Fig. 9 A spectrum of polystyrene obtained through a metal disk with a 2 mm hole using DS-301

Gain 10, response 2, scanning speed 0.3 μ /min

5.3 結 語

以上のほか、微量分取ガスクロマトグラフィーその他の有効な分離精製法と組み合わせることにより、本法の有用性はますます広がるであろう。また、この手法は集光装置を用いる場合にも適用でき、超微量の測定も可能となるだろう。微量物質を取扱う研究者によって、おおいに活用されることを望んでやまない。

終りにのぞみ、実験に協力された東京大学の今成登志男氏、試料を提供された東京生化学研究所の岡田正志博士、松井道夫氏、東京大学の南原利夫助教授ならびに助言を賜った東京大学の日野 亨助教授、日本分光(株)の熊谷達雄氏に感謝する。

文 献

- 1) M. Sparagana, W. B. Mason: *Anal. Chem.*, **34**, 242 (1962).

- 2) 坪井正道, 相沢一行, 田所宏行, 達家清明: “赤外吸収スペクトル”, 第12集, p. 31 (1961), (南江堂).

☆

Micro tablet method without special condensers in infrared spectrophotometry. Zenzo TAMURA, Mihoko NINOMIYA, Fumiko SUZUKI* and Masao CHIKU** (* University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo; ** Nippon Bunko Co., Ltd., Itabashi-ku, Tokyo)

A thick filter paper was preliminarily used with success for preparation of micro tablets (Fig. 1), but a steel disk with a central hole was found more convenient (Fig. 2, Table I). A disk holding a sample tablet was placed at the image point of Nippon Bunko Model DS-301 (or IR-S) infrared spectrophotometer, and a similar shaped disk was used as a reference.

The position of sample was regulated so that the transmittance became maximum. Gain of the recording system was raised as possible, response was reduced moderately and the spectrum was recorded with such scanning time as 25~30 minutes. The obtained spectrum coincided well with that of ordinary one (Fig. 3~5).

Identification of 30~200 μ g of an unknown sample was best carried out by comparison of the spectrum with that of authentic sample obtained from a similar tablet (Fig. 7, 8). The method could be also utilized for the ability test of an apparatus (Fig. 9).

(Received Oct. 29, 1962)

フェニルフルオロンによる微量ゲルマニウムの定量

—— ジメチルホルムアミドを錯体の溶剤とする方法 ——

鈴木 俊雄, 外 林 武*

従来フェニルフルオロンによるゲルマニウムの比色定量法は、ゲルマニウム錯体が難溶性のため、アラビアゴムまたはポリビニルアルコールなどの分散剤を使用して比色を行なった。著者らは、これらの分散剤を使用せずに、直接難溶性錯体をジメチルホルムアミドにとおして、ゲルマニウムを定量する方法を考案した。ゲルマニウム-フェニルフルオロン錯体のコロイド状沈殿溶液を塩酸性溶液中で、少量の四塩化炭素と振ることにより、錯体を完全に四塩化炭素層と水層との界面に吸着させ、つぎに水層より分離された錯体と四塩化炭素層の混合物を一定量のジメチルホルムアミドにとおし安定なだいだい色溶液とする。その溶液の吸光度を 470 m μ の波長で測定しゲルマニウムを定量した。

1 緒 言

ゲルマニウムの比色法には多くの方法があるが、そのなかでフェニルフルオロン法が最も多く用いられてい

る。従来の方法では、ゲルマニウムとフェニルフルオロンとの着色錯体が水に難溶性であるため、アラビアゴム¹⁾あるいはポリビニルアルコール²⁾などを加え分散させてゲルマニウムを比色している。著者らは、難溶性のゲルマニウム錯体を適当な有機溶剤で溶かしてゲルマニ

* 新潟大学理学部化学教室：新潟市西大畑町

ウムを比色定量するため, 操作法をつぎのようにして実験条件の吟味を行なった。

(1) ゲルマニウム-フェニルフルオロン錯体のコロイド状沈殿を塩酸酸性溶液中で少量の四塩化炭素と振って, 四塩化炭素層と水層との界面に定量的に吸着分離させる。

(2) 水層をガラスフィルター上に傾しゃ後, 錯体を吸着した四塩化炭素とフィルター上の沈殿を洗浄し, これらを一定量のジメチルホルムアミドにとかし安定なだいい色溶液とする。

(3) この溶液の吸光度を $470\text{ m}\mu$ の波長で測定し, ゲルマニウムを定量する。

以上の操作法で, ゲルマニウムを定量したところ良好な結果が得られたので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ゲルマニウム標準溶液³⁾: 二酸化ゲルマニウム (GeO_2) 0.1441 g に水および 12% 水酸化ナトリウム溶液数滴を加えて溶解させ, 塩酸 (1:1) で中和し, 1~2 滴過剰に加えて 100 ml に希釈する。この溶液 1 ml は $\text{Ge } 1.0\text{ mg}$ に相当する。使用の際は, 100 倍に希釈して 1 ml が $10\text{ }\mu\text{g}$ のゲルマニウムに相当するようにして使う。

フェニルフルオロン溶液 (0.04%)⁴⁾: 40 mg のフェニルフルオロンを 85 ml のエチルアルコールと 6 ml の硫酸 (1:6) の混合物に加温してとかし, アルコールで 100 ml に希釈する。

その他の試薬はすべて特級品を使用した。

2.2 装 置

吸光度の測定には, 日立製 FPW-4 型光電比色計と 1 cm および 0.5 cm の吸収セルを使用した。

pH の測定には, ベックマン Model-G 型 pH メーターを使用した。

3 実 験

3.1 実験方法

ゲルマニウム標準溶液の一定量を 40 ml の目盛付振とう管にとり, 塩酸を加えて全量を 10 ml の塩酸酸性 ($2.5\sim 3.0\text{ N}$) 溶液とする。これに 0.04% フェニルフルオロン溶液 2.0 ml を加え, よく混和し約 15 分間放置する。つぎに 0.4 ml の四塩化炭素を加えて約 15 秒間激しく振とうし, ゲルマニウム錯体を吸着した四塩化炭素が水層から分離されるのを待ってのち (約 2~3 分を要す), 上ずみ液をガラスフィルター (G3) を通して傾しゃする。錯体を吸着した四塩化炭素を約 5 ml ずつの塩酸 (0.05 N) で 2 回洗浄傾しゃし, 同様にフィルター上に付

着した沈殿も洗浄する。つぎに洗浄した四塩化炭素に吸着している大部分の沈殿とフィルター上の少量の沈殿とをジメチルホルムアミドに完全にとかし全量を 10 ml とする。この溶液を 1 cm または 0.5 cm のセルにとり, 4% (容量) 四塩化炭素を含むジメチルホルムアミド溶液を対照として $470\text{ m}\mu$ の波長で吸光度を測定する。

3.2 吸収曲線

$5\text{ }\mu\text{g}$ を含むゲルマニウム溶液を 3.1 の操作法でゲルマニウム錯体のジメチルホルムアミド溶液とし, 1 cm のセルを使用して吸収曲線をとる Fig. 1 の曲線 I を得た。試薬のみの吸収曲線を II に示す。Fig. 1 に示すように $470\text{ m}\mu$ に極大吸収があるので, 吸光度の測定には $470\text{ m}\mu$ の波長を使用した。なお従来のフェニルフルオロン法では, $510\text{ m}\mu$ の波長で行なっている⁴⁾。

Fig. 1 Absorption spectra of Ge-phenylfluorone complex in dimethylformamide

I: $\text{Ge } 5\text{ }\mu\text{g}$ II: Reagent 1 cm-cell

3.3 塩酸濃度の影響

初めの試料の塩酸濃度が, 3.1 操作法で作るゲルマニウムの錯体のジメチルホルムアミド溶液の吸光度にいかに影響するかを実験してみた。ゲルマニウム $4\text{ }\mu\text{g}$ および $6\text{ }\mu\text{g}$ を含む試料溶液の塩酸濃度を $0.6\sim 3.0\text{ N}$ に変化させた場合の吸光度の変化を Fig. 2 に示す。Fig. 2 によると塩酸濃度による影響はあまり大きくない。普通にゲルマニウムを 6 N 塩酸酸性から蒸留すれば, 留出液 (最初の容量の $1/3$ 程度) の塩酸濃度は $2.5\sim 3.0\text{ N}$ となる。従ってこの場合の塩酸濃度による吸光度の変化は, Fig. 2 からほとんど無視できる。

Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration

I: Ge 6 μ g II: Ge 4 μ g

3.4 試薬の添加量と錯塩生成時間

4 μ g および 6 μ g を含むゲルマニウム試料溶液 10 ml に、0.04% フェニルフルオロン溶液を 1.0 ml および 2.0 ml 添加した場合、添加混合後の放置時間と、錯体のジメチルホルムアミド溶液の示す吸光度との関係を Fig. 3 に示す。試薬 1.0 ml の場合は、最高吸光度に達するのに 20 分間を要するが、2.0 ml の場合は約 10 分間でそれに達することがわかる。従って、試薬添加量を 2.0 ml とし試薬添加混合後の放置時間を約 15 分間とする。なお試料溶液が 10 ml 以上の場合には、10 ml 増すごとに試薬を 2.0 ml の割合で加える。

Fig. 3 Effect of reagent concentration

I: Ge 6 μ g II: Ge 4 μ g
—○— Reagent 1.0ml —●— Reagent 2.0ml

3.5 四塩化炭素量について

ゲルマニウム錯体を吸着分離するために用いる四塩化炭素については、つぎのことがわかった。

ゲルマニウム錯体は、微量のとき (<1 μ g/10 ml) は四塩化炭素層と水層との界面にただ単に吸着凝集するのみであるが、多量のとき (>10 μ g/10 ml) は四塩化炭素層中にも分散する。

四塩化炭素層をジメチルホルムアミド溶液にとかすときは、四塩化炭素量がジメチルホルムアミド量の約 10% 以下のときは容易に均質に混ざり合うので、四塩化炭素量としてはジメチルホルムアミド溶液 10 ml に対して 0.4 ml を使用することにした。

3.6 ゲルマニウム錯体-ジメチルホルムアミド溶液の安定性

4 μ g を含むゲルマニウム試料溶液を用い、3.1 の操作法に従ってつくったゲルマニウム錯体のジメチルホルムアミド溶液の安定性についてしらべた。

3.6.1 吸光度の経時変化 錯体のジメチルホルムアミド溶液を直射日光からさけて放置した場合と、さらして放置した場合とについて吸光度の経時変化を Fig. 4 に示す。直射日光にさらした場合は、約 2.5 時間以上になると吸光度は急激に減少したが、さけた場合には約 8 時間は吸光度が変わらないことが知られる。暗所に放置した場合は 24 時間は吸光度が変わらないことがわかった。

Fig. 4 Effect of time of standing on absorbancy

Ge 4 μ g { I: Protected from direct daylight
II: Exposed to direct daylight

3.6.2 吸光度に対する pH の影響 錯体を含む四塩化炭素を洗浄するに用いる希塩酸濃度を变化することにより、錯体のジメチルホルムアミド溶液の pH を 1.0 ~ 5.0 の範囲内で変化させた場合の吸光度を Fig. 5 に示す。3.1 操作で使用する 0.05N 塩酸洗浄液では、pH 範囲は 2.0~4.0 であるので Fig. 5 からほとんど影響がない。

Fig. 5 Effect of pH on absorbancy

Ge : 4 μ g

3.7 検量線

以上の実験結果より得られた条件にもとづいて, ゲルマニウム 0.1~10 μ g/10 ml 濃度のものについて, ブランクを対照として 0.5 cm のセルで検量線を作ってみた. その一例を Fig. 6 に示す. この濃度範囲において, 明らかにベールの法則が成立することが知られる.

Fig. 6 Calibration curve

Measured in 0.5 cm-cells at 470 m μ

3.8 ゲルマニウムの蒸留分離と本法による定量

一般にフェニルフルオロン法でゲルマニウムを定量する際, 塩酸溶液 (6~7N) よりゲルマニウムを蒸留して妨害元素から分離している⁵⁾. そこでゲルマニウム含量

10 μ g 以下の場合について, ゲルマニウムの留出状況を吟味するために, 100 ml の分留管付蒸留フラスコ中に一定量のゲルマニウムを加え 6N 塩酸酸性 80 ml として蒸留し, 各フラクション中のゲルマニウム含量を本法で定量した. その結果を Table I に示す. Table I のゲルマニウム定量値からして, 本法はゲルマニウム定量法として十分満足すべきものである.

なお留出液量としては, 最初の容量の 1/4 で完全にゲルマニウムが留出されるが, 安全のため最初の容量の 1/3 程度の留出にとどめることにした.

Table I Distillation of germanium

Range of distillation volume (ml)	Ge added 5 μ g		Ge added 10 μ g	
	Ge found (μ g)	Ge found (%)	Ge found (μ g)	Ge found (%)
0~5	3.6	72	6.9	69
5~10	0.8	16	1.7	17
10~15	0.4	8	0.9	9
15~20	0	0	0.2	2
20~25	0	0	0	0
Total	4.8	96	9.7	97

4 一般分析方法と分析例

4.1 一般分析法

以上の実験にもとづいて, 一般試料中の微量ゲルマニウムの定量法として, つぎの分析方法を提案する.

3.8 にしたがって, ゲルマニウム試料溶液を蒸留フラスコ中に入れ, これに等量の濃塩酸を加えて, 留出液が蒸留フラスコ中の液量の約 1/3 に達するまで蒸留する. 以下留出液からのゲルマニウム定量操作は, 3.1 のように操作し, あらかじめ作成した検量線からゲルマニウム含量を算出する.

4.2 分析例

本法を亜炭中のゲルマニウム定量に応用した結果を Table II に示す. 試料として, あらかじめ分光分析による半定量法で濃度が大体知られている亜炭 (広島・岡山県産) を灰化したのち, 炭酸ナトリウム溶融したものについて定量した. なお各試料とも肉眼で明瞭に不均質

Table II

Sample No.	Sample taken (g)	Ge found (μ g)	Ge content (ppm)	Ash (%)	Ge content for ash (%)	Spectrographic determination (%)
1	0.2189	28.8	130	4.4	0.30	0.2~0.4
2	0.0761	70.0	920	3.3	2.76	Average 2~3
3	0.0415	32.2	760	3.3	2.28	
4	0.0950	50.8	530	2.6	2.06	

が認められたので、各区分ごとにゲルマニウムを定量して分布状態をみた。No. 1 は、広島県産亜炭で特に炭質に富む部分についてであり、同時にケイ酸塩部とみられる部分についても定量を試みたがゲルマニウムはほとんど認められなかった。No. 2~4 は、岡山県産の多量のゲルマニウムを含有する亜炭で、No. 2 は特に中心炭質部の純粋な部分であり、No. 3 はNo. 2 より少し不純と認められる部分であり、No. 4 は中心部と少し異質に見える端の部分である。

終りに、本研究を行なうにあたり御指導下さった新潟大学理学部化学教室小山誠太郎教授に深く感謝致します。

(昭和35年10月, 化学関係学協会)
(連合秋季研究大会で一部発表)

文 献

- 1) A. Cluley: *Analyst*, **76**, 523 (1951).
- 2) 岡 好良, 菅野卓治: 日化, **76**, 874 (1955).
- 3) 武藤義一: “比色分析”, p. 157 (1955), (共立).
- 4) E. B. Sandell: “Colorimetric Determination of Traces of Metals”, 3rd Ed., p. 489 (1950).
- 5) 岡 好良: 本誌, **3**, 277 (1954).

☆

Colorimetric determination of germanium employing phenylfluorone with dimethylformamide.
Toshio SUZUKI and Takeshi SOTOBAYASHI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University Nishiōhata-cho, Niigata)

A simple and rapid method using phenylfluorone (2,3,7-trihydroxy-9-phenyl-fluorone) with N, N-dimethylformamide for the determination of germanium is described. The method involves the collection of the precipitate of germanium phenylfluoronate by being adsorbed on a small amount of carbon-tetrachloride in hydrochloric acid solution, followed by the development of color in a fixed amount of dimethylformamide together with carbon tetrachloride which is the carrier of germanium phenylfluoronate.

Dimethylformamide has an ability to dissolve phenylfluorone chelate of germanium and then the use of this reagent increases the sensitivity of procedure. The absorbancy at 470 mμ is measured to calculate germanium content. Beer's law is followed for 0.1 μg to 10 μg of Ge in 10 ml solution. Data are shown for the analyses of several lignite samples.

(Received Nov. 19, 1963)

高純度テルル中のヒ素、スズの定量

石原 義博, 小室 秀夫*

高純度テルル中の微量のヒ素、スズの定量法を検討した。試料の過塩素酸溶液から、ヒ素、スズとともに臭化物として蒸留して大部分のテルルと分離後、ヒ素、スズを含む留出液よりジエチルアンモニウムジエチルジチオカーバメイト-クロロホルム抽出により両者を分離するとともに濃縮し、ヒ素はモリブデン青法、スズはフェニルフルオロン法により光度定量する方法を確立した。本法によれば、同一留分からヒ素、スズ両元素が定量でき、また、蒸留によりテルルとともに他の不純分元素も分離されるので他元素の妨害がなく、両元素とも 0.5 ppm 程度までが定量できる。

1 ま え が き

著者らはさきに電子冷凍用素子材料として用いられる高純度テルル中の微量の不純分として銅¹⁾、鉛、ビスマス²⁾、アンチモン³⁾などの定量法を検討したが、引きつづいて不純分として存在する微量のヒ素、スズを定量する目的で、ヒ素、スズを臭化物として蒸留しテルルと分離後、カーバメイト抽出で両者を分離し、ヒ素はモリブ

デン青法、スズはフェニルフルオロン法で光度定量する方法を検討した。

ヒ素のモリブデン青の発色法にはいろいろの操作法があるが、ヒ素(V)をヒ-モリブデン酸塩として酢酸エチル-ブタノール混合溶媒で抽出し、還元剤を加えモリブデン青を発色させる方法^{4)~6)}は他元素の妨害が少なく、JIS法、銅、鉛地金中のヒ素の定量⁷⁾にも採用されているので、この方法を用いることにした。テルルを塩酸性溶液として前記の方法でテルル共存のまま直接抽出比色することをこころみたが、操作中多量のテルルが析出

* 三菱金属鉱業株式会社鉱業研究所：大宮市北袋1丁目