

マイクロ波加熱による固体試料の酸溶解

— ガラス固化体への適用検討 —

1997年5月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

マイクロ波加熱による固体試料の酸溶解 ～ガラス固化体への適用検討～

報告者 相内 更子*，菅沼 隆*
安 隆巳*，田中 康正*

要 旨

再処理の溶解工程にて発生する不溶解性残渣物及び高レベル放射性廃液を安定化するガラス固化体等、固体試料中に含まれる元素を分析するには試料の溶液化が不可欠である。今回、密閉容器を用いるマイクロ波加熱酸溶解法（以下、マイクロ波加熱法と記す）の再処理関連分析への応用検討を目的として、模擬ガラス固化体の前処理及び分析を行い、従来の酸溶解分析との比較・検討を実施した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) マイクロ波加熱法において模擬ガラス固化体試料の完全溶解に要する最短時間は7分であり、従来法の2時間と比較して約1/20の時間短縮が可能となった。
- (2) マイクロ波加熱法で溶解に要する最少の混酸量は、従来法の約1/2に低減できた。
- (3) 塩酸で処理すると揮発性物質となるCr₂O₃は表示値通りの分析値が得られ、密閉容器による揮発抑制効果が確認できた。

- (4) 従来法とマイクロ波加熱法での分析値の再現性を比較したところ、後者の変動係数の方が 1.2~1.7 倍優れていた。
- (5) 白金族を含む模擬ガラス固化体試料は、RuO₂ 及び ZrO₂ を除き、決定した混酸量・溶解時間で高い溶解率が得られた。
- (6) 白金族を含む模擬ガラス固化体試料中の ZrO₂ は、溶解時間と添加する混酸量を増やすことにより、完全に溶解できた。一方、RuO₂ の最大溶解率は 12% 程度と低値を示した。

目 次

1. 緒言	1
2. マイクロ波加熱装置の概略	2
2.1 マイクロ波加熱の原理	2
2.2 発生熱エネルギー	2
2.3 マイクロ波の浸透深度	3
2.4 マイクロ波加熱の所要電力	3
2.5 マイクロ波加熱装置の構成	4
3. 試料、試薬及び装置	5
3.1 ガラス固化体試料	5
3.2 試薬	5
3.3 装置	5
4. 試験方法	6
4.1 測定元素と分析条件	6
4.2 試験概要	6
4.3 試験方法	6
4.3.1 ガラス固化体管理試料(STD4)の表示値決定	6
4.3.2 従来法におけるガラス固化体試料の溶解率	7
4.3.3 マイクロ波加熱での最少混酸量	7
4.3.4 マイクロ波加熱での加熱時間	8
4.3.5 従来法とマイクロ波加熱法による分析値の再現性	8
4.3.6 白金族を含むガラス固化体試料の溶解	8
4.3.7 白金族を含むガラス固化体中の ZrO_2 及び RuO_2 の溶解率向上	9
5. 試験結果及び考察	10
5.1 ガラス固化体管理試料(STD4)の表示値決定	10
5.2 従来法におけるガラス固化体試料の溶解率	10
5.3 マイクロ波加熱での最少混酸量	10

5.4	マイクロ波加熱での加熱時間	11
5.5	従来法とマイクロ波加熱法による分析値の再現性	12
5.6	白金族を含むガラス固化体試料の溶解	12
5.7	白金族を含むガラス固化体中の ZrO_2 及び RuO_2 の溶解率向上	13
6.	まとめ	14
7.	今後の計画	15
8.	参考文献	16

図表リスト

図 1	電磁波のスペクトル	17
図 2	マイクロ波電界下の分子の動き	18
図 3	$\varepsilon \cdot \tan \delta$ の分布図	19
図 4	マイクロ波加熱装置の外観	20
図 5	従来法とマイクロ波加熱酸溶解法の操作手順	21
図 6	加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率 —従来法— ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2, \text{Cs}_2\text{O}$)	22
図 7	加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率 —従来法— ($\text{ZrO}_2, \text{NiO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$)	23
図 8	加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率 —従来法— ($\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$)	24
図 9	ふっ酸量の変化によるガラス固化体の溶解率 —塩酸 10ml, 硝酸 5ml— ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2, \text{Cs}_2\text{O}$)	25
図 10	ふっ酸量の変化によるガラス固化体の溶解率 —塩酸 10ml, 硝酸 5ml— ($\text{ZrO}_2, \text{NiO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$)	26
図 11	ふっ酸量の変化によるガラス固化体の溶解率 —塩酸 10ml, 硝酸 5ml— ($\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$)	27
図 12	塩酸及び硝酸量の変化によるガラス固化体の溶解率 —ふっ酸 3ml— ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2, \text{Cs}_2\text{O}$)	28
図 13	塩酸及び硝酸量の変化によるガラス固化体の溶解率 —ふっ酸 3ml— ($\text{ZrO}_2, \text{NiO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$)	29
図 14	塩酸及び硝酸量の変化によるガラス固化体の溶解率 —ふっ酸 3ml— ($\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$)	30
図 15	加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率 —250W=400W=1,2,5min、600W=5min— ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2, \text{Cs}_2\text{O}$)	31

図 16 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率	32
- 250W=400W=1,2,5min、600W=5min - (ZrO ₂ ,NiO,Cr ₂ O ₃)	
図 17 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率	33
- 250W=400W=1,2,5min、600W=5min - (CaO,Fe ₂ O ₃ ,Na ₂ O)	
図 18 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率	34
- 250W=400W=1min、600W=1,2,3,5min - (Al ₂ O ₃ ,CeO ₂ ,Cs ₂ O)	
図 19 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率	35
- 250W=400W=1min、600W=1,2,3,5min - (ZrO ₂ ,NiO,Cr ₂ O ₃)	
図 20 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率	36
- 250W=400W=1min、600W=1,2,3,5min - (CaO,Fe ₂ O ₃ ,Na ₂ O)	
図 21 加熱時間を変化させたときの温度及び圧力の時間変化	37
- 250W=1min,400W=1min,600W=1min -	
図 22 加熱時間を変化させたときの温度及び圧力の時間変化	38
- 250W=1min,400W=1min,600W=3min -	
図 23 加熱時間を変化させたときの温度及び圧力の時間変化	39
- 250W=1min,400W=1min,600W=5min -	
図 24 加熱時間を変化させたときの温度及び圧力の時間変化	40
- 250W=2min,400W=2min,600W=5min -	
図 25 加熱時間を変化させたときの温度及び圧力の時間変化	41
- 250W=5min,400W=5min,600W=5min -	
図 26 白金族を含むガラス固化体の溶解率	42
図 27 加熱時間の変化による溶解率(ZrO ₂)	43
図 28 加熱時間の変化による溶解率(RuO ₂)	44
図 29 混酸量の変化による溶解率(ZrO ₂)	45
図 30 混酸量の変化による溶解率(RuO ₂)	46

表 1	ガラス固化体管理試料(STD4)の目標組成	47
表 2	ICP の測定条件	48
表 3	AAS の測定条件	49
表 4	混酸量の内訳	50
表 5	ガラス固化体管理試料の表示値	51
表 6	従来法とマイクロ波酸溶解による分析値 の標準偏差 (σ) 及び変動係数(CV)	52
表 7	模擬ガラス固化体試料(HTSGC10)の分析値と表示値	53

1. 緒 言

再処理の溶解工程において発生する不溶解性残渣物及び、高レベル放射性廃液を安定化するガラス固化体等、固体試料中に含まれる元素を誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）や原子吸光法（AAS）にて分析しようとする際、試料の溶液化が不可欠である。

現在、工学試験において製造される模擬ガラス固化体中の含有元素を溶液化するには主に酸溶解法が使われているが、これらの溶解法は、①作業手順が煩雑であり、溶解に3時間以上の長時間を要する、②開放系溶解のため腐食性酸蒸気が多量に発生し、目的元素の揮散・損失や試料の相互汚染の可能性があり、信頼性が劣る、③溶解に使用する混酸（塩酸・硝酸・ふっ酸）量が多い、といった課題を有する。このようなことから、従来の酸溶解法の代替となり得る分析前処理法が望まれている。

酸溶解の熱源としてマイクロ波エネルギーを使用する最初の試みは 1975 年に成されており、Samra、Morris、Koirtyokann による最初の論文が発表された⁽¹⁾。以後、開放系における酸溶解法としてマイクロ波エネルギーが応用され、際だった時間短縮が可能であることが実証されており^{(2)、(3)、(4)}、高放射線環境におけるマイクロ波システムの遠隔操作が行われるまでに至っている⁽⁵⁾。

マイクロ波加熱を用いる酸溶解法の特徴には、マイクロ波のエネルギーを吸収した分子運動による試料内部からの加熱、耐圧性密閉容器を使用した加圧と試薬の沸点上昇による急速加熱等⁽⁶⁾が挙げられる。したがって、少量の酸によって試料を短時間に溶解でき、揮発性元素の損失の抑制も可能であり、従来の溶解法に比べて前処理作業が簡略化できる。

今回、ガラス固化体試料のマイクロ波加熱溶解及びその試料の分析を行い、従来の酸溶解による分析値との比較・検討を行った。更に、白金族元素を含むガラス固化体試料についても同様の試験を実施し、マイクロ波加熱溶解の適用性を確認した。

本試験は、マイクロ波加熱法の再処理関連分析への応用検討を目的としており、模擬ガラス固化体を使用した今回の試験はその第一段階に相当する。その試験結果を取りまとめたものが本報告書である。

2. マイクロ波加熱装置の概略

2.1 マイクロ波加熱の原理

マイクロ波はその波長が cm 単位で測定される電磁波の総称で、電波法上では図 1 に示すように 300MHz から 300GHz の間をマイクロ波と規定している。

マイクロ波のような高周波では 1 秒間に 1 万から 1 億回も電流の方向が変化しており、このように交流の周波数が高くなると電流は導体中はもちろん、絶縁物や空間でさえ自由に流れやすくなる性質がある。

誘電体においては、図 2(a)のように、その内部において正のイオンと負の電子が双極子を形成しており、全体としては電界がゼロの状態となっている。いま、電極に高周波電圧を加えると、(b)のようにイオンと電子の対が電界方向に整列する。しかし、(c)のように、電界方向が逆になるとイオン・電子対の方向も逆の配列に変わる。

高周波電圧は周期的にその極性が変わるので電極の電界方向が反転するに伴い双極子の向きも逆転するが、分極の運動は高周波電界に対して遅れを生じるようになる。この遅れの分が分子内摩擦によって熱に変わり、発熱を生じる⁽⁷⁾。

2.2 発生熱エネルギー

誘電加熱によって、物質の単位体積(1cm^3)中に毎秒あたり発生する熱エネルギー P は次式で示される。

$$P = \frac{5}{9} \cdot \epsilon \cdot \tan \delta \cdot f \left(\frac{V}{d} \right)^2 \times 10^{-12}$$

但し、 P : 発生する熱エネルギー (Watt)

ϵ : 物質の誘電率

$\tan \delta$: 物質の誘電力率 (誘電損失角)

f : 周波数 (Hz/s)

V : 電極間電圧 (Volt)

d : 電極間隔 (cm)

したがって、一定物質に対する発熱量は周波数に比例し、電極間電圧の 2 乗に比例する。一方、周波数、電極間電圧、電極間隔を一定とすれば、発熱量は ϵ と $\tan \delta$ の積に比例する。この ϵ と $\tan \delta$ は物質によって決まった値であり、この値の大きいものほど発熱しや

すくなる。この “ $\epsilon \times \tan \delta$ ” を損失係数といい、高周波誘電加熱の適否を決定する重要な要素である。しかし、厳密な意味でいえば、この ϵ と $\tan \delta$ は物質によって一定ではなく、物質の状態、温度などによって異なる。

損失係数の一例を分布図として図 3 に示す⁽⁸⁾。

2.3 マイクロ波の浸透深度

マイクロ波加熱では電磁波の浸透する深さについても十分考慮しなくてはならない。一般にマイクロ波が試料中を通過する際には、その損失係数に応じて熱を発生し、次第に勢力を弱めながら内部に浸透していくので損失が非常に大きい場合（発熱量が大なる場合）、マイクロ波はある深さ以上には到達できなくなる。マイクロ波の浸透する深さ $D(m)$ は、その波長 $\lambda(m)$ 及び試料の電気的性質に支配され、次式で表される。

$$D = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{2}{\epsilon \sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1} \right)^{1/2}$$

但し、
 D : マイクロ波の浸透する深さ (m)

λ : 波長 (m)

π : 円周率

ϵ : 物質の誘電率

$\tan \delta$: 物質の誘電力率（誘電損失角）

上式より、波長が短いほど（周波数が高いほど）、また被加熱物体の誘電率や誘電力率が大きいほど、マイクロ波の浸透する深さは浅くなる。しかし、同一周波数のマイクロ波を用いて同一物体を加熱する場合、マイクロ波の浸透する深さは加熱物体の状態すなわち温度、含水率、密度などによって異なる。

2.4 マイクロ波加熱の所要電力

高周波加熱では電波のエネルギーを物体内で熱エネルギーに転換して加熱するわけであるが、ある物体を同一時間内に所定の温度まで加熱するのに必要なエネルギーは加熱方式にかかわらず一定である。しかし、加熱効率についてはエネルギーを与える手段に依存する。

$M(g)$ の物体の温度を $T(^{\circ}\text{C})$ 上昇させるのに必要な電力 $P(\text{Watt})$ は、物体の比熱を $C(\text{cal/g})$ 、加熱時間を $t(\text{sec})$ とすれば、

$$P = \frac{4.18M \cdot C \cdot T}{t}$$

となる。ただし、上式で得られる所要電力 P は、加熱に必要な最小限の値を示すものである。実際には熱エネルギーの一部が物体の表面から放熱によって失われたりするので、これらの損失分も考慮しなければならない。

2.5 マイクロ波加熱装置の構成

今回、使用したマイクロ波加熱装置の外観は図 4 のとおりである。

試料の入った容器内ではマグнетロンから発生されるマイクロウェーブのエネルギーを吸収して分子運動が盛んになり、容器内の圧力が温度の上昇にしたがって高まる。また圧力が上昇すると溶解試薬の沸点が高くなり、加圧によって溶解試薬は試料内部に浸透する。

図 4 のターンテーブルには計 10 本の耐圧性密閉容器を収容でき、うち 1 本はモニター用の容器である。

モニター用容器内に挿入された温度と圧力のプローブを使用して温度と圧力の測定が可能である。温度の測定には光ファイバーを用いており、黒体放射におけるシュテファンボルツマンの法則（黒体の総放射エネルギーは絶対温度 T の 4 乗に比例）に従い、溶液の赤外光を測定することで温度を観測できる。また、圧力測定については、圧力トランジューサーラインに満たした水を媒介にして圧力がセンサーに伝わる仕組みとなっている。

3. 試料，試薬及び装置

3.1 ガラス固化体試料

- (1) 管理試料 (STD4)
- (2) 模擬試料 (HTSGC10)

STD4 は蛍光X線の検量線作成のための管理試料として以前、使われていた試料であり、 HTSGC10 は白金族元素を含む模擬ガラス固化体である。

STD4 については試料作製時の成分組成がわかっているので、これを表1に示す。しかし、これらの値はあくまでも分析の際の目安となるものであって、正確な分析値とは必ずしも一致しない。

3.2 試薬

- (1) 塩酸(conc.)
- (2) 硝酸(conc.)
- (3) ふっ酸(conc.)
- (4) ほう酸(4%w/v)

3.3 装置

- (1) マイクロ波加熱装置 : O·I·Analytical 製 Model 7165
- (2) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 : 島津製 ICPS-2000
- (3) フレーム原子吸光分析装置 : 日立製 180-80型
- (4) エッペンドルフピペット(200、500、1000 μ l) : Eppendorf 社製

4. 試験方法

4.1 測定元素と分析条件

測定を行った元素は STD4 が、Al、Na、Ca、Fe、Ni、Cr、Zr、Cs、Ce の 9 元素であり、HTSGC10 の実試料については以上の元素から Ce を除いて白金族である Ru を加えた 9 元素である。これらの元素はガラス固化体中で酸化物の状態で存在すると考えられる。

また、測定元素に偏りが生じないように従来の分析依頼の中で測定頻度の高い元素、含有率の高いものをアルカリ金属、アルカリ土類金属、白金族、希土類等に分類して選定した。

また、測定機器についてであるが、Na、Cs は原子吸光分析装置(AAS)、それ以外の元素は ICP 発光分光分析装置を用いて測定を行った。表 2 に ICP、表 3 に AAS の測定条件を記す。

4.2 試験概要

微粉化したガラス固化体試料に塩酸、硝酸、ふっ酸の混酸を加え、マイクロ波加熱装置を使って溶解し、溶液化した。この溶液中の代表元素(Al, Na, Ca, Fe, Ni, Cr, Zr, Cs, Ce)を原子吸光分析装置、ICP 発光分光分析装置により定量して酸化物補正を行い、各酸化物の溶解率を求めるとともに、従来の酸溶解法との比較評価を行った。

また、溶解に必要な最少の混酸量及び最短時間を検討するために、各混酸量とマイクロ波装置の加熱時間をパラメータにとり、上記の方法に従い試験を実施した。

これらの諸条件を検討した後、白金族を含む模擬ガラス固化体試料を用いて設定条件下でのマイクロ波加熱溶解を行い、実ガラス固化体試料への適用性を評価した。

4.3 試験方法

4.3.1 ガラス固化体管理試料(STD4)の表示値決定

従来の酸溶解法による前処理及び分析を行い、各元素の表示値を決定した。

塩酸 10ml、硝酸 5ml、ふっ酸 5ml、過塩素酸 5ml の混酸を試料の入ったテフロンビーカーに加えて砂浴上で約 3 時間半加熱し、試料を乾固寸前の状態にした。放冷後、HCl(1+1)5ml と水 30ml を加え、再び約 20 分間加熱した。不溶解残渣がある場合はこれを濾過し、希釀、分取して測定を行った。並行分析数は 5 回(n=5)である。

また、 Cr_2O_3 は塩酸で処理すると揮発性物質となるため従来法では分析値に負の影響を及ぼす。よって、ふっ酸及び過塩素酸を除いた前処理法により、揮発損失が生じないようにして分析を行った。なお、マイクロ波加熱法による分析手順は 4.3.3 項以降に記した。

従来法とマイクロ波加熱法の操作手順をフローチャートで表し、比較したものを見図 5 に示す。

4.3.2 従来法におけるガラス固化体試料の溶解率

先に述べたように、従来法による酸溶解では試料の溶解及び乾固寸前までの濃縮に 3 時間半を要する。これは、ICP 発光分析時の酸調整を容易にするため、試薬として添加したふっ酸を過塩素酸で白煙処理して飛ばすのに要する時間であり、元素の溶解そのものに要する時間ではない。つまり、元素によっては乾固以前に溶解が完了していると考えられる。そこで、選定元素が加熱開始から何分後に完全溶解しているのかを確認するため、加熱時間が各々 0 分、30 分、1 時間、2 時間、3 時間半（乾固寸前）である溶液を分析し、溶解率を求めた。

また、並行して混酸のみが入ったテフロンビーカーを各々の試料と同時間サンドバス上で加熱し、ICP 分析におけるプランク試験用及び検量線作成時の酸濃度調整用として使用した。

4.3.3 マイクロ波加熱での最少混酸量

マイクロ波加熱法では急速加熱が可能でしかも密閉系であるため試薬として加える混酸量は少なくて済む。そこで、従来法での混酸量からどれだけ酸の量を減らせるか試験を行った。ただし、マイクロ波加熱法ではふっ酸を除去するための乾固操作が不要となるので過塩素酸は添加しなかった。よって、使用した混酸は塩酸、硝酸、ふっ酸の 3 種である。

また、マイクロ波装置による溶解状態を評価するため、溶解後の溶液は図 5 に示したとおり、放冷後、直接希釈して測定した。この際、ICP 分析装置のガラス部分をふっ酸から保護するため、マスキング剤としてふっ酸量の 12 倍のホウ酸を添加した。検量線用溶液にも同濃度の酸及びホウ酸を加えてマトリックスマッチングを行った⁽⁹⁾。

試験はまず、塩酸 10ml、硝酸 5ml を一定にしてふっ酸量を 5、3、1、0ml と減少させ、ふっ酸量の変化による影響を調べた。ふっ酸量の検討後、塩酸、硝酸量をそれぞれ 8 と 4、6 と 3、4 と 2ml に減少させ、溶解に必要な最少の混酸量を設定した。

マイクロ波加熱法では、試料や試薬の量、使用する耐圧性密閉容器の数、及びマイクロ波の出力や誘電時間によって溶解条件が変化する。よって、試料 0.2mg、並行処理ベッセル 4 本（温度・圧力のモニター用ベッセル 1 本を含む）、マイクロ波出力条件 250W5 分・400W5 分・600W5 分の計 15 分の溶解時間に条件を統一し、試験を行った。

4.3.4 マイクロ波加熱での加熱時間

続いて、溶解に要する最短時間を検討する試験を行った。急激な加熱を避けるため装置の出力は 4.3.3 項と同様、250W・400W・600W と段階的に上昇させ⁽¹⁰⁾、それぞれの出力での加熱時間を減少した。

まず始めに、出力 600W での加熱を 5 分間に固定し、250W・400W での加熱を 5、2、1 分と短縮した。250W・400W における加熱時間の設定後、600W での加熱を 5、3、2、1 分に減少させ、溶解に要する最短時間を検討した。

4.3.5 従来法とマイクロ波加熱法による分析値の再現性

マイクロ波加熱装置は密閉系であるため相互汚染がなく、オフガスの放出が抑制されるので開放系である従来法に比べて分析値の再現性が良いと考えられる。このことを確認するため両者の前処理法によってガラス固化体管理試料(STD4)を溶解し、Zr,Fe,Cr,Na の 4 元素を分析した。並行 5 回($n=5$)の分析で得られた分析値から標準偏差 (σ) 及び変動係数 (CV) を算出し、これらの値を比較・検討した。

また、従来法による揮発性元素の損失については、Cr の分析値を用いて評価した。

4.3.6 白金族を含むガラス固化体試料の溶解

4.3.3 と 4.3.4 項により、マイクロ波加熱溶解に必要な最少の混酸量及び最短時間が設定できた。

しかし、これらの条件は管理試料である STD4 について検討した結果であり、組成の異なる試料にも適用できるとは限らない。そこで、難溶性である白金族元素を含む模擬ガラス固化体試料(HTSGC10)を用いてその適用性を確認した。

4.3.7 白金族を含むガラス固化体中の ZrO₂ 及び RuO₂ の溶解率向上

4.3.6 で検討した結果、白金族を含むガラス固化体中の ZrO₂ 及び RuO₂ は他の元素と比較して溶解率が低いことがわかった。そこで、ZrO₂ の完全溶解及び RuO₂ の溶解率向上を目標に、混酸量、マイクロ波出力及び加熱時間を変化させ、これらの溶解条件を検討した。

まず、マイクロ波加熱装置の加熱時間をパラメータとする試験を行った。出力 600W5 分を一定にして 250W、400W を各 5,3,1 分と変化させた。長時間、高圧力をかけることは安全上の問題があるため最大加熱時間は 15 分とした。この際、添加した混酸量は 4.3.3 項で設定した塩酸 6ml、硝酸 3ml、フッ酸 3ml の計 12ml である。

次に、混酸量をパラメータとした試験では加熱時間を 250W5 分、400W5 分、600W5 分の計 15 分で一定にし、試料の溶解を行った。添加した混酸量は 12ml から 20ml までを 5 段階に分けて增量した。詳しい混酸量の内訳を表 4 に示す。

5. 試験結果及び考察

5.1 ガラス固化体管理試料(STD4)の表示値決定

得られた分析結果は元素濃度(ppm)であるため、補正值を使って酸化物重量(%)に補正した。補正後の値を各元素の表示値とし、表5に示す。

表1に示された目標組成値と比べて若干差のある酸化物もあるが、表5の値を表示値とし、マイクロ波加熱溶解で得られた分析値と比較することとした。

5.2 従来法におけるガラス固化体試料の溶解率

それぞれの加熱時間での溶解率を表す、溶解時間の変化によるガラス固化体の分析結果を図6,7,8に示す。

これらの図より、全元素が高い溶解率を得るには2時間以上の加熱が必要であることがわかった。しかし、 ZrO_2 及び NiO を除き、混酸を加えた直後に濾過して分析を行った場合（すなわち加熱操作なしの場合）でも予想以上に溶解率が高い。

図7の Cr_2O_3 については、加熱30分で高い溶解率を示した後、加熱時間が長くなるにつれて溶解率が減少している。酸化クロム(VI)を塩酸で処理すると二塩化二酸化クロム（塩化クロミル）が生成し、この生成物の沸点は117°Cと低い⁽¹¹⁾。よって、加熱30分時点では、溶液の温度が塩化クロミルの沸点に達していなかったため揮発は起こらず、その後、溶液温度が上昇して揮散損失が生じ、溶解率が下がったと予想される。

5.3 マイクロ波加熱での最少混酸量

図9,10,11は塩酸及び硝酸量を一定としたときのふっ酸量の変化によるガラス固化体の分析結果を表しており、図12,13,14はふっ酸3ml下での塩酸、硝酸量の変化による分析結果である。

Csの測定にはフレーム原子吸光分析装置を用いたが、硫酸を加えて塩化セシウムの沈殿物ができるのを防ぐ他に、Csは最もイオン化しやすい元素なのでKClを添加してイオン化干渉を抑えた後、分析を行った。よって、図9に示すように Cs_2O の溶解率がふっ酸量の増加とともに減少しているのは、イオン化干渉が起きているからではなく、ふっ酸のマスキング剤として加えたほう酸によるAAS測定への妨害と考えられ、ほう酸60ml（このときのふっ酸量:5ml）で Cs_2O の溶解率は約5%程度下がっている。

また、図 10 より ZrO_2 の溶解率はふっ酸を加えないと、急激に下がることがわかった。 ZrO_2 は従来法の酸溶解においてもふっ酸を添加しないと溶解しない難溶性の元素であり、マイクロ波加熱でも同様のことが言えた。全元素共に、ふっ酸量が 3ml 以上では良好な溶解率を示しており、ふっ酸量は 3ml が最適であることがわかった。

図 12,13,14 は塩酸及び硝酸量を減少させた場合の影響を示しており、塩酸と硝酸量の比は常に 2:1 とした。図を見ると塩酸 6ml、硝酸 3ml を境にして溶解率がわずかに減少している。

マイクロ波加熱法では各試験における条件を同一にするため、酸量の減少分を水で補って耐圧性密閉容器内の溶液量を一定（20ml）とした。つまり、混酸量が減少すればその分水の量が多くなる。図 3 に示したように水の損失係数は他の媒体に比べ非常に大きいため水が多いほど加熱が促進されるように思われるが、実際には内部に酸などの導電性のイオンが溶け込んでいる場合の方がマイクロ波加熱は強くなる⁽¹²⁾。よって適度な酸が必要であり、今回の試験ではその量が塩酸 6ml、硝酸 3ml、ふっ酸 3ml であることがわかった。これは、従来法に比べ、塩酸が 4ml、硝酸及びふっ酸は 2ml だけ少なく、総量で約 1/2 の混酸が低減できることになる。

5.4 マイクロ波加熱での加熱時間

出力 600W 5 分を一定にして 250W・400W での加熱時間を 5,2,1 分と短縮した場合の分析結果が図 15,16,17 である。図を見ると、どの元素の溶解率もほぼ 100% であり、250W・400W での加熱時間は各 1 分で十分であることがわかった。

図 18,19,20 には 250W・400W 各 1 分を一定にして 600W を 5,3,2,1 分に変化させた場合の結果が示してある。出力の最も高い 600W での加熱時間を短縮すると可溶性の Na を除くほとんどの元素の溶解率は大きく減少した。

この原因として考えられるのは、試料と試薬の入った耐圧性密閉容器内の圧力の低下である。図 21,22,23,24,25 に加熱時間を変化させた場合の温度及び圧力のモニター結果を示す。これらの図において温度の上昇傾向はほとんど同じと言える。しかし、圧力に注目すると、図 21,22 では全く圧力の上昇が見られない。圧力の上昇は温度の上昇より約 5,6 分遅れているので、加熱時間の少ない図 21,22 は試料の溶解に大きく貢献する加圧効果を受けておらず、溶解も進んでいないことがわかった。また、図 25 において加熱 13 分以降、温度が下がっているのは装置の安全構造上、200°C を越えると温度制御が働くためである。

よって、溶解に必要な最短時間は 250W・400W・600W でそれぞれ 1 分、1 分、5 分の計 7 分であった。従来法では図 6 に示したように全ての元素が溶解するまで約 2 時間を要するので、加熱時間が 7 分であるマイクロ波加熱法では大幅な時間短縮が達成できたことになる。

また、従来法ではサンドバス等の加熱装置が所定温度に達するまでに約 2 時間かかり、乾固後、更に加熱溶解操作が伴うので準備時間や再溶解の時間を含めると溶解操作にかかる時間は 5 時間を優に超える。これとは対照的に、マイクロ波加熱は高温度・高圧力に達するまでの時間が極めて短く、大変有用な前処理法と言える。

5.5 従来法とマイクロ波加熱法による分析値の再現性

従来法とマイクロ波加熱法で前処理を行った試料の分析結果を再現性の面から比較するため、標準偏差 (σ) と変動係数 (CV) を計算し、表 6 にまとめた。

表 6 に示すように、測定対象元素においてマイクロ波加熱法の再現性は 1.2~1.7 倍優れていることがわかる。特に微量の元素を測定する際、再現性の善し悪しが分析結果に大きく影響するため、精度の良い分析値を得るにはマイクロ波装置での前処理が望まれる。

また、従来法における酸化クロムの溶解率は 91.9% であり、残りの 8.1% は揮散したと考えられる。一方、マイクロ波加熱法では 100% の溶解が達成され、揮発元素の抑制効果がはっきりと現れた。

5.6 白金族を含むガラス固化体試料の溶解

白金族(Ru)を含むガラス固化体試料(HTSGC10)の分析結果を表示値とともに表 7 に示す。表示値は、過去に従来法によって分析したときの値を利用した。

また、表 7 の結果から溶解率のグラフを作成し図 26 とした。

図 26 より RuO_2 と ZrO_2 以外の分析値は、表示値との偏りが認められず、検討した混酸及び加熱時間の条件下でマイクロ波加熱法が十分適用できることがわかった。一般に、表示値に対する分析値の誤差が 3% 以内であれば、その分析値は有効であると見なされる。

なお、マイクロ波装置で試料を溶解した後、不溶解物が残ったのでこれを濾過して乾燥させ、蛍光 X 線分析にて定性分析を試みたところ、溶解率の低かった RuO_2 と ZrO_2 が検出され、これら 2 元素の不溶解が確認できた。また、ルテニウムについては RuO_4 が揮発性物質であるが、密閉容器を使用しているため揮発による分析値への影響は無視できる。

5.7 白金族を含むガラス固化体中の ZrO₂ 及び RuO₂ の溶解率向上

5.6 項にて RuO₂ と ZrO₂ を完全に溶解できなかったことから溶解条件の再検討を行った。図 27,28 に加熱時間の変化によるガラス固化体中の RuO₂ 及び ZrO₂ の溶解率を示した。加熱時間を 15 分に設定しても ZrO₂ の溶解率は 100% に達しなかったが、Ru については加熱時間を長くすると 2% から 10% まで溶解率が上昇した。

次に、混酸量の変化による溶解率を図 29,30 に示す。図 29 より ZrO₂ は混酸を 14ml (塩酸 6ml、硝酸 3ml、ふっ酸 5ml) 加えたところで完全に溶解している。以上のことから ZrO₂ の溶解には加熱時間より混酸 (特にふっ酸) 量が影響することがわかった。

ZrO₂ と逆に RuO₂ は、混酸量を増やしても溶解率はほとんど変化せず (図 29) 、加熱時間が溶解に大きく影響すると推定される。よって溶解を繰り返し行い、積算の加熱時間を長くすることにより Ru の完全溶解が可能になると思われる。

最終的に今回の試験条件において白金族元素である RuO₂ を完全に溶解することはできなかったが、従来法での溶解が困難であった RuO₂ の溶解率を 10% までに改善できたことは注目に値する。

このようなことから、本研究の第二段階である、酸化プルトニウムの溶解を模擬した酸化セリウム (RuO₂ 同様、難溶性物質) の溶解試験にマイクロ波加熱法が適用できるのではないかと期待できる。

なお、マイクロ波加熱法を日常的なガラス固化体分析へ適用するに当たっては、今回の評価対象外元素についても溶解特性を評価しておく必要がある。

6. ま と め

ガラス固化体中の含有元素を溶液化する従来の酸溶解法の時間短縮及び作業の簡略化等を目的として、マイクロ波による加熱酸溶解法の実用性を確認した。また、マイクロ波加熱法と従来法の2通りの方法で前処理を行ったガラス固化体試料溶液の分析値を比較して、分析精度の向上についても検討した。

本試験で得られた主要な結果をまとめると次のようになる。

- (1) 従来法において、ガラス固化体試料中の酸化物(Al, Na, Ca, Fe, Ni, Cr, Zr, Cs, Ce)の完全溶解に必要な時間は約2時間であり、乾固までの濃縮操作を含めると約3時間半であった。
- (2) マイクロ波加熱法では、溶解に要する最少の混酸量を従来法の約1/2に低減できた。更に、易溶性元素であるNa₂Oでは更に混酸量が低減できる、ふっ酸量が減少するとZr₂Oの溶解率が急激に低下する等、分析の目的とする元素によって必要な最少混酸量が変化することがわかった。
- (3) 加熱時間はマイクロ波出力に依存するが、ガラス固化体試料の完全溶解に要する最短時間は、250W、400Wで各1分、600Wで5分の計7分であった。これは、従来の加熱時間の約1/20に相当し、大幅な時間短縮が達成できた。
- (4) 沸点が低い塩化クロミルとなって揮発する可能性のあるCr₂O₃を指標元素として揮発評価を行った結果、マイクロ波加熱法では表示値とおりの分析値が得られ、密閉容器による揮発抑制効果が確認できた。
- (5) 従来法とマイクロ波加熱法による前処理を行い、得られた分析値の再現性を比較したところ、マイクロ波加熱法の変動係数(CV)は従来法と比較して1.2~1.7倍優れており、より精度の高い分析値であることがわかった。この要因には、マイクロ波による加熱の均一化と密閉容器による相互汚染の回避等が考えられる。
- (6) 白金族を含む模擬ガラス固化体試料は、RuO₂及びZrO₂を除き、設定した混酸量・加熱時間によって十分高い溶解率が得られるとわかった。
- (7) 白金族を含む模擬ガラス固化体試料中のZrO₂は、加熱時間が15分、添加した混酸が14ml(塩酸6ml、硝酸3ml、ふっ酸5ml)という条件下で完全に溶解した。一方、RuO₂については、本試験における最大加熱時間(15分)及び最大混酸量(15ml)であっても、12%の溶解率しか得られなかった。

7. 今後の計画

現在、本試験の第二段階として、作業に長時間を要する酸化プルトニウムの溶解にマイクロ波加熱装置が応用できるか検討するため、酸化プルトニウムと溶解特性が類似している酸化セリウムを用いた溶解模擬試験を行っている。

また、マイクロ波加熱装置のホット化を目指して、グローブボックス型装置の改良及び設計を行い、実酸化プルトニウムを使用した溶解試験に備える。

8. 参考文献

- (1) A.Abu-Samra, J.S.Morris, S.R.Koirtyohann, Anal.Chem.1975,47,1475-1477
- (2) R.A.Nadkarni, Anal.Chem.1984,56,2233-2237
- (3) W.R.Alexander, T.M.Shimmield, J.Radioanal.Nucl.Chem.1990,301-310
- (4) 谷元真奈美, 福村浩隆, 分析化学, 1996, 357-361
- (5) H.M.Kingston, L.B.Jassie, Introduction to Microwave Sample Preparation, American Chemical Society, 1988, 188-202
- (6) Lynn B. Fischer, Microwave Dissolution of Geologic Material, Anal.Chem.1986,58,261-263
- (7) 露木英男, 首藤厚, 食品のマイクロ波加熱, 建ぱく社, 1474, 1-5
- (8) 柴田長吉郎, 工業用マイクロ波応用技術, 電気書院, 11
- (9) 久保田正明 他, ICP 発光分析法, 共立出版株式会社, 1988, 160-161
- (10) Analytical Microwave System Operator's Manual, O·I·Analytical
- (11) 化学大辞典, 東京化学同人, 1662
- (12) 越島哲夫, マイクロ波加熱技術集成, (株)NTS, 1996, 4, 10

100m	10m	1m	10cm	1cm	1mm	100 μm	10 μm	1 μm	100nm	10nm	1nm
HF	VHF	UHF	SHF	EHF		1R			VISIBLE	UV	X-RAY
RF		MICROWAVES									
1MHz	10MHz	100MHz	1GHz	10GHz	100GHz	1THz	10THz	100THz	1PHz	10PHz	100PHz
											1EHz

上段・波長 中段・バンド名 下段・周波数

図1 電磁波のスペクトル

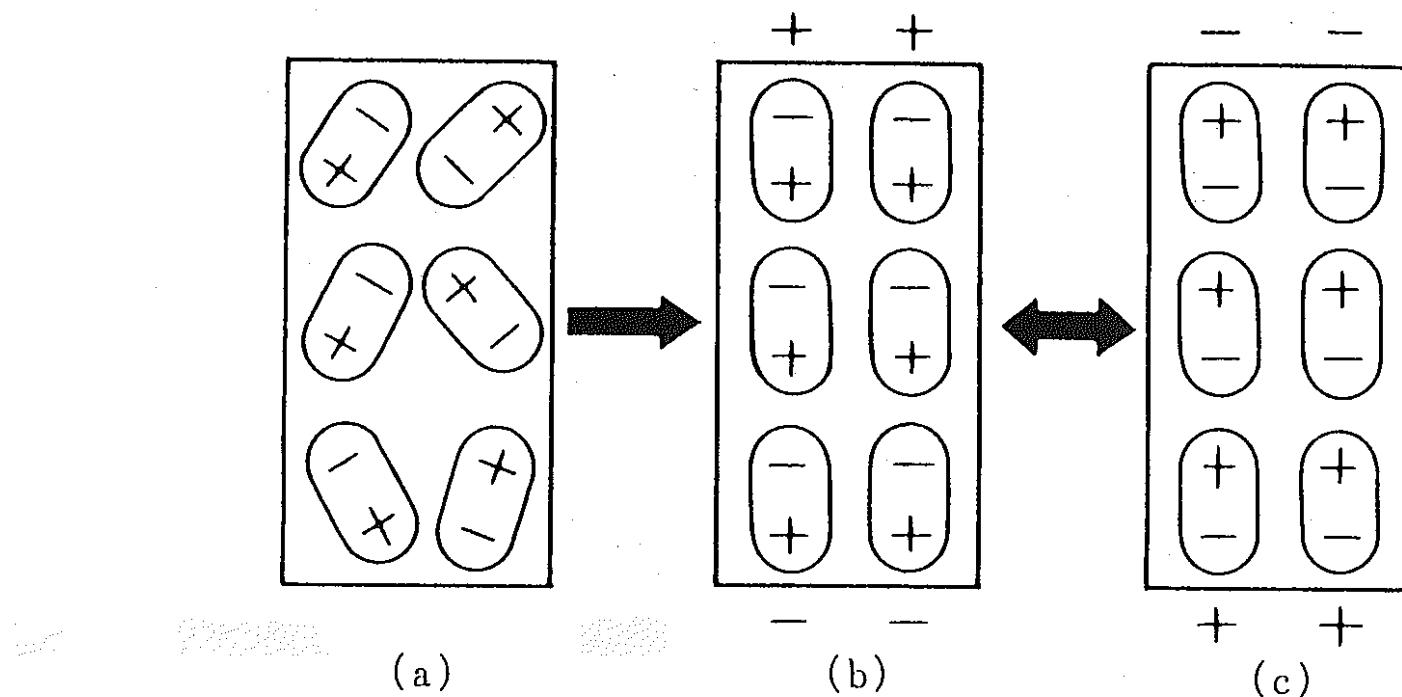
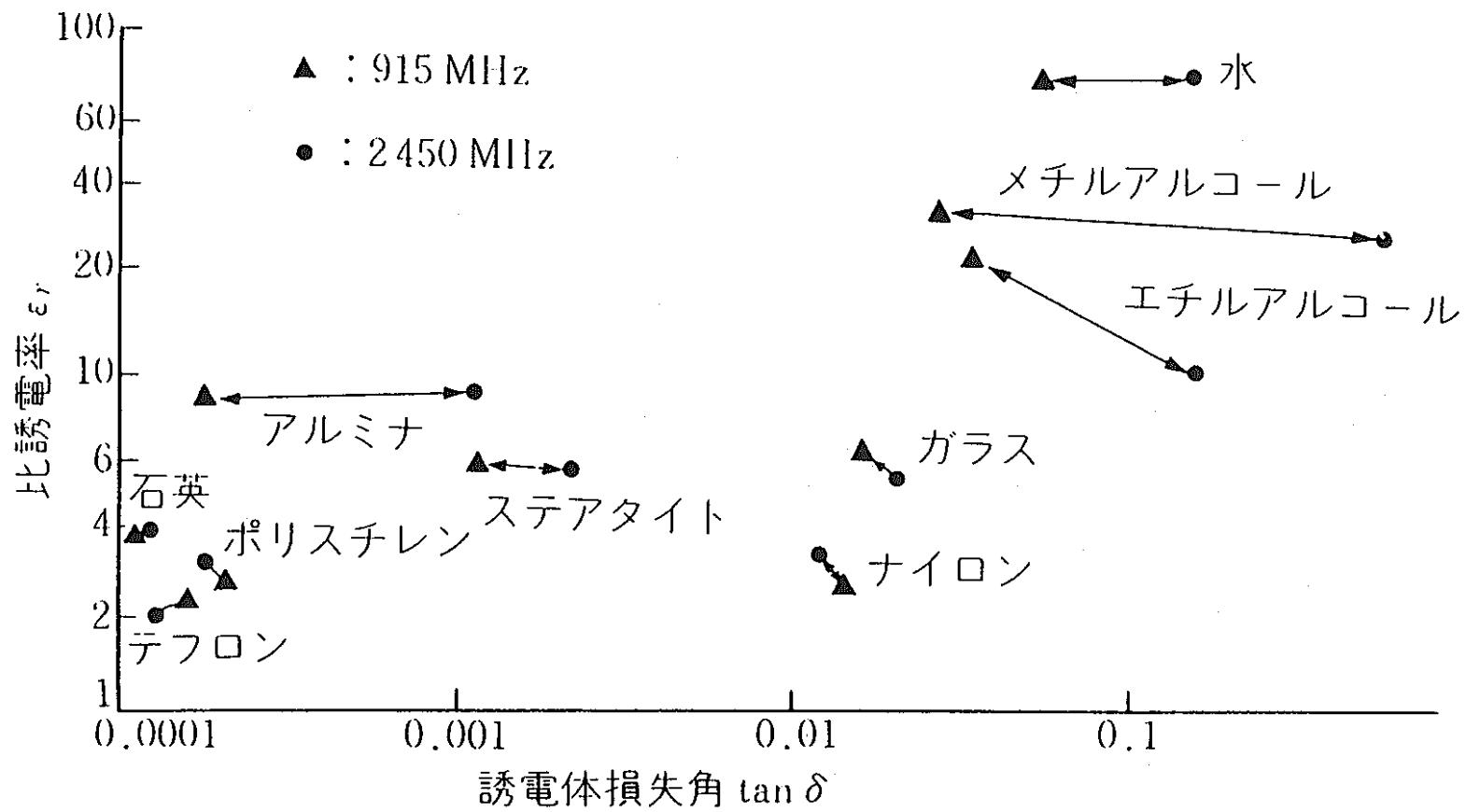


図2 マイクロ波電界下の分子の動き

図3 各種物質の誘電加熱における損失係数 ($\epsilon \cdot \tan \delta$) 例

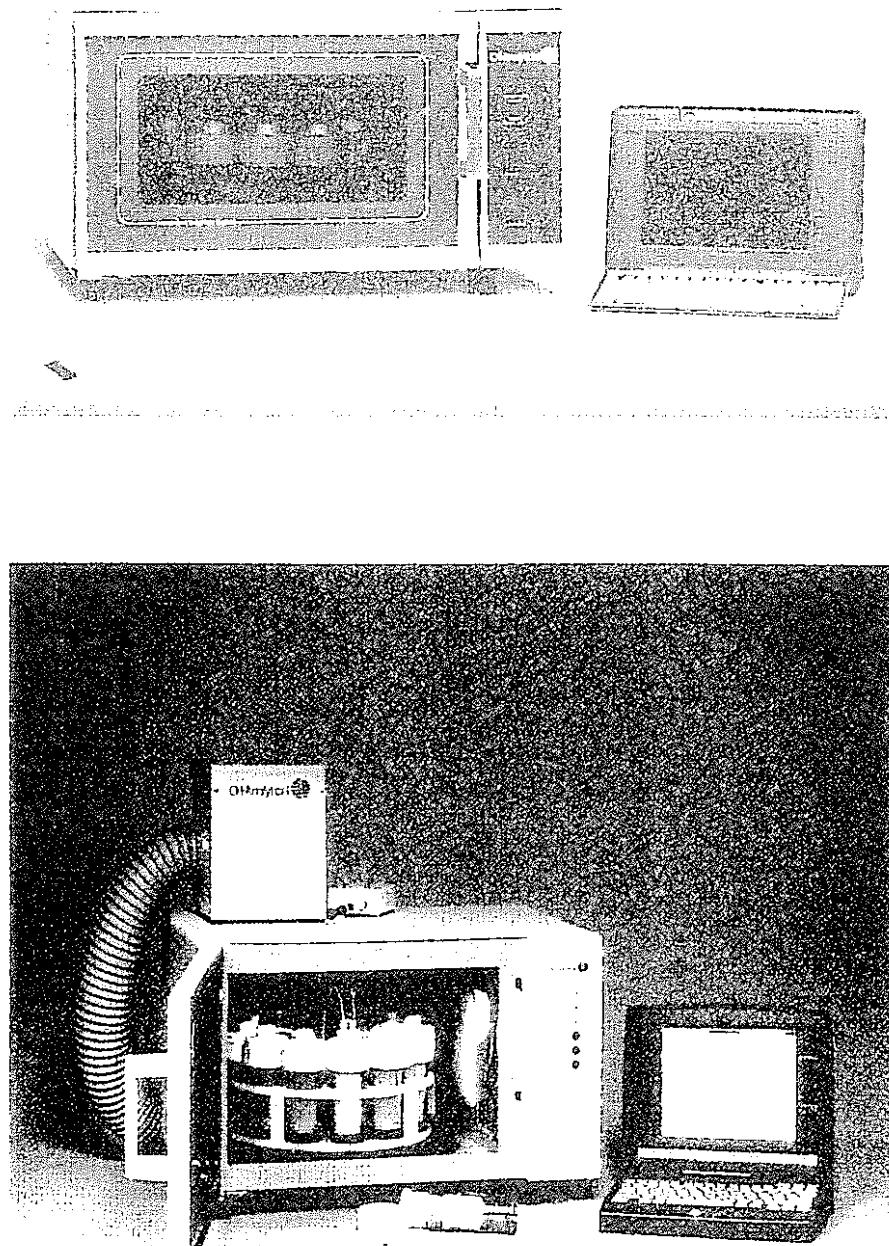


図4 マイクロ波加熱装置の外観

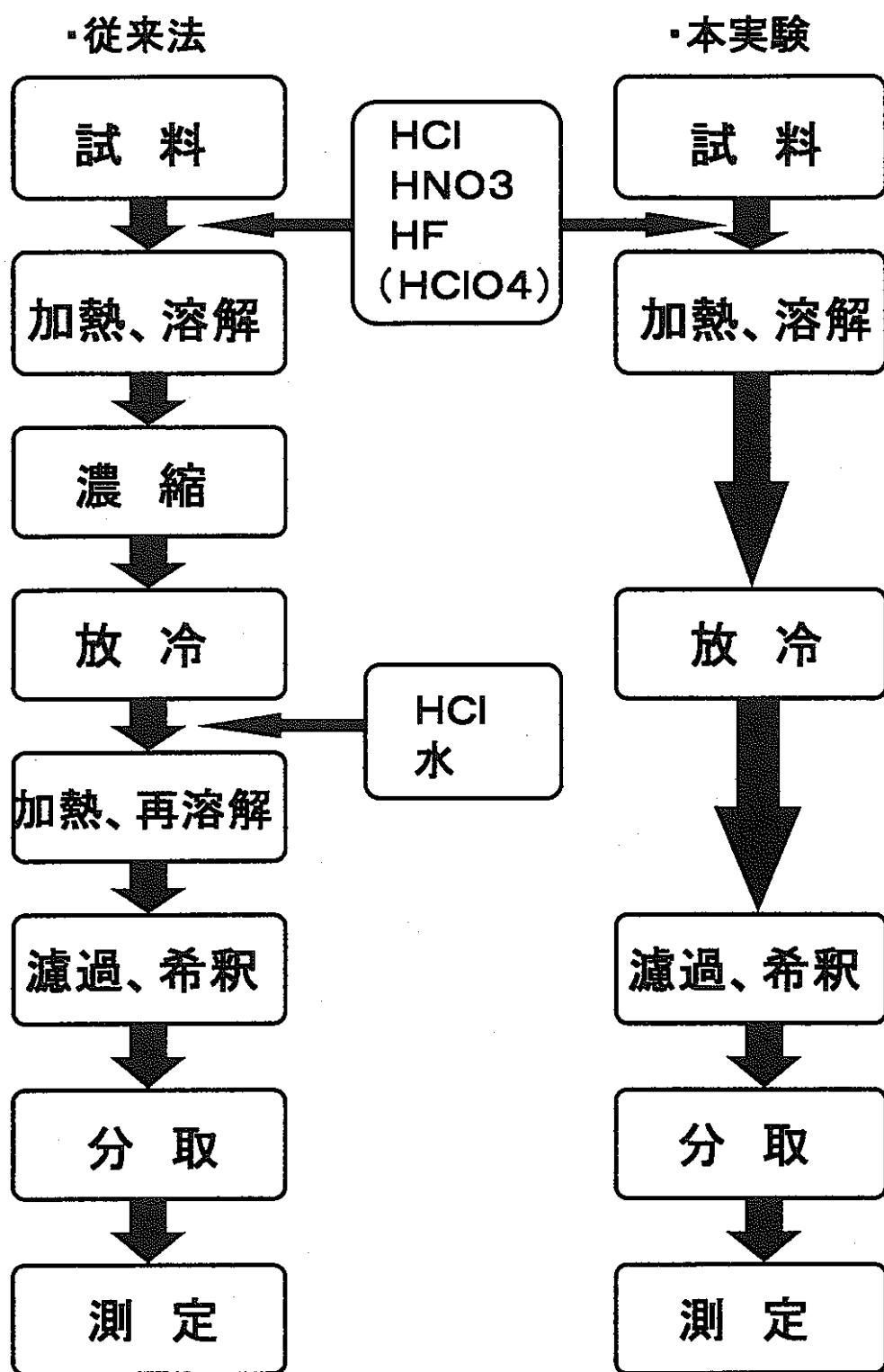


図5 従来法とマイクロ波加熱分解法の操作手順

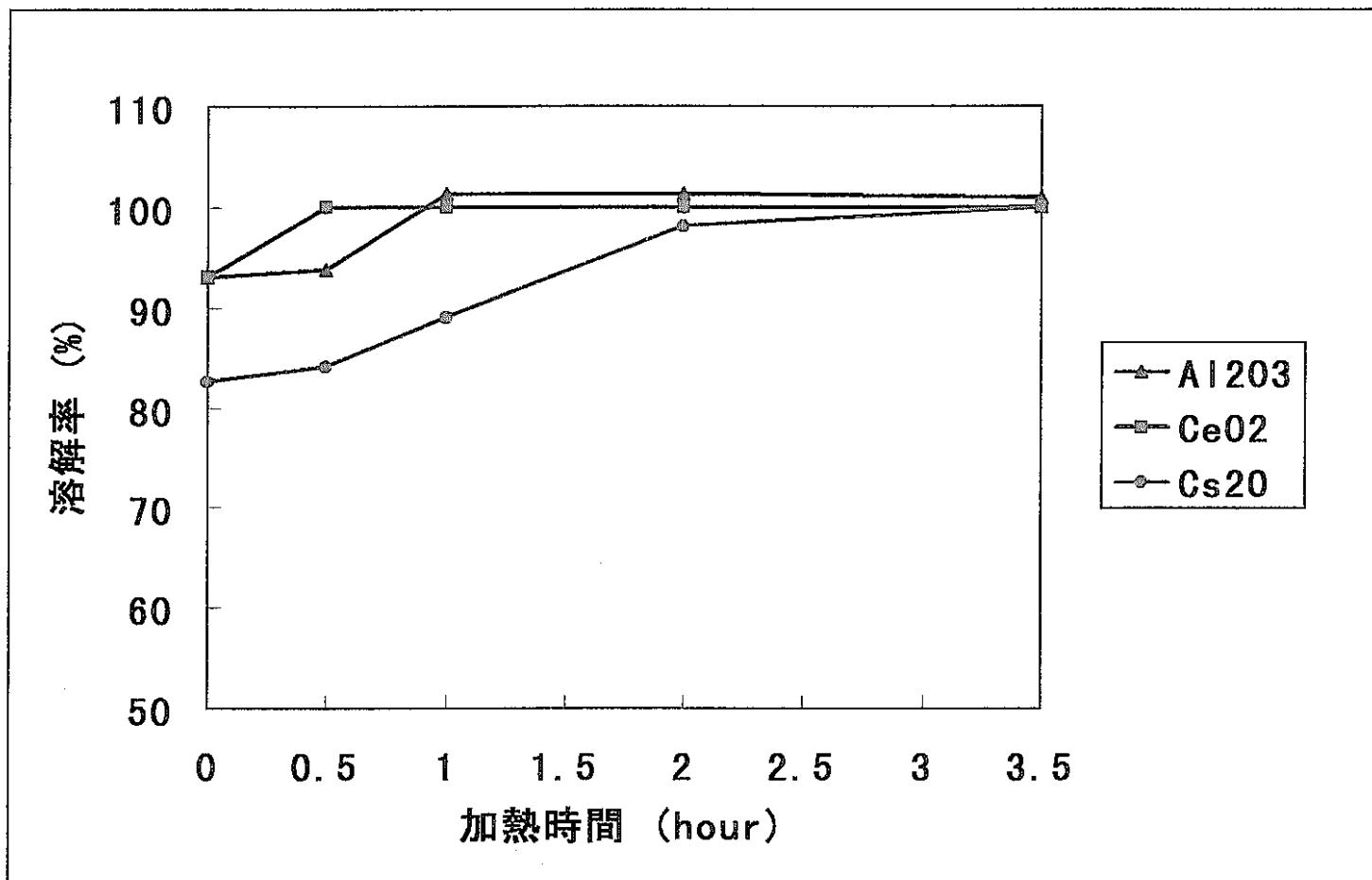


図 6 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率（従来法）
(Al_2O_3 , CeO_2 , Cs_2O)

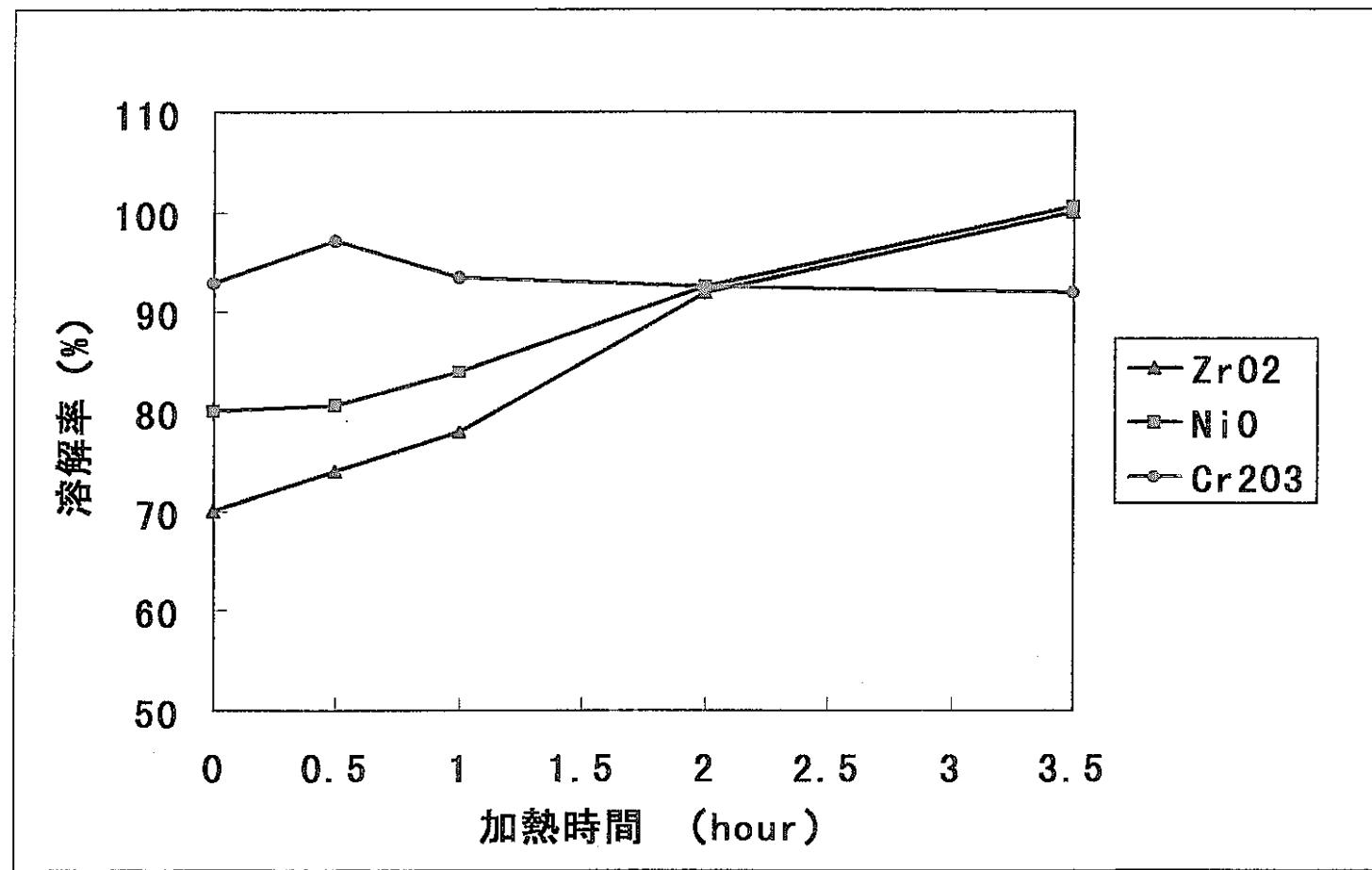


図7 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率（従来法）
(ZrO₂, NiO, Cr₂O₃)

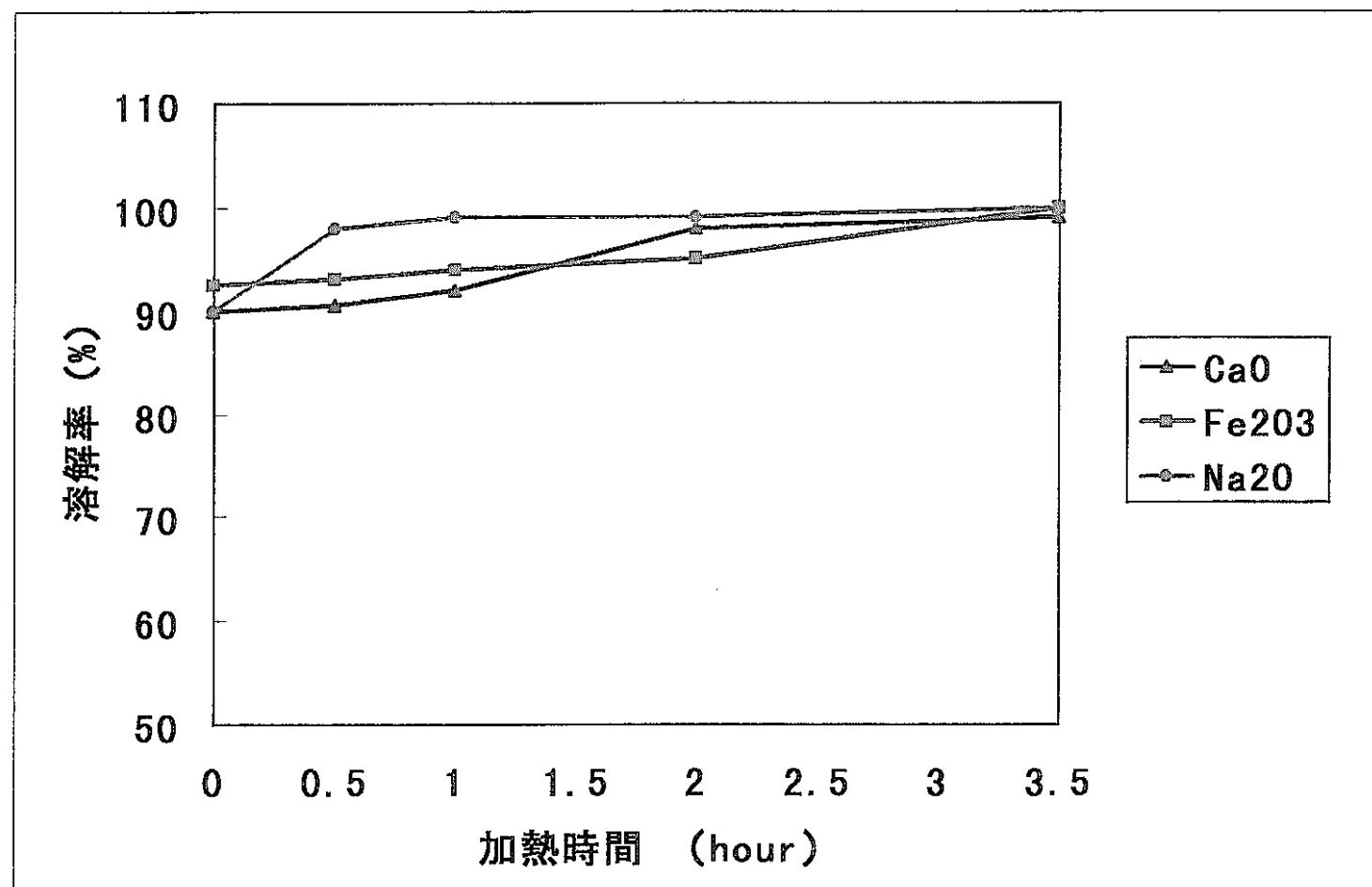


図 8 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率（従来法）
(CaO, Fe₂O₃, Na₂O)

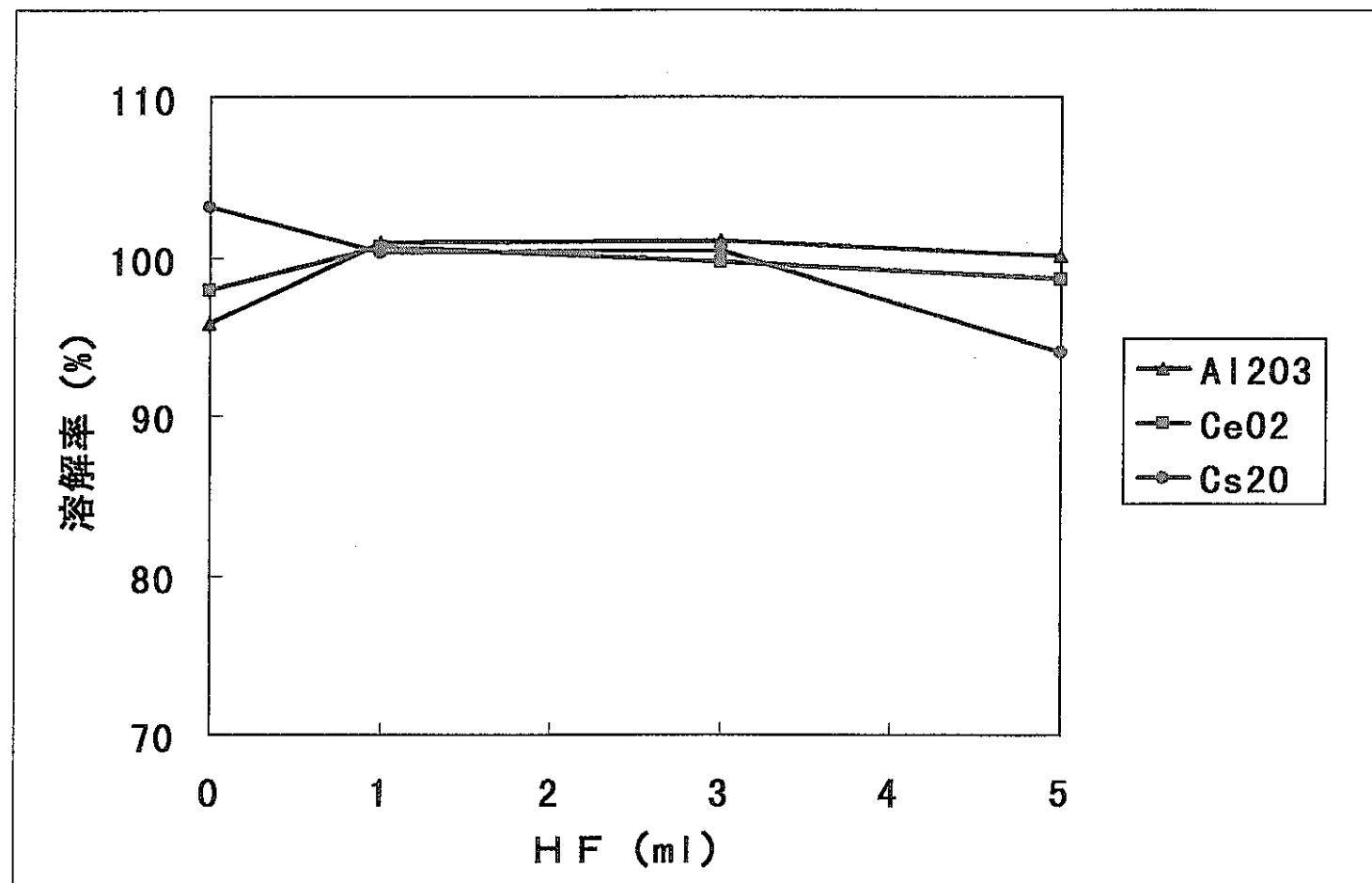


図9 ふつ酸量の変化によるガラス固化体の溶解率（塩酸10ml, 硝酸5ml）
(Al₂O₃, CeO₂, Cs₂O)

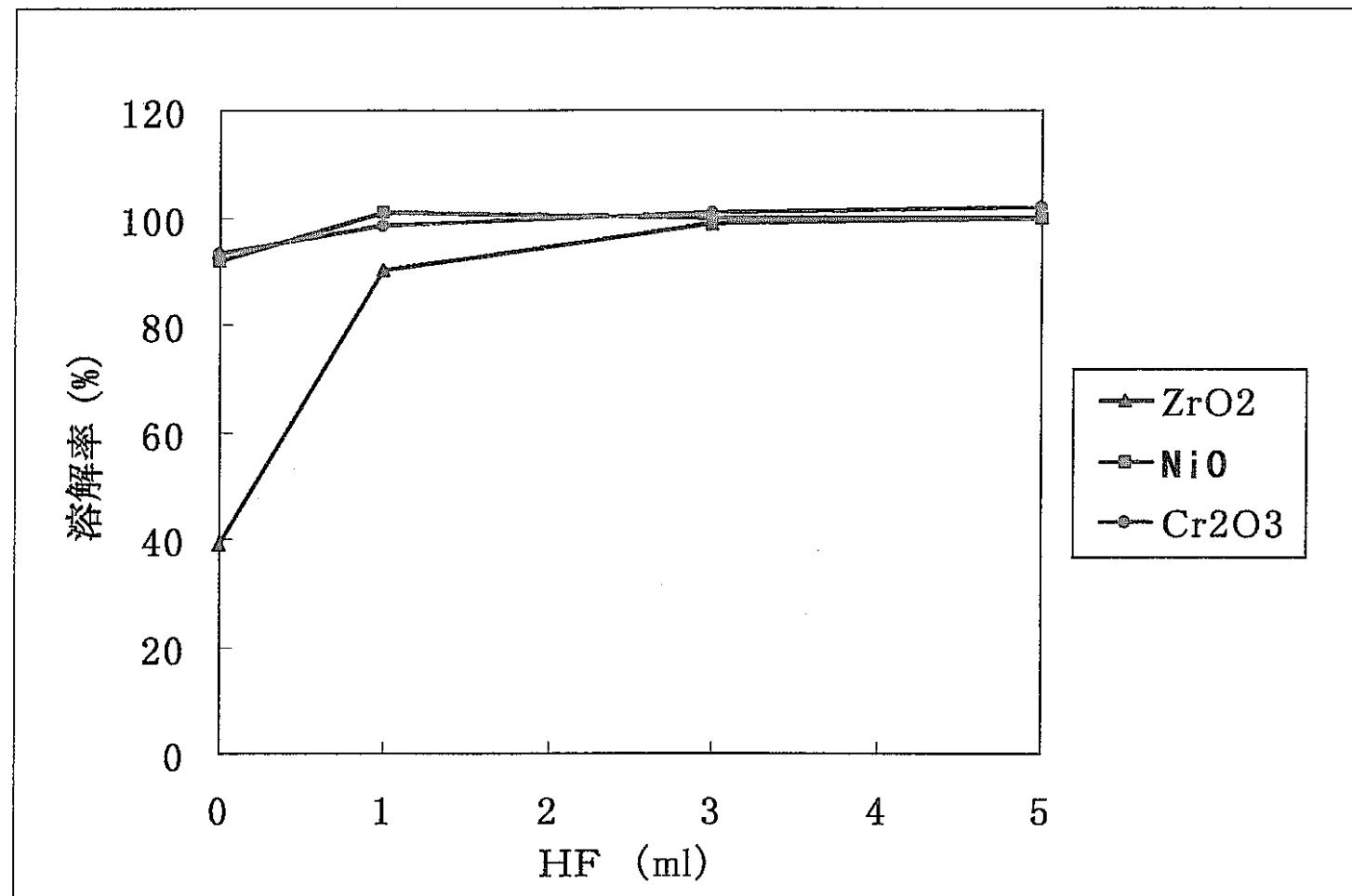


図 10 ふつ酸量の変化によるガラス固化体の溶解率 (塩酸 10ml, 硝酸 5ml)
(ZrO₂, NiO, Cr₂O₃)

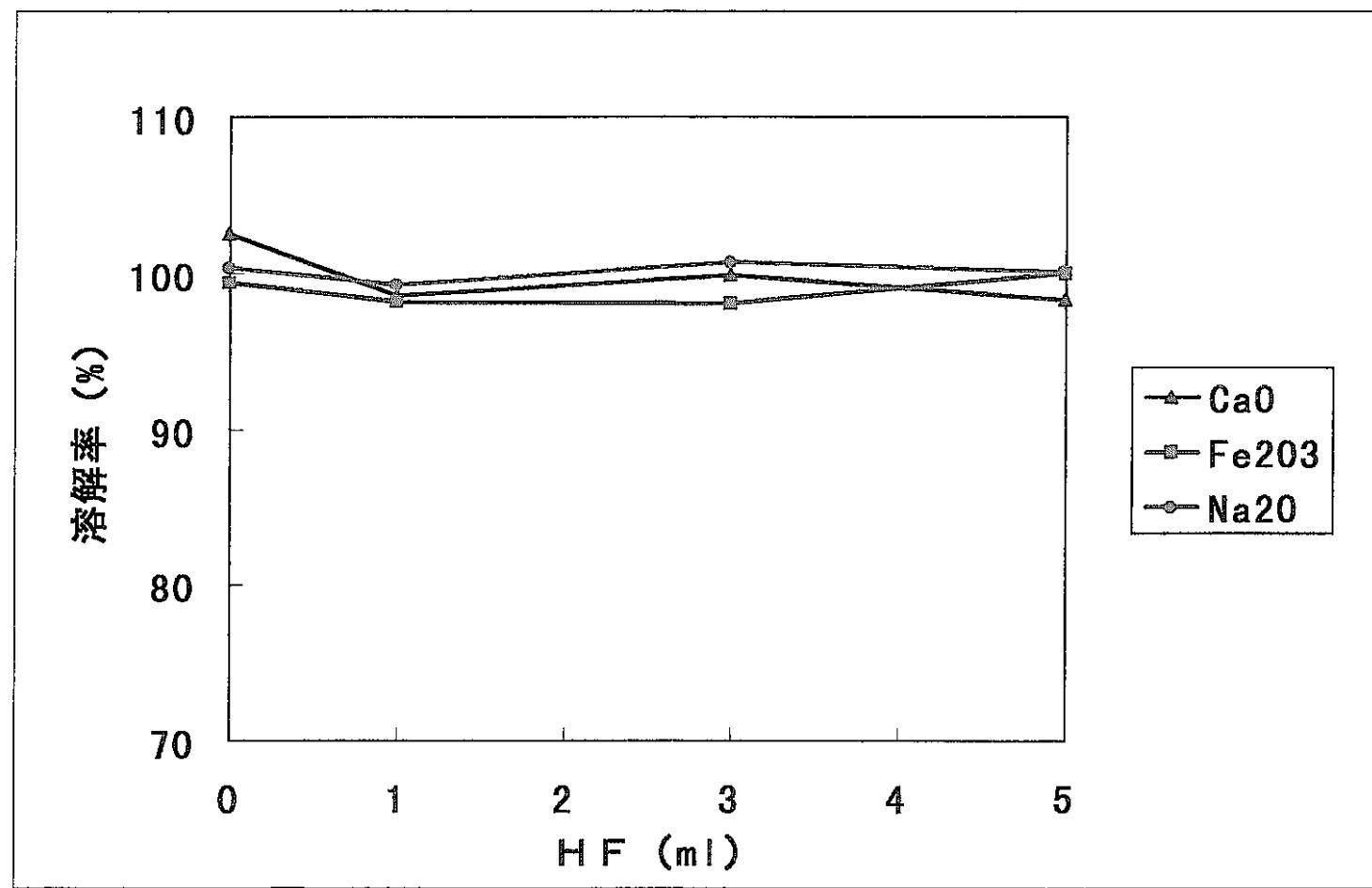


図 11 ふつ酸量の変化によるガラス固化体の溶解率 (塩酸 10ml, 硝酸 5ml)
(CaO, Fe₂O₃, Na₂O)

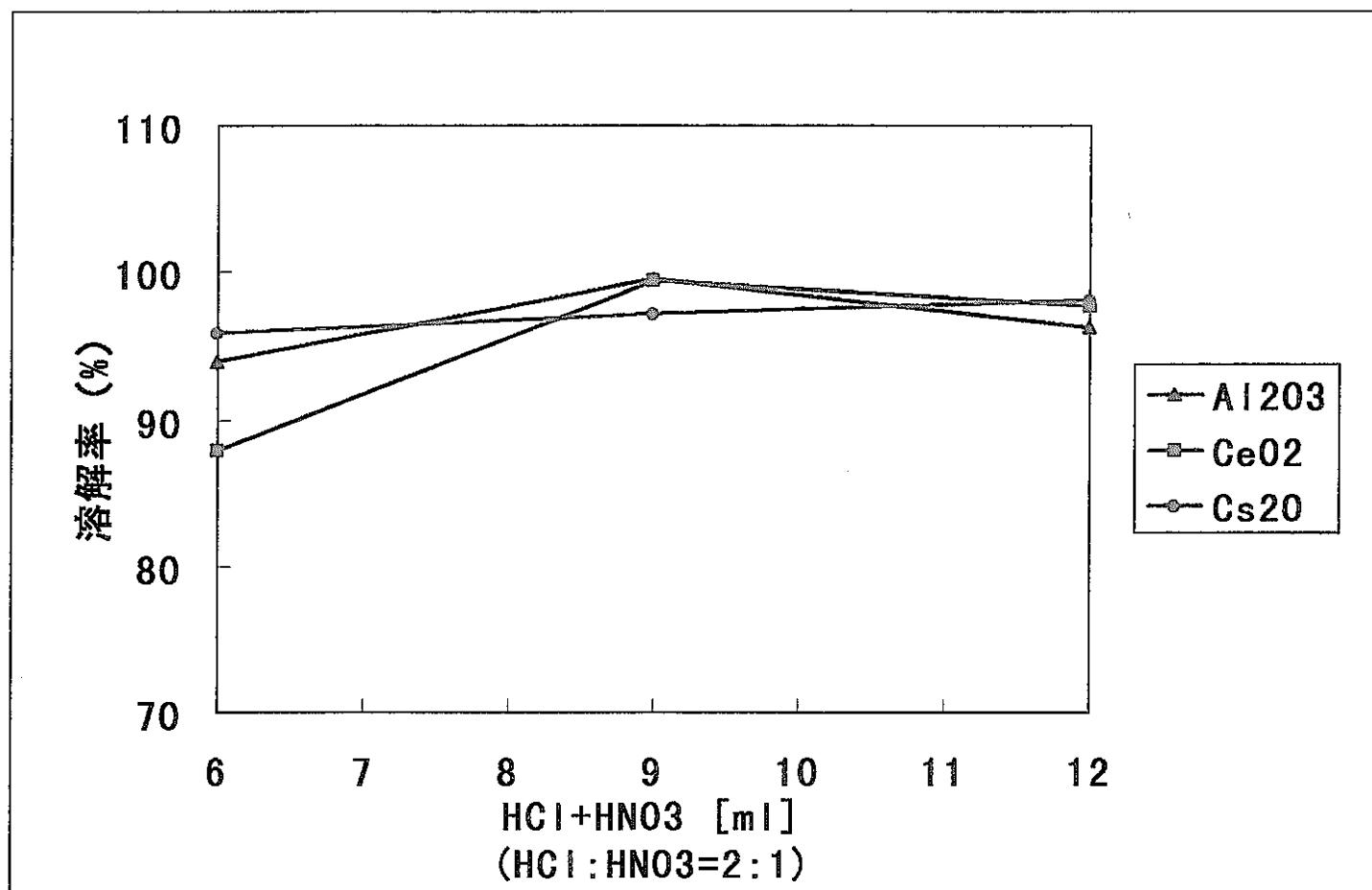


図12 塩酸及び硝酸量の変化によるガラス固化体の溶解率 (ふっ酸 3ml)
(Al₂O₃, CeO₂, Cs₂O)

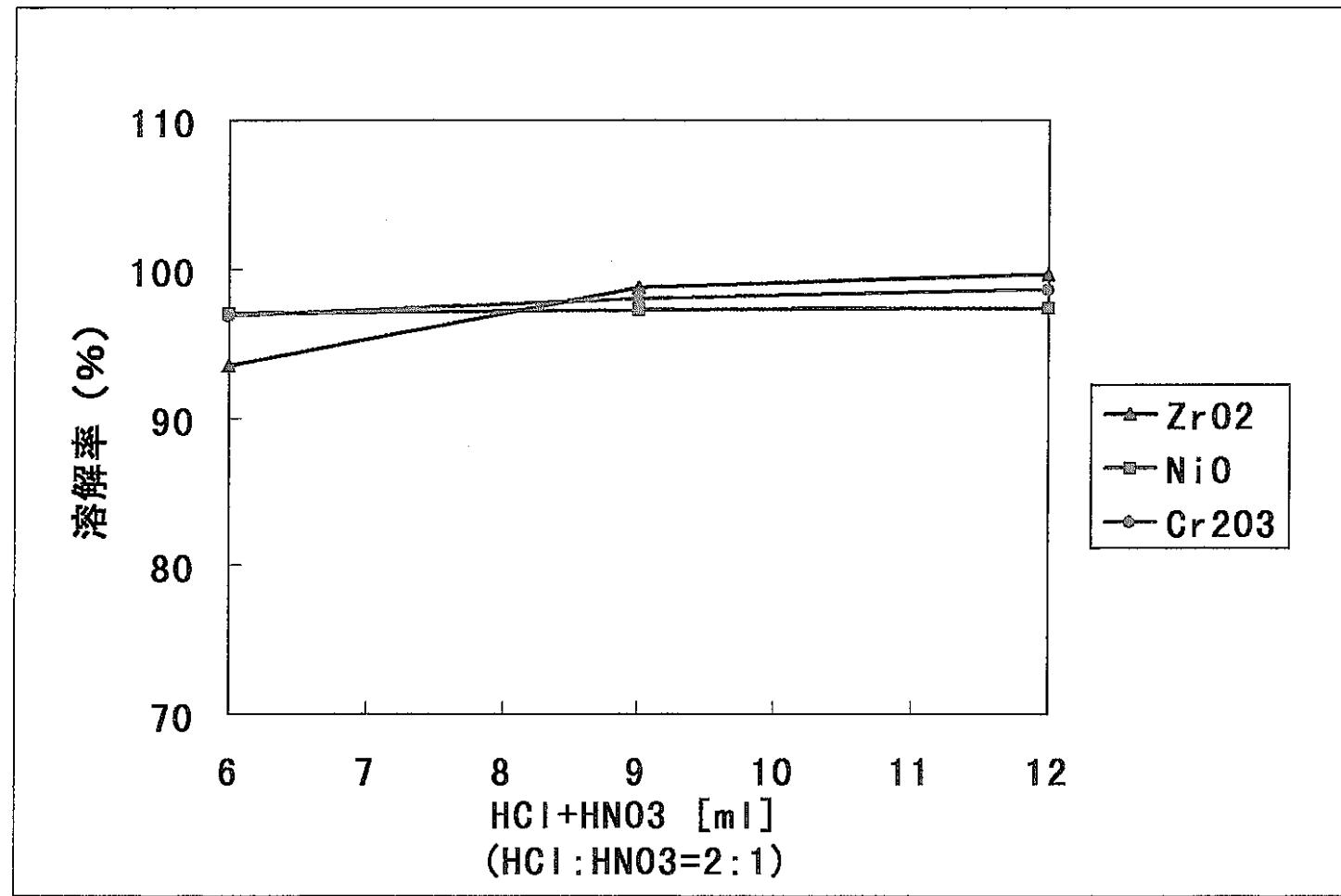


図13 塩酸及び硝酸量の変化によるガラス固化体の溶解率（ふっ酸3ml）
(ZrO₂, NiO, Cr₂O₃)

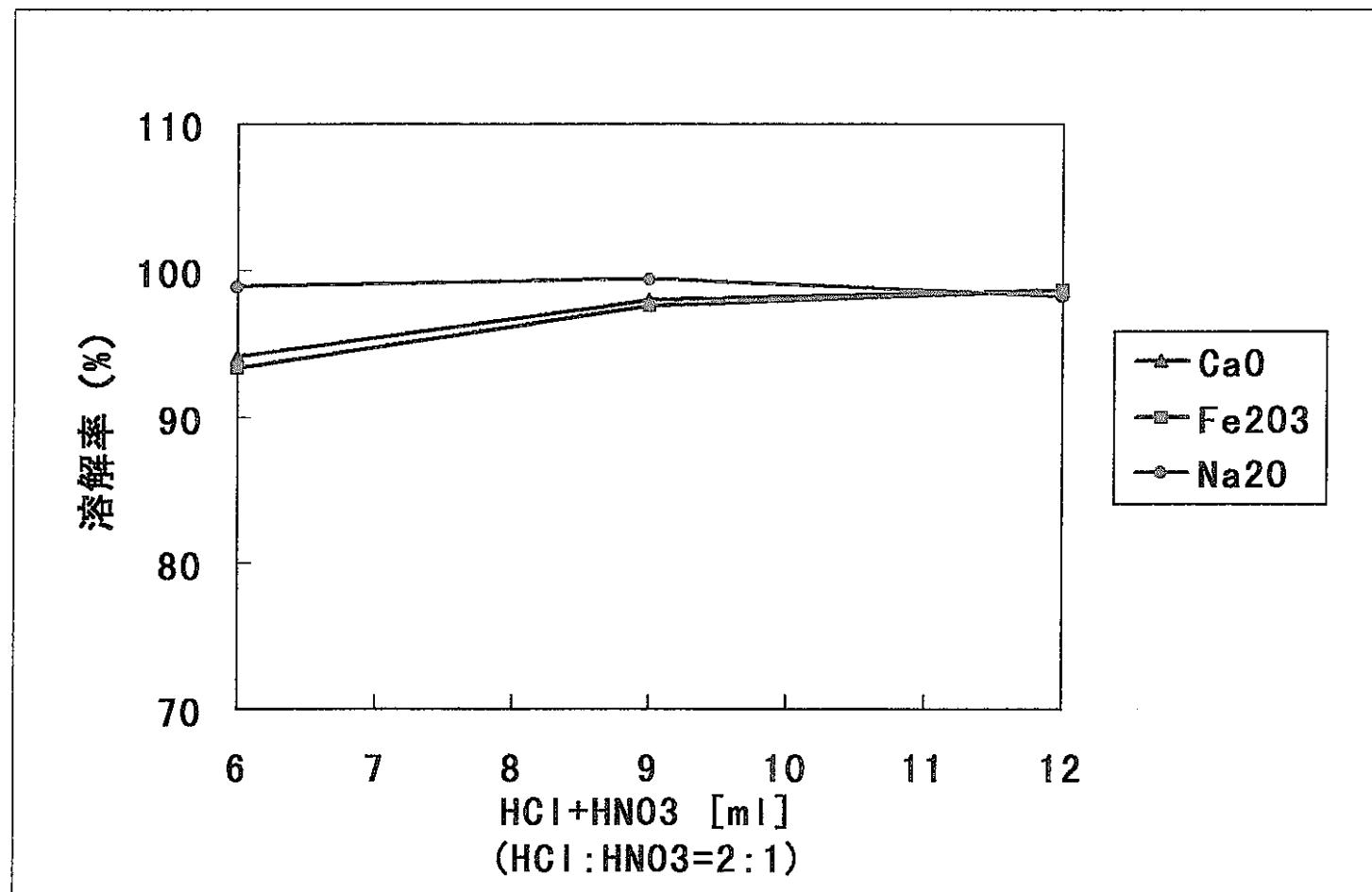


図 14 塩酸及び硝酸量の変化によるガラス固化体の溶解率 (ふっ酸 3ml)
(CaO, Fe₂O₃, Na₂O)

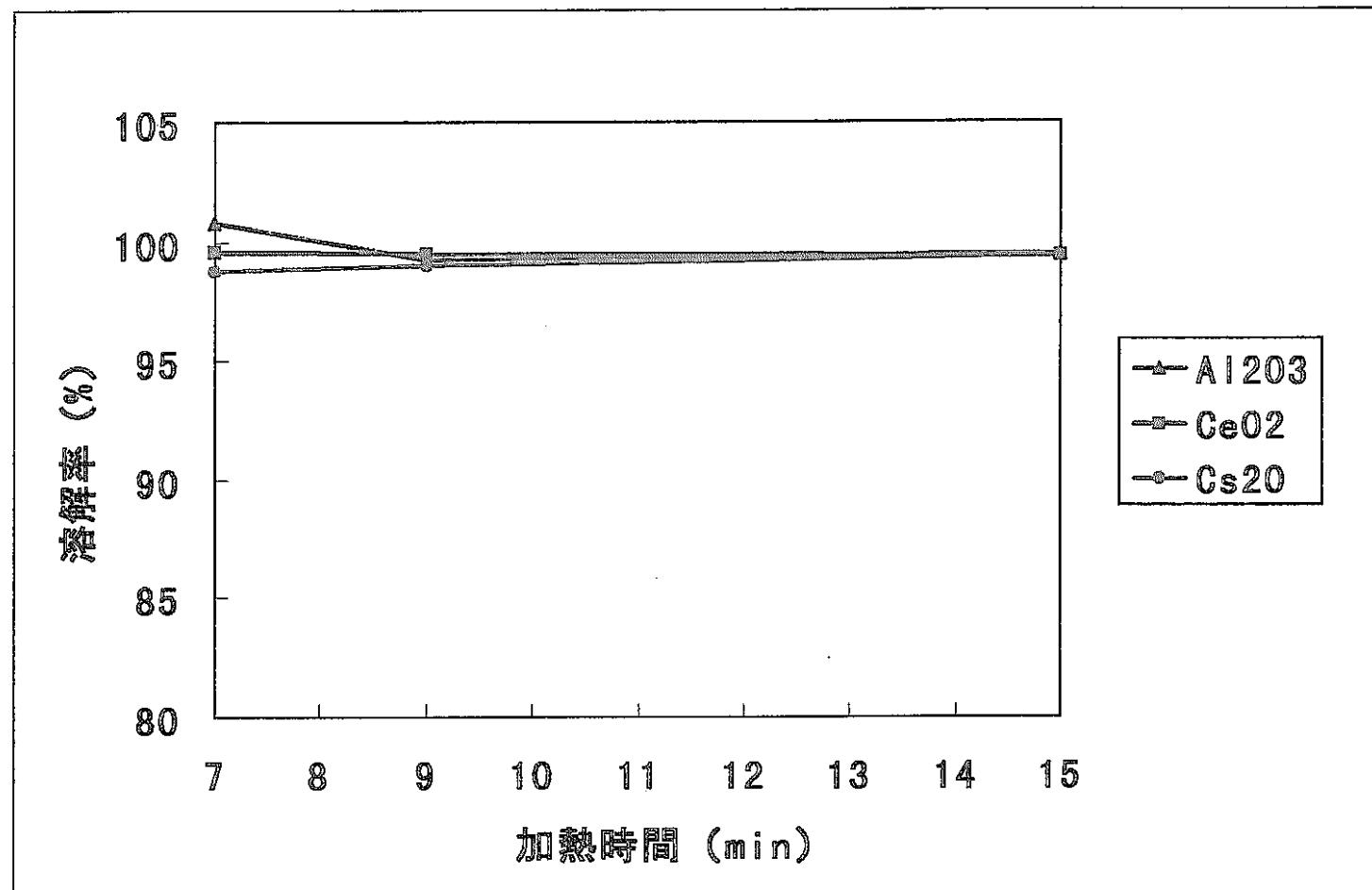


図 15 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率 (Al_2O_3 , CeO_2 , Cs_2O)
(250W=400W=1, 2, 5min, 600W=5min)

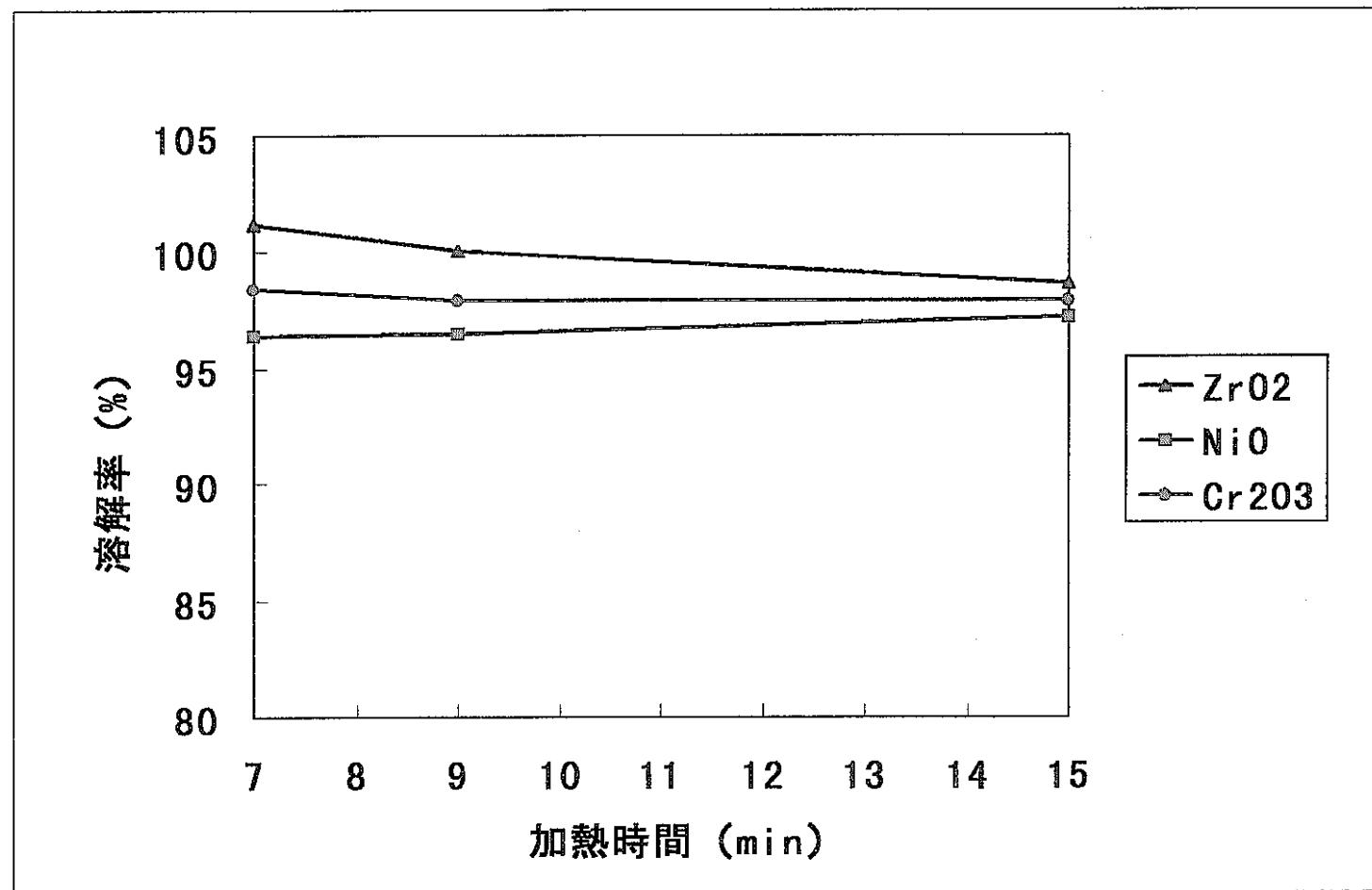


図 16 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率 ($\text{ZrO}_2, \text{NiO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$)
(250W=400W=1, 2, 5min、600W=5min)

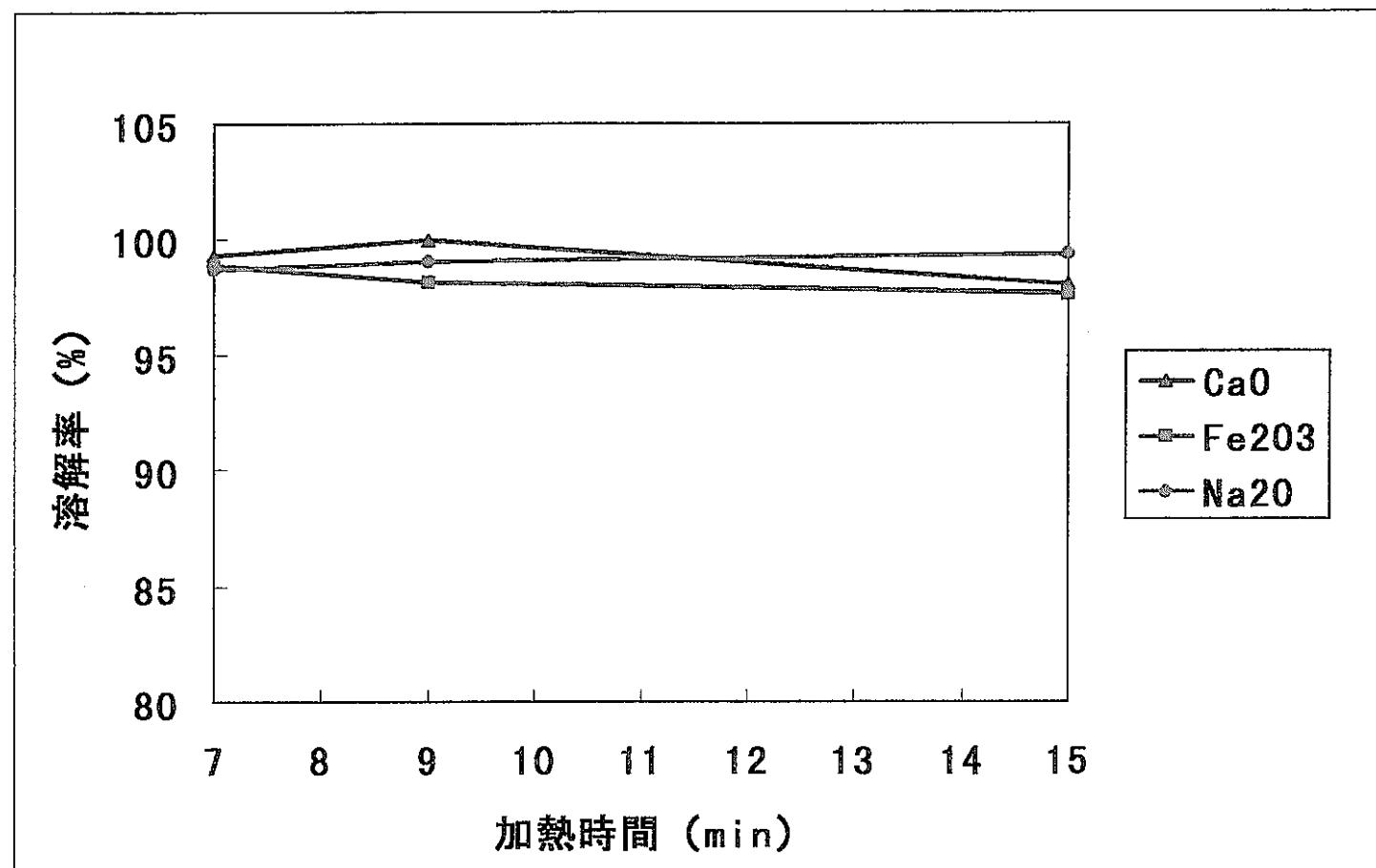


図17 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率 (CaO, Fe₂O₃, Na₂O)
(250W=400W=1, 2, 5min、600W=5min)

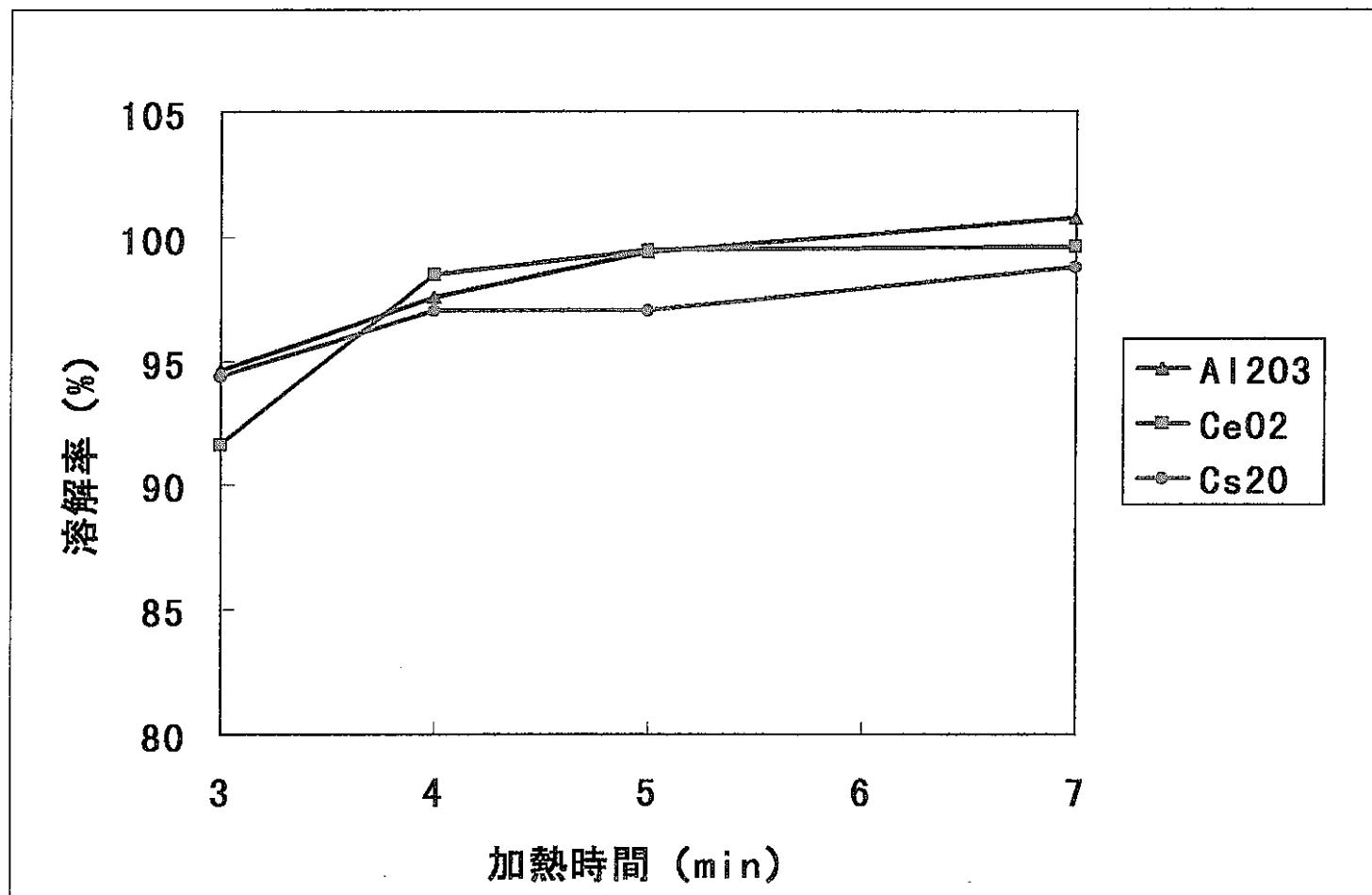


図 18 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率 (Al_2O_3 , CeO_2 , Cs_2O)
(250W=400W=1min、600W=1, 2, 3, 5min)

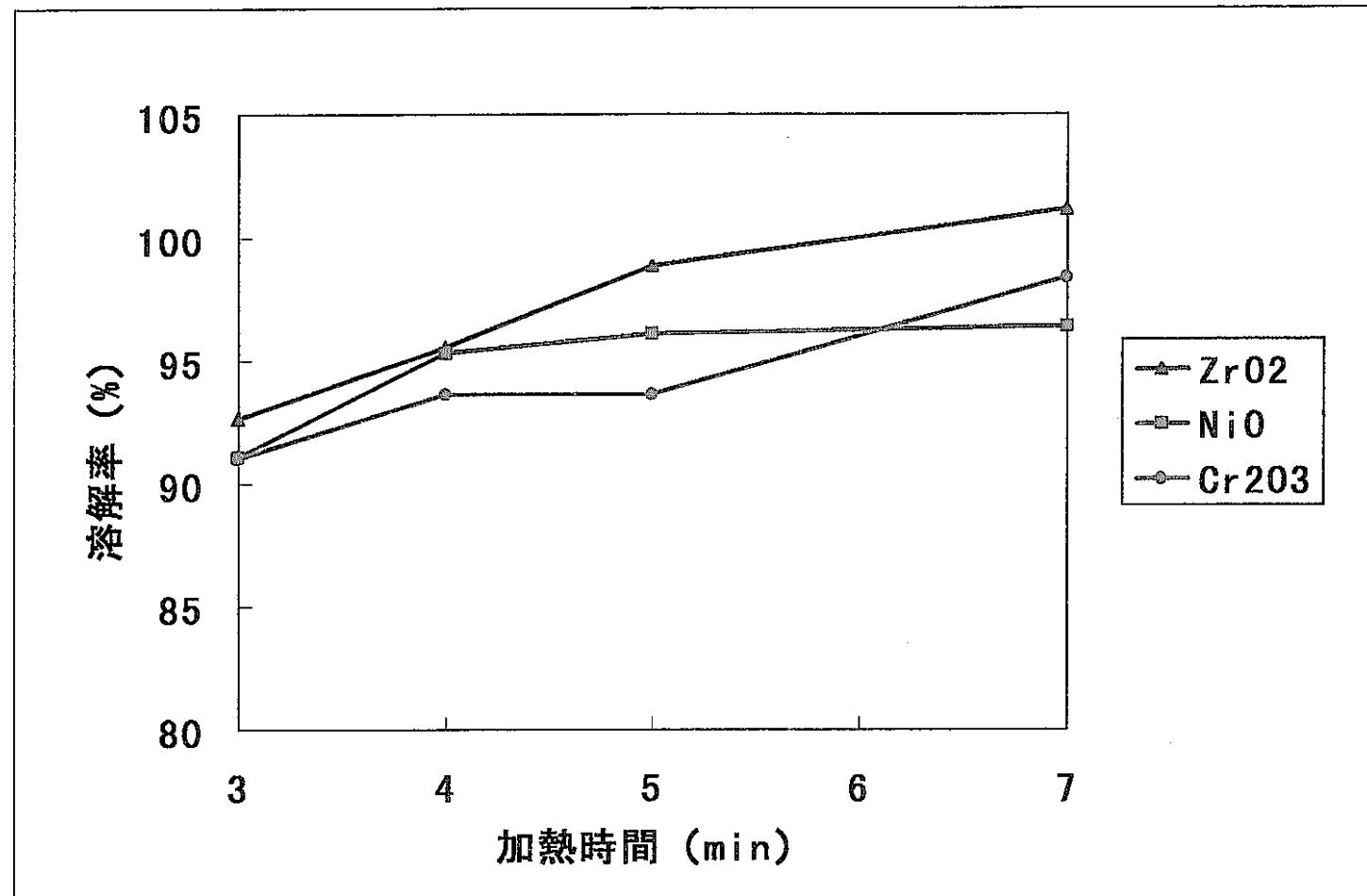


図19 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率 (ZrO_2 , NiO , Cr_2O_3)
(250W=400W=1min、600W=1, 2, 3, 5min)

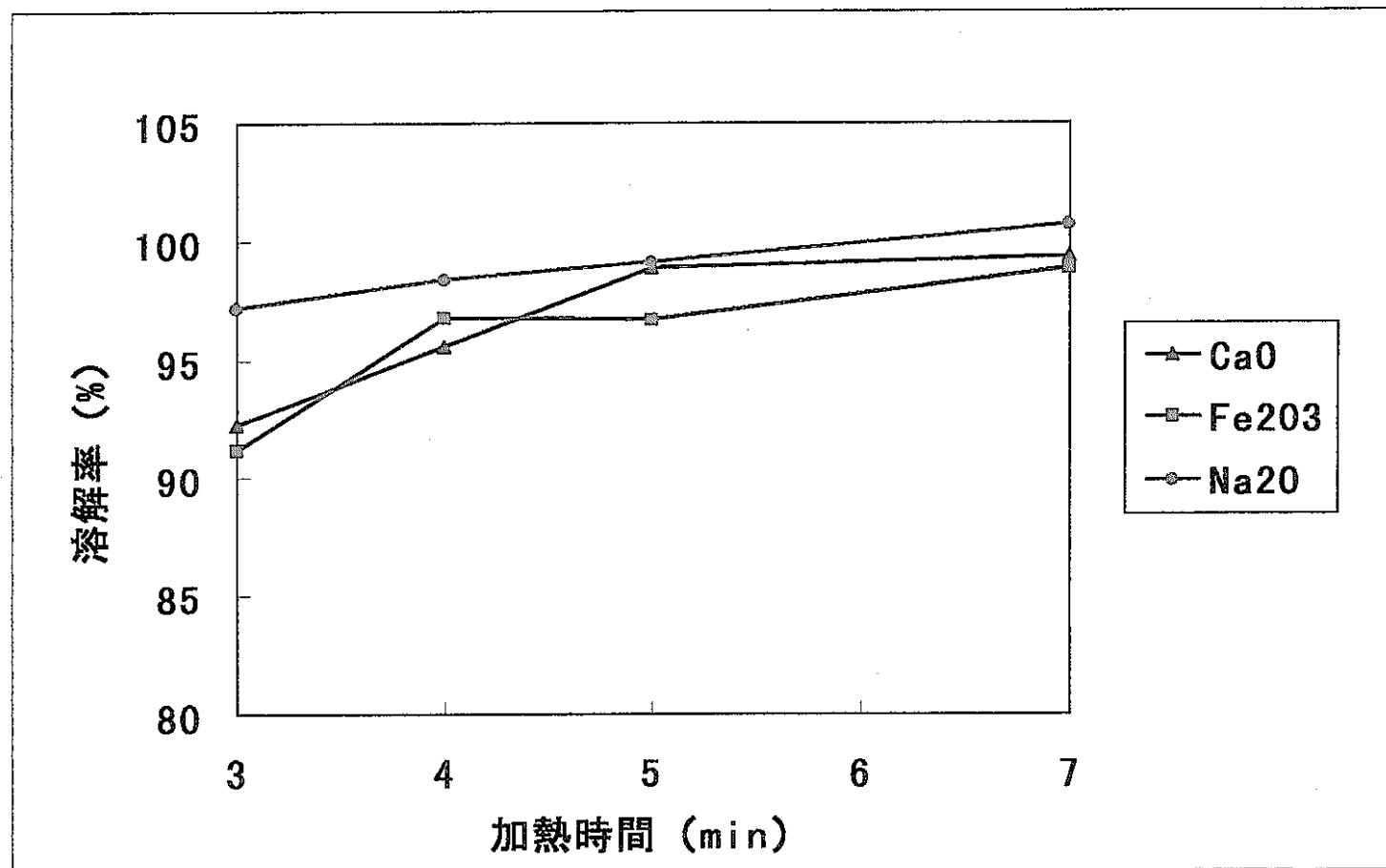


図 20 加熱時間の変化によるガラス固化体の溶解率 ($\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$)
($250\text{W}=400\text{W}=1\text{min}$ 、 $600\text{W}=1, 2, 3, 5\text{min}$)

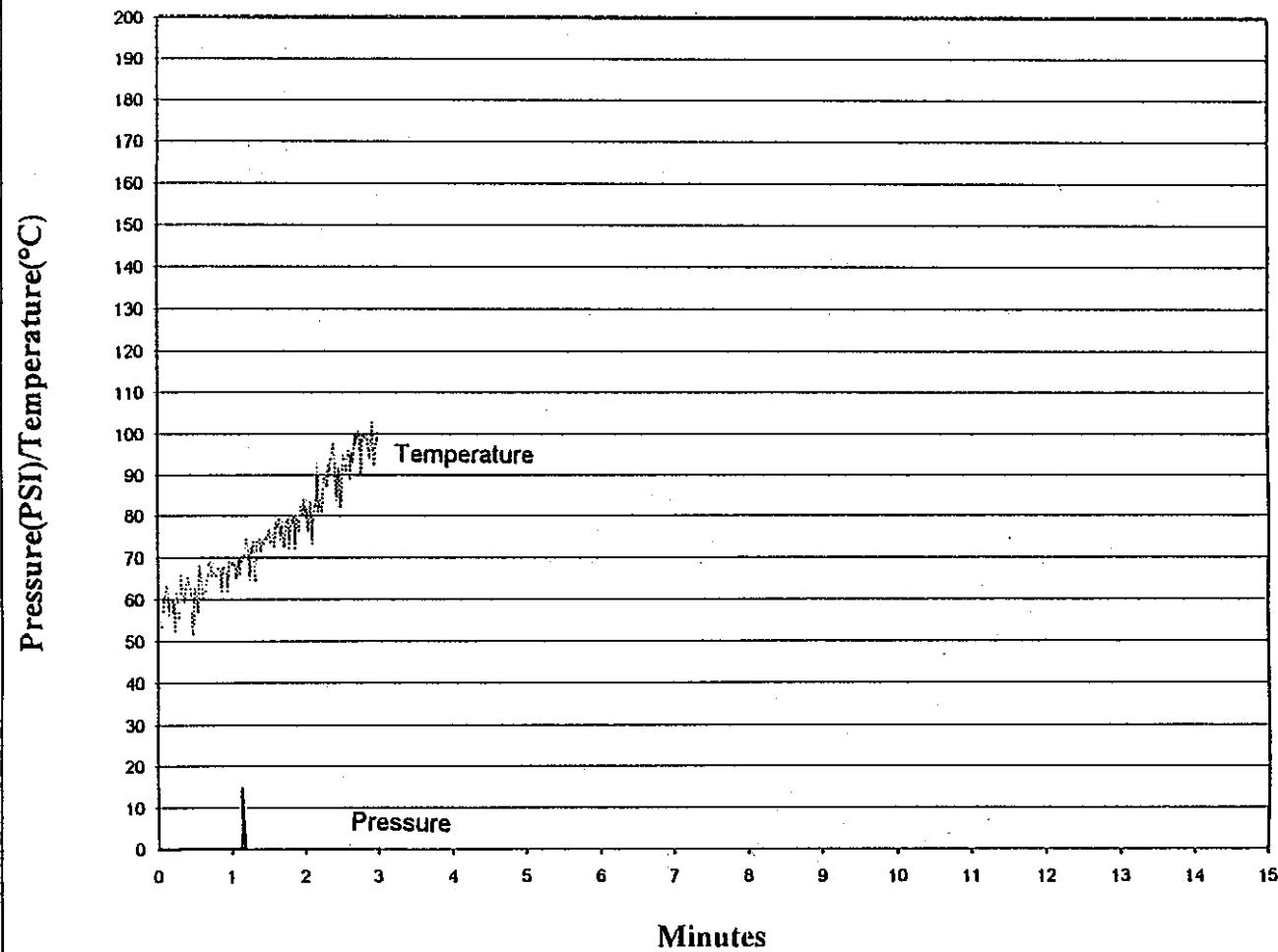


図 21 加熱時間変化させたときの温度及び圧力の時間変化
(250W=1min, 400W=1min, 600W=1min)

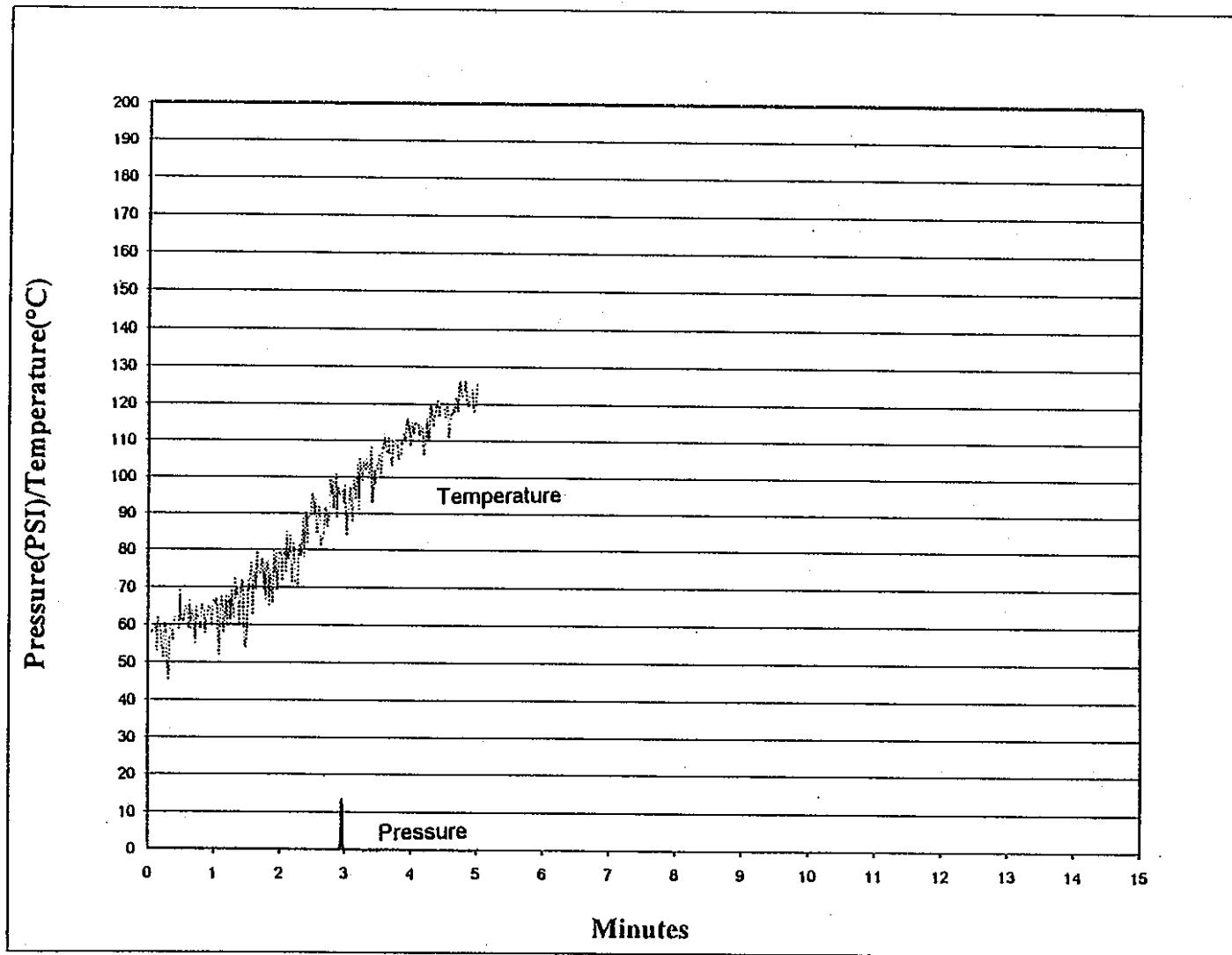


図 22 加熱時間変化させたときの温度及び圧力の時間変化
(250W=1min, 400W=1min, 600W=3min)

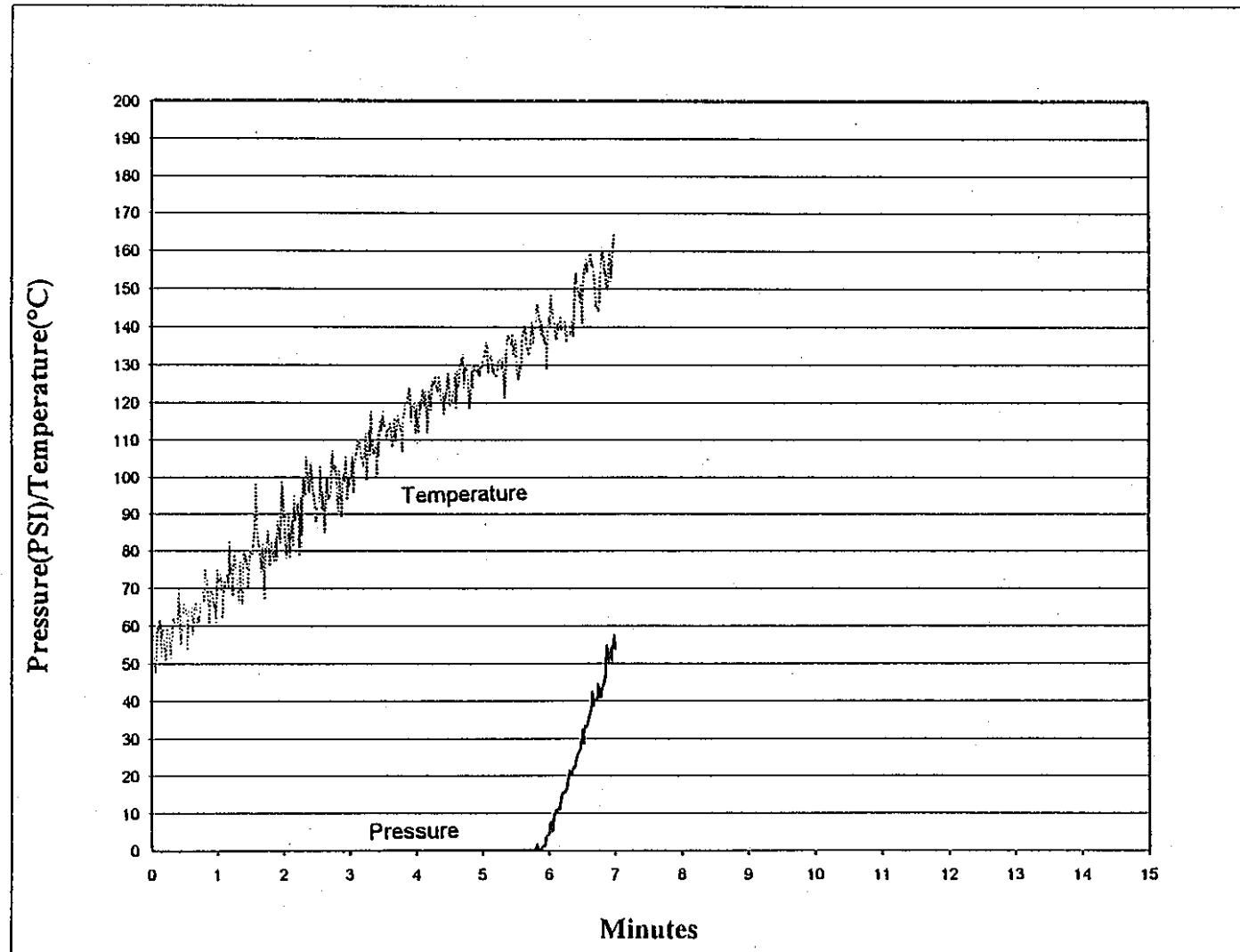


図 23 加熱時間変化させたときの温度及び圧力の時間変化
(250W=1min, 400W=1min, 600W=5min)

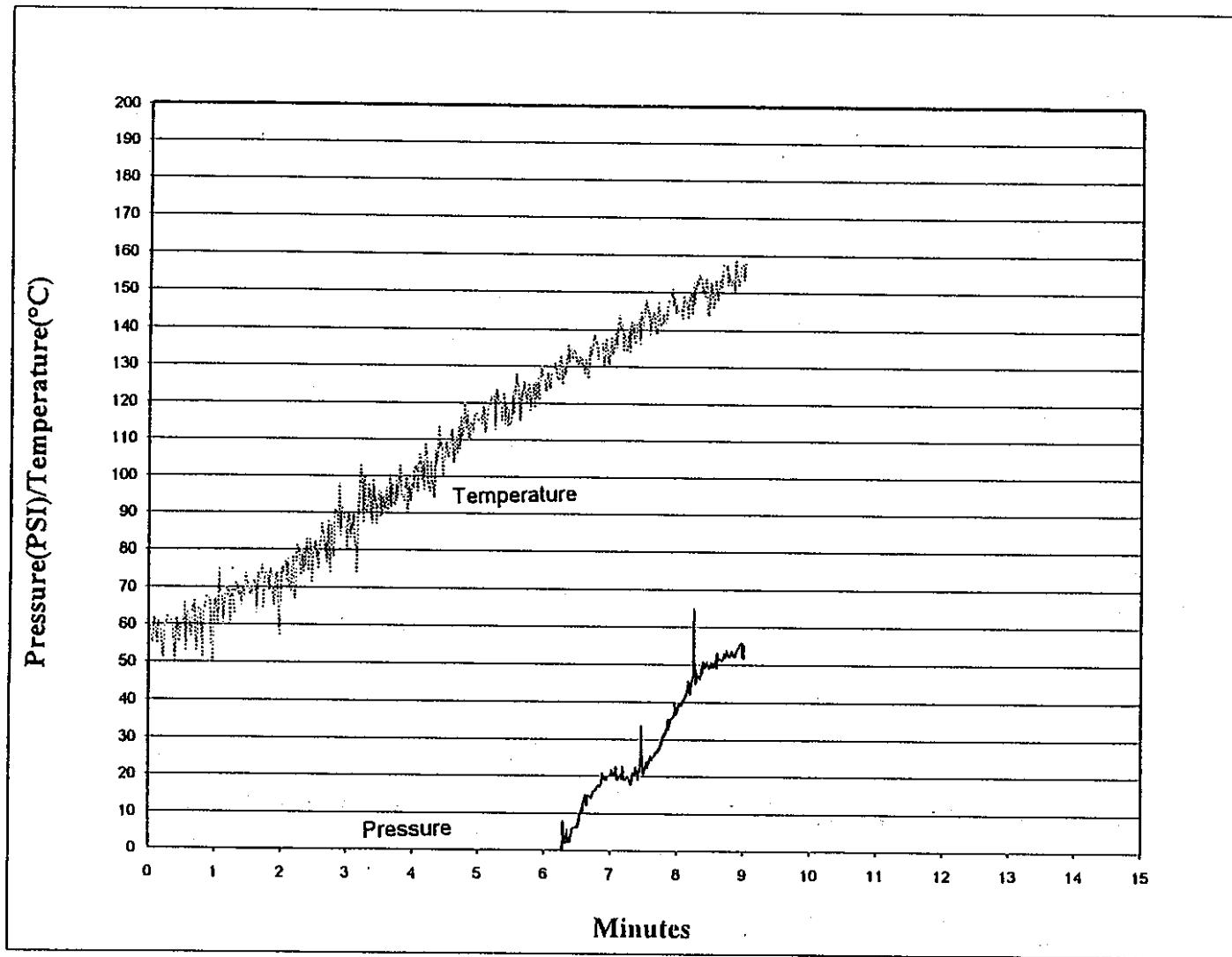


図 24 加熱時間を変えたときの温度及び圧力の時間変化
(250W=2min, 400W=2min, 600W=5min)

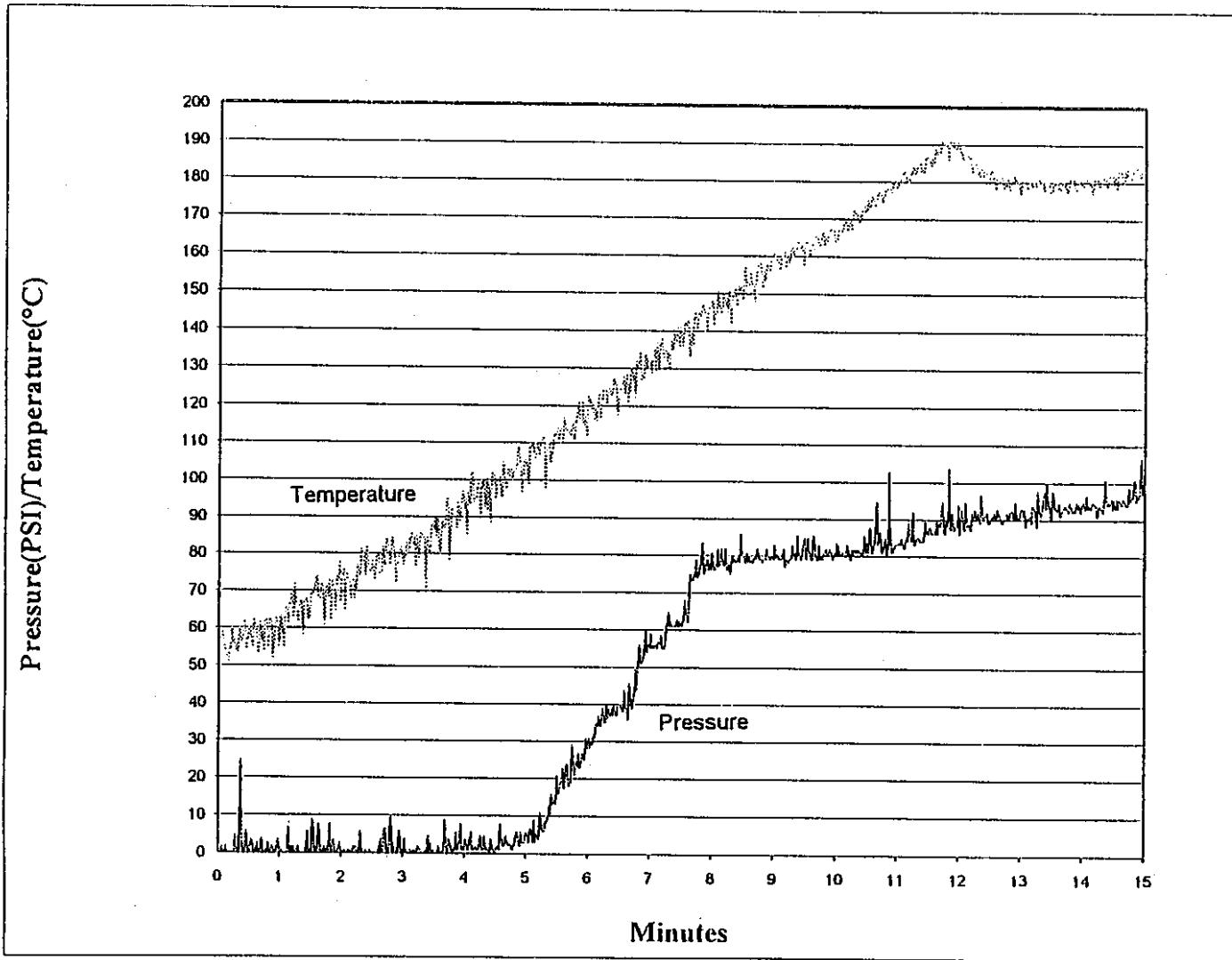


図 25 加熱時間を変えたときの温度及び圧力の時間変化
(250W=5min, 400W=5min, 600W=5min)

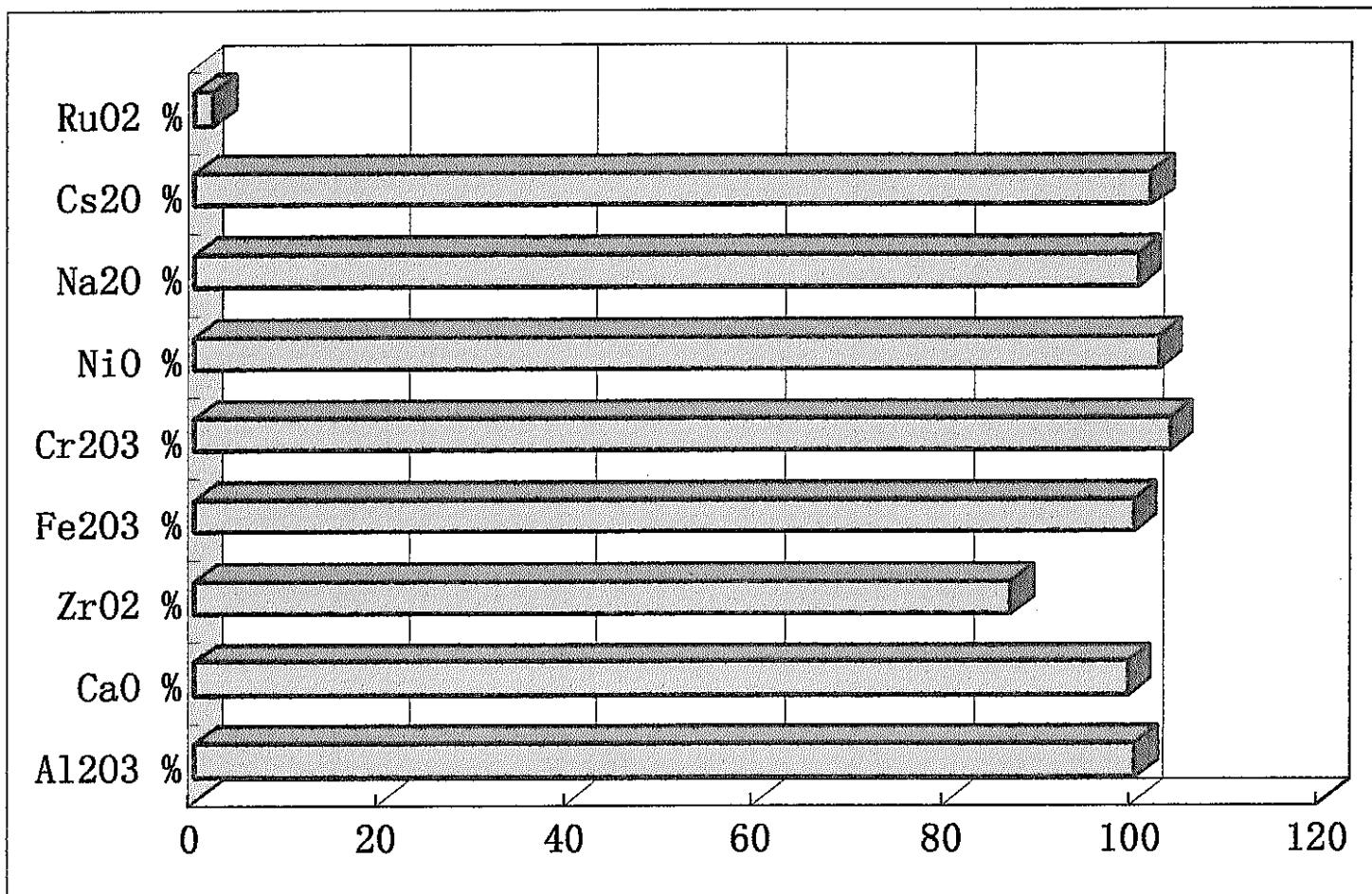


図 26 白金族を含むガラス固化体の溶解率

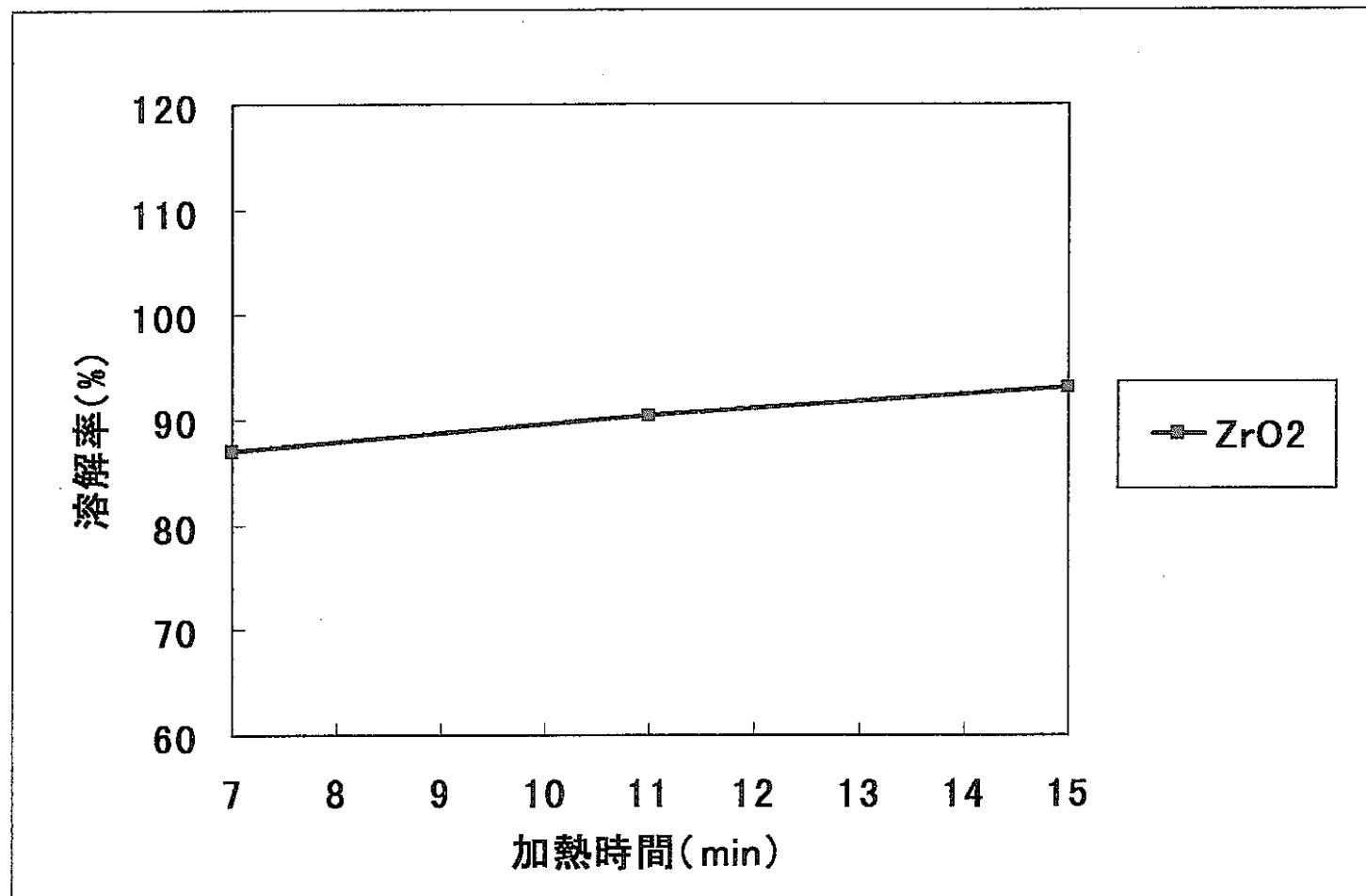


図 27 加熱時間の変化による溶解率(ZrO_2)

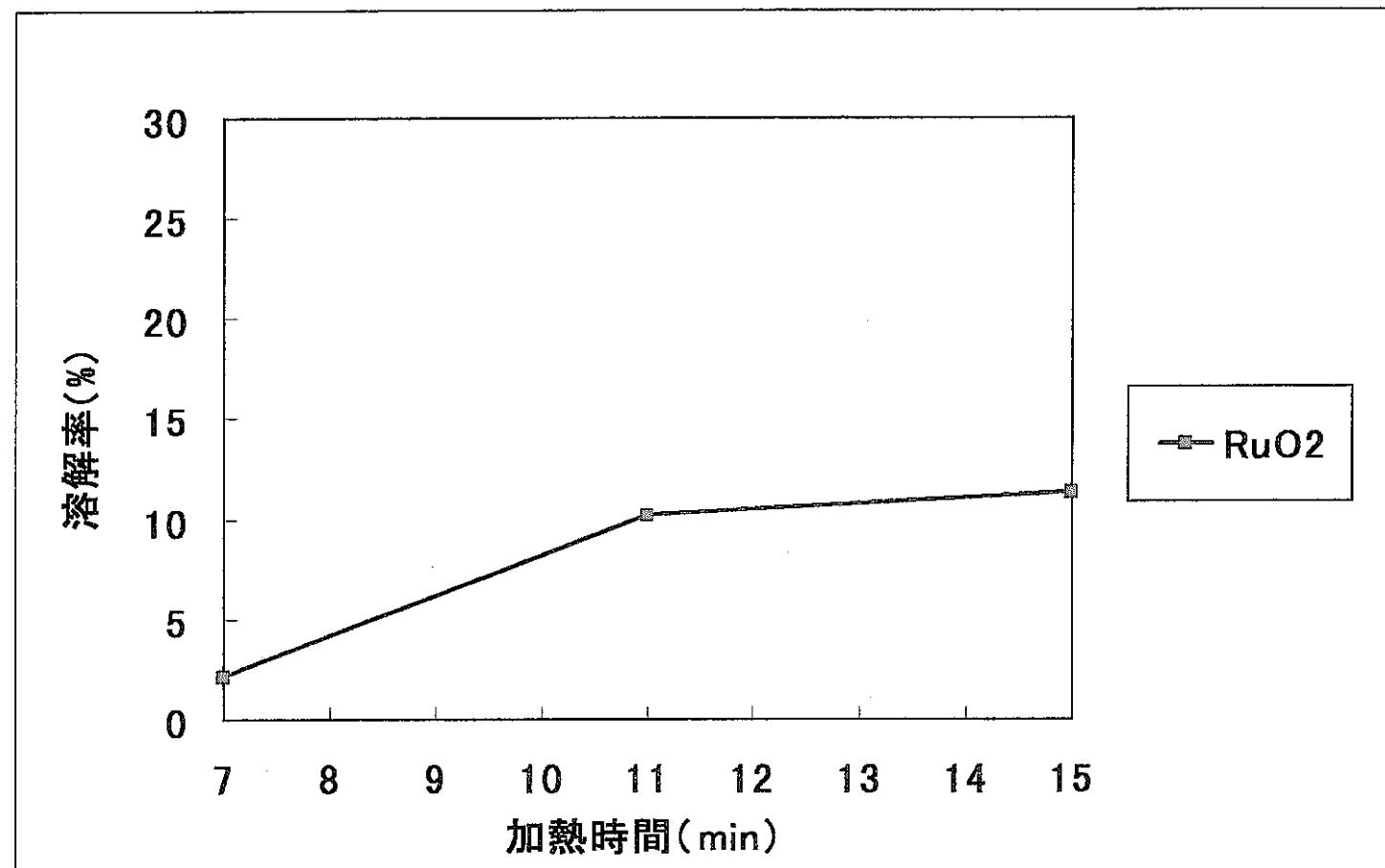
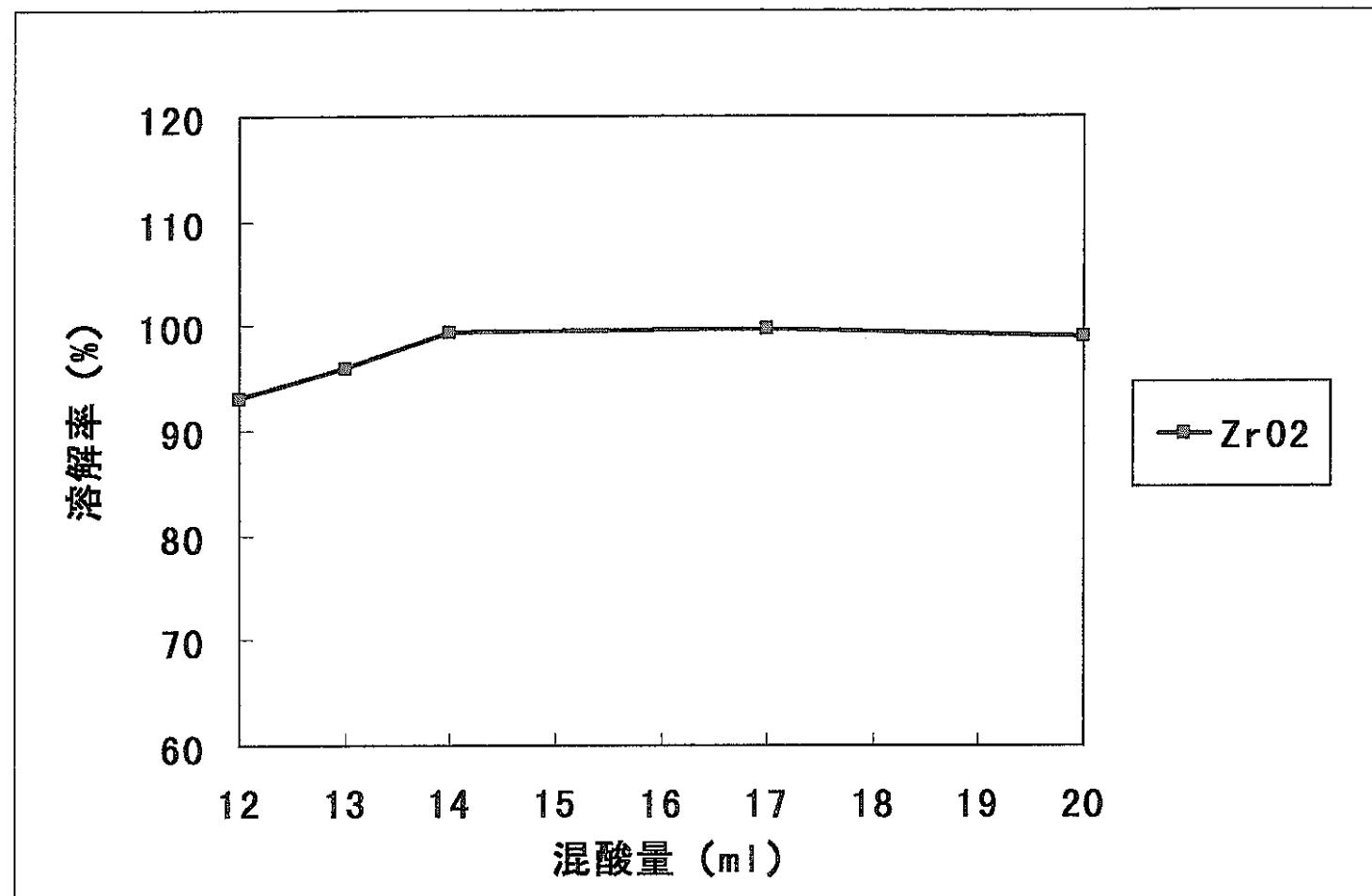


図 28 加熱時間の変化による溶解率(RuO₂)

図 29 混酸量の変化による溶解率(ZrO_2)

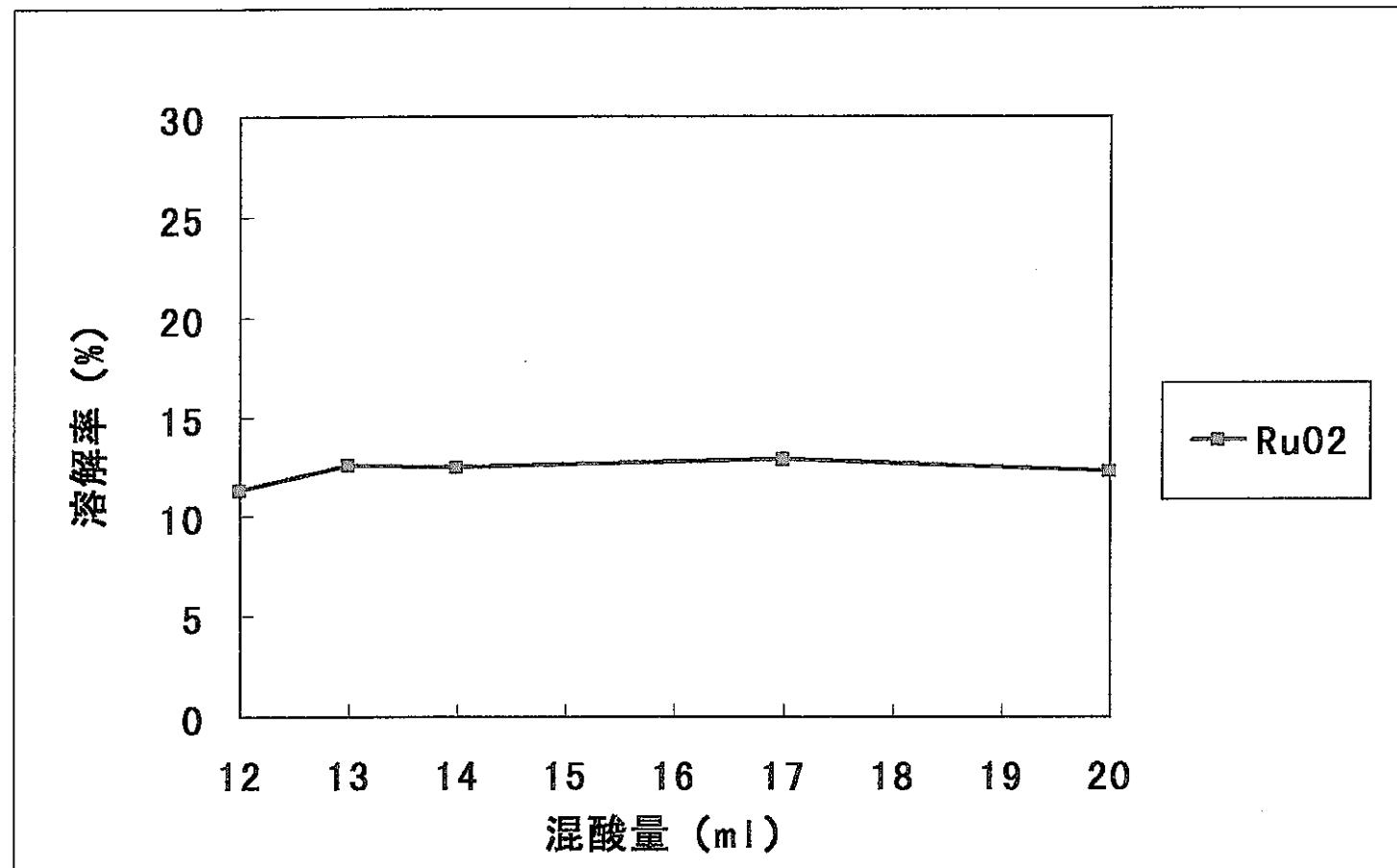


図 30 混酸量の変化による溶解率(RuO₂)

表1 ガラス固化体管理試料(STD4)目標組成

分析成分	目標組成(Wt%)
Al_2O_3	2.70
CaO	1.50
ZrO_2	2.08
Fe_2O_3	8.55
Cr_2O_3	0.47
NiO	0.77
Na_2O	6.50
Cs_2O	1.06
CeO_2	1.71

表2 ICP の測定条件

	A l	C a	F e	C r	N i	Z r	C e	R u
測定装置 (ICPS-2000)	シーケンシャル	ホリクロ	シーケンシャル	ホリクロ	シーケンシャル	ホリクロ	ホリクロ	シーケンシャル
測定波長 (nm)	167.1	393.4	238.2	267.7	221.6	343.8	413.8	240.3
高周波出力 (kW)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
アルゴンガス								
冷却ガス (L/min)	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
プラズマガス (L/min)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
キャリアガス (L/min)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
パージガス (L/min)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
積分時間 (sec)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
積分回数 (回)	2	2	2	2	2	2	2	2

表3 AAS の測定条件

	N a	C s
測定装置 (原子吸光)	フレーム	フレーム
スリット (nm)	0.4	2.6
ランプ電流 (mA)	5.0	10.0
バーナー高さ (nm)	7.5	10.0
ガス圧力 (kg/cm ²)		
A i r	1.60	1.60
アセチレン	0.25	0.40

表4 混酸量の内訳

混酸総量 (ml)	塩酸 (ml)	硝酸 (ml)	ふっ酸 (ml)
12	6	3	3
13	6	3	4
14	6	3	5
17	8	4	5
20	10	5	5

表5 ガラス固化体管理試料の表示値

分析成分	表示値(Wt%)
Al ₂ O ₃	2.78
CaO	1.50
ZrO ₂	2.05
Fe ₂ O ₃	8.35
Cr ₂ O ₃	0.37
NiO	0.77
Na ₂ O	6.51
Cs ₂ O	0.98
CeO ₂	1.68

表6 従来法とマイクロ波酸分解による分析値の標準偏差 (σ) 及び変動係数 (CV)

	ZrO_2		Fe_2O_3		Cr_2O_3		Na_2O	
	従来法	マイクロ波	従来法	マイクロ波	従来法	マイクロ波	従来法	マイクロ波
1 (Wt%)	1.90	1.95	8.38	8.38	0.35	0.38	6.66	6.58
2 (Wt%)	1.86	1.88	8.59	8.45	0.33	0.37	6.34	6.62
3 (Wt%)	1.93	1.93	8.48	8.49	0.32	0.37	6.44	6.39
4 (Wt%)	1.89	1.89	8.41	8.52	0.34	0.37	6.49	6.52
5 (Wt%)	1.87	1.87	8.62	8.54	0.34	0.36	6.54	6.53
平均値(Wt%)	1.89	1.90	8.50	8.47	0.34	0.37	6.50	6.53
標準偏差	0.040	0.033	0.108	0.062	0.007	0.006	0.117	0.087
変動係数	2.14	1.73	1.27	0.73	2.13	1.63	1.79	1.33

表7 模擬ガラス固化体試料(HTSGC10)の分析値と表示値

分析成分	分析値(Wt%)	表示値(Wt%)
Al ₂ O ₃	5.10	5.10
CaO	2.94	2.97
ZrO ₂	1.31	1.51
Fe ₂ O ₃	1.84	1.84
Cr ₂ O ₃	0.35	0.32
NiO	0.33	0.32
Na ₂ O	9.73	9.69
Cs ₂ O	0.71	0.70
RuO ₂	0.00049	0.58