

総 説

ゲルマニウムのポーラログラフィー

天 満 照 郎*

目 次

- 1 序 言
 - 2 試料の処理
 - 2・1 灰化法
 - 2・2 酸分解法
 - 2・3 アルカリ溶融法
 - 3 ゲルマニウムの分離
 - 3・1 蒸留法
 - 3・2 抽出法
 - 3・3 イオン交換分離法
 - 3・4 その他の方法
 - 4 ゲルマニウムのポーラログラフィー
 - 4・1 概要
 - 4・2 塩酸酸性におけるポーラログラフィー
 - 4・3 塩酸酸性以外の溶液におけるポーラログラフィー
 - 5 ゲルマニウムコンセンレート中のゲルマニウムのオッシロポーラログラフ定量
 - 5・1 試料の調製
 - 5・2 ゲルマニウム()標準溶液の調製
 - 5・3 支持電解質
 - 5・4 操作法
 - 5・5 結果と考察
 - 6 ほう酸系支持電解質におけるゲルマニウム()のポーラログラフィー
 - 6・1 装置及び試薬
 - 6・2 pH と半波電位の関係
 - 6・3 pH と波高の関係
 - 7 過塩素酸・カテコール系支持電解質におけるゲルマニウムのオッシロポーラログラフィー
 - 7・1 装置及び試薬
 - 7・2 ポーラログラフ波の性質
 - 7・3 pH と半波電位の関係
 - 7・4 pH と波高の関係
 - 7・5 温度の影響
 - 7・6 カテコール濃度と波高の関係
 - 7・7 ゲルマニウム濃度と波高の関係
 - 7・8 実際試料の分析
 - 7・9 まとめ
-

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

1 序 言

第二次大戦後の世界最大の発明といわれるトランジスタの開発以来、ゲルマニウムの研究は急速に進んだが、分析手法は 1950 年代に比べて特に大きな進展はみられない。定量手段はフェニルフルオロン吸光光度法が依然として主流をなしている。電気化学分析、なかんずくポーラログラフ分析法は吸光光度法に比べて論文数は多くなく、研究者の数も少ないが、20 数年間にかなり目覚ましい発展をしたといえることができる。1960 年代にゲルマニウムの溶液内における挙動が明らかにされてから、電気化学反応の機構が徐々に解明されてきた。本稿では、分析手段としてのポーラログラフに主眼をおきながら、理論的な面にも少し介入した。試料の分解操作、分離操作はポーラログラフ分析に限らず他の方法に適用できるものであっても、詳しく紹介することにした。後半の 5, 6, 7 章において筆者みずからの研究を抄録した。

ゲルマニウムの溶液内挙動は複雑であるため、その電極反応も極めて複雑である。ゲルマニウムのような多酸化数の元素のポーラログラフ的挙動の解明は、そのまま同じような他の多酸化数の元素の分析に際して大いに役立つ。従って本稿はゲルマニウムという一元素のポーラログラフに関するものでありながら、応用面はかなり広いと思う。例えば、タングステン、ニオブ、モリブデン、バナジウムなどのポーラログラフ分析に際して参考になるであろう。

2 試料の処理

試料の調製法として、灰化法、酸分解法及びアルカリ溶融法がある。岡好良¹⁾は 1953 年までの、K. Kodama²⁾は 1962 年までの文献をまとめ、試料処理方法を詳説している。本稿では上記の総説に記載されているものとくに重要なものを以外は省略した。

2・1 灰化法

ゲルマニウムは高温で揮散しやすいため、灰化する際には注意が必要である。石炭、コークス、フライアッシュなどを急激に熱しつつけると 80~90% のゲルマニウムは揮散するといわれる^{3) 4)}。一方では、1g 程度の試料であれば損失量は無視できるという報告もある⁵⁾。

Nazarenko⁶⁾は、石炭、コークスなどの処理を次のよう

に行った。試料 1g を白金ざらにはかりとり、酸化カルシウム 0.5g と硝酸カルシウムの飽和溶液 6ml を加え、加熱して水分をとばし、さらに 400~450 に熱する。カーボンが燃えつきたのち、濃硝酸 5ml を加え、乾固するまで加熱する。さらにふっ化水素酸 5ml を加え、乾固するまで加熱する。最終的に、ふっ化水素酸 5ml、りん酸 10ml を加え、加熱してシラップ状にする。これは水に可溶となる。

Khizhnyak ら⁷⁾は、石炭を 550~600 で灰化した場合のゲルマニウムの飛散の程度を調べた。その結果、初め緩慢に、のち 550~600 で 1 時間処理して灰化した場合、ゲルマニウムは全く揮散されなかった。灰化した試料を塩酸で浸出し、四塩化炭素でゲルマニウムを抽出することができた。

低温灰化装置を用いた実験例はまだ見あたらない。筆者⁸⁾は石炭、亜炭を細粉にして、低温灰化装置（柳本ブラズマアッシャー）で 3 時間、35 ワット、酸素ガス 100ml/min の条件で灰化したのち、塩酸で処理し蒸留を行った。ゲルマニウムはほとんど完全に回収された。

2・2 酸分解法

Lyakh ら⁹⁾は石炭灰、フライアッシュを水、硝酸、ふっ化水素酸及びりん酸各 5ml に浸して加熱し、シラップ状にした。これは前述の Nazarenko の方法と変りはない。Sulcek ら¹⁰⁾は sphalerite, tetrahedrite などの中に含まれるゲルマニウムの定量にあたり、試料粉末を硝酸（1+1）と硫酸（1+1）の混酸に溶かし、濃硫酸を加えて加熱して硝酸を揮散させ、水でうすめたのち、アルカリ溶液で中和し、塩酸を加えて蒸留して四塩化ゲルマニウムを回収した。

Volkova ら¹¹⁾は 0.1~10% 含有のゲルマニウム濃縮物をりん酸 20ml、硝酸 2ml、硫酸 1ml とともに加熱し、白煙が発生するまで蒸発をつづける方法を推奨している。

2・3 アルカリ溶融法

Sulcek ら¹⁰⁾は、フライアッシュ（>0.009%Ge）をニッケルをつぼ中で、水酸化ナトリウムと過酸化ナトリウムで溶融したのち、硫酸で中性にし、塩酸を加えて蒸留してゲルマニウムを回収した。Sauvenier ら¹²⁾は、フライアッシュを過酸化ナトリウムで溶融し、氷冷しながら濃塩酸を加えて溶液を 8N 塩酸酸性にし、ヒドロキシルアミンを加えたのち、四塩化炭素で四塩化ゲルマニウム

を抽出した。Lukin ら¹³⁾は、石炭を灰化したのち、白金のつぼ中で炭酸ナトリウムの1%溶液を加え、加熱して乾固し、ふっ化水素酸を加え再び加熱して乾固し、水に可溶の塩にした。

筆者¹⁴⁾は、ゲルマニウム濃縮物 0.5g をニッケルのつぼにはかりとり、炭酸ナトリウム無水物を 3g 加えて溶融した。溶融物を冷やしたのち、温湯に溶かし、硫酸(1+1)を加えて中和し、そのあと蒸留操作へもっていった。また、筆者¹⁵⁾は、亜炭の中に含まれるゲルマニウムの定量の際、試料の乾燥粉末 2g を炭酸ナトリウムと炭酸カリウムの等量混合物 2g を用いて溶融した。試料粉末を一たん灰化したのち、融剤を加えて溶融した場合と比べて、ゲルマニウムの回収率に差はなかった。しかし、斉藤¹⁶⁾は融剤を加えて試料を灰化し、溶融を連続的に行うほうが好収率をあげると述べている。

3 ゲルマニウムの分離

溶液状態になった試料の中に含まれるゲルマニウムを分離・回収する方法として、蒸留法と溶媒抽出法が最もよく利用されている。これらの操作法について、木村健二郎¹⁷⁾及び K. Kodama²⁾の著書が参考になる。蒸留法は 6N ないし 8N 塩酸から四塩化ゲルマニウムとして留出させる方法が一般的である。蒸留装置には種々くふうされたものがある。溶媒抽出法は、6N ないし 9N 塩酸から四塩化ゲルマニウムを四塩化炭素で抽出する方法が一般的である。この方法は、以前は抽出率がよくないといわれていたが、最近は種々改良されて、むしろ蒸留法よりも広く使われるようになった。四塩化炭素を用いる抽出法の標準的な操作法は Sandell¹⁸⁾の著書に詳しい。蒸留法、抽出法のほかに、イオン交換分離法の研究もある。適当な分離法の選択は、そのあとの定量法に左右される。蒸留法では、四塩化ゲルマニウムがほぼ純粋な形で得られ、塩酸を中和すれば、ポーラログラフ法にも吸光度法にも適用できる。一方、抽出法は有機溶剤から水層へ塩化ゲルマニウムを逆抽出する方法が確立されて以来、吸光度法だけでなく、ポーラログラフ法へも適用できるようになった。抽出法は、蒸留法に比べて装置も簡単で、短時間に処理できる点で優れている。

3・1 蒸留法

塩化物としてゲルマニウムを分離する方法は、Lundell らの著書¹⁹⁾に詳しい記載がある。ひ素(), すず(), アンチモン(), セレン及びテルルはゲルマニウムとともに留出する。

6N ないし 8N 塩酸酸性溶液から蒸留する点では諸家

の方法はほとんど一致しているが、留出液を吸収する吸収剤に種々のくふうがなされている。Volkova ら¹¹⁾は、6N 塩酸から蒸留するまえに、適当な酸化剤を用いてひ素()をひ素(V)に酸化した。ひ素()は留出液に混じり、そのあとのゲルマニウムの定量の際妨害となるからである。吸収剤には、10N の水酸化ナトリウム 20ml, EDTA 0.2g, 硫酸ナトリウム 2g を 20ml の水で溶かし、0.1% フェノールフタレイン数滴を加えたものを用いた。留出液によって吸収剤が中和された時点を知ることができ、そのとき蒸留をやめる。吸収剤を水を入れた容器内で冷却しておけば、四塩化ゲルマニウムの揮散は全くない。Wasowicz²⁰⁾は、吸収剤として 15% のアンモニア水 25ml を用いた。Konopik²¹⁾は、0.1M のグリシン溶液を吸収剤とした。地質調査所の所定分析法²²⁾は、氷冷した水 20ml で留出液を吸収させている。

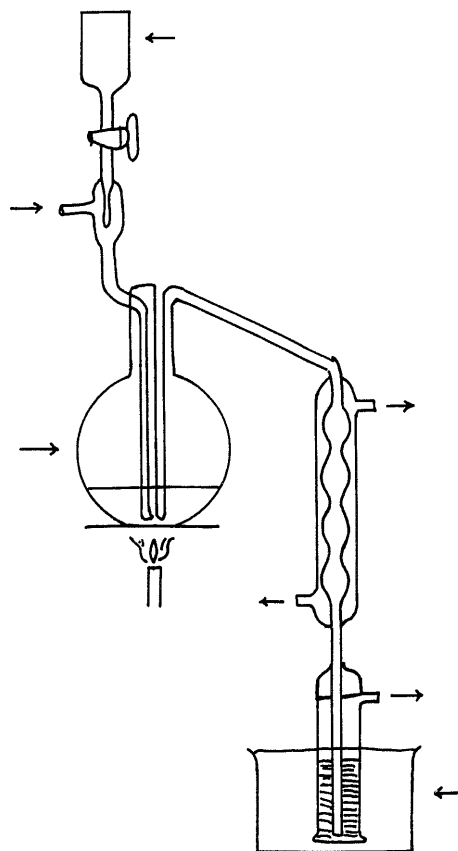


Fig.1 All-glass distilling apparatus

Artykbaev ら²³⁾は、試料溶液を 1M 塩酸酸性、4.5M の塩化カルシウム濃度として蒸留し、四塩化ゲルマニウム

を他の妨害金属イオンから完全に分離できたという。

筆者は¹⁴⁾は、Fig.1の装置を用いた。吸収剤には、20%の水酸化ナトリウム溶液 20ml に EDTA0.2g を混じたものを用い、蒸留中は受器を氷冷した。留出液が 30ml に達したならば蒸留をやめ、全留出液を 500ml 容メスフラスコに入れ、水酸化ナトリウム溶液で中和したのち、水で定容とし、これを試料溶液とした。蒸留の際、炭酸ガス²⁴⁾、塩素ガス¹⁷⁾または水素ガス¹¹⁾を通気するとよいという文献があるが、空気の利用で十分である。筆者は空気の通気を、吸収剤中の発泡の数で調べ、1 分間に 60 ないし 80 くらいが適当であることを確かめた。

3・2 抽出法

Nazarenko ら⁶⁾は、9N 塩酸酸性の試料溶液から四塩化炭素で四塩化ゲルマニウムを抽出し、9N 塩酸でよく洗ったのち、水 6 ml で逆抽出を 3 回繰り返した。Sauvenier ら¹²⁾は、四塩化炭素による抽出を 2 回繰り返したのち、水で逆抽出した。Schneider ら²⁵⁾は、8 ~ 9N 塩酸から四塩化炭素で抽出するときの抽出係数 (extraction coefficient) は 50 ~ 500 であるとした。さらに抽出は 1 ~ 2 分で完全であることを確かめた。Stashkova ら²⁶⁾は、9N 塩酸からの四塩化炭素による抽出は 2 回繰り返すのがよいとした。あらかじめ、0.1N のよう素イオンを 3 滴加え、価のひ素を価に酸化した。山内ら²⁷⁾は、四塩化炭素 10ml で 2 分間振とうして四塩化ゲルマニウムを抽出したのち、エタノール 3ml を加え、直ちにフェニルフルオロン比色法に移行した。Sandell¹⁸⁾は、四塩化炭素層 1 に対して水層 1/2 とし、2 ~ 3 回抽出したのち水で逆抽出する方法を勧めている。

四塩化炭素以外の抽出溶媒を用いた例として次の方法がある。Senise ら²⁸⁾は、フライアッシュに濃塩酸を加え、イソブチルメチルケトン (IBMK) で抽出し、モリブデン酸アンモニウム溶液を加えてゲルマニウムイオンと反応させ、過塩素酸を加えて上層をとり出し、アスコルビン酸で錯体を還元し、発色した溶液を比色法で定量した。Zhivopistsev ら²⁹⁾は、チオシアン酸アンモニウムとジアンチピクリルメタンの存在下で、0.3N 塩酸からクロロホルムでゲルマニウムを抽出し、引き続き 4N 塩酸で逆抽出した。チオ尿素を加えると銅、ビスマス、アンチモンを完全にマスクできた。最終的にはキレート滴定法で定量した。Andrianov ら³⁰⁾は、pH4.5 ~ 6 の水溶液からタンニン・ゲルマニウム錯体をブタノールトリオクチルアミンで抽出し、そのあと塩酸で錯体を分解し、塩酸濃度を 7N としたのち四塩化炭素で再抽出した。抽出率は 100% で、この方法はゲルマニウムの濃縮にも利用できるとした。Sharkov ら³¹⁾は、ゲルマニウムとカテコールの 1

: 3 錯体を硫酸酸性 (pH2.55 ~ 5.5) においてアニリンで抽出した。

3・3 イオン交換分離法

イオン交換樹脂によるゲルマニウムとひ素の分離は、ゲルマニウム研究委員会³²⁾の報告に詳記されている。Korkisch ら³³⁾は、Dowex 1 - X 8 の 100 ~ 200 メッシュを塩素型とし、酢酸・9N 塩酸 (9 : 1) を用いれば、ゲルマニウムは吸着されず、ひ素 (及び) など多くの金属イオンは吸着されるので分離に利用できるとした。Dranitskaya ら³⁴⁾は、AV - 17 アニオン交換樹脂を水酸基型とし、pH5.3 ~ 6 にして水で洗い、ゲルマニウムを 0.2N 酢酸で溶出させた。

3・4 その他の方法

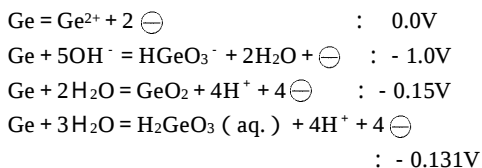
Johri ら³⁵⁾は、 μg 単位のゲルマニウム()、すず()、鉛()をシリカゲル GF 上の TLC 溶媒流下法で分離した。溶媒にはイソブチルアルコール、濃塩酸、メチルエチルケトンの 10 : 8 : 1 混合溶液を用いた。スポットはすずと鉛に対して 0.05M のチオ炭酸カリウムで、ゲルマニウムに対して 0.05% のフェニルフルオロン (エタノール溶液) で検出した。

そのほか、塩酸酸性 (6N) で硫化水素を通してゲルマニウムを硫化物として沈殿させ分離する方法があるが、最近ほとんど利用されない³⁶⁾。

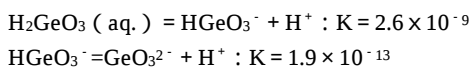
4 ゲルマニウムのポーラログラフイー

4・1 概要

Latimer³⁷⁾は、ゲルマニウムの電気化学的反応を次のようにまとめた。電位 (E_h) は水素標準電極に対する値で、熱力学的データから計算されたものである。



また、酸解離定数は次のように求められている。



ゲルマニウムの酸化数は +2 及び +4 であり、 $\text{H}_4\text{Ge}(\text{---})$ の形も存在する。ゲルマニウムイオンは溶液中で種々の形のイオンを形成することが知られている。すなわち、溶液のイオン強度、pH、支持電解質の性質などによっていろいろなイオン種ができるため、ゲルマニウムのポーラログラフではとくにその点の解明が必要となる。

Meites³⁸⁾³⁹⁾の編著書に記されたゲルマニウムのポーラログラフを Table 1 に示す。研究の初期には塩酸性におけるゲルマニウムのポーラログラフ的挙動が多く論じられたが、やがてアルカリ性支持電解質を含めて多彩な研究が展開されてゆく。

Table 1 Polarography of Ge, by L.Meites³⁸⁾³⁹⁾

Substance	$E_{1/2}$ (V), vs SCE	Reaction	Supporting electrolyte
Ge(IV)	-1.45, -1.70	$\rightarrow O$, cataly.	0.5FNH ₄ , 1F NH ₄ Cl
"	-1.44	—	2FK ₂ CO ₃ , pH 11
"	-1.30w	—	0.1F EDTA, pH 6~8
"	N R	—	0.25F Na ₂ C ₂ O ₄ , pH 3~4
Ge(II)	(-0.13) fw/-0.42	$\rightarrow IV$, $\rightarrow O$	1F HCl
"	-0.45	—	6F HCl
Ge(IV)	N R	—	1F NaF
"	N R	—	0.005F HCl
"	N R	—	Oxalic acid, pH~7

4・2 塩酸性におけるポーラログラフィー

Kraus⁴⁰⁾は、1953年にゲルマニウムの分析法の総説を書いた。その中で、ポーラログラフ法について次の記述がある。「ゲルマニウム()の塩化物は水銀滴下電極で2段に還元される。Ge() $\rightarrow$ Ge(O)の還元のまゝに、ゲルマニウム()が生成されるからである。ふっ化水素としょう酸の存在下では、Ge() $\rightarrow$ Ge(O)の過程においてゲルマニウム()の還元は起こらない。還元電位は、6N 塩酸において 10^{-4} M のゲルマニウム()に対して 0.45~0.50V である。しかし、塩酸濃度とゲルマニウム濃度に大きく左右される。最良の方法は、次亜りん酸ナトリウムでゲルマニウム()に還元しておくことであろう。Ge() $\rightarrow$ Ge(O)は 0.130V に陽極波をあらわす。塩素イオンが妨害するが、カドミウムイオンを添加してカドミウムのクロロ錯体としておけばマスクできる。もし条件を厳密に設定しておけば、普通共存する金属イオンは妨害とならない。

多田格三⁴¹⁾の総説にも同様の記載がある。多田⁴²⁾は、塩酸溶液中でのゲルマニウム()の酸化・還元は可逆的でないとし、これはゲルマニウムがアマルガムをつくらぬことと、同時にいろいろのイオン種が存在するためであるとしている。pH1 以上では、ゲルマニウム()が塩基性イオンとして存在するために、酸性度により半波電位は影響されるが、pH0.5 以下では、安定な GeCl₃⁻が存在するために、半波電位は酸性度に影響されない、と説明している。

柿田八千代⁴³⁾は、塩酸性で 1ppm のゲルマニウムの定量は可能としながらも、溶液が強い還元性であれば、

放置時間とともに波高が減少し、約 20 分で 10%の減少が認められたとしている。極大抑制剤としてメチルセルロースを用いれば、この影響は除かれるとされるが、溶液の設定条件が非常に厳密を要する点は大きな欠点といえよう。感度は良好であるにもかかわらず、今ではほとんど用いられなくなった理由もその辺にあると思われる。

4・3 塩酸性以外の溶液におけるポーラログラフィー

Alimarin⁴⁴⁾は塩酸性におけるゲルマニウム()の還元について詳しく検討したが、ゲルマニウム()の還元は酸性においてもアルカリ性においても、錯形成剤(ふっ化水素酸、しょう酸など)の存在下で行われなとし、このことをひ素やセレンの高酸化数の化合物の挙動との類似で説明した。しかし、その後塩酸性においてゲルマニウム()の還元が明らかにされ、1950 年代の初めにはアルカリ性においてもゲルマニウム()は還元されることがわかってきた。

1953年、Das Gupta と Nair⁴⁵⁾は、アルカリ性及び弱い酸性においてゲルマニウム()の還元波を得ることに成功した。彼らは 1M の塩化アンモニウム、0.5M のアンモニアを含む支持電解質において、-1.45V 及び -1.7V(いずれも対水銀池)の2波をえた。これに対して、Valenta と Zuman⁴⁶⁾は早速反論を展開し、第2波はゲルマニウム()の還元波でなく、一種の接触波であるとし、実際分析ではこの第2波の現れない条件を選ばねばならないと述べ、0.1M の EDTA 溶液(pH 6~8)の使用を勧めた。

Dhar⁴⁷⁾は、ゲルマニウム()の還元をりん酸塩、炭酸塩、酢酸塩、ほう酸塩の各支持電解質を用いて行った。4個の電子が関与する還元において、pH の範囲を6から12として拡散電流及び半波電位の変化を調べた。その結果、異なる pH に幾つかの種類のゲルマニウム酸があることがわかった。彼は次の支持電解質が $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ M のゲルマニウムの定量に適しているとした。0.25M のほう酸、1M の塩化カリウム、0.005%のゼラチン溶液、最終 pH は水酸化ナトリウム溶液で 8.0 に調節する。

Sauvenier¹²⁾は、四塩化炭素で抽出したゲルマニウム()を水層へ逆抽出したのち、ほう酸・水酸化ナトリウム緩衝溶液(pH8.9)で洗い、これに 2.5ml の 1M の塩化カリウム溶液と 1ml の 0.5%ゼラチン溶液を加え、窒素を通して脱酸素してポーラログラムをとった。20%から 0.0005%のゲルマニウムの定量に適するという。

Vinogradova⁴⁸⁾は、共存するひ素を除くため、ジエチル水素りん酸のジチオ酸塩で沈殿をつくらせ、ろ液に塩化カリウムとアンモニア水を加え(pH8.37)、ポーラログラムをとった。

Sulcek¹⁰⁾は、0.4M の炭酸ナトリウム・0.01M の ED

TA を支持電解質とした。半波電位は -1.55V (vs SCE) であった。

岩瀬煥雄⁴⁹⁾は、塩素イオン又はシアンイオンの濃度とゲルマニウム()の電極反応との関係を調べた。塩素イオン濃度があがると半波電位は正側にシフトし、拡散電流は塩素イオンが 2M をこえると著しく増大するとした。この理由はゲルマニウムに対する塩素の配位数が増加するためとしている。臭素イオンについてもほぼ同じことが認められた。いずれも半波電位は -1.4 ~ -1.5V (vs SCE) で、不可逆の 1 波だけが現れた。支持電解質として彼は 0.05 ~ 4M の塩化カリウム・0.05M の硫酸カリウム・0.005% のゼラチンを用いた。シアン化カリウムでも不可逆の 1 波が現れた。半波電位は pH をあげた場合及びシアン濃度を低くした場合に負側にシフトした。拡散電流はシアン濃度を高くすると著しく増大した。またゼラチン添加によって半波電位は負側へシフトした。これらのことは、多分 6 配位の GeCl_6^{2-} 又は $\text{Ge}(\text{CN})_6^{2-}$ のような高級錯体が 4M 以上の塩素イオン又はシアンイオン濃度において生成し、電極過程で何らかの役割を果たすためであろうとしている。

Stashkova ら⁵⁰⁾は、いろいろの支持電解質におけるゲルマニウム()のポーラグラフ的挙動を調べた。0.1M の酢酸ナトリウム・0.1M の食塩、0.1M のギ酸ナトリウム・0.2M の食塩、0.07M の硫酸カリウム・0.2M の食塩、0.04M のスルファニル酸・0.2M の安息香酸。これらはいずれも pH8 において半波電位 -1.41 ~ -1.43V (vs SCE) の十分なポーラグラフ波を与えた。臭化カリウム、沃化カリウム、硫酸カリウム、チオシアン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、ほう砂、くえん酸アンモニウム、グリセロール、サリチル酸ナトリウムなどは、拡散領域が不満足であった。しかし、これらに EDTA を添加するとかなり改善され、半波電位 -1.41 ~ -1.45V にポーラグラフ波が現れた。塩化バリウム、硝酸カリウム、りん酸・水素ナトリウム、こはく酸ナトリウム、スルファニル酸、フェニル酢酸、スルホサリチル酸などは、仮に EDTA を添加してもよいポーラグラフ波を与えなかった。マンニト溶液は EDTA を添加した場合にだけ波を与えた。0.2M の食塩・0.1M のピリジン(又はフェニルアルソン酸)は pH10 以上で波をあらわした。ほう砂は pH8 で EDTA の存在下でよいポーラグラフ波を与えた。ほう砂の代りに酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム又はしゅう酸を用いて EDTA を添加すれば波を与えた。彼は一ぱんよい支持電解質として 0.2M の酢酸ナトリウム (pH 7 ~ 9) をあげている。半波電位は -1.42V で、波高はゲルマニウムの濃度に比例し $4 \times 10^{-4}\text{M}$ 以下のゲルマニウムの定量に適しているとした。

Lucco Borlera⁵¹⁾は、サリチル酸、しゅう酸、酒石酸を錯化剤としてゲルマニウム()のポーラログラフ的還元挙動を調べた。還元の最適 pH 範囲は、塩酸・サリチル酸は 7.5 ~ 9、塩酸・しゅう酸は 7 ~ 9、塩酸・酒石酸は 8.2 ~ 9.5 であった。各支持電解質についてゲルマニウム()の拡散電流定数が求められた。最良の錯化剤はサリチル酸で、0.001M のゲルマニウム()に対してよい結果がえられた。

Platonova⁵²⁾は、ゲルマニウムを含む物質の表面をエッチングし、それを酸に溶かしたのち中和し、2N の食塩溶液とした。これに 0.5M の水酸化カリウム 12ml、0.5M のほう酸 50ml を加え、10 分間 80 ~ 90 に熱したのち、pH8.2 ~ 8.3 においてポーラログラムをとった。

Konopik⁵³⁾は、1M の過塩素酸ナトリウム・0.9M のカテコール (pH1.2) を支持電解質とすれば、波高はゲルマニウム濃度に比例するとした。pH の調節は過塩素酸又は水酸化ナトリウムで行った。彼は pH、支持電解質の組成比、カテコール濃度などが波高及び半波電位に及ぼす影響について論じている。ゲルマニウム濃度が増加すれば、半波電位は負側へシフトした。ひ素()は妨害するので、試料溶液を蒸留するまえに酸化しておかなければならない。けい酸は全く妨害しなかった。

Konopik⁵⁴⁾はまた、錯化剤を加えることなく過塩素酸ナトリウムの溶液を支持電解質として用い、pH 及びイオン強度と無関係に -1.4 ~ -1.7V の辺りにゲルマニウム()の還元波をえた。波高はゲルマニウム濃度に比例し、pH4 ~ 9 の広い範囲にわたって定量できるとした。

Kuan Pan ら⁵⁵⁾は、アンモニア・塩化アンモニウム (pH9.2) 支持電解質にガレインを過剰に加え、 $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}\text{M}$ をゲルマニウムの定量を行った。また、同じ支持電解質(ガレインを含む)を 40% エタノール溶液としたものを用いて $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}\text{M}$ のゲルマニウムを定量した。

Davidyuk⁵⁶⁾は、石炭やフライアッシュに含まれるゲルマニウムの迅速な分析法として、次の支持電解質の使用を勧めている。0.8M の炭酸ナトリウム・0.02M の EDTA・0.2M の食塩。ゲルマニウム()のポーラグラフ波の半波電位は -1.56V、波高はゲルマニウム濃度に比例し、0.1 ~ 250 $\mu\text{g/ml}$ のゲルマニウムの定量に適しているという。バナジウム、アンチモン、すず、硝酸、ひ素()の各イオンは妨害するが、ひ素(V)、硫酸、塩素の各イオンは妨害しない。

Konopik²¹⁾は、ゲルマニウム()とカテコール、ピロガロール、6 - 7 - ジヒドロキシナフタレン—2 スルホン酸などとの錯体のポーラグラフ波を研究し、これらは -0.7V (vs SCE) で還元波をあらわし、 10^{-5}M 程度のゲ

ルマニウムの定量に適するとした。いずれも不可逆波であり、pH、イオン強度、錯化剤濃度は厳密に規制されなければならない。けい酸は妨害しないが、ひ素()は妨害するのであらかじめひ素()に酸化しておく。

Volkova ら¹¹⁾は、6 N 塩酸性溶液から蒸留した留液に炭酸ナトリウムと重炭酸ナトリウムの 1 : 10 混合物 4 g を加えてポーラログラムをとった。

Ziemba^{5,7)}は、りん酸緩衝溶液に EDTA を添加して支持電解液とし、ゲルマニウム()のよい還元波をえ、0.1 ~ 10% のゲルマニウムの定量に適するとした。

Tserkovnitskaya ら^{5,8)}は、アリザリンレッド S 存在下でゲルマニウムのポーラログラフ挙動を調べた。彼らは支持電解質に塩素酸ナトリウム (0.5 ~ 2M) を用い、オッシロポーラログラフ装置で -1.52V (vs SCE) に半波電位をえた。GeO₂ として 10⁻⁴ ~ 10⁻³M の定量に適するとした。

Gabovich ら^{5,9)}は、種々の支持電解質によるゲルマニウムのオッシロポーラログラフ挙動を研究した。塩酸、酢酸、水酸化ナトリウム溶液ではいずれもゲルマニウムイオンを還元しなかった。ほう酸塩緩衝溶液 (pH7.6 ~ 9.8) において、ゲルマニウムは -1.80 ~ -1.82V に不可逆波をあらわし、波高はゲルマニウム濃度に比例した。pH が 10 以上になるとピークは低くなり、pH12.5 ではピークは消滅した。EDTA を添加すると、ピークポテンシャルは 80 ~ 100mV 程度正側にシフトした。アンモニア緩衝溶液 (pH8.5 ~ 10.5) において、ゲルマニウムは -1.60V に不可逆波をあらわした。この場合も EDTA を添加すれば波形は整い解析を容易にした。分析の目的には、1 N の塩化アンモニウムと EDTA の存在下で行うのがよいとした。

H・Alfaro ら^{6,10)}は、塩酸、臭素酸ではゲルマニウムの定量限界は 10⁻⁵M であるとした。オッシロポーラログラフを用い、過塩素酸・臭素酸系の支持電解質において、他の共存金属イオンはゲルマニウム濃度の 5 倍であっても妨害にはならないという。

Kuleva ら^{6,11)}は、AC ポーラログラフを用いてピロガロール存在下における塩酸、硫酸、りん酸を支持電解質とした場合のゲルマニウムの挙動を調べた。その結果、これらの支持電解質は余り効果的でなかった。最もよいのは、0.5M の塩酸・0.5M の塩化カリウム・0.04M のピロガロール (pH0.5) であり、7.8 ~ 2.6 μM のゲルマニウムの定量が可能であった。ひ素()はポーラログラフ波を与えず、カドミウムの波はかなり負側であるので、それらの元素が 50 倍程度共存しても影響はなかった。カドミウム・ゲルマニウム・ひ素の半導体合金の分析に利用してよい結果をえた。

5 ゲルマニウムコンセントレート中のゲルマニウムのオッシロポーラログラフ定量^{1,4)}

ゲルマニウムコンセントレートをアルカリ融解したのち、7 N 塩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。ゲルマニウム()はアンモニア・塩化アンモニウム系緩衝溶液に EDTA を添加した支持電解質又はりん酸・水酸化ナトリウム系緩衝溶液に EDTA を添加した支持電解質を用いた場合よいポーラログラフ波をあらわし、定量に利用できた。

5・1 試料の調製

試料を粗砕したのち四分法によって縮分し、さらに乳鉢で細粉化してその 500mg をはかりとる。ニッケルをつぼを用い、無水炭酸ナトリウムを初め 3g 加え、よく混合したのちさらに 1g を表面に薄く加えて融解する。融解後放冷し、温湯でピーカーへ移し入れ、硫酸(1 + 1)を静かに加えて中和し、蒸留フラスコへ入れ、計算量の塩酸を素早く加える(溶液の塩酸濃度は 7 N にする)。蒸留操作は 3・1 に記載したとおりである。吸収液中に留出した溶液を 500ml 容メスフラスコに入れ、水酸化ナトリウム溶液で中和したのち、水で標線まで満たす。これを試料溶液とする。

5・2 ゲルマニウム()標準溶液の調製

二酸化ゲルマニウム (99.999%)100mg をはかりとり、熱湯を加えて溶かし、放冷後水で 100ml とする。これを原液とし、実験の際適宜希釈して用いる。

5・3 支持電解質

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、EDTA3.7g を水に溶かして 100ml とする。この溶液は 1M NH₄Cl・0.5M NH₄OH・0.1M EDTA に相当する。

りん酸系：りん酸水素ナトリウム 33g、水酸化ナトリウム 2g、EDTA3.7g を水に溶かして 100ml とする。この溶液は 1M りん酸・0.5M NaOH・0.1M EDTA に相当する。

5・4 操作法

20ml 容メスフラスコに試料溶液又は検量線作成用標準溶液を 1ml 加え、極大抑制剤としてポリアクリルアミドの 0.1%溶液 1ml を加え、支持電解質で標線まで満たす。この溶液を H 型セル(対照側は飽和カロメル電極)に入れ、オッシロポーラログラムを次の条件でとる。直流微

分波のタイムコンスタント：8，走査時間：0.7～3.0秒，電位・時間比：0.1V/sec。オキシロポーラログラムはXYレコーダーで読みとる。半波電位における波高を測り，検量線を作成する。半波電位はアンモニウム系支持電解質では-1.33V(vs SCE)，りん酸系支持電解質では-1.54V(vs SCE)である。

5・5 結果と考察

りん酸系緩衝溶液を支持電解質とした場合，pHの変化によって半波電位の位置は大きく変化する。Fig.2に示

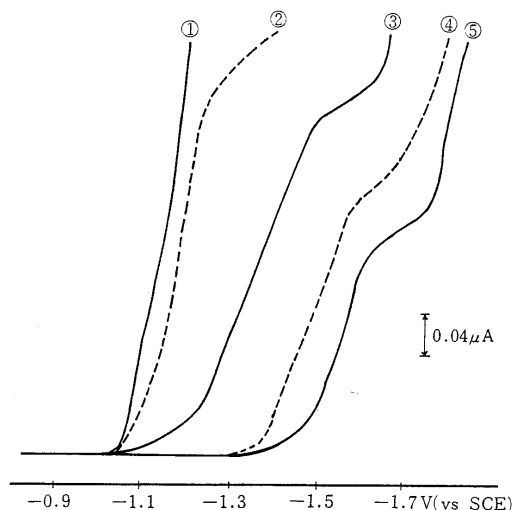


Fig. 2 Typical DC polarograms for various pH values

Supporting electrolyte: Phosphate buffer
+ EDTA
pH: ① 4.7 ② 7.5 ③ 10.0 ④ 11.0
⑤ 12.2

されるように，pHが大きくなるに従って半波電位は負側にシフトするとともに波高は低くなる傾向がある。pH11と12以上とを比較すれば，半波電位のずれは-0.05Vもあり，pH調整の厳密さが要求されるゆえんである。

一方，アンモニウム系緩衝溶液を支持電解質とした場合，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。従ってpHの調節はりん酸系に比べてはるかに厳密さを要しない。Fig.3にはアンモニウム系緩衝溶液に錯化剤を添加しない場合，EDTAを添加した場合，酒石酸又はくえん酸を添加した場合における波形が示されている。EDTA添加以外はすべてゲルマニウム()のポーラログラム波をあらわさない。

添加実験による回収結果 Table 2 に，実際試料につ

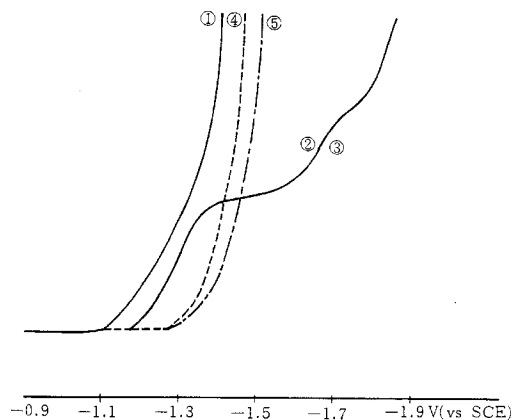


Fig. 3 Typical DC polarograms for various pH values

Supporting electrolyte: Ammonium buffer

+chelating agent		
GeO ₂ concentration: 50.48ppm		
Chelating agent	pH	
① —	10.0	
② 0.1M EDTA	8.8	
③ "	11.0	
④ 0.1M citrate	"	
⑤ 0.1M tartrate	"	

Table 2 Recovery

Taken, GeO ₂ , μg	Found, GeO ₂ , μg	Difference, μg
500	502	+2
500	502	+2
640	638	-2
640	640	0
410	411	+1
410	414	+4
400	398	-2
400	400	0

Supporting electrolyte: Ammonium buffer

いての繰り返し精度を Table 3 に示す。支持電解質はアンモニウム系とりん酸系においてばらつきにほとんど差は認められない。きわめて満足すべき精度及び正確さを示している。

共存イオンとして亜鉛，鉄，けい酸，カルシウム，銅，鉛，アルミニウム，ひ素，アンチモンを混じた合成試料は，蒸留処理で除去されるか，影響を与えない研に換え

Table 3 Analytical result and repeatability
Sample: Imported germanium concentrate

A	GeO ₂ , %	B	GeO ₂ , %
24.4	24.5	24.6	24.8
24.6	24.7	24.9	24.9
24.5	24.4	24.5	24.6
24.5		24.4	
δ : 0.038		δ : 0.071	
C. V.: 0.16%		C. V.: 0.29%	
Supporting electrolyte A:Ammonium buffer			
B:Phosphate buffer			

られるので、ゲルマニウムと同量の亜鉛、ひ素もゲルマニウムのポーラログラフ波に全く影響を与えないことがわかった。

6 ほう酸系支持電解質におけるゲルマニウム()のポーラログラフィー⁶²⁾

0.5M ほう酸緩衝溶液を支持電解質としてゲルマニウム()のポーラログラフの挙動を定量的見地から研究した。錯化剤としてカテコール、マンニット、酒石酸などを添加した場合、ゲルマニウム()の還元波の半波電位がpH変化に伴い順に変化するかを追跡した。

6・1 装置及び試薬

装置はオッシロポーラログラフ(柳本ポーラロビジョン PE20)を用い、測定中 25 一定の恒温槽を用いた。電解びんは H 型(標準飽和カロメル電極対照)を用い、半波電位及び波高の測定は、直流波及び微分波で行い、XY レコーダー上に記録した。脱酸素のための水素又は窒素ガス通気は行わなかった。

ゲルマニウムの標準溶液は 5・2 と同じ調製法によった。試薬類はすべて市販特級品を使用した。支持電解質はベースを 0.5M ほう酸溶液とし、pH の調整には水酸化ナトリウム溶液及び塩酸を添加し pH メーター(東亜電波 HA - 5 型)を用いた。

6・2 pHと半波電位の関係

pH 1 から 12 までの範囲でゲルマニウム()の還元波の半波電位の推移を調べた。試験溶液のゲルマニウム濃度は 1.17×10^{-4} M とした。塩酸濃度が 5×10^{-2} M をこえると波形が著しく乱れるため、塩酸添加量はできるだけ少なくした。(その後筆者⁶³⁾は、塩素イオンの存在がポーラログラフ波高に影響することを見出し、塩酸の代りに過塩素酸を用いることに改めた。)ほう酸濃度は 0.5M、錯化剤の濃度は 0.025 ~ 0.1M の範囲である。半波電位

の測定は直流微分波で行った。

錯化剤として EDTA、しゅう酸、酒石酸、マンニット又は果糖を添加した場合、無添加の場合とほとんど差がなく Fig.4 の(a)に示されるパターンであった。第 1

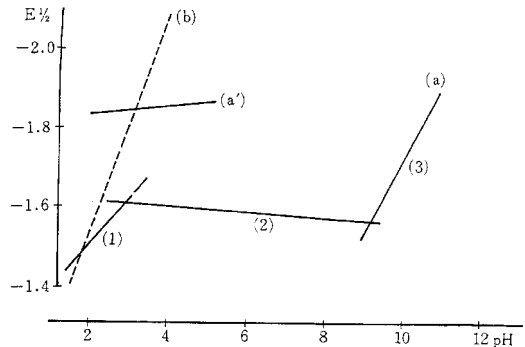


Fig. 4 Relation between $E_{1/2}$ and pH

Ge concentration: 1.17×10^{-4} M

Supporting electrolyte: Borate buffer

+ Chelating agent

(a): Non chelating agent, with mannitol,

fructose, tartrate, oxalate or EDTA

(a'): The second wave of the above

(b): with catechol

波は -1.4 ~ -1.6V、第2波は -1.7 ~ -1.9V に現れ、前者は pH12 から、後者は pH9.5 から消滅する。第1波と第2波が異質の電極反応に基づくものであることは、両者の温度依存性の相違から確かめられた。すなわち前者は温度の影響をほとんど受けないが、後者は強く受ける。後者は、アンモニウム系緩衝溶液において現れた第二波と同じく、Valenta ら⁴⁶⁾の指摘したような接触波であり、ゲルマニウム()の還元とは無関係な波と考えられる。

Fig.4において、pH の三領域に区画することができる。これは Lovrecek ら⁶⁵⁾がりん酸系緩衝溶液を用いて描いた pH・半波電位のパターンとよく一致する。第1領域は pH2.5 までで、ゲルマニウム()は塩基性イオンをつくりやすいため酸性度の変化により半波電位は大きく変化する。pH1.2 においてゲルマニウム()の存否によって屈曲点が移動する現象に注目し、Lovrecek らは有機化合物に塩基性水酸基が付加した場合に同様の現象が起こることから類推して、ゲルマニウムがペンタマーとして存在すると論じている。彼らによれば、第1領域はペンタマーの水素放出に基づく電極反応とみなしうる。

第2領域は pH2.5 ~ 9 あたりまでの広い領域である。Lovrecek らによれば、ゲルマニウム()はこの領域ではペンタマー、モノマー、モノマーアニオンとして混在

し、pH の上昇に伴いペンタマーは減少し、モノマーとアニオンが漸増する。従って pH3~4 ではペンタマーの水素放出に基づく反応であるが、pH4 あたりからペンタマーの還元反応が現れ、pH5 あたりからはモノマーの還元反応が重なり、pH7 をこえとペンタマーは消滅し、モノマーとそのアニオンの還元反応となる。

筆者は pH5~6 における電極反応の性質を検討した結果、上記の錯化剤の存否にかかわらず半波電位は -1.45V、電位と $\log(i/i_d - i)$ の関係直線の傾斜が 58mV を示したことから、可逆性の一電子反応であることを確かめることができた。

第3領域は pH9 以上である。pH 上昇に伴い半波電位は大きく負側へシフトする。この領域ではゲルマニウム()はモノマー・アニオンとして存在し、電極反応はその還元だけとなる。

Fig.4 の(b)は錯化剤としてカテコールを添加した場合のパターンである。pH4.5 をこえと波は消滅する。このパターンは過塩素酸系支持電解質にカテコールを添加した場合と一致し、のちに一種の吸着波であることが明らかになった(7・2 参照)。他の錯化剤とカテコールの著しい相違が起こる理由は、ゲルマニウムとカテコールの強い錯形成能にあると考えられる(しゅう酸、酒石酸のゲルマニウム()との錯形成能は弱くないが、マンニット、果糖、EDTA は電気化学的にはかなり弱いとみなさざるをえない。)

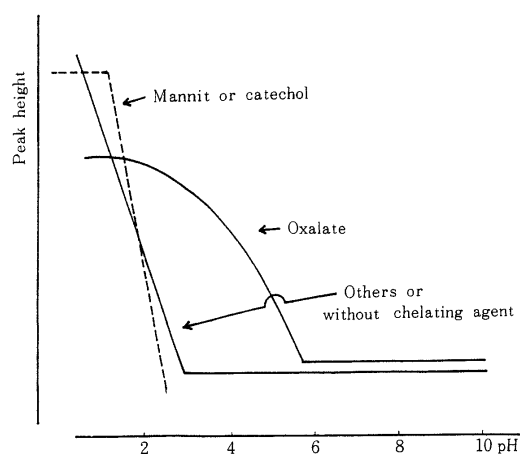


Fig. 5 Relation between the peak height and pH

Ge concentration: $1.17 \times 10^{-4} \text{ M}$

Supporting electrolyte: 0.5M Borate buffer

6・3 pHと波高の関係

錯化剤の有無とは無関係に pH2.5 を境にして波高に急変がある。Fig.5 に示されるように pH2.5 以下では波高は高いが不安定であり、pH3 以上では波高は低いほうがほぼ安定となる。しゅう酸だけはやや緩やかなカーブを描くのが注目される。pH1.5~2 においてカテコール及びマンニット添加の場合、波高の安定な狭い pH 範囲がある。

定量分析の観点からすれば、感度の高さを求める際には pH1.5 付近でカテコール添加、高い精度を欲するならば pH7~9 で EDTA 添加で行うとよい。EDTA 添加の効果は、ゲルマニウム()との錯形成能よりむしろ、ひ素、亜鉛など妨害イオンのマスキングにある。

ほう酸緩衝溶液中カテコールの濃度 0.1M として pH1.6 に調整した場合、半波電位は -1.54V(vs SCE)で、ゲルマニウムの $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ から $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ において検量線はほぼ直線となった。ほう酸緩衝溶液中 EDTA の濃度 0.1M として pH 9 付近で半波電位は -1.54V(vs SCE)、ゲルマニウムの $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ から $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ において検量線はきれいな直線となった。後者は感度は劣るが、広い範囲の pH において安定した測定値がえられる。

7 過塩素酸・カテコール系支持電解質におけるゲルマニウムのオッシロポーラログラフィー¹⁵⁾

一般にゲルマニウムのポーラログラフ定量は、酸性の支持電解質において感度は高いが安定性に欠け、アルカリ性の支持電解質では安定性は良いが感度が低い。筆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系、りん酸塩系及びほう酸系について検討し、酸性の支持電解質としてほう酸・カテコール系を検討した。今回過塩素酸・カテコール系支持電解質を用いてゲルマニウムを定量する方法を検討し、分析方法を確立することができた。実際試料としてオーストラリア産の亜炭(Brown coal, Lignite)に含まれるゲルマニウムの定量に適用し、吸光光度法との比較を行った。

7・1 装置及び試薬

ポーラログラフ：単掃引 Randles 型オッシロポーラログラフ(柳本ポーラロビジョン PE20 型)、強制水銀滴下装置付き、恒温槽(柳本 P8 - PC 型)

記録装置：XY レコーダー(理研電子 F - 4 型)

pH メーター：東亜電波 H - 5A 型

標準ゲルマニウム溶液：5・2 による

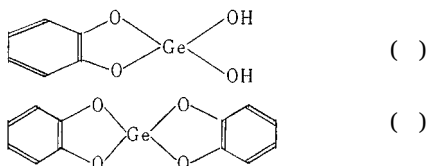
1M 過塩素酸溶液：過塩素酸(60%) 108ml を水で 11

とする。あらかじめ pH1.8 の溶液にするためには、過塩素酸 108ml と水 500ml を混合し、濃い水酸化ナトリウム溶液を滴加して pH1.8 付近に調節し、水を加えて 1l とする。検討実験のため種々の濃度、pH の支持電解質をつくった。

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

7・2 ポーラログラフ波の性質

ゲルマニウムの標準溶液(3.46 $\mu\text{g/ml}$)を 1 ml とり、1 M カテコール溶液 1 ml を加え、1 M 過塩素酸溶液 (pH1.8) で 20ml とし、その一部を H 型電解びんにとり、直流微分波又は矩形波を XY レコーダーに記録する。半波電位は -0.62V(vs SCE)で波はシャープである。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ものであることがわかる。Kalvada ら⁶⁴⁾によれば、ゲルマニウム・カテコール錯体は pH 1 以下では 1 : 1 錯体()、pH3.5 では 1 : 2 錯体()を形成するという。



筆者は pH1.8 におけるこの波が非可逆波であることを確認した。また界面活性剤の添加によって著しく波高を下げ、後述するように温度の影響を強く受けることから、この波は吸着反応に基づくものと考えた。

7・3 pHと半波電位の関係

ゲルマニウム 34 $\mu\text{g}/20\text{ml}$ 、1 M 過塩素酸・0.025M カテコール支持電解質溶液で pH と半波電位の関係を調べた。微分波と矩形波には差はなく、ともに pH 上昇に伴い半波電位が大きく負側にシフトすることが認められた。pH 3 をこえると波は消滅した。

7・4 pHと波高の関係

ゲルマニウム濃度、支持電解質は 7・3 と同様で、温度 23 と 25 において調べた。Fig.6 にみられるように矩形波と微分波とは全く異なったパターンを示した。また温度による波高の変化が認められた。

7・5 温度の影響

ゲルマニウム濃度、支持電解質は 7・3 と同じで、pH0.7 及び pH2.5 に分けて温度と波高の関係を調べた。その

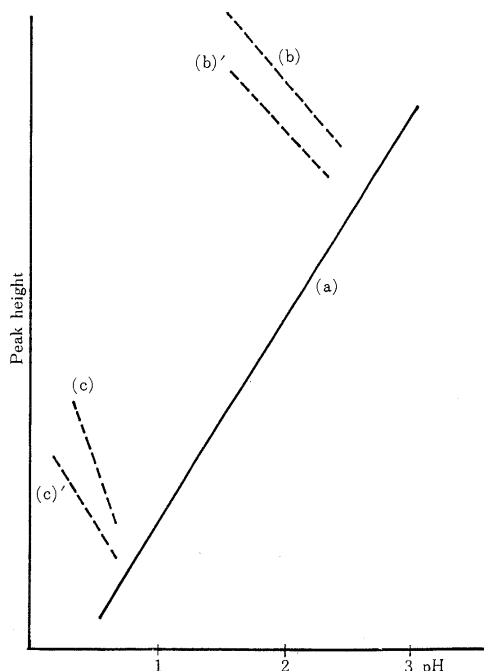


Fig. 6 Relation between peak height and pH

Supporting electrolyte: 1M HClO_4

0.025M catechol

(a) DC differential wave, 23 or 25

(b) Square wave, at 25

(b)' " at 23

(c) " at 25

(c)' " at 23

結果を Fig.7 に示す。pH2.5 では波高は温度上昇に伴い大きくなるが、pH0.7 では温度の影響は全くみられなかった。pH2.5 における波高上昇率は矩形波、微分波ともに 1 あたり 6%であった。これは吸着反応と関係があることを示している。Fig.6 の矩形波が二つのグループ (pH1 以下と pH1.5 以上)に分かれる理由が還元波と吸着波の違いによること、また錯体の構造の相違に基づくことが推察できる。

一方、半波電位は全く温度の影響を受けないことがわかった。

7・6 カテコール濃度と波高の関係

ゲルマニウム 1.73 $\mu\text{g}/20\text{ml}$ 、1 M 過塩素酸、pH1.8 においてカテコール濃度を 0.01 ~ 0.15M の範囲に変えて調べた結果、0.05M の濃度において波高は最大を示した。ゲルマニウム濃度を 20 倍にした場合もカテコール濃度

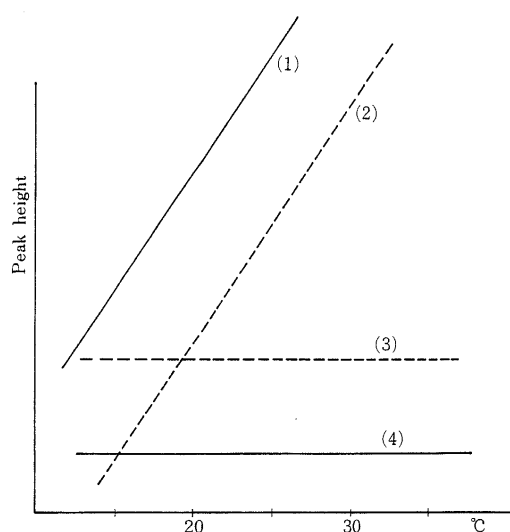


Fig. 7 Effect of temperature to the peak height
Supporting electrolyte: 1M HClO_4 ·
0.025M catechol
Ge concentration: 34 $\mu\text{g}/20\text{ml}$

- (1) Differential wave, pH 2.5
(2) Square wave, "
(3) Square wave, pH 0.7
(4) Differential wave, "

0.05Mにおいて最高の波高を示した。

7・7 ゲルマニウム濃度と波高の関係

ゲルマニウム 0.1 ~ 3 $\mu\text{g}/20\text{ml}$ の濃度において検量線は直線である。3 μg をこえるとやや上向きに曲がる傾向がある。分散分析によって検量線の直線性を検討し、3 $\mu\text{g}/20\text{ml}$ までは直線であることが確かめられた。

7・8 実際試料の分析

試料 (オーストラリア産亜炭) 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、初め 400 ~ 500 で 2 時間、次いで 900 で 2 時間電気炉内で灰化・融解する。そのあとの試料調製は 3・1 に記載した筆者の方法による。

試料溶液 1 ml を 20 ml 容メスフラスコに入れ、これに 1 M カテコール溶液 1 ml を加え、pH 1.8 の 1 M 過塩素酸溶液で標線まで満たす。その一部を H 型電解びんに入れ、飽和カロメル電極を対照にしてオッシロポーログラムを記録する。定量には矩形波が良く、SW 電圧 10V、走

査領域 0 ~ -1.0V、強制水銀滴下の時間帯 1.0 ~ 4.4 秒、Rate 0.3V/sec の条件で測定する。

亜炭 5 種の分析結果を Table 4 に示す。フェニルフルオロン吸光光度法による結果を併記した。両法の精度 (再現性) を同一試料について比較した結果を Table 5 に示す。標準変動率は本法 5 %、吸光光度法 4 % であった。F 検定の結果、両者の精度には有意の差はなかった。

Table 4 Comparison of the proposed method and the spectrophotometric method

Sample No.	Polarographic Ge, %	Spectrophotometric Ge, %
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

Table 5 Repeatability of the proposed method and the spectrophotometric method

Polarographic Ge, %			Spectrophotometric Ge, %		
0.0215	0.0223	0.0233	0.0252	0.0275	0.0281
0.0221	0.0252	0.0219	0.0277	0.0277	0.0269
av.	0.0227		av.	0.0272	
σ	0.0021		σ	0.0010	
$\sqrt{V}$	0.0013		$\sqrt{V}$	0.0010	
$F_0 = 1.67 < F(5.5, 0.05) = 5.05$					

7・9 まとめ

1 M 過塩素酸・0.05M カテコール (pH 1.8) を支持電解質として微量のゲルマニウムを定量する方法を確立した。ゲルマニウム・カテコール錯体のポーログラフ波は半波電位 - 0.62V (vs SCE) で、波形は安定し定量に適している。この波の波高は温度に強く影響されるので測定中は温度を一定に保つ必要がある。この波の性質を検討した結果、非可逆の吸着波であることがわかった。

実際試料の定量分析結果をフェニルフルオロン吸光光度法と比較して、繰り返し精度に差はないことがわかり、操作法の単純さにおいて吸光光度法よりも優れていると認められた。

なお、フェニルフルオロン吸光光度法による亜炭中のゲルマニウム定量は当所の加藤時信分析官が行ったことを記し、同氏に深く感謝します。また、オッシロポーログラフの電極反応について種々ご教示を下さった

柳本製作所の西山正孝博士に感謝の意を表します。

8 総 括

ゲルマニウムは半導体原料として重要な元素であるにもかかわらず、地球上の埋蔵量が非常に少なく、かつ偏在しているため資源開発が深刻な問題となっている。古くから亜炭、フライアッシュにゲルマニウムが含まれることはわかっていたが、これらを資源とする工業化は全く行われていない。それは国際シンジケートによる鉱山及び製錬所の寡占に原因があるといわれている。現状はともかく、将来の資源枯渇は明らかであるから、亜炭、フライアッシュなどのゲルマニウム含有原料に注目すべきであろう。その前提は分析である。幸い定性分析は発光分光分析できわめて鋭敏にとらえることができるが、定量分析では依然としてフェニルフルオロン吸光光度法に

頼っている現状である。筆者はより簡易迅速なゲルマニウム定量法の開拓を考え、ポーラログラフ法を手がけた。1950年以降のポーラログラフ法によるゲルマニウム分析の全文献をあさり、一応まとめ上げた過程で新しい研究をすすめていった。すなわち、アルカリ性支持電解質（アンモニウム系、りん酸系、ほう酸系）で良好なポーラログラフ波をあらわし、定量性が良いことを確かめ、さらに酸性支持電解質（過塩素酸・カテコール系）で非常に感度の高い分析方法を確立し、あわせて電極反応について解明することができた。

筆者は、発光分光分析法によるゲルマニウムの定量についても研究している^{6,6)}。

終わりに本総説の執筆にあたり暖かい激励を下された前所長松垣俊一氏はじめ当所分析官諸氏に心からの感謝を捧げます。

文 献

- 1)岡 好良：分析化学，**3**，277（1954）。
- 2)K. Kodama：“Methods of Quantitative Inorganic Analysis”，P. 209，Interscience（1963）。
- 3)稲垣 勝：“ゲルマニウム”P. 159，朝倉書店（1956）。
- 4)Morgan，Davis：*Analyst*，**63**，388（1938）。
- 5)Waring，Tucker：*Anal. Chem.*，**26**，1198（1954）。
- 6)V. A. Nozarenko，et al：*Zav. Lab.*，**24**，9（1958）。
- 7)N. D. Khizhnyak，et al：*Anal. Abstr.*，**20**，816（1971）。
- 8)天満照郎：未発表。
- 9)R. A. Lyakh，et al：*Zav. Lab.*，**32**，1334（1966）。
- 10)Sulcek，Gottfried：*Collection*，**23**，1515（1958）。
- 11)G. A. Volkova，et al：*Zav. Lab.*，**31**，541（1965）。
- 12)G. Sauvenier，et al：*Anal. Chim. Acta*，**16**，592（1957）。
- 13)A. M. Lukin，et al：*Anal. Abstr.*，**15**，3263（1968）。
- 14)天満照郎：本誌，No. 10，38（1970）。
- 15)天満照郎：*ibid.*，No. 13，35（1973）。
- 16)斉藤一夫：“無機化学全書 X - 2”，P. 386，丸善（1965）。
- 17)木村健二郎：“無機定量分析”P. 435，共立出版（1963）。
- 18)E. B. Sandell：“Colorimetric determ. of traces of metals，3ed. P. 482～485，Interscience（1959）。
- 19)G. E. F. Lundell，et al：“Applied Inorganic Analysis，2ed.”，P. 297，John Wiley（1962）。
- 20)S. Wasowicz：*Anal. Abstr.*，**14**，647（1967）。
- 21)N. Konopik：*ibid.*，**10**，3638（1963）。
- 22)地質調査所：“ゲルマニウムの分析法”（1962）。
- 23)T. Artykbaev，et al：*Anal. Abstr.*，**24**，1529（1972）。
- 24)H. I. Cluley：*Analyst*，**76**，528（1951）。
- 25)W. A. Schneider，et al：*Mikrochem. Acta*，**2**，263（1954）。
- 26)N. V. Stashkova，et al：*Zhur. Khim.*，**23**（1959）。

- 27)山内文雄, 村田 旭: 分析化学, **9**, 959 (1960) .
- 28)P . Senise , et al : *Mikrochim . Acta* , **10** , 1445 (1956) .
- 29)V . P . Zhivopistsev , et al : *Anal . Abstr .* , **15** , 3260 (1968) .
- 30)A . M . Andrianov , et al : *Zhr . Anal . Khim .* , **24** , 1117 (1969) .
- 31)A . I . Sharkov , et al : *Anal . Abstr .* , **20** , 2384 (1971) .
- 32)ゲルマニウム研究委員会 : “ ゲルマニウム ” 朝倉書店 , (1956) .
- 33)J . Korkisch , et al : *Sepn . Sci .* , **2** , 1 (1967) .
- 34)R . M . Dranitskaya , et al : *Zhr . Anal . Khim .* , **22** , 448 (1967) .
- 35)Johri , et al : *Anal . Abstr .* , **20** , 3709 (1971) .
- 36)斉藤一夫 : “ 無機化学全書 X - 2 ” P . 371 , 丸善 (1965) .
- 37)Latimer : “ Oxidation Potentials, 2 Ed . ” P . 146 , Prentice Hall (1964) .
- 38)L . Meites : “ Polarographic Techniques, ed . ” , Inter-Science (1967) .
- 38)L . Meites : “ Handbook of Anal . Chem . , 1st Ed . ” McGraw Hill (1963) .
- 40)H . H . Kraus , et al : *Anal . Chem .* , **25** , 134 (1953) .
- 41)多田格三 : “ ゲルマニウム ” P . 8 , 朝倉書店 (1956) .
- 42)多田格三 : “ 無機化学全書 X - 2 ” P . 432 , 丸善 (1965) .
- 43)柿田八千代 : “ 無機化学全書 X - 2 ” , P . 386 , 丸善 (1965) .
- 44)I . P . Alimarin , et al : *Chem . Abstr .* , **39** , 2933 (1945) .
- 45)A . K . DAS Gupta, C . K . N . Nair : *Anal . Chim . Acta .* , **9** , 287 (1953) .
- 46)P . Valenta, P . Zuman : *ibid .* , **10** , 591 (1954) .
- 47)S . K . Dhar : *ibid .* , **15** , 91 (1956) .
- 48)E . N . Vinogradova , et al : *Anal . Abstr .* , **5** , 2098 (1958) .
- 49)岩瀬秋雄 : 日化 , **78** , 613 (1957) .
- 50)N . V . Stashkova , et al : *Zhr . Khim .* , **23** , (1959) .
- 51)Lucco Borlera : *Anal . Abstr .* , **6** , 4330 (1959) .
- 52)M . N . Platonova : *Zav . Lab .* , **26** , 795 (1960) .
- 53)N . Konopik : *Monatsh Chem .* , **91** , 717 (1960) , *Anal . Abstr .* , **8** , 4551 (1961) .
- 54)N . Konopik : *Z . Anal . Chem .* , **188** , 127 (1962) .
- 55)Kuan Pan , et al : *J . Chinese Chem . Soc . , Taiwan*, **8**, 320 (1961) .
- 56)L . A . Davidyuk : *Zhr . Khim .* , **24** () (1962) , *Anal . Abstr .* , **10** , 2728 (1963) .
- 57)S . Ziemba : *Anal . Abstr .* , **13** , 4765 (1966) .
- 58)I . A . Tserkovnitskaya , et al : *Zhr . Anal . Khim .* , **20** , 688 (1965) .
- 59)A . M . Gabovich , et al : *Anal . Abstr .* , **14** , 5347 (1967) .
- 60)H . Alfaro , et al : *Anal . Chim . Acta .* , **45** , 360 (1969) .
- 61)Z . P . Kuleva , et al : *Zhr . Anal . Khim .* , **26** , 1770 (1971) .
- 62)天満照郎 : 本誌 , No . 12 , 7 (1972) .
- 63)天満照郎 : 未発表 .
- 64)P . Kalvoda , et al : *Z . Anal . Chem .* , **244** , 30 (1969) .
- 65)B . Lovrecek , et al : *J . Electroanal . Chem .* , **10**, 151 (1965) .
- 66)天満照郎 : 本誌 , No . 13 , 81 (1973) .

A Comprehensive Study of Polarography of Germanium()

Teruo TEMMA

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

- Received Sep., 14 , 1974 -