

## 報 文

## ポーラログラフィーによるゲルマニウムの定量

天満照郎

ゲルマニウムを含有する鉱物試料をアルカリ融解したのち、7N 塩酸酸性溶液にして蒸留し、四塩化ゲルマニウムとして分離した。

4価のゲルマニウム・イオンは塩化アンモニウム・アンモニア系緩衝溶液に EDTA を添加した支持電解質またはりん酸塩・水酸化ナトリウム系緩衝剤に EDTA を添加した支持電解質によってそれよいポーラログラフ波を現わし、定量分析に利用することができた。前者は2段波、後者は1段波である。

りん酸塩系緩衝溶液の pH を種々変えて、ゲルマニウム・イオン( )のポーラログラフ的挙動と溶液中の存在形態とが論じられ、pH11 以上において安定した1段波を示す理由が示された。

## 1. 緒 言

鉱物中に含まれるゲルマニウムの検出法としてはフェニルフルオロン試薬による呈色、発光分光分析による検出法が鋭敏である。ゲルマニウムの分離法としては次の4方法がある。(1) 硫化物分離法、(2) 塩化物蒸留分離法、(3) 溶媒抽出法、(4) イオン交換分離法

これらの分離法のうち塩化物蒸留法が最も優れてお

り、僅か 20ml の留出液中に 100% の収率をあげることができる<sup>1)</sup>。蒸留装置の一例を Fig. 1 に示す。ほとんどの妨害元素は除去されるが、3価のひ素だけは除去できない。溶媒抽出法はソ連の学者が好んで用いており、塩酸酸性溶液に四塩化炭素を加えて抽出する方法が一般的である。回収率がやや低いという議論もあるが、比色分析に応用すれば便利である。

ゲルマニウムの定量法としてはフェニルフルオロン

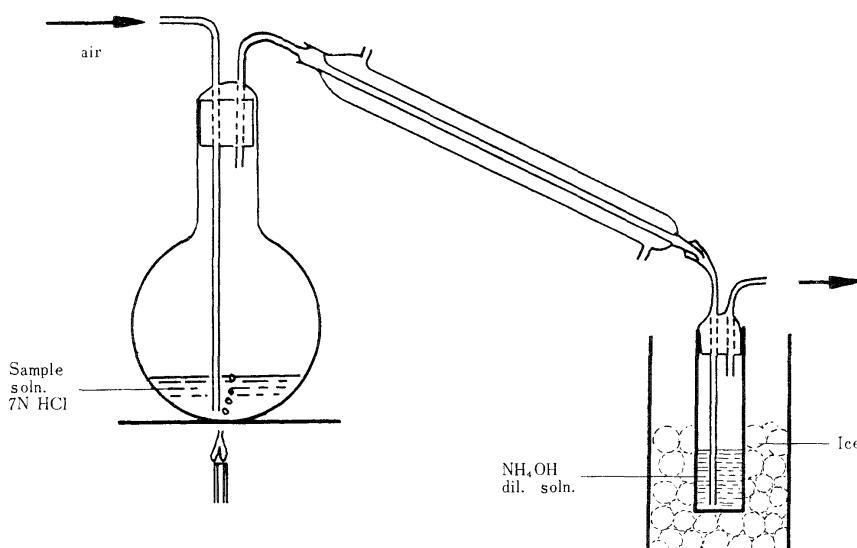


Fig. 1 Apparatus of  $\text{GeCl}_4$  distillation

試薬を用いる吸光光度法が従来最良とされ、多くの公定法に採用されている<sup>2)</sup>。ゲルマニウムとフェニルフルオロンは水に難溶性の赤色の錯体を形成するので、ビニルアルコールで分散させたり、ベンジルアルコールで抽出したりして比色に供する。

そのほか、重量法、容量法、発光分光法、ポーラログラフ法などがある。これらのうち発光分光法はマトリックス効果が大きいため半定量の域を出ない。ゲルマニウムをキレート滴定法で定量する試みは多く提案されており、今後の発展が期待される。ポーラログラフによる定量法のうち最近の研究には次のようなものがある。

Kuan Pan ら<sup>3)</sup>は塩化アンモニウム系の支持電解質を用い、pH9.2において Gallein を多量に加えてポーラログラムをとり、 $2 \times 10^{-5}$ M のゲルマニウムを定量している。さらにエタノールを加えた場合の効果について検討している。N. Kopopik<sup>4)</sup>はゲルマニウム(+)イオンとカテコール又はピロガロールの 1 : 3 錯体が -0.7V (vs. SCE) に単一のポーラログラフ波を現わすことを見出した。この還元波は非可逆であり、pH その他の諸条件の設定にやや難があるとされる。Volkova ら<sup>5)</sup>は蒸留して得た四塩化ゲルマニウム溶液を中和したのち、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムの 1 : 10 の混合物を加えて -1.2 ~ -1.8V の範囲でポーラログラムをとった。ポーランドの Ziembka<sup>6)</sup>は四塩化炭素を用いてゲルマニウムを抽出し、りん酸・水酸化ナトリウム系の緩衝溶液に EDTA を加えたものを支持電解質としてポーラログラムをとった。可逆的な還元波が得られ、鉱物中のゲルマニウムの定量に適するとしている。ソ連の Gabovich ら<sup>7)</sup>は数多くの支持電解質に関する検討を行った結果、塩酸、酢酸、水酸化ナトリウム溶液などは還元波を与える、1 規定の塩化カリウム溶液でゲルマニウムの陰極波 (-1.60V) が得られ、ほう酸系緩衝溶液 (pH7.6 ~ 12.5) では -1.80 ~ -1.82V に非可逆波が得られることを明らかにした。後者では pH 7.6 ~ 9.8 においてとくに定量性のよい還元波が得られ、EDTA を加えると 0.1V 程度陽側にシフトするとした。アンモニウム系の緩衝溶液では pH8.5 ~ 10.5 において -1.60V のところに可逆波を生じ、pH8.5 ~ 9.8 において EDTA の存在下で最もシャープなポーラログラムを得ている。ポーランドの Wasowicz<sup>8)</sup>は四塩化ゲルマニウムとして蒸留した溶液の pH を 5 とし、カテコールを加えて錯体をつくり、その際 pH が低下するので水酸化ナトリウム溶液を滴加して pH5 に戻した。必要とした水酸化ナトリウム溶液の量は錯体の量に相当するから、計算してゲルマニウムの量を求めることができる。この方法はポーラログラフ法

を用いることなく、精密な pH メーターで測定する一種の容量分析法である。斎藤<sup>9)</sup>はゲルマニウムをゲルマノモリブデン酸とし、これに硝酸とピリジンを加えて沈殿させ、沈殿をアンモニア水に溶かしたのちモリブデンのポーラログラムをとり、間接的にゲルマニウムを定量した。

## 2. ゲルマニウム(+)イオンのポーラログラフ的挙動

ゲルマニウムは 4 価のイオンも 2 価のイオンも水銀滴下電極において還元反応を生ずる。以前から塩酸酸性溶液中のポーラログラフ的挙動はよく研究されていて、2 価イオンの還元波の半波電位は -0.5V 付近であり、この半波電位と波高は塩酸濃度に強く影響されることがわかっている。また塩酸酸性溶液中では 2 価イオンが 4 価に酸化され、その半波電位が -0.13V 付近であることもわかっている。ゲルマニウムは酸性においてアマルガムをつくらないため酸化・還元は可逆的でない。

ゲルマニウム・イオンは溶液中で単一の形態をとることは稀れであって、いろいろな形態をつくりかなり複雑である。この事実がゲルマニウムのポーラログラフ波を複雑にしている。アルカリ性溶液中では 4 価のゲルマニウム・イオンの還元が 2 段であるとされ、第 1 段は -1.45V、第 2 段は -1.72V 付近であることが定説となっていた<sup>10)</sup>。この 2 つの波について多くの議論が展開され、第 2 段の波はゲルマニウム・イオンにもとづくものではないという説が根づよく主張されていた。すなわち第 2 波を水素の接触波とする説、吸着波とする説などである。一方、段階的な還元を唱える研究者も少なくない。

ところが最近、ユーゴスラビヤの B. Lovrecek ら<sup>11)</sup>は Sörensen の緩衝溶液とりん酸・水酸化ナトリウム系緩衝溶液とを支持電解質として種々の pH におけるゲルマニウム(+)イオンの挙動を詳細に研究し、溶液の pH によってゲルマニウム(+)の存在形態と電極反応が異なることを明らかにした。Fig.2 は Lovrecek らによって測定されたゲルマニウム(+)イオンの還元電位と pH の関係図である。

ゲルマニウム(+)イオンだけを含む溶液のポーラログラムは pH により次の 2 つの領域に大別される。第 1 は pH3.1 以下の領域で、ポーラログラフ波は現われないで水素過電圧が低くなる。この領域ではゲルマニウムはペンタマーになっていると推定され、その構造はけい酸 ( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub> の構造から類推して Table 1 のように示されうるとした。低い pH では水素の接触

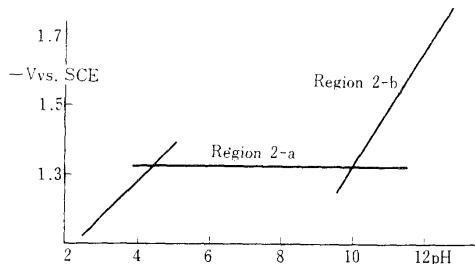
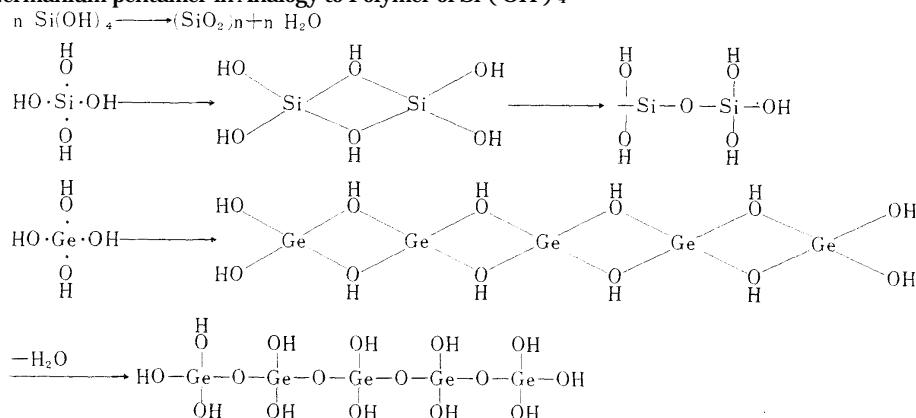
Table 1 Germanium pentamer in Analogy to Polymer of  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 

Fig.2 The dependence of reduction potential on pH

波だけが現われる。第2はpH3.75以上の領域で、ゲルマニウム( )イオンの還元波が現わってくる。この領域をさらに2つに分けてpH6.9以下とpH8.2以上について考察すると、前者には2つの還元波があり後者にも2つの還元波があるが、pH10.6になると1つの波になってしまうのである。前者の2つの波はペントマーの還元とモノマーの還元にそれぞれ由来すると思われる。また後者の2つの波はモノマーの還元とモノマーアニオンの還元にそれぞれ由来すると考えられる。モノマーアニオンはゲルマニウムの水酸化物錯体イオンであると思われ、後者の1段波はその還

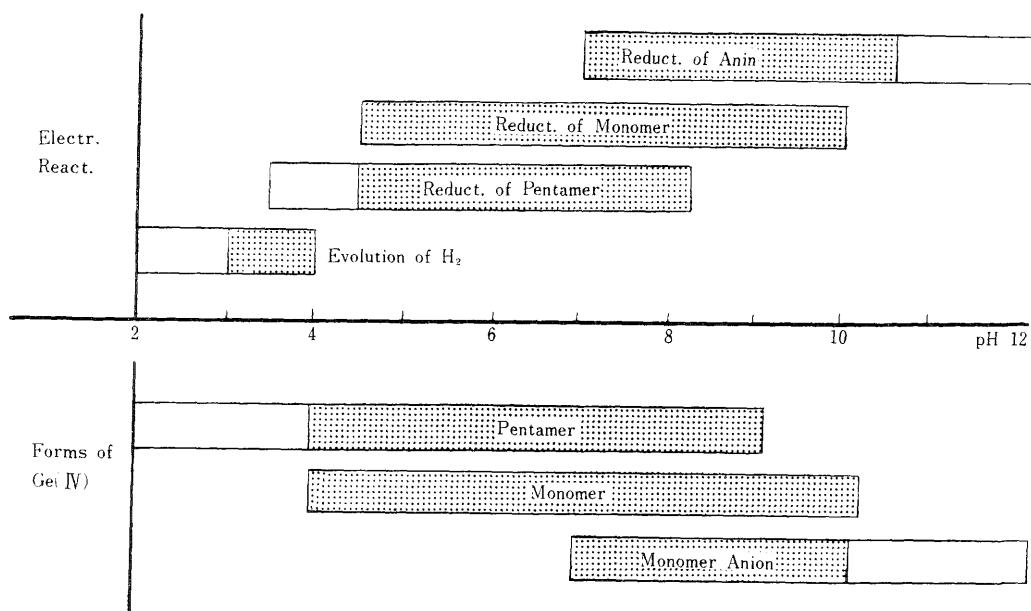


Fig.3 The different forms of Ge and reactions in the phosphate buffer soln. and their dependence on pH.

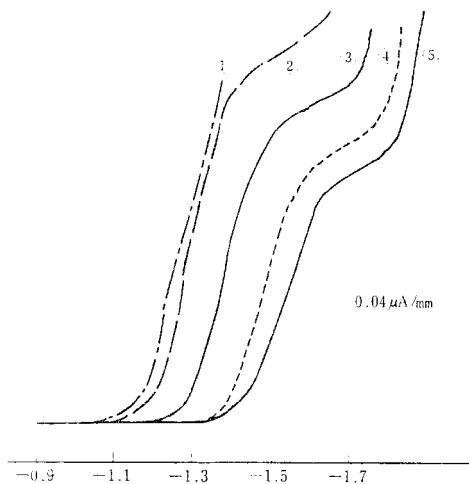


Fig.4 Typical polarograms for various pH Supporting electrolytes:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  and  $\text{EDTA}$

pH4.7 7.5 10.0 11.0 12.2

元にもとづくものと推定される。

Sörensen の緩衝溶液及びりん酸・水酸化ナトリウム系緩衝溶液においてゲルマニウム(+)イオンはペンタマー, モノマー及びモノマーアニオンの形で存在しており, ある pH においてそれらの種は平衡状態であり, pH を変えるに伴いある種から別の種へ移り変ると考えられる。Fig.3 は B. Lovrecek らによって解明された pH と還元性のゲルマニウム種との関係(上段)及び溶液中におけるゲルマニウムの存在形態と pH との関係(下段)を示す。2 値イオンの混在する場合には部分的還元反応があり溶液化学的の考察は若干複雑になる。本稿ではその状態には全く触れないことにする。

アルカリ性 (pH>11.0) においてりん酸・水酸化ナトリウム系の緩衝溶液でゲルマニウム(+)イオンは確かに -1.54V 付近に 1 段の還元波を示すが, 塩化アンモニウム・アンモニア系の緩衝溶液では -1.33V 付近に立上りの大きい第 1 波, -1.70V 付近に立上りの小さい第 2 波が現われる。これは pH8.0 においても pH11 以上においても全く変りがない (Fig.4 及び Fig.5 参照)。何故りん酸系緩衝溶液では 1 段波だけを示すのにアンモニウム系緩衝溶液では 2 段の波を現わすのか, その原因是完全には解明されておらない。おそらくモノマーアニオンに 2 種類があり, 1 は前述の水酸化物錯体イオン, 1 つはゲルマニウムのアンモニ

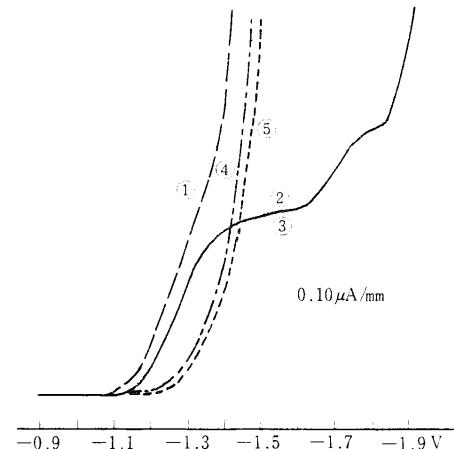


Fig.5 Typical polarograms for various pH Supporting electrolytes:  $\text{HN}_4\text{Cl}$ ,  $\text{EDTA}$

$\text{GeO}_2$ : 50.48ppm	pH : 10.0
" 0.1M EDTA	pH : 8.8
" "	pH : 11.0
" 0.1M Citric a.	pH : 11.0
" 0.1M tart. a.	pH : 11.0

ウム錯体イオンにもとづくポーラログラフ波ではないかと推定される。

以上の実験に用いた装置は柳本ポーラロビジョン PE20 型及び柳本ポーラロレコーダーであり, H 型セルを用いて測定した。試薬はすべて特級品を用いた。

### 3. 定量操作<sup>1,2)</sup>

#### 3.1 試料の調製

試料を粗碎したのち, 四分法により縮分し, さらに乳鉢で細粉化してその 500mg をはかりとる。これをニッケルるつぼに入れ, 炭酸ナトリウム(無水物)を 3~5g 加えてよく混合し融解する。融解後, 放冷し温湯にてビーカーに移し入れ, 硫酸(1+1)を静かに加えて中和して蒸留フラスコに入れ, 計算量の塩酸を素早く加えて溶液の塩酸濃度が 7 標準になるようにする。Fig. 1 の装置で蒸留する。吸収液中に約 25ml 程度留出させ, 吸収液を 500ml メスラスコに移し入れ, 水酸化ナトリウム溶液を滴加してほぼ中和させ, 水を加えて標線まで満たす。これを試料溶液とする。

#### 3.2 ゲルマニウム標準溶液の調製

二酸化ゲルマニウム ( $\text{GeO}_2$ , 99.999%保証品) 100mg をはかりとり, ニッケルるつぼに入れ, 炭酸ナトリ

ウムを加えて融解し, 冷後温湯にて溶かし出し, 硫酸を加えて中和したのち水で 100ml 定容とする。この溶液は二酸化ゲルマニウムとして 1000ppm に相当する。実験のさいは 10 倍に希釈して用いる。

ポーラロレコーダーを使用する場合:  
水銀滴下間隔 4.8sec., 測定電位 - 0.9 ~ 1.6V レコーダー感度 0.040  $\mu$ A/mm, 測定温度 25  
ゲルマニウム標準溶液のポーラログラムから検量線を作成する (Fig.7)。

### 3・3 測定操作

ゲルマニウム標準溶液 (二酸化ゲルマニウムとして 100ppm) を 4 個の 20ml 容メスフラスコに 0.5, 1.0, 1.5, 2.0ml づつ入れ, ポリアクリルアミドの 0.1% 溶液 1ml を加え, 塩化アンモニウム系緩衝溶液またはりん酸系緩衝溶液で標線まで満たす。緩衝溶液は次のように調製する。

塩化アンモニウム系: 塩化アンモニウム 5.3g, アンモニア水 2ml, EDTA 3.7g を水に溶かして 100ml とする。この溶液は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1M,  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M, EDTA 0.1M に相当する。

りん酸系: りん酸第二ナトリウム 33g, 水酸化ナトリウム 2g, EDTA 3.7g を水に溶かして 100ml とする。この溶液は  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  1M, NaOH 0.5M, EDTA 0.1M に相当する。

H 型電解びんに上記溶液を入れ, 水素ガスを約 10 分間通したのちポーラログラムをとる。測定条件は次のとおりである。

ポーラロビジョンを使用する場合:

直流微分波, Time Constant 8, Sens. 50  $\times$  100, Height Sens. 7, Sweep Time 0.7 ~ 3.0sec. Rate 0.1V/sec.

オシログラフ波形を XY レコーダーに直読させた (Fig.6)。

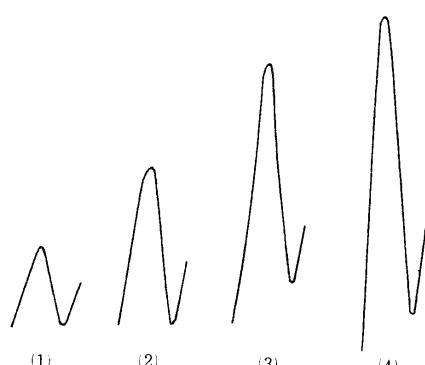


Fig.6 Oscillo polarograms DC waves, differential

Sens. 20  $\times$  100  
 Sweep 0.7 ~ 3.0sec.  
 Rate 0.1V/sec.  
 Time const. 8

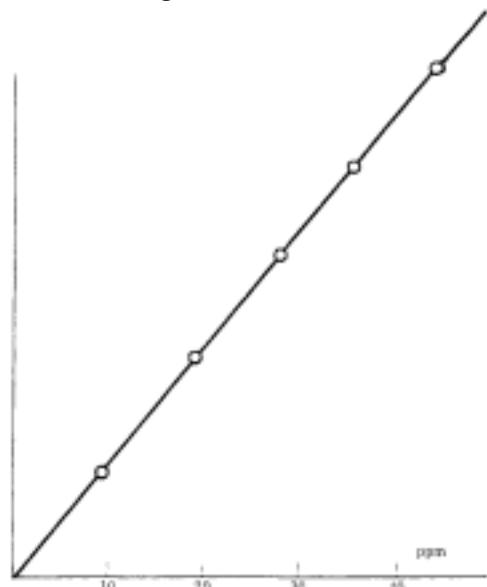


Fig.7 Calibration Curve

試料溶液を 1ml はかりとて 20ml 容メスフラスコに入れ, 上述の操作に従い測定用溶液を調製してポーラログラムをとり, 半波電位における波高を求め, 検量線から含有量を算出する。

アンモニウム系の支持電解質では半波電位は - 1.33 V vs. SCE を用い, りん酸系の支持電解質では - 1.54 V vs. SCE を用いる。

### 4. 結果と考察

りん酸系緩衝溶液を支持電解質として用いた場合, pH によって半波電位の位置は大きく変化する。Fig.4 で示されるように pH がアルカリ側に移るに伴って半波電位は負側にシフトし, ポーラログラムの立上り幅 (波高) は低くなる。pH11 のときと pH12 以上のときにおいてさえ - 0.05V 程度の差を生ずる。

一方, アンモニウム塩系緩衝溶液を用いた場合, pH8.5 以上であれば半波電位 ( - 1.30V vs. SCE ) の位置も波高も変化しない。(Fig.5 参照) したがって, pH の調整は前者よりも楽である。Fig.5 には EDTA

Table 2 Results of Determination ( 1 )

## Imported Germanium Concentrate

NO	Sample taken, mg	dilution	Found		GeO <sub>2</sub> %	B
			A	B		
1	1 0 6 7 . 5	× $\frac{1}{500}$	0 . 5 2 1	0 . 5 2 5	2 4 . 4	2 4 . 6
2	1 0 1 5 . 3	“	0 . 4 9 8	0 . 5 0 4	2 4 . 5	2 4 . 8
3	1 0 7 1 . 4	“	0 . 5 3 0	0 . 5 3 1	2 4 . 6	2 4 . 9
4	1 0 0 5 . 8	“	0 . 4 9 5	0 . 5 0 8	2 4 . 7	2 4 . 9
5	1 0 5 6 . 7	“	0 . 5 1 8	0 . 5 1 4	2 4 . 5	2 4 . 5
6	1 0 0 3 . 3	“	0 . 4 9 0	0 . 4 9 0	2 4 . 4	2 4 . 6
7	1 0 8 6 . 1	“	0 . 5 3 2	0 . 5 3 0	2 4 . 5	2 4 . 4

Supporting Electrolyte : A NH<sub>3</sub>Cl, EDTA  $E_{\frac{1}{2}} = -1.30V$   
 B NaHPO<sub>4</sub>, EDTA  $E_{\frac{1}{2}} = -1.75V$

$$\sigma \quad C = \sigma/x$$

A	0.038	0.155%
B	0.071	0.287%

Table 3 Results of Determination ( 2 )

## Synthetic Samples

Sample	GeO <sub>2</sub> taken, mg	dilution	Found GeO <sub>2</sub> mg	different
A	2 5 0	× $\frac{1}{500}$	0 . 5 0 2	+ 0 . 0 0 2
A	2 5 0	“	0 . 5 0 2	+ 0 . 0 0 2
B	3 2 0	“	0 . 6 3 8	- 0 . 0 0 2
B	3 2 0	“	0 . 6 4 0	0
C	2 0 5	“	0 . 4 1 1	+ 0 . 0 0 1
C	2 0 5	“	0 . 4 1 4	+ 0 . 0 0 4
D	2 0 0	“	0 . 3 9 8	- 0 . 0 0 2
D	2 0 0	“	0 . 4 0 0	0

Supporting Electrolyte : NH<sub>3</sub>Cl, EDTA  $E_{\frac{1}{2}} : -1.30V$

Sample component excluding GeO<sub>2</sub>

	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	CuO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A	1 1 0	1 0 0	2 2 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	5 0	—	—
B	2 0 0	3 5 0	4 0 0	—	—	—	1 0 0	—	—
C	1 5 0	2 0 0	3 0 0	—	—	—	—	—	—
D	1 5 0	1 5 0	2 0 0	—	—	—	—	5 0	5 0

の代りにクエン酸または酒石酸を用いた場合のポーラログラムが示されている。クエン酸及び酒石酸を用いた場合にはゲルマニウム(+)のポーラログラフ波を現わさない。

Table 2 に Germanium Concentrate (輸入品) の分析例を示した。アンモニウム塩系緩衝溶液を用いれば,  $\text{pH} = 0.038$  でありばらつきは極めて小さい。りん塩系緩衝溶液を用いた場合は  $\text{pH} = 0.071$  で、前者に比してややばらつきの程度が大きくなる。Table 3 に合成試料による回収率及び再現性の結果を示した。あらかじめ蒸留によって分離し、アンモニウム塩系緩衝溶液を支持電解質として用いれば回収率はきわめて良好であり、再現性のよいことが明かとなった。

以上の結果、支持電解質としては塩化アンモニウム

に EDTA を加えた溶液が分析の目的に最も合致するものと認められた。

極大波の抑制にはポリアクリルアミドの 0.1% 溶液を用いたが、これはゼラチンの効果と差はなかった。脱酸素のために水素ガスの 10 分間通気を行なった。実験はすべて 23.0 において行なわれた。実験にはポーラロビジョンと直流型ポーラログラフを併用したが、両者によって得られた結果に有意の差は認められなかつた。所用時間は前者で約 1 時間、後者で約 3 時間であった。

本研究は第 6 回税關分析研究発表会で発表された(昭和 45 年 3 月 18 日)。さらに日本分析化学会第 19 年会(昭和 45 年 10 月中旬)において発表される予定である。

## 文 献

- 1) 伊賀武, 三浦利夫 “ゲルマニウム” P.144, 朝倉書店 (1956)
- 2) “ゲルマニウムの分析試験法” 工業技術院地質調査所 (1962)
- 3) Kuan Pan, et al, Anal. Abst., 2648 (1963)
- 4) N. Kopopik, ibid., 3638 (1963)
- 5) G. A. Volkova, et al, Zab., 31, 541 (1965)
- 6) S. Ziembka Anal. Abst., 4765 (1966)
- 7) A. M. Gabouich, et al, ibid., 5347 (1967)
- 8) S. Wasowicz, et al, ibid., 647 (1965)
- 9) 斎藤一夫, 日化, 73, 455 (1952)
- 10) A. K. Das Gupta, et al, Anal. Chim. Acta, 9, 287 (1953)
- 11) B. Louqcecek, et al, J. Elektroanal. Chem., 10, 151 (1965)
- 12) 天満照郎, 税關分析月報 No. 60, 41 (1969)

## Polarographic Determination of Germanium

Teruo T E M M A

The Central Customs Laboratory

531, Iwase MATSUDO, Chiba Pref.

Germanium was separated as  $\text{GeCl}_4$  from the 7N HCl solution by distillation, after the alkaline fusion of Germanium ores.

As the supporting electrolytes for solutions containing Ge(+) only, ammonium buffer solutions and phosphate buffer solutions were used. In alkaline solution, the former showed 2 step polarographic wave and the latter showed 1 step wave. At pH 9 to 12 the peak height of those waves were proportional to the Ge concentration, in the range  $5 \times 10^{-5}$  to  $5 \times 10^{-4}$  M. The most suitable peak for analytical purposes was that obtained in  $\text{N-NH}_4\text{Cl}$  in the presence of EDTA; under these conditions the reduction approached reversibility.

The polarographic behavior of Ge(+) in the phosphate buffer solution at different pH values was discussed.

- Received Apr. 10, 1970 -