

無機 応用比色分析

無機応用比色分析編集委員会 編

1

Ag—Cd

無機 応用比色分析

無機応用比色分析編集委員会 編

1

Ag—Cd

3k568/29

共立出版株式会社

訂正とお詫び

本講座第1巻15ページの図1.6と図1.7が入れ替って
おりましたので、お詫び少々訂正させていただきます。

(編集部)

無機 応用比色分析 1

定価 6000 円

NDC 433

著作権 © 1973

昭和48年12月1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

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 57035 番

共立出版株式会社

印刷・新日本印刷 製本・岡山製本 Printed in Japan

3343-394010-1371

社団法人
自然科学協会
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 220~1200nm 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、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	東京 芝浦 電 気 (株) 総合研究所
石原 義博	日 本 大 学 部	田村 正平	東京 大 学 部
北村 元仕	産 工 大 学 部	田村 善蔵	東 京 大 学 部
齋藤 正行	虎 門 病 院 科	南原 利夫	東 京 大 学 部
重松 恒信	北 里 大 学 部	水 池 敦	東 京 大 学 部
鈴木 正巳	京 都 大 学 部	武藤 義一	東 京 大 学 部
須藤 恵美子	三 重 大 学 部	武藤 聰雄	東 京 大 学 部
瀬戸 寿太郎	科学技術庁金属 材料技術研究所	本島 健次	東京 教育 大 学 部
	味の素 (株)		日本原子力研究 所アイソトープ 事業部

第1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	三菱金属工業 (株)中央研究所	西村 耕一	住友金属鉱山 (株)中央研究所
飯田 芳男	成蹊大学 工学部	斎藤 正行	北里大学 医学部	橋谷 博	日本原子力研究 所東海研究所
池田 英一	日本化学工業 (株)郡山工場	重松 恒信	京都大学 化学研究所	長谷川 敬彦	名古屋大学 環境医学研究所
石井 一	東北大学 工学部	杉林 進治	東京芝浦電気 (株)総合研究所	服部 只雄	(財)日本分析化 学研究所
石井 暢	昭和大学 医学部	鈴木 啓介	農業林検査 所	日色 和夫	工業技術院大阪 工業技術試験所
石原 義博	日本大学 生産工学部	鈴木 正巳	三重大学 工学部	平井 淳子	名古屋大学 環境医学研究所
斎加 実彦	東洋大学 工学部	須藤 恵美子	科学技術庁金属 材料技術研究所	福田 克顯	日本ケミカルコ ンデンサ(株)研 究部
梅崎 芳美	工業技術院公害 資源研究所	関根 節郎	工業技術院 地質調査所	藤井 英典	成蹊大学 工学部
及川 紀久雄	日本環境衛生セ ンター公害分析 センター	瀬戸 寿太郎	味の素(株)	藤 貫 正	工業技術院 地質調査所
太田 安定	東京教育大学 農学部	竹田 栄蔵	工業技術院 地質調査所	藤 沼 弘	東洋大学 工学部
大西 寛	日本原子力研究 所東海研究所	多田 格三	東京芝浦電気 (株)総合研究所	水池 敦	名古屋大学 名工学部
大羽 裕	東京教育大学 農学部	田村 則	日本原子力研究 所東海研究所	向井 孝一	日本軽金属(株) 総合研究所
小笠原八十吉	東京教育大学 農学部	東福 義信	東洋大学 工学部	武藤 義一	東京大学 生産技術研究所
小野 主嘉	大阪タナウム 製造(株)技術部	富樫 繁太郎	(株)鉄興社 中央研究所	本島 健次	日本原子力研究 所アイソトープ 事業部
川瀬 晃	科学技術庁金属 材料技術研究所	富川 昭男	東京教育大学 農学部	保田 和雄	(株)日立製作所 計測器事業部
神森 大彦	(社)日本化学会	中岡 敏雄	日本化学工業 (株)研究所	柳沢 三郎	慶応義塾大学 工学部
貴志 晴雄	工業技術院 地質調査所	中村 宏	三谷伸綱(株) 分析センター	山崎 進	味の素(株) 工場
隈崎 源克	日本化学工業 (株)小松川工場	西川 泰治	近畿大学 理工学部		

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	μg	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

1 Ag (銀)----- 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	2
2. 標準溶液	4
3. 吸光光度法	5
4. 原子吸光法	17
5. 炎光光度法	17

応 用

6. 鉄鋼	18
7. 非鉄金属とその合金	19
8. 鉱石	26
9. 放射性物質	28
10. 潤滑油	31
11. 食品	31
引用文献	33

2 Al (アルミニウム)----- 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	36
2. 標準溶液	39
3. 吸光光度法	40
4. けい光法	55
5. 原子吸光法	58
6. 炎光光度法	59

応 用

7. 酸・アルカリ・工業薬品	60
8. 窯業製品とその原料	62
9. 鉄鋼・フェロアロイ・鉄鉱石	72
10. 非鉄金属・合金・半導体	82
11. 岩石および鉱物	112

12. 放射性物質	116
13. 水	118
14. 合成樹脂	122
15. 食品	125
16. 土壌	126
引用文献	131

3 As (ヒ素) 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	136
2. 標準溶液	140
3. 吸光光度法	140

..... 応 用	
4. 酸・アルカリ・工業薬品	152
5. 窯業製品とその原料	159
6. 鉄鋼・フェロアロイ・鉄鉱石	161
7. 非鉄金属・合金・半導体	172
8. 岩石および鉱石	198
9. 放射性物質	200
10. 水	202
11. 燃料・ワックス・潤滑油	210
12. 食品	213
13. 生体試料	217
引用文献	217

4 Au (金) 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	224
2. 標準溶液	226

3. 吸光光度法	227
4. 原子吸光法	235
5. 炎光光度法	235
6. 酸・アルカリ・工業薬品	236
7. 鉄鋼	237
8. 非鉄金属・合金・半導体	238
9. 非鉄金属鉱石	241
10. 生体試料	243
引用文献	244
5 B (ホウ素・ホウ素化合物)	概説
1. 微量成分の分離・濃縮	248
2. 標準溶液	250
3. 吸光光度法	250
4. けい光法	260
5. 原子吸光法	263
6. 炎光光度法	263
7. 酸・アルカリ・工業薬品	265
8. 鉄鋼	268
9. 非鉄金属・合金・半導体	271
10. 核燃料および放射性物質	284
11. 水	286
12. 有機化合物	288
13. 食品	289
14. 土壌・肥料	290
引用文献	297
6 Ba (バリウム)	概説
1. 微量成分の分離・濃縮	300
2. 標準溶液	301
3. 吸光光度法	301

4. 原子吸光法	301
5. 炎光光度法	301

応 用

6. 酸・アルカリ・工業薬品	303
7. 燃料	304
引用文献	304

7 Be(ベリリウム)----- 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	306
2. 標準溶液	308
3. 吸光光度法	309
4. けい光法	314
5. 原子吸光法	316
6. 炎光光度法	317

応 用

7. 鉄鋼	318
8. 非鉄金属・合金・半導体	321
9. 岩石および鉱物	330
10. 大気	332
11. 生体試料	333
引用文献	334

8 Bi (ビスマス)----- 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	338
2. 標準溶液	342
3. 吸光光度法	343
4. 原子吸光法	351
5. 炎光光度法	351

応 用

6. 鉄鋼・フェロアロイ・鉄鉱石	352
7. 非鉄金属・合金・半導体	359
8. 岩石および鉱物	374
9. 核燃料および放射性物質	376

10. 水	377
11. 生体試料	378
引用文献	379
9 Br(臭素・臭素化合物).....	概 説
1. 微量成分の分離・濃縮	382
2. 標準溶液	383
3. 吸光光度法	383
.....	応 用
4. 水	388
5. 生体試料	393
引用文献	394
10 C(炭素・炭素化合物).....	概 説
1. シアン化水素とシアン化物の定量	395
2. チオシアン酸塩の定量	395
.....	応 用
3. 大気	399
4. 水	400
5. 生体試料	403
引用文献	403
11 Ca(カルシウム).....	概 説
1. 微量成分の分離・濃縮	406
2. 標準溶液	408
3. 吸光光度法	408
4. 原子吸光法	414
5. 蛍光光度法	414
.....	応 用
6. 酸・アルカリ・工業薬品	416
7. 窯業製品とその原料	418
8. 岩石および鉱物	421
9. 鉄鋼・フェロアロイ	423

10. 非鉄金属・合金・半導体	430
11. 水	436
12. 燃料	437
13. 木材・パルプ・紙	439
14. 合成樹脂	439
15. 食品	440
16. 土壌・肥料	441
17. 生体試料	444
18. その他	453
引用文献	454

12 Cd (カドミウム) 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	458
2. 標準溶液	462
3. 吸光光度法	462
4. 原子吸光法	469

..... 応 用

5. 鉄鋼	470
6. 非鉄金属・合金・半導体	472
7. 岩石	485
8. 核燃料および放射性物質	487
9. 水	491
10. 大気	495
11. 食品	497
12. 土壌	498
13. 生体試料	501
引用文献	503

試料名索引 507

Ag

1 銀

Argentum

概説..... 2

応用

鉄鋼.....18

非鉄金属とその合金.....19

鉱石.....26

放射性物質.....28

潤滑油.....31

食品.....31

銀定量法 概説

銀はクラーク数 1×10^{-5} の比較的希産（多さの順 69 番目）の銅族（IB族）元素であって、自然銀や輝銀鉱などの形で単独で、あるいは銅、亜鉛、鉛などの硫化鉱石に伴って産出する。したがって、銅や鉛地金中にはつねに少量含有されている。銀およびその合金、化合物は、感光材料、銀ろう、電気材料（接点、リード線など）、歯科材料、装飾品、貨幣、触媒などに広範囲に使用されている。銀の熱中性子吸収断面積はかなり大きいので、原子燃料、原子炉材料中の不純物として銀が問題になる。

1. 微量成分の分離・濃縮

1.1 沈 殿

微量銀の分離には下記のような共沈法が用いられる^{1,2)}。

1) テルル化物 2N 塩酸酸性試料溶液に塩化テルル（IV）溶液と塩化スズ（II）溶液を加えるとテルルが沈殿し、これに銀がテルル化物として捕集される。この方法は大量の鉄（III）、ニッケル、コバルト、ヒ素、鉛、銅、その他の金属から微量銀を分離するのに適している。金や白金族元素も銀とともに捕集されるが、テルル沈殿を硝酸に溶解すれば銀とパラジウムのみ溶ける。

2) 硫化物 捕集沈殿として硫化銅、硫化水銀（II）、硫化鉛などを用い、希硫酸または硝酸溶液から硫化水素で沈殿させる。テルル化物沈殿より選択性が劣る。

3) 塩化物、臭化物、ヨウ化物 捕集沈殿として塩化水銀（I）-水銀、臭化水銀（I）、ヨウ化タリウム（I）³⁾などが用いられる。定量に先だち水銀は蒸発によって除去し、また

塩化物沈殿ではピロ硫酸カリウム融解を行なって塩素を除くことができる。

4) 有機沈殿 β -ジメチルアミノベンジリデンローダニン^{4,5)}、ジチゾン⁶⁾、チオナリド⁷⁾、2-メルカプトベンゾチアゾール⁸⁾などにより希硫酸酸性溶液から微量銀を沈殿させることができる。この場合には試薬自身が水に難溶性ゆえ捕集沈殿となる。あらかじめ別に調製した β -ジメチルアミノベンジリデンローダニン沈殿⁹⁾やジチゾン粉末¹⁰⁾を試料溶液に添加して微量銀を吸着させる方法は、ふつうの共沈分離よりしばしば効果的である。またこれら有機試薬をしみこませた濾紙で試料溶液を濾過し、微量銀を捕集分離する方法^{11,12)}もきわめて簡便である。

5) その他 pH 8~9 の溶液から水酸化鉄(Ⅱ)で銀を還元沈殿させることができる。

1.2 溶媒抽出

ジチゾン、ジエチルジチオカルバミン酸塩、オキシソ、ジチオ β イソインジゴ、チオリン酸トリアルキル、チオサリチリデンエチレンジイミンなどを用いる諸方法がある¹³⁾。はじめの2つがよく用いられるが、これらについてはそれぞれ 3.1 (p.5), 3.3 (p.10) を参照されたい。

1.3 電着分離

酸性からアルカリ性におよぶ広範囲の液性の溶液から、白金、水銀、炭素(グラシーカーボン¹⁴⁾など)の陰極上に銀を容易に電解析出させることができる²⁾。水銀陰極では銀はアマルガムとなるが、水銀はのちに蒸発で完全に除去できる。また希硫酸酸性、希硝酸酸性、アンモニア性の試料溶液中に単に水銀の少量を投入しよくかき混ぜる(外部電位は与えない)ことによって、 μg 量の銀をはば完全に捕集し、各種卑金属から分離することが可能である^{15,16)}。

1.4 イオン交換²⁾

1) 陽イオン交換 銀を陽イオン交換樹脂に吸着させ、ハロゲン酸、シアン化物、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、亜硝酸塩などの溶液を用いて溶離する。EDTA は銀とは弱い錯体を作るが、各種多価イオンとは強い錯体を作るので、これを用いて陽イオン交換樹脂への吸着性の序列を著しく変えることができる。

2) 陰イオン交換 希硫酸溶液中において銀は強塩基性陰イオン交換樹脂に強く吸着されるが、塩酸濃度を上げるとともに分布係数はしだいに低下する。吸着された銀は 12 M 塩酸または希硝酸で溶離することができる。このほかシアン錯イオンの陰イオン交換