

分析化学進步總說

1974

分析化学 第23卷 第13号 1974

54.6
144.1
1974

序

1957 年からいつも年末にわれわれの手もとに届けられてきた分析化学会の進歩総説は、その最初からわれわれの研究意欲を強く刺激し、未知の業績の所在を教え、新しい分野への関心をそそってくれるものとして、分析化学に関係のあるすべての方面に役だってきた。毎年の進歩総説がくることを、少なくとも私などは、非常な期待とともに、一まつ不安——世界のどこかで、自分たちの今やっている研究とまったく同じ内容のものがすでにまとめ上げられているのではないか——という気持ちをもって待ちうけてきたのであった。その私が、別冊のかたちでの進歩総説の最終号という、この記念すべき一冊をまとめることを命ぜられたのは、まことにこれ以上の光栄はない。

進歩総説の編集方針として、文献網ら主義をとるか、特定の問題を拾い上げる解説主義をとるかについては、ずっと早いころから議論があったと聞いている。特に文献が、最近猛烈な勢いで増加していることが、この議論に拍車をかけ、文献網ら主義から解説主義へとしだいに移行してきたように思われる。この方針の転換は、一般に研究者のかたがたには好評のようであるが、また一方において、現場の分析業務に携わるかたがたからは、網ら主義の方針を変えないようにとの意見もきている。ここをどう調整するかは大へんにむずかしい問題で、昨年度の進歩総説においても坂口委員長の序にあるように、最終的には著者に一任という形がとられていた。本年度もその事情はまったく昨年と同じであって、委員会でいろいろと議論を重ねたが、けっきょくは文献網らの方針に、著者のかたがたの判断により適宜に解説的な内容を加味していただくようお願いしたわけである。その結果として、各章ごとにその方針なり調子なりが、かなり異なってくることは避けられなかったように思う。最終号においてその点を確定できずに、新しい機関誌へ発展移行させるのは、会員各位に対してまことに申しわけないことであるが、事情やむを得なかったこととご了承願いたい。

編集の途中に、この進歩総説の第1号の委員長として、時の石橋会長の意をうけて編集に努力され、進歩総説というものの形を決められた、京都大学 舟阪 渡教授のせい去の報に接した。最終号をおあずかりしている現在として、まことに感無量であり、つつしんでごめい福をお祈りしたい。

そして最終号を飾るにふさわしい原稿をいただいた著者の各位、絶大な努力と熱情を傾けてくださった編集委員のかたがたと分析化学会編集部の皆さんに、厚くお礼のことばを申し上げるしだいである。

1974 年 12 月

「進歩総説」編集委員長 大 八 木 義 彦

(2658 N-1305, 2151

* 項目名は原則として最近号によった。年度によっては本表の項目名が見いだせないことがあるが、関連する項目をご覧いただきたい。たとえば、本表による '58 年度岩石・鉱物分析は 1958 年度版進歩総説の地球化学分析の項目に含まれている。

分 析 化 学

進 歩 総 説

1974

目 次

1. 無機定量分析	轟目清一郎・吉田仁志 多賀 光彦・田口 茂	1 R
2. 分析試薬	川瀬 晃・藤原 純	5 R
3. 溶媒抽出	関根達也・銭屋義行・本田 博史 増井直入・長谷川佑子	11 R
4. 電気分析	増田嘉孝・室松昭彦 姫野貞之・斎藤篤義	27 R
5. 電気泳動	木曾義之・竹味弘勝	38 R
6. 局所分析	藤野允克・水平敏知	42 R
7. 電子分光分析	横山 友・渡 辺 巖・田村 正 池田重良・木野村文生・錦田俊一	47 R
8. けい光分析	重松恒信・高島雅治・太幡利一	61 R
9. 赤外・ラマン分析およびマイクロ波分光分析	戸田昭三・小島幸夫 浅見 清・斎藤修二	69 R
10. 質量分析	田島 進・土屋利一	79 R
11. 磁気分析	藤原鎮男・荒田洋治・渡部徳子・石塚英弘 磯谷順一・古田直紀・山崎 和	88 R
12. クロマトグラフ分析	山辺武郎・小能幸一・黒田六郎 堀 正剛・松下秀鶴・橋本 勉	112 R
13. ガスクロマトグラフ分析	池川信夫・松居正己	130 R
14. 有機元素分析	宮原景吉	144 R
15. 連続自動分析	鳥居賢治	151 R
16. 鉄鋼分析	川村和郎	156 R
17. 半導体・電子セラミックス分析	小原陸生・角本 進・岡田寿明	163 R
18. 岩石・鉱物および宇宙物質の分析	桂 敬・北山憲三・脇田 宏	169 R
19. 窯業分析	内川 浩・沼田全弘	178 R
20. 高分子分析	増田嘉弘	184 R
21. 環境汚染の測定	津田 覚・山本勇麓・熊丸尚宏・横畑 明・向井徹雄・滝本和人 酒井 馨・宮城宏行・菅原 徹・富山駿介・本岡輝昭	191 R
22. 医薬品分析	下村 滋・林 康久・森田秀芳	206 R
23. 臨床生化学分析	斎藤正行・春日誠次・高原喜八郎・北村元仕・中山年正・中 甫・前畑英介 渡辺勝彦・菅野 剛史・坂岸良克・佐藤誠也・加藤 譲・久保博昭	216 R
24. 統計的方法および分析化学における電算機の利用	宮津 隆・斎藤 陽・大西利英子 藤森利美・工藤 喜弘	236 R
資 料 編		247 R

JAPAN ANALYST

Annual Review

1974

— CONTENTS —

1. Inorganic Quantitative Analysis	Seiichiro HIKIME, Hitoshi YOSHIDA, Mitsuhiko TAGA and Shigeru TAGUCHI	1R
2. Analytical Reagents	Akira KAWASE and Jun FUZIWARA	5R
3. Solvent Extraction	Tatsuya SEKINE, Yoshiyuki ZENIYA, Hiroshi HONDA, Naohito MASUI and Yuko HASEGAWA	11R
4. Electroanalysis	Yoshitaka MASUDA, Akihiko MUROMATSU, Sadayuki HIMENO and Atsuyoshi SAITO	27R
5. Electrophoresis	Yoshiyuki KISO and Hirokatsu TAKEMI	38R
6. Electron Probe Microanalysis	Tomokatsu FUJINO and Vinci MIZUHIRA	42R
7. Electron Spectroscopy	Yu YOKOYAMA, Iwao WATANABE, Tadashi TAMURA, Shigero IKEDA, Fumio KINOMURA and Shun-ichi NISHIKIDA	47R
8. Fluorometric Analysis	Tsunenobu SHIGEMATSU, Yasuzi TAKASHIMA and Toshikazu TABATA	61R
9. Infrared, Raman and Microwave Spectrometry	Shozo TODA, Yukio KOJIMA, Kiyoshi ASAMI and Shuji SAITO	69R
10. Mass Spectrometry	Susumu TAJIMA and Toshikazu TSUCHIYA	79R
11. Analysis by Magnetic Resonance	Shizuo FUJIWARA, Yoji ARATA, Tokuko WATANABE, Hidehiro ISHIZUKA, Jun-Ichi ISOYA, Naoki FURUTA and Akira YAMASAKI	88R
12. Chromatographic Analysis	Takeo YAMABE, Koichi OGUMA, Rokuro KURODA, Masatake HORI, Hidetsuru MATSUSHITA and Tsutomu HASHIMOTO	112R
13. Gas Chromatography	Nobuo IKEKAWA and Masami MATSUI	130R
14. Organic Elemental Analysis	Keikichi MIYAHARA	144R
15. Continuous Automated Analysis	Kenji TORII	151R
16. Ferrous Analysis	Kazuo KAWAMURA	156R
17. Analysis of Semiconductor Materials and Electronic Ceramics ...	Rikusei KOHARA, Susumu KAKUMOTO and Kazuaki OKADA	163R
18. Analysis of Rocks, Minerals and Cosmic Substances	Takashi KATSURA, Kenzo KITAYAMA and Hiroshi WAKITA	169R
19. Ceramics Analysis	Hiroshi UCHIKAWA and Masahiro NUMATA	178R
20. Analysis of Polymers	Yoshihiro MASUDA	184R
21. Measurement of Environmental Pollution	Satoru TSUDA, Yuroku YAMAMOTO, Takahiro KUMAMARU, Akira YOKOHATA, Tetsuo MUKAI, Kazuto TAKIMOTO, Kaoru SAKAI, Hiroyuki MIYAGI, Tohru SUGAWARA, Shunsuke TOYAMA and Teruaki MOTOOKA	191R
22. Analysis for Medical Drugs	Shigeru SHIMOMURA, Yasuhisa HAYASHI and Hideyoshi MORITA	206R
23. Clinical Chemistry	Masayuki SAITO, Seiji KASUGA, Kihachiro TAKAHARA, Motoshi KITAMURA, Toshimasa NAKAYAMA, Hajime NAKA, Aesuke MAEHATA, Katsuhiko WATANABE, Tsuyoshi KANNO, Yoshikatsu SAKAGISHI, Seiya SATO, Yuzuru KATO and Hiroaki KUBO	216R
24. Application of Statistical Methods and Use of Computers in Analytical Chemistry	Takashi MIYAZU, Kiyoshi SAITO, Rieko ONISHI, Toshimi FUJIMORI and Yoshihiro KUDO	236R

The Japan Society for Analytical Chemistry

1-1-5, Hon-machi, Shibuya-ku, Tokyo, Japan

© 1974

1 無 機 定 量 分 析

墓目 清一郎・吉田 仁志・多賀 光彦・田 口 茂*

1.1 重 量 分 析

本総説は前回の総説¹⁾に引き続き、1970年から1973年までの文献をもとにまとめた。1972年までの研究動向は West の総説²⁾によく示されている。重量分析に関する単独の成書^{3)~6)}は少ない。新重量分析法確立のために検討すべき諸因子についての総説⁷⁾は一読に値する。水溶液からの沈殿生成時の不純物混入現象に関する用語と定義⁷⁾が提案されている。重量分析用試薬についての総説⁸⁾、沈殿による分離・濃縮に関する総説^{9)~11)}、沈殿生成や結晶成長の機構¹²⁾および共沈殿現象¹³⁾に関する考察など多数の報告が見られる。操作上では、沈殿の乾燥に超短波照射¹⁴⁾をしたり、自記電気天びんを連結した赤外線乾燥装置の利用¹⁵⁾なども興味深い。メンブランフィルターの定量分析用灰化濾紙としての使用¹⁶⁾は分析時間の短縮に役だつてあろう。

沈殿反応ならびに沈殿分離に関する文献も多いが、チタン、ジルコニウム、トリウムの分離に関するソ連の文献¹⁷⁾が目立つ。ジルコニウムとハフニウムの過塩素酸溶液からジルコニウムを沈殿させて両者を分離する方法で好結果¹⁸⁾が得られている。酸化状態が異なるクロムの溶液内における挙動の相違を利用する共同沈殿法を検討し、海水中のクロム溶存量についての考察¹⁹⁾もなされている。ネオジムとイットリウムはテレフタル酸塩とすることで分離される²⁰⁾。ロジウムとイリジウムの分離にテトラヒドロロホウ酸ナトリウムを利用できるが、この試薬はロジウム(III)の標定用試薬としても用いられる²¹⁾。

セシウムはカリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、アンモニウムの共存下でも $\text{Cs}_2\text{Ag}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ として沈殿可能²²⁾であり、またライネッケ塩²³⁾も用いえる。キナルジン²⁴⁾やシクロペンタノン-2-カルボキサニリド²⁵⁾とベリリウムとの沈殿生成反応にマスキング剤を併用すると選択性が増大する。アンチピリン誘導体によるビスマス定量法²⁶⁾ではアルカリおよびアルカリ土類金属、カドミウム、亜鉛は妨害しない。セレン(IV)は

1,2,3-トリメチル-3-ピラゾリン-5-チオンにより選択的に金属セレンにまで還元されるのでテルル(IV)との分離定量²⁷⁾に有用である。ビスムチオール II によるテルルの定量法²⁸⁾やセレンとの分離法²⁹⁾もみられる。

1-アセチルチオセミカルバジドはジュラルミン中の銅の定量³⁰⁾に有効である。N-フェニルベンゾヒドロキサム酸が多数の重金属共存下での選択的カドミウムの定量法³¹⁾として推奨されている。アマルガム重量法による水銀の定量法³²⁾もおもしろい。

強酸性溶液からジルコニウムを定量的に沈殿させるにはアゾピラゾール誘導体³³⁾が効果的である。ニオブとタンタル^{34)~36)}、レニウム³⁷⁾、ルテニウム³⁸⁾の定量法も興味深い。重金属共存下のモリブデンの定量^{39)~41)}、TTA とピリジンまたはピコリンによるニッケル⁴²⁾およびコバルト、銅、亜鉛⁴³⁾の定量もなされている。多量のロジウム共存下での微量のルテニウムの重量分析にフェニレンジ(1-テトラゾリン-5-チオン)を使用できるが、妨害する重金属が多い⁴⁴⁾。パラジウムや白金の定量例のうち、ピリジン-2-アルドキシムによるパラジウム定量法⁴⁵⁾、アンチピリン誘導体による白金定量法⁴⁶⁾、2-メルカプトベンゾチアゾールによる白金定量法⁴⁷⁾が推奨できそうである。セリウムでは、微量の他の希土類元素から分離できる点で ϵ -カプロラクタム法⁴⁸⁾がよい。プラセオジムは 50°C 以下の乾燥では $3\text{Pr}(\text{IO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、250~450°C ではヨウ素酸プラセオジム、850°C では十一酸化六プラセオジムとして定量できる⁴⁹⁾。

トリウムの定量に N-ベンジルキノリン塩を用いる希土類やジルコニウムからの分離法⁵⁰⁾も検討されている。また 1-ナフチル酢酸⁵¹⁾も用いられ、モナズ石砂の分析に利用されている。ウランの分析法^{52)~54)}中ではピリジン-2-アルドキシムとピリジン-2,6-ジカルボキシル酸によるのが迅速法としてよい。強熱して酸化ウラン(VI)ウラン(IV)とする重量分析法では不純物として存在するカルシウムやリンが酸化ウラン(VI)ウラン(IV)の組成に影響を与えることも指摘されている⁵⁵⁾。ネプツニウ

* 北海道大学理学部化学教室(北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目)

ムの定量に *N*-ベンジルキノリン塩法⁵⁶⁾ が利用できる。プルトリウム塩中の NH_4^+ と K^+ の定量⁵⁷⁾ にイオン交換-テトラフェニルホウ酸塩法が用いられている。

Cl^- ⁵⁸⁾, ClO_4^- ⁵⁹⁾⁶⁰⁾, NO_2^- と NO_3^- ⁶¹⁾, PO_4^{3-} ⁶²⁾ などの分析法についても検討されている。

均一沈殿法中酵素法として分類できるものとして、尿素をウレアーゼで加水分解して pH を上昇させ、マンガンをオキシ塩として沈殿する方法⁶³⁾⁶⁴⁾, またアルカリ性ホスファターゼによる *p*-ニトロフェニルホスフェートの加水分解でマグネシウムをリン酸塩として沈殿する方法⁶⁵⁾ がある。その他、加熱による尿素加水分解法では、鉛をクロム酸塩⁶⁶⁾, ニッケルと銅をサリチルアルジミン錯体⁶⁷⁾, ウラン(VI) をベンゾイル-*m*-ニトロアセトアニリド錯体⁶⁸⁾, クロムをオキシ塩⁶⁹⁾ として、またフッ素をフッ化ビスマス(III)⁷⁰⁾ やフッ化リチウム⁷¹⁾ として定量している。エステルの加水分解法を利用すると、銅をアントラニル酸塩⁷²⁾⁷³⁾, カドミウム, 銅, 亜鉛をキナルジン酸塩⁷⁴⁾ として定量できる。金属-EDTA 錯体から金属を遊離させその沈殿を生成する方法がカルシウム⁷⁵⁾, バリウムとストロンチウム⁷⁶⁾, 鉛⁷⁷⁾⁷⁸⁾, 水銀と亜鉛⁷⁹⁾ の定量に利用されている。その他、ジルコニウムのシュウ酸錯体を酸化剤で分解してリン酸塩として沈殿させたり⁸⁰⁾, またアンモニア性硝酸銀溶液を加熱分解して CrO_4^{2-} ⁸¹⁾ や WO_4^{2-} ⁸²⁾ を銀塩として沈殿させる重量法も報告されている。反対に、ベンジルクロリドの加水分解で Cl^- を放出させると、銀は塩化銀として沈殿する⁸³⁾。チオアセトアミドの加水分解を利用して鉄を硫化物とする定量法⁸⁴⁾ もある。混合溶媒法やアンモニア揮発法がニッケル⁸⁵⁾, クロム⁸⁶⁾, バリウム⁸⁷⁾ の定量に利用できる。均一沈殿法と常法の比較観察⁸⁸⁾⁸⁹⁾ に電子顕微鏡が有効である。クロム鉱中のクロムをオキシ塩として、またアルミニウムをキナルジン塩として分別定量した例⁹⁰⁾ も報告されている。

(藤目・田口)

文 献

- 1) 藤目清一郎ほか: 分化進歩総説, 19, 12R ('70).
- 2) P. W. West ほか: *Anal. Chem.*, 44, 251 ('72).
- 3) E. I. Denisov ほか: "Gravimetric Analysis. Textbook for Students of Physical-Metallurgy Faculties", ('70), (Leningrad. Politekh. Inst.).
- 4) G. Popa ほか (D. Pedagog. Ed.): "Quantitative Analytical Chemistry; Gravimetry", ('71), (Bucharest, Rom.).
- 5) 舟阪 渡: "基礎定量分析化学—重量分析および滴定分析", ('71), (広川書店).
- 6) L. Erdey ほか: *Talanta*, 17, 1143 ('70).
- 7) T. S. West: *IUPAC Inform. Bull. Append. Tentative Nomencl. Symbols Units Std.*, 14, 5 ('72).
- 8) W. A. E. McBryde: *Can. Res. Develop.*, 6, 17, 35, 47 ('73).
- 9) 吉田仁志: 分化, 22, 609 ('73).
- 10) 藤目清一郎: 同上, 22, 615 ('73).
- 11) G. M. Varshal: *Metody Khim. Anal. Sostav. Miner.*, 1971, 18, (Nauka).
- 12) H. J. Scheel ほか: *J. Electrochem. Soc.*, 120, 818 ('73).
- 13) 滝山一善ほか: 分化, 19, 798, 801 ('70); 同上, 22, 301 ('73).
- 14) 滝山一善ほか: 同上, 22, 778 ('73).
- 15) R. E. Scheidegger: *Dechema-Monogr.*, 66, 133 ('70).
- 16) 水野達吾ほか: 分化, 20, 1235 ('71).
- 17) V. A. Kulumbegashvili ほか: *Zh. Anal. Khim.*, 25, 1112 ('70); *ibid.*, 27, 468, 2377 ('72).
- 18) K. Murata ほか: *Chem. Lett.*, 1972, 751.
- 19) 藤永太一郎ほか: 日化, 92, 339 ('71).
- 20) B. Wanda ほか: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA*, 26/27, 121 ('71).
- 21) E. S. McKay ほか: *Talanta*, 18, 841 ('71).
- 22) M. Richter ほか: *Chem. Anal. (Warsaw)*, 16, 637 ('71).
- 23) I. L. Baghanly ほか: *Azerb. Khim. Zh.*, 1970, 120.
- 24) J. R. Bacon ほか: *Anal. Chem.*, 44, 2149 ('72).
- 25) N. K. Chaudhuri ほか: *Anal. Chim. Acta*, 57, 193 ('71).
- 26) A. I. Busev ほか: *Zh. Anal. Khim.*, 25, 1124 ('70).
- 27) 田中共生ほか: 分化, 20, 163 ('71).
- 28) J. C. Wang ほか: *Microchem. J.*, 15, 607 ('70).
- 29) R. Bock ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 254, 183 ('71).
- 30) 小松寿美雄ほか: 日化, 92, 798 ('71).
- 31) Y. K. Agrawal: *Talanta*, 20, 1213 ('73).
- 32) 宮井良孝ほか: 分化, 19, 55 ('70).
- 33) G. Popa ほか: *Chim. Anal. (Bucharest)*, 2, 147 ('72).
- 34) 梶山緑郎: 分化, 19, 26 ('70).
- 35) C. P. Savariar ほか: *Talanta*, 17, 45 ('70).
- 36) V. I. Shamaev ほか: *Zh. Anal. Khim.*, 28, 516 ('73).
- 37) V. K. Akimov ほか: *ibid.*, 25, 518, 1752 ('70).
- 38) G. S. Johar ほか: *Talanta*, 17, 355 ('70).
- 39) Yu. G. Eremin ほか: *Zh. Anal. Khim.*, 27, 1297 ('72).
- 40) Yu. G. Eremin ほか: *ibid.*, 27, 1293 ('72).
- 41) N. K. Chaudhuri ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 254, 365 ('71).
- 42) 谷野孝一: 分化, 19, 339 ('70).
- 43) 谷野孝一: 同上, 20, 230 ('71).
- 44) G. S. Johar ほか: *Talanta*, 17, 355 ('70).
- 45) N. Kumar ほか: *ibid.*, 17, 873 ('70).
- 46) V. K. Akimov ほか: *Zh. Anal. Khim.*, 26, 1792 ('71).
- 47) V. Sykora: *Chem. Listy*, 66, 74 ('72).
- 48) Yu. G. Eremin ほか: *Zh. Anal. Khim.*, 25, 1514 ('70).
- 49) F. Bosch-Reig ほか: *Inform. Quim. Anal.*, 24, 138 ('70).
- 50) G. S. Markov ほか: *Zh. Anal. Khim.*, 25, 277 ('70).
- 51) C. S. Pande ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 255, 31 ('73).
- 52) G. Marangoni ほか: *Talanta*, 20, 1217 ('73).
- 53) M. K. Das ほか: *Anal. Chim. Acta*, 50, 243 ('70).
- 54) N. Chaudhuri ほか: *Indian J. Chem.*, 9, 1398 ('71).
- 55) O. A. Vita ほか: *Anal. Chim. Acta*, 64, 249 ('73).
- 56) G. S. Markov ほか: *Zh. Anal. Khim.*, 28, 1217 ('73).
- 57) J. D. Navratil: *Anal. Chim. Acta*, 50, 345 ('70).
- 58) J. N. Kapoor ほか: *Technology*, 8, 158 ('71).
- 59) T. C. Chadwick: *Anal. Chem.*, 45, 985 ('73).
- 60) V. K. Akimov ほか: *Zh. Anal. Khim.*, 26, 956 ('71).
- 61) W. I. Awad ほか: *Talanta*, 18, 219 ('71).
- 62) E. Asmus ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 258, 353 ('72).
- 63) 田口 茂: 分化, 20, 570 ('71).
- 64) S. Hikime ほか: *Talanta*, 19, 569 ('72).
- 65) S. Hikime ほか: *ibid.*, 20, 1077 ('73).
- 66) J. A. Baynes ほか: *Analyst (London)*, 95, 706 ('70).
- 67) L. Erdey ほか: *Talanta*, 17, 1218 ('70).
- 68) N. Chaudhuri ほか: *Indian J. Chem.*, 9, 1398 ('71).
- 69) J. R. Rao ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 259, 286 ('72).
- 70) J. Tscholakowa ほか: *ibid.*, 261, 127 ('72).
- 71) J. Tscholakowa ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 258, 29 ('72).
- 72) G. C. Shivahare ほか: *Indian J. Appl. Chem.*, 33, 201 ('70).
- 73) H. Singh ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 254, 361 ('71).
- 74) C. P. Trivedi ほか: *Indian J. Chem.*, 9, 177 ('71).
- 75) R. Grzeskowiak ほか: *Talanta*, 20, 351 ('73).
- 76) B. C. Sinha ほか: *Analyst (London)*, 98, 289 ('73).
- 77) A. Suryanarayana ほか: *Anal. Chim. Acta*, 59, 481 ('72).

78) J. R. Rao ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **265**, 128 ('73). 79) K. N. Johri ほか: *Microchem. J.*, **18**, 497 ('73). 80) P. Sanchez-Batanero ほか: *Inform. Quim. Anal.*, **25**, 167 ('71). 81) K. Varughese ほか: *Anal. Chim. Acta*, **50**, 176 ('70). 82) K. Varughese ほか: *ibid.*, **57**, 219 ('71). 83) P. Jones ほか: *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **250**, 234 ('72).

84) F. Burriel-Marti ほか: *An. Quim.*, **68**, 1256 ('72). 85) M. Qureshi ほか: *Chim. Anal. (Paris)*, **53**, 173 ('71). 86) J. R. Rao ほか: *Indian J. Chem.*, **11**, 377 ('73). 87) F. Firsching ほか: *Talanta*, **19**, 790 ('72). 88) 滝山一善ほか: *分化*, **22**, 291 ('73). 89) 滝山一善ほか: 同上, **22**, 532 ('73). 90) J. R. Rao ほか: *Anal. Chim. Acta*, **53**, 189 ('71).

1・2 容量分析

1・2・1 成書ほか 容量法の主流はいかかわらずキレート滴定といえるが酸化還元滴定も多い。成書では推奨しうる滴定法のみを簡単にまとめた専門家向けともいえるものが出版され¹⁾、「キレート滴定法」も改訂されさらに便利となった²⁾。総説では新しい滴定法の確立や発表にあたって検討すべき諸点を記述したもの³⁾、錯滴定におけるマスキング剤に関するものがあり⁴⁾、標準物質の乾燥と取り扱い⁵⁾、希薄標準液の調製と保存上の問題点についての解説もある⁶⁾。滴定曲線の理論的取り扱いや誤差に関する報告も多い^{7)・12)}。

1・2・2 キレート滴定 終点認知を鋭敏化する手段として抽出終点指示法が種々検討され、 SCN^- による鉄(III)¹³⁾、コバルト¹⁴⁾、ジチゾンによるビスマス¹⁵⁾、*N*-ブチルアニリンによるトリウム(IV)¹⁶⁾、1,5-ジ- β -ナフチルチオカルバゾンによる鉛¹⁷⁾、カドミウム¹⁷⁾、亜鉛¹⁸⁾などに利用されている。金属指示薬の検討に関する報告が多く、当量点における変色速度の補助錯化剤による影響を調べたものもある¹⁹⁾。カルシウムに関してはマグネシウムと共存するときの指示薬が比較検討され、カルコンが最適と報告されている²⁰⁾。マグネシウムとの連続滴定も種々の指示薬により行なわれている^{21)~23)}。鉄(III)については、これまで用いられてきた57種の指示薬の総説²⁴⁾や新しく開発した指示薬についての報告があり²⁵⁾、ニッケルでは2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチルフェノール²⁶⁾、銅-EDTA-4-(2-チアゾリルアゾ)レゾルシンによるものなどがある²⁷⁾。

トリウム²⁸⁾、亜鉛²⁹⁾、銅³⁰⁾、水銀、銅、タリウム³¹⁾などを選択的に滴定するためのマスキング剤が種々検討されている。多量マンガン中のアルミニウムの滴定にはTTHA³²⁾、セラミック中のアルミニウムの滴定にはDCTA³³⁾を用いると好結果が得られる。

銅は銅-EDTAとしたのち銅(I)に還元し、 SCN^- を加えてチオシアン酸銅(I)の沈殿をつくり遊離するEDTA

を³⁴⁾、また銀³⁵⁾、水銀(II)³⁶⁾は銅-DDTCクロロホルムを加え遊離する銅を滴定することにより間接定量が可能である。 PO_4^{3-} ³⁷⁾、 CrO_4^{2-} ³⁸⁾の間接滴定には銀塩として分離後ヘキサシアノニッケル酸カリウム溶液に溶かし遊離するニッケルを滴定する方法がある。 CN^- 、 SCN^- 、 I^- ³⁹⁾、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ⁴⁰⁾は水銀-EDTAとの混合配位子錯体の形成を利用して定量できる。

1・2・3 酸化還元滴定 微量分析における倍増反応の利用はおもしろく、この反応の種々の可能性が考察されている⁴¹⁾。カドミウムを $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{CNS})_2]$ として沈殿分離しクロラミンTで酸化、過剰酸化剤をヨウ素法で滴定すればカドミウム1モルあたり80当量の酸化剤を消費するので感度が増大する⁴²⁾。EDTAに過剰のヨウ素酸鉛を添加し遊離する IO_3^- をヨウ素法により滴定すればEDTAが12倍に増幅され微量金属イオンの間接滴定に有利となる⁴³⁾。マンガン(II)を IO_4^- で酸化し過剰の IO_4^- を MoO_4^{2-} でマスクしたのち生成した IO_3^- と MnO_4^- をヨウ素法で滴定する方法は増幅度が24倍となり、 μg 量のマンガン(II)の定量が可能である⁴⁴⁾。 I^- ⁴⁵⁾、セレン(IV)、テルル(IV)⁴⁶⁾、 AsO_3^{3-} 、 AsO_4^{3-} ⁴⁷⁾なども IO_3^- への変換により増幅定量できる。

IO_3^- によるヨウ化カリウムの定量についての三つの方法が比較検討され⁴⁸⁾、改良法が提示されている⁴⁹⁾。酸化剤としての IO_3^- の当量は条件によって変化する⁵⁰⁾。

金属イオンをヒ酸塩として沈殿分離後、酸に溶かし遊離する AsO_4^{3-} をヨウ素法で間接滴定する方法は銅共存下のカドミウム⁵¹⁾、鉄、アルミニウム共存下のバリウム、ストロンチウムの分別滴定⁵²⁾に利用できる。鉄(II)をヨウ素法で滴定する際の酸化剤として銀(III)^{53)・54)}、銅(III)⁵⁵⁾を使用したものもある。タリウム(I)を臭素で酸化しその過剰量をジメチルスルホキシドで分解後ヨウ素滴定する方法は迅速法としてよい⁵⁶⁾。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の標

定の一次標準として *N*-ブロムコハク酸イミドが適当との報告もある⁶⁷⁾。SO₄²⁻の定量にヨウ素酸バリウム—水塩を充てんしたカラムを通し遊離した IO₃⁻をヨウ素滴定する方法はおもしろい⁶⁸⁾。NO₂⁻をクロラミン T で酸化し過剰をヨウ素法で逆滴定する方法はクロラミン T による直接滴定法よりすぐれている⁶⁹⁾。

テルル(VI)の標定法として酸化オスミウム(VIII)存在下ヒ素(III)で還元する方法があり⁶⁹⁾、この原理を用いるとセレン(IV)とテルル(IV)の分別滴定が可能である⁶¹⁾。ヒ素(III)を酸性で MnO₄⁻により酸化する際の着色は F⁻の添加により防ぎうる⁶²⁾。

セリウム(IV)滴定の指示薬としてジフェニルアミン類⁶³⁾、フェロイン⁶⁴⁾、トリフェニルメタン⁶⁵⁾がヒ素(III)などの定量のために検討され、またバナジウム(IV)の定量にはトリス-ジピリジル鉄やローダミン B が用いられている⁶⁶⁾。セリウム(IV)の標定は過塩素酸とマンガ(II)の共存下でシュウ酸ナトリウムによるのがよい⁶⁷⁾。

Cr₂O₇²⁻による滴定ではフェロイン⁶⁸⁾、*N*-フェニルアントラニル酸⁶⁹⁾を指示薬とするヒ素(III)の滴定、鉄(II)の滴定の再検討⁷⁰⁾がある。鉄(III)の還元には環境汚染で問題となる塩化水銀(II)の代わりにアルミニウムはくを使用する方法の提案がある⁷¹⁾⁷²⁾。

1.2.4 中和・沈殿滴定 四ホウ酸ナトリウム 10 水塩が中和滴定の標準物質として炭酸ナトリウムよりすぐれていることが示されている⁷³⁾。金属指示薬と金属塩との系を中和指示薬として利用するとき、その狭い pH 域が弱酸の滴定に好結果を与えるという⁷⁴⁾。CN⁻の定量法としてホルムアルデヒドを添加し生ずる OH⁻を中和する方法⁷⁵⁾、ケイ酸塩中の二酸化ケイ素の迅速定量にテフロンつぼ中で酸分解しヘキサフルオロケイ酸カリウムとして分離後水酸化ナトリウムで滴定する方法がみられる⁷⁶⁾。

SiF₆²⁻はセリウム(III)により沈殿滴定できる⁷⁷⁾。カリウムをテトラフェニルホウ酸塩として沈殿分離後過剰試薬をルシゲニン⁷⁸⁾、ベンザルコニウムクロリド⁷⁹⁾で逆滴定する方法がある。SO₄²⁻ではアセトン共存下 Ba²⁺と Pb²⁺の混合溶液で沈殿滴定し、終点を pH メーターで求める方法⁸⁰⁾や、過塩素酸バリウム法の検討などがある⁸¹⁾。銀滴定では吸着指示薬としてのスルホフタレインの反応機構⁸²⁾、pH を変えて I⁻と Cl⁻を分別滴定する方法が報告されている⁸³⁾。銅(II)共存下の銀の I⁻による滴定において、終点指示反応として銅(II)による I⁻の酸化が利用できる⁸⁴⁾。ヨウ素でん粉指示薬による水銀(II)の定量もある⁸⁵⁾。

1.2.5 接触反応その他 終点認知手段として興味深いのは接触反応を利用する方法であり、これについての紹介もある⁸⁶⁾。銅、マンガ(II)の定量では EDTA および接触指示薬としてのフェノールフタリン—過酸化水素を加えたのち、過剰 EDTA をマンガ(II)で逆滴定すると、終点以後加えられたマンガ(II)により指示反応が接触され赤色となる⁸⁷⁾。レゾルシン—過酸化水素系も同じように利用できる⁸⁸⁾⁸⁹⁾。Cl⁻の銀滴定では、2,2'-ジピリジンロイコマラカイトグリーン—チオ硫酸カリウムが接触指示薬として用いうる⁹⁰⁾。このような接触指示薬法は自動滴定⁹¹⁾や、その反応の熱的变化を利用する温度滴定にも利用されている⁹²⁾。

その他変わった方法として、微量の酸・塩基滴定における逐次希釈法⁹³⁾、終点認知のため粘度変化を追跡する方法⁹⁴⁾、イオン交換樹脂粒を利用する方法⁹⁵⁾、被滴定液中で毛管カラムから落下する水滴の滴下時間を測定する界面張力滴定法⁹⁶⁾⁹⁷⁾などがある。(吉田・多賀)

文 献

- 1) W. Wagnar ほか: "Inorganic Titrimetric Analysis; Contemporary Methods", ('71), (Dekker).
- 2) 上野景平: "キレート滴定法", ('71), (南江堂).
- 3) A. Berka ほか: *Talanta*, **19**, 747 ('72).
- 4) I. M. Yurist: *C. A.*, **75**, 29507 ('71).
- 5) 吉森孝良ほか: 分化, **22**, 1251 ('73).
- 6) 藤本昌利: 同上, **22**, 1281 ('73).
- 7) F. Freeze ほか: *Anal. Chim. Acta*, **58**, 429 ('72); *ibid.*, **60**, 131 ('72).
- 8) H. Sato ほか: *Anal. Chem.*, **43**, 938 ('71).
- 9) U. Hannema ほか: *Anal. Chim. Acta*, **49**, 35 ('70).
- 10) J. Inczedy: *J. Chem. Educ.*, **47**, 769 ('70).
- 11) P. W. Carr ほか: *Anal. Lett.*, **4**, 893 ('71).
- 12) K. Behrends: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **250**, 241 ('70).
- 13) M. Fujimoto ほか: *Mikrochim. Acta*, **1971**, 121.
- 14) H. M. H. Irving ほか: *C. A.*, **78**, 92175 ('73).
- 15) M. M. L. Khosla ほか: *Microchem. J.*, **18**, 548 ('73).
- 16) S. K. Sindhvani ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **256**, 129 ('71).
- 17) S. K. Sindhvani ほか: *ibid.*, **258**, 366 ('72).
- 18) S. K. Sindhvani ほか: *ibid.*, **259**, 286 ('72).
- 19) G. Nakagawa ほか: *Talanta*, **20**, 829 ('73).
- 20) J. Ditz ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **251**, 298 ('70).
- 21) 永崎知恵子ほか: 分化, **21**, 87 ('72).
- 22) 伊藤敦子ほか: 同上, **19**, 393 ('70).
- 23) A. A. Elraheem ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **256**, 356 ('71).
- 24) M. Desai ほか: *Chim. Anal. (Paris)*, **52**, 872 ('70).
- 25) G. Nakagawa ほか: *Anal. Lett.*, **6**, 649 ('73).
- 26) 粕谷英雄ほか: 分化, **19**, 845 ('70).
- 27) I. Kojima: *Anal. Chim. Acta*, **57**, 460 ('71).
- 28) A. C. Costa ほか: *Anal. Lett.*, **3**, 549 ('70).
- 29) E. Russeva ほか: *Talanta*, **20**, 1329 ('73).
- 30) R. P. Singh: *ibid.*, **19**, 1421 ('72).
- 31) 田中共生: 薬誌, **93**, 252 ('73).
- 32) R. Příbil ほか: *Talanta*, **18**, 395 ('71).
- 33) H. Bennett ほか: *Analyst (London)*, **95**, 541 ('70).
- 34) B. V. Rao ほか: *Indian J. Technol.*, **9**, 157 ('71).
- 35) 中村俊夫: 日化, **1973**, 71.
- 36) 野村俊明ほか: 同上, **1972**, 44.
- 37) A. DeSousa: *Microchem. J.*, **18**, 137 ('73).
- 38) A. DeSousa: *Talanta*, **20**, 1039 ('73).
- 39) T. Nomura ほか: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, 104 ('70).
- 40) 野村俊明ほか: 日化, **1973**, 624.

- 41) H. Weisz: *Mikrochim. Acta*, **1970**, 1057. 42) P. N. K. Nambisan ほか: *ibid.*, **1973**, 331. 43) U. Fritsche ほか: *ibid.*, **1970**, 1045. 44) J. W. Hamya ほか: *Talanta*, **19**, 141 ('72). 45) R. Belcher: *Anal. Chim. Acta*, **49**, 570 ('70). 46) D. Burnel ほか: *Chim. Anal. (Paris)*, **53**, 230 ('71). 47) S. K. Tobia ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **265**, 23 ('73). 48) 滝野吉雄ほか: 分化, **19**, 410 ('70). 49) 入谷信彦ほか: 同上, **19**, 1271 ('70). 50) F. Pantani: *J. Chem. Educ.*, **40**, 309 ('70).
- 51) G. B. Shakhhtakhtinskii ほか: *C. A.*, **77**, 134736 ('72). 52) G. B. Shakhhtakhtinskii ほか: *ibid.*, **77**, 134740 ('72). 53) P. K. Jaiswal: *Microchem. J.*, **15**, 205 ('70). 54) P. K. Jaiswal ほか: *Talanta*, **17**, 236 ('70). 55) P. K. Jaiswal: *Chim. Anal. (Paris)*, **52**, 870 ('70). 56) M. Chandrasekharan ほか: *Talanta*, **19**, 383 ('72). 57) M. Elahi ほか: *C. A.*, **75**, 104699 ('71). 58) J. L. Lambert ほか: *Anal. Chim. Acta*, **54**, 530 ('71). 59) J. Agterdenbos: *Talanta*, **17**, 238 ('70). 60) P. P. Naidu ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **251**, 302 ('70).
- 61) P. P. Naidu ほか: *Talanta*, **18**, 112 ('71). 62) I. M. Issa ほか: *Microchem. J.*, **17**, 480 ('72). 63) M. Gandikata ほか: *Anal. Chim. Acta*, **65**, 231 ('73). 64) G. G. Rao ほか: *Talanta*, **19**, 59 ('72). 65) V. V. S. E. Dutt ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **258**, 32 ('72). 66) J. S. Gill ほか: *ibid.*, **256**, 201 ('71). 67) O. A. Ohlweiler ほか: *Anal. Chim. Acta*, **64**, 159 ('73). 68) K. Sriramam: *Talanta*, **19**, 1445 ('72). 69) G. G. Rao ほか: *ibid.*, **19**, 74 ('72). 70) N. V. Rao ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **256**, 358 ('71).
- 71) 脇野喜久男ほか: 分化, **20**, 395 ('71). 72) 畑俊彦ほか: 同上, **22**, 886 ('73). 73) J. O. Meditsch ほか: *Chim. Anal. (Paris)*, **52**, 1379 ('70). 74) L. Legradi: *Talanta*, **19**, 1470 ('72). 75) 池田早苗ほか: 日化, **91**, 1184 ('70). 76) G. I. Z. Kalocsai ほか: *Mineral Mag.*, **38**, 618 ('72). 77) 椿 勇ほか: 分化, **20**, 781 ('71). 78) I. Jr. Sarudi: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **260**, 114 ('72). 79) A. Halasz ほか: *C. A.*, **74**, 82777 ('71). 80) 発田 襄: 分化, **19**, 780 ('70).
- 81) E. E. Archer ほか: *Analyst (London)*, **96**, 879 ('71). 82) L. Legradi: *C. A.*, **75**, 83779 ('71). 83) G. Aliotta ほか: *ibid.*, **75**, 71069 ('71). 84) W. Rzeszutko: *ibid.*, **74**, 19076 ('71). 85) W. Wawrzczek ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **249**, 336 ('70). 86) H. Weisz ほか: *ibid.*, **264**, 389 ('73). 87) 阿部重喜ほか: 分化, **20**, 1168 ('71). 88) D. Klockow ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **249**, 304 ('70). 89) H. Weisz ほか: *ibid.*, **249**, 302 ('70). 90) H. Weisz ほか: *Anal. Chim. Acta*, **62**, 361 ('72).
- 91) H. Weisz ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **262**, 269 ('72). 92) T. F. E. Kiss: *Mikrochim. Acta*, **1972**, 420. 93) J. R. Robinson ほか: *Anal. Chem.*, **42**, 495 ('70). 94) R. B. Simpson ほか: *Anal. Chim. Acta*, **55**, 169 ('71). 95) M. Qureshi ほか: *Talanta*, **19**, 377 ('72). 96) 神原富民ほか: 分化, **20**, 365 ('71). 97) T. Kambara ほか: *Talanta*, **19**, 399 ('72).

2 分 析 試 薬

川瀬 晃*・藤原 純**

本進歩総説は、1972 年から 1973 年までの文献約 1200 を対象にし、前回 1972 年度版の形式に準じた。本年度版で定量分析、けい光分析、溶媒抽出が取り上げられているので紙数の制限と、重複を避けるため、この部分の試薬は収録しなかった。

この期間の論文としては依然として吸光分析のための試薬が多く、実用例も非常に多いが、基礎的な溶液内での反応、有機試薬の置換基と反応性、吸収スペクトルとの関係も論議され、分子軌道法を用いた考察も発表されている。またモル吸光係数が 10^4 程度の感度の高い試薬が開発され、定量感度の著しい向上がみられた。また反応速度を利用する分析試薬も多くはないが極微量のイオ

ンの定量のための一つの方角を示している。

紙数の制限のため収録したのはそのごく一部分でしかなく、前記以外にも pH 指示薬、酸化還元試薬については全面的に省略しなければならなかった。

対象になった元素は化合物名のあとに () で示した。

2.1 総説 など

多くのすぐれた総説がある。1, 1-ジアンチピリニルブタン¹⁾、ヒドロキシフラボン類²⁾、ジオキシム類³⁾、ジメチルオキサイド⁴⁾、2-ニトロソ-5-ジメチルアミノフェノール⁵⁾ についての総説、分析化学誌に特集された「有機試薬特集」の 13 編の総説⁶⁾ は参考になる。銀⁷⁾、ゲルマニウム⁸⁾、マグネシウム⁹⁾ の定量のための試薬、三元錯体¹⁰⁾¹¹⁾、反応速度を利用するオスミウム、レニウムの

* 東京工業試験所第一部 (東京都渋谷区本町 1-1-5)

** 金属材料技術研究所金属化学研究部 (東京都目黒区中目黒 2-3-12)

定量¹²⁾や試薬に関する一般的な総説^{13)~16)}、理論¹⁷⁾などがある。成書としては有機試薬に関するもの^{18)~20)}、フッ素の分析²¹⁾に関するものがある。

2.2 滴定試薬および金属指示薬

トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸は 2:1(金属:試薬)錯体を生成し、鉄錯体の生成定数が測定された²²⁾。また滴定時に緩衝溶液と三元錯体が生成することが確かめられた²⁴⁾。1:2 錯体による滴定の理論的考察を行ない、銅を滴定した²²⁾。

生成定数の大きなジエチレントリアミンペンタ酢酸(インジウム、タリウム)²⁵⁾²⁶⁾が用いられ、エチレンジアミンジマロン酸、エチレンジアミン-2,2'-ジグルタル酸が EDTA と比較された²⁷⁾。また多くの一般的な有機試薬が滴定に使用された。ナフチルアミン(金)²⁸⁾、ビスムチオール II のナフチル同族体(金)²⁹⁾、8-メルカプトキノリン(セレン、テルル)³⁰⁾、2,4-ジチオビュレット(タリウム)³¹⁾、1-アスパラギン(金)³²⁾などが用いられた。

金属指示薬としてはアゾ化合物が多く用いられている。4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシン(バリウム、セレン)³³⁾³⁴⁾、その誘導体³⁵⁾、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(タリウム、ビスマス)³⁶⁾³⁷⁾、1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール-3-カルボン酸(タリウム)³⁸⁾、水銀を滴定剤としたときの 2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メトキシフェノール(塩素、臭素、チオシアン)³⁹⁾、1-(2-キノリルアゾ)-2-フェナントロール(水銀)⁴⁰⁾、1-(2-ピリジルアゾ)-2-フェナントロール(コバルト)⁴¹⁾などヘテロ環を含むアゾ化合物のほか、アルセナゾ III (カルシウム、マグネシウム)^{42)~44)}、カルマガイト(亜鉛)⁴⁵⁾が用いられた。多くのビスアゾクロモトローブ酸類が比較検討され⁴⁶⁾、バリウムイオンで硫酸イオンを滴定するのに用いられた⁴⁷⁾。3-ヒドロキシ-1-フェニル-5-(4-スルホフェニル)ホルマザンが多くの金属に用いられ⁴⁸⁾、鉄には 3-ニトロソ-4-ヒドロキシナフタレン⁴⁹⁾、2,3-ジヒドロキシナフタレン⁵⁰⁾が用いられている。1,7,9-トリヒドロキシフェノキサジン-3-オン(鉛⁵¹⁾、希土類⁵²⁾)が用いられた。

けい光指示薬としては 1-ジカルボキシメチルアミノメチル-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸(カルシウム、マグネシウム)⁵³⁾、モーリン(トリウム)⁵⁴⁾がある。

置換を利用する例ではジエチルジチオカルバミン酸銅の銅と銀との置換で間接的に銀を求める方法⁵⁵⁾、EDTA-水銀を用い、水銀-フタレインコンプレキサン-ヨウ素錯体を指示薬とするチオ硫酸イオンの滴定法⁵⁶⁾などがある。

2.3 接触作用を利用する分析試薬

この研究では過酸化水素を酸化剤として、微量金属の接触作用を利用する例が多く、ng 以下の定量も可能である。銅にはインジゴカーミン⁵⁷⁾、ヒドロキノン⁵⁸⁾、アミドール⁵⁹⁾、コバルトにはアリザリン S⁶⁰⁾、ジフェニルカルバゾン⁶¹⁾、クロムには *o*-アニシジン⁶²⁾⁶³⁾、オスミウムには *p*-フェニレンジアミン⁶⁴⁾が用いられた。酸化剤として過ヨウ素酸を用いて、マラカイトグリーン(マンガン)⁶⁵⁾、*o*-アニシジン(ルテニウム)⁶⁶⁾、セリウムによるジフェニルアミンの酸化(ルテニウム)⁶⁷⁾、ヒドラジンによるメチレンブルーの還元(モリブデン)⁶⁸⁾など極微量のイオンの定量に用いられている。化学発光を利用する方法ではリボフラビン-過酸化水素(銅)⁶⁹⁾、ルミノール-過酸化水素(クロム)⁷⁰⁾、酸素(鉄)⁷¹⁾などによる方法はいずれも極微量の金属イオンの定量に有用である。

2.4 比色試薬

2.4.1 イオウを含む試薬 ジチオカルバミン酸類ではジエチル体がよく用いられている。チオシアン酸銀として沈殿させ、銀の残存量からチオシアン酸イオンを定量する方法⁷²⁾、フェニル水銀と塩素イオンとを交換させて定量する方法⁷³⁾、銅でイオウイオンを沈殿分離したのち試薬と反応させるイオウの間接定量法⁷⁴⁾など、直接定量法以外にもジエチルジチオカルバミン酸は用いられている。ジベンジル-亜鉛錯体(ビスマス)⁷⁵⁾など置換反応の例も多い。酸に対してはジエチル体よりヘキサメチレン体⁷⁶⁾、ピロリジン体のほうが安定である。前者は最も大きな生成定数をもち⁷⁷⁾、後者は銅⁷⁸⁾、ニオブ⁷⁹⁾、鉄⁸⁰⁾の定量に用いられた。チオテノイルトリフルオロアセトンは空気中では比較的安定で、種々の金属イオンとの反応が研究されている(コバルト⁸¹⁾、亜鉛⁸²⁾、水銀⁸³⁾)。トルエンジチオールはモリブデン⁸⁴⁾⁸⁵⁾のほかテクネチウム、ルニウムの定量⁸⁶⁾にも用いられる。反応基がこれと同じであるキノキサリン-2,3-ジチオールが合成され、酸解離定数が測定⁸⁷⁾され、定量法が検討された(コバルト⁸⁸⁾、パラジウム⁸⁹⁾)。

8-メルカプトキノリンおよびその誘導体は合成法、安定性などの研究⁹⁰⁾、水銀、銅などとの反応が種々の方法で検討された⁹¹⁾。セレン同族体の安定性についての検討もある⁹²⁾。ビスムチオール II の吸光係数はあまり大きくはないが実用的である(オスミウム⁹³⁾、ハラジウム⁹⁴⁾)。数種のチオセミカルバゾンの性質が比較検討され⁹⁵⁾、ヒコリンアルデヒドのチオおよびセレンカルバゾンが研究されたが、後者は実用的でないことが明らかとなった⁹⁶⁾。

その他チオトロポロン(コバルト, ニッケル)⁹⁷⁾, チオエーテル類(パラジウム)⁹⁸⁾, 選択性のすぐれている 2,2'-ジメルカプトジエチルサルファイド(ニッケル, パラジウム)⁹⁹⁾が研究されている。

2.4.2 トリフェニルメタン化合物 クロムアズロール S に関しては三元錯体としての研究例が多く, 10⁵ 程度のモル吸光係数をもつ。ゼフィラミンの影響を調べたもの(銅, アルミニウム)¹⁰⁰⁾, セチルトリメチルアンモニウム塩(鉄¹⁰¹⁾, インジウム, ガリウム¹⁰²⁾), ジアンチピリルメタン(スカンジウム)¹⁰³⁾ との錯体の研究がある。ブリリアントグリーン-ハロゲンとのイオン会合体も高い定量感度をもち(水銀¹⁰⁴⁾, アンチモン, タリウム¹⁰⁵⁾), これに似た構造をもつクリスタルバイオレット(水銀)¹⁰⁶⁾も同様に使用できる。リンモリブデン酸とし抽出分離したのちクリスタルバイオレットで発色, リンを間接定量する実際例がある¹⁰⁷⁾。またマラカイトグリーン-亜鉛-チオシアン酸の三元錯体の抽出が実用化されている¹⁰⁸⁾。ロイコマラカイトグリーン系の化合物のマンガンとの反応が詳しく調べられ, ジハロゲン体では 2×10⁵ 程度のモル吸光係数をもつことがわかった¹⁰⁹⁾。アルミニウムに対するエリオクロムシアニン R¹¹⁰⁾ とクロムアズロール S との反応が比較検討され¹¹¹⁾, 前者がすぐれていることが示された。またこの系統の数種の化合物が比較検討された(スズ¹¹²⁾, タリウム¹¹³⁾)。

2.4.3 フタレイン化合物 キシレノールオレンジに関する研究が多く, トリウムの数種の錯体の生成定数が求められた¹¹⁴⁾。アルミニウム錯体は 2 種類の錯体が生成するため, 等吸収点を使用することがすすめられた¹¹⁵⁾。ジフェニルグアニジン(インジウム, イットリウム)¹¹⁶⁾, トリオクチルアミン(インジウム)¹¹⁷⁾ との三元錯体も研究された。ローダミン B-ニトロソフェノール類-鉄との三元錯体も感度が高い¹¹⁸⁾。ブチルローダミン B でテルが定量された¹¹⁹⁾。この化合物を含めトリフェニルメタン化合物によるチオ硫酸の定量が検討され, クリスタルバイオレットとローダミン 6 G がすぐれていることが報告された¹²⁰⁾。メチルチモールブルー(パラジウム)¹²¹⁾, ゼフィラミン共存下でのニッケル¹²²⁾, チオシアン酸¹²³⁾の定量がある。これと類似のメチルキシレノールブルーはそのまま(ビスマス¹²⁴⁾, スカンジウム¹²⁵⁾) またはセチルトリメチルアンモニウム塩の共存下(トリウム¹²⁶⁾, イットリウム¹²⁸⁾) で定量できる。ピロカテコールバイオレット(鉄¹²⁶⁾), またセチルトリメチルアンモニウム塩の共存下(ニオブ, タンタル)¹²⁷⁾ で定量が検討された。ピロガロールレッド-セチルトリメチルアンモニウム塩によるタングステン¹²⁸⁾, ブロムピロガロールレッド-ジア

ンチピリルメタンによるチタン¹²⁹⁾の定量の研究がある。

2.4.4 その他の色素 メチレンブルーのホウ素錯体の抽出に関する研究¹³⁰⁾, 二量体の生成の防止剤の研究がある¹³¹⁾。またアスラゾン系の色素も分析に利用されている(金)¹³²⁾。

2.4.5 芳香族アゾ化合物 合成が容易なため多くの化合物が合成され, 調べられている。そのなかでもクロモトロープ酸を母体とする化合物の研究例は多い。カップリング成分のスルホン基の位置の影響¹³³⁾, *o* 位に水酸基をもつものまたはアンチピリニル基をもつ化合物と亜鉛との反応¹³⁴⁾, ビスアゾクロモトロープ酸(希土類¹³⁵⁾, タングステン¹³⁶⁾)の研究がある。反応基としてアルソン基をもつ化合物はよく使用されている。アルセナゾ-*p*-二酸化窒素は多くの金属に対しアルセナゾ III と同じ感度をもち¹³⁷⁾, アルセナゾ M はネプツニウムに対し, 10⁵ 台の吸光係数をもつ¹³⁸⁾。フェニルアルソン酸を二つもつアルセナゾ III は実用例が多い(ジルコニウム, ウランなど¹³⁹⁾, アメリカニウム, キュリウム¹⁴⁰⁾, ジルコニウム¹⁴¹⁾)。またジフェニルグアニジン(希土類¹⁴²⁾, 4 級アンモニウム塩(ウラン)¹⁴³⁾の共存下に三元錯体として抽出されている。アルセナゾ III の異性体であるパラジアゾとパラジウムとの反応が研究されている¹⁴⁴⁾。アルソン酸の代わりにホスホン酸をもつクロロホスホナゾ III (トリウム¹⁴⁵⁾, ウラン¹⁴⁶⁾) は 10⁵ 台の吸光係数をもっている。

エリオクロムブラック T とジフェニルグアニジン(希土類¹⁴⁷⁾, 多くのモノアゾ化合物と過酸化水素(タングステン¹⁴⁸⁾, *o, o'*-ジヒドロキシアゾ化合物とヒドロキシルアミン(モリブデン)¹⁴⁹⁾, スルホン酸をもつアゾ化合物と第 4 級アミン¹⁵⁰⁾などの三元錯体の研究は非常に多い。アゾ化合物, ヒドロキシ化合物とモリブデンとの反応が調べられた¹⁵¹⁾。一種の *o, o'*-ジヒドロキシ化合物ともみられるホモフタルイミドの *o*-ヒドロキシアゾ化合物が合成された¹⁵²⁾。ローダニンのアゾ化合物(白金, パラジウム, 金)¹⁵³⁾, ベリロン II (ベリリウム)¹⁵⁴⁾が研究され, アンチピリンのアゾ化合物が合成され, 金属イオンとの反応が調べられた¹⁵⁵⁾。

コンプリメンタリートリスティミラス法がピリジルアゾクロモトロープ酸の酸解離や錯体の定量¹⁵⁶⁾に用いられているが, 今後の発展に興味がもたれる。

2.4.6 ヘテロ環状アゾ化合物 実りある研究の行なわれている化合物の一つである。1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) とその類似物はオキシンの使いやすさと, ジチゾンの感度をもつといわれている。PAN や 2-(2-ピリジルアゾ)-1-ナフトール (α -PAN) については NMR, IR など構造が調べられ, 種々の金属と

の反応が研究されている^{157)~160)}。また分子軌道法による吸収スペクトルの計算も試みられている¹⁶¹⁾。4-(2-ピリジルアゾ) レゾルシノール(PAR)の使用例も非常に多い。酸化、還元を利用した鉄、コバルトの選択的定量¹⁶²⁾、第4級アンモニウム塩との三元錯体の生成(クロム¹⁶³⁾、コバルト¹⁶⁴⁾、海水中¹⁶⁵⁾、塩類中¹⁶⁶⁾のバナジウムの実用例、ウラン錯体のシュウ酸による交換反応を利用するシュウ酸の定量¹⁶⁷⁾がある。キノイルアゾ-ナフトール¹⁶⁸⁾、-フェナントロールが合成され、性質が検討された(銅¹⁶⁹⁾、コバルト¹⁷⁰⁾)。4-(5-クロロ-2-ピリジルアゾ)-1,3-ジアミノベンゼン(パラジウム¹⁷¹⁾)、1-(5-クロロ-2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(カドミウム¹⁷²⁾)、5-(2-ブromo-2-ピリジルアゾ)-5-ジエチルアミノフェノール(ウラン¹⁷³⁾)が検討され、2-(5-ニトロ-2-ピリジルアゾ)-1-ナフトール(銅¹⁷⁴⁾)、1-(5-メチル-2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(イットリウム¹⁷⁵⁾)が実際に用いられている。PARを反応基とする樹脂は金属の分離に役だつ¹⁷⁶⁾。

チアゾリルアゾ化合物では1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール(TAN)とニッケルとの反応速度が抽出法で検討され¹⁷⁷⁾、3,6-ナフタレンジルスルホン酸として可溶性とする試みもなされている(ガリウム、インジウム、タリウム¹⁷⁸⁾)。4-(2-チアゾリルアゾ)レゾルシン(TAR)で水中の亜鉛¹⁷⁹⁾が定量されているほか、多くのTAR誘導体が比較検討されている(パラジウム¹⁸⁰⁾)。4-(2-チアゾリルアゾ)カテコール(スズ、アンチモン¹⁸¹⁾)が合成され、2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノフェノール(バナジウム¹⁸²⁾)が研究された。フェノール成分のメチル置換基はアゾ基に隣接する3位がキレート生成の障害となる¹⁸³⁾。TANのブrom誘導体およびTAN-鉄錯体の結晶のX線解析が行なわれた¹⁸⁴⁾。

2.4.7 ホルマゼン化合物 ジチゾンで種々の金属が定量されているが、基礎的な研究も多い。錯体の生成定数が測定され¹⁸⁵⁾、質量分析による配位子の研究¹⁸⁶⁾、結晶のX線解析¹⁸⁷⁾などの研究が行なわれた。

ケト-エノール互変異性を利用する水の定量¹⁸⁸⁾、s-メチル誘導体による銅、水銀、フェニル水銀などとの反応性¹⁸⁹⁾が検討された。ジンコンと銅¹⁹⁰⁾、ガリウム¹⁹¹⁾の反応が調べられた。その他1,5-ビス(2-カルボキシフェニル)-3-p-メトキシフェニルホルマゼン(銅¹⁹²⁾)、ピリジン、ベンゾチアゾール(銅、ニッケル¹⁹³⁾)、イミダゾール(銅¹⁹⁴⁾)などヘテロ環状化合物をもつホルマゼンも合成され、平衡定数、組成などが測定された。ホルマゼンの酸化生成物であるトリフェニルテトラゾニウムクロライド(タリウム¹⁹⁵⁾)が実際の分析に利用された。

2.4.8 その他の試薬 オキシンは実用例が多い¹⁹⁶⁾。

三元錯体に関しては過酸化水素(チタン¹⁹⁷⁾、5-スルホン酸誘導体とゼフィラミン(バナジウム¹⁹⁸⁾)などの錯体の抽出などがある。2および7位の置換基による立体障害の様子が検討されている¹⁹⁹⁾²⁰⁰⁾。ニトロソフェノール類は多くの化合物について、金属イオンとの反応が検討され²⁰¹⁾、ランタノイドとの反応²⁰²⁾も調べられている。ニトロソR塩の鉄との生成定数が求められた²⁰³⁾。β-ジケトン類については、ケト-エノール互変異性の平衡に対する置換基効果が検討され²⁰⁴⁾、炭素数と分配率との関係が測定された²⁰⁵⁾。テノイルトリフルオロアセトンで逐次定量が行なわれた(セリウム、マンガン²⁰⁶⁾)。またこの化合物とジメチルアミンとの三元錯体(ニッケル、コバルト²⁰⁷⁾)が研究されている。

ジメチルグリオキシムとレニウムとの錯生成が検討され²⁰⁸⁾、同じ反応基をもつα-ジケトンジオキシム類が合成され、金属イオンとの反応が調べられ、感度の高い化合物が見いだされている²⁰⁹⁾。2-ピリジル-2-チエニル-β-ジケトオキシム(コバルト²¹⁰⁾)が用いられた。

ヒドロキサム酸類では多くの化合物がバナジウムとの反応について比較され、N-m-トルイル-p-メトキシベンゾヒドロキサム酸がすすめられた²¹¹⁾。

鉄に関しては1,10-フェナントロリンによる実用例が多い。このほかバナジウムとの反応²¹²⁾や、アリザリンレッドSなど(銅²¹³⁾)、3,4,5,6-テトラクロロフルオレセイン(銀²¹⁴⁾)、クロムアズロールS(希土類²¹⁵⁾)など三元錯体の研究例がふえている。イオン化定数が測定され²¹⁶⁾、ヒドロキシ誘導体による銅の定量など²¹⁷⁾基礎的な研究もある。

フェニルフルオロンは精製法が示され²¹⁸⁾、呈色の安定性と感度の向上にセチルピリジニウム塩が効果あることが明らかになり(モリブデン、ジルコニウム²¹⁹⁾)、3-ピリジルフルオロン(バナジウム²²⁰⁾)、2-キノイルフルオロン(ジルコニウム²²¹⁾)などが検討されたほか、多くのトリヒドロキシフェニルフルオロン同族体(ニオブ²²²⁾、アルミニウム²²³⁾)が合成され検討された。

タイロンは鉄との反応が詳細に調べられ²²⁴⁾、ゼフィラミン(モリブデン²²⁵⁾)との三元錯体の抽出が行なわれている。

その他の試薬としては、1-ヒドロキサントン²²⁶⁾、ピコリンアルデヒド-2-ヒドロキシアニルとその誘導体が合成され、検討された²²⁷⁾。グリオキサール-ビス(2-ヒドロキシアニル)のメチル、クロル誘導体について置換基の影響が調べられている²²⁸⁾。モーリン-アンチピリン-ハロゲンとガリウムの四元錯体の生成²²⁹⁾、3-ニトロソピリジン-2,6-ジオールのコバルトとの錯生成がある²³⁰⁾。ESRが

極微量の金属の定量に用いられた²³¹⁾。ハロゲンの定量では塩素と臭素の酸化性の差を利用してメチルオレンジでそれぞれを定量している²³²⁾。塩素イオンはジフェニルカルバゾン-水銀錯体の吸光度の減少から定量された²³³⁾。クルクミンによるホウ素の定量では組成、酸解離定数が測定された²³⁴⁾。また脂肪族 1,3-ジオール類によるホウ素の抽出で、その炭素数、立体障害の有無などが検討された²³⁵⁾。オイゲノールの酸化生成物を利用するオゾンの定量²³⁶⁾、ニトロプルシッドによるイオウの定量などがある²³⁷⁾。

文 献

- 1) V. K. Akimov ほか: A. A., 23, 1232 ('72).
- 2) E. M. Nevskaya ほか: J. Anal. Chem. USSR, 27, 1544 ('72).
- 3) B. Egeus: Talanta, 19, 1387 ('72).
- 4) V. M. Shinde: Separ. Sci., 7, 97 ('72).
- 5) 桐栗恭二ほか: 分化, 22, 1079 ('73).
- 6) 小玉数信ほか: 同上, 21, 413, 418, 432, 436, 445, 543, 551, 567, 578, 584, 665, 671, 676 ('72).
- 7) D. N. Lisitsyna ほか: J. Anal. Chem. USSR, 28, 1037 ('73).
- 8) D. P. Shcherbov ほか: ibid., 27, 647 ('72).
- 9) V. N. Tikhonov: ibid., 27, 1317 ('72).
- 10) S. Koch ほか: A. A., 24, 3321 ('73).
- 11) A. T. Pilipenko ほか: J. Anal. Chem. USSR, 28, 660 ('73).
- 12) V. I. Shlenskaya ほか: ibid., 28, 694 ('73).
- 13) E. L. Kuzin ほか: ibid., 27, 301 ('72).
- 14) V. A. Nazarenko: A. A., 24, 638 ('73).
- 15) A. A. Nemodruk: J. Anal. Chem. USSR, 28, 116 ('73).
- 16) Z. Holzbecher: A. A., 23, 1230 ('72).
- 17) S. B. Savvin: J. Anal. Chem. USSR, 28, 108 ('73).
- 18) K. Burger: "Organic Reagents in Metal Analysis", ('73), (Pergamon Press).
- 19) R. Pribil: "Analytical Applications of EDTA and Related Compounds", ('72), (Pergamon Press).
- 20) E. Bishop, Ed.: "Indicators", ('72), (Pergamon Press).
- 21) N. S. Nikolaev ほか: "The Analytical Chemistry of Fluorine" ('73), (Halsted Press-John Wiley).
- 22) F. Freese ほか: Anal. Chim. Acta, 58, 429 ('72).
- 23) L. Harju ほか: ibid., 63, 313 ('73).
- 24) L. Harju: ibid., 63, 95 ('73).
- 25) F. Freese ほか: ibid., 61, 67 ('72).
- 26) F. Ya. Kul'ba ほか: J. Anal. Chem. USSR, 28, 897 ('73).
- 27) E. Dvorakova ほか: A. A., 26, 47 ('74).
- 28) S. V. Vartanyan ほか: ibid., 26, 738 ('74).
- 29) A. I. Busev ほか: J. Anal. Chem. USSR, 27, 1082 ('72).
- 30) O. A. Songina ほか: ibid., 27, 1003 ('72).
- 31) A. S. Sukhoruchkina ほか: A. A., 26, 1459 ('74).
- 32) S. J. Rai ほか: ibid., 25, 709 ('73).
- 33) D. Nonova ほか: Fresenius' Z. Anal. Chem., 265, 31 ('73).
- 34) M. S. Eshwar ほか: J. Anal. Chem. USSR, 28, 155 ('73).
- 35) S. I. Gusev ほか: ibid., 28, 5 ('73).
- 36) S. I. Gusev ほか: A. A., 26, 65 ('74).
- 37) L. M. Shurlova: ibid., 26, 830 ('74).
- 38) A. I. Busev ほか: J. Anal. Chem. USSR, 27, 601 ('72).
- 39) M. Langova: A. A., 26, 125 ('74).
- 40) R. N. Virmani ほか: Fresenius' Z. Anal. Chem., 260, 289 ('72).
- 41) A. K. Rishi ほか: Fresenius' Z. Anal. Chem., 259, 288 ('72).
- 42) V. Michaylova ほか: Talanta, 20, 453 ('73).
- 43) V. Mikhailova ほか: A. A., 24, 685 ('73).
- 44) R. Doicheva ほか: ibid., 24, 3357 ('73).
- 45) G. Nakagawa ほか: Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 489 ('73).
- 46) T. V. Petrova ほか: J. Anal. Chem. USSR, 27, 6 ('72).
- 47) 善木道雄: 分化, 22, 1013 ('73).
- 48) F. Renger ほか: Mikrochim. Acta, 1973, 199.
- 49) G. S. Manku: Fresenius' Z. Anal. Chem., 258, 365 ('72).
- 50) G. S. Manku: ibid., 263, 335 ('73).
- 51) J. Lasorsky ほか: Mikrochim. Acta, 1972, 467.
- 52) J. Lasovsky ほか: A. A., 26, 1460 ('74).
- 53) 永崎知恵子ほか: 分化, 21, 87 ('72).
- 54) K. P. Stolyarov ほか: A. A., 24, 128 ('73).
- 55) 中村俊夫: 日化, 1973, 71.
- 56) 野村俊明ほか: 同上, 1973, 624.
- 57) M. T. Orva ほか: J. Anal. Chem. USSR, 27, 40 ('72).
- 58) I. F. Dolmanova ほか: ibid., 28, 524 ('73).
- 59) S. V. Kreingold ほか: ibid., 28, 568 ('73).
- 60) E. B. Reznik ほか: ibid., 27, 340 ('72).
- 61) I. F. Dolmanova ほか: J. Anal. Chem. USSR, 28, 1001 ('73).
- 62) I. F. Dolmanova ほか: ibid., 27, 1678 ('72).
- 63) I. F. Dolmanova ほか: ibid., 27, 1798 ('72).
- 64) G. A. Konishevskaya ほか: ibid., 28, 1020 ('73).
- 65) 深沢 力ほか: 分化, 22, 168 ('73).
- 66) V. E. Kalinina ほか: J. Anal. Chem. USSR, 28, 1024 ('73).
- 67) L. P. Tikhonova ほか: ibid., 28, 495 ('73).
- 68) 山根 兵ほか: 分化, 21, 799 ('72).
- 69) E. L. Wehry ほか: Anal. Chem., 45, 348 ('73).
- 70) W. R. Seitz ほか: ibid., 44, 957 ('72).
- 71) W. R. Seitz ほか: Anal. Chem., 44, 2143 ('72).
- 72) 中村俊夫: 日化, 1972, 1429.
- 73) R. Belcher ほか: Anal. Chim. Acta, 61, 223 ('72).
- 74) 中村俊夫: 分化, 22, 691 ('73).
- 75) T. Yamane ほか: Anal. Chim. Acta, 62, 137 ('72).
- 76) A. I. Busev ほか: J. Anal. Chem. USSR, 28, 765 ('73).
- 77) R. R. Scharfe ほか: Anal. Chem., 45, 413 ('73).
- 78) R. W. Looyenga ほか: Talanta, 19, 82 ('72).
- 79) K. A. Uvarova ほか: A. A., 25, 151 ('73).
- 80) 林謙次郎ほか: 分化, 21, 1338 ('72).
- 81) T. Honjyo ほか: Bull. Chem. Soc. Jap., 45, 185 ('72).
- 82) K. R. Solanke ほか: ibid., 46, 3082 ('73).
- 83) K. R. Solanke ほか: A. A., 26, 1440 ('74).
- 84) P. J. Milham ほか: Anal. Chem., 44, 2102 ('72).
- 85) M. Kobrova: A. A., 24, 778 ('73).
- 86) K. Matsuo ほか: ibid., 24, 2807 ('73).
- 87) J. A. W. Dalziel ほか: Talanta, 19, 1240 ('72).
- 88) L. I. Chernomorchenko ほか: J. Anal. Chem. USSR, 27, 2055 ('72).
- 89) J. A. W. Dalziel ほか: Talanta, 19, 1190 ('72).
- 90) E. Sekido ほか: Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 2112 ('73).
- 91) V. I. Suprunovich ほか: J. Anal. Chem. USSR, 27, 1356 ('72).
- 92) E. Sekido ほか: Talanta, 19, 647 ('72).
- 93) A. K. Majumdar ほか: Anal. Chim. Acta, 62, 223 ('72).
- 94) 富岡秀夫ほか: 分化, 22, 264 ('73).
- 95) V. P. Kerentseva ほか: J. Anal. Chem. USSR, 27, 628 ('72).
- 96) J. M. C. Pavon ほか: Talanta, 19, 1659 ('72).
- 97) J. N. Srivastava ほか: ibid., 20, 1210 ('73).
- 98) L. R. M. Pitombo: Anal. Chim. Acta, 62, 103 ('72).
- 99) A. Corsini ほか: Talanta, 20, 291 ('73).
- 100) 西田 宏ほか: 分化, 21, 997 ('72).
- 101) 中村 靖ほか: 分化, 22, 1156 ('73).
- 102) B. Evtimova ほか: Anal. Chim. Acta, 67, 107 ('73).
- 103) L. A. Alinovskaya ほか: J. Anal. Chem. USSR, 28, 587 ('73).
- 104) 沢谷次男ほか: 分化, 22, 318 ('73).
- 105) A. G. Fogg ほか: Analyst (London), 98, 347 ('73).
- 106) 黒羽敏明ほか: 分化, 21, 925 ('72).
- 107) A. Trautner: A. A., 24, 737 ('72).
- 108) P. P. Kish ほか: J. Anal. Chem. USSR, 28, 215 ('73).
- 109) M. Perscheid ほか: Fresenius' Z. Anal. Chem., 258, 15 ('72).
- 110) 西田 宏ほか: 分化, 22, 963 ('73).
- 111) I. P. Kharlamov ほか: A. A., 23, 1449 ('72).
- 112) G. Ackermann ほか: ibid., 24, 2765 ('72).
- 113) Kh. Ya. Levitman ほか: ibid., 25, 2999 ('73).
- 114) B. W. Budesinsky: Anal. Chim. Acta, 61, 465 ('72).

- 115) V. N. Tikhonov ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **28**, 1259 ('73). 116) E. T. Beschtnova ほか: *ibid.*, **27**, 1957 ('72). 117) I. V. Pyatnitskii ほか: *ibid.*, **28**, 596 ('73). 118) T. Korenaga ほか: *Anal. Chim. Acta*, **65**, 335 ('73). 119) V. I. Murashova ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **27**, 292 ('72). 120) K. M. Grigonene ほか: *ibid.*, **27**, 1842 ('72).
- 121) K. C. Srivastava ほか: *Microchem. J.*, **18**, 288 ('73). 122) 小沢敏夫: 分化, **21**, 1359 ('72). 123) 野村俊明ほか: 同上, **22**, 576 ('73). 124) 榎 健寿ほか: 同上, **21**, 31 ('72). 125) 上田穰一: 日化, **1973**, 1467. 126) 石戸 励ほか: 分化, **21**, 1207 ('72). 127) 中島良三ほか: 同上, **22**, 723, 729 ('73). 128) 四条好雄ほか: 同上, **22**, 1341 ('73). 129) L. I. Ganago ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **28**, 826 ('73). 130) E. S. Beskova: *ibid.*, **28**, 1256 ('73).
- 131) W. J. Kirsten ほか: *Microchem. J.*, **17**, 277 ('72). 132) B. I. Nabivanets ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **27**, 1947 ('72). 133) V. N. Nikolii ほか: *ibid.*, **28**, 175 ('73). 134) S. B. Savvin ほか: *ibid.*, **27**, 2139 ('72). 135) S. B. Savvin ほか: *ibid.*, **28**, 231 ('73). 136) S. B. Savvin ほか: *ibid.*, **28**, 992 ('73). 137) N. U. Persic-Janjic ほか: *Anal. Chem.*, **45**, 798 ('73). 138) Yu. P. Novikov ほか: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **10**, 11 ('72). 139) H. Onishi ほか: *Talanta*, **19**, 473 ('72). 140) M. S. Milyukova ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **27**, 1608 ('72).
- 141) K. Sekine ほか: *Anal. Chim. Acta*, **62**, 204 ('72). 142) M. K. Akhmedli ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **28**, 1158 ('73). 143) 深町和美ほか: 分化, **21**, 1165 ('72). 144) L. B. Sierra ほか: *Anal. Chim. Acta*, **59**, 231 ('72). 145) T. Yamamoto: *ibid.*, **63**, 65 ('73). 146) T. Yamamoto: *ibid.*, **65**, 329 ('73). 147) M. K. Akhmedli ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **28**, 236 ('73). 148) S. B. Savvin ほか: *ibid.*, **27**, 87 ('72). 149) S. B. Savvin ほか: *ibid.*, **27**, 1999 ('72). 150) C. Woodward ほか: *Talanta*, **20**, 417 ('73).
- 151) A. A. Ponomarev ほか: *A. A.*, **24**, 2797 ('73). 152) 大下一政ほか: 日化, **1973**, 547. 153) S. B. Savvin ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **27**, 1410 ('72). 154) L. A. Bychkov ほか: *A. A.*, **24**, 1460 ('73). 155) A. T. Pilipenko ほか: *ibid.*, **26**, 10 ('74). 156) 広瀬 信吾ほか: 分化, **21**, 183, 759 ('72). 157) D. Betteridge ほか: *Analyst (London)*, **98**, 377 ('73). 158) D. Betteridge ほか: *ibid.*, **98**, 390 ('73). 159) D. Betteridge ほか: *ibid.*, **98**, 512 ('73). 160) D. Betteridge ほか: *ibid.*, **98**, 520 ('73).
- 161) A. T. Pilipenko ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **27**, 968 ('72). 162) T. Yotsuyanagi: *Anal. Chem.*, **44**, 1091 ('72). 163) T. Yotsuyanagi ほか: *Anal. Chim. Acta*, **67**, 297 ('73). 164) 大河内春乃: 分化, **21**, 51 ('72). 165) T. Kiriyaama ほか: *Anal. Chim. Acta*, **62**, 464 ('72). 166) R. M. Pogranichnaya ほか: *A. A.*, **26**, 1492 ('74). 167) R. E. Neas ほか: *Anal. Chem.*, **44**, 799 ('72). 168) A. Kawase: *Anal. Chim. Acta*, **58**, 311 ('72). 169) R. N. Virmani ほか: *Indian J. Chem.*, **10**, 225 ('72). 170) R. N. Virmani ほか: *A. A.*, **25**, 860 ('73).
- 171) S. Shibata ほか: *Anal. Chim. Acta*, **64**, 305 ('73). 172) S. Shibata ほか: *Mikrochim. Acta*, **1972**, 721. 173) P. Pakalns ほか: *Anal. Chim. Acta*, **62**, 207 ('72). 174) I. Dahl: *ibid.*, **62**, 145 ('72). 175) S. Shibata ほか: *Mikrochim. Acta*, **1973**, 325. 176) H. Eccles ほか: *Anal. Chim. Acta*, **66**, 231 ('73). 177) 伊藤三郎ほか: 日化, **1973**, 948. 178) A. I. Busev ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **27**, 1969 ('72). 179) W. H. Evans ほか: *Analyst (London)*, **97**, 453 ('72). 180) L. P. Adamovich ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **28**, 634 ('73).
- 181) V. P. Purmalis ほか: *A. A.*, **24**, 2668 ('73). 182) 鶴見近夫ほか: 分化, **22**, 1597 ('73). 183) 藤原 純ほか: 同上, **22**, 564 ('73). 184) M. Kurahashi ほか: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45**, 1940 ('72). 185) B. W. Budesinsky ほか: *Talanta*, **20**, 228 ('73). 186) P. A. Ahsop ほか: *Anal. Chim. Acta*, **65**, 202 ('73). 187) M. Harding ほか: *ibid.*, **67**, 204 ('73). 188) C. E. Matkovich ほか: *ibid.*, **60**, 319 ('72). 189) H. M. N. H. Irving ほか: *ibid.*, **67**, 135 ('73). 190) 菅原正雄ほか: 分化, **22**, 1219 ('73).
- 191) M. A. Dosal ほか: *A. A.*, **25**, 2993 ('73). 192) I. I. Elbeih ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **261**, 124 ('72). 193) 清川政義ほか: 分化, **21**, 244 ('72). 194) V. N. Podchainova ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **27**, 207 ('72). 195) A. Aleksandrov ほか: *Mikrochim. Acta*, **1972**, 680. 196) 鎌田栄二郎ほか: 分化, **21**, 23 ('72). 197) 山本勝己ほか: 同上, **22**, 918 ('73). 198) T. Kambara ほか: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 500 ('73). 199) F. R. Haba ほか: *Proc. Soc. A. C.*, **9**, 273 ('72). 200) H. Gershon ほか: *Anal. Chim. Acta*, **62**, 43 ('72).
- 201) 伊永隆史ほか: 日化, **1972**, 2445. 202) M. K. Akhmedli ほか: *A. A.*, **26**, 68 ('74). 203) V. G. Selyanina ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **28**, 847 ('73). 204) H. Koshimura ほか: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 632 ('73). 205) H. Koshimura ほか: *Anal. Chim. Acta*, **67**, 331 ('73). 206) 大西 寛ほか: 分化, **21**, 756 ('72). 207) P. Jacquilot ほか: *Anal. Chim. Acta*, **60**, 335 ('72). 208) A. Narayanan ほか: *Mikrochim. Acta*, **1972**, 451. 209) 久世 哲ほか: 日化, **1973**, 1611. 210) H. R. Notenboom ほか: *Mikrochim. Acta*, **1973**, 467.
- 211) V. K. Gupta ほか: *Anal. Chim. Acta*, **66**, 39 ('73). 212) A. K. Bhadra: *Talanta*, **20**, 13 ('73). 213) M. Otomo: *Anal. Chim. Acta*, **61**, 487 ('72). 214) 森 逸男ほか: 分化, **22**, 1202 ('73). 215) L. I. Ganago ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **28**, 437 ('73). 216) N. P. Komar ほか: *ibid.*, **28**, 310 ('73). 217) W. E. Dunbar ほか: *Talanta*, **19**, 1025 ('72). 218) G. S. Petrova ほか: *Anal. Lett.*, **5**, 695 ('72). 219) 森 逸男ほか: 分化, **22**, 1061 ('73). 220) E. Asmus ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **259**, 269 ('72).
- 221) E. Asmus ほか: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **265**, 267 ('73). 222) V. A. Nazarenko ほか: *A. A.*, **25**, 152 ('73). 223) E. A. Biryuk ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **27**, 401 ('72). 224) M. Morin ほか: *Anal. Chim. Acta*, **60**, 101 ('72). 225) 中谷正治: 分化, **21**, 1624 ('72). 226) 村田 旭ほか: 同上, **21**, 487 ('72). 227) M. Otomo ほか: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 2421 ('73). 228) C. W. Milligan ほか: *Anal. Chem.*, **44**, 1822 ('72). 229) N. L. Olenovich: *J. Anal. Chem. USSR*, **28**, 812 ('73). 230) C. W. McDonald: *Mikrochim. Acta*, **1972**, 298.
- 231) D. Yamamoto ほか: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 1408 ('72). 232) H. A. Laitner ほか: *Anal. Chem.*, **44**, 920 ('72). 233) 井沢君江ほか: 分化, **22**, 1046 ('73). 234) D. W. Dyrssen ほか: *Anal. Chim. Acta*, **60**, 137 ('72). 235) B. Egneus ほか: *ibid.*, **66**, 211 ('73). 236) S. L. Sachdev ほか: *ibid.*, **58**, 141 ('72). 237) V. F. Toropova ほか: *J. Anal. Chem. USSR*, **28**, 1202 ('73).

3 溶 媒 抽 出

関根 達也・銭屋 義行・本田 博史・増井 直人・長谷川 佑子*

溶媒抽出に関する研究論文は、あいかわらず膨大な数が出版されているが、最近その内容に多少変化が現われてきた。それは、溶媒抽出法が前にも増して分離、比色分析、原子吸光分析、放射化学の実験に広く用いられるようになったにもかかわらず、その基礎的な問題を研究した論文の数に頭打ち、ないしは減少の傾向が見えてきたことである。したがって、この進歩総説の執筆にあたって行なった文献の検索でも、論文の標題に溶媒抽出を示す文字が見られないにもかかわらず、比色分析や原子吸光分析の操作の重要な部分に溶媒抽出が用いられているものや、溶媒抽出の結果に関する考察を分析の立場から行なったものが多いが目だった。

本進歩総説は例外を除き 1972 年と 1973 年の文献を採用した。なお、文中で特に出現回数の多い試薬に対して次のように略名を用いた。TBP (リン酸トリブチル)、TOPO (トリオクチルホスフィンオキシド)、MIBK (メチルイソブチルケトン)、TOA (トリオクチルアミン)、DEHP {ジ(2-エチルヘキシル)リン酸}、TTA (テノイルトリフルオロアセトン)、PAN {1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール}、Dz (ジフェニルジチオカルバゾン…ジチゾン)、DDC (ジエチルジチオカルバミン酸)。

3.1 総 説 類

赤岩による溶媒抽出分離分析法の入門書¹⁾、ゾロトフによるキレート抽出法のモノグラフの翻訳²⁾、その他の溶媒抽出の成書³⁾⁴⁾が刊行された。また水溶液、有機溶媒、二液系における化学平衡の解説⁵⁾、溶媒抽出法による有機物⁶⁾、無機イオン⁷⁾の分離と濃縮、溶媒抽出法の理論と応用⁸⁾、溶媒抽出分離⁹⁾¹⁰⁾、溶媒抽出の分野における用語¹¹⁾の総説および溶媒抽出の進歩総説^{12)~14)}、溶媒抽出法の応用に関する総説^{15)~17)}が書かれ、個々の問題では融解塩からの溶媒抽出¹⁸⁾¹⁹⁾、フッ化物²⁰⁾、ヨウ化物²¹⁾、ハロゲン化物²²⁾²³⁾、金属錯体酸²⁴⁾、チオシアン化物²⁵⁾、化合物の構造と抽出の関係²⁶⁾²⁷⁾に関する総説が書かれた。

3.2 速 度 論

金属キレートの溶媒抽出における速度論に関する総説²⁸⁾が書かれ、錯形成反応が律速する金属キレート抽出の速度論が論ぜられた^{29)~32)}。これらの論文では溶媒抽出が二つ以上の経路で進行すること³³⁾、平衡のデータから検出できない量の水酸化錯体を経由して抽出が進行すること³⁴⁾が指摘されたほか、逆抽出の速度³⁵⁾、水相内錯形成による抽出の加速³⁶⁾、抽出の速度差を利用する分離³⁷⁾、二液系での同位体交換³⁸⁾が検討された。さらに不均一反応^{37)~39)}ないしは拡散や混合が律速する溶媒抽出^{40)~48)}が報告された。

3.3 溶存状態、化学平衡

分析法を提案する論文においても、最近系内の物質の化学型、溶存状態、化学平衡に関する考察がしばしば行なわれるが、溶存状態や平衡の測定を主目的とした研究には次のようなものがある。

溶媒抽出された有機相中の錯体が、NMR⁴⁹⁾⁵⁰⁾あるいはラマン分光⁵¹⁾で研究された。また分配のデータから系内の平衡を解析する計算法^{52)~57)}、溶媒抽出系内の諸因子の数学的あるいは半経験的な取り扱い^{58)~64)}が論ぜられた。また溶媒抽出系における有機溶媒あるいは希釈剤の効果が測定された^{65)~79)}が、考察に正則溶液理論も用いられた^{74)~79)}。

液-液分配のデータから平衡定数を求めた研究としては、ヘキサンと水の系でベンゼンとその一置換体の分配定数を求め溶解度と比較した研究⁸⁰⁾、一連の脂肪酸の分配定数の比較⁸¹⁾⁸²⁾、金属キレート抽出系のデータから無荷電キレート錯体の二液間分配定数を求めた研究^{83)~85)}、金属チオシアン酸錯体の分配定数を求める研究⁸⁶⁾のように抽出錯体そのものの分配を扱ったもののほかに、抽出全体に関する平衡定数を求めたもの、たとえばキレート剤の抽出平衡^{87)~89)}、中性抽出剤による抽出平衡^{90)~98)}の研究があり、溶媒抽出法で水相内錯体の安定度を求める研究^{99)~103)}も行なわれた。さらに抽出平衡に対する温度の影響^{104)~106)}、共存塩の影響¹⁰⁷⁾も論ぜられた。

イオン対や強酸の抽出平衡の取り扱いにはまだ困難な

* 東京理科大学理学部化学科 (東京都新宿区神楽坂 1-3)

面があるが、この方面を取り扱った研究もいくつか見られ^{108)~112)}、金属キレート陽イオンと各種陰イオンのイオン対の抽出平衡に関して一連の研究が行なわれている^{113)~119)}。また従来溶媒抽出において、共抽出される化学種は主として目的成分の比色の妨害などの観点から考えられてきたが、有機相中に2種以上の抽出種が存在するときには、相互の抽出平衡に影響しあうことがその連の研究によって指摘されている^{120)~131)}。

2種以上の成分が抽出に関与するものとしては、協同効果, antagonism, それに混合錯体の抽出があるが、従来も研究が多い β -ジケトン^{132)~144)}やアルキルリン酸^{145)~146)}による抽出のほかに、カルボン酸¹⁴⁷⁾、各種キレート抽出剤^{148)~149)}、高分子量アミン^{150)~153)}、TBP¹⁵³⁾による抽出にみられる協同効果も報告された。また2種以上の陰イオンを含む混合錯体の抽出平衡もいろいろと研究された^{154)~159)}。

3.4 抽出剤・抽出分離法

個々の抽出剤の性質や用途を述べたもの、一つの抽出剤によるいくつかのイオンの溶媒抽出を比較検討したもの、ある試料中のいくつかのイオンをいろいろな試薬で順次抽出分離した研究などを便宜上ここにまとめて取り上げてみよう。

試薬に関する総説で注目すべきものに分化誌の特集、<有機試薬—最近の傾向>^{164)~174)}がある。これら一つ一つの総説は大なり小なり溶媒抽出に関係があり、参考になる。またコバルトの新しい比色試薬の総説が書かれた¹⁷⁵⁾。

中性抽出剤による抽出では、硝酸溶液からの抽出を試薬の種類、金属の分離効率の面から検討したものがあるがかわらず多く、アルコールによるプルトニウム(IV)、ウラン(VI)、ジルコニウム、ルテニウム(III)の抽出¹⁷⁶⁾、チオフェンの関連化合物による鉄、銅、ニッケル、コバルト¹⁷⁷⁾およびウラン(VI)¹⁷⁸⁾の抽出、TBPによるアクチニドの抽出¹⁷⁹⁾、アルキルホスフィンオキシドによる希土類の抽出¹⁸⁰⁾、アルキルジホスフィンジオキシド^{181)~182)}、各種有機リン抽出剤^{183)~185)}によるウラン(VI)またはプルトニウム(IV)の抽出が報告された。一方フッ化物の溶液からケトンによる30の元素の抽出¹⁸⁶⁾、塩化物の溶液からTBPによる3d遷移元素の抽出¹⁸⁷⁾、ヨウ化物の溶液から17の金属イオンのトルエンへの抽出¹⁸⁸⁾が報告され、また各種のチオシアン酸塩のシクロヘキサノンによる抽出¹⁸⁹⁾が報告された。さらに硝酸塩、ハロゲン化物、過塩素酸塩の溶液からTBPによる水酸基を含む金属錯体の抽出¹⁹⁰⁾、25のオキソニウム溶媒による各種

金属錯体の抽出¹⁹¹⁾、メシチルオキシドによる13種の金属イオンの抽出¹⁹²⁾、ジアルキル硫化物と類縁化合物による銀、金、パラジウムの抽出¹⁹³⁾が報告され、ホズホネート系抽出剤の分配と重合に関する研究が行なわれた¹⁹⁴⁾。

高分子量アミンおよび4級アンモニウムによる抽出もいろいろ研究されている。アミン自身の分配¹⁹⁵⁾、有機相中のアミンの水和¹⁹⁶⁾、アミンによる硝酸¹⁹⁷⁾、および硫酸¹⁹⁸⁾の抽出、アミンの構造の違いによる希土類¹⁹⁹⁾、ウラン(VI)、ジルコニウム²⁰⁰⁾、ルテニウム(IV)²⁰¹⁾の抽出の違い、各種の4級アンモニウム塩の抽出²⁰²⁾、14種の4級アンモニウム、19種の陰イオン、4種の溶媒の組み合わせの系における分配²⁰³⁾が報告された。またC₇~C₉のトリアルキルベンジルアンモニウムによる硝酸中の30種の金属の抽出²⁰⁴⁾、4級アンモニウムによる3価ランタニド、アクチニドイオンの硝酸とチオシアン酸の混合溶液からの抽出^{205)~206)}、EDTA陰イオンの抽出²⁰⁷⁾が報告された。またアミン酸化物の二液間分配²⁰⁸⁾、4級アンモニウム酸化物、アミン酸化物による硝酸中のアクチニドの抽出^{209)~210)}も報告された。このほかイオン対型の抽出としては、4級ホスフィニウム、アルソニウムイオンによる抽出²¹¹⁾、アンチピリン系化合物による各種イオンの抽出²¹²⁾が研究された。

酸性の抽出剤としては、アルキルリン酸²¹³⁾、カルボン酸²¹⁴⁾、スルホン酸²¹⁵⁾による抽出の総説が書かれた。またDEHPの純度の試験法²¹⁶⁾、TBP中のモノブチル、ジブチルリン酸の定量法²¹⁷⁾、ジノニルナフタレンスルホン酸の精製法²¹⁸⁾が提案された。またDEHPとTBPあるいはTOAとのトルエン中における会合²¹⁹⁾、各種ジアルキルリン酸による硝酸の抽出²²⁰⁾、カルボン酸による各種イオンの抽出^{221)~227)}に関して報告された。

キレート型抽出剤自身に関する研究、あるいは一連の金属キレートの研究もいろいろ報告された。8種類のよく用いられる β -ジケトンのイオン強度0.1, 1, 3Mの水溶液と4種類の有機溶媒の系における酸解離定数と二液間分配定数が測定され²²⁸⁾、8種類のアセチルアセトンのアルキル置換体の各種溶媒の系における分配が報告された²²⁹⁾。またTBPを含む各種溶媒へのTTAの分配²³⁰⁾、MIBK中のTTAによるラジウムおよび各種金属イオンの抽出²³¹⁾、各種 β -ジケトンによるユウロビウム(III)の抽出²³²⁾、トリフルオロアセチルピバロイルメタンによる7種類の金属イオンの抽出²³³⁾、ピラゾロン関連化合物によるアクチニドの抽出²³⁴⁾、5-ヒドロキシフラボンとその同族体による40種の元素の抽出²³⁵⁾についての報告がなされた。

窒素を含むキレート剤に関しては、クペロンの分配