

ノート

直流アーク発光法による Lignite (Brown coal) 中のゲルマニウムの迅速定量

天 満 照 郎*

1 緒 言

Lignite (亜炭) 又は Brown coal (褐炭) は発熱量の低い石炭で、毎年豪州から約 15,000 トン、金額で約 1 億 5000 万円輸入されており、主として活性炭の原材料に供されている。炭化の進んでいないこれらの石炭にはゲルマニウムが含まれており、豪州産のものの中には多いもので 0.03% も含まれていることがある。

カーボン質のなかのゲルマニウムを分離するには、まず低温で灰化し、アルカリ融解を行ない、7 規定塩酸溶液から四塩化ゲルマニウムとして蒸留する方法が一般的である¹⁾。しかし、この方法は多くの時間を要する。著者は分離に要する時間を省き、迅速に試料中のゲルマニウムを定量する目的で直流アーク発光法を取りあげた。いままで断続弧光発光法²⁾、陰極層発光法³⁾による石炭類中のゲルマニウムの定量法に関する報文があるが、いずれも精密な定量法というよりはおよその含有量を知る程度の簡易分析というべきものであった。発光分光分析法はマトリックスの影響を強く受けるため、組成のはっきりしない天然物を対象とするさい、精密な定量分析を分離手段を省いて行なうことは一般的にいて無理である。これは発光分光分析法の宿命である。著者は精密さをある程度犠牲にして迅速性に重点を置いて本研究を行なった。

2. 装置及び記録法

分光器：エバート形平面回折格子分光器 (島津 GE340 形)、回折格子 600 本/mm、5000Å プレーズ、逆線分散 5Å/mm (1 次)

発光励起源：発光装置モジュラーソース (島津、ARL28000 形) 直流アーク (5, 10, 15Amp.)、電極支持台 (島津、ARL120000 形水冷)

電極：日立カーボン、定量分析用

乾板：Kodak SA-1

測光装置：投影式側微光度計 (島津 PD-20A)

混合機：Spex 製ミキサーミル

3. 試 薬

標準ゲルマニウム溶液：純酸化ゲルマニウム (GeO_2 , 99.999%) 0.1g を少量の水酸化ナトリウム溶液に溶かし、希硫酸で中和したのち、水で 11 にする。これを貯蔵液とし、適宜希釈して実験に供する。
酸化ジルコニウム：原子炉材料用のもので hafnium の含有量が 150ppm 以下のもの
ふっ化バリウム：市販特級品

4. 実験及び考察

4・1 試料及び標準試料の調製

Lignite (Brown coal) をめのう乳鉢で粉碎して 200 メッシュ程度の微粉末とし、定温乾燥器中で 140°C, 30 分間乾燥する。これを 200mg, 酸化ジルコニウム粉末 100mg, ふっ化バリウム粉末 100mg とともに混合用プラスチック容器に入れ、プラスチックボールを入れて 30 分間ミキサーミルで混合する。

検量線作成用の標準試料は次のように調製する。ゲルマニウムを全く含まない Lignite (Brown coal) の乾燥粉末を 200mg ずつ 5 個の磁製るつぼにはかり取り、標準ゲルマニウム溶液 (17.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$) を 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8ml ずつ加え、定温乾燥器中で 140°C, 30 分間乾燥し、混合用プラスチック容器に入れ、前記と同様に酸化ジルコニウム及びふっ化バリウムを加え、混合する。

4・2 分析線、ふんい気及び内標準線

ゲルマニウムのスペクトル線は 2500~3100Å の間に集中しており、強い輝線のものが少なくない。MIT の波長表⁴⁾によれば、3039.064Å が最強となっているが、実際試料の発光スペクトルではきわめて弱い。2651.575Å の

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

線が最も強いが、この線の近くに内標準のジルコニウムの適当な線がないため、次に強くあらわれる 2691.334A を選ぶことにした。このすぐ近くにジルコニウムの 2692.917A と 2693.526A とがあり、ともに内標準線として適当と認められた。この近くには鉄を除いて妨害する元素のスペクトルはない。幸い試料中には鉄は痕跡程度しか存在しないので、ほとんど妨害とはならない。

また、この付近ではシアンバンドや酸素に基づくゴーストもほとんどないから、ふんい気の調製は必要ない。

ジルコニウムの内標準線として上記 2 線をあげたが、2692.917A と 2693.526A とを比較すると、後者の輝線が弱い。したがって、低濃度のゲルマニウムに対しては後者、高濃度には前者を内標準にするとよい。今回は低濃度のゲルマニウムを対象にしたので、主として後者を内標準に用いた。

4・3 電流値、露光時間、電極対の形

発光条件を Table 1 に示す。電流値 5Amp. では試料の飛散がはげしく、ゲルマニウムの分析線があらわれない。15Amp. では飛散は少ないが、バックグラウンドが強過ぎるきらいがある。10Amp. では少し飛散はあるが、バックグラウンドが弱く、ゲルマニウム、ジルコニウムの分析線はともに明瞭にあらわれる。

発光焰の状態は発光開始後約 10 秒で安定となる。予備放電 (pre-burning) を行ないたいところであるが、ゲルマニウムのスペクトルは発光の初期 (約 15 秒間) に強く出るため、10 秒間の予備放電を行なうと分析線は著しく弱まる。したがって、予備放電は行なわず、露光時間を 15 秒間とした。

分光バッファーとして食塩を使うと、ナトリウムがジルコニウムの分析線を妨害するので、ジルコニウムと相

性のよいふっ化バリウムを採用した。このバッファーは発光焰の安定とシアンバンドの減少に貢献する。希釈剤又は増感剤として黒鉛粉末を加えることは見合わせた。なぜならば試料中にカーボンが多いからである。

電極対の形は定量分析の場合重要な影響をあたえる。試料極の凹部を深くし、試料を多く入れるようにした。対極として円錐の頂角 90° 、 60° 、 30° のものについて検討した結果、 30° のものがよい発光状態をあたえることがわかった。

分析線対がかなり接近しており、しかもジルコニウムの 2693.526A の線はすぐ隣りの強いジルコニウムの線に重なるため、1 次線をやめ分離能のよい 2 次線を用いることにした。

4・4 検量線、実際試料の定量、再現性

乾板に撮影された分析線対の透過度を測微光度計で測り、記録紙上のピークの高さの比をとり強度比 (I_{Ge}/I_{Zr}) とし両対数グラフのたて軸に、ゲルマニウム濃度 (200mg の試料に加えられたゲルマニウム量, μg) をよこ軸にとり検量線をつくる (Fig.1)。0.5 μg から 10 μg (2.5~50ppm) までは定量可能範囲である。

ゲルマニウムを全く含まない Lignite に標準ゲルマニウムを添加してつくった試料について本法の再現性をしらべた。その結果を Table 2 に示す。200mg の試料中に 0.7 μg 程度のゲルマニウムを含む場合、7 回くりかえし実験で得られた変動係数は約 10% で、発光分光分析としてはきわめて再現性がよいといえる。

5. 結 言

Lignite (Brown coal) 中のゲルマニウムを迅速に定

Table 1 Operating conditions for determination of germanium in lignite(brown coal)

Analytical line	: Ge 2691.344A
Internal line	: Zr 2692.917A, 2693.526A
Sample type	: Fine powder
Mixing ratio of sample to BaF ₂	: 2 : 1
Electrodes (graphite rod)	: Anode..... 6.2mm ϕ , length 25mm, Crate dia. 4.6mm ϕ , depth 4.0mm Cathode..... 6.2mm ϕ , length 30mm, 30° cone
Out-put voltage	: 200 V
D.C. arc current	: 10Amp.
Slit width	: 18 μ
Arc gap	: 3mm
Pre-arc	: None
Exposure time	: 15sec.
Step filter	: 3 Step filter (4, 20, 100 %)
Grating order	: Second

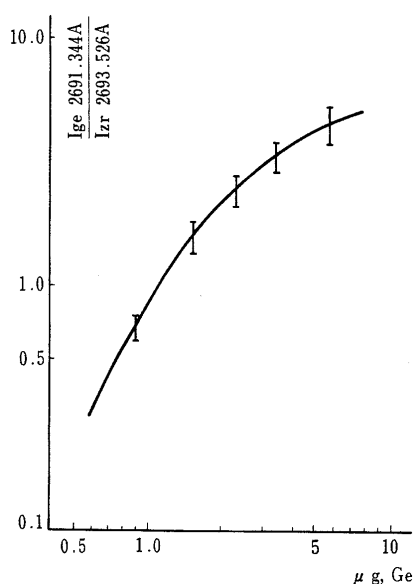


Fig.1 Working curve

Table2 Repeatability for determination of Ge in lignite

Taken Ge (μP)	Found Ge (μg)	Average (μg)	Coefficient variation (%)
0.70	0.69 0.70 0.78 0.65 0.62 0.80 0.72	0.71	9.25

量するため発光分光分析法を採用し、分析のための種々の基礎的条件を検討した。その結果、発光分光分析法としては正確さ、精度ともに満足できる操作法を確立することができた。今回は数 ppm のオーダーのゲルマニウムを対象とし、変動係数 10%, 分析所要時間約 4 時間で、一応所期の目的を達成することができた。今後は実際試料に適用し、ポーラログラフ法あるいは吸光光度法と比較したいと思っている。

文献

- 1) 天満照郎：本誌, No. 10, 35 (1970).
- 2) ゲルマニウム研究委員会“ゲルマニウム”P. 92, 多々良登“鉱石中のゲルマニウムの半定量分光分析”(朝倉書店)(1956).
- 3) 上掲書：P. 97, 南英一, 阿部修治“永続孤光陰極層法による微量ゲルマニウムの半定量分光分析”.
- 4) M. I. T. :“Wavelength Tables”, The M. I. T. Press, (1969).

Determination of Small Amounts of Germanium in Lignite(Brown Coal)by the D. C. Arc Method

Teruo TEMMA

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

—Received Sept. 30, 1972—