**** 東海電極製造株式会社技術研究所：藤沢市大鋸天神台**

はクロロホルムに触れる部分は石英ガラスで作り、配管のためやむをえなかった接続部分にはテフロン管を用いた。四塩化ケイ素または三塩化ホウ素に触れる弁には、コックを使用できないので、Fig. 2 に示すテフロン製の膜弁を使った。ジメチルアニリンのみに触れるコックにはケイ素樹脂を塗り、クロロホルムのみに触れるコックには潤滑剤を塗らなかつた。蒸留フラスコの詳細をFig. 3 に示す。継ぎ手にはすり合せを使用できないので、ゴム入りのテフロン製ガスケットをはさんだフランジ継ぎ手を用いた。初めは石英片を蒸留塔につめたが、のちにはこれを除いて用いた。全装置は十分かわかして

Fig. 2 テフロン膜弁
斜線の部分がテフロン製 単位: mm

Fig. 3 蒸留器
材質: 透明石英 単位: mm

組立て、使う前に窒素を約 30 分間通して、できるだけ乾燥した。

なお、この実験はきわめて微量のホウ素を定量するものであるから、器具の洗浄にはとくに注意した。洗剤には、数種の市販品中に含まれるホウ素を定量したうえで、最もホウ素含量の少ないレスポン {第一製薬(株); B, 0.06 ppm} を用いた。

2.2 試薬

窒素: 市販のボンベ入り高純度窒素を濃硫酸で洗ったのち、ソーダ石灰、“モレキュラーシーブス”の順で十分かわかしたものをを用いた。

三塩化ホウ素: British Drug Houses の化学用三塩化ホウ素を蒸留して用いた。

四塩化ケイ素: 通常の化学分析または発光分光写真分析では、不純物を全く検出できない高純度のものをを用いた。

ジオキサン: 特級試薬を、樹脂様物質がもはやほとんど生じなくなるまで、金属ナトリウムと約 50 時間還流煮沸したのち、Widmer 蒸留塔をつけて蒸留し、中留部分を選った。

トリ-*n*-ブチルアミン: 東京化成一級試薬を炭酸ナトリウム溶液で洗い、無水炭酸ナトリウムで脱水したのち、窒素を通じながら、石英製蒸留器を用いて常圧で蒸留し、無色透明な中留部分をとった。

N,N-ジメチルアニリン*: 第1級と第2級アミンは四塩化ケイ素と反応するので、特級試薬を次のようにして精製した。Brand および Kranz⁹⁾の方法で第1, 2級アミンをアセチル化して除き、これを分留して得たジメチルアニリンに水酸化ナトリウム溶液を加えてかきまぜながら熱し、水で洗う。これを無水炭酸ナトリウムで脱水したのち、Vigreau 蒸留塔を用いて2度蒸留し、中留部分を選ぶ。

クロロホルム: 特級試薬を濃硫酸で3回、水で1回、次に炭酸ナトリウム溶液で1回洗い、無水炭酸ナトリウムで乾燥したのち蒸留した。留出物は無水炭酸ナトリウム上に貯え、使う直前に、五酸化リンを加えて、石英製蒸留器で蒸留した。

塩化水素のジオキサン溶液: 特級塩酸に濃リン酸を少量まぜ⁹⁾、特級濃硫酸をこれに滴加して発生させた塩化水素を、ジオキサンに冷やしながらかかしてつくった。用いた器具は全部石英製である。

塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、メタノール、酸化カルシウムなどは第3報⁹⁾にのべたようにして精製したホウ素を含まないものをを用いた。

2.3 操作

とくに断らない限り、次のように実験した。

2.3.1 三塩化ホウ素の捕集 ジメチルアニリンで四塩化ケイ素中のホウ素を捕集できるかどうかを調べるには次のように実験した。

三塩化ホウ素貯蔵容器を寒剤で冷やし、弁aを開いて

* 以後、単にジメチルアニリンと呼ぶ。

三塩化ホウ素の分取用目盛管につなぐ。十分減圧にしたのち真空ポンプへの弁を閉じ、三塩化ホウ素貯蔵容器の寒剤を除き、分取用目盛管を冷却してこれに三塩化ホウ素 0.5~1ml をとる。a を閉じて b を開き、寒剤を除き、窒素を送り、これに伴った三塩化ホウ素を、フラスコ (I) 中の四塩化ケイ素に吸収させる。この際、フラスコを寒剤で冷却し、窒素ガスを側管 c からケイ酸ゲルを経てのがし、四塩化ケイ素に吸収されないかも知れない三塩化ホウ素によって他の蒸留装置が汚れるのを防ぐ。次に b および d を閉じ、目盛管中のジメチルアニリン 40ml を e から加える。e を閉じ、窒素を d から徐々に送ってフラスコの内容物をよく混合する。c を閉じ、f, g および h を開き、フラスコの寒剤を除く。窒素を通じながら、フラスコ (I) をグリセリン浴で熱して四塩化ケイ素を蒸留する。留出物は寒剤で冷却したフラスコ (II) に受ける。浴の温度は 100°C 以下に保ち、もはや留出が認められなくなってから、グリセリン浴をはずして放冷する。同様にして、蒸留フラスコ (II) にジメチルアニリンを加えて蒸留する。これをフラスコ (IV) まで繰返す。次に、フラスコ (I) に d よりクロロホルム 100ml を加えてこれを蒸留し、残っている四塩化ケイ素を追出す。留出物はフラスコ (II) に受け、これを同じように蒸留を繰返してフラスコ (III) と (IV) を経て受器 (V) に移す。容器をはずして内容物を捨て、各蒸留フラスコを g に相当する箇所から切り離す。各フラスコに 100ml ずつのクロロホルムを加えてそれぞれ蒸留し、留出物を捨てる。それぞれの残留物中のホウ素を、2・3・2 にのべるようにして定量する。

四塩化ケイ素試料中のホウ素を定量する場合には、蒸留フラスコに試料約 500g を上ざらてんびんではかりとり、ジメチルアニリン 40ml を加え、蒸留して四塩化ケイ素を追出す。残留物中のホウ素を 2・3・2 で定量した。

2・3・2 ホウ酸メチル蒸留分離と吸光定量 ジメチルアニリンで予備捕集したホウ素は、次のようにして、ホウ酸メチルエステルとして蒸留分離し、吸光定量した。

蒸留フラスコ (I) の側管 c からケイ酸ゲル管をはずし、ここから、まずリン酸 1ml を加え、次に塩化ホウ素のジオキサン溶液またはこれをクロロホルムでうすめたもので微酸性にする。このとき d から窒素を送って内容物をよくまぜる。クロロホルムを 100ml 加える。過剰の塩化ホウ素を除くため、窒素を送り込みながら、沸騰水中でフラスコを熱して、クロロホルムを蒸留して除く。冷やしたのち、メタノール 50ml を加えて同じように蒸留し、更に 50ml のメタノールを用いて蒸留を繰返す。

留出液は 40ml の 0.05N 水酸化カルシウムを含む 100ml の水と 1 滴のフェノールフタレイン指示薬溶液を入れた石英ビーカーに受け、かきまぜて十分アルカリ性であることを確かめる。これを少しずつ白金ざらに移し、水浴上で蒸発乾固する。得られた残サ中のホウ素を、既に報告した方法⁵⁾に従って吸光定量する。ただし、クルクミンによるホウ素の発色に際して 2 m. eq. の塩化カルシウムが共存することになるが、これによるわずかな誤差⁶⁾を無視する。

3 実験結果と考察

三塩化ホウ素の捕集を、ジオキサン、トリ-*n*-ブチルアミン、ジメチルアニリンなどを捕集剤に用いて試みた。

3・1 ジオキサンまたはトリブチルアミンによる三塩化ホウ素の捕集

3・1・1 ジオキサン 1,4-ジオキサンは、常温で三塩化ホウ素を発熱しながら吸収し、過剰のジオキサンにとける無色透明の結晶を生ずる。Holliday および Sowler¹¹⁾によると、この化合物は 1:1 の配位化合物である。著者は、四塩化ケイ素にジオキサンを加え、窒素を通じながら 90°C 以下で蒸留すると、ジオキサンおよび窒素に混在する微量の水によって加水分解されるほかは、全部の四塩化ケイ素が留出することを知った。次に、クロロホルムに三塩化ホウ素を約 0.025% とかした溶液約 250g を用い、これにジオキサン 25ml を加え、1 回蒸留してホウ素の分離を試みた。その結果、クロロホルムに伴ってホウ素約 50 μ g が留出した。留出したクロロホルム中のホウ素を定量するには、これを水酸化カルシウムでアルカリ性にして蒸発乾固し、得られた残サ中のホウ素を吸光定量した。以上の結果から、ジオキサンを加えると三塩化ホウ素の留出はほとんど全部おさえられるが、なお微量のホウ素が留出するので、ジオキサンは捕集剤として不適当であると判断した。

3・1・2 トリブチルアミン Piper および Rochow¹²⁾によると、トリ-*n*-ブチルアミンは四塩化ケイ素と反応しない。著者も、ジオキサンの場合と同じように実験して、これを確かめた。このアミンと三塩化ホウ素間の反応については報告が見あたらなかった。著者は、ジオキサンと同じようにして、クロロホルムにかした三塩化ホウ素の、このアミンによる捕集を試みた。捕集処理を 2 回繰返した結果、フラスコ (II) の残留物から約 10 μ g、留出したクロロホルムの中から 0.8 μ g のホウ素を見いだした。これからみると、トリ-*n*-ブチルアミンはジオ

キサンよりも、三塩化ホウ素の分離試薬としてすぐれているが、なお、生ずる配位化合物の安定度または蒸気圧について、詳しい検討が必要である。

3・2 ジメチルアニリンによる三塩化ホウ素の捕集

Johns および Kinney¹³⁾ によると、ジメチルアニリンは三塩化ホウ素に配位し、125~130°C でも安定な 1:1 の組成をもつ化合物をつくる。この化合物は水またはメタノールで容易に加水分解されて、それぞれホウ酸またはホウ酸メチルエステルを生ずる。Piper および Rochow¹²⁾ は、ジメチルアニリンと四塩化ケイ素とを混合するときの様子とこの系の熱分析の結果から、両者の間に付加化合物が生成するかどうか明らかではないが、生成するとしても、この化合物は室温で液体であり、著しく解離しているとした。

3・2・1 三塩化ホウ素の捕集 三塩化ホウ素と四塩化ケイ素は、それぞれ、沸点 12.5°C および 57.6°C の、いずれも加水分解しやすい液体である。また、これらに侵されも溶解もしない活せん用潤滑剤が見あたらない。従って、液体または気体として、定量的にこれらを分取して取扱うことが困難であり、その結果、微量かつ一定量の三塩化ホウ素を含む四塩化ケイ素を用意できなかった。なお、熱力学的考察によると、ホウ酸または酸化ホウ素は、四塩化ケイ素によって三塩化ホウ素にならない。以上の理由から、2・3・1 にのべたようにして実験し、各フラスコに残留するホウ素の量がしだいに減少する様子から、三塩化ホウ素が捕集される様子を調べた。なお、結論の正確を期するために、クロロホルムにとかした三塩化ホウ素を用いても実験し、留出したホウ素を 3・1・1 の場合と同じようにして定量した。このようにして得た結果を Table I に示す。

Table I ジメチルアニリンを用いる
三塩化ホウ素の分離

試料 (g)	各フラスコ Cとのジメ チルアニリン の添加量 (ml)	残留したホウ素の量 (μg)				留出した ホウ素の量 (μg)
		フラス コ (I)	フラス コ (II)	フラス コ (III)	フラス コ (IV)	
250	0	25	定量しない	定量しない		0.1
0	500	40	多量	約 10	0.0	定量しない
0	600	40	多量	14.1	0.0	0.1 定量しない
0	600	40	多量	20.1	0.1	0.0 定量しない

試料中のホウ素濃度：約 0.025%

フラスコ (III) および (IV) の残留物中および留出したクロロホルム中に、ホウ素の 0.1 μg 以下が見いだされたが、空試験値が 0~0.17 μg であることからみて、ジ

メチルアニリンによる三塩化ホウ素の捕集が完全であるとみることができる。フラスコ (II) の残留物中のホウ素は、蒸留の際に霧となってフラスコ (I) から混入してきたものと思われる。

3・2・2 ジメチルアニリンの必要量 および 無水ケイ酸の析出

予想されるように、塩酸ジメチルアニリンは三塩化ホウ素と反応しない。四塩化ケイ素中には、一般に、遊離の塩化ホウ素が含まれるから、ジメチルアニリンを加えるにあたっては、この塩化ホウ素に消費される量を考慮しなければならない。著者の経験によると、四塩化ケイ素 500 g に対して 40 ml 用いれば十分である。四塩化ケイ素の一部は、試薬および窒素にわずかに混在する水によって加水分解され、無水ケイ酸 300 mg 程度が析出する。これの生ずる様子からみて、この程度の量は、ホウ酸メチルエステルとしてホウ素を分離する際に、本法の精度以上に分離を妨げないものと判断される。

3・2・3 ホウ酸メチル蒸留分離 三塩化ホウ素の捕集操作で得られる残留物からホウ素を分離するのに、水またはアルカリで抽出することを試みたが、有機物層と水層との分離がわるく、また、ホウ素の分離成績についても思わしくなかった。残留物にメタノールを加えて蒸留し、留出液と残留物中のホウ素を定量したところ、ホウ素全量約 10 μg のうち約 50% ほどしか留出しなかった。この場合、残留物中のホウ素を定量するには、これにリン酸 1 ml を加え、硫酸と硝酸で処理し、約 30 分間硫酸白煙処理する。これの一部を採り、第 3 報⁹⁾ に従ってホウ素を分離したのち吸光定量した。分離成績がこのように不完全なのは、ジメチルアニリンと結合した三塩化ホウ素が、加水分解してホウ酸になったためであると考えられる。

これらのことから、捕集操作で得た残留物を塩酸で微酸性にしたのち、50 ml ずつのメタノールで 2 回蒸留することにした。塩酸を加えたのはジメチルアニリンの塩酸塩がメタノールにとけるためである。もし、酸性が強すぎると、メタノールとともに塩酸が留出して受器に多量のアルカリを必要とし、従って後の吸光定量が妨害される。このような場合には、留出物を蒸発乾固したのち、塩酸微酸性にし、第 3 報⁹⁾ に従って蒸留分離を繰返すか、または、分液して定量に用いることができる。しかし、これを避けるため、この過剰の塩酸を除くために、クロロホルムを加えて蒸留することにした。なお、捕集操作で得られた残留物の色は、初め黄または黄かっ色であるが、空気にふれると、変色して赤紫色になる。この色は、酸性になると透過光で赤味が見えなくなるから、この点まで塩化ホウ素のジオキサン溶液を注意して加える。場合

によつては、フラスコ内容物の約 0.5 ml を試験管にとり、水でうすめたのち、試験紙で酸性度が pH 2 付近であることを確かめることもできる。既知量のホウ素標準溶液を炭酸ナトリウムでアルカリ性にして蒸発乾固し、これにジメチルアニリンを加え、2・3・2 でのべたようにして行なったホウ素の蒸留分離の結果を Table II に示す。

Table II ホウ酸メチル蒸留分離による
ホウ素の回収率

ホウ素使用量 (μg)	定 量		ホウ素の回収率 (%)
	試料分取比	見いだしたホウ素の量 (μg)	
25.00	1/25	0.93	93
	1/25	0.85	85
1.00	1/1	0.84	84
1.00	1/1	0.23	93
1.00	1/1	0.22	89
平 均 88.4			

この結果から、ホウ素の定量値に対して、この蒸留分離による平均回収率 88.4% をもって補正した。

3・2・4 分析例 四塩化ケイ素中に不純物として含まれるホウ素を、本法で定量した例を Table III に示す。

Table III 高純度四塩化ケイ素中のホウ素不純物の量

試料の種類	試料採取量 (g)	見いだしたホウ素の量 (μg)	ホウ素の含量 (ppb)
A	541	4.9	9.1
B	552	2.7	4.9
"	538	2.3	4.1
C	500	0.2	0.4
"	532	0.0	0.0

空試験値は、ホウ素 0.00~0.17 μg 間をばらついて、一定しなかった。このため、1/10 ppb の値は確かでない。なお、試料 C を水素還元して金属ケイ素にし、これを石英するつば中で融解して棒状にしたものを帯融法で精製したところ、約 500 ohm $\cdot$ cm の P 型金属ケイ素が得られた。このことから、定量値が妥当であると見ることができる。

4 ま と め

半導体用高純度金属ケイ素の製造原料である高純度四塩化ケイ素中に、不純物として含まれる微量のホウ素の定量法を検討した。試料中に含まれる三塩化ホウ素の捕

集剤として、ジオキサン、トリ-*n*-ブチルアミン、ジメチルアニリンなどについて調べた結果、ジメチルアニリンを用いて次のようにして微量のホウ素を定量した。

試料にジメチルアニリンを加え、蒸留して四塩化ケイ素を除き、ホウ素をフラスコに残す。残留物を塩酸性にし、メタノールを加えて蒸留し、留出したホウ素をクルクミン法で吸光定量する。試料中に多量の塩化ホウ素があると、ジメチルアニリンを消費して、三塩化ホウ素の捕集を妨げる。試料 500 g を用いて 10⁻⁷% 程度まで定量できたが、空試験値が高いために 10⁻⁸% 程度は定量できなかった。

実験を手伝われた高畑正也氏に感謝します。また、助まして下さった東北大学教授小野健二、岡 好良の両先生に感謝するとともに、この研究の機会をあたえて下さった東海電極製造株式会社 技術研究所長 富田 彰博士と、発表を許可された同社に礼をのべます。

(昭和 36 年 4 月、日本化学会第 14 年会で講演)

文 献

- 1) H. C. Theuerer : *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 29 (1960).
- 2) G. H. Morrison, R. L. Rupp : *Anal. Chem.*, **29**, 892 (1957).
- 3) 辻 信雄, 阿部賢二 : 日本化学会第 12 年会 (1959).
- 4) F. A. Pohl : *Z. anal. Chem.*, **157**, 6 (1957).
- 5) 宮本正俊 : 本誌, **11**, 635 (1962).
- 6) 宮本正俊 : 同上, **12**, 32 (1963).
- 7) 中川雅直, 氏家誠一 : 日本化学会第 15 年会 (1962).
- 8) K. Brand, K. W. Kranz : *J. pr. Chem.*, **115** (2), 143 (1927).
- 9) 宮本正俊 : 本誌, **12**, 120 (1963).
- 10) M. W. Kelley : *Anal. Chem.*, **23**, 1335 (1951).
- 11) A. K. Holliday, J. Sowler : *J. Chem. Soc.*, **1952**, 11.
- 12) J. S. Piper, E. G. Rochow : *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4318 (1954).
- 13) R. G. Jones, C. R. Kinney : *ibid.*, **61**, 1378 (1939).

☆

Determination of microamounts of boron in highly pure silicon tetrachloride. (Studies on absorptiometric determination of microamounts of boron. IV.) Masatoshi MIYAMOTO (Technical Research Lab., Tokai Electrode Mfg. Co., Fujisawa)

Microamounts, 10⁻⁷%, of boron in a highly pure silicon tetrachloride as an intermediate for semi-conductor silicon has been determined absorptiometrically by the following procedure : To about 500 g of a sample, 40 ml of N,N-dimethylaniline is added and the silicon tetrachloride is expelled by distillation with an aid of dried nitrogen stream.

By this procedure, boron present as chloride remains in the residue forming a coordination compound with aniline. Chloroform is added to

the residue and distilled out to assure the expelling of silicon tetrachloride. Boron in the residue is separated as methyl borate by distillation with methanol and determined absorptometrically by the method previously reported.

Because of a high blank value, determination

of $10^{-8}\%$ boron has not been achieved. Dioxane and tri-*n*-butylamine have also been tested as other possible collectors of the boron trichloride, whereby the latter but the former has showed the possibility.

(Received July 13, 1962)

aldrin, Tedion, heptachlor, Dibrom, DEP の簡易定量*

後藤 真康, 佐藤 六郎**

aldrin, Tedion, heptachlor, Dibrom, DEP の原体の赤外分光分析による定量を行なった。

これらはいずれも、二硫化炭素、ジメチルホルムアミド、クロロホルム+二硫化炭素などにとかし、適当な key band の吸収率を測定することによって、予備的操作を加えることなしに簡易定量を行なうことができた。得られた結果を他の化学的定量法による分析値と比較した。

赤外分光分析による農薬の定量についてはすでに多くの報告がなされているが、その多くの場合には分析精度と正確度の向上のためにクロマトグラフィーなどの予備操作を行ない、または base line 法、補償法などを行っている。しかし、工場における品質管理などの routine な分析法としてはできるだけ操作の簡便なものが好ましい。近年、赤外分光光度計の性能が向上したため、適当な溶媒と key band を選べば、試料溶液の吸光度を直接測定するだけで、ある程度の精度をもった分析が可能なる場合がある。

本報では、数種の農薬原体について、赤外吸収スペクトルによる簡易定量を行なった結果を報告する。

key band としては、対象となる化合物に specific であり、不純物の影響をうけない吸収を選ばなければならない。しかし、本報で扱う農薬の原体では、不純物を分離することができず、従ってその影響を検討することができないので、やむをえず次のような方法で key band を選定した。すなわち、赤外スペクトルによる定量分析においては不純物の影響があれば、主に正の誤差を生ずると思われる。従って、対象化合物に specific な吸収をいくつか選び、そのおのおのについて検量線を作成して試料を分解し、最も低い分析値を与える波長を key band とした。

このようにすれば、不純物の量が少なく、種類が一定

な物質の routine な分析としては、最も確からしい値が得られるはずである。さらに比較検討のため、他の化学分析法による分析を行ない、その結果を照合した結果は、本報記載の農薬についてはほぼ満足な結果が得られ、上記の方法が実用しうることがわかった。

1 aldrin, Tedion, heptachlor, Dibrom の分析

これらはいずれも二硫化炭素に易溶なので、同じ方法により分析が可能である。標準試料の二硫化炭素溶液の赤外スペクトルを Fig. 1 に示す。

1.1 分析法

適量の標準試料を共せん試験管にひょう取し、10ml の二硫化炭素を加えてとかし、厚さ 1mm の食塩窓固定セルにとり、同じ厚さのセルに二硫化炭素を入れたものを補償光路において赤外スペクトルを測定した。測定装置は日立製赤外分光光度計 EPI-2 型、食塩プリズム、等波数式を用い、分解能 $2.5\text{ cm}^{-1}/10\mu$ 、 $3500\sim 650\text{ cm}^{-1}$ を 10 分間で測定した。本測定装置では、チャート用紙上に透過率目盛が印刷されているので、透過率 0%, 100 % のペンの位置が正しくチャートに印刷された 0%, 100 % の位置と一致するよう、常に装置を調節したのち測定を行なった。主な吸収数値所について、透過率をチャート上で読みとり、吸光度 $= 2 - \log$ 透過率の式により吸光度に換算した。同じセルに二硫化炭素を入れたものにつ

* 赤外吸収スペクトルによる農薬の分析 (第1報)

** 農林省農薬検査所：東京都北多摩郡小平町鈴木新田