

## 有機材料中の微量硫黄分定量に関する検討

恩田 紘樹・綿貫 陽介

An attempt to quantify the trace sulfur content in organic material

ONDA Koki and WATANUKI Yosuke

本研究では、有機元素分析装置とイオンクロマトグラフ分析装置を用いた有機材料中に含まれる微量硫黄分の定量技術の確立に取り組んだ。有機元素分析装置によって試料中の硫黄分を燃焼、還元して  $\text{SO}_2$  に変換し、1%過酸化水素水に  $\text{SO}_4^{2-}$  として捕集した後、イオンクロマトグラフ分析によって捕集液中の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度を測定する精密分析系では、試料中に含まれる ppm オーダーの硫黄分を相対誤差 5%以下で定量できた。また、試料中の硫黄分を燃焼、還元により生成した  $\text{SO}_2$  をガスバックに捕集し、ガス検知管を用いて  $\text{SO}_2$  濃度を測定するラフ分析系では、試料中のおおよその硫黄量を把握し、精密分析系に供する試料量を決定することができた。このように、本研究で開発した微量硫黄分析システムによって、有機材料中の硫黄分を ppm オーダーで定量できることが示唆された。

キーワード：有機材料、微量硫黄、有機元素分析、イオンクロマトグラフ

In order to establish the method for quantifying trace sulfur content in organic material, the sulfur component in sample was exchanged to  $\text{SO}_2$  by combustion and reduction in elementary analyzer, and  $\text{SO}_2$  was collected in 1% of  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution as  $\text{SO}_4^{2-}$ . After that, the concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the solution was measured by ion chromatographic analysis. As a result, ppm order of sulfur content in organic material could be quantified within  $\pm 5\%$  of relative error by such a precision analysis. In addition, the sulfur content could be comprehended approximately by gas detector tube method to determine the sample amount for providing the precision analysis. Finally, these results suggested that the technique of quantifying the ppm sulfur content in organic material could be established by using the analysis system developed in this study.

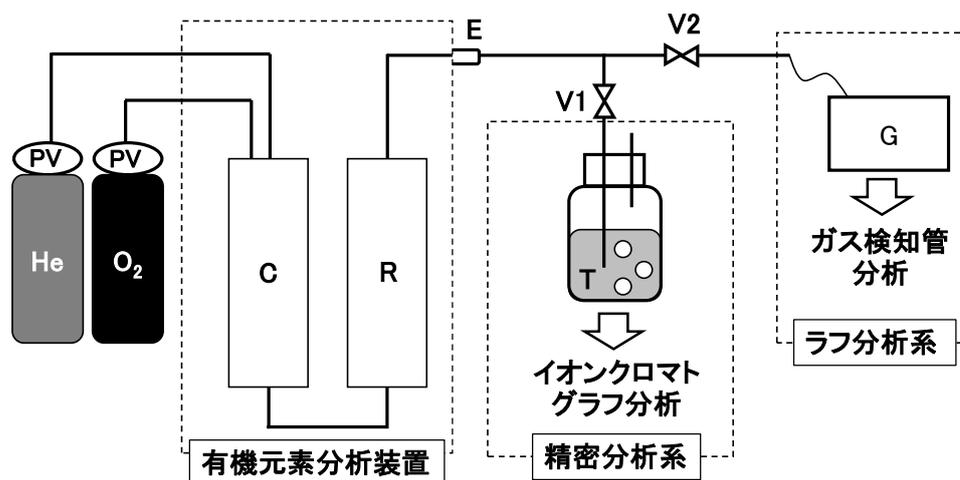
Key words : organic material, trace sulfur content, elementary analysis, ion chromatographic analysis

### 1 はじめに

金属製品を段ボールや包装紙といった梱包材内で保管した際、梱包材に含まれる微量の硫黄分による金属腐食がしばしば問題となる<sup>1)</sup>。また、硫黄系添加剤を含有したプラスチック廃棄物を焼却処理する場合には、これら添加剤由来の硫黄分が硫酸化物として環境中に放出されるため、大気汚染の原因となることが懸念される<sup>2)</sup>。また、昨今の環境規制の強化や製品の品質管理の

観点からも上記材料に含まれる微量硫黄分の分析は必要不可欠であり、電気・電子、自動車、廃棄物処理をはじめ、様々な業界からの問い合わせが増えている。

従来、有機材料中に含まれる硫黄分の分析方法の一つに有機元素分析装置が挙げられる。これは、試料を燃焼し、生成する  $\text{SO}_2$  を熱伝導度型ガスクロマトグラフにより定量する方法であるが、ppm オーダーの硫黄分を正確に定量することは困難である。そこで本研究では、有機元素分析装置とイ



PV:調圧弁 C:燃焼管 R:還元管 E:分解生成ガスベント T:捕集液  
G:ガスバック V1、V2:ボールバルブ

図1 微量硫黄分析システムの模式図

オンクロマトグラフ分析装置を組合わせた微量硫黄分析システムを構築し、有機材料に ppm オーダーで含まれる硫黄分の定量分析を試みたので報告する。

## 2 実験方法

### 2-1 試料

ジメチルスルホキシド(DMSO)(富士フィルム和光純薬製、特級)をエタノール(富士フィルム和光純薬製、特級)に溶解し、硫黄含量が所定の濃度となるように調製し、これを標準試料とした。また、実試料として用いたパルプ製品は市販の段ボールおよび包装紙(以下、それぞれ段ボールおよび包装紙と記載)を用いた。

### 2-2 微量硫黄定量システム

本研究で作製した微量硫黄定量装置の模式図を図1に示す。燃焼管には内径 28mm の石英ガラス管(Elementar 製、S11.00-1150/4)に燃焼触媒として  $\text{WO}_3$ (Elementar 製、S11.02-0017)を充填し、測定時には He を 200ml/min で流通しながら 1150°C に昇温した。還元管には燃焼管と同型の石英ガラス管を用い、還元剤として還元銅(Elementar 製、S05 000 699)を充填し、測定時には 850°C に昇温した。試料は錫カプセルで包み、有機元素分析装置に供した。また一回の分析に供する試料重量は 5mg 以下とし、それ以上の試料量が必要な場合

には、錫カプセルで包んだ試料を複数作製してそれぞれ分析に供した。また、試料燃焼時、 $\text{O}_2$  を 28ml/min で 70 秒間供給し、試料の燃焼、還元で生成した  $\text{SO}_2$  を含む分解ガスはキャリアガスである He とともに分解生成ガスベントより排出した。なおこの時、出口ガス流量は 0.2l/min となるように He 流量を調整した。

精密分析を行う場合には V1 を開けて、V2 を閉じた状態にすることで出口ガスを捕集液(1%過酸化水素水)30ml に通じ、 $\text{SO}_4^{2-}$ として捕集した。

捕集液の  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度測定にはイオンクロマトラフ装置(ICS-1600、サーモフィッシャーサイエンティフィック製)を使用した。検出器は電気伝導度検出器、陰イオン分離カラムは IonPack AS22、溶離液は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{NaHCO}_3$  の混合溶液を使用した。なお、分析に供した捕集液量は 25 $\mu\text{l}$ とした。

また、試料中の硫黄量は以下の式より算出した。

$$S = \frac{(A-B)VM_s}{MW} \dots \textcircled{1}$$

この時、S は試料中の硫黄濃度(wt. ppm)を、V は捕集液量(ml)を  $M_s$  は硫黄の原子量を、M は  $\text{SO}_4^{2-}$ の分子量を、W は試料重量(g)を、A は錫カプセルに入った試料を有機元素分析装置で燃焼、還元した時にお

ける捕集液の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度(μg/ml)を、B は試料が DMSO/エタノール溶液の場合にはエタノールのみを入れた錫カプセルを、それ以外の場合は錫カプセルのみを有機元素分析装置で燃焼、還元した時における捕集液の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度(μg/ml)をそれぞれ表す。このため、式①中の(A-B)は標準試料における DMSO 由来 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度や実試料における試料由来 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度を意味している。

一方、ラフ分析を行う場合には、V1 を閉じて、V2 を開けた状態にし、SO<sub>2</sub> をガスバック中に捕集した。捕集ガス中の SO<sub>2</sub> 濃度はガステック製ガス検知管(No.5LC)を用いて測定し、ガス捕集時間と出口ガス流量から得られたガスバック中のガス量を基に、試料中のおおよその硫黄量を下記の式②により算出した。

$$S' = \frac{CQtMs}{22.4W} \dots \textcircled{2}$$

この時、S'は試料中のおおよその硫黄含量(wt. ppm)を、Cはガスバック中の標準状態換算 SO<sub>2</sub> 濃度(μl/l)を、Q は出口ガス流量(l/min)を、t は試料を有機元素分析装置に供してからガスバックに捕集されるまでの時間(min)をそれぞれ表す。

### 3 結果および考察

#### 3. 1 微量硫黄定量装置の測定精度

図1に示した微量硫黄定量装置のうち、精密分析系の測定精度について検証するため、硫黄濃度が 115、289、577、769 および 1154 wt. ppm となるように調製した DMSO/エタノール溶液 30mg を精密分析系に供した。その結果、表1に示すように、DMSO/エタノール溶液中の硫黄濃度が 115、289、577、769 および 1154 wt.ppm の時、捕集液中の DMSO 由来 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度はそれぞれ 0.36、0.83、1.77、2.20 および 3.31μg/ml だった。

式①により DMSO/エタノール溶液中の硫黄濃度が 115、289、577、769 および 1154 wt.ppm の時、実測の試料中硫黄濃度はそれぞれ 120、275、592、735 および 1102 wt.ppm であり、相対誤差はそれぞれ

表1 精密分析系による硫黄分定量

標準試料の硫黄濃度 (wt. ppm)	DMSO由来 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 濃度 (μg/ml)	実測した硫黄濃度 (wt. ppm)
115	0.36	120
289	0.83	275
577	1.77	592
769	2.20	735
1154	3.31	1102

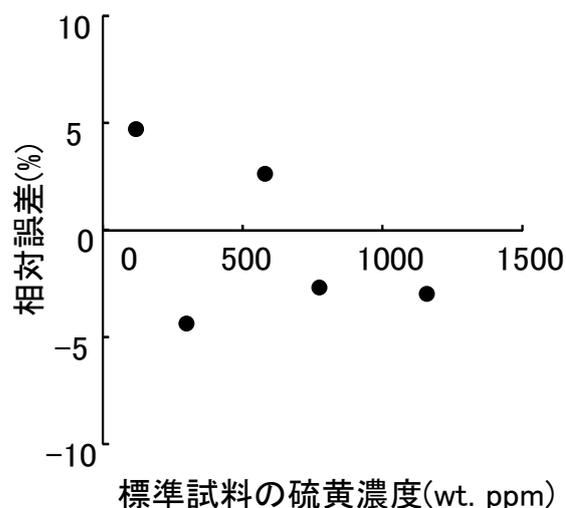


図2 精密分析系の相対誤差

4.8、-4.5、2.5、-2.8 および-3.1%だった。このように、本研究で構築した微量硫黄の精密分析系により、相対誤差 5%以下の範囲で有機材料中の ppm オーダーの硫黄分を定量できることが示された。

#### 3. 2 試料中のおおよその硫黄量把握

本研究で用いたイオンクロマトグラフ分析装置の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の検量線範囲は 0.1~10 μg/ml である。このため、精密分析系による試料中の硫黄分分析を行う際には、捕集液中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が上記範囲内に収まるような試料量を決定する必要がある。そこで図1中に示されたラフ分析系により試料中のおおよその硫黄量を把握することとした。

DMSO/エタノール溶液中の硫黄含量が 484、1000、2000、4000、8000 および 10000 wt.ppm となるように調製した DMSO/エタノール溶液 5mg をラフ分析系に供した時の試料中の硫黄量を表2に示す。

表2 ラフ分析系による硫黄分定量

標準試料の硫黄濃度 (wt. ppm)	捕集ガスのSO <sub>2</sub> 濃度 (μl/l)	おおよその硫黄濃度 (wt. ppm)
100	0.7	136
484	1.1	640
1000	2.3	1340
2000	4.6	2600
4000	9.8	5600
8000	17.9	10200
10000	24.2	13800

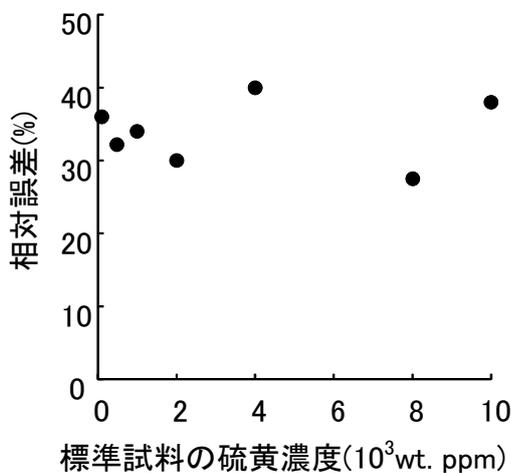


図3 ラフ分析系の相対誤差

0wt.ppm の時、捕集したガスバック中の S O<sub>2</sub> 濃度はそれぞれ 0.7、1.1、2.3、4.6、9.8、17.9、24.2μl/l だった。

式②より試料中のおおよその硫黄濃度はそれぞれ 136、640、1340、2600、5600、10200 および 13800wt. ppm であり、相対誤差はそれぞれ 36、32、34、30、40、28 および 38% だった。このように、精密分析系と比較するとラフ分析系では相対誤差は大きくなる傾向が見られた。これは、ガスバック中の SO<sub>2</sub> 濃度はガス検知管の変色程度を基に目視で測定されるためと考えられた。

精密分析系における捕集液の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度はイオンクロマトグラフ分析の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>検量線範囲(0.1~10μg/ml)の必要があることから、以下の式が成り立つ。

$$0.1 \leq \frac{x}{V} \leq 10 \dots \textcircled{3}$$

この時、x は試料を精密分析系に供した際の捕集液中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>量(μg)を、V は捕集液量(ml)をそれぞれ表す。

硫黄および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の分子量はそれぞれ 32 および 96 であること、精密分析系での捕集液体積(V)が 30ml であることを考慮すると、式③は以下のように変換できる。

$$0.1 \leq \frac{3y}{30} \leq 10 \dots \textcircled{4}$$

$$1 \leq y \leq 100 \dots \textcircled{5}$$

この時、y は試料を精密分析系に供した際の捕集液中の硫黄量(μg)を表す。

捕集液中の硫黄量は試料に含まれる硫黄量に等しいことから、精密分析系に供する式⑤は以下のように変換できる。

$$\frac{1}{S} \leq W \leq \frac{100}{S} \dots \textcircled{6}$$

ラフ分析系の結果では相対誤差が最大で 40.0% だったことを考慮すると、ラフ分析系による試料のおおよその硫黄濃度から精密分析系に供する試料量を見積もる場合、試料量は式⑦に示す範囲となる。

$$\frac{1.4}{S'} \leq W \leq \frac{140}{S'} \dots \textcircled{7}$$

以上の結果から、ラフ分析系で得られたおおよその硫黄量から精密分析系に供する試料量を算出できることが示唆された。

### 3-3. 実サンプル測定

本研究の精密分析系およびラフ分析系を組み合わせた微量硫黄分析システムを用いて、実際の梱包に使用される段ボールや包装紙に含有される硫黄分の定量を試みた。

まず、段ボールおよび包装紙に含まれるおおよその硫黄濃度を把握するため、段ボールおよび包装紙 5mg をラフ分析系に供した。その結果、ガスバックに捕集された出口ガスの SO<sub>2</sub> 濃度はそれぞれ 7.37 および 0.39μl/l であり、式②より試料中のおおよその硫黄濃度はそれぞれ 4211 および

表3 精密分析系に供した段ボールおよび包装紙の試料量、試料由来  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度および硫黄濃度

試料	試料量 (mg)	試料由来 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	硫黄濃度 (wt. ppm)
段ボール	5	1.6	3170
包装紙	10	0.18	175

221wt. ppm となる。このことから、式⑦より精密分析系に供する試料量の範囲は段ボールで 0.3~33mg、包装紙で 6.3~633mg となる。

次に、段ボールの試料量を 5mg、包装紙の試料量を 10mg として精密分析系に供したところ、捕集液中の試料由来  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度はそれぞれ 1.6 および 0.18 $\mu\text{g}/\text{g}$  だった。このことから、式②を用いて試料中の硫黄濃度を算出したところ、それぞれ 3170 および 175wt. ppm であり、段ボールの方が金属製品の硫化腐食が発生する可能性が高いと考えられた。このように、現状の有機元素分析では困難な ppm オーダーの硫黄分を、微量硫黄分析システムを用いて定量できることが示唆された。

#### 4. まとめ

- ①精密分析系により、有機材料中の ppm オーダーの硫黄分を定量できた。
- ②ラフ分析系で得られたおおよその硫黄量から精密分析系に供する試料量を算出できた。
- ③本研究で構築した微量硫黄分析システムによって、段ボールや包装紙といったパルプ製品に含まれる硫黄分を定量できることが示唆された。

#### 文献

- 1) 渡辺博, 藤堂洋子, 電気化学および工業物理化学, **59**, 292-301(1991)
- 2) 谷川昇, 浦野紘平, 廃棄物学会論文誌, **8**, 261-269(1997)