

有機ハロゲン・硫黄分析用検量線作成物質の開発

ダイオキシン、PCBをはじめ、有機ハロゲン・硫黄化合物は環境負荷の高い物質として、使用及び製品への混入などが制限されています。この有機ハロゲン・硫黄化合物分析に便利な化合物を開発しました。

有機ハロゲン化合物とは

有機ハロゲン化合物として一般に使用されているのは、塩化ビニル樹脂ですが、燃焼温度により、毒性の高いダイオキシンを発生することで話題を呼びました。このダイオキシンも有機ハロゲン化合物です。使用が禁止されているPCBも有機ハロゲン化合物であり、以前、燃えない絶縁性の高い油として電気製品に広く使用されました。臭素系難燃剤も有機ハロゲン化合物のひとつで、RoHS規制の対象物質となっています。

有機ハロゲン化合物は、昔は広く使用されていたので、リサイクル過程で製品に混入する可能性があります。また、リサイクル製品が焼却処理され、有害物質を発生させる恐れがあります。このため、納入する製品に有機ハロゲン化合物が含まれていないというデータを求めている企業もあり、有機ハロゲン化合物の分析が重要視されています。

有機ハロゲン化合物の分析

有機ハロゲン化合物は多くの異性体が存在し、標準試料の入手が難しく、有機ハロゲン化合物の定性・定量分析は非常に困難です。そこで、サンプルに含まれている各ハロゲン元素の総量を分析し、分析結果が基準値を超えた場合に、詳細な分析をするのも有効です。有機物中のハロゲン元素の総量を分析する装置のひとつとして、有機ハロゲン・硫黄分析装置があります。当センター所有の装置を図1に示します。有機ハロゲン・硫黄分析装置は、有機ハロゲン化合物の規制に伴い、普及し始めています。分析の原理は、有機物を燃焼させ、発生したガスを溶液に吸収させて、各ハロゲンイオンとし、イオンクロマトグラフでフッ素イオン、塩素イオンなどをそれぞれ分離定量分析するものです。

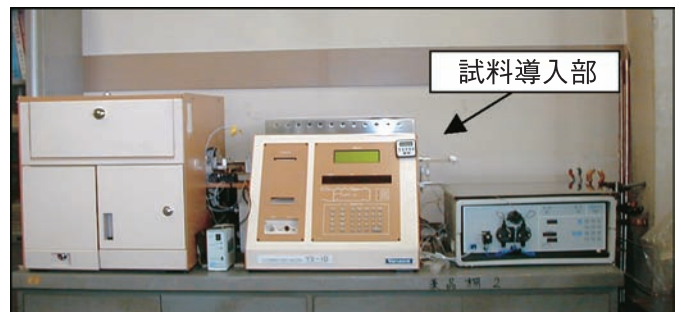


図1 有機ハロゲン分析装置

中央の部分で試料を燃焼させ左側の部分でガスを吸収させ、各ハロゲンイオンを分離・定量分析します

有機ハロゲン・硫黄分析装置の長所・短所

有機ハロゲン・硫黄分析装置の長所は、全量を燃焼させるため、サンプル内部に含有されているハロゲン元素も分析できます。もうひとつの長所は、溶媒抽出などの前処理が必要ないことです。検量線を作成し、サンプルを秤量し、試料を導入するだけで分析できます。

短所は、検量線作成に時間を要することです。分析過程にイオンクロマトグラフを用いるため、1測定あたり20~30分程度かかります。さらに、分析する元素ごとに標準試料が市販されており、それを用いてそれぞれ検量線を作成しなければなりません。分析時間短縮には、迅速な検量線作成が求められています。

有機ハロゲン・硫黄分析用検量線作成物質の合成

私たちは、検量線作成に便利な化合物の合成を検討しました。ターゲットを有機ハロゲン・硫黄自動分析装置で測定可能な、ハロゲン4元素(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)と硫黄を含んでいる化合物としました。アミンと塩化スルホニル化合物の縮合反応を応用することで合成を試みましたが、3ハロゲン化アニリンと1ハロゲン化ベンゼン塩化スルホニルとの反応では、目的とする縮合化合物を合成することはできなかったが、2ハロゲン化アニリン(1)と2ハロゲン化ベンゼン塩化スルホニル(2)をピリジン中で反応させることにより、4ハロゲン硫黄含有有機化合物を合成することができました。合成経路を図2に示します。この方法でも反応溶媒に、アミンと塩化スルホニルの反応でよく用いられる水酸化ナトリウム溶液などを用いたのでは、目的と

010111010101110111010010100011001010
 100101010100101101010111011101001010101
 010101000110010100110101010110111000110
 010101101110001101010111011101001010101
 100101010100101101010111011101001010101
 010101000110010100110101010110111000110
 010111101010111011101001010100011001010
 100101010100101101010111011101001010101
 010101000110010100110101010110111000110

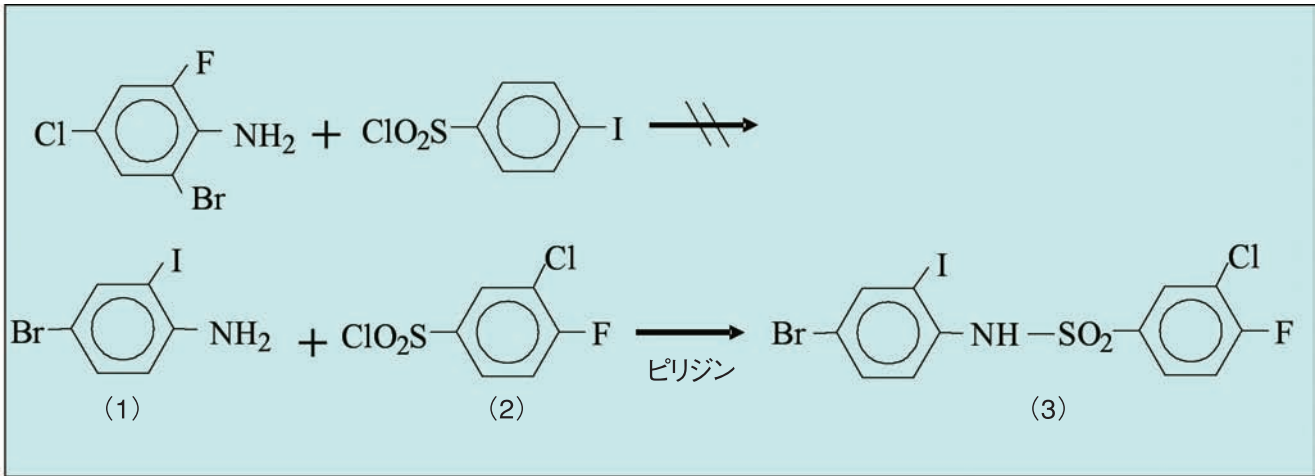


図2 合成経路

する化合物を得ることはできません。また、反応温度は、室温が適温で、加熱や冷却させても、目的とする化合物は得られません。反応溶液を、水洗、抽出、クロマトグラフィー、再結晶などの精製工程を経ることで、純度の高い化合物(3)を得ることができました。化合物(3)の構造決定は、核磁気共鳴分析(NMR)、赤外分光分析などを用いて行い、図2の構造であることを確認しました。また、CHN元素分析でも分析値が理論値の±0.3%以内になっており、純度が高いことを確認しました。

また、同様な反応で、図3に示した3ハロゲン硫黄元素含有有機化合物も合成しました。

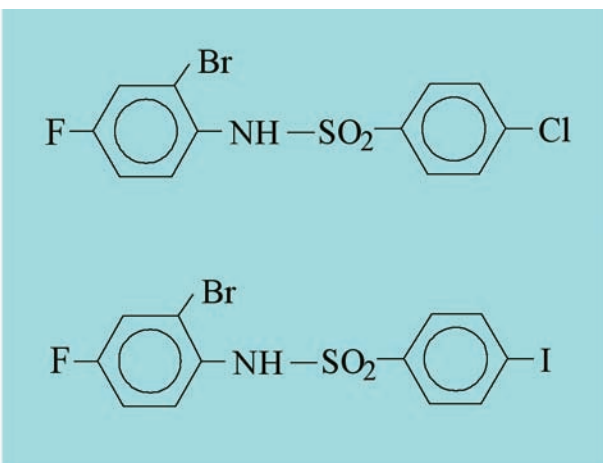


図3 合成した3ハロゲン硫黄元素含有化合物

検量線作成物質としての評価

合成した化合物(3)および市販の標準試料を用い作成した検量線の相関係数を表1に示します。装置の性能もあり、相関係数の値は高いものでは

ありませんが、市販の標準試料とほぼ同じ相関係数が得られました。

この化合物を使用して、ハロゲン4元素と硫黄の検量線を作成したところ、市販の標準試料のときに比べ、作成に要した時間は約1/3~1/4でした。分析時間短縮の効果がわかると思います。なお、化合物(3)については、特許出願致しました。

表1 検量線の相関係数

	化合物(3)	市販標準試料
F	0.99707	0.99771
Cl	0.99894	0.99888
Br	0.99849	0.99962
I	0.99857	0.99904
S	0.99969	0.99744

係数が1に近いほどよい検量線作成物質です。

今後有機ハロゲンおよび硫黄の分析は増えると考えられ、有機ハロゲン・硫黄分析方法の迅速化、高精度化などについて取り組む予定です。当研究室では、有機化合物の合成研究の他に、核磁気共鳴分析装置や赤外分光分析装置などを用いた分析業務も行っています。お気軽にご相談ください。

研究開発部第二部 材料グループ <西が丘本部>
 上野博志 TEL 03-3909-2151 内線316
 E-mail:ueno.hiroshi@iri-tokyo.jp

0101010100101101010111011101001010101