

技術報告

燃焼-非水溶媒中の電量光度滴定法によるケイ素、
タンタル、チタン合金中の微量炭素の定量田中龍彦[®]，九津見啓之，秦野 浩，吉森孝良*

(1988 年 11 月 11 日受理)

燃焼が困難と言われる金属を管状電気抵抗加熱炉を用いて完全燃焼させる条件を確立し，非水溶媒電量光度滴定を用いる微量炭素の正確な定量法を開発した．又，終点検出感度を上げるため，電解液組成について検討した結果， $7 \times 10^{-4} \text{ w/v\%}$ のチモールフタレイン指示薬濃度を用いたときに最も感度が良く，ショ糖標準溶液中の $0.03 \mu\text{g}$ の炭素が標準偏差 $0.01 \mu\text{g}$ で正確に定量できた．高純度ケイ素は，鉄とスズのそれぞれ試料量の 2 倍以上を助燃剤として用い，約 1400°C で完全燃焼できることを見いだした．粉末タンタルでは試料の等量のスズが，又チタン合金では試料の 2 倍量の銅が助燃剤として適当であることが分かった．それら金属試料中に含まれる 4 ppm から 54 ppm の炭素が数 ppm の標準偏差で定量できた．

1 緒 言

炭素はほとんどの金属中に存在し，金属の物理的，化学的性質に著しい影響を及ぼすと言われている．特に最近では，炭素含有率が極めて低い新機能材料が実用化されており，それら無機材料中の微量炭素の定量は重要な課題になっているが，そのような材料に対して信頼できる微量炭素の化学分析法はまだほとんど開発されていない．

金属中の炭素の定量法としては，試料を酸素気流中で燃焼し，発生した二酸化炭素を測定する方法が一般的である．この定量法では完全な燃焼が必要条件となるが，最近の無機材料には燃焼中に安定な酸化皮膜を形成して燃焼が困難もしくは不可能になり定量できないものがある．例えばケイ素はその一つで，助燃剤を添加せずに高周波誘導加熱炉を用いて加熱すると^{1)~4)}，ケイ素試料の純度によってはわずかしこ溶融しないために二酸化炭素の抽出に長時間を要する．しかし，そのような試料でも，適当な助燃剤を使用することによって燃焼を完全にすることも可能になる場合もあり得るが，助燃剤についての検討はなされていない．

そこで本研究では，ケイ素を管状電気抵抗加熱炉を用いて完全に燃焼させることができるような助燃剤を選択し，試料中の微量炭素を正確に定量することを試みた．又，タンタル及びチタン合金の最適燃焼条件についても検討した．

2 実験方法

2.1 試 薬

試薬はすべて特級品を用いた．電解液の組成は既報⁵⁾のものとはほぼ同じで， $3.5 \text{ v/v\%}$ 2-アミノエタノール， $3.5 \text{ v/v\%}$ 水， $3.5 \text{ w/v\%}$ ヨウ化カリウム及びチモールフタレイン指示薬を含む N, N -ジメチルホルムアミド溶液である．

2.2 装 置

使用した炭素定量装置は既報⁵⁾と同じであるが，酸素精製部の水分吸収用過塩素酸マグネシウムは取り外した．これは二酸化炭素の吸収に用いたソーダタルクに水分の大部分が吸収されと考えたからで，この措置によるから試験値並びに炭素の定量結果への影響は全く見られなかった．なお，本報でのから試験値は，装置，酸素，燃焼ボート，ボートカバー及びボート下敷きから生ずる炭素量を指す．

* 東京理科大学工学部：162 東京都新宿区神楽坂 1-3

2.3 実験操作

2.3.1 助燃剤の前処理 助燃剤として用いたスズ、銅及び鉄は、次のような洗浄処理を行った。スズ：粒状スズを 6 M 塩酸中で 5 分間超音波洗浄し、水で数回洗浄後、アセトン、次いで石油ベンジン中で各 20 分間超音波洗浄した。次に、真空デシケーター中で 30 分間減圧乾燥し、更に 80 °C で 30 分間真空乾燥して直ちに用いた。銅：粒状銅又は一片が約 0.1 g 程度になるように切断した銅線を酢酸 (1:20) 中で 20 分間超音波洗浄し、水で数回洗浄後、スズと同様に処理して直ちに用いた。高純度鉄：厚さ 0.7 mm の鉄板を約 2 mm 角に切断したものを 0.5 M 硝酸中で 3 分間超音波洗浄し、水で数回洗浄後、スズと同様に処理して直ちに用いた。鉛は市販の高純度品で、洗浄を行わずにそのまま用いた。

2.3.2 金属中の炭素の定量操作 定量操作の手順はおおむね既報⁵⁾と同じである。高アルミナ質の磁器燃焼ボート {日本化学陶業製 SSA-H, サイズ No.6A} 並びに試料燃焼管の破損を防ぐために使用する不透明石英ガラス製のボートカバー及びボート下敷きは、使用に先立ち次のように処理した。すなわち、6 M 塩酸中で約 1 時間煮沸後、水を数回取り替えながら煮沸して塩化物イオンを除いてから加熱乾燥し、乾燥剤を入れていないデシケーター (すり合わせ部分にはワセリンなどを塗らない) 中に保存した。これらは、使用前に燃焼管中、酸素を通じながら 1200~1400 °C で約 1 時間から焼きし、そのまま燃焼管内に保存した。又、ボート挿入用の石英ガラス棒も約 5 分間から焼きしてから使用した。酸素流量は 200 ml/min とした。

3 結果及び考察

3.1 指示薬濃度の検討

既報⁵⁾では、チモールフタレイン指示薬の濃度が 2.3×10^{-3} w/v% の電解液を用いて 0.16 μ g の炭素を標準偏差 0.02 μ g で定量できたが、更に微量の炭素を定量するためには終点検出感度を上げなければならない。

そこで、指示薬濃度の異なる数種類の電解液を使用して、滴定終点の検出感度への影響を検討した。Fig. 1 は、一例として指示薬濃度が 2.3×10^{-3} w/v%⁵⁾ 及び 7×10^{-4} w/v% の電解液について、終点 (透過率 65%) 近傍の透過率変化を比較したものである。その結果、 7×10^{-4} w/v% のチモールフタレイン濃度の電解液が、二酸化炭素濃度の変化に対する透過率の変化が最も大きかった。従って、以降の実験では 7×10^{-4} w/v% のチモールフタレイン指示薬を含む電解液を使用した。

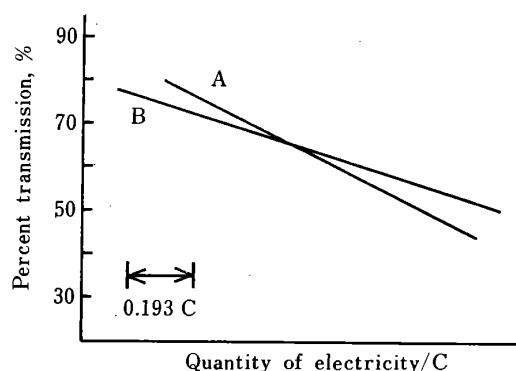


Fig. 1 Effect of thymolphthalein concentration on determination of end point

A: 7×10^{-4} w/v% thymolphthalein; B: 2.3×10^{-3} w/v% thymolphthalein

この指示薬濃度の電解液を用いてショ糖標準溶液中の炭素を定量した結果、0.03 μ g の炭素が標準偏差 0.01 μ g で正確に定量することができた。又、0.11~0.54 及び 1.09~232 μ g の炭素量での相対標準偏差は、それぞれ 10 及び数 % 以下であった。

3.2 助燃剤の検討

燃焼困難な金属の燃焼に不可欠で、よく使用される助燃剤のうちスズ、銅、鉄及び鉛を取り上げ、まずそれら金属中に含まれる炭素を定量した。その結果を Table 1 に示す。燃焼温度は、銅の場合は 1200 °C、ほかは 1300 °C とした。燃焼時間は、鉄については 60~90 分間、ほかは 30~60 分間であった。又、高純度鉄の場合には、試料とほぼ等量の特級試薬の粒状スズを高純度鉄の上にかぶせて燃焼させた。

Table 1 Determination of carbon in various fluxes

Sample	C found, ppm		Comparative values, ppm
	Mean	$\hat{\sigma}^a$	
Tin (Leco)	4.3	0.3	3.6 ^b , 4.6 ^c
Tin drop (Analytical-grade)	0.8	0.1	—
High-purity iron	10.2	0.2	10.2~11.1 ^d
Copper wire (2 mm ϕ)	4.0	0.3	4.2 ^c
Copper (Leco)	4.2	0.1	—
Oxygen-free copper	2.3	0.3	2.1 ^b , 1.9 ^c
High-purity lead (99.9999%)	5.4	0.5	—

a) standard deviation calculated from range; b) values obtained by combustion-nonaqueous coulometric photometric titration (ref. 5); c) values obtained by combustion-nonaqueous photometric titration (ref. 6); d) values obtained by titration as in c), combustion-pulse coulometry (ref. 7) or wet decomposition-nonaqueous titrimetry (ref. 8). Data are obtained by 3 runs.

助燃剤用として頒布されているスズ及び銅中の炭素含有率は、特級試薬あるいは無酸素銅のそれよりも高かった。Table 1 の結果より、それぞれの金属の炭素含有率及び燃焼状態から判断すると、炭素含有率並びに融点のかなり低いスズが助燃剤として最も好ましく、次に銅が適当である。鉄と鉛を比較すると、鉛は鉄より炭素含有率が低いものの、燃焼時にボートが割れてガラス状の酸化物が流れ出し、試料燃焼管を破損することが多いので助燃剤としては適当とは言えない。従って、実試料の燃焼では、市販特級の粒状スズ、無酸素銅、高純度鉄、高純度鉛の順に助燃剤としての適否を検討した。

3.3 ケイ素中の炭素の定量結果

定量に先立ち、3.2 で取り上げた各種の助燃剤を用い、1200~1400 °C に加熱してケイ素の燃焼状態を調べた。スズ又は銅を助燃剤とした場合、ケイ素は全く燃焼しなかった。鉄を用いた場合では、鉄は燃焼したが、ケイ素は一部だけしか燃焼しなかった。このときの鉄の量は試料量の約 5 倍で、ケイ素の完全な燃焼には更に多量の鉄が必要であると思われたが、助燃剤中の炭素量が大きくなりすぎて定量困難になるため、それ以上の検討は行わなかった。鉛を用いた場合もケイ素の一部は燃焼していたが、予想されたように燃焼ボートが割れてガラス状の酸化物が流れ出し、試料燃焼管を破損することが多かった。一方、アルゴン気流中で前もってケイ素と各種助燃剤の合金を加熱して作ってから燃焼することも試みたが成功しなかった。

燃焼が困難な金属の場合に、複数の助燃剤を用いれば完全燃焼が達成されることも多い。そこで、鉛を除く 3 種類の助燃剤を適当に組み合わせてケイ素の燃焼を試みた。その結果、鉄とスズを組み合わせることによってのみ、ケイ素を完全に燃焼できることが分かった。具体的には、ケイ素試料の約 3 倍量の鉄を敷いた上に試料を置き、その上に更に 3 倍量のスズをかぶせて 1400 °C で燃焼できた。なお、細かくしたケイ素試料では、スズと鉄の量をそれぞれ試料量の 2 倍程度に減らしても完全に燃焼することができた。

得られた最適燃焼条件下、高純度ケイ素（チョクラスキー法による p 型単結晶; 抵抗率 7.5 Ω cm）中の炭素を定量した結果を Table 2 に示す。ケイ素試料は、(1) ダイヤモンドカッターで約 0.5 g の小片に切断したもの、(2) 更にそれをステンレス製乳鉢と乳棒を用いて約 100 メッシュに砕いたものであり、次のように洗浄した。すなわち、硝酸 (1:1) 中で 30 分間超音波洗浄し、水で数回洗浄後、アセトン、次いで石油ベンジン中

Table 2 Determination of carbon in high-purity silicon^{a)}

Form of silicon	Si/flux ratio (w/w) (Si : Sn : Fe)	C found, ppm	
		Mean	σ^b
100 mesh	1 : 3 : 3	4.2	1.1
	1 : 2.5 : 2.5	4.5	1.4
	1 : 2 : 2	4.0	1.1
Pieces	1 : 3 : 3	4.2	1.0

a) p-Si, Czochralski-grown (resistivity 7.5 Ω cm);

b) standard deviation calculated from range. Data are obtained by 3 runs.

で各 20 分間超音波洗浄した。これを真空デシケーター中で 30 分間減圧乾燥し、更に 80 °C で 30 分間真空乾燥して直ちに分析した。

硝酸 (1:1) 中での超音波洗浄時間を 10 分間にしたケイ素試料の分析では著しくばらついた結果が得られた。これは、ケイ素の表面が長期間の保存、ダイヤモンドカッターでの切断あるいはステンレス製乳鉢での粉碎によってかなり汚染され、硝酸による 10 分間程度の超音波洗浄では除去できないことに起因するものと思われる。

Table 2 から明らかなように、燃焼が困難と言われるケイ素でも、適当な助燃剤を用いて分析することができた。なお、試料採取量は約 0.5 g、燃焼所要時間は 120~150 分間、から試験値は 5~8 µg であった。

3.4 タンタル及びチタン合金中の炭素の定量結果

粉末タンタル試料の洗浄は、硝酸濃度を 2 M にした以外は先のケイ素の場合と同じ方法によった。又、燃焼条件は JIS の方法⁹⁾に準じ、試料とほぼ等量のスズを助燃剤として試料にかぶせ、1400 °C で燃焼した。2 種類の粉末タンタル試料中の炭素を定量した結果を Table 3 に示す。得られた結果は、他所の分析値とほぼ一致する満足なものであった。

JIS の方法⁹⁾はから試験値が高いため、炭素含有率 0.001 % 以上のタンタル試料に適用されている。しかし本法では、燃焼管、ボートカバー、ボート下敷きなどは磁製器具の代わりに石英ガラスを用い、装置の接合部はすべてすり合わせとし、又から焼きした磁器燃焼ボートは大気に触れさずことなく試料の燃焼に使用するなど、JIS 法⁹⁾を改良してから試験値をかなり低くできたので (5~8 µg)、タンタル中の 10 ppm 以下の炭素も定量が可能である。

試料のチタン合金 (15 Mo-5Zr-3Al) はモリブデンを

Table 3 Determination of carbon in tantalum powder and titanium alloy (15Mo-5Zr-3Al)

Sample	Sample/flux ratio (w/w)	C found, ppm		Comparative values, ppm
		Mean	$\sigma^a)$	
Tantalum powder	(1)	28	2	27 ^{c)}
	(2) ^{b)}	41	1	40~49 ^{d)} , 38 ^{c)}
Titanium alloy	Ti : Sn = 1 : 2	46	4	—
	Ti : Cu = 1 : 2	54	3	—

a) standard deviation calculated from range; b) sample used for cross check test; c) value estimated by the manufacturer; d) values obtained by combustion-manometry, -conductometry or -coulometry (ref. 9); e) value obtained by combustion-nonaqueous titrimetry (ref. 10). Data are obtained by 3 runs.

含むが、このような金属試料を燃焼すると酸化モリブデン(VI)が昇華して、比較的低温の低い酸化銅(II)の表面に析出し、酸化銅(II)の酸化能力を低下させるおそれがある。そこで本法では、試料燃焼管出口の低温部に石英ウールを軽く詰めて酸化モリブデン(VI)を除去した。厚さ 1 mm の板状のチタン合金試料は約 4 mm 角に切断し、粉末タンタルと同様に洗浄して直ちに分析した。助燃剤には試料量の約 2 倍量のスズあるいは銅を試料の上にかぶせて 1300°C で完全燃焼したが、Table 3 から明らかなように、助燃剤に銅を用いた結果のほうがスズを用いた場合に比べて高いことから、このチタン合金の燃焼に用いる助燃剤としては銅のほうが適当と思われる。又、助燃剤から生ずる炭素量を低下させるため、助燃剤量を試料とほぼ等量に減らして炭素を定量したところ、燃焼と炭素の抽出は不十分であった。

なお、粉末タンタル及びチタン合金の試料採取量は約 0.5 g、燃焼時間は 120~150 分間、から試験値はケイ素の分析の場合と同程度であった。

本研究を行うに当たり、ご助言などをいただいた(株)日立製作所武蔵工場の石割修一氏に厚く感謝する。

(1987 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 36 年会において一部発表)

文 献

- 1) V. V. Balabanov, A. D. Zorin, V. M. Kedyarkin, A. I. Sud'in : *Zh. Anal. Khim.*, **27**, 2020 (1972); *J. Anal. Chem., USSR*, **27**, 1835 (1972).
- 2) N. V. Larin, Yu. V. Revin, G. G. Devyatykh : *Zh. Anal. Khim.*, **32**, 775 (1982); *J. Anal. Chem., USSR*, **32**, 614 (1977).
- 3) Yu. V. Dankovskii, M. A. Il'in, V. Ya. Kovarskii : *Izmer. Tekh.*, (5), 64 (1982); *Meas. Tech.*, (5), 443 (1982).
- 4) K. Gretzinger, E. Grallath, G. Tölg : *Anal. Chim. Acta*, **193**, 1 (1987).
- 5) 吉森孝良, 谷内俊彦 : 分析化学, **32**, 547 (1983).
- 6) 吉森孝良, 谷内俊彦 : 分析化学, **32**, 110 (1983).

7) 星野 昭 : 私信 (1979).

8) 吉森孝良, 谷内俊彦, 石和浩次, 上村 豊, 九津見啓之 : 金属誌, **49**, 144 (1985).

9) JIS H 1681, タンタル中の炭素定量方法 (1976).

10) 吉森孝良, 加藤徳雄, 小池 厚 : 金属誌, **41**, 1236 (1977).

☆

Determination of traces of carbon in silicon, tantalum and titanium alloy by combustion-nonaqueous coulometric photometric titration. Tatsuhiko TANAKA, Hiroyuki KUTSUMI, Hiroshi HATANO and Takayoshi YOSHIMORI (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162)

Optimum combustion conditions were achieved for metals whose complete combustions were difficult. The carbon dioxide formed was determined after absorption in *N,N*-dimethylformamide containing 3.5% 2-aminoethanol, 3.5% water and 3.5% potassium iodide by coulometric neutralization titration. The end point of the titration was located photometrically using thymolphthalein indicator. The maximum sensitivity of the end-point detection was obtained with a concentration of 7×10^{-4} w/v% thymolphthalein. By using this concentration of indicator, as little as 0.03 μ g of carbon in sucrose could be determined with a standard deviation of 0.01 μ g. The mixed flux iron-tin was appropriate to assist the complete combustion of a high-purity silicon in a purified oxygen flow at nearly 1400°C. In the bottom of the boat, first iron was placed, then the silicon, and both were covered by tin. To achieve complete combustions of tantalum powders and titanium alloy tin and copper fluxes are recommended. Trace amounts of carbon (4~54 ppm) in these metallic samples could be determined with standard deviations of a few ppm.

(Received November, 11, 1988)

Keyword phrases

microdetermination of carbon in silicon, tantalum and titanium alloy; combustion of silicon with flux by resistance furnace; nonaqueous coulometric photometric titration of carbon.