

ハロゲン・硫黄自動燃焼分析システムの高速度化及び多元素分析への適用(その5)：揮発性液体試料への適用

(株)ナックテクノサービス¹⁾、(株)リサーチサポート²⁾

ながしま ひそむ まつぎき たけし
○ 長嶋 潜¹ 松崎 武嗣²

1. はじめに

この10数年の間に①有機微量元素分析用、②JIS 対応型環境試料用及び③高温燃焼有機・無機兼用型のハロゲン・硫黄自動燃焼分析システムを開発し、いずれも市場に提供した。このうち、有機微量元素分析では、4種ハロゲンと硫黄の多元素同時分析、ウルトラマイクロ量による超微量分析法、さらに主流のCHN(O)分析に一步でも近づくため燃焼時間及びクロマト展開を含めて分析手法の高速化を行った¹⁾。しかし、固体試料では大きな展開が見られるものの、視点を変えて液体試料への適用を見た時、十分とは言えない。例えば、揮発性溶剤、石油製品、懸濁溶液及び粘性液体、多量のマトリックス含有試料等、個々の試料により性質が著しく異なるため、既存の自動液体サンプラーにより一連の操作内で測定することは極めて困難である。酸素フラスコ燃焼法に始まり、今日の燃焼・イオンクロマト法(IC)更に液化ガス(LPG)中ハロゲン・硫黄分析へと進展するなかで、いくつかの液体試料の分析例を紹介する。

2. 液体試料の分析

2-1. パラフィルムによる方法：

酸素フラスコ燃焼法は1960年代初めに我が国に導入されたが、液体試料への適用は当初より懸案であった。

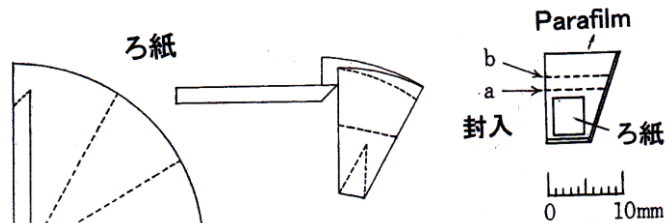


Fig. 1 パラフィルムに包んで燃焼させる方法

その当時、演者らは液体試料のはかり取りと燃焼にパラフィルムを用いる方法(Fig. 1)を考案し、当時の会社年報に報告した^{2,3)}。同法により、クロロホルム中の塩素あるいは二硫化炭素中の硫黄の分析にも適用し、良好な結果の得られることを確認した。この方法は、燃焼・IC法にも適用できるが、フィルムが大きいとススを生じ、操作が煩雑であるが今日も使用されている。日本薬局方(局方)は昨年4月に第17改正に移行したが、局方の一般試験法「酸素フラスコ燃焼法」に改正は見られず、燃焼後はハロゲン・硫黄共に現在なお硝酸銀やバリウム塩による沈殿滴定法が用いられる。局方に特段の規定がないため液体試料の分析には、現在なおパラフィルム法に依存する。

2-2. スズカプセルによる方法：

今回、スズカプセル(ルディスイス製、5φ x 13mm)にシリンジを用いて液体試料を取り開放部をピンセットで圧着した(Fig. 2)。スズカプセルは材質が軟らかく完全に密封され、メタノール溶液100μLの採取例では1時間にわたり質量の減少は認められなかった。また、スズカプセルは酸素



オープン状態 密閉状態

Fig. 2 液体試料用スズカプセル

気流中で閃光燃焼するが、空気支援ガス中では素材や容器の密閉に起因する爆発的燃焼は認められない。なお、燃焼炉の温度を 1,200℃にすると、吸収液に淡い白濁が認められるので、燃焼炉 900℃以下での使用が望ましい。

2-3. 試料溶液の直接導入法：

SQ-1 型燃焼炉は JIS K2541(原油及び石油製品)に準拠していることから、3号軽油中の4種ハロゲンの定量を行うため試料 500~600mg(約 700 μL)を直接 JIS 磁製ボートにはかりとり燃焼した (Fig. 3)。分析値 (ppm, w/w)は、F:0.07, Cl:0.29, Br:<0.2, I:<0.1(UV 検出法), Total 0.66 未満となりハロゲン総量規格値 1.0ppm 未満であることを確認した。



Fig. 3 JIS 磁製ボートと液体試料

2-4. 次世代型液体試料の分析：

燃焼・IC は、液化ガス (LPG)、天然ガス等に至るまで、広い分野に適用が拡大している。可燃性ガスではないが、液化炭酸ガス中の全硫黄分析に適用したので紹介する。SQ-1 型燃焼炉はキャリアーガスに洗浄空気をうい吸引法により行っているため、吸引ガス中にポンベより一定量の炭酸ガスを導入し、燃焼管、吸収ユニットへと導き、吸収液中の硫酸濃度を測定する (Fig. 3)。実際には、液化炭酸ガスポンベより 0.92L/min の流速で 30min 導入すると、CO₂ 質量換算量は 33g になり、硫酸より換算した全硫黄の定量下限は 0.002ppm(W/W)となる。製品の規格値 S:<0.01ppm を十分満たしており、液化ガス (LPG) 分野にも十分適用できることを確認した。

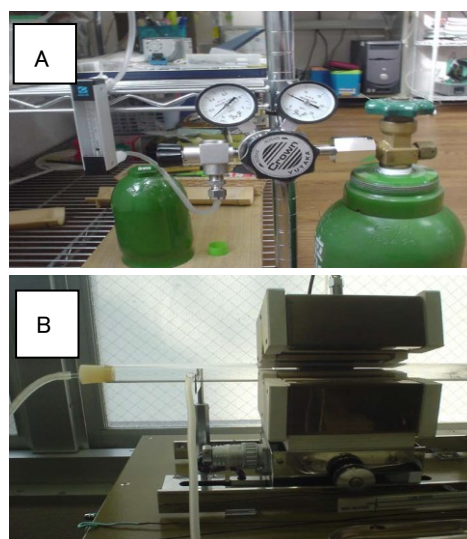


Fig.3 液化炭酸ガス中の全硫黄定量

A：試料ポンベ→流量計

B：石英管→燃焼炉→吸収ユニット→IC

文献：1) 長嶋 潜、出羽 好：分析化学 66, 81(2017).

2) K. Ono, H. Nagashima : Ann. Sankyo Res. Lab. 18. 51(1966).

3) H. Nagashima, K. Ono : Ann. Sankyo Res. Lab. 21. 40(1969).

Speed-up of halogens and sulfur auto-combustion analytical system and application to multi-elemental analysis (5) : Analysis of volatile liquid samples

○ Hisomu Nagashima (NAC Techno service Co., Ltd.)

Takeshi Matsuzaki (Research Support Co., Ltd.)

A multifunction halogens and sulfur analytical system has been developed by coupled combustion/ion chromatography (IC). In this study, we have established a simultaneous determination for halogens(F,Cl,Br,I) and sulfur(S) in volatile liquid samples, based on conductivity detection after decomposition in this automatic system using clean air. It introduces some application examples, (1) Use of Parfilm sheet for oxygen combustion flask or combustion-IC method, (2) Use of tin capsules to volatile liquid samples, (3) Trace analysis of 4 halogens (<1.0ppm) in light oil, (4) Trace analysis of total S (<0.01ppm) in liquefied CO₂ gas.