

ノート

## 酸素フラスコ燃焼法 - イオンクロマトグラフィーによる 有機化合物中のハロゲン元素の定量

天 野 千 秋 , 嶋 田 勝\*

### Determination of Halogens in Organic Compounds by Ion Chromatography combined with Oxygen Flask Combustion Method

Chiaki AMANO and Masaru SHIMADA\*

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance  
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

A rapid and simple method for the determination of F, Cl and Br in organic compounds by oxygen flask combustion-ion chromatographic method was investigated.

The method provides analytical results for F, Cl and Br simultaneously. It was found that this method was useful for the determination of those elements in flame retarder, agricultural chemicals and other materials.

Received June . 15 , 1984

## 1 結 言

有機ハロゲン化合物は難燃剤、農薬を始めとして広範囲の分野で利用されている。これらの化合物の分析に際しては、しばしば、ハロゲン元素の定量を必要とする場合が生じ、簡易、迅速に再現性のある定量法を検討する必要がある。

一般に、有機化合物中のハロゲン元素の定量は、有機的に結合しているこれらの元素を無機化する分解操作と無機態イオンの定量操作との二つの操作段階より成り立っている。試料の分解方法としては、酸素フラスコ燃焼法、燃焼管法のほかに酸分解、アルカリ溶融、還元などの特殊な分解法もある。また、無機態イオンの定量法では滴定法による場合が最も多く、この中には目視、電量、電位差、光度、電導度などの各種の滴定法が含まれる。このほか、吸

光光度法、重量法、熱伝導度法（ガスクロマトグラフィー）、電気伝導度法（イオンクロマトグラフィー）、ポーラログラフィーなどの方法もある<sup>1)</sup>。

従来から、有機化合物中のハロゲン元素の定量については上に記したような種々の方法が行われているが、ここでは、操作の簡易性、迅速性、多元素同時定量の可能性を考慮して、試料の分解は酸素フラスコ燃焼法、定量分析はイオンクロマトグラフ法<sup>2)</sup>を用いて、簡易・迅速な多元素同時定量法について基礎的な検討を行った結果、二、三の知見を得たので報告する。

## 2 実 験

### 2・1 試薬及び試料

p - フルオロ安息香酸、S - ベンジルチウロニウ

\*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

ムクロリド, p - ブロモアセトアニリド, - ブロモ - イソバレルリ尿素 (以上, キシダ科学製, 有機元素分析用標準試料), 1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサクロロシクロヘキサン (和光純薬製, 残留農薬分析用), ヘキサクロロエタン (東京化成製, 試薬), プロモフェノールブルー (和光純薬製, 試薬特級)

パーフルオロオクタン酸アンモニウム, N - フルオロージクロロメチルチオフタルイミド, デカプロモジフェニルオキシライド, オクタプロモジフェニルオキシライド, ヘキサプロモジフェニルオキシライド

## 2・2 装置

電気式微量化学はかり: メトラー MS5A

パイレックス製燃焼フラスコ: 容量300ml

イオンクロマトグラフ: 横河電機 Model IC100

積算計: 島津 クロマトバック - EIA

## 2・3 酸素フラスコ燃焼法による試料の分解

試料5~10mgを精ひょうし, 常法に従い試料を分解する。ろ紙は東洋ろ紙6, 吸収液は蒸留水又はイオンクロマトグラフに用いる溶離液5mlを使用した。吸収液は100mlに定容しイオンクロマトグラフ用検液とした。

## 2・4 イオンクロマトグラフ法による定量

### (1) 測定条件

プレカラム: 陰イオン用プレカラム4.6 × 50mm

分離カラム: 陰イオン用分離プレカラム4.6 × 250mm

サプレッサ: 陰イオン交換膜チューブ形

温度: 40

溶離液: 0.004M NaHCO<sub>3</sub> / 0.004M

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2ml/min.

0.03M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2ml/min.

除去液: 0.05M ドデシルベンゼンスルホン酸  
2 or 4ml

注入量: 100μl

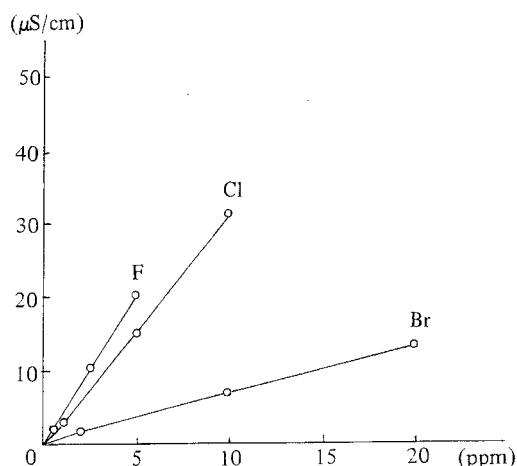


Fig.1 Calibration curves of the standard mixed solutions

### (2) 検量線の作成

F<sup>-</sup> 0.5~5ppm, Cl<sup>-</sup> 1~10ppm, Br<sup>-</sup> 2~20ppmの濃度において, 濃度と導電率, ピーク面積との関係を求めた。その結果, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>ともに濃度と導電率との間には Fig.1 に示したとおりの良好な直線関係が得られた。なお, ピーク面積はあまり再現性のよい値が得られず, 定量は困難であった。

### (3) 定量操作

2・3で得られた検液((2)で求めた検量線の範囲内に入るように, 必要であれば希釈する。)をイオンクロマトグラフへ注入する。得られたクロマトグラムから各元素の導電率を測定し, (2)で作成した検量線から各元素の濃度を求め, 次式により含有量を求めた。

$$X(\%) = a \times V \times 10^{-1} / S$$

X: ハロゲン元素の含有量 (%)

a: ハロゲン元素の濃度 (ppm)

V: 希釈容量 (ml)

S: 試料採取量 (mg)

### 3 結 果

#### 3・1 イオンクロマトグラム

陰イオン標準溶液, 試薬, 試料のイオンクロマトグラムを Fig. 2 ~ 5 に示す。これからわかるとおり, 有機化合物中のハロゲン元素は, ハロゲンイオンとして高感度で検出される。また窒素元素は亜硝酸イオン又は硝酸イオンとして, いおう元素は硫酸イオンとして, リン元素はりん酸イオンとして検出される。

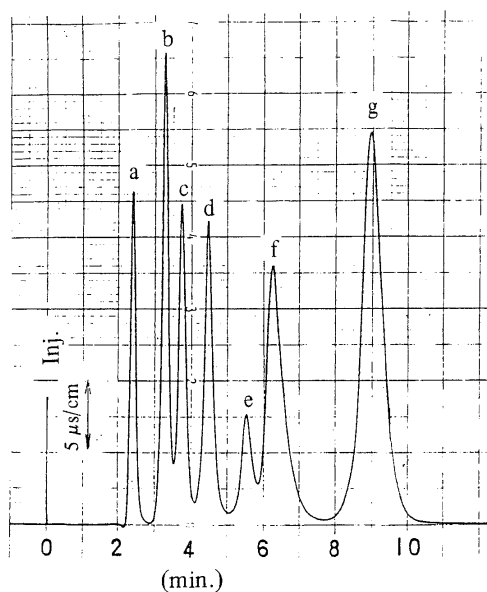


Fig.2 Ion chromatogram of the standard solution

- |                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| a. $F^-$ 5ppm        | b. $Cl^-$ 10ppm.     |
| c. $NO_2^-$ 15ppm    | d. $PO_4^{3-}$ 30ppm |
| e. $Br^-$ 10ppm      | f. $NO_3^-$ 30ppm    |
| g. $SO_4^{2-}$ 40ppm |                      |

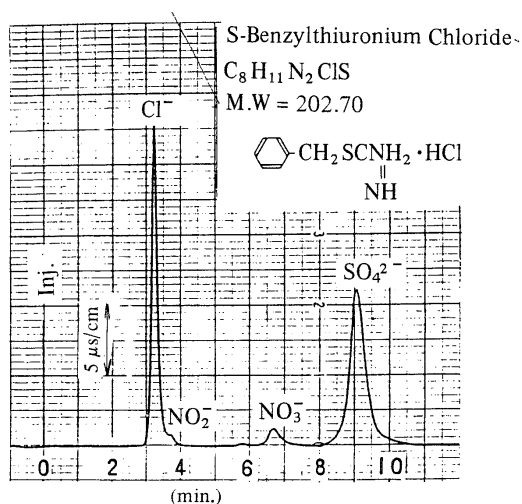


Fig.3 Ion chromatogram of S-benzylthiuronium chloride

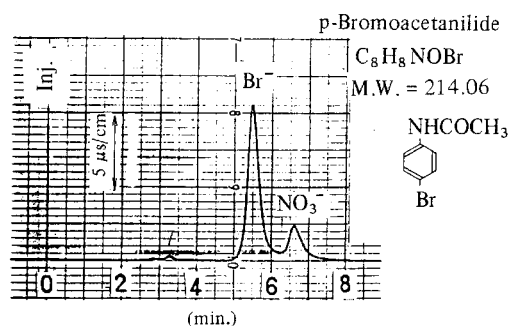


Fig.4 Ion chromatogram of p-bromoacetanilide

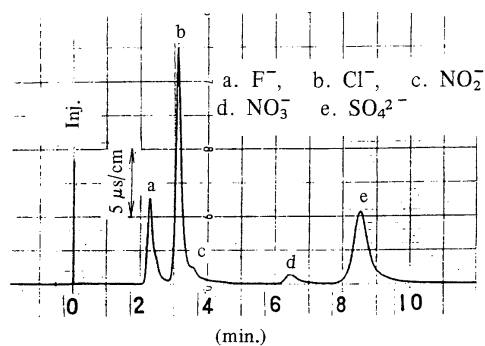


Fig.5 Ion chromatogram of N-fluoro-dichloromethyl-thiophthalimide

## 3・2 定量結果

Table 1, 2 に試薬及び試料の分析結果を示す。実験値を理論値で除して回収率を算出すると、ふっ素、塩素、臭素、の各元素共 90% 以上の回収率を示し、定量法としてほぼ満足すべき結果が得られた。

よう素元素は、ふっ素、塩素、臭素元素の定量に用いた溶離液 (0.004 M  $\text{NaHCO}_3$ /0.004M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) では溶出せず、0.03M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いて行ったが、保持時間も長く、感度も低いいため良好な結果は得られなかった。

れなかった。

本法の長所としては、従来、個々の元素について測定していたのが同時定量が可能であること、微量の試料で測定が行えること、測定が電氣的に行われ個人差が出ないこと、有害物質を使用しないこと、などが挙げられる。

なお、今後の課題としては、よう素元素を含めた同時定量法の確立、高含量化合物の分析精度の向上が挙げられる。

Table 1 Results of the analysis of organohalogen compounds

Compound	Theory (%)	Found (%)	Recovery (%)
p-Fluorobenzoic acid	13.6 (F)	13.5	99.3
S-Benzylthiuronium chloride	17.5 (Cl)	17.4	99.4
1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane	72.4 (Cl)	69.8	96.3
Hexachloroethane	89.8 (Cl)	87.8	97.8
p-Bromoacetanilide	37.3 (Br)	37.1	99.4
$\alpha$ -Bromo isovalerylurea	35.8 (Br)	35.8	99.8
Bromophenol blue	47.7 (Br)	47.2	98.9
Mixture of BHC & BPB	43.3 (Cl)	41.5	95.8
	19.1 (Br)	18.7	97.9

Table 2 Results of the analysis of the imported goods

Compound	Theory (%)	Found (%)	Recovery (%)
Perfluorooctanoic acid ammonium salt	66.1 (F)	61.0	92.3
N-Fluoro-dichloromethyl-thiophthalimide	6.8 (F)	6.7	98.0
	25.3 (Cl)	25.2	99.5
Decabromodiphenyl oxide	83.3 (Br)	78.5	94.2
Octabromodiphenyl oxide	79.8 (Br)	75.0	94.0
Hexabromodiphenyl oxide	74.5 (Br)	66.2	88.8
Decabromodiphenyl oxide	81 (Br)	79.2	97.8

## 4 要 約

酸素フラスコ燃焼法 - イオンクロマトグラフ法による有機化合物中のハロゲン元素の簡易、迅速な多元素同時定量の可能性についての検討を行った。

ふっ素、塩素及び臭素元素を含む化合物の多元素

同時定量は可能であり、定量に要する時間も短時間である。

よう素元素は今回の検討に用いたカラム、溶離液では保持時間が長く、感度も上記元素と比べると低く、簡易、迅速な多元素同時定量は困難であった。

## 文 献

- 1) 菅正巳, 柏木宏信: ぶんせき, 7, 491 (1981)
- 2) 本間春雄, 鈴木啓子, 吉田睦子, 築島久子: 日本分析化学会第 32 年会講演要旨集, 507 (1983)