

無機応用比色分析

3

Hg—Na

50.61
128
12-2

無機応用比色分析

無機応用比色分析編集委員会 編

3

Hg—Na

≡10568/28

共立出版株式会社

無機 応用比色分析 3

(全6巻)

定価 6000 円

NDC 433

初版 1974

昭和49年9月5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・関山製本 Printed in Japan

3343-394030-1371

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

序

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際に役立つ書籍を刊刊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	日生 大 学 部	田村 正平	東京大学 東物性研究所
北村 元仕	虎の門 病 院 科 生 化 学	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 大 学 部	水池 敦	名古屋大学 名工 学 部
鈴木 正巳	三立 大 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 学 部
瀬戸 寿太郎	味の素 (株)	本島 健次	日本原子力研究 所大洗研究所

第3巻 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) 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	成工 睡 大 学 部	斎藤 正行	北里 大 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)郡山工場	重松 恒信	京都大学 化学研究所	服部 只雄	環境計測器サー ビス株式会社
石井 一	東北大学 非水溶液化学研 究所	柴田 正三	工業技術院 名古屋工業技術 試験所	平井 淳子	名古屋大学 環境医学研究所
石井 暢	昭 和 大 学 部	杉林 進治	東京芝浦電気 (株)総合研究所	平野 四蔵	東京 医 大 学 部
石原 義博	日 本 大 学 部	鈴木 正巳	三 重 大 学 部	福田 克顯	日本ケミカルコ ンパニヤ(株)研 究部
斎 加実彦	東 洋 大 学 部	須藤 恵美子	科学技術庁金属 材料技術研究所	藤井 英典	成工 睡 大 学 部
今枝 一男	星 薬 科 大 学	関根 節郎	工業技術院 工 地 質 調 査	藤 貫 正	工業技術院 工 地 質 調 査
及川 紀久雄	日本環境衛生セ ンター	瀬戸 寿太郎	味の素(株)	藤 沼 弘	東 洋 大 学 部
大河内 春乃	科学技術庁金属 材料技術研究所	竹田 栄蔵	工業技術院 工 地 質 調 査	水 池 敦	名古屋大学 名工 学 部
大沢 敬子	星 薬 科 大 学	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
太田 安定	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	武藤 義一	東京大 学 生産技術研究所
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	本島 健次	日本原子力研究 所大洗研究所
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	森下 豊昭	東京教育大学 農 学 部
小野 主嘉	大阪チタニウム 製造(株)技術部	中岡 敏雄	日本化学工業 (株)研究部	保田 和雄	(株)日立製作所 計測器事業部
神森 大彦	(在)日本化学会	中村 宏	三谷伸朗(株) 分析センター	柳沢 三郎	慶応義塾大学 工 学 部
貴志 晴雄	工業技術院 工 地 質 調 査	西村 耕一	住友金属鉱山 (株)中央研究所	山 崎 進	味の素(株) 工 場

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、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

22 Hg (水銀) ————— 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	2
2. 標準溶液	5
3. 吸光光度法	5
4. 原子吸光法	16

応 用

5. 酸・アルカリ・工業薬品	17
6. 非鉄金属とその合金	18
7. 岩石および土壌	22
8. 大気	23
9. 水	25
10. パルプ	33
11. 食品	34
12. 生体試料	38
13. その他	43
引用文献	45

23 I (ヨウ素・ヨウ素化合物) ————— 概 説

1. 微量成分の分離	50
2. 標準溶液	51
3. 吸光光度法	51

応 用

4. 水	54
5. 有機工業薬品	57
6. 食品	58
7. 生体試料	59
引用文献	62

24 In (インジウム) ————— 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	64
2. 標準溶液	66
3. 吸光光度法	66
4. けい光法	71
5. 原子吸光法	73
6. 蛍光光度法	74

————— 応 用

7. 非鉄金属・合金・半導体	75
8. 鉱石	78
9. 放射性物質および核燃料	78
引用文献	80

25 Ir (イリジウム) ————— 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	82
2. 標準溶液	83
3. 吸光光度法	83

————— 応 用

4. 無機工業薬品	89
5. 非鉄金属とその合金	90
引用文献	92

26 K (カリウム) ————— 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	94
2. 標準溶液	95
3. 吸光光度法	95
4. 原子吸光法	98

目次

5. 炎光光度法	98
----------	----

応 用

6. 窯業製品	100
7. 鉄鉱石	102
8. 非鉄金属	103
9. 岩石および鉱物	104
10. 水	106
11. 燃料	107
12. 食品	108
13. 土壌および肥料	109
14. 生体試料	115
15. その他	119
引用文献	120

27 Li (リチウム) 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	124
2. 標準溶液	125
3. 吸光光度法	125
4. けい光法	128
5. 原子吸光法	130
6. 炎光光度法	130

応 用

7. 酸・アルカリ・工業薬品	131
8. 窯業製品	132
9. 鉄鋼	133
10. 非鉄金属とその合金	134
11. 岩石および鉱石	135
12. 核燃料および放射性物質	140
13. 食品	141
14. 生体試料	142
15. その他	143
引用文献	144

28 Ln, Sc, Y (ランタニド, スカンジウム, イットリウム)

概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	150
2. 標準溶液	152
3. 吸光光度法	153
4. けい光法	177
5. 蛍光光度法	184

応 用

A. ランタニドおよび全希土

6 ^A . 鉄鋼	185
7 ^A . 非鉄金属とその合金	187
8 ^A . 鉱石および岩石	190
9 ^A . 核燃料および放射性物質	192
10 ^A . 水	196

B. スカンジウム

6 ^B . 酸・アルカリ・工業薬品	198
7 ^B . 鉄鋼	199
8 ^B . 非鉄金属	200
9 ^B . 岩石および鉱物	201
10 ^B . 水	203

C. イットリウム

6 ^C . 鉄鋼	204
7 ^C . 非鉄合金	205
8 ^C . 鉱物	207
引用文献	208

29 Mg (マグネシウム) 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	214
2. 標準溶液	217
3. 吸光光度法	217
4. けい光法	230
5. 原子吸光法	233
6. 蛍光光度法	233

応 用

7. 酸・アルカリ・工業薬品	234
8. 窯業製品とその原料	236
9. 鉄鋼・スラグ・鉄鉱石	241
10. 非鉄金属とその合金	246
11. 岩石	259
12. 核燃料および放射性物質	261
13. 水	264
14. 食品	265
15. 土壌および肥料	266
16. 生体試料	269
引用文献	277

30 Mn (マンガン) 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	282
2. 標準溶液	283
3. 吸光光度法	285
4. 原子吸光法	295
5. 炎光光度法	296

応 用

6. 酸・アルカリ・工業薬品	297
7. 窯業製品とその原料	302
8. 鉄鋼・フェロアロイ・鉄鉱石	307
9. 非鉄金属とその合金	313
10. 岩石および鉱石	330
11. 核燃料および放射性物質	332
12. 大気	337
13. 水	338
14. 燃料	340
15. 染料およびゴム	341
16. 食品	342
17. 土壌および肥料	346
18. 生体試料	350
引用文献	350

31 Mo (モリブデン) 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	356
2. 標準溶液	360
3. 吸光光度法	361
4. けい光法	375
5. 原子吸光法	376

応 用

6. 鉄鋼	377
7. 非鉄金属とその合金	382
8. 岩石および鉱石	387
9. 核燃料および放射性物質	395
10. 水	401
11. 土壌および肥料	403
12. 生体試料	406
引用文献	406

32 N (窒素・窒素化合物) 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	413
2. 標準溶液	414
3. アンモニア性窒素の吸光光度法	415
4. 亜硝酸性窒素の吸光光度法	425
5. 硝酸性窒素の吸光光度法	433

応 用

6. 酸・アルカリ・工業薬品	442
7. 鉄鋼	446
8. 非鉄金属とその合金	453
9. 核燃料および放射性物質	458
10. 大気	462
11. 水	464
12. 燃料	472
13. 繊維	473
14. 食品	474
15. 肥料	478

16. 生体試料	481
17. その他	483
引用文献	486

33 Na (ナトリウム) ----- 概 説

1. 微量成分の分離・濃縮	490
2. 標準溶液	491
3. 吸光光度法	492
4. 原子吸光法	492
5. 炎光光度法	492

----- 応 用

6. 酸・アルカリ・工業薬品	493
7. 窯業製品とその原料	493
8. 鉄鋼および鉄鉱石	498
9. 非鉄金属とその合金	499
10. 水	501
11. 燃料	502
12. 土壌	503
13. 生体試料	504
14. その他	507
引用文献	507

試料名索引-----	509
------------	-----

[注] Hf については、Zr の章を参照。
希土類元素および Sc, Y については Ln の章を参照。

Hg

22 水 銀

Hydrargyrum

概説..... 2

応用

酸・アルカリ・工業薬品..... 17

非鉄金属とその合金..... 18

岩石および土壌..... 22

大気..... 23

水..... 25

パルプ..... 33

食品..... 34

生体試料..... 38

その他..... 43

水銀定量法 概説

水銀は金属として電極、整流器、理化学計器、合金などに用いられているほか、化合物として医薬、農薬などにも広く用いられているが、水銀は毒性が強く、また生物体内に蓄積されやすいことから、微量でも摂取を続けると中毒症状を起こすので公害関係で問題となっている。そのため、水、土壌、空気、食品、生体中などの微量水銀の分析の必要性が高まり、感度の高い種々の吸光光度法が提唱されているほか、すぐれた原子吸光法が開発され、JIS 法としても採用されるようになった。なお、本章では全水銀の定量法を対象として記述することとしたので、有機水銀化合物の比色法については姉妹編の有機応用比色分析を参照されたい。

1. 微量成分の分離・濃縮

1.1 沈 殿

1) 硫化物 硫化水素によって酸性溶液から硫化物として沈殿させる方法は、硫化物として沈殿しない金属を多く含む場合に適用される。銅、ヒ素、カドミウムなどが捕集剤として用いられる^{1,2)}。次にジチゾン吸光光度法によって水銀を定量するとき、ヒ素、カドミウムは妨害とならないので好都合である。カドミウムは HgS と混晶を作るので特に有効で、トレーサースケール量の水銀がこの方法で捕集される³⁾。

2) 金 属 塩化第一スズのような強力な還元剤で、金属水銀として沈殿させる方法が卑金属からの分離に用いられている。テルル⁴⁾、セレン⁵⁾などが共沈剤として用いられる。また、銅が妨害とならない比色法の前処理として、銅粉を加えセメンテーションによ