

化学課資料

501(2)

No. 21

工業用水分析法

(工業用水源調査にともなう水質試験法)

地質調査所技術部化学課

昭和36年12月

正 誤 表

◇ 工 業 用 水 分 析 法

頁, 行	誤	訂 正
2 上 6	pubbshers,	publishers,
7 上 8	沈殿で	泥殿が
8 下 2	正常な	清浄な
9 上 15	標準溶液	標準溶液
11 下 1	検出採取量	検水採取量
13 上 4	一定量を正確に	一定量(50~100ml)を正確に
19 上 3	ジフェ エルカルバシド	ジフェニルカルバシド
20 上 15	ジフェエルカ バシド	ジフェニルカルバシド
22 第7回	アンモニウム検量線の	アンモニウムイオン検量線の
25 下 14	含量として	含量として
27 上 13	フェントロリン	フェナントロリン
27 上 15	(酢酸 28.85 mlに	(酢酸 29 mlに
27 下 3	フェントロリン	フェナントロリン
28 上 2	放冷後	放置後
28 下 11	溶存性イオン	溶存鉄イオン
29 上 8	亜硝酸ナトリウム	亜硫酸ナトリウム
30 上 7	空実験	空試験
32 上 8	磁性	磁製
33 下 10	資料水	試料水
33 下 10	現地の資	現地の試
39 下 4	硫酸アニリン	酢酸アニリン
45 上 6	混合資料	混合試料
45 下 3	1)と同様に,	3.1と同様にし,
49 上 6	シアンカリウム	シアン化カリウム
51 上 11	他の種類を	他の塩類を
51 上 12	着色度の時間は	着色度の持続時間は

工業用水分析法

(工業用水源調査にともなう水質試験法)

後 藤 隼 次
池 田 喜代治
藤 貫 正

地質調査所技術部化学課

昭和 36 年 12 月

目 次

I	総 論	1
II	水質試験に必要な器具および試薬	2
III	試料採取法および試料採取時の記載事項	4
	1. 試料採取法	4
	2. 試料採取時の記載事項	4
IV	分析および試験法	4
	1. 一般的観察	4
	2. pHおよびRpH	5
	3. 導電率（電気伝導度）	5
	4. 溶存酸素	6
	5. 過マンガン酸カリウム消費量 (KMnO_4 cons)	7
	5.1 酸性酸化法	8
	5.2 アルカリ性酸化法	9
	6. 遊離炭酸 (Free CO_2)	11
	7. アルカリ度	12
	7.1 Mアルカリ度	12
	7.2 Pアルカリ度	13
	8. 塩素イオン (Cl^-)	14
	8.1 容量法（硝酸銀滴定法）	14
	8.2 比色法（チオシアン酸第二水銀法）	14
	9. 亜硝酸イオン (NO_2^-)	15

10.	硝酸イオン (NO_3^-)	16
11.	硫酸イオン (SO_4^{2-})	18
12.	アンモニウムイオン (NH_4^+)	21
13.	ナトリウムイオン (Na^+)	21
14.	カリウムイオン (K^+)	23
15.	カルシウムイオン (Ca^{2+})	24
16.	マグネシウムイオン (Mg^{2+})	25
17.	鉄 (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Total Fe)	26
18.	アルミニウムイオン (Al^{3+})	29
19.	ケイ酸 (SiO_2)	30
20.	リン (P)	32
V	研究資料	33
1.	過マンガン酸カリウム消費量の経時変化	33
2.	硝酸イオンの分析法について	39
3.	マグネシウムイオン滴定時における2~3の考察	45
4.	オーフェナントロリンによる鉄の定量について	46
5.	アルミニウムイオン定量法における発色条件および妨害元素について	48
6.	モリブデン黄法(ケイ酸)における発色条件および妨害元素の除去について	50

I 総 論

筆者らは当所で行なっている工業用水源調査において水質調査部門を担当しているが、水の分析は ppm オーダーの微量を取り扱うことが多いので、分析技術自体に種種困難な問題を含むことは当然である。一般工業用水の分析方法としては JIS K 0101 (1960) 「工業用水試験方法」に詳細な分析操作が規格化されているが、水中に存在する物質の状態を幾分とも明確にする立場から当所においては現地分析を重視し、それに適した方法を考案、あるいは JIS を骨子とした改良法などをおこなっており、昭和 34 年度化学課資料として第 1 版を作成したが、それ以後に追加した項目、あるいは新改良法なども多いので、ここに当所における「工業用水分析法」(工業用水源調査にともなう水質試験法)をまとめた次第である。なお当所の調査において現地分析および試験を行なっている項目はつぎの通りであるが、さらに他の成分についての現地迅速分析方法の研究を進めつつある。

pH, RPH, 導電率, 溶存酸素, 過マンガン酸カリウム消費量, 遊離炭酸, アルカリ度 (P および M), 亜硝酸イオン, アンモニウムイオン, カルシウムイオン, マグネシウムイオン, 鉄イオン, 比色ケイ酸, リン。

本分析方法記述にあたって参考とした主な図書は下記のものである。

JIS K 0101 (1960) 「工業用水試験方法」

三宅 泰雄 「水質化学分析法」 地人書館 (1960)
北野 康

半谷 高久 「水質調査法」 丸善 (1960)

大蔵 武 「工業用水の化学と処理」 日刊工業新聞社 (1959)

水道協会編 「飲料水の判定方法とその試験法」 (1955)

上野 景平 「キレート滴定法」 第 8 版 南江堂 (1961)

日本化学会編 「実験化学講座」 第 14 巻 地球化学, 丸善 (1958)

金原 均二
本島 公司 「天然ガス(調査と資源)」 朝倉書店 (1958)
石和田靖章

「化学実験学」 第 1 部第 12 巻

「地球化学」 515 頁 河出書房 (1941)

A. P. H. A., A. W. W., "Standard Methods for the Estimation of Water, Sewage and Industrial Waters." (1955)

- Brit. Stand. Institution. "British Standard Methods of Testing Water Used in Industry." (1956)
- F. Snell, C. Snell. "Colorimetric methods of Analysis" vol I, II, III (1958). (D. Van Nostrand Co.)
- E. B. Sandell "Colorimetric Determination of Traces of Metals" (1959) (Interscience publishers, Inc.)
- D. F. Boltz "Colorimetric Determination of Non metals" (1958) (Interscience publishers, Inc.,)

II 水質試験に必要な器具および試薬

1 現地分析用

- 1.1. 共通なもの；野帖，地形図，マジックインクその他文具類。
- 1.2. 試料水採取に必要な器具；試料容器，フリーサイズゴム管，ロート，ビーカー（ポリエチレン製），採水器など。
- 1.3. 携帯用水質試験器；試験器に組込まれるものはつぎの各試験項目の分析器具ならびに試薬である。pH，水温，溶存酸素，遊離炭酸，~~並~~アルカリ度，亜硝酸イオン，アンモニウムイオン，第一鉄イオンおよび第二鉄イオンなど。（第1図参照）

他現地分析成分の試薬器具類は別途用意する。

- 1.4. その他の器具および器機；携帯用光電光度計，携帯用pHメーター，電気水質計など。（第2図参照）

2 室内分析用

現地分析で行なう試験項目以外のものは，実験室に運んで室内分析を行なうが，この場合に使用する器具，試薬類は，各試験項目にそれぞれ記載されているのでここでは省略する。

（担当 池田）

水質試験器 携帯用

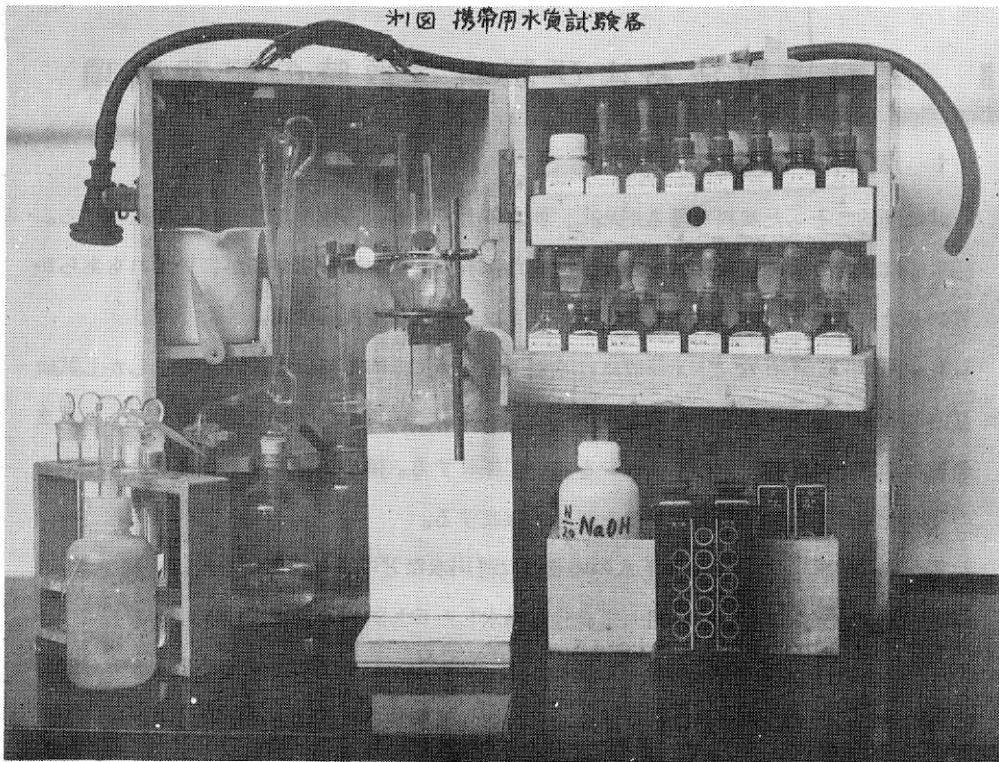
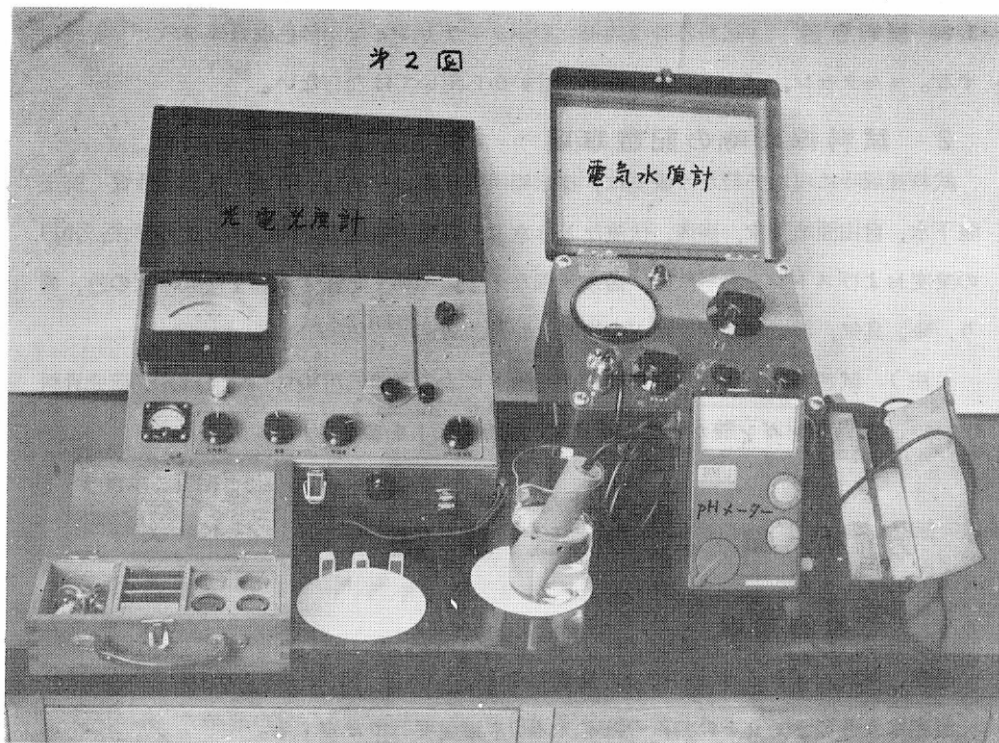


図 2



Ⅲ 試料採取法および試料採取時の記載事項

1 試料採取法

試験目的にそった試料を得るために、採水場所、時刻、方法などを考慮して採水する。採水には試料容器に直接採水するか、適当な採水器を用いて採水するが、いずれもあらかじめ十分に試料水で洗浄したものをうい2 ㍓以上の試料を採取する。

1.1. 河川・湖沼など；一般には水面下10～15cmの部分で採取する。しかし試験目的によって各種の深さのものを採水することもある。採水には採水器を密センしたまま適当な水面下に保持したのち、センを開いて採取する。橋や船を利用する場合には、流水の乱れを避けるために必ずその上流側で採取する。

1.2. 地下水；自由面地下水の場合には河川水などの採取法のように採水器を用いて採取するか、ポンプなどを利用して十分に揚水したのち試料容器に直接採取する。

自噴していない被圧地下水で連続運転していない水については、少なくとも30分間以上連続揚水したのちに試料を採取する。センから採取する時には5～10㍓放出後に採取する。

1.3. 試料容器；試料容器は共センのポリエチレンビンか無色硬質ガラスビンを使用する。コルクセン、ゴムセンは汚染しやすいから用いてはならない。^{注)}

2 試料採取時の記載事項

試料採取時に現地で行なう観測は、採水場所の位置、年月日、時刻、水源の性質（被圧地下水、自由面地下水、表流、伏流など）水源の概略（自噴の有無、ポンプの形式、井戸の深度およびストレーナー位置、揚水状態など）について記録する。また試料水の色、濁り、味、臭気、浮遊物の状態などを観察し記載する。

注) 試料容器およびそれに使用するセンによる有機的汚染については、「研究資料 1.過マンガン酸カリウム消費量の経時変化」を参照されたい。

(担当 池田)

Ⅳ 分析および試験法

1 一般的観察

温度、外観、ニオイおよび味などを観察する。

温度は5.0℃まで0.1℃刻みの検定済棒状水銀温度計で測定する。

外観は検水および水を50 mℓの無色ガラス円筒に別別に採取し、白紙上で上方から透視して清濁および色などを比較する。

ニオイは内容100～200 mℓの共セン三角フラスコに検水を約半量採取し、密センし強く振りませたのちただちにセンを開きニオイを検査する。この場合味の有無もあわせて行なう。

(担当 後藤)

2 PH および RPH

2.1 pH

2.1.1 ガラス電極法

市販のpHメーターは製造業者によりまたその形式により種種異なるから一般的にその操作法はきまっていない。pHメーターは、7.0のpH標準溶液を用いて標定したのち、少なくとももう一つの異なったpH標準溶液(たとえばpH4.0)でガラス電極の直線性を検し、その読みがこの計器の期待し得る正確度の範囲内であることを確かめておく。電極は検水で数回洗い、検水と電極との間に平衡が成立して示針が動かなくなったときの目盛を読みとる。

この方法は現在のところ検水が着色またはその他の理由^{注1)}により比色の困難な場合に用いている。

2.1.2 比色法^{注2)}

指示薬が一定の変色を示すのを利用して標準液と比較して測定する方法である。試料は比色用試験管に5 mℓ採取し指示薬約0.25 mℓを加え直ちに比色暗箱に入れ標準溶液と比較して測定する。精度は0.1まで測定できる。

2.2 R pH

検水を大気に対し平衡状態とした場合に示すpHでReserved pHという。検水を比色管にとり、よく振りませ溶存ガスなどを追い出したのち指示薬を加えpHと同じく比色測定する。

注1) コロイド状物質、遊離塩素、酸化性物質、還元性物質などが含まれる場合。

注2) 柴田式pH比色計。

(担当 後藤)

3 導電率 (電気伝導度)

オルガン式A、B-Ⅲ型電気水質計を用いて測定する。測定範囲は $100,000 \mu\text{v}/\text{cm}$ か

ら $0.09 \mu\text{v}/\text{cm}$ の範囲である。セルは低い方の値 $100,000 \mu\text{v}/\text{cm}$ から $90 \mu\text{v}/\text{cm}$ を測定するものと、高い方の値、 $100 \mu\text{v}/\text{cm}$ から $0.09 \mu\text{v}/\text{cm}$ を測定するものと
の2種あり、検水により使い分ける。測定は $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の範囲で行なう。測定目盛には
比導電率 ($\mu\text{v}/\text{cm}$) と比抵抗 (Ωcm) で表われる。

備考

導電率はおもに水中に溶けているイオンの量に支配される。したがって導電率
により大まかな溶存イオン量を推定することができるが、欠点としては電荷をもた
ない物質が多量に溶存している場合も導電率に影響をおよぼさないことである。

(担当 後藤)

4 溶存酸素 (Diss O_2)

溶存酸素とは水中に溶解している酸素をいう。水中に還元物質が共存しない場合には、
ウインクラー法を用い、汚水、還元物質などが共存するような場合には柴田ミラーの変法
注1) と、炭酸カルシウムと塩酸で発生させた炭酸ガスを利用して定量する方法注2) が
あるが、ここではウインクラー法について記す。

4.1 要 旨

硫酸マンガンとアルカリ性ヨウ化カリウム溶液とを検水中で作用させると、始めに生じ
た水酸化マンガンの白色沈殿が、溶解している酸素と反応してメタ亜マンガン酸となるが
つぎにこの溶液を酸性にすると酸素に対応するヨウ素を遊離する。このヨウ素をチオ硫酸
ナトリウム標準溶液で滴定し、これから酸素量を求める。

4.2 試薬および器具

硫酸マンガン溶液 (40%)

アルカリ性ヨウ化カリウム溶液；水酸化ナトリウム 100g とヨウ化カリウム 30g と
を水に溶解して 200ml にする。これはカラーガラスまたはポリエチレン製試薬ビンに貯
える。

酸素ビン；普通のビンと違う点は共センの下部をななめに切落してあることと、センの
すり合せを充分によくしてあること、従って採水に際し水をビンの口まで満たしてセンを
すると全く気泡を混ざることなく採取できることなどである。ビンの内容積は約 100ml
であるが正確な容積は 0.1ml の精度で各ビンに記入してあるから他のビンのセンと間違え
ないように番号をよく見てからセンをする。

4.3 操 作

検水を採取するのにポンプまたは採水器の流出口にゴム管をつけ、その先端を酸素ビンの底に入れ静かに水を流しこみビンの内部を検水で数回洗浄する。つぎに同じ操作を繰り返し水をビンの口からあふれさせながらゴム管を静かに取り去ったのち、硫酸マンガソ溶液 0.5 ml とアルカリ性ヨウ化カリウム溶液 0.5 ml を別別の 1 ml メスピペットでできるだけビンの底へ注入し残りの 0.5 ml は捨てる。注入と密センに際しては気泡の入らないように十分注意して手早く行なう。センをおさえビンを上下に激しく転倒させ沈殿と溶液とを十分まぜ合わせる。酸素があれば沈殿はカッ色を呈し、少なれば白色である。沈殿で完全に沈降して上澄ミ液が透明になるまで放置する。^{注3)} センを取り静かに上澄ミ液を捨てたのち塩酸 (1+1) 5 ml を加えて沈殿を溶解し、デンプン溶液を指示薬として $N/100$ チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。

計算式

$$\text{溶存酸素量 (ml/l)} = 0.05597 \times f \times n \times \frac{1000}{V-1.0} = 55.97 \times f \times \frac{n}{V-1.0}$$

$$\text{溶存酸素量 (ppm)} = 0.08 \times f \times n \times \frac{1000}{V-1.0} = 80 \times f \times \frac{n}{V-1.0}$$

$$n = \frac{N}{100} \times \text{チオ硫酸ナトリウム標準溶液使用量 (ml)}$$

V : 酸素ビンの容積 (ml)

備考 1. $N/100$ チオ硫酸ナトリウム標準溶液の 1 ml は酸素 0.005 g 原子、すなわち 0.008 mg の酸素 (O_2) に相当する。

備考 2. V から 1.0 を差引くことは試薬をそれぞれ 0.5 ml ずつ加えたため、実際には 1 ml の検水が流出したものと考えるからである。

注 1) 厚生省衛生検査指針。

注 2) 化学課資料 502 「天然ガス付随水分析法」参照。

注 3) 半日～1日放置しても差支えないが直射日光をさける。

(担当 後藤)

5 過マンガン酸カリウム消費量 ($KMnO_4$, cons.)

水中に有機物などが溶存しているとき、過マンガン酸カリウムはこれらを酸化する性質をもっている。したがって過マンガン酸カリウム消費量の多い水は、有機的に汚染した水であると考えられる。しかし有機物以外の亜硝酸、硫化物、第一鉄イオンなども過マンガン酸カリウムによって酸化されるので、一概に過マンガン酸カリウム消費量をもって、有機

物の量とすることはできない。この方法は試料採取後ただちに行なうことを原則とする。
(研究資料 1.2 参照)

5.1 酸性酸化法

5.1.1 要 旨

塩素イオンの含有量が 300 ppm 以下の検水を硫酸酸性にし、過マンガン酸カリウム溶液の一定量を加え、一定時間加熱したのち、消費された過マンガン酸カリウム量を測定する。

5.1.2 試 薬

硫酸(1+3)；水3容に硫酸1容をかきまぜながら徐徐に加えたのち水浴上で加熱し、微紅色を呈するまで $N/10$ 過マンガン酸カリウム溶液を加える。

シュウ酸ナトリウム標準溶液；標準試薬のシュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) をあらかじめ $150\sim 200^\circ\text{C}$ に $40\sim 60$ 分間加熱し、デシケーター中で放冷したのち $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 100% に対し 0.8375g をはかりとり、水に溶解してメスフラスコ(容量1ℓ)に入れ全量を1ℓとする。この溶液1mlは KMnO_4 0.3951mg ($=0.1\text{mgO}$) に相当する。

$N/80$ 過マンガン酸カリウム標準溶液； $N/10$ 過マンガン酸カリウム標準溶液(化学課資料 0 01 化学課分析法集録通則「 $N/10$ 過マンガン酸カリウム標準溶液の調製」参照) 125ml をメスフラスコ(容量1ℓ)に入れ水で1ℓにうすめる。力価の標定はつぎのようにして行なう。

水 100ml を三角フラスコ(容量 300ml) にとり、これに硫酸(1+3) 10ml を加え、つぎにピュレットを用いてこの標準溶液 5ml を加えて沸とう水浴中にフラスコを入れ 30 分間加熱したのち、ただちに別のピュレットを用いてシュウ酸ナトリウム標準溶液 10ml を加え、 $60\sim 80^\circ\text{C}$ に保ちながら、 $N/80$ 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。最後の一滴で微紅色を呈する点を終点とする。さらにこの溶液を用いて前回と同様な操作を繰り返し、第二回目の操作で要した $(5+X)\text{ml}$ から、次式によって $N/80$ 過マンガン酸カリウム標準溶液の力価 (f) を算出する。この力価は使用のつど標定する。

$$f = \frac{10}{5 + X}$$

5.1.3 操 作

検水 100ml を正確に正常な三角フラスコ(容量 300ml)^{注1)} にとり、硫酸(1+3) 10ml と $N/80$ 過マンガン酸カリウム標準溶液 10ml を正確に加えて沸とう水浴中に

フラスコを入れ、30分間加熱する。沸とう水浴中の水面は、つねに検水より上部にあたるようにする。

つぎにシュウ酸ナトリウム標準溶液10mlを正確に加え、60～80℃に保ちながら $\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定し、微紅色を呈する点を終点とする。注2)別に同一条件で蒸留水で空試験を行なう。

空試験で使用された $\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量(b_1 ml)と検水によって使用された $\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量(n ml)から、次式によって過マンガン酸カリウム消費量(ppm)を算出する。

$$\text{過マンガン酸カリウム消費量 (ppm)} = 0.3951 \times f \times (n - b_1) \times \frac{1000}{S}$$

酸素消費量として求めるときは次式で算出する。

$$\text{酸素消費量 (ppm)} = 0.1 \times f \times (n - b_1) \times \frac{1000}{S}$$

S ; 検水採取量 (ml)

注1) 使用に際してはよく洗ったのち蒸留水100ml、硫酸(1+3)10ml、

$\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液10mlを加え約5分間煮沸する。つぎにシュウ酸ナトリウム標準溶液で脱色したのち再び $\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液で微紅色を呈するまで滴加したものを、試験に供する前に内容液を捨てて使用する。

注2) 検水量は沸とう水浴中で30分間反応後の残留過マンガン酸カリウム標準溶液が添加量の $\frac{1}{2}$ 量以上残るように採取する。

5.2 アルカリ性酸化法

5.2.1 要 旨

検水中に塩素イオンが300ppm以上含まれている場合は、酸性で過マンガン酸カリウムを作用させると塩素イオンが酸化されるので、この場合は検水をアルカリ性にして一定量の過マンガン酸カリウム溶液を加え、一定時間加熱する。消費された過マンガン酸カリウム量の測定は、塩素イオンの酸化を防ぐために硫酸マンガン溶液を加えて、硫酸第一鉄アンモニウム溶液で還元し、室温に冷却してから過マンガン酸カリウム溶液で逆滴定を行なう。

5.2.2 試 薬

$\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液 ; 5.1酸性酸化法と同じ。

硫酸(1+3) ; 5.1酸性酸化法と同じ。

硫酸マンガン溶液；硫酸マンガン ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 90 g を水 200 ml に溶解し、リン酸 17.5 ml を加え、かきまぜながら硫酸 (1+1) 350 ml を加え、冷却したのち水で全量を 1 l とする。

硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液；硫酸第一鉄アンモニウム [$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 4.9 g を煮沸して冷却した水約 500 ml に溶解し、硫酸 8 ml を加え、煮沸して冷却した水で全量を 1 l とする。

この力価は使用のつど、つぎのように標定する。

この溶液 10 ml を正確に三角フラスコ (容量 300 ml) にとり、水 100 ml および硫酸マンガン溶液 25 ml を加え、 $\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液で微紅色を呈するまで滴定する。 $\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量 (n ml) から、次式によって力価 (f') を算出する。

$$f' = \frac{1.0}{f \times n}$$

f ; $\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液の力価

5.2.3 操 作

検水 100 ml を正確に清浄な三角フラスコ (容量 300 ml) にとり、水酸化ナトリウム溶液 (25%) をリトマス紙が青変するまで加え、さらに 2 ml を過剰に加えたのち、過マンガン酸カリウム標準溶液 10 ml を正確に加えて沸とう水浴中にフラスコを入れ、30 分間加熱する。沸とう水浴の水面は、つねに検水より上部にあるようにする。つぎにリトマス紙が赤変するまで硫酸 (1+3) を加えたのち硫酸マンガン溶液 25 ml を加え、硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 10 ml を正確に加え、室温まで冷却し、 $\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定し、微紅色を呈する点を終点とする。別に同一条件で空試験を行なう。

空試験によって使用された $\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液の量 (b l ml) と検水によって使用された $\frac{N}{80}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液の量 (n ml) から、次式によって過マンガン酸カリウム消費量 (ppm) を算出する。

$$\text{過マンガン酸カリウム消費量 (ppm)} = 0.3951 \times f \times (n - b) \times \frac{1000}{S}$$

酸素消費量として求める時は次式による。

$$\text{酸素消費量 (ppm)} = 0.1 \times f \times (n - b) \times \frac{1000}{S}$$

S ; 検水採取量 (ml)

(担当 池田)

6 遊離炭酸 (Free CO₂)

6.1 要 旨

水中に溶解している炭酸ガス (CO₂) を簡単な器具を用い、混合指示薬と水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。

6.2 試薬および器具

チモールブルー混合指示薬； チモールブルー 0.3 g とクレゾールレッド 0.1 g を水

400 ml に溶解する。

$\frac{N}{20}$ 水酸化ナトリウム標準溶液

採取ビン，試薬ビュレットは第 3 図参照。

照。

6.3 操 作

採取ビンに検水を十分に溢流させて採取し、手早く $\frac{N}{20}$ 水酸化ナトリウム標準溶液およびチモールブルー混合指示薬を満たした長足ビュレット付ゴムセンをする。この時排水口から検水があふれ出る。つぎに混合指示薬のビュレットコックを開き約 1 ml 注入し採取ビンを振りながら $\frac{N}{20}$ 水酸化ナトリウム標準溶液を少しずつ滴加してだいたい色 (pH 8.3) を呈するまで滴定する。この指示薬は黄色から紫色に変色するが中間色のだいたい色を終点とする。ただし本法は滴定の際濁りを生じた場合には適用できない。

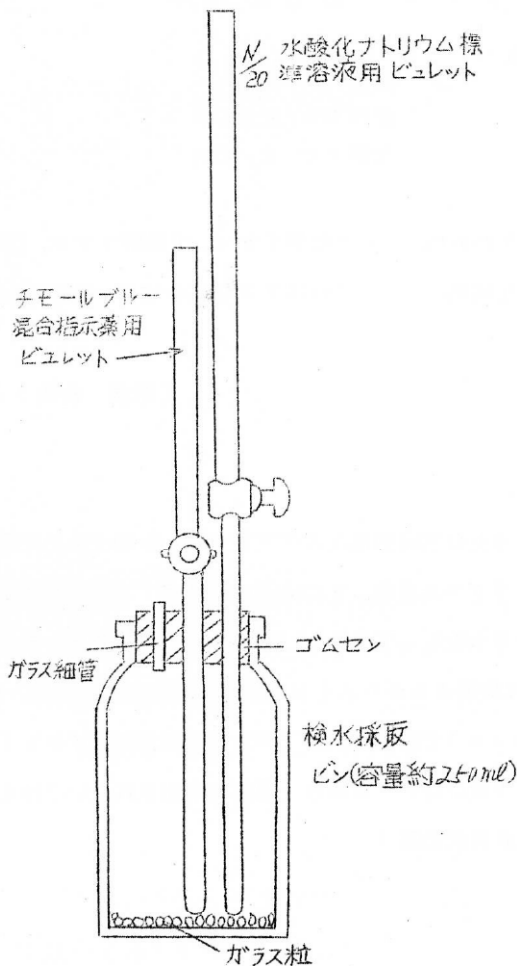
計算式

$$\begin{aligned} \text{遊離炭酸 (ppm)} \\ = 2.2 \times f \times n \times \frac{1000}{S} \end{aligned}$$

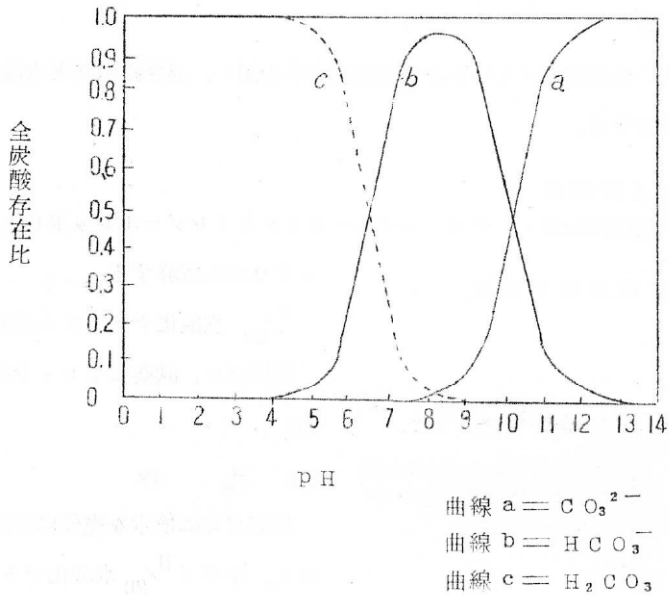
n ; $\frac{N}{20}$ 水酸化ナトリウム標準溶液使用量 (ml)

S ; 検出採取量 (ml)

第 3 図 遊離炭酸測定用装置



第 4 図 pH の変化と CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 の関係



備考 検水中の全炭酸および pH がわかれば pH と炭酸イオン、重炭酸イオン、遊離炭酸などは第 4 図に示すような関係がある。これは 25℃ における一般地下水にいえることである。

(担当 後藤)

7 アルカリ度

水中に含まれる水酸化物、炭酸塩、または重炭酸塩などのアルカリを中和するのに要する酸の量をアルカリ度という。酸のミリグラム当量、またはこれに対応する重炭酸イオン、炭酸イオンおよび炭酸カルシウムの ppm をもって表わし、M アルカリ度と P アルカリ度とに区別する。アルカリ度は JIS では炭酸カルシウム (ppm) で表示しているが、当所では P アルカリ度は炭酸イオン (ppm) で表示し、M アルカリ度は重炭酸イオン (ppm) で表示する。ただし P アルカリ度が存在する場合 (通常は検出されない) はその値を補正しなければならない。(後記計算式参照)

7.1 M アルカリ度

7.1.1 試薬

メチルレッド混合指示薬

$\frac{N}{50}$ 硫酸標準溶液

7.1.2 操作

検水の一定量を正確にビーカーに取りメチルレッド混合指示薬を約 0.2 ml 加える。この時検水が青色を呈するときは水酸化物、炭酸塩、または重炭酸塩が存在するためであるからよく振りまぜながら $\frac{N}{50}$ 硫酸標準溶液で滴定し検水が灰紫色 (pH 4.8) を呈するところを終点にする。

計算式

$$\text{重炭酸イオン (epm)} = \frac{1}{50} \times f \times n_1 \times \frac{1000}{S} \text{-----(1)}$$

$$\text{重炭酸イオン (epm)}^* = \frac{1}{50} \times f \times (n_1 - 2n_2) \times \frac{1000}{S} \text{-----(2)}$$

$$\text{重炭酸イオン (ppm)} = \frac{1}{50} \times f \times 61 \times n_1 \times \frac{1000}{S} \text{-----(3)}$$

$$\text{重炭酸イオン (ppm)}^* = \frac{1}{50} \times f \times 61 \times (n_1 - 2n_2) \times \frac{1000}{S} \text{-----(4)}$$

n_1 ; Mアルカリ度測定時の $\frac{N}{50}$ 硫酸標準溶液使用量 (ml)

n_2 ; Pアルカリ度測定時の $\frac{N}{50}$ 硫酸標準溶液使用量 (ml)

S ; 検水採取量 (ml)

* Pアルカリ度が測定される場合の計算式

7.2 Pアルカリ度

7.2.1 試薬

$\frac{N}{50}$ 硫酸標準溶液, フェノールフタレイン混合指示薬

7.2.2 操作

検水の一定量 (50 ~ 100 ml) を正確にビーカーに取りフェノールフタレイン混合指示薬約 0.2 ml を加える。この時検水が紫色を呈する時は炭酸塩か水酸化物が存在するためであるから $\frac{N}{50}$ 硫酸標準溶液で滴定し緑色を呈する点を終点とする。

計算式

$$\text{炭酸イオン (epm)} = \frac{1}{50} \times f \times n_2 \times \frac{1000}{S}$$

$$\text{“ (ppm)} = \frac{1}{50} \times f \times 60 \times n_2 \times \frac{1000}{S}$$

n_2 ; Pアルカリ度測定時の $\frac{N}{50}$ 硫酸標準溶液使用量 (ml)

S ; 検水採取量 (ml)

(担当 後藤)

8 塩素イオン (Cl⁻)

硝酸銀滴定法はクロム酸カリウムを指示薬として $N/10 \sim N/50$ 硝酸銀標準溶液で滴定する方法である。また 10 ppm 以下の塩素イオンの値は高く出る傾向があり不正確のため微量の測定にはチオシアン酸第二水銀による比色法を用いる。

8.1 容量法 (硝酸銀滴定法)

8.1.1 要 旨

この方法は 10 ppm 以上の塩素イオンを含む検水に適用する。検水にクロム酸カリウム溶液を加え硝酸銀標準溶液で赤カ^ッ色を呈することによって終点を判別する。

8.1.2 試 薬

クロム酸カリウム溶液 (10%)

$N/10 \sim N/50$ 硝酸銀標準溶液

8.1.3 操 作

検水^{注1)} 100ml を正確にビーカー (容量 300ml)^{注2)} に採取し、クロム酸カリウム溶液 (10%) 2~3滴を加え $N/50$ 硝酸銀標準溶液^{注3)} で滴定し、僅かに赤カ^ッ色を呈する点を終点とする。

$$\text{塩素イオン (ppm)} = 0.709 \times f \times n \times \frac{1000}{S}$$

n ; $N/50$ 硝酸銀標準溶液使用量 (ml)

S ; 検水採取量 (ml)

注1) 検水が酸性の場合は生成するクロム酸銀が溶解して終点が不明瞭になるので、炭酸カルシウムあるいは炭酸水素ナトリウムを加えて中和する。アルカリ性の場合には硫酸 (1+1000) で酸性にしてから前記操作を行なう。

注2) 終点の判別が困難な時は丸型蒸発皿をビーカーの代りに用い、クロム酸カリウム溶液 (10%) 2~3滴を加えた同量の水の色と比較しながら滴定を行なうとよい。

注3) 塩素イオン含有量 200 ppm 以上の検水の場合には $N/10$ 硝酸銀標準溶液を用いるか、あるいは検水を適当にうすめてから滴定する。

8.2 比色法 (チオシアン酸第二水銀法)

8.2.1 要 旨

本法は塩素イオン含有量 10 ppm 以下の場合に適用する。検水にチオシアン酸第二水銀と硫酸第二鉄アンモニウムを加えて塩素イオンによって遊離したチオシアン酸イオンが

第二鉄イオンと作用してだいたい色を呈する反応に基づく方法である。

8.2.2 試薬

塩素イオン標準溶液；特級塩化カリウム(KCl) 0.2103gを水に溶解しメスフラスコ(容量1ℓ)で1ℓにする。この溶液1mlは0.1mgの塩素イオンを含む。

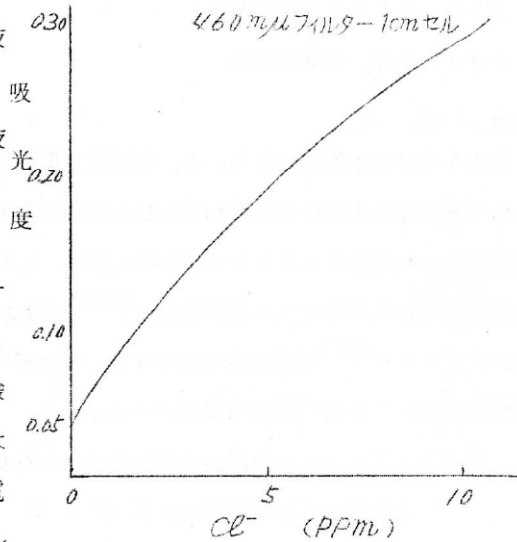
使用する際はこの標準溶液200mlを正確にとりメスフラスコ(容量100ml)中に入れ
第5図 検量線の一例
0.02mgの塩素イオンを含む。

チオシアン酸第二水銀アルコール溶液
(0.3%)

硫酸第二鉄アンモニウム6N硝酸溶液
(6%)

8.2.3 操作

検水20mlを共セン比色管にとりチオシアン酸第二水銀アルコール溶液(0.3%)と硫酸第二鉄アンモニウム6N硝酸溶液(6%)各2mlを正確に(注)加えよく振りまぜて発色させ、15分後に光度計で460mμフィルター、1cmセルを用い吸光度を測定する。



注) 検水の量に対してチオシアン酸第二水銀溶液および硫酸第二鉄アンモニウム6N硝酸溶液は正確に加えないと検量線が変化する。

(担当 後藤)

9 亜硝酸イオン (NO₂⁻)

9.1 要旨

検水に Griess, Rowlinson 試薬(以下G.R試薬と略す)を加え、生じたアゾ色素の赤紫色を520mμ附近の波長で吸光度を測定し、0.01~0.20ppmの亜硝酸イオンを定量する。0.20ppm以上を含む検水については、G.R試薬、アルコールの順で検水に添加し生じた赤紫色の吸光度を532mμ附近の波長で測定し、0.03~1ppmの亜硝酸イオンを定量する。

9.2 試薬および器具

亜硝酸イオン標準溶液；105～110℃で約4時間乾燥した亜硝酸ナトリウム(NaNO_2) 1.50gを水に溶解し、メスフラスコ(容量1ℓ)に入れ全量を1ℓとする。標準溶液は使用時につくる。使用に際しては標準溶液を100倍にうすめて用いる(1ml $\equiv\text{NO}_2^-$ 0.01mg)。

G、R試薬；酒石酸8.9g，スルファニル酸1g， α -ナフチルアミン0.1gをそれぞれ細粉にしてまぜあわせる。カッ色ガラスビンで暗所に保存する。

アルコール(99.5容量%)

ウケナ比色管，光電光度計

9.3 操 作

検水10mlを比色管にとり，G、R試薬60mgを加え，よくふりまぜ30℃に加温してから15分後に1cmセルに移して生じた赤紫色を517m μ フィルターで吸光度を測定する。亜硝酸イオン濃度が0.2ppm以上のときは，G、R試薬60mgを加え，よくふりまぜ30℃に加温してからアルコール5mlを加え，^{注1)}ふりまぜて15分後にアゾ色素の赤紫色を532m μ フィルター^{注2)}で吸光度を測定する。それぞれあらかじめ作っておいた検量線によって亜硝酸イオン(NO_2^-)の含有量を求める。

注1) アルコールの添加は亜硝酸イオン約0.3ppm以上の場合にアゾ色素の析出するのを防ぐためである。薬量 8

注2) アルコールを添加すると吸収極大は長波長側に移る。

備考1) G、R試薬，アルコールの添加順序を逆にすると最大着色度に達しない。

備考2) この方法は萩野堅；日化，82-838('61)を参考にした。

(担当 池田)

10 硝酸イオン (NO_3^-)

10.1 要 旨

この方法は検水をアンモニヤ性のpH1.02～1.12の間で，マンガンイオンを触媒として，亜鉛末を用いて還元する。この還元は定量的に行なわれる。これに改良Griess試薬を加えpH4附近でスルファニル酸でジアゾ化合物， α -ナフトールでアゾ化合物として生じたオレンジIの色を比色する方法である。

定量範囲は0.01～4ppm硝酸イオンである。

10.2 試薬および器具

アンモニア水

硫酸マンガン溶液；硫酸マンガン ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$) 1 g を酢酸 (5%) 100 ml に溶解する。

亜鉛末；-200メッシュの特級品

改良 Griess 試薬；0.1 g のスルファニル酸に少量の水を加え加温して溶解し、これに 0.08 g の α -ナフトールを 7.5 ml の酢酸に溶解したものを加え、水で 100 ml にうすめる。カッ色ガラスビンに保存する。保存期間は約 1 週間である。^{注1)}

硝酸イオン標準溶液；105~110°C で約 2 時間乾燥した硝酸カリウム (KNO_3) 1.65 g を正確にハカリとり、水に溶解しメスフラスコ (容量 1 l) に入れ、水を加えて全量を 1 l とする。その 10 ml をメスフラスコ (容量 1 l) にとり水で標線までうすめる。この溶液 1 ml は硝酸イオン (NO_3^-) 0.01 mg を含む。

光電光度計、ガラスろ過器、共セン付三角フラスコ (容量 100 ml)、比色管。

10.3 操 作

検水 5.0 ml を共セン付三角フラスコ (容量 100 ml) にとり、アンモニア水 2 ml と硫酸マンガン溶液 1 ml を加える (pH 10.6 位になる)。これに 0.2 g の亜鉛末を加え密センして 5 分間はげしくふりませ^{注2)}たのち、ガラスろ過器でろ過する。ろ液 10 ml を比色管にとり、改良 Griess 試薬 2.5 ml を加え (pH 4 位になる) よくふりませる。30 分間放置後 1 cm セルに移し、光電光度計で 476 m μ フィルターを用いて吸光度をはかり、あらかじめ作成した検量線から硝酸イオンの含量 (a) を求める。亜硝酸イオンも同時に定量されるので、亜硝酸イオン量 (b) の補正を行なう。

計算法

$$\text{硝酸イオン (ppm)} = a - (b \times 1.35)$$

注1) 古くなった試薬を加えると、検液に白濁を生ずるので使用できない。

注2) シェーカーを用いると、ふりませ条件が一定となるので都合がよい。

備考1) この方法の操作について他の方法などと比較検討した研究資料があるので参照されたい。(研究資料2参照)

備考2) この方法では NO_3^- から NO_2^- への還元が定量的に行なわれるから共存する NO_2^- を分解または酸化の前処理は必要ない。(研究資料2・1参照)

備考 3) この方法の妨害元素は、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} などで、このほか大量の
 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、ケイ酸イオンなどは負の影響がある。

(担当 池田)

11 硫酸イオン (SO_4^{2-})

11.1 要 旨

検水にクロム酸バリウムの酸懸濁液を加えて、硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈殿させる。つぎにカルシウムイオンを含むアンモニア水とアルコールを加えて過剰のクロム酸バリウムを完全に析出させる。沈殿を分離して、硫酸イオンと置換したクロム酸イオンを $370\text{ m}\mu$ の波長で吸光度を測定し、 $20\sim 100\text{ ppm}$ 硫酸イオンを定量する。 20 ppm 以下の硫酸イオンを含む検水については、過剰のバリウムを沈殿分離した口液にジフェニルカルバジドと塩酸を加えて発色させ $545\text{ m}\mu$ 附近の波長で吸光度を測定し、 $0.3\sim 2.0\text{ ppm}$ の硫酸イオンを定量する。本法の精度は 20 ppm 以下のものについては $\pm 0.2\text{ ppm}$ 、 $20\sim 100\text{ ppm}$ については 1% の誤差で定量できる。

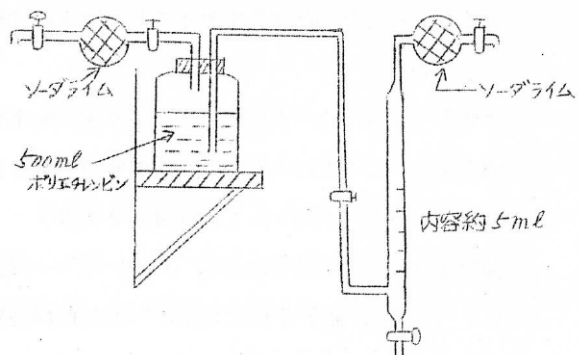
11.2 試薬および器具

クロム酸バリウム酸懸濁液；精製した^{注)}クロム酸バリウム 2.5 g を酢酸について 0.5 N 、塩酸について 0.01 N の混合溶液 200 ml (1 N 酢酸 100 ml と $\frac{1}{50}$ 塩酸 100 ml の混合溶液) を加えてよくふりまぜて懸濁液 ($\text{pH } 2.35$) をつくり、ポリエチレン製試薬ビンに保存する。

カルシウムを含むアンモニア水；塩化カルシウム ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) 1.85 g を蒸留したアンモニア水 (6 N) 500 ml に溶解し ($1\text{ mg } Ca^{2+}/\text{ml}$)、ポリエチレン製試薬ビンに密センし、第 6 図のように保存する。

硫酸イオン標準溶液；硫酸カリウム (K_2SO_4) を電気炉で、低温から除々に温度を上げて 800°C にし、恒量になるまで加熱する。その 1.815 g を正確にハカリとり水に溶解し、メスフラスコ (

第 6 図 カルシウムを含むアンモニア水の保存例図



容量1ℓ)に入れ、水で全量を1ℓとする。この溶液1mlは、硫酸イオン(SO_4^{2-})1mgを含むから通常100倍にうすめて使用する(1ml=0.01mg SO_4^{2-})。

ジフェニルカルバジド溶液；ジフェニルカルバジド[($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}$) $_2\text{CO}$]1gをエチルアルコール(95容量%)100mlに溶解し、安定剤として塩酸(1N)1mlを加え、カラービン中に保存する。この試薬は約2週間安定である。

注)クロム酸バリウムの精製法；クロム酸カリウム(K_2CrO_4)8gを水約800mlに溶解し、70~80℃に加温する。これに塩化バリウム($\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)10gを水約100mlに溶解して加温した溶液を、上澄み液の黄色がほとんどなくなるまで徐々に滴加して、クロム酸バリウムの沈殿をつくる。

この沈殿を温水約500mlで2~3回デカンテーションで洗浄したのち、さらにこの沈殿を冷水で2~3回遠心分離洗浄する。つぎにこの沈殿に塩酸(2N)100mlを加え、加温して溶解し(不溶性物質があれば口過する)。これに水を加えて約700mlとし、70~80℃に加温してアンモニア水(2N)約110mlをブロムチモールブルー指示薬の変色点(母液の一部で試験)まで徐々に加えて、クロム酸バリウムを再沈殿させる。この沈殿を前記と同様に操作して、よく洗浄する。これを105~110℃に約1時間乾燥してから、メノウ乳鉢で細粉化して、広口試薬ビンに入れて保存する。器具は一般定量法の場合には、遠心分離機、遠心分離用共セン付沈殿管(容量15ml)、ガラス口過器(ロート形)51G4、スポイト式ピペット(容量0.5ml)および光電光度計を用い、簡易定量法の場合にはウケナ比色管および光電光度計を用いる。

11.3 操 作

11.3.1 一般定量法

硫酸イオンを含む検水5mlを沈殿管にとり、これにクロム酸バリウム-酸懸濁液2mlを加えて(使用のたびによくふりまぜて一様になった懸濁液を2mlのホールピペットで手早くとって加える)ふりまぜ、2~3分放置する。つぎにカルシウムを含むアンモニア水(上澄み液)0.5mlを加えてふりまぜたのちアルコール(95容量%)5mlを加えて約1分間ふりまぜ、水道水中に沈殿管を浸して約10分間放置する。つぎに遠心分離機にかけ、上澄み液の黄色が濃いときは(20ppm以上の硫酸イオン)、この一部を波長370m μ 、1cmセルで吸光度を測定する。硫酸イオン濃度が20ppm以下のときは、遠心分離した上澄み液をガラス口過器で弱く吸引口過し、口液にジフェニルカルバジド溶液1mlと塩酸(

6 N) 0.7 ml を加えてふりまぜて発色させる。5 分後に 545 m μ ^{注1)} 付近で 0.5 cm のセルを用いて吸光度を測定し、あらかじめ作っておいた検量線^{注2)} によって硫酸イオンの含有量 (ppm) を求める。

注 1) 平間式光電光度計では 545 m μ 付近のフィルターは 532, 562 m μ しかない。感度は 562 m μ の方がよい。

注 2) 検量線の作り方；硫酸イオン標準溶液で 0.5 ~ 20 ppm 溶液の各濃度のもの 5 ml について本操作によって各溶液の吸光度を測定する。各溶液の硫酸イオン濃度と吸光度の関係をグラフ用紙にあらわす。なおクロム酸バリウムの固体試薬を新しくつくり直すときは検量線もつくり直す必要がある。

11.3.2 簡易定量法；検水 10 ml をウケナ比色管にとり、これにクロム酸バリウム一酸懸濁液 (使用のたびによくふりまぜる) 4 ml を加えてふりまぜ 2 ~ 3 分放置する。つぎにカルシウムを含むアンモニア水 1 ml を加えてふりまぜ、さらにアルコール (95 容量%) 10 ml を加えて約 1 分間ふりまぜる。約 10 分間放置して 5 種 C の乾燥口紙を用いて口過し、初めの 10 ml を捨て、あとの口液から 10 ml をホールピペットであらかじめ洗浄乾燥してある別のウケナ比色管に入れ、ジフェニルカバジド溶液 1 ml と塩酸 (6 N) 0.7 ml を加えて発色させ、3.1 の操作に準じて硫酸イオンの含有量 (ppm) を求める。

硫酸イオンが 20 ppm 以上のときは、クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) の黄色を 3.1 の操作に準じて吸光度を測定し硫酸イオン含有量 (ppm) を求める。

備考 1) この硫酸イオンの分析法は、岩崎岩次、内海嶮、萩野堅、日化 79 32 (58) によった。

備考 2) 妨害イオン；硝酸イオン、炭酸イオン、重炭酸イオンは、それぞれ 50 ppm 以上の共存は妨害する (炭酸、重炭酸両イオンは希塩酸を加え pH 4.8 にして煮沸すると追い出せる)。ヒ酸、セレン酸およびバナジン酸の各イオンと鉛イオンは微量でも妨害するので、前処理を行わなければならない。

リン酸イオン (PO_4^{3-} として) は 1 ppm でも吸光度約 0.07 の正誤差を与える。リン酸イオンを含む場合には、検水 5 ml に塩化カルシウム (0.2 N) 1 ml および水酸化ナトリウム溶液 (0.24 N) と炭酸ナトリウム溶液 (0.24 N) の等量混合液 1 ml を加えて 10 分間放置後遠心分離し、その口液を塩酸 (0.05 N) で中和したのち、水浴中で 10 分間加熱して炭酸ガスを除去する。冷却後 10 ml にうすめ、その 5 ml をとり、検液とする。

(担当 池田)

12 アンモニウムイオン (NH_4^+)

12.1 要 旨

本法は直接法で検水にアルカリ性ヨウ化第二水銀カリウム溶液（以下ネスラー試薬と略す）を加えアンモニウムイオンと作用させ、生成した橙黄色の錯塩の色を比色し、含量を求める。

12.2 試 薬

ネスラー試薬；ヨウ化カリウム 10 g を水 10 ml に溶解し、これに塩化第二水銀 (HgCl_2) 5 g を熱水 20 ml に溶解した溶液を少量ずつ加えてよく振りませ、生じた沈殿の一部が溶けず（赤色）に残る程度としたのち放冷する。これに水酸化カリウム 30 g を水 60 ml に溶解した溶液を加え、水で全量を 200 ml とする。さらに上記の塩化第二水銀溶液 0.5 ml を加えて、遠心分離して上澄み液を使用する。

酒石酸カリウム・ナトリウム溶液、（ロッシェル塩）（50%）

アンモニウムイオン標準溶液；塩化アンモニウム 0.2966 g を正確にはかりとり水に溶解してメスフラスコ（容量 1 l）に入れ水を加えて全量を 1 l とする。本溶液 1 ml は 0.1 mg のアンモニウムイオンを含む。

12.3 操 作

検水 20 ml を比色管に採取し酒石酸カリウム・ナトリウム溶液 1.0 ml を加え振りませ、つぎにネスラー試薬 1.0 ml を加え再び振りませる。この際空試験も同時に行なう。発色 20 分後 460 m μ フィルター、1 cm セルを用い光電光度計で吸光度を測定し、アンモニウムイオン含有量を求める。注)

注) 定量範囲は 0.1 ~ 1.2 ppm アンモニウムイオンであって、2 ~ 3 倍にうすめて定量できる程度の試料水は本法を適用し得るが、それ以上の多量のアンモニウムイオンを含む試料水は空気蒸留法を用いる。（化学課資料 502 「天然ガス付随水分析法」参照）。

（担当 後藤）

13 ナトリウムイオン (Na^+)

13.1 要 旨

本法はナトリウムイオンを含む溶液を噴霧して酸水素炎中に送りこみ、この炎から発す

る光を分光して589 m μ の波長部分を選びその強さを電氣的に直読し、標準溶液の場合と比較してナトリウムイオンを定量する方法である。0.5~10,000 ppmまで定量できる。

13.2 試薬および装置 (測定条件)

塩化ナトリウム標準溶液
; 標準塩化ナトリウム
(NaCl)を500~650℃
に加熱乾燥して、25417
 ϕ を正確にはかりとり、水
1 lに溶解するとNa⁺1,000 ppm

溶液ができる。この溶液を用いて1~10 ppmの溶液および10~100 ppmの溶液を作りポリエチレン試薬ビンに保存する。

日立製分光光度計 E P U 型 に炎光装置をつけて使用する。スリット巾は0.1 mm、燃料圧は酸素0.8 気、水素0.2 気、で燃焼する。分析線の波長は589 m μ 、アンチモンセシウム光電管を使用する。

13.3 操 作

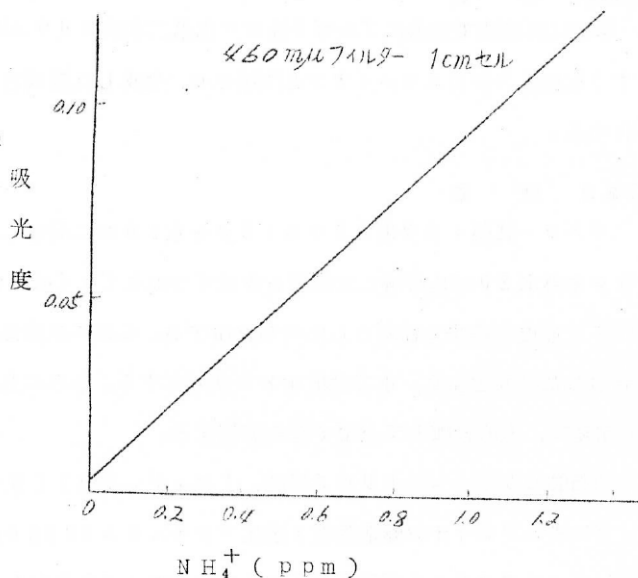
検水は沈殿物のないこと、また100 ppm以上の値を示す検水は、100 ppm以下の値になるようにすすめる。これを測定用キューベットに入れ、炎光分析装置にかけて値を読み、検量線^{注)}と対照して検水中のナトリウムイオンの量を定量する。

注) 標準溶液を用いて10 ppmを100%とした検量線(第8図)と、100 ppmを100%とした検量線(第9図)を作り、これら2つの検量線を用いて定量する。

備考1) 同じ室内でジンアイ、発煙、噴霧などを発生させたり、また喫煙などしないようにする。

備考2) 分析者の指、セッケン、試薬、口紙、洗い水などからナトリウムイオンが混入されることがあるから注意を要する。

第7図 アンモニウム検量線の一例

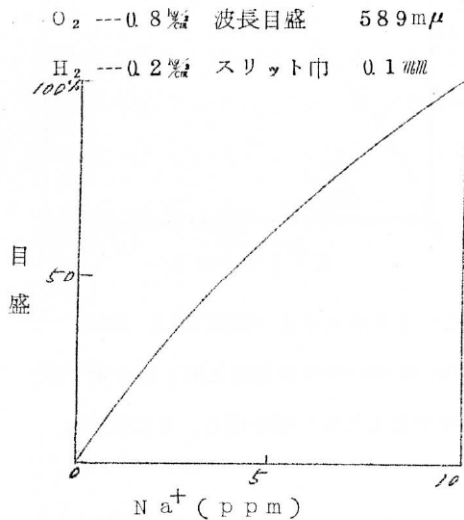


備考3) 検水中のナトリウムイオンの全濃度が同一でも、 Na^+ 589 m μ の光の強さは溶液の組成によって変化するから厳密にはナトリウムを塩化ナトリウム(標準溶液の組成)として溶存するようにしなければならない。

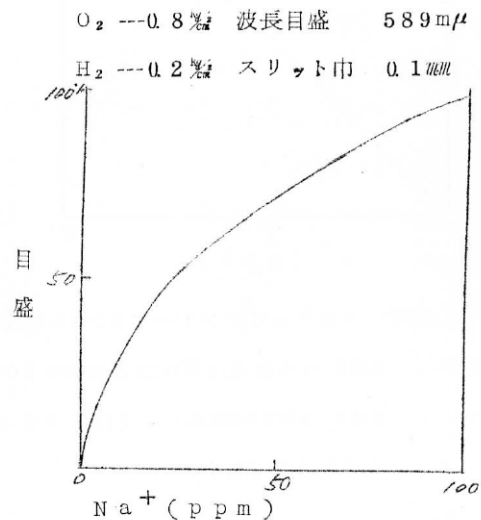
備考4) 干渉物質の障害作用は一般に検水をうすめることにより減少する。

備考5) 硫酸イオン(SO_4^{2-})として250 ppmまで共存しても100 ppmを100%とした検量線(第9図)には影響がない。

第8図 ナトリウム検量線の一例
(10 ppmの場合)



第9図 ナトリウム検量線の一例
(100 ppmの場合)



(担当 後藤)

14 カリウムイオン (K^+)

14.1 要 旨

カリウムイオンもナトリウムイオンと同様にして測定される。分析線は768 m μ の波長とセシウム光電管を用いるほかは、ナトリウムイオンと同様に操作して測定する。

14.2 試 薬

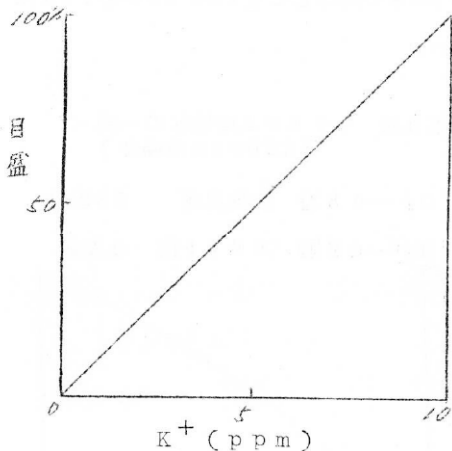
カリウム標準溶液 ; 特級塩化カリウム(KCl)を600°Cで加熱、放冷後1.906 gを正確にはかりとり、水1 lに溶解すると K^+ 1,000 ppm溶液ができる。この溶液を使用して、132のナトリウムイオン標準溶液と同じ濃度の標準溶液列を作る。

14.3 操 作

ナトリウムイオン測定法と同様に操作する。

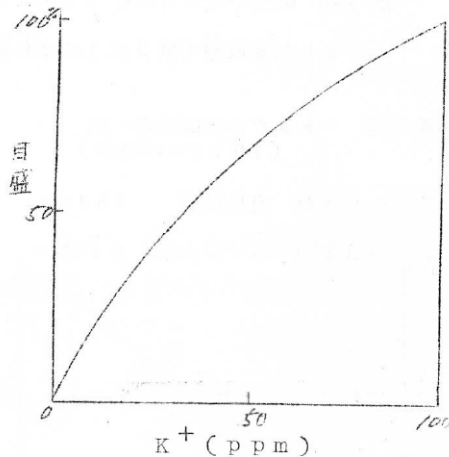
第10図 カリウムイオン検量線の一例
(10 ppmの場合)

O₂ ---0.8% 波長目盛 768 mμ
H₂ ---0.2% スリット巾 0.1 mm



第11図 カリウムイオン検量線の一例
(100 ppmの場合)

O₂ ---0.8% 波長目盛 768 mμ
H₂ ---0.2% スリット巾 0.1 mm



備考 カリウムイオン1~10 ppm溶液中にナトリウムイオン溶液100, 200, 500 ppmをそれぞれ加えた結果100 ppmについては標準線と同じ値を示すが、200, 500 ppmについてはカリウムイオンとして低い値を示し、その誤差は10%以内である。

(担当 後藤)

15 カルシウムイオン (Ca²⁺)

15.1 要 旨

カルシウムイオンの定量はNNまたはMXを指示薬としてEDTA標準溶液による直接滴定法を用いる。

15.2 試 薬

シアン化カリウム溶液(5%), トリエタノールアミン溶液(1+3), $\frac{M}{100}$ EDTA標準溶液, 緩衝溶液; 水酸化カリウム450gを水1ℓに溶解し, 8N溶液とする。

NN 指示薬

15.3 操 作

検水50ml^{注1)}を正確にビーカーに採取し, シアン化カリウム溶液^{注2)}(5%)を1~

2 ml, トリエタノールアミン^{注2)}(1+3) 1~2 mlを加えよく振り混ぜたのち緩衝溶液 4 mlを加え, pHを1.3以上に調節後, 指示薬 NN₁を加え $\frac{M}{100}$ EDTA標準溶液で滴定を行ない, 赤色から青色に変色する点を終点^{注3)}とする。

計算式

$$\text{カルシウムイオン (ppm)} = 0.4008 \times f \times n_1 \times \frac{1000}{S}$$

n_1 ; $\frac{M}{100}$ EDTA標準溶液使用量 (ml)
S ; 検水採水量 (ml)

注1) カルシウムイオン含有量の多い場合は検水の採取量を加減する。

注2) シアン化カリウム, トリエタノールアミン溶液はマスキング剤として加える (Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Mn²⁺ など)。

注3) NN₁指示薬の終点はもどる傾向にあるが始めの青色が終点である。

(担当 後藤)

16 マグネシウムイオン (Mg²⁺)

16.1 要 旨

エリオクロムブラックTあるいはチモールフタレインコンプレキソンを指示薬としてEDTA滴定法によって定量する。この場合マグネシウムだけでなくカルシウムも含量として滴定されるので, 15.3によって得たカルシウムの滴定量を差引いてマグネシウム量を求める。

16.2 試 薬

緩衝溶液 ; 塩化アンモニウム 6.75 g およびアンモニア水 5.70 ml に水を加えて 1 l とする。

塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%)

トリエタノールアミン (1+3)

シアン化カリウム溶液 (5%)

エリオクロムブラックT (以下EBTと略す)

チモールフタレインコンプレキソン (以下TPCと略す) ; 水溶液は不安定で短時間で分解するため, 硝酸カリウムを用いて乾燥状態で粉碎希釈(1+100)しカッピに保存する。

16.3 操 作

検水 50 ml を正確にビーカーにとり、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 1 ml^{注1)} トリエタノールアミン (1+3) 1 ml^{注2)} シアン化カリウム溶液 (5%) 1 ml^{注3)} を加え直ちに緩衝溶液 3~4 ml を加えて EBT^{注4)} あるいは TPC^{注5)} を指示薬として $\frac{M}{100}$ EDTA 標準溶液で滴定する。終点の変色は EBT では赤紫から完全に赤味の無い青色、TPC では青色から無色あるいは淡灰色である。この時の $\frac{M}{100}$ EDTA 標準溶液の使用量より 15.3 で求めたカルシウムの使用量を差引いてマグネシウム量を次式により算出する。

$$\text{マグネシウムイオン (ppm)} = 0.2432 \times f \times (n_2 - n_1) \times \frac{1000}{S}$$

n_1 ; $N.N.$ を指示薬として滴定したカルシウムに相当する $\frac{M}{100}$ EDTA 標準溶液使用量 (ml)

n_2 ; EBT あるいは TPC によって滴定したカルシウムとマグネシウムの合量に相当する $\frac{M}{100}$ EDTA 標準溶液使用量 (ml)

S ; 検水採取量 (ml)

注1) Fe^{3+} は EDTA と反応するが、 Fe^{2+} は Fe^{3+} に比して遙かに反応し難いので Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元するために用いる。

注2) Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} などがマスクングされる。

注3) Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} などがマスクングされる。とくに酸性の強い検水でなければトリエタノールアミン (1+3) 1 ml を加えることによりアルカリ性となるので緩衝溶液を加える前にシアン化カリウム溶液を加えても差支えない。

注4) Fe^{3+} が検水中にやや多量存在する場合、シアン化カリウム溶液を加えたならば、できるだけ手早く滴定を行なわないと終点が不明瞭になることがある。(EBT 指示薬の場合)

(研究資料 3.2 参照)

注5) Fe^{3+} が多量に存在する検水の際はこの指示薬を用いた方がよい。

(研究資料 3.3 参照)

(担当 藤貫)

17 鉄

天然水中の鉄の存在状態には、イオン状鉄(たとえば Fe^{2+} , Fe^{3+})、コロイド状鉄(たとえば $Fe(OH)_3$ のコロイド、コロイド状 $Fe(OH)_3$ に吸着した Fe^{2+} 、含鉄ケイ酸塩鉱物

の微粒子など)、有機鉄(たとえばフミン酸鉄)などが考えられているので、厳密に各状態の鉄を定量することは難しい。

ここでは採取地においてただちに試験を行なうことを原則として、第一鉄イオンの測定および溶存鉄イオン($Fe^{2+} + Fe^{3+}$)の測定を行ない、のちに塩酸酸性で加熱することによって全鉄を測定する。

17.1 要 旨

鉄の吸光光度定量法としては、チオン酸法、ニトロソR塩法およびオキシソ法など数多くの方法があるが、当所では $\alpha\alpha'$ ジピリジルより感度がよく、PHによる影響も少ない(研究資料4・2参照)O-フェナントロリンを用いて鉄(II)-O-フェナントロリン錯化合物の赤橙色測定する方法を行なっている。

17.2 試 薬

O-フェナントロリン溶液; O-フェナントロリン塩酸塩($C_{12}H_8N_2 \cdot HCl$) 1.2 g を水 1 l に溶解するか、またはO-フェナントロリン水塩($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) 1 g をエチルアルコール(95容量%) 100 ml に溶解し、水で1 l にうすめる。

緩衝溶液; 1 M 酢酸(酢酸 28.85 ml に水を加えて 500 ml とする)と1 M 酢酸ナトリウム溶液[酢酸ナトリウム($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) 68 g を水に溶解し、全量を 500 ml とする]を等量混ぜ合わせる。PHは約 4.6 である。

第一鉄イオン標準溶液; 硫酸第一鉄アンモニウム [$FeSO_4(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$] 7.02 g を正確にはかりとり水に溶解し、塩酸(1+1) 2 ml を加え、メスフラスコ(容量 1 l)に入れ、水で全量を 1 l とし、使用に際して 100 倍にうすめる(1 ml = 0.01 mg Fe^{2+})。

ウケナ比色管、光電光度計

17.3 操 作

17.3.1 全鉄 検水 50 ml を正確にビーカー(容量 100 ml)にとり、塩酸 1 ml を加えて 5 分間静かに煮沸する。冷却後アンモニヤ水(5 N) 2 ml を加えて 1 部中和したのち水で全量を 50 ml とする。これに塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%) 0.5 ml を加えて第二鉄イオンを還元する。ついで酢酸ナトリウム溶液(20%) 2.5 ml を加え PH を 4 付近に調節したのちO-フェナントロリン溶液 2.5 ml を加える。30分間放置後 510 m μ 附近(注1)の波長で吸光度を測り、検量線(注2)より全鉄量を求める。

17.3.2 溶存鉄イオン 検水 20 ml を正確にウケナ比色管にとり、塩酸ヒドロキシル

アミン溶液（10%）0.2 mlを加え水中の第二鉄イオンを還元する。これに緩衝溶液1 ml（pH4附近となる）およびオーフェナントロリン溶液1 mlを加え30分間放冷後、510 m μ 附近^{注1}の波長で吸光度を測定し検量線より溶存鉄イオンを求める。（この操作は試料採取後ただちに行なう）

17.3.3 第一鉄イオン 検水20 mlを正確にウケナ比色管にとり、溶存鉄イオンと同様に操作する。ただし塩酸ヒドロキシルアミンの添加を省略する。（この操作は試料採取後ただちに行なう）

注1) 平間光電光度計では495 m μ のフィルターで最大吸収を示した（研究資料4.1参照）。

注2) 検量線のつくり方；第一鉄イオン標準溶液で0.1～5 ppmの各濃度のものをつくり、各液50 mlに塩酸ヒドロキシルアミン溶液（10%）0.5 ml、緩衝溶液2.5 mlおよびオーフェナントロリン溶液2.5 mlを加え30分間放置後510 m μ 附近の吸光度を測定し、第一鉄イオン濃度と吸光度の関係直線をつくる。

備考1) 溶存鉄イオンおよび第一鉄イオンの測定は採取地においてただちに行なうものであるから、特に地下水試料の場合には地下に存在している状態に近い水中の鉄の各形態が測定できる。すなわち溶存鉄イオンから第一鉄イオンを差引いたものが第二鉄イオン（Fe³⁺）、さらに全鉄から溶存鉄イオンを差引くことによって、遊離イオン状でないコロイド状、酸化物、または有機物で保護された状態などで存在している各形態の鉄の総量が求められる。

備考2) 検量線は全鉄、溶存性イオン、第一鉄イオンの各検量線に共通に使用できる。

備考3) オーフェナントロリンはFe³⁺とも黄色の錯化合物をつくるが、一般の天然水で存在する程度のFe³⁺の量では無視してもよい。特殊な水、例えば酸性水でFe³⁺の量では無視してもよい。特殊な水、例えば酸性水でFe³⁺が安定に相当量含まれる場合には補正を要する。

（研究資料4.3参照）

備考4) 試料が着色水（フミン質などによる）の場合は塩酸酸性で加熱するとフミン質などが不溶解性になるので別できる。この口液を一度中性にしたのち検液にするるとよい。

備考5) 妨害イオン；鉄イオンの10倍量の銅、コバルト、クロム、亜鉛の各イオンおよびニッケルイオン2 ppmは妨害する。ビスマス、銀、カドミウム、水銀な

どの各イオンは、0-フェナントロリンと沈殿を生成するので存在しないほうがよい。シアンイオンと多量のリン酸イオンは妨害となる。

(担当 池田)

18 アルミニウムイオン (Al^{3+})

アルミニウムイオンの比色定量法としてはアルミノン、アリザリンS、オキシシンなどによる方法があるが、当所では最も再現性のよいオキシシン-ベンゼン抽出法を採用している。

18.1 要 旨

検水に亜硝酸ナトリウム溶液を加えて鉄を還元し、シアン化カリウム溶液、ホウ酸溶液を加えて妨害イオンをマスクングする。アンモニア水でpH8.5~9.5に調節したのちオキシシン-ベンゼン溶液を加えてアルミニウムオキシシン塩を抽出し、420 m μ における吸光度を測定する。

18.2 試 薬

亜硫酸ナトリウム溶液(飽和)

シアン化カリウム溶液(10%)

ホウ酸溶液(飽和)

オキシシン-ベンゼン溶液; オキシシン2.5gをベンゼン500gに溶解して着色ビンに貯える。

アルミニウム標準溶液; 硫酸カリウム, アルミニウム [$K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$] 0.1760gを水に溶解して1lとする。この溶液のアルミニウム含有量をオキシシン容量法によって定めたのち10倍にうすめる。(1ml=1 μ g Al)

以上の試薬はオキシシン-ベンゼン溶液を除いていずれもポリエチレン製試薬ビンに保存する。

18.3 操 作

検水100ml (Alとして10 μ g以下)を正確に分液ロート(容量250ml)にとり、亜硫酸ナトリウム溶液(飽和)2mlを加え約5分間放置して第二鉄イオンを第一鉄イオンに完全に還元し^{注1)}、シアン化カリウム溶液(10%)1ml、ホウ酸溶液(飽和)2ml^{注2)}を加え、フェノールフタレインを指示薬としてアンモニア水(1+1)でpH8.5~9.5に調節後(変色後1~2滴過剰に加えると大体この範囲となる)オキシシン-ベンゼン溶液10mlを正確に加えて約1分間ふりまぜる。静置して2層に分離後ベンゼン相を光電光度計のセルに移し、420 m μ フィルターでベンゼンを対照液^{注3)}として吸光度を測定し、検

量線注4)よりアルミニウム含有量を求める。なお全操作を通じて空試験を行なう必要がある。

注1) Fe^{3+} が多量の場合は検水をビーカー(容量300ml)にとり亜硫酸ナトリウム溶液(飽和)5mlを加えて加温し、冷却後分液ロートに移す。

注2) フッ素イオンのマスクング剤である。

(研究資料5・3・2参照)

注3) 空実験の抽出相を対照液としてよい。

注4) 検量線のつくり方。

アルミニウムの標準溶液(1ml=1 μ g Al)1~10mlの各種をとり、液量を約100mlとして以下本文操作に準じてオキシソールベンゼン溶液を加えて抽出し、アルミニウム濃度と吸光度との関係直線をつくる。

(担当 藤貫)

19 ケ イ 酸

天然水中には各種形態のケイ酸すなわちイオン状ケイ酸、コロイド状ケイ酸、コロイド状ケイ酸塩などが存在する。

イオン状ケイ酸はモリブデン酸と反応し黄色のケイモリブデン酸を生成するのでこれを比色で求めることができるが、コロイド状ケイ酸およびコロイド状ケイ酸塩はモリブデン酸と反応しないので重量法で求めるか、あるいは適当な処理を施してイオン状ケイ酸に変えてからケイモリブデン酸比色法によって求めなければならない。

19.1 イオン状ケイ酸(モリブデン黄法)

19.1.1 要 旨

検水を酸性とし、これにモリブデン酸アンモニウム溶液を加えてケイモリブデン酸の黄色を発色させ、420m μ における吸光度を測定してケイ酸含有量を求める。

19.1.2 試 薬

モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)；硫酸(1+5)および(1+1)

ケイ酸標準溶液；無水ケイ酸(SiO_2)0.2gを白金ルツボにはかりとり、無水炭酸ナトリウム3gを加えて融解したのち水に溶解して200mlとする。この溶液1mlはケイ酸1mgを含有するはずであるが、その一定量を取り重量法によりケイ酸を求め正確な濃度を決定したのち10倍にうすめて使用する。

上記試薬類はいずれもポリエチレン製試薬ビンに保存する。

19.1.3 分析操作

検水 50 ml を正確にビーカー（容量 100 ml）に採取し、硫酸（1+5）1 ml^{注1）} モリブデン酸アンモニウム溶液（10%）2 ml を加えてよくかきまぜ 10 分後にさらに硫酸（1+1）1 ml^{注2）} を加えてかきまぜ、2 分間以内に 420 m μ フィルターで吸光度を測定し検量線^{注3）} よりケイ酸量を求める。^{注4）}

注1) 検水中に第 1 鉄イオンが存在する場合はモリブデン酸アンモニウム溶液を加える前に過硫酸アンモニウム溶液（10%）0.5 ml を加えて酸化し第 1 鉄イオンによる妨害を除去する必要がある。（研究資料 6・2・2 参照）

注2) リン酸の妨害を除去するために用いる。ただし硫酸添加後は呈色がやや不安定となるので手早く吸光度の測定を行なわなければならない。（研究資料 6・2・1 参照）

注3) 検量線のつくり方

ケイ酸標準溶液各量（0.5~2.5 mg）をとり水で 50 ml にうすめ、硫酸（1+5）1 ml、モリブデン酸アンモニウム溶液（10%）2 ml を加え 10 分後に 420 m μ における吸光度を測定しケイ酸濃度と吸光度との関係直線をつくる。

注4) 本法は 10~50 ppm の範囲内のケイ酸定量に適しており、精度は $\pm 2\%$ である。（420 m μ フィルターで吸光度測定の場合）10 ppm 以下のケイ酸定量にはモリブデン青法が適している。

19.2. 全ケイ酸（重量法）

19.2.1 要 旨

検水に過塩素酸を加えて蒸発しケイ酸を沈殿させてその重量をはかり、これをフッ化水素酸で四フッ化ケイ素酸として揮散させ、その減量から全ケイ酸を算出する。

19.2.2 試 薬

過塩素酸（60%） 塩酸

フッ化水素酸

19.2.3 操 作

検水の適量（SiO₂として 10 mg 以上）を白金ザラ^{注1）}にとり、塩酸 5 ml と過塩素酸（60%）5~10 ml とを加え、蒸発濃縮して過塩素酸の白煙を十分に発生させる。冷却後水約 25 ml と塩酸（1+1）5 ml を加え煮沸して可溶性塩を溶解したのちこしわけ、沈殿を温

塩酸(1+50)で洗浄し過塩素酸を完全に除き^{注2)}つぎに温水で洗浄する。ろ紙および沈殿は白金ルツボ中で初めは低温でろ紙を灰化したのち温度を高め強熱して恒量とする。この時の重量を(a)mgとする。つぎに硫酸(1+1)数滴とフッ化水素酸5~10mlを加え蒸発乾固後再び強熱して恒量を求める。

この時の重量を(b)mgとし次式によってケイ酸の含有量を算出する。

$$\text{全ケイ酸 (ppm)} = (a - b) \times \frac{1000}{S}$$

S ; 検水採取量 (ml)

注1) 白金ザラの代わりに磁性蒸発ザラを用いてもよい。この場合は析出したケイ酸が蒸発ザラの表面に付着している場合があるから充分にこすり取るようにしなければならない。

注2) 過塩素酸が完全に除かれていないとろ紙を灰化する時に爆発飛散する恐れがある。

備考 全ケイ酸を定量する場合、検水をアルカリ性にして煮沸し、コロイド状ケイ酸をすべてイオン状ケイ酸にしてからパラニトロフェノールを指示薬として硫酸で中和後、以下19.1.3操作に準じてモリブデン黄を発色させて比色定量することができる。しかし懸濁しているケイ酸、ケイ酸塩などがある場合は、アルカリ性で煮沸しても全ケイ酸を定量することができないこともあるので、この場合は検水を白金ルツボで徐々に蒸発乾固し、炭酸ナトリウムを加えて融解したのち水に溶解し、パラニトロフェノールを指示薬として硫酸で中和後19.1.3操作に準じて比色を行ない全ケイ酸を求める。

(担当 藤貫)

20 リン (P)

20.1 要 旨

検水を酸性にしモリブデン酸アンモニウム溶液を加えてリンモリブデン酸を生成させこれを還元して生ずるモリブデン青を比色する。

20.2 試 薬

モリブデン酸アンモニウム硫酸混合溶液 ; モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)1容と硫酸(1+1)3容をまぜ合わせる。この混合溶液は無色でなければならず、あまり長時間は保存できないので使用のつどつくらなければならない。

塩化第一スズ溶液（1%）；塩化第一スズ（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）1.0 g を塩酸 10 ml に溶解し、水で 100 ml にうすめ、2～3 個の粒状金属スズを加えて着色ビンに保存する。（長期保存はできない。）

リン標準溶液；110℃で乾燥したリン酸二水素カリウム（ KH_2PO_4 ）0.4394g を正確にはかりとり少量の水に溶解し、防腐剤として硫酸 3 ml を加え水で 100 ml にうすめる。この溶液 1 ml は 1.0 mg の P を含むから使用のつど適当にうすめて用いる。

2.0.3. 操 作

検水 10 ml を試験管にとり、モリブデン酸アンモニウム硫酸混合溶液 3 滴を加えてよく振りまぜる。つぎに塩化第一スズ溶液 1 滴^{注1)}を加え振りまぜ、発色した青色を 10～20 分後^{注2)}標準溶液と比色する。

注1) 塩化第一スズはできるだけ少量加える。余り過剰に入れると液が濁る場合が多い。

注2) モリブデン青の最高着色度に達する時間は温度によって著るしく影響を受ける。温度の高い場合は約 10 分、低い場合は約 20 分要する。

（担当 藤貫）

V 研 究 資 料

1 過マンガン酸カリウム消費量の経時変化

資料水の過マンガン酸カリウム消費量（以下 $\text{KMnO}_4 \text{ cons.}$ と略す）の分析は現地の資料水をただちに検水として試験するのが本来の分析値である。これを一たん試料容器に採取して保存した場合は、どのように分析値が変化して行くかについて試料容器やセンの種類の変ったものについて検討を行なった。

試料容器として無色硬質ガラスビン、ポリエチレンビンが主として使用されるが、一定期間内に数十点もの試料水を採取しなければならないとき、経費の点その他でビールビンを使用することもあるので試料容器の種類として、無色硬質ガラスビン、ポリエチレンビン、ビールビンの 3 種類を用い、さらにビールビンのセンとしてコルク、ゴム、ポリエチレン、の 3 種類についてそれぞれ採取後の経時変化を実験した。

つぎに 30 余点の試料水について $\text{KMnO}_4 \text{ cons.}$ の現地測定を行なった結果と、ポリエ

チレンビンで2週間以上保存したものについて比較検討した。ビールビンを採水容器として用い、コルクセン、ゴムセンをした場合、特にコルクセンが予想以上の有機的汚染を生ずることがわかった。しかしビールビンでもポリエチレンセンをした場合は、無色硬質ビンを使用したのと同じ効果がある。30数点の現地分析結果とポリエチレンビンでの保存期間2週間以上のもので分析結果の比較によると、 KMnO_4 cons. の現地分析値が2 ppm以下のものは増加する傾向、4 ppm以上のものは減少する傾向がある。

1.1 実験方法

試料水として実験室に近い自由面地下水および実験室の蛇口から水道水を各20ℓをポリエチレンビンに採取し、20分以内に KMnO_4 cons. の測定を行なったのち、各種容器に空気の入らぬように試料水を満し密セン暗所に保存し、24時間後、3日後、7日後、14日後の経時変化を求めた。

実験に使用したビンは、無色硬質ガラスビン、ポリエチレンビン、およびビールビンに無処理コルクセン、しゃ沸(10分以上)したコルクセン、ゴムセン、ポリエチレン布で包んだゴムセン(ポリエチレンのセンをしたものと同じ効果があると考えられる)を使用したものである。ビールビンはよく洗浄したのち105~110°Cで30分以上加熱乾燥したものを使用した。

分析方法はいずれも厚生省令に基づいた「水道水飲料水の判定基準分析法」によった。

1.2 実験結果と考察

水道水を試料とした実験は8月下旬から9月中旬にかけての温度の高い時期で行ない、自由面地下水を試料とした実験は11月中旬から下旬にかけての温度のやや低い時期に行なった。実験の結果は第1表、第2表、第12図、第13図に示したが、塩素効果を考えねばならない水道水と、それのない自由面地下水のそれぞれの各容器の経時変化の傾向はほとんど差を認められない。すなわちコルクセンを使用したビールビンでは24時間後にすでに KMnO_4 cons. は1 ppm以上の増加が認められた。3日以上保存したものは夏期の実験では、3~15.2 ppmの範囲で原水値の10倍程度の値を示すものまで生じた。秋期の実験ではしゃ沸したコルクセンとただ洗浄しただけのコルクセンの両者を使用したものの経時変化を調べたが本質的には差が無いように思われる。ゴムセンをしたビールビンの場合はやはり増加の傾向があり、3日後までは0.5 ppm以内の増加にとどまっていたが、7日後は約1 ppm、14日後には約2.5 ppmの増加があり、保存期間と KMnO_4 cons. には明白な傾向線が得られた。ポリエチレンセンをしたビールビンおよび無色硬質

ガラスビンには採水容器の中では最も安定で、2週間後の分析値は原水の値と殆んど変わらなかった。ポリエチレンビンは比較的安定であるが、2週間以上保存したものには僅かに変化が認められた。

第 1 表

試料 8月28日採取水道水 (25℃)

採取直後のKMnO₄ cons. 1.29 ppm

		24時間後	3日後	1週間後	2週間後	3週間後(ppm)
ビールビン	コルクセン	2.43	4.65	3.55	15.2	3.46
〃	ゴムセン	1.30	1.36	2.23	3.09	4.11
ポリエチレン	ビン	1.20	1.20	1.36	1.47	2.66

(第12図参照)

第 2 表

試料 11月13日採取の自由面地下水(15℃)

採取直後のKMnO₄ cons. 1.59 ppm

		24時間後	3日後	1週間後	2週間後(ppm)
ビールビン	コルクセン	2.75	5.50	2.65	3.71
〃	しゃ沸したコルクセン	2.78	2.18	5.20	3.06
〃	ゴムセン	1.90	1.93	2.74	3.34
〃	ポリエチレンセン	1.59	1.47	1.59	1.56
ポリエチレン	ビン	1.63	1.68	1.56	1.94
無色硬質	ガラスビン	1.56	1.59	1.68	1.62

(第13図参照)

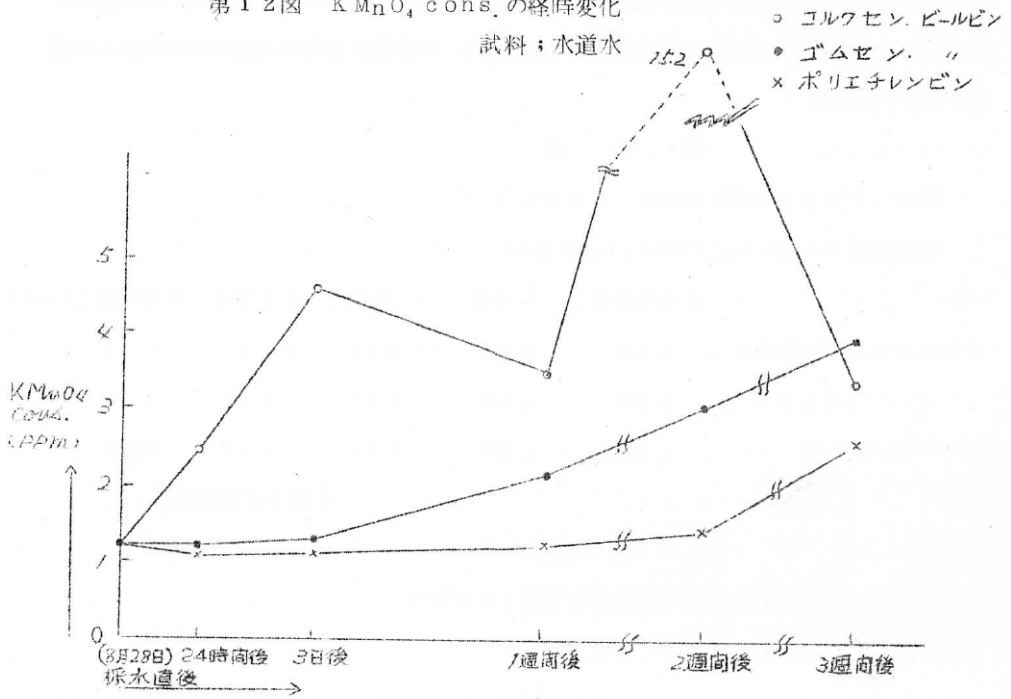
1.3 現地分析結果とポリエチレンビンで2~4週間保存経過後のKMnO₄ cons. 分析結果の比較

現地で採取直後にKMnO₄ cons.の測定を30数点について行なった。採取試料としては主に被圧地下水で、自由面地下水および河川の表流水も含まれる。採取容器には着色したポリエチレンビンを用い試料を満水して密セン保存したのちに一括して実験室に輸送した。試料水が実験室に着いてからただちにKMnO₄ cons.の測定を行なったがこの間採取後2~4週間を経過した。

1.3.1 分析方法

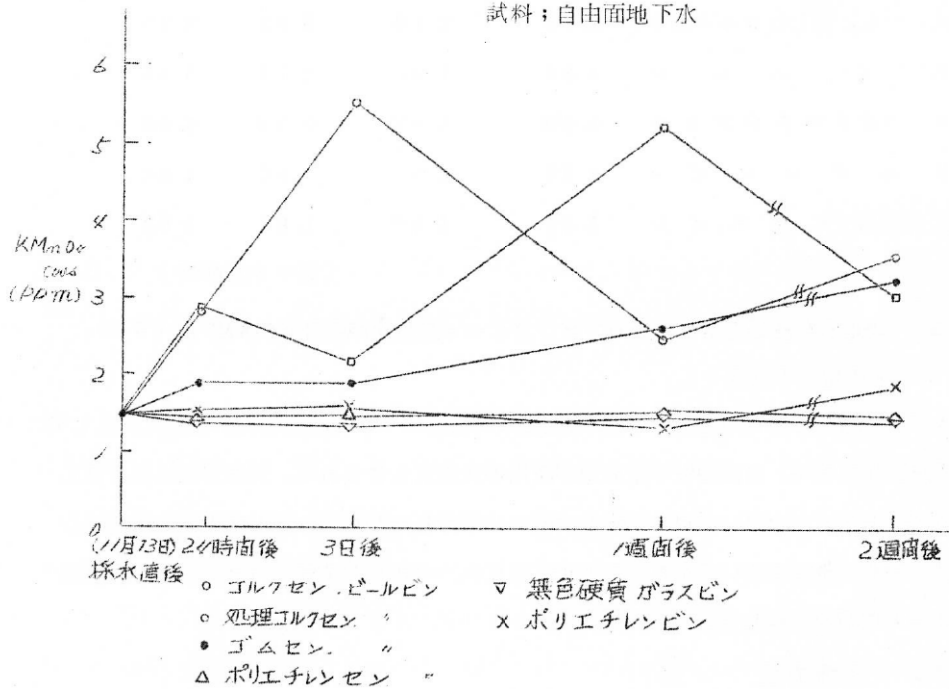
第12図 $KMnO_4$ cons. の経時変化

試料；水道水



第13図 $KMnO_4$ cons. の経時変化

試料；自由面地下水



現地での分析は、完備した実験室と異なり、いろいろ制約を受けることが多いので、分析法として、分析所要時間が短かく、熱源が比較的得られ易い電熱器を用いる飲料水判定規準の分析法によって行なった。使用器具および試薬はすべて実験室で用いたものである。なおこの方法による同一試料の繰り返しの実験値はつぎのようである。

第 3 表

同一試料繰り返し実験値（飲料水判定規準分析法）（ KMnO_4 cons.） (ppm)

1回	2回	3回	4回	5回	6回	7回	平均値	標準偏差
1.59	1.66	1.63	1.69	1.47	1.90	1.50	1.63	0.132

1.3.2 実験結果と考察

第 4 表

	現地分析値	ポリエチレンビン 保存後の 分析値	増減値		現地分析値	ポリエチレンビン 保存後の 分析値	増減値
	(36.1024 ~11.2)	(11.14 ~11.15)	ppm		(36.1024 ~11.2)	(11.14 ~11.15)	ppm
1 ppm 以下 のもの	0.98	1.94	+ 0.96		1.01	1.84	+ 0.83
	0.85	1.82	+ 0.97		1.61	2.00	+ 0.39
	0.92	1.46	+ 0.54	2.00~3.99 ppm	2.50	1.78	- 0.72
	0.62	1.31	+ 0.68		2.82	3.56	+ 0.74
	0.92	1.30	+ 0.38		2.72	2.32	- 0.40
	0.54	2.00	+ 1.46		3.06	3.16	+ 0.10
1~1.99 ppm	1.23	1.59	+ 0.36		3.51	4.67	+ 1.16
	1.80	1.78	- 0.02		3.70	2.22	- 1.48
	1.09	1.50	+ 0.41		3.22	1.46	- 1.76
	1.87	3.19	+ 1.32	4~10 ppm	4.71	3.13	- 1.58
	1.08	1.34	+ 0.26		8.47	6.90	- 1.57
	1.45	1.66	+ 0.21		6.72	6.80	+ 0.08
	1.04	2.58	+ 1.54		4.72	4.64	- 0.07
	1.01	2.76	+ 1.75		5.09	5.08	- 0.01
	1.38	1.65	+ 0.27		4.01	3.81	- 0.20
	1.36	1.52	+ 0.16		4.77	1.20	- 3.57
	1.20	2.58	+ 1.38	10 < ppm	44.8	23.3	- 21.5

第5表 現地分析値(A)とポリエチレンビン2~4週間保存後の分析値(B)の差(増減値)の分布

グループ	A - B = ×				
	0.2 ppm >	0.2~0.4 ppm	0.4~0.8 ppm	0.8~1.5 ppm	1.5 ppm <
1 ppm >		1	2	3	
1~1.99 ppm	2	5	1	4	
2~3.99 "	1		2	2	2
4~10 "	3	1		2	1
10 < ppm					1

第6表 現地分析値とポリエチレンビン2~4週間保存後の分析値の増減値の分布のカテゴリ

グループ	増減値の分布							
	増加を示した個	%	平均値	0.2以下の個	%	減少を示した個	%	平均値
1 ppm >	6	100	0.83	0	0	0	0	0
1~1.99 ppm	11	85	0.87	2	15	0	0	0
2~3.99 "	2	29	0.95	1	14	4	57	1.34
4~10 "	0	0	0	3	37	5	63	1.73
10 <	0	0	0	0	0	1	100	2.15

現地分析値が2 ppm以下のKMnO₄ cons.を示す試料水は、その10%強のものだけが0.2 ppm以下の増減を示したにとどまり、その他の試料は全部増加している。増加したKMnO₄ cons.は平均0.85 ppmである。現地分析値2~3.99 ppmの試料水では増加したものより、減少した試料水の方が多くなっている。増加を示した試料水の増加値の平均は0.95 ppmで、減少を示した試料水の減少値の平均は1.34 ppmである。現地分析値が4 ppm以上の試料は0.2 ppm以下の増減値におさまったのは37%、その他は全部減少している。その減少した値の平均は1.73 ppmで現地分析値4.48 ppmの試料水は2.15 ppmも減少した。

実験結果は以上のようなものであるが、採水容器として比較的よく使用されるポリエチレンビンでも、KMnO₄ cons.の測定用には長く保存した試料水は使用しない方がよく、

KMnO_4 conc. の測定用には無色硬質ガラスビンで採取し、24時間以内に分析することが望ましい。

(担当 池田)

2. 硝酸イオンの分析法について

従来の硝酸イオンの定量法は、濃硫酸溶液法と硝酸イオンを亜鉛などを用いて亜硝酸イオンに還元し、G. R. 試薬あるいは改良 Griesse 試薬などで比色する方法に大別される。後者の方法では酸性溶液で還元を行なう方法が多く、亜硝酸イオンへの還元が不十分なため再現性が悪いという欠点があった。筆者は亜硝酸イオンへの還元が定量的に行なわれると報告している Middleton の方法^{*}について追試を行なうと同時に、酸性溶液で還元を行なう方法の還元率の測定を行ない、併せて亜硝酸イオンの発色試薬などについて比較検討を行なった。

* K. R. Middleton, Chemistry & Industry, 24, 1147 (1957)

2.1 還元率の測定結果と考察

還元率の測定をしたのは、検水に直接亜鉛末を含んだ G. R. 試薬を加えて比色する方法と酢酸ナトリウムを加えて pH 5~6 に保って、亜鉛で還元を行なう方法である。また追試を行なった Middleton 法についても還元率を求めた。

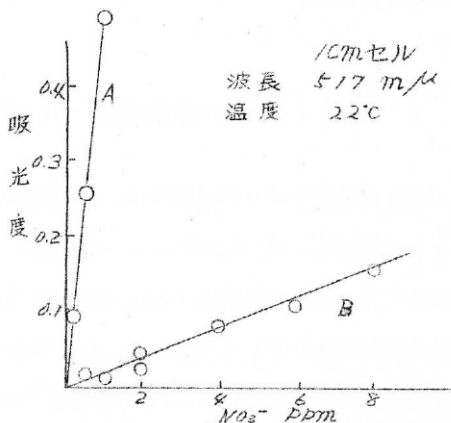
まず亜鉛末を G. R. 試薬に加えて還元を行なう方法については、各濃度の硝酸イオン標準溶液を用意し、これに G. R. 試薬 100 に対し亜鉛末 1.5 の割合で混合した試薬を加えてふりまぜ生じた赤紫色を 30 分後に測定した。この吸光度が、亜硝酸イオン標準溶液を G. R. 試薬で発色させた吸光度のいずれの濃度に相当するかを比較した結果を第 7 表・第 14 図に示す。この条件の還元率は 7% 前後の低率であった。温度その他同一条件で行なった測定結果でも 1 ppm 以下の低濃度の硝酸イオンでは 50% 以上の誤差を生ずることも考えられる。

酢酸ナトリウムを加えて pH 5~6 に保って亜鉛末を加えて還元をする方法については、つぎのようにして求めた。硝酸イオン標準溶液 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ppm の各濃度のもの、おのおの 25 ml に硫酸アニリン溶液 2 ml, 酢酸ナトリウム 1 g を加え溶解し、粉末亜鉛 2 g を加えて T. S 式ジェーカーで 1 分間ふりまぜ、10 分間放置したのち、ガラスろ過器で吸引ろ過する。ろ液に、塩酸 (6 N) と酢酸 (6 N) の等量の混液 2 ml を加え、15 分間放置したのち α -ナフチルアミン溶液 1 ml を加えて発色させ、20 分後に 532 m μ フィ

第 7 表

原液中の NO ₃ ⁻ の濃度 (ppm)	NO ₃ ⁻ に還元された NO ₃ ⁻ の濃度 (ppm)	還元率 (%)
1	0.02	2
	0.06	6
3	0.20	6.7
	0.24	8
5	0.35	7
	0.30	6
7.5	0.53	7
	0.47	6.3

第 14 図 還元率の測定 (1)

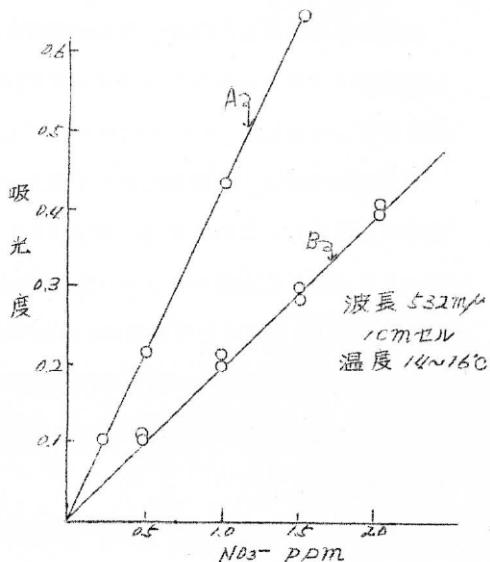


A 亜硝酸イオン標準溶液を G. R. 試薬で発色 (PH 2.3)
B 硝酸イオン標準溶液を亜鉛 + G. R. 試薬で還元発色

第 8 表

原液中の NO ₃ ⁻ の濃度 (ppm)	NO ₃ ⁻ に還元された NO ₃ ⁻ の濃度 (ppm)	還元率 (%)
0.5	1回目 0.24	48
	2 " 0.20	40
	3 " 0.23	46
1.0	1 " 0.49	49
	2 " 0.47	47
	3 " 0.44	44
1.5	1 " 0.70	47
	2 " 0.68	45
	3 " 0.66	44
2.0	1 " —	—
	2 " 0.92	46
	3 " 0.95	47.5

第 15 図 還元率の測定 (2)



A₂ 亜硝酸イオン標準溶液を酢酸アニリン α-ナフチルアミンで発色
B₂ 硝酸イオン標準溶液を pH5~6 で還元酢酸アニリン α-ナフチルアミンで発色

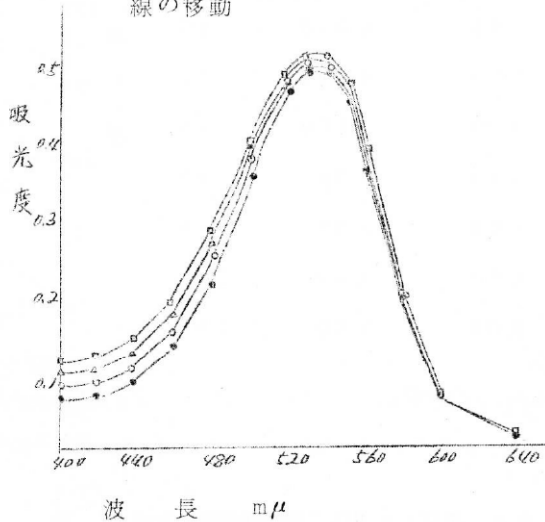
ルターを用いて吸光度を測定した。この操作を還元時の温度 14~16°C の条件で、三回繰返して行なった。また一方、亜硝酸イオン標準溶液で硝酸イオンの 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ppm

の濃度に相当するものをつくり、各溶液の2.5mlをとり、酢酸(5N)、酢酸アニリン溶液各2mlを加え、15分間放置後 α -ナフチルアミン溶液1mlを加えてよくふりませ、還元した場合と同様に吸光度を測定した。これと硝酸イオン標準溶液を還元した吸光度と比較し、亜硝酸標準溶液の吸光度のいずれの濃度のものに相当するかを調べ第8表、第15図を得た。還元率は45%前後を得た。

備考 この方法による NO_2^- の呈色はpHによって僅かであるが色調が変化する。しかし最大吸収を示すのは530m μ 付近で殆んど移動しない。

(第16図参照)

第16図 酢酸アニリン、 α -ナフチルアミンによる NO_2^- 呈色のpHによる吸収曲線の移動



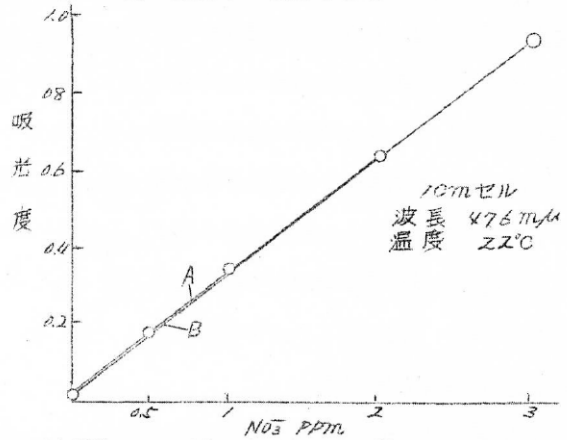
- pH 2.5
- pH 3.1
- △ pH 3.3
- pH 3.55

Middleton法の追試は、本文の硝酸イオン分析法に従って実験を行ない、0.05~3.00 ppmまでの各硝酸イオン標準溶液について吸光度を測定した。亜硝酸イオン標準溶液についても、硝酸イオン0.05~3.00 ppmに相当する各溶液をつくりこれらについて硝酸イオンを分析した方法と同じ方法で実験を行ない吸光度を測定した。この場合も硝酸イオンの吸光度測定結果が、亜硝酸イオンの吸光度測定結果のどの濃度に相当するかを調べて還元率を測定した。この結果を第9表および第17図に示す。この還元率はほぼ95%以上であった。

第 9 表

原液中の NO ₃ ⁻ 濃度 (ppm)	NO ₂ ⁻ に還元 された濃度 (ppm)	還元率 (%)
0.05	0.045	90
0.10	0.095	95
0.20	0.190	95
0.40	0.38	95
1.00	0.98	98
2.00	1.99	100
3.00	3.00	100

第 17 図 還元率の測定 (3)



A 亜硝酸イオン標準液をスルファニル酸、 α ナフトールで発色
 B 硝酸イオン標準液をアンモニア性 (pH10.6) で還元
 スルファニル酸、 α ナフトールで発色

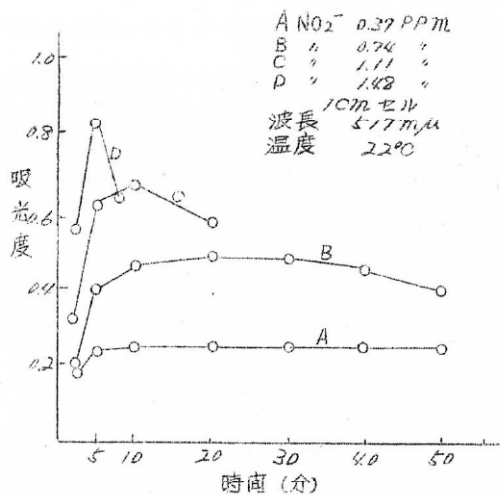
2.2 還元した NO₂⁻ の発色試薬について

G. R. 試薬と改良 Griess 試薬の比較を行なった。すなわち亜硝酸イオン標準溶液 0.1, 0.2, 0.3 ppm について G. R. 試薬 70 mg を加えたものと、改良 Griess 試薬 2.5 ml を加えたものの最高発色時の吸光度を比較すると、G. R. 試薬によるものの方が、感度の点がすぐれている (第 10 表)。

第 10 表

濃度 ppm	NO ₂ ⁻ の (517 mμ) (476 mμ)	
	G. R. による 吸光度	改良 Griess による吸光度
0	0.015	0.026
0.1	0.082	0.074
0.2	0.149	0.119
0.3	0.215	0.166

第 18 図 G. R. 試薬による NO₂⁻ の呈色の経時変化



しかしG. R. 試薬を用いた時には NO_2^- として0.4 ppm以上の濃度になると、アゾ色素の析出が起り吸光度測定はできない。(注)

またG. R. 試薬による亜硝酸イオン発色後の安定性を実験して第18図を得た。この呈色の安定性については、改良Griess試薬によるものの方が安定である(第10表)。

第10表 改良Griessによる呈色の経時変化(温度22°C, 波長476 m μ)

NO ₂ ⁻ の濃度 ppm	10 mm セル			
	試薬添加5分後の吸光度	〃 15分後	〃 30分後	〃 24時間後
0	0.025	—	0.030	0.040
0.74	0.351	0.360	0.360	0.367
1.48	0.654	0.674	0.674	0.675
2.22	0.945	0.950	0.950	—
2.96	1.25	1.26	1.26	1.26
3.70	1.5	1.5	1.5	1.5

注 萩野堅; 日化 82, 841, (61)によればG. R. 試薬を加えたのちエタノールを添加することによってアゾ色素の析出を防ぎ0.02~0.7 ppm NO₃-Nが測定可能となる。

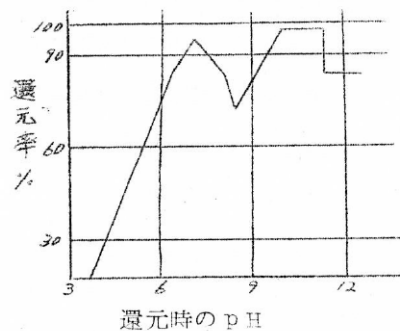
2.3 Middleton 法の定量条件

還元率および呈色の安定性などの点で、Middleton法が最もすぐれているので本分析法にとり入れた。この方法による定量条件については、第18図および第11、第12-a, b表の実験結果を参照されたい。

第11表 還元時の温度による影響
12-a (ふりまぜ時間*5分
亜鉛末0.2g, pH10.7)

還元温度	10°C	20°C	25°C
NO ₃ ⁻ 1 ppm溶液の吸光度	0.359	0.352	0.350

第18図 硝酸イオンの還元時におけるpHの影響 (Middleton文献より)



第12表 ふりませ時間^{*}の影響(亜鉛末0.2g pH10.7 温度20℃)

ふりませ時間 (min)	1	2	3	4	5
NO ₃ ⁻ 1ppm溶液の吸光度	0.300	0.347	0.349	0.352	0.351

* T. S式シェーカーでふりませを行なった。

これらの結果によると、ふりませ時間は2分以下の場合には還元が不充分であることが考えられるが、3～5分ではふりませ時間による影響はほとんど認められない。還元時の温度による影響も小さいが、亜鉛末の量、ふりませ時間、温度条件などについては検量線をつくる時と同一条件で実験を行なうようにした方がよい。

この方法による妨害元素は、実験の結果ナトリウムおよびカリウムの塩化物、硫酸塩は2g/l含まれていても影響しないが、Mg²⁺は50ppmで比色値6%減、Ca²⁺は100ppmで4～5%の負の影響が認められた。このほか酸化あるいは還元因子などが考えられるが、一般の地下水、河川水程度の水質では呈色に影響は殆んどないと考えられる。

亜硝酸イオンが硝酸イオンと共存する場合は、共存する亜硝酸イオン値に1.35倍したものの(NO₂⁻に相当するNO₃⁻に換算される)を補正すればよい。実験を行なった結果は、第13表に掲げたが、理論値と実験値の差は0.04ppm以内におさまっている。

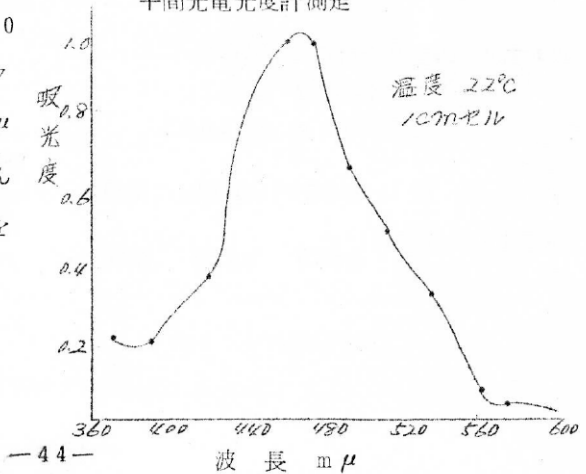
第13表 亜硝酸イオンが共存する場合の実験例

NO ₃ ⁻ 濃度 ppm	共存NO ₂ ⁻ 濃度 ppm	検出NO ₃ ⁻ 濃度 ppm	NO ₂ ⁻ 補正後のNO ₃ ⁻ 濃度 ppm	誤差 ppm
1.00	0.50	1.63	0.96	-0.04
2.00	0.50	2.66	1.99	-0.01
3.00	0.50	3.64	2.97	-0.03

備考 オレンジIの吸収曲線を平間式 第19図 オレンジIの吸収曲線(NO₃⁻3ppm溶液)平間光電光度計測定

光電光度計で測定した。波長470mμ附近で最大吸収を示すが、フィルター460mμおよび476mμのいずれを用いても吸光度に殆んど差がない。ここでは476mμを用いた(第19図参照)。

(担当 池田)



3 マグネシウムイオン滴定時における2～3の考察

EBT指示薬で Fe^{3+} 共存時の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 滴定において、しばしば終点の変色不明瞭あるいは“戻り”の現象が見受けられることがある。この原因について2～3の実験を試みた。

3.1 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を加えてから滴定するまでの時間による影響

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 混合資料溶液に Fe^{3+} 0.1 mgを添加して、塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%) 1 mlを加え、3、8、13分放置し、直ちにトリエタノールアミン(1+3) 1 ml、シアン化カリウム溶液(5%) 1 ml、緩衝溶液 5 mlを加え水で100 mlにしEBT指示薬を用いて滴定した場合、滴定値はいずれも同じであったが滴定後の呈色変化は約1分後に赤味を帯びてきた。このことから塩酸ヒドロキシルアミンによって Fe^{3+} は殆んど加えた直後に完全に還元されているものと思われる。

3.2 シアン化カリウム溶液を加えてから滴定するまでの時間による影響

3.1と同様の試料溶液(Fe^{3+} 0.1 mgを含む)に塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%) 1 ml、トリエタノールアミン(1+3) 1 ml、シアン化カリウム溶液(5%) 1 mlを加えて、3、8、13分放置し緩衝溶液 4 mlを加え水で100 mlとしEBT指示薬を用いて滴定した場合、滴定値はいずれも同じであったが滴定後の呈色変化はつぎの通りである。

3分放置した場合 ----- 滴定後約1分で赤味を帯びてくる。

8分放置した場合 ----- 滴定後約20秒で赤味を帯びてくる。

13分放置した場合 ----- 滴定後約10秒で赤味を帯びてくる。

この結果から塩酸ヒドロキシルアミンで還元された Fe^{2+} がシアン化カリウムを加えることにより $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を生成するが、長時間放置することにより酸化され一部に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ が生成してこれがEBTを酸化せしめて終点を不明瞭あるいは“戻り”を生ぜしめる原因となっているのではないかと考えられるので、シアン化カリウム溶液を加えたら直ちに滴定することが望ましい。1分以内に滴定するならば約3～4分間は赤味を帯びてこない。T. P. C.の場合はこれらの影響は全くなかった。

3.3 T. P. C.とEBTの滴定後の呈色変化の比較

Fe^{3+} の添加量を変化させて滴定後の呈色変化を比較した結果を第14表に示す。

滴定条件は1)と同様に、シアン化カリウム溶液を加えてから3分後に滴定を行なった。

この結果EBTの場合は0.5 ppm以上の Fe^{3+} が存在する時はできるだけ迅速に滴定する必要がある。T. P. C.の場合は滴定後10分位は安定であるが、 Fe^{3+} 1.5 ppm以上にな

第14表 EBTとTPCの比較

Fe ³⁺ 添加量 (ppm)	E B T	T P C
0	安定である。	安定である。
0.16	5分後にやや赤味を帯びる。	安定である。
0.33	2分後に赤味を帯び5分後に可成り濃くなる	15分後うすく青味が戻る
0.66	1.5分後赤味を帯びる。	10分後 "
0.99	1分後に赤味を帯び1.5分後に可成り濃くなる	" "
1.32	1分後に赤味を帯びてくる。	" "
1.65	終点附近で赤色よりねずみ色を帯びた青色に 変る。	T P Cを加えた時やや緑色を帯びた青色 となり、終点もうすい黄緑色が残る
1.98	"	"

ると滴定後黄緑色が僅かに残る。以上のことからFe³⁺が0.5 ppm以上存在する場合は、T、P、C指示薬を用いた方がよく、1.5 ppm以上共存する場合は塩化アンモニウム-アンモニア水で鉄を沈殿させて除いてから滴定した方がよい。

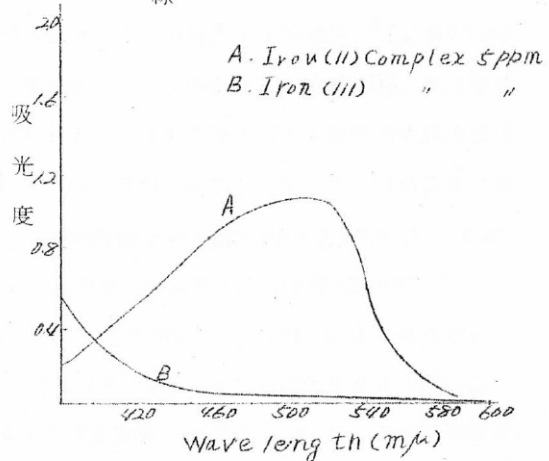
(担当 藤貫)

4 0-フェナントロリンによる鉄の定量について

4.1 鉄(II)-0フェナントロリン錯化合物の吸収曲線

0-フェナントロリンはFe²⁺と赤橙色の錯化合物をつくり510 mμ附近で最大吸収を示す。またこの試薬は鉄(III)-0フェナントロリンの黄色の錯化合物もつくり、紫外部に強い吸収を示す(第20図参照)。またこの吸収曲線を平間光電光度計で測定した結果を第21図に示したが、この場合には495 mμで最も強い吸収を示した。参考までにαα'-ジピリジルによる鉄の錯化合物の吸収曲線を併記したが、同じ鉄含有量では0-フェナントロリンの方が感度がよい。

第20図 鉄(II)-0フェナントロリンおよび鉄(III)-0フェナントロリン錯化合物の吸収曲線



4.2 PHの影響

塩酸、酢酸および酢酸ナトリウムの各溶

液を用いて pH を 1.4 ~ 6.1 まで調節し、第一鉄イオンを含む溶液をつくり、それに塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) と O-フェナントロリン溶液を加えて pH による呈色の影響を調べた。495 m μ フィルターを使用して測定した吸光度の変化を第 22 図に示す。

試薬添加 5 分後には pH 2.7 ~ 5 の範囲では既に最高着色度に達し、pH 2.7 以下および pH 5 以上では発色が遅くなる。試薬添加後 30 分間では最高着色度を示す pH 領域は広がり pH 2 ~ 5.5 となっている。

この場合も $\alpha \cdot \alpha'$ -ジピリジルで、同様に pH による影響を調べたものを第 3 図に併記したが、安定 pH 領域が広い点で $\alpha \cdot \alpha'$ -ジピリジルより、O-フェナントロリンの方がすぐれている。

4.3. 第二鉄イオンの影響

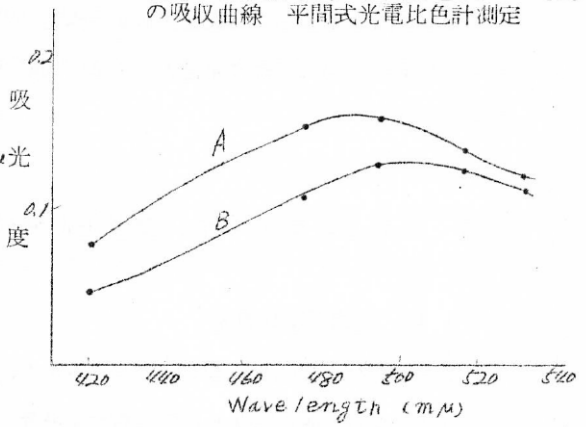
第一鉄イオンと第二鉄イオンが共存する溶液で、第一鉄イオンのみを求める場合、前述のように鉄(III)-O-フェナントロリンの黄色の影響が考えられるので第二鉄イオン標準溶液を使用して 495 m μ フィルターで吸光度を測定したので第 14 表に示す。

第 14 表 Fe³⁺ の影響

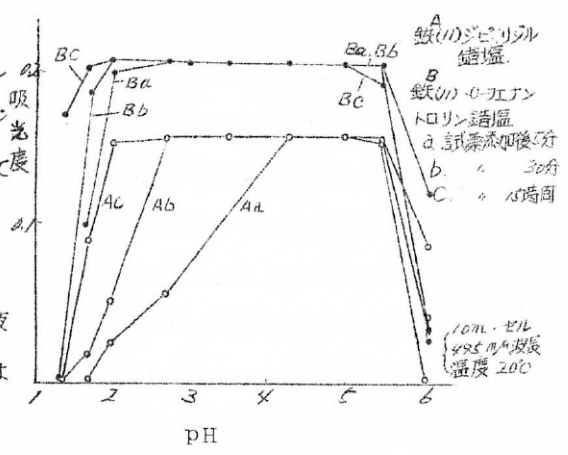
	O-フェナントロリンを加える前の吸光度	O-フェナントロリンを加えた後の吸光度
Fe ³⁺ 1 ppm	0.002	0.033
" 10 "	0.100	0.226

(495 m μ フィルター 1 cm セルで測定)

第 21 図 (Fe²⁺ 1 ppm) 鉄(II) O-フェナントロリン (A) および鉄(II)- α, α' -ジピリジル (B) の吸収曲線 平間式光電比色計測定



第 22 図 pH の影響 (Fe²⁺ 1.3 ppm)



4.4 呈色の安定性

第22図で示すように放置時間による吸光度の影響は殆んど認められなかった。pH 3～5では5分以内に完全に発色し、15時間経過したのちの吸光度の測定値も変化が認められない。

(担当 池田)

5 アルミニウムイオン定量法における発色条件と妨害元素について

5.1 抽出溶媒の選定

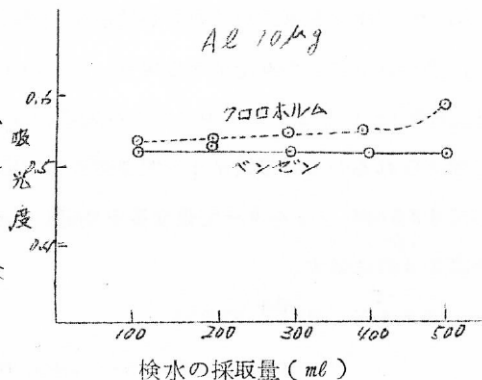
オキシソルムの抽出溶媒としてはクロロホルム、ベンゼンが最も多く用いられている。

クロロホルムを抽出溶媒として使用する場合、クロロホルムの水に対する溶解度が $10 \frac{g}{l} \doteq 67 \frac{ml}{l}$ (15°C)とやや大きいので、検水の採取量が一定でないと同量のアルミニウムでも吸光度が異なり正の誤差を与える。ベンゼンの場合は水に対する溶解度が $1.8 \frac{g}{l} \doteq 2 \frac{ml}{l}$ (25°C)でクロロホルムよりも遙かに小さい。Al³⁺ 10 μg をとり100-

500 mlの液量とし、オキシソルム溶液(3%) 1 mlを加えベンゼン、クロロホルム各25 mlで抽出を行ない吸光度を測定した結果を第23図に示す。この結果においてベンゼンが水に対する溶解度を有するにも拘らずほぼ一定値を示しているのは、水のベンゼンに

に対する溶解度もあるので非常に僅かな差にしかならないためと思われる。またクロロホルムの場合の溶解度の補正を行なった値よりもやや大きいのはクロロホルム中に約5～10%のアルコールが安定剤として添加されているためと考えられる。いずれにせよベンゼンの方が検水採取量の如何を問わず一定であり、ふりませたのちの分離時間も幾分早いようなので抽出溶媒としてベンゼンを選んだ。

第23図 検水採取量による吸光度の変化



5.2 抽出 pH

アルミニウムオキシソルムの生成する pH 範囲は 4.4～11.0 であり、pH 6.5～8.0 ではアルミニウムは一たん水酸化物を生成するがオキシソルム溶液を加えることにより徐々にアルミニウムオキシソルム塩に変わる。有機溶媒に抽出される pH 範囲は 4.5～11.0 であるが鉄イオンのマスクングにシアン化カリウムを使用することと、リン酸イオンが存在する場合 pH 8

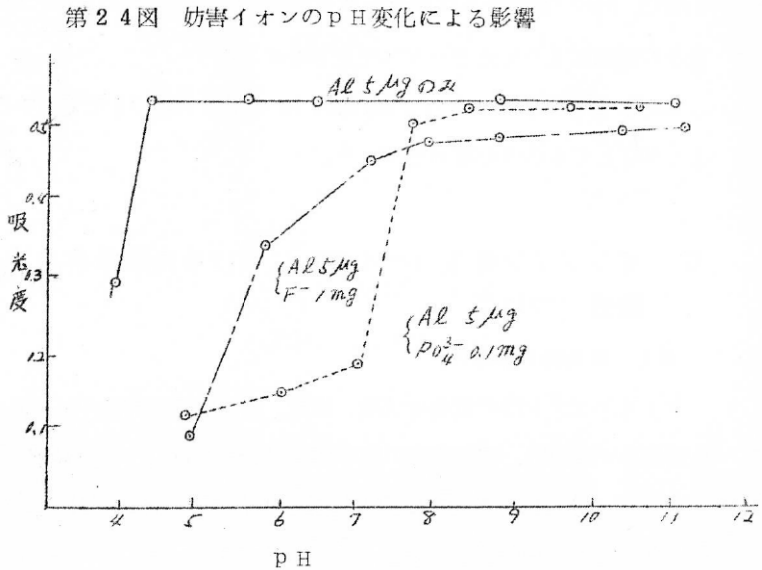
以上であるとその影響がなくなるので、抽出時のpHは8.5~9.5とし、この調節にはフェノールフタレイを指示薬として簡便に行なうことができるようにした。

5.3 妨害イオンについて

5.3.1 Fe^{3+} ; Fe^{3+} のオキシ塩はpH 2.8以上においてベンゼンに抽出され470および580 m μ に最大吸収を有する黒カ \searrow 色溶液となり妨害するが、 Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元シアンカリウムを添加して $[Fe(CN)_6]^{4-}$ を生成させればアンモニアアルカリ性ではオキシと反応しなくなる。 Fe^{3+} の還元剤としては亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウム、塩酸ヒドロキシルアミン、アスコルビン酸などがあるが、多量の NO_3^- が存在する場合にも還元力を有する亜硫酸ナトリウム溶液を用いることにした。

5.3.2 F^- ; F^- は Al^{3+} と $[AlF_6]^{3-}$ なる錯イオンを形成し妨害するが、その影響はpHによって異なる(第24図参照)。このデマスキング剤としてベリリウム塩がしばしば用いられるが、本法の如くpH 8以上で抽出を行なう場合にはベリリウム塩は水酸化物を生じ、さらにオ

キシ溶液を加えて放置することにより、一部 $B_2O_3 \cdot (C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ なるオキシ塩に変わるので F^- のデマスキング効果は得られなくなる。そこで F^- と錯イオンを生成し易いホウ酸塩を用いてデマスキングを試みて好結果を得た。ただ



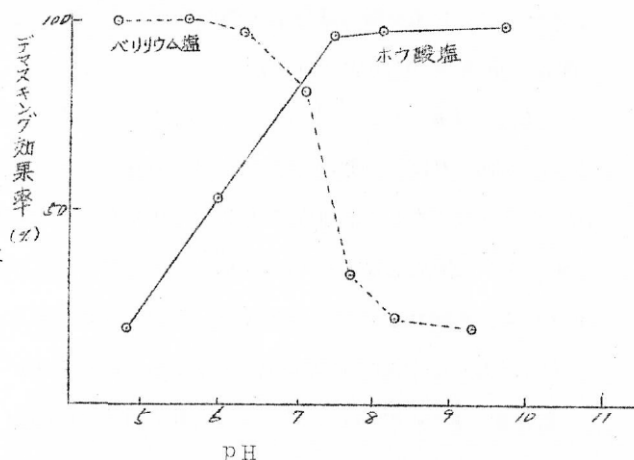
しホウ酸塩によるデマスキング効果はpH 7.5以上でないと充分でなく、pH 6以下の場合にはベリリウム塩の方が有効である。ベリリウム塩とホウ酸塩のデマスキング効果率を第25図に示す。

ホウ酸塩はホウ酸、ホウ砂のどちらでもよいが本法ではホウ酸溶液(飽和)を用いた。 F^- 1 mgに対しホウ酸溶液(飽和) 1.5 mlでよいが安全を見越して2 mlの添加とした。

5.3.3 PO_4^{3-} ; PO_4^{3-} も F^- と同様pHによってその及ぼす影響が異なる。(第24

図参照)。この図からもわかるが 第25図 F⁻デマスクング効果の pH による変化

pH 8.5 以上になると殆んど影響を認めなくなるので、抽出時の pH を 8.5 以上に調節することによりマスクング剤を使用することなく影響を除くことができる。ただし 10 ppm 以上存在する場合はイオン交換樹脂、あるいは溶媒抽出などによりあらかじめ除去する必要がある。



5.3.4 その他 ; Ca²⁺,

Mg²⁺ のオキシン塩はベンゼン、クロロホルムには抽出されない。Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺などはシアン化カリウムにより、もし Ti⁴⁺, V⁵⁺が存在する時には過酸化水素水の添加によりそれぞれマスクングされる。

KCl, NaCl, Na₂SO₄, KNO₃, K₂SO₄, NH₄Cl などの中性塩類は 100 ml 中 1g まで存在しても影響を認めなかった。

(担当 藤貫)

6 モリブデン黄法 (ケイ酸) における発色条件および妨害元素の除去について

6.1 発色時の諸条件

ケイモリブデン酸の黄色は硫酸、塩酸、過塩素酸の酸性のいずれにおいても発色する。最適酸濃度は硫酸、塩酸酸性の場合は 0.09 ~ 0.16 N, 過塩素酸酸性の場合は 0.08 ~ 0.18 N で、それ以外の濃度では吸光度は減少する。最高着色度に達する時間および最高着色度の持続時間は酸濃度、温度、モリブデン酸アンモニウム溶液添加量などによって影響を受ける。酸濃度が高い場合は最高着色度に達する時間は遅くなるが持続時間はやや長くなり、酸濃度の低い場合は最高着色度に速やかに達するが持続時間は短くなる。0.12 N 酸性溶液で発色させた場合モリブデン酸アンモニウム溶液を添加してから最高着色度に達する時間は約 10 分後で (温度 18°C), その最大着色度持続時間は約 20 分であった。温度による影響は高温のほど最高着色度に達する時間は早い持続時間は短くなり、低温の場合は反対となる。温度の影響による最高着色度に対する時間およびその持続時間の

変化を第1-5表に示す。

第1-5表 温度の影響による最高着色度到達時間およびその持続時間の変化(0.12N硫酸酸性)

温 度	最高着色度に達する時間	最高着色持続時間
8.5°C	約 16 分	約 35 分
14.0°C	〃 13 〃	〃 22 〃
18.5°C	〃 10 〃	〃 20 〃
25.5°C	〃 7 〃	〃 17 〃
31.0°C	〃 3 〃	〃 10 〃
35.5°C	〃 2 〃	〃 8 〃

この表によれば常温では約10分後に最高着色度に達し、その後約20分間は安定であるが、これはケイ酸標準溶液のみで試験した結果であり、このほかに他の種類を含む場合は最高着色度に達する時間は余り変わらないが、最高着色度の時間はかなり短縮されるので注意を要する。

6.2 妨害イオンについて

6.2.1 リン酸イオン (PO_4^{3-}) ; リン酸イオンが存在する場合、少量ではリンモリブデン酸として黄色を示すが、大量に存在するとケイモリブデン酸の生成を妨害して測定値を低下させる。少量のリン酸イオンの妨害除去のため一般にケイモリブデン酸が最高着色度に達してからシュウ酸、クエン酸、酒石酸などを添加してリンモリブデン酸の黄色を消失させる方法を行なっているが、第2鉄イオンがやや多量に共存すると強く着色して測定を不能ならしめる場合があるので、本法ではケイモリブデン酸が最高着色度に達してから硫酸(1+1)1mlを添加してリン酸イオンの影響を除いた。硫酸(1+1)1mlの添加によって少なくとも6ppmまでの PO_4^{3-} (Pとして約2ppm)の妨害が除去できる。なお硫酸(1+1)1ml添加後の安定性は第1-6表に示す通りで2分以内ならば差支えないが、できるだけ手早く吸光度を測定することが望ましい。

第1-6表 硫酸(1+1)1ml添加後の安定性
(P 2ppm, SiO_2 20ppm, H_2SO_4 , 0.12N, final vol. 51ml)

時 間	吸 光 度	時 間	吸 光 度
0 (標準溶液)	0.349	2 min.	0.349
0.5 min.	0.349	3 min.	0.347
1 "	0.349	5 min.	0.344

6.2.2 第一鉄イオンおよび第二鉄イオン (Fe^{2+} , Fe^{3+})

第一鉄イオンは少量存在してもケイモリブデン酸を還元してモリブデン青をつくり妨害するので、酸化して第二鉄イオンとし妨害を除く。第一鉄イオンの酸化剤としては過硫酸アンモニウム溶液 (10%) が最もよく 0.5 ml 添加することによって少なくとも 2 ppm までの第一鉄イオンが完全に酸化される。ブロム水、過酸化水素水などはケイモリブデン酸の黄色を強くし妨害するので使用できない。

第二鉄イオンは硫酸酸性で発色を行なうので 10 ppm 程度存在しても殆んど影響を受けない。余り多量に存在する時はケイモリブデン酸が最高着色度に達してからフッ化ナトリウム溶液 (2%) 2 ml を加えれば 50 ppm までの影響を除き得る。

ただしこの場合もフッ化ナトリウム溶液添加後は速やかに比色を行なう必要がある。

6.2.3 フッ素イオン (F^-) ; フッ素イオンが存在するとケイモリブデン酸の生成を阻害し、ケイモリブデン酸の最高着色度に達する時間をいちじるしく遅くさせるので、モリブデン酸アンモニウム溶液を添加する前にフッ素イオンのマスクング剤としてベリリウム塩かアルミニウム塩を添加する必要がある。ホウ酸塩もフッ素イオンのマスクング剤として使用されるが酸性溶液におけるマスクング効果はベリリウム塩、アルミニウム塩にくらべて遙かに弱いので用いられない。アルミニウム塩の添加量はフッ素イオンとのモル比で 2 : 1 (Al:F) 以上の割合で加えられることが望ましい。

6.2.4 還元性物質 ; 硫化水素、還元性有機物などは第一鉄イオンと同様ケイモリブデン酸を還元してモリブデン青を生ずるから、モリブデン酸アンモニウム溶液添加前に酸化しておかなければならない。

6.2.5 塩誤差 ; ナトリウム、カリウム、アンモニウム、マグネシウム、カルシウムなどの塩類は濃度が高いと最高着色度の持続時間を短かくし、しかも吸光度は減少する。塩化ナトリウム 30 g/l では約 4%、硫酸ナトリウム 85 g/l では約 3% 定量値が低くなる。これらの塩類の濃度が高い場合は塩誤差を生じなくなる迄すめてから発色させることが望ましい。

(担当 藤貫)

地質調査所化学課資料として分析法の集録を昭和34年から行っているが、
今後は、発行順に番号を付けると共に、三桁の数字でもって分類を行い、そ
の最初の一桁は次の項目を示すことにする。

最初の一桁

- 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 ケイ酸塩，ヨウ業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

昭和36年12月（第2版）

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町 135

