

# 燃焼/イオンクロマトグラフ法によるポリマー中の 微量ハロゲン及び硫黄の定量

長 井 義 巳  
水 谷 仁 香  
永 田 公 俊

## Quantitative Determination of Trace of Halogens and Sulfur in Polymers by Combustion/Ion Chromatography

Yoshimi NAGAI  
Kimika MIZUTANI  
Masatoshi NAGATA

Application of the hydrogen-oxygen flame combustion/ion chromatography for the simultaneous quantitative determination of traces of halogens and sulfur in polymer samples has been studied.

polymer samples dissolved in organic solvents were burned in a hydrogen-oxygen flame and the gaseous products were absorbed into a 5% hydrogen peroxide solution. The absorption liquid was analyzed for halogens and sulfur by the TOSOH ion chromatograph system. The recoveries of fluorine, chlorine and sulfur were more than 92% by this method. When 5 g amount of sample was used for analysis, the determination limit was 2 ppm for each element and the time consumption was about 40 min for determination of one sample. The present method proved to be useful for the simultaneous analysis of traces of elements present in polymer samples.

### 1. はじめに

ポリマー中の微量ハロゲンや硫黄はポリマーの成形加工時や、電子材料としての使用時に腐食性ガスの発生原因となることがある。また、光学材料においては微量不純物の存在が光特性に影響すると言われている。さらに、C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>系石油樹脂を水素添加する場合、硫黄やハロゲンは触媒毒となり、水添触媒に悪影響を及ぼす。従って、これらのポリマー中のハロゲン及び硫黄の含有量を把握することはポリマーの品質上重要な問題であり、製品の品質向上とともに ppm レベルの微量元素の定量が要求されるようになっている。

従来から有機化合物中のハロゲン及び硫黄の定量方法として、重量法及び滴定法をはじめ種々の方法が提案されてきたが、感度的に ppm レベルの微量分析に不適當であったり、分析操作が煩雑で、分析に長時間を要する方法が多かった<sup>1)</sup>。

近年、イオンクロマトグラフ法<sup>2)</sup>は多種イオンを同時に高感度で分離定量できることから、有機元素分析にも応用されるようになった。酸素フラスコ等で燃焼し、生成物を吸収液に吸収した後、イオンクロマトグラフにより有機物中のハロゲン及び硫黄を定量する方法は分析操作が簡便で多元素の同時定量が可能なることから実用的な方法として広く採用されるようになり<sup>3)4)</sup>、当室に於て

も種々の分析に適用している。

しかし、この燃焼方法では試料量が最大 20 mg 程度に制限されること、及び燃焼時に用いる濾紙には高い濃度の塩素や硫黄が含まれることから、ppm レベルの微量成分の定量には不適當であり<sup>5)</sup>、ブランク値の低減等の検討も行われている<sup>6)</sup>。

そこで、著者らは大量の試料燃焼が可能であり、微量成分の定量に有効と考えられる酸水素炎燃焼法を応用することについて検討を行った。酸水素炎燃焼法は石油中の硫黄の定量において、滴定法の前処理法として JIS K 2541 に記載されており<sup>7)</sup>、今回、この酸水素炎燃焼法とイオンクロマトグラフ法とを組み合わせ、ポリマー中の微量ハロゲン及び硫黄の同時定量方法について検討を行ったので、結果を報告する。

## 2. 実 験

### (1) 試 薬

#### (i) 標準試料 (元素分析用)

ハロゲン及び硫黄の標準物質として使用した元素分析用標準試薬 (キンダ化学製) を Table 1 に示す。

### (2) ポリマー試料

実際試料として、ポリカーボネート, PMMA, ポリスチレン及び、C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> 系石油樹脂を用いた。

### (3) 溶媒及び溶離液

各溶媒は試薬特級をそのまま用いた。また、溶離液は 0.1 mol/l 炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウム溶液を適宜希釈して用いた。

### (2) 装 置

酸素-水素炎燃焼装置は Heraeus 社製ウィックボルド燃焼装置を用いた。装置の概略を Fig. 1 に示す。

イオンクロマトグラフは東ソー製イオンクロマトグラフシステム IC-8010 を使用した。測定条件を Table 2 に示す。

### (3) 基本操作

試料をビーカーに秤り取り、適当な可燃性溶媒に溶解

Table 1 Standard reagents for recovery experiment

Standard reagent	Content
p-Fluoro benzoic acid	F : 13.56%
p-Chloro benzoic acid	Cl : 22.64%
Sulfanilamide	S : 18.62%

Table 2 Analytical conditions for ion chromatography

Ion chromatograph	: IC-8010 (TOSOH)
Column	: TSK gel IC-Anion PW (TOSOH)
Eluent	: 1 mM NaHCO <sub>3</sub> for F <sup>-</sup> : 0.25 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1 mM NaHCO <sub>3</sub> for Cl <sup>-</sup> and SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Flow rate	: 1.3ml/min
Detector	: Conductivity
Suppressor	: Anion micro membrane suppressor (Dionex)
Scavenger	: 0.025N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Injection volume	: 100 μl

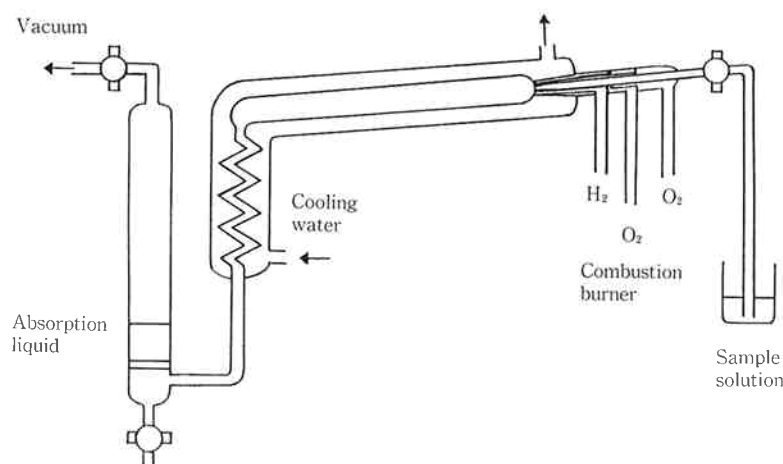


Fig. 1 Schematic diagram of hydrogen-oxygen combustion system

Table 3 Recovery of fluorine by combustion/ion chromatography

Absorption liquid	F added (mg)	F found (mg)	Recovery (%)
H <sub>2</sub> O	13.56	13.1	97
1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13.56	13.3	98
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13.56	13.1	97
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.36	1.29	95
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.136	0.127	93
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.027	0.026	96

Table 4 Recovery of sulfur by combustion/ion chromatography

Absorption liquid	S added (mg)	S found (mg)	Recovery (%)
H <sub>2</sub> O	18.62	5.04	27
1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18.62	15.0	86
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18.62	18.2	98
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.86	1.79	96
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.186	0.177	95
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.037	0.034	92

した後、ウィックボルド燃焼装置に吸収液を入れ、試料溶液を吸引燃焼した。試料溶液の燃焼を終了後、使用溶媒により洗浄を兼ねた燃焼を行い、燃焼吸収した試料溶液をメスフラスコに移し、定容とした。

試料溶液の各イオンの濃度をイオンクロマトグラフにより測定し、各元素の定量を行った。

### 3. 結果及び考察

#### (1) 各元素の回収率及び分析精度の検討

##### (1) フッ素

標準試料として p-fluoro benzoic acid 1 g を精秤し、酢酸エチルに溶解し 250 ml に定容とした。その溶液から一定量を分取し、溶媒量を 25 ml に一定とした後、基本操作に従ってフッ素の定量を行い回収率の検討を行った。結果を Table 3 に示す。

Table 3 に示した様に、フッ素は吸収液の種類及び試料量に係わらず、93%以上の回収率が得られることがわかった。

##### (2) 硫黄

標準試料として Sulfanilamide 1 g を精秤し、メタノールに溶解後、250 ml に定容とし、一定量を分取し、同様に硫黄の定量を行った。結果を Table 4 に示す。

Table 4 に示した様に、硫黄は吸収液の種類によって、回収率が異なることがわかった。この現象は水や低濃度

Table 5 Recovery of chlorine by combustion/ion chromatography

Absorption liquid	Cl added (mg)	Cl found (mg)	Recovery (%)
H <sub>2</sub> O	22.64	13.9	61
1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	22.64	15.7	69
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	22.64	17.5	77
N/100 NaOH	22.64	17.8	79
N/10 NaOH	22.64	19.8	87
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	22.64	22.6	100
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	2.26	2.21	98
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	0.226	0.215	95
5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	0.023	0.025	105

a) Absorption liquid: increase to 100 ml  
Gas flow rate : decrease to 2/3

の過酸化水素水では、燃焼により生成した硫黄酸化物の酸化が不十分なため、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンの生成が不完全である結果と考えられた。

しかし、5%以上の過酸化水素を使用することにより、良好な回収率が得られ、また、試料量が少ない場合でも92%以上の回収率が得られることがわかった。

##### (3) 塩素

標準試料として p-Chloro benzoic acid 1 g を精秤し、アセトンに溶解した後、250 ml に定容とし、同様に塩素の定量を行った。結果を Table 5 に示す。

Table 5 にみられるように、過酸化水素及び水酸化ナトリウムの濃度を上げてても、塩素の回収率は87%以下であった。

この原因として、燃焼により生成した塩酸の吸収効率が悪いことが考えられる。これは燃焼及び吸収系がすべて減圧(約 500 mbar)であり、バブリングが激しく、過剰の酸素ガスと吸収液量との関係から、気液接触が不十分であることが考えられた。

そこで、吸収液量を約2倍、全ガス流速を2/3程度にして燃焼を行い、以下同様にして塩素の定量を行った。結果を Table 5 の a) に示す。

Table 5 の a) から、吸収液量を増量しガス流速を減らすことによって、塩素についても試料量に関係なく良好な回収率が得られることがわかった。

従って、以下の実験では吸収液量を2倍、ガス流速を2/3として燃焼を行い、各元素の定量を行った。

尚、この燃焼条件におけるフッ素及び硫黄の回収率については、一般燃焼条件とほとんど変わらないことを確認した。

Table 6 Blank values of chlorine and sulfur in solvents (wt/vol ppm)

Solvent	Cl	S
Acetone	<0.5	<0.5
Methanol	0.6	0.8
Hexane	<0.5	<0.5
Cyclo hexane	<0.5	<0.5
THF	0.5	1.3
Ethyl acetate	3.1	1.4

## 〔2〕 ブランクの検討

微量成分分析において重要な問題となるブランクの影響について検討を行った。

まず、燃焼に用いた酸素及び水素については10分間(溶媒 25 ml を燃焼するのに要する時間) 燃焼及び吸収を行いイオンクロマトグラフにより、ハロゲン及び硫黄の測定を行った結果、各元素とも検出されなかった。

一方、本法では洗浄燃焼も含めて 25 ml 以上の溶媒を燃焼することから、溶媒中のハロゲン及び硫黄の含有量が問題となる。そこで、各溶媒 25 ml を燃焼し、ブランクのレベルの把握を行った。得られた結果を Table 6 に示す。尚、フッ素はいずれの溶媒からも検出されず、検出下限 (0.5 ppm) 以下であった。

各溶媒の特徴として、塩素は酢酸エチルが高く、硫黄は酢酸エチル及び THF が高値を示した。また、酢酸エチルは燃焼状態によっては酢酸を生じることがあり、イオンクロマトグラフ測定時、特にフッ素の測定に悪影響を及ぼすことから、本法で使用することは適当ではなかった。その他の溶媒は同一ロットを使用することにより、ブランク値は安定しており、蒸留等の精製をする必要はなかった。

## 〔3〕 実際試料の分析

各ポリマー 5 g を Table 7 に示す組合せにより溶媒 25 ml に溶解し、酸水素炎燃焼装置により燃焼及び吸収を行った。吸収液中のハロゲン及び硫酸イオンをイオンクロマトグラフにより測定を行い、各元素の定量を行った。結果を Table 7 に示す。尚、光学用ポリカーボネートである b) は THF に対する溶解度が低く、試料量を 2 g とした。

各ポリマーの分析を行った結果、ポリカーボネートは重合時の原料としてホスゲンが使用されることから一般グレードでは塩素が検出されたが、光学用グレードでは検出下限以下であった。また、PMMA はハロゲンはほとんど検出されなかったが硫黄が多く検出され、硫黄系安定剤の添加が唆された。

Table 7 Analytical results of polymer samples (wt/wt ppm)

Polymer Sample	Solvent	F	Cl	S
Poly carbonate <sup>a)</sup>	THF	<2	24	<2
Poly carbonate <sup>b)</sup>	THF	<5	<5	<5
PMMA	Acetone	<2	2	430
Poly styrene	Acetone	<2	3	<2
Petroleum resin	Cyclo hexane	210	<2	110

a) General grade (sampling weight: 5 g)

b) Optical grade (sampling weight: 2 g)

一方、C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> 系石油樹脂は重合時の触媒の残さであるフッ素及び原料の不純物である硫黄が高いレベルで残留していることがわかった。

Table 7 に見られるように、本法により各種ポリマー中のハロゲン及び硫黄を感度良く、短時間 (1 試料当たり約40分) に定量することが可能であった。また、定量下限は試料量を 5 g とした場合、バックグラウンド等の影響を考慮しても各元素とも約 2 ppm であった。

## 4. ま と め

ポリマー中の微量ハロゲン及び硫黄の定量方法として、酸水素炎燃焼/イオンクロマトグラフ法について検討を行った。

ポリマー試料を溶媒に溶解し、液体試料として取り扱うことにより、大量の試料を酸水素炎中で燃焼することが可能であった。燃焼生成物を吸収液に吸収した後、イオンクロマトグラフ法により定量することにより、ポリマー中の微量ハロゲン及び硫黄を感度良く、迅速に同時定量することが可能となった。標準試料を用いて本法による各元素の回収率を求めた結果、フッ素、塩素及び硫黄とも92%以上の回収率が得られることを確認した。また、本法の定量下限は試料を 5 g とした場合、各元素とも約 2 ppm であった。

(1991年11月、第8回イオンクロマトグラフィフォーラムに於て一部発表)

## 文 献

- 1) 馬場芳子; ぶんせき, 778 (1989)
- 2) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman; Anal. Chem., 47, 1801 (1975)
- 3) H. Saitoh, K. Oikawa; Bunseki Kagaku, 31, E375 (1982)
- 4) 長島 潜, 折田昭三, 窪山和男; 分析化学, 38,

378 (1989)

- 5) 長井義巳, 伊藤 均, 水谷仁香, 永田公俊; 第7回  
イオンクロマトグラフィーフォーラム講演要旨集,  
p. 20 (1990)

- 6) 長沢博幸, 日本分析化学会 第40回講演要旨集,  
p. 334 (1991)

- 7) JIS K 2451, 原油及び石油製品硫黄分試験方法  
(1990)



著 者

氏名 長 井 義 巳  
Yoshimi NAGAI

入社 昭和44年3月21日

所属 研究本部  
高分子研究所  
第三研究室  
副主任研究員



著 者

氏名 水 谷 仁 香  
Kimika MIZUTANI

入社 昭和62年3月16日

所属 研究本部  
高分子研究所  
第三研究室



著 者

氏名 永 田 公 俊  
Masatoshi NAGATA

入社 昭和61年11月1日

所属 研究本部  
高分子研究所  
第三研究室  
主任研究員