リン中の微量炭素の定量^{*1,*2}

(昭和42年8月23日受理)

中根正典・石井英一・大角泰章・三宅義造^{*3}

リン中に存在する微量炭素の定量法を確立する目的で研究を行なった。すなわち燃焼法とガスクロマトグラフ法を組合わせた方法を採用し、定量条件について検討した。方法の骨子はリン試料を燃焼させることにより、含まれる炭素質不純物を完全に炭酸ガスに変え、これを捕集したのちガスクロマトグラフ法により定量するわけであるが、主としてリンの燃焼に問題があったので二、三の検討を行なった結果、燃焼炉に接続して酸化銅充てん層を設けることにより、再現性ある結果を得ることができた。

本法の分析精度は、炭素量が 33.7 および 365.9 ppm の場合の相対標準偏差はそれぞれ 6.7% および 4.6% であった。また本法の定量限界は 10 ppm を若干下回った。

1 緒言

著者らは現在電子工業材料として使用できる高度に精製されたリンの製造について研究を行なっている。そしてこれまで微量ヒ素・イオウ・セレンなどの除去について検討を加え、現段階においてももっとも効果的と考えられる精製法を確立し、すでに報告した^{1,2)}。

引続いて分離除去が困難とされている炭素質不純物の除去方法の検討に着手したが、リン中の炭素の定量法として定まった方法は見当らず、そのため精製効果を確かめることが困難であったので、まず第一に分析法の確立が先決と考え本研究に着手した。

一般に無機物中の炭素の分析法としては、抽出系として真空溶融法とキャリアーガス法の二系統に分類できるが、発生ガスの定量法としては容量法、重量法をはじめとして電気伝導度法や質量分析法などが一般に広く利用されている。一方最近ガスクロマトグラフィーの分野では微量成分の分析法が開発され、その簡便さと高感度が期待できる点で、急速に利用されはじめていることは周知のとおりである。

著者らは本研究を行なうにさいして従来の方法を比較検討した結果、金属ナトリウム中の微量炭素の定量を行なった Mungall³⁾の方法に準じて、燃焼法とガスクロマトグラフ法を組合わせることにより、リン中の炭素質不純物を二酸化炭素として定量する方法を採用した。しかし実際実験を行なってみると、試料の燃焼に問題があったので、検討の結果試料燃焼部に若干改良を加えることにより、比較的簡単にしかも再現性よく定量できる方法を確立したのでその結果を報告する。

2 装置および分析方法

2.1 装置

本実験において使用した装置は最終的には図1に示したもので

*1 この報文を「高純度リンの製造に関する研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)、大角、中根、石井、三宅、工化、68、926(1965)。

*3 Masanori NAKANE, Eiichi ISHII, Yasuaki OSUMI, Yoshizo MIYAKE 工業技術院大阪工業技術試験所：池田市緑ヶ丘1丁目。

1) 大角、石井、中根、三宅、工化、68、920(1965)。

2) 大角、中根、石井、三宅、工化、68、926(1965)。

3) T. G. Mungall, J. H. Mitchen, D. E. Johnson, *Anal. Chem.*, 36, 70(1964)。

あるが、この装置は大別してガス精製装置、試料燃焼部、二酸化炭素捕集部とその定量装置の四つの部分からなりたっている。以下装置の各部について簡単に説明する。

2.1.1 ガス精製装置 重クロム酸カリウム飽和硫酸⑤により洗浄された酸素および窒素ガスは、電気炉⑦、⑧によってそれぞれ 1000°C および 800°C に加熱された石英細片(3~10 mesh)層⑨および酸化銅層⑩を通過したのち、あらかじめ水酸化カリウムを充てしたU字管⑪、⑫、⑬を通して精製した。

2.1.2 試料燃焼部 内径 2 cm、長さ 1 m の透明石英管に、一方の端から約 20 cm 離して酸化銅約 350 g を充てんする⑭(この場合酸化銅の層は約 35 cm の長さになる)。分析のさいこの部分は電気炉⑯により 750~800°C に加熱する。試料は他端より石英ポートに入れてそう入するが、この部分は独立した環状炉(約 20 cm)⑮を設け試料の燃焼に使用する。

2.1.3 二酸化炭素の捕集部 捕集用トラップ⑲は荒木⁴⁾によって考案されたものを使用した。冷却剤として液体酸素を使用した。これは液体窒素を使用した場合、酸素自体が若干捕集され、ガスクロマトグラフ装置で定量する場合増圧となり、ガスもれの原因となるためである。

2.1.4 二酸化炭素定量装置 以上のようにして捕集した二酸化炭素は、柳本製ガスクロマトグラフ装置 GCG-3 D 型を用いて定量した。用いたカラムは 60~80 メッシュのシリカゲルを 5

図1 リン中の炭素定量装置

1: 流速計, 2: バイパスコック, 3: 燃焼ガス調節弁, 4: 空ビン, 5: $K_2Cr_2O_7$ 飽和硫酸, 6: ソーダ石灰塔, 7, 9, 16, 18: 電気炉, 8: 石英細片充てん, 10: CuO 充てん, 11: ソーダ石灰, 12, 13, 14: KOH , 15: 安全弁 (Hg), 17: 試料燃焼室, 19: CuO 充てん, 20: 切替コック, 21: $Mg(ClO_4)_2$, 22: 液体酸素ジュワービン, 23: CO_2 捕集トラップ, 24: 洗気ビン (水)

4) 荒木、加藤、分析化学、11、533(1962)。

mmφ のステンレスパイプに充てんした長さ 1 m のもので、カラム温度は 50°C で使用した。キャリアガスはヘリウムを用い、流速は 60 ml/min に調節した。検出器の感度はセル電流 200 mA、記録計の感度は 2 mV フルスケールにおいて使用した。

2.2 分析方法

図 1 に示した装置を用いて、実際の分析操作はつぎのように行なった。

分析をはじめるとまず酸素を空送入し各電気炉を所定の温度に加熱し、燃焼管や石英ボートを数時間加熱処理して、炭素および炭素質物質のコン跡を除去しておく。以上の予備操作が終了したら燃焼炉 ⑩ の加熱をやめ、燃焼部を常温まで冷却する。石英ボートを取り出したのちあらためて酸素の送入を行ない装置内の空気を完全に置換する（この場合切換コック ②③ をトラップ側に切換えておく。またトラップはまだ冷却してはいけない）。つぎに試料をそう入するが、試料の予期しない発火を防ぐために、コック ② を排気側に切り換え窒素ガスで装置内をおきかえたのち、あらかじめ秤量しておいたリン試料をすばやく所定の位置に入れ、直ちに装置を連結して窒素ガスの送入をつづける（この間にトラップは液体酸素中に浸漬し冷却する）。約 5 分後窒素の送入をとめ、コック ② をトラップ側に切り換えたのち酸素の送入を始める。このさい流速計のバイパス ② を開き酸素の流速を 5 l/min とし、出口における流速が 300 ml/min になるようにガス調節弁 ③ を開いて酸素の一部を放出して調節する。約 3 分経過後燃焼炉 ⑩ のスイッチを入れ加熱を開始する。発火と同時にガス調節弁 ③ を閉じて酸素の供給量を増加させ、リンの燃焼を完全にする。燃焼が終わったら流速計のバイパス ② を閉じ 300 ml/min に調節し、加熱を続け約 30 分（900°C に達したのち 10 分間）経過後、トラップ ③ のコックを閉じ二酸化炭素の捕集を終了する。

トラップを液体酸素で冷却のまま、ガス通過の出口のほうからアスピレーターで吸引し、コックを閉じた後ガスクロマトグラフ装置に装着し、常温にもどしてから試料ガスを導入する。

得られたガスクロマトグラムのピークからその面積（半幅×高さ）を算出し、あらかじめ求めた検量線より試料中の炭素量を求める。

3 実験およびその結果

3.1 石英細片を充てんした場合

まずはじめに、図 1 の ⑩ の部分に石英細片を充てんして分析を行なった。しかし得られた結果はまったく再現性がなく、とくに黄リン試料の場合においてその傾向は著しかった。しかし葡萄糖を用いて調整した炭素基準溶液を用いて行なった予備実験においては、きわめて良好な再現性が得られた点からみて、試料自体の燃焼が完全でないこと、炭素質不純物が完全に二酸化炭素に転換せず、一酸化炭素のような状態で素通りしていることなどに原因があると判断した。そこで石英細片を充てんした層に続いて 800°C に加熱した酸化銅層を設け分析を行なったところ、結果はほとんど前と同様で定量的結果は得られなかった。黄リンは供給する酸素量を調節することにより燃焼時間を延長させること、すなわち試料を徐々にしかも完全に燃焼させることはまったく困難である。そこで著者らは適当な助燃剤のようなものの添加が必要であると考えたにいたった。

3.2 酸化銅充てん層の検討

以上のような観点から著者らは、直接酸化銅を充てんした場合について定量を行なってみた。使用した装置は図 1 に示したとおりであり、これによって得られた結果を表 1 に示した。表には便宜的にリン試料 1 g あたりのピークの面積をもって示した。

表 1 酸化銅充てん層を用いた場合

試料 実験 番号	黄 リ ン			赤 リ ン		
	試 探 取 量 (g)	ピ ー ク 面 積 (mm ²)	mm ² /g	試 探 取 量 (g)	ピ ー ク 面 積 (mm ²)	mm ² /g
1	0.22	29.3	133	0.1996	271.2	1357.6
2	0.29	36.5	126	0.2020	273.9	1356.4
3	0.30	33.4	111	0.2012	263.4	1309.1
4	0.35	46.6	133	0.2004	294.8	1470.9
5	0.38	45.9	121	0.2006	288.6	1438.5
6	0.45	58.2	129	0.2012	265.7	1320.6
7	—	—	—	0.2009	264.5	1316.6
平均値	125.5 ± 8.4 mm ² /g ; ± 6.7%			1367.1 ± 63.4 mm ² /g ; ± 4.6%		

この結果をみると、測定値には良好な再現性のあることがわかる。すなわち黄リンの場合繰返し精度は 125.5 ± 8.4 mm²/g で相対標準偏差は 6.7%、赤リンの場合はさらに精度よく 1367.1 ± 63.4 mm²/g で 4.6% とはじめて良好な結果を得ることができた。これら実験における装置内の変化を観察すると、3.1 の場合石英細片を用いた充てん層の直後にリンの燃焼生成物である五酸化リンが析出していたものが、この実験では五酸化リンの析出はまったく認められず、完全に酸化銅層に捕捉されていることがわかった。

いま試みに、この場合のリンの処理量とピーク面積より算出した mm²/g を示したのが図 2 である。酸化銅充てん層中に五酸化リンが完全に捕捉されている間は、結果に良好な再現性が得られるが、五酸化リンが析出しはじめると同時に測定値はまったく再現性がなくなり、石英細片を充てんした 3.1 の場合と何ら変わるころがないことがわかった。

酸化銅層において五酸化リンが捕捉されている間は再現性のある結果が得られるが、五酸化リンが析出しはじめると直ちに再現性がなくなるという実験事実からこの原因をつぎのように推論した。すなわち一般に燃焼法による炭素の定量においては、不完全燃焼により生じた一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するため、酸化銅が使用されているが、本実験においても酸化銅層を通過することにより、不完全燃焼により生じた一酸化炭素が完全に酸化される。しかしこの場合に酸化銅が生成した多量の五酸化リンと反応

図 2 酸化銅充てん層の効果
CuO 120 g 使用

し、その表面がリン化合物に変化するともはや一酸化炭素を酸化する能力がなくなり、そのため測定値の再現性が低下するものと思われる。ただしどのような化合物が生成しているかについて、分析後の酸化銅層と種々の銅-リン化合物（酸化銅、リン化銅、リン酸銅、メタリン酸銅など）とのX線回折図を比較したが明確な結論は得られなかった。

3.3 検量線

以上酸化銅を充てんすることにより、リン中の炭素を定量し得ることがわかったので、つぎにリン共存時における検量線を求めてみた。

ブドウ糖 (NBS Standard) を用いて調整した基準溶液の一定量を取り、これに精製黄リンの一定量を加えたものを用いて 2・2 の方法により定量を行なった。得られた測定値から、リン使用量に応じたブランク値と装置自体の空試験値を差引いた値を示したのが表 2 および図 3 であり、0.005~0.1 mg の実験範囲においては良好な直線関係が得られた。試みに炭素基準溶液のみを用いて定量した結果も表中に示したが、再現性の点は勿論正確性の点でも本定量法はかなり良好であると考えられる。

3.4 空試験値と定量限界

本実験においてもっとも注意したことは空試験値の問題であ

表 2 検量線 (リン共存時)

使用黄リン：再蒸留黄リン、炭素量 $30.4 \pm 3.5 \text{ mm}^2/\text{g}$ 、空試験値 40.9 mm^2

炭素量 (mg)	黄リン採取量 (g)	ピーク面積 (mm^2)	空試験値差引き (mm^2)	リン炭素量差引き (mm^2)
0.005	0.18	65.1	24.2	18.7
0.01	—	83.7	42.8	—
	—	86.0	45.1	—
	—	84.8	43.9	—
	—	83.4	42.5	—
0.01	0.12	84.5	43.6	39.9
	0.22	87.9	47.0	40.4
	0.31	86.5	45.6	36.2
0.03	0.09	152.9	112.0	109.3
0.05	0.34	245.8	204.9	194.6
0.07	0.13	307.6	266.7	262.7
0.01	0.22	424.1	383.3	376.5

図 3 検量線 (黄リン+炭素基準液)

る。このことは微量炭素の定量の場合ことに重要であり、 SN 比を上昇させるためには検出器の感度を上昇させる一方、装置自体の空試験値をできるだけ減少させなければならない。本法において空試験値を増大させる主な根源として、燃焼に使用する酸素ならびに石英ボートなどが考えられるが、これらは図 1 に示したガス精製装置を用いて精製することにより、またボートは使用前あらかじめ十分加熱処理を行ない、できるだけその根源を除去するよう心がけた。空試験値についての測定例を表 3 に示したが、分析時の条件で得られた空試験値は平均して $41.4 \pm 2.9 \text{ mm}^2$ であり、これは 0.011 mg の炭素量に相当した。なお燃焼管のスリ合わせ部分に使用するグリースは最小限にとどめ、いたずらに空試験値を増大させることのないよう注意することが肝要である。

表 3 空試験値の測定

酸素流速 300 ml/min ; 30 min

	空試験値の種類	空試験値 (mm^2)
1	酸素のみ (常温)	16.0
2	酸素のみ (分析時の条件)	27.7
3	酸素+石英ボート	42.3
	(あらかじめ加熱処理したものの、分析時の条件)	41.9
		40.1
平均 $41.4 \pm 2.9 \text{ mm}^2$ (0.011 mg 炭素に相当)		

最後に本法における定量限界であるが、空試験値の標準偏差の 3 倍、すなわち約 10 mm^2 の差が、ピーク面積と空試験値において得られれば定量可能であると考えた。また黄リン試料の採取量を完全燃焼させるための安全率をみこして平均 $0.3 \sim 0.4 \text{ g}$ とすると 10 ppm を若干下回るものと考えられる。

4 結 語

高純度リンを製造する目的で、炭素質不純物の除去を検討すべく研究に着手したが、リン中の微量炭素の分析法として確立された方法がないので、まず分析法の確立のため本研究を行なった。

この目的のため、燃焼法とガスクロマトグラフ法を組合わせた方法を採用したが、リン試料を完全に燃焼させることに問題があったので、種々検討した結果、燃焼炉に接続して酸化銅充てん層を設けることにより再現性ある結果を得ることに成功した。

本法による分析の精度は、例えば炭素量が 33.7 と 365.9 ppm の場合相対標準偏差はそれぞれ 6.7% および 4.6% であった。さらに本法の定量限界は 10 ppm を若干下回るものと考えられた。なお分析精度はもし試料採取量を大きくした場合さらに上昇するものと考えられるが、その反面試料の取り扱いおよび燃焼における困難性が増加することが推察される。

(昭和 40 年 10 月、第 11 回化学系学協会講演会発表)

終りに本研究に対し種々御助言下さった当所第 5 部鈴木技官に感謝します。