

〈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 ヨウ素、臭素の定量分析

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性、耐薬品性、クリーン性などに優れるため、さまざまな工業用途で使用されている（図1）。なかでも、ふっ素ゴム（FKM）やパーフロゴム（FFKM）はOリングなどに使用され、目的に応じた種々の製品が開発されている。これらのゴムは重合時にヨウ素を含む連鎖移動剤が使用されていたり¹⁾、架橋に寄与するヨウ素または臭素などを持ったキュアサイトモノマーが導入されることがあり²⁾、その含有量を知るとは、配合選定、製造条件、使用環境への影響など、材料設計をする上で重要と考えられる。ふっ素系ポリマー中の金属成分の定量は灰化酸分解法によってなされることが多いが、灰化時に揮発する成分に対しては、別の手法を用いる必要がある。しかし、その手法は広く知られていない。

今回、燃焼フラスコ法によるふっ素系ポリマー中のヨウ素および臭素の定量法を確立したので報告する。

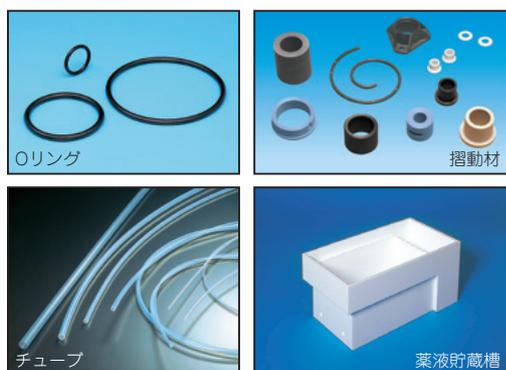
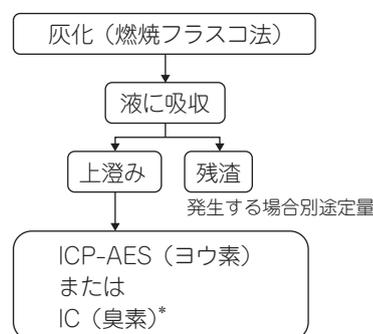


図1 ふっ素系ポリマーを使用した当社製品群

2. 試料の前処理と測定方法の概要

図2にふっ素系ポリマー中のヨウ素、臭素の分析のフローチャートを示し、表1にポリマー分析時の標準的な前処理条件を示す。

前処理に採用した燃焼フラスコ法は、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液に吸収させる検液調整法である³⁾。



* 検液を適宜希釈して測定。
臭素が定量下限レベルの場合は、吸着剤にてふっ素を除去して、希釈せずに測定。

図2 ふっ素系ポリマー中のヨウ素、臭素の分析フローチャート

表1 燃焼フラスコ法の条件

| | |
|--------|--------------------|
| 燃焼フラスコ | 石英製 500ml |
| 試料量 | 40mg |
| 吸収液 | ヒドラジン0.05%水溶液 10ml |
| ろ紙 | 5A |

上記の方法で作製した検液中のヨウ素、臭素を正確に、そして低濃度（ppbオーダー）まで定量するため、ヨウ素は誘導結合プラズマ発光分光法

(以下、ICP-AES)、臭素はイオンクロマトグラフィー(以下、IC)で測定した(臭素の測定は、一般的なICP-AESの場合感度が極めて悪いためICを採用した)。それぞれの測定条件を表2、表3に示す。

表2 ICP-AESの測定条件(ヨウ素)

| | |
|--------|---------------------|
| 装置 | 島津製作所製 ICPS-1000 IV |
| 高周波出力 | 1200W |
| ネブライザー | 同軸型 |
| チャンバー | サイクロン |
| 定量波長 | λ=178.276nm |

表3 ICの測定条件(臭素)

| | |
|--------|--|
| 装置 | ダイオネクス製 ICS-1500 |
| カラム | AS12A |
| 溶離液 | Na ₂ CO ₃ (2.7mM) + NaHCO ₃ (0.3mM) |
| 流量 | 1.5ml/min |
| 検出器 | 電気伝導度 |
| オープン温度 | 35℃ |
| 試料注入量 | 100 μl |

3. ヨウ素の測定

ヨウ素の測定にあたり、これまでに実績のあるリンやホウ素の定量と同様、硝酸を添加した検液を用いて、ICP-AESでの測定を試みた。図3 ①に検量線、表4 ①に市販のFFKM(生ゴム)の結果を示すが、検量線の直線性は悪く、生ゴムの結果も著しくばらついていた。

ICP-AESによる測定では検液を噴霧して装置に導入するが、ヨウ素はその際にI₂ガスとなって揮散し、安定した結果が得られないことが知られている。これを防ぐ方法として、還元剤(ヒドラジンなど)を添加することでヨウ素をヨウ化物イオンの形態にして測定する手法が用いられる^{4, 5)}。

そこで、表1のように、吸収液にヒドラジンを添加し、検量線にも同濃度のヒドラジンを添加して測定した。その結果、検量線の強度は低下するが直線性が向上し、定量値の再現性も著しく向上した(図3 ②, 表4 ②)。

燃焼フラスコ法によって得られるふっ素系ポリマーの検液は、高濃度のふっ素を含有する液性となるが(表1の条件で、最大3000ppm程度)、このような場合にもヨウ素の定量にはヒドラジンの添加が有効であることが分った。

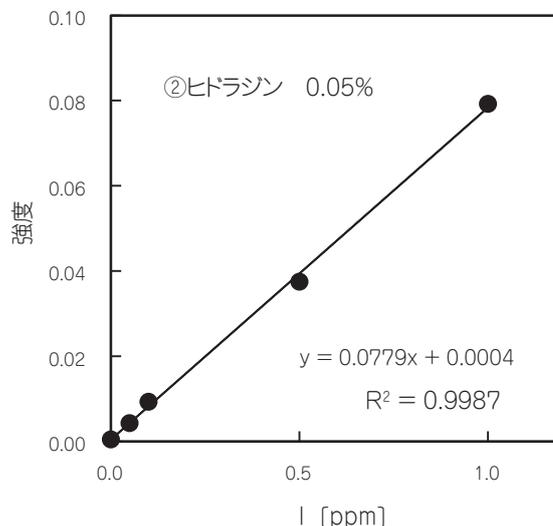
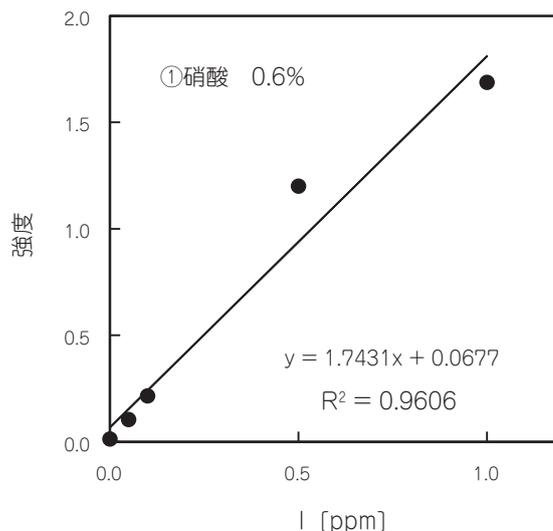


図3 ICP-AESのヨウ素検量線

表4 FFKM中のヨウ素の定量結果

| 吸収液の液性 | | ヨウ素 (mass%) | |
|----------------|-----|-------------|------|
| ①硝酸 0.6%水溶液 | n=1 | | 0.50 |
| | n=2 | | 2.7 |
| | n=3 | | 0.69 |
| | 平均 | | 1.3 |
| ②ヒドラジン0.05%水溶液 | n=1 | | 0.55 |
| | n=2 | | 0.56 |
| | 平均 | | 0.56 |

分析法の検証として、ヨウ素を含むふっ素系有機化合物であるヨウ化パーフロロヘキシル試薬中のヨウ素の定量を行った結果を表5に示す。結果は、分子式から求めたヨウ素量と良い一致を示しており、試料前処理から測定に至るまで、ヨウ素の揮散を抑えた定量法であることを確認した。

表5 ヨウ化パーフロロヘキシル試薬中のヨウ素の定量結果

| 試料 | 分子式から求めたヨウ素量 (mass%) | 定量結果 (mass%) | 回収率 (%) |
|---|----------------------|--------------|---------|
| ヨウ化パーフロロヘキシル CF ₃ (CF ₂) ₅ I | 28.5 | 27.5 | 96 |

4. 臭素の測定

臭素をICで測定する場合、前述の検液に含まれる高濃度のふっ化物イオンが装置のカラムへ与えるダメージに配慮する必要がある。ポリマー中の臭素量が比較的高濃度(100ppm以上)であれば、検液を希釈して(表1の条件で10~20倍希釈)ふっ化物イオン濃度をカラムに影響がないレベルまで下げても、臭素を精度よく測定できる(図4)。表6は、上述の方法によって、臭素を含むふっ素系有機物である臭化パーフロロヘキシル試薬を、測定した結果であるが、定量値は分子式から求めた臭素量と良い一致を示しており、揮散のない定量結果が得られることを確認した。

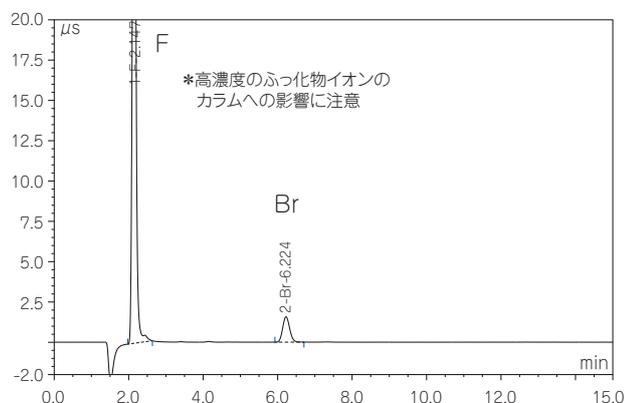


図4 ふっ素系ポリマーのイオンクロマトグラム (比較的高濃度の臭素を含有するポリマーの例。希釈して測定)

表6 臭化パーフロロヘキシル試薬中の臭素の定量結果

| 試料 | 分子式から求めた臭素量 (mass%) | 定量結果 (mass%) | 回収率 (%) |
|---|---------------------|--------------|---------|
| 臭化パーフロロヘキシル CF ₃ (CF ₂) ₅ Br | 20.0 | 18.3 | 92 |

しかし、臭素の含有量が少ない、あるいは定量下限レベルの試料には希釈が適用出来ない。このような試料は検液からふっ化物イオンを除去して

IC測定する方法が考えられる。

そこで表1の条件で作製した検液からふっ化物イオンを除去する方法を検討した。アルカリ土類金属が、水への溶解度が低いふっ化物を生成することに着目し、いくつかのCaおよびMg化合物をふっ化物イオンの除去剤として検液に過剰に添加することを試みた。その結果、表7に示すように、炭酸カルシウムが最もふっ素の除去率が安定して高く(概ね90%)、ICに導入できる程度までふっ素を除去できることが分った。

表7 ふっ化物イオン除去剤の検討結果

| ふっ素供給元 | 除去剤 | 除去前ふっ素濃度 (ppm) | 除去後ふっ素濃度 (ppm) | 除去率 (%) |
|----------------|---------------------|----------------|----------------|---------|
| ふっ化水素酸 | CaCO ₃ | 2,500 | 270 | 89 |
| | CaO | 2,500 | 630 | 75 |
| | Ca(OH) ₂ | 2,500 | 2,500 | 0 |
| | MgO | 2,500 | 570 | 77 |
| ふっ素ゴム 燃焼吸収液 | CaCO ₃ | 2,800 | 222 | 92 |
| | Ca(OH) ₂ | 1,400 | 430 | 69 |

※適宜希釈してICで測定

次に、炭酸カルシウムの添加が臭素の定量に影響がないか調べるため、既知濃度の臭素を添加して、その回収率を調べた。表8は、吸収液の条件をさまざまに変化させ、検液に炭酸カルシウムを過剰に加えた場合の臭素の回収率の結果であるが、いずれの条件でも、臭素の定量性には影響を与えないことを確認した。

表8 炭酸カルシウム添加時の臭素の回収率

| 試料 | 吸収液 | 臭素添加濃度 (ppm) | 定量結果 (ppm) | 臭素回収率 (%) | |
|-------------|--------------|--------------|------------|-----------|-----|
| ふっ素ゴム 20mg | ヒドラジン 0.1% | 20ml | 0.10 | 0.096 | 96 |
| ふっ素ゴム 20mg | ヒドラジン 0.025% | 20ml | 0.10 | 0.11 | 110 |
| ふっ素ゴム 40mg | 水 | 20ml | 10 | 9.2 | 92 |
| ふっ素ゴム 40mg | 水 | 10ml | 10 | 9.1 | 91 |
| 0.25%ふっ化水素酸 | | 10ml | 0.10 | 0.096 | 96 |

※適宜希釈してICで測定

以上の検討から見いだした、低濃度の臭素を定量する方法は、燃焼フラスコ法で作製した検液に、過剰の炭酸カルシウムを加え、密閉して振とうし

その後、静置し、さらに孔径 $0.45\mu\text{m}$ のシリンジフィルターでろ過して、ICに注入するものである。この処理を行えば、検液を希釈せずに測定でき、試料濃度で概ね数ppmの定量下限で測定できることが分かった。

5. 実分析

これまでの検討をもとに、市販のふっ素系ゴムのベースポリマー（生ゴム）に本法を適用し、ヨウ素、臭素の定量を試みた。表9にFFKMとFKMの結果をまとめる。ヨウ素含有量はFFKMが $0.3\sim 0.6\text{mass}\%$ 、FKMが $0.4\sim 0.7\text{mass}\%$ であり、どちらも $0.5\text{mass}\%$ 前後の濃度レベルであることが分かった。表9は、複数メーカーの複数の品番、ロットの結果であるが、本法により濃度レベルが明らかとなり、同一品番でもロットにより有意の差異があることが分かった。

一方、臭素を含有するポリマーは、今回FFKMの1種のみであったが、約 $0.4\text{mass}\%$ 含有することが分かった。

表9 ふっ素系ベースポリマー中のヨウ素および臭素の定量結果

| ゴム種 | 品番 | Lot. | ヨウ素(mass%) | 臭素(mass%) |
|------|----|------|------------|-----------|
| FFKM | A | ① | 0.32 | — |
| | | ② | 0.35 | — |
| | B | ① | 0.48 | — |
| | | ② | 0.43 | — |
| | C | ① | 0.56 | — |
| | | ② | 0.47 | — |
| | D | — | 0.28 | — |
| | E | ① | — | 0.35 |
| ② | | — | 0.35 | |
| FKM | F | ① | 0.70 | — |
| | | ② | 0.60 | — |
| | G | — | 0.44 | — |

※いずれもn=2平均。(測定値の差は $0.02\text{mass}\%$ 以内)

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長から、分析における前処理には制約がある。とりわけ、揮発成分の定量には解決すべき課題が多く、当社では基盤技術として強化してきた。本稿では、ふっ素系ポリマー中のヨウ素、臭素の定量法について、実分析例を交え紹介した。

本法は、原料中の濃度を評価するのみならず、ヨウ素、臭素の含有が懸念される部材の不含判定などにも適用できるものである。今後も、必要とされる分析技術を強化し、より良いモノづくりを支えていきたい。

*本稿は日本分析化学会第64年会で発表した内容をまとめたものである⁶⁾。

参考文献

- 1) 入江：ゴムの工業的合成法第7回フッ素ゴム，日本ゴム協会誌，86，pp.16-20（2016）。
- 2) 清水：FFKMのトリアジン架橋触媒に関する研究，ニチアス技術時報，362，pp.1-4（2013）。
- 3) 矢嶋：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，ニチアス技術時報，365，pp.17-19（2014）。
- 4) 長島・折田・窪山：イオンクロマトグラフィーによる有機化合物中のフッ素、塩素、臭素、ヨウ素及び硫黄の元素微量分析，Bunseki kagaku，38，pp.378-382（1989）。
- 5) 石丸：ICP発光分光分析法による臭素の分析，神奈川県産業技術センター研究報告，14，pp.40-41（2008）。
- 6) 矢嶋：フッ素系ポリマー中のヨウ素および臭素の分析，日本分析化学会第64年會講演要旨集，福岡（2015）。

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