

# TOC計 Sievers InnovOx ラボ型を使用した 硫酸中の全有機炭素(TOC)分析

## 課題

無機酸は多くの産業において原材料として利用されます。無機酸の品質を評価することで、製品への影響を評価することも可能です。

無機酸に含まれる不純物は、製造プロセスや製品に以下のような影響を与える可能性があります。

- 製造プロセスの生産効率低下
- 製品の汚染
- 製造ロットの不適合

医薬品原料(API) / 肥料 / 半導体 / 化学誘導体などを製造する化学産業では、無機酸の品質管理に対する幅広いニーズがあります。無機酸は、イオン交換樹脂の再生や製品原料に使用されます。

半導体業界では、ウェハープロセスにおける製品の腐食防止のために硫酸が使用されます。また、硫酸銅は多くの産業でメッキ用途に使用されています。硫酸銅の性能を向上させるために、有機性の平滑化剤や光沢剤が使用されます。添加剤の量と潜在的な有機物量を把握することで、製品の品質とプロセスを適切に管理することができます。

## 解決策

無機酸の品質評価のために、不純物のパラメータとしてTOCを測定することは有効です。しかし、TOC計は薬品耐性を持ち、低pH領域でも有機炭素を効果的に酸化分解できる必要があります。TOC計 Sievers InnovOx ラボ型は、酸性溶液中のTOCをppb から ppm レベルまで測定するために超臨界水酸化(SCWO)方式を採用しています。今までにリン酸 / 塩酸 / 硝酸 / 硫酸 / 過酸化水素中のTOCが測定可能であることが実証されています。

## 測定技術

Sievers InnovOx ラボ型は、SCWO技術により有機炭素を二酸化炭素に酸化し、非分散型赤外線検出(NDIR)技術で正確に定量します。SCWO技術は、サンプルを水の臨界点を超過して加熱加圧します。この条件下(375°C、22.1MPa)では、水は超臨界状態(非極性物質)になり有機物は溶解し、無機塩は水に溶けなくなります。また、酸化剤を添加することでさらに酸化効率が上がり、不溶性有機物も分解して定量することが可能になります。

硫酸は、製造プロセス中の様々な不純物により汚染される可能性があります。汚染物質の混入が微量であっても、高純度な原料が要求されるプロセスでは問題となるケースがあります。特に半導体や化学蒸着プロセスでは重大な作業リスクとなります。このため、プロセス最適化のためには硫酸品質の定量評価が必要です。

## 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Sievers InnovOx ラボ型の硫酸中のTOC分析能力を評価するために、硫酸に異なる濃度のフタル酸水素カリウム(KHP)を添加する検証を実施しました。ACS(American Chemical Society: 米国化学会)グレードの硫酸(96%)を24%に希釈し、KHPを0.2、0.5、2 ppmの濃度で添加したものをサンプルとしました。分析は0~100 ppmの測定レンジで行いました。サンプルのpHがTOC分析に適していれば、酸試薬は不要です。酸化剤は10%の過硫酸ナトリウムを使用しました。

表1の分析データは、添加濃度、ブランク (24% 硫酸溶液)のTOC値、添加したサンプルのTOC濃度、TOC測定値、回収率を示しています。TOC差引値は、TOC測定値からブランク値を差し引くことによって計算しました。

これらのデータは、Sievers InnovOx が濃硫酸中のTOCを低レベルで定量可能なことを示しています。添加濃度が2 ppm から 0.2 ppmに減少すると、回収率は100%から大きく逸脱します。これは主に、添加濃度(200 ppb)とブランク濃度(180 ppb)が近いことが影響しています。低濃度レベルでは、ブランクまたは測定器のベースラインの変動が結果に影響する可能性があります。

表1. 24% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のTOC測定値

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%) | 添加濃度 (ppm) | ブランク (ppm) | 測定値 (ppm) | ブランク差引値 (ppm) | 回収率 (%) |
|------------------------------------|------------|------------|-----------|---------------|---------|
| 24                                 | 0.2        | 0.18       | 0.448     | 0.27          | 134     |
| 24                                 | 0.5        | 0.18       | 0.783     | 0.6           | 121     |
| 24                                 | 2          | 0.18       | 2.263     | 2.08          | 104     |

2回目の検証では、硫酸濃度を変更してTOC回収率を評価しました。1 ppmのKHPを1/5/10/24%の硫酸にそれぞれ添加しました。結果を表2に示します。ブランク差引値は、TOC測定値からブランク値を差し引くことによって計算しました。

表2. 1 ~ 24% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のTOC測定値

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%) | 添加濃度 (ppm) | ブランク (ppm) | 測定値 (ppm) | ブランク差引値 (ppm) | 回収率 (%) |
|------------------------------------|------------|------------|-----------|---------------|---------|
| 1                                  | 1          | 0.32       | 1.78      | 1.45          | 145     |
| 5                                  | 1          | 0.26       | 1.28      | 1.02          | 102     |
| 10                                 | 1          | 0.16       | 1.27      | 1.00          | 100     |
| 24                                 | 1          | 0.18       | 1.18      | 1.00          | 100     |

1 ppm TOCの回収率は、5~24%の硫酸中では良好な結果が得られたものの、硫酸1%の濃度では45%逸脱しました。この結果も、添加濃度とブランクのTOCレベルが近いことが影響していると考えられます。

3回目の検証では、ACSグレードの24%硫酸に添加したTOC(0.1 ~ 0.5 ppm)の分析能力を評価しました。硫酸にKHPをそれぞれ100/200/300 ppbを添加した測定結果を表3に示します。

表3. 24% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中の500ppb KHPの回収率

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%) | 添加濃度 (ppm) | ブランク (ppm) | 測定値 (ppm) | ブランク差引値 (ppm) | 回収率 (%) |
|------------------------------------|------------|------------|-----------|---------------|---------|
| 24                                 | 0.1        | 0.41       | 0.46      | 0.05          | 50      |
| 24                                 | 0.2        | 0.41       | 0.53      | 0.12          | 61      |
| 24                                 | 0.3        | 0.41       | 0.64      | 0.23          | 76      |

結果は、予想通り増加傾向を示しました。100 ppbの添加により50 ppb増加、200 ppbの添加により120 ppb増加、300 ppbの添加により230 ppb増加しました。410 ppbのベースライン上で50 ppbの増加を検出できる感度があることが示されました。硫酸中の高感度分析においては、ベースラインのTOC濃度が影響します。他の分析と同様に、ベースライン値に近い濃度では、測定値が逸脱しやすい傾向にあります。硫酸の純度は、同等の濃度の無機酸(塩酸、硝酸)よりも低いことが広く知られているので、精製された硫酸中に有機不純物が含まれていると予想されます。

## 結論

Sievers InnovOx ラボ型は、最大24%の濃硫酸中のTOCを精度よく正確に測定することができます。2 ppmまでのKHP回収率の試験結果は、精度がよく正確なものでした。硫酸中の高感度TOC分析において大きく影響するのは、ブランク測定時のTOC値およびベースラインの安定性です。InnovOxの検出限界(LOD=50ppb)は、100/200/300 ppbのTOCを区別するには十分な仕様です。Sievers InnovOx ラボ型は、優れた頑健性と硫酸に含まれる有機性の不純物を測定できることが示されました。

(翻訳: セントラル科学株式会社)