9. フッ素系有機材料中の微量ヨウ素の定量方法 Determination of a Trace of Iodine in Fluoropolymers

玉井芳恵*・竹中敦義* Yoshie Tamai and Atsuyoshi Takenaka

Fluoropolymers have been used for several applications including semiconductors, medical supplies, and foods. There are many problems which are caused by nonmetal impurities including halogens, sulfur and phosphorus in fluoropolymers. As a result, it has been necessary to measure a trace of nonmetal impurities. However, there are no methods which measure a trace of nonmetal impurities in fluoropolymers exactly in the present. To solve the problem, the analysis method has been investigated for measuring a trace of iodine which often remains in a production process. In this new method, fluoropolymers are diluted by fluoroorganic solvent and injected to ICP-AES. This method makes it possible to measure a trace of iodine in fluoropolymers whose concentration is sub-ppm level.

1. 緒 言

フッ素系有機材料は、清浄性が必要とされる半導 体プロセスや、医薬品、食品関連など、広い分野で 使用されている。その多岐に渡る製品において、ハ ロゲン、硫黄、リンなどの非金属不純物が起因とさ れる問題が発生している。ハロゲンの中でも特にヨ ウ素は、製造工程中で残留することが多く、その定 量値を把握する必要性が高まっている。しかしなが ら、従来のGC法や電位差滴下法を適用しても微量域 の定量性に欠けるため、フッ素系有機材料中の微量 非金属不純物を正確に測定する方法が無い。そこで 今回、フッ素系有機材料をフッ素系有機溶媒AK-225 に希釈し、ICP発光装置に直接導入する手法で、サ ブppmレベルのヨウ素の定量法を確立したので報告 する。

2. 装置および試薬

2.1 装 置

分析検討に用いたICP発光装置の特徴をTable 1 に、ICP発光装置への送液のために用いた液体クロ マト用ポンプおよびシステムをTable 2に示す。

*中央研究所

	ICP-AES (1)	ICP-AES (2)	
Manufacturer	SPECTRO	Seiko Instruments Inc.	
	(Germany)	(Japan)	
Туре	CIROS-120	SPS-4000	
Type of optical	Avial direction	Radial direction	
measurement	Axial direction		
spectrograph	Paschen-Runge	Czerney-Turner	
	mounting	mounting	
Detector	Linear CCD	Photomultiplier	
Range of	100 . 700mm	160~770nm	
wavelengths	120~78000		
Resolution	0.4nm/mm	0.17nm/mm	
Measurement	Simultanaqua	Sequential	
method	Simulaneous		

Table 1 Characteristic of ICP-AES.

Table 2 Sample Injection Method.

LC pump	LC-9A (Shimadzu Corporation)
Degasser	880-50 (Spectroscopical industry of Japan)
Auto sampler	AS-8010 (Tosoh Corporation)

- 2.2 試 薬
 - 使用した試薬を下記(1)~(9)に示す。
 - (1) AK225: 旭硝子製
 - (2) C₄F₉I(パーフルオロC4アイオダイド):セント ラル薬品製
 - (3) $C_{8}F_{17}I(n-7)$ レオロC8アイオダイド):セン トラル薬品製
 - (4) $(CF_3)_2 CF(CF_2)_4 I(\mathcal{N} \mathcal{D}\mathcal{N} + \mathcal{D}C\mathcal{D}\mathcal{P}\mathcal{T} + \mathcal{D}\mathcal{D}\mathcal{P}\mathcal{T}$ ド):ダイキンファインケミカル製
 - (5) C₄H₉I(1-ヨードブタン):セントラル薬品製
 - (6) C₆H₅I(1-ヨードベンゼン):東京化成工業製
 - (7) $C_7 H_{15} I(1-ヨードヘプラン): メルクジャパン製$
 - (8) 単体ヨウ素:関東化学製
 - (9) C₈H₆S(ベンゾチオフェン): 関東化学製

3. 実 験

ICP発光装置に試料を導入するためには、試料を 溶液化する必要がある。溶液化には、数多くのフッ 素系有機材料を溶解可能なHCFC系有機溶媒AK225 を用いた。AK225溶媒は蒸気圧が高いため、ICP発 光装置に導入すると噴霧室での霧化が不安定にな り、ICP強度に影響を及ぼす。不安定な霧化効率を 補正するため、内部標準としてイオウ10µg/mlを各 測定試料に添加した。イオウの標準試料としては C_sH_sS(ベンゾチオフェン)を用いた。

結果および考察 4.

-

4.1 2種のICP発光装置による測定感度の違い Table 1に示した2種のICP発光装置の検出下限を 求めた。超純水ブランク試料を測定回数12回で測定 し、標準偏差σьを計算する。各元素1µg/mlを含んだ 標準試料の信号強度xを測定し、単位濃度に対する 信号強度S=x/Cを求め、検出下限DL=3ob/Sを計算 した。各元素による検出下限をTable 3に示す。臭素 に関してはSPS-4000ではいずれの波長を用いても測 定できなかった。その他の元素についても、CIROS-120の方が検出下限が優れていた。今回のような低 波長元素をサブppmレベルで測定するには、CIROS-

Table 3Lower Limit of Detection. $(3\sigma:ng/n)$		
	CIROS-120	SPS-4000
Si 251.612	2	3
Si 212.412	4	9
Si 288.158	7	incapable measurement
P 177.495	6	57
P 178.287	7	46
S 180.731	10	51
S 182.034	14	87
Br 154.065	42	incapable measurement
Br 148.845	100	incapable measurement
I 178.276	21	90
l 179.909	62	incapable measurement

120の方が適していると言える。

4.2 ICP発光装置の測定条件

ICP発光装置(CIROS-120)の測定条件をTable 4に 示す。AK225溶媒は蒸気圧が高いことから、噴霧室 内でドレイン(廃液)にほとんど排出されず、プラズ マトーチへ過剰に導入されてしまい、プラズマの点 灯が難しい。プラズマトーチへの過剰な試料導入を 抑えるため、ネブライザーガスを0.4L/minまで下げ、 サンプル導入量を0.1ml/min以下に抑えると、プラ ズマの点灯が可能となった。また補助ガスに酸素ガ スを添加し、トーチ先端での炭素の発生を防いだ。

Table 4 Measurement Condition for CIROS-120.

	Water solution	AK225	
High-frequency power source	1400	1700	
power output (W)	1400		
Plasma gas flow rate (L/min)	13.0	17.0	
Auxiliany gas flow rate (L/min)	Ar 1.0	Ar 1.5	
Auxiliary gas now rate (L/min)	-	O ₂ 0.05	
Nebulizer gas flow rate (L/min)	1.0	0.4	
Sample input (ml/min)	2.0	0.1	

4.3 AK225溶媒導入の検討

AK225溶媒をICPに導入する際、安定して0.1ml/ minという低速で送る必要があった。今回使用した ICP発光装置では通常ペリスタポンプを用いて試料 を導入している。導入チューブに有機溶媒に対して 劣化しにくいバイトンチューブ(フッ素樹脂系ゴム) を用いても、徐々に劣化してゆき、安定した送液に はならなかった。導入チューブにETFEを使用し、 低速送りに有効なメタロールポンプを用いると安定 した送りになった。しかし、気泡を巻き込む傾向が あるため、プラズマが揺らぎ不安定になる場合が あった。そこで、通常は液体クロマトグラフィーに 用いる液クロ用ポンプ、デガッサーおよびオートサ ンプラーを用いてAK225溶媒をICP発光装置に導入 することを試みた。その結果、気泡を含まずに低速 で安定した試料導入ができるようになった。

4.4 標準試料の検討

フッ素系有機材料に含有されるヨウ素は単体ヨウ 素またはパーフルオロC8アイオダイドやパーフルオ ロC6アイオダイドなどの化合物等、様々な形態で存 在しているものと考えられる。試料に含有するヨウ 素の形態があらかじめ予測できれば、同様のものを 標準に使用するのが望ましい。予測できない場合や、 いくつかの種類が混在している場合は、なるべく誤 差の少ない標準を選択する必要がある。そこで、ヨ ウ素標準物質の種類の違いがICP強度に及ぼす影響 について調べた。方法は、種々のヨウ素標準物質よ りヨウ素として10µg/mlになるようAK225溶媒で希 釈し、ICP強度を測定した。C₄H₄I(1-ヨードブタン)

のICP強度を1としたときのそれぞれのヨウ素標準 物質のICP強度比をTable 5に示す。そして種々の標 準物質の沸点とICP強度比の関係をFig. 1に示す。沸 点が高い標準物質ほど、ICP強度が高くなる傾向に あった。そして、ICP強度の測定誤差範囲は、試料 を霧化させるチャンバーと呼ばれる噴霧室の種類に よっても変動していた。サイクロンチャンバーが約 26%の誤差範囲であるのに対し、スコットチャン バーは約17%の誤差範囲であった。チャンバーの形 状をFig. 2、Fig. 3に示す。

水冷サイクロンチャンバーで誤差範囲が大きく なった理由として以下の事を考察した。サイクロン チャンバー内壁面に付着している標準物質を含む溶 媒の液膜に、新しく噴霧された試料ミストが何度も 接触するため、液膜に標準物質の再溶解が起こる。 AK225溶媒と標準試料の相溶性の違いにより再溶解 の程度は異なるが、再溶解される量が多いほど、標 準試料のプラズマへの導入効率は上がるためICP強 度差が拡大するものと考えられる。それに対しス コットチャンバーは、Fig. 3に示すように、噴霧さ れた試料の導入経路が長く流路が一方向である。そ の結果、液膜への再溶解が起こりにくく、プラズマ への導入効率の変動も少ない。

4.5 検出下限

検出下限の求め方を以下に示す。ブランク試料と してAK225溶媒を12回測定し、標準偏差σьを求める。 ヨウ素10μg/mlを含んだ標準試料の信号強度xを測定 し、単位濃度に対する信号強度S=x/Cを求め、検出 下限DL=3σ_b/Sを計算する。

標準試料に $C_{s}F_{7}$ Iを用いたとき、DLは $0.017\mu g/ml$ であり、サブppmレベルを測定するには十分な感度を有することがわかった。

5. 適用例

 $C_8F_{17}CH=CH_2$ (パーフルオロC8オレフィン)中のヨウ素の定量を行った。

5.1 分析試料

製造工程の異なる5点のパーフルオロC8オレフィン。

5.2 分析方法

試料の前処理として、AK225溶媒で各試料を希釈 した。ヨウ素濃度が高いと推定されたNO.1、NO.2は lvol%に、NO.3~5は50vol%にした。標準添加法で行 うため、0~20ppbのヨウ素標準液を希釈試料に添加 した。ヨウ素標準には、C₈F₁₇ I (パーフルオロC8ア イオダイド)を用いた。蒸気圧の高いAK225溶媒を 希釈液に用いることによるICP噴霧室での霧化のバ ラツキを安定させるため、内部標準としてベンゾチ オフェンをS換算で10μg/ml分、各測定試料に添加し た。ICP発光装置 (SPECTRO社製CIROS-120)に液体

Table 5 Ratio of Emission Intensity of 10 µg/ml lodine.

Standard	Boiling point	Spray cha	mber type
substance	(°°)	Cyclone	Scott
$C_4 F_9 I$	65	0.85	0.87
C ₄ H ₉ I	130	1.00	1.00
C ₈ F ₁₇ I	159	1.10	1.04
C ₆ H ₅ I	189	0.97	0.99
(CF ₃) ₂ CF(CF ₂) ₆ I	190	1.11	1.02
C ₇ H ₁₅ I	204	1.06	0.98
I	Sublimation	-	0.86



Fig. 1 Boiling point of standard substance and ratio of emission intensity of 10 μ g/ml iodine.



Fig. 2 Water-cooled cyclonic chamber.



Fig. 3 Scott chamber.

クロマトグラフィー用の送液ポンプをつなげて試料 を導入し、分析した。

5.3 分析結果

試料NO.1とNO.3の標準添加法検量線をFig. 4、 Fig. 5に示す。共に相関係数0.999以上の直線性のよ

(µa/a)

い検量線が得られた。また、試料NO.3の標準添加検 量線のICPスペクトルをFig. 6に示す。分析結果を Table 6に示す。試料NO.2はFig. 4の検量線をもとに、 試料NO.4、5はFig. 5の検量線をもとに計算して結果 を求めた。AK225溶媒を使用して希釈倍率を変える ことにより、サブppm(検出下限)〜数百ppmレベル までの幅広い濃度の定量分析を精度良く行うことが できた。



Fig. 4 Standard addition curve for NO.1 sample.



Fig. 5 Standard addition curve for NO.3 sample.



Fig. 6 ICP spectrum of Standard addition curve for NO.3 sample.

Table 6 Analytic Results.

	(-5.5)
Sample NO.	lodine conc
NO.1	830
NO.2	830
NO.3	9.5
NO.4	53
NO.5	27

6. 結 言

フッ素系有機材料中の微量ヨウ素の新規定量法を 検討した。フッ素系有機材料をフッ素系有機溶媒 AK-225に希釈し、ICP発光装置に直接導入する手法 により、フッ素系有機材料中のサブppmレベルのヨ ウ素の定量が可能となった。

この際に、ヨウ素標準物質の種類の違いにより分 析結果に誤差を生じる場合があった。しかしICP発 光装置のチャンバーにスコット系を用い、適切な標 準物質の選定を行うことにより誤差を抑えることが できた。

ー参考文献-特開2001-316868