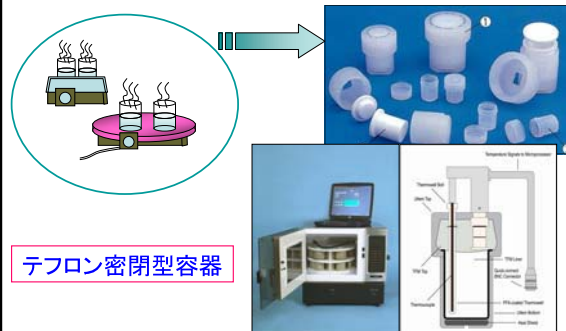
無駄なエネルギー消費を改善

従来法→ブロック方式へ ①



使用する酸の沸点に応じた最適分解温度

従来法→密閉方式へ ②



使用する酸の沸点より高い温度でロス無く分解

酸分解ユニットのポイントは？

分解ユニットのポイント

分解に適した酸の種類、温度

分解に適した容器、システム

使用する酸の特徴を整理する

市販酸の種類・沸点

- 硝酸 (70%) 16N 120°C
- 硫酸 (97%) 36N 320°C
- 過塩素酸 (60%) 9N 200°C
- フッ酸 (50%) 27N 70°C
- 塩酸 (38%) 12N 110°C

•その他混酸系

酸の選択は、

分解したい温度によって

分解したい温度とは、
分解対象試料が解ける温度

使用する酸が選択されたら

使用できる分解容器の材質が重要

市販分解容器の種類と特長 硫酸分解なら、

- ホウ珪酸ガラス:
 - 硫酸乾固OK、HFはNG、価格は△
 - 強アルカリで徐々に浸食、
 - Si、Na、K、Al、Bのメソッドブランク↑
 - 表面加工◎、洗浄容易、極微量分析NG
- 石英:
 - 硫酸乾固OK、HFはNG、高価
 - 強アルカリで徐々に浸食、Siのメソッドブランク
 - 表面加工◎、洗浄容易、極微量分析に最適、

市販分解容器の種類と特長 硝酸分解がメインなら、

- PP ポリプロピレン (*Digi*TUBE):
 - 硫酸乾固NG、臭素NG、130°Cまで、価格◎
 - 高温130°C以上で濃硫酸、濃硝酸や王水に徐々に浸食
 - 表面加工○、洗浄△(ディスポーザル)
- テフロン PFA、PTFE、TFM:
 - 250°Cまで、高温硫酸乾固NG、高価
 - 耐薬品性◎、浸食の心配なし、ぬれ性低く硝酸乾固に便利
 - 表面加工△、汚れ着容易、洗浄△→洗浄方法の確立が重要

一般試料分解に便利な酸と最適分解温度

初心者にも使いやすい、酸の組み合わせ（開放系）

硫酸 樹脂、油系に

- ・酸化・水和・スルホン化
- ・強酸
- ・最適分解温度 230℃以上
- ・ガラス・石英の還流分解
Ba、Pb 注意



硝酸 粉状食品原料、生体試料系に

- ・強い酸化
- ・強酸
- ・最適分解温度 80-120℃
- ・PPの還流分解
Ti、Cr 注意



30%過酸化水素

分解補助
硫酸や硝酸分解に併用

冷まして、余熱で少量ずつ添加

酸の沸点に応じて分解システムを

・硝酸系

- 40℃、70℃、95℃（ヒートブロック）
- 70℃、120℃（ケルダール）



ブロックタイプ

この沸点以上の分解温度で使用したければ、密閉系を利用する

・硫酸系

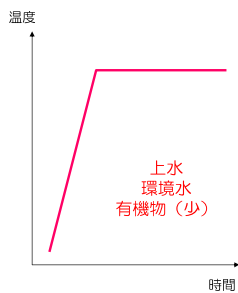
- 80℃、170℃（ヒートブロック）
- 170℃、240℃、380℃（ケルダール）



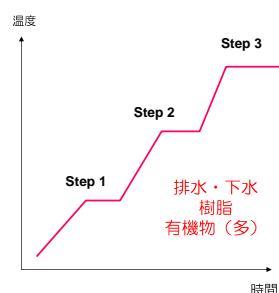
ケルダール

昇温プログラムによる効率的な分解

一段階昇温により有機物処理



多段階昇温により有機物処理



なぜ、プログラム昇温分解が重要なのか

最後に残るポイントは、

分解後の検出方法により
分解後の後処理を決定する

汎用される検出方法

検出方法

- ・ 固形試料 未分解 非破壊分析
 - エネルギー分散型蛍光X線分析 (EDX-XRF)
 - 非破壊分析が可能、感度はサブppm
- ・ 固形試料 酸分解後の分析
 - フレームレス 原子吸光分析 (GF-AAS)
 - 高感度だがダイナミックレンジ狭い、一元素ごと、分析時間長い
 - 高周波誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES)
 - 中感度でダイナミックレンジ広い、他元素同時、分析時間短い

実際の事例の紹介

マイクロ波分解装置によるプラスチック分解の実際

マイクロ波分解ポイント

- 高純度硝酸の使用、補助として過酸化水素
- 分解試薬使用量の減少
- **ただし、220°Cまでに溶解するものに！**
- ひとつの分解容器で可能な分解試料
 - 標準物質 CRMの場合: 0.1-0.3g程度
 - 実試料の場合はマックスで0.1g程度まで
 - 分解容器にセットする酸の量は極力少なくする
 - 圧力モニター付きの分解システムが向いている

条件検討の第一ステップは、

対象元素の値付けのされている

認証標準物質 CRMを利用する

CRMを使って、分解温度、時間、回収率の検証をおこない、実試料へ適用

CRMはルーチン分析では、精度管理に

ポリエチレン認証標準物質CRMの紹介



認証値 (μg/g)

Cd	21.7 ± 0.7
Cr	17.7 ± 0.6
Pb	13.8 ± 0.7
As	3.93 ± 0.15
Br	98 ± 5
Cl	92.9 ± 2.8
Hg	4.50 ± 0.15
S	78 ± 17

標準物質 BCR-681
(ポリエチレン) 販売:西進商事

プラスチック中のCd分析例 実試料



分析結果 (μg/g)

	原料	コード1
マイクロ波	430	46
EN1122		43
	コード2	コード3
マイクロ波	18	540
EN1122	18	535

プラスチック試料を分解する前に

できるだけ、細かく、小さく、均一にする

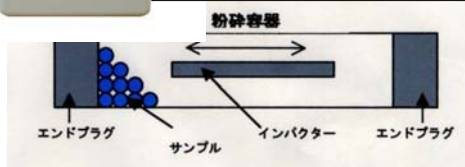
粉碎が難しい試料には、
凍結粉碎システムなどを利用するとよい

凍結粉碎機(SPEX社製) 実試料向け

販売:西進商事



粉碎容器にインパクターとサンプルを入れ液体窒素に浸す。インパクターを往復運動させ、エンドプラグに衝突する際にサンプルを粉碎



凍結粉碎機による粉碎例 (ACアダプター片)



密閉系分解手法

電子レンジを用いたテフロン簡易分解容器(マイクロ波)

ステンレスジャケットを用いたテフロン密閉容器(オープン)

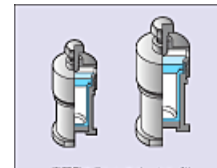
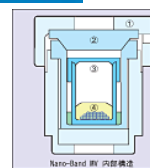
テフロン密閉容器を採用した自動式マイクロ波分解システム

電子レンジ用

酸分解専用 密閉型ステンレスベッセル



オープンやホットプレートと組み合わせて、高圧密閉による湿式分解を行うことが可能です。岩石や砂礫など酸に難溶性な固形試料などを処理する際に有効です。また、密閉型のため、As、Pb、Hgなど揮発・飛散しやすい元素の前処理にも適用可能です。



オープン用ステンレスベッセル

SV-25	25mL	7850-41830	86,000
SV-50	50mL	7850-41835	130,000
SV-100	100mL	7850-41840	186,000

家庭用電子レンジポイント

- 融点の低いプラスチックに(200°Cまで)
- 200W、500Wを使い分ける
- 照射時間を細切れにする(5分、10分)
- 照射と冷却を繰り返す 1セットx2~3回
- 容器は、一個ずつ照射する
- 当然、分解試料は、少なく 0.05 ~ 0.1g
- 硝酸と30%過酸化水素水を利用する

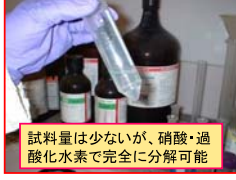
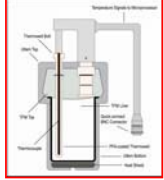
一般のマイクロ波自動分解装置 注意点

- 10検体前後を同時にマイクロ波分解
- 融点は、220°Cぐらいまで、
- できれば、2段階昇温でおこなう。
- あまり高い分解温度に達すると使用しているテフロンベッセルが変形して使い物にならなくなる
- CRMで0.5g分解できても、実試料は違う
- 0.05-0.1gまでが分解範囲
- 硝酸+30%過酸化水素水(1mL) = 5-10mL
- 照射時間は、長くて40分程度にとどめる

WEEE, RoHS マイクロ波分解

マイクロ波分解装置及び分解条件

分解条件 :300W,20分間で210°Cへ昇温し
そのまま10分間保持後冷却



試料量は少ないが、硝酸・過酸化水素で完全に分解可能

分解量は、CRMで0.1-0.5g程度 (サンプルは0.1gまで)

マイクロ波分解装置製品紹介



QLAB 6000
Versatile and Flexible

PCフルコントロールシステム
温度、圧力モニター機能付
メソッド開発に最適
ハイエンドモデル



SIIナノテクノロジー 大阪ラボ設置例



センサー分解容器セット例



分解容器 圧力弁バルブ(OPVバルブ)セット例

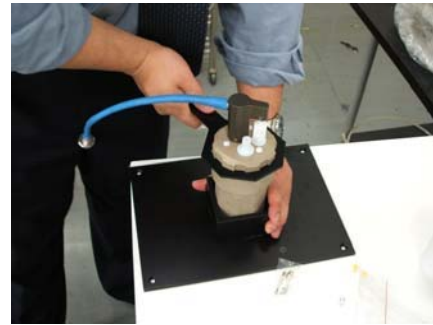


分解容器 一式 写真

センサー分解容器 内部Up写真



締め工具は、あらかじめ実験台に固定して使用する



センサー分解容器セット中



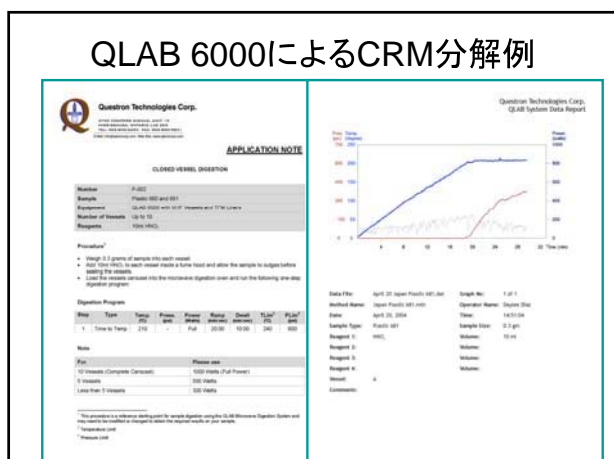
QLAB 6000 (ソフトウェア)

Step	Function	Parameters

QLAB 6000 (ソフトウェア)

No.	Sample Name	Time	Temp.	Pres.	Power
1		0.21	83	-39	750
2		0.22	85	-36	750
3		0.23	84	-46	750
4		0.24	87	-31	750
5		0.25	105	-37	750
6		0.26	110	-19	750

QLAB 6000によるCRM分解例



標準物質中のCd,Cr,Pbの分析結果

マイクロ波分解後、ICP発光分析を行った結果。

分析結果 (μg/g)

	Cd	Cr	Pb
分析値(μg/g)	21.0	18.0	13.2
CV(%)	1.11	1.32	1.18
添加回収率(%)	102	103	100

- 添加回収実験は、分解前に各元素100 μgを添加して行った
- 測定は、n=4で行った

プラスチックマイクロ波分解

まとめ

マイクロ波分解の利点と難点

マイクロ波分解利点

- 標準プラスチックはOK
- 揮発性元素に強い
- 硝酸系で高温分解が可能

マイクロ波分解難点

- 250°C以上の分解温度が必要な樹脂の分解
- 急激な内圧上昇問題
- スケールアップが難しい
- スルーブットが弱い

一方、ケルダール分解方式の利点と問題点は？

ケルダール分解の利点と難点

ケルダール分解難点

- スケールアップ可能 2gまでOK
- 多検体同時有利、スルーブット高い
- 高温分解可能400°Cまで対応可能

ケルダール分解難点

- 硫酸系がメイン→ICP測定物理干渉が心配
- 硫酸系がメイン→硫酸鉛沈殿が心配
- Hgなどの揮発性元素の回収が心配

