

燃焼分解-イオンクロマトグラフィー法によるポリマー中のハロゲン及び硫黄の定量

Determination of Halogen and Sulfur in Polymer by Combustion-Ion Chromatography

燃焼分解-イオンクロマトグラフィー法は、試料の燃焼分解により発生したガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマトグラフィーで測定する方法です。主に、ポリマーや電子材料等の固体試料中のハロゲンや硫黄分の分析に使用されています。

試料中のハロゲン、硫黄分は、燃焼によりハロゲン化水素またはハロゲンガス、硫酸化物となります。過酸化水素水に吸収させることで、ハロゲンは還元、硫黄は酸化され、最終的にハロゲン化物及び硫酸イオンの形態として定量されます。固体中に含まれる金属類は酸化物として炉中に残留し、有機化合物は燃焼により炭酸ガスや窒素酸化物となります。窒素酸化物は吸収液に吸収されにくいいため、測定へ影響を与えません。また、炭酸ガスの吸収量も微量であるため、この分析法は、夾雑成分の影響を受けにくい測定法であると言えます。

電子材料のハロゲンフリー化の要求等から、測定需要も高まり、ハロゲンフリーはんだ材料の定義(JEITA ET-7304A)、廃プラスチック全臭素分析試験法(JIS K7392)や RoHS 分析の検査測定の国際標準等にも採用されています(表 1)。また、固体試料以外に、食品抽出液等の有機酸を大量に含む液体試料中のハロゲンの分析においても、ハロゲンの近傍に溶出する有機酸を除去できることから、燃焼法-イオンクロマトグラフィー法は有効です。最近では、廃液やオイルの分析にも用途が拡大しています。

本報では、自動化が容易で難燃性試料への適用も可能なガス流通式の自動試料燃焼装置(石英管燃焼法)AQF-2100(三菱アナリテック社)とイオンクロマトグラフ IC-2010 を組み合わせたオンラインシステムを用いて、ポリマー中のハロゲン、硫黄を分析した例を紹介いたします。

イオンクロマトグラフィーの分析条件を表 2 に示します。分析カラムには、高速分析用カラム TSKgel SuperIC-Anion HS(4.6 mmI.D. × 10 cm) を使用しました。図 1 には、ハロゲン 4 種、硫酸イオン、及びタングステン酸の標準物質のクロマトグラムを示します。分析種のピークが良好に分離され、炭酸イオンのピークとも分離されていることが確認できました。ヨウ素イオンまでは 15 分以内に溶出しているため、15 分サイクルでの連続測定が可能であることが判ります。また、難燃性試料を燃焼する際に燃焼助剤として添加する酸化タングステン(VI)由来のタングステン酸のピークも、17 分以内には溶出しています。

表 2 分析条件

カラム:	TSKgel SuperIC-Anion HS (4.6 mmI.D. × 10 cm)
ガードカラム:	TSKgel guardcolumn SuperIC-A HS (4.6 mmI.D. × 1 cm)
溶離液:	9.0 mmol/L NaHCO ₃ + 1.0 mmol/L Na ₂ CO ₃
流速:	1.0 mL/min
検出:	電気伝導度検出(サブレッサー使用)
温度:	40 °C
注入量:	100 µL

表 1 燃焼分解-イオンクロマトグラフィー法が採用されている主な公定法

規格	名称	対象イオン種
JIS R1603:2007	ファインセラミックス用窒化けい素微粉末	F, Cl
JIS R1616:2007	ファインセラミックス用炭化けい素微粉末	F, Cl
JIS R9301-3-11:1999	アルミナ粉末-第 3 部:化学分析方法-11:ふっ素の定量	F
JEITA ET-7304A:2010	ハロゲンフリーはんだ材料の定義	F, Cl, Br, I
JIS K0127:2013	イオンクロマトグラフィー通則「6.3.5 有機化合物の燃焼前処理」	
JIS K7392:2009	廃プラスチック-全臭素分析試験方法	Br
JIS Z7302-6:1999	廃棄物固形化燃料-第 6 部::全塩素分試験方法	Cl
JIS Z7302-7:1999	廃棄物固形化燃料-第 7 部::硫黄分試験方法	S

試料溶液中の過酸化水素の影響を確認しました。過酸化水素を添加した標準試料の測定を行ったクロマトグラムを図2に示します。900 mg/Lの過酸化水素を含む試料の測定においても、各分析種のピーク形状(理論段数、非対象係数)に変化は認められず、クロマトグラムへの影響はありませんでした(表3)。

本分析システムを用いて市販のポリマー(ポリスチレン、ポリカーボネート)中の不純物を測定した結果を図3、表4に示します。120 mg/L 過酸化水素水を吸収液とし、更に、吸収過程での容積変化を補正する目的の内部標準物質として、リン酸(1 mg/L)を添加しています。リン酸イオンは、8分過ぎに溶出しますが、分析種とは完全に分離されます。なお、今回のポリマー試料では、燃焼助剤は使用していません。

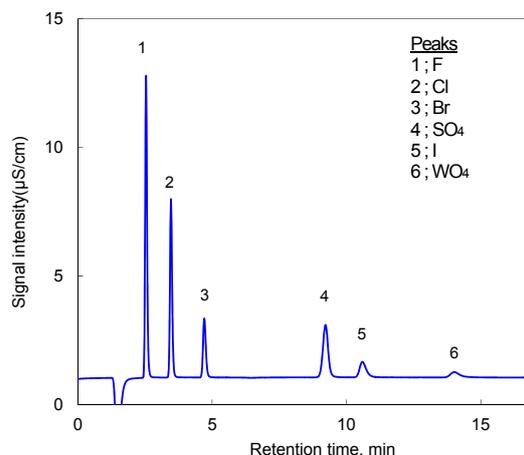


図1 標準物質のクロマトグラム(各 1.0 mg/L)

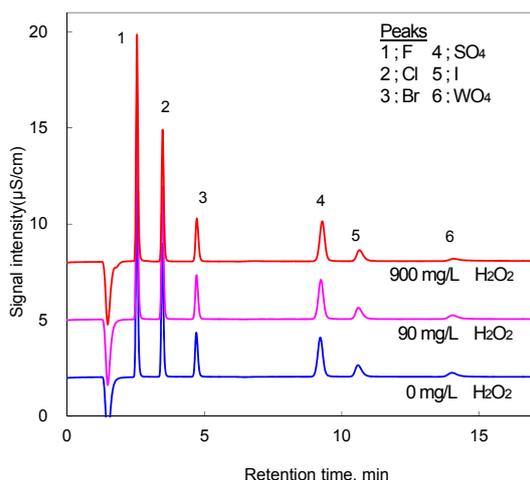


図2 試料溶液中の過酸化水素濃度の影響

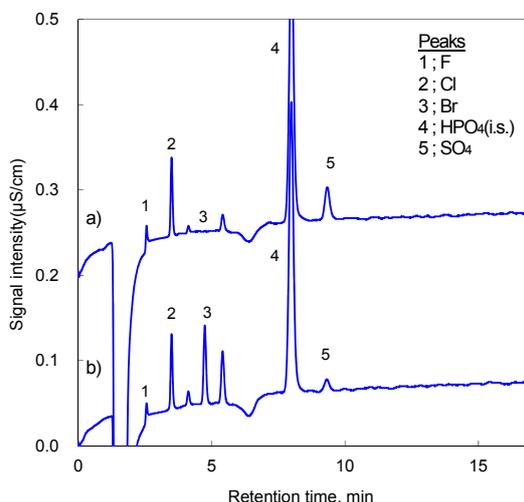


図3 ポリマー燃焼試料のクロマトグラム
a)ポリスチレン b)ポリカーボネート

表3 過酸化水素の添加によるピーク形状への影響

H ₂ O ₂ 濃度	0 mg/L		900 mg/L	
	TP	As	TP	As
F	6,187	1.25	6,255	1.27
Cl	8,884	1.26	8,789	1.27
Br	9,727	1.34	9,379	1.32
SO ₄	10,725	1.03	11,405	1.02
I	9,081	1.59	9,344	1.65

表4 ポリマー中のハロゲン及び硫黄の定量結果

(μg/g)	F	Cl	Br	S
ポリスチレン	0.2	4.9	0.1	3.0
ポリカーボネート	0.3	6.4	29	0.3

このように、燃焼分解-イオンクロマトグラフィー法を用いることにより、試料中のハロゲンや硫黄分を選択的に測定することが出来ます。