



Application Note AN-CIC-035

固体試料中のハロゲンおよび硫黄の測定(EN 17813 に準拠)

Rapid analysis with combustion ion chromatography (CIC)

有機ハロゲン化合物は、環境汚染物質の中で最大のグループの一つを構成しており【1】、特に廃棄物処理の際に監視する必要があります(例:EU法令2000/76/EC および 99/31/EC)。ハロゲンの分析に先立つ試料調製は非常に重要であり、この工程では系統的な誤差や汚染、揮発性や吸着による分析対象物の損失が発生しやすい【2】とされています。ヒロ加水分解燃焼法は、無機物および有機物の両方を分解するのに適した方法であり【2,3】、ハロゲンを効率的に基質から分離することで基質効果や検出限界を低減します【2,4,5】。燃焼イオンクロマトグラフィ(CIC)は、ヒロ加水分解分解、ハロゲンおよび

硫黄の溶液への吸着、そしてそれらのイオンクロマトグラフィによる分析という工程を組み合わせた方法です【6,7】。この手法は、EN 17813:2023 に基づき、固体中のフッ素、塩素、臭素、および硫黄を同時に直接測定するための信頼性のある手法として推奨され、検証されています。この技術資料では、スラッシュ、土壌、木材などの固体やホリマーを対象に、CIC を用いた分析に焦点を当てています。この方法では、高濃度のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含む試料に対して消耗品の寿命を延ばすことかてきる、耐久性の高いセラミックチューブを使用します。

この技術資料は、EN 17813:2023 に基づき、酸性
性ヒロ加水分解燃焼およびその後のイオンクロマト
クラフィーを用いたハロケンおよび硫黄の測定に関

する実験的アプローチを説明します。この ISO 規格
の完全な検証データセットは、ヘルキーの VITO NV
のウェブサイトで公開されています【8】。

サンプル

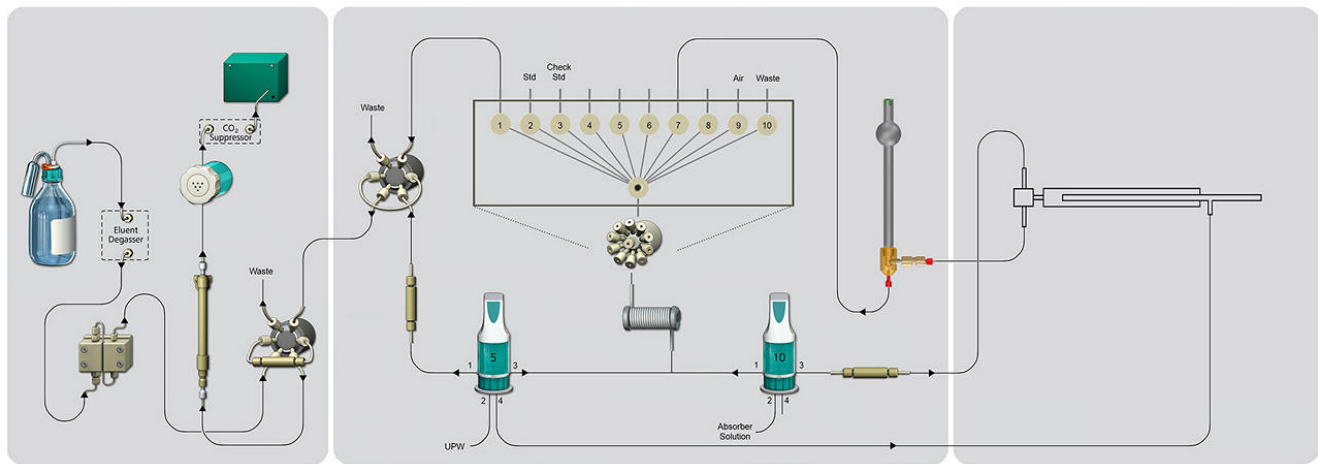
5((SRF))CIC4

サンプル前処理

105°C250 μm105°C225~50 mg(SRF: 50 mg: 50 mg: 30 mg: 30 mg: 25 mg)EN 17813:2023

CIC分析

TEI2(T1T2)11050°C (1)/()/1(Dosinos)IC



1. CIC Dosinos 5–200 μLA Supp 19 - 150/4.0 CICMagIC Net

TEI CIC: TEI CIC(:)/
: Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 A Supp 19
Guard/4.0 /941 Eluent Production Module
: Metrohm Intelligent Partial Loop Injection
Technique (MiPT) (1 g/LTraceCert®Sigma-Aldrich)2
- : 0.0125–0.500 mg/L()

- : 0.125–5.000 mg/L()
MagIC Net (mg/L)(mg/kg1)
: IC()CRM(ERM-EC681m())CRM
:
: MiPT

20(2)(1)1MaglC Net mg/kg

14 mg/kg559 mg/kg351 mg/kgSRF7676 mg/kg9

mg/kg1304 mg/kg189 mg/kg8672 mg/kg(RSD)11%

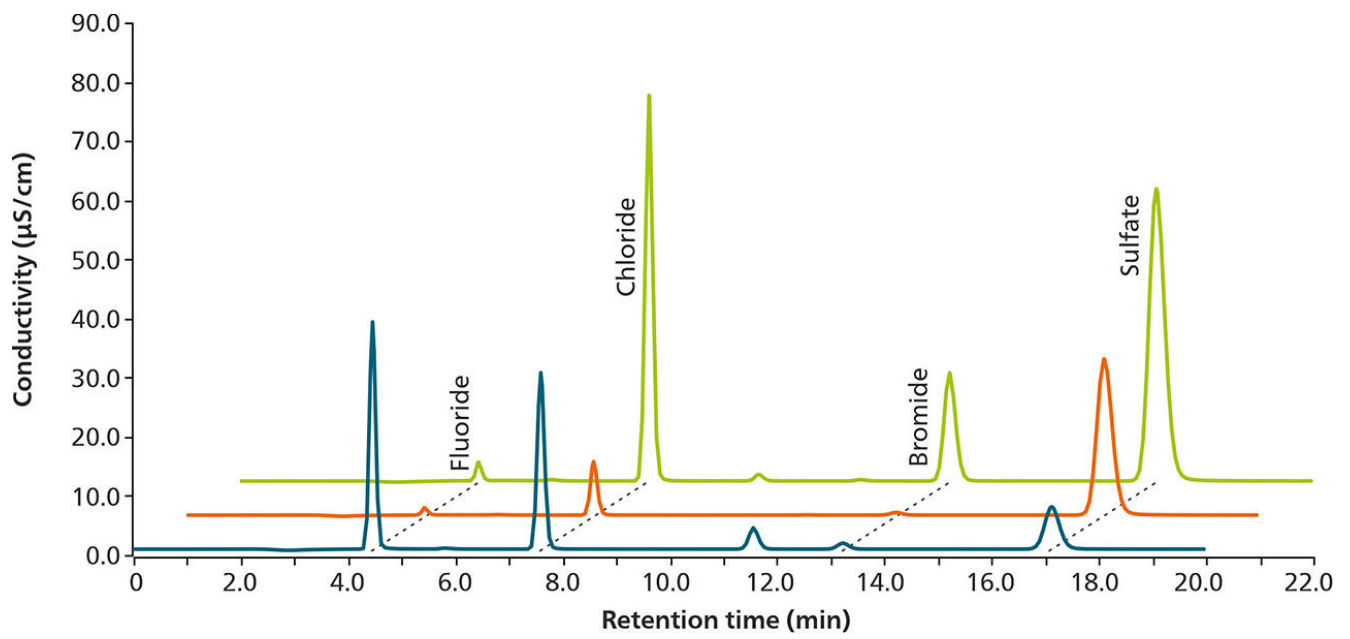
$$C_{sample} = \frac{C_{Abs} * V_{total}}{m_{sample} * \rho_{sample}} * 1000$$

Equation 1.

C_{sample}	analyte concentration in the sample, mg/L
C_{Abs}	analyte concentration in the absorber solution, mg/L
V_{total}	Total end volume in the absorber tube, mL
m_{sample}	sample amount that was weighed in (solids), mg
1000	factor for a result, mg/kg

1. CIC(SRF)

	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]	avg. conc. [mg/kg]	RSD [%]
SR F	79.3	5.7	7676	11.0	455	26	714	3.0
	13.5	8.5	522	9.2	8.60	10	406	5.4
	Not detected	—	351	2.6	1304	2.4	616	2.2
	559	2.4	772	2.9	340	4.3	189	3.1
	256	4.9	3213	3.3	40.4	2.4	8672	2.2



2. / Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 0.7 mL/min20

(CIC)/CIC

1. Häggblom, M. M.; Bossert, I. D. Halogenated Organic Compounds - A Global Perspective. In *Dehalogenation: Microbial Processes and Environmental Applications*; Häggblom, M. M., Bossert, I. D., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2003; pp 3–29. https://doi.org/10.1007/0-306-48011-5_1.
2. Oliveira, D. K.; Cauduro, V. H.; Flores, E. L. M.; et al. Pyrohydrolysis as a Sample Preparation Method for the Subsequent Halogen Determination: A Review. *Analytica Chimica Acta* **2024**, 1288, 342054. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.342054>.
3. Picoloto, R. S.; Cruz, S. M.; Mello, P. A.; et al. Combining Pyrohydrolysis and ICP-MS for Bromine and Iodine Determination in Airborne Particulate Matter. *Microchemical Journal* **2014**, 116, 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.002>.
4. Pereira, L. S. F.; Pedrotti, M. F.; Vecchia, P. D.; et al. A Simple and Automated Sample Preparation System for Subsequent Halogens Determination: Combustion Followed by Pyrohydrolysis. *Analytica Chimica Acta* **2018**, 1010, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.01.034>.
5. *The F, Cl, Br and I Contents of Reference Glasses BHVO2G, BIR1G, BCR2G, GSD1G, GSE1G, NIST SRM 610 and NIST SRM 612 - Marks - 2017 - Geostandards and Geoanalytical Research - Wiley Online Library.* <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ggr.12128> (accessed 2024-03-19).
6. Reber, I. *History of Metrohm IC – Part 6.* <https://www.metrohm.com/en/discover/blog/2021/history-of-metrohm-ic---part-6.html> (accessed 2024-03-19).
7. Frenzel, W. Sample Preparation Techniques for Ion Chromatography - an Overview. In *Sample Preparation Techniques for Ion Chromatography*; Monograph 8.108.5070; Metrohm AG: Herisau, CH.
8. Vanhoof, C. *Validation of PrEN 17813 Environmental Solid Matrices – Determination of Halogens and Sulfur by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion Followed by Ion Chromatography*; Validation report 2023/SCT/2936; VITO: Mol, Belgium, 2023; p 32.

CONTACT

143-0006 6-1-1
null 9

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



Metrosep A Supp 19 - 150/4.0

卓越した分離特性と高静電容量 – これか、Metrosep A Supp 19 製品群をカラムポートフォリオから明確に際立たせている理由です。最高のピーク対称性と選択性、そして高い熱的、機械的、化学的安定性を特徴とし、より高い流速と圧力に対して非常に堅牢で安定したものとなっています。

150 mmのハリエーションは、最も多くの用途を安全に解決し、汎用性が高いため、陰イオンクロマトグラフィーの標準カラムと見なされています。

Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 分離カラムは、その高い容量により、要求の厳しいマトリックスを含む複雑な用途にも特に適しています。Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 の応用分野は、その優れた分離特性から非常に多岐にわたり、例えば以下のような用途があります：

- 多種多様な水サンプル中の標準的な陰イオン（フッ化物、塩化物、亜硝酸塩、臭化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩）の測定。
- 環境サンプルや食品サンプルなどの複雑なサンプルマトリックス中の標準的な陰イオンと有機酸の測定。
- 発電所の安全な運転を確保するためのホイラー給水中の標準陰イオンと有機酸の測定。
- 医薬品サンプル中の標準的な陰イオンの測定。



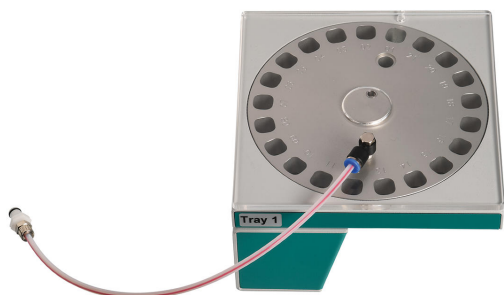
Metrosep A PCC 2 HC/4.0

陰イオン濃縮ならびにマトリックス除去用です。充填ヘットの拡大は、PEEK 製両濃縮カラムの容量を増大します。特にマトリックス効果が濃縮カラムの過負荷となる場合、あるいはサンプルを高度のイオン強度で解析するべき場合に、大きな容量が必要となります。



Metrohm Combustion IC -

Metrohm Combustion IC マニュアル - セラミックのハッケーシは、インライン燃焼消化 (熱加水分解) により、またその後イオンクロマトグラフ測定 (Combustion IC) を行うことによって、あらゆる種類の可燃性サンプル中のハロゲンおよび硫黄の分析を可能にします。これは、Trace Elemental Instruments 社の Combustion Oven (TEI) (2.0136.0600)、セラミック燃焼チューブ (6.07311.110)、920 Absorber Module、930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg、MagIC Net ソフトウェアなどといった、必要とされるあらゆるコンポーネントを包括しています。Metrohm Combustion IC ハッケーシは需要に応じて以下のオートサンプラーによって補完することかてきます: Solid Autosampler CIC (TEI)、Liquid Autosampler CIC (TEI) または GLS Sampler CIC (TEI)。



Solid Autosampler CIC (TEI)

Solid Autosampler CIC (TEI) は、固形サンプルを Combustion IC を用いて自動で分析するために使用されます。これは、Boat Introduction Modules (6.07311.010 または 6.07311.020) と組み合わせて使用することかてきます。固形物 No. 1 のためのサンプルラック (6.07312.010) およびサンプルラックのためのカハーはすでにこれに含まれています。



941 Eluent Production Module

941 溶離液生成モジュールにより、溶離液の自動製造が可能となります。このモジュールは、手動で介入しなくても連続して処理することを可能にし、安定した保持時間を保証します。このモジュールはあらゆるメトロームのICデバイスと接続させることかてき、MagIC Netによって制御されます。