

無機 応用比色分析

2

Cl—Ge

54.61
128
2:2

無機応用比色分析

無機応用比色分析編集委員会編

2

Cl—Ge

21568/27

共立出版株式会社

無機 応用比色分析 2

(全6巻)

定價 6000 円

NDC 433

昭和49年2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

東京都新宿区市ヶ谷本村町 27 番地

東京都文京区小日向4丁目6番19号
発行所 電話 東京 947 局 2511 番 (代表)
郵便番号 112 振替 東京 57035 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

3343-394020-1371

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便な点から急速に応用が広がっている。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 220~1200nm 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、蛍光光度法について、分析経験 2~3 年の技術者から研究者にいたるまで実地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舌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 薬学 学部	多田 格三	東京 芝浦電気 (株)総合研究所
石原 義博	日生 本工 学部	田村 正平	東京 大学 東物性研究所
北村 元仕	虎生 の門 学院	田村 善蔵	東京 大学
斎藤 正行	北里 医学 学部	南原 利夫	東京 大学 東北
重松 恒信	京大 化学 研究所	水池 敦	名古屋 大学 名工
鈴木 正巳	三工 重学 学部	武藤 義一	東京 大学 東生産技術研究所
須藤 恵美子	科学技術庁金属 材料技術研究所	武藤 聰雄	東京 教育 大学 東農
瀬戸 寿太郎	味の素 (株)	本島 健次	日本原子力研究 院アイソトープ 事業部

第2卷 執筆 者 (50音順)

阿部 忠男	日本化学工業 (株)小松川工場	古賀 守孝	三菱金属(株) 三中央研究所	橋谷 博	日本原子力研究 所東海研究所
飯田 芳男	東京工業大学 工学部	斎藤 正行	北里大学 医学部	長谷川 敬彦	名古屋大学 環境医学研究所
池田 英一	日本化学工業 (株)藤岡工場	重松 恒信	京都大学 化学研究所	服部 只雄	(財)日本分析化 学研究所
石井 一	東京工業大学 工学部	杉林 進治	東京芝浦電気 (株)総合研究所	平井 淳子	名古屋大学 環境医学研究所
石井 暢	関西大学 工学部	鈴木 啓介	農林省 農産検査所	平野 四蔵	東京写真大学 工学部
石橋 濟	昭和堂(株) 印刷部	鈴木 正巳	三重大学 工学部	深沢 力	山梨大学 工学部
石原 義博	日本大学 工学部	須藤 恵美子	科学技術庁金属 材料技術研究所	福田 克顕	日本ケミカルコ ンデンサ(株)研 究部
斎加 実彦	東洋大学 工学部	関根 節郎	工業技術院 土地質調査所	藤井 英典	成蹊大学 工学部
井上 秀成	慶応大学 工学部	瀬戸 寿太郎	味の素(株)	藤貫 正	工業技術院 土地質調査所
梅崎 芳美	工業技術院公害 資源研究所	竹田 栄蔵	工業技術院 土地質調査所	藤沼 弘	東洋大学 工学部
及川 紀久雄	日本環境衛生セ ンター	多田 格三	東京芝浦電気 (株)総合研究所	向井 孝一	(株)日本軽金属 総合研究所
大河内 春乃	科学技術庁金属 材料技術研究所	田村 則	日本原子力研究 所東海研究所	武藤 義一	東京大学 生産技術研究所
太田 安定	東京教育大学 工学部	東福 義信	東洋大学 工学部	本島 健次	日本原子力研究 所アイソトープ 事業部
大羽 裕	東京教育大学 農学部	富樫 繁太郎	(株)鉄興社 中央研究所	保田 和雄	(株)日立製作所 計測器事業部
小笠原八十吉	東京教育大学 農学部	富川 昭男	東京教育大学 農学部	柳沢 三郎	慶応義塾大学 工学部
小野 主嘉	大阪タニウム 製造(株)技術部	中岡 敏雄	日本化学工業 (株)研究所	山崎 進	味の素(株) 味川崎工場
川瀬 晃	科学技術庁金属 材料技術研究所	中村 宏	三谷伸銅(株) 分析センター	力丸 良範	日本化学工業 (株)三善工場
神森 大彦	(社)日本化学会	西川 泰治	近畿大学 理工学部		
隈崎 源克	日本化学工業 (株)小松川工場	西村 耕一	住友金属鉱山 (株)中央研究所		

凡 例

1. 単位記号は、原則として次のものを用いている。

グラム	g	リットル	l	モル濃度	M
ミリグラム	mg	ミリリットル	ml	規定度	N
マイクログラム	μ g	百分率* %; v/v%, w/v%		摂氏温度	°C
ナノグラム	ng	百万分率	ppm	分	min
センチメートル	cm	十億分率**	ppb	秒	sec
ミリメートル	mm	100グラム中に含まれてい		1 分間回転数	rpm
ナノメートル	nm	るミリグラム数	mg %		

* 3種類用いているがその意味は次の通りである。

% : 重量百分率, w/w % のこと ; v/v % : 容量百分率 ; w/v % : 溶液 100 ml 中に含まれる溶質のグラム数

** アメリカ式の表示法

- 単に水と記載したものは、すべて蒸留水またはイオン交換法で精製した水をさす。
- 溶液と称し、とくに溶媒を示さないものはすべて水溶液である。
- 単に、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、アンモニア水などと記載したものは、次のような濃度をさす。

塩 酸	約 35% (比重約 1.18)	フッ化水素酸	約 46% (比重約 1.14)	アンモニア水	約 28% (比重約 0.90)
硫 酸	約 95% (比重約 1.84)	酢 酸	約 99% (比重約 1.06)	過酸化水素水	約 30% (比重約 1.11)
硝 酸	約 60% (比重約 1.38)	リン 酸	約 85% (比重約 1.70)		

- 濃度の付号で、塩酸 (1+2) とあるのは塩酸 (約 35%, 比重約 1.18) 10 ml + 水 20 ml の割合でうすめたもの。
- JIS の温度規定では、室温 1~35°C, 常温 15~25°C, 温水 40~60°C, 熱水は 60°C 以上となっているが、本書も原則として JIS 法を中心にこの規定によった。
- 試薬名は、特に紛らわしくないものについては、学術名によらず、一般に用いられている慣用名、市販品名、略号などを用いている。

〔例〕 オキシソ、ジチゾン、アリザリン S、EDTA、MIBK、DDTC (ジエチルジチオカルバミン酸塩)、TTA (テノイルトリフルオロアセトン) など

- 本文の最後に執筆者の姓名を記したが、2 人以上の場合には姓のみ列記した。

目 次

13 Cl (塩素・塩素化合物)----- 概 説

1. 微量成分の分離	2
2. 標準溶液	3
3. 吸光光度法	3

----- 応 用

4. 酸・アルカリ・工業薬品	6
5. 窯業製品	8
6. 非鉄金属とその合金	9
7. 岩石	10
8. 核燃料および放射性物質	11
9. 大気	16
10. 水	18
11. 石油化学製品	21
12. 食品	22
13. 生体試料	24
引用文献	26

14 Co (コバルト)----- 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	30
2. 標準溶液	33
3. 吸光光度法	34
4. 原子吸光法	52
5. 蛍光光度法	53

----- 応 用

6. 窯業製品とその原料	54
7. 鉄鋼・フェロアロイ・鉄鉱石	56
8. 非鉄金属とその合金	64

9. 岩石および鉱石	74
10. 核燃料および放射性物質	78
11. 水	82
12. 食品	85
13. 土壌	86
14. 生体試料	89
引用文献	91

15 Cr (クロム)----- 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	98
2. 標準溶液	100
3. 吸光光度法	101
4. 原子吸光法	110
5. 蛍光光度法	110

----- 応 用

6. 酸・アルカリ・工業薬品	112
7. 窯業製品とその原料	113
8. 鉄鋼・フェロアロイ・鉄鉱石	116
9. 非鉄金属とその合金	123
10. 岩石および鉱石	129
11. 核燃料および放射性物質	132
12. 大気	136
13. 水	138
14. 潤滑油	141
15. 生体試料	142
引用文献	143

16 Cs (セシウム) 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	148
2. 標準溶液	149
3. 吸光光度法	150
4. 原子吸光法	151
5. 炎光光度法	151

..... 応 用

6. 窯業製品	153
7. 岩石	154
8. 水	154
9. 食品	155
引用文献	155

17 Cu (銅) 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	158
2. 標準溶液	163
3. 吸光光度法	164
4. けい光法	184
5. 原子吸光法	185
6. 炎光光度法	186

..... 応 用

7. 酸・アルカリ・工業薬品	187
8. 窯業製品	196
9. 鉄鋼・フェロアロイ・鉄鉱石	198
10. 非鉄金属・合金・半導体	210
11. 岩石および鉱石	244
12. 核燃料および放射性物質	248
13. 水	251
14. 石油化学製品	255

15. 燃料および潤滑油	255
16. 油脂	257
17. 染料およびゴム	257
18. パルプおよび紙	258
19. 食品	259
20. 土壌・肥料・農薬	263
21. 生体試料	270
引用文献	273

18 F(フッ素・フッ素化合物)----- 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	280
2. 標準溶液	285
3. 吸光光度法	285
4. けい光法	296
5. 比濁法	296

----- 応 用

6. 酸・アルカリ・工業薬品	297
7. 窯業製品	298
8. 非鉄金属	299
9. 岩石	301
10. 核燃料および放射性物質	301
11. 大気	302
12. 水	304
13. 生体試料	309
14. その他	311
引用文献	312

19 Fe(鉄)----- 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	316
2. 標準溶液	322

3. 吸光光度法	323
4. 原子吸光法	343
5. 炎光光度法	343
	応 用
6. 酸・アルカリ・工業薬品	345
7. 薬業製品とその原料	353
8. 鉄鉱石	365
9. 非鉄金属・合金・半導体	367
10. 岩石および鉱石	405
11. 核燃料および放射性物質	410
12. 水	414
13. 石油化学製品	419
14. 燃料および潤滑油	422
15. 油脂	423
16. 合成樹脂	424
17. 繊維	426
18. 木材・パルプ	427
19. 食品	429
20. 土壌および肥料	433
21. 生体試料	438
22. その他	441
引用文献	443

20 Ga (ガリウム) --- 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	452
2. 標準溶液	454
3. 吸光光度法	455
4. けい光法	460
5. 原子吸光法	464
6. 炎光光度法	464

	応 用	
7. 鉄鋼		465
8. 非鉄金属・合金・半導体		465
9. 岩石および鉱物		474
10. 水		478
11. 生体試料		478
引用文献		480
21. Ge (ゲルマニウム)	概 説	
1. 微量成分の分離・濃縮		484
2. 標準溶液		487
3. 吸光光度法		487
4. 原子吸光法		495
	応 用	
5. 酸・アルカリ・工業薬品		496
6. 鉄鋼		497
7. 非鉄金属		497
8. 鉱石および石炭類		498
引用文献		504
試料名索引		507

[注] Hf については, Zr の章を参照。
希土類各元素については, Ln の章を参照。

13 塩素・塩素化合物

Chlorine

概説..... 3

応用

酸・アルカリ・工業薬品..... 6

窯業製品..... 8

非鉄金属とその合金..... 9

岩石.....10

核燃料および放射性物質.....11

大気.....16

水.....18

石油化学製品.....21

食品.....22

生体試料.....24

塩素・塩素化合物定量法 概説

塩素イオンは分析される機会が比較的多い陰イオンの一つであるが、容量分析によることが多く、それが困難なような微量のときに吸光光度法、または比濁法が利用されている。吸光光度法としてはチオシアン酸第二水銀を利用するもの、比濁法としては塩化銀を利用するものが多く利用される。

塩素イオンは、ほかのハロゲンイオンと類似の反応を示すことが多いので、共存するほかのハロゲンイオン（シアニオンとチオシアニオンを含む）と分離することは、やや困難である。

1. 微量成分の分離

塩素イオンの常法による分離は、硝酸酸性で硝酸銀を加え、塩化銀の沈殿とする方法である。しかし微量の塩素イオンの場合は、塩化物や酸素酸塩がかなり水によく溶けるので、水で抽出するか、水蒸気蒸留で捕集するなどして、他の成分から分離できることが多い。水に不溶性の場合は、酸分解、アルカリ分解、あるいは強熱灰化などしてから水で抽出する。

ハロゲンイオン相互の分離は、酸化-溶媒抽出法が用いられる。酸性で酸化すると、ヨウ素イオンはヨウ素 I_2 に、臭素イオンは臭素 Br_2 に酸化されるから、四塩化炭素などの有機溶媒で抽出すると、水溶液相に塩素イオンが残留する。また、強塩基形イオン交換樹脂をカラムに詰め、試料を吸着させてから硝酸ナトリウム溶液で溶離すると、まず塩素イオンが溶出し、次に臭素イオン、最後にヨウ素イオンが溶出するので、これによって分離することができる。

2. 標準溶液

2.1 塩素イオン溶液 (Cl 1mg/ml)

塩化ナトリウム (容量分析用標準試薬, JIS K 8005) を, あらかじめ 500~650°C で 40~50 分間加熱し, 硫酸デシケーター中に放冷したのち, 塩化ナトリウム 100% に対し 1.648 g を正しくはかり, 水に溶かしてメスフラスコ (1l) に入れ, 水で全量を正しく 1l とする。

2.2 塩素ガス¹⁾

水洗した塩素ガスを水中に通して塩素ガスを溶かし, 約 4000ppm の水溶液を作っておく。この溶液 5ml を約 2l の水でうすめると, 塩素として約 10ppm の溶液となるから, ヨウ素滴定法により, 0.0025N 標準チオ硫酸ナトリウム溶液で標定して正しい濃度を求める。それによって約 10 倍にうすめて, 正しく 1ppm の溶液を得る。

3. 吸光光度法

吸光光度法および比濁法に用いられる方法を表 13.1 に示す。

表 13.1 おもな塩素の吸光光度法および比濁法

試 薬	波 長 nm	範 囲 ppm	pH	溶 媒
チオシアン酸第二水銀	460	0.1~50	酸 性	水
ジフェニルカルバゾン	520	1以下	酸 性	ベンゼン
ジエチルジチオカルバミン酸	435	0~50	酸 性	ベンゼン
オトリジン (塩素ガス用)	438	0~1	1.6	水
バルビタル酸 (塩素ガス用)	578	0~2.5	2~10	水
クロラニル酸水銀	535	10~100	酸 性	水
モリブデン酸第一水銀	365	0~20	酸 性	水
ヨウ素酸銀	400	5~10	酸 性	水
硫化ナトリウム (比濁法)	青色フィルター	0~30	アンモニア性	水
硝酸銀 (比濁法)	460	0~50	酸 性	水
クロム酸銀	405, 373	0~1.5	酸 性	水
リン酸銀 (モリブデンブルー法)	600	0.5~5	酸 性	水
ベンジジン	435	0~0.5	酸 性	水
メチレンブルー	655	0.05~1	酸 性	ジクロルエタン