

Keyword phrases

flameless atomic absorption spectrometry of antimony, tin, selenium and bismuth; continuous hydride generation; electrically heated quartz cell atomizer.

ゲルマニウムの連続水素化物生成- 原子吸光分析の基礎的条件の検討

池田昌彦[®], 西部次郎*, 中原武利**

(1981 年 4 月 4 日受理)

1 緒 言

原子吸光分析において、水素化物生成反応を併用することによって、ヒ素、ビスマス、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、セレン、スズ及びテルルの 8 元素の測定感度が飛躍的に向上することは、数多くの報告^{1)~3)}でよく知られている。しかしながら、ゲルマニウムに関する報告例は比較的少なく^{4)~7)}、連続水素化物生成-原子吸光分析の報告例は見当たらない。

著者らは、既にヒ素、鉛、テルル⁸⁾及びアンチモン、スズ、セレン、ビスマス⁹⁾の連続水素化物生成-原子吸光分析の基礎的条件の検討結果について報告した。今回は、電気加熱石英セルを原子化の手段とするゲルマニウムの水素化物-原子吸光分析の測定感度が極端に低いことが知られている⁹⁾¹⁰⁾ので、アルゴン(空気)-水素炎を用いるゲルマニウムの連続水素化物生成-原子吸光分析を行った。ゲルマニウムの測定感度に及ぼす水素化物の発生条件、分解による損失、共存イオンの影響を検討し、本法の感度や精度を求めた結果を報告する。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

日本ジャーレル・アッシュ社製原子吸光分析装置 AA-8500 及び AA-855, 水素化物発生装置は同社製 HYD-1 を使用した。ゲルマニウムの原子化にはアルゴン(空気)-水素炎を用いた。バーナーは 10cm スリットバーナーであった。又、試薬はすべて半井化学製の特級品を

使用した。

2.2 実験操作

測定は Table 1 の条件で行う。標準溶液、テトラヒドロホウ酸ナトリウムの水酸化ナトリウム 0.5% 溶液、酒石酸溶液をそれぞれのチューブにセットする。水素化物発生装置で発生した水素化物を予混合式スリットバーナーに導き原子化する。このときに得られる吸収シグナルのピーク高さを測定する。

Table 1 Operating conditions

Atomic absorption spectrometer	
Analytical wavelength	Germanium 265.1 nm
Lamp current	10 mA
Sensitivity	0.25 abs/full scale
Hydride generator HYD-1	
NaBH ₄ solution	
Feed rate	15 ml/min
Concentration	3 %
Tartaric acid solution	
Feed rate	15 ml/min
Concentration	2 % w/v
Sample solution	
Feed rate	15 ml/min
Burner	
Premix slit type	0.5 mm × 100 mm
H ₂ flow rate	2 l/min
Ar flow rate	4 l/min

3 実験結果及び考察

3.1 試薬濃度の影響

Thompson ら¹¹⁾はゲルマニウムの水素化物生成反応において、溶液の酸性度を調整するのに通常よく用いられる塩酸よりも酒石酸のほうが干渉などの点からも有効であると述べている。そこで、本研究でも溶液の酸性度調整に酒石酸を用いた。

酒石酸及びテトラヒドロホウ酸ナトリウムの濃度変化と原子吸光感度の関係を Fig. 1 に示す。テトラヒドロホウ酸ナトリウムの濃度が 3% までは吸光感度に大きな変化を示すが、5% 以上ではほとんど変化を示さなかった。テトラヒドロホウ酸ナトリウムの濃度が増加するほど吸収信号にノイズが増すので、この実験では経済性も考慮して 3% を使用することにした。又、酒石酸の濃度が 2% w/v のとき吸収が最大になったので、以下の実験にはこの濃度を用いた。

3.2 水素化物の自然分解と水分による影響

既報⁹⁾¹⁰⁾のように、水素化物発生装置から出た水素化物を容積の異なる円筒状のパフータンクを通過させ

* 日本ジャーレル・アッシュ株式会社：京都府京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町 28

** 大阪府立大学工学部応用化学教室：大阪府堺市百舌鳥梅町 4-804

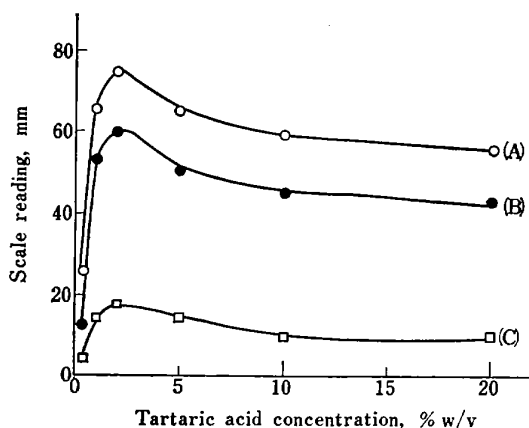


Fig. 1 The effect of concentrations of tartaric acid and sodium tetrahydroborate on atomic absorbance of germanium

Ge: 1.0 $\mu\text{g/ml}$; Carrier gas: Ar 1.5 l/min; (A) 10%, 5% NaBH_4 ; (B) 3% NaBH_4 ; (C) 1% NaBH_4

て、ゲルマニウム水素化物の安定性を調べた。内容積 0.5 l から 3 l までのタンクを使用したところ、吸収感度には変化がみられなかった。又、3 l のバッファータンク使用時は吸収ピークが一定になるまで約 6 分間必要であり、ピークに現れるノイズは激減した。

又、水分が水素化物の安定性に及ぼす影響を調べるために、既報⁸⁾⁹⁾と同様に発生した水素化物を蒸留水を満たした洗気びんの中に導き、水面下から放出する距離を変化させた。水深 0~20 mm の範囲で吸収感度に変化がみられなかった。ゲルマニウムの水素化物 (GeH_4) は冷水、温水ともに不溶性であること¹²⁾からもこの結果は理解することができる。

以上の結果から、ゲルマニウムの水素化物は発生後の経時変化による自然分解も少なく、かつ水分による影響も少なく安定であるといえる。

3.3 キャリヤーガス流量の影響

アルゴンキャリヤーガス流量と吸収信号の関係を調べた。(0.3~2) l/min の流量範囲で吸収感度はほとんど変化しなかった。これは加熱石英セルを使用した場合にはキャリヤーガスによる希釈効果が大きく現れた⁸⁾⁹⁾が、今回の実験ではアルゴン(空気)-水素炎を使用しているため、炎を形成する気体の流量に比較してキャリヤー流量が少ないので、希釈効果や原子化部の温度低下などがほとんど起こらないためと考えられる。

3.4 共存イオンの影響

ゲルマニウムの定量における共存イオンの影響を調べ

た結果を Table 2 に示す。酒石酸の代わりに (0.5~2) M の塩酸を使用して共存物の影響を検討したが、塩酸濃度を濃くすると酒石酸と同様に共存イオンの影響は減少したが、例えば、0.5 M の塩酸と 2% の酒石酸を比較すると塩酸中では約 50 倍影響を受けやすかった。

以上のことから、酒石酸は酸としての働きの外に共存イオンの干渉がある場合には、強い錯形成能により干渉の除去あるいは軽減にも役立つことが分かる。

Table 2 Effect of diverse elements on the determination of germanium; 1.0 $\mu\text{g/ml}$ tolerance {within 10% negative error, limit ($\mu\text{g/ml}$) was shown}

Element	Tartaric acid concentration		
	2% w/v	5% w/v	20% w/v
Cd	500	1000	1000
Co	50	500	100
Cu	50	100	500
Fe	1000	>1000	>1000
Ni	5	10	10
Zn	100	500	500

Following elements are tolerable (Excess 1000 $\mu\text{g/ml}$ coexistence): Ag, Al, Ba, Ca, Cr, K, Mg, Mn, Mo, Na, Si, Ti, and V

3.5 感度及び精度

Table 1 に示す条件でゲルマニウムの測定感度(吸光度 0.0044 を与える濃度)は 0.02 $\mu\text{g/ml}$ であり、検出限界 ($S/N=2$) は 0.01 $\mu\text{g/ml}$ であった。絶対量で検出限界は 0.07 μg となった。又、検出限界の 20 倍濃度での 10 回の繰り返し測定時における再現性(相対標準偏差)は約 1% であった。なお、塩酸酸性下での感度や検出限界は酒石酸を用いた場合とほとんど同じであった。

4 結 語

酒石酸酸性下で還元剤としてテトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いる連続水素化物生成-原子吸光分析において、ゲルマニウムの水素化物の生成と吸収感度及び共存イオンの影響について検討した。発生したゲルマニウムの水素化物は発生後の経時変化及び水の影響も受けず安定であった。ゲルマニウムの原子化に予混合式スリットバーナーでアルゴン(空気)-水素炎を使用し定量が可能であったが、通常よく用いられる空気-アセチレン炎や空気-水素炎では極端に吸収感度が悪かった。コバルト、ニッケル、銅が共存すると吸収感度が著しく低下したので、これらの干渉の除去あるいは軽減のために使用する酸の種類を変え今後更に検討する。

文 献

- 1) 中原武利: “原子スペクトル分析”, 下, 分析化学大系, 南 茂夫, 武者宗一郎編, p. 711 (1979), (丸善).
- 2) W. B. Robbins, J. A. Caruso: *Anal. Chem.*, **51** 889A (1979).
- 3) R. G. Godden, D. R. Thomerson: *Analyst* (London), **105**, 1137 (1980).
- 4) F. J. Fernandez: *At. Absorption Newslett.*, **12**, 93 (1973).
- 5) K. C. Thompson, D. R. Thomerson: *Analyst* (London), **99**, 595 (1974).
- 6) A. E. Smith: *Analyst* (London), **100**, 300 (1975).
- 7) M. H. Hahn, K. J. Mulligan, M. E. Jackson, J. A. Caruso: *Anal. Chim. Acta*, **118**, 115 (1980).
- 8) 池田昌彦, 西部次郎, 中原武利: 分化, **30**, 368 (1981).
- 9) 池田昌彦, 西部次郎, 中原武利: 分化, **30**, 545 (1981).
- 10) J. F. Chapman, L. S. Dale: *Anal. Chim. Acta*, **111**, 137 (1979).
- 11) M. Thompson, B. Pahlavanpour: *Anal. Chim. Acta*, **109**, 251 (1979).
- 12) R. C. Weast: “*Handbook of Chemistry and Physics*”, 56th Ed., B-97 (1975), (CRC Press, Cleveland).

☆

Investigation of some fundamental conditions for the determination of germanium by continuous hydride generation-atomic absorption spectrophotometry. Masahiko IKEDA, Jiro NISHIBE* and Taketoshi NAKAHARA** (*Nippon Jarrell-Ash Co. Ltd., 28, Joshungamae-cho, Shimotoba, Fushimi-ku, Kyoto-shi, Kyoto; **Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 4-408, Mozu-Umemachi, Sakai-shi, Osaka)

Atomic absorption spectrophotometry with a premixed argon (entrained air)-hydrogen flame has been developed for the determination of germanium in combination with a continuous hydride generation system which enables the gaseous germanium hydride (GeH_4 , “germane”) produced from the acidified solutions with tartaric acid by sodium borohydride introduced into the flame continuously. Several fundamental parameters affecting its production and stability were investigated. Tartaric acid is superior with respect to interference to hydrochloric acid which is usually used for other hydride-forming elements. Of the elements investigated, some elements, such as copper, cobalt and nickel, have shown a large depressing interference with the determination. Under the optimum experimental conditions, a sensitivity (1% absorption) of $0.02 \mu\text{g Ge/ml}$ and a detection limit ($S/N=2$) of $0.01 \mu\text{g Ge/ml}$ were obtained. A reproducibility (as RSD) of the present method, which is calculated from ten replicate determinations of the element at the concentration of 20 times greater than the detection limit is approximately 1%.

(Received Apr. 4, 1981)

Keyword phrases

continuous hydride generation; argon (entrained air)-hydrogen flame; germanium; atomic absorption spectrometry.

ヨウ素滴定による N, N' -ジシクロ ヘキシルカルボジイミドの間接定量

酒井 芳博, 笠井 保彦*^②

(1981 年 2 月 19 日受理)

1 緒 言

カルボジイミドはシュウ酸^{1)~3)}やシアン化カリウム⁴⁾と定量的に反応するため, これがカルボジイミドの定量に利用されている。

著者らはシュウ酸との反応による方法によって N, N' -ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を定量することを試みたが, 従来行われてきた方法はいずれも再現性よく定量を行うためには操作が煩雑であることから, これを改良するための検討を行い, 未反応シュウ酸をヨウ素滴定法⁵⁾で測定することによって, 比較的簡単な操作で再現性よく DCC を定量することができた。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

DCC: 市販品 {mp (33.5~35.0)°C} を石油エーテルから再結晶 {mp (33.7~35.0)°C} した後, 更に窒素気流中で減圧蒸留したもの {bp (115~116)°C/1 mmHg, mp (34.2~35.2)°C} を標準試料とした。

塩化メチレン及び 1,4-ジオキサン: 使用前に精製して用いた⁶⁾。

0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液: JIS K 8006 (1980) に従って調製し, 力価を定めた。

1.0% (w/v) シュウ酸溶液: シュウ酸 (無水), 1g を 1,4-ジオキサンに溶解し, 全容を 100 ml とした。

10% (w/v) ヨウ化カリウム溶液, 10% (w/v) 塩化バリウム溶液, 及び 0.1M ヨウ素酸カリウム溶液: 二酸化炭素を除去した蒸留水に市販品を所定の濃度になるように溶解した。これらの溶液の酸及びアルカリ消費量は極めてわずかで, 2.2 の定量に全く影響を与えないことを確かめた。

* 関東化学(株)研究所: 埼玉県草加市稲荷町 2048