

〈技術レポート〉

燃焼フラスコ法によるふっ素系ポリマー中のリン，ホウ素の定量分析

研究開発本部 分析解析室 矢 嶋 一 仁

1. はじめに

ふっ素系ポリマーは、耐熱、耐薬品性などに優れた特徴から、さまざまな産業分野に使用されている。なかでも、半導体製造装置では、低汚染性が求められ、金属成分の含有量あるいは溶出量によって、“クリーン度”という観点から評価される場合が多い。

リン、ホウ素は、その他の金属成分と同様に、半導体のドーパントとして作用し、微量であっても含有が懸念される成分である。金属成分の含有量の定量法は、一般に、灰化酸分解した溶液を、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光法）またはICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）で行うことが多い。しかし、リン、ホウ素は、この方法では、灰化の際に発生するふっ素と反応して揮散し、正確な分析結果が得られないことが知られている。

今回、燃焼フラスコを用いて、密閉系で燃焼分解させる方法により、ふっ素系ポリマーでも微量（0.01wt% = 100ppm以下）のリンとホウ素の定量が可能であることを見出したので報告する。

2. 燃焼フラスコ法

燃焼フラスコ法は、酸素を満たしたフラスコ内で試料を燃焼させ、発生したガスを、フラスコ内の吸収液に吸収させて分析する前処理方法である（図1）。密閉容器内での分解であることから、燃焼により揮散する成分をロスなく回収できる前処理方法として古くから知られている。

有機物中のリンや硫黄、塩素を定量する際の検液調製法として用いられることが多い。しかし、ふっ素系ポリマーに適用する際には、燃焼時に発生するガスがフラスコ内壁と反応し、ブランクが高くなることが予想され、また、ふっ素存在下での微量のリン、ホウ素の回収率が問題ないかなど、確認すべき課題が多い。このため、分析法としてふっ素系ポリマーに適用できるのか広く知られていない。当社では種々の検討を重ねた結果、ふっ素系ポリマー中の微量のリン、ホウ素の定量に燃焼フラスコ法を適用しても、上述の問題はなく、実試料にも充分適用可能なが判ったので、以下に詳細を述べる。



図1 燃焼フラスコ法による前処理の様子

3. 分析方法

フラスコの内容量（＝酸素量）に制約があるため、完全燃焼できる試料量は限られる。また、吸収液の液性および量は、発生成分の吸収に十

分であり、かつ定量下限を満足することが求められる。

分析フローチャートを図2に示し、前処理条件の一例を表1に示す。表1の条件であれば、試料は完全燃焼でき、リン、ホウ素の回収率（後述）も問題ないことを確認した。

ふっ素系ポリマーに本法を適用する場合、燃焼により発生するふっ化水素がフラスコ内壁と反応し、壁面が侵されることが懸念される。フラスコの材質をガラス（ホウけい酸ナトリウム）製と石英（二酸化けい素）製で検討し、どちらもこれまでに100回以上分析を実施したが、肉眼で観察する限り、壁面は清澄であり、明瞭な反応の形跡は確認されなかった。器具への負荷も少なく、繰返し分析できる前処理方法といえる。

ただ、フラスコの材質由来成分が顕著に検出された。石英製フラスコからはけい素が、ガラス製フラスコは、けい素、ナトリウムに加えて、ホウ素も高濃度検出された（表2）。このため、ホウ素の定量には石英製フラスコを用いることが必須となる。

ふっ素ゴムには、受酸剤としてカルシウム酸化物やマグネシウム酸化物などがwt%レベルで含まれる場合があり、燃焼時にふっ化物が生成され、吸収液に沈殿が生じることが多い。このような受酸剤を多量に含む試料は、別途、灰化酸分解してふっ化物を溶解させた後に測定し、燃焼フラスコ法との合計を結果とした。

ハロゲン、硫黄の測定には、イオンクロマトグラフィーを用いるのが一般的であるが、加熱吸収させたリンは形態が複雑（ PO_4^{3-} 、 $P_2O_7^{4-}$ 、 $P_3O_{10}^{5-}$ ）になるため、硫酸でリンを全て PO_4^{3-} に酸化させるなどの煩雑な処理が必要となる¹⁾。そこで、測定は、ホウ素と同時に、リンの形態に関係なく分析できるICP-AESを用いることにした（表3）。

表1 燃焼フラスコ法の前処理条件

燃焼フラスコ	石英製 500ml
試料量	40mg
吸収液 ^{注1}	0.7%-HNO ₃ 10ml
ろ紙	5A

注1：内標準を用いても良い

表2 ブランク（ふっ素ゴムベースポリマー）の測定結果

フラスコの材質	P (ppm)	B (ppm)	Na (ppm)	Si (wt%)
石英	<5	<5	<10	6.9
ガラス	<5	9,500	7,200	8.3

※試料濃度に換算（試料40mg, 吸収液10mlの場合）

表3 ICP-AESの測定条件

装置	島津製作所製 ICPS-1000 IV
高周波出力 (W)	1200
トーチ	耐HF
ネブライザー	耐HF
チャンバー	耐HF
波長 (nm)	P: 177.499, B: 249.773
定量方法	検量線法

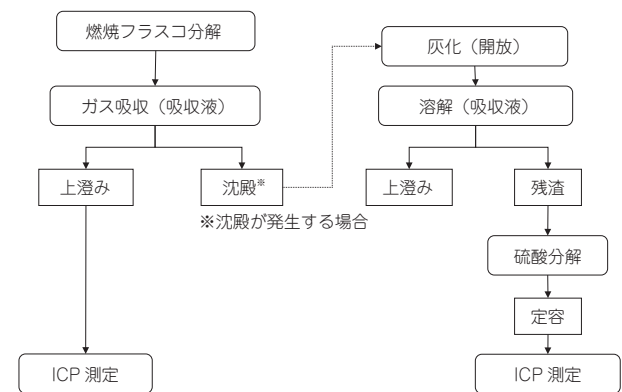


図2 ふっ素系ポリマー中のリン、ホウ素の分析フローチャート

4. ブランク測定および回収率

ブランクは、ふっ素ゴム（FKM）のベースポリマーを用いて表1の条件で前処理をした。表2のように石英製フラスコは、リン、ホウ素とも非検出であり、発生するふっ素がフラスコ内壁を溶解することによって生じるリン、ホウ素は、定量下限以下であることが確認された。

回収率は、ふっ素ゴムベースポリマーに、有機リン試薬を混練して、Pを5~1000ppm（試料換算）に調整したものと、試料前処理時に、ふっ素ゴムベースポリマーにホウ酸試薬を添加して、Bを5~560ppm（試料換算）に調整したものを用いて検討した結果を表4に示す。リン、ホウ素ともに狙い濃度と同等であり、揮損のない分析法であることが確認された。また、定量下限は、

数ppmオーダーであり、不純物レベルの含有量も正確に測定できる方法であることが判った。

表4 ふっ素ゴム中のリンおよびホウ素の回収率

成分	P			B		
測定試料	ふっ素ゴム+有機リン化合物混練物			ふっ素ゴム+ホウ酸試薬添加物		
結果	狙い濃度 (ppm)	定量結果 (ppm)	回収率 (%)	狙い濃度 (ppm)	定量結果 (ppm)	回収率 (%)
	0	<5	—	0	<5	—
	5	6	120	5	5	100
	20	21	105	10	10	100
	50	46	92	110	105	95
	200	190	95	280	280	100
	500	450	90	560	550	98

5. 実分析

これまでの検討をもとに、市販のふっ素系ゴム製品に本法を適用し、リン、ホウ素の定量を試みた。

表5に、パーフロログム (FFKM) とふっ素ゴム (FKM) の結果をまとめる。全般的に、パーフロログムはリン、ホウ素が定量下限レベルのものが多く、中には、リンを10~20ppm程度含有する製品もあることが判った。一方、ふっ素ゴムは、リンを30~120ppm、ホウ素を20~90ppm程度含有する製品が多い中、両者とも定

表5 ふっ素系ゴム製品中のリンおよびホウ素の定量結果

ベースポリマー	メーカー	製品	P (ppm)	B (ppm)
パーフロログム	A社	i	11	<5
		ii	7	<5
		iii	<5	<5
		iv	<5	<5
	B社	i	16	<5
		ii	5	<5
C社	i	<5	<5	
ふっ素ゴム	D社	i ^{注1}	120	93
		ii	<5	<5
	E社	i ^{注1}	79	17
		ii ^{注1}	29	17
	F社	i	78	21
	G社	i	28	<5

注1：一般工業用。これら以外は半導体製造装置に用いられるOリング

量下限以下の純粋性の高い製品もあった。本法により、ふっ素系ポリマー中のリン、ホウ素の含有量の正確な定量が可能になり、製品を選択する際の有用な判断基準が増えたといえる。

6. おわりに

ふっ素系ポリマーは、化学的安定性に優れた特徴から、分析における前処理には制約がある。とりわけ、揮発成分の定量分析は難易度が高い。本稿では、ふっ素系ポリマー中のリン、ホウ素の定量法について、実分析を交え紹介した。本法は、製品の評価のほかに、原料の選定などにも有効であり、製品開発に活用できる技術である。今後も、分析・解析技術を活かしたモノづくりに貢献できれば幸いである。

*本稿の内容の一部を日本分析化学会第61年会で発表した²⁾。

参考文献

- 1) 長島・窪山：イオンクロマトグラフィーによる有機化合物中の微量リンの定量, *Bunseki Kagaku*, 45, pp. 941-946 (1996).
- 2) 矢嶋・笠間：フッ素系ポリマー中のリンおよびホウ素の分析, *日本分析化学会第61年会講演要旨集*, pp. 115, 金沢 (2012).

筆者紹介



矢嶋一仁

研究開発本部 分析解析室
無機材料分析と分析手法の開発に従事
博士 (理学)
日本分析化学会員