

シート No. **AQF2100 IM-053** 無機

燃焼イオンクロマトグラフィーによる 無機硫黄化合物の分解挙動の解析

 1/2

測定 の 概 要

AQF-2100H 高周波炉システムは、自動試料燃焼装置 AQF-2100H に高周波誘導加熱炉を接続した燃焼システムです。1000 °Cでの有機物の燃焼や 1500 °Cでの無機物の分解も 1 台の装置で分析可能です。本システムは昇降温時間が格段に速いため、加熱温度を任意に変化させた実験が可能です。ここでは AQF-2100H 高周波炉システムとイオンクロマトグラフ(IC)を組み合わせた燃焼イオンクロマトグラフィー(C-IC)により、無機硫黄化合物試料の分解挙動を調査した例を紹介します。

装 置 構 成

対応機種 : AQF-2100H 高周波炉システム

検出方法 : イオンクロマトグラフ

試 料

試料名 : 硫酸マグネシウム七水和物、硫酸カルシウム二水和物、硫酸バリウム

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)/酸素(O₂)混合キャリアーガス中、1100 °C~1600 °C(※)まで加熱し、助燃剤の添加なしで分析しました。1500 °Cまでの加熱にはムライト単管反応管を、1600 °C(※)までの加熱にはアルミナ単管反応管を用いました。試料中のハロゲンはハロゲン化水素及びハロゲンガスとなり、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】

測 定 結 果

結果を図 1 に示します。この図は、横軸に加熱温度、縦軸に高周波炉システムを用い助燃剤の添加なしで分析し得られた硫黄測定値 S_A と、酸化タンゲステンを添加し 1100 °Cで測定した硫黄測定値 S_B との比をとり作成しました。

硫酸マグネシウムは、1100 °C以上の温度でほぼ一定の硫黄測定値が得られたのに対し、硫酸カルシウムは 1300 °C以上でほぼ一定の硫黄測定値が得られました。さらに硫酸バリウムは 1550 °Cまで硫黄の測定値は上昇、1550 °C以上の加熱でほぼ一定値となり、酸化タンゲステン添加 1100 °Cでの測定値と同等の測定値が得られることがわかりました。硫酸マグネシウムの分解温度は 1100 °C付近、硫酸バリウムは 1600 °C付近で分解することが知られています。また硫酸カルシウムは 1000 °C以上に加熱すると分解が始まり、1250 °C以上で CaSO₄ と CaO の共融体が生成、さらに加熱することで分解する熱分解挙動が知られています。本分析ではこれに矛盾しない結果が得られました。

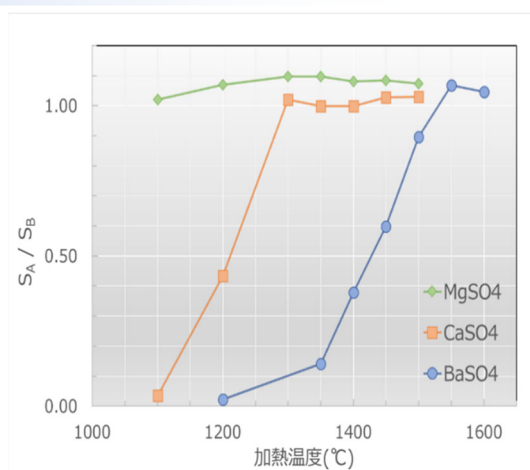


図 1 加熱温度に対する硫黄測定値

装置構成および分析条件

- 自動試料燃焼装置 AQF-2100H 高周波炉システム
 - 試料ポート セラミックポート
 - 反応管 ムライト単管 + 0.07 g 石英綿
アルミナ単管 + 0.07 g 石英綿
- 高周波誘導加熱炉 IH-210
 - 加熱温度 1100 ~ 1600 °C
- 電気炉 HF-210
 - Inlet 温度 1000 °C
 - Outlet 温度 1000 °C
 - ガス流量 Ar/O₂ 混合ガス
 - Ar 流量 200 mL/min.
 - O₂ 流量 400 mL/min.
- サンプルチェンジャー
ASC-240
- 燃焼プログラム

	1st	2nd	3rd	End	4th	5th	Cool
位置 (mm)	120	180	220	230	190	160	100
時間 (sec.)	10	30	30	90	90	30	60
速度 (mm/sec.)	10	0.3	1	2	0.3	0.12	10

- 燃焼ガス吸収ユニット GA-211
 - 吸収管サイズ 20 mL
 - 吸収液量 20 mL
 - 吸収液組成 0.01 % 過酸化水素水
 - 測定モード 定容法
(定容量: 29.0 mL)
 - 液面センサー位置 High
 - サンプルループ 20 µL
 - 加湿用 Ar 流量 100 mL/min.
 - 送水目盛 2 (0.1 mL/min.) @1200~1600 °C
1 (0.05 mL/min.) @1100 °C
- ソフトウェア
 - NSX-2100 version 20.0.1
 - サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製
Dionex™ Chromeleon™ クロマトグラフィー
データシステム (CDS), version 6.8

- 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。
- 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。

- サーモフィッシャーサイエンティフィック社製
イオンクロマトグラフ

<測定条件 1> MgSO₄、CaSO₄測定時 Dionex™ ICS-1500

- カラム
 - ガードカラム Dionex™ IonPac™ AG22-Fast(4 × 30 mm)
 - 分離カラム Dionex™ IonPac™ AS22-Fast(4 × 150 mm)
- サプレッサー
 - 溶離液 4.5mM Na₂CO₃ 1.4 mM NaHCO₃
 - 流量 1.2 mL/min.
 - カラム温度 30 °C
 - ケミカルサプレッサー
Dionex™ AMMS™300 (4 mm)
- 電気伝導度検出器
 - セル温度 35 °C
 - IC 測定時間 8 min.

- 外部絶対検量線

S : 0.1、0.5、1、5、10、20 µg/mL

<測定条件 2>BaSO₄測定時 Dionex™ ICS-2000

- カラム
 - ガードカラム Dionex™ IonPac™ AG18-Fast(4 × 30 mm)
 - 分離カラム Dionex™ IonPac™ AS18-Fast(4 × 150 mm)
 - サプレッサー
 - 溶離液 KOH (5-50 mM) 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.
 - カラム温度 40 °C
 - Dionex™ ASRS ULTRA II (4 mm)
 - 電解電流 186 mA
 - モード External
 - 電気伝導度検出器
 - セル温度 35 °C
 - IC 測定時間 20 min.
 - 外部絶対検量線
 - S : 1、5、10 µg/mL