

技術ノート

有機ハロゲンおよび硫黄の一括自動分析における検量線作成用物質の開発

山本 真*¹⁾ 金子真理奈*²⁾ 上野博志*¹⁾ 石田直洋*¹⁾ 長嶋 潜*³⁾

Development of material for calibration curves in the automatic analysis of organic halogen and sulfur in lumps

Makoto YAMAMOTO, Marina KANEKO, Hiroshi UENO, Naohiro ISHIDA and Hisomu NAGASHIMA

1. はじめに

環境問題への高まりから、廃棄物や土壌等の安全性に関心が寄せられており、それらに含有されているハロゲンや硫黄を同時に定量分析する手法が求められている。しかし、ハロゲンと硫黄を一括自動分析できる装置に使用する検量線作成用物質の合成と標準分析法は未だ確立されていない。そこで、有機ハロゲン・硫黄一括自動分析法の普及を図るため、1分子中に多種類のハロゲンと硫黄を含む物質を開発し、廃棄物等の各種環境資源試料の定量分析に応用した。

2. 実験方法

2.1 検量線作成用物質の新規合成^{1), 2)}

フッ素、塩素、臭素、硫黄を含む検量線作成用物質(1)を合成するために、三つ口フラスコ中で窒素雰囲気下、2-ブロモ-4-フルオロアニリンと溶媒のピリジンを入れて攪拌・溶解した。フラスコを氷浴上で冷却した後、4-クロロベンゼンスルホニルクロリドを加え、4時間反応させた。反応生成物を減圧濃縮して溶媒を留去した後、10%塩酸水溶液に加えて1時間攪拌し、生じた析出物をろ過、水洗、空気乾燥して淡黄色粉末を得た。ジエチルエーテル/n-ヘキサン混合液を加えた後、-18℃に冷却して再結晶を行い、次いで母液を加熱濃縮して再結晶を繰り返した。また、フッ素、臭素、ヨウ素、硫黄を含む検量線作成用物質(2)の合成も同様に、フラスコ中で2-ブロモ-4-フルオロアニリンとピリジンを攪拌・溶解し、氷浴上で4-ヨードベンゼンスルホニルクロリドを10回に分けて投入し3時間反応した。得られた生成物について赤外線分光(IR)分析、核磁気共鳴(NMR)分析および融点測定等を行い、構造および物性を確認した。

2.2 検量線作成用物質の評価および環境試料の定量分析

微量ハロゲン・硫黄分析装置(ヤナコ製 YS-10)、有機ハ

ロゲン・硫黄分析システム(ヤナコ製 HNS-15, HSU-20)および CHN コーダを使用して、市販元素分析用標準試薬(0.5~2mg)により、検量線作成用物質(1)および(2)の元素分析値の評価を行った。また、検量線作成用物質(1)および(2)を使用して、廃棄物固形燃料(RDF)、廃油再生燃料、乾燥土壌(ピート)等に含まれるハロゲン・硫黄の定量を行った。使用した微量ハロゲン・硫黄分析装置の運転条件を表1に示した。

表1 微量ハロゲン・硫黄分析装置運転条件

1) 燃焼系	燃焼炉：950℃，燃焼時間：6min 酸素流量：60ml/min，ヘリウム流量：40ml/min 吸引流量：50ml/min，試料量：1.0~1.5mg
2) 吸収系	吸収液：1.7mM NaHCO ₃ 水溶液，吸収液量：25ml
3) 洗浄系	洗浄回数：3回，通気洗浄：ON
4) イオンクロマト分析系	カラム：Ion Pac AS-14 (4×250mm Dionex) カラム温度：37℃，送液流量：1.0ml/min 溶離液：3.5mM Na ₂ CO ₃ -1.0mM NaHCO ₃ ，サフレッサー付 注入量：20μl，検出器：電気伝導度
5) 分析時間	25分 (1試料当たり)

3. 結果と考察

3.1 検量線作成用物質の構造および物性

検量線作成用物質(1)の合成過程において、フラスコ内の液体は反応時間と共に黄色溶液から淡黄色に変化した後、淡黄色粉末が得られた。再結晶操作後に無色方状晶物質が理論収量に対し76%の高収率で得られ、融点は再現性良く115.5-116.0℃であった。また、検量線作成用物質(2)の合成では、無色板状晶物質が収率77%の高収率で得られ、融点は再現性良く178.0-179.0℃であった。IR分析およびNMR分析の結果、検量線作成用物質(1)は、N-(2'-ブロモ-4'-フルオロフェニル)-4-クロロベンゼンスルホンアミド、検量線作成用物質(2)はN-(2'-ブロモ-4'-フルオロフェニル)-4-ヨードベンゼンスルホンアミドで

*1) 材料技術グループ *2) 材料技術グループ (現城南地域中小企業振興センター) *3) (株)ナックテクノサービス

あることが示唆された。検量線作成用物質(1)の IR スペクトルおよび ¹H-NMR スペクトルの帰属を表2に示した。また、検量線作成用物質(2)も同様の傾向を示し両物質ともスペクトルと構造は矛盾しなかった。さらに、フラッシュヒータ付有機ハロゲン・硫黄分析システムを使用して検量線作成用物質(1)および(2)で作成したハロゲン・硫黄の検量線は、いずれの元素についても相関係数0.9997~0.9999の高い直線性を示した。同時に市販の標準物質を元素分析すると、理論値と実測値の誤差は±0.1%以内であった。以上のことから検量線作成用物質(1)および(2)が、許容誤差±0.3%の精度が求められる元素分析の検量線作成用物質として使用できることを確認した。

表2 検量線作成用物質(1)のスペクトル帰属

IR スペクトル		NMR スペクトル	
波数 (cm ⁻¹)	帰属	化学シフト (ppm)	帰属
3251	スルホンアミド N-H 伸縮	6.8	アミン
1600	芳香族 C=C 伸縮	7.1	フッ素-水素
		7.2	スピリン結合
1172	スルホンアミド S=O 伸縮	7.4	パラ置換-
		7.6	ベンゼン

3.2 検量線作成用物質の市販標準試薬による元素分析値評価

微量ハロゲン・硫黄分析装置(YS-10)とCHNコードを使用して、市販標準試薬で検量線を作成し、検量線作成用物質(1)および(2)を元素分析すると、フッ素、塩素、ヨウ素、水素、炭素、窒素の理論値と実測値の誤差は±0.3%以内であったが、臭素と硫黄の値は許容誤差を上回った。ハロゲンの含有量が多いと理論値から大きく外れることから、YS-10の運転条件の検討³⁾と同時に、フラッシュヒータの設置や燃焼管の改造等燃焼系の検討も必要であることがわかった。検量線作成用物質(1)の元素分析値を表3に示した。判定は、実測値が理論値に対して±0.3%以下の場合を○、±0.3%以上の場合を×とした。

表3 検量線作成用物質(1)の元素分析実測値 (%)

項目	検量線作成用物質(1) (C ₁₂ H ₈ O ₂ NFC1BrS)							
	F	Cl	Br	S	I	H	C	N
1回再結晶	5.38	9.66	24.94	9.47	-	2.34	39.63	3.76
2回再結晶	5.42	9.98	24.12	10.29	0.00	2.37	39.51	3.57
理論値	5.21	9.74	21.95	8.78	0.00	2.19	39.51	3.84
判定	○	○	×	×	-	○	○	○

3.3 検量線作成用物質による環境試料の定量分析

検量線作成用物質(1)で作成した検量線による、廃棄物等の環境資源・材料の元素分析値を表4に示した。廃棄物固形燃料(RDF)では、廃フィルム系より古紙系のものに臭素をはじめとするハロゲンが多く含まれている。また、重油には硫黄分が多く含まれているのに対し、廃食油から再生した燃料にはハロゲンや硫黄が全く含まれていない。着色プラスチック材料(ポリプロピレン)に含まれるフッ素は青色の顔料の成分と推察される。乾燥土壌(ピート)中の硫黄およびフッ素は、産地が北海道の火山地域のため、火山に由来するものと推測される。

さらに、検量線作成用物質(2)で同一試料を定量したところ、検量線作成用物質(1)で定量した場合と比べて、各元素の元素分析値の差は0.06%以内であり、検量線作成用物質の有効性を確認した。また、ヨウ素はいずれの試料にも含まれていなかった。

表4 検量線作成用物質(1)による試料の元素分析値(%)

試料	検量線作成用物質(1)による元素分析値 (C ₁₂ H ₈ O ₂ NFC1BrS)				
	F	Cl	Br	S	I
RDF (廃フィルム系)	0.22	0.21	0.00	0.19	—
RDF (古紙系)	0.37	0.61	1.62	0.17	—
着色プラスチック材料 (青)	0.08	0.00	0.00	0.00	—
乾燥土壌 (ピートA)	0.07	0.00	0.00	0.15	—
市販A重油	0.06	0.07	0.00	0.43	—
廃油再生重油	0.05	0.00	0.00	0.18	—
廃食油再生燃料	0.00	0.00	0.00	0.00	—

4. まとめ

検量線作成用物質を、高収率・高純度で得ることができ、微量ハロゲン・硫黄分析装置に使用した。ハロゲン・硫黄の一括自動分析法は、従来の酸素フラスコ燃焼法と比べ安全でしかも分析時間が1/4以下に短縮され、環境資源試料への適用が確立すれば、今後普及が期待される。

参考文献

- 窪山和男, 佐々木典子, 中込裕子, 片岡 満, 田村千尋: 分析化学 45(1), 71-76 (1996).
- 金子真理奈, 上野博志, 山本 真, 三森啓介, 長嶋 潜: 日本分析化学会第70回有機微量分析研究懇談会講演予稿集, 44-45 (2003).
- 長嶋 潜, 山本 真, 窪山和男, 出羽 好, 服部隆俊: 日本分析化学会 Separation Science 2001講演予稿集, 87-88 (2001).

(原稿受付 平成 15 年 7 月 31 日)