

報 文

ポーラログラフ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ぞ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段階、後者は1段階である。

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 (IV) 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段階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¹⁾。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

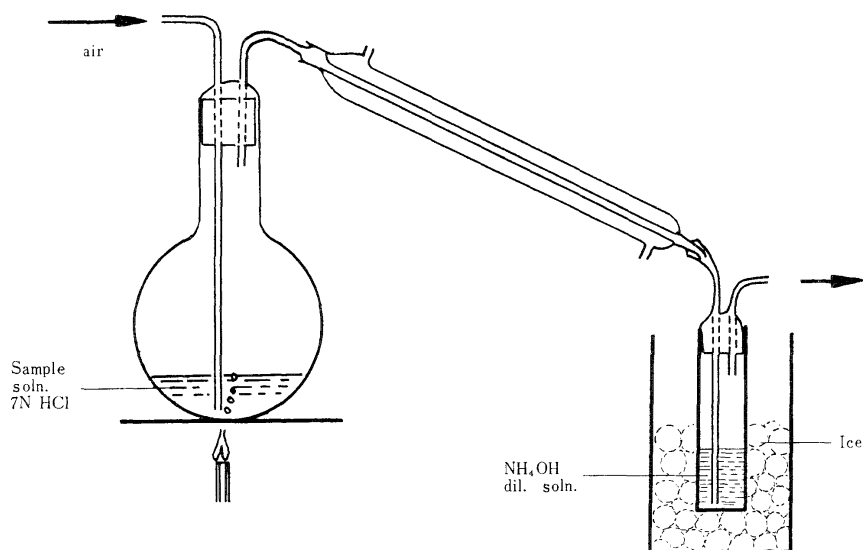


Fig. 1 Apparatus of GeCl_4 distillation

試薬を用いる吸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²⁾。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、ピ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い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³⁾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、 $2 \times 10^{-5} \text{M}$ 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. Kopopik⁴⁾はゲルマニウム(IV)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⁵⁾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Ziembra⁶⁾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SEDТА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、鉍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⁷⁾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ず、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のところへ可逆波を生じ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Wasowicz⁸⁾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装

置を用いることなく、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⁹⁾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(IV)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¹⁰⁾。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、ユーゴスラビアのB. Lovrecek ら¹¹⁾はSørensen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(IV)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(IV)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(IV)イオンの還元電位とpHの関係図である。

ゲルマニウム(IV)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(SiO_2)_n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

Table 1 Germanium pentamer in Analogy to Polymer of Si (OH)₄

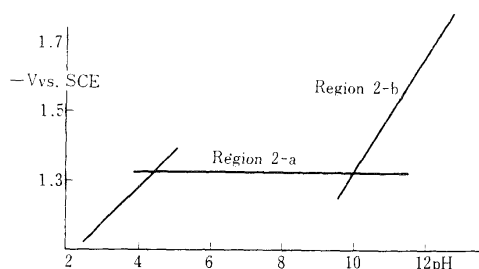
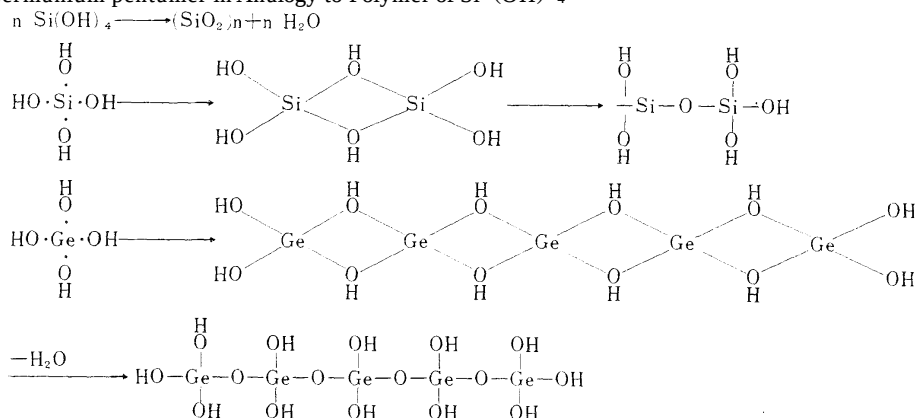


Fig.2 The dependence of reduction potential on pH

波だけが見られる。第2は pH3.75 以上の領域で、ゲルマニウム (IV) イオンの還元波が現われてくる。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 以上になると1つの波になってしまうのである。前者の2つの波はペンタマーの還元とモノマーの還元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

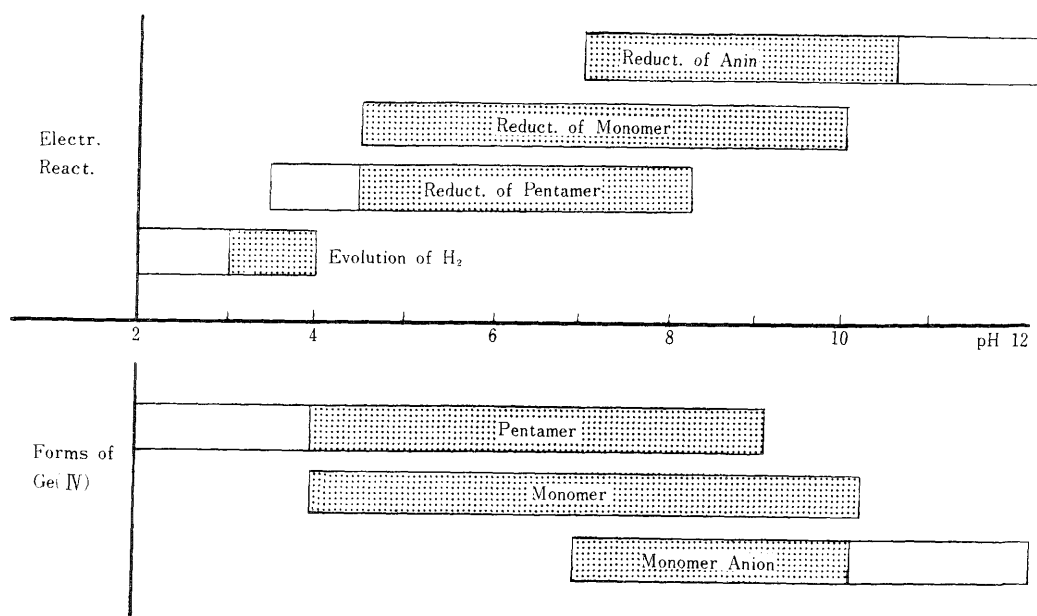


Fig.3 The different forms of Ge and reactions in the phosphate buffer soln. and their dependence on pH.

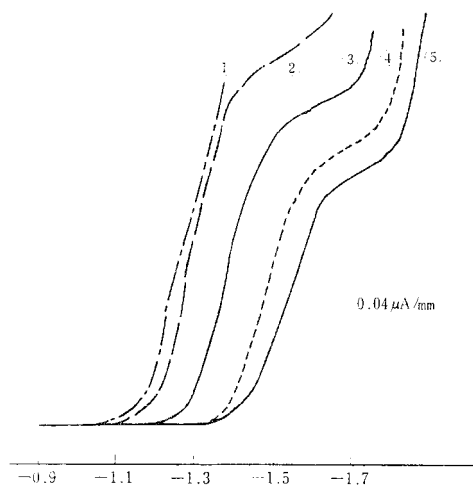


Fig.4 Typical polarograms for various pH Supporting electrolytes : Na_2HPO_4 , NaOH and EDTA

①	②	③	④	⑤
pH4.7	7.5	10.0	11.0	12.2

元にもとづくものと推定される。

Sørensen 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 (IV) 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にあり、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 価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 ($\text{pH} > 11.0$) 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 (IV) 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、その原因は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

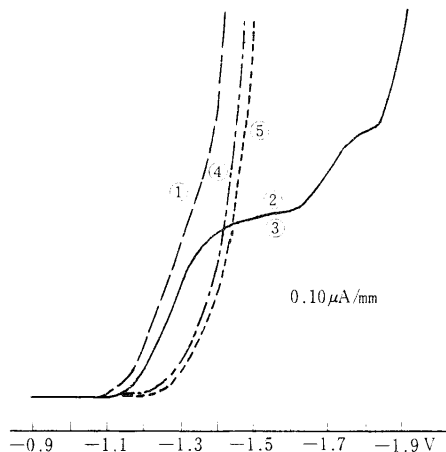


Fig.5 Typical polarograms for various pH Supporting Electrolytes: HN_4Cl , EDTA

①	GeO_2 : 50.48ppm	pH : 10.0
②	" 0.1M EDTA	pH : 8.8
③	" "	pH : 11.0
④	" 0.1M Citric a.	pH : 11.0
⑤	" 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^{1,2)}

3・1 試料の調製

試料を粗砕したのち、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ぽに入れ、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、放冷し温湯にてピーカーに移し入れ、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 規定になるようにする。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 (GeO_2 , 99.999%保証品) 100mg をはかりとり、ニッケルるつぽに入れ、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。

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 NH_4Cl 1M, NH_4OH 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. 50×100 , 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)。

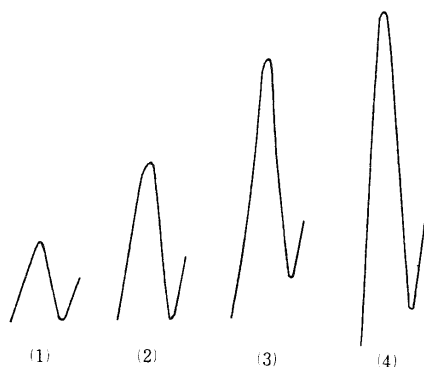


Fig.6 Oscillo polarograms DC waves, differential

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

○ポーラ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 $0.040 \mu\text{A/mm}$, 測定温度 25°C

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)。

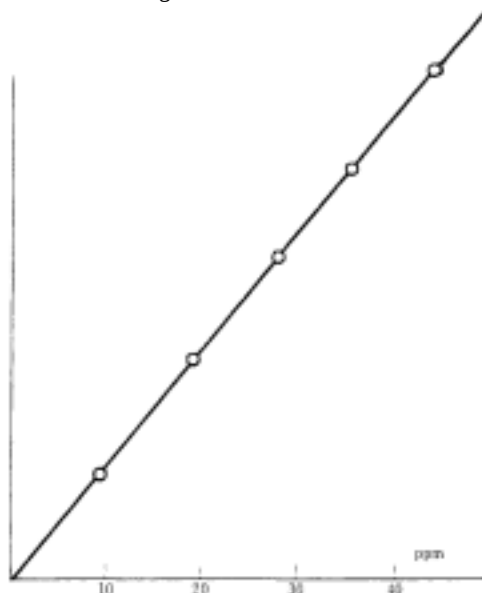


Fig.7 Calibration Curve

試料溶液を 1ml はかりとって 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へ -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	GeO ₂ , mg		Found	
			A	B	GeO ₂ A	% B
1	1067.5	$\times \frac{1}{500}$	0.521	0.525	24.4	24.6
2	1015.3	"	0.498	0.504	24.5	24.8
3	1071.4	"	0.530	0.531	24.6	24.9
4	1005.8	"	0.495	0.508	24.7	24.9
5	1056.7	"	0.518	0.514	24.5	24.5
6	1003.3	"	0.490	0.490	24.4	24.6
7	1086.1	"	0.532	0.530	24.5	24.4

Supporting Electrolyte : A NH₃Cl, EDTA E_{1/2} = -1.30VB NaHPO₃, EDTA E_{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 ₂ taken, mg	dilution	Found GeO ₂ mg	different
A	250	$\times \frac{1}{500}$	0.502	+ 0.002
A	250	"	0.502	+ 0.002
B	320	"	0.638	- 0.002
B	320	"	0.640	0
C	205	"	0.411	+ 0.001
C	205	"	0.414	+ 0.004
D	200	"	0.398	- 0.002
D	200	"	0.400	0

Supporting Electrolyte : NH₃Cl, EDTA E_{1/2} : -1.30VSample component excluding GeO₂

	ZnO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CuO	PbO	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
A	110	100	220	100	100	100	50	—	—
B	200	350	400	—	—	—	100	—	—
C	150	200	300	—	—	—	—	—	—
D	150	150	200	—	—	—	—	50	50

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 (IV) 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, $\sigma = 0.038$ 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 $\sigma = 0.071$ 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°C 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った。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 回税関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. Ziemba 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. Louqeczek, et al, J. Elektroanlysa. Chem., **10**, 151 (1965)
- 12) 天満照郎, 税関分析月報 No. **60**, 41 (1969)

Polarographic Determination of Germanium

Teruo T EMMA

The Central Customs Laboratory

531, Iwase MATSUDO, Chiba Pref.

Germanium was separated as GeCl_4 from the 7N HCL solution by distillation, after the alkaline fusion of Germanium ores.

As the supporting electrolytes for solutions containing Ge (IV) 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 pH9 to 12 the peak height of those waves were proportional to the Ge concentration, in the range 5×10^{-5} to 5×10^{-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 (IV) in the phosphate buffer solution at different pH values was discussed.

—Received Apr. 10, 1970—