

# 有機ハロゲン・硫黄分析における 検量線作成用物質の合成法と分析方法の確立

EUを中心に特定有害物質の使用が制限され始め、対象となる物質も年々増加しています。有機ハロゲン化合物もその一種であり、精度の高い分析方法が求められています。今回は、有機ハロゲン・硫黄分析における検量線作成用物質の合成法と分析方法の確立に向けた研究についてご紹介します。

## 有機ハロゲン化合物等の使用規制

2006年7月、電気・電子製品への特定有害物質の使用を制限するRoHS指令が発効されました。一部の製品については、免除条項が設けられましたが、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル（PBB）、ポリ臭化ジフェニルエーテル（PBDE）の6物質が対象とされました。対象物質は拡大しており、有機ハロゲン化合物も追加候補に挙げられています。

また、2007年6月にはREACH規制が施行されました。これにより、発がん性や変異原性などを有する化学物質で、特に有害性の高い物質を高懸念物質と位置づけ、このような物質を含む製品については、含有情報の消費者への情報公開が要求されています。それと同時に規制に対応するべく、高精度で迅速な分析方法が求められています。

## 有機ハロゲン・硫黄の分析

有機ハロゲン化合物は、臭素系難燃剤など多くの製品に用いられてきました。しかし、上記のような規制によりその使用は制限されています。同時に、ハロゲンフリー製品であることを確認する場面も多く、ハロゲン化合物についての精密分析法が検討されています。RoHS指令に対応した分析を行う場合、第一段階として蛍光X線によるスクリーニング分析が提案されています。蛍光X線の分析は、非破壊であり測定時間も短く簡便な方法です。

一方で、標準試料の入手が困難であるものは、どんな成分が含まれているか、という情報のみ

の定性分析になります。同一試料であっても、試料の形状や厚さにより、蛍光X線の強度が大きく変化する場合があります。成分量まで明らかにする定量分析の結果には大きな誤差が生じることがあります。

有機物中のハロゲン含有量を分析する装置として、有機ハロゲン・硫黄自動分析装置があります。ハロゲンフリー化が進められる中、装置の需要も増加傾向にあります。この装置は、有機物を燃焼させ、発生したガスを溶液に吸収させます。溶液中でイオンとなった各種ハロゲンイオンをイオンクロマトグラフにより分離を行い、各ハロゲン・硫黄の定量分析をおこなうものです（図1）。

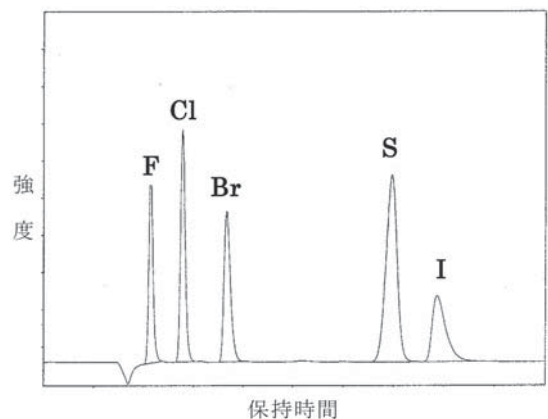


図1 イオンクロマトグラム

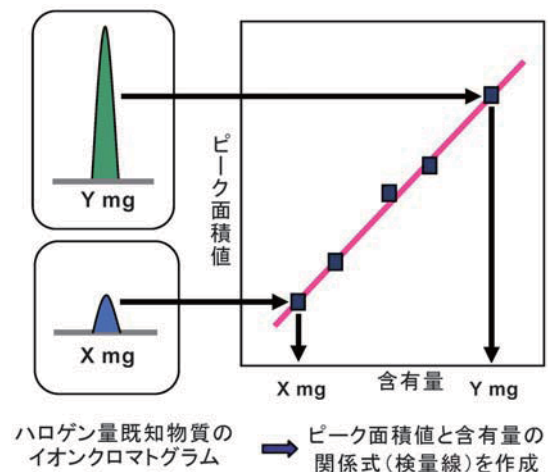


図2 検量線の作成

複数点測定して、最小二乗法で関係式を求めます

## 有機ハロゲン・硫黄自動分析装置の特徴

有機ハロゲン・硫黄自動分析装置を用いた分析は、溶媒抽出等の前処理の必要がなく、サンプル内部を含めた各種ハロゲンの総量の分析が可能です。一方で、各ハロゲンについて、含有量が既知の試料による検量線作成が必要になります。検量線とは、試料濃度とそれに関する測定強度との関係式です(図2)。このような検量線を作成することで、未知試料の測定強度(ここでは、イオンクロマトグラムのピーク面積値)から試料濃度を求めることが可能になります。有機ハロゲン・硫黄自動分析装置では、1回の測定に20~30分程度の時間が必要です。測定する元素で各々に検量線が必要となりますので、検量線作成には測定元素の数だけ時間がかかります。そのため、近年の分析需要の増加からも、より迅速な検量線作成が求められてきました。

## 検量線作成用物質の開発

迅速な検量線作成を可能にするため、都産技研では、ひとつの化合物中に、4種のハロゲンおよび硫黄を含む物質の開発を検討しました。検量線作成物質として、ハロゲン化アニリン化合物とハロゲン化ベンゼンスルホニルクロリド化合物をピリジン中で反応させることにより、図3に示す4ハロゲン硫黄含有化合物を合成し

てきました(特開2007-254420)。有機ハロゲン・硫黄自動分析装置の開発・分析技術をする(株)ナックテクノサービスと協力することで、この検量線作成用物質を合成し迅速で高精度な分析を試みてきました。

上記のようなハロゲン硫黄含有化合物を用いることで、4種のハロゲンと硫黄を同時に分析できるため、検量線の作成時間は、市販の試料を使用する場合に比べ1/3~1/4程度に短縮可能です。現在、このような検量線作成に有用な4ハロゲン硫黄を含む化合物の合成について、更なる合成効率の向上および高純度化を目指し、研究を続けています。また、(株)ナックテクノサービスにおいても、ハロゲン含有製品の多様化や、より高精度な分析に対応すべく、装置の開発・改良や分析条件の検討を行い、分析方法の最適化が進められています(図4)。

当グループでは、上記のような合成研究のほかに、赤外分光分析装置や核磁気共鳴分析装置などの依頼分析も行っております。お気軽にご相談ください。

開発本部開発第二部 材料グループ <西が丘本部>  
菊池有加 TEL 03-3909-2151 内線 325  
E-mail : kikuchi.yuka@iri-tokyo.jp

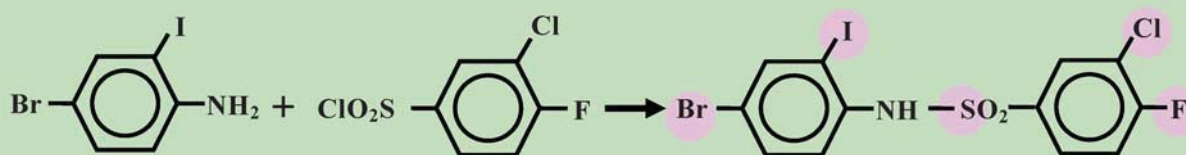


図3 4ハロゲン硫黄含有化合物の合成経路(●:ハロゲンおよび、硫黄元素)

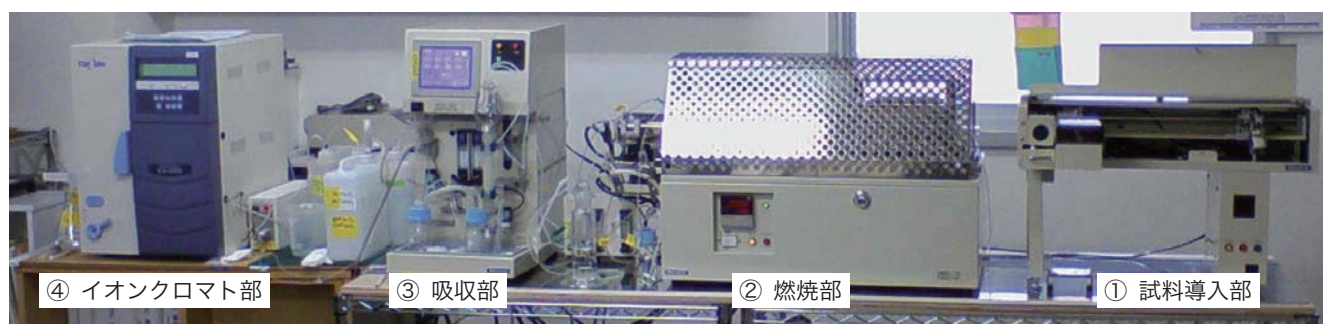


図4 (株)ナックテクノサービスにて改良中の有機ハロゲン・硫黄自動分析装置