

O-01

燃焼イオンクロマトグラフィーにおける多元素含有標準試料の活用

(株)ナックテクノサービス ○ ながしま長嶋 ひそむ潜

(地)東京都立産業技術研究センター うえの上野 ひろし博志

1. はじめに

この13年間に、燃焼炉とイオンクロマトグラフ(C-ICと略)を組み合わせ、有機元素分析用、JIS対応型環境試料用さらに高温燃焼・無機試料用の3種類のハロゲン(F, Cl, Br, I)・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^{1,2,3)}。これらのシステムにより、医薬品から、環境、鉄鋼試料まで幅広い試料への対応が可能になった。一方、これらシステムの開発と併行して、有機検量線法に使用するため多元素を含む有機標準物質を都立産業技術研究センターと共同して開発を行った⁴⁾。このうち、NAC-st4は化合物中に4種ハロゲンと硫黄を含有し、測定対象とする計5元素の検量線を同一試料でカバーすることができる。本報告では、NAC-st4試薬を用いた検量作成法など活用面から紹介する。

2. 実験

2-1. 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(SQ-10)、吸収ユニット(HSU-35)、オートサンプラ(THA-24)及びイオンクロマトグラフ(IC)により構成されている。測定条件をTable 1に示す。NAC-st4の構造と物性データをFig. 1に示す。

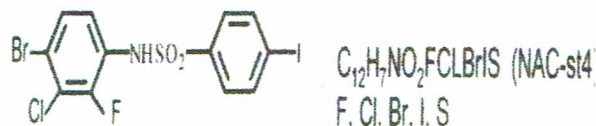


Fig.1 NAC-st4 の構造及び物性データ

N-(2-fluoro-3-chloro-4-bromophenyl)-4-iodobenzenesulfonamide

Molecular Formula : $C_{12}H_7NO_2FClBrIS$ Elemental analysis : < 0.3% (C, H, N, F, Cl, Br, I, S)

Molecular Weight : 490.51 m.p : 183~184°C IR : 3235 cm^{-1} NH, 1170 cm^{-1} S=O :

NMR : 6.81 (1H, N-H), 7.38~7.50 (4H, aromatic), 7.84~7.86 (aromatic)

2-2. 検量線の作成

2013年「イオンクロマトグラフィー通則」(JIS K0127)の改定の際、新たに「有機化合物の燃焼前処理」なる項が加わった。そのなかで、容量分析用標準物質又は各種陰イオン標準液を用いて調製する方法(無機検量線法)の他にハロゲン及び硫黄を

Table 1 測定条件

カラム	: TSKgel Super IC-Anion HS (東ソー製)
移動相	: 3.0mM Na_2CO_3 / 2.0mM $NaHCO_3$
流速	: 1.0 mL/min
注入量	: 50 μ 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~1,100°C
吸収液	: 25mL + 15mL 計 40mL
吸収液	: dil H_2O_2 / NH_2NH_2 含有純水

む有機標準物質又は標準試料を段階的に燃焼させて検量線を作成する方法(有機検量線法)が加わった。有機検量線法は環境分析の分野では馴染が薄いですが、有機微量元素分析の分野では、マイクロあるいはウルトラマイクロ天びんを用いて日常的に行われている。有機検量線法の利点を次に示す。

- ① 全自動化した場合、外部液セレクターにより4~6種類の標準液を自動的に切替えてICに導入することとなるが、有機検量線法では内部で処理するため、標準液の調製及び外部からの導入は要らなくなる。よって、システムの簡素化。
- ② 有機検量線法では、検量線作成と試料測定を同じ操作内で行うので、吸収効率など様々な誤差要因を打ち消すことができる。

3. 結果及び考察

3-1. 燃焼より得たクロマトグラム

TSKgel Super IC-Anion HS 高速カラムより得たNAC-st4のクロマトグラムをFig. 2に示す。ヨウ化物イオンを含めて8分以内に溶出し、いずれもシャープなピークを示している。5種イオンの理論段数は5,000~11,000段を示し、特にSO₄²⁻では高い段数(11,000段)が得られている。

3-2. 有機検量線法による検量線

NAC-st4を0.558~4.025mg (n=5)はかり取り、検量線を作成するため試料量 (mg) とピーク面積の間で2次近似関係式を求めた。結果はTable 2に示すようにR²: 0.999以上の良好な相関性を得た。

多元素含有標準試料の使用と高速燃焼システム及び高速カラムの組み合わせにより、多元素 (F, Cl, Br, I, S) を迅速で高精度な定量ができるようになった。

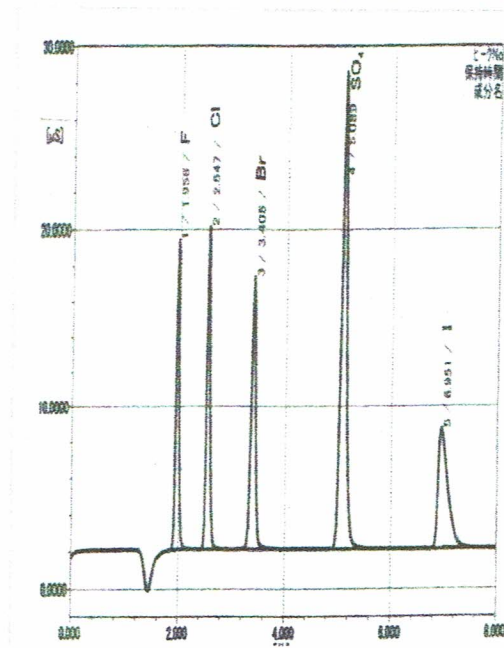


Fig.2 NAC-st4(3.0mg)より得たイオンクロマトグラム

Table 2 NAC-st4 試料量と各イオンピークの相関性

生成イオン	2次近似式 (n=5)	相関係数(R ²)
F	y = 0.8825x ² + 22.934x - 0.1085	0.9999
Cl	y = 2.2942x ² + 21.463x + 0.9382	0.9997
Br	y = 1.4508x ² + 24.519x + 0.4796	0.9998
SO4	y = 4.2744x ² + 53.558x + 0.0989	0.9999
I	y = 0.5970x ² + 26.466 - 0.2577	1.0000

- 文献 1)長嶋 潜、出羽 好：分析化学 66, 81 (2017)。 2)長嶋 潜：特許第 5266440号(2013)。 3)長嶋 潜：第 85 回有機微量分析研究懇談会シンポジウム p13 (2018)。 4) 上野博志、菊池有加、峯 英一、長嶋 潜：特許第 5572459 号 (2014)。