

燃焼イオンクロマトグラフィーによる ハロゲンおよび硫黄の分析

林 則夫, 長畑 孝典

1 はじめに

各種材料中のハロゲンや硫黄の含有量は、前処理としてアルカリ融解や燃焼法などを用いてハロゲン化合物をハロゲン化物イオン、硫黄化合物を硫酸イオンとして水溶液化し、吸光度法、イオン電極法、滴定法あるいはイオンクロマトグラフィーで定量されている。なかでも様々な試料の分解に適用可能な燃焼法と、高感度かつ高精度に各種のハロゲン化物イオンおよび硫酸イオンを一斉に定量可能なイオンクロマトグラフィーの組み合わせは広く用いられている。

例えば JIS Z 7302-6¹⁾で示されている塩素分析法では、試料を燃焼分解し、生成する塩化水素を吸収液に回収し、出来上がった吸収液をイオンクロマトグラフにより測定する。分析者は管状型燃焼炉あるいはポンプ式燃焼装置、およびイオンクロマトグラフをそれぞれ準備して測定を行うが、この方法は燃焼分解法とイオンクロマトグラフ法を利用した分析法であって、燃焼イオンクロマトグラフィーと呼ばれることはなかった。

2002年に弊社が燃焼-吸収-イオンクロマトグラフ注入を全自動で行うイオンクロマトグラフ用前処理装置 AQF-100 を全世界に向けて販売し、2008年には米国試験材料協会より、このシステムを元にした ASTM D7359²⁾ がリリースされた。この規格の中で燃焼-吸収-イオンクロマトグラフ測定の流れを自動で行う測定手法が“Combustion Ion Chromatography (C-IC)”であると示され、それ以降、燃焼吸収装置とイオンクロマトグラフの一体化システムで行う分析法は燃焼イオンクロマトグラフィーとして認知されるようになった。現在で

は誰もが C-IC を用いて各種試料中のフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、そして硫黄の測定を容易に精度よく行えるようになり、材料分析のみならず、環境汚染物質の監視など広い分野で用いられている。

ここでは自動試料燃焼装置 AQF-5000H (図1) を例にして C-IC の測定技術を紹介する。

2 燃焼吸収技術について

2.1 装置構成

AQF-5000H の概略構成を図2に示す。装置は燃焼部および吸収部から構成され、市販のイオンクロマトグラフと接続することで C-IC 測定を行うことができる。

加熱には横型管状炉を用い、試料ボートを炉に挿入して試料の燃焼分解を行う。燃焼ガスは吸収部で吸収液に回収し、イオンクロマトグラフへ注入する。イオンクロマトグラフへの注入が終わったら吸収管を洗浄して新たな吸収液を準備し、次の試料の燃焼を行うが、オートサンプラーを利用すればスケジュール管理機能によってイオンクロマトグラフ測定中に次の試料燃焼を行うことができるため、効率よく測定できる。

2.2 燃焼分解技術

AQF-5000H では石英製 2 重管を用いる 2 重管方式で燃焼分解を行う。燃焼開始時、内管にはアルゴンガス、外管には酸素ガスが流れており、試料ボートは内管を移動するため、着火性のある試料でも安定した加熱分解を行うことができる。その後、試料ボートが内管の最奥部



図1 自動試料燃焼装置 AQF-5000H の外観

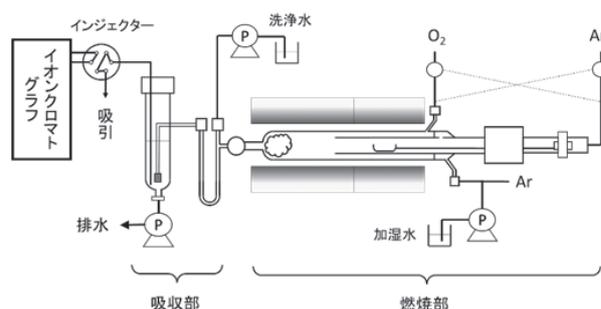


図2 燃焼イオンクロマトグラフの構成例

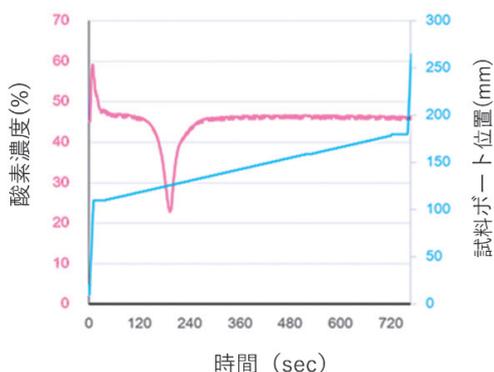


図3 酸素濃度モニターの測定例

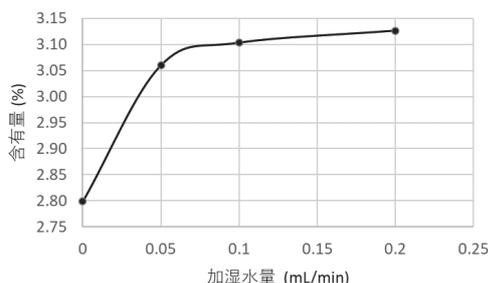


図4 アルミニウムドross中のフッ素測定時の加湿量の影響

へ到達すると、内管と外管のガスが切り替わり、試料ポート内の炭化した残分や酸化しない物質を酸素ガス中で完全に燃焼させる。

また、試料によって分解する温度が異なるため、炉に挿入する試料ポートの位置コントロールは重要である。酸素センサーを用いて酸素濃度変化を測定し、試料ポート位置と分解燃焼の関係を確認できるため、不完全燃焼せずに短時間で燃焼できる試料ポート移動条件を容易に決めることが可能である(図3)。

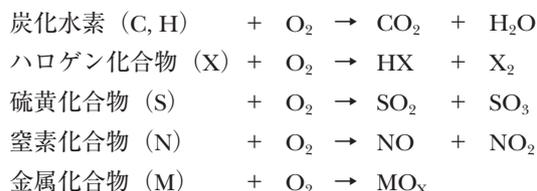
フッ素分析では試料を加熱するだけでは十分な回収率を得ることはできないため、水蒸気存在下で分解する熱加水分解法が必要である。図4に加湿の効果を示す。AQF-5000Hでは水蒸気発生部が反応管と一体となっており、水を供給して発生する水蒸気を安定して内管へ導入できるため、ガス流の乱れによる不完全燃焼が起きにくい構造になっている。そのため加湿しながらの有機物の燃焼も安定して行うことが可能である。

2.3 吸収技術

燃焼分解によって有機物を構成する炭素、水素、酸素はそれぞれ炭酸ガスと水になる。ハロゲン分はハロゲン化水素、硫黄分は硫黄酸化物となり、それぞれハロゲン化物イオンや硫酸イオンとしてイオンクロマトグラフで同時測定できる。ハロゲン分の一部はハロゲンガス、硫黄分の一部は亜硫酸イオンとなるため、吸収液に過酸化水素やヒドラジンなどを加えて還元や酸化を行い、すべ

てをハロゲン化物イオンや硫酸イオンとして測定する。

一方、窒素分は窒素酸化物となる。窒素酸化物のほとんどは一酸化窒素となるが、溶解度が低いため、吸収液にはほとんど溶解せず、クロマトグラムに現れる亜硝酸イオンや硝酸イオンもわずかである。また、金属成分の多くは酸化金属となって試料ポートに留まるため、ほとんど測定に影響しないが、一部の元素は吸収液まで揮散してクロマトグラム上に現れることがある。



吸収管には吸収液のほかに、燃焼時に生成する水分、熱加水分解のために導入した水蒸気の凝縮水、そして配管の洗浄水などが集まるために吸収液量に変化する。AQF-5000Hでは吸収管に液面センサーが装備されており、最終的に一定容量に調製することで、精度の良い分析が可能となっている。また、3段階の液量を選択できるため、幅広い濃度の測定に対応可能である。

2.4 自動化技術

従来の装置では燃焼吸収とイオンクロマトグラフ測定の工程が自動化されていたが、AQF-5000Hでは検量線溶液の自動調製機能、および吸収液の自動希釈機能が追加された。検量線溶液の自動調製は、シリンジポンプと吸収管の定容機能を用いて一つのイオンクロマトグラフ用検量線溶液から複数の検量線溶液を自動で調製する機能である。この機能は、検量線溶液調製の手間を省くだけでなく、検量線溶液と未知試料溶液を同じ液面センサーで一定容にするため、液面センサーまでの液量を求める手間も省くことができる。吸収液の自動希釈は、イオンクロマトグラフ測定後の吸収液を再度希釈して測定できる機能である。この機能により、一度の燃焼吸収で低濃度成分と高濃度成分を自動で測定することが可能となった。

2.5 実試料測定のコクニク

試料に含まれるアルカリ金属やアルカリ土類金属などはハロゲンや硫黄の測定値を低下させる。図5にフッ化カルシウムの測定例を示す。そのまま加熱分解して分析するには1200℃以上の分解温度が必要であるが、AQF-5000Hでは高周波加熱炉とセラミック管を用いて1500℃までの加熱分解を行うことができる。一方、試料に三酸化タングステンを添加して加熱すれば1000℃でも十分な回収率を得ることができる。添加剤を使う方法と高温分解法はそれぞれ一長一短な部分があるため、都合にあった手法を選択する必要がある。

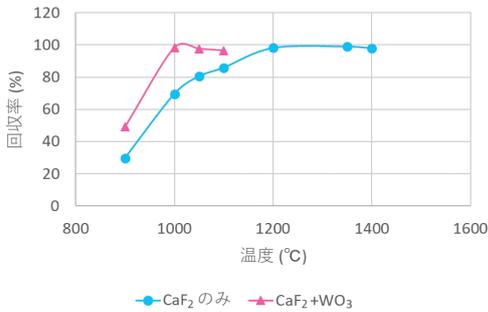


図5 フッ化カルシウムの分解挙動

また、三酸化タンゲステンの添加はアルカリ金属やアルカリ土類金属をマスクングすることができるため、石英管の腐食対策にも有効である。しかしながら、多量のフッ素を含む試料には効果がなく、石英管の腐食が起こる。このような場合は、内管にセラミック管を用いた反応管を使用すると良い。

微量のハロゲンおよび硫黄の分析では使用するガスや配管、そして装置構成部材からの汚れがブランク値に影響する。AQF-5000Hではガス由来の汚れが装置内へ入らないようにガス精製器を備えている。また、塩素系溶媒やフロン系のスプレーなどを測定試料の近くで使用すると測定値のばらつき原因となるため、実験室内の雰囲気からの汚染にも注意が必要である。

3 応用例

3.1 品質管理

材料中のハロゲンおよび硫黄含有量の確認は品質管理上、非常に重要であるため従来から分析が行われてきた。燃料として用いられる石油や石炭中のハロゲンは環境汚染物質となるため、フッ素および塩素の測定が行われている³⁾。吸収液の自動希釈機能を利用して石炭の分析を行った例を表1に示す。石炭の分析では含有するハロゲンと硫黄の濃度差があり、従来は条件を変えて2回測定する必要があったが、AQF-5000Hの吸収液の自動希釈機能を用いると一度の燃焼吸収で低濃度成分と高濃度成分の測定が可能である。

廃棄物の規制に関連して無機材料である鉄鋼スラグやアルミニウムドロスの測定⁴⁾が行われている。アルミニウムや鉄鋼の精錬過程でほたる石が使われる場合には副

表1 石炭試料の測定例

No.	濃 度		
	F (μg/g)	Cl (μg/g)	S (%)
1	67.9	1138	1.43
2	69.9	1133	1.42
3	67.0	1086	1.40
Ave.	68.3	1138	1.42
RSD (%)	2.1	2.6	0.9

生成物中にフッ素が含まれるため、副生成物を再利用する際はフッ素含有量の確認が必要となっている。

3.2 規制物質の確認

RoHS指令によって臭素系難燃剤を含む製品の輸出入が規制されているため、規制物質の含有量確認が必要である。C-ICは材料に含まれる全臭素量の測定が可能であるため、スクリーニング分析として用いられている⁵⁾。POPs条約ではPFOS、PFOAが規制され、さらにPFAS類が規制されようとしている。臭素と同様にフッ素のスクリーニング分析のため、C-ICが注目されている。

また、各種材料の焼却時に有害ガスが生成する問題に関連して電子機器や自動車業界では材料のハロゲンフリー化が進められており、分析法を制定して測定が行われている⁶⁾。

3.3 環境汚染物質の測定

有機フッ素化合物の有害性が確認され、分析方法の開発や汚染物質の調査が行われている。三宅らによって生体試料や環境試料中の有機フッ素化合物測定方法が検討され、C-ICによる全フッ素量とLC-MS/MSによる各種有機フッ素化合物量のマスマランスの調査が重要であることが示された⁷⁾⁸⁾。

4 吸着性有機フッ素化合物の測定

4.1 吸着性有機フッ素化合物測定とは

PFAS類の測定はLC-MS/MSによって行われるが、測定対象となる化合物の数が非常に多く、個々の成分を定量することは非常に困難となっている。そのため、環境水や上水中のPFAS類の含有量を迅速に判断する方法として、吸着性有機フッ素化合物(adsorbable organically bound fluorine, AOF)の測定が注目されている。

環境水等では、図6に示すように無機フッ素化合物と有機フッ素化合物が共存するため、分離して測定する必要がある。そこで、AOF測定では活性炭を詰めたカラムに試料を通液して無機フッ素化合物と有機フッ素化合物を吸着させ、洗浄液で無機フッ素化合物のみを除去して、C-ICで測定している(図7)。想定外の有機フッ素化合物が含有していても短時間で検出が可能なる方法で

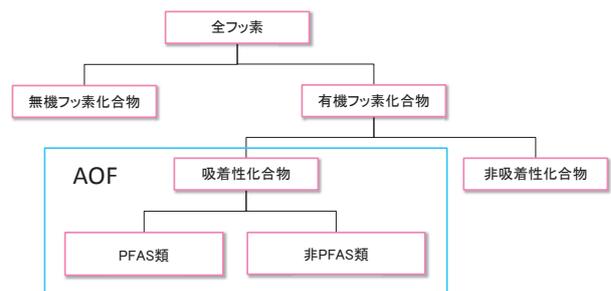


図6 フッ素化合物の分類

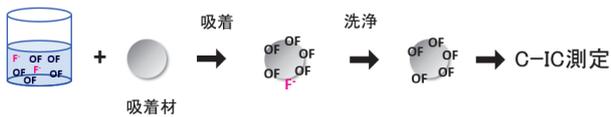


図7 有機フッ素化合物吸着分離法の概念図

あるため、スクリーニング分析として用いることができる。

4.2 吸着操作

DIN-38409-59⁹⁾では2本の活性炭カラムを用いて100 mLの試料を3 mL/minの速度で通液して吸着を行う。個々の有機フッ素化合物の活性炭への吸着挙動が明確になっていないため、吸着条件を決め、同じ条件でデータ収集することが重要である。

吸着装置TXA-04(図8)では試料送液用シリンジポンプと洗浄液送液用シリンジポンプを装備しており、規格に沿った流速で溶液をカラムに通液し、洗浄を行うことができる。

4.3 実試料のAOF測定

河川水を測定した例を図9および表2に示す。超純水を用いて同様の操作を行い、河川水の測定結果と比較すると超純水のみでの測定でもフッ素や塩素の他に様々なピークが検出されているが、これは活性炭由来の不純物と推察される。河川水では超純水より多いAOFが検出され、同時に多量の吸着性塩素化合物、微量の吸着性臭素化合物も検出され、有機ハロゲン化合物の存在が示唆される結果となった。また、超純水と河川水にフルオロ



図8 吸着装置TXA-04 外観および概念図

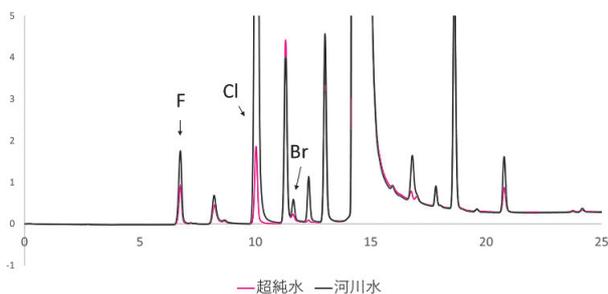


図9 吸着性有機ハロゲン化合物の測定例

表2 吸着性有機フッ素化合物の測定結果

試料	AOF (μg/L)			
	超純水		河川水	
	無添加	50 μg/L-F添加 ^{※1}	無添加	50 μg/L-F添加 ^{※1}
上段カラム	0.7	49	1.4	50
下段カラム	0.5	1.0	1.0	1.7
回収率(%)	—	98	—	99

※1 フルオロ安息香酸溶液を添加



図10 吸着性有機ハロゲン化合物分析装置AOX-400(C-ICモード)の外観

安息香酸を添加して回収実験を行ったところ、2段目のカラムへの流出はほとんどなく、1段目のカラムだけで良好な吸着が起きていることが確認された。試料の共存成分によっては活性炭の吸着能力が著しく低下し、2段目のカラムにフッ素化合物が流出することがあるため、2段目への流出の有無を確認することは重要である。

4.4 活性炭カラムの測定

AQF-5000Hを用いて測定を行う場合は吸着した活性炭をカラムから取り出し、試料ポートに載せなければならない。吸着済みのカラムから活性炭のみを取り出すのは手間がかかり、操作時の汚染にも注意が必要である。

吸着性有機ハロゲン分析計AOX-400 C-ICモードは吸着済みの活性炭カラムを自動測定するためのC-ICシステムである。装置外観を図10に示す。AOX-400では縦型燃焼管で燃焼を行い、カラムを装置にセットするだけでカラムから活性炭を押し出し、燃焼管に落下させて燃焼測定を行うため、多数のサンプルを連続して測定することが可能である。

5 おわりに

燃焼イオンクロマトグラフィーとその応用について紹介した。ハロゲンや硫黄の分析は今後も色々な分野で必要とされ、特に環境汚染物質としての有機ハロゲン化合物の測定はこれから重要になると思われる。こうした分野ではより低濃度の測定が求められており、ニーズに対応できる技術と商品開発を進めていきたい。

文 献

- 1) JIS Z 7302-6, 廃棄物固形化燃料 - 第 6 部 : 全塩素分試験 (1999).
- 2) ASTM D7359, Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulfur in Aromatic Hydrocarbons and Their Mixtures by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion followed by Ion Chromatography Detection (Combustion Ion Chromatography-CIC) (2008).
- 3) ASTM D8247-19, Standard Test Method for Determination of Total Fluorine and Total Chlorine in Coal by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion Followed by Ion Chromatography Detection (2019).
- 4) JIS G 2404, 鉄鋼用アルミニウムドロス分析方法 (2022).
- 5) IEC62321-3-2, 電気・電子機器中における特定物質の定量-第 3-2 部 : スクリーニング-燃焼-イオンクロマトグラフィーによるポリマー及び電気機器内のふっ素, 塩素および臭素 (2020).
- 6) JEITA ET-7304A, ハロゲンフリーはんだ材料の定義 (2010).
- 7) Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M.K. So, S. Taniyasu, P.K.S. Lam, K. Kannan : *J. Chromatogr. A*, **1147**, 98 (2007).
- 8) Y. Miyake, N. Yamashita, M.K. So, P. Rostkowski, S. Taniyasu, P.K.S.Lam, K. Kannan : *J. Chromatogr. A*, **1154**, 214 (2007).
- 9) DIN-38409-59, German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Parameters characterizing effects and substances (group H) - Part 59: Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) using combustion and subsequent ion chromatographic measurement (H 59).



林 則夫 (HAYASHI Norio)

日東精工アナリティック株式会社技術部
(〒242-0007 神奈川県大和市中央林間 7-10-1 三機大和ビル). 国立富山工業高等専門学校工業化学科. 《現在の研究テーマ》ハロゲン, 窒素, 硫黄の分析技術の開発. ガスや液体の流れを利用した分析計の開発. 《趣味》お酒.

E-mail : hayashi.norio.cs@n-analytech.co.jp



長畑 孝典 (NAGAHATA Takahiro)

日東精工アナリティック株式会社技術部開発グループ (〒242-0007 神奈川県大和市中央林間 7-10-1 三機大和ビル). 熊本大学大学院自然科学研究科博士前期課程理学専攻. 《現在の研究テーマ》ハロゲン, 窒素, 硫黄の分析技術の開発. 《趣味》お酒.

会社ホームページ URL :

<https://www.n-analytech.co.jp/>

関連製品ページ URL :

https://www.n-analytech.co.jp/instrument/sample_combustion/