

●高感度燃焼法によるハロゲン・硫黄の超低濃度 (ppb レベル) 評価

TN470

Analysis of Halogens and Sulfur (ppb levels) by Combustion Ion Chromatography

[概要]

電子産業やエネルギー産業等、様々な分野において有機材料が広く用いられています。一般的に有機材料は無機材料に比べ不純物コントロールが難しく、特にハロゲン（特にフッ素、塩素、臭素）は、微量でも性能に影響を及ぼす可能性があるため、材料及び製品中のハロゲン含量を可能な限り低濃度で管理する必要があります。それに伴い、高感度かつ高精度でのハロゲン評価手法が求められています。しかし、実際の測定では、装置系内の各種部材から溶出したハロゲン（特にフッ素、塩素）の汚染があり、そのため、超低濃度（定量下限値：0.05ppm＝50ppb～）での評価が困難でした。

今回、当社で確立した高感度燃焼法は、燃焼-イオンクロマトグラフィー（後述）の改良に加え、徹底した測定環境のハロゲン汚染制御により、少量（数 10 mg）の固体/液体試料でのハロゲン（フッ素、塩素、臭素）及び硫黄の ppb レベルの高感度（定量下限値：0.05ppm＝50ppb～）評価が可能となりました。

（注釈：本稿の『 ppm, ppb 』表記は、全て質量分率（ $\mu\text{g/g}$, ng/g ）を表しています。）

[分析対象例]

有機エレクトロニクス原材料、ポリマー中の添加剤、製品（出荷分析、劣化評価）、各種原材料

当社では多種多様な試料の測定実績があり、固体・液体問わず対応可能ですので是非お問い合わせください。

[高感度燃焼法の定量下限]

表 1. サンプル試料量毎の定量下限濃度

試料量 測定成分	定量下限濃度 (ppm)		
	30 mg	50 mg	100 mg
塩素 (Cl)	0.2	0.1	0.05
臭素 (Br)	0.2	0.1	0.05
硫黄 (S)	0.2	0.1	0.05
フッ素 (F)	1.0	0.5	0.2

ppb レベルの高感度
(定量下限値 : 0.05ppm =
50ppb ~) 評価が可能

[燃焼-イオンクロマトグラフ法の概要]

アルゴンガス雰囲気下にて試料を加熱し、試料を完全分解した後、酸素ガスにて燃焼させます。その時に発生した燃焼ガスを吸収液に捕集し、オンラインにてイオンクロマトグラフ (IC) に導入し測定します。

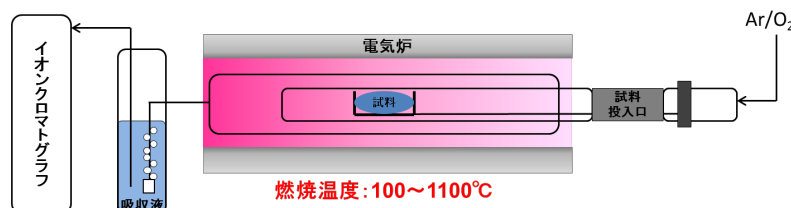


図 1. 燃焼-イオンクロマトグラフ 装置概略図

[事例1] 測定精度の検証

標準試料（S-Benzythiuronium chloride [Cl,S], 4-Bromoacetanilide [Br]）の混液を0.1 ppmに調製したものを疑似試料とし、測定精度の検証を実施しました。疑似試料50 mgにおける繰り返し5回測定の結果を表2に示します。その結果、3元素同時測定において、真度、精度ともに良好な結果が得られました。

表2. 疑似試料中のハロゲン含量測定結果

測定元素	含量 (ppm)		真度 (%)	相対標準偏差 (%)	不確かさ (ppm)
	理論値	定量値 (平均値)			
Cl	0.11	0.11	100	7.1	平均値±0.01
Br	0.10	0.09	90	0.0	平均値±0.00
S	0.10	0.11	110	4.7	平均値±0.01

[事例2] バイオエタノール中の硫黄含量測定 ～ サルファーフリー評価 ～

燃料に含まれる硫黄は、燃焼により硫黄酸化物 (SO_x) を生成します。SO_xは、環境や健康に様々な影響を及ぼすことから、燃料中の含量が規制されており、これまで段階的に規制強化、含量低減が行われてきました。現在、JISによる『硫黄分10 ppm以下』の規格値*で管理された“サルファーフリー燃料”が市場供給されています。燃料評価の一例として、バイオエタノール（本測定では認証標準物質を使用）の硫黄含量測定結果を表3に示します。その結果、真度、精度ともに良好な結果が得られ、規格値に対し十分余裕のある感度で評価が可能です。

表3. バイオエタノール中の硫黄含量測定結果

試料名	繰り返し数	S 含量 (ppm)	真度 (%)	相対標準偏差 (%)	不確かさ (ppm)
2	2.37	98			
3	2.43	100			
4	2.46	101			
5	2.38	98			

*: JIS K 2541（原油及び石油製品—硫黄分試験方法）、K 2190（燃料用エタノール）、K 2202（自動車ガソリン）など

[キーワード]

有機EL、LED、半導体、電子材料、ハロゲンフリー