

無機応用比色分析

無機応用比色分析編集委員会 編

6

総論・総索引

共立出版株式会社

無機応用比色分析 6
(全6巻)

定価 8000 円

NDC 433

禁転載 © 1979

昭和54年6月20日 初版1刷発行

編者代表 平 野 四 蔵

発行者 南 條 正 男
東京都文京区小日向4丁目6番19号

印刷者 大 久 保 健 児
東京都新宿区市谷本村町27番地

発行所 東京都文京区小日向4丁目6番19号
電話 東京 947 局 2511 番(代表)
郵便番号 112 振替 東京 1-57053 番

共立出版株式会社

印刷・新日本印刷 製本・関山製本 Printed in Japan

3343-394060-1371

社団法人
自然科学書協会
会員



序

近年、科学技術の諸分野において微量成分の分析が必要となり、各種の機器分析法、とりわけ無機成分では比色分析（吸光光度法）をはじめ、けい光法、炎光光度法、原子吸光法など、光を利用した分析法の利用が増大している。

比色分析は、ローマ時代に食酢中の鉄分を没食子酸による呈色度によって判定したと伝えられるほど古くから利用され、以来その測定法として標準列法、デュボスク比色計およびブルフリッヒ光度計を用いる方法などと変遷し、さらに 1940 年前後から光電池や光電管を用いた光電光度計・分光光電光度計が市販されるようになり、その方法の名称も吸光光度法と呼ばれるようになった。

けい光法は比色分析法について発達した分析法で、従来一部を除き主に有機化合物の分析に用いられていたが、近年次第に無機成分の分析に対する研究がなされつつあり、感度が良好なため将来を期待されている。また、原子吸光法は原理的には古くから知られているが、分析法としては 1955 年 A. Walsh 博士によって発表された比較的新しい方法で、感度が高く共存物質による妨害も比較的少なく操作が簡単な点から急速に応用が広まっている。炎光光度法も炎色反応として古くから定性に利用されていたが、近年測定機器が進歩し、アルカリ・アルカリ土類元素などに対してきわめて高感度な定量法として用いられている。これらの分析機器は近年ますます改良され、メーター指針を読むものから記録計に記録されるもの、デジタル表示方式のものなどに進み、さらに結果が印字記録されるものまで作られるようになった。このような点から個人誤差も少なくなり測定精度の向上とともに、実験者の疲労・負担も著しく軽減されるようになり、最近ではとくに公害源となる微量有害金属成分などの定量に広く用いられている。

従来、比色分析法などの参考書には Snell & Snell, Sandell, Boltz をはじめ国の内外で多数の名著が刊行されているが、これら多くの書籍は、発行が古

く最近の方法の紹介が十分でなく、あるいはまた個々の実際試料についての応用例がきわめて少なく、その操作手順などは記載されていないので、多種類の試料を分析しなければならない技術者にとっては不便な点が多い。

このような状況に鑑み、理、工、農、医、薬学の各分野にわたる各種試料中の無機成分を対象とし、可視部を中心に波長約 220~1200 nm の範囲の光を利用する方法、すなわち上述した吸光光度法（比濁法を含む）、けい光法、原子吸光法、炎光光度法について、分析経験 2~3 年の技術者から研究者にいたるまで実際に役立つ書籍を刊行することはきわめて有意義であると考え、編集委員会を設け企画・実行し、ここに上梓した次第である。

本書は JIS 法をはじめ内外の公定法をほとんど網羅し、また、その執筆には第一線の研究者ならびに、それぞれの実務経験者に依頼し、各元素ごとに最近の方法を含め、各分析法の解説、応用例、操作上の注意などを記載し、実際の操作では多少の重複をいとわず読者の便利を第一とした。また最終巻には総論として、分析法、原理、試薬、試料処理法など基礎事項の解説のほか総索引を付することにした。

本書は分析化学の研究者ならびに現場技術者にとってはもちろん、あらゆる分野における分析法の調査または実際の分析に際してもきわめて有用であることと信ずる。引き続いて刊行される予定の姉妹書、有機応用比色分析とともに活用されることを心から望む次第である。

終わりに、公私ともに多忙にも拘らずご協力いただいた各執筆者ならびに刊行に理解と熱意を示された共立出版株式会社に対し感謝の意を表する。

昭和 48 年 10 月

「無機応用比色分析編集委員会」を代表して

委員長 平 野 四 蔵

編集委員 (50音順)

委員長 平野四蔵

飯田 芳男	成工 大 学 部	多田 格三	東芝セラミックス(株)
故石原 義博	元生 日 本 大 学 部	田村 正平	東京大学 東物性研究所
北村 元仕	虎生 の 門 病 院 科	田村 善蔵	東京大学 東薬学部
斎藤 正行	北里 大 学 部	南原 利夫	東京大学 東薬学部
重松 恒信	京化 学 研 究 所	水池 敦	名古屋大学 名工 学 部
鈴木 正巳	三 重 大 学 部	武藤 義一	埼玉工業大学
須藤 恵美子	科学技術庁金属 材料技術研究所	武藤 聡雄	昭和女子大学 家政学部
瀬戸 寿太郎	味の素(株)	本島 健次	(株)日立製作所

第6巻 執筆者 (50音順)

猪俣 博	(株)日立製作所	鈴木 正巳	三重大学 工学部
甲斐 栄子	大阪市立大学 理学部	多田 格三	東芝セラミックス(株)
川瀬 晃	工業技術院東京工業技術試験所	西川 泰治	近畿理工大学 工学部
菅野 剛史	浜松医科大学 医学部	西本 吉助	大阪市立大学 理学部
倉橋 正保	科学技術庁金属材料技術研究所	野村 靖	(株)日立製作所
小島 次雄	京都大学 工学部	武藤 義一	埼玉工業大学
重松 恒信	京都大学 化学研究所	保田 和雄	(株)日立製作所
柴田 正三	工業技術院名古屋工業技術試験所		

目 次

24C568/32

1. 比色分析へのアプローチ —本書を読むにあたって— 武藤 義一

はじめに	1
1.1 比色分析と電磁波	2
1.2 スペクトルと比色分析	4
1.3 物質情報と比色分析	6
1.4 比色分析と装置	8

2. 吸 光 光 度 法 ————— 重松 恒信

はじめに	11
2.1 原理	11
2.2 ランバート-ベールの法則	13
2.3 装置	15
2.4 装置の補正	20
2.5 測定操作の条件	23
2.6 吸光光度法における発色操作	26
2.7 吸光光度法による分析の誤差	31
2.8 多成分系の同時定量	32
2.9 精密吸光光度法	34
2.10 二波長測光法	36
2.11 微分測光法	39
2.12 迅速走査測光法	41
2.13 濁り測定（比濁法）	41
引用文献	45

3. け い 光 法 ————— 西川泰治・重松恒信

はじめに	47
3.1 けい光法の原理	48
3.2 けい光分析	60

目 次

3.3	けい光測定装置	64
3.4	けい光測定	70
3.5	けい光定量操作に関する諸条件	77
3.6	無機けい光分析試薬	85
3.7	比ろう測定	96
	引用文献	98
4.	炎光光度法と原子吸光法	鈴木 正巳
	はじめに	103
4.1	炎を用いる分光法の基礎	104
4.2	炎光光度法	122
4.3	原子吸光法	136
	引用文献	155
5.	比色分析の自動化	保田和雄・猪俣 博・野村 靖
	はじめに	157
5.1	自動分析装置の分類	160
5.2	自動分析装置の構成	167
5.3	信号処理	178
5.4	分析・測定法	188
	引用文献	192
6.	試 薬	柴田 正三
	はじめに	195
6.1	有機試薬および錯体の色	195
6.2	キレート試薬の基本的性質	207
6.3	金属キレートの安定性に及ぼす因子	214
6.4	キレート試薬の鋭敏性と選択性	227
6.5	比色分析法の基礎	238
6.6	イオン適合性試薬	248
6.7	キレート試薬の分類とおもな有機試薬	252
6.8	試薬の純度および実験室的精製法	276
6.9	有機試薬一覧表	289
	引用文献	290

7. 比色分析と化学反応.....柴田 正三

はじめに	293
7.1 呈色反応	294
7.2 水和イオン	295
7.3 無機イオン会合錯体	296
7.4 金属キレートの生成	297
7.5 混合錯体の生成	318
7.6 イオン対生成による溶媒抽出比色法	327
7.7 置換反応	335
7.8 合成反応	338
7.9 酸化還元反応	340
7.10 ヘテロポリ酸を利用する比色分析	341
7.11 反応速度を利用する比色分析	348
7.12 コロイド溶液中での比色分析	359
7.13 けい光分析に用いられる化学反応	360
7.14 マスキングおよびデマスキング反応	363
7.15 新しい比色分析法の設計, 確立	366
引用文献	368

8. 金属錯体の電子スペクトル理論.....

西本吉助・甲斐栄子・倉橋正保・川瀬 晃

はじめに	373
8.1 原子価結合法と MO 法	374
8.2 結晶場理論と配位子場理論	376
8.3 MO 法のあらまし	380
8.4 吸収スペクトルはどうして現れるか	384
8.5 錯体の色と構造	395
8.6 phen 錯体の電子スペクトル	398
8.7 物質の色と遷移の型	402
8.8 分析化学における分子軌道法	409
引用文献	418

9. 試料の処理.....多田格三・鈴木正巳・菅野剛史

はじめに	421
9.1 無機物質の処理	422
9.2 有機物質の処理	472
9.3 生体試料	482
引用文献	489

10. 分析誤差と分析データの統計処理.....小島 次雄

はじめに	493
10.1 分析誤差	493
10.2 正確さに関する検定	497
10.3 精度（精密さ）に関する検定	502
10.4 誤差の伝播	506
10.5 検量線より求められる分析値の誤差	508

付表 有機試薬一覧表.....柴田 正三 512

総 索 引.....559

各巻の内容（定量元素名）

- 1 巻 Ag/Al/As/Au/B/Ba/Be/Bi/Br/C/Ca/Cd
 2 巻 Cl/Co/Cr/Cs/Cu/F/Fe/Ga/Ge
 3 巻 Hg/I/In/Ir/K/Li/Ln, Y/Mg/Mn/Mo/N/Na
 4 巻 Nb/Ni/O/Os/P/Pb/Pd/Pt/Rb/Re/Rh/Ru/S/Sb
 5 巻 Se/Si/Sn/Sr/Ta/Tc/Te/Th/Ti/Tl/U, Pu/V/W/Zn/Zr, Hf

1

比色分析へのアプローチ

——本書を読むにあたって——

はじめに

本書は「無機応用比色分析」(全6巻)の第6巻にあたり、比色分析の基礎事項の解説と総索引を内容としている。1～5巻は比色分析各論であって、元素別に配列しており、各元素について概説と応用に大別し、概説では一般的なその元素の分離濃縮法、標準溶液の調製法および各種の比色法(吸光光度、けい光、原子吸光)を述べてあり、応用では理、工、農、医、薬学の各分野にわたる各種試料についての比色法の操作について述べられている。これに対して、本書はいわば総論とも言うべきものと、総索引とにあたり、最初と最後にあたる部分をあわせて1巻とし、1～5巻の元素別比色法の利用に便ならしめたものである。

本書の前半、すなわち総論にあたる部分は比色分析に共通な理論と装置と分析操作法について基礎的な事項を記述したもので、読者の便宜を考えてこの3部分にわけた章だてとはせず、なるべく方法別に読むことができるようにしたつもりである。そのために各章について、いくぶんかは内容の重複があるけれども、上記の点を考慮して必ずしも本書の全部を通読しないことを予想して敢てこのようにしてある。

解説のメインの部分はもちろん2章(吸光光度)、3章(けい光)、4章(炎光、原子吸光)であって、1～5巻の元素別各論の概説のそれぞれの節に対応してあるので、とりあえずこれらの章の解説を読んでいただければ、内容のご理解がいただけるはずである。ただし吸光光度法においては呈色試薬を加えて発色させるという事項については、この全6巻の内容のもっとも主要部分を占めていることを考慮して、第2章においては簡単にふれるにとどめ、呈色反応については7章(比色分析と化学反応)、さらにその理論的追求の入門としてやさしい分子軌道法の解説を8章(金属錯体の電子スペクトル理論)に述べて

1. 比色分析へのアプローチ

ある。とくに8章は比色分析の研究者はもちろん、一般の技術者にとってもきわめて有益な示唆が得られるものとしている。なお、けい光法のけい光試薬については3章のなかにおいて述べられている。

装置についても、その方法に固有の装置については2, 3, 4章に述べられており、とくにけい光光度計と原子吸光分析装置については詳細な解説が述べられている。これに対して吸光光度法についてはやや簡略にすぎる感もあるが、最近の利用法をみていると数十本のサンプルチューブを光度計にセットしておき、まったく自動的にシーケンシャルに次々と光度計内に導入しては測定記録させていることが多くなっていることを考え、それらの自動装置全体の解説を5章（比色分析の自動化）で述べてある。もちろん、上述のディスクリット方式だけでなくフロー方式についても述べられている。

最近の比色分析は、このような自動化の傾向にあり、きわめて簡単便利になっているが、その反面において分析誤差について十分な考慮が払われていないのではないかと、という心配がある。分析誤差に関する理論はかなり進んでいるし、解説書も多く出されているが、あまり多すぎるのでかえって敬遠されやすいようである。それで比色分析にだけ必要な、いわばミニマムエッセンシャルな解説が10章（分析誤差と分析データの統計処理）に述べられているので、これは是非ご精読を願いたい。

本書でもっとも苦心したのは9章（試料の処理）であった。ていねいに記述すれば全巻すべてを費すこともできる内容を、短い章のなかで一般論的な立場で述べられているが、未知試料などの最初の手がかりなどには貴重な解説であると信ずる。なお、1章はいわば蛇足にすぎないものである。

1.1 比色分析と電磁波

比色分析とは？

比色分析という言葉を変義通りに解釈すれば、着色の程度を比較することになるから、着色溶液の色の強さを肉眼で判定することである。この方法はきわめて古くから実用化されており、文献によると、すでにA. D. 60年代（ローマの皇帝ネロの時代）におい

て、食酢中の鉄分の含有量を没食子を加えて生じた濃緑色の色の濃さによって知ったことが伝えられている。肉眼すなわち視覚は、多くの人間の感覚のなかでも最も多くの情報を得ることができる感覚器官であって、ものの形態だけでなく、色彩や明暗などを知ることができるのであるが、このうちで色彩を利用した分析法が比色分析であって、かなり最近まで利用されていたものである。したがって、肉眼の代わりに光電測光などによる機器分析が応用されるようになってからも、そのうちで試薬を加えて発色させ、その吸光度を測る吸光光度法を習慣的に比色分析と呼んで今日にいたっている。あたかも、今日では列車はすべて電気機関車かディーゼル機関車が牽引しているにもかかわらず、いまだに多くの人が無意識に“汽車に乗ろう”といっているのと同じである。

電磁波とは？

さて視覚が感ずるものは光、すなわち電磁波にはかならないが、電磁波は空間を伝わる波であって、波と波との間の距離すなわち波長は1千億分の1mよりも短いものから数百m以上のものまでさまざまであって、しかも波長がどのくらいの長さであるかによって、その示す性質が著しく異なる。波長の単位には種々のものが用いられているが、主なものをあげると

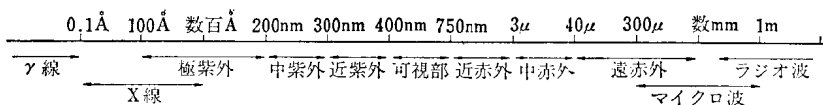
$$1\text{nm (ナノメートル)}=10^{-9}\text{m}=10\text{\AA} \quad (\text{オングストローム}) \quad (1.1)$$

$$1\text{\AA}=1000\text{X 単位}, 1\text{nm}=1\text{m}\mu \quad (\text{ミリミクロン})$$

$$1\mu \quad (\text{ミクロン})=10^3\text{nm}, 1000\mu=1\text{mm}$$

これらのうちで、X単位と $\text{m}\mu$ (ミリミクロン) はあまり用いられなくなった。

電磁波は波長範囲によって名称が異なるが、その範囲はおよその値で厳密なものではない。その名称と概略の波長範囲を模式図で示すとつぎのようである。



このうちで可視部に相当する部分だけが視覚に感覚を与え、このような電磁波の様相が光と呼ばれるのである。

電磁波の性質を示すには、波長だけでなく振動数や波数が用いられ、さらにこの電磁波によって伝えられるエネルギー（量子化されているのでエネルギー量子である）の値で示すこともある。波長 λ と振動数（周波数） ν の間には真空中の光の速度を c とすると

1. 比色分析へのアプローチ

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.2)$$

の関係があり、また波数 σ との間には

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1.3)$$

の関係がある。なお、真空中の波長 λ と空気中での波長 λ' との間には

$$\lambda = \lambda' + (n-1)\lambda' = \lambda' + \delta\lambda \quad (1.4)$$

の関係があるが、 n は空気の屈折率である。なお $\delta\lambda$ の値は 400nm で 0.11nm, 800nm で 0.22nm 程度である。また、エネルギー量子 ΔE は

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.5)$$

で表され、エネルギー単位としては電子ボルト (eV) および熱量 (Kcal/mol) が用いられている。なお、振動数 (周波数) の単位は Hz, 波数の単位は K (カイザー, 1/cm) が用いられている。

各種の電磁数の若干のものについて、それらの間の換算値を下表に示しておく。

名 称	波 長	波 数 (K)	振動数 (Hz)	電子ボルト (eV)	熱量 (Kcal/mol)
X 線	1Å	10^8	3×10^{13}	1.24×10^4	2.86×10^5
紫 外 線	200nm	5×10^4	1.5×10^{15}	6.2	143
可 視 部	400nm	2.5×10^4	7.5×10^{14}	3.1	72
	750nm	1.33×10^4	4.0×10^{14}	1.6	38
赤 外 線	10μ	1000	3×10^{13}	0.12	2.9
遠 赤 外	100μ	100	3×10^{12}	0.012	0.29
マイクロ波	1cm	1	3×10^{10}	1.2×10^{-4}	2.9×10^{-3}
ラ ジ オ 波	10m	10^{-3}	3×10^5	1.2×10^{-7}	2.9×10^{-6}

比色分析においては永年の習慣で波長が用いられているが、広範囲にわたる波長を取り扱う分光学においては、空気の屈折率の関与しない波数を用いるのが便利である。

1.2 スペクトルと比色分析

スペクトルの発生

物質を構成している分子、原子、原子核などは、それぞれが内部にエネルギーを有しているが、そのエネルギーは量子化されていて、離散しているエネルギー準位をもっている。最低のエネルギー準位にあるときを基底状態といい、より高い場合を励起状態というが、

これらの準位間を遷移することによって電磁波が吸収されたり、放射されたりして各種のスペクトルが生ずる。

スペクトルの分析への利用

これらのスペクトルのうち、高温の気体原子や種々の方法で励起状態にされた原子から放射または吸収される電磁波のスペクトルを原子スペクトル (atomic spectrum) といい、原子発光スペクトル (atomic emission spectrum), 原子吸収スペクトル (atomic absorption spectrum), 原子けい光スペクトル (atomic fluorescence spectrum), X線スペクトル (X-ray spectrum) などが分析に利用されている。

これに対して、分子または原子団が吸収または放射する電磁波のスペクトルを分子スペクトル (molecular spectrum) といい、可視部吸収スペクトル (visible absorption spectrum), 紫外部吸収スペクトル (ultraviolet absorption spectrum), けい光スペクトル (fluorescence spectrum), りん光スペクトル (phosphorescence spectrum), 赤外吸収スペクトル (infrared-absorption spectrum), マイクロ波スペクトル (microwave spectrum) などが分析に応用されている。

本書で取り扱っているスペクトル

比色分析という名前で本書が取り扱っているのは、分子スペクトルのうちの可視部吸収、紫外部吸収およびけい光の各スペクトルと、原子スペクトルのうちの原子吸収スペクトルと発光スペクトルの一部 (フレーム・スペクトル) とである。さらに電磁波の散乱を取り扱うもの (比濁分析) の一部が含まれている。

このように基礎となる原理は少し異なっているが、これらの測定装置は大変に類似していて、最近では単能機の方が多くなっているが、開発途上においては中心となる分光測光部の本体に、付属装置を取り付けることで、上記の種々のスペクトルを測定できるものとして利用されたのであった。そのために、これらの諸法を総称して“比色分析”と呼ぶことも、あながち無理とは言えない一面のあることを理解してほしいと思う。

フラウンホーファー線の役割

さらに少し歴史的にふり返ると、分光学の始まりは 17 世紀後半に Newton がプリズムで可視部スペクトルを観測したことであるが、その後 1814 年に Fraunhofer が太陽スペクトル中にフラウンホーファー線を発見してから急に活発になり、1859～1861 年の間に Bunsen と Kirchhoff が分光分析法を開発し、それによって Cs と Rb という新元素を発見したのであった。しかるに、その後は発光分光分析の発展に進み、そのいとぐちとな

1. 比色分析へのアプローチ

った原子吸光スペクトル，すなわちフラウンホーファー線は忘れ去られたのである。

一方において，可視部吸収スペクトルの利用もようやく盛んになり，1852年にベールの法則が発見され，1854年にデュボスク比色計，1894年にブルフリッヒ光度計が出現し，多くの呈色反応も発見されて比色分析が大いに進歩し，1930年には Lange の光電光度計があらわれている。発光分析も，その後は Bunsen らのフレイム法に代わって，電気火花や電気アークの発光法が大いに研究されたが，それがしだいに複雑さを加えてきたので，再びフレイム法が見直されるときが来た。

この頃に吸光光度法について，一大革命が生じたといってもよいことが生じたが，それは Beckman の DU 形分光光電光度計が 1941 年暮から実用されだしたことである。この装置に，フレイム装置を付属させた炎光光度計が 1945 年から実用され，その応用範囲もアルカリ金属やアルカリ土類金属以外にも広げようとし，アセチレン・フレイムやシアン・フレイムが研究されだした。このときに Walsh が 1955 年に原子吸光分析法を発明し，フラウンホーファー線の発見が，140 年後にやっとその原理も分光学のなかに入り，分光分析の主流となったのである。この経過をみると，比色分析の諸法は互いに深い関連に結ばれていることが理解される。

1.3 物質情報と比色分析

化学的信号源

物質と電磁波の間には相互作用があり，それらを観測することによって物質情報を得ることができる。私たちが測定を行なうのは，情報をピックアップしてその処理を行なうことであるが，測定の対象となるのは物質情報と環境情報である。物質情報はさらに物性，化学情報，生物情報などにわけて考えられ，環境情報はせまい意味の環境問題に関係のある現象だけでなく，天候気象をはじめとして，あらゆる意味での環境に関する情報のことである。

物質情報に関する信号源としては多くの化学的信号源 (chemical signal source) が知られていて，化学分析その他に利用されているが，そのうちの主なものを列挙すると次のようなものがある。ただし，カッコ内はその実例である。

- | | |
|----------------------|-----------------------|
| 1. 原子エネルギー単位 | 2. 分子内電子エネルギー単位 |
| 3. 分子内振動エネルギー単位 (赤外) | 4. 分子内回転エネルギー単位 (遠赤外) |