

化学課資料

161(2)

No. 25

ゲルマニウムの分析法

地質調査所技術部化学課

昭和37年12月

ゲルマニウムの分析法

竹 田 栄 蔵
池 田 喜 代 治

地質調査所技術部化学課

昭和 3 7 年 1 2 月

目 次

	頁
1. 総 論	1
2. 分 析 法	2
2.1 鉱石中のゲルマニウム	2
2.1.1 要 旨	2
2.1.2 試薬および装置	2
2.1.3 操 作	2
2.2 石炭、亜炭中のゲルマニウム	6
2.2.1 乾式酸化分解法	6
2.2.2 湿式酸化分解法	6
2.3 ゲルマニウム中間品など高含量の ゲルマニウム	9
2.3.1 要 旨	9
2.3.2 試薬および装置	9
2.3.3 操 作	9

ゲルマニウムの分析法

1. 総論

ゲルマニウムが半導体材料として抬頭したのは1950年(昭和25年)頃だったが、1952年に「日本の資源からゲルマニウム金属を精製すること」を主題とし、資源、分析、抽出、利用など、あらゆる角度からゲルマニウムについて検討を加えることを目的として、片山信夫氏を委員長とするゲルマニウム研究委員会が設けられた。筆者も委員としてこれに参画し、当時当所の事業として実施中であった、日本におけるゲルマニウム資源、およびその分析法などについての成果のいくつかを報告した。その後1954年に工業技術院からゲルマニウム分析法に関する特別補助金が交付されることになって、前記ゲルマニウム研究委員会の中に特に分析小委員会が設けられ、それまで各機関が個別的に行なっていた分析方法の検討を、共同で行なうことになった。

以下本稿で述べる分析法のうち、鉱石中のゲルマニウムの分析法、および石炭、亜炭中のゲルマニウムの分析法は当委員会で討議検討された結果とりまとめられた方法であり、また、ゲルマニウム中間品など高含量のゲルマニウムの分析法は、つぎの文献を骨子とし、当所で追試検討の上一部改良を加えた方法である。

岡鼻好良、松尾茂樹；「タンニンによるゲルマニウムの分析法について」

東北大選研集報 Vol. 1, 2, No. 2.

2. 分 析 法

2.1 鉱石中のゲルマニウム

2.1.1 要 旨

試料をアルカリ融解法または酸分解法のいずれかを用いて分解し、得られた溶液を蒸留フラスコに移し、6~7 Nの塩酸酸性として蒸留し、試料中のゲルマニウムを塩化ゲルマニウムとして留出させる。この留出液の塩酸濃度を調節し、分散剤としてポリビニルアルコール溶液を加えたのちフェニルフルオロン溶液を加えて発色せしめ一定量にうすめて比色する。

2.1.2 試薬及び装置

フェニルフルオロン溶液(0.04%) ; フェニルフルオロン0.040gにアルコール70~80 mlと硫酸(1+6)5 mlとを加え、わずかに加熱して溶解し、冷却後アルコールを加えて100 mlにうすめる。なるべく新鮮な溶液を用いる。

ポリビニルアルコール溶液(0.25%) ; ポリビニルアルコール(重合度1600~1700)^{注1)} 0.5gを温水200 mlに湯浴上で加熱溶解する。ろ紙パルプを加えてよくかきまぜ、冷却後ち密なろ紙でろ過する。

ゲルマニウム標準溶液(貯蔵用) 酸化ゲルマニウム約0.1441gを白金ルツボにはかりとり、900~1000°Cで約1時間強熱し、冷却後正確にはかり、これに無水炭酸ナトリウム2gを加えて融解する。融解物を温水に溶解し、硫酸(1+1)で中和して微酸性としたのち、煮沸して炭酸ガスを追出す。冷却後メスフラスコ100 mlに洗い移し、水で標準線までうすめる。水に可溶性の酸化ゲルマニウムの場合には0.1441gをはかりとり、水約90 mlで加熱溶解し、冷却後メスフラスコ100 mlに移し、水で標準線までうすめる。この25 mlを白金ザラに分取して蒸発乾固したのち、900°Cで約1時間強熱し冷却後はかって、ゲルマニウムの含有量を求める。

蒸留器(第1図参照)

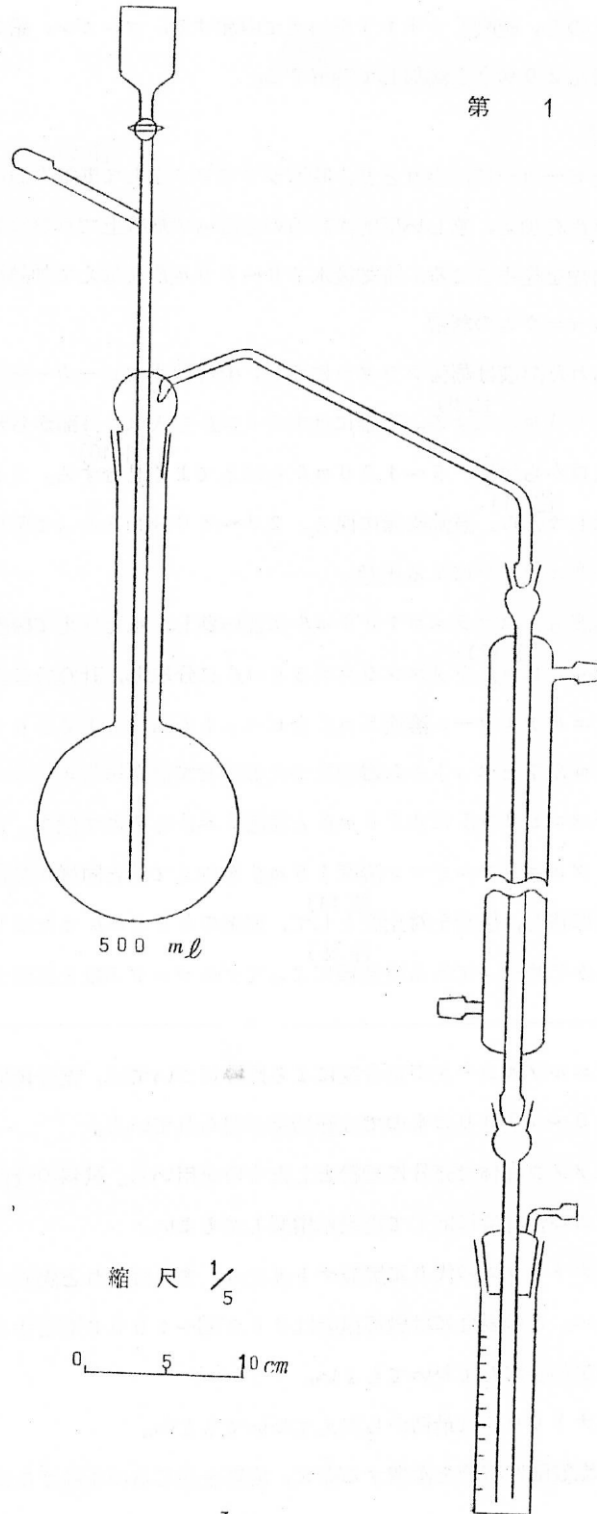
2.1.3 操 作

a) 試料の分解、^{注2)} 試料の分解にはつぎの二つの方法のいずれかを用いる。

(i) アルカリ融解法

^{注3)} 鉄または、ニッケルルツボに水酸化ナトリウム5~10gを入れ、これに試料1gをはかりとりまぜ合わせる。最初弱熱して脱水したのち、徐々に温度を高め500~600°Cで融解する。暫時冷却後、^{注4)} 過酸化ナトリウム1~2gを加え、さらに融解を続ける。冷却後ルツボをビーカーに入れ、温水約50 mlを加えて融解物を温浸したのち、ルツボを洗い出す。煮沸して過剰の過酸化ナトリウ

第 1 图



注5)

ムを分解したのち、硫酸(1+1)を加えて中和する。マンガン、鉛などが存在する場合には、硫酸第一鉄溶液(20%)を滴加して溶解する。^{注5)}

(j) 酸分解法

試料1gをビーカーにはかりとり、時計ガラスでフタをして混酸(硝酸2, 硫酸1)^{注6)}

10~15mlを加え、激しい反応が終るのを待って熱板上で加熱分解したのち、さらに加熱を続けて硫酸の白煙を発生させる。冷却後水20~40mlを加えて加熱溶解する。^{注7)}

b) 塩化ゲルマニウムの蒸留

a) で得られた溶液は蒸留フラスコに移し、少量の水でビーカーを洗い、主液に合せる。この液量は75~100mlにする。^{注8)} 受器には水20mlを入れ、外部から氷冷する。^{注9)} 装置を連結したのち、試料注入口から塩酸75~100mlを加えてよく混合する。^{注10)} フラスコを加熱し、空気または炭酸ガスを通じながら、煮沸状態に保ち、20~30分間かかって留出液50mlを集める。^{注11)}

c) フェニルフルオロンによる比色。

受器中の溶液はメスフラスコ100mlに洗い移し、水を加えて標線までうすめてふりまぜる。^{注12)} この中から1~20mlをメスフラスコ50mlに分取し、計算量の塩酸と水を加えて25mlとする。ポリビニルアルコール溶液5mlをピペットから加えよくふりまぜる。静置後フェニルフルオロン溶液5mlをピペットから器壁をつたわらせて静かに加えてよくふりまぜ30分間放置する。別のメスフラスコ50mlに水20mlと塩酸5mlを入れて置き、これにポリビニルアルコール溶液5ml、フェニルフルオロン溶液15mlを加えて前と同様に処理する。これらの溶液の一部を1cmの液槽に移し、後者を対比液として、前者の500m μ または505m μ における吸光度をはかり、あらかじめ作ってある検量線によってゲルマニウム量を算出する。^{注14)} ^{注15)} ^{注16)}

注1) ポリビニルアルコールの重合度による影響については、充分に検討されていない。重合度1600~1700のものでは好結果が得られている。

注2) 試料はメノウ乳体で充分に細粉としたものを用いる。試料の量は1gを原則とするが、ゲルマニウムの含有量に応じて適当に増減してもよい。

注3) 水酸化ナトリウムの代りに炭酸ナトリウム、またはこれと炭酸カリウムとの混合融剤を用いてもよい。この場合には融解温度は900°C~1000°Cとする。水酸化ナトリウムはあらかじめ加熱脱水しておいてもよい。

注4) 過酸化ナトリウムは最初から加えておいてもよい。

注5) のちに塩酸酸性溶液を蒸留する際に、塩素を生じるのを避けるためである。

塩素の存在はフェニルフルオロンによる発色に影響する。なお後出注 11)を参照。

- 注 6) この外に試料を過硫酸アンモニウム粉末と混合しておき、硫酸を加えて加熱分解する方法、ピロ硫酸カリウム融解法などがある。
- 注 7) この時未分解残分が多量に認められる試料では a) の j) のアルカリ融解法を用いるべきである。なお析出した遊離イオンが残存している場合には別して、水で洗滌する。
- 注 8) この時の液量の少ないほど塩酸量も留出液量も少なくてすむわけであるが、この程度にした方が操作が楽である。塩酸を加えたのちの液量が 50~70 ml であると留出液は 10~20 ml でよい。
- 注 9) 通気を行なう関係上受器にはあらかじめ水を入れておくことにしている。水冷しなくてもよいという結果もある。
- 注 10) 蒸留の際の塩酸濃度は 6~7 N が適当である。
- 注 11) 通気を行うことによって蒸留フラスコの内容物が突沸したり、受器内の溶液が逆流するのを防ぐことができる。ガスは適当な清浄装置を通すことが望ましい。なお、通気速度を大きくすると(毎秒 5~6 泡)塩素ガスが駆出されるので、過酸化ナトリウム、マンガン、鉛などの還元は不要であるという結果もある。
- 注 12) ゲルマニウムの濃度範囲が 5~50 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ になるように分取量を選ぶ。
- 注 13) 比色のさいの塩酸濃度は約 1.2 N (1.0~1.5 N) が適当である。正確を要求する場合は試料溶液 5 ml を分取し、水酸化ナトリウム溶液 (1 N) で滴定して正確な塩酸濃度を求めるとよい。
- 注 14) フェニルフルオロン溶液はそれ自身が着色しているので、これによる吸光度を差引く必要がある。
- 注 15) 当所では平間理化研究所製光電化色計 517 m μ フィルターを用いている。
- 注 16) 検量線のつくり方

ゲルマニウム標準溶液(貯蔵用)を 100 倍にうすめる。この溶液 1 ml はゲルマニウム 10 μg を含む。メスフラスコ 50 ml にこの溶液、1, 2, 3, 4, 5 ml をとり、水を加えて 20 ml にうすめ塩酸 5 ml を加える。以下本文と同様にして発色させ、対比液を用いて、吸光度をはかり、ゲルマニウム量に対しプロットする。

2.2 石炭、亜炭中のゲルマニウム

2.2.1 乾式酸化分解法

a) 要 旨

試料を硝酸で処理したのち、 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ で灰化し、水酸化ナトリウムで融解する。融解物を温水で溶解し蒸留フラスコに移し、 $6 \sim 7\text{N}$ の塩酸酸性で蒸留する。留出液の塩酸濃度を調節し、分散剤としてポリビニルアルコール溶液を加えたのちフェニルフルオロン溶液の一定量を加えて発色させ一定量にうすめて比色する。

b) 試薬および装置

(硫化物鉱石中のゲルマニウムの分析法 1.2.2 と同じ)

c) 操 作

註1) 註2)
粉末試料 1g を大型磁製ルツボに取り、全体を潤おす程度の硝酸(比重 1.4)を加えてしばらく放置したのち湯浴上で蒸発乾固する。つぎにこれをガスバーナーまたは電気炉中で、はじめ弱熱し、 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ に強熱して灰化する。灰分はニッケルルツボに移し、水酸化ナトリウム約 3g を加えて混合する。はじめは弱熱して脱水したのち、 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ で融解する。冷却後ルツボをビーカーに入れ、温水 25ml を加えて溶解し、硫酸(1+1)を加えて中和する。この溶液を蒸留フラスコ^{註3)}に移し、少量の水でビーカーを洗い、主溶液に加える。このときの液量は $30 \sim 50\text{ml}$ とする。受器に水約 10ml を入れ、外部から冷却する。蒸留装置を連結したのち、試薬注入口から塩酸 $30 \sim 50\text{ml}$ を加える。以下硫化物鉱石中のゲルマニウム分析法の場合と同様に蒸留を行ない、留出液 25ml を集める。留出液は 50ml メスフラスコに移し、亜硫酸飽和溶液を加えたのち、水を加えて標線までうすめる。硫化物鉱石の場合と同様に操作して吸光度の測定を行ないゲルマニウム量を求める。

注1) 試料は 60 メッシュのフルイを通過する程度に粉碎したのち $105 \sim 110^{\circ}\text{C}$ で $1 \sim 2$ 時間乾燥して恒量とする。重量の変化が 10mg 以内ならば恒量とみなしてよい。

注2) 試料の採取量は 1g を原則とするが、精密を要する場合には $2 \sim 3\text{g}$ とる方がよい。

注3) 蒸留フラスコは 300ml 容量のものでよい。

2.2.2 湿式酸化分解法

a) 要 旨

試料を重クロム酸カリウム粉末と混ぜ合せ、分解と蒸留をかねた反応器に入れ、強リン酸と濃硫

酸で試料を分解する。分解が完了したら過剰の酸化剤を、重亜硫酸ナトリウムの水溶液で分解し、濃塩酸を加えて蒸留、留出液にフェニルオロン・ポリビニルアルコールの両液を加えて発色させたのち比色定量する。

b) 装 置

第2図参照。この方法では蒸留装置は分解のさいにも用いる。加熱装置は珪藻土レンガに蒸留フラスコの底部が埋まる程度にくぼみをつけ、渦巻形に掘った溝に200Wのニクロム線コイルを埋める。スライダックにより電圧を調節し加熱^温度を変化させる。

c) 試 薬

強リン酸：リン酸（比重1.7）を硬質ガラス製フラスコに入れ、硬質ガラス管で保護した温度計（360°C）を挿入し、水流ポンプにより、発生した水蒸気を除きながら加熱する。300°Cになったならば加熱をやめ放冷する。

d) 操 作^{注4)}

粉末試料1gをはかりとり、重クロム酸カリウム粉末約20gを混合し、分解フラスコに入れ、つぎに強リン酸25mlを加える。温度計（200°C）を挿入し、内容物をよく混合する。分液ロートに硫酸（比重1.84）30mlを入れる。受器には水10mlを入れ装置を連結する。フラスコを加熱し、液温が120°Cになったならば硫酸を滴下しはじめ、その速度と加熱装置の電圧を調整して分解温度を160°C^{注5)}に保つ。分解が終わったならば加熱装置を下してフラスコの液温が100°C以下となるまで放冷する。分液ロートからフラスコ内に重亜硫酸ナトリウム溶液（4%）70ml^{注6)}を徐徐に加え、通気栓よりガラス棒でかきまぜる。つぎに塩酸（比重1.18）25ml^{注7)}を加え、煮沸状態に保ちながら留出液30mlを集める。留出液は50mlメスフラスコに移し、水を加えて標線までうすめる。以下硫化鉍石の場合と同様に操作して吸光度の測定を行ない、ゲルマニウム量を求める。

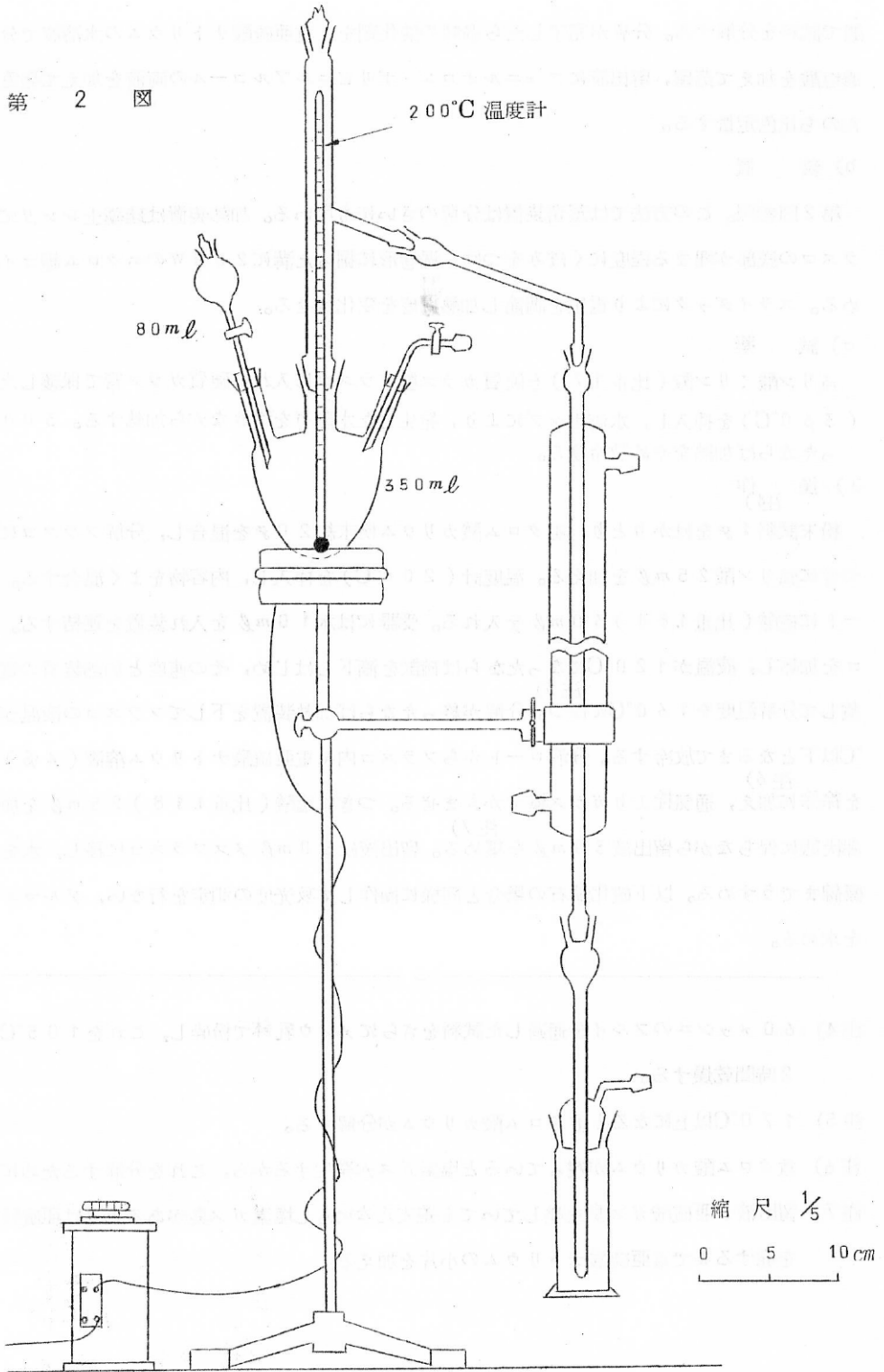
注4) 60メッシュのフルイを通過した試料をさらにメノウ乳鉢で粉碎し、これを105°Cで1～2時間乾燥する。

注5) 170°C以上になると重クロム酸カリウムが分解する。

注6) 重クロム酸カリウムが残っていると塩素ガスが発生するから、これを分解するために加える。

注7) 留出液が亜硫酸ガス臭を発しているも差支えないし塩素ガス臭があるときは亜硫酸ガス臭を発するまで重亜硫酸ナトリウムの小片を加える。

第 2 図



【 解 説 】

石炭、亜炭中のゲルマニウムを分析する場合、乾式法ではゲルマニウムの一部が揮発する恐れがあるといわれている。湿式分解法はこの点に関しては全く安全であるが、分解操作中、装置のそばを離れることができないために、同時に多数の試料の処理が不可能である。乾式法ではゲルマニウムの一部が揮発するといわれていたが、当所の研究^{注)}では700°C以下で灰化した場合はほとんど、そのようなことが認められない結果が得られている。

注)「ゲルマニウム」ゲルマニウム委員会編P.168 石炭、亜炭中のゲルマニウムの比色分析において灰化条件が分析結果におよぼす影響について (竹田栄蔵、池田喜代治)

2.3 ゲルマニウム中間品など高含量のゲルマニウム

2.3.1 要 旨

試料をアルカリ融解法を用いて分解し、得られた溶液を蒸留フラスコに移し、7Nの塩酸酸性として蒸留し、塩化ゲルマニウムとして留出させる。この留出液に塩酸ヒドロキシルアミン2gとタンニン溶液を加えてからアンモニア水で中和し、硫酸を加え約1N酸性として、タンニンゲルマニウムとして沈殿させる。この沈殿は硫酸で処理して900~1000°Cで強熱して、二酸化ゲルマニウムとして秤量する。

2.3.2 試薬および装置

注1)
5%タンニン酸溶液

タンニン酸5gを水100mlに溶解してろ過したものを酸型樹脂となしたアンバーライトIR-120を通過し、その流出液を更にろ過する。

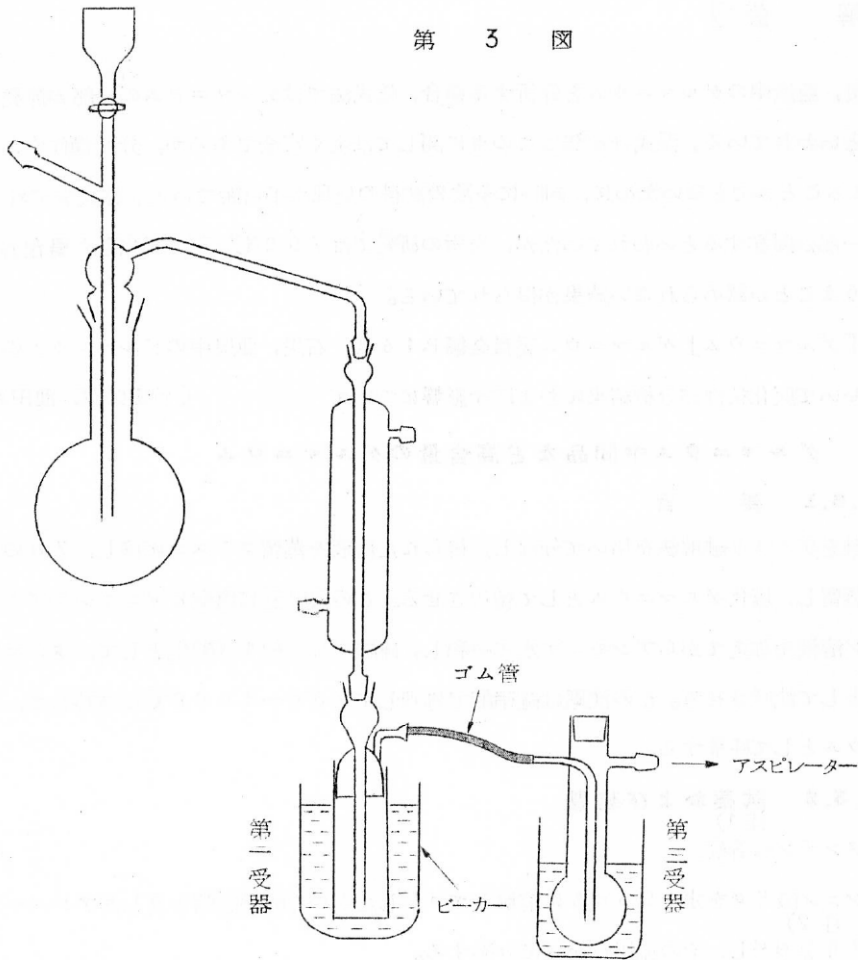
装 置

硫化物鉱石中のゲルマニウム分析法1.2.2の蒸留器と同じ、(第3図参照)

2.3.3 操 作

注3)
ゲルマニウム含有量が50mg以下になるように試料をはかりとり、ニッケルルツボ中で、あらかじめ脱水した2~3gの水酸化ナトリウムで弱熱して融解する。少しく冷却後、過酸化ナトリウム1~2gを加え、さらに融解を続ける。冷却後ルツボをビーカーに入れ、温水約50mlを加えて融解物を浸解したのち、ルツボを洗い出す。煮沸して過剰の過酸化ナトリウムを分解したのち、硫酸(1+1)を加えて中和する。この溶液は蒸留フラスコに移し、液量は70mlとする。第1受器^毎には水50ml、第2受器には水10mlを入れ、装置を連結したのち、塩酸80~90mlを加えてよく混合する。アスピレーターで、空気を通じながら加熱し、煮沸状態に保ち、20~30分間で留出液50ml

第 3 図



を集める。留出液（第1受器溶液と第2受器溶液）は300 mlのビーカーに移し、約150 mlとしたのち、塩酸ヒドロキシルアミン2 gを加えて塩素、その他の酸化性物質を還元する。新しく作ったタンニン酸溶液（5%）30 mlをふりまぜながら徐徐に加えメチル・レッドを指示薬としてアンモニア水で中和したのち、硫酸10滴を加える。ついでこの溶液を煮沸し始めるまで加熱し、沈殿を沈降せしめる。これを口過し、水1 l中に硝酸アムモニウム50 g、タンニン酸5 gおよび硝酸5 mlを含む溶液で、塩素イオンのなくなるまで充分洗浄する。沈殿を110°Cで乾燥したのち、秤量したルツボ中に移し600°Cで1時間焼く、これを冷却し、硫酸5滴および硝酸3 mlを加えて、砂浴上で注意して蒸発乾固し、炭素が完全に燃焼したらさらに900~1000°Cに30分間強熱して冷却し、二酸化ゲルマニウムとして秤量する。

- 注1) タンニン酸の中に含まれる無機物がすべてゲルマニウムの中に混入するとは考えられませんが、できるだけ純度のよいものを得るため精製した。当所で一級タンニン酸中の灰分を測定した結果1.98%が得られたが、精製後は0.026%の灰分となった。
- 注2) 樹脂柱は直径8mm, 高さ22cmのものを用いた。
- 注3) メノウ乳鉢で十分に細粉したものをを用いる。
- 注4) この場合硫酸酸性1Nまでは差支えないとされている。
- 注5) 600°C以上では炭素により還元されてできる一酸化ゲルマニウムGeOが揮発するといわれる。
- 注6) このさい、900°C以下では高い結果を示し、1000°C以上では低い結果を示す。

地質調査所化学課資料として分析法の集録を昭和34年から行っているが、
今後は、発行順に番号を付けると共に、三桁の数字でもって分類を行い、そ
の最初の一桁は次の項目を示すことにする。

最初の一桁

- 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 ケイ酸塩，ヨウ業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

昭和37年12月
(第2版)

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町135

