

論 文

UDC 543.422.066 : 669.14 : 546.681 : 546.289

第4級アンモニウム塩の鉄鋼中微量ガリウム
およびゲルマニウム定量への応用*

針間矢宣一**・大路 博信**・小田島賢治**

Application to Analysis of Microamounts of Gallium and Germanium
in Steel by Using Quarternary Ammonium Salts

Senichi HARIMAYA, Hironobu OJI, and Kenji ODASHIMA

Synopsis:

Fundamental condition on isolation and determination of microamounts of gallium and germanium in iron and steel was carried out by means of quarternary ammonium salts and spectrophotometric methods.

The procedure constitutes the preliminary separation of gallium and germanium from acid solution, addition of organic reagent, such as 4-(2-pyridilazo)-resorcine (PAR) or phenylfluorone, formation of complexes with quarternary ammonium salts to improve the color sensitivity.

In gallium determination, the authors found that the water soluble gallium-PAR complex formed the ion-pair, which was extracted by chloroform, with zephiramine.

The maximum absorbance of the gallium-PAR-zephiramine complex in chloroform was at 513nm, and its molar extinction coefficient of the reaction was 1.07×10^5 , and then 0.000₃~0.05% of gallium in iron and steel could be determined in optimum condition.

In germanium determination, the method by using cethyl trimethyl ammonium chloride (CTMAC) to germanium-phenylfluorone-complex was applied. The result showed that the germanium-phenylfluorone-CTMAC ratio was 1 : 2 : 2, and that 0.000~0.05% of germanium in iron and steel could be determination in optimum condition.

(Received Feb. 26, 1974)

1. 緒 言

鋼の性質におよぼす特殊元素について種々調査研究されているが、添加量が微量であるため比較的感度のよい分析法の開発が望まれている。

微量元素を吸光光度法で定量するために、高感度で選択性のよい有機呈色試薬の合成や応用の研究が盛んに行なわれているが、近年有機呈色試薬に第4級アンモニウム塩を共存させて錯形成反応を行ない感度ならびに選択性を向上させる方法が SVOBODA・CHROMY¹⁾、石橋・小原²⁾、武内・四条³⁾らによつて報告され、それらに対する活発な研究が行なわれ、めざましい成果をあげている。

これらの方法が、鉄鋼分析に応用された例は比較的小さいが、筆者らは鋼中ガリウムおよびゲルマニウムの定量に、第4級アンモニウム塩を添加する方法を適用して微量成分定量法を確立した。

鋼中ガリウムの定量法として、交流ポーラログラフ法⁴⁾、EDTA 滴定法⁵⁾があるが、いずれも定量下限が比較的高いという難点があつた。

微量ガリウムの吸光光度法としては、ブリリアントグリーン⁶⁾、マラカイトグリーン⁷⁾などのイオン会合体を有機溶媒に抽出する方法、あるいは 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール、4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシン (PAR と略記)⁸⁾、キシレノールオレンジ⁹⁾などの有機試薬を用いる方法がある。

本実験は、第4級アンモニウム塩であるゼフィラミン存在のもとで、ガリウムと PAR を反応させると、ガリウム-PAR の水溶性錯体がクロロホルムに抽出されることを見出し、吸光光度法に適用するための基礎的条件を検討し、ガリウムの予備分離法と組み合わせ、鋼中

* 昭和49年2月26日受付

** 川崎製鉄(株)技術研究所

0.000₃~0.05% のガリウム定量法を創案した。

ゲルマニウムの吸光度法としては、感度および選択性などから、フェニルフルオロン法がよく用いられているが、錯体が難溶性なため、不安定なコロイド溶液として比色しなければならない欠点があつた。この反応に第4級アンモニウム塩であるセチルトリメチルアンモニウムクロライド (CTMAC と略記) を添加して、錯体の可溶化、錯体生成速度および錯体の吸光度を増大させた四糸ら¹⁰⁾の方法を応用し、ゲルマニウムの予備分離法と組み合わせ、鋼中 0.000₅~0.05% のゲルマニウム定量法を確立した。また錯体の組成などについても調べたので、これらの結果について報告する。

2. [ガリウム-PAR]-ゼフィラミン錯体抽出法による鉄鋼中微量ガリウム定量法

2.1 実験

2.1.1 試薬

標準ガリウム溶液：金属ガリウム 0.20 g を少量の王水に溶解し、加熱濃縮したのち、塩酸 (1N) で 1 l とし、これをさらに塩酸 (0.5N) で適宜うすめて使用した。

PAR (0.025%) 溶液：PAR 0.25 g を水酸化ナトリウム溶液 (1%) 10 ml に溶解したのち、水で 1 l にうすめた。

ゼフィラミン (0.05M) 溶液：ゼフィラミン 1.845 g を水にとかし、1 l にうすめた。

その他：塩酸、硫酸、酢酸ナトリウム、三塩化チタン (20%) 溶液、イソプロピルエーテル、クロロホルムなどは、市販の特級品をそのまま使用した。

2.1.2 装置

吸収スペクトルの測定には、島津 SV-50 型自記分光光度計、吸光度の測定には、日立 181 型分光光度計を、吸収セルは 10 mm の光路長のものを使用した。pH の測定には、東亜電波 HM-6A 型を使用した。また振り混ぜは、常盤製作所製 TS 式シェーカーを用いた。

2.2 基礎実験

ガリウムの発色条件などを検討するため、つぎの実験基準操作により基礎実験を行なつた。

2.2.1

標準ガリウム溶液の一定量を 100 ml 分液漏斗にとり、PAR (0.025%) 溶液 4 ml と酢酸ナトリウム (1M) 溶液 10 ml を加えたのち、pH を 6 ± 0.5 に調節する。ゼフィラミン (0.05M) 溶液 2.5 ml を加え、液量を約 50 ml とする。クロロホルム 20 ml を正確に加えて約 10 min 振り混ぜる。静置後、クロロホルム相を No 5c

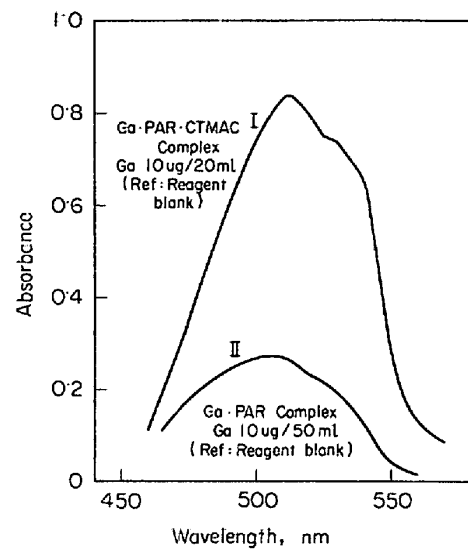


Fig. 1. Absorption spectra of gallium complex.

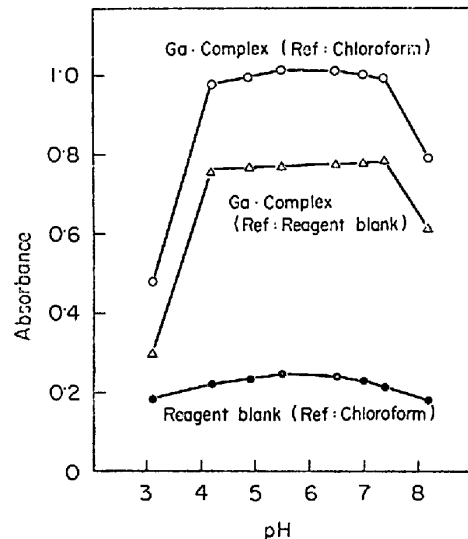


Fig. 2. Effect of pH on absorbance.

のろ紙で漏過して吸収セルにとり、クロロホルムまたは試薬ブランクを対照にして吸光度を測定する。

2.2.2 吸収曲線

操作 2.2.1 にしたがつて抽出して得られた有機相の吸収曲線を、ガリウム-PAR 水溶性錯体のそれと対比して Fig. 1 に示した。抽出した錯体 (曲線 I) は 513nm 付近に吸収の極大を有し、水溶性錯体 (曲線 II) の吸収極大波長 504nm と比較して、長波長へシフトしているが、これはクロロホルムによる溶媒効果と考えられる。

2.2.3 pH と吸光度の関係

ガリウム錯体が生成するときの pH 値を変化させ、2.2.1 の操作にしたがつて吸光度を測定した。Fig. 2 に示したように、試薬ブランクを差引いた錯体の吸光度は pH 4.2~7.4 の範囲で最大かつほぼ一定値が得られた

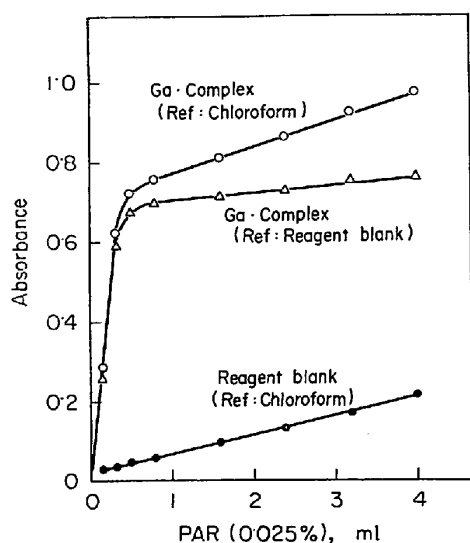


Fig. 3. Effect of PAR concentration on absorbance.

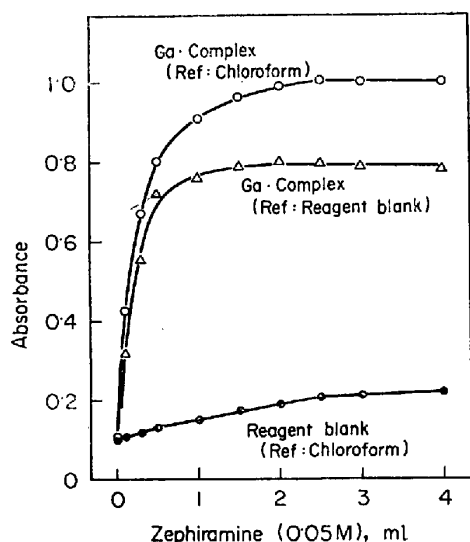


Fig. 4. Effect of zephiramine concentration on absorbance.

が、試薬ブランクおよび錯体ともに一定の吸光度が得られる pH 6.0 ± 0.5 を選択した。

2.2.4 PAR 添加量の影響

PAR 添加量と有機相の吸光度との関係を Fig. 3 に示した。PAR (0.025%) 0.8 ml 以上ではほぼ一定の吸光度が得られることがわかる。定量範囲を考慮して 3.0 ml 加えることにした。

2.2.5 ゼフィラミンの添加量

水相中のガリウムおよび PAR の濃度を一定にし、ゼフィラミンの添加量を変えて錯体の抽出挙動を調べ、Fig. 4 に示した。ゼフィラミン (0.05M) 溶液を 2 ml 以上加えると、有機相の吸光度が一定になることがわかったので、2.5 ml 加えることにした。

2.2.6 抽出溶媒の選択

ガリウム-PAR-ゼフィラミン 錯体を抽出する 溶媒を

Table 1. Effect of solvents on absorbance.

Solvent	Absorbance		
	Ga 10 ug (A)	Blank (B)	A-B
Chloroform	0.992	0.198	0.794
1, 2. Dichloroethane	0.862	0.196	0.666
Amylalcobl	0.528	0.262	0.266
Benzene	Not separated		
Carbon tetrachloride	Not separated		

変化させ、2.2.1 の操作にしたがつて吸光度を測定した。Table 1 に示したように、錯体は極性の大きい溶媒によく抽出され、ベンゼンや四塩化炭素のように極性の小さい溶媒を用いたときは濁りが生じた。

本実験では最も感度の高いクロロホルムを抽出溶媒に選択した。

2.2.7 振り混ぜ時間および放置時間の影響

2.2.1 の操作で振り混ぜ時間を変えて錯体を抽出し、有機相の吸光度を測定したが、10 min 以上振り混ぜるとほぼ一定の吸光度が得られた。また、抽出後 1 min 後から少なくとも 2 hr は吸光度に変化は認められなかった。

2.2.8 共存陰イオンの影響

水相中に種々の塩類を存在させて、錯体の抽出におよぼす影響を調べた。緩衝溶液に用いる酢酸ナトリウムは、0.1~0.6M の濃度範囲で妨害しない。塩酸および塩化物の共存は、やや吸光度を減少させる傾向が認められたが 0.05~0.14M の範囲でほぼ一定の吸光度を示すことがわかった。硝酸イオン、過塩素酸イオンの共存は、ゼフィラミンを加えたとき濁りを生じて妨害する。その他クエン酸イオン、ピロリン酸イオン、チオグリコール酸イオンの共存は、ガリウムと反応して妨害し吸光度が減少する。

2.2.9 共存陽イオンの影響

ガリウムと鉄の分離には、塩化物系-イソプロピルエーテル抽出法を用いるので、ほとんどの陽イオンとは分離可能と考えられ、塩化物系でエーテルに抽出される陽イオンを中心に検討し、Table 2 に示した。

アルミニウム、ひ素、スズ、モリブデンは等量および 10 倍までの共存は妨害しないが、鉄は著しい正の誤差を、またチタンは負の誤差を与える。

2.2.10 鉄のいんぺい

鉄の共存が著しい誤差を与えるので、鉄のいんぺい法について種々検討した結果、鉄を α -フェナントロリン (phen と略記) との錯体としていんぺいした。しかし、鉄共存量が 50ug 以上になると生成した $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$

Table 2. Effect of diverse ions.

Ion	Added (ug)	Ga found (ug)	Ion	Added (ug)	Ga found (ug)
Fe	2	10.6 ₂	Sn	10	10.1 ₃
	5	12.5 ₆		100	9.7 ₇
	10	14.0 ₆		Mo	10
Al	10	10.1 ₅	100		10.0 ₈
	100	10.1 ₁	Ti		10
As	10	10.2 ₂		100	9.3 ₂
	100	10.0 ₅		500	8.0 ₀

Ga taken : 10 ug

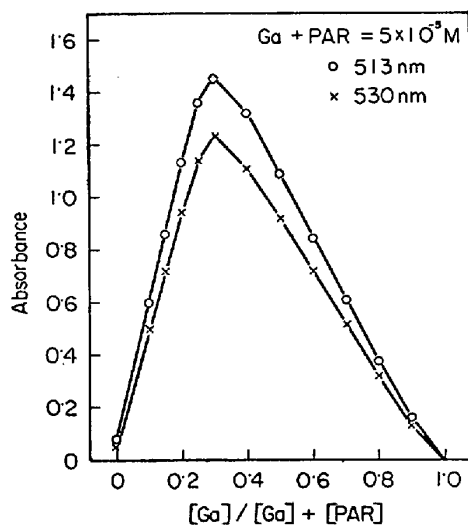


Fig. 5. Reactivity of PAR and gallium ions. (Continuous variation method)

イオンと PAR イオンがイオン対を形成してクロロホルムに抽出され、有機相の吸光度をやや高くすることがわかった。ゆえに、後述する鉄とガリウムの分離法では鉄残存量を 30 ug 以下にすることにした。

2.2.11 錯体の組成

連続変化法により錯体の組成を調べ結果を Fig. 5 に示した。ガリウムと PAR は 1:2 で結合していると推定された。

2.3 妨害元素の分離

鉄とガリウムの分離には、塩酸酸性で三塩化チタンを加えて鉄を還元したのち、ガリウムをイソプロピルエーテルに抽出する方法⁵⁾¹¹⁾を用いることを考え、鉄鋼中のガリウムの分離に適用できるほど鉄などと分離可能なものかを検討した。とくに Table 2 から明らかのように、僅かな鉄やチタンの共存もガリウムの発色を妨害するので、それらの除去について実験した。

2.3.1 抽出基準操作

標準ガリウム溶液の一定量と硫酸第二鉄溶液を 100 ml 分液漏斗にとり、塩酸 17~18 ml を加えたのち三塩

化チタン溶液 (20%) を加えて鉄を還元し、さらに過剰 0.5~1 ml を加え水で全量 30 ml にする。イソプロピルエーテル 30 ml を加えて 1 min 振り混ぜてガリウムを抽出する。

水相を捨て有機相に塩酸 (7+5) 15 ml を加えて振り混ぜて洗浄する。有機相から水 20 ml でガリウムを逆抽出し、さらに水 5 ml で分液漏斗の内壁を洗いながら加えて振り混ぜ、逆抽出液に合わせてピーカーに集める。

静かに加熱してエーテルを駆除し、以下 2.2.1 基準操作にしたがつて呈色させ吸光度を測定する。

2.3.2 有機相の洗浄法

有機相の洗浄によつて随伴してくる鉄やチタンを除去することを考え、洗浄方法について実験した。すなわち鉄 200mg ガリウム 10ug を分液漏斗にとり、以下抽出基準操作にしたがつて操作し、有機相の洗浄方法を変化させ、逆抽出液中の鉄量を定量した。結果は Table 3 に示したように、三塩化チタン溶液を添加した塩酸 (7+5) で洗浄すれば、随伴してくる鉄量を 20 ug 以下にすることが可能であつた。また鉄の還元を用いる三塩化チタンおよび洗浄液中のチタンは、塩酸 (7+5) 15 ml で 2 回洗浄すれば除去されることもわかつた。

2.3.3 抽出に対する鉄量の影響

共存鉄量がガリウムの抽出に与える影響を調べた。有機相の洗浄には $\{[HCl(7+5) 15 ml + TiCl_3 0.5 ml] \times 1 + HCl(7+5) 15 ml \times 2\}$ の条件を用いた。結果を Table 4 に示した。鉄量 200mg 以下であればガリウムの抽出率は 98% 以上であり、前記した洗浄法で残存する鉄量も 10 ug 以下になることが再確認された。

Table 3. Washing condition for solvent.

Washing condition	Addition		Fe found (ug)
	Fe (mg)	Ga (ug)	
A sol × 2*	200	0	86
		10	130
B sol × 1** + A sol × 1**	200	0	10
		10	10
B sol × 1** + A sol × 2*	200	0	10
		10	15
B sol × 2* + A sol × 1**	200	0	8
		10	5
B sol × 2* + A sol × 2*	200	0	1
		10	2

A sol. HCl (7+5) 15 ml

B sol. HCl (7+5) 15 ml + TiCl₃ 0.5 ml

* Double washing

** Single washing

Table 4. Effect of iron amount on extraction.

Addition		Ga found (ug)	Fe found (ug)
Fe (mg)	Ga (ug)		
0	0	9.9 ₅	0
	10		
20	0	9.9 ₁	2
	10		
200	0	9.8 ₂	10
	10		
500	0	8.9 ₅	15
	10		

Table 5. Effect of sulfuric acid concentration on extraction.

Addition		H ₂ SO ₄ concentration (N)	Fe found (ug)*	Ga found (ug)**
Fe (mg)	Ga (ug)			
200	0	0.05	120	9.9 ₀
	10			
200	0	0.65	78	9.8 ₃
	10			
200	0	1.25	160	9.9 ₇
	10			
200	0	2.45	560	10.2 ₃
	10			

* Washing condition HCl (7+5) 15 ml × 2

** Washing condition [HCl (7+5) 15 ml + TiCl₃ 0.5 ml] × 1 + HCl (7+5) 15 ml × 2

2.3.4 抽出に対する硫酸濃度の影響

試料の溶解に使用する硫酸の共存量が、ガリウムの抽出におよぼす影響を検討し、Table 5に示した。鉄を定量するときは、三塩化チタンを加えない HCl (7+5) 15 ml で2回洗浄して、その逆抽出液から行なつた。水相中の硫酸濃度が高くなると、共抽出される鉄量が増加する傾向を認めた。またガリウムを定量するときは、三塩化チタンを添加した洗浄液を用いたが、ガリウムの抽出率には影響しないと推定された。

2.3.5 共存元素の影響

鉄鋼中に含有すると考えられる金属イオンについて、ガリウムの抽出分離を含めた条件で共存元素の影響を実験し、その結果を Table 6 に示した。実験した 16 元素中には、妨害する元素は認められず、きわめて選択性のよい方法であることを確認した。

2.4 分析方法

以上の実験結果をもとにして、つぎのような分析方法を創案した。

Table 6. Determination of gallium in the presence of diverse ions.

Ion	Added (ug)	Ga found (ug)	Ion	Added (ug)	Ga found (ug)
Al	500	10.1 ₇	Ni	500	10.1 ₇
As	100	10.1 ₇	Sb	100	10.0 ₀
Cr	500	9.9 ₇	Se	100	10.0 ₃
Cu	500	9.9 ₉	Sn	100	9.8 ₁
In	100	10.0 ₅	Te	100	10.0 ₈
Mn	500	9.9 ₆	V	500	10.0 ₀
Mo	100	9.9 ₅	Zn	100	10.0 ₆
Nb	500	9.9 ₆	Zr	500	9.9 ₀

Ga taken : 10 ug

<分析操作>

試料 1 g をビーカーにはかりとり、硫酸 (1+3) 30 ml を加えて加熱分解したのち、過酸化水素水 (15%) 15 ml を加えて鉄などを酸化し、さらに加熱を続け過剰の過酸化水素を分解する。冷後 50 ml メスフラスコに移し入れ標線までうすめる。10 ml を正確に分取して 100 ml 分液漏斗に移し入れ、塩酸 17~18 ml を加え、振り混ぜながら三塩化チタン溶液を加えて鉄を還元し、過剰 0.5~1 ml を加えて水で 30 ml にうすめる。冷却したのちイソプロピルエーテル 30 ml を加えて 1 min 振り混ぜ、ガリウムを抽出する。相分離後、下相水溶液を捨て、洗浄液 [HCl (7+5) 15 ml + TiCl₃ 0.5 ml] を加えて振り混ぜ有機相を洗浄する。さらに [HCl (7+5) 15 ml] で 2 回洗浄する。有機相に水 20 ml を加え 1 min 振り混ぜてガリウムを逆抽出する。相分離後下相水溶液をビーカーに受け、さらに水 5 ml で分液漏斗の内壁を洗浄し、さきのビーカーに集める。静かに加熱してエーテルを揮散させたのち、PAR (0.025%) 3 ml と酢酸ナトリウム溶液 (1M) 10 ml を加え、希塩酸または水酸化ナトリウム溶液を用いて pH6±0.5 に調節する。分液漏斗に移し入れ、ゼフィラミン (0.05M) 溶液 2.5 ml を加え水で全量 50 ml にうすめる。クロロホルム 20 ml を正確に加え、10 min 振り混ぜる。相分離後、クロロホルム相をろ紙で漏過して水分を除いたのち、クロロホルムを対照に波長 513 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線からガリウムを定量する。

2.5 検量線

純鉄に標準ガリウム溶液を添加し、2.4 分析方法にもとづいて検量線を作成した。また標準ガリウム溶液を用いて 2.2.1 基準操作にしたがつて発色操作のみの検量線と比較して Fig. 6 に示した。両者ともガリウム濃度 1~20 ug/20 ml の範囲で有機相の吸光度との間により直線関係が得られた。全操作を通した検量線 (直線 I) は、発色操作のみの検量線 (直線 II) の 95~98% であった。

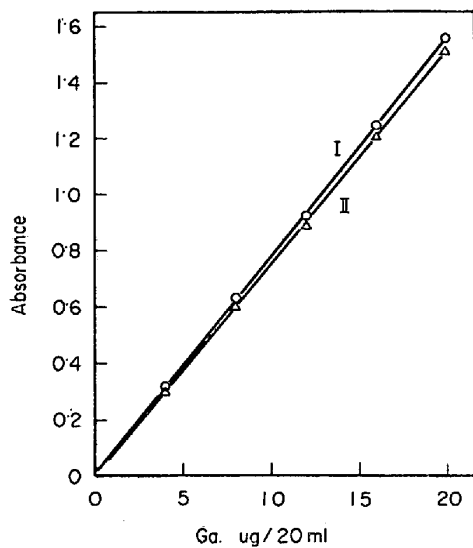


Fig. 6. Calibration curves of gallium.

Table 7. Analytical results of steel samples.

Sample	Low C steel A	Low C steel B	Low C steel C	Low C steel D
Ga found (%)	0.010 ₇ 0.011 ₁ 0.010 ₇ 0.010 ₃ 0.011 ₄ 0.011 ₄ 0.010 ₉ 0.011 ₃	0.056 ₃ 0.054 ₉ 0.055 ₀ 0.055 ₀ 0.055 ₆ 0.055 ₂ 0.055 ₆ 0.055 ₁	0.022 ₁ 0.023 ₉ 0.022 ₀	0.047 ₂ 0.046 ₁ 0.047 ₆
\bar{X}	0.010 ₆	0.055 ₃	0.022 ₁	0.047 ₀
δ	0.00028	0.00091		
C. V	2.57	1.64		

発色操作のみによる抽出錯体の分子吸光係数は、 1.07×10^5 が得られ、ゼフィラミンを添加しない水溶性錯体の 1.02×10^5 とほとんど同じ感度であつた。しかし本法は溶媒に抽出する濃縮効果があり、きわめて高い感度で測定することができる。

2.6 実際試料の分析結果

2.4 の分析方法にもとづいて実際試料を分析し、その結果を Table 7 に示した。再現性よく好結果が得られた。

3. [ゲルマニウム・フェニルフルオロン]-CTMAC 錯体による鉄鋼中微量ゲルマニウム定量法

3.1 実験

3.1.1 試薬

標準ゲルマニウム溶液：二酸化ゲルマニウム 0.1441g

に水酸化ナトリウム溶液 (12%) 5 ml を加えて溶解し、塩酸で中和したのち 1 l とし、これをさらに適宜うすめて使用した。

フェニルフルオロン溶液：市販フェニルフルオロンを舟阪ら¹²⁾の方法にしたがつて精製した試薬 0.4004 g を 820 ml のエチルアルコールと 60 ml の硫酸 (1+6) の混合溶液に加温して溶解し、エチルアルコールで 1 l にうすめた。 [$1.25 \times 10^{-3} M$]

CTMAC 溶液 [$5 \times 10^{-2} M$]：CTMAC 4.0 g を水に溶解して 250 ml にうすめる。

ポリビニルアルコール (0.5%) 溶液：重合度 2000、けん化度約 100% のポリビニルアルコール 2.5 g を純水中に分散させたのち、加温して溶解し、ろ過して 500 ml にうすめた。

その他：塩酸、硫酸、ベンゼンなどは市販の特級品をそのまま使用した。

3.1.2 装置

装置は、2.1.2 と同じものを使用した。

3.2 基礎実験

[ゲルマニウム-フェニルフルオロン]-CTMAC の反応については、四条ら¹⁰⁾によつて詳細に検討されているので、重複した実験は省略し、フェニルフルオロンと CTMAC の反応および鉄鋼分析に応用するための実験を行なつた。

3.2.1 実験基準操作

50 ml メスフラスコに標準ゲルマニウム溶液の一定量を取り、塩酸 (10N) 6 ml を加えたのち水で 30 ml にうすめる。ポリビニルアルコール溶液 (0.5%) 2.5 ml、CTMAC 溶液 (0.05M) 5 ml、フェニルフルオロン溶

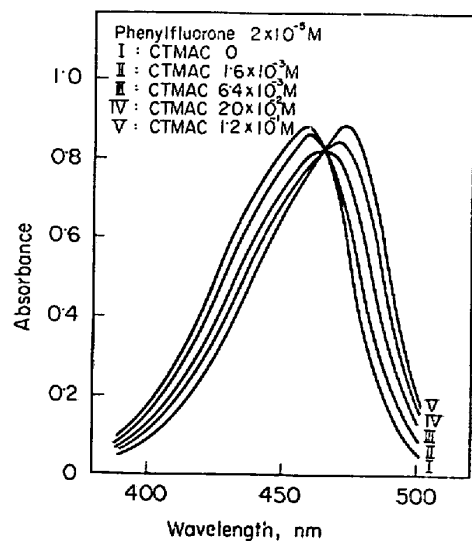


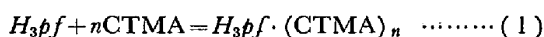
Fig. 7. Absorption spectra of phenylfluorone CTMAC system.

液 ($1.25 \times 10^{-3} M$) 10 ml を加えたのち水で 50 ml にする。この溶液を吸収セルに移し、ゲルマニウムを加えず同様操作した溶液を対照液にして波長 505 nm における吸光度を測定する。

3.2.2 フェニルフルオロンと CTMAC との反応

第4級アンモニウム塩と有機配位子との反応については、すでに多くの報告があるが、フェニルフルオロンについては見当たらない。筆者はフェニルフルオロン、CTMAC および反応生成物の間に簡単な平衡関係があるものと仮定して、フェニルフルオロンと CTMAC の反応比を求めた。フェニルフルオロンの塩酸酸性溶液 (1.2N) に CTMAC を加えて、吸収スペクトルを測定すると Fig. 7 のように、CTMAC の添加量の増加とともに深色移動を行なう。しかも CTMAC の添加量をいかに変化させても 464 nm に等吸収点が表われる。このことからフェニルフルオロン、CTMAC および反応生成物の間に平衡関係が存在し、1種の錯体が生成していると考えることができる。

いま、(1) 式の平衡が存在すると仮定する。



H_3pf : フェニルフルオロンの1つの水酸基のプロトンが遊離したものを示す。

CTMA: セチルトリメチルアンモニウムイオンを示す。

(1) 式の平衡定数は (2) 式で与えられるから、これは

$$K = \frac{[H_3pf] \cdot (CTMA)_n}{[H_3pf][CTMA]^n} \dots\dots (2)$$

また (3) 式のように書くことができる。

$$pk = \log \left\{ \frac{[H_3pf]}{[H_3pf \cdot (CTMA)_n]} \right\} + n \log [CTMA] \dots\dots (3)$$

$[H_3pf]$ と $[H_3pf \cdot (CTMA)_n]$ は Fig. 7 から求めることができるので、 $\log \{ [H_3pf] / [H_3pf \cdot (CTMA)_n] \}$ と $\log [CTMA]$ との関係プロットすれば直線関係が得られ、直線のこう配 n はフェニルフルオロンとの反応にあずかる CTMA のモル数を与えるはずである。

塩酸濃度 1.2N, フェニルフルオロン濃度 $2.0 \times 10^{-5} M$ として、CTMAC の濃度を $0 \sim 1.2 \times 10^{-3} M$ に変化させたときの吸収スペクトルが Fig. 7 である。Fig. 7 から HISKEY ら¹³⁾ の方法にしたがつて算出した結果を Fig. 8 に示した。

Fig. 8 から $\log \{ [H_3pf] / [H_3pf \cdot (CTMA)_n] \}$ と $\log [CTMAC]$ の間には、明らかに直線関係が得られることがわかる。

直線のこう配の平均として 1.07 が得られるので、フ

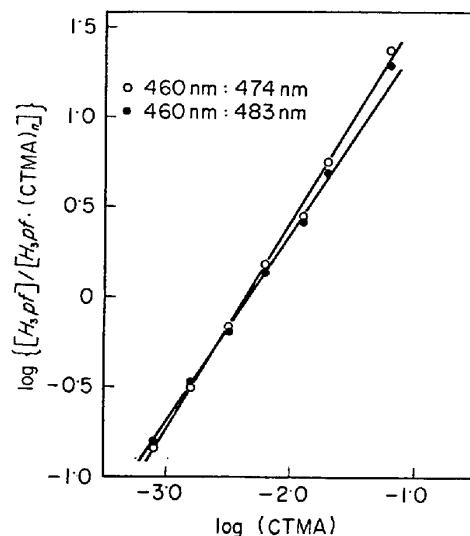


Fig. 8. Relationship between $\log \{ [H_3pf] / [H_3pf \cdot (CTMA)_n] \}$ and $\log [CTMA]$ for H_3pf -CTMAC system.

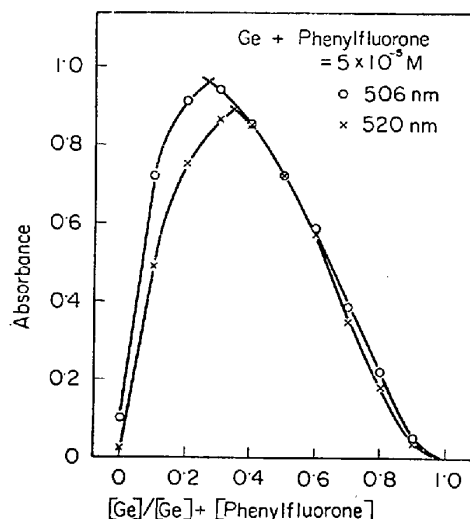


Fig. 9. Reactivity of phenylfluorone and germanium ions. (Continuous variation method.)

フェニルフルオロンと CTMAC とは 1:1 のモル比で反応しているものと推定された。

3.2.3 錯体の組成

ゲルマニウムとフェニルフルオロンの組成を決定するため、過剰の CTMAC 存在のもとで連続変化法を適用した。ゲルマニウム量を $5 \times 10^{-6} M \sim 5 \times 10^{-5} M$ に変化させて、波長 505 nm および 520 nm で測定した。結果は Fig. 9 に示したように、ゲルマニウムはフェニルフルオロンと 1:2 で結合しているとみられる。

3.2.2 の実験で、フェニルフルオロンと CTMAC の反応比が 1:1 である結果を得ているので、ゲルマニウム、フェニルフルオロンおよび CTMAC の間には 1:

Table 8. Effect of diverse ion on color formation.

Ion	Added (ug)	Ge found (ug)	Ion	Added (ug)	Ge found (ug)
Fe	100	10.0 ₀	As	100	10.0 ₁
	250	10.2 ₁		500	10.0 ₀
	500	11.4 ₈		1000	10.7 ₂
Ti	100	10.1 ₄	Nb	10	11.0 ₉
	250	10.2 ₆		20	12.2 ₇
	500	10.8 ₅	Mo	10	10.4 ₈
Sn	20	12.5 ₈		20	11.5 ₁
	50	16.9 ₃	Zr	20	10.0 ₁
Sb	20	12.5 ₈		50	10.2 ₆
	50	16.4 ₄		200	11.6 ₂

Ge taken : 10 ug

2 : 2 の錯体が生成しているものと考えられる。

3.2.4 共存イオンの影響

発色反応における共存イオンの影響をしらべるため、

3.2.1 基準操作に準じてフェニルフルオロンと反応して妨害すると推定される金属イオンを添加して実験した。

結果を Table 8 に示した。ニオブ、モリブデン、スズ、アンチモン、ジルコニウムなどゲルマニウムと等量あるいは倍量の共存で妨害し高値を示す原因となる。

3.3 ゲルマニウムの抽出分離

ゲルマニウムの分離法には、濃塩酸溶液から蒸留する方法と抽出する方法があるが、簡単に迅速な抽出法を選択して実験した。

3.3.1 抽出基準操作

標準ゲルマニウム溶液の一定量を 100 ml 分液漏斗にとり、塩酸と水を加えて酸濃度を調節するとともに 50 ml 液量にする。ベンゼン 25 ml を加えて 3 min 間振り混ぜてゲルマニウムを抽出する。相分離後、下相水溶液を捨てる。洗浄液 [HCl(4+1)]10 ml を加えて振り混ぜたのち、洗浄液は捨てる。有機相に水 20 ml を加えて 1 min 振り混ぜ、ゲルマニウムを逆抽出する。下相水溶液を 50 ml メスフラスコに移し入れ、分液漏斗の有機相を少量の水で洗浄し、洗液も先のメスフラスコに合わせる。以下 3.2.1 基準操作にしたがつて、吸光度を測定する。

3.3.2 塩酸濃度の影響

種々の塩酸濃度溶液からゲルマニウムをベンゼンおよび四塩化炭素に抽出した結果を Fig. 10 に示した。塩酸 8~10N 溶液から 90±2% の抽出率であつた。ベンゼンと四塩化炭素は同じ傾向を示したので、洗浄や逆抽出など操作上有利であるベンゼンを選択した。また抽出率を向上させるため塩析剤なども添加して実験したが、添加

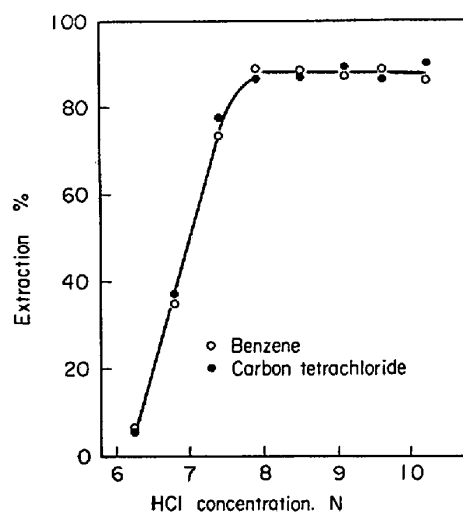


Fig. 10. Effect of concentration of hydrochloric acid for the extraction of germanium.

剤の効果は認められなかつた。さらに抽出後の水相にベンゼンを加えて再抽出を行なつたが、ゲルマニウムは検出されなかつた。振りまぜ時間は、2 min 以上で吸光度がほぼ一定となるので、より完全な平衡を得る意味で 3 min 振り混ぜることにした。抽出する時の温度を変えて 3 min 振り混ぜ、その影響をしらべたが、15~25°C の間では影響なく、それ以上の温度になるとやや抽出率が低下した結果が得られた。

3.3.3 抽出溶媒の洗浄と逆抽出

溶媒相の洗浄について実験し、抽出する時の塩酸濃度溶液、すなわち塩酸 9N 溶液を用いて 1~5 回洗浄したが、ゲルマニウムの損失は認められなかつた。また鉄が

Table 9. Determination of germanium in the presence of diverse ions.

Ion	Added (ug)	Ge found (ug)	Ion	Added (ug)	Ge found (ug)
Al	2	10.0 ₁	Ni	20	10.0 ₈
Co	20	9.8 ₆	Sb	1	9.9
Cr	20	9.8 ₃		3	10.1
Cu	1	9.8 ₃	Sn	1	9.9 ₆
	3	9.9 ₆		3	9.9 ₆
Mn	10	9.9 ₄	Ti	1	9.8 ₅
	3	9.9 ₄		5	9.8 ₇
Mo	1	10.2 ₄	V	5	9.8 ₉
	3	10.0 ₈		Zr	1
	5	10.3 ₁	3		10.1 ₀
1	10.1 ₄	5	10.1 ₇		
Nb	3	9.7 ₈	Bi	1	9.8 ₆
	5	10.6 ₂			

Ge taken : 10 ug

100mg 共存しても洗浄液 15~20 ml で2回洗浄すれば、逆抽出液中に鉄が随伴しないことも確認した。

3.3.4 共存元素の影響

発色反応に対する妨害イオンについて3.2.4で実験したが、鉄鋼中に含有されると考えられる元素について抽出操作を含めた条件での影響をしらべ、結果を Table 9 に示した。ニオブの共存はパラツキの原因となり、ニオブおよびモリブデン 5mg の共存は正の誤差を与える。

3.4 分析方法

以上の実験結果をもとにして、つぎのような分析方法を確立した。

<分析方法>

試料 0.2~1.0 g をビーカーにはかりとり、硫酸 (1+5) 30 ml を加えて加熱分解したのち、過酸化水素水 (15%) 10 ml を加えて鉄などを酸化し、さらに加熱を続けて過剰の過酸化水素を分解する。冷後 50 ml メスフラスコに移し入れ標線までうすめる。10 ml を正確に分取して 100 ml 分液漏斗に移し入れ、塩酸 40 ml を加えて振り混ぜ、室温まで冷却する。ベンゼン 25 ml を加えて 3 min 振り混ぜ、ゲルマニウムを抽出する。相分離後、下相水溶液を捨て、塩酸 (4+1) 15 ml を加えて振り混ぜ有機相を洗浄する。さらに同様にしてもう一度繰返して有機相を洗浄する。洗浄液は捨てる。有機相に水 20 ml を加え 1 min 振り混ぜてゲルマニウムを水相に逆抽出する。相分離後下相水溶液を 50 ml メスフラスコに移し入れる。水 5 ml で分液漏斗の内壁を洗浄し、さきのメスフラスコに集める。

塩酸 (10N) 6 ml, ポリビニルアルコール溶液 (0.5%) 2.5 ml, CTMAC 溶液 (0.05M) 5 ml を加えて振り混ぜたのち、フェニルフルオロン溶液 (0.04%) 10 ml を加え水で標線までうすめ、波長 505 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線からゲルマニウムを定量する。

3.5 検量線

純鉄に標準ゲルマニウム溶液を添加し、3.4 分析方法にもとづいて検量線を作成した。また標準ゲルマニウム溶液を用いて3.2.1 基準操作にしたがつて発色操作のみの検量線と比較して Fig. 11 に示した。

両検量線ともゲルマニウム濃度 1~16 ug/50 ml の範囲で吸光度との間によい直線関係が得られ、それ以上の濃度では湾曲した検量線となった。純鉄にゲルマニウム溶液を添加し全操作を通した検量線 (曲線 II) は、発色操作のみの検量線 (曲線 I) の 90±2% であつた。

発色操作のみによるゲルマニウム錯体の分子吸光係数は、 1.77×10^{-5} が得られ、CAMAC を添加しない場合

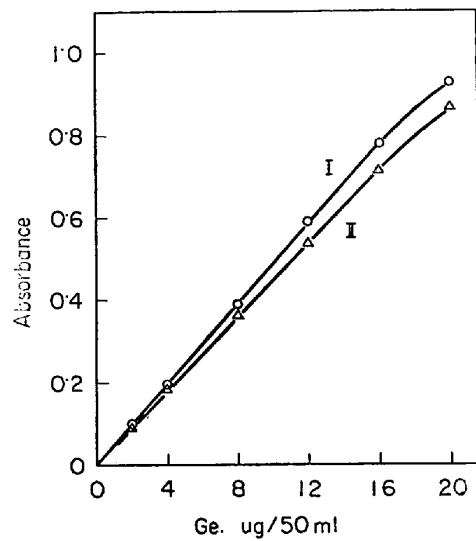


Fig. 11. Calibration curves of germanium.

Table 10. Determination of germanium in steels.

Sample	NBS 1 166 Ingot. Iron	No 902 Low C steel	No 901 Low C steel
Ge (%)	0.003 ₂	0.054	0.011 ₁
	0.003 ₂	0.054	0.011 ₀
	0.003 ₀	0.051	0.010 ₈
	0.003 ₀	0.052	0.010 ₈
	0.003 ₀	0.052	0.010 ₈
	0.003 ₀	0.052	0.010 ₈
	0.003 ₃	0.053	0.010 ₈
	0.003 ₃	0.053	0.010 ₈
	0.003 ₀	0.052	0.010 ₈
	0.003 ₁	0.052	0.010 ₈
\bar{x}	0.003 ₁	0.052 ₅	0.010 ₇
δ	0.00012	0.00092	0.00020 ₅
C.V	3.92	1.76	1.92

と比較して約2倍感度が向上したことになる。

3.6 実際試料の分析結果

3.4 分析方法にもとづいて実際試料を分析し、その結果を Table 10 に示した。

確度および再現性もよく好結果が得られた。

4. 結 言

鉄鋼中の微量成分量に第4級アンモニウム塩を添加して吸光度法の感度を増大させる方法を適用して分析方法を確立した。

ガリウムの定量では、ガリウム・PAR・ゼフィラミン錯体をクロロホルムに抽出して光度定量する方法を創案し、ガリウムを三塩化チタン共存の塩酸性溶液から抽出して鉄と分離する方法と組み合わせて分析方法を確立した。

ゲルマニウムの定量では、ゲルマニウム・フェニルフルオロン錯体に CTMAC を添加する方法を応用し、ゲ

ルマニウムと鉄の分離には塩酸溶液からの抽出法を適用して分析方法を確立した。

両方法はこれまでの方法に比べ、感度がすぐれており、実際試料に適用した結果分析精度も良好な結果が得られた。

終わりに、報告作成について有益な助言をいただいた当分析研究室鷺見室長に深く感謝します。

文 献

- 1) V. SVOBODA, V. CHROMY: *Talanta*, 12 (1965) p. 431
- 2) 小原, 石橋, 深町: *分析化学*, 17 (1968) p. 1400
- 3) 四条, 武内: *分析化学*, 15 (1966) p. 473
- 4) 神森, 川瀬, 稲本: *分析化学*, 14 (1965) p. 1030
- 5) 水野: *分析化学*, 14 (1965) p. 410
- 6) 萩原, 中根, 大角, 石井, 三宅: *分析化学*, 10 (1961) p. 1374
- 7) V. ARMEANA: *Talanta*, 14 (1967) p. 699
- 8) 萩原, 中根, 大角, 石井, 三宅: *分析化学*, 10 (1961) p. 1379
- 9) M OTOMO: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965) p. 624
- 10) 四条, 武内: *分析化学*, 16 (1967) p. 51
- 11) F. CULKIN and J. P. RILEY: *Analyst*, 83 (1958) p. 208
- 12) 舟阪, 安藤, 藤村, 花井: *分析化学*, 17 (1968) p. 86
- 13) C. F. HISKEY, T. A. DOWNEY: *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) p. 835