

有機ハロゲン・硫黄分析検量線作成用物質の開発

○菊池 有加^{*1)}、上野 博志^{*2)}、峯 英一^{*3)}、長島 潜^{*4)}

1. はじめに

環境問題や RoHS 規制などを背景に、有害物質として有機ハロゲン化合物の使用が制限されており、製品中の有機ハロゲン量を測定する迅速で精度の良い分析法が求められている。有機ハロゲン・硫黄自動分析装置を用いた定量分析では、各ハロゲン・硫黄について含有量が既知の試料による検量線作成が必要となる。我々は、1分子にハロゲン (F、Cl、Br、I)・硫黄 (S) の5元素を含む検量線作成物質を提案してきた。この化合物を用いることで、一度に5元素の検量線が作成できるため、検量線作成時間は約1/4程度に短縮される。しかし、これまで提案してきた化合物は、長時間の反応やカラムクロマトグラフィによる煩雑な精製過程を要し、収率が低かった。本研究では、合成・精製方法の簡略化および高収率化を目的とし、提案してきた化合物の新規構造異性体の合成法を検討した。また、この新規化合物についてハロゲン硫黄自動分析装置による評価をした。

2. 実験方法

図1に合成スキームを示す。ハロゲン化アニリン (a) 3 mmol をピリジン 3 ml に溶解させた溶液に、ハロゲン化ベンゼンスルホニルクロリド (b) 3 mmol をピリジン 4 ml に溶解させた溶液を 25°C で滴下した。24 時間攪拌後、反応液を 1 mol/l の HCl 水溶液 40 ml に加え 2~3 時間攪拌し、反応を停止させ、析出物を得た。析出物をろ別し、水で洗浄した。析出物を真空乾燥し、粗結晶を得た。粗結晶をトルエンおよびヘキサンで再結晶し精製した。得られた化合物について、HPLC により純度を、FT-IR、NMR により構造確認を行った。

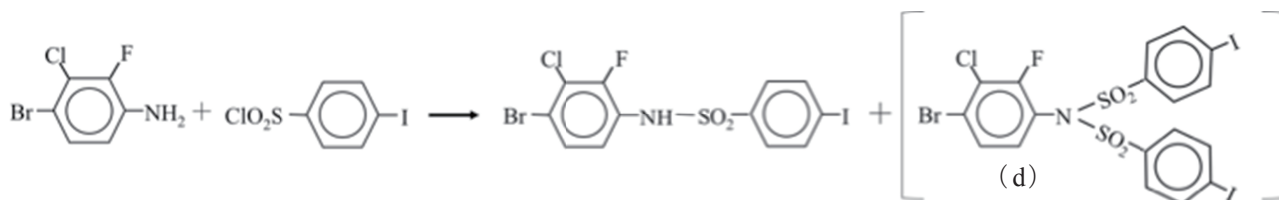


図1. 5元素同時検量線作成物質の合成スキーム

3. 結果・考察

各種スルホンアミドの粗結晶の HPLC の結果より、目的化合物 (c) に加え、副生成物を確認した。FT-IR および NMR 測定結果より、副生成物は、アニリン化合物 1 分子にスルホニルクロリド化合物が 2 分子結合した構造 (d) であることが示唆された。副生成物の生成が少なく、再結晶法により高純度化可能な化合物を選出した。この化合物の収率は、従来の化合物の約 1.5 倍だった。また、反応時間も従来の 72 時間から 24 時間へ大幅に短縮した。ハロゲン硫黄自動分析装置により、目的化合物 (c) を元素分析した結果、各元素で理論値と良好に一致した。

4. まとめ

合成法が簡便で収率の良い、新規ハロゲン (F、Cl、Br、I)・硫黄 (S) の5元素を含む検量線作成物質を提案し、検量線作成物質として利用可能であることを示した。

*1)材料技術グループ、*2)高度分析開発セクター、*3)表面技術グループ、*4)株式会社ナックテクノサービス

H20.10~H22.10 【共同研究】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