

AQF-2100V におけるトルエン中の ハロゲン定量下限の算出

測定 の 概 要

自動試料燃焼装置 AQF-2100V は、液体、気体試料のハロゲン、硫黄分析に適したイオンクロマトグラフ用前処理装置です。AQF-2100V では、複雑な燃焼プログラムは不要で、液体試料を低速で燃焼炉に導入することにより、だれでも容易に試料を燃焼できる利点があります。また、重ね燃焼法により、液体試料は 1250 μL まで、気体試料は現実的には 500 mL ~ 1 L 程度まで燃焼することができます。試料導入量を増やすことで感度アップを図ることができることから、低濃度試料の測定に有効です。ここでは、低濃度の液体試料を用いて、重ね燃焼法により試料導入量を増やした測定を行い、AQF-2100V におけるふっ素、塩素および臭素の定量下限を算出しました。

装 置 構 成

対応機種 : AQF-2100V システム
検出方法 : イオンクロマトグラフィー
関連規格 : ASTM D7359 (ただし横型規格)

試 料

ふっ素化合物として 4-フルオロ安息香酸、塩素化合物として 2,4,6-トリクロロフェノールおよび臭素化合物として 4-ブromoアセトアニリドを選択し、ふっ素、塩素および臭素の元素濃度が A : 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、B : 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、C : 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるようにトルエン溶液を調製し、燃焼に供しました。

分 析 方 法

燃焼-イオンクロマトグラフィー

試料をアルゴン(Ar)キャリアーガス中で熱分解後、酸素(O₂)ガス中で燃焼します。試料中のハロゲンはハロゲン化水素(HX)及びハロゲンガス(X₂)となり、硫黄は硫酸化物(SO_x)となります。これらの成分を吸収液に捕集し、ハロゲン化物イオン、または硫酸イオンにします。この吸収液をイオンクロマトグラフに自動注入し分析しました。

フローチャート

【試料秤量】⇒【燃焼】⇒【燃焼ガス捕集】⇒【IC】

ここでは、250 μL のシリンジを用いて、サンプル A : 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ は、重ね燃焼 3 回で 750 μL および重ね燃焼 5 回で 1250 μL 、サンプル B : 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ およびサンプル C : 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ は、重ね燃焼 3 回で 750 μL を装置に導入し、イオンクロマトグラフで測定しました。また、装置ブランク、溶媒ブランクの影響を確認するために、トルエンを重ね燃焼 3 回で 750 μL および重ね燃焼 5 回で 1250 μL を導入し同様に測定しました。

AQF2100V CH-038 化学

測定結果

装置に導入したふっ素、塩素および臭素の含有量(μg)を横軸に、燃烧吸収イオンクロマト測定により得られたふっ素、塩素および臭素のシグナル強度(ピーク面積値)を縦軸にプロットしたグラフを図1に示しました。ふっ素はブランク値を除外して、塩素および臭素はブランク値も含め直線で近似したところ、各元素ともに含有量(μg)とシグナル強度にはよい相関関係があることを確認しました。

定量下限に近い含有量 0.0075 μg、0.0125 μg およびブランク試料について、それぞれ3回の繰り返し燃烧実験を行い、元素ごとにシグナル強度の標準偏差を求めました。さらにこれら3試料の平均標準偏差を求め、これの3倍に相当する含有量(μg)を検出下限、10倍に相当する含有量(μg)を定量下限として算出し、結果を表1に示しました。

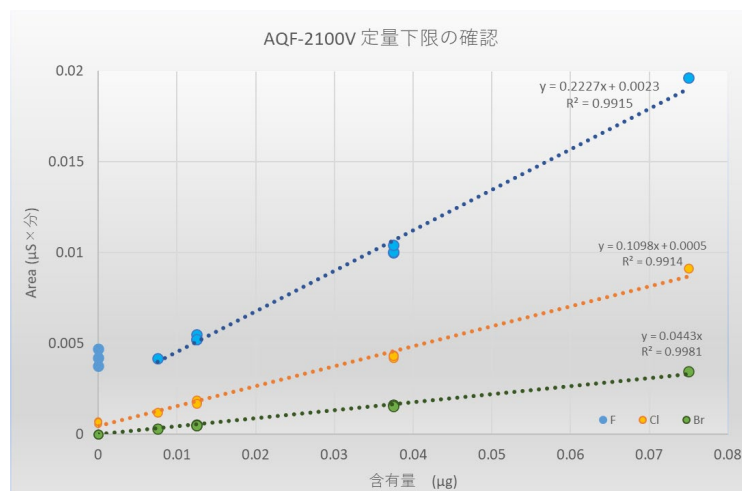


図1 AQF-2100V 定量下限の確認

この結果から、サンプルを 750 μL 燃烧吸収し、10 mL に定容、吸収液 200 μL をイオンクロマトグラフに注入する条件で測定した場合、ふっ素の定量下限は、およそ 0.02 μg/mL、塩素、および臭素の定量下限はおよそ 0.01 μg/mL であることがわかります。

表1 各元素の検出下限、定量下限

		含有量 (μg)	750 μL 燃烧時の	1250 μL 燃烧時の
			注入液濃度 (μg/mL)	注入液濃度 (μg/mL)
ふっ素	検出下限(3σ _{Ave})	0.004	0.005	0.003
	定量下限(10σ _{Ave})	0.013	0.02	0.01
塩素	検出下限(3σ _{Ave})	0.002	0.003	0.002
	定量下限(10σ _{Ave})	0.008	0.01	0.006
臭素	検出下限(3σ _{Ave})	0.002	0.003	0.001
	定量下限(10σ _{Ave})	0.006	0.009	0.005

定量下限の3~5倍の濃度である 0.05 μg/mL のサンプルBを 750 μL 燃烧吸収し測定したイオンクロマトグラムを図2に示しました。濃度 0.05 μg/mL の各イオンピークを明瞭に確認できています。

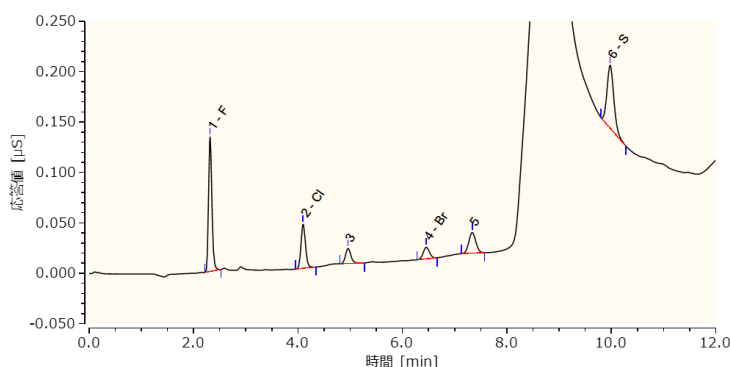


図2 0.05 μg/mL 濃度試料 750 μL 燃烧時のクロマトグラム

なお、1 ppm 以下の低濃度試料を分析するためには装置のメンテナンスを行い、装置ブランクを低減し、かつ安定させることが必須です。また、イオンクロマトグラフの性能が定量下限に大きく影響しますので、高感度な装置を選択しなければなりません。このデータはサーモフィッシャーサイエンティフィック社製のイオンクロマトグラフで水酸化物系カラムを用いて測定したものです。

装置構成および分析条件

- 自動試料燃焼装置 AQF-2100V
 - 試料量 750 μ L、あるいは 1250 μ L
 - 反応管 石英二重管
- 試料分解用電気炉 VF-210
 - 分解温度 (Inlet) 900 $^{\circ}$ C
 - 分解温度 (Outlet) 1000 $^{\circ}$ C
 - Ar 流量 100 mL/min
 - O₂ 流量 500 mL/min
- 液体試料サンプルチェンジャーASC-250L
 - シリンジサイズ 250 μ L
 - 重ね燃焼回数 3回、あるいは 5回
 - ソルベントフラッシュ なし
 - 注入速度 1.2 μ L/秒
 - 試料注入後待機時間 2 秒
 - 試料吸引速度 25 μ L/秒
 - 試料吸引後待機時間 2 秒
- 燃焼ガス吸収ユニット GA-211
 - 吸収管タイプ 10 mL
 - 吸収液量 5 mL
 - 吸収液組成 超純水
 - 測定モード 定容法 (定容量 10.4 mL)
 - 液面センサー位置 Low
 - サンプルループ 200 μ L
 - 加湿 0.25 mL/分 4分
- 燃焼モニター CM-210
- 外部液導入装置 ES-210
- サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Dionex™
イオンクロマトグラフ ICS-2100
 - カラム
 - ガードカラム Dionex Ion Pac™ AG18-Fast (4 \times 30 mm)
 - 分離カラム Dionex Ion Pac™ AS18-Fast (4 \times 150 mm)
 - カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C
 - 溶離液
 - KOH グラジエント

Time (min)	0	10	12	15	15.01	20
KOH (mM)	5	25	50	50	5	5

 - 流量 : 1.5 mL/min
 - 検出器
 - 電気伝導度検出器
 - セル温度 : 35 $^{\circ}$ C
 - サプレッサー Dionex™ AERS™ 500
アニオン電解再生サプレッサー, 4 mm
電解電流 : 186 mA
 - IC 時間 : 20 分
- ソフトウェア
 - NSX-2100 version 20.0.2.0
 - サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Dionex™
Chromeleon™ クロマトグラフィーデータシステム (CDS),
version 7.2

- 本シートはご参考として提供するものであり、分析値を保証するものではありません。分析環境などによる外的要因や試料の性状により、最適条件が変わることがあります。
- 測定値は、燃焼装置・イオンクロマトグラフのメンテナンスや維持状態により変化します。特に、試料中濃度 1 ppm 以下のサンプル測定は、ブランクコントロールおよびクロマトグラム波形処理が極めて重要です。
- 薬品類の取り扱いについて：薬品のラベル表示や安全データシートを確認し、取り扱いには充分ご注意ください。