

中小企業新ものづくり事業による多機能性ハロゲン・硫黄分析システムの開発とバリデーション

(株)ナックテクノサービス

ながしま ひそむ

長嶋 潜

1. はじめに

有害物質の環境への拡散が国際的に問題視され、環境規制が施行される中で、ハロゲン・硫黄分析への関心が高まり、高速で多元素を簡易測定できる分析機器が求められている。しかし、固体と液体試料あるいは有機と無機試料などそのまま測定することはできず、何らかの燃焼前処理法によりイオン種に導く必要がある。従来の方法では、燃焼管が石英製であるので有機試料が対象とされ、金属化合物や鉱物試料等の分析に適用できない場合がある。そこで、演者らはこの12年間に、燃焼炉とイオンクロマトグラフを組み合わせ、(a)有機元素分析用、(b)JIS対応型環境試料用さらに、(c)高温燃焼・無機試料用の3種ハロゲン・硫黄自動燃焼分析システム(以下、自動燃焼分析システムと略)を開発した^{1,2)}。

しかし、顧客が多様な試料に対応するためには複数の自動燃焼システムを用いて測定する必要がある。この度、国の推進する「中小企業・小規模事業者ものづくり革新事業」の補助事業に採択されたのを機会に2014年7月～2015年6月までの1年間であったが、前述のような多様な試料に対応した「多機能性ハロゲン・硫黄分析自動燃焼システム」の開発研究を行った。開発した自動燃焼分析システムは、従来の技術が有する問題点に着目して低温から高温まで自在に燃焼させることにより、前述の3種装置の機能を一つにまとめ、有機微量元素分析から鉄鋼試料まで有機・無機試料兼用型のハロゲン(F, Cl, Br, I)及び硫黄の自動燃焼分析システム³⁾である。以下、途上にあるが同システムによりバリデーションデータを取得したので紹介する。

2. 実験

分析システム：(株)ヤナコ機器開発研究所と共同開発した燃焼分解電気炉ユニット(HNS-18)、吸収ユニット(HSU-45)、オートサンプラ(THA-10L)及びイオンクロマトグラフ(IC)により構成されている。システムの全体図をFig.1に、測定条件をTable 1に示す。

キャリアーガス：ボンベ入りガス(Ar, O₂)の代わりに清浄した空気を用い、高価な不活性ガス及び酸素ガスを使用せず、更に配管を必要としないこと、何処にでも装置を設置できるので大幅なランニングコストの削減が可能と考える。また、空気の清浄は低温電気炉を通じて微量ハロゲン・硫黄系ガスを分解し、次いでアルカリ液洗浄を行い、懸念される潜在的なブランクの低減化を行った。なお、

Table 1 測定条件

カラム	: Dionex IonPac AS22 (4.0 i.d x 250mm) (Thermo 社製) at:35°C
移動相	: 3.0mM Na ₂ CO ₃ / 2.0mM NaHCO ₃
流速	: 1.2 mL/min
注入量	: 50µ L
検出器	: 電気伝導度検出
キャリアーガス	: 洗浄空気 2.0L/min
燃焼炉	: 950°C
吸収液	: 25mL + 15mL 計 40mL
吸収液-①	: dil H ₂ O ₂ / NH ₂ NH ₂ 含有純水
吸収液-②	: dil H ₂ O ₂ / NH ₂ NH ₂ 2mM Na ₂ CO ₃

セラミック試料のように、キャリアガスが規定された試料ではポンベとの接続を可能にした。



Fig. 1 多機能型ハロゲン・硫黄分析システムの全体図 (2015 年)

燃焼ポート：市販の No. 2 磁性ポートを空焼きしたのち、試料と共にオートサンプラにセットし、燃焼後残渣を含めて全て回収できるようにした。残渣は全量、そのまま蛍光 X 線分析等の定量分析に供することができる。燃焼・回収後の試料ポートを Fig. 2 に示すが、整然と回収ケースに収まっている。

試料量と含有量：試料量 1.0～500mg (0.5g)、含有量は 1ppm～50%と、広い範囲の試料量と含有量の著しく異なる試料にも対応できるようにした。

イオンクロマトグラフ (IC) と電子天びん：IC には Dionex ICS-1600 型を、試料のはかり取りはメトラー ウルトラマイクロ電子天びん UMX2 型を用いた。

燃焼標準：キシダ化学製の標準試料の他に東京都立産業技術研究センターと共同開発した多元素含有標準試料 NAC-st1 ($C_{12}H_8O_2NFC1BrS$)、NAC-st2 ($C_{12}H_8O_2NFBriS$) 及び NAC-st4⁴⁾ ($C_{12}H_7O_2NFC1BrIS$) を用いた。なお、NAC-st1 及び NAC-st2 は弊社よりすでに販売している。NAC-st4 は副反応物を生じ合成に手間取っていたが、同産業技術研究センターにて選択的な合成法に成功、高純度試薬が得られるようになった。優先実施契約を結び本年 3 月より弊社にて販売を開始した。3 種の多元素含有標準試薬は、各々品質試験を行い、分析データシートを添付して市場に提供している。

3. 実験結果及び考察

3-1. 燃焼生成物のイオンクロマトグラム

NAC-st4 の燃焼に伴うイオンクロマトグラムを Fig. 3 に、得られた各イオンの理論段数 (N) を



Fig. 2 燃焼・回収後の試料ポート

Table 2 各イオンの理論段数(N)

試料 (mg)	イオン	理論段数(日局) (N)
NAC-st4 (:2.00mg)	F	10,130
	Cl	14220
	Br	11,170
	I	11,400
	S(SO4)	11,170

Table 2 に示す。5 種イオンいずれもシャープなピークを示し、10,000 段以上の HPLC に匹敵する高い理論段数を示している。

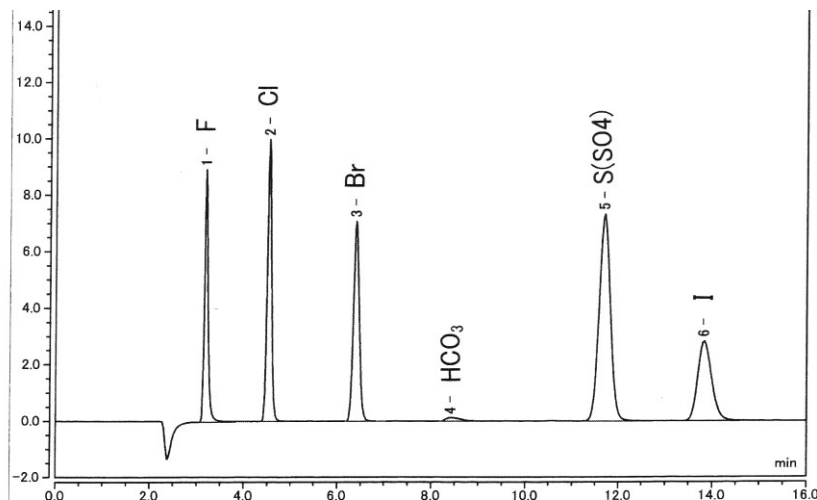


Fig.3 NAC-st4(2.00mg)の燃焼に伴うイオンクロマトグラム

3-2. 検量線の作成

有機検量線法により検量線を作成するには一元素につき数回の測定が必要で、前述の自動分析システムでも時間と手間がかかる。NAC-st4 では4 種ハロゲンと硫黄を含み、それらを同時に分析できるため、検量線の作成時間を大幅に短縮できる。Fig. 4 に示すように5 種イオンの検量線は、いずれも相関係数(r^2)は 0.999 以上の良好な相関性を示している。

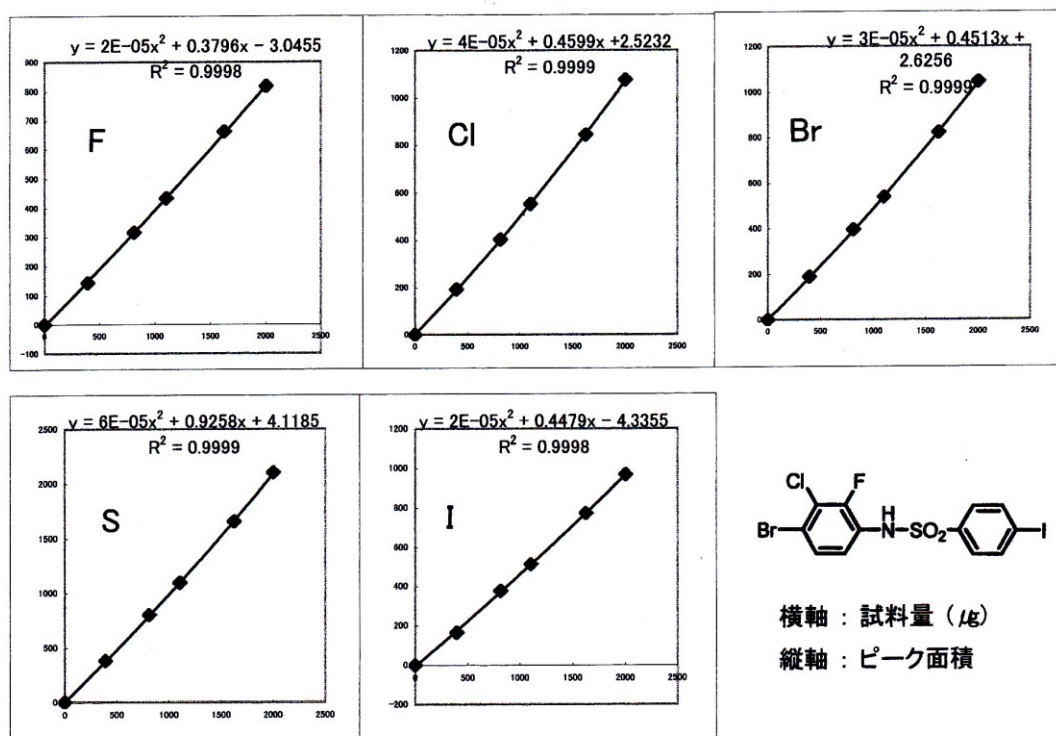


Fig.4 NAC-st4 の燃焼に伴う5種イオンの有機検量線

3-3. 硫黄含有試料の臭素分析

硫黄とハロゲンを同時分析した時、臭素の分析値はマイナスになり正確性に欠けることが指摘されている。同時に含む NAC-st4 の臭素分析を行った結果、Table 3 に示すように正常な値を得た。

Table 3 NAC-st4 (C₁₂H₇NO₂FCIBrIS)試料中の臭素の分析結果

試料	試料量 (ug)	Br分析値 (%)	
NAC-st4 (Br : 16.29%)	394.0	16.51	平均値 : 16.29% SD% : 0.17%
	812.2	16.19	
	1,104	16.14	
	1,624	16.33	

4. まとめ

今回、有機試料を対象としたが、今後無機試料へとアプリケーションを拡大したい。それから、今回使用した分離カラム (IonPac AS22) は理論段数が高く優れたピークを示し、4種ハロゲンと硫黄さらに炭酸イオンがバランス良く分離された。しかし、使用后数か月するとフッ化物イオンの直後に2個の未知ピークが観察された。この未知ピークは、吸収液中の過酸化水素濃度を増すと相関して増大し、時にはフッ素の分析に影響を及ぼす。今後、吸収液中の過酸化水素濃度の影響とカラム分離の最適化を検討したい。

文献

- 1) 長嶋 潜 : 特許 第 5266440 号 (2013).
- 2) 長嶋 潜、出羽 好 : 特許 第 5399795 号 (2014).
- 3) 長嶋 潜 : 特願 No. 129359 (2015).
- 4) 上野 博志、菊池有加、峯 英一、長嶋 潜 : 特許 第 5572459 号 (2014).

Development and validation of multifunction halogens and sulfur analytical system by the small and medium-sized enterprise new one-making business

Nagashima Hisomu (NAC Techno Service Co., Ltd.)

Abstract

A multifunction halogens and sulfur analytical system has been developed by coupled combustion/ion chromatography (IC). The system is composed by combustion furnace, absorption unit, automatic sampler and ion chromatograph. In this study, we have established a simultaneous determination for organic halogens (F,Cl,Br,I) and sulfur (S), based on conductivity detection after decomposition in this automatic system using clean air. The method can be applied to the determination of organic samples within wide range of 1.0mg~500mg.