

報 文

オッシロポーラログラフ法による Lignite (Brown Coal) 中のゲルマニウムの定量

天 満 照 郎*

微量のゲルマニウムの定量には従来フェニルフルオロンを用いる吸光光度法が賞用されていた。著者はオッシロポーラログラフ法で定量する方法を検討した結果、1 M 過塩素酸・0.05M カテコールを支持電解質とし、pH1.5~2.0 において-0.62VvsSCE のポーラログラフ波がゲルマニウムの定量に利用できることを見出した。この波は非可逆性の吸着波であり、アルカリ性の支持電解質（たとえば、1 M 塩化アンモニウム・0.01M EDTA, pH8.5）の約 20 倍の感度を有し、正確さ、精度は吸光光度法にほぼ匹敵することが確かめられた。

この方法をオーストラリア産 Brown Coal に適用した。すなわち、試料 2g に融剤 2g を加え、500℃ で 2 時間、1000℃ で 2 時間加熱して融解し、温水に溶かし、硫酸で中和した後、7 N 塩酸溶液として蒸留する。留出液の一部をとり 1 M 過塩素酸・0.05M カテコール支持電解質 (pH1.8) を用いオッシロポーラログラムをとり、-0.62V 付近の波高からゲルマニウムを定量した。検量線は 3 μg まで直線となり、200ppm のオーダーのゲルマニウムに対して標準偏差 0.002、変動係数 5% であった。

1. 緒 言

一般にゲルマニウムのポーラログラフ分析は、酸性の支持電解質において感度は高いが安定性に欠ける。一方、アルカリ性の支持電解質においては逆に安定性はよいが感度が低い。著者はさきにアルカリ性の支持電解質としてアンモニウム塩、りん酸塩及びほう酸塩について検討し、それらが少量ないし中量のゲルマニウムの定量に適していることを示した¹⁾。その後、ほう酸塩の支持電解質は共存塩素イオンの影響を受けることがわかったので不適当とされた²⁾。いずれにせよ微量のゲルマニウムに対してこれらの支持電解質は感度不足であり、吸光光度法に劣ることが明らかとなった。著者は酸性領域において安定したポーラログラフ波を与える支持電解質を探していたところ、偶然、過塩素酸とカテコールとの組合せが非常に優れた支持電解質であることを見つけた。種々分析条件を検討して分析方法を確立し、オーストラリア産 Brown coal に含まれるゲルマニウムの定量に適用し、よい結果を得たので報告する。

2. 装置及び試薬

ポーラログラフ装置：単掃引 Randles 形オッシロポーラログラフ（柳本ポーラロビジョン PE20 形）、強制水銀滴下装置、恒温槽（柳本 P8-PC 形）
記録装置：XY レコーダー（理研電子 F-4 形）
pH メータ：東亜電波 H-5A 形
標準ゲルマニウム溶液：純酸化ゲルマニウム (GeO₂99.999%) 0.1g を少量の水酸化ナトリウム溶液に溶かし、希硫酸で中和した後、水で 1l とする。これを貯蔵液とし、適宜希釈して実験に供する。

1 M 過塩素酸：過塩素酸 (60%) 108ml を水で 1l とする（ほぼ 1 M）。あらかじめ pH1.8 の溶液にするためには、過塩素酸 108ml と水約 500ml を混ぜ、濃い水酸化ナトリウム溶液を少しずつ滴加して pH1.8 付近に調節し (pH メータ使用)、水を加えて 1l とする。なお、検討実験のため種々の濃度及び pH の支持電解質を調製した。

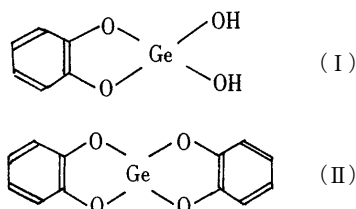
1 M カテコール溶液：カテコール 5.5g を上記の 1M 過塩素酸に溶かして 50ml とする。

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

3. 実験及び結果

3・1 ゲルマニウムのポーラログラフ的挙動

ゲルマニウムの標準溶液 ($3.46 \mu\text{g}/\text{ml}$) を 1 ml とし、 1 M カテコール溶液 1 ml を加え、 1 M 過塩素酸 ($\text{pH} 1.8$) で 20 ml とし、その一部分をとってオッシロポーラログラムをとり、直流微分波又は矩形波で記録する。 -0.62 V vs SCE 付近にシャープな波があらわれる。この波はゲルマニウム又はカテコールを欠くとき消滅することから、ゲルマニウム・カテコール錯体に基づく波であることがわかった。R. Kalvada ら³⁾ によれば、ゲルマニウムとカテコールは $\text{pH} 1$ 以下の強酸性領域では $1:1$ 錯体 (I) を生成し、 $\text{pH} 3.5$ では $1:2$ 錯体 (II) を生成するという。



-0.62 V の波は非可逆波であり、界面活性剤 (たとえば、ポリアクリルアミドの 1% 水溶液) の添加により著しく波高を下げる。また、後述するように温度の影響を強く受けることなどから、この波は吸着に基づくものと考えられる (一種のテンサンメトリ波)。

3・2 pH と波高との関係

ゲルマニウム $34 \mu\text{g}/20 \text{ ml}$ 、支持電解質は 1 M 過塩素酸・ 0.025 M カテコール、温度 23°C と 25°C で測定した。Fig. 1 に示されるように、直流微分波 (DIFF) と矩形波 (SW) とでは全く異なった関係が認められた。SW では $\text{pH} 1.5$ 以下のグループと $\text{pH} 1.5$ 以上のグループにはっきり分れている。また、温度による波高の影響が認められた。

3・3 pH とピークポテンシャルとの関係

3・2 と同じ組成のもので実験した。Fig. 2 に示されるように、DIFF と SW には差はない。pH の上昇とともにピークポテンシャルは大きく負側にシフトする。pH 3 を超えると波は消滅する。

3・4 温度の影響

ゲルマニウム $34 \mu\text{g}/20 \text{ ml}$ 、支持電解質は 1 M 過塩素酸・ 0.025 M カテコールを用い、 $\text{pH} 0.7$ 及び $\text{pH} 2.5$ に分けて実験した。 $10^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ の温度変化による波高及びピークポテンシャル (E) の影響をしらべた。まず、波高

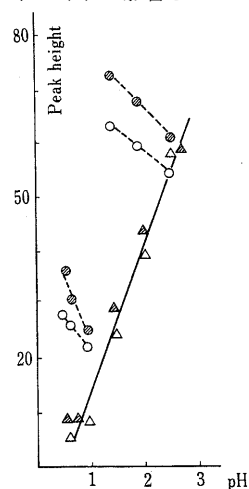


Fig. 1 pH and peak height of Ge oscillo-polarograms in $1 \text{ M HClO}_4 \cdot 0.025 \text{ M}$ catechol supporting electrolyte solution

○ 23°C SW △ 23°C DIFF
● 25°C SW ▲ 25°C DIFF

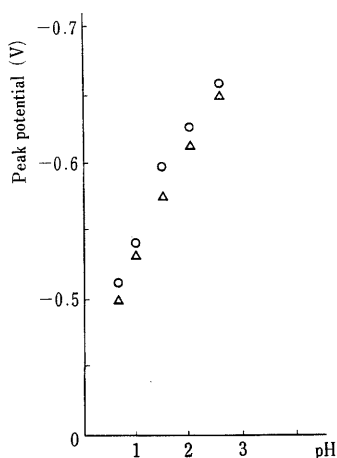


Fig. 2 pH and peak potential of Ge oscillo-polarograms in $1 \text{ M HClO}_4 \cdot 0.025 \text{ M}$ catechol supporting electrolyte solution at 25°C

Ge : $34 \mu\text{g}/20 \text{ ml}$

○ SW
△ DIFF

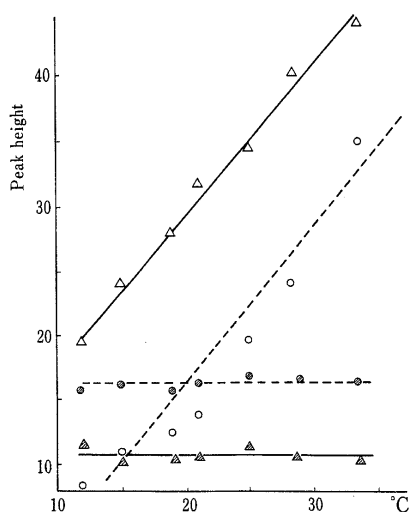


Fig. 3 Effect of temperature on the peak height of $34 \mu\text{g Ge}$ in 1 M HClO_4 and 0.025 M catechol supporting electrolyte solution

···○··· pH2.5 SW —●— pH0.7 SW
 ···△··· pH2.5 DIFF —▲— pH0.7 DIFF

は Fig. 3 に示されるように、pH2.5 について DIFF, SW ともドラスチックに変化したが、pH0.7 についてはほとんど変化が認められなかった。pH2.5 のものの波高上昇率は 1°C あたり 6 % であり、これは明らかに吸着と関係があると認められる。すなわち、Fig. 1 で示された二つのグループのうち pH1.5 以上のものは吸着に基づくポーラログラフ波をあらわすことが明らかとなった。これは錯体 (II) の存在を暗示している。

一方、ピークポテンシャルは温度変化によってほとんど変化しないことが Fig. 4 で示されている。

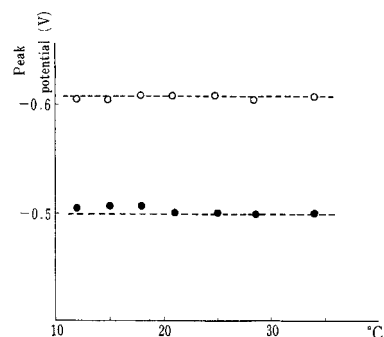


Fig. 4 Effect of temperature on the peak potential of $34 \mu\text{g Ge}$ in 1 M HClO_4 and 0.025 M catechol supporting electrolyte solution

···○··· pH2.5 SW
 ···●··· pH0.7 SW

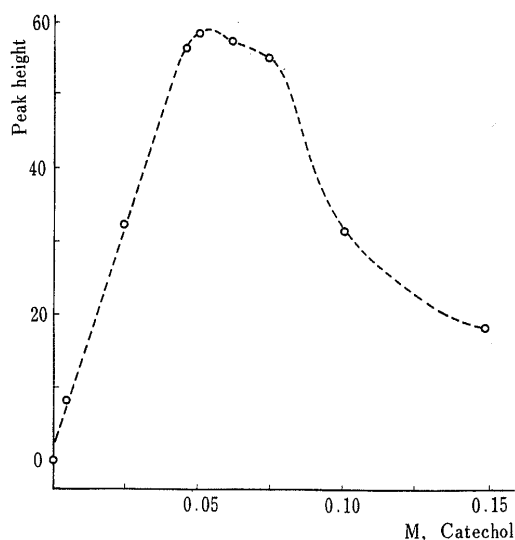


Fig. 5 Effect of catechol concentration on the peak height of $1.73 \mu\text{g Ge}$ in 1 M HClO_4 supporting electrolyte solution at pH1.9

3・5 カテコール濃度と波高との関係

ゲルマニウム $1.73 \mu\text{g}/20\text{ml}$, 1 M 過塩素酸, pH1.9 においてカテコール濃度による波高の変化をしらべた。Fig. 5 から明らかなようにカテコール濃度が 0.05 M のとき最高の波高をあらわすことがわかった。ゲルマニウムの濃度を 20 倍にしてもこの関係は変らなかった。

3・6 ゲルマニウム濃度と波高との関係

Fig. 6 にはゲルマニウム $0 \sim 7 \mu\text{g}/20\text{ml}$ の、Fig. 7 にはゲルマニウムの $0 \sim 3 \mu\text{g}/20\text{ml}$ の検量線が示される。 $3 \mu\text{g}$ を超えると検量線はやや上向きに曲がる傾向がある。 $3 \mu\text{g}$ までは直線であることが分散分析による検討

結果からも確かめられた。

4. 実際試料への適用

4・1 試料の調製

試料の乾燥粉末 2 g と融剤 (炭酸ナトリウムと炭酸カリウムの等量混合物) 2 g をニッケルるつぼに入れ、は

じめ 500~600°C で 2 時間, 次いで 950~1000°C で 2 時間

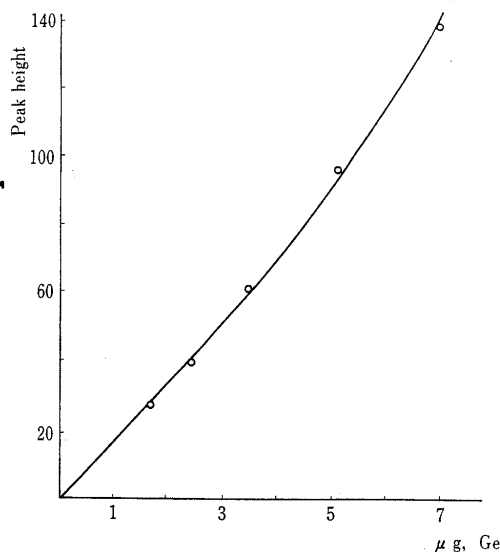


Fig. 6 Working curve between oscillo-polarographic wave and Ge concentration in 1 M HClO_4 0.05M catechol supporting electrolyte solution at pH1.8

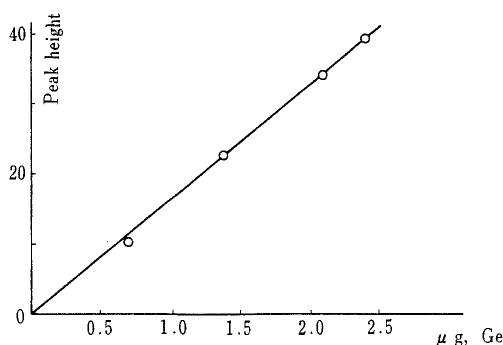


Fig. 7 Working curve for low concentration of Ge in 1 M HClO_4 · 0.05M catechol supporting electrolyte solution at pH1.8

電気炉中で灰化・融解する。融解物を温水に溶かし、希硫酸で中和した後、蒸留装置に移し入れ、塩酸を計算量加えて内容液を 7 N 塩酸酸性とし蒸留する。受器には EDTA を含む水酸化ナトリウム溶液を約 20ml 入れ、氷冷する。蒸留液は約 20ml とり、50ml メスフラスコに移し入れ、水酸化ナトリウム溶液で pH を 2~3 に調節して定容とする⁴⁾。

試料を直接灰化した後、融剤を加えて融解してもよいが、斉藤⁵⁾によれば融剤を加えた状態で灰化、融解を連続的に行なうほうがよい収率をあげるという。

4・2 定量

試料溶液 1 ml を 20ml メスフラスコに入れ、1 M カテコール溶液 1 ml を加え、pH1.8 の 1 M 過塩素酸で 20ml とする。この一部を H 形電解びんに入れ、飽和カロメル電極を対象としてオッシロポーラログラムを記録する。定量用には矩形波 (SW) を用い、SW 電圧 10V、感度 5~20、走査範囲 0~1.0V、強制水銀滴下の時間帯 1.0~4.4 秒、Rate 0.3V/sec. とした。ポーラログラムは XY レコーダーに記録し、その波高を測り、あらかじめ作成した検量線からゲルマニウムの量を求めた。

この方法を用いて、オーストラリア産 Brown coal 5 種に含まれるゲルマニウムを定量した結果を Table 1 に示す。フェニルフルオロンを用いる吸光光度法と比較すれば、吸光光度法のほうがやや高値となっている。これらはいずれも 6 回ずつ行なった測定の平均値である。両法の精度の比較を同一試料について行なった結果を Table 2 に示す。変動係数は本法 5%, 吸光光度法 4% であり、やや吸光光度法が優るが、F 検定によれば 5%

Table 1 Comparison of determination data obtained by oscillo-polarography and spectrophotometry.

Sample No.	Ge (%), Found	
	Polarographic	Spectrophotometric
1	0.0017	0.0020
2	0.0001	0.0002
3	0.0301	0.0440
4	0.0227	0.0252
5	0.0054	0.0045

Sample : Australian brown coal

の危険率において両者の精度に差があるとはいえない。両法の平均値の差の範囲は 0.0028~0.0062% の間である。

5. 考察及び結論

アルカリ性の支持電解質を用いてゲルマニウムを測定する場合は、比較的 pH 範囲が広いが、酸性の支持電解質では狭いので pH 調整に注意を要する。しかし、感度は酸性側のほうがはるかに優れている。本法をアルカリ性支持電解質 (1 M 塩化アンモニウム, 0.01M EDTA, pH8.5) と比較すれば、感度は 20 倍向上する。したがって、

Table 2 Comparison of repeatability of oscillo-polarographic method and spectrophotometric method,
Sample : Australian brown coal

Ge (%), Found					
Polarographic			Spectrophotometric		
0.0215	0.0223	0.0233	0.0252	0.0275	0.0281
0.0221	0.0252	0.0219	0.0277	0.0277	0.0269
μ_A :	0.0227		μ_A :	0.0272	
σ :	0.0021		σ :	0.0010	
$\sqrt{V}$:	0.0013		$\sqrt{V}$:	0.0010	
R :	0.0037		R :	0.0029	
F ₀ = 1.67 < F (5.5, 0.05) = 5.05					
0.0028 < $\mu_A - \mu_B$ < 0.0062					

アルカリ性支持電解質ではゲルマニウムの定量ができないほど微量の場合に本法を適用するとよい。本法の定量精度はほぼ吸光光度法に匹敵する。

本法は共存イオンの影響を受けるけれども、試料をあらかじめ蒸留して試験に供するため共存イオンに配慮する必要がなく、今回は特に検討しなかった。

pH1.5~2.0 の範囲でゲルマニウム・カテコール錯体は1M 過塩素酸支持電解質溶液で-0.62V vs SCE にピークポテンシャルを有する安定したポーログラフ波をあらわす。オッシロポーログラフ法でその矩形波を記

録すれば定量性がよい。この波は温度に強く影響され、界面活性剤添加により波高が減少することなどから吸着波と考えられる。

おわりに、フェニルフルオロンによる吸光光度法の実験を快く引き受けられた当所の加藤時信分析官に深甚の謝意を表します。また、オッシロポーログラフの電極反応理論について教示をくださった柳本製作所の西山正孝博士に感謝の意を表します。本研究は日本分析化学会第21年会(仙台)で発表した。

文 献

- 1) 天満照郎：本誌 No.12, 7 (1972).
" : 日本化学会第26年会要旨集 (1971).
- 2) " : 未発表.
- 3) R. Kalvoda, N. Konopik : *Z. Anal. Chem.*, **244**, 30 (1969).
- 4) 天満照郎：本誌 No.10, 35 (1970).
- 5) 斉藤一夫：“無機化学全書 X-2 : ホウ素, 炭素, ゲルマニウム”, P.386, (丸善) (1965).

Oscillo-Polarographic Determination of Germanium in Lignite (Brown Coal)

Teruo TEMMA

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase Matsudo-ski, Chiba-ken, Japan.

Germanium showed a well defined oscillo-polarographic wave in 1 M perchloric acid -0.05M catechol supporting electrolyte solution of pH1.5~2.0, and it was applied to a simple, rapid and precise determination of germanium.

The recommended procedure is as follows. At first, 2 g of powdered brown coal(usually containing 0.00n%~0.000n% of Ge)is mixed to 2 g of alkali carbonate, ashed at 500~600°C and fused at 950~1000°C in a furnace. After the fused one is dissolved in water, neutralised with sulfuric acid and prepared to 7 N hydrochloric acid solution, the solution is distilled. The distilled solution containing germanium tetrachloride is neutralised with sodium hydroxide solution, and aliquot of it (containing ca. 1~3 μg of Ge) is added in the supporting electrolyte solution, then an oscillo-polarogram is recorded.

The peak potential is ca. -0.62V vs SCE. The oscillo-polarographic wave can be seen on 1×10^{-6} M germanium in solution.

The specific wave caused to a complex formation of germanium and catechol is a adsorption wave (perhaps tensanmetric wave), because of the relationship between the peak height and increasing temperature (Fig. 3).

A very small amount of germanium up to 3 μg gave a linear working curve. From its peak height ca. 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of germanium could be determined. The coefficient of variation was 5%. The repeatability of the present method was nearly equal to that of spectrophotometric method using phenylfluorone (Table 2).

—Received Sept. 30, 1972—