

No. 51

地質調査所化学分析法

地球科学的試料の
化学分析法 2

地質調査所

昭和53年2月

543.3 : 549+552/553+556

地質調査所化学分析法

所長 佐藤 茂

地球科学的試料の化学分析法 2

地質調査所技術部化学課

まえがき

地質調査所の化学部門は、歴史的にはその内容に大きな変遷を経て今日に至っているが、ただ一貫して変わっていないのは、岩石、鉱物、その他当所の調査研究業務に関連のある地球科学的試料を対象とした化学分析と、これに関連した分析化学の研究である。この間90有余年、人が変わり、時代が変わったが、迅速性と正確性に重点をおいた方法の研究は、引継がれ、受け継がれて絶えず成果が積み重ねられてきた。

本書は、地質調査所技術部化学課で研究業務に携わっている者一同が、それぞれ専門別に対象分野を分担して、長年にわたって蓄積された研究成果と自ら体験した豊富な経験をもとに、どこの実験室でも実施できるような分析方法を重点として書き上げたものである。また、広く地球科学の研究に携わる者の参考となるように各元素の地球化学的な性質や地殻における分布、存在状態などについても記載した。

本所では、けい光X線分析装置などの大型機器によるルーチン分析も行っているが、本書の元素及び系統分析の部では湿式分析法に重点をおいて記述した。これは、近年機器分析法が盛んに用いられ、ややもすると湿式分析法が軽視される傾向があるが、湿式分析法の重要性は少しも減少していないからである。例えば、地球化学的研究を行う場合、取扱う試料が一般に化学組成の複雑な岩石、土壌などであり、機器分析法を利用するには、湿式分析法でその正確さを十分検討しておく必要があるからである。

なお、最近の分析化学の進歩は目ざましいものがあり、今後新しい分析方法が完成すれば、本書に記載された方法も当然改訂する必要が生じてくる。この場合には従来通り地質調査所化学分析法によって改訂していく予定である。

本書利用上の参考として構成内容について述べる。

第I部には、本書全体に共通した取り決め事項について記載したほか、有害な試薬を使用した廃液の処理法などについても記載した。

第II部には、主な元素42種についてその存在と資源、化学的性質、分析方法概論及び第III部に取り上げていない単成分の分析方法について記載した。

第III部には、岩石、鉱物の系統分析方法を記載した。ここで取り上げた対象は、けい酸塩岩石(粘土などを含む)、石灰石、ドロマイト、鉄鉱石、マンガン鉱石(マンガンジュールを含む)、チタン鉱石、クロム鉱石、硫化鉱石、りん鉱石、ほたる石、石こう、ボーキサイト鉱などである。特に、けい酸塩岩石については迅速分析方法も記載した。また、ある種の鉱石については、産地による含有成分(微量成分)の特徴、用途の上からみた有害成分の問題にも触れて説明を加えた。

なお、第II部及び第III部において用いられる原子吸光法は、第VII部にまとめて記載し、個別には触れないこととした。

第IV部には、一般鉱石類を対象とした現地における品位分析、岩石・土壌・自然水などを対象とした微量成分の野外分析方法などを記載したが、ここでは分析化学を専門とする者でなくても容易に操作ができるような配慮を払った。したがって、鉱床調査や地化学探査などに携わ

る研究者には利用価値が高いものとする。なおこのほか、天然ガスの試料採取法について記載した。

第Ⅴ部には、表流水、地下水、海水、温泉水、鉱山廃水、コア間げき水、ガス付随水などを対象とした水質分析方法を記載した。ここでは分析操作ばかりでなく、試料の採取方法、各分析項目についての説明、水質解析法などについても詳述した。

第Ⅵ部には、燃料資源としての石炭と天然ガスのほか、堆積岩中の有機物（抽出性有機物、アミノ酸、アミノ糖など）の分析方法を記載した。

第Ⅶ部には、地球化学的試料の分析によく用いられる機器分析法として原子吸光分析法、発光分光分析法、けい光X線分析法を選び、原子吸光法によるけい酸塩岩石、石灰石、りん鉱石、鉄鉱石などの少量ないし微量成分の定量法、発光分光分析法による岩石・鉱石中の少量ないし微量成分の検出、定量法、けい光X線分析法によるけい酸塩岩石中の主成分・微量成分の定量法、鉱石・鉱物の定量法について記載した。

付録には、滴定用及び検量線用各種標準溶液の調製法と標定法、指示薬の調製法、標準溶液の各成分に対する滴定濃度、元素と化合物及び化合物相互間の換算係数表、有機試薬の説明、一般的な無機・有機試薬溶液の調製法などを集録して記載した。また、各元素の地殻における平均存在量、海水中の各元素の平均含有量、国際原子量表も表示した。

なお、本書は都合により3分冊として出版する予定である。

本書の執筆にあたり、技術部倉沢一技官から、存在と資源の項で多くの御協力と貴重な助言をいただいた。資料室花岡芳枝事務官には編集などで多大な御協力をいただいた。また、山井勝次事務官、金子京子事務官、栗山新二門事務官には、原稿の整理その他で手を煩わすことが多かった。ここに厚く感謝の意を表する。

1976年 化学分析法編集委員会

執 筆 者 (50音順)

阿	部	喜久男	寺	島	滋
○池	田	喜代治	寺	島	美南子
大	場	信雄	○東	野	徳夫
大	森	江い	○永	井	茂
○大	森	貞子	○永	田	松三
○加	藤	甲壬	西	村	富子
川	野	昌樹	○藤	貫	正
○貴	志	晴雄	前	田	憲二郎※
後	藤	隼次	三	田	直樹
○関	根	節郎※	望	月	常一
○竹	田	栄蔵※	五	十	嵐俊雄(鉱床部)

○印 編集委員

※印 元所員

「地球科学的試料の化学分析法 2」の発行にあたって

昭和51年9月「地球科学的試料の化学分析法 1」の発行に引き続き、今回、第2分冊を発行する運びとなった。

本分冊は、第Ⅲ～Ⅴ部の3部構成とし、第Ⅲ部には岩石・鉱石の系統的分析方法、第Ⅳ部には野外分析方法及び第Ⅴ部には水の分析方法について記述した。これらは、各種の岩石・資源の系統的な化学分析並びに地化学調査の実施に際して必要な分析方法である。

各部の記述内容は次の通り。

第Ⅲ部は、けい酸塩岩石の完全分析方法、同迅速分析方法、石灰石・ドロマイトなどの非金属鉱石と鉄鉱、マンガン鉱などの金属鉱石の分析方法。

第Ⅳ部は、野外における鉱石の分析方法と地化学探査のための分析方法。

第Ⅴ部は、表流水・地下水、海水、温泉・鉱泉、鉱山廃水及びガス付随水の分析方法である。

分析実施にあたっては、第1分冊、第1章、分析実施上の注意を参照されたい。なお、第1分冊で使用した塩素イオン、臭素イオン、よう素イオン、ふっ素イオン及びいおうイオンをそれぞれ、塩化物イオン、臭化物イオン、よう化物イオン、ふっ化物イオン及び硫化物イオンとして表示した。

1978年 化学分析法編集委員会

目 次

まえがき

「地球科学的試料の化学分析法2」の発行にあたって

第Ⅲ部 系統的分析方法

1. けい酸塩岩石の完全分析方法 ……前田憲二郎・大森 江い・大森 貞子	269
1.1 序 論	269
1.2 分析方法概論	274
1.3 湿 分	276
1.4 二酸化けい素	276
1.5 酸化アルミニウム	277
1.6 二酸化チタン	278
1.7 全鉄, 酸化第二鉄	278
1.8 酸化カルシウム	279
1.9 酸化マグネシウム	279
1.10 酸化第一鉄	280
1.11 酸化ナトリウム及び酸化カリウム	280
1.12 五酸化りん	282
1.13 酸化マンガン	283
1.14 化 合 水	284
1.14.1 ペンフィールド法	284
1.14.2 吸 収 法	285
1.15 強熱減量	287
1.16 炭 素	287
1.17 二酸化炭素	287
2. けい酸塩岩石の迅速分析方法 ……大森 貞子	290
2.1 序 論	290
2.2 二酸化けい素	293
2.2.1 凝集重量・吸光光度併用法	293
2.2.2 けいふっ化カリウム沈殿-中和滴定法	294
2.3 酸化アルミニウム	295
2.3.1 EDTA-亜鉛逆滴定法	295
2.3.2 クベロン抽出分離・EDTA-亜鉛逆滴定法	295
2.4 全鉄, 酸化第二鉄	296
2.4.1 重クロム酸カリウム滴定法	296
2.4.2 o-フェナントロリン吸光光度法	297
2.5 二酸化チタン	297

2.5.1	過酸化水素吸光光度法	298
2.5.2	DAM吸光光度法	298
2.6	酸化カルシウム	299
2.7	酸化マグネシウム	299
2.8	酸化ナトリウム	300
2.8.1	炎光光度法	300
2.8.2	酢酸ウラニル亜鉛ナトリウム重量法	301
2.9	酸化カリウム	301
2.9.1	炎光光度法	301
2.9.2	四フェニルほう素カリウム重量法	302
2.10	五酸化りん	302
3.	石灰石・ドロマイトの完全分析方法	藤貫 正 304
3.1	序 論	304
3.2	分析方法概論	306
3.3	二酸化けい素（不溶解残さ）及び試料溶液の調製	309
3.4	酸化カルシウム	310
3.4.1	石灰石中の酸化カルシウム	310
3.4.2	ドロマイト中の酸化カルシウム	311
3.5	酸化マグネシウム	311
3.5.1	石灰石中の酸化マグネシウム	311
3.5.2	ドロマイト中の酸化マグネシウム	312
3.6	酸化第二鉄	313
3.7	酸化アルミニウム	314
3.8	酸化マンガン	315
3.9	五酸化りん	316
3.10	強熱減量	317
3.11	二酸化炭素	318
3.12	硫 黄	319
3.12.1	硫酸塩硫黄	319
3.12.2	全 硫 黄	320
4.	石こうの分析方法	藤貫 正 321
4.1	序 論	321
4.2	分析方法概論	322
4.3	試料はかり取りの際の注意	323
4.4	化 合 水	323
4.5	酸化カルシウム	323
4.6	無 水 硫 酸	324
4.7	二酸化けい素	324
4.8	酸化第二鉄	325
4.9	酸化アルミニウム	325

4.10	酸化マグネシウム	327
4.11	硫化物硫黄	327
5.	ほたる石の分析方法	藤貫 正 328
5.1	序 論	328
5.2	分析方法概論	329
5.3	炭酸カルシウム	330
5.4	二酸化けい素	331
5.5	ふっ化カルシウム	331
5.6	酸化第二鉄	332
5.7	酸化アルミニウム	333
5.8	バリウム	333
5.9	鉛	334
5.10	亜鉛	335
5.11	硫黄	335
6.	りん鉱石の分析方法	竹田 栄蔵 336
6.1	序 論	336
6.2	分析方法概論	337
6.3	水分	340
6.4	五酸化りん	340
6.4.1	りんモリブデン酸キノリウム重量法	340
6.4.2	中和滴定法	341
6.4.3	りんバナドモリブデン酸塩吸光光度法	342
6.5	酸化第二鉄	343
6.6	酸化アルミニウム	343
6.6.1	りん酸塩重量法	343
6.6.2	オキシソル吸光光度法	344
6.7	酸化カルシウム	345
6.8	ふっ素	345
6.9	二酸化けい素	346
6.10	酸化マンガン	347
6.11	二酸化チタン	347
6.12	酸化マグネシウム	348
6.13	全硫黄	349
6.14	二酸化炭素	349
6.15	強熱減量	350
7.	ボーキサイト鉱の分析方法	関根 節郎 350
7.1	序 論	350
7.2	分析方法概論	353
7.3	強熱減量	353
7.4	全二酸化けい素	353

7.5	反応性二酸化けい素	354
7.6	酸化アルミニウム	355
7.7	酸化第二鉄	355
7.8	二酸化チタン	356
8.	鉄鉱石の完全分析方法	藤貫 正 356
8.1	序 論	356
8.2	分析方法概論	358
8.3	全 鉄	362
8.4	酸化第一鉄	363
8.5	二酸化けい素	364
8.6	酸化アルミニウム	364
8.7	酸化カルシウム	365
8.8	酸化マグネシウム	366
8.9	硫 黄	366
8.10	り ん	367
8.11	二酸化チタン	368
8.12	マンガン	370
8.13	バナジウム	371
8.14	ク ロ ム	372
8.15	銅	373
8.16	ニ ッ ケ ル	375
8.17	す ず	375
8.18	ひ 素	376
9.	マンガン鉱石の分析方法	永井 茂 378
9.1	序 論	378
9.2	分析方法概論	379
9.3	化 合 水	381
9.4	二酸化けい素	381
9.5	マンガン	382
9.5.1	ビスマス酸ナトリウム法	382
9.5.2	過マンガン酸カリウム直接滴定法	383
9.6	活性酸素(二酸化マンガン)	383
9.7	鉄	384
9.7.1	重クロム酸カリウム滴定法	384
9.7.2	o-フェナントロリン吸光光度法	384
9.8	酸化カルシウム	385
9.9	酸化アルミニウム	385
9.10	り ん	386
9.11	硫 黄	387
10.	クロム鉱石の分析方法	藤貫 正 388

10.1	序 論	388
10.2	分析方法概論	389
10.3	鉄鋼用クロム鉱石の分析方法	391
10.3.1	酸化クロム	391
10.3.2	鉄	392
10.3.3	二酸化けい素	393
10.3.4	酸化アルミニウム	393
10.3.5	酸化マグネシウム	394
10.3.6	酸化カルシウム	395
10.3.7	りん	395
10.3.8	硫 黄	396
10.4	耐火物用クロム鉱石の分析方法	397
10.4.1	強熱減量	397
10.4.2	酸化クロム	397
10.4.3	鉄	397
10.4.4	二酸化けい素	397
10.4.5	酸化アルミニウム	398
10.4.6	酸化マグネシウム	399
10.4.7	酸化カルシウム	399
10.4.8	二酸化チタン	400
11.	チタン鉱石の分析方法	後藤 隼次 400
11.1	序 論	400
11.2	分析方法概論	401
11.3	二酸化チタン	402
11.4	全 鉄	404
11.5	酸化第一鉄	404
11.6	二酸化けい素	404
11.7	マンガン	405
11.8	バナジウム	405
11.9	ク ロ ム	406
11.10	酸化カルシウム	407
11.11	酸化マグネシウム	408
12.	硫化鉱の分析方法	藤貫 正・東野 徳夫 408
12.1	序 論	408
12.2	微量成分	410
12.3	分析方法概論	411
12.4	鉛	412
12.5	鉄	413
12.6	銅	414
12.7	亜 鉛	414

12.8 硫 黄	415
12.9 バリウム	416

第IV部 野外分析方法

1. 序 論	東野 徳夫	418
1.1 野外分析の対象		418
1.2 野外分析用の主な器材		419
1.3 分析に伴う廃液の処理		423
2. 金属・非金属鉱石の分析方法	東野 徳夫・藤貫 正・大森 貞子	424
2.1 銅鉱石中の銅定量方法 (銅アンミン吸光光度法)		424
2.2 ポーフイリーカップ型銅鉱石中の銅及びモリブデン定量方法		424
2.2.1 銅 (2,2'-バイキノリン吸光光度法)		425
2.2.2 モリブデン (チオシアン酸塩吸光光度法)		425
2.3 ニッケル鉱石中のニッケル定量方法 (α -フリルジオキシム吸光光度法)		426
2.4 タングステン鉱石中のタンングステン定量方法 (チオシアン酸塩吸光光度法)		427
2.5 クロム鉄鉱中の三二酸化クロム及び鉄定量方法		427
2.5.1 序 言		427
2.5.2 三二酸化クロム (クロム酸イオン吸光光度法)		428
2.5.3 鉄 (<i>o</i> -フェナントロリン吸光光度法)		428
2.6 ラテライト中の全鉄, ニッケル, クロム, 化合水定量方法		429
2.6.1 序 言		429
2.6.2 鉄 (重クロム酸カリウム滴定法)		430
2.6.3 ニッケル (ジメチルグリオキシム吸光光度法)		430
2.6.4 三二酸化クロム (ジフェニルカルバジド吸光光度法)		431
2.6.5 化 合 水		431
2.7 けい 砂中の二酸化けい素, 酸化アルミニウム及び酸化第二鉄の定量方法		432
2.7.1 二酸化けい素 (モリブデン黄吸光光度法)		432
2.7.2 酸化アルミニウム (EDTA 滴定法)		434
2.7.3 酸化第二鉄 (<i>o</i> -フェナントロリン吸光光度法)		434
2.8 粘土中の二酸化けい素, 酸化アルミニウム及び強熱減量の定量方法		434
2.8.1 二酸化けい素		435
2.8.2 酸化アルミニウム		435
2.8.3 強 熱 減 量		435
2.9 石灰石・ドロマイト中の酸化カルシウム及び酸化マグネシウム定量方法		435
2.9.1 酸化カルシウム (EDTA 滴定法)		436
2.9.2 酸化マグネシウム (EDTA 滴定法)		436
2.9.付 F Cテスト (石灰石・ドロマイト品位簡易判定法)		436
3. 土壌, 河川堆積物及び岩石の分析方法	東野 徳夫	438
3.1 序 言		438

3.2	試料採取方法	438
3.2.1	土 壤	438
3.2.2	河川堆積物	439
3.2.3	岩 石	439
3.3	分析試料の調製方法	439
3.3.1	土 壤	439
3.3.2	河川堆積物	439
3.3.3	岩 石	440
3.4	亜鉛・銅・鉛・ニッケル・コバルト及びモリブデンの定量方法 (ピロ硫酸カリウム融解法)	440
3.4.1	分 解 方 法	440
3.4.2	亜 鉛 (ジチゾン比色法)	440
3.4.3	銅 (2,2'-バイキノリン比色及び吸光光度併用法)	441
3.4.4	鉛 (ジチゾン吸光光度法)	442
3.4.5	ニッケル (α -フリルジオキシム吸光光度法)	442
3.4.6	コバルト (β -ニトロソ- α -ナフトール吸光光度法)	443
3.4.7	モリブデン (チオシアン酸塩比色法及び吸光光度法)	443
3.5	土壌中のタングステン (チオシアン酸塩比色法)	444
3.6	土壌、河川堆積物及び岩石中の微量水銀の定量方法 (ジチゾン比色法)	444
3.6.1	ジチゾン比色法	444
3.7	土壌、河川堆積物及び岩石中の冷酢酸塩による抽出銅 (Cx. Cu) の定量方法	444
4.	自然水の分析方法	東野 徳夫 446
4.1	序 言	446
4.2	自然水の採取方法	446
4.3	測定及び分析方法	446
4.3.1	気温、水温の測定	446
4.3.2	pH	447
4.3.3	亜鉛 (ジチゾン比色法)	447
4.3.4	銅 (2,2'-バイキノリン吸光光度法)	448
4.3.5	鉛 (ジチゾン吸光光度法)	448
4.3.6	重金属の含量 (ジチゾン抽出滴定法)	448
4.3.7	硫酸イオン (硫酸バリウム比濁法)	449
4.3.8	マグネシウム (EDTA滴定法)	449
5.	火山ガスの分析方法	阿部喜久男・前田憲二郎 450
5.1	序 言	450
5.2	測定方法と試料採取方法	450
5.2.1	噴気の温度の測定	450
5.2.2	試料採取方法	450
5.2.3	水蒸気量とガス量の測定	451
5.3	ガス分析方法	451

5.3.1	硫化水素 (二酸化硫黄との含量の定量)	451
5.3.2	二酸化硫黄	452
5.3.3	二酸化炭素	453
5.3.4	酸 素	455
5.3.5	残 ガ ス (R)	456
5.4	凝縮水・熱水の分析方法	456
6.	天然ガスの分析方法	永田 松三 456
6.1	序 言	456
6.2	天然ガスの採取方法	456
6.2.1	坑井・露頭の遊離ガス	456
6.2.2	水中溶存ガス	458
6.2.3	堆積岩類に含まれるガス	458
6.2.4	土 壌 ガ ス	461
6.3	採取ガスの保存方法	462
6.4	採取ガスの分析方法	463
6.4.1	オールザット改良法	463
6.4.2	検知管法 (北川式)	465
6.4.3	干 渉 計 法	466

第V部 水の分析方法

1.	表流水・地下水の水質分析方法	池田喜代治・永井 茂 467
1.1	序 言	467
1.2	水の採取方法	467
1.2.1	試料採取位置と時期及び採取回数	468
1.2.2	試料採取装置・器具	470
1.3	採水試料の処理方法 (予備処理)	472
1.4	採水現場における観察と分析	475
1.5	温 度	476
1.6	外 観	477
1.7	臭 気	477
1.8	濁 度	478
1.8.1	一 般 法	478
1.8.2	光電光度法 (透過光測定法)	479
1.8.3	積分球式光電光度法	479
1.9	色 度	480
1.10	pH, RpH	480
1.10.1	ガラス電極法	481
1.10.2	比 色 法	481
1.11	電気伝導率 (導電率)	481

1.12	溶存酸素 (DO)	482
1.12.1	ウィンクラー・アジ化ナトリウム法	483
1.12.2	機器法	483
1.13	懸濁物質, 溶解性蒸発残留物及び全蒸発残留物	484
1.13.1	懸濁物質	484
1.13.2	溶解性蒸発残留物	487
1.13.3	全蒸発残留物	487
1.14	酸消費量(アルカリ度)	487
1.14.1	酸消費量-pH 4.8 (M-アルカリ度)	488
1.14.2	酸消費量-pH 8.3 (P-アルカリ度)	489
1.15	アルカリ消費量(酸度)	489
1.15.1	アルカリ消費量-pH 8.3(全酸度)	490
1.15.2	アルカリ消費量-pH 4.8	490
1.15.3	アルカリ消費量-遊離酸	490
1.16	二酸化炭素 (CO ₂)	491
1.17	化学的酸素消費量 (COD)	492
1.18	アンモニウムイオン (NH ₄ ⁺)	493
1.18.1	直接吸光光度法	493
1.18.2	蒸留分離吸光光度法	494
1.18.3	蒸留分離滴定法	495
1.19	亜硝酸イオン (NO ₂ ⁻)	496
1.20	硝酸イオン (NO ₃ ⁻)	496
1.21	塩化物イオン (Cl ⁻)	497
1.21.1	硝酸銀滴定法(モール法)	498
1.21.2	チオシアン酸第二水銀吸光光度法	498
1.22	硫酸イオン (SO ₄ ²⁻)	499
1.23	ナトリウム (Na)	501
1.24	カリウム (K)	502
1.25	カルシウム (Ca)	502
1.25.1	EDTA 滴定法	503
1.25.2	原子吸光法	503
1.26	マグネシウム (Mg)	503
1.26.1	EDTA 滴定法	504
1.26.2	原子吸光法	504
1.27	硬度 (Hardness)	505
1.27.1	全硬度	505
1.27.2	カルシウム硬度	505
1.27.3	マグネシウム硬度	505
1.28	シリカ (SiO ₂)	506
1.29	りん酸イオン (PO ₄ ³⁻)	507

1.30	ふっ化物イオン (F^-)	507
1.31	臭化物イオン (Br^-)	509
1.31.1	容量法	510
1.31.2	吸光光度法 (接触反応法)	511
1.32	よう化物イオン (I^-)	512
1.33	硫化物イオン (S^{2-})	513
1.34	残留塩素	513
1.35	鉄 (Fe)	514
1.35.1	鉄(II)イオン (Fe^{2+})	515
1.35.2	溶存鉄イオン及び鉄(III)イオン	515
1.35.3	全鉄	515
1.35.4	溶存鉄イオン及び全鉄 (原子吸光法)	516
1.36	マンガン (Mn)	516
1.36.1	直接原子吸光法	516
1.36.2	キレート抽出原子吸光法	517
1.37	銅 (Cu)	517
1.37.1	直接原子吸光法	517
1.37.2	キレート抽出原子吸光法	518
1.38	鉛 (Pb)	518
1.38.1	直接原子吸光法	518
1.38.2	キレート抽出原子吸光法	519
1.39	亜鉛 (Zn)	519
1.40	カドミウム (Cd)	519
1.41	水質解析法 (分析値のダイヤグラム表示法)	520
2.	海水の分析方法	貴志 晴雄・望月 常一 524
2.1	序言	524
2.2	試料採取と水温の測定	526
2.2.1	海面水	526
2.2.2	海面下の水	526
2.3	塩素量, 塩分及び密度	528
2.3.1	塩素量	528
2.3.2	塩分	529
2.3.3	密度	530
2.4	溶存酸素	530
2.5	pH 及び Eh (酸化還元電位)	533
2.6	けい酸	533
2.7	りん	534
2.7.1	りん酸態りん	534
2.7.2	全りん	535
2.8	窒素	535

2.8.1	アンモニア態窒素	535
2.8.2	亜硝酸態窒素	536
2.8.3	硝酸態窒素	536
2.9	主要成分	536
2.9.1	ナトリウム及びカリウム (付, リチウム及びルビジウム)	536
2.9.2	マグネシウム及びカルシウム (付, ストロンチウム)	537
2.9.3	硫酸イオン	537
2.9.4	臭素及びよう素	537
2.9.5	ふっ素	538
2.9.6	ほう酸	538
2.9.7	全炭酸	538
3.	温泉・鉱泉の分析方法	阿部喜久男・前田憲二郎 540
3.1	序言	540
3.2	鉱泉及び療養泉の規定	540
3.3	鉱泉の分類	540
3.3.1	泉温による分類	540
3.3.2	浸透圧による分類	541
3.3.3	緊張度による分類	541
3.3.4	化学組成による分類	542
3.4	泉質の分類	542
3.4.1	単純温泉	542
3.4.2	単純炭酸泉	542
3.4.3	重炭酸土類泉	547
3.4.4	重そう泉	547
3.4.5	食塩泉	547
3.4.6	硫酸塩泉	548
3.4.7	鉄泉	548
3.4.8	明ばん泉	549
3.4.9	硫黄泉	549
3.4.10	酸性泉	550
3.4.11	放射能泉	550
3.5	現地における作業	550
3.5.1	試料採取方法	550
3.5.2	記載事項	551
3.5.3	試験項目	551
3.6	反応	551
3.7	水素イオン濃度 (pH)	551
3.8	遊離炭酸 (free CO ₂)	551
3.9	炭酸イオン (CO ₃ ²⁻)	552
3.10	ヒドロ炭酸イオン (HCO ₃ ⁻)	552

3.11	水酸イオン (OH^-)	552
3.12	比 重	553
3.13	塩化物イオン (Cl^-)	553
3.14	硫酸イオン (SO_4^{2-})	554
3.14.1	普通 泉	554
3.14.2	硫化水素泉	554
3.15	硫化水素 (H_2S)	555
3.16	蒸発残留物	555
3.17	メタけい酸 (H_2SiO_3)	555
3.18	アルミニウム (Al)	556
3.19	全 鉄 (total Fe)	556
3.20	鉄(II)イオン (Fe^{2+})	557
3.21	カルシウム (Ca)	557
3.22	マグネシウム (Mg)	558
3.23	マンガン (Mn)	558
3.24	メタほう酸 (HBO_2)	559
3.25	ナトリウム (Na), カリウム (K)	559
3.26	りん酸イオン (PO_4^{3-})	559
3.27	チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	560
3.28	ふっ化物イオン (F^-)	560
3.29	よう化物イオン (I^-)	560
3.30	臭化物イオン (Br^-)	561
3.31	その他の成分	562
3.31.1	銅 (Cu)	562
3.31.2	メタ亜ひ酸 (HAsO_2)	562
3.31.3	総 炭 酸 (total CO_2)	562
3.32	イオン表の作成と泉質の判定	562
4.	鉱山廃水の分析方法	池田喜代治・後藤 隼次・加藤 甲壬 563
4.1	序 言	563
4.2	試料の採取方法	564
4.2.1	採取時の注意	564
4.2.2	採取 地点	564
4.2.3	採 水 方法	565
4.2.4	採水現場における記録	565
4.3	試料の処理方法	565
4.4	流量測定	566
4.4.1	測定時間の決め方	566
4.4.2	測定値の整理と表示	566
4.4.3	測定方法の種類	566
4.4.4	せきによる方法	567

4 4.5	その他の流量測定方法	572
4.5	温 度	577
4.6	外 観	577
4.7	透 視 度	577
4.8	pH	577
4.9	電気伝導率	578
4.10	蒸発残留物	578
4.10.1	全蒸発残留物	579
4.10.2	全強熱残留物	579
4.10.3	全強熱減量	579
4.10.4	溶存蒸発残留物	579
4.10.5	懸 濁 物	579
4.11	酸消費量	579
4.12	アルカリ消費量	579
4.13	化学的酸素消費量 (COD)	579
4.14	塩化物イオン (Cl^-)	579
4.15	硫酸イオン (SO_4^{2-})	580
4.16	硫化物イオン (S^{2-})	581
4.17	全 硫 黄 (total S)	582
4.18	シアンイオン (CN^-) 及び全シアン (total CN)	582
4.18.1	シアンイオン (pH 5.0 で遊離するシアン)	582
4.18.2	全 シ ア ン	584
4.19	銅 (Cu)	584
4.19.1	溶 存 銅	585
4.19.2	全 銅	586
4.20	鉛 (Pb)	586
4.20.1	溶 存 鉛	586
4.20.2	全 鉛	587
4.21	亜 鉛 (Zn)	588
4.21.1	溶 存 亜 鉛	588
4.21.2	全 亜 鉛	589
4.22	鉄 (Fe)	589
4.22.1	溶 存 鉄	589
4.22.2	全 鉄	590
4.23	ひ 素 (As)	591
4.23.1	溶 存 ひ 素	591
4.23.2	全 ひ 素	594
4.24	カドミウム (Cd)	594
4.24.1	溶存カドミウム	594
4.24.2	全カドミウム	596

4.25	モリブデン (Mo)	596
4.25.1	溶存モリブデン	596
4.25.2	全モリブデン	597
4.26	マンガン (Mn)	597
4.26.1	溶存マンガン	597
4.26.2	全マンガン	598
4.27	クロム (Cr)	598
4.27.1	溶存クロム	598
4.27.2	全クロム	599
4.28	水銀 (Hg)	600
4.28.1	溶存水銀	601
4.28.2	全水銀	604
4.29	カルシウム (Ca)	605
4.29.1	溶存カルシウム	605
4.29.2	全カルシウム	605
4.30	マグネシウム (Mg)	605
4.30.1	溶存マグネシウム	606
4.30.2	全マグネシウム	606
5.	ガス付随水の分析方法	永田 松三・西村 富子
5.1	序 言	607
5.2	試料採取方法と記載事項	607
5.3	全炭酸(total CO ₂)	608
5.4	よう化物イオン(I ⁻)及び臭化物イオン(Br ⁻)	609
5.4.1	よう化物イオンと臭化物イオンの含量	609
5.4.2	よう化物イオン	610
5.5	アンモニウムイオン(NH ₄ ⁺)	610
5.6	溶存ガス	612
付.	底質と間げき水	望月 常一・川野 昌樹
1.	序 言	615
2.	底質の採取	615
2.1	表面試料	615
2.2	柱状試料	616
3.	採取試料の処理	617
4.	間げき水の抽出	617
4.1	圧搾法	617
4.2	水添加-遠心分離法	617
5.	間げき水の分析方法	618

第1分冊

目 次

まえがき

第Ⅰ部 分析実施上の注意

1. 本書分析方法の共通とりきめ事項竹田 栄蔵… 1
 - 1.1 分析試料の調製..... 1
 - 1.2 はかりおよび量器..... 1
 - 1.3 そ の 他..... 2
2. 試 薬竹田 栄蔵… 2
 - 2.1 試薬の濃度表示方法..... 2
 - 2.1.1 一般試薬..... 2
 - 2.1.2 標準溶液..... 3
 - 2.1.3 検量線用標準溶液..... 4
3. 有害薬品廃液の処理法藤貫 正… 4
 - 3.1 シアン化合物..... 5
 - 3.2 水銀化合物..... 5
 - 3.3 クロム化合物..... 6

第Ⅱ部 元 素

1. アルミニウム貴志 晴雄… 7
 - 1.1 存在と資源* 7
 - 1.2 化学的性質..... 8
 - 1.3 分析方法概論..... 9
 - 1.3.1 分解方法..... 9
 - 1.3.2 分離方法.....10
 - 1.3.3 定量方法.....11
2. ひ 素東野 徳夫…12
 - 2.1 存在と資源*12
 - 2.2 化学的性質.....13
 - 2.3 分析方法概論.....14
 - 2.3.1 分解方法.....14
 - 2.3.2 分離方法.....14
 - 2.3.3 定量方法.....15
 - 2.4 鉱石中のひ素定量方法.....16
 - 2.5 岩石中のひ素定量方法.....17
3. 金 ・ 銀貴志 晴雄・川野 昌樹…19
 - 3.1 存在と資源*19

* 五十嵐俊雄(鉱床部)執筆

3.2	化学的性質	21
3.3	分析方法概論	23
3.3.1	分解方法	23
3.3.2	分離方法	24
3.3.3	定量方法	24
3.3.4	乾式分析法	26
4.	ほう素	寺島美南子・藤貫 正 27
4.1	存在と資源*	27
4.2	化学的性質	29
4.3	分析方法概論	30
4.3.1	分解方法	30
4.3.2	分離方法	30
4.3.3	定量方法	31
4.4	岩石中のほう素定量方法	33
4.4.1	よう素滴定法	33
4.4.2	メチレンブルー吸光光度法	34
5.	バリウム	寺島 滋 35
5.1	存在と資源*	35
5.2	化学的性質	37
5.3	分析方法概論	38
5.3.1	分解方法	38
5.3.2	分離方法	38
5.3.3	定量方法	39
5.4	鉱石中のバリウム定量方法	40
5.5	岩石中のバリウム定量方法	40
6.	ベリリウム	関根 節郎 41
6.1	存在と資源*	42
6.2	化学的性質	42
6.3	分析方法概論	43
6.3.1	分解方法	43
6.3.2	分離方法	43
6.3.3	定量方法	45
6.4	鉱石中のベリリウム定量方法	46
6.5	岩石中のベリリウム定量方法	46
7.	ビスマス	貴志 晴雄・加藤 甲壬 48
7.1	存在と資源*	48
7.2	化学的性質	49
7.3	分析方法概論	50
7.3.1	分解方法	50
7.3.2	分離方法	50

7.3.3	定量方法	52
7.4	鉱石中のビスマス定量方法	53
7.4.1	EDTA滴定法	54
7.4.2	DDTC吸光光度法	55
8.	カルシウム	藤貫 正 57
8.1	存在と資源*	57
8.2	化学的性質	58
8.3	分析方法概論	59
8.3.1	分解方法	59
8.3.2	分離方法	60
8.3.3	定量方法	61
9.	カドミウム	関根 節郎 62
9.1	存在と資源*	62
9.2	化学的性質	63
9.3	分析方法概論	63
9.3.1	分解方法	63
9.3.2	分離方法	64
9.3.3	定量方法	65
9.4	鉱石中のカドミウム定量方法	66
9.5	岩石中のカドミウム定量方法	67
10.	コバルト	東野 徳夫 68
10.1	存在と資源*	68
10.2	化学的性質	69
10.3	分析方法概論	71
10.3.1	分解方法	71
10.3.2	分離方法	71
10.3.3	定量方法	71
10.4	鉱石中のコバルト定量方法	72
10.4.1	酸化物重量法	72
10.4.2	ニトロソR塩吸光光度法	73
10.5	岩石中のコバルト定量方法	74
11.	クロム	貴志 晴雄 75
11.1	存在と資源*	75
11.2	化学的性質	76
11.3	分析方法概論	78
11.3.1	分解方法	78
11.3.2	分離方法	78
11.3.3	定量方法	79
11.4	鉱石中のクロム定量方法	81
11.5	岩石中のクロム定量方法	81

11.5.1	クロム酸吸光光度法	81
11.5.2	ジフェニルカルバジド吸光光度法	81
12.	銅	貴志 晴雄・加藤 甲壬 83
12.1	存在と資源*	83
12.2	化学的性質	85
12.3	分析方法概論	87
12.3.1	分解方法	87
12.3.2	分離方法	87
12.3.3	定量方法	88
12.4	鉱石中の銅定量方法	90
12.4.1	チオ硫酸ナトリウム滴定法	90
12.4.2	アンモニア吸光光度法	92
12.5	岩石中の銅定量方法	93
13.	ふっ素	永井 茂 94
13.1	存在と資源*	94
13.2	化学的性質	95
13.3	分析方法概論	96
13.3.1	分解および分離方法	96
13.3.2	定量方法	97
13.4	岩石中のふっ素定量方法	98
14.	鉄	後藤 隼次 100
14.1	存在と資源*	100
14.2	化学的性質	101
14.3	分析方法概論	102
14.3.1	分解方法	102
14.3.2	分離方法	103
14.3.3	定量方法	104
15.	ゲルマニウム	竹田 栄蔵 105
15.1	存在と資源*	105
15.2	化学的性質	107
15.3	分析方法概論	108
15.3.1	分解方法	108
15.3.2	分離方法	109
15.3.3	定量方法	110
15.4	鉱石中のゲルマニウム定量方法	110
15.5	石炭・亜炭中のゲルマニウム定量方法	112
16.	ハロゲン	池田喜代治 115
16.1	存在と資源*	115
16.2	化学的性質	116
16.3	分析方法概論	118

16.3.1	分解方法	118
16.3.2	分離方法	118
16.3.3	定量方法	119
16.4	水溶性ハロゲン定量方法	120
16.4.1	ハロゲン化銀重量法	121
16.4.2	硝酸銀-チオシアン酸塩逆滴定法	121
16.4.3	チオシアン酸第二水銀吸光光度法	122
16.5	岩石中の塩素定量方法	122
17.	水銀	加藤 甲壬・東野 徳夫 123
17.1	存在と資源*	123
17.2	化学的性質	125
17.3	分析方法概論	126
17.3.1	分解方法	126
17.3.2	分離方法	127
17.3.3	定量方法	127
17.4	鉱石中の水銀定量方法	128
17.4.1	金板アマルガム重量法	129
17.4.2	チオシアン酸塩滴定法	130
17.5	土壌・岩石中の水銀定量方法	131
17.5.1	ジチゾン比色法	131
17.5.2	無炎原子吸光法	132
18.	カリウム	大森 江い 134
18.1	存在と資源*	134
18.2	化学的性質	136
18.3	分析方法概論	137
18.3.1	分解方法	137
18.3.2	分離方法	137
18.3.3	定量方法	138
19.	マグネシウム	藤貫 正 139
19.1	存在と資源*	139
19.2	化学的性質	141
19.3	分析方法概論	142
19.3.1	分解方法	142
19.3.2	分離方法	142
19.3.3	定量方法	143
20.	マンガン	永井 茂 144
20.1	存在と資源*	144
20.2	化学的性質	145
20.3	分析方法概論	146
20.3.1	分解方法	146

20.3.2	分離方法	146
20.3.3	定量方法	147
21.	モリブデン	東野 徳夫 148
21.1	存在と資源*	148
21.2	化学的性質	149
21.3	分析方法概論	150
21.3.1	分解方法	150
21.3.2	分離方法	150
21.3.3	定量方法	151
21.4	鉱石中のモリブデン定量方法	152
21.4.1	モリブデン酸鉛重量法	152
21.4.2	チオシアン酸塩吸光光度法	153
21.5	岩石中のモリブデン定量方法	154
21.5.1	チオシアン酸塩吸光光度法	154
21.5.2	ジチオール吸光光度法	155
22.	ナトリウム	大森 江い 156
22.1	存在と資源*	156
22.2	化学的性質	158
22.3	分析方法概論	159
22.3.1	分解方法	159
22.3.2	分離方法	159
22.3.3	定量方法	160
23.	ニッケル	貴志 晴雄 160
23.1	存在と資源*	160
23.2	化学的性質	162
23.3	分析方法概論	163
23.3.1	分解方法	163
23.3.2	分離方法	163
23.3.3	定量方法	164
23.4	鉱石中のニッケル定量方法	165
23.4.1	EDTA滴定法	165
23.4.2	ジメチルグリオキシム吸光光度法	167
23.5	岩石中のニッケル定量方法	167
24.	りん	竹田 栄蔵 168
24.1	存在と資源*	168
24.2	化学的性質	170
24.3	分析方法概論	172
24.3.1	分解方法	172
24.3.2	分離方法	172

24.3.3	定量方法	173
25.	鉛	永井 茂 175
25.1	存在と資源*	175
25.2	化学的性質	176
25.3	分析方法概論	177
25.3.1	分解方法	177
25.3.2	分離方法	177
25.3.3	定量方法	178
25.4	鉱石中の鉛定量方法	179
25.4.1	EDTA滴定法	179
25.4.2	チオ硫酸ナトリウム滴定法	179
25.5	岩石中の鉛定量方法	180
26.	い お う	貴志 晴雄 181
26.1	存在と資源*	181
26.2	化学的性質	182
26.3	分析方法概論	184
26.3.1	分解方法	184
26.3.2	分離方法	185
26.3.3	定量方法	186
26.4	鉱石中のいおう定量方法	187
27.	アンチモン	東野 徳夫 188
27.1	存在と資源*	188
27.2	化学的性質	189
27.3	分析方法概論	190
27.3.1	分解方法	190
27.3.2	分離方法	191
27.3.3	定量方法	191
27.4	鉱石中のアンチモン定量方法	192
27.5	岩石中のアンチモン定量方法	193
28.	セレン・テルル	貴志 晴雄・前田憲二郎 195
28.1	存在と資源*	195
28.2	化学的性質	196
28.3	分析方法概論	198
28.3.1	分解方法	198
28.3.2	分離方法	198
28.3.3	定量方法	199
28.4	鉱石中のセレン定量方法	200
28.4.1	還元重量法	200
28.4.2	DAB吸光光度法	201

28.5	鉍石中のテルル定量方法	201
29.	けい素	大森 江い 202
29.1	存在と資源*	202
29.2	化学的性質	206
29.3	分析方法概論	207
29.3.1	分解方法	207
29.3.2	分離方法	208
29.3.3	定量方法	209
30.	すず	藤貫 正 210
30.1	存在と資源*	210
30.2	化学的性質	211
30.3	分析方法概論	212
30.3.1	分解方法	212
30.3.2	分離方法	212
30.3.3	定量方法	213
30.4	鉍石中のすず定量方法	214
30.5	岩石中のすず定量方法	217
31.	トリウム	関根 節郎・望月 常一 218
31.1	存在と資源*	218
31.2	化学的性質	220
31.3	分析方法概論	220
31.3.1	分解方法	220
31.3.2	分離方法	221
31.3.3	定量方法	222
31.4	鉍石中のトリウム定量方法	223
31.4.1	酸化物重量法	224
31.4.2	EDTA滴定法	224
31.5	岩石中のトリウム定量方法	225
32.	チタン	後藤 隼次 226
32.1	存在と資源*	226
32.2	化学的性質	227
32.3	分析方法概論	228
32.3.1	分解方法	228
32.3.2	分離方法	228
32.3.3	定量方法	228
33.	ウラン	望月 常一・関根 節郎 229
33.1	存在と資源*	229
33.2	化学的性質	230
33.3	分析方法概論	232
33.3.1	分解方法	232

33.3.2	分離方法	232
33.3.3	定量方法	233
33.4	鉱石中のウラン定量方法	235
33.4.1	第二セリウム塩滴定法	235
33.4.2	過酸化水素吸光光度法	236
33.5	岩石中のウラン定量方法	237
34.	バナジウム	貴志 晴雄 238
34.1	存在と資源*	238
34.2	化学的性質	239
34.3	分析方法概論	241
34.3.1	分解方法	241
34.3.2	分離方法	241
34.3.3	定量方法	242
34.4	鉱石中のバナジウム定量方法	243
34.5	岩石中のバナジウム定量方法	244
35.	タングステン	貴志 晴雄 245
35.1	存在と資源*	245
35.2	化学的性質	247
35.3	分析方法概論	248
35.3.1	分解方法	248
35.3.2	分離方法	249
35.3.3	定量方法	250
35.4	鉱石中のタングステン定量方法	250
35.4.1	融解重量法	251
35.4.2	酸分解重量法	252
35.5	岩石中のタングステン定量方法	252
36.	亜鉛	加藤 甲壬・貴志 晴雄 254
36.1	存在と資源*	254
36.2	化学的性質	255
36.3	分析方法概論	256
36.3.1	分解方法	256
36.3.2	分離方法	256
36.3.3	定量方法	257
36.4	鉱石中の亜鉛定量方法	258
36.5	岩石中の亜鉛定量方法	259
37.	ジルコニウム (付ハフニウム)	貴志 晴雄 261
37.1	存在と資源*	261
37.2	化学的性質	262
37.3	分析方法概論	263
37.3.1	分解方法	263

37.3.2 分離方法	264
37.3.3 定量方法	265
37.4 鉱石中のジルコニウム定量方法	266
37.5 岩石中のジルコニウム定量方法	267
付 ハフニウムの定量	268

第Ⅲ部 系統的分析方法

1. けい酸塩岩石の完全分析方法

1.1 序 論

地殻を構成している岩石は、種々の基準によって分類されているが、一般にはその成因によって火成岩、堆積岩及び變成岩の三つに大別される。

火成岩は、地下の深い所にある溶融状のマグマが地層や岩石の間に貫入したり、噴火によって地表に流出したりして、冷え固まってできた岩石である。一般には、塊状で堆積岩のように層をなさず、また化石も含まない。マグマが地下の深い所でゆっくり冷却したときは、自形をもつ結晶の大きな鉱物で構成された岩石となる。このような岩石を深成岩 *plutonic rock* と言い、花こう岩 *granite*、はんれい岩 *gabbro*、せん緑岩 *diorite* などはこの例である。マグマが地表に噴出するか、地表の近くで急冷されると、鉱物の結晶の細かい岩石、あるいは非晶質のガラス、又はこの中間の性質をもった岩石となる。これらを火山岩 *volcanic rock* 又は噴出岩 *effusive rock* といい、流紋岩 *rhyolite*、安山岩 *andesite*、玄武岩 *basalt* などはこの例である。深成岩と噴出岩の中間のものに半深成岩 *hypabyssal rock* と呼ばれるものがある。これは、はん晶と呼ばれる比較的大きな結晶の周りを、石基と呼ばれるも密な部分を取り巻いている岩石で、石基はガラス質ではない。石英はん岩 *quartz porphyry*、ひん岩 *porphyrite*、輝緑岩 *diabase* などはこの例である。しかし、火山岩と半深成岩、半深成岩と深成岩との間には、はっきりした境はない。

堆積岩 *sedimentary rock* は、砂れきやどろが水中に堆積してできることが多いので、水成岩 *aqueous rock* とも呼ばれる。火成岩、堆積岩、變成岩などの岩石が、風化作用によって砕かれたり、化学的に分解された物質が、水などの作用で運ばれ、堆積したものである。地向斜と呼ばれる所では、堆積物の累積が続き、地盤が沈降し、更にその上に堆積が行われ、数キロメートル以上にも及ぶ厚い層になる。下部の堆積物は、続成作用、岩石化作用を受けて固結する。また地下深所でマグマによって溶かされて再び火山岩の源になったり、造山運動期に堆積した地層全体が持ち上げられ、地表に現われることもある。堆積岩は、粒度によってれき岩 *conglomerate*、砂岩 *sand stone*、でい岩 *mud stone* などのように分類する。このほか堆積岩には、生物起源の石灰岩 *limestone* や石炭 *coal* がある。また、水分の蒸発によってできた蒸発岩 *evaporite* には、岩塩 *halite*、*rock salt* や石こう *gypsum* などと、火山の噴火により空中に吹き上げられ堆積した凝灰集塊岩 *agglomerate*、凝灰岩 *tuff* などがある。堆積岩は、一

般に層状に積み重なっており、地層によっては動植物の化石を含むので地層の年代対比を行うことができ、地球の歴史を知る重要な手掛りとなる。

変成岩は、岩石に熱や圧力などが作用して、原岩の構成鉱物の配列が変わったり、新しい鉱物に再結晶したもので、広域変成岩、接触変成岩及び動力変成岩に分けられる。結晶片岩 crystalline schist, 片麻岩 gneiss, 大理石 marble などはこの例である。

クラーク及びワシントン (1924) によると、地殻の上層 10 マイル (約 16 km) の部分は、火成岩 95%, けつ岩 shale 4%, 砂岩 0.75%, 石灰岩 0.25% から成ると推定されている。そして、火成岩 5159 個の分析の全平均値を、水分と微量成分を除いて百分率に計算し直すと、次のようになる。

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
60.18	15.61	3.14	3.88	3.56	5.17	3.91	3.19	1.06	0.30
(単位 %)									

この値は、火成岩の大部分を構成する花こう岩と玄武岩の中間組成に相当する。この値が地殻を代表するものであるということについては、数多くの異議 (地理的に不平等、岩石型については統計的でない、岩石量が考慮されていないなど) がある。しかし、これらの地理的に区分されたものの平均値は、大洋地域を除くとかなりよく一致しているので、大陸地域の組成を代表するものと考えられている。

ゴールドシュミットは、南部ノルウエーに広く分布している氷河粘土が、結晶質岩石から成る地殻の平均試料に相当するものであるとし、77個の分析値から、次のような平均値を算出した。

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
59.12	15.82	6.99	3.30	3.09	2.05	3.93	3.02	0.79	0.22
(単位 %)									

これらの数字は、水と溶解との影響で特にナトリウムとカルシウムが失われることを計算に入れるとき、前出の値とよく一致する。

地殻における元素の存在度を次に示す。

O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	H
46.60	27.72	8.13	5.00	3.63	2.83	2.59	2.09	0.44	0.14
P	Mn	S	C	Cl	Rb	F	Sr	Ba	Zr
0.118	0.100	0.052	0.032	0.031	0.031	0.030	0.030	0.025	0.022
(単位 %)									

1%以上の元素は、酸素、けい素、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム及びマグネシウムの8種で、これらが火成岩の98%以上を構成し、一般には、SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂Oのように酸化物の形で表現される。二酸化けい素 (SiO₂) の平均値は、岩石の半分以上を占めるが、この量の多少によって火成岩を、酸性岩 (SiO₂ 約 70%), 中性岩 (SiO₂ 約 60%), 塩基性岩 (SiO₂ 約 50%), 超塩基性岩 (SiO₂ 約 40%) に分ける。

岩石を造っている鉱物を造岩鉱物と呼んでいる。

火成岩に含まれる主な鉱物は、石英 quartz, 長石 feldspar, 準長石 feldsparthoid, 雲母 mica, 角せん石 amphibole, 輝石 pyroxene, かんらん石 olivine などである。石英は SiO₂ からな

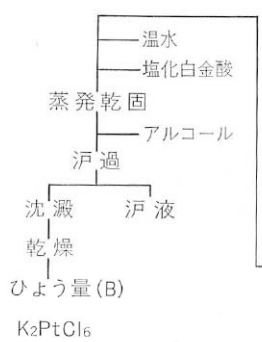
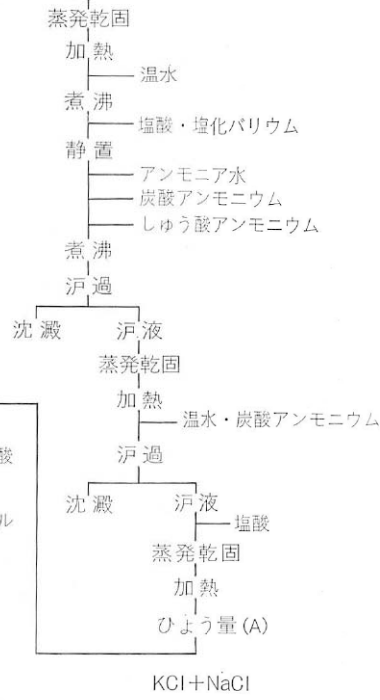
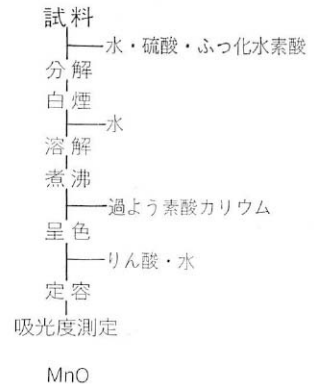
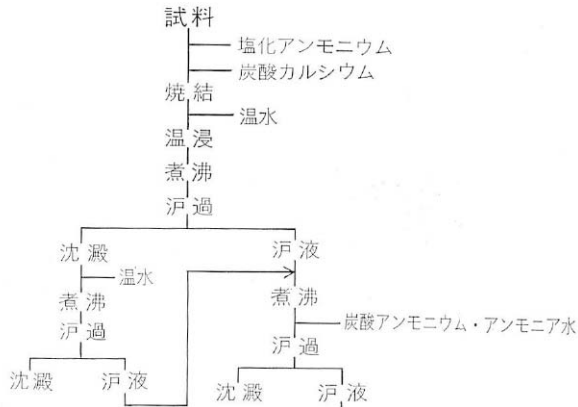
り、長石は通常、正長石 orthoclase KAlSi_3O_8 、そう長石 albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、灰長石 anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の固溶体の形をとっている。準長石は、白りゅう石 leucite KAlSi_2O_6 、かすみ石 nepheline NaAlSiO_4 が主なものであるが、けい酸の少ないアルカリ岩類のみに存在し、石英と共存することはない。雲母は、黒雲母 biotite $\text{H}_2\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{11}$ 、白雲母 muscovite などであり、白雲母は黒雲母に比べてマグネシウムや鉄をほとんど含まない。以上のうち、黒雲母を除いては無色又は白色の鉱物で、これらを無色鉱物又はけい長鉱物 felsic mineral と言う。角せん石は、カルシウム、マグネシウム、鉄(II)、鉄(III)、アルミニウム、ナトリウム、水素などを含む複雑なけい酸塩である。輝石には、普通輝石 augite、しそ輝石 hypersthene などがあり、前者はカルシウム、マグネシウム、鉄(II)などを含むけい酸塩、後者はマグネシウム、鉄(II)のけい酸塩である。かんらん石は、 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ の組成をもつけい酸塩で、輝石に比べ、けい酸の量が半分である。以上は、暗緑色又は黒色の鉱物で、これらを有色鉱物又は鉄苦土鉱物 mafic mineral と言う。

酸性岩は、石英、長石などを多く含み、有色鉱物が少ないので岩石の色は淡色である。花こう岩、流紋岩、石英はん岩などはこの例である。中性岩には、一般に石英が含まれず、また含まれていても量は少なく、長石類を多く含み、角せん石や黒雲母、輝石などを酸性岩より多く含むため濃色となる。せん緑岩、ひん岩、安山岩などはこの例である。塩基性岩は、石英を含まず、長石類と輝石、かんらん石をほぼ等量に含み、一般に暗色である。はんれい岩、輝緑岩、玄武岩などはこの例である。超塩基性岩は、ほとんど有色鉱物で構成される。かんらん岩 perridotite、じゃ紋岩 serpentinite、などはこの例である。

堆積岩に存在する主な鉱物としては、石英、方解石 calcite CaCO_3 、あられ石 aragonite CaCO_3 、ドロマイト dolomite $\text{Ca}, \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ 、硬石こう anhydrite CaSO_4 、石こう gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、粘土鉱物類 clay minerals、けい酸塩鉱物などがある。れき岩は、原岩によってその組成が異なるが、砂岩、でい岩は、けい酸塩鉱物や粘土鉱物を主に含み、一般に砂岩は、でい岩に比べ、石英を多く含んでいる。

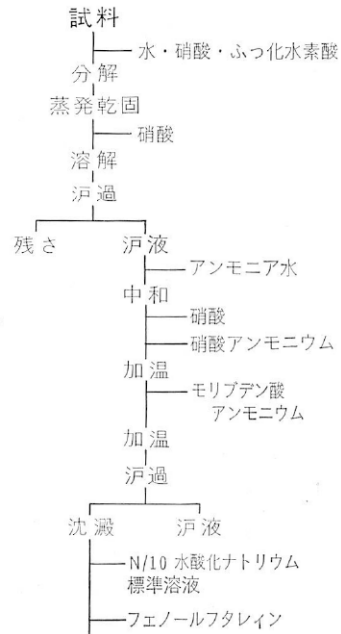
変成岩中に存在する主な鉱物としては、紅柱石 andalusite Al_2SiO_5 、けい線石 sillimanite Al_2SiO_5 、らん晶石 kyanite Al_2SiO_5 、十字石 staurolite $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2\text{SiO}_5$ 、ざくろ石 garnet ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ など)、緑れん石 epidote ($\text{HCa}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{15}$ に近い化学組成)、紅れん石 piedmontite (緑れん石に近いが、マンガンを含むのが特徴)、緑でい石 chlorite (複雑なけい酸塩)、ゆうれん石 zoisite $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ 、けい灰石 wollastonite CaSiO_3 、ベスプ石 vesuvianite $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{SiO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_4$ 、きん青石 cordierite $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_3(\text{Si}_5, \text{Al})\text{O}_{18}$ などがある。

岩石は、石材としても有用で、岩石の種類によって用途も異なる。構造用石材としては、花こう石、花こう片麻岩 granite gneiss、石英せん緑岩 quartz diorite、せん緑岩、石英はん岩、石英粗面岩 liparite、ひん岩、安山岩、輝緑岩、玄武岩、結晶片岩類、砂岩、粘板岩 clay slate、凝灰岩などが使われている。装飾用石材としては、はんれい岩、かんらん岩、じゃ紋岩、じゃ灰岩 ophicalcite、凍石岩 steatite、びろう石 agalmatolite、大理石、石灰石などが使われる。また、土木用として築港の埋立、道路舗装にも使われる。石灰石は、セメント原料として重要な資源である。岩石そのものではないが、砂れきはコンクリート建築に、けい砂 silica sand はガラス、陶磁器原料などに利用される。



$$K_2O = (B) \times f_1$$

$$Na_2O = [(A) - (B) \times f_2] \times f_3$$



N/10 硝酸標準溶液
滴定

P_2O_5

標準分析法概略図

1.2 分析方法概論

岩石の化学組成は、多量に存在する成分、いわゆる主成分だけが従来は問題になっていたが、現在では地質学、鉱物学、地球化学などの研究にとって微量成分も重要になっている。したがって現在のけい酸塩岩石の化学分析は、主成分から微量成分まで極めて広範囲の定量分析が必要となってきている。そのため、重量分析、容量分析、比色分析（吸光光度分析）はもちろん、原子吸光分析、発光分光分析、X線分析、放射化分析などのあらゆる技術が利用されている。けい酸塩の化学分析に関する文献¹⁻⁴⁾は非常に数が多い。

近年、けい光X線、発光分光など大型機器による分析も盛んに行われているが、けい酸塩岩石は種類も多く、化学組成も複雑なので、すべてが機器分析によって解決されるものではない。したがって、けい酸塩岩石の標準分析方法としては、系統的分析方法が最も信頼のおける方法として現在も行われている。

ここに述べる分析方法は、けい酸塩岩石の主成分を、精度に重点をおいて系統的に定量する最も標準的な方法である。

この方法は、一般のけい酸塩岩石、粘土、陶石、ろう石などの窯業原料あるいは土壌などを対象とするものである。

この方法にはいくつかの利点がある。例えば、一般の実験室にある機器、試薬を用いて定量ができること、使用する器具、試薬の種類及び量が少なくすむこと、各成分の定量範囲が広いので分液などによる誤りが無いことなどである。操作が複雑で定量に時間がかかるが、全成分を定量する場合は、いくつかの操作を並行して行えば、かなり時間を短縮することができる。

岩石の系統分析方法の精度は、大部分は小数点以下1けたまで、成分によっては小数点以下2けたまで信頼できる。けい酸塩岩石の分析精度については、世界30カ国の大学、研究所で行った米国の標準試料 G-1、W-1 の分析結果が、詳細に検討されている⁵⁻⁷⁾。

標準試料は、米国のほか数カ国で作成されており^{8,9)}、地質調査所でも JG-1（花こうせん緑岩）、JB-1（玄武岩）の2種を作り、分析結果が収集されている¹⁰⁾。最近、JA-1（安山岩）、JB-2（玄武岩）が作成された。このほか化学分析用標準試料として、窯業原料としてのけい石（2種）、長石（1種）、耐火粘土（3種）が市販されており、目下、ろう石（2種）が準備中である。

ここでは、通常分析する13成分の二酸化けい素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、五酸化りん、化合物、湿分の定量方法に、二酸化炭素及び炭素の定量方法を付け加えて述べる。

分析方法は、通常、湿分、二酸化けい素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、全鉄（試料中の鉄の全量を酸化第二鉄として）、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムを一つの試料から系統的に分離、定量し、酸化ナトリウムと酸化カリウム、酸化第一鉄、酸化マンガン、五酸化りん、化合物、二酸化炭素及び炭素などは、別試料で個別に定量する。

湿分 試料を、105～110°Cで乾燥し、その減量から求める。

二酸化けい素 湿分定量後の試料を、炭酸アルカリで融解し、塩酸に溶解後、蒸発乾固す

る。塩酸に溶解し、けい酸を沓別し、強熱して重量をはかった後、ふっ化水素酸処理を行って、その減量から求める。

酸化アルミニウム 二酸化けい素定量後の残さを処理して、けい酸を沓別した沓液に合併し、塩化アンモニウムとアンモニア水を加えて沈殿を生じさせ、沓別する。沈殿は、再沈した後、強熱して重量をはかる。これは、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン及びびりんの酸化物の含量である。この含量から、別に定量した鉄、チタン、マンガン及びびりんの酸化物を差し引いて求める。

二酸化チタン 酸化アルミニウムを求めた沈殿を、ピロ硫酸カリウムで融解し、希硫酸に溶解する。これに過酸化水素水を加えて呈色させ、比色法で求める。

酸化第二鉄 二酸化チタン呈色溶液にアンモニア水を加え、沈殿した水酸化物を沓過し、塩酸に溶解する。塩化第一すず還元-過マンガン酸カリウム滴定法で全鉄を求め、別に定量した酸化第一鉄を差し引いて求める。

酸化カルシウム アルミニウムなどの沈殿を分離した沓液に、しゅう酸アンモニウムを加えてしゅう酸カルシウムを沈殿させ、沓過して、沈殿を希硫酸に溶解し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定して求める。

酸化マグネシウム しゅう酸カルシウムを分離した沓液に、りん酸二アンモニウムとアンモニア水を加えて、りん酸マグネシウムアンモニウムを沈殿させる。沈殿を強熱してピロりん酸マグネシウムとして重量をはかり、これから求める。

酸化ナトリウム及び酸化カリウム ローレンス・スミス法を用いる。試料を炭酸カルシウムと塩化アンモニウムで焼結し、熱水で抽出した後、炭酸アンモニウムなどを加えて不純物を沈殿させ分離する操作を繰り返す、沓液を蒸発乾固してナトリウム及びカリウムの塩化物の含量をはかる。この塩化物を水で溶かし、塩化白金酸を加え、塩化第二白金酸カリウムを沈殿させ、沓過して乾燥し、重量をはかり酸化カリウム量を求める。含量からカリウムを差し引いて酸化ナトリウム量を求める。

酸化第一鉄 試料に硫酸とふっ化水素酸を加え、空気と触れない状態で加熱分解した後、ほう酸溶液に入れ、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定して求める。

五酸化りん 試料を硝酸とふっ化水素酸で分解し、蒸発乾固後、硝酸に溶解し、モリブデン酸アンモニウムを加え、沈殿したりんモリブデン酸アンモニウムを沓別して過剰の水酸化ナトリウム標準溶液に溶解し、硝酸標準溶液で逆滴定して求める。

酸化マンガン 試料を硫酸及びふっ化水素酸で分解し、過よう素酸カリウムを加え、加熱して過マンガン酸イオンの紫紅色を呈色させ、吸光光度法で求める。

化合水（結合水） 試料をペンフィールド管に入れて強熱し、放出した水分を管の中央に捕集し、試料を入れた末端を切断し、水分を捕集したガラス管の重量をはかる。水分を揮散させてガラス管の重量をはかり、この減量を全水分とする。別に定量した湿分を、全水分から差し引いて求める。高温でなければ水分を放出しない試料は、水素・炭素定量装置を用い、試料を強熱し、放出した水分を吸収剤に吸収させてはかり、増量を全水分として求める。

強熱減量 粘土のような窯業原料は、乾燥（105～110°C）した試料を約1000°Cで強熱したときの減量から求める。これには、化合水のほか、二酸化炭素、有機物、硫黄などが含まれることもある。

炭素 水素・炭素定量装置を用い、試料を強熱して発生させた二酸化炭素を吸収剤に吸収

させてはかり、増量から炭素量を求める。試料中に、二酸化炭素を含むときは、別に定量して差し引く。

二酸化炭素 試料を酸で分解し、発生させた二酸化炭素を水酸化バリウム溶液に吸収させ、過剰の水酸化バリウムを塩酸標準溶液で滴定して求める。

これらの分析方法によって求められた化学分析成果表¹¹⁾もあるが、ここには標準試料 JG-1 と JB-1 の分析値¹⁰⁾ を記載した。

Sample/%	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO
JG-1	72.28	0.27	14.23	0.38	1.64	0.06 ₁	0.73	2.17
JB-1	52.18	1.34	14.53	2.31	6.02	0.15	7.74	9.24
Sample/%	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O+	H ₂ O-	CO ₂	Total	
JG-1	3.38	3.96	0.09 ₈	0.52	0.08 ₁	0.07 ₁	99.88	
JB-1	2.80	1.44	0.26	0.97	0.97	0.19	100.14	

なお、分析値から岩石の性質を知る一方法としてノルム分類法がある。ノルムの計算法は複雑であるが、通常の岩石については、簡単に計算を行える方法¹²⁾もある。

1.3 湿 分

試料 0.5 g (Wg) を重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 ml) に正しくはかり取る。これを 105~110°C^{注1)} の空気浴中で 2 時間乾燥した後、デシケーター中で放冷し、重量をはかる。更に 1 時間乾燥して重量をはかる。この操作を恒量 (w_2 g)^{注2)} となるまで繰り返す。

次式によって試料中の湿分含有率 (H₂O-%) を求める。

$$\text{湿分 (\%)} = \frac{(W + w_1) - w_2}{W} \times 100$$

注 1) 試料の種類によっては、この温度に達する前に化合物 H₂O+ の一部を放出する。このような場合は、1.14.1 ベンフィールド法で得た湿分と化合物の含量を H₂O± の値で表わすこともある。

2) 繰り返しの重量の差が 0.5mg 以下になるまで行う。

1.4 二酸化けい素

1.3 で湿分を定量した試料を徐々に加熱し、600~700°C で約 30 分間強熱^{注3)} 後、放冷する。これに融解剤 (無水炭酸ナトリウム 1 + 無水炭酸カリウム 1) 3 g を加えて、白金線で試料と十分混ぜ合わせ、更にその上部に 1 g の融解剤を加え、徐々に加熱した後、強熱し、融解する。放冷後、再び白金るつぼを加熱して融成物の周囲をわずかに融解後、放冷する^{注4)}。これに熱水約 20 ml を加えて数分間放置する。融成物を磁器平底蒸発ざら (径 15 cm) に移し入れ、時計ざらで覆い、塩酸 (1 + 1) 30 ml を、時計ざらを少しずらして徐々に加える。るつぼに少量の塩酸 (1 + 1) を加え、付着した沈殿を加熱溶解して蒸発ざらに加える。これを水浴上で加熱し、発ぼうがやんだ後、時計ざらを水洗して除き、引き続き蒸発乾固する。この間、先端を平らにしたガラス棒で析出塩類を押しつぶし、粉末にする。時計ざらで覆い、砂浴上で

約 160°C で 1 ~ 2 時間加熱し、含水けい酸を脱水して不溶性けい酸とする。

放冷後、塩酸 (1 + 1) 10 ml を加え、加温して可溶性塩を溶解後、温水約 50 ml を加える。時計ざらを水洗して取り除き、沱紙 (5 種 B) で沱過する。蒸発ざらに付着したけい酸をポリスマンでできるだけこすり取り、沱紙上に洗い落とす。初めは温塩酸 (1 + 50) で数回洗浄し、更に熱水で十分に洗浄する。この沈殿を沱紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、保存しておく。蒸発ざらに、水酸化ナトリウム溶液 (1 %) 5 ml を加え、水浴上で加温する。これに沱・洗液を移し入れ、再び蒸発乾固して前記操作を繰り返し、沈殿を沱紙ごとさきの沈殿を入れてある白金るつぼに加える。沱・洗液は、ビーカー (500 ml) に受け、保存する。

白金るつぼを低温で加熱して沱紙を灰化後、1000~1050°C で約 1 時間強熱する。デンケーター中で放冷後、その重量をはかり、更に約 20 分間強熱して重量をはかる。この操作を恒量 (w_1 g)^{注 3)} となるまで繰り返す。

この不純二酸化けい素を水で湿し、硫酸 (1 + 1) 2, 3 滴及びふっ化水素酸 10 ml を加え、砂浴上で蒸発乾固する。これを 1000~1050°C で約 15 分間強熱し、デンケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中の二酸化けい素含有率 (SiO₂%) を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

白金るつぼ中の残さに、融解剤 0.2~0.3g を加え、加熱融解する。放冷後、温水及び少量の塩酸 (1 + 1) を加えて溶解し、さきに保存した沱・洗液に合わせ、酸化アルミニウム、酸化第二鉄、二酸化チタン、酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの定量用溶液 A とし、保存する。

注 3) 有機物、酸化第一鉄、硫化物などを含まない場合は、この操作を省略してよい。

4) 融成物が、るつぼからとれやすくなる。

1.5 酸化アルミニウム

1.4 の溶液 A に塩化アンモニウム溶液 (10%) 20 ml, 過酸化水素水 (1 + 2) 1 ml を加えてかき混ぜながらアンモニア水 (1 + 1) を少量ずつ加え中和し^{注 3)}、更に数滴を加え煮沸する。水浴上にしばらく静置して沈殿を沈降させ、沱紙 (5 種 A) で沱過し、温硝酸アンモニウム溶液 (2 %, アンモニア水で中和したもの) で数回洗浄する。沱・洗液はビーカー (500 ml) に受け保存する。沈殿は、元のビーカーに洗いもどし、沱紙上に温塩酸 (1 + 1) 10 ml を注いで溶解し、沱紙を温水でよく洗浄する。溶液は、沈殿の入っているビーカーに入れ、加温して溶解する。温水で約 200 ml にうすめ、沱紙パルプ少量を加え、塩化アンモニウム添加以降の操作を行い、再沈殿する。沱紙 (5 種 A) で沱過し、ビーカーに付着した沈殿は、沱紙片とポリスマンでこすり取り、沱紙上に洗い落とす。沈殿を、前記の温硝酸アンモニウム溶液で数回洗浄する。この沱・洗液を前に保存しておいた沱・洗液と合わせ、溶液 B とし、酸化カルシウム及び酸化マグネシウム定量用に保存する。

沈殿を濾紙ごと重量既知 (w_1 g) の磁器るつぼ (30 ml) に入れ、灰化後、1000~1050°C で 1 時間強熱し、デンケーター中で放冷後、重量をはかる。恒量 (w_2 g) となるまでこの操作を繰り返す。

別に全鉄 (%), 二酸化チタン (%), 酸化マンガン (%), 五酸化りん (%) を求め、次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 ($\text{Al}_2\text{O}_3\%$) を求める。ただし、酸化マンガン (MnO) は Mn_3O_4 の形に換算して差し引く ($\text{Mn}_3\text{O}_4\% = \text{MnO}\% \times 1.0752$)。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{w_2 - w_1}{W} \times 100 - [\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) + \text{TiO}_2(\%) + \text{Mn}_3\text{O}_4(\%) + \text{P}_2\text{O}_5(\%)]$$

注 5) 中和点が不明のときは、メチルオレンジ指示薬 2, 3 滴を加えるとうい。

1.6 二酸化チタン

1.5 で重量をはかった磁器るつぼ中の酸化物をガラス棒の先端でつぶし、ピロ硫酸カリウム^{注6)} 5~10 g を加え、徐々に加熱して水分を完全に揮散させた後、ガスバーナー上で 700~800°C で融解する。放冷後、硫酸 (1+3) 20 ml を加えて少し加温し、融成物がるつぼから離脱したならば、目盛り付きビーカー (300 ml) に洗い移し、50°C 以下で加温溶解する。これに過酸化水素水 (1+2) 1 ml を加え、一定量 (たとえば 50, 100, 200 ml) に水でうすめる^{注7)}。別に同形の目盛り付きビーカー (300 ml) に過酸化水素水 (1+2) 1 ml, 硫酸 (1+3) 20 ml を入れ、試料溶液と同量になるまで水を加える。これにビュレットから標準二酸化チタン原液-I (1.0 mg TiO_2/ml) を、試料溶液と同じ色になるまで滴加してその量 (v ml) を求める。

次式によって試料中の二酸化チタン含有率 ($\text{TiO}_2\%$)^{注8)} を求める。

$$\text{二酸化チタン (\%)} = \frac{1/1000 \times v}{W} \times 100$$

注 6) 市販のピロ硫酸カリウムは吸湿していることが多いので、その約 100 g を白金ざら (200 ml) に取り、低温で加熱融解し、底から発生するあわがやや小さくなったならば放冷する。放冷後、直ちにめのう乳ばちで、粒径 0.5~1 cm 程度に砕き、ガラスびんに密せんして保存しておくとうい。

7) 二酸化チタン量が多くて比色が困難なときは、溶液を適当なメスフラスコに移し、この一定量を目盛り付きビーカー (300 ml) に分取して本文と同様に操作する。

8) 全鉄量が多いときは、正の誤差を与えるので、 Fe_2O_3 として 10% につき 0.02% を $\text{TiO}_2\%$ から差し引いて補正する。

1.7 全鉄*, 酸化第二鉄

1.6 の二酸化チタンを比色した溶液にアンモニア水 (1+1) を少量ずつ加え中和し、更に

* 試料中の鉄の全量を酸化第二鉄として表わした数値

数滴を加えて煮沸する。水浴上にしばらく静置して沈殿を沈降させ、沓紙（5種A）で沓過し、温水で十分に洗浄する。沈殿を元のビーカー（300 ml）に洗いもどし、沓紙に付着した微量の沈殿は、少量の温塩酸（1+1）を注いで溶解した後、温水で洗浄し、ビーカーに加える。これに塩酸（1+1）10 mlを加えて沈殿を溶解し、液量が5~10 mlとなるまで加熱蒸発する。少量の温水でビーカー壁を洗い、直ちに振り混ぜながら塩化第一すず溶液（塩化第一すず・2水塩 5 gを熱塩酸 10 mlに溶解し、水で 100 mlとする）を滴加し、塩化鉄（Ⅲ）の着色が無くなった後、更にその1滴を過剰に加えて冷却する。これに塩化第二水銀溶液（飽和）5 mlを一度に加えて振り混ぜ、水で 200~250 mlにうすめる。硫酸マンガン・りん酸混液〔硫酸マンガン・7水塩 67 gを水 600 mlに溶かし、りん酸 138 mlと硫酸（1+1）260 mlを加える〕10~15 mlを加え、よくかき混ぜながら N/20 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。最後の1滴で微紅色を呈する点を終点（v ml）とする。

次式によって試料中の全鉄含有率（total Fe₂O₃%）を求める。

$$\text{全鉄（％）} = \frac{0.003993 \times v}{W} \times 100$$

1.10で酸化第一鉄（％）を求め、次式によって試料中の酸化第二鉄含有率（Fe₂O₃%）を求める。

$$\text{酸化第二鉄（％）} = \text{total Fe}_2\text{O}_3\text{（％）} - \text{FeO（％）} \times 1.1114$$

1.8 酸化カルシウム

1.5の沓・洗液Bを加熱蒸発して約 200 mlとする。これをかき混ぜながら熱しゅう酸アンモニウム溶液（4％）10 mlを滴加し、アンモニア水 4, 5滴を加えて水浴上に数時間放置する。冷却後、沓紙（5種C）で沓過し、水で十分に洗浄する。沓・洗液は、ビーカー（500 ml）に受け、酸化マグネシウム定量用に保存する。

沈殿を元のビーカー（500 ml）に洗いもどし、沓紙に付着した微量の沈殿は温硫酸（1+3）20 mlを注いで溶解した後、温水で洗浄してビーカー（500 ml）に加える。

温水で 200~250 mlにうすめ、60~70°Cに温めてかき混ぜながら N/20 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。最後の1滴で微紅色を呈する点を終点（v ml）とする。

次式によって試料中の酸化カルシウム含有率（CaO％）を求める。

$$\text{酸化カルシウム（％）} = \frac{0.001402 \times v}{W} \times 100$$

1.9 酸化マグネシウム

1.8の沓・洗液を水で約 400 mlにうすめ、りん酸二アンモニウム溶液（10％）10 mlとアンモニア水 40 mlを加え、ポリスマンで激しくかき混ぜ、沈殿を生成させた後、一週間放置する。

沓紙（5種C）で沓過し、ビーカーに付着した沈殿はポリスマンでこすり取り、沓紙上に洗い落とし、アンモニア水（5+95）で十分に洗浄する。沈殿^{注9)}は沓紙ごと重量既知（ w_1 g）の磁器るつぼ（15 ml）に入れ、低温で沓紙を灰化した後、約 1000°C で 30～60 分間強熱する。デシケーター中で放冷後、重量（ w_2 g）をはかる。

次式によって試料中の酸化マグネシウム含有率（MgO%）を求める。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.3622 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

注 9) 沈殿が多量の場合は、塩酸で溶解し、水で約 200 ml にうすめ、りん酸二アンモニウム溶液（10%）5 ml を加え、アンモニア水で中和後、過剰に 20 ml を加え、再沈殿を行う。

1.10 酸化第一鉄

試料^{注10)} 0.5 g (Wg) を白金るつぼ（30 ml）に正しくはかり取り、水で湿し、硫酸（1+1）5 ml 及びふっ化水素酸 10 ml を加え、ふたをし、あらかじめ加熱した砂浴上で 10～15 分間^{注11)} 加熱する。

水約 300 ml とほう酸（飽和）10 ml を入れたビーカー（500 ml）に、白金るつぼをふたをしたまま入れ、かき混ぜながら N/20 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。最後の 1 滴で微紅色を呈する点を終点（ v ml）とする。

次式によって試料中の酸化第一鉄含有率（FeO%）を求める。

$$\text{酸化第一鉄 (\%)} = \frac{0.003593 \times v}{W} \times 100$$

注 10) 有機物を含む試料には、この方法は適用できない。

11) あらかじめ時間（分）を変えて加熱し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、最高消費量を示す加熱時間（分）を調べ、その時間（分）加熱する。

1.11 酸化ナトリウム及び酸化カリウム

試料 0.5 g (Wg) を正しくはかり取り、めのう乳ばちに入れ、塩化アンモニウム 0.5 g と混ぜ合わせる。次に炭酸カルシウム 4 g^{注12)} をはかり、その 3/4 を乳ばちに加えてよくすり混ぜる。白金るつぼ（30 ml）の底に、残りの炭酸カルシウムの半量を敷き、その上に乳ばちの混合物を移す。残りの炭酸カルシウムを乳ばちに入れ、付着している試料をこすり取り、るつぼ内の混合物を覆う。

るつぼを電気炉に入れ、緩やかに温度を上げ、350～400°C で約 15 分間加熱して塩化アンモニウムを分解させる。温度を上げ、800～850°C で約 40 分間加熱し、内容物を焼結させる。放冷後、温水約 20 ml を加え、しばらく放置した後、内容物を乳ばちに移す。ほとんど浸解されているが、これを乳棒で軽くつぶし、ビーカー（300 ml）に洗い移す。

加熱して沸騰させた後、沓紙（5種B）で沓過する。温水で 2、3 回洗浄後、沈殿を元のビ

ーカーに洗いもどし、水で約 100 ml とし、再び煮沸する。元の沓紙で沓過し、温水で十分に洗淨する（残さ^{注13)}は不要）。

沓・洗液は、ビーカー（500 ml）に受け、1回目の沓・洗液と合わせ、加温し、炭酸アンモニウム溶液（炭酸アンモニウム 100 g を水に溶かし、アンモニア水 35 ml を加え、水で 500 ml とする）10 ml を加え、炭酸カルシウムを沈殿させる。沓紙（5種A）で沓過し、温水で十分に洗淨する。沓・洗液は、ビーカーに受けた後、白金ざら（200 ml）に移し入れ、水浴上で蒸発乾固する。

これを時計ざらで覆い、砂浴上で加熱して塩化アンモニウムを分解させた後、ガスバーナーの炎を弱めて、白金ざらが均一に加熱されるように動かしながら軽く焼く^{注14)}。

放冷後、白金ざらに温水約 10 ml を加えて内容物を溶かし、ビーカー（100 ml）に移し入れ、塩酸（1+1）を1滴加えた後、沸騰させ、塩化バリウム溶液（10%）を1滴加え^{注15)}、一夜間放置する。これにリトマス試験紙の小片を入れ、アンモニア水（1+1）を滴加してアルカリ性として煮沸し、しゅう酸アンモニウム溶液（飽和）数滴と炭酸アンモニウム溶液 1 ml を加え、約 20 分間放置する。沓紙（6種，7 cm）で沓過し、水で十分に洗淨する。沓・洗液は、白金ざら（100 ml）に受け、水浴上で蒸発乾固した後、弱い炎で白金ざらを動かしながら軽く焼く^{注14)}。

放冷後、温水約 10 ml を加えて溶かし、ビーカー（100 ml）に移し入れ、煮沸し、炭酸アンモニウム溶液を数滴加えてしばらく放置する。沓紙（6種，7 cm）で沓過し、水で十分に洗淨する。沓・洗液は白金ざら（100 ml）に受け、水浴上で再び蒸発乾固し、弱い炎で白金ざらを動かしながら軽く焼く^{注14)}。

放冷後、温水約 10 ml を加えて溶かし、ビーカー（100 ml）に移す。このとき不溶解物があれば、前回のように炭酸アンモニウム溶液を加え、沓過、洗淨、蒸発乾固、軽く焼く操作を繰り返す。

溶液を重量既知（ w_1 g）の白金ざら（100 ml）に移し、塩酸（1+1）1滴を加え、水浴上で蒸発乾固する。白金ざらを動かしながら弱い炎で軽く焼き^{注14)}、デシケーター中で放冷後、重量（ w_2 g）をはかる。このときの重量差（ w_2 g - w_1 g）は、塩化ナトリウムと塩化カリウムの含量である。この塩化物が吸湿性の場合、リチウム塩を含むおそれがあるので、このようなときはリチウムを定量して補正する（補遺リチウムの項参照）。

白金ざらに約 5 ml の温水を加えて溶かし、含量 0.01 g について 1 ml の割合で塩化第二白金酸溶液（塩化第二白金酸・6水塩 10 g を水に溶かし、215 ml とする）を加え、水浴上で乾固近くまで蒸発する^{注16)}。放冷後、エチルアルコール^{注17)} 約 20 ml を加え、塩化第二白金酸ナトリウムを溶解し、デカントして上澄み液をビーカーに移す^{注18,19)}。エチルアルコールが、呈色しなくなるまでこれを繰り返す。白金ざらに残っているエチルアルコールを、80°C^{注20)} 以下で蒸発させた後、130±5°C で乾燥する。デシケーター中で放冷後、重量（ w_3 g）をはかる^{注19)}。

次の(1)式によって試料中の酸化カリウム含有率（ $K_2O\%$ ）を、(2)式によって酸化ナトリウム含有率（ $Na_2O\%$ ）を求める。

$$\text{酸化カリウム (\%)} = \frac{0.1938 \times (w_3 - w_1)}{W} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{酸化ナトリウム (\%)} = \frac{0.5303 \times [(w_2 - w_1) - 0.3068 \times (w_3 - w_1)]}{W} \times 100 \dots \dots (2)$$

- 注 12) 試料が酸化鉄を多量に含むときは増量する。
- 13) 沝紙上の残さをビーカーに入れ、塩酸を加えて溶解したとき、未分解物があるときは、改めて試料を取り直す。
 - 14) 塩化アルカリは、強熱すると揮散する。
 - 15) 硫酸バリウムの沈殿が多いときは、水で 70～80 ml にうすめ、塩化バリウム溶液を数滴追加する。
 - 16) 蒸発してシロップ状となり、放冷すると固まる程度がよい。乾固したときは、少量の水を加えてやり直す。
 - 17) エチルアルコールに約 20%の水を加えて、次の比重を示すものを用いる。
 $10^\circ\text{C} - 0.864$ $15^\circ\text{C} - 0.860$ $20^\circ\text{C} - 0.856$ $25^\circ\text{C} - 0.851$
 - 18) 液が濁る場合は、沝紙（6種，7 cm）で沝過し、エチルアルコールで洗浄した後、沝紙ごと約 50°C で乾燥する。沝紙上から熱水を注ぎ、塩化第二白金酸カリウムを溶かし、重量既知の白金さらに移し、蒸発乾固し、 $130 \pm 5^\circ\text{C}$ で乾燥してはかる。
 - 19) 塩化第二白金酸ナトリウムのアルコール溶液及び塩化第二白金酸カリウムの沈殿は保存し、白金を回収する。
 - 20) 温度が高いと塩化第二白金酸カリウムの白金が還元されて、白金黒となるので注意する。

1.12 五酸化りん

試料 0.5 g (Wg) を白金ざら (100 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硝酸 10 ml 及びふっ化水素酸 5～10 ml を加えて白金線でかき混ぜ、砂浴上で加熱分解した後、温度を上げて乾固する。放冷後、白金ざらの内壁を水洗し、硝酸 10 ml を加え、再び、乾固する。放冷後、更に硝酸 10 ml を加え加熱して大部分の硝酸を蒸発させた後、水浴上で乾固する。

硝酸 (1 + 2) 30 ml を加え、時計ざらで覆い、水浴上で加熱して可溶性塩を溶解する。時計ざらを水洗して除き、温水で約 70 ml とした後、沝紙 (5種 C) で沝過し、温水で洗浄する。沝・洗液はビーカー (300 ml) に受け、アンモニア水 (1 + 1) をわずかに水酸化アルミニウムの沈殿が生ずるまで少量ずつ加え、次に硝酸を沈殿が溶解するまで加え、更に過剰に 5 ml 加える。これに硝酸アンモニウム 5 g を加え、水で全量を約 150 ml とした後、約 50°C に加温する。これにあらかじめ約 50°C に加温したモリブデン酸アンモニウム溶液 [モリブデン酸アンモニウム・4 水塩 40 g を温水 300 ml に溶かし、アンモニア水 80 ml を加えて冷却する。これを硝酸 (1 + 1) 600 ml 中に少量ずつ冷却しながら注加する] 50 ml^{注21)}を加え、激しくポリスマンでかき混ぜた後、約 50°C^{注22)}の水浴中に約 1 時間静置後、一夜間放置する。

これを沝紙 (5種 C) で沝過し、ビーカー及び沈殿を硝酸 (2 + 100) で 4, 5 回、次に硝酸カリウム溶液 (1%) で十分に洗浄する。沈殿を沝紙ごと元のビーカーに入れ、少量の水を加え、ガラス棒で沝紙を十分に破壊した後、N/10 水酸化ナトリウム標準溶液を少過剰に正しく加えて溶解し、水で約 100 ml とする。フェノールフタレイン指示薬数滴を加え、N/10 硝酸標準溶液で滴定し、紅色の消失する点を終点 (v_1 ml) とする。

試薬のみを用いて同様に操作し、試料溶液に加えたものと同量の N/10 水酸化ナトリウム標準溶液を正しく加え、N/10 硝酸標準溶液で滴定し、空試験値 (v_2 ml) を求める。

次式によって試料中の五酸化りん含有率 ($P_2O_5\%$) を求める。

$$\text{五酸化りん (\%)} = \frac{0.000309 \times (v_2 - v_1)}{W} \times 100$$

注 21) ポリスマンで激しくかき混ぜたとき黄色の沈殿を生じた場合は、更に 20ml を追加する。

22) 温度を上げ過ぎるとモリブデン酸を析出するから注意しなくてはならない。

1.13 酸化マンガン

試料 0.5 g (Wg) を白金ざら (100 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硫酸 (1 + 1) 20 ml 及びふっ化水素酸 10 ml を加え、白金線をよくかき混ぜ、砂浴上で加熱する。白煙を激しく約 5 分間発生させた後、放冷する。水約 50 ml を少量ずつ加え、激しい反応が終った後、水浴上で加温して溶解後、ビーカー (300 ml) に移し入れる^{注23)}。水で約 90 ml にうすめ沸騰させた後、熱源より降ろし、過よう素酸カリウム 0.5 g を注意して加え、砂浴上で沸騰しない程度に約 1 時間加熱して完全に呈色させる。この間液量が 80 ml 以下にならないように注意する。

冷却後、りん酸 (1 + 1) 5 ml を加えメスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 530 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注24)} から酸化マンガン量 (a mg) を求め、次式によって試料中の酸化マンガン含有率 (MnO%) を求める。

$$\text{酸化マンガン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

注 23) 不溶解残さが認められるときは、沓紙 (5 種 B) でビーカー (300 ml) に沓過し、温水で十分に洗浄する。

24) 標準酸化マンガン溶液 [0.1mg MnO/ml, 標準酸化マンガン原液 (1.0mg MnO/ml) を水で正しく10倍にうすめる] 0~30 ml (MnO として 0~3.0 mg) をビーカー (300 ml) に段階的に正しく取り、硫酸 (1 + 1) 10 ml を加え水で約 90 ml とし、沸騰させる。過よう素酸カリウム 0.5 g を加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と酸化マンガン量との関係線を作成して検量線とする。

備考 1 試料中に酸化カルシウムを多量に含有する場合は、次のように操作する。試料 0.5 g (Wg) を白金ざら (100 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硝酸 (1 + 1) 約 10 ml, 過塩素酸 25 ml 及びふっ化水素酸 10 ml を加え、白金線をよくかき混ぜ、砂浴上で加熱する。白煙を激しく約 5 分間発生させた後、放冷する。水約 30 ml を加え、加温して溶解後、ビーカー (300 ml) に洗い移す^{注23)}。水で約 90 ml にうすめ、沸騰させた後、熱源から降ろし、過よう素酸ナトリウム 0.5 g を注意して加え、砂浴上で沸騰しない程度に約 1 時間加熱して完全に呈色させる。この間、液量が 80 ml 以下にならないように注意する。

冷却後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。本文と同様に吸光度を測定

し、あらかじめ作成してある検量線^{注25)}から酸化マンガン量 (a mg) を求め、本文の式によって試料中の酸化マンガン含有率 ($\text{MnO}\%$) を求める。

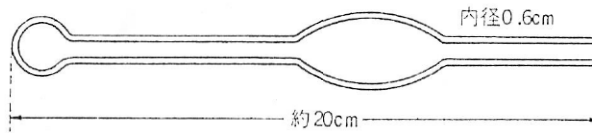
注 25) 注 24) と同様に作成するが、硫酸の代りに過塩素酸 25 mL、過よう素酸カリウムの代りに過よう素酸ナトリウムを加える。

1.14 化 合 水

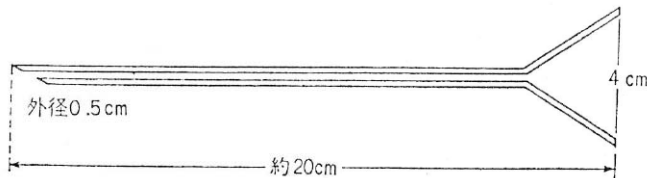
一般の岩石は、ペンフィールド法で定量するが、この温度で分解しないものは吸収法で定量する。

1.14.1 ペンフィールド法

重量既知のペンフィールド管 (第Ⅲ-2-A 図)^{注26)}の底部に、約 0.5 g の試料を長脚漏斗 (第Ⅲ-2-B 図) を用いて入れ、重量をはかり、試料の重量 (W g) を正しく求めておく。



第Ⅲ-2-A 図 ペンフィールド管



第Ⅲ-2-B 図 長脚漏斗

水で湿した布で中球部を包み、水平か、いくらか底部を高くして保持し、メッセルバーナーを用い、底部を低温で加熱する。徐々に温度を上げ、最後は約10分間強熱する。軟化している底部をるつぼばさみ^{注27)}を用いて、管の方に試料が残らぬよう注意して引き切る。切断部は破損しないようによく封じ、水分が揮散しないように管の口にゴムせんをはめ、中球部の水が流出しないように水平に保ち、室温まで放冷する。

水で湿した布を取り除き、乾いた布で回りの湿気をふき取り、ゴムせんを外して重量 (w_1 g) をはかる。100°C 以上に加熱して内部の水分を揮散させた後、放冷し、重量 (w_2 g) をはかる。

1.3 で湿分 ($\text{H}_2\text{O}-\%$) を求め、次式によって試料中の化合物含有率 ($\text{H}_2\text{O}+\%$) を求める。

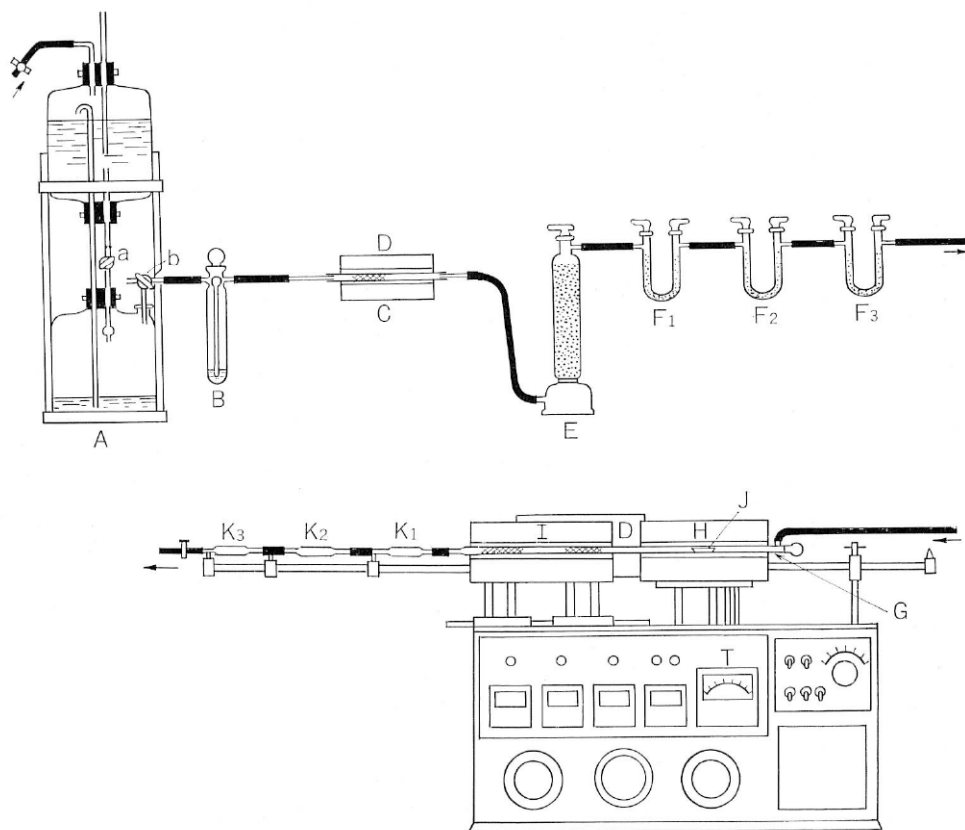
$$\text{化合物}(\%) = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100 - [\text{H}_2\text{O}-(\%)]$$

注 26) ペンフィールド管は軟化点 780 ~ 820°C のものを用いる。

27) るつぼさみの先端をあらかじめ加熱しておかないと、ペンフィールド管を破損する可能性がある。

1.14.2 吸 収 法

第Ⅲ-3図のような炭素・水素定量装置を用いる。炭素 (1.16) も同時に定量できる。



第Ⅲ-3図 炭素・水素定量装置

A 恒圧ガスだめ：水の落下により、恒圧一定の流速で空気を送ることができる注26)。

B 流量計。

C 加熱精製管：巻いた銅網を石英管の中央にそう入しておく。

D 加熱炉：水平管状電気炉で 750 ~ 800°C に加熱でき、炉内温度は下部の指示温度計 T に指示される。

E 乾燥塔：シリカゲル入り。

F₁ F₂ F₃ いずれも吸収剤を詰めたU字管：F₁ は底部にソーダアスベストを入れ、入気側に塩化カルシウム (U字管用 1 号、粒径 2.5 ~ 3.5 mm)、反対側に無水過塩素酸マグネシウム [粒径 0.6 ~ 2.0 mm, (10 ~ 30 メッシュ)] を石英綿 (径 8 ~ 12 μm) をはさんで詰める。

F₂ は底部にソーダアスベスト、上部はいずれも無水過塩素酸マグネシウム、F₃ は全部無水過塩素酸マグネシウムを詰める。

G 燃焼管：径約 1.5 cm，長さ約 60 cm の透明石英管で，炉 I 内に位置するように，巻いた銅網と銀網を入れておく。試料そう入側のキャップはすり合わせとし，シリコングリスを塗っておく。

H, I 加熱炉：水平管状電気炉で上下に開くことができる。H は 1000°C，I は 500°C に加熱でき，炉内温度は下部の指示温度計 T に指示される。H は試料を燃焼させるところで，温度は自由に調節でき，また炉を左右に約 13 cm 移動できる。

J 試料燃焼用ポート：幅，深さ約 8 mm，長さ約 40 mm の白金製で，一端は出し入れに便利のように引延ばしたところに小穴を開けておく。

K₁ 吸尿管：無水過塩素酸マグネシウムをなるべく緩く，しかも動かないように詰め，前後に石英綿を詰める。すり合わせの部分は接着剤（グラスセメント）を温めて溶かして付け，冷却して固定する。使用しないときは両端にゴムキャップをはめておく。吸収剤が約 1/3 湿ったときは詰め替える^{注29)}。

このほか，ポートそう入棒（長さ約 40 cm，先をかぎ形に曲げた針金），ゴムキャップ，鹿皮（洗いざらしの綿布でもよい）などが必要である。燃焼管，吸尿管の連結にはすべて肉厚シリコンゴム管を用いる。

測定前の準備操作として次のことを行う。装置のすべての部分が気密であることを確かめる。恒圧ガスだめ A の中間コック a を開き水を落とし，b を除く通路のすべてのコックを開き，流量計で毎分 20 ml の流速^{注30)} となるようコック b を注意して開く。加熱炉 D は 750°C，H は 1000°C，I は 500°C（いずれも ±50°C）に加熱する。規定温度に達した後，炉 H のスイッチを切り，右端に寄せ，炉を開いて冷却する。炉 D，I はそのまま，通気も続けておく。

空試験は次のように行う。重量既知 (w_1 g) の吸尿管 K₁ を燃焼管 G の左端に接続する。右端のキャップを取り，手早く白金ポートを管の定位置^{注31)} にそう入し，キャップをはめ，炉 H を閉じ，スイッチを入れる。炉の温度を 30～35 分間で 1000°C に達するよう緩やかに上昇させる。この間ゆっくりと炉を左に移動し，1000°C に達する頃炉が左端に寄るようにする。1000°C に達してから約 20 分間この温度を保持した後，吸尿管 K₁ を外し，ゴムキャップをはめ放冷する。炉 H のスイッチを切り，炉を右端に移動し，炉を開いて放冷した後，白金ポートを取り出す。室温まで放冷した吸尿管 K₁ は，管に手を触れないよう鹿皮などでふき，キャップをはめたまま，重量 (w_2 g) をはかる。増量が 0.0005 g 以下になるまでこの操作を繰り返す。

試料の測定は次のように行う。試料 0.3～0.5 g (Wg) を白金ポートに正しくはかり取る。重量既知 (w_2 g) の吸尿管 K₁ を燃焼管 G の左端に接続し，以下空試験と同様に操作して吸尿管 K₁ の重量 (w_3 g) をはかる。

1.3 で湿分 (H₂O-%) を求め，次式によって試料中の化合水含有率 (H₂O+%) を求める。

$$\text{化合水 (\%)} = \frac{(w_3 - w_2) - (w_2 - w_1)}{W} \times 100 - [\text{H}_2\text{O} - (\%)]$$

注 28) 空気を燃焼管に通す方法には，この送り出す方法のほか吸引する方法もあるが，これは燃焼管にポートをそう入するとき室内の空気を吸引するのでよくない。

29) 詰め替えるときは，すり合わせの部分を低温で温めて外し，グラスセメントを石油ベンジンで

ふき取る。管を水洗し乾燥する。

30) 全通気量は燃焼管の内容積の約 10 倍量を必要とする。

31) 炉 H を左端に寄せたとき、炉の中央に白金ボートがあるような位置をあらかじめ決めておく。

1.15 強熱減量

試料^{注32)} 1 g (Wg) を重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 ml) に正しくはかり取る。これを初めは低温で、次第に温度を上げ 1000 ~ 1050°C で 1 時間強熱後、デシケーター中で放冷し、重量をはかる。更に 30 分間強熱して重量をはかる。この操作を恒量 (w_2 g) となるまで繰り返す。

次式によって強熱減量 (Ig. loss%)^{注33)} を求める。

$$\text{強熱減量 (\%)} = \frac{(W + w_1) - w_2}{W} \times 100$$

注 32) 通常は 105 ~ 110°C で約 3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷したものを用いる。

33) 試料中に二酸化炭素、有機物、硫黄などを含むときはこれらも水と共に揮散する。また酸化鉄 (II) を含むときは、酸化鉄 (III) となりやすい。

1.16 炭素

1.14.2 で用いた炭素・水素定量装置 (第 III-3 図) を用いる。二酸化炭素^{注34)} 吸収管 K_2 (ソーダアスベストを吸収管 K_1 と同様に詰める。吸収剤の約 1/3 が白くなったときは詰め替える)、 K_3 (K_1 と同様に無水過塩素酸マグネシウムを詰める)^{注35)} を用意する。

1.14.2 水分吸収法と全く同様に操作する。空試験を行うとき、水分吸収管 K_1 に重量既知の二酸化炭素吸収管 K_2 、 K_3 を連結し、同様に操作して K_2 及び K_3 の増量の和 (a g) を求める。増量の和が 0.0005 g 以下になるまでこの操作を繰り返す。

試料 (Wg) についての測定も全く同様に操作して K_2 、 K_3 の増量の和 (b g) を求める。

試料中に炭素と共に二酸化炭素を含むことが多いので、1.17 で二酸化炭素含有率 ($\text{CO}_2\%$) を求め、次式によって試料中の炭素含有率 (C%) を求める。

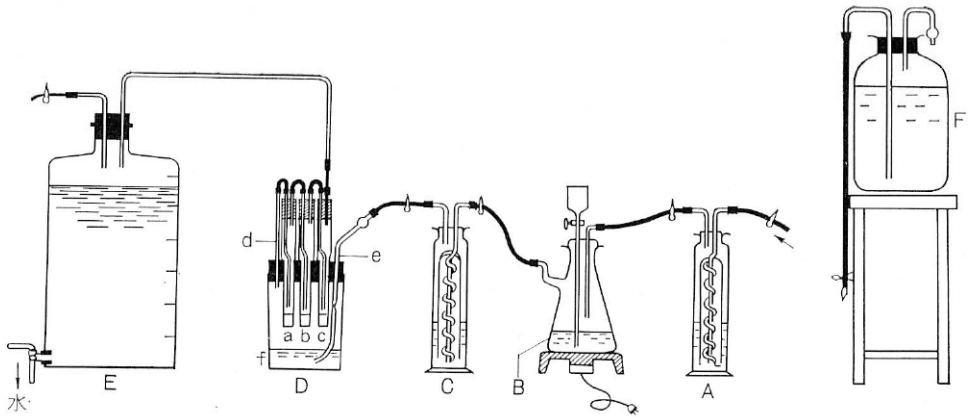
$$\text{炭素 (\%)} = 0.2729 \times \left[\frac{b-a}{W} \times 100 - \text{CO}_2 (\%) \right]$$

注 34) 試料中の炭素は二酸化炭素となって吸収される。

35) 通気によって逸出する K_2 のソーダアスベスト中の水分を吸収させる。

備考 2 自動元素分析装置を用いて二酸化炭素を水素、窒素などと共に定量することができる (VI.1.4.4 参照)。

1.17 二酸化炭素



第Ⅲ-4図 二酸化炭素定量装置

第Ⅲ-4図のような装置を用いる。

A 洗気びん：200 mL，水酸化カリウム溶液（30%）を約 1/3 容入れる。

B 試料分解フラスコ：約 200 mL，滴下漏斗を付けたすり合わせのせん付き三角フラスコで側面に枝管付きのもの。

C 洗気びん：200 mL，硫酸（1 + 19）に硫酸銅を飽和させた溶液を約 1/3 容入れる。

D 二酸化炭素吸収びん：約 200 mL，3本の太いガラス管 a, b, c 及び2本の細いガラス管 d, e をはめたゴムせんをする。太いガラス管は，上下にゴムせんをし，上部に細い長，短2本のガラス管を付ける。

E 吸引装置：下口びん（10 L），側面に 100 mL ごとの目盛りを付けると流量調節に便利である。

F 水タンク：蒸留水を煮沸して二酸化炭素を追い出した後，冷却した水を入れ，ソーダ石灰を詰めたガラス管を付け，空気中の二酸化炭素が溶け込まぬようにする。ここで使う水はすべてこれから使用する。

操作は次のように行う。D の a, b, c に約 2 mL，f に約 30 mL の水を入れ，ゴムせんをし，各部を連結する。A, B, C, D, E をゴム管で連結し，約 1 L を吸引通気し，装置内の二酸化炭素を除去する。

通気をやめ，分解フラスコ B に試料 1 g (Wg) を正しくはかり取り，水約 30 mL を加える。D の各部分の水を捨て，N/10 水酸化バリウム標準溶液を a, b, c に約 2 mL ずつ，f に約 9 mL，合計が正しく 15 mL (v₁ mL) となるように入れ，f に水 20 ~ 30 mL を加えた後，ゴムせんをし，各部を連結する。

A, B, C, D, E を連結して^{注36)} 毎分約 30 mL の割合で吸引通気する。分解フラスコ B の漏斗から硫酸（1 + 3）10 mL をゆっくり滴加し，空気を入れないように注意してコックを閉じる。発ぼうがやんだ後，静かに加熱し，煮沸して十分に二酸化炭素を発生させた後，加熱をやめる^{注37)}。通気はそのまま続け，総量が 2 L となったならばやめる。ピンチコックを E の方から順に閉じ，D を外す。このとき最後に通る c 管に沈殿を生じてはならない^{注38)}。

a, b, c の底部のゴムせんをガラス棒で押して外し，溶液を f と合併し，a, b, c 及び細いガラ

ス管 d, e も手早く水洗してゴムせんごと取り除く (a, b, c の底のゴムせんは f 中に入ったままでよい). f にフェノールフタレイン指示薬 2, 3 滴を加え, N/10 塩酸標準溶液で滴定する. 最後の一滴で微紅色が消える点を終点 (v_2 ml) とする.

次式によって試料中の二酸化炭素含有率 ($\text{CO}_2\%$) を求める.

$$\text{二酸化炭素 (\%)} = \frac{0.0022 \times (v_1 - v_2)}{W} \times 100$$

注 36) 吸収びん D を温水に浸し, 操作中加温すると反応が迅速に行われる.

37) 洗気びん中の硫酸銅溶液が逆流することがあるから注意を要する.

38) c 管に沈殿が生じたときは, 二酸化炭素が逸脱したおそれがあるので, 試料採取量を減じること, N/10 水酸化バリウム標準溶液量を増加してやり直さなくてはならない.

備考 3 試料に酸を加え, 発生した二酸化炭素を水酸化ナトリウム, 塩化バリウム混合溶液に吸収させ, 過剰のアルカリを塩酸で滴定する小西式無水炭酸定量法 (Ⅲ. 3. 11 参照) は装置が簡単である.

文 献

- 1) 岩崎岩次・桂 敬 (1958) 岩石. 分化進歩総説, vol. 7, p. 86 ~ 89.
- 2) 桂 敬・中村忠晴・長島弘三・梅本春次・酒井 均・松井義人・山本雅弘・池田耕三 (1964) 岩石・鉱物分析. 分化進歩総説, vol. 13, p. 130 R ~ 134 R.
- 3) 桂 敬 (1969) 岩石・鉱物分析. 分化進歩総説, vol. 18, p. 124 R ~ 133 R.
- 4) 桂 敬・北山憲三・脇田 宏 (1974) 岩石・鉱物および宇宙物質の分析. 分化進歩総説, vol. 23, p. 169 R ~ 177 R.
- 5) FAIRBAIRN, H. W. et al. (1965) A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 980, 71 p.
- 6) STEVENS, R. E. et al. (1960) Second report on cooperative investigation of the composition of two silicate rocks. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1113, 126 p.
- 7) FLEISCHER, M. (1965) Summary of new data on rock samples G-1 and W-1, 1962-1965. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 29, p. 1263 ~ 1283.
- 8) 安藤 厚 (1973) 地球化学的標準物質—火成岩の標準物質—. 分化, vol. 22, p. 1389 ~ 1397.
- 9) FLANAGAN, F. J. (1973) 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 1189 ~ 1200.
- 10) ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T., TAKEDA, E. (1974) 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochem. J.*, vol. 8 p. 175 ~ 192.

- 11) 地質調査所報告第195号(1962) 地質調査所分析成果表. vol.1, 176 p.
- 12) 大森貞子(1975) ノルム計算の簡略法. 地質調査所化学分析法, no.49, 81 p.

主な参考図書

序論について

- 小山一郎(1931) 日本石材精義 竜吟社, 東京, p. 1~5.
ブリアン・メースン, 半谷高久訳(1944) 地球化学概論. 307 p., みすず書房, 東京.

分析方法について

- WASHINGTON, H. S. (1930) *The Chemical Analysis of Rocks*. 296 p., John Wiley and Sons, Inc., London.
加藤虎郎(1935) 標準定量分析法. 927 p., 丸善.
岩崎岩次(1942) 化学実験学. 第一部第9巻, 河出書房, 東京, p. 485~573.
HILLEBRAND, W. F. et al. (1953) *Applied Inorganic Analysis* (2nd ed.) 1034 p., John Wiley and Sons, Inc., New York.
梅村武雄(1957) 分析化学講座. 7-C, 77 p., 共立出版.
日本分析化学会編(1958) 実験化学講座. vol.14, p. 283~358, vol.15上, 508 p., 丸善.
前田憲二郎・大森江い・大森貞子(1969) けい酸塩岩石の完全分析法. 地質調査所化学分析法, no.42, 19 p.
BENNETT, H. and HAWLEY, W. G. (1965) *Methods of Silicate Analysis* (2nd ed.), 334 p., Academic Press, London.

2. けい酸塩岩石の迅速分析方法

2.1 序 論

迅速分析法は特別な方法を言うものではなく、標準分析法より早くできる方法を言う。迅速法は早くできるが、やや精度が悪いと言う観念がもたれていたが、試薬の発達、機器の改良などにより、標準分析法と同様な精度で迅速に定量できるようになった。

迅速分析法には、けい光X線分析法、発光分光分析法、原子吸光分析法などもあるが、ここでは主に湿式分析法を述べる。

けい酸塩岩石の迅速分析法については、RILEY¹⁾ や SHAPIRO²⁾ などによりすぐれた方法が発表されており、日本でも松井義人³⁾ ほか数多くの発表^{4,5,6)} がある。また外国の規格法や最近の JIS 法^{7,8,9,10)} などのなかにも、けい酸塩岩石の迅速分析に利用できる優秀な方法が多くある。

通常、けい酸塩岩石で定量する成分は、二酸化けい素 SiO_2 、二酸化チタン TiO_2 、酸化アルミニウム Al_2O_3 、酸化第二鉄 Fe_2O_3 、酸化第一鉄 FeO 、酸化マンガン MnO 、酸化マグネシウム MgO 、酸化カルシウム CaO 、酸化ナトリウム Na_2O 、酸化カリウム K_2O 、五酸化りん P_2O_5 、化合水 $\text{H}_2\text{O}+$ 、湿分 $\text{H}_2\text{O}-$ 、又は、強熱減量 Ig. loss などである。

標準分析法では、試料を系統的に処理して各成分を定量するのに比べ、迅速法では、試料を分解して作った溶液を分液し、なるべく分離操作を行わず多成分共存のまま、目的成分を直接定量する方法を採っている。次に、一般に行われている迅速分析法について述べる。

二酸化けい素 重量法としては、分離した二酸化けい素の重量をはかった後、ふっ化水素酸を加えて、けいふっ化物として揮散させ、その減量から求める方法が一般に行われている。

二酸化けい素の分離方法としては、塩酸酸性溶液を加熱し、乾固した後、脱水し、不溶性のけい酸として分離する方法(Ⅲ. 1. 4参照)のほか、塩酸酸性溶液に凝集剤を加えて、けい酸のみを凝集させ、分離する方法がある。凝集剤には、塩化アンモニウム、ゼラチン、高分子凝集剤などがある。高分子凝集剤を用いる方法¹⁰⁾は、けい酸の大部分(約99%)を凝集すること、脱水法に必要な蒸発乾固、加熱脱水がほとんど不要なこと、汙過及び洗浄に要する時間が15～20分で済むことなどの利点がある。

試料を直接ふっ化水素酸で処理する方法(Ⅳ. 2. 7. 1備考2参照)は、けい石やけい砂のように、ほとんどが二酸化けい素である試料には良い方法であるが、一般の岩石には誤差が大きく使用できない。

容量法¹²⁾には、試料を融解後、硝酸に溶解し、塩化カリウム及びふっ化水素酸を加えて沈殿したけいふっ化カリウムを温水に溶かし、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する方法があるが、余り用いられない。

吸光光度法には、モリブデン黄法(Ⅳ. 2. 7. 1参照)とモリブデン青法とがある。モリブデン黄法は、少量の二酸化けい素を定量する場合に用いられる。モリブデン青法は、けいモリブデン酸を還元して生じた青色を測定する方法で、極めて少量の二酸化けい素の定量に適している。いずれの方法も、温度、放置時間、試薬量などを厳守しなければならない¹³⁾。けい酸塩岩石のように二酸化けい素量の多いものは、溶液をうすめる倍率が大きいので、ばらつきが大きく、単独では使用できないが、前記のように大部分の二酸化けい素を重量法で定量し、汙液中に逃げたごく少量の二酸化けい素を定量する場合には良い。

酸化アルミニウム 重量法には現在のところ余りよい方法がないので、ほとんどが鉄、アルミニウム、チタンなどの酸化物の含量を求め、別に定量した鉄、チタンなどの酸化物を差し引いて酸化アルミニウム量を求めている(Ⅲ. 1. 5参照)。

容量法としては、次の三つのEDTA滴定法¹⁴⁾、1) アルミニウム、鉄、チタンなどを含む酸性溶液をCu-PANを指示薬としてEDTA標準溶液で滴定してこれらの含量を求める方法、2) EDTA溶液を過剰に加え、これらのEDTAキレートを作成させ、過剰のEDTAをXOを指示薬として亜鉛標準溶液で逆滴定する方法、3) 最初に鉄だけをサリチル酸を指示薬としてEDTA標準溶液で滴定し、pHを変え、引き続き、アルミニウムをCu-PANを指示薬として滴定する方法などが広く行われている。このほか水酸化ナトリウムで鉄、チタンなどを除く(Ⅲ. 2. 7参照)か、クペロンとクロロホルムで鉄、チタンなどを抽出して除くかしてアルミニウムのみとし、Cu-PANを指示薬としてEDTA標準溶液で滴定する方法もある。

吸光光度法には、アリザリンS、オキシソ、アルミノソなどを呈色剤として用いる方法もある。

るが、妨害成分が多く、また微量のアルミニウム以外には適用できないので、岩石中に多量に存在する酸化アルミニウムの定量には適さない。

二酸化チタン 岩石中の二酸化チタンの含有量は少なく、2%を超えることはほとんどないので、吸光度法が一般に用いられている。なかでも過酸化水素による方法は、簡便、迅速であるが、鉄が多量に存在すると正の誤差を与える。タイロンも使われるが、最近では、鉄をアスコルビン酸で還元して、チタンをジアンチピリルメタンで呈色させる方法^{15,16)} が過酸化水素法の約20倍も感度が良いので、微量の二酸化チタンの定量に使われる。

全鉄 (試料中の鉄の全量を酸化第二鉄として表わした値) 重量法は、水酸化鉄を強熱して定量する方法であるが、ほとんど使われていない。

容量法には、鉄(III)イオンを硫酸チタン(III)などの標準溶液で還元滴定する方法と、鉄(III)イオンを還元し、過マンガン酸カリウム(III.1.7参照)や重クロム酸カリウムのような標準溶液で酸化滴定する方法とがある。一般には、後者の方法が使われており、けい酸塩岩石のように酸化鉄を相当量含有するものについては良い方法である。

吸光度法には、鉄(II)イオンを呈色させる方法と、鉄(III)イオンを呈色させる方法とがある。一般に前者の方法が行われており、呈色剤としては、*o*-フェナントロリン、ジピリジルなどが使われている。

酸化カルシウム 一般にはEDTA滴定法が用いられている。この特長は、カルシウムとマグネシウムを分離することなく、マスク剤の使用と、pHを調節するだけで、カルセイン、NNなどの指示薬を使ってEDTA標準溶液で滴定し、酸化カルシウムを定量できることである。しかし、岩石中には、酸化アルミニウム、酸化鉄などが多量に存在し、また二酸化チタン、酸化マンガンなどを含有することが多いので、これらをあらかじめ除去しておかなければならない。したがってかんらん岩やじゃ紋岩のように酸化マグネシウムの含有量の多い試料には適さない。このような場合は、原子吸光法(VII.参照)が優れている。

酸化マグネシウム 一般にはEDTA滴定法が用いられている。この場合、酸化マグネシウムと共に酸化カルシウムも滴定されるので、別に求めた酸化カルシウム量を差し引いて求める。酸化カルシウムを定量するときと同様に、酸化アルミニウム、酸化鉄などをあらかじめ除去しておく必要がある。少量の酸化マグネシウムの定量には、原子吸光法(VII.参照)が適している。

酸化ナトリウム 酢酸ウラニル亜鉛ナトリウムとして重量をはかる方法、又はこれを溶解し、亜鉛をEDTA標準溶液で滴定し、間接的に酸化ナトリウムを求める方法などもあるが、一般には、炎光法や原子吸光法(VII.参照)が使われている。

酸化カリウム 四フェニルほう素カリウムあるいは、過塩素酸カリウムとして沈殿させ重量をはかる方法もあるが、一般には、炎光法や原子吸光法(VII.参照)が使われている。

五酸化りん 吸光度法が一般に用いられている。これには、りんバナドモリブデン酸法と、モリブデン青法とがある。りんバナドモリブデン酸法は、呈色が安定で共存元素の影響が少ない。モリブデン青法は、感度が良く、微量の五酸化りんの定量に適した方法であるが、温度などの影響が大きい。りんバナドモリブデン酸法での呈色がうすいため測定できないときは、MIBKで抽出すると定量できる(3.9参照)。

湿分、化合水あるいは強熱減量 酸化第一鉄、酸化マンガンなどの定量方法は、標準分析方法(III.1.3, 14, 15, 10, 13)と同じである。

次に述べる方法は、地質調査所が窯業原料の分析方法の JIS 作成に参画しているため、JIS 法に準拠するところが多い。

2.2 二酸化けい素

2.2.1 凝集重量・吸光度併用法

試料 0.5 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、初めは低温で加熱し、次第に温度を上げ、600～700°C で約15分間強熱^{注1)}した後、放冷する。

無水炭酸ナトリウム 1.5～2.0 g 及びほう酸 0.2～0.3 g を加えて混ぜ合わせた後、内容物が飛散しないよう注意して加熱し、次第に温度を上げ強熱する。余り長時間加熱すると塩酸に溶けにくくなるので、融解したならば直ちに加熱をやめる。放冷中、融成物が飛散することがあるので時計ざらでふたをしておく。塩酸 (1 + 1) 20ml を加え^{注2)}、水浴上で内容物がゼリー状となるまで約20分間加熱する。時計ざらを洗わないで除き^{注3)}、沓紙粉末少量 (約 0.05 g) を加えてかき混ぜた後、ポリエチレンオキシド溶液 (0.05%，二週間を経過したものは使用しない) 10 ml を加えてよくかき混ぜ、約5分間放置する。沓紙 (5種B) を用いて沓過し、熱塩酸 (1 + 50) で数回、熱水で十分に洗浄する。このとき、さきの時計ざらも洗浄する。沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け保存する。200 ml を超えるときは、それ以後の洗液は別のビーカーに受け、この分は使用しない。

沈殿を沓紙と共に白金るつぼ (30 ml) に入れ、低温で灰化した後、1000～1050°C で約1時間強熱する。デンケーター中で放冷後、重量をはかり、恒量 (w_1 g) となるまで強熱を繰り返す。この不純二酸化けい素を水で湿し、硫酸 (1 + 1) 数滴及びふっ化水素酸約 10 ml を加え、砂浴上で加熱し、蒸発乾固した後、1000～1050°C で約5分間強熱する。デンケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。

さきに保存しておいた沓・洗液をメスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。この溶液 10 ml をプラスチックビーカー (100 ml) に正しく分取し、精製ふっ化水素酸 (1 + 9)^{注4)} 2 ml を加えて約10分間放置する。ほう酸溶液 (4%) 50 ml を加え、水で約 80 ml とした後、モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) 2 ml を加えて振り混ぜ、約10分間放置する。酒石酸溶液 (10%) 5 ml 及びアスコルビン酸溶液 (5%) 2 ml を加え、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ水で定容とする。

約 30 分間放置後、この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 650 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する。同時に検量線^{注5)}を作り、これから溶液中の二酸化けい素量 (a mg) を求め、次式によって試料中の二酸化けい素含有率 ($\text{SiO}_2\%$) を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{(w_1 - w_2) + a/1000 \times 250/10}{W} \times 100$$

- 注 1) 第一鉄を多量に含む岩石や有機物、硫化物を含む粘土などは、そのまま融解すると白金ざらの内壁が侵されるおそれがあるので、あらかじめ加熱する必要がある。
- 2) マンガン含有量が多いため、融成物が濃青緑色を呈したときは、塩酸を加えると白金ざらが侵されるおそれがあるので、あらかじめ温水で溶かし、エチルアルコール 2 ml と硫酸 (1 + 1) 1 ml を加えた後、塩酸を加える。

- 3) 時計ざらを洗った液が入ると、ポリエチレンオキシド溶液を加えたとき、けい酸が凝集しないので定量不能となる。
- 4) 特級ふっ化水素酸でもけいふっ化物 (SiO_2 として 0.02～0.1%) を含んでいるので、次のように精製したものを用いる。プラスチックカラム (径約 10 mm) 又は、プラスチック製駒込ビベット (10 mL) の先端に脱脂綿を少量詰めたものに、C/形強塩基性陰イオン交換樹脂を水で膨潤させたもの約 10 mL を入れる。塩酸 (1+19) 50 mL、水約 50 mL を通した後、ふっ化水素酸 (1+9) 500 mL を通す。初めの約 20 mL を捨てた後のものを使用する。
- 5) 標準二酸化けい素溶液 [0.05 mg SiO_2 /mL、標準二酸化けい素原液 (1.0 mg SiO_2 /mL) を水で正しく20倍にうすめる] 0～6 mL (SiO_2 として 0～0.30 mg) をプラスチックビーカー (100 mL) に段階的に正しく取り、塩酸 (1+4) 1 mL と精製ふっ化水素酸 (1+9) 2 mL を加え、約10分間放置する。以下本文と同様に操作し、吸光度と二酸化けい素との関係線を作成して検量線とする。この検量線は、特に試料と並行して作成する必要がある。

備考1 白金ざらの代りに白金のつぼ (30 mL) で融解するときは、本文と同様に操作し、融成物の溶解はビーカー (300 mL) 内で行い、磁器蒸発ざら (径約12 cm, 100～200 mL) に移し換えて、溶液がゼリー状になるまで蒸発した後、本文と同様に操作する。ゼリー状に固まりかけたとき、時計ざらで覆って蒸発を続けた方が均質になってよい。

備考2 沔・洗液中の二酸化けい素を原子吸光法によって定量する方法¹⁷⁾ もある。

2.2.2 けいふっ化カリウム沈殿-中和滴定法

試料 0.1 g (Wg) を白金ざら (75 mL) に正しくはかり取り、融解合剤 (無水炭酸カリウム 2+ほう酸 1) 1～2 g を加えて融解する。放冷後、温水約 40 mL、硝酸 10 mL 及び過酸化水素水 (1+9) 数滴を加え、加熱して融成物を溶解する。冷水で十分冷却後、ふっ化水素酸-エチルアルコール混液 (ふっ化水素酸 1+エチルアルコール 1)^{注6)} 約 10 mL と塩化カリウム約 5 g を加えてかき混ぜ、けいふっ化カリウムを沈殿させる。沔紙粉末を少量加え、再びかき混ぜた後、数分間冷水で冷却して沈殿を沈降させる。プラスチック漏斗に沔過用円錐を入れ、沔紙 (5種C) を用いて吸引沔過し、塩化カリウム溶液 (20%) で約10回洗浄した後、沈殿を沔紙ごとプラスチックビーカー (300 mL) に入れ、温水約50 mL を加え、かき混ぜて沔紙を破壊する。

フェノールフタレイン指示薬 3, 4 滴を加え、N/5 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。わずかに紅色を呈する点を終点 (v_1 mL) とする。

試薬のみを用いて同様の操作を行い、N/5 水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量 (v_2 mL) を求め、次式によって試料中の二酸化けい素含有率 ($\text{SiO}_2\%$) を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{0.0030 \times (v_1 - v_2)}{W} \times 100$$

注 6) 特級ふっ化水素酸でもけいふっ化物 (SiO_2 として 0.02～0.1%) を含んでいるので、次のように精製したものを用いる。ふっ化水素酸約 100 mL をプラスチックびん (250 mL) に入れ、エチルアルコール約 100 mL 及び塩化カリウム約 10 g を加え、よく振り混ぜ、一夜间静置後、プラスチック製漏斗と沔紙 (5種C) を用い沔過する。

2.3 酸化アルミニウム

2.3.1 EDTA-亜鉛逆滴定法

試料 0.5 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硫酸 (1 + 1) 3 ml、硝酸 2 ml 及びふっ化水素酸 10 ml を加え、白金線でかき混ぜ、砂浴上で低温で分解した後、硫酸の白煙が出るまで蒸発する。放冷後、白金ざらの内壁を水洗し、ほとんど乾固するまで再び加熱する。ピロ硫酸カリウム 5 g を加え、初めは低温で、次第に温度を上げて融解する。放冷後、塩酸 (1 + 1) 10 ml 及び温水約 25 ml を加え、水浴上で加温溶解した後、冷却し、メスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。この溶液を試料溶液 A とし、酸化アルミニウム、全鉄、二酸化チタン (ジアンチピリルメタン法の場合)、酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの定量に用いる。

試料溶液 A から 50 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、EDTA 溶液 (0.76% ≡ M/50) の一定量^{注7)}を正しく加える。水で約 150 ml にうすめ、メチルオレンジ指示薬 1 滴を加え、かき混ぜながら溶液の色がだいたい色となるまでアンモニア水 (1 + 9) を滴加した後、緩衝溶液 (pH 5.5, 酢酸ナトリウム・3 水塩 250 g を水約 1 l に溶かし、酢酸 20~25 ml を加えて pH 5.5 に調節する) 10 ml を加え、5 分間煮沸する。冷却後、XO 指示薬 4, 5 滴を加え、M/50 亜鉛標準溶液で滴定し、終点付近では 1 滴ずつ滴加して十分にかき混ぜ、溶液の黄色がわずかに赤みを帯びた点を終点 (v_1 ml) とする。

試薬のみを用いて同様に操作し、M/50 亜鉛標準溶液の滴定量 (v_2 ml) を求める。

2.4 で全鉄量、2.5 で二酸化チタン量、III. 1.13 で酸化マンガンを求め、次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 ($Al_2O_3\%$) を求める。

$$\begin{aligned} \text{酸化アルミニウム (\%)} = & \frac{0.0010196 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{50} \times 100 - [\text{total Fe}_2\text{O}_3(\%) \\ & + \text{TiO}_2(\%)] \times 0.638 - \text{MnO}(\%) \times 0.719 \end{aligned}$$

注 7) 酸化アルミニウム、全鉄 (酸化第二鉄として)、二酸化チタン及び酸化マンガンの含有率の合計が 15% 未満のときは 20 ml、15以上 25% 未満のときは 30 ml、25% 以上のときは 40 ml とする。EDTA 溶液 (0.76% ≡ M/50) 1 ml は Al_2O_3 約 1 mg、 Fe_2O_3 約 1.6 mg、MnO 約 1.4 mg に相当する。

2.3.2 クペロン抽出分離・EDTA-亜鉛逆滴定法

酸化アルミニウムのみを定量する場合は、次のようにする。

2.3.1 の試料溶液 A から 50 ml を分液漏斗 (200 ml) に正しく分取する。塩酸 (1 + 1) 40 ml を加え、水で約 100 ml にうすめる。

次の抽出操作は 25°C 以下で行う。分液漏斗を揺り動かしながら、クペロン溶液 (6%, 使用の都度調製する) を滴加する。初めは茶かっ色の沈殿を生ずるが、これが白色の沈殿を生ずるまで加える (滴加量は存在する鉄量によって異なるが、この場合、試料中に酸化第二鉄として約 10% 存在するときは約 20 ml を要する)。次にクロロホルム 20 ml を加え、約 1 分間激しく振り混ぜた後、二層に分離するまで静置する。注意して下層のクロロホルム相を抜き去る。

分液漏斗のせんと首部を洗いながらクロロホルム 10 ml を加え、クペロン溶液 2, 3 滴を加えて約 1 分間激しく振り混ぜ、静置してクロロホルム相を抜き去る。クロロホルム相の黄色が消えるまでこの操作を繰り返す。次にクロロホルム 5 ml を加えて振り混ぜ、静置してクロロホルム相を抜き去る。

分液漏斗の脚部を少量のクロロホルムで洗浄した後、水相をビーカー (500 ml) に移し入れ、分液漏斗のせん及び内壁を水洗し、洗液もビーカー (500 ml) に加える。メチルオレンジ指示薬 1 滴を加え、かき混ぜながら、アンモニア水を溶液の色がだいたい色になるまで加える。次に塩酸 (1 + 1) 2 ml を加え、2 ~ 3 分間煮沸する。EDTA 溶液 (0.76% ≡ M/50) の一定量^{注8)} を正しく加えた後、酢酸アンモニウム溶液 (10%) を溶液の色が再びだいたい色になるまで加え、5 分間煮沸する。

冷却後、ヘキサメチレンテトラミン (ヘキサミン) 4 g を加えた後、XO 指示薬 4, 5 滴を加え、M/50 亜鉛標準溶液で滴定し、終点付近ではよくかき混ぜながらゆっくり滴定し、黄色がわずかに赤みを帯びた点を終点 (v_1 ml) とする。

試薬のみを用いて同様に操作し、M/50 亜鉛標準溶液の滴定量 (v_2 ml) を求め、次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 ($Al_2O_3\%$) を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.0010196 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{50} \times 100$$

注 8) 酸化アルミニウム含有率 15% 未満のときは 20 ml, 15 以上 25% 未満のときは 30 ml, 25% 以上は 40 ml とする。

2.4 全鉄，酸化第二鉄

通常は、重クロム酸カリウム滴定法を用いるが、量が少ない場合 (Fe_2O_3 として 3% 未満) は、*o*-フェナントロリン吸光光度法を用いてもよい。

2.4.1 重クロム酸カリウム滴定法

2.3.1 の試料溶液 A から 100 ml をビーカー (500 ml) に正しく分取する。塩化アンモニウム 5 g と臭素水 (飽和) 約 1 ml を加え、加熱した後、アンモニア水 (1 + 1) を少量ずつ加え、水酸化物の沈殿を作り、更に約 1 ml 過剰に加える。加熱して沸騰させた後、水浴上に静置し、沈殿が沈降するのを待って、沓紙 (5 種 A) で沓過し、温水で十分に洗浄する。沓・洗液はビーカー (500 ml) に受け、酸化カルシウム、酸化マグネシウムの定量用に保存しておく。

沈殿は、沓紙ごと漏斗から外し、元のビーカー (500 ml) の内壁に開いてはり付け、大部分の沈殿を水で吹き落とした後、沓紙に付着した沈殿を熱塩酸 (1 + 2) 30 ml を滴加して溶解し、沓紙を温水で十分に洗浄して取り除く。この溶液を加熱し約 30 ml に蒸発する。熱いうちに塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 5 g を熱塩酸 10 ml に溶解し、水で 100 ml にうすめる。金属すず 2, 3 粒を入れ、かっ色びんに保存する) を滴加して塩化第二鉄の黄色が消えてから 1 滴だけ過剰に加え、直ちに冷却する。これに塩化第二水銀溶液 (飽和) 10 ml を一度に加え^{注9)} 振り混ぜた後、約 5 分間静置する。混酸 (硫酸 3 + りん酸 3 + 水 14) 30 ml を加

え、水で約 250 ml とし、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬 4, 5 滴を加え、直ちに N/20 重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、最後の 1 滴で紫色を呈する点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の全鉄含有率 (total $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$) を求める。

$$\text{全鉄}(\%) = \frac{0.003993 \times v}{W} \times \frac{250}{100} \times 100$$

試料中に酸化第一鉄を含有するときは、別に定量し (1.10 参照)、次式によって試料中の酸化第二鉄含有率 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\%$) を求める。

$$\text{酸化第二鉄}(\%) = \text{total Fe}_2\text{O}_3(\%) - \text{FeO}(\%) \times 1.1114$$

注 9) この際、塩化第一水銀の白色絹糸状の沈殿が生じなかったり、水銀によって沈殿が灰色を呈したときは、試料を取り直して定量しなくてはならない。

2.4.2 o-フェナントロリン吸光度法

2.3.1 の試料溶液 A から 5 ml をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、水で約 60 ml にうすめ、アスコルビン酸溶液 (5%) 2 ml を加え、よく振り混ぜた後、約 10 分間放置する。o-フェナントロリン溶液 (0.1%, o-フェナントロリン塩酸塩・1 水塩 1 g を水 1 l に溶かす) 10 ml 及び酢酸アンモニウム溶液 (20%) 10 ml を加えた後、水で定容とし、30 分間以上放置する。

この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 510 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注10)} から酸化第二鉄量 (a mg) を求め、次式によって試料中の全鉄含有率 (total $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$) を求める。

$$\text{全鉄}(\%) = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{5} \times 100$$

試料中に酸化第一鉄を含有するときは、別に定量し (1.10 参照)、次式によって試料中の酸化第二鉄含有率 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\%$) を求める。

$$\text{酸化第二鉄}(\%) = \text{total Fe}_2\text{O}_3(\%) - \text{FeO}(\%) \times 1.1114$$

注 10) 標準酸化第二鉄溶液 [0.05 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$, 標準酸化第二鉄原液-II (1.0 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$) を水で正しく 20 倍にうすめる] 0 ~ 6 ml (Fe_2O_3 として 0 ~ 0.30 mg) を段階的に正しくメスフラスコ (100 ml) に取り、水で約 60 ml にうすめ、アスコルビン酸溶液 (5%) 2 ml を加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と酸化第二鉄量との関係線を作成して検量線とする。

2.5 二酸化チタン

通常は過酸化水素吸光光度法を用いるが、量が少ない場合 (TiO_2 として 0.5% 未満) はジアンチピリルメタン (以後 DAM と略記) 吸光光度法を用いる。

2.5.1 過酸化水素吸光光度法

試料 0.5 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硫酸 (1 + 1) 5 ml、硝酸 2 ml 及びふっ化水素酸 10 ml を加え、白金線によくかき混ぜ、砂浴上で注意して加熱分解し、硫酸の白煙の出始めるまで蒸発する。放冷後、白金ざらの内壁を水洗し、再び加熱し、約 5 分間白煙を激しく発生させる。放冷後、硫酸 (1 + 1) 10 ml 及び水約 30 ml を注意して加え、水浴上で加熱溶解した後、冷却し、メスフラスコ (100 ml) に移し入れる。過酸化水素水 (1 + 9) 5 ml を加え、水で定容とする。この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 410 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注11)} から二酸化チタン量 (a mg) を求め、次式によって試料中の二酸化チタン含有率 (TiO_2 %) を求める。

$$\text{二酸化チタン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

注 11) 標準二酸化チタン原液-I (1.0 mg TiO_2/ml) 0 ~ 5 ml (TiO_2 として 0 ~ 5.0 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、硫酸 (1 + 1) 10 ml を加え、水で約 90 ml とした後、過酸化水素水 (1 + 9) 5 ml を加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と二酸化チタン量との関係線を作成して検量線とする。試料中に、全鉄 (Fe_2O_3 として) を 5% 以上含有する場合は、それと同量の鉄 (Fe_2O_3 5% に付き Fe_2O_3 として 2.5 mg) を数個のメスフラスコ (100 ml) に取り、これに標準二酸化チタン原液を段階的に加え、前記と同様に操作して作成した検量線を使用する。

2.5.2 DAM 吸光光度法

2.3.1 の試料溶液 A から 20 ml をメスフラスコ (50 ml) に正しく分取し、塩酸 (1 + 1) 5 ml 及びアスコルビン酸溶液 (5%) 2 ml を加え、1 分間放置する。DAM 溶液 [DAM 1 g を塩酸 (1 + 5) 30 ml に溶解し、水で 100 ml にうすめる] 15 ml を加え、水で定容として 1 時間放置する。

この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 390 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注12)} から二酸化チタン量 (a mg) を求め、次式によって試料中の二酸化チタン含有率 (TiO_2 %) を求める。

$$\text{二酸化チタン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{20} \times 100$$

注 12) 標準二酸化チタン溶液 [0.01 mg TiO_2/ml 、標準二酸化チタン原液-I (1.0 mg TiO_2/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 20 ml (TiO_2 として 0 ~ 0.20 mg) を段階的にメスフラスコ (50 ml) に正しく取り、塩酸 (1 + 1) 5 ml を加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定する。吸光度と二酸化チタン量との関係線を作成して検量線とする。

2.6 酸化カルシウム

2.4.1 で水酸化物を分離した滷・洗液を煮沸して完全に臭素を追出した後、冷却してメスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。これを試料溶液 B とし、酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの定量に用いる。

試料溶液 B から 100 ml をビーカー (500 ml) に正しく分取し、水で約 300 ml とした後、水酸化カリウム溶液 (45 w/v %) 15~20 ml を加え、pH を約 13 とする。カルセイン指示薬^{注13)} 約 0.05 g を加えてビーカーを黒色板の上に置き、M/100 EDTA 標準溶液で滴定し、けい光性の緑色が消え、だいたい色になった点を終点 (v_1 ml) とする。次式によって試料中の酸化カルシウム含有率 (CaO %) を求める。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.00561 \times v_1}{W} \times \frac{250}{100} \times \frac{250}{100} \times 100$$

注 13) カルセイン指示薬の代わりに NN 指示薬を用いるときは、特に終点付近では 1 滴ずつ滴加して十分にかき混ぜ、溶液が赤紫色から完全に青色になった点を終点 (v_1 ml) とする。

備考 3 鉄を o-フェナントロリン法で定量した場合は、2.3.1 の試料溶液 A から 100 ml をメスフラスコ (250 ml) に正しく分取し、塩化アンモニウム 10 g を加えて溶かす。アンモニア水 (1+1) を少量ずつ加えて水酸化物の沈殿を作り、更に過剰に約 1 ml を加えた後、水で定容とする。これを乾いた滷紙 (5 種 A) を用いて滷過し、初めの約 20 ml を捨てた後、100 ml ずつビーカー (500 ml) に 2 個を正しく分取する。1 個は酸化カルシウム、もう 1 個は酸化マグネシウム定量用とする。

酸化カルシウム用を水で約 300 ml にうすめた後、本文と同様に操作して試料中の酸化カルシウム含有率を求める。

2.7 酸化マグネシウム

2.6 の試料溶液 B から 100 ml をビーカー (500 ml) に正しく分取し、水で約 200 ml にうすめ、緩衝溶液 (pH 10, 塩化アンモニウム 70 g を水に溶かし、アンモニア水 560 ml を加え、水で 1 l にうすめる) 10~30 ml を加え、pH 10 に調節する。BT 指示薬^{注14)} 2, 3 滴を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定し、終点付近では 1 滴ずつ加えて十分にかき混ぜ、溶液の赤色が完全に青色となった点を終点 (v_2 ml) とする。この滴定値は、カルシウムとマグネシウムの含量である。2.6 で酸化カルシウムに要した EDTA 滴定量 (v_1 ml) を用い、次式によって試料中の酸化マグネシウム含有率 (MgO %) を求める。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.000403 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{100} \times \frac{250}{100} \times 100$$

注 14) BT 指示薬の代わりにメチルレッド指示薬 1 滴とメチルチモールブルー約 0.05 g を加えてもよ

い、このときは青色が消え、淡黄色となった点を終点 (v_2 ml) とする。

備考4 鉄を *o*-フェナントロリン法で定量した場合は、**2.6 備考3** で作成した酸化マグネシウム定量用溶液を水で約 200 ml にうすめ、本文と同様に操作して試料中の酸化マグネシウム含有率を求める。

2.8 酸化ナトリウム

通常は酸化カリウムも共に定量するため、炎光法又は原子吸光法 (VII.1 参照) を用いることが多いが、酢酸ウラニル亜鉛ナトリウム重量法を用いてもよい。

2.8.1 炎光光度法

試料 0.25 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硫酸 (1+1) 3 ml、硝酸 2 ml 及びふっ化水素酸 10 ml を加えて白金線でかき混ぜ、砂浴上で低温で加熱分解した後、温度を上げて蒸発乾固する。放冷後、白金ざらの内壁を水洗し、硫酸 (1+1) 1 ml を加え、再び砂浴上で加熱して蒸発乾固する。放冷後、塩酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱溶解し、水浴上で乾固寸前まで蒸発した後、再び塩酸 (1+1) 5 ml と水 10 ml を加え、加熱溶解する。冷却後、メスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。この溶液を試料溶液 C とし、酸化ナトリウム及び酸化カリウムの定量に使用する。

炎光光度計を用い、酸素-水素フレイム中に溶液を噴霧し、波長 589 nm^{注15)} の蛍光輝度を測定する。すなわち、標準混合アルカリ溶液系列^{注16)} の一番濃度の高いものを100、水を0に調節した後、試料溶液 C を噴霧して蛍光輝度を測定する。

同条件で作成した検量線^{注17)} から酸化ナトリウム量 (a mg) を求め、次式によって試料中の酸化ナトリウム含有率 (Na_2O %) を求める。

$$\text{酸化ナトリウム (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{100} \times 100$$

注 15) ナトリウム用フィルターを用いてもよい。

16) 標準酸化ナトリウム原液 (1.0 mg $\text{Na}_2\text{O}/\text{ml}$) 及び標準酸化カリウム原液 (1.0 mg $\text{K}_2\text{O}/\text{ml}$) を等量混合して標準混合アルカリ原液とする。これから 0~10 ml (Na_2O として 0~5.0 mg, K_2O として 0~5.0 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、塩酸 (1+1) 2 ml を加え、水で定容とし、標準混合アルカリ溶液系列とする。プラスチックびんに保存する。炎光法では、ほとんどの成分がナトリウムに影響しないが、カリウムが多量に存在するときは、やや影響するので、試料中のカリウム量に近い量を含むナトリウムの標準混合アルカリ系列を作って測定の方がよい。この場合は、試料中の酸化カリウム含有率 1%につき、標準酸化カリウム原液 (1 mg $\text{K}_2\text{O}/\text{ml}$) 1 ml の割合にメスフラスコ (100 ml) に入れ、これに標準酸化ナトリウム原液 (1 mg $\text{Na}_2\text{O}/\text{ml}$) 0~5 ml を段階的に正しく加え、塩酸 (1+1) 2 ml を加えて標準混合アルカリ溶液系列を作る。

17) 標準混合アルカリ溶液系列を本文と同様に操作して蛍光輝度を測定し、蛍光輝度と酸化ナトリウム量との関係線を作成して検量線とする。

2.8.2 酢酸ウラニル亜鉛ナトリウム重量法

試料 0.1 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硝酸 1 ml、過塩素酸 1 ml 及びふっ化水素酸 5 ml を加え、白金線できき混ぜ、低温で加熱分解した後、砂浴上で加熱して過塩素酸の白煙を激しく発生させる。放冷後、白金ざらの内壁を水洗し、過塩素酸 1 ml を加え、再び砂浴上で乾固寸前まで加熱蒸発する。放冷後、塩酸 (1 + 5) 1 ml 及び水 4 ml を加えて加温溶解する。冷却後、かき混ぜながら酢酸ウラニル亜鉛溶液^{注18)} 20 ml を徐々に加えて、引き続き 3 分間かき混ぜる。

20 分間以上静置後^{注19)}、ガラス汙過器 (G 4) で吸引汙過し、酢酸ウラニル亜鉛溶液 2 ml ずつで 2 回、次に洗浄用アルコール溶液 [酢酸ウラニル亜鉛ナトリウム 1 g にエチルアルコール (95 vol %) 500 ml を加え、よく振り混ぜて飽和させる。使用直前に必要量を汙過し洗浄びんに移す] で 6 回洗浄し、完全に水をきり、最後に無水エチルエーテル 5 ml で 2 回洗浄した後、5~10 分間吸引して乾燥させる。ガラス汙過器を乾燥した布でふき、化学はかりケース内に 10~15 分間放置した後、重量 (w_1 g) をはかる。ガラス汙過器を吸引しながら、水を注いで沈殿を溶かし、数回水洗後、無水エチルエーテル 5 ml で 2 回洗浄する。5~10 分間吸引を続け、乾燥させた後、前記と同じ条件でガラス汙過器の重量 (w_2 g) をはかる。次式によって試料中の酸化ナトリウム含有率 (Na_2O %) を求める。

$$\text{酸化ナトリウム (\%)} = \frac{0.02015 \times (w_1 - w_2)}{W} \times 100$$

注 18) 酢酸ウラニル・2 水塩 100 g 及び酢酸亜鉛・2 水塩 300 g をビーカー (1 l) に取り、酢酸 (1 + 2) 90 ml 及び温水 810 ml を加えて加温溶解した後、塩化ナトリウム 0.1 g を加えてかき混ぜ、一昼夜以上静置する。使用直前に必要量を汙過する。

19) この間の温度は、試薬を汙過した時の温度と変わらないようにする。

2.9 酸化カリウム

通常は、炎光法又は原子吸光法 (VII.1 参照) を用いるが、酸化カリウム含有率 1 % 以上の試料は、四フェニルほう素カリウム重量法を用いてもよい。

2.9.1 炎光光度法

2.8.1 の試料溶液 C を用いる。炎光光度計を用い、酸素-水素フレイム中に溶液を噴霧し、波長 767 nm^{注20)} の炎光輝度を測定する。すなわち、標準混合アルカリ溶液系列^{注16)} の一番濃度の高いものを 100、水を 0 に調節した後、試料溶液 C を噴霧して炎光輝度を測定する。

同条件で作成した検量線^{注21)} から酸化カリウム量 (a mg) を求め、次式によって試料中の酸化カリウム含有率 (K_2O %) を求める。

$$\text{酸化カリウム (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{100} \times 100$$

注 20) カリウム用フィルターを用いてもよい。

注 21) 標準混合アルカリ溶液系列を本文と同様に操作して炎光輝度を測定し、炎光輝度と酸化カリウム量との関係線を作成して検量線とする。

2.9.2 四フェニルほう素カリウム重量法

試料 0.15 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硝酸 1 ml、過塩素酸 1 ml 及びふっ化水素酸 5 ml を加え、白金線でかき混ぜ、低温で加熱分解した後、砂浴上で加熱して蒸発乾固する。放冷後、過塩素酸 1 ml を加え、再び砂浴上で加熱して蒸発乾固する。放冷後、塩酸 (1+120) 10 ml を加え、加熱して溶解し^{注22)}、溶液をビーカー (200 ml) に移し入れ、水で約 90 ml にうすめる。溶液をかき混ぜながら四フェニルほう素ナトリウム溶液 (3.4%、使用前直前に作る) 8 ml をビュレットから毎分 2 ml の速さで滴加する。30 分間以上放置後、ガラス汙過器 (G 4) で吸引汙過し、洗浄溶液^{注23)} 2~3 ml ずつで 8~10 回、最後に水約 2 ml で 1 回洗浄する。沈殿は、ガラス汙過器ごと 120°C で約 1 時間乾燥後、デシケーター中で放冷し、重量 (w_1 g) をはかる。ガラス汙過器を吸引しながらアセトンを注いで沈殿を溶解し、更に数回アセトンでガラス汙過器を洗浄する。3~5 分間吸引を続け、乾燥した後、デシケーター中で放冷し、ガラス汙過器の重量 (w_2 g) をはかる。

別に試薬だけを前記と同様に操作して得た塩酸酸性溶液をビーカー (200 ml) に移し入れ、塩化カリウム溶液 [塩化カリウムを 600°C で 1 時間強熱してデシケーター中で放冷したもの 0.5 g を正しくはかり取り、水に溶かしメスフラスコ (100 ml) に移し、水で定容とする] を正しく 5 ml 加えた後水で約 90 ml にうすめ、四フェニルほう素ナトリウム溶液を加え、以下前記と同様に操作して、沈殿の入っているガラス汙過器 (G 4) の重量 (w_3 g) 及び沈殿を溶解した後のガラス汙過器の重量 (w_4 g) をはかる。

次の(1)式のように添加した塩化カリウム溶液 5 ml によって作られた沈殿量 (0.0120 g) を差し引いて、空試験値 (b g) を求め、(2)式によって試料中の酸化カリウム含有率 ($K_2O\%$) を求める。

$$\text{空試験値 (b g)} = (w_3 - w_4) - 0.0120 \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{酸化カリウム (\%)} = \frac{0.1314 \times (w_1 - w_2) - b}{W} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

注 22) 不溶解分があるときは、汙紙 (5 種 C) で汙過し、熱水で洗浄する。

23) 四フェニルほう素カリウム 20~30 mg をプラスチックびん (250 ml) に取り、水約 250 ml を加え、約 30 分間振り混ぜて飽和させた後、汙紙 (5 種 B) で汙過して使用する。四フェニルほう素カリウムは、塩化カリウム溶液 (0.05%) 90 ml をビーカー (200 ml) に取り、酢酸 (1+200) 3 滴を加え、四フェニルほう素ナトリウム溶液 (3.4%) 8 ml を加え、以下本文と同様に操作して作る。

2.10 五酸化りん

試料の一定量^{注24)} (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硝酸 10 ml 及びふっ化水素酸 5~10 ml を加え、白金線でかき混ぜる。砂浴上で低温で加熱分解後、温度

を上げて乾固する。放冷後、白金ざらの内壁を水洗した後、硝酸 10 ml を加え、加熱して大部分の硝酸を蒸発させる。次に水浴上で加熱して軽く乾固する。硝酸 (1 + 2) 10 ml を加え、内壁を少量の水で洗った後、ほう酸溶液 (4%) 5 ml を加え、時計ざらで覆い、水浴上で加熱して可溶性塩を溶解する。時計ざらを水洗して取り除き、沓紙 (5種C) で沓過し、水でよく洗浄する。沓・洗液はメスフラスコ (100 ml) に受け、メタバナジン酸アンモニウム硝酸溶液 (メタバナジン酸アンモニウム 5g を 500 ml の熱水に溶かし、冷却後、硝酸 20 ml を加え、水で 1 l にうすめる) 5.0 ml を加え、水で約 80 ml にうすめた後、モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) 5 ml を加え、水で定容とする。

約30分間放置後、溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 460 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注25)} から五酸化りん量 (a mg) を求め、次式によって試料中の五酸化りん含有率 (P_2O_5 %) を求める。

$$\text{五酸化りん (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

注 24) 五酸化りん含有率 0.5% 未満は 1g, 0.5% 以上は 0.5g とする。

25) 標準五酸化りん原液 (1.0 mg P_2O_5 /ml) 0 ~ 5 ml (P_2O_5 として 0 ~ 5.0 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、硝酸 (1 + 2) 10 ml 及びメタバナジン酸アンモニウム硝酸溶液 5 ml を加え、本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と五酸化りん量との関係線を作り、検量線とする。

文 献

- 1) RILEY, J. P. (1958) The rapid analysis of silicate rock and minerals. *Anal. Chim. Acta*, vol. 19, p. 413 ~ 428.
- 2) SHAPIRO, L. (1975) Rapid analysis of silicate, carbonate and phosphate rocks— Revised edition. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1401, 76 p.
- 3) 松井義人 (1963) 火山岩の分析化学的地球化学的研究. 岡山大学温泉研究所報告, no. 32, p. 5 ~ 36.
- 4) 布施美智雄・石井 一 (1968) セラミック原料の分析. 分化, vol. 17, p. 485 ~ 508.
- 5) 杉崎隆一・田中 剛 (1971) 同時処理による岩石の大量分析法と標準岩石の分析— とくに含炭酸塩鉱物岩石の場合—. 地質雑, vol. 77, p. 453 ~ 463.
- 6) 藤貫 正・大森貞子 (1972) 窯業原料分析方法標準化の現状. 地質ニュース, no. 215, p. 32 ~ 38.
- 7) JIS M 8852 (1976) けい石分析方法.
- 8) JIS M 8853 (1976) 長石分析方法.
- 9) JIS M 8854 (1974) 耐火粘土分析方法.
- 10) JIS M 8855 (1977) ろう石分析方法.
- 11) BENNETT, H. and REED, R. A. (1967) A coagulation method for determining

silica (without dehydration) in silicate materials. *Analyst*, vol. 92, p. 466 ~ 467.

- 12) 新海重行 (1953) 水ガラス中の珪酸の定量法について. 分化, vol. 2, p. 364.
- 13) 岩崎岩次・樽谷俊和 (1957) 水中の珪酸の比色定量. 工業用水, vol. 3, p. 57 ~ 62.
- 14) 上野景平 (1972) キレート滴定法. (改訂 14 版). 南江堂, 東京, p. 249 ~ 251.
- 15) JEFFERY, P. G. and GREGORY, G. E. C. (1966) Photometric determination of titanium in ores, rocks and minerals with diantipyrylmethane. *Analyst*, vol. 90, p. 177 ~ 179.
- 16) 石井 一 (1967) ジアンチピリルメタンを用いるセメントおよび原料中のチタンの吸光度定量法. 分化, vol. 16, p. 110 ~ 114.
- 17) 寺島 滋 (1972) 亜酸化窒素—アセチレンフレイムを用いるけい酸塩の原子吸光分析. 地質調月, vol. 23, p. 287 ~ 304.

3. 石灰石・ドロマイト* の完全分析方法

3.1 序 論

石灰岩は、わが国における数少ない豊富な地下資源の一つである。わが国では、古生代シルル紀から現世にいたるまでの各時代に存在するが、大規模な岩体は主に古生代石炭紀又は二疊紀の石灰岩である。わが国の石灰石は諸外国に比べて品質が優れ、特に西南日本内・外帯に分布する石灰石は、炭酸カルシウムとして 98% 以上の良質のものが多い。

石灰岩は、鉱物的には方解石 calcite から成っているが、奄美大島から沖縄にかけて南西諸島に分布する新生代第四紀のいわゆる“琉球石灰岩”と称されるものは、方解石のほかにあられ石 aragonite や高マグネシウム方解石（炭酸マグネシウムが固溶体として方解石の結晶格子中に入っているもので、炭酸マグネシウムとして 2 ~ 28% 含まれる）も含まれていることがある。しかし、新生代第三紀より古い時代の石灰岩はほとんどが方解石で、あられ石や高マグネシウム方解石は存在しない。方解石の化学組成は CaCO_3 で、理論値は酸化カルシウム 56.03%、二酸化炭素 43.97% である。

ドロマイトも鉱物的見地からは琉球石灰岩や第三紀の石灰岩（静岡県^{きがら}相良）中にも存在するが、稼行対象となるものは石灰岩と同様に古生代二疊紀のものである。

ドロマイト dolomite の化学組成は $(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{CO}_3$ で、カルシウムとマグネシウムが 0.5 モルずつの炭酸塩であり、理論値は酸化カルシウム 30.41%、酸化マグネシウム 21.86%、二酸化炭素 47.73% である。前にも述べた琉球石灰岩や第三紀石灰岩（静岡県相良）中のドロマイトは、カルシウムを過剰に含むプロトドロマイト protodolomite $\text{Ca}_{0.60} \text{Mg}_{0.40} \text{CO}_3 \sim \text{Ca}_{0.54} \text{Mg}_{0.46} \text{CO}_3$ として存在する。一般に用いられている古生代ドロマイトは、良質のもので酸化

* 石灰石は鉱業用語で、鉱物名は方解石（カルサイト）、岩石名は石灰岩である。ここでは、それぞれに適する言葉を用いた。ドロマイトは鉱業用語、鉱物名、岩石名のいずれも同じである。最近では岩石名にドロストーン dolostone を用いる場合もある。

マグネシウム 19～20%，通常 17～18% のものが多い。これはプロトドロマイトではなく、鉱物組成からみるとドロマイト 78～87%，方解石 13～22% の混合物である。

微量成分としては、石灰岩ではバリウム、ストロンチウム、マグネシウム、鉄、マンガン、亜鉛など、ドロマイトではマグネシウムを置換しているものとして鉄、マンガン、バリウムなどが知られている。方解石の場合、炭酸カルシウムがイオン結合なので、陽イオンと陰イオンのイオン半径比によって結晶形が決まる。Ca²⁺ (0.99 Å) よりイオン半径の小さい Mg²⁺ (0.65 Å), Fe²⁺ (0.75 Å), Mn²⁺ (0.80 Å) の炭酸塩は方解石型、イオン半径の大きい Ba²⁺ (1.35 Å), Sr²⁺ (1.13 Å) の炭酸塩はあられ石型の結晶形である。Ca²⁺ は両者の中間にあり、方解石とあられ石の両方の結晶形を持てる関係になっている。したがって方解石にはマグネシウム、鉄、マンガンなどが多く含まれ、あられ石にはバリウム、ストロンチウムなどが多く含まれる。琉球石灰岩であられ石の含まれるものは、ストロンチウムを 1500～3000 ppm 含んでいるが、方解石のみから成るものは 400～800 ppm 含むに過ぎない。

わが国の古生代石灰岩中の微量成分含有量は、バリウム 0～100 ppm，ストロンチウム 200～600 ppm，マンガン 10～100 ppm，亜鉛 0～20 ppm であるが、東北・北海道地方の石灰岩はマンガン含有量が幾分多い。ストロンチウム含有量は地質時代によって変化し、新生代 1000 ppm，中生代 600～800 ppm，古生代 100～500 ppm と年代の古くなるに従って減少する傾向がある。また堆積環境を推定する手段にも用いられることがある。

ドロマイト中の微量成分は、バリウム 0～50 ppm，ストロンチウム 50～200 ppm，マンガン 10～200 ppm であるが、第三紀のドロマイト（東北・北海道南部に小規模に産出する）中にはバリウム 100～1000 ppm，マンガン 1000～10000 ppm，亜鉛 50～200 ppm を含むようなものもある。一般にドロマイトは石灰岩よりも鉄含有量が多い。

りんについては、P₂O₅ として石灰岩で平均 0.04%，ドロマイトで平均 0.10% である。

石灰岩、ドロマイト中の硫黄は、硫酸塩や硫化物のほかに有機硫黄の存在も考えられる。硫酸塩硫黄は、わが国の堆積性石灰岩、ドロマイトにはエバポライト型の鉱床がないために、石こう、無水石こうの存在はまれで、わずかに鳥巢石灰岩（高知県佐川，福島県相馬）中に石こうの存在が確認されているに過ぎない。若い地質時代の石灰岩には比較的多く硫酸塩硫黄が存在する。例えば、琉球石灰岩は硫酸イオンを平均 0.16% 含む。現世のさんごや貝がら中にも、多いものでは 0.60% 前後含まれていることもある。しかし、これらは石こうのような硫酸カルシウムとして存在するのではなく、生物源炭酸カルシウムが生成する際の有機物（特に酸性ムコ多糖類）に関係しているものと思われる。硫化物硫黄は、主に黄鉄鉱として共存するもので、石灰岩、ドロマイト中には非常に微粒のフランボイダルパイライトとして存在する場合も少なくない。鳥巢石灰岩には、黄鉄鉱がしばしば多く含まれていることがある。有機硫黄は、アミノ酸などの各種有機物中に含まれている硫黄で、当然有機物含有量の多い試料に検出される。

石灰石は、現在年間約 1 億 4 千万トン生産されており、年間 200 万トン以上生産している大鉱山も 20 箇所以上及んでいる。

主な産地は、古生代のものでは、長岩（岩手県）、葛生（栃木県）、秩父（埼玉県）、奥多摩（東京都）、青海（新潟県）、伊吹（滋賀県）、藤原（三重県）、阿哲（岡山県）、於福（山口県）、平尾台（福岡県）、津久見（大分県）、鳥形山（高知県）など、中生代のものでは、裁朗（北海道）などである。このほか、古生代のものでは伊那—北巨摩地区（長野県）、帝釈（広島県）、

秋吉台（山口県）、大野ヶ原（愛媛県）など、中生代のものでは岩泉（岩手県）に大岩体が存在する。

ドロマイトは、年間約 270 万トン生産されており、葛生（栃木県）、春日・舟伏（岐阜県）、津久見（大分県）などが主な産地である。このうち、葛生地区は全体の約 77% を占めている。

石灰石は主にセメント原料、鉄鋼副原料などに用いられるが、最近では土建用砕石、アスファルト用石粉、骨材などの需要も増加している。セメント原料用の石灰石の品質については、厳密な規格はなく、酸化マグネシウム 3.5% 以下、二酸化けい素などの不純物は 5% 以下であればよいが、品質管理上は余りばらつかないことが必要である。鉄鋼副原料用（融剤）のものは酸化マグネシウム、二酸化けい素共に 1% 以下、五酸化りん 0.01% 以下の規定のほか、粗晶質であってはならない。土建用の石灰石は、酸化マグネシウム、二酸化けい素などの不純物がある程度含んでいる方が硬さを増すので好まれる。

ドロマイトは、原石のまま、あるいはクリンカーとして主に炉材に用いられる。この場合は酸化マグネシウム 18% 以上、二酸化けい素 1% 以下の品位が要求される。このほか、ガラス用、プラスター用としても利用されるが、この場合は酸化マグネシウムの品位（16% 以上）よりもむしろ鉄含有量の少ないもの（酸化第二鉄として 0.03% 以下）が望まれる。

3.2 分析方法概論

石灰石、ドロマイトの分析方法は、EDTA 滴定法の開発により、従来法に比して著しく精度と迅速性の向上がなされた。すなわち、主成分であるカルシウム、マグネシウムが極めて容易に定量できるようになった。

従来カルシウムは、鉄、アルミニウムなどを水酸化物として分離した汙液から、しゅう酸カルシウムとして沈殿させてマグネシウムと分離し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する間接法で、マグネシウムはカルシウムを除いた汙液からりん酸アンモニウムマグネシウムを沈殿させ、ピロりん酸マグネシウムとして重量法で求めていた。この方法では、しゅう酸カルシウムの沈殿を生成する際に必ずマグネシウムが付着すること、またしゅう酸カルシウムの沈殿を洗浄する際に微量のカルシウムが溶出すること、その他りん酸アンモニウムマグネシウムの沈殿生成にはある程度の熟練を要することなど、複雑な分離操作が多く、誤差の原因となりやすいこと、かつ、長時間を要するという欠点を持っていた。

EDTA 滴定法は、金属指示薬の発達と並行して急速に実用化され、特にアルカリ土類金属の定量には不可欠なものになってきている。この方法は、pH 10 でカルシウムとマグネシウムの含量を滴定し、別に pH 12 でカルシウムのみを滴定して、マグネシウムはその差から求めるものである。この方法の最大の特長は、カルシウムとマグネシウムを分離することなく、少量の妨害イオンはマスキング剤を使用し、pH を選択することによって直接カルシウムを、間接的にマグネシウムを定量できる点にある。しかし、強いてその欠点を挙げるならば、マグネシウム含有量の多い試料の場合、多少結果がばらつきやすいことと、逆にマグネシウム含有率が 0.1% 以下の場合誤差が大きいことである。前者に関しては、最近グリコールエーテルジアミン四酢酸（以下 EGTA と略記）でカルシウムをマスキングし、EDTA でマグネシウムを直接滴定する方法が用いられ、水酸化マグネシウムの沈殿にカルシウムイオンが吸着されて低目の結果が出やすい点は改良されている。後者に関しては、滴定法における限界の問題である。

すなわち、ここに記述した方法では、試料 0.5 g を分解して 250 ml とし、その 20 ml を分取して M/50 EDTA 標準溶液で滴定するが、25 ml のビュレットを使用すると最少読み取りは 0.05 ml で、これは酸化カルシウム 0.14%、酸化マグネシウム 0.11% に相当する。したがって滴定に際して 1 滴 (約 0.05 ml) の誤差を考えると、0.1% 以下の酸化マグネシウムについては精度の高い結果は得られない。また酸化カルシウムは 0.14%、酸化マグネシウムは 0.11% の等差級数で結果が表わされることになる。酸化マグネシウム 0.50% 未満の試料の場合は、試料溶液を適当に希釈し、原子吸光法で求めることが望ましい。

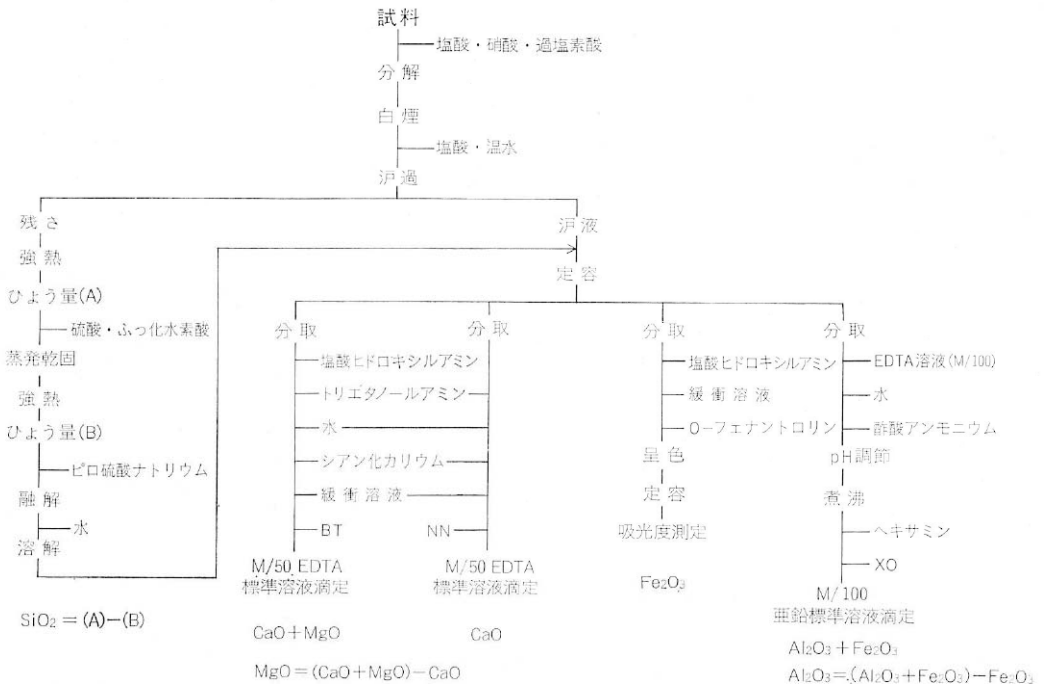
石灰石、ドロマイトは、通常酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、二酸化けい素 (又は不溶解残さ)、五酸化りん、強熱減量などを定量する。酸化カルシウム、酸化マグネシウムは、さきに述べた通り EDTA 滴定法で求める。酸化第二鉄は、石灰石、ドロマイト中の全鉄を便宜上酸化第二鉄として表わしているもので、主に α -フェナントロリン吸光光度法が用いられる。EDTA で酸化第二鉄に引き続いて酸化アルミニウムの連続滴定も可能であるが、酸化第二鉄含有率が 0.3% 以下のときは誤差が大きくなる。酸化アルミニウムの定量方法は、酸化第二鉄と共に水酸化物として沈殿させ、強熱して重量を求め (R_2O_3)、これから別途求めた酸化第二鉄量を差し引く間接重量法、Cu-PAN を指示薬として EDTA 標準溶液による直接滴定法、EDTA 溶液を加え、その過剰を XO 指示薬を用いて亜鉛標準溶液で逆滴定する方法などがある。二酸化けい素は重量法で求めるが、ふっ化水素酸処理の際に白金のつぼを必要とするため、実用的には酸不溶解残さとして求めることもある。五酸化りんは、りんモリブデン酸アンモニウム沈殿-アルカリ滴定法、モリブデン青吸光光度法、りんバナドモリブデン酸吸光光度法などで定量する。モリブデン青吸光光度法は感度がよく、微量五酸化りんの定量に適しているが、妨害イオン及び安定性に注意を払う必要がある。りんバナドモリブデン酸吸光光度法は、モリブデン青法よりも感度は低い、安定性があり、妨害イオンも少ない。微量の場合は MIBK で抽出することにより、感度の低い点を補うことができる。強熱減量は、二酸化炭素、水分のほかには硫黄、有機物などを含んだ値である。石灰石、ドロマイトをいずれも 1000°C に強熱して得られる酸化カルシウム、酸化マグネシウムは、吸湿性、二酸化炭素吸収性があり、強熱後のひょう量には注意を要する。石灰石、ドロマイトの不溶解残さ中にカルシウム、マグネシウムのけい酸塩を含まない場合で、不溶解残さ含有率が 2~3% 以下のときは、得られた酸化カルシウム、酸化マグネシウムをそれぞれ炭酸塩に換算して二酸化炭素量を計算で求めることもできる。

このほか、場合によっては、マンガン、硫黄を定量することもある。マンガンは多量に存在すると酸化カルシウム、酸化マグネシウムの定量に影響を与えるので、分離する必要がある。マンガンの定量は、過マンガン酸イオンの吸光光度法が用いられるが、マンガンを含めると共沈させた後、硫酸酸性で呈色させる方法と、直接過塩素酸酸性で呈色させる方法とがある。硫黄は硫酸塩、硫化物、有機硫黄の形で存在する。全硫黄の定量は、硝酸-塩素酸カリウム分解で硫酸塩とした後、硫酸バリウム重量法、又はすず (II)-強りん酸分解で硫化水素とし、硫化カドミウムとして固定し、よう素-チオ硫酸ナトリウム標準溶液滴定法¹⁾による。

石灰石、ドロマイトの公定分析法としては、JIS M 8850-1967「石灰石の分析方法」、JIS M 8851-1971「ドロマイトの分析方法」がある。いずれも酸化カルシウム、酸化マグネシウム、二酸化けい素、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、五酸化りん、強熱減量の 7 成分の定量方法が規定されているが、前者はこのほか不純分 (不溶解残さ + R_2O_3) の項目がある。

ここで述べる方法は、地質調査所が両者の JIS 原案作成に参画しているため、当然 JIS 法に準拠するところが多いが、一部はその後地質調査所で改良を加えた方法である。

二酸化けい素、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化第二鉄、酸化アルミニウムは同一試料から順次定量する。試料を塩酸、硝酸、過塩素酸で分解し、不溶解残さを沝過し、強熱して重量をはかる。ふっ化水素酸処理を行って、その減量から二酸化けい素を求める。この際、ふっ化水素酸処理を省略して不溶解残さとして表わす場合もある。沝液は、定容として試料溶液 A とする。これからそれぞれ一定量を分取して、酸化カルシウム、酸化マグネシウムを EDTA 標準溶液で滴定して求める。ドロマイトの場合は、EGTA を加えてカルシウムをマスクングした後、マグネシウムのみを EDTA 標準溶液で滴定する。酸化第二鉄は、*o*-フェナントロリン吸光度法で求める。酸化アルミニウムは、EDTA 溶液を加えて pH を調節後、煮沸してアルミニウム-EDTA キレート地完成させ、過剰の EDTA を亜鉛標準溶液で XO 指示薬を用い逆滴定する。この場合、酸化第二鉄も滴定されるので、別に求めた酸化第二鉄量を差し引く。



第Ⅲ-5図 石灰石の標準分析法概略系統図

五酸化りんは、試料を過塩素酸で分解後、メタバナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウムを加えてりんバナドモリブデン酸の黄色を呈色させ、吸光度を測定する。もし五酸化りん含有率 0.03% 未満のときは、呈色液の一部を分取し、MIBK で抽出して吸光度を測定する。

マンガンは、試料を硝酸と過塩素酸で分解後、不溶解残さを沝過し、沝液に過よ素酸ナトリウムを加えて加熱し、過マンガン酸イオンの紫紅色を呈色させ、吸光度を測定する。

強熱減量は、試料を 1000°C で恒量になるまで強熱して求める。

二酸化炭素は、小西式無水炭酸定量装置を用いる。試料を塩酸で分解し、発生した二酸化炭素を水蒸気と共に吸収管に導き、水酸化ナトリウム-塩化バリウム溶液に吸収させ、過剰の水酸化ナトリウムを塩酸標準溶液で滴定して求める。酸化カルシウム、酸化マグネシウムから二酸化炭素量を計算してもよい。

硫酸塩硫黄は、試料を塩酸で分解して塩化バリウムを加え、硫酸バリウムとして重量をはかる。全硫黄は、試料を硝酸で分解してすべての硫黄を硫酸塩とした後、硫酸バリウム重量法で求める。硫化物硫黄と有機硫黄とは、区別して定量できないので、全硫黄から硫酸塩硫黄を差し引いて求める。

微量成分のストロンチウム、亜鉛、ナトリウム、カリウムなどは原子吸光法で、またマンガン及び微量のマグネシウムも原子吸光法で定量する（Ⅶ.1.7.2 参照）。

本分析方法の適用できる試料は、通常の石灰石、ドロマイトである。酸化鉄（Ⅱ）、酸化鉄（Ⅲ）、酸化アルミニウム、酸化マンガ、五酸化りんなどを多量に含む試料については、これら成分の分離操作を行わないと直接適用できない場合があるので、備考に示した。

3.3 二酸化けい素（不溶解残さ）及び試料溶液の調製

試料 0.5 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、時計ざらで覆い塩酸 (1 + 1) 5 ml を加える。激しい反応が終った後、時計ざらを水洗して取り除き、同時にビーカー壁も水洗する。硝酸 1 ml^{注1)} 及び過塩素酸 5 ml を加え、砂浴上で徐々に加熱する。過塩素酸の濃厚な白煙が出始めてから更に数分間加熱を続ける。ただし、乾固してはならない。放冷後、塩酸 (1 + 1) 5 ml 及び温水約 20 ml を加えて加熱する。沔紙 (6 種) で沔過し、不溶解残さを完全に沔紙上に移す。残さ及び沔紙は、初め温塩酸 (1 + 50) で数回、更に温水で約 10 回洗浄する^{注2)}。沔・洗液はビーカー (300 ml) に受け、冷却後メスフラスコ (250 ml) に移し入れて保存しておく。

不溶解残さは、沔紙ごと重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 ml) に入れ、徐々に加熱して沔紙を灰化した後、1000°C で約 20 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量をはかる。再び強熱、放冷を繰り返す、恒量 (w_2 g) を求める。不溶解残さとして表示するときは、ここまでの操作でよい。

白金るつぼ中の不溶解残さに硫酸 (1 + 1) 1, 2 滴を加えて湿し、ふっ化水素酸 3 ~ 5 ml を加え砂浴上で加熱する。硫酸の白煙が認められなくなった後、1000°C で約 5 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量 (w_3 g) をはかる。

次式によって試料中の二酸化けい素含有率 (SiO₂ %), 又は不溶解残さ含有率を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{w_2 - w_3}{W} \times 100$$

$$\text{不溶解残さ (\%)} = \frac{w_2 - w_1}{W} \times 100$$

次に白金るつぼにピロ硫酸ナトリウム^{注3)} 1 ~ 3 g (残さの量に応じて増減) を加え、熱板上

で十分に水分を揮散させた後、融成物が飛散しないように注意しながら比較的弱い炎で融解する。放冷後白金るつぼに温水約 10 ml を加え、静かに加熱して融成物を溶解して放冷後、さきに保存したメスフラスコ (250 ml) に加え、水で定容とする。これを試料溶液 A とし、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化第二鉄及び酸化アルミニウムの定量に用いる。

- 注 1) 有機物の多い試料の場合は、2 ml を加える。
2) 洗浄が不十分であると、灰化時に爆発飛散するおそれがある。不溶解残さ量が多いときは、特に入念に洗浄する必要がある。
3) 溶液に過塩素酸が含まれているため、ピロ硫酸ナトリウムを用いる。ピロ硫酸カリウムよりも水分が多く、融解時飛散しやすいので注意を要する。

備考 1 不溶解残さとして求める場合は、白金るつぼの代わりに磁器るつぼを用いてもよい。この場合の不溶解残さの処理は、磁器るつぼに不溶解残さの量に応じてピロ硫酸ナトリウム 1～3 g を加え、熱板上で十分に水分を揮散させ、融成物が飛散しないように注意しながら融解する。融成物を温水で溶解し、二酸化けい素を沓紙 (5 種 B) で沓別し、温水で十分に洗浄して沓・洗液を放冷後、さきに保存したメスフラスコ (250 ml) 中に集め、水で定容とし、試料溶液 A とする。不溶解残さ含有率 0.5% 以下のときは、残さ処理操作を省略して試料溶液としても、実用上は差し支えない。

3.4 酸化カルシウム

酸化カルシウムの EDTA 滴定にあたっては、試料溶液に水酸化カリウム溶液を加えて水酸化マグネシウムを沈殿させる必要がある。この際、水酸化マグネシウムの沈殿量が多いときは、カルシウムイオンが吸着されて結果をばらつかせる原因となる。そこで石灰石とドロマイトでは、若干方法を変えて滴定しなければならない。

3.4.1 石灰石中の酸化カルシウム

3.3 で作成した試料溶液 A から 20 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、トリエタノールアミン (1+2) 5 ml を加え、水で 100～150 ml にうすめる。水酸化カリウム溶液 (20%) 10 ml 及びシアン化カリウム溶液 (5%) 2 ml を加える。NN 指示薬^{註 4)} 約 0.05 g を加え、ポリスマンでかき混ぜながら M/50 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近では 1 滴ずつ滴加して十分にかき混ぜ、溶液が赤紫色から完全に青色になった点を終点 (v_1 ml) とする。

次式によって試料中の酸化カルシウム含有率 (CaO %) を求める。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.001122 \times v_1}{W} \times \frac{250}{20} \times 100$$

注 4) NN の代わりにカルセインを指示薬としてもよい。pH 12 以上のアルカリ性溶液にカルセインを加えると、淡赤色を呈し蛍光を発する。蛍光の消失する点が終点である。

備考 2 石灰石で酸化マグネシウム含有率 0.5% 以下の場合、NN 指示薬による赤紫色

の呈色が弱く、最初から終点に近いような色を呈して終点の判定が難しい。このような場合は、0.01 M 程度のマグネシウム溶液 1～2 ml を加えると見やすくなる。添加する量は正確である必要はない。ただし、マグネシウム溶液は水酸化カリウム溶液を添加する前に加える。

3.4.2 ドロマイト中の酸化カルシウム

予備滴定として、3.3 で作成した試料溶液 A から 20 ml をビーカー (500 ml) に正しく分取し、トリエタノールアミン (1+2) 5 ml を加え水で 300～350 ml にうすめる。水酸化カリウム溶液 (20%) 10 ml 及びシアン化カリウム溶液 (5%) 2 ml を加える。NN 指示薬^{注4)} 約 0.05 g を加え、M/50 EDTA 標準溶液で赤色から青色になるまで滴定する。

次に本滴定として、試料溶液 A から 20 ml をビーカー (500 ml) に正しく分取し、トリエタノールアミン (1+2) 5 ml を加え、水で 300～350 ml にうすめる。M/50 EDTA 標準溶液を予備滴定量より 1～2 ml 少ない量を加え、水酸化カリウム溶液 (20%) 10 ml 及びシアン化カリウム溶液 (5%) 2 ml を加える。NN 指示薬^{注4)} 約 0.05 g を加え、引き続き M/50 EDTA 標準溶液で滴定し、十分かき混ぜながら完全に青色に変わった点を終点 (v'_1 ml) とする。

次式によって試料中の酸化カルシウム含有率 (CaO %) を求める。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.001122 \times v'_1}{W} \times \frac{250}{20} \times 100$$

3.5 酸化マグネシウム

酸化マグネシウムの定量は、石灰石とドロマイトでは別な方法を用いる。

すなわち、酸化マグネシウム含有量の少ない石灰石の場合は、試料溶液 A の一定量を分取し、pH 10 で BT を指示薬として EDTA 標準溶液で酸化カルシウムと酸化マグネシウムの合量を滴定する。これからさきに求めた酸化カルシウムの滴定値を差し引いて、酸化マグネシウム含有率を間接的に求める。

酸化マグネシウム含有量の多いドロマイトの場合は、試料溶液 A の一定量を分取し、水酸化カリウム溶液を加え、NN を指示薬として EGTA 溶液で予備滴定を行う。次に再び試料溶液 A の一定量を分取し、EGTA 溶液を予備滴定量+0.5 ml 加えて酸化カルシウムを完全にマスクした後、pH 10 に調節し、BT を指示薬として EDTA 標準溶液で酸化マグネシウムを直接滴定する。後者の方法は、Ca-EGTA キレート生成定数 ($\log K=11.00$) は Ca-EDTA キレート生成定数 ($\log K=10.70$) より大きく、Mg-EGTA キレート生成定数 ($\log K=5.21$) は Mg-EDTA キレート生成定数 ($\log K=8.69$) より小さいという性質を利用した方法である。

0.5%未満の酸化マグネシウムは、原子吸光法を用いないと正確な値は求められない。

3.5.1 石灰石中の酸化マグネシウム

3.3 で作成した試料溶液 A から 20 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (5%) 5 ml 及びトリエタノールアミン (1+2) 5 ml を加え、水で 100～150 ml にうすめる。緩衝溶液 (pH 10, 塩化アンモニウム 70 g を適量の水に溶かし、アンモ

ニア水 570 ml を加え、水で 1 l にうすめる。) 10 ml 及びシアン化カリウム溶液 (5%) 2 ml を加える。BT 指示薬^{注5)} 2, 3 滴を滴加し、M/50 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近では 1 滴ずつ滴加して十分に振り混ぜ、溶液が赤色から完全に青色になった点を終点 (v_2 ml) とする。

3.4.1 の酸化カルシウムに要した滴定量 (v_1 ml) を用い、次式によって試料中の酸化マグネシウム含有率 (MgO%) を求める。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.000806 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{20} \times 100$$

注 5) BT 指示薬の代りに MTB を用いてもよい。この指示薬は一色性で、青色から無色となった点を終点とする。BT よりも酸化されにくいので、酸化第二鉄量が多い試料の場合に適している。

備考 3 石灰石で酸化マグネシウム含有率 0.5% 以下の場合、BT 指示薬による赤色の呈色が弱く、最初から終点に近いような色を呈して終点の判定が難しい。このような場合は、0.01 M 程度の EDTA-マグネシウム溶液 1~2 ml を加えると見やすくなる。添加する量は正確である必要はない。ただし、市販の試薬を用いた場合には、EDTA、金属イオンのどちらも過剰でないことをあらかじめ確かめてから用いる。

3.5.2 ドロマイト中の酸化マグネシウム

予備滴定として、3.3 で作成した試料溶液 A から 20 ml をビーカー (500 ml) に正しく分取し、トリエタノールアミン (1+2) 5 ml を加え、水で 300~350 ml にうすめる。水酸化カリウム溶液 (20%) 10 ml 及びシアン化カリウム溶液 (5%) 2 ml を加える。NN 指示薬約 0.05 g を加え、EGTA 溶液 [EGTA 3.8 g を温水酸化ナトリウム溶液 (0.1 N) 200 ml に溶解し、水で 1 l にうすめる] で赤色から青色に変わるまで滴定し、その使用量 (a ml) を記録しておく。

次に本滴定として、試料溶液 A から 20 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (5%) 5 ml 及びトリエタノールアミン (1+2) 5 ml を加え、水で 100~150 ml にうすめる。シアン化カリウム溶液 (5%) 2 ml を加え、EGTA 溶液 ($a+0.5$) ml 及び緩衝溶液 (pH 10, 3.5.1 参照) 10 ml を加える。BT 指示薬^{注5)} 2, 3 滴を滴加し、M/50 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近では 1 滴ずつ滴加して十分にかき混ぜ、溶液が赤色から完全に青色になった点を終点 (v_3 ml) とする。

次式によって試料中の酸化マグネシウム含有率 (MgO%) を求める。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.000806 \times v_3}{W} \times \frac{250}{20} \times 100$$

備考 4 3.5.1 の方法で酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量を求め、更に 3.5.2 の方法で酸化マグネシウムを定量した場合には、酸化カルシウムは 3.4 によらなくても、次式によって含有率を求めることができる。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.001122 \times (v_2 - v_3)}{W} \times \frac{250}{20} \times 100$$

備考5 酸化第二鉄+酸化アルミニウム含有率が3%以上の試料は、次のように操作する。

3.3 で作成した試料溶液Aから100 mlをビーカー(300 ml)に正しく分取し、炭酸ナトリウム溶液(10%)を滴加し、ガラス棒でよくかき混ぜる。中和点付近では赤かっ色になり、十分かき混ぜてもわずかに沈殿が消えずに濁りを生ずる程度となる(pH 2.6~3.0)。酢酸3~5滴を加え、水で約200 mlにうすめ、酢酸ナトリウム・3水塩約1gを加えて、約1分間煮沸して鉄、アルミニウムなどを沈殿させる。冷却後、メスフラスコ(250 ml)に移し入れ、水で定容とする。乾いた沓紙(5種A)でビーカー(200 ml)に沓過し、初めの20 mlを捨てる。沓液から50 ml(試料溶液A 20 mlに相当)を正確に分取し、以下**3.4**及び**3.5**に従って操作し、酸化カルシウム、酸化マグネシウムを定量する。この場合、**3.4**における水酸化カリウム溶液添加量は、酢酸ナトリウムが緩衝作用を示すので、幾分多目に加えpH 12.0~12.5になるようにする。また**3.5**において塩酸ヒドロキシルアミン溶液は添加しなくてもよい。

備考6 酸化マンガン含有率が0.5%以上の試料は、次のように操作する。

3.3 で作成した試料溶液Aから100 mlをビーカー(300 ml)に正しく分取し、臭素水(飽和)^{注6)} 10 mlを加え、アンモニア水(1+1)を滴加して溶液を絶えずアルカリ性に保ちながら5分間以上煮沸する。沈殿が凝集して溶液が澄明となった後、沓紙(5種B)で沓過し、温水中で十分に洗浄する。沓・洗液に塩酸(1+1)を加えて酸性とし、煮沸して過剰の臭素を完全に追い出し、約50 mlになるまで静かに加熱して濃縮する。冷後^{注7)}メスフラスコ(100 ml)に移し入れ、水で定容とする。

これから20 ml(試料溶液A 20 mlに相当)を正確に分取し、以下**3.4**及び**3.5**に従って操作し、酸化カルシウム及び酸化マグネシウムを定量する。

注 6) 過酸化水素水(1+9)もしばしば用いられるが、これは酸性溶液で煮沸しても完全に分解されにくく、BT指示薬を酸化して滴定終点の判定を困難にするので、用いない方がよい。

7) マンガンの沈殿がなお認められるときは、沓紙(5種A, 7 cm)で沓過し、水で洗浄する。沓・洗液はメスフラスコ(100 ml)に受ける。

備考7 五酸化りん含有量の多い試料は、III.6のりん鉱石中の酸化カルシウム及び酸化マグネシウム定量方法を参照されたい。

3.6 酸化第二鉄

3.3 で作成した試料溶液Aから一定量(V ml)^{注8)}をメスフラスコ(100 ml)に正しく分取し、塩酸ヒドロキシルアミン溶液(5%) 5 mlを加え、水で約70 mlにうすめる。緩衝溶液(pH 4.5, 酢酸ナトリウム・3水塩 135 gを適量の水に溶かし、酢酸 60 mlを加えて水で1 lにうすめる。) 10 ml及びo-フェナントロリン溶液(0.1%) 10 mlを加え、水で定容とする。約30分間放置後、吸収セル(1 cm)に取り、水を対照液として波長510 nm付近で吸光度を測

定し、あらかじめ作成してある検量線^{注9)} から酸化第二鉄量 (a mg) を求め、次式によって試料中の酸化第二鉄含有率 (Fe_2O_3 %) を求める。

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

注 8) 酸化第二鉄含有率 0.5% 未満のときは 50 ml, 0.5 以上 1.0% 未満のときは 25 ml, 1.0% 以上のときは 10 または 5 ml とする。

9) 標準酸化第二鉄溶液 [0.01 mg Fe_2O_3 /ml, 標準酸化第二鉄原液-II (1.0 mg Fe_2O_3 /ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 50 ml (Fe_2O_3 として 0 ~ 0.50 mg) をメスフラスコ (100 ml) に段階的に正しく取り、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (5%) 5 ml を加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と酸化第二鉄量との関係線を作成して検量線とする。

3.7 酸化アルミニウム

3.3 で作成した試料溶液 A から一定量 (V ml)^{注10)} をビーカー (300 ml) に正しく分取し、EDTA 溶液 (0.4% \equiv 0.01 M) 20 ml を正しく加えて、液量が 100 ml に満たないときは水で約 100 ml にうすめる。酢酸アンモニウム溶液 (10%) を滴加し、pH メーター^{注11)} を用いて pH 3.0 \pm 0.1 に調節する。数分間静かに煮沸した後冷却し、ヘキサミン 2 g を加える。XO 指示薬 3, 4 滴を加え、M/100 亜鉛標準溶液で滴定し、溶液がわずかに赤味を帯びる点を終点 (v_1 ml) とする。

別に EDTA 溶液 (0.4% \equiv 0.01 M) 20 ml をビーカー (300 ml) に正しく取り、試料溶液 A を加えずに前記と同様操作して M/100 亜鉛標準溶液で滴定する (v_2 ml)。酸化第二鉄と酸化アルミニウムの含量^{注12)} が滴定されるので、次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 (Al_2O_3 %) を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.000510 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{V} \times 100 - [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) \times 0.638]$$

注 10) 酸化第二鉄と酸化アルミニウムの含量が 2% 未満のときは 100 ml, 2% 以上のときは 50 ml とする。

11) pH メーターの代りにメチルオレンジ指示薬を使用してもよい。メチルオレンジ指示薬 1 滴を加え、酢酸アンモニウム溶液 (10%) を黄色になるまで滴加する。この際、メチルオレンジ指示薬の使用量が多いと XO 指示薬の変色が見にくくなるので注意を要する。

12) 二酸化チタンも定量されることになるが、通常石灰石、ドロマイト中には二酸化チタン含有率が 0.1% を超えることはまれなので、無視してもよい。もし二酸化チタン含有量が多いときは、二酸化チタンを定量し、酸化第二鉄との含量に 0.638 を乗じて補正する。

備考 8 酸化アルミニウムと酸化第二鉄の含量は、Cu-PAN を指示薬として M/100 EDTA 標準溶液で直接滴定することができる。

3.3 で作成した試料溶液 A から一定量 (V ml)^{注10)} をビーカー (300 ml) に正しく分取し、酢酸アンモニウム溶液 (25%) 10 ml を加える。pH メーターを用いて、酢酸アンモニウム溶

液 (25%) と塩酸 (1 + 1) で pH 3.0 ± 0.1 に調節する。Cu-PAN 指示薬 2, 3 滴を加えて煮沸し、直ちに M/100 EDTA 標準溶液で滴定する。溶液が赤色から黄色になったならば再び煮沸し、赤色がもどったときは滴定を続ける。1 分間煮沸しても赤みがもどらなくなった点を終点 (v' ml) とする。

この方法では酸化第二鉄量との含量が滴定されるので^{注12)}、次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 (Al_2O_3 %) を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.000510 \times v'}{W} \times \frac{250}{V} \times 100 - [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) \times 0.638]$$

備考 9 酸化第二鉄と酸化アルミニウム含有率がほぼ等しく、その合計が 1 % 以上のときには、EDTA 標準溶液で酸化第二鉄と酸化アルミニウムを連続滴定することができる。

3.3 で作成した試料溶液 A から一定量 (V ml)^{注10)} をビーカー (300 ml) に正しく分取し、酢酸アンモニウム溶液 (25%) 10 ml を加える。pH メーターを用いて酢酸アンモニウム溶液 (25%) と塩酸 (1 + 1) で pH 2.8 ~ 3.0 に調節する。サリチル酸-エチルアルコール溶液 (2%) 1 ml を加え、M/100 EDTA 標準溶液でゆっくりと滴定する。終点付近では 1 滴加えては十分にかき混ぜ、赤紫色から無色あるいは淡黄色になった点を終点 (v_1 ml) とする。

次に酢酸アンモニウム溶液 (25%) 2, 3 滴と Cu-PAN 指示薬 4, 5 滴を加えて加熱する。熱時に M/100 EDTA 標準溶液で滴定し、黄色になったならば再び静かに煮沸して、赤色がもどったときは滴定を続ける。1 分間煮沸しても赤みがもどらなくなった点を終点 (v_2 ml) とする。

次式によって試料中の酸化第二鉄 (Fe_2O_3 %) 及び酸化アルミニウム含有率 (Al_2O_3 %) を求める。

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \frac{0.000799 \times v_1}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.000510 \times v_2}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

3.8 酸化マンガン

この方法は、酸化マンガン 0.01% 以上の試料に適用する。0.01% 未満の試料は、原子吸光法による (VII. 1.7.2 参照)。

試料 0.25 ~ 1.0 g (W g)^{注13)} をビーカー (100 ml) に正しくはかり取り、水で湿した後時計ざらで覆い、硝酸 (1 + 1) 約 10 ml を加える。激しい反応が終わったならば時計ざらを水洗し取り除き、ビーカー壁も水洗する。過塩素酸 25 ml を加え、砂浴上で加熱する。過塩素酸の白煙が出始めたならば、いったん砂浴上から降ろしてビーカー壁を水洗し^{注14)}、時計ざらを少しすぎ間を開けて覆い、再び砂浴上で加熱して約 5 分間白煙を激しく発生させる^{注15)}。

放冷後、時計ざらを水洗し取り除き、水約 30 ml を加えて加熱し、冷却後、沓紙 (5 種 B) で不溶解残さを沓過する。沓液はビーカー (300 ml) に受け、液量が約 100 ml になるま

で温水で十分に洗浄する。不溶解残さ^{注16)}は沝紙ごと白金るつぼ(30 ml)に入れ、沝紙を灰化後、過塩素酸4, 5滴及びふっ化水素酸3~5 mlを加えて砂浴上で加熱し、乾固する。白金るつぼを約1分間強熱した後、無水炭酸ナトリウムを残さの量に応じ0.5~1.0 g加えて融解する。融成物が淡緑~青緑色を呈するときはマンガンが存在するので、水約10 ml及び過塩素酸数滴を加えて溶解し、さき保存した沝液と合わせる。融成物が淡緑色を呈しないときは、融成物を溶解して加える必要はない。

沝液を加温し、煮沸寸前に熱源から降ろし、よく振り混ぜてから過よう素酸ナトリウム0.5 gを加え、よく振り混ぜる。砂浴又は水浴上で静かに加熱し、70~80 mlになるまで濃縮して完全に過マンガン酸イオンの紫紅色を呈色させる。冷却後、メスフラスコ(100 ml)に移し入れ、水で定容とする。この溶液の一部を吸収セル(1 cm)に取り、波長530 nm付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注17)}から酸化マンガン量(a mg)を求め、次式によって試料中の酸化マンガン含有率(MnO%)を求める。

$$\text{酸化マンガン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

注 13) 酸化マンガン含有率が0.01以上0.20%未満のときは1 g, 0.20以上0.50%未満のときは0.5 g, 0.50%以上のときは0.25 gとする。

14) 塩化物イオンの存在は本法の妨害となるので、この操作を行う。琉球石灰岩や海岸に近い産地の試料の場合は、特に注意を要する。

15) 有機物を多量に含み、溶液が着色しているときは、完全に酸化して無色になるまで加熱を続ける。なおこの際、過塩素酸が蒸発して不足した場合には、最終量が25 mlになるように過塩素酸を追加する。

16) 不溶解残さ中に酸化マンガンの含まれるおそれのないときは、この操作を省略してよい。

17) 標準酸化マンガン溶液〔0.1 mg MnO/ml, 標準酸化マンガン原液(1.0 mg MnO/ml)を水で正しく10倍にうすめる〕0~20 ml (MnOとして0~2.0 mg)をビーカー(300 ml)に段階的に正しく取り、過塩素酸25 mlを加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と酸化マンガン量との関係線を作成して検量線とする。

3.9 五酸化りん

試料1 g (Wg)^{注18)}をビーカー(200 ml)に正しくはかり取り、水で湿し、時計ざらで覆い過塩素酸10 mlを加える。激しい反応が終わったならば時計ざらを水洗して取り除き、同時にビーカー壁も水洗する。硝酸1 mlを加え砂浴上で加熱蒸発し、過塩素酸の濃い白煙が出始めたならば時計ざらで覆い、引き続き約10分間加熱する。放冷後、時計ざらを水洗して取り除き、水約30 mlを加え、直ちに沝紙(5種B)で沝過し、水で数回洗浄する。沝・洗液はメスフラスコ(100 ml)に受け、メタバナジン酸アンモニウム溶液^{注19)}5 mlを加え水で約80 mlにうすめる。モリブデン酸アンモニウム溶液(5%)10 mlを加えて振り混ぜ、水で定容とする。

約30分間放置後、溶液の一部を吸収セル(1 cm)に取り、波長460 nm付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注20)}から五酸化りん量(a mg)を求め、次式によって試料中の五酸化りん含有率(P₂O₅%)を求める。

$$\text{五酸化りん (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

五酸化りん含有率が 0.03% 以下の場合、呈色液 50 ml を分液漏斗 (100 ml) を正しく分取し、MIBK 10 ml を正しく加えて約 30 秒間激しく振り混ぜる。静置して 2 層に分離後、下部の水相を捨てる。分液漏斗をゆり動かして水相を完全に下部に集めて捨てた後、分液漏斗の脚部に腕脂綿を軽く詰め、MIBK 相の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 420 nm 付近で MIBK を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注21)} から五酸化りん量 (a' mg) を求め、次式によって試料中の五酸化りん含有率 (P_2O_5 %) を求める。

$$\text{五酸化りん (\%)} = \frac{a'/1000}{W} \times 100$$

注 18) 五酸化りん含有率が 0.5% 以上の場合には 0.5 g とする。また有機物を多量に含み、過塩素酸による酸化分解に長時間要するような試料は、あらかじめ 500 ~ 600°C で強熱して有機物を分解しておく必要がある。

19) メタバナジン酸アンモニウム 5 g を熱水 500 ml に溶かし、冷却後過塩素酸 20 ml を加えて水で 1 l にうすめる。バナジン酸が析出した時は作り直す。

20) 標準五酸化りん原液 (1.0 mg P_2O_5 /ml) 0 ~ 5 ml (P_2O_5 として 0 ~ 5.0 mg) をメスフラスコ (100 ml) に段階的に正しく取り、過塩素酸 8 ml 及びメタバナジン酸アンモニウム溶液 5 ml を加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と五酸化りん量との関係線を作成して検量線とする。

21) 標準五酸化りん溶液 [0.01 mg P_2O_5 /ml、標準五酸化りん原液 (1.0 mg P_2O_5 /ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 30 ml (P_2O_5 として 0 ~ 0.30 mg) をメスフラスコ (100 ml) に段階的に正しく取り、過塩素酸 8 ml 及びメタバナジン酸アンモニウム溶液 5 ml を加え、以下本文と同様に操作して呈色させる。30 分間放置後、呈色液 50 ml を分液漏斗 (100 ml) に正しく分取し、以下本文と同様に MIBK 抽出操作を行って吸光度を測定し、吸光度と五酸化りん量との関係線を作成して検量線とする。

3.10 強熱減量

試料 1 g (W g) を重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、少しすき間を開けてふたをし、初めは低温で加熱し、次第に温度を高めて 1000 ~ 1050°C で約 1 時間強熱し、デシケーター中で放冷後、その重量をはかる。約 15 分間ずつ強熱を繰り返して恒量 (w_2 g) を求める^{注22)}。

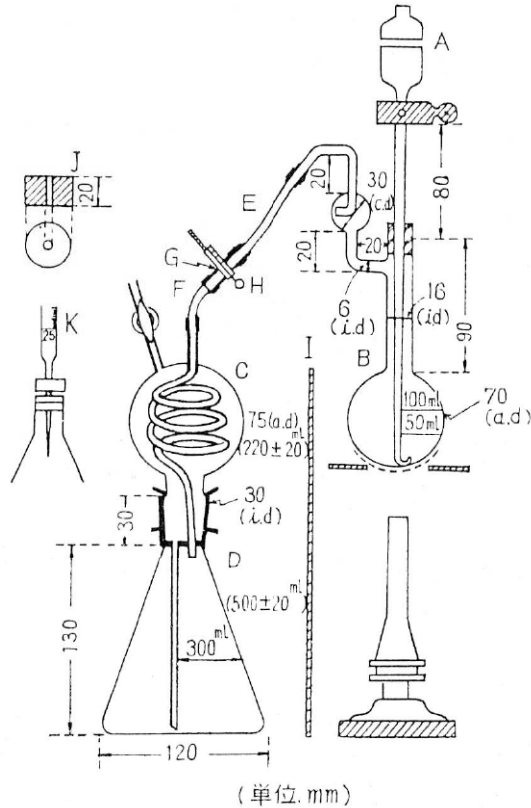
次式によって試料中の強熱減量 (Ig. loss%) を求める。

$$\text{強熱減量 (\%)} = \frac{(W + w_1) - w_2}{W} \times 100$$

注 22) 強熱して生成した酸化カルシウム及び酸化マグネシウムは、空気中の湿気、二酸化炭素を吸収しやすいので、重量は手早くはかる。

3.11 二酸化炭素

二酸化炭素の定量には、第Ⅲ-6図に示すような小西式無水炭酸定量装置を用いる。



第Ⅲ-6図 小西式無水炭酸定量装置

- A 活せん付漏斗 (60 ml)
- B 試料分解フラスコ (170±10 ml) : 50 及び 100 ml の所にそれぞれ標線を付けておく。
- C ガス吸収器球状部 (220±20 ml) : 内部に封入されたガラス管及び下部の足管は内径 2 mm, 外径 5~6 mm とする。
- D ガス吸収器下部三角フラスコ (500±20 ml) : 上部球状部の接続部はすり合わせとする。300 ml の所に標線を付けておく。なお、球状部との連結はスプリングで固定する。
- E, F ゴム管
- G ガラス管
- H ピンチコック
- I シャへい板
- J 薄形ゴムせん : 吸収器下部三角フラスコに合うもの。ビュレットの先端を差し込めるように小穴を開けておく。滴定の際に用いる。

K 滴定用ビュレット (25 ml) : コックから先の部分を約 7 cm に引き伸ばし、先端を細くして 1 滴が 0.02 ~ 0.03 ml になるようにする。

操作は次のように行う。試料 0.2 ~ 0.25 g (Wg) を正しくはかり取り、長脚漏斗 (第Ⅲ-2-B 図, 1. 14. 1 参照) を用いて試料分解フラスコ B 中に入れ、活せん付漏斗 A を差し込んで密せんする。水酸化ナトリウム溶液 (1 %) 25 ml を正しくガラス吸収管下部三角フラスコ D に入れ、直ちに塩化バリウム溶液 (1 %) を 300 ml の標線まで加え、更にフェノールフタレイン指示薬 1 ml を加えてガス吸収器球状部 C をはめ、スプリングで固定する。

第Ⅲ-4 図のようにガス吸収器 C、D と試料分解フラスコ B とを連結する^{注23)}。ピンチコック H を開き、吸収器球状部 C のコックも開く。活せん付漏斗 A に塩酸 (1 + 4) 10 ml を加え、活せんを開いて大部分の塩酸を流下させて活せんを閉じる。試料分解フラスコ B を加熱し、溶液が煮沸して吸収器球状部 C のガラス管の露出部が指先きで長く触れられない程度に熱せられてから、更に約 10 分間煮沸を続ける。加熱の強さは、凝縮水がガラス管から数秒間に 1, 2 滴の割合いで落下する程度とする。

加熱が終わったならば、手早くピンチコック H でゴム管 F を閉じてガラス管 G から外し、ガス吸収器球状部 C のコックも閉じ、吸収器 C、D を常温まで冷却する。吸収器 C、D を約 5 分間上下に激しく振り混ぜた後、ピンチコック H 及びコックを開いて球状部 C に残った吸収液を下部三角フラスコ D に流下させる。三角フラスコ D から球状部 C を取り外した後^{注24)} ゴムせん J をはめ、ビュレット K の先端を深く差し込んで N/5 塩酸標準溶液で滴定し、赤色が消失した点を終点 (v_1 ml) とする。もし滴定中に標準溶液が滴加しにくくなった場合は、ビュレットとゴムせんとの気密をわずかに緩めればよい。

全操作を通じて空試験を行い、N/5 塩酸標準溶液の使用量 (v_2 ml) を求める。

次式によって試料中の二酸化炭素含有率 (CO₂%) を求める。

$$\text{二酸化炭素 (\%)} = \frac{0.004401 \times (v_2 - v_1)}{W} \times 100$$

注 23) 定量操作の前に、試料分解フラスコ及び吸収器は一度水を満たした後、流出させて内部を室内の空気で置換しておく。連続して定量を行うときは、前回の操作で装置内の空気が実験室内の空気と異なった組成になっている場合があるから、定量の都度この操作を行う。

24) 吸収操作を終って、球状容器内の溶液を三角フラスコ内に流下させた際、なお溶液の一部は球状容器内に残留する。しかし残留液はわずかであり、また空試験の場合も含めて測定ごとにほぼ同一量と見なせるので、無視して差し支えない。

3. 12 硫 黄

硫酸塩硫黄は試料を塩酸で分解後、硫酸バリウム重量法で、全硫黄は試料を塩素酸カリウム、硝酸などで分解後、硫酸バリウム重量法で定量する。

3. 12. 1 硫酸塩硫黄

試料 2 ~ 5 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、時計ざらで覆い、塩酸 (1 + 1) を試料 1 g について 4 ml の割合で加える。激しい反応が終わったならば、

時計ざらを水洗して取り除き，ビーカー壁も水洗する．水約 30 ml を加えて約 10 分間静かに煮沸する．静置後，沓紙（6 種）で沓過し，温塩酸（1+50）で数回，更に温水で数回洗浄する．

沓・洗液はビーカー（300 ml）に受け，水で約 150 ml にうすめ，煮沸寸前まで加熱する．熱源より降ろし，ガラス棒でかき混ぜながら温塩化バリウム溶液（10%）10 ml を滴加して，硫酸バリウムを沈殿させる．時計ざらで覆って，水浴上で約 2 時間加温して沈殿を熟成させる^{注25}．沈殿は沓紙（6 種）で沓過し，初め温塩酸（1+100）で 4，5 回，次に水で洗液に塩化物イオンが認められなくなるまで十分に洗浄する．

沈殿は沓紙ごと重量既知（ w_1 g）の磁器るつぼ（15 ml）に入れ，低温で沓紙を灰化後 800°C で約 30 分間強熱し，デンキーター中で放冷後，重量（ w_2 g）をはかる．

次式によって試料中の硫酸塩硫黄含有率（S%）を求める．

$$\text{硫酸塩硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

注 25) 微量の場合は，一週間放置する．

3.12.2 全硫黄

試料 2～5 g（Wg）をビーカー（200 ml）に正しくはかり取り，塩素酸カリウム 1～2 g を加え水で湿し，時計ざらで覆い硝酸（1+1）20 ml を加える．激しい反応が終わったならば時計ざらを水洗して取り除き，ビーカー壁も水洗した後，砂浴上で加熱して蒸発乾固する．放冷後，塩酸 10 ml を加えて蒸発乾固を 2 回繰り返す．放冷後，塩酸（1+1）2～3 ml と水約 30 ml を加えて加温し，可溶性塩類を溶解した後沓紙（6 種）で沓過し，初め温塩酸（1+50）で数回，次に温水で数回洗浄する．

沓・洗液はビーカー（300 ml）に受け，以下 3.12.1 の操作と同様にして硫酸バリウムを沈殿させ，重量既知（ w_1 g）の磁器るつぼ（15 ml）に入れて強熱し，重量（ w_2 g）をはかる．

次式によって試料中の全硫黄含有率（total S%）を求める．

$$\text{全硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

硫化物硫黄と有機硫黄含有率（%）は，次式によって求める．

$$\text{硫化物硫黄} + \text{有機硫黄 (\%)} = \text{全硫黄 (\%)} - \text{硫酸塩硫黄 (\%)}$$

4. 石膏の分析方法

4.1 序 論

石膏とは、広義には硫酸カルシウムの化学組成を有する鉱物の総称である。実際には化合水の量によって、石膏（二水石膏）gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、焼石膏（半水石膏） $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、硬石膏（無水石膏）anhydrite CaSO_4 の3種類が存在する。鉱物学的に石膏という二水石膏を指し、資源的には二水石膏と無水石膏の両者を指すが、わが国では二水石膏を主とする鉱物を、石膏と称している。

最近では、種々の化学工業の製造過程の副産物や、鉱山廃水処理物としての“化学石膏”が多く利用されているが、これも化学組成は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ である。したがって、ここに述べる石膏は二水石膏のことであるが、以下には単に石膏として記述する。なお、半水石膏は、二水石膏を 120°C 前後で加熱して得られるもので、天然には産しない。

石膏の理論値は、酸化カルシウム 32.57%、無水硫酸 46.50%、化合水 20.93% である。石膏の品位は、無水硫酸含有率 ($\text{SO}_3\%$) の値で判断される。しかし無水石膏の存在も考えられるので、化合水含有率も判断の資料となる。一般に天然石膏は、無水硫酸含有率 30～35%、化合水 13～16%、化学石膏は、無水硫酸 40% 以上、化合水 18% 以上のものが、それぞれ利用されている。

世界的にみると、石膏鉱床は海水から直接沈殿し、蒸発岩として岩塩などと共に非常に厚い地層を形成する場合が多い。世界で生産量の多い国—米国、フランス、カナダ、ソ連、英国、スペイン、イタリアなど—の石膏は、いずれもこのタイプのもので、無水硫酸含有率も 42～45% と良質である。しかし、わが国の石膏は、主に黒鉱式鉱床に伴って扁平塊状をなして存在する。したがって、グリーンタフ地域に石英、緑泥石、絹雲母や他の粘土鉱物と共に産し、一部には硬石膏、方解石、各種硫化物を含むこともあり、無水硫酸含有率は 30～35% である。このような熱水溶液による石膏鉱床は、わが国独特のものである。

石膏鉱石の種類としては、透明石膏 selenite、雪花石膏 alabaster、繊維石膏 stain-spar と呼ばれるものもあるが、これらは鉱石の組織による差異である。

わが国の石膏鉱床は、前にも述べたようにグリーンタフ地域に限られ、花岡、花輪（秋田県）、与内畑（福島県）、能登（石川県）、鰐淵（島根県）などが主な産地である。しかし生産量は少なく、全需要量からみると 20% 以下で、現在は 80% 以上化学石膏が用いられている。

化学石膏は、種々の化学工業の製造過程で副産物として、又は合成されて得られるもので、湿式によるりん酸製造、ほたる石からふっ化水素酸製造などの際副生するもの、アンモニアソーダ法による副産塩化カルシウムと人絹製造の副産硫酸ナトリウムから合成するもの、酸化チタン製造の際の再生硫酸中和で生ずるもの、鉱山廃水処理の際副生するものなどがある。化学石膏は、比較的純度はよいが、その製造工程に独特な不純成分、例えば、水溶性りん、

遊離酸などを含有することがある。

石こうの用途は、セメントの凝結緩和剤としてセメント中に3～4%を添加するものが最も多く、これは全消費量の99%にも達する。このほか建築材料用(石こうボード、プラスター)、陶磁器用、医療用、ニッケル製錬用、ガラス研摩用、美術工芸用などもある。

用途による品質上の規格は特に厳密なものはないが、セメント用では無水硫酸30%以上、硫化物硫黄3%以下、建築材料用では無水硫酸40%以上、化合水18%以上、硫化鉄0.2%以下のものが好まれる。

4.2 分析方法概論

石こうの定量成分は、主成分である酸化カルシウム、無水硫酸、化合水のほかに二酸化けい素、酸化マグネシウム、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、硫化物硫黄などである。化学石こうでは、製造工程に基づく特殊成分、例えば五酸化りん、塩素、酸化ナトリウム、遊離酸などを定量する場合がある。

公定分析方法としては、日本工業規格 JIS R 9101-1965「セッコウの化学分析方法」があり、天然石こう、化学石こう及び焼石こうを対象として、化合水、酸化カルシウム、無水硫酸のほか、酸化第二鉄、硫化物硫黄、無水炭酸、塩素、水溶性アルカリ、水溶性りん酸、遊離酸の定量方法が規定されている。

JIS法を主とした一般的定量方法を概説すると、次の通りである。

化合水は、試料を250°C前後で恒量となるまで加熱して減量から求める。加熱の温度はJIS R 9101では240～260°C、ASTM C-471「石こう及び石こう製品の化学分析」では215～230°Cと規定されている。石こうの熱分析によると、まず120～170°Cで二水石こうが半水石こうになり、更に150～230°Cで無水石こうになる。250°C以上800°C付近までは硫酸カルシウムとして安定で変化せず、1200°C以上で硫酸カルシウムは分解する。したがって加熱温度はあまり厳密でなくても250°C付近で恒量となるまで加熱すればよい。

無水硫酸は、硫酸バリウム重量法で定量する。迅速法として燃焼-水酸化ナトリウム滴定法もあるが、硫化物硫黄が存在するときは含量として求められるので用いられない。

二酸化けい素は、不溶解残さをふっ化水素酸で処理して重量法で求める。

塩素は、硝酸銀滴定法かチオシアン酸水銀による吸光光度法で求める。

五酸化りんは、りんモリブデン酸アンモニウム分離-水酸化ナトリウム滴定法か、りんバナドモリブデン酸吸光光度法で求める。

酸化ナトリウムは、炎光法又は原子吸光法で求める。

ここでは、粘土などの不純物を比較的多く含む天然石こうを対象として、化合水、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、二酸化けい素(不溶解残さ)、硫化物硫黄の定量方法を述べる。なお、JIS法の分析項目である塩素、アルカリ、りんなどは、天然石こうの場合はほとんど含まれていないので、分析方法は省略した。これらについては、JIS R 9101-1965を参照されたい。

次にここに記載した方法の概略を述べる。

化合水は、試料を約250°Cで恒量になるまで加熱して求める。ペンフィールド法は、共存する粘土鉱物(緑泥石、絹雲母など)中の化合水も含まれてしまうので、不適當である。

酸化カルシウムと無水硫酸は、同一試料から定量する。試料を塩酸で溶解し、不溶解残さを汙別し、一定量とする。これから酸化カルシウムは EDTA 滴定法で、無水硫酸は硫酸バリウム重量法で定量する。この場合、石こうは塩酸に溶けるので、不溶解残さの処理は必要としない。

二酸化けい素、酸化マグネシウム、酸化第二鉄及び酸化アルミニウムは、同一試料から定量する。すなわち、試料に硝酸を加えて加熱し、硫化物を分解後塩酸を加えて蒸発乾固する。塩酸に溶解して汙過し、残さはふっ化水素酸処理を行って二酸化けい素を定量する。ふっ化水素酸処理後の残さをピロ硫酸カリウムで融解し、主液と合わせて定容とする。これから酸化第二鉄は、*o*-フェナントロリン吸光光度法で求める。酸化アルミニウムは、塩化アンモニウム及びアンモニア水で鉄と共に水酸化物として沈殿させて汉過し、塩酸に溶解する。これを酢酸アンモニウムと塩酸で pH を約 3 に調節し、EDTA 滴定法で求める。酸化マグネシウムは、水酸化物の沈殿を汉過した汉液に、しゅう酸アンモニウムを加えてカルシウムを沈殿分離した後、EDTA 滴定法で求める。

硫化物硫黄は、試料を塩素酸カリウムと硝酸で分解し、硫化物硫黄を酸化して硫酸塩硫黄に変え、塩酸に溶解して硫酸バリウム重量法で全硫黄を定量する。これからさきに求めた無水硫酸相当硫黄量を差し引いて、硫化物硫黄を求める。

4.3 試料はかり取りの際の注意

石こうは、通常の試料のように 105～110°C で乾燥して分析試料に供することはできない。これは前にも述べたように 110°C 付近で既に二水石こうから半水石こうへの脱水が行われるからである。したがって、石こうの場合は 40～45°C の空気浴中で乾燥して分析試料とする。高品位の場合は、比較的恒量は得られやすいが、粘土鉱物などの不純物を多く含む場合は、恒量が得がたい。このような場合は、乾燥時間を一定（例えば 3 時間）に決め、デシケーター中で放冷し、各成分定量のための試料はかり取りをできるだけ手早く、かつ同時に行うようにする。

4.4 化 合 水

試料 1 g (W g) を重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 ml) 又はひょう量びん (50 ml) に正しくはかり取り、少しすき間を開けてふたをし、250±10°C に調節した空気浴又は電気炉中で 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷後、重量をはかる。更に 30 分間ずつ加熱、放冷を繰り返し、恒量 (w_2 g) を求める。

次式によって試料中の化合水含有率 ($H_2O + \%$) を求める。

$$\text{化合水 (\%)} = \frac{(W + w_1) - w_2}{W} \times 100$$

4.5 酸化カルシウム

試料 0.5 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、塩酸 (1 + 1) 10 ml 及び水約 30 ml を加え、時計ざらで覆い、数分間静かに煮沸する。時計ざらを水洗して除き、沓紙粉末の少量を加えて振り混ぜ、沓紙 (5 種 B) で沓過する。沓紙及び残さは温塩酸 (1 + 50) で数回、更に温水で数回洗浄する。沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け、冷却後、メスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。これを試料溶液 A とし、酸化カルシウム及び無水硫酸の定量に用いる。

試料溶液 A から 25 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、トリエタノールアミン (1 + 2) 5 ml を加え、水で約 150 ml にうすめる。水酸化カリウム溶液 (20%) 10 ml 及びシアン化カリウム溶液 (5%) 2 ml を加える。NN 指示薬約 0.05 g を加え、ガラス棒でかき混ぜながら M/50 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近では 1 滴ずつ滴加して十分にかき混ぜ、溶液が赤紫色から完全に青色になった点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の酸化カルシウム含有率 (CaO%) を求める。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.001122 \times v}{W} \times \frac{250}{25} \times 100$$

4.6 無水硫酸

4.5 で作成した試料溶液 A から 100 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、水で約 200 ml にうすめる。沸騰近くまで加熱し、温塩化バリウム溶液 (10%) 10 ml を徐々に滴加する。時計ざらで覆い、数分間静かに煮沸した後、水浴上で約 3 時間放置して沈殿を熟成させる。時計ざらを水洗して除き、沓紙 (6 種) で沓過し、沈殿を完全に沓紙上に移す。沓紙及び沈殿は、初め塩酸 (1 + 50) で数回、更に温水で数回洗浄する。沈殿を沓紙ごと重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 ml) 又は磁器るつぼ (15 ml) に入れ、初めは低温で加熱して炎の出ないように注意して沓紙を灰化した後、700 ~ 800°C で約 30 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中の無水硫酸含有率 (SO₃%) を求める。

$$\text{無水硫酸 (\%)} = \frac{0.3430 \times (w_2 - w_1)}{W} \times \frac{250}{100} \times 100$$

4.7 二酸化けい素

試料 0.5 g (Wg) をビーカー (100 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硝酸 (1 + 1) 10 ml を加えて砂浴上で蒸発乾固する。冷後、塩酸 5 ml を加えて、なるべく低い温度で蒸発乾固し、この操作を更に 1 回繰り返す。塩酸 (1 + 1) 10 ml 及び水約 30 ml を加え、時計ざらで覆い、数分間静かに煮沸する。時計ざらを水洗して除き、沓紙粉末の少量を加えてかき混ぜ、沓紙 (5 種 B) で沓過する。残さは完全に沓紙上に移し、初め温塩酸 (1 + 50) で数回、更に温水で数回洗浄する。沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け、主液として保存しておく。

残さは沓紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、初めは低温で加熱して沓紙を灰化した後、1000

～1050°C で約 30 分間強熱し、デシケーター中で放冷後重量をはかる。再び強熱、放冷を繰り返し恒量 (w_1 g) を求める。白金るつぼ中の残さに硫酸 (1 + 1) 1, 2 滴を加えて湿し、ふっ化水素酸 3 ～ 5 ml を加えて砂浴上で加熱する。硫酸白煙が認められなくなった後、1000 ～ 1050°C で約 5 分間強熱し、デシケーター中で放冷後重量 (w_2 g) をはかる。

白金るつぼ中の残さは、酸化第二鉄などの定量用に保存する。

次式によって試料中の二酸化けい素含有率 ($\text{SiO}_2\%$) を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

4.8 酸化第二鉄

二酸化けい素を定量した後の白金るつぼに、ピロ硫酸カリウム 1 ～ 3 g (残さの量に応じて増減) を加え、熱板上で十分に水分を揮散させた後、融成物が飛散ないように注意しながら、比較的弱い炎で融解する。放冷後、白金るつぼに温水約 10 ml を加え、静かに加熱して融成物を溶解し、さき保存した主液に合わせる。メスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。これを試料溶液 B とし、酸化第二鉄、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムの定量に用いる。

試料溶液 B から一定量 (V ml)^{注1)} をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (5%) 5 ml を加え、水で約 70 ml にうすめる。緩衝溶液 (pH 4.5, 酢酸ナトリウム・3 水塩 135 g を適量の水に溶かし、酢酸 60 ml を加えて水で 1 l にうすめる) 10 ml 及び *o*-フェナントロリン溶液 (0.1%) 10 ml を加え、水で定容とする。約 30 分間放置後、溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 510 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注2)} から酸化第二鉄量 (a mg) を求め、次式によって試料中の酸化第二鉄含有率 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\%$) を求める。

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

注 1) 酸化第二鉄含有率 0.5% 未満のときは 50 ml, 0.5 以上 1.0% 未満のときは 25 ml, 1.0% 以上のときは 10 又は 5 ml とする。

2) 標準酸化第二鉄溶液 [0.01 mg Fe_2O_3 /ml, 標準酸化第二鉄原液-II (1.0 mg Fe_2O_3 /ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0 ～ 50 ml (Fe_2O_3 として 0 ～ 0.50 mg) をメスフラスコ (100 ml) に段階的に正しく取り、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (5%) 5 ml を加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と酸化第二鉄量との関係線を作成して検量線とする。

4.9 酸化アルミニウム

4.8 で作成した試料溶液 B から 100 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、塩化アンモニウム 2 ～ 3 g を加えて加温する。メチルレッド指示薬 1, 2 滴を加え、溶液が赤色から黄色になるまでアンモニア水 (1 + 1) を滴加する。更に 1, 2 滴過剰に加え時計ざらで覆い、1 ～

2 分間静かに煮沸する。時計ざらを水洗して除き、直ちに沱紙（5 種 A）で沱過し、温硝酸アンモニウム溶液〔1%，メチルレッド指示薬 1 滴を加え、アンモニア水（1 + 1）を滴加してわずかにアルカリ性としたもの〕で数回洗浄する。沱・洗液はビーカー（300 ml）に受け、酸化マグネシウム定量用に保存する。

沈殿は水で元のビーカーに洗い落とし、沱紙上に付着している沈殿は温塩酸（1 + 3）を滴加して溶解し、更に温塩酸（1 + 50）で数回洗浄し、洗液は沈殿を入れたビーカーに合わせる。ビーカー壁に付着している沈殿は、温塩酸（1 + 3）約 5 ml で溶解する。加温して沈殿を完全に溶解した後、水で約 100 ml にうすめる。酢酸アンモニウム溶液（25%）と塩酸（1 + 3）で pH を約 3 に調節する。

Cu-PAN 指示薬 2，3 滴を加えて煮沸し、直ちに M/100 EDTA 標準溶液^{注 3)}で滴定する。溶液が赤色から黄色になったならば再び煮沸し、赤色がもどったときは滴定を続ける。1 分間煮沸しても赤みがもどらなくなった点を終点（ v ml）とする。

酸化第二鉄との含量が滴定されるので^{注 4)}、次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率（ $Al_2O_3\%$ ）を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.000510 \times v}{W} \times \frac{250}{100} \times 100 - [Fe_2O_3 (\%) \times 0.638]$$

注 3) 酸化第二鉄と酸化アルミニウム含有率の含量が 2% 以上の場合は、M/50 EDTA 標準溶液を用いてもよい。

4) 二酸化チタンも定量されることになるが、通常石こう中には二酸化チタン含有率が 0.1% を超えることはまれなので、無視してもよい。もし二酸化チタン含有量が多いときは、二酸化チタンを定量し、酸化第二鉄との含量に 0.638 を乗じて補正する。

備考 酸化アルミニウムは、次のように定量してもよい。

4. 8 で作成した試料溶液 B から 100 ml をビーカー（300 ml）に正しく分取し、以下本文に従って操作し、鉄、アルミニウムなどの水酸化物の沈殿を沱過し、塩酸（1 + 3）に溶解する。水で約 100 ml にうすめ、酢酸アンモニウム溶液（25%）と塩酸（1 + 3）で pH を約 3 に調節する。EDTA 溶液（0.4% = 0.01 M）20 ~ 30 ml^{注 5)}を加え、時計ざらで覆って約 5 分間静かに煮沸する。

冷却後、緩衝溶液（pH 5.5、酢酸ナトリウム・3 水塩 250 g を水約 1 l に溶かし、酢酸を加え、pH 5.5 に調節する）10 ml 及び XO 指示薬 3，4 滴を加え、M/100 亜鉛標準溶液で溶液の色がわずかに赤みを帯びるまで滴定する。次にふっ化ナトリウム 1.0 g を加え、2 ~ 3 分間煮沸して冷却し、再び溶液がわずかに赤みを帯びるまで M/100 亜鉛標準溶液で滴定する（ v ml）^{注 5)}。

次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率（ $Al_2O_3\%$ ）を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.000510 \times v}{W} \times \frac{250}{100} \times 100$$

注 5) この場合、EDTA 溶液（0.4% = 0.01 M）の必要量は、酸化第二鉄含有率 1% につき約 2.5 ml、

酸化アルミニウム含有率1%に付き約4 mlであるが、予想量より最低5 mlは過剰に加える必要がある。

注 6) これはふっ化ナトリウムを添加した後のM/100 亜鉛標準溶液の使用量である。

4.10 酸化マグネシウム

4.9 で保存した溶液に酢酸を滴加し、わずかに酸性とする。煮沸してかき混ぜながらしゅう酸アンモニウム溶液(10%)約5 mlを滴加する。アンモニア水(1+1)を滴加してわずかにアルカリ性とし、数分間煮沸後水浴上で約4時間放置する。沓紙(5種B)で沓過し、しゅう酸アンモニウム溶液(0.1%)で数回洗浄する^{注7)}。沓・洗液はビーカー(300 ml)に受け、臭素水(飽和)約5 mlを加えて数分間静かに煮沸する。塩酸(1+1)を滴加し再び煮沸して無色とした後、冷却する。

トリエタノールアミン(1+2)5 ml、緩衝溶液(pH 10、塩化アンモニウム70 gを適量の水に溶かし、アンモニア水570 mlを加え、水で1 lにうすめる)10 ml、シアン化カリウム溶液(5%)2 mlの順に加え、BT指示薬3、4滴を滴加し、M/100 EDTA標準溶液で滴定する。終点付近では1滴ずつ滴加して十分に振り混ぜ、溶液が赤紫色から完全に青色になった点を終点(v ml)とする。

次式によって試料中の酸化マグネシウム含有率(MgO%)を求める。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.000403 \times v}{W} \times \frac{250}{100} \times 100$$

注 7) しゅう酸カルシウムの沈殿にマグネシウムが共沈しているおそれのある場合は、沈殿を水で元のビーカーに洗い落とし、塩酸(1+1)10 mlを加え水で約50 mlにうすめる。煮沸した後、しゅう酸アンモニウム溶液(飽和)2 mlを加え、かき混ぜながらアンモニア水(1+1)を滴加してわずかにアルカリ性とする。以下本文と同様に操作してしゅう酸カルシウムの沈殿を沓過し、沓・洗液をさきの沓・洗液と合わせる。

4.11 硫化物硫黄

試料0.5 g(Wg)をビーカー(100 ml)に正しくはかり取り、塩素酸カリウム約1 gを加えて水で湿す。硝酸(1+1)10 mlを加えて砂浴上で蒸発乾固する。冷後、塩酸5 mlを加え、なるべく低温で蒸発乾固し、この操作を更に2回繰り返す。塩酸(1+1)10 ml及び水約30 mlを加え、2~3分間静かに煮沸して可溶性塩類を溶解し、沓紙粉末の少量を加えて沓紙(5種B)で沓過し、初め温塩酸(1+50)で数回、更に温水で数回洗浄する。沓・洗液はビーカー(300 ml)に受ける。これに塩酸ヒドロキシルアミン溶液(5%)5 mlを加えて数分間煮沸した後、フェノールフタレイン指示薬1、2滴を加え、アンモニア水(1+1)を滴加して溶液の色を紅色とする。塩酸(1+1)を滴加して無色とした後、過剰に1 ml加え、水で約200 mlにうすめる。以下4.6と同様に操作して、硫酸バリウムの重量をはかる。

次式によって試料中の硫化物硫黄含有率(sulfide-S%)を求める。

$$\text{硫化物硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100 - [\text{SO}_3(\%) \times 0.4005]$$

5. ほたる石の分析方法

5.1 序 論

ほたる石はふっ化カルシウム CaF_2 からなり、理論値はカルシウム 51.33%、ふっ素 48.67% である。純粋なものは無色透明、緑、青、紫、桃色など多彩で美しい結晶として産出するが、一般には石英、方解石、粘土鉱物などの不純物を伴い、ふっ化カルシウムとして 30～50% のものが多い。これを選鉱して 75～98% の精鉱とし、各方面で用いられている。

ほたる石は、通常ふっ化カルシウム、炭酸カルシウム、二酸化けい素の 3 成分が必要成分として分析されている。このほか酸化第二鉄、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、バリウム、鉛、亜鉛、希土類元素、硫黄などを定量することもあり、用途によって分析成分が異なっている。

ほたる石は、用途に応じて次の 3 種類に分けられる。

1) メタラジカルグレード　これは製鋼及びフェロアロイ製造の際の融剤として、鉱さいの分離を容易にし、脱りんを行う目的で用いられるもので、ふっ化カルシウムとして 75～85% を含み、二酸化けい素は 20% 以下でなければならない。また、ニッケル、マグネシウムの製錬や高強度セメント製造の際、融点を下げるためにも用いられ、わが国のほたる石消費量の 80% がこれに当てられている。

2) アシッドグレード　これはアルミニウム製錬の際に必要な氷晶石、ふっ化アルミニウムの製造や、ふっ化水素酸の製造などに用いられるもので、ふっ化カルシウムとして 97～98%、二酸化けい素 1% 以下、炭酸カルシウム 1% 以下の良質のものでなければならない。特にふっ化水素酸製造用では、バリウム、鉛、亜鉛などを含まないものでなければならない。消費量としては約 20% である。

3) セラミックグレード　消費量はわずかであるが、カーバイド製造の際の融剤、ほうろう用うわぐすり、ガラスの着色剤などに用いられるもので、ふっ化カルシウムとして 85% 以上、二酸化けい素は 3% 以下のものが用いられる。特にガラス用では、鉛、亜鉛、硫黄を全く含まないものでなければならない。

ほたる石鉱床は、次の二つのタイプに大別される。一つは石灰岩やドロマイト中の交代鉱床及び鉱脈鉱床、他はけい長質岩、特に花こう岩中又はその周辺部に発達する鉱脈鉱床である。ここで言うほたる石の交代鉱床は、石灰岩やドロマイト中に層状ないし塊状で産するもので、スカルン鉱物や他の高温鉱物を全く伴わない特徴をもち、熱水性交代鉱床とみなされているが、堆積性と考えている研究者もいる。鉱石は、一般に炭酸カルシウムが多く、二酸化けい素は少ない。まれに重晶石や方鉛鉱、せん亜鉛鉱を含有することもある。花こう岩に関係するものとしては、ペグマタイト、高温鉱脈鉱床（すず-タングステン鉱脈が代表的）、接触交代鉱床

中にほたる石を産出するが、鉱床として採掘されることは少ない。

米国は、かつて世界最大のほたる石生産国であった。イリノイ州 Hardin County を中心に、イリノイ-ケンタッキー両州に多数のほたる石鉱床があり、いずれも炭酸塩岩石中の鉱脈型鉱床で、付近には火成岩の活動は全く見られないのが特徴である。しかし、現在世界のほたる石鉱床開発の主体は、むしろ交代鉱床にある。大規模な交代鉱床は世界各地に見出されており、いずれも 100 万トン以上の高品位ほたる石鉱床からなり、鉱脈型鉱床に比べると著しく鉱量が大きい。

世界のほたる石の生産は、メキシコが第 1 位（全世界の 30%）で、San Luis Potosi 州の Las Cuevas, Consentida を初め多数の鉱床が知られている。次いでソ連、スペイン、中国、タイ、米国、イタリア、南アフリカ共和国が主な生産国となっている。

わが国では、平岩とこれに隣接する笹洞（岐阜県）が例外的に規模の大きなほたる石鉱床で、花こうはん岩中のほたる石-玉髓質石英脈からなる。このほか、ドロマイト中の交代鉱床である五十島（新潟県）、グリーンタフ中のほたる石-石英脈として産する蛸（福島県）、接触交代鉱床である神武、三原（広島県）、豊栄（大分県）などで小規模に開発されてきた。

現在、国内産ほたる石は全需要量のわずか 3%（このうちの 95% が平岩鉱山）に過ぎず、大部分を中国、タイ、南アフリカ共和国、スペイン、韓国などからの輸入に依存している。このうち、南アフリカ共和国、スペインからのものは主にアルミニウム製錬用に、中国、タイ、韓国からのものは鉄鋼用に向けられている。

5.2 分析方法概論

ほたる石は、さきにも述べたように用途による品質規格がそれぞれ異なるため、それぞれに適した分析方法で行わなければならない。日本工業規格 JIS M 8514-1970「鉄鋼用ほたる石分析方法」は、炭酸カルシウム、二酸化けい素、ふっ化カルシウムの定量方法を、JIS K 1468-1972「ほたる石分析方法」は、ふっ化水素酸原料用として酢酸可溶分（炭酸カルシウム）、二酸化けい素、アンモニア沈殿物、ふっ化カルシウムの定量方法をそれぞれ別個に規定している。すなわち、前者はメタラジカルグレード用、後者はアシッドグレード用の分析方法であると考えればよい。しかし、バリウム、鉛、亜鉛などの微量成分については規定されていない。

炭酸カルシウムは、一般には試料を酢酸で処理し、溶解するカルシウムを EDTA 滴定法などによって定量するが、JIS K 1468-1972 では、試料を酢酸で処理して濾過し、残さの重量をはかり、その減量から炭酸カルシウムを求める方法を採用している。どちらの場合でも、ほたる石の酢酸に対する溶解度が問題となる。すなわち、試料の粒径は 0.15 mm (100 メッシュ) 程度のものがよく、0.074 mm (200 メッシュ) 程度になるとややほたる石が溶解する。また、添加する酢酸の濃度、量及び溶解時間も一定にする必要がある。

二酸化けい素は、酢酸処理した残さにふっ化水素酸を加えて加熱し、二酸化けい素を揮散させてその減量から求める。ただし、不純分の少ない場合は、ふっ化水素酸乾固後、直ちに強熱しても差し支えないが、粘土鉱物などの不純分が多いときは、鉄、アルミニウムなどを完全に酸化物にするため、アンモニア水を加えてアルカリ性にしてから強熱する必要がある。

ふっ化カルシウムは、カルシウムを定量する方法と、ふっ素を定量する方法がある。JIS M 8514-1970 では、二酸化けい素を揮散させた後の残さに過塩素酸を加えて蒸発乾固し、ふっ素

を除去する。これに塩酸を加えて溶解し、EDTA 滴定法又はしゅう酸カルシウム分離-過マンガン酸カリウム滴定法でカルシウムを定量し、これからふっ化カルシウム含有率を求めている。JIS K 1468-1972 には、二酸化けい素を揮散させた後の残さに硫酸を加えてふっ素を除去し、塩酸に溶解した後、EDTA で滴定する方法、新たに試料を採取し、過塩素酸を加えて水蒸気蒸留し、けいふっ化水素酸として分離して、硝酸トリウムでふっ素を滴定する方法、試料を二酸化けい素と混合し、硫酸を加えて加熱し、ふっ素を四ふっ化けい素として水に吸収させ、水酸化ナトリウムで滴定する方法の3つが規定されている。

最近では、ふっ素の定量にパイロヒドロリシス法を利用した方法が、迅速かつ適用範囲の広い方法として用いられている。この方法は、試料と分解触媒（酸化第二鉄、五酸化バナジウムなど）とを混合し、石英管内で加熱して水蒸気を通じ、ふっ素を水酸化アルカリ溶液に吸収させ、アリザリンS吸光度法、硝酸トリウム滴定法、イオン電極法などによって定量するものである。

このほか、ふっ化カルシウムの定量方法としては、試料に二酸化けい素を加え炭酸ナトリウムで融解し、温浸後、炭酸アンモニウム、酸化亜鉛、アンモニア水などで鉄、アルミニウム、二酸化けい素を完全に分離した後、炭酸ナトリウムと塩化カルシウムを加えてふっ化カルシウムの沈殿を作り、これを沓過した後、酢酸で洗浄し、重量法で求める方法もある。

バリウム、鉛、亜鉛は、同一試料から系統的に定量することができる。すなわち、試料をふっ化水素酸と過塩素酸で処理した後、塩酸に溶解して沓過する。残さは炭酸ナトリウムで融解し、塩酸に溶解して沓液に加える。酸濃度を調節した後、硫酸を滴加してバリウムを硫酸バリウムとして沈殿させて沓過し、重量をはかる。

鉛は、バリウムを硫酸バリウムとして除いた沓液の酸濃度を調節し、硫化水素を通じて鉛及び亜鉛を硫化物として沈殿させて沓過する。沈殿は硝酸に溶解し、硫酸を加えて蒸発乾固し、硫化物を硫酸塩に変えて硫酸鉛を沈殿させて沓過する。沈殿は酢酸アンモニウム-酢酸溶液に溶解し、EDTA 標準溶液で鉛を滴定する。亜鉛は、硫酸鉛を沓過した沓液にアンモニア水を加えてアルカリ性とし、沈殿を沓過し、沓液を微酸性とした後 EDTA 標準溶液で滴定する。

硫黄は、試料を炭酸ナトリウムと硝酸カリウムで融解し、温浸して沓過し、沓液を塩酸で酸性として蒸発乾固する。二酸化けい素などを沓過し、沓液に塩化バリウムを加え硫酸バリウムを沈殿させて沓過し、重量をはかる。

希土類は、試料に硫酸を加えて加熱し、アンモニア水を加えて鉄、アルミニウムなどと共に希土類を沈殿させる。沓過後、沈殿を硝酸に溶解し、しゅう酸を加えて希土類をしゅう酸塩として沈殿させて、重量をはかる。なお、各元素の正確な定量は、けい光X線法によらねばならない。

ここでは、炭酸カルシウム、二酸化けい素、ふっ化カルシウムを同一試料から系統的に、酸化第二鉄、酸化アルミニウムを同一試料から、バリウム、鉛、亜鉛を同一試料から系統的にそれぞれ定量する方法のほか、硫酸バリウム重量法による硫黄の定量方法について述べる。

5.3 炭酸カルシウム

試料の一定量 (Wg)^{注1)} をビーカー (100 ml) に正しくはかり取り、酢酸 (1+9) 10 ~ 15 ml^{注2)} を加え、時計ざらで覆い、ときどき振り混ぜながら 30 分間放置する。時計ざらの水

洗して除き、濾紙（5種C）で濾過し、残さを完全に濾紙上に移す。温水で数回洗浄し^{注3)}、残さは二酸化けい素以下の定量用に保存する。濾・洗液はビーカー（300 ml）に受け、トリエタノールアミン（1+2）5 ml、シアン化カリウム溶液（5%）1 mlを加え、水で約150 mlにうすめる。水酸化カリウム溶液（20%）5～8 mlを加えてpHを12～13に調節する^{注4)}。NN指示薬約0.05 gを加え、ガラス棒でかき混ぜながらM/50 EDTA標準溶液で滴定する。終点付近では1滴ずつ滴加して十分にかき混ぜ、溶液が赤紫色から完全に青色になった点を終点（ v ml）とする。

次式によって試料中の炭酸カルシウム含有率（CaCO₃%）を求める。

$$\text{炭酸カルシウム (\%)} = \frac{0.002002 \times v}{W} \times 100$$

- 注 1) ふっ化カルシウム含有率が95%以上のときは2.0 g、90以上95%未満のときは1.0 g、90%未満のときは0.5 gとする。
- 2) 試料はかり取り量が0.5 gのときは10 ml、1.0 g以上のときは15 mlとする。
- 3) 洗浄の際の液量は、あまり多過ぎると定量値がばらつく原因となるので、50～60 mlがよい。
- 4) アルカリブルーなどのpH試験紙を用いて確認する。

5.4 二酸化けい素

5.3で酢酸処理を行った際の残さを濾紙ごと白金るつぼ（30 ml）に入れ、低温で濾紙を灰化した後、約650°Cで約30分間強熱し、デシケーター中で放冷して重量をはかる。再び強熱を繰り返して恒量（ w_1 g）を求める。白金るつぼ中の残さは、ステンレス製マイクロスパチュラ又はガラス棒で細かく砕いた後、少量の水で湿し、ふっ化水素酸5 mlを加え砂浴上で低温で加熱して蒸発乾固する。放冷後、再びふっ化水素酸5 mlを加えて蒸発乾固する^{注5)}。冷却後、ふっ化水素酸2 mlを加え、乾固しない程度に加熱蒸発し、冷却する。これにアンモニア水（1+1）約2 mlを滴加し、低温で乾固する。白金るつぼを約650°Cで約20分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量をはかる。再び強熱を繰り返して、恒量（ w_2 g）を求める。

残さはふっ化カルシウム定量用に保存する。

次式によって試料中の二酸化けい素含有率（SiO₂%）を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

- 注 5) 二酸化けい素含有率が20%を超えるときは、放冷後更にふっ化水素酸5 mlを加えて蒸発乾固する。

5.5 ふっ化カルシウム

二酸化けい素を定量した後の残さを、ステンレス製マイクロスパチュラ又はガラス棒で細かく砕き、これに過塩素酸^{注6)}10 mlを加え、砂浴上で蒸発乾固する。この際、あまり強く加熱すると内容物が飛散するおそれがあるので注意を要する。放冷後、再び過塩素酸^{注6)}5 mlを加え

て蒸発乾固する。放冷後、白金るつぼをビーカー（300 ml）に入れ、塩酸（1 + 4）100 ml を加え、水浴上で加熱して可溶性塩類を溶解し、白金るつぼを水洗して取り除く。濾紙（5種B）で濾過し、温塩酸（1 + 50）で数回洗浄する。濾・洗液はビーカー（300 ml）に受け、冷却してメスフラスコ（250 ml）に移し入れ、水で定容とする。

この溶液の一定量（V ml）^{注7)}をビーカー（300 ml）に正しく分取し、トリエタノールアミン（1 + 2）10 ml を加え、水で約 150 ml にうすめる。水酸化カリウム溶液（20%）約 15 ml^{注4)}、シアン化カリウム溶液（5%）5 ml、NN 指示薬約 0.05 g の順に加え、ガラス棒でかき混ぜながら M/50 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近では1滴ずつ滴加して十分にかき混ぜ、溶液が赤紫色から完全に青色になった点を終点（v ml）とする。

次式によって試料中のふっ化カルシウム含有率（CaF₂%）を求める。

$$\text{ふっ化カルシウム (\%)} = \frac{0.001562 \times v}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

注 6) 試料中にバリウム又は鉛を含む場合は、硫酸（1 + 1）を用いる。この場合、初めは 4 ml、2 回目は 1 ml を加え、突沸しないように注意して蒸発乾固する。

7) ふっ化カルシウム含有率95%以上のときは 5 ml、90以上 95% 未満のときは 10 ml、90% 未満のときは 25 ml とする。

5.6 酸化第二鉄

試料 0.5 ~ 1.0 g (Wg)^{注8)}を白金ざら（75 ml）に正しくはかり取り、水で湿し、硝酸 1 ml、硫酸（1 + 1）2 ml 及びふっ化水素酸 5 ml を加え、砂浴上で加熱して蒸発乾固する。放冷後、白金ざらの内壁を水洗し、硫酸（1 + 1）1 ml を加え、再び蒸発乾固する。冷後、塩酸（1 + 1）15 ml を加え、水浴上で加温して可溶性塩を溶解し、水約 10 ml を加えて濾紙（5種B）で濾過し、温塩酸（1 + 50）で数回洗浄する。濾・洗液はビーカー（300 ml）に受け、冷後、メスフラスコ（200 ml）に移し入れ、水で定容とする。これを試料溶液 A とし、酸化第二鉄及び酸化アルミニウムの定量に用いる。

試料溶液 A から一定量（V ml）^{注9)}をメスフラスコ（100 ml）に正しく分取し、塩酸ヒドロキシルアミン溶液（5%）5 ml を加え、水で約 70 ml にうすめる。緩衝溶液（pH 4.5、酢酸ナトリウム・3水塩 135 g を適量の水に溶かし、酢酸 60 ml を加えて水で 1 l にうすめる）10 ml 及び o-フェナントロリン溶液（0.1%）10 ml を加え、水で定容とする。約 30 分間放置後、吸収セル（1 cm）に取り、水を対照液として波長 510 nm 付近で吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注10)}から酸化第二鉄量（a mg）を求め、次式によって試料中の酸化第二鉄含有率（Fe₂O₃%）を求める。

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200}{V} \times 100$$

注 8) ふっ化カルシウム含有率が90%以上のときは 1.0 g、90%未満のときは 0.5 g とする。

9) 酸化第二鉄含有率 0.4% 未満のときは 50 ml、0.4 以上 1.0% 未満のときは 20 ml、1.0% 以上のときは 10 又は 5 ml とする。

10) 標準酸化第二鉄溶液〔0.01 mg Fe₂O₃/ml, 標準酸化第二鉄原液-II (1.0 mg Fe₂O₃/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる〕 0~50 ml (Fe₂O₃ として 0~0.50 mg) をメスフラスコ (100 ml) に段階的に正しく取り, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (5%) 5 ml を加え, 以下本文と同様に操作して吸光度を測定し, 吸光度と酸化第二鉄量との関係線を作成して検量線とする。

5.7 酸化アルミニウム

5.6 で作成した試料溶液 A から 100 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し, 酢酸アンモニウム溶液 (25%) 10 ml を加える。pH メーターを用いて, 酢酸アンモニウム溶液 (25%) と塩酸 (1 + 1) で pH 3.0 ± 0.1 に調節する。Cu-PAN 指示薬 2, 3 滴を加えて煮沸し, 直ちに M/100 EDTA 標準溶液^{注11)} で滴定する。溶液が赤色から黄色になったならば再び煮沸し, 赤色がもどったならば滴定を続ける。1 分間煮沸しても赤みが現われなくなった点を終点 (v ml) とする。

酸化第二鉄との含量が滴定されるので, 5.6 で求めた酸化第二鉄含有率相当量を差し引いて, 次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 (Al₂O₃%) を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.000510 \times v}{W} \times \frac{200}{100} \times 100 - [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) \times 0.638]$$

注 11) 酸化第二鉄と酸化アルミニウム含有率の含量が 2% 以上の場合には, M/50 EDTA 標準溶液を用いてもよい。

5.8 バリウム

試料 5 g (Wg) を白金ざら (100 ml) に正しくはかり取り, 水で湿し, ふっ化水素酸 10~15 ml を加えて水浴上で約 10 分間加熱する。硝酸 2 ml 及び過塩素酸 20 ml を加え, 砂浴上で加熱して乾固する。放冷後, 過塩素酸 10 ml を加え, 再び砂浴上で加熱して蒸発乾固する。放冷後, 塩酸 (1 + 9) 50 ml を加え, 水浴上で加熱して可溶性塩を溶解する。沔紙 (5 種 B) で沔過し, 温塩酸 (1 + 50) で数回, 更に温水で数回洗浄する。沔・洗液はビーカー (500 ml) に受けて保存しておく。沈殿は沔紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ, 低温で沔紙を灰化し, 更に暗赤熱程度に強熱して放冷後, ふっ化水素酸 5 ml 及び硫酸 (1 + 1) 数滴を加え, 低温で蒸発乾固する。無水炭酸ナトリウム 1~2 g を加えて融解後, 温水を加えて融成物を温浸し, 沔紙 (5 種 C, 7 cm) で沔過し, 温水で洗浄する (沔・洗液は不要)。沈殿は沔紙上から温塩酸 (1 + 50) を加えて溶解し, 更に数回洗浄する。沔・洗液はさき保存したビーカー (500 ml) 中の溶液と合わせる。これを水で約 250 ml にうすめ, メチルレッド指示薬 2, 3 滴を加え, アンモニア水 (1 + 1) を滴加して中和する。塩酸 (1 + 1) で微酸性とし, 更に過剰に 2 ml を加える。溶液を煮沸し, ガラス棒でかき混ぜながら硫酸 (1 + 3) 4 ml を滴加する。約 15 分間静かに煮沸を続けた後, 水浴上に 3~4 時間放置する^{注12)}。沈殿は沔紙 (6 種) で沔過し, 温塩酸 (1 + 100) で十分に洗浄した後, 水で 2, 3 回洗浄する。沔・洗液はビーカー (500 ml) に受け, 鉛及び亜鉛定量用に保存しておく。

沈殿は沔紙ごと重量既知 (w₁ g) の磁器るつぼ (15 ml) に入れ, 低温で沔紙を灰化後, 800°C

で約30分間強熱する。デシケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中のバリウム含有率 (Ba%) を求める。

$$\text{バリウム (\%)} = \frac{0.5884 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

注 12) 液温が 50°C 以下になると、硫酸カルシウムが沈殿することがあるので、50°C 以上に保つ必要がある。

備考 硫酸バリウムとして重量をはかった沈殿中に、鉛が硫酸鉛として共沈しているおそれのあるときは、沈殿をビーカー (100 ml) に移し入れ、ガラス棒で細かく砕き、酢酸アンモニウム溶液 (20%) 5 ml を加え、水浴上に約30分間放置後、沝紙 (6種) で沝過し、温水で十分に洗浄する。沈殿は沝紙ごと重量既知の磁器るつぽに入れ、本文と同様に操作して重量をはかり、バリウム含有率を求める。なお、この際の沝・洗液は、鉛定量用に保存しておく。

5.9 鉛

5.8 で保存した溶液にアンモニア水 (1+1) を滴加して中和し、塩酸 (1+1) でわずかに酸性とし、硫化水素を約30分間通じた後、水浴上で約30分間放置する。沈殿を沝紙 (5種B) で沝過し、洗浄液 (酒石酸 1 g を水 1 l に溶かし、アンモニア水 30 ml を加えた後、硫化水素を約10分間通じて飽和させる。使用の都度作る) で数回洗浄する (沝・洗液は不要)。沈殿は元のビーカー (500 ml) に洗い落とし、沝紙に付着している沈殿は温硝酸 (1+2) 25 ml を滴加して完全に溶解し、温水で十分に洗浄する。沝・洗液は沈殿を洗い落した元のビーカーに受ける。硫酸 (1+1) 3 ml を加え、砂浴上で加熱して硫酸白煙を発生させる。放冷後、ビーカー壁を水洗した後、エチルアルコール (95 vol%) 10 ml を加え、数時間又は一週間室温で放置する。沈殿を沝紙 (6種) で沝過し、硫酸洗浄液 [硫酸 (1+19) 100 ml につきエチルアルコール (95 vol%) 10 ml を加える] で数回洗浄する。沝・洗液はビーカー (300 ml) に受け、亜鉛定量用に保存する。沈殿は水で元のビーカーに洗い落とし、酢酸アンモニウム溶液 (酢酸アンモニウム 25 g を水 100 ml に溶かし、酢酸 2.5 ml を加える) 30 ml を加え、加熱して硫酸鉛の沈殿を溶解し、元の沝紙で沝過する。沝紙は温酢酸アンモニウム溶液で数回、更に温水で数回洗浄し、沝・洗液はビーカー (300 ml) に受ける^{注13)}。

この溶液に XO 指示薬 4, 5 滴を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近ではよくかき混ぜながらゆっくりと滴定し、溶液が赤紫色から完全に黄色に変わった点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の鉛含有率 (Pb%) を求める。

$$\text{鉛 (\%)} = \frac{0.002072 \times v}{W} \times 100$$

注 13) 5.8の備考の操作を行った場合は、保存した溶液を合わせる。

5.10 亜鉛

5.9で保存した溶液を煮沸し、エチルアルコールを揮散させる。アンモニア水(1+1)を滴加してアルカリ性とし^{注14)}、塩酸(1+1)を滴加して微酸性とする。緩衝溶液(pH 5.5, 酢酸ナトリウム・3水塩 250 g を水約 1 l に溶かし、酢酸を加えて pH 5.5 に調節する) 10 ml 及びX.O指示薬数滴を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定する。溶液が赤紫色から完全に黄色になった点を終点(v ml)とする。

次式によって試料中の亜鉛含有率(Zn%)を求める。

$$\text{亜鉛 (\%)} = \frac{0.000654 \times v}{W} \times 100$$

注 14) 沈殿が認められたときは、沓紙(5種A)で沓過し、温水で洗浄する。

5.11 硫黄

試料 2 g (W g) を白金るつぼ(30 ml)に正しくはかり取り、融解合剤(無水炭酸ナトリウム10+無水炭酸カリウム10+硝酸カリウム1) 10 g を加えて混ぜ合わせる。初めは低温で、次第に温度を高めて完全に融解する。放冷後、温水 100 ml を入れたビーカー(200 ml)中に白金るつぼを浸し、水浴上で加熱して融成物を溶解する。白金るつぼを水洗して取り除き、沓紙(5種B)で沓過し、温水で十分に洗浄する。沓・洗液はビーカー(300 ml)に受ける。この溶液を少量ずつ白金蒸発ざら(100 ml)に移し入れ、水浴上で全量を蒸発乾固する。塩酸(1+1) 30 ml を注意しながら加え、水浴上で加熱する。気ほうの発生が止んだ後、砂浴上に移して蒸発乾固する。放冷後、析出塩類を一方を平らにしたガラス棒ですりつぶし、塩酸 20 ml を加えて再び蒸発乾固する。塩酸(1+1) 5 ml と水約 20 ml を加えて水浴上で加熱し、可溶性塩類を溶解する。沓紙(5種B)で沓過し、温塩酸(1+50)で数回洗浄する(沈殿は不要)。

沓・洗液はビーカー(300 ml)に受け、水で約 150 ml にうすめる。メチルオレンジ指示薬 2, 3 滴を加え、アンモニア水(1+1)で中和後、塩酸(1+1) 1 ml を加えて沸騰近くまで加熱し、かき混ぜながら温塩化バリウム溶液(10%) 10 ml を滴加する。水浴上で数時間もしくは一週間放置後、沓紙(6種)で沓過し、初め塩酸(1+50)で数回、次いで洗液中に塩化物イオンが認められなくなるまで水で十分に洗浄する(沓・洗液は不要)。沈殿は沓紙ごと重量既知(w_1 g)の磁器るつぼ(15 ml)に入れ、低温で沓紙を灰化し、800°Cで約 30 分間強熱してデンケーター中で放冷後、重量(w_2 g)をはかる。

次式によって試料中の硫黄含有率(S%)を求める。

$$\text{硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

6. リン鉱石の分析方法

6.1 序 論

りん鉱石は、その成因によって、火成源、生物源及び堆積源のものに分けられ、鉱物組成や化学組成も一様でないが、一般にりん鉱石と言われているものは、りんを五酸化りん (P_2O_5) として 20数% 以上含む鉱石の総称である。

火成源とされているりん鉱床は、マグマの分化作用と直接関係してできたもので、カーボナタイト carbonatite, アイヨライト ijolite, かすみ石せん長岩 nepheline syenite などのアルカリ複合岩体に伴われる。この種の鉱床で最も著名なものは、Kola 半島(ソ連), Kirunavaara (スウェーデン) などに存在する。特に Kola 半島の鉱床は、アルカリせん長岩に伴うもので、りん灰石 apatite $Ca_5(F,Cl,OH)(PO_4)_3$ と、かすみ石 nepheline $(Na, K)AlSiO_4$ を主成分とし、埋蔵量20数億トンと言われている。ここでは両鉱物を選鉱によって分けて回収し、かすみ石はアルミナ原料に供されている。またマラウイ(アフリカ東南部)には、カーボナタイトに伴うかなり大きな鉱床の存在が知られている。日本には、この種の鉱床は存在しない。ただ、火山源と考えられているものに諏訪鉄山(群馬県)の含りん鉄鉱があり、ストレンジャイト strengite $Fe^{III}(PO_4) \cdot 2H_2O$ として産出する。また鳥羽付近(三重県)に、マンガン鉱床に伴うものが存在するが、いずれも資源的には問題とならない。

生物源とされているりん鉱床は、海の中に沈積した動植物の遺がいや、海鳥ふんなどがりんの供給源となって生成されたもので、その鉱石は一般にりん灰土 phosphorite と呼ばれている。りん灰土は、主成分鉱物をりん酸三カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$ としている例もあるが、ほとんどはりん灰石で、塩素や水酸基よりはふっ素の多いいわゆるふっ素りん灰石からなる。この種鉱床の好例としては、グアノ guano が挙げられる。グアノは、熱帯地方の大陸沿岸や島々に群生する鳥類の排せつ物が集積してできたもので、窒素質グアノとりん酸質グアノの2種類がある。前者は降雨量の少ない地方に多く、排せつ物中の可溶性アンモニウム塩が流失されないので、窒素化合物の多いことを特徴とする。後者は降雨量の多い地方に多く、大部分のアンモニウム塩は溶脱されて、不溶性のりん酸三カルシウムが残ったものである。またグアノが石灰岩の上に堆積したり、あるいはグアノの可溶性りん酸塩が水で運ばれてさんご礁を交代したりしてグアノ質りん灰土 guano phosphorite を生成することもしばしばある。西南太平洋の Angaur 島(カロリン諸島), Periryu 島(バラオ諸島), 沖大東島, 北大東島, 南太平洋の Nauru 島(ナウル), Ocean 島(英領), Makatea 島(仏領), 印度洋の Christmas 島(オーストラリア), 西印度諸島の Curaçao (オランダ領) などに産出するりん鉱石の大部分はこの種類に属するものである。

堆積源とされているりん鉱床は、II. 24. 1 で述べたように、海洋水から直接沈殿したと考えられるりん鉱層、浅い海水性のある種の石灰岩中に普通に見られる沈殿性りん灰石団塊、及びれき層などに二次的に濃集されたりん鉱床で、この二次的りん濃集体の供給源としては生物源

のりんが関与した可能性が多いとされている。フロリダ州の巨大な「陸砂利」性りん鉱床は、りん酸質団塊の二次的濃集体であり、テネシー州の大規模鉱床は、含りん団塊石灰岩の風化残留鉱床である。この種のリん鉱石は、りん灰石を主要鉱物とするが、酸化鉄、酸化アルミニウム、ふっ素などの含有量のやや多いことが欠点とされている。

特殊な例として北ベトナムでは、結晶片岩中に良質のリん灰石鉱床の存在が知られているが、これは生物源りん鉱床が変成作用を受けたものと解釈されている。

りん鉱石の主要産出国は、米国、ソ連、モロッコ、チュニジアなどで、その埋蔵量はばくばくであり、将来の消費速度が大幅に増加しても、量的に豊富に供給し得る資源の一つである。しかし地理的に偏在しているきらいがあり、輸送の面での負担を軽くする方向での開発利用が当面の課題となるであろう。

わが国では大規模な鉱床はなく、沖大東島を除いては、沖縄県、奄美大島、能登半島などで小規模に開発利用されたに過ぎない。また、青森県下の新第三系炭酸塩岩石が、りん酸肥料として利用されたこともあるが、りんの含有量は極めて少ない。したがって全需要量を海外からの輸入に依存しており、フロリダりん鉱（米国）がその約70%（約200万トン）を占めている。

りん鉱石は、その90%以上は肥料の原料として用いられているが、りん酸塩の工業的な利用面も次第に増加してきている。なかでも洗剤のビルダーとしての用途が、肥料に次ぐ分野を占めるようになってきている。その他、水の軟化剤、用水配管の腐食防止剤、金属の表面処理剤、発酵工業、歯みがき粉の基剤、家畜の飼料などにも用いられている。

なお、りん鉱石やりん酸肥料の品位を示すのに、BPLという単位が使われることがあるが、これは Bone Phosphate of Lime の略で、五酸化りんの含有率を2.18倍した値である。

第Ⅲ-1表、第Ⅲ-2表に、りん鉱石の主成分及び微量成分の分析例を示す。

6.2 分析方法概論

第Ⅲ-1表 りん鉱石の分析例

成分	フロリダ land pebble	フロリダ hard rock	ナウル島	太平洋 諸島	コーラ apatite	モロッコ	ガフサ チュニス	サファジア
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
P ₂ O ₅	31.18	35.57	38.92	40.32	40.22	35.11	30.55	31.05
Fe ₂ O ₃	1.38	0.61	0.30	0.20	—	0.12	0.55	1.28
Al ₂ O ₃	1.13	1.44	—	—	0.29	0.45	0.74	0.38
CaO	46.26	50.40	54.42	44.08	51.05	53.00	49.68	48.74
MgO	0.30	0.87	—	—	0.19	0.16	0.99	0.35
K ₂ O	—	0.11	—	—	0.23	0.16	0.61	1.00
Na ₂ O	0.45	0.43	0.45	0.49	0.63	1.14	1.20	0.09
F	3.68	3.88	2.62	2.97	3.25	4.24	2.86	3.21
CO ₂	3.85	2.92	2.04	1.06	—	4.12	6.24	4.11
SO ₃	1.59	0.09	1.40	—	0.37	1.40	2.46	2.70
Ig. loss	7.75	—	2.78	1.88	—	1.63	6.39	3.24
SiO ₂	7.75	4.68	0.20	0.40	1.34	0.86	1.64	3.81

堀省一朗・村上恵一（1955）リン酸、誠文堂新光社、p.91.

第Ⅲ-2表 りん鉱石中の微量成分

成 分	フロリダ land pebble	フロリダ hard rock	成 分	フロリダ land pebble	フロリダ hard rock
As	(ppm) 5~30	(ppm) 2~15	Mo	(ppm) 20~50	(ppm) 30~100
Ba	trace	—	Ni	20~50	30~100
Be	約 10 ²	—	N	60~150	50~200
B	20~100	40~60	Rb	約 10 ²	
Cd	約 10		Se	0~15	0~15
Cs	約 10		Ag	約 10 ²	
Cr	1~130	40~100	Sr	約 10 ²	
Cu	< 5~30	10~20	Sn	10~50	
I	5~15	70~130	Ti	300~700	300~600
Pb	約 10	—	U	100~200	100~300
Li	約 10	—	V	10~200	100~200
Mn	20~500	100~500	Zn	< 5	< 5
Hg	10 ²		Zr	10	

堀省一朗・村上恵一（1955）リン酸。誠文堂新光社，p.91.

りん鉱石の分析方法については、まだ JIS は制定されていない。昭和 39 年頃までは主として関連業者、特に肥料製造工場などで独自の方法で分析されていたが、その後りん酸肥料協会（現在化成肥料協会）がそれらの方法を調査、検討、統一して「りん鉱石分析法」¹⁾として公表している。

この方法で取り上げられている分析成分は、水分、五酸化りん、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、ふっ素、二酸化炭素、二酸化けい素、ひ素、硫黄、酸化カリウム、酸化ナトリウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、二酸化チタン及び塩素（水溶性）などである。

りん鉱石の分析を行う場合、主成分の一つである五酸化りんの定量には古くから多くの方法があり、それらのどの方法も支障なく適用できるが、他の成分の定量は、共存する多量のりん酸イオンの妨害によって一般的な方法を適用し得ない場合がしばしばある。例えば酸化カルシウムの定量には EDTA 滴定法が適用できないので、しゅう酸カルシウムとして沈殿分離した後、重量法又は容量法を適用しなければならない。また酸化第二鉄及び酸化アルミニウムの定量にはアンモニア水による沈殿分離-重量法が適用できないので、塩基性酢酸アンモニウム分離-重量法によらねばならないなどである。りん鉱石にはふっ素を含む例が非常に多いので、二酸化けい素の定量には注意を要する。

なおこのほか、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、銅、鉛、亜鉛、ニッケル、ルビジウム、ストロンチウム、バナジウムなどの定量には、原子吸光法が適用できるので VII. 1. 7. 3 を参照されたい。

ここで述べる分析法の概略は次の通りである。

水分 試料を 105~110°C で 5 時間乾燥し、その減量から求める。

五酸化りん、酸化第二鉄、酸化アルミニウム及び酸化カルシウムは、同一試料から定量する。

五酸化りん 試料を塩酸及び硝酸で分解し、塩酸で蒸発乾固を繰り返した後、塩酸に溶解

して沝過し、沝・洗液を定容として試料溶液Aとする。これから一定量を分取して、重量法又は容量法で定量する。あるいは別試料から吸光光度法によって定量する。

1) 重量法 試料溶液Aから一定量を分取し、キモシアク液を加え、りんモリブデン酸キノリウムを沈殿させ、分離してその重量をはかる。この方法の特長は、りんモリブデン酸キノリウムの分子量が極めて大きいことである。

2) 容量法 試料溶液Aから一定量を分取し、モリブデン酸アンモニウムを加えてりんモリブデン酸アンモニウムを沈殿させる。この沈殿を小過剰の水酸化ナトリウム標準溶液に溶解させ、硝酸標準溶液で逆滴定する。

3) 吸光光度法 試料を硝酸と過塩素酸で分解後、温水に溶解して沝過し、沝・洗液を定容とする。この溶液から一定量を分取し、モリブデン酸アンモニウム-メタバナジン酸アンモニウム混合試薬を加え、りんバナドモリブデン酸イオンの黄色を呈色させ、示差吸光光度法で定量する。

酸化第二鉄及び酸化アルミニウム 酸化第二鉄は容量法で定量し、酸化アルミニウムは、重量法でりん酸鉄とりん酸アルミニウムの含量を求め、りん酸鉄を差し引いて計算して求める。またオキシソ吸光光度法により、酸化第二鉄と酸化アルミニウムを同一試料溶液で定量することもできる。

1) 酸化第二鉄（容量法） 試料溶液Aから一定量を分取して加熱濃縮後、鉄を塩化第一すずで還元し、過剰の塩化第一すずを塩化第二水銀で酸化し、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。

2) 酸化アルミニウム（重量法） 試料溶液Aから一定量を分取し、アンモニア水で中和後、酢酸アンモニウムを加え、加熱してアルミニウムと鉄のりん酸塩を沈殿させる。沈殿を塩酸に溶解し、りん酸アンモニウムを加え、前と同様にアンモニア水と酢酸アンモニウムで再び沈殿させ、沝別して乾燥強熱してその重量を求める。この重量と前に求めた酸化第二鉄量から計算して酸化アルミニウム量を求める。

3) 吸光光度法（酸化第二鉄及び酸化アルミニウム） 試料溶液Aから一定量を分取し、酢酸アンモニウムでpHを調節した後、オキシソを加え、クロロホルムで抽出する。波長470nm付近及び波長395nm付近の吸光度を測定する。470nm付近の吸光度は鉄オキシソ錯塩により、395nm付近の吸光度は鉄オキシソ錯塩とアルミニウムオキシソ錯塩により生じたもので、前者から鉄量を求め、後者から鉄オキシソ錯塩による吸光度を差し引いて計算でアルミニウム量を求める。なお、りん酸は妨害しない。

酸化カルシウム 試料溶液Aから一定量を分取し、しゅう酸アンモニウム溶液を加えてしゅう酸カルシウムを沈殿分離する。沈殿を硫酸に溶解し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

ふっ素 試料に過塩素酸を加え、加熱して温度を調節しながら水蒸気を通じて蒸留を行う。留出液を定容とし、その中から一定量を分取し、溶液の酸度を調節した後、緩衝溶液を加えてpHを調節し、アリザリンSを指示薬として硝酸トリウム標準溶液で滴定する。

二酸化けい素 試料をほう酸を飽和させた過塩素酸で加熱分解して沝過し、残さを強熱して重量をはかる。次に硫酸、ふっ化水素酸を加えて加熱し二酸化けい素を揮散させた後、強熱して重量をはかる。前後の重量差から求める。

酸化マンガン 試料を塩酸で分解した後、硝酸に溶解して残さを沝過し、沝・洗液に硝酸

銀溶液と過硫酸アンモニウムを加えて過マンガン酸イオンの紅紫色を呈色させ、吸光度を測定する。

二酸化チタン 試料を硝酸、ふっ化水素酸、過塩素酸で分解した後、蒸発乾固する。硫酸を加えて加熱溶解し、不溶解残さを濾過、洗浄する。濾・洗液を一定容とし、その中から一定量を分取し、過酸化水素水を加えて呈色する黄色の吸光度を測定する。

酸化マグネシウム 試料を塩酸と硫酸で分解し、硫酸白煙がほとんどやむまで加熱する。少量の水で加温溶解し、冷後、エチルアルコールを加えてカルシウムの大部分を硫酸カルシウムとして析出させ、濾過して分離する。濾・洗液を加熱してアルコールを蒸発した後、くえん酸で鉄、アルミニウムをマスクングする。アンモニア水でアルカリ性とし、りん酸水素二アンモニウム溶液を加えて生成した沈殿を濾別する。これを塩酸に溶かし、アンモニア水でアルカリ性にして再び沈殿を生成させ、濾過洗浄後、強熱して重量をはかる。

二酸化炭素 試料に塩酸を加えて加熱分解し、発生する二酸化炭素を水酸化バリウム溶液に吸収させ、過剰の水酸化バリウムを塩酸標準溶液で逆滴定する。通常、二酸化炭素定量装置(第Ⅲ-4図, 1.1.7参照)を使用する。

強熱減量 試料を 1000～1050°C で強熱して恒量とし、減量から強熱減量を求める。

6.3 水分

試料 5 g (Wg) を重量既知 (w_1 g) のひょう量びんに正しくはかり取り、105～110°C で 5 時間乾燥した後、デシケーター中で放冷し、その重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中の水分含有率 (H_2O -%) を求める。

$$\text{水分 (\%)} = \frac{(W + w_1) - w_2}{W} \times 100$$

6.4 五酸化りん

6.4.1 りんモリブデン酸キノリウム重量法²⁾

試料 2.5 g (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、水で湿した後塩酸 30 ml、硝酸 10 ml を加え、時計ざらで覆い、砂浴上で加熱分解する。時計ざらを水洗して除き、水浴上で蒸発乾固した後、塩酸 (1 + 1) 10 ml を加え、再び蒸発乾固する。塩酸 (1 + 4) 50 ml を加えて加熱溶解した後、残さを濾紙 (5 種 B) で濾過し、塩酸 (1 + 50) で十分に洗浄する^{注1)}。冷後、濾・洗液をメスフラスコ (500 ml) に移し入れ、水で定容として試料溶液 A とする。この溶液を酸化第二鉄、酸化アルミニウム、酸化カルシウムなどの定量に用いる。

試料溶液 A から 10～20 ml (V ml)^{注2)} をビーカー (300 ml) に正しく分取し、硝酸 5 ml を加え、水で液量を約 80 ml にうすめた後、時計ざらで覆い約 3 分間煮沸する。時計ざらを水洗して除き、水を加えて液量を約 100 ml とした後、直ちにキモンアク液^{注3)} 50 ml を加え、60～65°C の水浴中でときどきかき混ぜながら 15 分間温める。冷後、あらかじめ 220±5°C で乾燥して恒量 (w_1 g) としたガラス濾過器 (G 4) に上澄み液を注ぎ、沈殿を水で 3 回デカントした後、全部を濾過器に移し水で 7, 8 回洗浄する。これを 220±5°C で 30 分間乾燥した後、デシケーター中で 2 時間放冷後、その重量 (w_2 g) をはかる。この沈殿はりんモリブデン酸キノ

リウム [(C₉H₇NH₃) PO₄·12MoO₃] である。

次式によって試料中の五酸化りん含有率 (P₂O₅%) を求める。

$$\text{五酸化りん (\%)} = \frac{0.03027 \times (w_2 - w_1)}{W} \times \frac{500}{V} \times 100$$

注 1) 残が多い場合は汙紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、低温で灰化した後、少量の硝酸とふっ化水素酸約 10 ml を加え砂浴上で蒸発乾固する。これに少量の塩酸を加え、加温溶解して主液に合わせる。

2) 五酸化りんとして 30 mg 以下とする。

3) モリブデン酸ナトリウム・2 水塩 70 g を水約 150 ml に加熱溶解する。別にくえん酸・1 水塩 60 g を硝酸 85 ml 及び水約 150 ml に溶解する。この溶液にモリブデン酸ナトリウム溶液をかき混ぜながら加える。別にキノリン 5 ml を硝酸 35 ml 及び水約 100 ml の混合液に溶解し、これを上記モリブデン酸-くえん酸混合溶液にかき混ぜながら徐々に加えて一週間放置する。これを汙過してアセトン 280 ml を加え、水で 1 l にうすめる。ポリエチレンびんに入れて冷暗所に貯蔵する。

6.4.2 中和滴定法

6.4.1 で作成した試料溶液 A から 10 ~ 20 ml (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく分取し、アンモニア水 (1 + 9) を加えてアルカリ性とし、次に硝酸を加えて酸性とした後、水で液量を約 100 ml にうすめる。これを水浴中で約 50°C に加温した後、モリブデン酸アンモニウム溶液^{注4)} 50 ml を加え、約 50°C^{注5)} の水浴中でときどきかき混ぜながら 40 分間加温し沈殿を熟成させる。これを汙紙 (6 種) で汙過し、沈殿を硝酸 (2 + 100)^{注6)} で 2, 3 回デカントした後、全部汙紙上に移し、洗液に鉄の反応がなくなるまで洗浄する。次に硝酸カリウム溶液 (1%) で、洗液が青色リトマス試験紙を赤変しなくなるまで洗浄する。沈殿を汙紙ごと元のビーカーに入れ、二酸化炭素を含まない水約 100 ml を加え、ガラス棒で汙紙を十分に破壊する。小過剰の N/3 水酸化ナトリウム標準溶液一定量 (v₁ ml) を加えて沈殿を完全に溶解した後、混合指示薬^{注7)} 5, 6 滴を加え、N/6 硝酸標準溶液で逆滴定し、赤色が完全に消えたときを終点 (v₂ ml) とする。

次式によって試料中の五酸化りん含有率 (P₂O₅%) を求める。

$$\text{五酸化りん (\%)} = \frac{0.000502 \times (2 v_1 - v_2)}{W} \times \frac{500}{V} \times 100$$

注 4) モリブデン酸アンモニウム・4 水塩の細粉 40 g を温水 300 ml 及びアンモニア水 80 ml に溶解し、冷却後これを少量ずつ硝酸 (1 + 1) 600 ml 中に注意して加える。この際硝酸 (1 + 1) は、冷却しながら絶えずかき混ぜる必要がある。

5) 温度が高過ぎると酸化モリブデンを沈殿するおそれがある。

6) 鉄の少ない試料 (1% 以下) では硝酸による洗浄を省略し、初めから硝酸カリウム溶液で洗浄してもよい。

7) フェノールフタレイン 0.1 g をエチルアルコール (95 vol%) 100 ml に溶解した溶液 3 容と、α ナフトールフタレイン 0.1 g をエチルアルコール (95 vol%) 100 ml に溶解した溶液 1 容と

を混合する。

備考 1 りんモリブデン酸キノリウム分離-アルカリ滴定法を用いてもよい²⁾。

6.4.1で作成した試料溶液 A から 10～20 ml (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく分取し、6.4.1 に準じてりんモリブデン酸キノリウムを沈殿させ、加熱熟成する。これを沓紙 (6 種) で沓過し、沈殿を水で 3 回デカントした後、全部沓紙上に移し、水で 7, 8 回洗浄する。以下 6.4.2 の沈殿を沓紙ごと元のビーカーに移す以降の操作を行い、次式によって試料中の五酸化りん含有率 ($P_2O_5\%$) を求める。

$$\text{五酸化りん (\%)} = \frac{0.000455 \times (2v_2 - v_1)}{W} \times \frac{500}{V} \times 100$$

6.4.3 りんバナドモリブデン酸塩吸光光度法³⁾

試料 0.3～0.5 g (W g) をビーカー (100 ml) に正しくはかり取り、水で湿した後、硝酸 3 ml、過塩素酸 5 ml を加え時計ざらで覆い、砂浴上で加熱分解する。白煙が激しく出始めたならば放冷し、時計ざらを水洗して除き、水約 25 ml を加える。加熱して可溶性塩を溶解した後、残さを沓紙 (5 種 B) で沓過し、温水で数回洗浄する。沓・洗液はビーカー (100 ml) に受けて冷却後、メスフラスコ (200 ml) に移し入れ、水で定容とする。

この溶液から一定量 (V ml, P_2O_5 として約 2 mg) をメスフラスコ (50 ml) に正しく分取し、水を加えて液量を約 30 ml とした後、混合試薬^{注 8)} 4 ml を正しく加えて振り混ぜ、水で定容とする。

別に標準五酸化りん溶液 [0.1 mg P_2O_5 /ml, 標準五酸化りん原液 (1.0 mg P_2O_5 /ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 10 ml (P_2O_5 として 1.0 mg) 及び 25 ml (P_2O_5 として 2.5 mg) をそれぞれメスフラスコ (50 ml) に正しく取り、混合試薬 4 ml を正しく加えて振り混ぜ、水で定容とし 10 分以上放置する。

これらの溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、400 nm 付近で五酸化りん含有量 1.0 mg の溶液を対照液として試料溶液の吸光度 (Ab_x) 及び五酸化りん含有量 2.5 mg の溶液の吸光度 ($Ab_{2.5}$) を測定する。

次式によって試料中の五酸化りん含有率 ($P_2O_5\%$) を求める。

$$\text{五酸化りん (\%)} = \frac{\left(1 + \frac{Ab_x}{Ab_{2.5}} \times 1.5\right) / 1000}{W} \times \frac{200}{V} \times 100$$

注 8) 次の試薬 A と B を等容ずつ混合したもので使用の都度混合調製する。

試薬 A: モリブデン酸アンモニウム・4 水塩 40 g を水約 400 ml に加熱溶解し、冷後、水を加えて 500 ml とする。

試薬 B: 過塩素酸 250 ml を水 200 ml に注意しながら注加し、これにメタバナジン酸アンモニウム 2 g を加えて加熱溶解し、冷後、水を加えて 500 ml とする。

6.5 酸化第二鉄

6.4.1で作成した試料溶液Aから50～100 ml (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく分取し、塩酸 (1 + 1) 5～10 ml を加え、水浴上で加熱蒸発して液量を約 20 ml とする。溶液が熱いうちに、塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 5 g を熱塩酸 10 ml に溶解し、水で 100 ml にうすめる) を鉄 (III) イオンの色が消えるまで滴加し、更に 1 滴過剰に加え、直ちに冷却する。これに塩化第二水銀溶液 (飽和) 15 ml を一度に加え振り混ぜた後、約 5 分間放置する。混酸 (硫酸 3 + りん酸 3 + 水 14) 30 ml を加え、水で約 250 ml にうすめた後、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬 4, 5 滴を加え、直ちに N/20 重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、最後の 1 滴で紫色に変色した点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の酸化第二鉄含有率 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\%$) を求める。

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \frac{0.003993 \times v}{W} \times \frac{500}{V} \times 100$$

6.6 酸化アルミニウム

6.6.1 りん酸塩重量法^{1,2)}

6.4.1で作成した試料溶液Aから一定量 (V ml)^{注9)} をビーカー (300 ml) に正しく分取し、溶液がわずかに白濁するまでアンモニア水を加える。酢酸アンモニウム溶液^{注10)} 20 ml を加え、水で液量を約 150 ml とし、水浴上で約 2 時間加熱して沈殿を熟成させる。沈殿を沓紙 (5 種 A) で沓過し、熱硝酸アンモニウム溶液 (5%) で数回洗浄する。

沈殿を熱塩酸 (1 + 9) に溶解し、元のビーカーに洗い移す。これにりん酸二水素アンモニウム溶液 (10%) 5 ml を加え、前と同じようにアンモニア水で中和し、酢酸アンモニウム溶液^{注10)} 20 ml を加え水で約 150 ml とし、水浴上で沈殿を熟成させた後、沈殿を沓紙 (5 種 A) で沓過し、熱硝酸アンモニウム溶液 (5%) で洗浄する。この沓・洗液は前の沓・洗液と合わせてカルシウムの定量に使用する。

沈殿を沓紙ごと重量既知 (w_1 g) の磁器るつぼ (30 ml) に入れ、低温で沓紙を灰化した後、約 1000°C で 1 時間強熱する。デシケーター中で放冷後、その重量 (w_2 g) をはかる。この二つの重量差 (w_2 g - w_1 g) はりん酸第二鉄 (FePO_4) とりん酸アルミニウム (AlPO_4) の含量である。

さきに 6.5 で求めた酸化第二鉄含有率から換算して求めたりん酸第二鉄量を、りん酸塩含量から差し引いてりん酸アルミニウム量を求め、次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 ($\text{Al}_2\text{O}_3\%$) を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \left[\frac{(w_2 - w_1)}{W} \times \frac{500}{V} \times 100 - \text{Fe}_2\text{O}_3(\%) \times 1.8889 \right] \times 0.4180$$

注 9) 酸化第二鉄と酸化アルミニウムの含量としては約 0.05 g が適当である。多過ぎると沈殿の沓過、洗浄などの操作が困難となる。

注 10) 酢酸アンモニウム 77 g を水約 600 ml に溶かし、酢酸 330 ml を加え、更に水を加えて 1 l とし、酢酸及びアンモニア水で pH を 4.0±0.2 に調節する。

6.6.2 オキシシソ吸光光度法^{1,2)}

6.4.1で作成した試料溶液 A から一定量 (V ml)^{注11)} を分液漏斗 (100ml) に正しく分取し、水で約 30 ml にうすめた後、オキシシソ溶液 (オキシシソ 1 g を温酢酸 5 ml に溶解後、水で 100 ml とする) 3 ml 及び酢酸アンモニウム溶液 (15%) 3~5 ml を加え、更に水を加えて液量を約 50 ml とする。クロロホルム^{注12)} 10 ml を正確に加え、約 1 分間激しく振り混ぜる。静置して二層に分離後、クロロホルム相を、あらかじめ無水硫酸ナトリウム 1 g を入れた共せん付試験管 (20 ml) に移し、振り混ぜて脱水する。なお、試料溶液中にニッケル、銅などを含有する場合は、上記クロロホルム相を、シアン化カリウム-塩化アンモニウム混合溶液^{注13)} 10 ml を入れた小形分液漏斗 (50 ml) に移し、約 1 分間激しく振り混ぜた後、無水硫酸ナトリウム 1 g を入れた共せん付試験管 (20 ml) に移し、振り混ぜて脱水する。

クロロホルム相の一部を吸収セル (1 cm) に取り、空試験液を対照液として波長 470 nm 付近及び 395 nm 付近の吸光度を測定する。

初めに波長 470 nm 付近の吸光度の測定値から、あらかじめ作成してある酸化第二鉄の検量線 (波長 470 nm 付近)^{注14)} によって酸化第二鉄量 (a mg) を求める。

次に、求めた酸化第二鉄量 (a mg) から、あらかじめ作成してある波長 395 nm 付近の酸化第二鉄量補正用検量線^{注14)} によって、波長 395 nm 付近の酸化第二鉄による吸光度を求める。

次に、この吸光度を波長 395 nm 付近で測定した試料溶液の吸光度から差し引いて、酸化アルミニウムによる吸光度を求める。求めた吸光度から、あらかじめ作成してある酸化アルミニウムの検量線 (波長 395 nm 付近)^{注15)} によって酸化アルミニウム量 (b mg) を求める。

次式によって酸化第二鉄 (Fe₂O₃%) 及び酸化アルミニウム含有率 (Al₂O₃%) を求める。

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{500}{V} \times 100$$

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{b/1000}{W} \times \frac{500}{V} \times 100$$

注 11) 酸化第二鉄として 0.15 mg 以下、Al₂O₃ として 0.1 mg 以下とする。

12) クロロホルムを硫酸 (1+20)、水酸化ナトリウム溶液 (4%)、水の順に数回ずつ分液漏斗を用いて洗浄した後、無水塩化カルシウムを加えて蒸留する。

13) シアン化カリウム 3 g 及び塩化アンモニウム 10 g を水に溶かして 500 ml とし、アンモニア水で pH を 8~9 に調節する。これを分液漏斗 (1 l) に移し、オキシシソ-クロロホルム溶液 (1%) 約 10 ml を加えて鉄・アルミニウムなどを抽出除去し、更にクロロホルム約 10 ml ずつで 3 回洗浄する。

14) 標準酸化第二鉄溶液 [0.01 mg Fe₂O₃/ml、標準酸化第二鉄原液-I (1.0 mg Fe₂O₃/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~15 ml (Fe₂O₃ として 0~0.15 mg) を段階的に分液漏斗 (100 ml) に正しく取り、以下本文と同様に操作して 470 nm 付近及び 395 nm 付近の吸光度を測定する。両波長における吸光度と酸化第二鉄量との関係線を作成して 470 nm 付近のものを酸化第二鉄量の検量線とし、395 nm 付近のものは、酸化アルミニウム定量時の酸化第二鉄量の補正用

とする。

注 15) 標準酸化アルミニウム溶液〔0.01mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$ 、標準酸化アルミニウム原液 (1.0 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$) を水で正しく 100 倍にうすめる〕 0~10 ml (Al_2O_3 として 0~0.10 mg) を段階的に分液漏斗(100ml) に正しく取り、以下本文と同様に操作して 395 nm 付近の吸光度を測定し、吸光度と酸化アルミニウム量との関係線を作成して検量線とする。

6.7 酸化カルシウム

6.6.1の操作中の沝・洗液を合わせてビーカー (500 ml) に入れ、約 300 ml に加熱濃縮し、メチルオレンジ指示薬数滴を加え、アンモニア水 (1+1) を滴加してわずかにアルカリ性とした後、塩酸 (1+1) で中和する。加熱して煮沸し始めたならば熱源から降ろし、かき混ぜながらしゅう酸溶液 (10%) 15 ml としゅう酸アンモニウム約 2 g を加える。引き続き 3~4 分間煮沸した後、しばらく水浴上に静置して沈殿が沈降した後、沝紙 (5種B) で沝過し、熱水で 8~10回洗浄する。沈殿を元のビーカーに水で洗い落とし、沝紙に付着した沈殿は、硫酸 (1+1) 10 ml で溶解し、沝紙を温水で洗浄する。溶液及び洗液は、主沈殿の入ったビーカーに受ける。これに熱水 200 ml を加えてかき混ぜ溶解する。N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、微紅色が 30秒間消えない点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の酸化カルシウム含有率 (CaO%) を求める。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.002804 \times v}{W} \times \frac{500}{V} \times 100$$

6.8 ふっ素⁴⁾

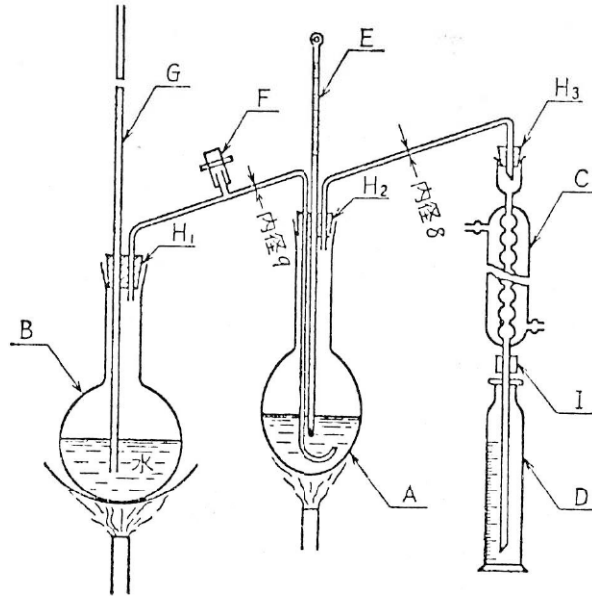
ふっ素の定量は、水蒸気蒸留分離-硝酸トリウム滴定法で行うが、蒸留装置は第Ⅲ-7図のものを用いる。

試料 0.1 g (Wg) をフラスコ A に正しくはかり取り、水 50 ml 及び過塩素酸 30 ml を加え、手早く装置を第Ⅲ-7図のように連結する。フラスコ A (300 ml) を加熱して沸騰し始めたならば温度を 135°C に保ちながら水蒸気を導入し、留出液が約 180 ml となるまで蒸留を続ける。留出液はプラスチック製受器 (300 ml) に受けた後、メスフラスコ (200 ml) に洗い移し、水で定容とする。

これから 20 ml をビーカー (100 ml) に正しく分取し、アリザリンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.02%) 1.5 ml を加え水酸化ナトリウム溶液 (0.2%) を溶液の色が濃紫色を呈するまで滴加する。これに塩酸 (1+400) を滴加して無色とし緩衝溶液 (pH 3.5)^{注16)} 3 ml を加えた後、中性エチルアルコール^{注17)} 30 ml を加える。別に空試験液として水 20 ml をビーカー (100 ml) に取り、アリザリンスルホン酸ナトリウム溶液添加以降の操作を前記と同様に行い、これに N/100 硝酸トリウム標準溶液 0.1 ml を正しく加える。

試料溶液を N/100 硝酸トリウム標準溶液で滴定し、空試験液と全く同じ紅色になった点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中のふっ素含有率 (F%) を求める。



A : ケルダールフラスコ 300~500ml B : 水蒸気発生用フラスコ 1 l
 C : 冷却器 D : 受器 E : 温度計 F : ピンチコック付ゴム管
 G : ガラス管 H₁~H₃ : ゴムせん I : ゴム管

第Ⅲ-7図 ふっ素蒸留装置 (単位 mm)

$$\text{ふっ素 (\%)} = \frac{0.000190 \times (v-0.1)}{W} \times \frac{200}{20} \times 100$$

注 16) モノクロル酢酸 47 g とモノクロル酢酸ナトリウム 58 g をエチルアルコール (48 vol%) に溶解し, 1 l とする。

注 17) エチルアルコールにアンモニア水 (1 + 9) を滴加し, pH 7 とする。この pH 7 は, 溶液の一部を分取し, BTB 指示薬で確認する。

6.9 二酸化けい素

試料 0.5 g (Wg) をビーカー (200 ml, JIS 硬質一級ガラス) に正しくはかり取り, ほう酸-過塩素酸溶液 [過塩素酸 (1 + 2) を 50°C に加温し, ほう酸を加えて飽和させる] 30 ml を加え, 砂浴上で加熱分解する。過塩素酸の白煙が出始めてから更に 4~5 分間加熱を続け, 放冷後, 少量の水でビーカー壁を洗い, 再び加熱して白煙を 4~5 分間発生させる。冷後, 水約 75 ml を加え加温して可溶性塩を溶解した後, 残さを沓紙 (5 種 B) で沓過し, 初めは温塩酸 (1 + 50) で, 次に熱水で十分に洗浄する。

沈殿を沓紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ, 低温で沓紙を灰化した後, 1000°C で約 1 時間強熱し, デンケーター中で放冷後, その重量 (w_1 g) をはかる。

次に沈殿を水で湿し, 硫酸 (1 + 1) 数滴及びふっ化水素酸約 10 ml を加え, 砂浴上で加熱

して蒸発乾固した後、1000°C で約5分間強熱し、デシケーター中で放冷後、その重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中の二酸化けい素含有率 ($\text{SiO}_2\%$) を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

6.10 酸化マンガン

試料 0.5 g (W g) を白金のつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、低温から徐々に温度を上げ約 700°C で 30 分間強熱する。冷後、これをビーカー (200 ml) に移し入れ、塩酸 10 ml を加え、砂浴上で加熱してほとんど乾固する。冷後、硝酸 10 ml を加え再び加熱して液量を約 3 ml とした後、水で約 30 ml にうすめる。硝酸 10 ml と硝酸銀溶液 (2%) 10 ml を加え 5 分間煮沸する。少量の沓紙粉末を加えてかき混ぜた後、沓紙 (5 種 C) で沓過し、熱水で十分に洗浄する。

沓・洗液はビーカー (200 ml) に受け、煮沸直前まで加熱して熱源から降ろし、注意しながら過硫酸アンモニウム約 1 g を加える。約 30 秒間煮沸して放冷後、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で定容とする。

この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、水を対照液として波長 530 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注18)} から酸化マンガン量 (a mg) を求める。

次式によって試料中の酸化マンガン含有率 ($\text{MnO}\%$) を求める。

$$\text{酸化マンガン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

注 18) 標準酸化マンガン溶液 [0.1 mg MnO/ml, 標準酸化マンガン原液 (1.0 mg MnO/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0~20 ml (MnO として 0~2.0 mg) を段階的にビーカー (100 ml) に正しく取り、硝酸 10 ml, 硫酸銀溶液 (2%) 10 ml を加え加熱し、以下本文の過硫酸アンモニウム添加以降の操作を行って吸光度を測定し、吸光度と酸化マンガン量との関係線を作成して検量線とする。

6.11 二酸化チタン

試料 1.0 g (W g) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿した後、ふっ化水素酸 10 ml, 硝酸 2 ml 及び過塩素酸 5 ml を加え、砂浴上で蒸発乾固する。放冷後、白金ざらの内壁を少量の温水で洗い、過塩素酸 5 ml を加えて再び蒸発乾固する。次に硫酸 (1+5) 30 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解し、残さを沓紙 (5 種 B) で沓過し、温水で十分に洗浄する。沓・洗液は、メスフラスコ (100 ml) に受け、冷後、水で定容とする。この中から 40 ml ずつを A, B 2 個のメスフラスコ (50 ml) に正しく分取し、A は硫酸 (1+19) で定容とする。B には過酸化水素水 (1+9) 2.5 ml を加え、硫酸 (1+19) で定容とする。これらの一部を吸収セル (1 cm) に取り、A を対照液として B の吸光度を波長 420 nm 付近で測定し、あらかじめ

め作成してある検量線^{注19)} から二酸化チタン量 (a mg) を求める。

次式によって試料中の二酸化チタン含有率 ($\text{TiO}_2\%$) を求める。

$$\text{二酸化チタン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{100}{40} \times 100$$

注 19) 標準二酸化チタン溶液 [0.1 mg TiO_2/ml 標準二酸化チタン原液-I (1.0 mg TiO_2/ml) を硫酸 (1+19) で正しく 10 倍にうすめる] 0~10 ml (TiO_2 として 0~1.0 mg) を段階的にメスフラスコ (50 ml) に正しく取り、過酸化水素水 (1+9) 2.5 ml を加え、硫酸 (1+19) で定容とする。これらの溶液の吸光度を本文と同様に測定し、吸光度と二酸化チタン量との関係線を作成して検量線とする。

6.12 酸化マグネシウム⁵⁾

試料 2 g (W g) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、水で湿した後、塩酸 (2+1) 15 ml、硝酸 5 ml を加え、時計ざらで覆い、砂浴上で 15 分間加熱分解する。次に硫酸 (1+1) 5 ml を加え、引き続き加熱して硫酸白煙を発生させる。放冷後、時計ざらを水洗して除き、ビーカー壁を水で洗い、再び加熱して白煙を十分に発生させる。

冷後、水約 10 ml を加え、水浴上で 10~15 分間加熱して放冷する。エチルアルコール (95 vol%) 100 ml を加えてかき混ぜ、30 分間以上放置して硫酸カルシウムを析出させる。これをガラス汙過器 (G 4) で吸引汙過し、含硫酸エチルアルコール溶液 [エチルアルコール (95 vol%) 100 ml+硫酸 (1+1) 1 ml] で 1 回につき 5 ml ずつ使用して 5 回洗浄する。

汙・洗液はビーカー (300 ml) に受け、水浴上で加熱してアルコールの大部分を蒸発させた後、三角フラスコ (250 ml) に移し入れ、液量を 75~100 ml とする。くえん酸 2 g 及びりん酸水素二アンモニウム溶液 (25%) 15 ml を加え、アンモニア水でわずかにアルカリ性とした後、更に 10 ml を過剰に加える。少量のガラス粒を加え、密せんして振とう器で 1 時間以上振り混ぜる。これを冷所に 4 時間放置後、沈殿及びガラス粒を汙紙 (5 種 C) で汙別し、りん酸水素二アンモニウム含有アンモニア水 [アンモニア水 (1+19) 100 ml にりん酸水素二アンモニウム 5 g を溶解する] で洗浄する。

汙紙上の沈殿及びガラス粒に熱塩酸 (1+19) 25 ml を注加して沈殿を溶解し、更に熱水で十分に洗浄する。溶液及び洗液は、元のフラスコに受ける。この溶液をビーカー (200 ml) に移し入れ、液量を水で 50~75 ml とする。りん酸水素二アンモニウム溶液 (25%) 1 ml を加え、室温まで冷却した後、かき混ぜながらリトマス試験紙でアルカリ性を呈するまでアンモニア水を滴加し、更に 3~4 ml を過剰に加えて数分間激しくかき混ぜ、4 時間以上放置する。

汙紙 (5 種 C) で汙過し、アンモニア水 (1+19) で数回洗浄する。沈殿を汙紙ごと重量既知 (w_1 g) の磁器のつぼ (15 ml) に入れ、低温で汙紙を灰化した後、1000~1050°C で 20 分間強熱し、デンケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中の酸化マグネシウム含有率 ($\text{MgO}\%$) を求める。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.3622 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

6.13 全硫黄⁶⁾

試料 2 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、臭素水 20 ml、硝酸 20 ml を加え、砂浴上で加熱分解する。液量が 5 ~ 10 ml になったならば塩酸 15 ml を加え、引き続き加熱して乾固する。放冷後、再び塩酸 15 ml を加え、砂浴上で加熱して乾固する。この操作を繰り返して硝酸を完全に追い出す。放冷後、塩酸 (1 + 1) 5 ml と温水約 100 ml を加えて 2 ~ 3 分間煮沸する。沓紙 (5 種 B) で沓過し、熱水で数回洗浄する。

沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け煮沸した後、熱塩化バリウム溶液 (10%) 15 ml をかき混ぜながら少量ずつ加え、硫酸バリウムを沈殿させる。約 5 分間煮沸後、約 30 分間温所に静置して沓紙 (6 種) で沓過し、塩酸 (1 + 50) で数回、更に水で数回洗浄する。沈殿を沓紙ごと重量既知 (w_1 g) の磁器るつぼ (15 ml) に入れ、低温で沓紙を灰化した後、800°C で約 20 分間加熱し、デシケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中の全硫黄含有率 (S%) を求める。

$$\text{全硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

6.14 二酸化炭素

二酸化炭素定量装置 (第Ⅲ-4図, 1.17参照) を使用して分析する。

二酸化炭素吸収びん D の三本の吸収管 a, b, c に約 2 ml ずつ、広口びん f に約 30 ml の水^{注20)} を入れ、洗気びん A [水酸化カリウム溶液 (約 30%) を約 1/3 容入れる]、分解フラスコ B、洗気びん C [硫酸 (1 + 19) に硫酸銅を飽和させた溶液を約 1/3 容入れる]、二酸化炭素吸収びん D、吸引装置 E を連絡して約 1 l を吸引通気して装置内の二酸化炭素を除去する。

通気をやめ、分解フラスコ B に試料 0.2 ~ 0.5 g (Wg) を正しくはかり取り、水約 30 ml とメチルレッド指示薬 2 滴を加える。D の各部分の水を捨て、N/10 水酸化バリウム標準溶液を a, b, c に約 5 ml ずつ、f に約 10 ml、合計が正しく 25 ml (v_1 ml) となるように入れ、f に水 20 ~ 30 ml を加えた後、手早くゴムせんをして各部を連結する。毎分約 30 ml の割合で吸引通気する。

分解フラスコ B の漏斗から塩酸 (1 + 5) をフラスコを揺り動かしながらゆっくり流し入れ、試料が溶解して液が中和されてから、過剰に 2 ml 加える。次にフラスコを加熱して 20 分間静かに煮沸する。加熱をやめた後^{注21)} も引き続き約 10 分間通気を続ける。このとき、最後に通る c 管に沈殿を生じてはならない^{注22)}。

二酸化炭素吸収びん D を外し、a, b, c 内の水酸化バリウム標準溶液を f に合併し、これら及び細いガラス管 (長, 短とも) を手早く水で洗ってゴムせんごと取り除く。

f にフェノールフタレイン指示薬 3 滴を加え、N/10 塩酸標準溶液で滴定し、微紅色が最後の 1 滴で消える点を終点とする。

次式によって試料中の二酸化炭素含有率 (CO₂%) を求める。

$$\text{二酸化炭素 (\%)} = \frac{0.0022 \times (v_1 - v_2)}{W} \times 100$$

注 20) 二酸化炭素定量用に用いる水は、蒸留水を煮沸して二酸化炭素を追い出した後、冷却した水を用いる。

21) 洗気びん中の硫酸銅溶液が逆流することがあるので注意を要する。

22) 試料採取量を減じるか、N/10 水酸化バリウム標準溶液量を増加して実験をやり直す。

6.15 強熱減量

試料 1 g (Wg) を重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 mL) に正しくはかり取り、低温から次第に温度を高めて 1000 ~ 1050°C で約 1 時間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量をはかる。約 15 分間ずつ強熱を繰り返して恒量 (w_2 g) を求める。

次式によって試料の強熱減量 (Ig. loss%) を求める。

$$\text{強熱減量 (\%)} = \frac{(W + w_1) - w_2}{W} \times 100$$

文 献

- 1) りん酸肥料協会技術委員会編 (1964) りん鉱石分析法. 36 p.
- 2) 農林省農業技術研究所編 (1977) 肥料分析法. 145 p. : 同所編 (1972) 肥料分析法. 135 p.
- 3) ALLEN, G. and VICTOR, R. D. (1953) Determination of phosphate by differential spectrophotometry. *Anal. Chem.*, vol. 25, p. 1320 ~ 1324.
- 4) FURMAN, N. H. (ed.) (1962) *Standard Methods of Chemical Analysis* (6 th ed.), vol. I, D. Van Nostrand Co., Princeton, N. J., p. 842 ~ 843.
- 5) *ibid.*, p. 839.
- 6) *ibid.*, p. 842.
- 7) *ibid.*, p. 838.

7. ポーキサイト鉱の分析方法

7.1 序 論

アルミニウムは、酸素との親和力が非常に強く簡単に還元できないため、アルミニウム鉱物は多いが鉱石として利用できるものは非常に少ない。現在、鉱石として最もよく用いられてい

るのはボーキサイト bauxite である。

ボーキサイトという名称は、フランス南部 Arles 地方の Les Baux で発見された水酸化アルミニウムと酸化鉄からできている土壌に対して与えられたものである。しかし、現在は、水酸化アルミニウムを主成分とし、これに少量の鉄、マンガン、チタンなどの水酸化物、酸化物などを含んでいる土壌を総称してボーキサイトと呼んでいる。

ボーキサイトは、淡灰～黄かっ色で土状、魚卵状、豆状等の組織を示し、アルミニウムを主とし、鉄、けい素、チタン及び水のほか少量のカルシウム、マグネシウム、りん、マンガンなどが含まれている。微量成分の主なもの、バリウム、クロム、ニオブ、ストロンチウム、ジルコニウムなどである。

ボーキサイトの化学組成及び微量成分を第Ⅲ-3表、第Ⅲ-4表に示す。

アルミニウム原料として利用されているボーキサイトは Al_2O_3 53% 以上、 SiO_2 6% 以下、 TiO_2 2% 以下のものである。

ボーキサイト中のアルミニウムは、主としてギブサイト gibbsite $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ 、ベーマイト boemite $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 、ダイアスポア diaspore $\text{AlO}(\text{OH})$ など、アルミニウムの水酸化物として存在する。ギブサイトは硫酸、熱水酸化ナトリウム溶液に溶解するが、ベーマイトは難溶、ダイアスポアは不溶である。したがって、アルミニウム原料としては、ギブサイトを主成分としたボーキサイトが最も適している。

ボーキサイトの鉱床は、主として風化残留作用によって形成される。これには炭酸塩岩石（石灰岩、ドロマイト）を原岩とし、炭酸塩鉱物が溶脱してアルミニウムに富む粘土鉱物が濃集してできたテラロッサ (terra rossa) 型鉱床と、炭酸塩以外の岩石が風化分解してけい素、マグネシウムが溶脱し、アルミニウム、鉄に富む物質が濃集して形成されるラテライト (laterite) 型鉱床がある。このほか、一度生成されたボーキサイト鉱床が破碎され、再堆積した砕屑鉱床や、地質学的に一時代前に生成したボーキサイト鉱床とみられる化石ブランケット型鉱床がある。化石ブランケット型鉱床は、層状ないしレンズ状で火成岩と堆積岩の間に発達し、ダイア

第Ⅲ-3表 世界の代表的ボーキサイトの化学組成¹⁾

	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	Ig. loss
アメリカ (Arkansas 州)	50~60	1~5	1~3	5~14	27~30
ジャマイカ	47~52	15~20	1~3	1~5	18~30
フランス	40~70	2~20	2~5	1~4	12~20
イタリア	43~73	14~36	1~4	2~14	12~15
ユーゴスラビア	49~66	2~27	2~5	1~9	12~15
ハンガリー	47~63	14~27	2~4	2~5	11~28
ソ連	42~70	3~28	1~3	2~30	12~40
ギニア	40~62	1~7	1以下	2~7	30~34
オーストラリア Queensland 州	44~59	8~17	2~3	5~10	16~27
" Western Australia 州	37~52	6~21	1~3	2~17	25~27
インドネシア	45~60	13~26	1~2	2~14	26~32
マラヤ	40~60	5~15	1以下	2~7	20~30
サラワク	44~57	7~20	0.5~3	2~27	17~30
中国	45~77	1~18	2~7	1~18	12~15
インド (Bihar と Madhya Pradesh)	50~60	2~12	7~14	1~5	22~28

第Ⅲ-4表 ポーキサイトの微量成分^{D)}

	ポーキサイト中の含有量 (ppm)		濃 縮 率 ※	
	平 均	最 高	平 均	最 高
Ba	50~150	1,000	0.2~0.6	4
Be	2?	60	1?	30
Co	1?	20	0.05?	1
Cr	90~450	2,500	0.4~2	13
Cu	14?	30	0.2	0.4
Ga	8~80	100	0.5~5	7
Ge		4?		0.5?
In	0.2?		2?	
Mo	3~18?	50	3~18?	50
Nb	500?	1,000	21?	42
Ni	6?	50	0.07?	0.6
Pb	7?	70	0.4?	4
Sc	2~7	60	0.3~1.4	12
Sr	190?	900	0.6?	3
Ta		5?		2.4?
V	20~400	800	0.1~3	5
Zn	120~360		1~3	
Zr	1,300?	2,000	6?	9

※ 地殻の平均含有量を1とする
(Krauskopf: Econ. Geol. Fiftieth Anniv. vol. p. 424)

スポアが主要鉱物となっているのが普通である。

テラロッサ型鉱床は、地中海北岸のスペイン、フランス、ギリシャ、ハンガリー、ユーゴスラビア、トルコに広く分布し、地中海型鉱床ともいわれる。中生代末から古第三紀にかけて生成された鉱床が多い。

ラテライト型鉱床は、アルカリ岩を原岩とするものがブラジル、ギニア、米国アーカンソー州に、けい長質岩、堆積岩を原岩とするものがインド、インドネシア、オーストラリアに、苦鉄質岩を原岩とするものがインド、ギニアにそれぞれ存在している。

第二次大戦後、ポーキサイト鉱床の探査は、赤道を中心とする熱帯、亜熱帯地域において、華々しい成果を挙げた。全世界のあらゆる種類のポーキサイトの総埋蔵量は 1.54×10^9 トンといわれている。ギニア、オーストラリア、ジャマイカ、ハンガリー、ユーゴスラビアなどが大資源国である。アジアではインドネシア、マレーシアなどに多い。日本では全く産出せず、インドネシア、マレーシア、オーストラリアから輸入している。

ポーキサイトは、アルミニウム鉱石として利用されるだけでなく、研削材、耐火物にも用いられている。研削材は、溶融アルミナ質研削材と呼ばれ、電気炉で溶解して不純物を除き、酸化アルミニウムを主成分として結晶させたもので、コランダムに代わって著しい発展をみせている。耐火物は、電融鑄造耐火物と呼ばれ、電気炉で溶融した後、必要な形に鑄造したもので、耐火度が高いので各種の炉材として用いられている。

7.2 分析方法概論

ボーキサイトの公定分析法としては、日本工業規格 JIS M 8361—1968「ボーキサイト鋳分析方法」がある。分析項目は、アルミナ、全二酸化けい素、反応性二酸化けい素、酸化第二鉄、酸化チタン、強熱減量の6成分である。現在、日本で使用されているボーキサイトの大部分は、アルミニウム製造用として輸入されているギブサイト型ボーキサイトである。したがってこの規格は、ギブサイトを主体としたボーキサイトを対象として制定されている。

ボーキサイトは、前に述べたようにギブサイト、ペーサイト、ダイアスポア及びこれらの混合したものであるから、アルミニウム製造用以外の目的で、ボーキサイトの化学成分を知る必要がある場合は、岩石分析法(Ⅲ.1参照)か、又はJISとは別の方法²⁾によらなければならない。

ここではJISに規定されている方法について述べる。なお輸入鋳石の品位は大体次のようなものである。

Al ₂ O ₃	53~58%	SiO ₂	3~6%
反応性 SiO ₂	2~4%	Fe ₂ O ₃	8~13%
TiO ₂	0.5~2%	Ig. loss	29~31%

7.3 強熱減量

試料1g(Wg)を重量既知(w₁g)の白金るつぼ(30ml)に正しくはかり取り、最初は徐徐に加熱して脱水した後、るつぼのふたをしたまま1150±50°Cで1時間強熱し、デシケーター中で放冷後、その重量をはかる。更に約30分間強熱し、デシケーター中で放冷後、その重量をはかる。この操作を恒量(w₂g)になるまで繰り返す。

次式によって試料の強熱減量(Ig. loss%)を求める。

$$\text{強熱減量 (\%)} = \frac{(W + w_1) - w_2}{W} \times 100$$

7.4 全二酸化けい素

試料2g(Wg)をビーカー(500ml)に正しくはかり取り、混酸(水45+硫酸15+硝酸10+塩酸30)100mlと硫酸20mlとを加えて砂浴上で加熱する。白煙が出始めてから30~40分間加熱を続ける。冷後、水200mlを注意して加えて加熱し、可溶性塩類を溶解した後、直ちに沓紙(5種C)を用いて沓過し、温水で十分に洗浄する。沓・洗液は、ビーカー(500ml)に受け、酸化アルミニウムなどの定量用に保存する。

残さは、沓紙ごと白金るつぼ(30ml)に入れ、低温で灰化後、1150±50°Cで1時間強熱する。デシケーター中で放冷後、その重量をはかる。更に約30分間強熱し、デシケーター中で放冷後、その重量をはかる。この操作を恒量(w₁g)になるまで繰り返す。

これに硫酸(1+3)数滴を加えて湿した後、3~5mlのふっ化水素酸を加え、砂浴上で

白煙が出なくなるまで加熱する。再び少量の硫酸（1+3）とふつ化水素酸を加えて砂浴上で白煙が出なくなるまで加熱する。次に 1150±50°C で 15 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、その重量をはかる。この操作を恒量（ w_2 g）になるまで繰り返す。

次式によって試料中の全二酸化けい素含有率（ $\text{SiO}_2\%$ ）を求める。

$$\text{全二酸化けい素 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

るつぼ中の残さは、ピロ硫酸カリウム約 2 g で融解し、少量の硫酸（1+20）で溶解してさきに保存したアルミニウムなどの定量用溶液に加える。これをメスフラスコ（500 ml）に移し入れ、水で定容とし、試料溶液 A とする。酸化アルミニウム、酸化第二鉄、二酸化チタンの定量に用いる。

7.5 反応性二酸化けい素

反応性二酸化けい素は、普通の鋳石の分析方法ではみられない成分である。これは、アルミニウム製造の際、水酸化ナトリウムに一度溶解した後、ナトリウム、アルミニウムと再結合して残さとなるけい酸（カオリナイトを形成しているけい酸）で、アルミニウム、ナトリウムの損失をもたらすので望ましくない成分である。このため、反応性二酸化けい素は、ポーキサイトの重要な分析成分として特別に規定されているものである。

反応性二酸化けい素は、全二酸化けい素から次に述べる方法で定量した二酸化けい素を差し引いて求める。

試料 2 g（ W g）をビーカー（500 ml）に正しくはかり取り、混酸（7.4参照）100 ml を加え、砂浴上で加熱分解する。引き続き加熱し、白煙が出始めてから 30～40 分間加熱を続ける。放冷後、温水 200 ml を注意して加え、加熱して可溶性塩類を溶解する。加熱を続け液量が約 200 ml になったとき、ふつ化水素酸 10 ml を加えて 1 分間煮沸し、直ちに少量の沱紙粉末を加え、沱紙（5種C）で沱過し、温水で洗浄する。

残さは沱紙ごと白金るつぼ（30 ml）に入れ、徐々に乾燥し、低温で灰化する。1150±50°C で 1 時間強熱し、デシケーター中で放冷後、その重量をはかる。更に約 30 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、その重量をはかる。この操作を恒量（ w_1 g）になるまで繰り返す。

これに硫酸（1+3）数滴を加えて湿した後、ふつ化水素酸 3～5 ml を加え、砂浴上で白煙が出なくなるまで加熱する。再び少量の硫酸（1+3）とふつ化水素酸を加えて砂浴上で白煙が出なくなるまで加熱する。次に 1150±50°C で 15 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、その重量をはかる。この操作を恒量（ w_2 g）になるまで繰り返す。

次式によって試料中の反応性二酸化けい素含有率を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

$$\text{反応性二酸化けい素 (\%)} = \text{全二酸化けい素 (\%)} - \text{二酸化けい素 (\%)}$$

7.6 酸化アルミニウム

7.4 で作成した試料溶液Aから 50 ml をビーカー (500 ml) に正しく分取し、これに水 300 ml, 塩化アンモニウム溶液 (10%) 10 ml, 硝酸 5 ml, メチルレッド指示薬 2, 3 滴及び少量の沱紙粉末を加えて沸騰させる。アンモニア水 (1+1) で中和し, 更に 2, 3 滴過剰に加えて再び煮沸し, 過剰のアンモニア水を追い出す。水浴上にしばらく静置した後, 沱紙 (5 種A) で沱過し, 硝酸アンモニウム溶液 (2%, 微アンモニア性) で洗液中に塩化物イオンのなくなるまで洗浄する。

沈殿を沱紙ごと重量既知の白金るつぼ (30 ml, w_1 g) に入れ, 乾燥した後低温で灰化する。次に $1150 \pm 50^\circ\text{C}$ で 1 時間強熱し, デンケーター中で放冷後, その重量をはかる。更に 30 分間強熱し, デンケーター中で放冷後, その重量をはかる。この操作を恒量 (w_2 g) になるまで繰り返す。これは酸化アルミニウム, 酸化第二鉄, 二酸化チタンの含量である。

7.7 及び 7.8 で酸化第二鉄及び二酸化チタン含有率を求め, 次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 ($\text{Al}_2\text{O}_3\%$) を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{w_2 - w_1}{W} \times \frac{500}{50} \times 100 - [\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) + \text{TiO}_2(\%)]$$

7.7 酸化第二鉄

塩化第一すず還元-過マンガン酸カリウム滴定法, 硫化水素還元-過マンガン酸カリウム滴定法, EDTA-過酸化水素吸光光度法の 3 つが規定されている。ここでは EDTA-過酸化水素吸光光度法について述べる。

7.4 で作成した試料溶液Aから 25 ml をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取する。これに EDTA 溶液 (9%) 20 ml を加えてよく振り混ぜた後, メチルレッド指示薬 1 滴^{注1)} を加え, アンモニア水で中和する。更に過剰に 15 ml を加え, pH を約 10.5 にする。過酸化水素水^{注2)} 10 ml を加えて呈色させ, 冷後, 水で定容にする。この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り, 温度を 25°C 前後に保って波長 515 nm 付近における吸光度を示差法^{注3)} で測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注4)} から酸化第二鉄量 (a mg) を求め, 次式によって試料中の酸化第二鉄含有率 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\%$) を求める。

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{500}{25} \times 100$$

注 1) 吸光度測定の際メチルレッド指示薬には少し吸収があるので必ず 1 滴とする。

2) 分解していないものを使用する。

3) Fe_2O_3 含有率 5% 未満のときは空試験液, 5% 以上 10% 未満のときは空試験液に Fe_2O_3 5 mg を加えたもの, 10% 以上 15% 未満のときは空試験液に Fe_2O_3 10 mg を加えたものをそれぞれ対照液としてその示差吸光度を測定する。

4) 標準酸化第二鉄原液-I [$1.0 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$] 0 ~ 5 ml (Fe_2O_3 として 0 ~ 5.0 mg) を段階的

にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り, これに EDTA 溶液 (9%) 20 ml を加え, 以下本文と同様に操作して吸光度を測定し, 吸光度と酸化第二鉄量との関係線を作成して検量線とする. 示差法で定量する場合は, 対照液 (Fe_2O_3 5 mg 又は 10 mg を含む) と同量の酸化第二鉄を入れたメスフラスコ (100 ml) に, 標準酸化第二鉄原液-I 0 ~ 5 ml を段階的に正しく取り, 以下前記と同様に操作して吸光度を測定し, 検量線を作成する.

7.8 二酸化チタン

7.4 で作成した試料溶液 A から 25 ml をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し, リン酸 (1 + 1) 5 ml 及び過酸化水素水 (1 + 9) 5 ml を加え, よく振り混ぜて呈色させ, 硫酸 (1 + 19) で定容とする. この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り, 波長 380 ~ 430 nm で水を対照液として吸光度を測定し, あらかじめ作成してある検量線^{注5)} から二酸化チタン量 (a mg) を求め, 次式によって試料中の二酸化チタン含有率 ($\text{TiO}_2\%$) を求める.

$$\text{二酸化チタン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{500}{25} \times 100$$

注 5) 標準二酸化チタン溶液 [0.2 mg TiO_2/ml , 標準二酸化チタン原液-I (1.0 mg TiO_2/ml) を硫酸 (1 + 19) で正しく 5 倍にうすめる] 0 ~ 6 ml (TiO_2 として 0 ~ 1.2 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り, これにリン酸 (1 + 1) 5 ml 及び過酸化水素水 (1 + 9) 5 ml を加え, 以下本文と同様に操作して吸光度を測定し, 吸光度と二酸化チタン量との関係線を作成して検量線とする.

文 献

- 1) 嶋崎吉彦・岡野武雄 (1964) アルミニウム資源 I. 地質ニュース, no. 122, p. 34 ~ 39.
- 2) BS 1902-Part 2B (1967) *Methods of Refractory Materials, Part 2 B, Chemical Analysis of Aluminous Materials.*

8. 鉄鉱石の完全分析方法

8.1 序 論

地殻中で, アルミニウムに次いで二番目に多い金属である鉄は現代文明の根幹で, 消費される金属の 95% 以上を占めており, 国の経済的発展を支えていると言っても過言ではない.

鉄鉱石とは, 製鉄原料となる鉄鉱物の総称で, 砂鉄, 含マンガン鉄鉱, 硫酸焼鉱 (硫酸製造

の際、硫化鉄鉱をばい焼した残さい)も広い意味では含まれる。現在主に用いられている鉄鉱石は、赤鉄鉱 hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (鉄含有率 70.0%), 針鉄鉱 goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (しばしばかっ鉄鉱 limonite と呼ばれる, 鉄含有率 62.9%), 磁鉄鉱 magnetite Fe_3O_4 (鉄含有率 72.4%), 菱鉄鉱 siderite FeCO_3 (鉄含有率 48.2%) などであるが、砂鉄、硫酸焼鉄 pyrite sinter も一部用いられ、更に最近ではラテライト laterite (鉄、アルミニウムの水酸化物からなる土壌)の利用も試みられている。

鉄はあらゆる型の鉄床に産するが、資源的にみれば、世界の大鉄床は、マグマ分化鉄床、接触交代鉄床、残留性鉄床、化学的堆積性鉄床のいずれかに属する。

マグマ分化鉄床の典型的なものは、北部スウェーデンにある Kiruna の大鉄床である。この鉄床は、はなれい岩マグマが冷却する際、分離して晶出したと考えられる巨大な磁鉄鉱鉄床で、長さ 2.8 km, 幅 143 m にわたって露出している。この Kiruna 鉄床は、世界最大の規模をもち、鉄の平均含有率は約 60% で、今世紀の初めから大規模に採掘されているが、りん灰石の形で約 2% のりんを含有している。メキシコの Cerro de Mercado 鉄床も、同種のものとされている。

成因的には Kiruna 鉄床と類似するが、10~20% のチタンを含有する含チタン磁鉄鉱鉄床も、世界各地で見いだされている。この型の鉄床は、チタン資源として開発されることが多い。スウェーデンの Taberg, 米国の Adirondack, カナダの Allard Lake, 南アフリカ共和国の Bushveld などがこれに属し、いずれも塩基性深成岩類に伴われている。

接触交代鉄床には、ソ連の Magnitnaya 鉄山、米国の Corn wall 鉄山、Iron Springs 鉄山が代表的である。一般には、大規模なものは少ないが、高品位の磁鉄鉱や赤鉄鉱が濃集している。

鉄の残留性鉄床は、風化作用により、岩石中に含まれている 2 価の鉄が、比較的溶けにくい 3 価の鉄鉱物となり、形成されたものである。残留性鉄床のうちかっ鉄床が、最初に開発されたが、高品位の大鉄床に乏しいため、世界的には現在副次的な鉄資源とみなされている。しかし、熱帯地方のいわゆるラテライトは、将来の巨大な鉄資源として注目されている。

現在、世界の鉄生産原料の大部分を供給しているプレカンブリア紀の赤鉄鉱層(スベリオル型)は、化学的堆積性鉄床である。しかし、カンブリア紀以後には同じような鉄床の形成はみられず、その生成はなぞに包まれている部分が多い。一例を挙げれば、しま状赤鉄鉱床の鉄は、溶液として運ばれ化学的沈殿物として堆積したものであり、このような現象を解釈するためには、当時の大気組成が現在と異なっていなければならないと主張する研究者もいる。いずれにしろ、この異常な環境で形成された赤鉄鉱層は、プレカンブリア紀の分布するすべての大陸に知られている。米国の Superior 湖周辺、ベネズエラの Cerro Bolivar, ブラジルの Minas Gerais, ウクライナの Krivoi Rog, オーストラリアの Hamersley, インドの Goa など著名な鉄鉱石産地は枚挙にいとまがない。

なお、過去においては、けい酸の溶出により濃縮した高品位の鉄鉱石のみが利用されてきたが、現在は低品位のタコナイト(taconite)*を採掘、利用する技術革新が行われ、利用可能な鉄鉱石の埋蔵量は飛躍的に増大し、今後数世紀にわたって鉄に関しては安定な供給が可能であるとみなされている。

カンブリア紀以後の堆積性鉄床(ミネット型)は、一般に碎屑性物質を伴うことと、プレ

* 細粒赤色チャートと含磁鉄鉱・赤鉄鉱の互層から成るしま状けい岩(通常鉄含有率 25% 前後)

カンブリア紀のしま状赤鉄鉱層が、数 100 ないし数 1000 km の連続性をもっているのに対し、径 80 km 以下の盆地でしか形成されていないことで大きな差異がある。しかし、このカンブリア紀以後の堆積性鉄床も、過去においては重要な地位を占めており、英国、ドイツ、フランス、ベルギーの鉄資源のほとんどは、この型の鉄床に依存していた。

わが国では、世界の大鉄床に比較されるようなものは知られていない。代表的な鉄床としては、接触交代鉄床に属する釜石（岩手県）、秩父（埼玉県）、赤金（岩手県）、火山源沈殿性かっ鉄鉄床に属する仲洞爺なかつどうや、倶知安くつちやん（北海道）、群馬（群馬県）、熱水交代鉄床の赤谷（新潟県）、含マンガン鉄床の国力こくりき（北海道）などの諸鉄山が有名である。また、噴火湾（北海道）、下北（青森県）、房総（千葉県）などの現世及び洪積世砂鉄鉄床、天間林てんまばやし（青森県）、蒲沢（宮城県）などの第三紀砂鉄鉄床も利用された。

世界の主要鉄産出国は、ソ連、米国、フランス、カナダ、中国、スウェーデン、インド、オーストラリア、ブラジル、リベリアなどで、わが国はそのほとんどを輸入に頼っており、オーストラリア、インド、ペルーなどが主要輸出国となっている。

鉄鉱石の分析は、主成分である鉄の品位を求めるばかりでなく、銑鉄や鋼などの製品に影響を及ぼす多種類の微量・少量成分の定量をも必要とする。それらの成分は、鉄床のタイプ、鉄物の種類、産地などによってそれぞれ異なる場合が多いが、一般に、かっ鉄鉄は硫黄、りん、ひ素などを、磁鉄鉄はチタン、クロム、バナジウムなどを、ラテライトはニッケル、クロムなどを、硫酸焼鉄は硫黄、ひ素、銅などをそれぞれ多く含む傾向がある。取引にあたっては、鉄は 1% ごとに、硫黄、りん、ひ素などは 0.1% ごとに、それぞれボーナス又はペナルティーがつくので、分析上でも精度について十分考慮して方法を選択しなければならない。硫酸焼鉄の場合は、銅が 0.01% ごとにボーナス又はペナルティーが課せられる。

8.2 分析方法概論

鉄鉱石の公定分析方法としては、日本工業規格 JIS M 8202-1971、8204-1971 及び 8209～8230-1971 で 23 成分に及ぶ定量方法が規定されている。また ISO（国際標準機構）の TC 102（鉄鉱石国際規格専門委員会）において一部の成分について Recommendation methods（推薦規格）が提案されている。

日本工業規格の鉄鉱石分析方法には、まず通則（JIS M 8202）、原子吸光分析方法（JIS M 8204）があり、前者は、鉄鉱石の範囲の定義、分析用試料の調製法、分析値の表わし方などのほか、解説の中に参考資料として所内許容差の共同実験結果が記載されている。後者は、鉄鉱石中の少量ないし微量の 15 成分（マンガン、銅、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ニッケル、クロム、バナジウム、亜鉛、鉛、ビスマス、コバルト、酸化ナトリウム及び酸化カリウム）の原子吸光分析方法がまとめて規定されている。JIS M 8209～8230 には各成分の定量方法が決められており、これを第Ⅲ-5表に示す。

ここでは、主に JIS 法に準拠した方法を記載したが、各成分で 2 方法以上ある場合は、多少操作は繁雑でも共存元素の影響の少ない方法を選び、試料分解方法が同一の場合は、同一試料溶液から分取して、各成分を定量するようにした。また酸化第一鉄の定量は、磁鉄鉄、砂鉄を含む試料を対象として、当所で開発したシリカゲル添加ふっ化水素酸分解-重クロム酸カリウム滴定法を記載した。このほか、化合物は、一般に重量法が行われており、1. 14. 2を参照され

第III-5表 日本工業規格の鉄鉱石分析方法 (JIS M 8204-1971 他)

成分名	JIS No.	重量法	容量法	光度法	その他
合金	M8211 M8212	吸収重量法	カールフイッシュマン法 塩化第一鉄還元法 硫酸水素還元法 重クロム酸カリウム滴定法	重クロム酸カリウム滴定法	
酸化第一鉄	M8213	重量法	過硫酸アンモニウム酸化しゅう酸滴定法	モリブデン青吸光度法	原子吸光度*
酸化けい素	M8214 M8215		ヒン酸カリウム滴定法 オオチン酸滴定法 中和滴定法 中和滴定法 硫酸第一鉄分離法 アルカリ滴定法	過硫酸アンモニウム酸化しゅう酸滴定法	
り硫	M8216		酸化バリウム重量法	モリブデン青吸光度法	
銅	M8217		中和滴定法	B C O D 吸光度法	原子吸光度**
酸化チタン	M8218		硫酸第一鉄分離法	ジアナンチピリルメタン吸光度法	" "
酸化アルミニウム	M8219 M8220	オキシジソン重量法	アルカリ滴定法		" "
酸化カルシウム	M8221	オキシジソン分離酸化アルミニウム重量法	シモン分離チオ硫酸ナトリウム滴定法		原子吸光度*
酸化マグネシウム	M8222		マンガン酸カリウム滴定法		原子吸光度*
ニッケル	M8223		E D T A 直接滴定法	ジメチルグリオキソニウム吸光度法	" "
コバルト	M8224		E D T A 間接滴定法	ジフェニルカルバジト吸光度法	" "
バナジウム	M8225		E D T A 滴定法	N-B P H A 吸光度法	" "
ひす	M8226		マンガン酸カリウム滴定法	りんバナナドタングステン酸抽出吸光度法	交流ポーラログラフ法
亜鉛	M8227		単体分離よう素滴定法	よう化しゅう抽出フェニルフルオロン吸光度法	ポーラログラフ法, 原子吸光度*
ビスマス	M8228		二酸化マンガン吸着分離よう素滴定法	ジチゾン抽出分離ジソニウム吸光度法	原子吸光度*
鉛	M8229		E D T A 滴定法	ジチゾン抽出吸光度法	" "
スズ	M8230			二酸化マンガン吸着分離よう化カリウム吸光度法	原子吸光度*
酸化ナトリウム	M8209			M I B K 抽出分離よう化カリウム吸光度法	炎光分析法, 原子吸光度*
酸化バリウム	M8210			ニトロソ R 吸光度法	" "

* は JIS M 8204-1971, 鉄鉱石の原子吸光度分析法による。

たい。また、酸化ナトリウム、酸化カリウム、鉛、亜鉛、コバルト及びビスマスは原子吸光法が操作も簡便で精度もよいので、VII. 1. 7. 4に記載し、湿式分析方法は割愛した。

分析方法の概略は次の通りである。

全鉄 試料を塩酸で分解し、残さ処理を行い、塩化第一すずで鉄を還元し、過剰のすず(II)イオンを塩化第二水銀で酸化した後、酸濃度を調節し、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。有機物を多く含む試料、磁鉄鉱のように塩酸で溶解し難い試料及びバナジウムを多く含む試料の分解方法については備考に記載した。

酸化第一鉄 試料にシリカゲルを加え、硫酸とふっ化水素酸で分解してほう酸溶液中に入れ、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。

二酸化けい素 試料を塩酸、硝酸及び過塩素酸で分解して沝過し、残さを強熱して重量をはかる。次に硫酸及びふっ化水素酸を加えて加熱し、二酸化けい素を揮散させた後、強熱し重量をはかる。前後の重量差から二酸化けい素量を求める。

酸化アルミニウム 二酸化けい素を沝過した際の沝液を濃縮し、塩酸濃度を約8Nとして、MIBKで大部分の鉄を抽出分離する。水相を加熱した後、硝酸及び過塩素酸を加えて白煙を発生させる。これに二酸化けい素定量後の残さをピロ硫酸ナトリウムで融解して加え、定容として試料溶液Aとする。これから一定量を分取し、水酸化ナトリウムを加えて鉄などを沈殿させて除き、酸性とした後、過剰量のEDTA標準溶液一定量を加える。煮沸してアルミニウム-EDTAキレートを作成させ、ヘキサミンを加え、XOを指示薬として過剰のEDTAを亜鉛標準溶液で逆滴定する。

酸化カルシウム 試料溶液Aから一定量を分取し、pHを調節した後、ヘキサミンを加えて煮沸し、鉄、アルミニウムなどを沈殿させて分離する。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとクロロホルムで妨害元素を抽出分離した後、水酸化ナトリウムを加えpHを13とし、NNを指示薬としてEDTA標準溶液で滴定する。

酸化マグネシウム 試料溶液Aから一定量を分取し、酸化カルシウムと同様に操作して妨害元素を除去する。これに緩衝溶液(pH 10)を加え、BTを指示薬としてEDTA標準溶液で滴定し、酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量を求める。これからさきに求めた酸化カルシウム量を差し引く。

硫黄 試料を塩素酸カリウム、硝酸及び塩酸で分解して乾固した後、塩酸を加えて乾固し、塩酸に溶解して沝過する。沝液を濃縮した後、亜鉛粒を加え鉄を還元して沝過する。沝液に塩化バリウムを加えて硫酸バリウムを沈殿させ、熟成して沝過する。沝液は捨て、洗液は塩化バリウムを加えて乾固直前まで濃縮し、水でうすめて沝過し、前後2回の沈殿を強熱して硫酸バリウムとして重量をはかる。バリウム又はチタン0.5%以上を含む試料の分解法は備考に示した。

りん 試料を塩酸、硝酸及び過塩素酸で分解して沝過し、沝液を定容とする。これから一定量を分取し、亜硫酸水素ナトリウムを加え、加熱して鉄を還元し、モリブデン酸アンモニウム-硫酸ヒドラジン混合試薬を加えてモリブデン青を呈色させ、吸光度を測定する。クロム、ニッケル、コバルト、チタン、モリブデンなどを多く含む試料の定量方法については備考に示した。

二酸化チタン 試料を塩酸、硝酸及び硫酸で分解し、塩酸に溶解して汙過する。残さをふっ化水素酸で処理後、ピロ硫酸カリウムで融解して汙液に加え定容とする。これから一定量を分取し、アスコルビン酸で鉄を還元後、塩酸及びジアンチピリルメタンを加えて黄だいたい色を呈色させ、吸光度を測定する。二酸化チタン含有量の多い試料については、過酸化水素吸光度法を備考に示した。

マンガン 試料を塩酸、硝酸及び過塩素酸で分解して汙過する。残さ処理を行って汙液に加え、定容とし試料溶液Bとする。これから一定量を分取し、硫酸及びりん酸を加えて加熱し、過よ素酸ナトリウムを加え、過マンガン酸イオンの赤紫色を呈色させた後、尿素を加え、吸光度を測定する。残りの呈色液に亜硝酸ナトリウムを加え、過マンガン酸イオンを還元して吸光度を測定し、その差からマンガン量を求める。マンガン含有率が10%以上の試料は、しゅう酸ナトリウム還元-過マンガン酸カリウム滴定法を備考に示した。

バナジウム 試料溶液Bから一定量を分取し、過マンガン酸カリウムで酸化した後、亜硝酸ナトリウムで過剰の過マンガン酸イオンを還元する。りん酸及びタングステン酸ナトリウムを加え、黄色のりんバナドタングステン酸をMIBKで抽出して吸光度を測定する。0.1%未満の試料の場合の定量方法を備考に示した。

クロム 試料を過酸化ナトリウムと無水炭酸ナトリウムで融解し、熱水に溶解し、過酸化ナトリウムを加え、完全にクロム(VI)に酸化して汙過する。汙液の一部を分取し、硫酸で中和後、ジフェニルカルバジドで赤紫色を呈色させ、吸光度を測定する。バナジウムを0.5%以上含み、しかもその量がクロム量の10倍以上の試料の処理方法については備考に示した。

銅 試料を塩酸、硝酸及び過塩素酸で分解し、汙過して汙液を定容とし試料溶液Cとする。これから一定量を分取し、くえん酸を加え、フェノールフタレインを指示薬として水酸化ナトリウムで中和し、更に小過剰を加える。エチルアルコールを安定剤として加え、ビスシクロヘキサノンオクサリルジヒドラゾン（以下BCODと略記）溶液を加えて呈色させ、吸光度を測定する。銅含有率0.4%以上の試料については、硫化物分離-チオ硫酸ナトリウム滴定法を備考に示した。

ニッケル 試料溶液Cから一定量を分取し、くえん酸を加え、アンモニア水でアルカリ性とし、更に小過剰を加える。ジメチルグリオキシムとクロロホルムを加えてニッケルを抽出し、塩酸で逆抽出する。塩化アンモニウム及び臭素水を加え、アンモニア水で中和後、小過剰を加え、ジメチルグリオキシムを加えて赤色を呈色させ、吸光度を測定する。

すず 試料を無水炭酸ナトリウムと過酸化ナトリウムで融解し、温水中に溶解して硝酸で酸性とする。これに硫酸マンガン及び過マンガン酸カリウムを加えて煮沸し、二酸化マンガンを沈殿させ、すずを共沈させる。沈殿を汙過し、塩酸と過酸化水素水で溶解し、煮沸して過剰の過酸化水素を分解する。冷却後、塩化第二水銀を触媒として次亜りん酸ナトリウムを加え、還流冷却器を付けて煮沸し、すずを還元する。冷却後、でんぶんを指示薬として、よう素標準溶液で滴定する。

ひ素 試料を王水と硫酸で分解して汙過する。残さ処理を行って汙液に加え、硫酸白煙を発生させる。塩酸に溶解後、塩化第一すずを加え、還流冷却器を付けて加熱し、ひ素を析出させて冷却する。ひ素を汙過し、よう素標準溶液の過剰量を加えて溶解し、過剰のよう素をでんぶんを指示薬としてチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。0.01%未満の試料の場合は、よう化物分離-モリブデン青吸光度法を備考に示した。

8.3 全 鉄

試料^{注1)} 0.25 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、塩酸 (2 + 1) 30 ml を加え、時計ざらで覆い、水浴上で約1時間加熱した後、熱板上で約10分間煮沸直前まで加熱する。時計ざらを水洗して除き、温水約20 mlを加えて沓紙 (5種B) で沓過し、温塩酸 (2 + 100) で数回、温水で更に数回洗浄する。沓・洗液はビーカー (500 ml) に受け、主液として保存する。残さは沓紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ^{注2)}、乾燥後、沓紙を低温で灰化した後、強熱する。冷後、硫酸 (1 + 1) 1, 2 滴で湿し、ふっ化水素酸約5 mlを加え、砂浴上で蒸発乾固する。冷後、ピロ硫酸カリウム1~2 gを加え、水分を十分に揮散させた後、暗赤熱に強熱して融解する。放冷後、温水約50 ml及び塩酸 (1 + 1) 5 mlを入れたビーカー (200 ml) に白金るつぼを入れ、水浴上で加熱して融成物を溶解した後、白金るつぼを温水で洗浄して取り出す。この溶液にアンモニア水 (1 + 1) を滴加して微アルカリ性とし、2~3分間煮沸した後、沓紙 (5種A) で沓過し、温水で数回洗浄する (沓・洗液は不要)。元のビーカー (200 ml) に塩酸 (1 + 5) 約10 mlをビーカー壁に付着している沈殿を溶かしながら加え、煮沸した後、沓紙上の沈殿に注ぐ。沓紙は温塩酸 (2 + 100) で数回、更に温水で数回洗浄し、沓・洗液は主液の入ったビーカー (500 ml) に受ける。

蒸発して液量を約30 mlとした後、煮沸し、直ちに塩化第一水銀溶液 (塩化第一水銀・2水塩25 gを熱塩酸50 mlに溶解し、水で250 mlにうすめる) を溶液が無色となるまで滴加する。ビーカー壁を温塩酸 (2 + 100) で洗浄した後、更に1滴を過剰に加え、流水で室温まで冷却する^{注3)}。これに塩化第二水銀溶液 (飽和) 8 mlを一度に加えて直ちに振り混ぜ、約5分間放置する。

この溶液に硫酸 (1 + 1) 10 ml及びりん酸 (1 + 1) 10 mlを加えた後、水で約300 mlにうすめる。ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬4, 5滴を加え、直ちにN/10重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。終点近くで溶液の緑色が青緑色に変わり、更に最後の1滴で紫色に変わった点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の全鉄含有率 (total Fe%) を求める。

$$\text{全鉄 (\%)} = \frac{0.005585 \times v}{W} \times 100$$

注 1) バナジウム含有率 0.5% 以下の試料に適用する。

2) 残さが少量の場合は、ふっ化水素酸処理を省略し、直接磁器るつぼに入れ、低温で沓紙を灰化する。ピロ硫酸カリウム1~2 gを加えて融解し、温塩酸 (1 + 9) に溶解して主液に合わせるもよい。

3) 銅含有率が 0.02 ~ 0.1% の場合は、滴定時の液温を 10°C に冷却して行う。

備考 1 かつ鉄鉍の中には有機物を多く含むものがあるが、このような場合は、試料0.25 gを磁器るつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、700~750°Cで約30分間強熱する。放冷後、試料をビーカー (200 ml) に入れ、るつぼを少量の水で洗う。るつぼに塩酸 (1 + 1) 2~5 mlを加えて水浴上で加熱し、付着している試料を溶解した後、さきのビーカー (200 ml) に

加え、塩酸(2+1) 30 mlを加え、以下本文と同様に操作する。

備考2 磁鉄鉱のように還元剤を添加した方が分解しやすい試料の場合は、試料0.25gをビーカー(200 ml)に正しくはかり取り、塩酸(2+1) 30 mlを加えて時計ざらで覆い、水浴上で約30分間加熱した後、塩化第一すず溶液を滴加して無色とし、更に数滴過剰に加える。引き続き水浴上で加熱し、溶液に黄色が現われたときは、塩化第一すず溶液を2, 3滴ずつ加えて完全に分解する。次に過マンガン酸カリウム溶液(2.5%)を溶液が黄色を呈するまで滴加した後、10~15分間煮沸直前の温度で加熱を続け、塩素を除去する。放冷後、時計ざら水洗して除き、温水約30 mlを加えて沓紙(5種B)で沓過し、以下本文と同様に操作する。

備考3 バナジウム0.5%以上を含む試料の場合は、試料0.25gをアルミナるつぼ(30 ml)に正しくはかり取り、融解剤(無水炭酸ナトリウム1+過酸化ナトリウム2)4gを加えて混ぜ合わせ、初めは低温で加熱し、次第に温度を高めて暗赤熱で数分間融解する。放冷後、アルミナるつぼをビーカー(300 ml)に入れ、温水約100 mlを注意しながら加え、融成物を溶解し、数分間静かに煮沸した後、るつぼを水洗して取り出し保存しておく。溶液を冷却した後、沓紙(6種)で沓過し、水酸化ナトリウム溶液(2%)で数回洗浄する(沓・洗液は不要)。沈殿は元のビーカー(300 ml)に洗い落とし、塩酸10 mlを加えて加熱溶解し、これを元の沓紙に注いで残りの沈殿を溶解し、温塩酸(1+2)で3回、温塩酸(2+100)で数回、更に温水で数回洗浄する。沓・洗液はビーカー(500 ml)に受け、さきに保存したアルミナるつぼをビーカー中に入れて付着物を溶解した後、るつぼを温水で洗浄して取り除く。この溶液を30 ml以下に蒸発し、以下本文と同様に操作する。

8.4 酸化第一鉄

試料^{注4)} 0.5g(Wg)を白金るつぼ(30 ml)に正しくはかり取り、白色シリカゲル0.3~0.5gを加えた後、硫酸(1+1) 5 ml及びふっ化水素酸10 mlを加え、ふたをする。砂浴上で初め低温で約10分間加熱した後、やや温度を高めて約5分間加熱を続けて分解する。水約300 ml、硫酸(1+1) 5 ml及びほう酸溶液(飽和)約10 mlを入れたビーカー(500 ml)中に白金るつぼをふたをしたまま入れる。りん酸(1+1) 5 ml及びジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬4, 5滴を加えた後、ポリスマンで静かにかき混ぜて白金るつぼの内容物をビーカー中の溶液と混ぜ合わせ^{注5,6)}、直ちにN/10重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。終点近くで溶液の緑色が青緑色に変わり、更に最後の1滴で紫色に変わった点を終点(v ml)とする。

次式によって試料中の酸化第一鉄含有率(FeO%)を求める。

$$\text{酸化第一鉄(\%)} = \frac{0.007185 \times v}{W} \times 100$$

注 4) 試料は特に微粉碎しておいた方がよい。

5) 白金るつぼの内容物をビーカー中の溶液と混合した後は、手早く操作して滴定を行う。なお数個の試料を同時に分解したときは、ビーカー中に白金るつぼを密閉したまま浸しておき、滴定の前に内容物を溶液と混ぜ合わせるようにする。

6) この際、ビーカー底部に黒色の不溶解残さを認めたときは、分解が不完全なので、改めて試料

をはかり取って分解し直す。

8.5 二酸化けい素

試料 1 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、塩酸 20 ml を加えて時計ざらで覆い、水浴上でときどき静かに振り混ぜながら約 1 時間加温して分解する。時計ざらを水洗して除き、硝酸 5 ml 及び過塩素酸^{注7)} 20 ml を加え、砂浴上で過塩素酸の白煙が発生するまで加熱する。再び時計ざらで覆って引き続き約 20 分間加熱する。放冷後、時計ざらを水洗して除き、塩酸 (1 + 4) 50 ml を加えて加温溶解し、直ちに沓紙 (6 種) で沓過する。ビーカーに付着した残さは、ポリスマンでこすって完全に沓紙上に移し、沓紙及び残さは温塩酸 (1 + 10) で 3 回^{注8)}、次ぎに温水で十分に洗浄する。沓・洗液は、ビーカー (300 ml) に受け、酸化アルミニウムなどの定量用として保存する。

残さは、沓紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、乾燥後、低温で沓紙を灰化し、1000 ~ 1050°C で約 1 時間強熱してデシケーター中で放冷後、重量 (w_1 g) をはかる。次に不純二酸化けい素を硫酸 (1 + 1) 1, 2 滴で湿し、ふっ化水素酸 5 ml を加えて砂浴上で乾固する。白金るつぼを 1000 ~ 1050°C で約 10 分間強熱した後、デシケーター中で放冷し、重量 (w_2 g) をはかる。白金るつぼ中の残さは、酸化アルミニウムなどの定量のために保存しておく。

次式によって試料中の二酸化けい素含有率 ($\text{SiO}_2\%$) を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

注 7) 試料中に二酸化チタンを 5% 以上含む場合は、過塩素酸の代わりに硫酸 (1 + 1) 20 ml を加える。

8) 不溶解残さ量が多い場合は、洗浄回数を更に 2, 3 回増やす。

8.6 酸化アルミニウム

8.5 で保存したビーカー (300 ml) 中の溶液を水浴上で蒸発して約 50 ml とし、冷後、分液漏斗 (300 ml) に移し入れる。塩酸 50 ml でビーカーを洗い、分液漏斗に移す。冷却後、MIBK 約 100 ml を加えて約 1 分間激しく振り混ぜる。2 層に分離後、水相を元のビーカー (300 ml) に移す。分液漏斗には塩酸 (4 + 3) 約 5 ml を加え、約 10 秒間激しく振り混ぜ、2 層に分離後、水相を元のビーカーに加える (有機相は不要)。この溶液を水浴上で加温し、大部分の MIBK を揮散させた後、硝酸 5 ml 及び過塩素酸 5 ml を加え、過塩素酸の白煙が発生するまで加熱する。放冷後、温水約 100 ml を加え、煮沸して塩類を溶解し、主液として保存する。

8.5 で二酸化けい素を定量した後の白金るつぼに、ピロ硫酸ナトリウム 1 ~ 2 g を加え、内容物が飛散ないように注意して融解する。放冷後、塩酸 (1 + 4) 約 5 ml を加え、水浴上で加温して融成物を溶解し、主液に合わせる。この溶液をメスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。これを試料溶液 A とし、酸化アルミニウム、酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの定量に用いる。

試料溶液 A から 25 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、温水で約 100 ml にうすめ、

チモールブルー指示薬 2, 3 滴を加える。水酸化ナトリウム溶液 (10%) を溶液が青色になるまで加え、更に過剰に 10 ml 加え、使用量を記録しておく。約 2 分間煮沸した後、流水中で 15 分以上冷却し^{注 9)}、濾紙 (5 種 B) で濾過し、水酸化ナトリウム溶液 (1%) で十分に洗浄する (沈殿は不要)。濾・洗液は、ビーカー (300 ml) に受け、塩酸 (1 + 1) 10 ml を加える。M/100 EDTA 標準溶液 20 ml を正しく加えた後、pH メーターを用い、アンモニア水 (1 + 1) と塩酸 (1 + 1) で pH 3.0 ± 0.2 に調節する。約 2 分間煮沸した後、冷却し、ヘキサミン 4 g を加えてかき混ぜる。XO 指示薬 3, 4 滴を加え、M/100 亜鉛標準溶液で滴定し、最後の 1 滴でわずかに赤みを帯びる点を終点 (v_1 ml) とする。

別に空試験として、水酸化ナトリウム溶液 (10%) の総使用量と同量をビーカー (300 ml) に取り、水で約 100 ml にうすめる。塩酸 (1 + 1) 10 ml を加え、M/100 EDTA 標準溶液 20 ml を正しく加え、以下前記と同様操作して M/100 亜鉛標準溶液で滴定する (v_2 ml)。

次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 ($Al_2O_3\%$) を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.000510 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{25} \times 100$$

注 9) 温かいうちに濾過すると、鉄が漏れるおそれがある。

8.7 酸化カルシウム

8.6 の試料溶液 A から一定量 (V ml)^{注 10)} をビーカー (300 ml) に正しく分取し、50°C に加温し、水酸化ナトリウム溶液 (20%) を沈殿が生ずるまで加える。pH メーターを用い、塩酸 (1 + 3) を滴加して pH を 1.5 ~ 3.0 に調節する。ヘキサミン 5 g を加え、数分間静かに煮沸する。沈殿の沈降を待って濾紙 (5 種 A) で濾過し、ヘキサミン溶液 (0.5%) で数回洗浄する (沈殿は不要)。濾・洗液はビーカー (300 ml) に受け、分液漏斗 (300 ml) に移し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) 約 0.1 g とクロロホルム 50 ml を加えて振り混ぜ、クロロホルム相を捨てる。再びこの操作を行い、クロロホルム相が無色となるまで繰り返す。水相をビーカー (500 ml) に移し、分液漏斗内壁を水洗して加える。加熱してクロロホルムの大部分を揮散させた後、冷却する。水で約 250 ml にうすめ、水酸化ナトリウム溶液 (20%) 20 ml 及び NN 指示薬約 0.05 g を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近では十分にかき混ぜながら 1 滴ずつ加え、溶液が赤紫色から完全に青色に変わった点を終点 (v_1 ml) とする。

次式によって試料中の酸化カルシウム含有率 ($CaO\%$) を求める。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.000561 \times v_1}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

注 10) 酸化カルシウム含有率 3% 未満は 100 ml, 3% 以上は 50 ml とする。

8.8 酸化マグネシウム

8.6の試料溶液Aから一定量 (V ml)^{注11)} をビーカー (300 ml) に分取し、以下クロロホルム抽出まで8.7と同様に操作する。水相をビーカー (300 ml) に移し、分液漏斗内壁を水洗して加える。加熱してクロロホルムの大部分を揮散させた後、冷却する。緩衝溶液 (pH 10, 塩化アンモニウム 54 g を水に溶かし、アンモニア水 350 ml を加えて水で 1 l にうすめる) 10 ml 及び BT 指示薬 2, 3 滴を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近では十分にかき混ぜながら 1 滴ずつ加え、溶液が赤色から完全に青色に変わった点を終点 (v_2 ml) とする。この滴定値は酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量である。

8.7で酸化カルシウムに要した EDTA 滴定量 (v_1 ml) を用い、次式によって試料中の酸化マグネシウム含有率 (MgO%) を求める。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.000403 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

注 11) 8.7 で分取した量と同量とする。

8.9 硫 黄

試料 (W g)^{注12)} をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、塩素酸カリウム 1 g と少量の水を加えて振り混ぜ、でい状とする。混酸 (硝酸 1 + 塩酸 4) 30 ml を加え、時計ざらで覆い徐々に加熱して分解する。時計ざらを水洗して除き、約 150°C の熱板上で蒸発乾固する^{注13)}。冷後、塩酸 10 ml を加えて再び約 150°C の熱板上で蒸発乾固し、更にもう一回繰り返す。放冷後、塩酸 (1 + 1) 30 ml を加え加熱して可溶性塩を溶解し、水約 30 ml を加えて数分間煮沸した後、沓紙 (6 種) で沓過する。温塩酸 (2 + 100) で沓紙に鉄イオンの黄色が認められなくなるまで洗浄する。沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け、水浴上で液面に皮膜を生ずるまで蒸発し、これに塩酸 10 ml 及び水 25 ml を加えて加温する。亜鉛粒 5 g を加え、60 ~ 70°C^{注14)} の水浴中に浸して鉄を還元する。直ちに沓紙 (5 種 C, 径 7 cm) で沓過し、塩酸 (2 + 100) で洗浄する。沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け、60 ~ 70°C に加温した後、溶液をかき混ぜながら温塩化バリウム溶液 (10%) 10 ml を滴加する。60 ~ 70°C の水浴中で約 2 時間加温した後、室温で一週間放置する。沓紙 (6 種, 径 7 cm) で沓過し、塩化バリウム塩酸溶液^{注15)} でビーカー壁を 1 回洗浄して沓紙上に注ぎ、このときの沓・洗液は捨てる。ビーカー壁に付着した沈殿は、ポリスマンでこすって完全に沓紙上に移し、温塩化バリウム塩酸溶液で 3, 4 回洗浄する。次に熱水で洗液に塩化物イオンを認めなくなるまで洗浄し、洗液をビーカー (300 ml) に受ける。沈殿は、沓紙ごと保存しておく。洗液に塩化バリウム溶液 (10%) 2 ml を加え、乾固直前まで蒸発した後、水浴上で乾固する。冷後、塩酸 (1 + 1) 2 ml 及び温水 25 ml を加え、60 ~ 70°C の水浴中で約 2 時間加温した後、沓紙 (5 種 C, 径 7 cm) で沓過し、熱水で洗液に塩化物イオンを認めなくなるまで洗浄する。前後 2 回の沈殿を、沓紙ごと重量既知 (w_1 g) の白金のつぼ (30 ml) に入れ、乾燥後、低温で沓紙を灰化し、約 800°C で約 30 分間強熱した後、デシケーター中に放冷し、その重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中の硫黄含有率（S%）を求める。

$$\text{硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

注 12) 硫黄含有率 0.5% 未満の場合は 2 g, 0.5% 以上の場合は 1 g とする。

13) 試料の分解が不完全なときは、皮膜を生ずるまで蒸発した後、混酸を加えて完全に分解し、蒸発乾固する。

14) 鉄量が多いときは反応が激しくなり、還元が終らないうちに亜鉛が消費されてしまうので、70℃以上になるときは流水などで冷却する。

15) 塩化バリウム・2水塩 1 g を塩酸（2+100）1 l に溶解し、一夜間以上放置後、沝過する。

備考 4 不溶解残さ中に硫黄を含むおそれのある場合は、不溶解残さを沝紙ごと白金るつぼ（30 ml）に入れ、低温で沝紙を灰化後、強熱する。硝酸 2, 3 滴及びぶっ化水素酸 5 ml を加えて加熱し蒸発乾固する。これに無水炭酸ナトリウム 3 g を加えて融解し、冷後、温水約 100 ml を入れたビーカー（300 ml）中で融成物を溶解し、るつぼを水洗して取り出す。沝紙（5種C）で沝過し、炭酸ナトリウム溶液（2%）で十分洗浄する（残さは不要）。沝・洗液はビーカー（300 ml）に受け、塩酸（1+1）で酸性として主液と合わせる。

備考 5 試料中にバリウム又はチタン 0.5% 以上を含有するときは、試料をニッケルるつぼ（30 ml）に正しくはかり取り、約 10 倍量の融解合剤（無水炭酸ナトリウム 1 + 過酸化ナトリウム 1）を加えて混ぜ合わせ、初めは徐々に加熱し、次第に温度を高めて融解する。放冷後、るつぼを温水約 100 ml を入れたビーカー（300 ml）中に入れ、融成物を溶解し、るつぼを水洗して取り出す。エチルアルコール 1 ml を加えて煮沸した後、沝紙（5種C）で沝過し、炭酸ナトリウム溶液（2%）で十分に洗浄する。沝・洗液はビーカー（300 ml）に受け、塩酸を加えて中和し、更に過剰に 10 ml 加える。水浴上で液面に皮膜を生ずるまで蒸発し、以下本文と同様に操作する。

8. 10 リ ン

試料 0.5 g (Wg) をビーカー（200 ml）に正しくはかり取り、塩酸 20 ml を加え時計ざらで覆い、水浴上でときどき静かに振り混ぜながら約 1 時間加温して分解する。時計ざらを水洗して除き、硝酸 5 ml 及び過塩素酸 15 ml を加え、砂浴上で過塩素酸の白煙が発生するまで加熱する。再び時計ざらで覆って約 10 分間激しく白煙を発生させる。放冷後、温水約 50 ml を加えて可溶性塩を溶解し、沝紙（5種B）で沝過し、温水で十分に洗浄する。沝・洗液はビーカー（300 ml）に受け、砂浴上で加熱し、過塩素酸の白煙が発生し始めてからなお約 3 分間加熱を続ける。冷後、温水約 50 ml を加えて塩類を溶解する^{注10)}。冷後、メスフラスコ（250 ml）に移し入れて水で定容とする。

これから一定量（V ml）^{注17)} をメスフラスコ（100 ml）^{注18)} に分取し、亜硫酸水素ナトリウム溶液（10%）10 ml を加え、沸騰水浴中に浸し、溶液の色が変化しなくなるまで鉄を還元する。これに混合試薬^{注19)} 25 ml を加え、再び沸騰水浴中に 10 分間浸した後、室温まで冷却し、水で定容とする。この溶液の一部を吸収セル（1 cm）に取り、波長 660 又は 825 nm 付近で水を

対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注20)} からりん量 (a mg) を求め、次式によって試料中のりん含有率 (P%) を求める。

$$\text{りん (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

注 16) もし不溶解物があるときは、沓紙 (5種B) で沓過し、温水で十分に洗浄して沓・洗液をメスフラスコ (250 ml) に移し入れる (残さは不要)。

17) りん含有率 0.2% 未満は 25ml, 0.2 以上 0.5% 未満は 10ml, 0.5% 以上は 5ml とする。

18) 新しいメスフラスコを用いるときは、水を入れてこれを沸騰水浴中に約 10 分間浸して加熱後、室温まで冷却する。この操作を数回繰り返す、容積変化がわずかになってから使用する。

19) モリブデン酸アンモニウム・4 水塩 4g を温水約 50ml に溶解し、これに硫酸 (1+1) 120 ml を加えて冷却し、水で 200 ml にうすめたもの 25 ml と、硫酸ヒドラジン溶液 (0.15%) 10 ml とを使用の都度混ぜ合わせ、水で 100 ml にうすめる。

20) 標準りん溶液 [0.1 mg P/ml, 標準りん原液 (1.0 mg P/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0 ~ 10 ml (P として 0 ~ 1.0 mg) をビーカー (100 ml) に段階的に正しく分取し、硝酸 5 ml 及び過塩素酸 15 ml を加えて砂浴上で蒸発し、過塩素酸の白煙が発生し始めてから、なお約 3 分間加熱を続ける。冷後、温水約 50 ml を加え、それぞれメスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。これらから 25 ml ずつをメスフラスコ (100 ml)^{注19)} 数個に正しく分取し、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、りん量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

備考 6 呈色溶液中にクロム、ニッケル、コバルト及びチタン 5 mg 以上、モリブデン 1 mg 以上が単独に存在する場合は、メスフラスコ (250 ml) から 10 ml ずつを 2 個のメスフラスコ (100 ml)^{注19)} に正しく分取し、一方は本文と同様に操作し、他方は混合試薬溶液添加の際、モリブデン酸アンモニウムのみを含まない試薬溶液を加え、同様に操作する。後者を対照液として前者の吸光度を測定する。

8.11 二酸化チタン

試料 (Wg)^{注21)} をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、塩酸 25 ml を加えて時計ざらで覆い、水浴上でときどき振り混ぜながら約 1 時間加熱する。時計ざらを水洗して除き、硝酸 5 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解し、沓紙 (5種B) で沓過する。ビーカー壁に付着した残さは、ポリスマンでこすって完全に沓紙上に移す。沓紙及び残さは、温硫酸 (2+100) で数回、温水で 3, 4 回洗浄する。沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け、主液として保存する。残さは沓紙ごと白金のつぼ (30 ml) に入れ、乾燥後、沓紙を灰化する。硫酸 (1+1) で湿し、ふっ化水素酸 5 ml を加え、砂浴上で加熱し蒸発乾固する。冷後、ピロ硫酸カリウム 1 ~ 2 g を加え、初めは徐々に加熱し、次第に温度を高めて融解する。冷後、硫酸 (1+9) 約 30 ml を入れたビーカー (200 ml) 中に入れ、加温して融成物を溶解し、白金のつぼを水洗して取り出す。この溶液をさき保存した主液と合わせ、冷後、メスフラスコ (200 ml) に移し入れ、水で定容とする。

この溶液から一定量 (V ml)^{注22)} をメスフラスコ (50 ml) に正しく分取し、アスコルビン酸溶液 (10%, 使用の都度作る) 10 ml を加えて振り混ぜた後、塩酸 (1+1) 8 ml 及びジエ

ンチピリルメタン溶液^{注23)} 20 ml を加えて水で定容とする。20 分間以上放置後、溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、水を対照液として波長 385 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注24)} から二酸化チタン量 (a mg) を求め、次式によって試料中の二酸化チタン含有率 ($\text{TiO}_2\%$) を求める。

$$\text{二酸化チタン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200}{V} \times 100$$

注 21) 二酸化チタン含有率 0.2% 未満は 2 g, 0.2 以上 0.5% 未満は 1 g, 0.5 以上 2% 未満は 0.5 g とする。

22) 二酸化チタン含有率 0.2% 未満は 10 ml, 0.2% 以上は 5 ml とする。

23) ジアンチピリルメタン 15 g を水約 300 ml 及び硫酸 (1 + 1) 30 ml に溶解し、水で 1 l にうすめる。冷暗所に保存する。

24) 標準二酸化チタン溶液 [0.04 mg TiO_2/ml , 標準二酸化チタン原液-II (1.0 mg TiO_2/ml) を硫酸 (1 + 9) で正しく 25 倍にうすめる] 0 ~ 8 ml (TiO_2 として 0 ~ 0.32 mg) をメスフラスコ (50 ml) に段階的に正しく取り、塩酸 (1 + 1) 8 ml 及びジアンチピリルメタン溶液 20 ml を加え水で定容とする。以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、二酸化チタン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

備考 7 メスフラスコ (200 ml) 中の溶液にニッケル 20 mg, クロム 5 mg 以上が存在するときは、別に同量を分取し、ジアンチピリルメタン溶液の添加だけを省いた空試験液を対照液として吸光度を測定する。

備考 8 砂鉄などのように二酸化チタン含有率の高い試料の場合は、試料 0.5 g (W g) を本文と同様に操作して分解し、メスフラスコ (200 ml) で定容とする。これから 100 ml をビーカー (300 ml) に、50 ml をビーカー (200 ml) にそれぞれ正しく分取し、砂浴上で加熱して硫酸白煙を発生させる。放冷後ビーカー壁を水洗し、再び硫酸白煙を発生させる。冷後、硫酸 (1 + 9) 約 20 ml を加えて加温し可溶性塩を溶解し、ビーカー (300 ml) 中の溶液はメスフラスコ (100 ml) に、ビーカー (200 ml) 中の溶液はメスフラスコ (50 ml) に移し入れる。メスフラスコ (100 ml) には、りん酸 (1 + 1) 5 ml 及び過酸化水素水 (1 + 9) 10 ml を加えて振り混ぜ、硫酸 (1 + 9) で定容とする。メスフラスコ (50 ml) には、りん酸 (1 + 1) 2.5 ml を加え、硫酸 (1 + 9) で定容とする。これらの溶液を吸収セル (1 cm) に取り、メスフラスコ (50 ml) 中の溶液を対照液として波長 410 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注25)} から二酸化チタン量 (a mg) を求め、次式によって試料中の二酸化チタン含有率 ($\text{TiO}_2\%$) を求める。

$$\text{二酸化チタン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200}{100} \times 100$$

注 25) 標準二酸化チタン原液-II (1.0 mg TiO_2/ml) 0 ~ 5 ml (TiO_2 として 0 ~ 5.0 mg) をメスフラスコ (100 ml) に段階的に正しく取り、りん酸 (1 + 1) 5 ml 及び過酸化水素水 (1 + 9) 10 ml を加えて振り混ぜ、硫酸 (1 + 9) で定容とする。以下備考 8 と同様に操作して吸光度を測定し、二酸化チタン量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

8.12 マンガン

試料 1 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、塩酸 20 ml を加えて時計ざらで覆い、水浴上でときどき静かに振り混ぜながら約 1 時間加熱する。時計ざらを水洗して除き、硝酸 5 ml 及び過塩素酸 20 ml を加えて、砂浴上で白煙が発生するまで加熱する。再び時計ざらで覆って約 10 分間加熱を続ける。放冷後、水約 50 ml と過酸化水素水数滴を加え、加熱して可溶性塩を溶解し、煮沸して過剰の過酸化水素を分解する。時計ざらを水洗して除き、沓紙 (5 種 B) で沓過する。残さは、完全に沓紙上に移し、温水で十分に洗浄する。沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け、主液として保存する。残さは、沓紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、乾燥後、低温で沓紙を灰化する。次に硫酸 (1 + 1) 1, 2 滴で湿し、ふっ化水素酸約 5 ml を加えて砂浴上で蒸発乾固する。冷後、ピロ硫酸ナトリウム 1 ~ 2 g を加え、内容物が飛散しないように注意して融解する。冷後、白金るつぼをさきに保存した主液に入れ、加温して融成物を溶解し、白金るつぼは水洗して取り出す。溶液は冷却後、メスフラスコ (200 ml) に移し入れ、水で定容とする。これを試料溶液 B とし、マンガン及びバナジウムの定量に用いる。

試料溶液 B から一定量 (V ml)^{注26)} をビーカー (300 ml) に正しく分取し、硫酸 (1 + 1) 6 ml 及びりん酸 (1 + 1) 10 ml を加え、液量を 60 ml に調節する。過よ素酸ナトリウム溶液 (5 %) 10 ml を加え、時計ざらで覆い、加熱して過マンガン酸イオンの赤紫色を生じてから、更に約 20 分間静かに煮沸する。冷却後、時計ざらを水洗して除き、尿素溶液 (10 %) 10 ml を加えメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で定容とする。この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、水を対照液として波長 530 nm 付近の吸光度を測定する。次にメスフラスコ (100 ml) 中に残っている溶液に亜硝酸ナトリウム溶液 (10 %) を滴加して振り混ぜ、過マンガン酸イオンの色が消えた後、直ちに^{注27)} その一部を吸収セル (1 cm) に取り、上記と同様に吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注28)} からそれぞれのマンガン相当量を求め、その差を真のマンガン量 (a mg) とし、次式によって試料中のマンガン含有率 (Mn %) を求める。

$$\text{マンガン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200}{V} \times 100$$

注 26) マンガン含有率 0.1% 未満は 100 ml, 0.1 以上 1% 未満は 40 ml, 1 以上 2% 未満は 20 ml, 2 以上 4% 未満は 10 ml, 4 以上 10% 未満は 5 ml とする。

27) 放置しておく、再び溶液が赤紫色となるので手早く行う。

28) 標準マンガン溶液 [0.1 mg Mn/ml, 標準マンガン原液-II (1.0 mg Mn/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0 ~ 20 ml (Mn として 0 ~ 2.0 mg) を段階的にビーカー (300 ml) に正しく取り、硫酸 (1 + 1) 6 ml 及びりん酸 (1 + 1) 10 ml を加え、水で約 60 ml にうすめる。以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、マンガン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

備考 9 マンガン含有率が 10% 以上の試料の場合は、試料溶液 B から 20 ml をビーカー (500 ml) に正しく分取し、硫酸 (1 + 1) 6 ml 及びりん酸 (1 + 1) 20 ml を加え、水で約 200 ml にうすめる。硝酸銀溶液 (1 %) 10 ml 及び過硫酸アンモニウム溶液 (20 %) 10 ml を

加え煮沸する。過硫酸アンモニウムの分解による小さな気ほうが発生しなくなってから、更に約1分間煮沸する。水約50 ml及び硫酸マンガン溶液(1%)1 mlを加え、N/10 しょう酸ナトリウム標準溶液を過マンガン酸イオンの色が消失してから更に約2 ml 過剰に加える(v_1 ml)。直ちにN/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定し^{注29)}、最後の1滴で微紅色に変わった点を終点(v_2 ml)とする。

次式によって試料中のマンガン含有率(Mn%)を求める。

$$\text{マンガン (\%)} = \frac{0.001099 \times (v_1 - v_2)}{W} \times \frac{200}{20} \times 100$$

注 29) 滴定時の液温は60°C以上でなければならない。

8.13 バナジウム

8.12の試料溶液Bから20 mlを分液漏斗(200 ml)に正しく分取し、振り混ぜながら過マンガン酸カリウム溶液(0.3%)を約2分間微紅色を呈するまで滴加する。尿素溶液(10%)5 mlを加えた後、亜硝酸ナトリウム溶液(10%)を1滴ずつ滴加し、よく振り混ぜて微紅色を消失させる。これにりん酸(2+3)15 mlを加えて振り混ぜ、次にタングステン酸ナトリウム溶液(10%)10 mlを正しく^{注30)}加えて振り混ぜる。更に硫酸(1+1)25 mlを加えて振り混ぜた後、流水で冷却する。MIBK 25 mlを正しく加えて約2分間激しく振り混ぜ、静置して2層に分離後、水相は捨てる。分液漏斗の脚部に脱脂綿を詰め、脱脂綿を通してMIBK相の一部を吸収セル(1 cm)に取り、空試験液^{注31)}を対照液として波長440 nm付近の吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注32)}からバナジウム量(a mg)を求め、次式によって試料中のバナジウム含有率(V%)を求める。

$$\text{バナジウム (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200}{20} \times 100$$

注 30) 添加量によって吸光度に差異を生ずる。

31) あらかじめバナジウム含有率を確認して定量値に影響を及ぼさない電解鉄0.60 gをビーカー(200 ml)にはかり取り、塩酸10 mlを加えて加熱分解した後、硝酸5 ml及び過塩素酸20 mlを加えて加熱し、白煙を発生させ、水約50 mlに溶解してメスフラスコ(200 ml)に移し入れ水で定容とする。これから20 mlを正しく分液漏斗(200 ml)に分取し、以下本文と同様に操作する。

32) 電解鉄0.60 g ずつを数個のビーカー(200 ml)にはかり取り、標準バナジウム原液-II(1.0 mg V/ml) 0~10 ml(Vとして0~10.0 mg)を段階的に正しく加え、注31)と同様に操作する。これらの溶液を空試験液を対照液として波長440 nm付近の吸光度を測定し、バナジウム量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

備考10 バナジウム含有率0.1%未満の試料の場合は、次のように操作する。

試料1.0 g(Wg)をビーカー(300 ml)に正しくはかり取り、塩酸20 mlを加えて時計ざらで覆い、水浴上でときどき静かに振り混ぜながら約1時間加熱する。時計ざらを水洗して除

き、これに硝酸 5 ml、ふっ化水素酸約 1 ml 及び硫酸 (1 + 1) 10 ml を加え、砂浴上で加熱して約 10 分間白煙を激しく発生させる。放冷後、水約 30 ml を加え静かに煮沸して可溶性塩を溶解する。沓紙 (5 種 B) で沓過し、温水で数回洗浄する。沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け、主液として保存する。不溶解残さは、沓紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、沓紙を灰化後、硫酸 (1 + 1) で湿し、ふっ化水素酸約 5 ml を加えて蒸発乾固する。冷却後、ピロ硫酸カリウム 1 ~ 3 g を加えて融解する。放冷後、白金るつぼをさき保存した主液の中に入れ、融成物を溶解した後、水洗して取り出す。この溶液を加熱蒸発して約 30 ml とする。冷却後、過マンガン酸カリウム溶液 (0.3%) を滴加し、約 1 分間微紅色を呈させた後、分液漏斗 (200 ml) に尿素溶液 (10%) 及び少量の水で洗い移す。以下、亜硝酸ナトリウム溶液 (2%) 滴加以降の操作を本文と同様に行う。ただし、硫酸 (1 + 1) 添加量は 15 ml とする。また検量線の作成は、電解鉄 0.60 g ずつを数個のビーカー (200 ml) にはかり取り標準バナジウム溶液 [0.1 mg V/ml, 標準バナジウム原液-II (1.0 mg V/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0 ~ 10 ml (V として 0 ~ 1.0 mg) を段階的に正しく加え、以下前記と同様に操作して、それぞれの吸光度を測定し、バナジウム量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

8.14 クロム

試料 0.2 g (Wg) を、あらかじめ無水炭酸ナトリウム 2 g を溶融して内面を覆ったニッケルるつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、過酸化ナトリウム 2 g を加えて混ぜ合わせ、更に少量の過酸化ナトリウムで表面を覆う。初めは低温で加熱し、内容物が液状になった後、温度を高め、暗赤熱で約 3 分間融解する^{注33)}。放冷後、温水約 150 ml を入れたビーカー (300 ml) 中に入るつぼを入れ、融成物を温浸し、るつぼを水洗して取り出す。過酸化ナトリウム約 0.5 g を少量ずつ分けて加え、時計ざらで覆って、ときどきかき混ぜながら約 10 分間静かに煮沸する。放冷後、メスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。

乾いた沓紙 (6 種) で沓過し、初めの沓液は捨て、次の沓液から一定量 (V ml)^{注34)} をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、硫酸 (1 + 9) で中和した後^{注35)}、過剰に 5 ml 加え室温まで冷却する。液量が 50 ml に満たないときは水で約 50 ml にうすめ、ジフェニルカルバジド-エチルアルコール溶液 (0.2%) 3 ml を正しく加えて振り混ぜ、1 分間以上放置して完全に呈色させた後、水で定容とする。この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 540 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注36)} からクロム量 (a mg) を求める。次式によって試料中のクロム含有率 (Cr%) を求める。

$$\text{クロム (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

注 33) 融解の際、ステンレス製やクロムめっきをしたるつぼさみを用いてはならない。

34) クロム含有率 0.25% 未満は 50 ml, 0.25 以上 0.50% 未満は 25 ml, 0.50 以上 1.0% 未満は 10 ml, 1.0 以上 2.5% 未満は 5 ml とする。

35) あらかじめ別に分取量と同量の沓液をビーカー (100 ml) に取り、メチルオレンジ指示薬 1 滴を加え硫酸 (1 + 9) で中和し、消費量を求めておく。

36) クロムを含まない酸化鉄 (III) 0.2 g ずつをニッケルるつぼに取り、以下本文と同様に操作し

て融解する。標準クロム (VI) 溶液〔0.1 mg Cr/ml, 標準クロム (VI) 原液 (1.0 mg Cr/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる〕0～10 ml (Cr として 0～1.0 mg) を段階的に数個のビーカー (300 ml) に正しく取り、温水約 150 ml ずつを入れ、この中に入るつぼを入れて融成物を温浸する。るつぼを水洗して取り出し、煮沸して過酸化物を分解後、冷却してメスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。乾いた沓紙 (6 種) で沓過し、初めの沓液を捨て、次の沓液から 25 ml ずつをメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度とクロム量の関係線を作成して検量線とする。

備考11 試料中にバナジウムを 0.5% 以上含み、しかもその量がクロム含有率の 10 倍以上であるような場合は、沓液から一定量 (V ml)^{注34)} をビーカー (100 ml) に正しく分取し、硫酸 (1+9) で中和後^{注35)}、水酸化ナトリウム溶液 (0.5%) を滴加し、pH メーターを用いて pH 5.3 付近に調節した後、分液漏斗 (200 ml) に移し入れる。オキシシン溶液 (オキシシン 1 g を酢酸 10 ml に溶解し、水で 100 ml にうすめる) 1.0 ml を加えて振り混ぜる。これにベンゼン 20 ml を加えて約 1 分間激しく振り混ぜた後、水相を別の分液漏斗 (200 ml) に移し入れる (有機相は不要)。ベンゼン 20 ml を加えて再び約 1 分間激しく振り混ぜて、バナジウムオキシシン塩を完全に抽出し、水相をビーカー (100 ml) に移し入れる。加温してベンゼンを揮散させた後、液量を約 60 ml とし、冷却後、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、硫酸 (1+9) 5 ml を加えた後、ジフェニルカルバジド-エチルアルコール溶液 3 ml を正しく加え、以下本文と同様に操作する。

8.15 銅

試料 0.5 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、塩酸 15 ml を加えて時計ざらで覆い、水浴上でときどき静かに振り混ぜながら約 1 時間加熱する。時計ざらを水洗して除き、硝酸 5 ml 及び過塩素酸 10 ml を加えて砂浴上で白煙が発生するまで加熱する。再び時計ざらで覆い、約 5 分間加熱を続ける。冷後、時計ざらを水洗して除き、温水約 20 ml を加えて可溶性塩を溶解し、沓紙 (5 種 B) で沓過する。沓紙は温水で十分に洗浄し、沓・洗液はビーカー (300 ml) に受ける^{注37)}。冷却後、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で定容とする。これを試料溶液 C とし、銅及びニッケルの定量に用いる。

試料溶液 C から一定量 (V ml)^{注38)} をメスフラスコ (50 ml) に正しく分取し、くえん酸溶液 (50 w/v%) 2 ml、フェノールフタレイン指示薬 4 滴を加え、振り混ぜながらアンモニア水 (1+1) を滴加し、紅色を呈してから更に 1.5 ml 過剰に加える。エチルアルコール 12 ml を加え 30°C 以下に冷却する。これにビスクロヘキサノンオクサリルジヒドラゾン (以下 BCOD と略記) 溶液^{注39)} 15 ml を加えて振り混ぜ、水で定容とする。約 3 分間放置後^{注40)}、溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、水を対照液として波長 600 nm 付近の吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注41)} から銅量 (a mg) を求め、次式によって試料中の銅含有率 (Cu %) を求める。

$$\text{銅 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{100}{V} \times 100$$

検量線作成時に用いる過塩素酸第二鉄溶液 (6 mg Fe/ml) を、次のように操作して作る。

すなわち、電解鉄 0.60 g をビーカー (200 ml) にはかり取り、塩酸 20 ml を加えて時計ざらで覆い、過酸化水素水数滴を加えて水浴上で加熱溶解する。時計ざらを水洗して除き、過酸化水素水約 5 ml を加えて更に加熱蒸発し、液量を約 5 ml とする。冷却後、塩酸 (2 + 1) 20 ml を用いて分液漏斗 (200 ml) に移し入れ、MIBK 30 ml を加えて約 1 分間振り混ぜる。二層に分離後、水相を捨て、分液漏斗に水約 20 ml を入れて約 1 分間振り混ぜる。水相を元のビーカー (200 ml) に移し入れ、分液漏斗には再び水約 20 ml を入れて約 30 秒間振り混ぜ、水相をビーカー (200 ml) に合わせる (有機相は不要)。塩酸 10 ml を加えて水浴上で蒸発して大部分の MIBK を揮散させた後、硝酸 5 ml 及び過塩素酸 20 ml を加え砂浴上で蒸発し、白煙を発生させる。時計ざらで覆い、更に約 10 分間加熱する。放冷後、水約 30 ml を加えて加温し、可溶性塩を溶解し、冷却後、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で定容とする。

注 37) 不溶解残さ中に銅、ニッケルが含まれるおそれのある場合は、残さを沓紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、乾燥後、低温で灰化する。白金るつぼに硝酸 2 ml、過塩素酸 2 ml 及びふっ化水素酸 5 ml を加え、砂浴上で静かに加熱して白煙を発生させる。冷後、白金るつぼの内壁を水洗し、再び加熱して白煙を発生させた後、少量の温水で洗ってさきの沓・洗液と合わせる。

38) 銅含有率 0.2% 未満は 10 ml、0.2 以上 0.4% 未満は 5 ml とする。

39) BCO_D 0.5 g に少量の水を加えてガラス棒ですりつぶし、エチルアルコール 50 ml 及び約 60°C の温水 400 ml を加えてかき混ぜて溶解し、冷後、水で 500 ml とする。約 1 カ月間安定。

40) 温度の低いほど安定時間は長い。呈色後 10 分間以内に測定した方がよい。

41) 過塩素酸第二鉄溶液 5 ml を数個のメスフラスコ (50 ml) に取り、これに標準銅溶液 [0.02 mg Cu/ml、標準銅原液-I (1.0 mg Cu/ml) を水で正しく 50 倍にうすめる] 0 ~ 5 ml (Cu として 0 ~ 0.10 mg) を段階的に正しく加え、くえん酸溶液 (50 w/v%) 2 ml を加える。以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、銅量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

備考 12 銅含有率 0.4% 以上の試料の場合は、次のように操作する。

試料 1 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、塩酸 20 ml を加え本文と同様に分解する。次に硝酸 5 ml 及び硫酸 (1 + 1) 15 ml を加え、砂浴上で加熱し、白煙が発生してから更に約 20 分間加熱を続ける。冷後、水約 50 ml を加え加温して可溶性塩を溶解する。沓紙 (5 種 B) で沓過し、温塩酸 (1 + 49) で数回洗浄後、温水で十分に洗浄する^{注42)}。沓・洗液はビーカー (500 ml) に受け、水で約 200 ml にうすめる。かき混ぜながらチオ硫酸ナトリウム溶液 (50 w/v%) を滴加し、白色沈殿を生じてから更に 5 ml を過剰に加える。時計ざらで覆い、静かに煮沸して沈殿を凝集させる。時計ざらを水洗して除き、沓紙 (5 種 A) で沓過し、温水で十分に洗浄する。沈殿は沓紙ごと磁器るつぼ (15 ml) に入れ、乾燥後 700°C 以下で灰化する。放冷後、硝酸 (1 + 1) 3 ml 及び硫酸 (1 + 1) 3, 4 滴を加え、白煙が発生するまで加熱する。冷後、少量の水を加えてビーカー (200 ml) に移し入れ、アンモニア水 (1 + 1) を滴加して中和し、更に 2, 3 滴過剰に加える。沓紙 (5 種 A) で沓過し、アンモニア水 (1 + 10) で数回洗浄する (沈殿は不要)。沓・洗液はビーカー (200 ml) に受け、酢酸を滴加して酸性とし、よう化カリウム約 2 g を加える。N/50 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、終点付近で溶液の色が淡黄色になったならば、でんぶん指示薬約 1 ml を加えて滴定を続け、最後の 1 滴で青紫色が消失する点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の銅含有率 (Cu%) を求める。

$$\text{銅 (\%)} = \frac{0.001371 \times v}{W} \times 100$$

注 42) 不溶解残さ中に銅を含むおそれのある場合は、残さを濾紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、低温で濾紙を灰化する。硫酸 (1 + 1) 1 ml とふっ化水素酸 5 ml を加えて砂浴上で加熱し、白煙を発生させる。放冷後、るつぼ内壁を水洗し、再び加熱して白煙を発生させる。冷後、少量の水で溶解して、さきに保存した濾・洗液と合わせる。

8.16 ニッケル

試料溶液 C から一定量 (V ml)^{注43)} を分液漏斗 (100 ml) に正しく分取し、くえん酸溶液 (50 w/v%) 4 ml を加え、リトマス試験紙の小片を入れる。振り混ぜながらアンモニア水 (1 + 1) を滴加して中和し、更に 1 ml 過剰に加える。ジメチルグリオキシム-エチルアルコール溶液 (1%) 2 ml 及びクロロホルム 5 ml を加えて約 30 秒間振り混ぜる。二層に分離後、クロロホルム相を別の分液漏斗 (100 ml) に移し、水相にクロロホルム 3 ml を加えて同様に操作し、更にもう 1 回繰り返す。クロロホルム相を合わせ、塩酸 (1 + 20) 10 ml を加えて約 30 秒間振り混ぜる。二層に分離後、クロロホルム相を別の分液漏斗 (100 ml) に移し、塩酸 (1 + 20) 5 ml を加えて約 30 秒間振り混ぜ、クロロホルムを捨てる。前後 2 回の塩酸抽出液をメスフラスコ (100 ml) に集め、水で約 80 ml にうすめる。塩化アンモニウム溶液 (25%) 10 ml 及び臭素水 (飽和) 2 ml を加え、振り混ぜて約 1 分間放置する。アンモニア水で中和後^{注44)}、過剰に 1 ml 加えて冷却し、ジメチルグリオキシム溶液 [ジメチルグリオキシム 1 g を水酸化ナトリウム溶液 (1%) 100 ml に溶解する] 2 ml を加えて振り混ぜ、水で定容とする。この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 440 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注45)} からニッケル量 (a mg) を求め、次式によって試料中のニッケル含有率 (Ni%) を求める。

$$\text{ニッケル (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{100}{V} \times 100$$

注 43) ニッケル含有率 0.5% 未満は 20 ml, 0.5以上 1% 未満は 10 ml, 1 以上 2% 未満は 5 ml とする。

44) 臭素水の着色が消失する点である。

45) 標準ニッケル溶液 [0.05mg Ni/ml, 標準ニッケル原液-II (1.0mg Ni/ml) を水で正しく 20 倍にうすめる] 0 ~ 10 ml (Ni として 0 ~ 0.50 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、塩酸 (1 + 20) 15 ml 及び塩化アンモニウム溶液 (25%) 10 ml を加え、水で約 80 ml にうすめる。臭素水 (飽和) 2 ml 添加以降の操作を本文と同様に行って吸光度を測定し、ニッケル量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

8.17 す ず

試料 (Wg)^{注46)} を、あらかじめ無水炭酸ナトリウム 2 g を溶融して内面を覆ったニッケルるつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、過酸化ナトリウム 5 ~ 10 g を加えて混ぜ合わせ、更に過酸

化ナトリウム 1～2 g で表面を覆う。初めは低温でときどき振り混ぜながら約 25 分間加熱し、内容物が液状になった後、温度を高め、約 5 分間暗赤熱に保って融解する。放冷後、ニッケルろつぽをビーカー（500 ml）中に置き、温水約 200 ml を加えて時計ざらで覆い、融成物を温浸する。時計ざら及びニッケルろつぽを温水で洗浄して除く。ガラス棒でかき混ぜながら硝酸（1+1）を少量ずつ加え、二酸化炭素の発生がやむまで中和した後、過剰に 20 ml を加える。煮沸しながら過酸化水素水（1+9）を滴加し、マンガ氧化物を分解し、引き続き煮沸して過剰の過酸化水素を分解する。温水で約 350 ml にうすめ、硫酸マンガ溶液（5%）10 ml を加え、静かに煮沸しながら過マンガ酸カリウム溶液（3%）を滴加してかき混ぜ、過マンガ酸イオンの赤紫色が消失してから 3 ml 過剰に加える。二酸化マンガの沈殿が出始めたならば、更に 2 ml を追加し、煮沸を続けて過マンガ酸イオンを完全に分解する。直ちに沔紙（5種B）で沔過し、熱水で3、4回洗浄して硝酸を除去し、沈殿を元のビーカーに洗い移す。温塩酸（1+1）20 ml に過酸化水素水（1+9）数滴を加えて沔紙上に付着している沈殿を溶解し、熱水で洗浄する。沔・洗液は沈殿を入れたビーカーに受ける。この溶液を三角フラスコ（500 ml）に移し入れ、水で約 100 ml とし、塩酸 50 ml 及び硫酸（1+1）50 ml を加え、フラスコの口に漏斗を置き煮沸して過剰の過酸化水素を分解し、常温まで冷却する。この溶液に塩化第二水銀溶液（飽和）1 ml 及び次亜りん酸ナトリウム 5 g^{注47)} を加え、還流冷却器を付けて、二酸化炭素又は窒素を通じながら、約 5 分間煮沸を続ける^{注48)}。これを冷水で 15°C 以下に冷却して還流冷却器を外し、直ちにでんぷん指示薬 5 ml 及びよう化カリウム溶液（5%）5 ml を加え、N/100 よう素標準溶液で滴定する。最後の 1 滴で青紫色を呈した点を終点(v ml) とする。

次式によって試料中のすず含有率 (Sn%) を求める。

$$\text{すず}(\%) = \frac{0.0005935 \times v}{W} \times 100$$

注 46) すず含有率 0.01 以上 0.05% 未満は 3 g, 0.05% 以上は 1 g とする。

47) アルミニウムはく 1 g を約 1 × 3 cm の大きさに折りたたんで用いてもよい。

48) 黒色沈殿を生じたならば、脱脂綿及び少量の沔紙粉末で沔過し、少量の塩酸（1+1）で洗浄し、沔液を三角フラスコ（500 ml）に受け、塩化第二水銀溶液（飽和）及び次亜りん酸ナトリウム添加以降の操作を行う。

8.18 ひ 素

試料 (Wg)^{注49)} をビーカー（200 ml）に正しくはかり取り、王水 30 ml を加えて時計ざらで覆い、水浴上で約 1 時間加熱して分解する。時計ざらを水洗して除き、硫酸（1+1）20 ml を加えて引き続き加熱し白煙を発生させる。冷後、温水約 30 ml を加えて可溶性塩を溶解する。沔紙（5種B）で沔過し、温硫酸（1+100）で十分に洗浄し、沔・洗液はビーカー（300 ml）に受ける^{注50)}。この溶液を加熱して硫酸白煙を発生させて冷却する。水 10 ml 及び塩酸 35 ml を加えて塩類を溶解し、塩化第一すず溶液（塩化第一すず・2 水塩 100 g を塩酸 100 ml に加温して溶解し、金属すず 1 粒を入れて冷暗所に保存する）25 ml を加えて振り混ぜ、直ちに還流冷却器を付け、水浴中に約 30 分間浸して加熱後、冷却する。還流冷却器を取り外し、沈殿をアスベスト^{注51)} を敷いた小形グーチャーろつぽで吸引沔過する。塩酸（1+1）で 5 回、次に水で

8回洗浄する^{注49)}。沈殿をグーチるつぼごとピーカー（300 ml）に入れ、N/50 よう素標準溶液を予想消費量より 3 ml 以上を過剰に正しく加え（ v_1 ml），ガラス棒でアスベストをかき混ぜ、ひ素を完全に溶解する。これに炭酸水素ナトリウム 2 g を加えて水で液量を約 150 ml とし、2～3分間かき混ぜた後、N/50 亜ひ酸標準溶液で滴定する。溶液が淡黄色となつてから、でんぶん指示薬 5 ml を加え、最後の 1 滴で青紫色の消失する点を終点（ v_2 ml）とする。次式によって試料中のひ素含有率（As%）を求める。

$$\text{ひ素 (\%)} = \frac{0.000300 \times (v_1 - v_2)}{W} \times 100$$

注 49) ひ素含有率 0.1 以上 0.3% 未満は 1 g，0.3 以上 0.6% 未満は 0.5 g，0.6% 以上は 0.3 g とする。

50) 不溶解残さは、濾紙ごと磁器るつぼに入れて乾燥し、不溶解残さだけを白金るつぼ（30 ml）に入れる。濾紙は磁器るつぼ中で硝酸で湿して約 400°C で灰化し、残さをさきの白金るつぼに入れる。硫酸（1+1）で湿し、ふっ化水素酸 5 ml を加えて砂浴上で蒸発乾固する。冷後、ピロ硫酸カリウム 1～2 g を加えて、初めは徐々に加熱し、次第に温度を高めて暗赤熱に加熱して融解する。冷後、白金るつぼに少量の温水を加え、水浴上で融成物を加熱溶解し、さきの濾・洗液に合わせる。

51) アスベストは、あらかじめ塩酸（1+1）に浸した後、水で洗浄し 500°C 前後で約 1 時間強熱したものを用いる。

52) 洗浄の終了は、N/50 よう素標準溶液 1，2 滴を試験管に取り、でんぶん指示薬 1 ml を加え、これに洗液の少量を加えて青紫色の消えないことで確かめる。

備考13 ひ素含有率 0.1% 未満の試料の場合は、次のように操作する。

試料（Wg）^{注53)} をピーカー（200 ml）に正しくはかり取り、王水 20 ml を加えて時計ざらで覆い、水浴上で約 1 時間加熱して分解する。時計ざらを水洗して除き、過塩素酸 10 ml を加え、砂浴上で加熱し白煙を発生させる。冷後、温水 20 ml を加えて可溶性塩を溶解し、濾紙（5種B）で濾過し、温過塩素酸（1+50）で数回、更に温水で十分に洗浄する。濾・洗液はピーカー（300 ml）に受け^{注54)}、加熱して白煙を発生させる。冷後、塩酸（5+3）45 ml を用いて分液漏斗（100 ml）に移し入れ、流水で冷却する。三塩化チタン溶液（20%）を溶液が約 1 分間赤紫色を呈するまで滴加し、更に 1 ml 過剰に加える。よう化ナトリウム溶液（75 w/v%）5 ml を加えて振り混ぜ、ベンゼン 20 ml を加えて約 1 分間激しく振り混ぜ、静置した後、水相を捨てる。ベンゼン相に洗浄液〔塩酸（5+3）10+よう化ナトリウム溶液（75 w/v%）1、使用の都度作る〕約 10 ml で 1 回振り混ぜ、水相を捨てる。ベンゼン相に水約 30 ml を加えて振り混ぜ、放置後、水相をメスフラスコ（100 ml）^{注55)}に移し入れる。この溶液に、硫酸（1+10）10 ml 及び過マンガン酸カリウム溶液（0.3%）2 ml を加えてひ素を酸化し、モリブデン酸アンモニウム溶液（1%）7 ml を加えて振り混ぜる。硫酸ヒドラジン溶液（1%）10 ml を加え、水で定容とする。これを水浴中に 3 分間浸して加熱し、モリブデン青を呈色させ、流水で常温まで冷却する。この溶液の一部を吸収セル（1 cm）に取り、水を対照液として波長 840 nm 付近における吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注55)}からひ素量（a mg）を求め、次式によって試料中のひ素含有率（As%）を求める。

$$\text{ひ素 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

- 注 53) ひ素含有率 0.04 以上 0.1% 未満は 0.2 g, 0.04% 未満は 0.5 g とする。
- 54) 注50) と同じ。ただし融解剤にはピロ硫酸ナトリウムを用いる。
- 55) 電解鉄を試料採取量と同量、数個のビーカー (200 ml) にはかり取り、標準ひ素溶液 [0.05 mg As/ml, 標準ひ素原液 (1.0 mg As/ml) を水で正しく 20 倍にうすめる] 0 ~ 4 ml (As として 0 ~ 0.20 mg) を段階的に正しく加える。以下、王水 20 ml 添加以降の操作を備考 13 と同様に行ってモリブデン青を呈色させる。これらの溶液を水を対照液として波長 840 nm 付近で吸光度を測定し、吸光度とひ素量の関係線を作成して検量線とする。

9. マンガン鉱石の分析方法

9.1 序 論

マンガン鉱石は、II. 20.1 で述べたように酸化物、炭酸塩、けい酸塩などの鉱物から成っているが、主要な鉱物には、緑マンガン鉱 manganosite MnO 、軟マンガン鉱 pyrolusite $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、水マンガン鉱 manganite MnOOH 、硬マンガン鉱 psilomelane $(\text{Mn}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Co})_2 \cdot \text{Mn}_8\text{O}_{16} (\text{OH})_4$ 、菱マンガン鉱 rhodochrosite MnCO_3 、ばら輝石 rhodonite MnSiO_3 などである。

マンガンは、堆積作用の過程で化学的に容易に濃集する。このことは、世界の主要なマンガン鉱床がすべて化学的堆積性鉱床又は残留性鉱床であることでもよく理解される。化学的堆積性鉱床の例としては、世界最大の Chiaturi 及び Nikopol (いずれもソ連) が挙げられる。これらは、いずれも軟マンガン鉱を主要鉱物とし、魚卵状を呈し、漸新期の砂質粘土層中に存在し、浅海性の堆積性鉱床とみなされ、Mn 46 ~ 48%, SiO_2 10% 以下の高品位鉱床で、数億トンの鉱量を有している。

堆積性鉱床は、あらゆる地質時代のものであり、世界各地に分布している。

マンガン資源のもう一つの重要な鉱床型は、風化残留性鉱床である。これは、含マンガン堆積岩が風化作用によって二次的にマンガン濃集したもので、軟マンガン鉱と硬マンガン鉱を主要鉱物としている。この種の重要な鉱床はインド、ガーナ、ブラジル、南アフリカ共和国、オーストラリアに知られている。これら大陸におけるマンガンの総鉱量は 2×10^9 トンと推定されている。

また近年注目されているのは、海洋底に存在するマンガンの団塊状堆積物である。太平洋底だけでも約 1.7×10^{12} トンのマンガン団塊の採取が可能であると推定されており、その開発が将来の大問題となっている。太平洋のマンガン団塊中のマンガン含有量は、かなりばらつきがあるが、平均 Mn 21%, Fe 12%, Ni 0.66%, Cu 0.42%, Co 0.31% で、ニッケル、コバルト、銅の資源としても重要である。

わが国にも多数のマンガン鉱床が知られており、全土にわたって分布している。堆積性鉱床

としては、現世火山に関連する沈殿鉱床（島根県三瓶山^{さんべ}など）、新第三系のいわゆるグリーンタフ地域の層状鉱床（青森県津軽地方、石川県能登地方）、中生層・古生層中のけい岩と砂岩、輝緑凝灰岩などに伴う鉱床（岩手県北部北上地方、群馬-栃木県、長野県、岐阜県、京都府丹波地方、滋賀県彦根地方、山口県玖珂地方、愛媛県宇和島地方、高知県、大分県、宮崎県西臼杵地方、熊本県人吉地方など）、変成岩中に含まれる鉱床（福島県阿武隈山地、愛知県段戸地方、愛媛県、長崎県西彼杵地方）などがある。特に中生層・古生層中の鉱床は数多く知られ、わが国のマンガン生産の主力をなしていた。野田玉川（岩手県）、加蘇（栃木県）、浜横川（長野県）がこの種の代表的な鉱山である。

一方、分布は狭いが、比較的規模の大きい鉱床を形成するものとして、熱水性鉱脈型鉱床がある。稲倉石、今井石崎、上国、大江、八雲、美利加（北海道道南地区）、河津（静岡県）などが代表的で、菱マンガン鉱を主体とするものと、酸化マンガン鉱を主体とするものがある。

マンガン鉱石中に含まれる不純物は、鉱床のタイプ、鉱物の種類、産地などにより異なるが、カルシウム、バリウム、鉄、二酸化けい素、硫黄、アルミニウム、りん、チタン、マグネシウムなどのほか、銅、亜鉛、鉛、ニッケル、コバルト、ひ素、モリブデン、タングステンなどである。

マンガン鉱石の用途は、日本では全需要量の95%以上が鉄鋼部門で、化学工業用その他は5%以下である。鉄鋼部門に用いられる鉱石は通称「金属マンガン鉱」と呼ばれ、そのうち約90%は合金鉄用であり、残り約10%が製鉄用、製鋼用に用いられる。品位的にはマンガン35%以上、二酸化けい素15%以下、硫黄3%以下、りん0.1%以下の高品位鉱はフェロマンガング及び製鋼用に、マンガン35%以下の低品位鉱はシリコマンガング及び製鉄用に用いられる。鉄鋼部門以外では、乾電池、化学薬品、ガラスその他の工業用及び農業用などを含め、広い用途がある。

現在、日本においては需要量に対して生産量が少ないため、オーストラリア、南アフリカ共和国、ガボン、インド、ソ連、ブラジルなどから全需要量の約80%が輸入されている。

9.2 分析方法概論

マンガン鉱石の公定分析法としては、日本工業規格 JIS M 8203-1969 に分析方法通則、8231～8240-1969 に化合物、マンガン、活性酸素、鉄、二酸化けい素、りん、いおう、酸化アルミニウム、酸化カルシウムの9成分の定量方法が規定されており、また国際標準化機構 ISO の R 309～323-1963, 548～553-1966, 619～621-1967 に付着水、二酸化けい素、活性酸素、全鉄、二酸化炭素、ニッケル、コバルト、ひ素、酸化アルミニウム、全マンガン、硫黄、りん、銅、鉛、酸化バリウム、化合物、チタン、亜鉛、酸化カルシウム及び酸化マグネシウム、バナジウム、クロム、金属鉄の定量方法が規定されている。

ここで述べる分析方法は、前述の JIS に規定された方法に多少の変更を加えたものである。すなわち、JIS 法においては、各成分それぞれ別個に試料を採取して分析するが、本法では、二酸化けい素、マンガン、鉄、酸化カルシウムを同一試料から分取して定量すること、酸化カルシウム定量におけるマンガンの分離は、JIS 法では磁気水銀陰極法を用いているが、本法ではアンモニア水-過硫酸アンモニウムによる分離法にしたこと、更にしゅう酸カルシウムとして沈殿分離の操作を省略し、直接 EDTA 滴定法にしたことなどである。分析方法の概略は次

の通りである。

化合水 試料を燃焼炉中で強熱し、化合水を過塩素酸マグネシウムに吸収させ、その増量から定量する。

二酸化けい素 試料を酸分解し、残さをふっ化水素酸で処理して重量法で定量する。

マンガン 試料溶液にビスマス酸ナトリウムを加えてマンガンを過マンガン酸に酸化し、硫酸第一鉄アンモニウムの小過剰を加えてこれを還元し、過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定する。あるいは試料溶液を酸化亜鉛で中和後、過マンガン酸カリウム標準溶液で直接滴定する。

活性酸素（二酸化マンガン） 試料にしゅう酸ナトリウム及び硫酸を加えて加熱分解し、過剰のしゅう酸ナトリウムを過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

鉄 試料溶液を塩化第一すずで還元し、過剰の塩化第二水銀を加えた後、硫酸及びりん酸を加えて、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。あるいは試料溶液を塩酸ヒドロキシルアミンで還元後、pHを調節し、*o*-フェナントロリンで呈色させ、吸光度を測定する。

酸化カルシウム 試料溶液をアンモニア水で中和し、過硫酸アンモニウムを加えて酸化し、アンモニア水でアルカリ性としてマンガン、鉄などを除去する。これに水酸化カリウムを加えてpHを13以上に調節し、シアン化カリウム、トリエタノールアミンで妨害元素をマスクングし、NN指示薬を加えてEDTA標準溶液で滴定する。

酸化アルミニウム 試料を分解後、アンモニア水で中和し、酢酸酸性で酢酸アンモニウムを加えて鉄、アルミニウムなどを沈殿分離する。この沈殿を塩酸に溶解し、水酸化ナトリウム溶液中に注ぎ込み、鉄などを沈殿させて沝過する。沝液のpHを約3に調節し、Cu-PAN指示薬を加え、EDTA標準溶液で滴定する。

りん 試料を分解し、残さを分離した後、アンモニア水で中和し、溶液中に適量の硝酸を加え、液温を50°Cに調節して、モリブデン酸アンモニウムを加えてりんモリブデン酸アンモニウムを沈殿させて沝過する。この沈殿を小過剰の水酸化ナトリウム標準溶液に溶解し、過剰の水酸化ナトリウムを硝酸標準溶液で逆滴定する。

硫黄 試料を分解後、二酸化けい素を除去し、これに塩化バリウムを加えて硫酸バリウムを沈殿させ、強熱してその重量をはかる。

本分析方法には述べていないが、マンガン鉱石中には不純物としてまだ数多くの成分が含まれるので、銅、酸化マグネシウム、ひ素、ニッケル、鉛、コバルトについて、分析方法の概略のみを紹介する。

銅 0.1%以上の試料には容量法が適用できる（II. 12. 4. 1参照）。

吸光光度法は、試料を塩酸で分解し、硝酸及び塩素酸カリウムで酸化し、大部分のマンガン沈殿させて沝過する。沝液の一定量を分取し、くえん酸を加え、アンモニア水で中和後、ニッケル、コバルトをEDTAでマスクングし、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えて黄色を発色させる。これを四塩化炭素で抽出し、420 nm付近で吸光度を測定する。

酸化マグネシウム 酸化カルシウムと同様に操作してマンガン、鉄などを分離する。緩衝溶液（pH 10）を加えてpHを調節し、アスコルビン酸を還元剤として加えた後、シアン化カリウム、トリエタノールアミンで妨害元素をマスクングし、BT指示薬を加え、EDTA標準溶液で滴定し、酸化カルシウムとの含量を求め、酸化カルシウム量を差し引いて酸化マグネシウ

ム量を求める。

ひ素 試料を塩酸及び硝酸で分解し、硫酸を加え、加熱して白煙を発生させ、水及び塩酸で溶解し、硫酸ヒドラジン及び臭化カリウムを加え、蒸留装置を用いてひ素を蒸留する。留出液に硝酸を加えて蒸発乾固した後、モリブデン酸アンモニウム-硫酸ヒドラジンを加えメスフラスコに移し、加温して呈色させた後、定容とし、600～710 nm で吸光度を測定する（II. 2. 3 及び II. 2. 5 参照）。

ニッケル 試料を硫酸及び過酸化水素水で分解し、白煙を発生させる。冷後、水を加えて加温溶解した後、沝過する。沝液に臭素酸カリウムを加えて煮沸し、大部分のマンガンを沈殿させて沝過する。沝液に酒石酸、水酸化ナトリウム、臭素水及びジメチルグリオキシムを加えて呈色させ、425 nm 付近の吸光度を測定する（II. 23. 3. 3参照）。

鉛 試料を塩酸で分解し、蒸発乾固後、塩酸及び水を加えて溶解し、硫酸銅を加え、硫化水素で鉛及び銅を硫化物として沈殿分離する。これを硝酸と硫酸に溶解し、加熱して白煙を発生させる。硫酸鉛の沈殿を沝過し、酢酸アンモニウム-酢酸抽出液で溶解した後、XO を指示薬として EDTA 標準溶液で滴定する（II. 25. 4参照）。

コバルト 試料を塩酸で分解した後、アンモニア水で中和し、塩酸で弱酸性とする。これに酢酸ナトリウム及びニトロソ R 塩を加えて煮沸し、硝酸酸性とした後、定容とし、425 nm 付近の吸光度を測定する（II. 10. 4参照）。

なお、最近、資源として取り上げられているマンガンノジュールは、試料中に海水の塩分を含み、吸湿性なので、分析試料を次のようにして調製する。

塊状試料を水道水中に 48 時間、蒸留水中に 24 時間浸漬して脱塩・洗浄する。水を切り、風乾後、粉碎し、105～110°C の空気浴中で 2 時間乾燥する。

分析方法は通常のマンガン鉱石と同様に行う。

9.3 化 合 水

1. 14参照

9.4 二酸化けい素

試料 1 g (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、塩酸 15 ml を加えて加熱分解し^{注1)}、次に硝酸 3 ml を加え、引き続き加熱して蒸発乾固し、そのまま 120°C に約 30 分間保つ。冷却後、塩酸 (1 + 1) 30 ml を加えて加熱し、更に水約 30 ml を加えて溶解した後、直ちに沝紙 (5 種 C) で沝過し、初めは温塩酸 (1 + 10) で、次いで温水で十分に洗浄する。沝・洗液はビーカー (300 ml) に受け、マンガン、鉄及び酸化カルシウムの定量用に保存する。

残さは、沝紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、乾燥後、強熱灰化し、約 6 倍量の融解剤 (無水炭酸ナトリウム 1 + 無水炭酸カリウム 1) を加えて融解する。冷却後、白金るつぼをビーカー (300 ml) に入れ、温水約 60 ml で温浸し、白金るつぼを水洗して取り出す。直ちに酸性となるまで塩酸 (1 + 1) を加え、更に硫酸 (1 + 1) 20 ml を加えて砂浴上で加熱し、白煙を発生させた後、そのまま約 15 分間加熱を続ける。

冷却後、塩酸 (1 + 4) 50 ml を加え、速やかに加熱溶解した後^{注2)}、直ちに沝紙 (5 種 B)

で汙過し、初めは温塩酸（1 + 9）で洗液に鉄イオンの反応が認められなくなるまで洗浄し、次いで温水で十分に洗浄する。汙・洗液は、さきに保存した溶液に合わせ、冷却後、メスフラスコ（500 ml）に移し入れ^{注3)}、水で定容とする。これを試料溶液Aとし、マンガン、鉄及び酸化カルシウムの定量に用いる。

残さは、汙紙ごと白金るつぼ（30 ml）に入れ、徐々に加熱して灰化した後、約 1000°C で強熱し、デシケーター中で放冷後、重量をはかる。この操作を恒量（ w_1 g）となるまで繰り返す。次に残さを硫酸（1 + 1）2, 3 滴で湿し、ふっ化水素酸 5 ml を加えて加熱し、二酸化けい素を揮散させる。これを約 1000°C で約 5 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量（ w_2 g）をはかる^{注3)}。

次式によって試料中の二酸化けい素含有率（SiO₂%）を求める。

$$\text{二酸化けい素（\%）} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

- 注 1) 二酸化マンガンを含むときは、過酸化水素水（1 + 5）5 ml を加える。
2) 長時間煮沸すると、二酸化けい素が再び可溶性となるので、煮沸はなるべく短時間にする。
3) 二酸化けい素の残さを、硫酸-ふっ化水素酸処理したときに、残さのあるときは、ピロ硫酸カリウム融解を行い、温浸後、塩酸を加えて酸性とし、さきに保存した試料溶液に合わせる。

備考 1 酸によって完全に分解する試料は、残さを融解合剤で融解する操作を省略し、直ちに白金るつぼに入れ、恒量になるまで強熱を繰り返し、以下本文に従って操作し、二酸化けい素を定量する。

備考 2 チタンの含有量が特に多い場合は、試料を塩酸及び硝酸で加熱分解した後、硫酸（1 + 1）20 ml を加えて白煙が生ずるまで加熱し、更に 30 分間加熱を続ける。冷却後、塩酸（1 + 4）50 ml を加えて溶解し、汙紙（5 種 B）で汙過し、初めは温塩酸（1 + 10）で、次いで温水で十分に洗浄し、以下本文に従って操作する。

備考 3 ばら輝石など、酸に不溶な試料は、酸分解操作を省略し、試料を直接白金るつぼに取り、融解操作から始める。

9.5 マンガン

9.5.1 ビスマス酸ナトリウム法

9.4 で作成した試料溶液Aから、50 ml をビーカー（300 ml）に正しく分取し、硫酸（1 + 1）10 ml を加え、加熱して硫酸白煙を発生させて放冷した後、硝酸（1 + 3）約 100 ml を加え、加熱して溶解する。

ビスマス酸ナトリウムを少量ずつ加えて過マンガン酸イオンの紫紅色を呈色させ、約 1 分間煮沸して二酸化マンガンのかっ色沈殿を生成させる。次に、なるべく少量の過酸化水素水（1 + 9）を滴加して二酸化マンガンの沈殿を溶解した後、数分間煮沸して過剰の過酸化水素を分解し、20°C 以下に冷却する。この際、液量が 100 ml に満たないときは、硝酸（1 + 3）を加えて液量を約 100 ml とする。

次にビスマス酸ナトリウム 2 ~ 3 g を一度に加えて約 1 分間十分に振り混ぜ、水約 100 ml を加える。静置後、ガラス汙過器（G 4）で三角フラスコ（500 ml）に汙過し、硝酸（1 + 50）

で洗浄し、洗液が無色になった後、更に2, 3回洗浄する。

涙・洗液に N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を加え、過マンガン酸イオンの紅色が消失した後、更にその 5~10 ml を過剰に正しく加え (v_1 ml), 直ちに N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、微紅色となった点を終点 (v_2 ml) とする。

次式によって試料中のマンガン含有率 (Mn%) を求める。

$$\text{マンガン (\%)} = \frac{0.001099 \times (v_1 - v_2)}{W} \times \frac{500}{50} \times 100$$

9.5.2 過マンガン酸カリウム直接滴定法

9.4 で作成した試料溶液 A から一定量 (V ml)^{注4)} をビーカー (300 ml) に正しく分取し、硫酸 (1+1) 5 ml を加え、加熱蒸発して硫酸白煙を激しく発生させる。

冷後、水約 100 ml を加えて加温溶解する。これに酸化亜鉛乳液 (酸化亜鉛に水を加えて十分にかき混ぜる) を少量ずつ加えて中和し、更に小過剰加えて煮沸する。生じた沈殿及び過剰の酸化亜鉛を涙紙 (5 種 A) で涙過し、温水で十分に洗浄する。

涙・洗液は三角フラスコ (500 ml 又は 1 l) に受け、酸化亜鉛乳液 1, 2 滴を加えて煮沸し、直ちに N/10 に過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。滴定は当初数 ml ずつ標準溶液を滴加し、十分に振り混ぜた後静置し、上澄み液が微紅色に着色したことを確かめる。着色した後は 1 分間煮沸し、着色が消失したならば再び滴定と煮沸を繰り返し、終点の近くでは 0.1 ml ずつ標準溶液を滴加する。1 分間煮沸しても上澄み液の微紅色が消えない点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中のマンガン含有率 (Mn%) を求める。

$$\text{マンガン (\%)} = \frac{0.001648 \times v}{W} \times \frac{500}{V} \times 100$$

注 4) マンガン含有率が 30% 以上のときは 50 ml, 30% 未満のときは 100 ml とする。

9.6 活性酸素 (二酸化マンガン)

試料 0.5 g (W g) を三角フラスコ (500 ml) に正しくはかり取り、しゅう酸ナトリウム溶液 (2%) 50 ml を正しく加え、更に温硫酸 (1+4) 50 ml を加え、漏斗で覆い、ときどき振り混ぜながら水浴上で加熱分解する。残さが無色となった後、熱水を加えて液量を約 200 ml とし、60~70°C に保ちながら N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、最後の 1 滴で微紅色となった点を終点 (v_1 ml) とする。

別に前記のしゅう酸ナトリウム溶液 25 ml を三角フラスコ (500 ml) に正しく取り、熱水 25 ml と温硫酸 (1+4) 50 ml を加え、60~70°C に保ちながら N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、最後の 1 滴で微紅色を呈する点を終点 (v_2 ml) とする。

次式によって試料中の活性酸素含有率 (O%) あるいは二酸化マンガン含有率 ($\text{MnO}_2\%$) を求める。

$$\text{活性酸素 (\%)} = \frac{0.000800 \times (2v_2 - v_1)}{W} \times 100$$

$$\text{二酸化マンガン (\%)} = \frac{0.004347 \times (2v_2 - v_1)}{W} \times 100$$

9.7 鉄

鉄含有率 2 % 以上の場合には容量法を、2 % 未満の場合には吸光光度法を適用する。

9.7.1 重クロム酸カリウム滴定法

9.4 で作成した試料溶液 A から 100 ml をビーカー (500 ml) に正しく分取し、加熱蒸発して液量を約 20 ml とし、熱いうちにビーカー壁に付着している塩化鉄を少量の熱塩酸 (1 + 10) で洗い落とす。直ちにビーカーを静かに振り混ぜながら塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 10 g を熱塩酸 10 ml に溶解し、冷却後、水で 100 ml とする。金属すず 2, 3 粒を加えておく) を滴加し、塩化第二鉄の黄色が消失してから 1 滴過剰に加える。冷水で十分に冷却後、塩化第二水銀溶液 (飽和) 5 ml を一度に加えて振り混ぜ、約 5 分間放置する。

この溶液に混酸 (硫酸 3 + りん酸 3 + 水 14) 30 ml を加え、水で約 200 ml とし、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬数滴を加え、直ちに N/10 重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、終点近くで溶液の色が緑色から青緑色に変わり、最後の 1 滴で紫色を呈する点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の鉄含有率 (Fe %) を求める。

$$\text{鉄 (\%)} = \frac{0.005585 \times v}{W} \times \frac{500}{100} \times 100$$

9.7.2 o-フェナントロリン吸光光度法

9.4 で作成した試料溶液 A から一定量 (V ml)^{注5)} をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 5 ml を加えて振り混ぜる。くえん酸ナトリウム溶液 (25%) 10 ml を加え、次いで p-ニトロフェノール指示薬数滴を加える。これにアンモニア水 (1 + 1) を滴加して淡黄色となるまで中和し、更に淡黄色が無色になるまで塩酸 (1 + 1) を滴加する。振り混ぜながら o-フェナントロリン溶液 (0.1%) 5 ml を加え、30 分間放置して鉄を完全に呈色させ、水を加えて定容とする。

この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 510 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注6)} から鉄量 (a mg) を求め、次式によって試料中の鉄含有率 (Fe %) を求める。

$$\text{鉄 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{500}{V} \times 100$$

注 5) 鉄含有率 0.5% 未満は 50 ml, 0.5 以上 2.5% 未満は 10 ml, 2.5 以上 5% 未満は 5 ml とする。

注 6) 標準鉄溶液 [0.10 mg Fe/ml, 標準鉄原液 (1.0 mg Fe/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0 ~ 5 ml (Fe として 0 ~ 0.50 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 5 ml を加え, 以下本文に従って操作し, 鉄量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

9.8 酸化カルシウム

9.4 で作成した試料溶液 A から 200 ml をビーカー (500 ml) に正しく分取し, 塩化アンモニウム 5 g を加え, かき混ぜながらアンモニア水 (1 + 1) を滴加し, わずかに沈殿が生ずるまで中和する。これに過硫酸アンモニウム 3 ~ 4 g 及び塩酸 2, 3 滴を加えてマンガン及び鉄の沈殿を溶解した後, 再びアンモニア水 4 ~ 6 ml を加えて加熱し, 水酸化物を沈殿させ, 静置して沈降させる。これを沓紙 (5 種 A) で沓過し, 温塩化アンモニウム溶液 (2%) で 5, 6 回洗浄する。沓・洗液はビーカー (500 ml) に受け, 主液として保存する。

沈殿は洗びんを用い, 少量の水で元のビーカーに洗い落とし, 塩酸 (1 + 4) 30 ~ 35 ml に臭素水 5 ml を加えた溶液を加え, 加温して沈殿を溶解する。沓紙は, 温塩酸 (1 + 50) で 3, 4 回, 温水で 4, 5 回洗浄し, 元のビーカーに受ける。この溶液に塩化アンモニウム 5 g を加え, 以下前記と同様に操作して水酸化物を再沈殿させ, 元の沓紙で沓過し, 温塩化アンモニウム溶液 (2%) で 8 ~ 10 回洗浄する。沓・洗液は, さきに保存した主液に合わせる。

この溶液を加熱蒸発して液量を約 300 ml とし, 室温に冷却する。次に還元剤としてアスコルビン酸約 0.1 g を加え, かき混ぜて溶解した後, pH メーターを用い, 水酸化カリウム溶液 (50 w/v%) を pH 13^{注7)} になるまでかき混ぜながら加える。これにトリエタノールアミン (1 + 3) 2 ml 及びシアン化カリウム溶液 (5%) 2 ml を加えた後, NN 指示薬約 0.05 g を加え, N/100 EDTA 標準溶液で滴定し, 溶液の色が赤紫色から完全に青色に変わった点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の酸化カルシウム含有率 (CaO%) を求める。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.001402 \times v}{W} \times \frac{500}{200} \times 100$$

注 7) pH を 13 に調節する際, NN 指示薬をさきに加えておくと, NN 指示薬は pH 13 以下では青色を呈するので, 赤桃色に変わるまで水酸化カリウム溶液 (50 w/v%) を加えれば, pH メーターなしに行うことができる。

9.9 酸化アルミニウム

試料 0.5 g (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り, 塩酸 30 ml を加えて加熱分解し^{注1)}, 硝酸 5 ml を加えて引き続き加熱蒸発して液面に皮膜を生じさせる。これに塩酸 (1 + 1) 30 ml を加えて加熱し, 更に水約 30 ml を加えて約 5 分間煮沸する。これを沓紙 (5 種 B) で沓過し, 塩酸 (1 + 50) で数回, 次いで熱水で数回洗浄し, 沓・洗液を主液として保存する。

残さは, 沓紙ごと白金のつぼ (30 ml) に入れ, 乾燥後, 強熱灰化し冷却する。約 10 倍量の

無水炭酸ナトリウムを加えて融解し、冷却後、温水で溶かし、塩酸（1+1）で中和後、さきに保存した主液に合わせる。この溶液を加熱蒸発して液量を約 100 ml とし、冷却後、かき混ぜながらアンモニア水（1+1）を加え、わずかに沈殿を生じさせ、次に酢酸 2, 3 滴を滴加し、更に酢酸アンモニウム溶液（25%）10 ml を加えた後、約 3 分間煮沸する。しばらく静置して沈殿の沈降するのを待ち、沓紙（5種B）で沓過し、温水で1回洗浄する。

沈殿を元のビーカーに洗い落とし、少量の温塩酸（1+2）で溶解する。沓紙は初め温塩酸（1+50）で、次いで温水で十分に洗浄し、元のビーカーに受ける。この溶液を再び前記と同様に操作して再沈殿させ、元の沓紙で沓過し洗浄する。なお沓・洗液は前記の沓・洗液と合わせ、加熱蒸発して液量を約 150 ml とし、沈殿が生じないことを確かめる^{注8)}。

沈殿を元のビーカーに洗い落とし、少量の温塩酸（1+1）に溶解し、沓紙は、温塩酸（1+50）及び温水で数回洗浄し、この溶液を主液として保存する。沓紙は、白金るつぼ（30 ml）に入れ、乾燥後、強熱灰化し、冷却後、5倍量のピロ硫酸カリウムを加えて融解し、水及び少量の塩酸に溶解して主液に合わせる。この溶液を加熱蒸発して液量を約 10 ml とし、熱水酸化ナトリウム溶液（4%）100 ml を入れてあるビーカー（300 ml）中に激しくかき混ぜながら少量ずつ滴加し、鉄などの水酸化物を沈殿させる。沓紙パルプ少量を加えてかき混ぜた後、沓紙（5種B）で沓過し、水酸化ナトリウム溶液（1%）で5回洗浄する。沓・洗液はビーカー（500 ml）に受け、塩酸（1+1）を加えて中和し、更に過剰に 5 ml 加える。これに酢酸アンモニウム溶液（25%）10 ml を加え、pH メーターを用い、塩酸（1+1）と酢酸アンモニウム溶液（25%）で pH を 3.0±0.2 に調節した後、溶液を煮沸し、Cu-PAN 指示薬 5 滴を加え、直ちに M/100 EDTA 標準溶液で、溶液が赤色から黄色となるまで滴定する。溶液を煮沸し、再び赤色にもどったならば滴定を続け、1分間煮沸しても赤色にもどらない点を終点（ v_1 ml）とする。

別に空試験として、さきに使用した水酸化ナトリウム溶液（4%）100 ml をビーカー（300 ml）に取り、リトマス試験紙を用いて塩酸（1+1）で中和し、更に過剰に 5 ml 加える。酢酸アンモニウム溶液（25%）10 ml を加え、以下前記と同様に操作して M/100 EDTA 標準溶液で滴定する（ v_2 ml）。

次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率（ $Al_2O_3\%$ ）を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.00051 \times (v_1 - v_2)}{W} \times 100$$

注 8) 沈殿が生じたときは、これを沓過し、温水で十分に洗浄する。沈殿は、なるべく少量の塩酸（1+1）に溶解し、主液に合わせる。

9.10 り ん

試料^{注9)} 1g (Wg) をビーカー（300 ml）に正しくはかり取り、塩酸 20 ml を加え、時計ざらで覆い、徐々に加熱して分解した後、硝酸 5 ml 及び過塩素酸 5 ml を加えて加熱蒸発して白煙を発生させ、更に約 10 分間加熱を続ける。

冷却後、時計ざらを水洗して除き、温水約 30 ml を加えて加熱し、更に硫酸第一鉄アンモニウムの結晶を少量ずつ加えてかき混ぜ、二酸化マンガ及び可溶性塩などを溶解し、更に硝酸

20 ml を加えて加熱し、鉄などを酸化する。沝紙パルプ少量を加え、沝紙（5種A）で沝過し、温硝酸（1+50）で洗液に鉄イオンが認められなくなるまで洗浄し、更に温水で2、3回洗浄する。沝・洗液は三角フラスコ（500 ml）に受け、主液として保存する。

残さ^{注10)}は沝紙ごと白金るつぼ（30 ml）に入れ、乾燥後、強熱灰化し、冷却後、硝酸 5 ml、ふっ化水素酸 5 ml 及び硫酸（1+1）5 ml を加え、加熱して白煙を十分に発生させる。冷却後、水を加えて可溶性塩を溶解する。不溶解物を認めたときは、沝紙（5種B）で沝過し、温水で十分に洗浄し、沝・洗液は主液に合わせる。

この溶液を加熱蒸発して約 60 ml とし、冷却後、アンモニア水を水酸化鉄などの沈殿がわずかに生ずるまで加え、直ちに硝酸 5 ml を加えて振り混ぜて沈殿を溶解し、水で液量を約 100 ml とする。これを約 50°C に加温し、約 50°C に加温したモリブデン酸アンモニウム溶液〔モリブデン酸アンモニウム・4水塩 40 g を温水 300 ml とアンモニア水 80 ml に溶解し、冷却後、これを少量ずつ硝酸（1+1）600 ml 中にかき混ぜながら注加する。50°C に数時間放置し、沝過して使用する〕100 ml を加えて約 5 分間激しく振り混ぜた後、約 50°C の水浴中に約 1 時間静置する。沝紙パルプ少量を加えて沝紙（5種B）で沝過し、フラスコ及び沈殿を硝酸（1+50）で、洗液に鉄イオンが認められなくなるまで洗浄する。次いで硝酸（1+5000）でフラスコ内を 3 回、沈殿を 5 回洗浄し、更に硝酸カリウム溶液（1%）でフラスコ内を 2 回、沈殿を 1 回洗浄する。

沈殿を沝紙ごと元のフラスコに移し、二酸化炭素を含まない水約 50 ml を加え、強く振り混ぜて沝紙を十分に破壊した後、N/10 水酸化ナトリウム標準溶液の小過剰（ v_1 ml）を正しく加え、よく振り混ぜて沈殿を完全に溶解する。これにフェノールフタレイン指示薬 3、4 滴を加え、N/10 硝酸標準溶液で滴定し、最後の 1 滴で微紅色が消失する点を終点（ v_2 ml）とする。

次式によって試料中のりん含有率（P%）を求める。

$$\text{りん (\%)} = \frac{0.0001347 \times (v_1 - v_2)}{W} \times 100$$

注 9) 多量の有機物、炭酸塩、硫化物を含む場合は、試料 1 g (Wg) を磁器るつぼに正しくはかり取り、700~750°C で約 30 分間強熱した後放冷し、試料をビーカー（300 ml）に移し入れ、以下本文に従って操作する。

10) 残さ中に、りんが含まれていないことがわかっている試料では、残さ処理を省略してよい。

9.11 硫 黄

試料 1 g (Wg) をあらかじめ炭酸ナトリウムを溶融して内面を覆ったニッケルるつぼ（30 ml）に正しくはかり取り、約 10 倍量の融解合剤（過酸化ナトリウム 1 + 無水炭酸ナトリウム 1）を加えてよくかき混ぜ、加熱融解する。放冷後、るつぼごとビーカー（500 ml）に入れ、時計ざらで覆い、熱水約 150 ml を加えて融成物を溶解し、時計ざらを水洗して除き、るつぼを温水で洗って取り出す。次にエチルアルコール 5 ml を加えて約 5 分間煮沸し、静置後、沝紙（5種B）で沝過し、炭酸ナトリウム溶液（2%）で十分に洗浄する。

沝・洗液はビーカー（500 ml）に受け、塩酸を加えて中和し、更に 10 ml を過剰に加える。この溶液を磁器蒸発ざら（径 15 cm）に移し、加熱蒸発して乾固した後、約 110°C で約 30 分

間加熱する。冷却後、塩酸（1+1）5 ml 及び温水約 100 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解し、少量の沝紙パルプを加え、沝紙（5種B）で沝過し、塩酸（1+50）で十分に洗浄する。沝・洗液はビーカー（500 ml）に受け、水を加えて約 250 ml とする。

この溶液を 60～70°C に加温し、かき混ぜながら温塩化バリウム溶液（10%）を滴加し、十分にかき混ぜる。水浴上で 60～70°C に約 2 時間静置した後、一週間放置する。

これを沝紙（6種）で沝過し、塩化バリウム塩酸溶液〔塩化バリウム・2水塩 1g を塩酸（1+50）1 l に溶解する〕でビーカー壁を 1 回洗浄してから沈殿を沝紙上に洗い移し、更に沈殿を 2, 3 回洗浄する。次いで温水で、洗液に鉄イオンを認めなくなるまで洗浄する。

沈殿は、沝紙ごと重量既知（ w_1 g）の白金のつぼ（30 ml）に入れ、低温で灰化した後、約 800°C で強熱して恒量（ w_2 g）を求める^{注11）}。

次式によって試料中の硫黄含有率（S%）を求める。

$$\text{硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

注 11) 硫酸バリウムの沈殿が、チタンを含むおそれのある場合、又は着色した場合には、次のように再沈殿操作を行う。硫酸バリウムの沈殿に炭酸ナトリウム約 2g を加え、かき混ぜて融解する。冷却後、熱水約 50 ml で融成物を溶解して沝過し、炭酸ナトリウム溶液（2%）で十分に洗浄する。この沝・洗液を塩酸で弱酸性とした後、約 70°C に加温し、これに温塩化バリウム溶液 5 ml を徐々に加えて十分にかき混ぜ、一週間静置して硫酸バリウムを沈殿させる。以下本文に従って操作し、硫黄を定量する。

備考 4 バリウム又は 0.5% 以上のチタンを含有しない試料では、融解操作を省き直接酸分解法を用いる。すなわち、試料 1g (Wg) をビーカー（300 ml）に正しくはかり取り、塩酸 20 ml、硝酸 5 ml を加え、更に塩素酸カリウム約 1g を加えて加熱分解し、液量約 10 ml になるまで蒸発濃縮し、これに塩酸 30 ml を加えて加熱乾固する。110°C で約 30 分間加熱して放冷後、塩酸（1+1）5 ml と温水約 100 ml を加えて可溶性塩を溶解し、以下本文に従って操作する。

10. クロム鉱石の分析方法

10.1 序 論

クロムを含む鉱物は、かなりあるが、多量に濃集して鉱石となり得るものは、クロム鉄鉱 chromite FeCr_2O_4 だけである。クロム鉄鉱の理論値は、酸化クロム Cr_2O_3 67.90% (Cr として 46.46%)、酸化第一鉄 FeO 32.10% である。しかし実際にはマグネシオクロマイト magnesiochromite MgCr_2O_4 との固溶体で産出する。酸化クロム含有率は 35～50% 程度のものが多く、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化けい素などを含んでいる。したがってクロム鉱石の定量成分としては、酸化クロム、酸化第一鉄、酸化マグネシウム、酸化アルミニ

ウム、二酸化けい素のほか、用途によってはりん、硫黄などが含まれる。

クロム鉱石について、鉱物、産状、用途などの概略を述べる。

さきにも述べたように、クロム鉱石はクロム鉄鉱を主とする鉱石であるが、クロム鉄鉱は、マグネシオクロマイトと固溶体をなして存在している場合が多い。また両鉱物とも、クロムはアルミニウムと同形置換している場合がある。この場合、 Cr_2O_3 が50%以上のものをクロム鉄鉱、50%未満でアルミニウムやマグネシウムを多く含む鉱物をピコタイト picotite と称している。

クロム鉱床には、マグマ分化鉱床、末期マグマ鉱床、風化残留鉱床、砂鉱床の4種のタイプがある。このうち、現在重要なものは前二者で、世界の主要鉱床は、すべてこのタイプに属し、ダナイト、かんらん岩、ジャ紋岩などの超苦鉄質岩中に存在する。マグマ分化鉱床では、鉱体は、はん状、しま状を呈し、マグマ末期鉱床では、レンズ状、脈状で存在し、母岩と明瞭な境をなしている。一般に、クロムとマグネシウムに富む高品位鉱はダナイト中に、アルミニウムに富む低品位鉱はかんらん岩中に産する傾向がある。風化残留鉱床として重要なものは、ラテライト鉱床 (IV. 2.6参照) で、クロム鉄鉱は粒状又は小塊状で産する。

クロム鉄鉱鉱床は広く分布しているが、生産量の80%以上は南アフリカ共和国、ソ連、トルコ、南ローデシア、フィリピンのわずか5カ国で占められており、地域的に偏在している資源の一つである。特に南アフリカ共和国の Bushveld 岩体は、世界でも特異な火成岩として知られ、この岩体に含まれるクロムの埋蔵量は数千億トンにも達し、近い将来には世界のクロム鉄鉱の生産量の大半を占めるものと予想されている。

わが国のクロム鉄鉱鉱床は、北海道、山陰地方に多く、四国、九州にも若干分布するが、現在稼行しているのは、広瀬、若松（鳥取県）、高瀬（岡山県）の3鉱山だけで、耐火物用クロム鉱石が採掘されている。しかし生産量は少なく、需要量の約5%に過ぎず、鉄鋼用はもち論のこと、耐火物用もほとんどが南アフリカ共和国、フィリピン、ソ連、インドなどからの輸入に頼っている。

クロム鉱石の用途は、鉄鋼用、耐火物用、化学用に大別される。鉄鋼用は、ステンレス鋼、耐熱鋼など特殊鋼製造原料のフェロクロムを作るために用いられるもので、酸化クロム48%以上、クロムと鉄の比が3:1以上のものでなければならず、りん及び硫黄は0.02%以下のものが適している。耐火物用は、「クロムれんが」として各種炉の内張りに用いられるものがほとんどである。この場合は、酸化クロム30%以上、酸化アルミニウム20~28%、酸化マグネシウム17~23%、二酸化けい素5%以下のものが好まれる。化学用は、重クロム酸カリウム又はナトリウムとして皮革のなめし、めっき原料、顔料などに、又は酸化クロムとして顔料、着色剤などに用いられる。この場合は、酸化クロムとして50%以上のものでなければならず、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化第一鉄、二酸化けい素などは少ないほどよい。

10.2 分析方法概論

クロム鉱石の公定分析方法としては、日本工業規格 JIS M 8261-1969「クロム鉱石分析方法通則」、JIS M 8262~8268-1969「クロム鉱石中の酸化クロム、鉄、二酸化けい素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、りん、いおう定量方法」が規定されているが、これらは主に

鉄鋼用クロム鉱石を対象としたものである。別に JIS R 2901-1971「耐火物用クロム鉱石の化学分析方法」があり、強熱減量、酸化クロム、二酸化けい素、酸化アルミニウム、酸化第一鉄（全鉄）、酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの7成分の定量方法が規定されている。

鉄鋼用と耐火物用とは、分解方法、分離操作など幾分異なった方法が用いられているので、ここでは両者を分けて各成分の定量方法を記述する。

クロム鉱石は、塩酸、硝酸にはほとんど溶解しないが、硫酸と過塩素酸、又は硫酸とりん酸で加熱すると溶解する。過酸化ナトリウム融解は、クロム鉱石の非常によい分解法であるが、るつぼがかなり溶解するので、その素材が影響を及ぼすような成分の定量には注意を要する。このほか、炭酸ナトリウムとほう酸の合剤で融解する方法がある。いずれにせよ、クロム鉱石は分解しにくい鉱石なので、分析試料は、あらかじめ十分に粉砕し、粒径 0.074 mm (200 メッシュ) 以下にしておく必要がある。

またクロム鉱石中の鉄は、酸化第一鉄として含まれている。しかし、ピコタイト原鉱石の場合は、クロム(Ⅲ)が鉄(Ⅲ)を置換し得るので、酸化第二鉄として含まれることも考えられるが、実際には、これらをすべて全鉄として定量する。

鉄鋼用クロム鉱石は、次のようにして分析する(10.3.1~10.3.8参照)。

酸化クロム 試料を過酸化ナトリウムで融解して硫酸酸性溶液とし、クロムを完全に6価に酸化した後、鉄(Ⅱ)イオンでクロム(Ⅲ)イオンに還元し、過剰の鉄イオンを重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。

全鉄 試料を過酸化ナトリウムで融解した後、塩酸に溶解し、鉄をアンモニア水で水酸化物として沈殿させて塩酸に溶解し、再びアンモニア水で水酸化物として沈殿させて塩酸に溶解し、塩化第一すずで還元後、塩化第二水銀を加え重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。

二酸化けい素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムは、同一の試料から定量する。

二酸化けい素 試料を硫酸と過塩素酸で加熱分解し、白煙を発生させた後、塩酸を加えて加熱し、大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させて汙過する。不溶解残さをふっ化水素酸で処理し、その重量差から定量する。

酸化アルミニウム 二酸化けい素定量のときの汙液に、ふっ化水素酸処理の残さをピロ硫酸アルカリ塩で融解して加える。この溶液にアンモニア水を加えて鉄などと共に沈殿させ、汙過する。沈殿を塩酸に溶解し、水酸化ナトリウムで鉄などを沈殿させて汙過し、汙液を弱酸性とし、Cu-PAN を指示薬として EDTA 標準溶液で滴定して求める。

酸化マグネシウム アンモニア水で鉄などを沈殿させたときの汙液を一定量とし、試料溶液 A とする。その一定量を分取して pH を約 13 とし、EGTA 溶液で酸化カルシウムを予備滴定する。さきの分取量と同量の試料溶液 A を取り、予備滴定量より小過剰の EGTA 溶液を加えて酸化カルシウムをマスクングし、pH を約 10 とし、BT を指示薬とし、EDTA 標準溶液で滴定して求める。

酸化カルシウム 試料溶液 A から、一定量を分取し、pH を約 10 とし、BT を指示薬とし、EDTA 標準溶液で滴定し、酸化マグネシウムと酸化カルシウムの含量を求め、これから酸化マグネシウム量を差し引いて求める。

りん 試料を過酸化ナトリウムで融解し、硫酸に溶解後、一定量を分取して亜硫酸ナトリウムで鉄などを還元し、モリブデン酸アンモニウム及び硫酸ヒドラジンを加え、モリブデン青

を呈色させて、吸光度を測定する。

硫黄 試料を過酸化ナトリウムで融解し、温水中に溶解後、沝過し、沝液を塩酸酸性とし、過酸化水素水でクロムを還元した後、乾固し、塩酸に溶解して不溶解残さを沝過し、沝液に塩化バリウムを加えて硫酸バリウムを沈殿させ、重量法で求める。

耐火物用クロム鉱石は次のようにして分析する（10.4.1～10.4.8参照）。

強熱減量 試料を約 1000°C に強熱し、減量をはかる。

酸化クロム及び全鉄 鉄鋼用クロム鉱石の場合と同様にして求める。

二酸化けい素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム及び酸化チタンは同一試料から定量する。

二酸化けい素 試料をピロ硫酸ナトリウムで融解し、硫酸に溶解する。加熱して白煙を発生させた後、水を加えて不溶解残さを沝過する。不溶解残さのふっ化水素酸処理を行い、その重量差から定量する。

酸化アルミニウム 二酸化けい素定量のときの沝液に、過塩素酸を加えて加熱し、クロムを酸化した後、塩酸を加え、MIBK で大部分のクロム及び鉄を抽出分離する。水相を加熱して白煙を発生させた後、水で一定量とし、試料溶液 B とする。試料溶液 B から一定量を分取し、pH を約 3 に調節後、EDTA 溶液の過剰量を加えて煮沸し、アルミニウムキレートを作成する。これを冷却してヘキサミンを加えた後、XO を指示薬として亜鉛標準溶液で逆滴定する。この場合、Cu-PAN 指示薬による直接滴定は困難である。

酸化マグネシウム及び酸化カルシウム 試料溶液 B を一定量分取し、アンモニア水を加えて水酸化物の沈殿を分離した沝液を一定量とする。これからそれぞれ一定量を分取し、鉄鋼用クロム鉱石の場合と同様に操作して求める。

二酸化チタン 試料溶液 B から一定量を分取し、過酸化水素水を加えて黄色を呈色させ、吸光度を測定して求める。

10.3 鉄鋼用クロム鉱石の分析方法

10.3.1 酸化クロム

試料 0.2 g (Wg) をアルミナるつぼ又はニッケルるつぼ^{注1)} (30 ml) に正しくはかり取り、過酸化ナトリウム約 5 g のうち、2/3 量をるつぼを少し傾けて回転させながら少量ずつ加え、試料と混ぜ合わせ、その表面に残りの 1/3 量を加えて覆う。るつぼをゆっくりと揺り動かしながら^{注2)}、低温で内容物が液状になるまで加熱する。次に約 600°C で約 5 分間るつぼを揺り動かしながら完全に融解する。放冷後、るつぼを熱水^{注3)} 約 150 ml を入れたビーカー (500 ml) に入れ、直ちに時計ざらで覆う。激しい反応が終ったならば、水浴上に約 15 分間放置した後、冷却する。時計ざらを手洗して取り除き、ガラス棒でかき混ぜながら注意して硫酸 (1 + 1) を滴加して中和する。過剰に約 20 ml を加えた後、るつぼを温水で洗浄して取り除き、時計ざらで覆って約 10 分間静かに煮沸する。時計ざらを温水で洗浄して取り除き、過マンガン酸カリウム溶液 (0.3%) 0.5 ml を加え^{注4)}、次に硝酸銀溶液 (0.5%) 10 ml、過硫酸アンモニウム溶液 (20%) 15 ml を加え、温水で約 200 ml とする。この溶液を過マンガン酸イオンの紅色を保つことに注意しながら約 5 分間煮沸し、過剰の過硫酸アンモニウムを分解する。塩化ナトリウム溶液 10 ml を加え、煮沸して過マンガン酸イオンを分解した後、引き続き 2 ～ 3 分間煮沸

し、発生した塩素を完全に除去する。

冷却した後、N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を加えてクロム (VI) イオンを還元し、更に過剰に 5~10 ml を加える (v_1 ml)。りん酸 (1+1) 5 ml 及びジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬 3, 4 滴を加え、N/10 重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、溶液の緑色が紫色に変わった点を終点 (v_2 ml) とする。

次式によって試料中の酸化クロム含有率 ($\text{Cr}_2\text{O}_3\%$) を求める。

$$\text{酸化クロム (\%)} = \frac{0.002533 \times (v_1 - v_2)}{W} \times 100$$

- 注 1) ニッケルるつぼは、あらかじめ無水炭酸ナトリウムの少量 (例えば約 1 g) を溶融し、るつぼの内面を融成物の薄層で覆っておくとよい。また、るつぼばさみは、クロム含有のものを使ってはならない。
- 2) アルミナるつぼを用いるときは、加熱中にするつぼばさみではさむとるつぼにき裂を生じることがあるので、粘土三角架などに乗せて揺り動かすようにし、直接るつぼばさみでるつぼをはさまない方がよい。もしるつぼを直接はさむときは、るつぼばさみの先端を十分に加熱して、るつぼの温度と変わらないようにしてから用いる。
- 3) 冷水を用いると、クロム (VI) イオンがクロム (III) イオンに還元されることがある。
- 4) 試料中にマンガンが多く含まれていて、既に紫紅色を呈しているときは加えなくてもよい。

10.3.2 鉄

試料 0.25~0.50 g^{註5)} (Wg) をアルミナるつぼ又はニッケルるつぼ^{註4)} (30 ml) に正しくはかり取り、過酸化ナトリウム約 5 g を用い、10.3.1 と同様に操作して融解する。放冷後、るつぼを温水約 100 ml を入れたビーカー (300 ml) に入れ、直ちに時計ざらで覆う。激しい反応が終った後、時計ざらを水洗して取り除き、ガラス棒でかき混ぜながら注意して塩酸 (1+1) を滴加して中和する。過剰に約 10 ml 加えた後、るつぼを水洗して取り除き、時計ざらで覆って約 5 分間静かに煮沸する。時計ざらを水洗して取り除き、アンモニア水 (1+1) を滴加して中和し、更に 5 ml を過剰に加えて約 3 分間静かに煮沸する。静置して沈殿が沈降した後、沓紙 (5 種 A) で沓過し、温水で 3, 4 回洗浄する。沈殿は、温水で元のビーカー (300 ml) に洗い落とし、塩酸 (1+1) 5 ml を加え、加温して溶解する。水で約 100 ml にうすめ、再びアンモニア水 (1+1) を滴加して中和し、更に過剰に 5 ml を加える。過酸化水素水 (1+9) 数滴を加えて約 3 分間静かに煮沸する。静置して沈殿が沈降した後、元の沓紙で沓過し、温水で数回洗浄する。沈殿は、温水で再び元のビーカーに洗い移し、塩酸 (1+1) 5 ml をビーカー壁に沿って加え、付着している沈殿を溶解し、この溶液を元の沓紙で沓過し、沓紙上に残った沈殿を溶解する。沓紙は温塩酸 (1+10) で数回、更に温水で数回洗浄する。沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け、水浴上で蒸発して 20 ml 以下とし、ビーカー壁を温水で洗浄する。加熱して直ちに塩化第一すず溶液 [塩化第一すず・2 水塩 10g を熱塩酸 (1+1) 20 ml に溶解し、水で 100 ml にうすめる] を鉄 (III) イオンの黄色が消失するまで振り混ぜながら滴加し、過剰に 1 滴を加える。冷却後、塩化第二水銀溶液 (飽和) 5 ml を一度に加えて振り混ぜ、3~5 分間放置する。硫酸 (1+1) 5 ml 及びりん酸 (1+1) 5 ml を加え、水で約 100 ml にうすめる。ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬 3, 4 滴を加え、N/10

重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、溶液が紫色に変わった点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の鉄含有率 (Fe%) を求める。

$$\text{鉄 (\%)} = \frac{0.005585 \times v}{W} \times 100$$

なお酸化第一鉄 (FeO) として表示する場合は次の式で求める。

$$\text{酸化第一鉄 (\%)} = \text{鉄 (\%)} \times 1.286$$

注 5) 鉄含有率 10% 未満のときは 0.5 g, 10% 以上のときは 0.25 g とする。

10.3.3 二酸化けい素

試料 0.5 g (W g) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硫酸 (1 + 1) 10 ml 及び過塩素酸 20 ml を加え、砂浴上で加熱し白煙を発生させ、クロムが酸化されて溶液が赤色を呈するまで加熱する。少し冷却後、塩酸 5 ml を加えて加熱し、大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させ、引き続き約 10 分間白煙を激しく発生させる。放冷後、水約 50 ml を加え、加温して可溶性塩類を溶解し、沔紙 (5 種 B) で沔過する。不溶解残さは完全に沔紙上に移し、初め温塩酸 (1 + 10) で数回、次に熱水で十分に洗浄する。沔・洗液はビーカー (300 ml) に受け、保存しておく。

不溶解残さは、沔紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、低温で沔紙を灰化した後、ピロ硫酸ナトリウム 2 ~ 3 g を加え、熱板上で水分を揮散させた後、内容物が飛散ないように注意しながら暗赤熱程度に加熱して融解する。放冷後、温硫酸 (1 + 9) 50 ml を入れたビーカー (200 ml) 中に白金るつぼを浸し、加温して融成物を溶解する。白金るつぼは温水で洗浄して取り除く。この溶液を砂浴上で加熱して白煙を発生させる。冷却後、水約 50 ml を加えて加温し、沔紙 (5 種 B) で沔過し、残さを完全に沔紙上に移し、温塩酸 (1 + 10) で数回、更に温水で十分に洗浄する。沔・洗液はビーカー (300 ml) に受け、さきに保存したビーカー (300 ml) 中の沔・洗液と合わせて保存しておく。残さは、沔紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、初めは低温で加熱して沔紙を灰化した後、1000 ~ 1050°C で約 30 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量をはかる。15分間ずつ強熱、放冷を繰り返して恒量 (w_1 g) を求める。次に白金るつぼ内の不純二酸化けい素を硫酸 (1 + 1) 2, 3 滴で湿し、ふっ化水素酸 5 ml を加えて砂浴上で加熱し、蒸発乾固する。1000 ~ 1050°C で約 10 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。白金るつぼ中の残さは、酸化アルミニウムなどの定量用に保存しておく。

次式によって試料中の二酸化けい素含有率 (SiO₂%) を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

10.3.4 酸化アルミニウム

10.3.3 で二酸化けい素を定量した後の白金るつぼに、ピロ硫酸ナトリウム 1 g を加え、熱板

上で水分を揮散させた後、内容物が飛散しないように注意しながら暗赤熱程度に加熱して融解する。放冷後、融成物に水約 10 ml、硫酸 (1 + 1) 1 ml を加え、加温して溶解し、10.3.3 で保存したビーカー (300 ml) 中の汙・洗液に合わせる。

この溶液を水浴上で約 150 ml になるまで蒸発し、過酸化水素水 2, 3 滴を加えて加熱し、残存した微量のクロムを完全に還元した後、約 10 分間煮沸を続けて過剰の過酸化水素を分解する。次にかき混ぜながらアンモニア水を滴加し、溶液がわずかに濁り始めたならば、アンモニア水 (1 + 1) をアンモニア臭がするまで滴加し、更に 2 ~ 3 ml 過剰に加えて 2 ~ 3 分間静かに煮沸する。水酸化物の沈殿が沈降した後、汙紙 (5 種 A) で汙過し、温塩化アンモニウム溶液 (2 %) で数回洗浄する。汙・洗液はビーカー (500 ml) に受け、主液として保存する。沈殿は、温水で元のビーカーに洗い移し、塩酸 (1 + 1) 20 ml を加え、加温して溶解する。この溶液を水で約 100 ml にうすめ、かき混ぜながらアンモニア水 (1 + 1) を滴加して鉄及びアルミニウムを再沈殿させる。沈殿は、元の汙紙を用いて汙過し、温塩化アンモニウム溶液 (2 %) で数回洗浄する。汙・洗液は、さきに保存した主液と合わせ、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムの定量用に保存する。

沈殿は、温水で元のビーカーに洗い移し、塩酸 (1 + 1) 10 ml を加え、加温して溶解する。元の汙紙で汙過し、温塩酸 (1 + 10) で十分に洗浄する。汙・洗液はビーカー (300 ml) に受け、冷却後、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で定容とする。これから 20 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、水で約 100 ml にうすめ、水酸化ナトリウム溶液 (10%) を滴加して中和し、更に過剰に 10 ml を加え^{注 6)}、数分間静かに煮沸する。汙紙 (5 種 A) で汙過し、温水酸化ナトリウム溶液 (1 %) で十分に洗浄する (沈殿は不要)。汙・洗液はビーカー (300 ml) に受ける。リトマス試験紙を用いてこの溶液を塩酸 (1 + 1) で中和し、塩酸 (1 + 1) を過剰に約 2 ml 加えて 1 ~ 2 分間煮沸する。放冷後、酢酸アンモニウム溶液 (25%) 10 ml を加え pH メーターを用い、塩酸 (1 + 1) と酢酸アンモニウム溶液 (25%) で、pH を 3.0 ~ 3.3 に調節する。Cu-PAN 指示薬数滴を加えて煮沸し、直ちに M/50 EDTA 標準溶液で溶液が赤色から黄色になるまで滴定する。溶液を煮沸し、再び赤色にもどったならば滴定を続け、1 分間煮沸しても赤色にもどらない点を終点 (v_1 ml) とする。

別に空試験として、さきに使用した水酸化ナトリウム溶液 (10%) と同量をビーカー (300 ml) に取り、水で約 100 ml にうすめ、リトマス試験紙を用いて塩酸 (1 + 1) で中和し、更に過剰に 2 ml を加える。酢酸アンモニウム溶液 (25%) 10 ml を加え、以下前記と同様に操作して M/50 EDTA 標準溶液で滴定する (v_2 ml)。

次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 (Al_2O_3 %) を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.001020 \times (v_1 - v_2)}{W} \times \frac{100}{20} \times 100$$

注 6) 全使用量を記録しておく。

10.3.5 酸化マグネシウム

10.3.4 で保存した溶液をメスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とし、試料溶液 A とする。

これから、まず予備滴定に 25 ml をビーカー (500 ml) に正しく分取し、トリエタノールア

ミン(1+2) 5 ml 及びシアン化カリウム溶液(5%) 2 ml を加え、水で約 350 ml にうすめる。水酸化カリウム溶液(25%) を加えて pH を 12.5 ~ 13.0 に調節し^{注7)}、NN 指示薬約 0.05 g を加え、ガラス棒でかき混ぜながら EGTA 溶液 [M/50, EGTA 7.6 g を温水酸化ナトリウム溶液(0.1 N) 200 ml に溶解し、水で 1 l にうすめる] で溶液が赤色から完全な青色に変わるまで滴定する (a ml)。

次に本滴定として、試料溶液 A から 25 ml をビーカー(300 ml) に正しく分取し、トリエタノールアミン(1+2) 5 ml 及びシアン化カリウム溶液(5%) 2 ml を加え、水で約 100 ml にうすめる。EGTA 溶液を ($a+0.5$) ml 加えた後、緩衝溶液(pH 10, 塩化アンモニウム 70 g を水に溶かし、アンモニア水 570 ml を加えて水で 1 l にうすめる) 約 10 ml 及び BT 指示薬 2, 3 滴を加えて、M/50 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近では十分に振り混ぜながらゆっくりと滴定し、溶液が赤色から完全に青色になった点を終点 (v_1 ml) とする。

次式によって試料中の酸化マグネシウム含有率(MgO%) を求める。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.000860 \times v_1}{W} \times \frac{250}{25} \times 100$$

注 7) アルカリブルーなどの pH 試験紙で確かめる。通常 8 ~ 10 ml を加えればよい。

10.3.6 酸化カルシウム

10.3.5 で作成した試料溶液 A から 25 ml をビーカー(300 ml) に正しく分取し、トリエタノールアミン(1+2) 5 ml 及びシアン化カリウム溶液(5%) 2 ml を加え、水で約 100 ml にうすめる。緩衝溶液(pH 10, 10.3.5参照), 約 10 ml 及び BT 指示薬 2, 3 滴を加え、M/50 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近では十分振り混ぜながらゆっくりと滴定し、溶液が赤色から完全に青色になった点を終点 (v_2 ml) とする。この滴定値は酸化マグネシウムと酸化カルシウムの含量である。

10.3.5 で酸化マグネシウムに要した EDTA 滴定量 (v_1 ml) を用い、次式によって試料中の酸化カルシウム含有率(CaO%) を求める。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.001122 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{25} \times 100$$

10.3.7 リ ン

試料 1 g (Wg) をアルミナるつぼ(30 ml) に正しくはかり取り、過酸化ナトリウム約 10 g のうち、3/4 量をるつぼを少し傾けて回転させながら少量ずつ加え、試料と混ぜ合わせ、その表面に残りの 1/4 量を加えて覆う。るつぼをゆっくりと揺り動かしながら^{注8)} 低温で内容物が液状になるまで加熱する。次に約 600°C で約 5 分間るつぼを動かしながら完全に融解する。放冷後、るつぼを温水約 100 ml を入れたビーカー(300 ml) に入れ、直ちに時計ざらで覆う。激しい反応が終ったならば、水浴上に約 15 分間放置した後、冷却する。時計ざらを水洗して取り除き、ガラス棒でかき混ぜながら注意して硫酸(1+1) 20 ml を加える。るつぼを水で洗浄して取り除き、冷却後、メスフラスコ(250 ml) に移し入れ、水で定容とする。

これから 25 ml をメスフラスコ(100 ml)^{注9)} に正しく分取し、温水約 30 ml を加えて振り混

ぜ、亜硫酸水素ナトリウム溶液（10%）10 ml を加え、沸騰水浴中で約 20 分間加熱する。モリブデン酸アンモニウム-硫酸ヒドラジン混液^{注9)} 15 ml を加えて振り混ぜ、再び沸騰水浴中で 40 分間以上加熱する。室温まで冷却した後、水で定容とする。この溶液の一部を吸収セル（1 cm）に取り、波長 820 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注10)} からりん量（*a* mg）を求め、次式によって試料中のりん含有率（P%）を求める。

$$\text{りん (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{25} \times 100$$

注 8) メスフラスコ（100 ml）は、あらかじめ沸騰水浴中に浸漬、冷却を繰り返して容積変化の小さいものを用いる。なおこの処理を行ったものは、常温で用いるメスフラスコとは区別しなければならない。

9) モリブデン酸アンモニウム・4水塩 25 g を温水約 300 ml に溶かし、冷却後、硫酸（1+1）650 ml を加え、水で 1 l としたものの 2 容と、硫酸ヒドラジン溶液（0.15%）1 容とを使用直前に混ぜ合わせる。

10) 標準りん溶液〔0.01 mg P/ml、標準りん原液（1.0 mg P/ml）を水で正しく 100 倍にうずめる〕0～10 ml（P として 0～0.10 mg）をメスフラスコ（100 ml）に段階的に正しく取り、温水約 30 ml を加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、りん量と吸光度との関係線を作成して、検量線とする。

10.3.8 硫 黄

試料 1 g（Wg）をニッケルるつぼ（30 ml）^{注1)} に正しくはかり取り、過酸化ナトリウム約 10 g を用い、10.3.7 と同様に操作して融解する。放冷後、るつぼを温水約 100 ml を入れたビーカー（300 ml）に入れ、直ちに時計ざらで覆う。激しい反応が終った後、るつぼを温水で洗浄して取り除き、時計ざらで覆ったまま約 5 分間静かに煮沸する。放置して沈殿が沈降した後、時計ざらを手洗して除き、沓紙（5 種 B）で沓過し、温炭酸ナトリウム溶液（2%）で十分に洗浄する（沈殿は不要）。沓・洗液はビーカー（300 ml）に受け、ガラス棒でかき混ぜながら塩酸を加えて中和し、更に 10 ml 過剰に加える。次に過酸化水素水約 5 ml を滴加し、時計ざらで覆い、加熱してクロムを完全に還元する。時計ざらを手洗して除き、水で磁器蒸発ざら（径 12 cm）に洗い移し、水浴上で蒸発乾固する^{注11)}。直ちに熱板又は砂浴上で 110～130°C で約 30 分間加熱する。放冷後、塩酸（1+1）10 ml 及び温水 70～80 ml を加え、加温して可溶性塩を溶解し、沓紙粉末の適量を加えて沓紙（5 種 B）で沓過し、温塩酸（1+50）で十分に洗浄する。沓・洗液はビーカー（500 ml）に受け、水を加えて約 250 ml とする。この溶液を 60～70°C に加温し、かき混ぜながら温塩化バリウム溶液（10%）10 ml を滴加する。時計ざらで覆い、水浴上に 2～3 時間放置後、一夜間放置する。時計ざらを除き、沈殿を沓紙（6 種）で沓過し、沈殿を温塩化バリウム塩酸溶液^{注12)} で完全に沓紙上に移す。沈殿は温塩化バリウム塩酸溶液で数回洗浄する。この沓・洗液は捨てる。次に温水で洗液に塩化物イオンの認められなくなるまで洗浄し、沓紙上の沈殿は保存しておく。洗液はビーカー（300 ml）に受け、塩化バリウム溶液（10%）2 ml を加え、水浴上で蒸発乾固する。冷後、塩酸（1+1）2 ml 及び温水 25 ml を加え、時計ざらで覆い、水浴上で 2～3 時間放置後、沓紙（6 種）で沓過し、温水で洗液に塩化物イオンが認められなくなるまで洗浄する。沈殿は、さきに保存した

沈殿と共に濾紙ごと重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 ml) に入れ、低温で濾紙を灰化した後、約 800°C で約 30 分間強熱する。デシケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中の硫黄含有率 (S%) を求める。

$$\text{硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

注 11) この間、先端を平らにしたガラス棒で析出塩類を押しつぶし、けい酸の脱水を効果的にするとよい。

12) 塩化バリウム・2水塩 1 g を塩酸 (1 + 50) 1 l に溶解する。

10.4 耐火物用クロム鉱石の分析方法

10.4.1 強熱減量

試料 1 g (Wg) を重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 ml)^{注13)} に正しくはかり取り、少しすき間を開けてふたをし、初めは低温で加熱し、次第に温度を高めて 1000 ~ 1050°C で約 30 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量をはかる。約 15 分間ずつ強熱を繰り返し、恒量 (w_2 g) を求める。

次式によって強熱減量 (Ig. loss%) を求める。

$$\text{強熱減量 (\%)} = \frac{(W + w_1) - w_2}{W} \times 100$$

注 13) 重量既知の磁器るつぼを用いてもよい。

10.4.2 酸化クロム

10.3.1 参照

10.4.3 鉄

10.3.2 参照

10.4.4 二酸化けい素

試料 0.5g (Wg) を白金るつぼ^{注14)} (30 ml) に正しくはかり取り、ピロ硫酸ナトリウム約 10 g を加え、熱板上で十分に水分を揮散させた後、内容物が飛散しないように注意しながら初めは低温で加熱し、次第に温度を高めて完全に融解する。放冷後、温水約 50 ml 及び硫酸 (1 + 1) 10 ml を入れたビーカー (200 ml) に白金るつぼを入れ、加温して融成物を溶解する。るつぼを水洗して取り除き、溶液を白金ざら (100 ml)^{注14)} に洗い入れ、砂浴上で加熱して硫酸白煙を激しく発生させる。放冷後、注意して水約 50 ml を加えて溶解し、加温した後、濾紙 (5種 B) で濾過する。不溶解残さを熱塩酸 (1 + 50) で数回、更に熱水で十分に洗浄する。濾・洗液はビーカー (300 ml) に受け、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム及び二酸化チタンの定量用に保存する。

不溶解残さを濾紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、乾燥後、低温で濾紙を灰化した後、1000

～1050°Cで1時間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量 (w_1 g) をはかる。不溶解残さ(不純二酸化けい素)を硫酸(1+1)数滴で湿し、ふっ化水素酸5～10 mlを加えて砂浴上で蒸発乾固する。1000～1050°Cで約5分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。白金るつぼ中の残さは、酸化アルミニウムなどの定量用に保存しておく。

次式によって試料中の二酸化けい素含有率($\text{SiO}_2\%$)を求める。

$$\text{二酸化けい素}(\%) = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

注 14) 磁製のものを用いてもよい。

備考 ピロ硫酸ナトリウムで融解しにくい試料の場合には、次のように操作する。

試料0.5 g (W g) を白金るつぼ(30 ml)に正しくはかり取り、脱水ほう酸ナトリウム2 gを加えてよく混ぜ合わせ、無水炭酸ナトリウム3 gで覆う。初めは低温で加熱し、徐々に温度を高めて30～60分間強熱し、完全に融解する。放冷後、温水約50 mlを入れたビーカー(200 ml)中に入るつぼを入れ、硫酸(1+1)15 mlを徐々に加えて加温し、融成物を溶解する。白金るつぼを水洗して取り出し、溶液を白金ざら^{注14)}(100 ml)に洗い移し、砂浴上で徐々に加熱して硫酸白煙を発生させる。冷却後、メチルアルコール10 mlを加え、水浴上で注意して蒸発し、ほう酸を除去する。この操作を2回繰り返す。ほう酸及びメチルアルコールを完全に除去した後、硫酸(1+1)約5 mlを追加し、再び砂浴上で加熱して白煙を約10分間発生させる。放冷後、注意して水約50 mlを加えて溶解し、沓紙(5種B)で沓過する。沈殿は、初め温硫酸(1+100)で数回、更に温水で十分に洗浄する。沓・洗液はビーカー(300 ml)に受けて保存しておく。

不溶解残さは、沓紙ごと白金るつぼ(30 ml)に入れ、以下本文と同様に操作して二酸化けい素を定量する。

10.4.5 酸化アルミニウム

10.4.4で二酸化けい素を定量した後の白金るつぼに、ピロ硫酸ナトリウム約1 gを加えて融解し、放冷後、少量の温水に溶解して、さき保存した溶液と合わせる。これに過塩素酸約10 mlを加え、砂浴上で加熱して白煙を発生させ、クロムが酸化されて溶液が赤色を呈するまで加熱する。放冷後、水約50 mlを加えて加温し、可溶性塩類を溶解した後、冷却し、分液漏斗(300 ml)に洗い移す。塩酸40 mlを加えて振り混ぜる。これにMIBK^{注15)}100 mlを加えて約20秒間激しく振り混ぜる。静置して2層に分離後、下層の水相を元のビーカーに移し入れる(有機相は不要)。水浴上で加温して大部分のMIBKを揮散させた後、過酸化水素水(1+9)約5 mlを加えて砂浴上で加熱し、硫酸白煙を発生させて過剰の酸を除く。冷後、注意して水を加え、可溶性塩を溶解した後、メスフラスコ(250 ml)に移し入れ、水で定容とする。これを試料溶液Bとし、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム及び二酸化チタンの定量に用いる。

試料溶液Bから25 mlをビーカー(300 ml)に正しく分取し、水で約100 mlにうすめる。水酸化ナトリウム溶液(10%)を滴加して中和し、更に過剰に10 mlを加え^{注6)}、約5分間静かに煮沸する。沈殿は沓紙(5種A)で沓過し、温水酸化ナトリウム溶液(1%)で十分に洗浄

する。汙・洗液はビーカー（300 ml）に受け、塩酸（1 + 1）を滴加して中和し、更に過剰に 2 ml を加える。2～3 分間煮沸した後、冷却し、酢酸アンモニウム溶液（25%）5 ml を加える。pH メーターを用い、塩酸（1 + 1）と酢酸アンモニウム溶液（25%）で pH 3.0～3.2 に調節する。EDTA 溶液（M/50）^{注16)} 20 ml を正しく加え、2～3 分間煮沸後、冷却する。ヘキサミン 2～4 g を加えてよくかき混ぜ、XO 指示薬 2，3 滴を加えて、M/50 亜鉛標準溶液で逆滴定する。終点付近ではよくかき混ぜながらゆっくりと滴定し、溶液の黄色がわずかに赤みを帯びる点を終点（ v_1 ml）とする。別に空試験として、さきを使用した量と同量^{注6)}の水酸化ナトリウム溶液（10%）及び EDTA 溶液（M/50）20 ml をビーカー（300 ml）に正しく取り水で約 100 ml にうすめる。リトマス試験紙を用い、塩酸（1 + 1）で中和し、更に 2 ml を過剰に加える。酢酸アンモニウム溶液（25%）5 ml を加え、以下前記と同様に操作して、M/50 亜鉛標準溶液で滴定する（ v_2 ml）。

次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率（ $Al_2O_3\%$ ）を求める。

$$\text{酸化アルミニウム（\%）} = \frac{0.001020 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{25} \times 100$$

注 15) あらかじめ塩酸（1 + 9）で飽和させておく。

16) EDTA 溶液（M/50）は、正確な濃度を求めておく必要はない。

10.4.6 酸化マグネシウム

10.4.5 で作成した試料溶液 B から 100 ml をビーカー（300 ml）に正しく分取し、塩化アンモニウム約 5 g 及びメチルレッド指示薬 1 滴を加えアンモニア水を滴加して中和し、過剰に 1，2 滴加える。2～3 分間静かに煮沸した後、冷却し、汙紙（5 種 A）で汙過する。沈殿は、温塩化アンモニウム溶液（2%）で十分に洗浄し、汙・洗液はメスフラスコ（200 ml）に受ける（沈殿は不要）。これを水で定容として試料溶液 C とし、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムの定量に用いる。

試料溶液 C から、予備滴定及び本滴定としてそれぞれ 50 ml をビーカー（500 ml）に正しく分取し、以下、10.3.5 と同様に操作して M/50 EDTA 標準溶液で滴定する（ v_1 ml）。次式によって試料中の酸化マグネシウム含有率（ $MgO\%$ ）を求める。

$$\text{酸化マグネシウム（\%）} = \frac{0.000860 \times v_1}{W} \times \frac{250}{100} \times \frac{200}{50} \times 100$$

10.4.7 酸化カルシウム

10.4.6 で作成した試料溶液 C から 50 ml をビーカー（300 ml）に正しく分取し、以下、10.3.6 と同様に操作して、M/50 EDTA 標準溶液で滴定する（ v_2 ml）。10.4.6 で酸化マグネシウムに要した EDTA 標準溶液滴定量（ v_1 ml）を用い、次式によって試料中の酸化カルシウム含有率（ $CaO\%$ ）を求める。

$$\text{酸化カルシウム（\%）} = \frac{0.001122 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{100} \times \frac{200}{50} \times 100$$

10.4.8 二酸化チタン

10.4.5で作成した試料溶液Bから25 mlずつを2つのメスフラスコ(50 ml)に正しく分取する。りん酸(1+1)5 mlずつを加え、一方のメスフラスコのみには過酸化水素水(1+9)5 mlを加え、それぞれ水で定容とする。これらの溶液の一部を吸収セル(1 cm)に取り、波長400 nm付近で水を対照液としてそれぞれの吸光度を測定し、その差を求め^{注17)}、あらかじめ作成してある検量線^{注18)}から二酸化チタン量(a mg)を求める。

次式によって、試料中の二酸化チタン含有率(TiO₂%)を求める。

$$\text{二酸化チタン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{25} \times 100$$

注 17) チタン以外の成分の影響を補正するために行う。

18) 標準二酸化チタン原液-II (1.0mg TiO₂/ml) 0~8 ml (TiO₂として0~8.0 mg)をメスフラスコ(50 ml)に段階的に正しく取り、りん酸(1+1)5 mlずつを加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、二酸化チタン量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

11. チタン鉱石の分析方法

11.1 序 論

チタン鉱石は、チタン鉄鉱 ilmenite FeTiO₃と、金紅石 rutile TiO₂を主要鉱物としている。このうち金紅石は、チタン含有率が60%に及ぶが産出量が少ない。

チタン資源として利用されているものの90%はチタン鉄鉱である。わが国では、このほか含チタン砂鉄(TiO₂ 5~10%で、チタン鉄鉱、磁鉄鉱及び赤鉄鉱の単体と共晶で構成されている)を選鉱し、電気炉で製錬して酸化チタンとして70%以上に濃縮したチタンスラグも用いられている。

金紅石は、不純物が少なく、主として金属チタン製造に使用され、チタン鉄鉱は、品位は低いが、安価なこと、硫酸によく溶解することなどの理由から、チタン白(顔料)の原料に広く用いられている。

資源となるチタンの鉱床には、マグマ分化鉱床と砂鉱床とがある。マグマ分化鉱床は、斜長石岩体中に形成されているものが大部分である。ケベック州(カナダ)のAllard Lakeのチタン鉄鉱-赤鉄鉱鉱床は大規模である。この地区のLac Tio 鉱床は、この種の最大の鉱床で1.25億トンを超す鉱量があり、TiO₂の含有率は34%以上である。同州のSt. Urbain、米国のAdirondack地方のSanford Lake、ノルウェーのStorgangan、フィンランドのOtanmäkeを初めとして、世界各地に数多く同種の鉱床が知られている。

砂鉱床としてのチタン鉄鉱や金紅石は、モナズ石あるいはジルコンと共に産する。インドのケララ州 Travancore は、モナズ石の産出地として有名であるが、チタン鉄鉱床としても大規模である。オーストラリアは、世界第一のチタン鉄鉱(全世界産出額の82%)と金紅石(全

世界産出額の91%)の産地である。チタン鉄鉱はそのほとんどが西海岸で、金紅石は東海岸の New South Wales, 及び Queensland 両州で採取されている。マレーシアでは、ずばずの副産物として砂鉄床から回収されている。

わが国では、含チタン砂鉄が東北地方をはじめとして各地に知られているが、酸化チタン含有率は4~8%とされている。また酸化チタン40%以上のチタン鉄鉱砂鉄は、浦沢鉱山(宮城県)、相馬市付近(福島県)、上川郡和寒地区(北海道)、名張市付近(三重県)に産するが、需要を満たすには至らず、大部分はマレーシア、オーストラリア、スリランカ、インドなどからの輸入に頼っている。

チタンは、酸化チタンと金属チタンの二つの利用面がある。酸化チタンは、主に白色顔料として特にペイント原料に多く使用され、一部は窯業原料にも用いられている。一方、金属チタンは、航空機、構造材、ジェットエンジン、ミサイル、ロケットなどの面で、耐熱性、軽量性及び強度に優れた性質を利用した用途がある。

11.2 分析方法概論

チタン鉱石類の公定分析方法としては、日本工業規格 JIS M 8301-1961 に分析方法通則、M 8311~8312-1967, M 8314~8319-1967 に、チタン、鉄(全鉄及び酸化第一鉄)、けい素、バナジウム、クロム、マンガン、カルシウム及びマグネシウムの8成分の分析方法が規定されている。この規格の適用範囲は、チタン鉄鉱、金紅石、含チタン鉄鉱などの普通のチタン鉱石だけでなく、高チタンスラグなどのチタン原料にまで及んでいる。

ここで述べる分析方法は、規格の方法に多少の変更を加えたものである。すなわち、規格では、各成分ごとに試料を採取して分析するが、ここでは二酸化チタンと全鉄を、二酸化けい素とマンガン、バナジウムとクロムを、酸化カルシウムと酸化マグネシウムを、それぞれ同一試料から定量している。

次に各成分分析方法の概略を述べる。

二酸化チタン 試料を酸化性アルカリ融解剤で融解した後、硫酸酸性溶液とし、水で定容とする。この一部を分取し、液状亜鉛アマルガムで還元し、チオン酸カリウムを指示薬とし、硫酸第二鉄アンモニウム標準溶液で滴定する。

全鉄 二酸化チタンの分析で定容とした溶液の一部を分取し、液状亜鉛アマルガムで還元し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。このとき、チタンも同時に滴定されるので、その量を差し引く。

酸化第一鉄 試料を白金るつぽに取り、硫酸とふっ化水素酸を加えて加熱する。分解後、直ちに白金るつぽごとほう酸溶液中に入れ、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

二酸化けい素 試料を酸化性アルカリ融解剤で融解した後、硫酸酸性溶液とし、加熱して白煙を発生させる。温水と過酸化水素水で可溶性塩を溶解して沔過する。残さを沔紙ごと白金るつぽ中で灰化強熱し、その重量をはかる。残さをふっ化水素酸と硫酸で処理後、強熱し、その重量差を求める。

マンガン 二酸化けい素を分析したときの沔・洗液を水で定容とし、その一部を分取し、硝酸銀溶液及び過硫酸アンモニウム溶液を加え、煮沸して過マンガン酸イオンの紫紅色を呈色させ、冷後、吸光度を測定する。

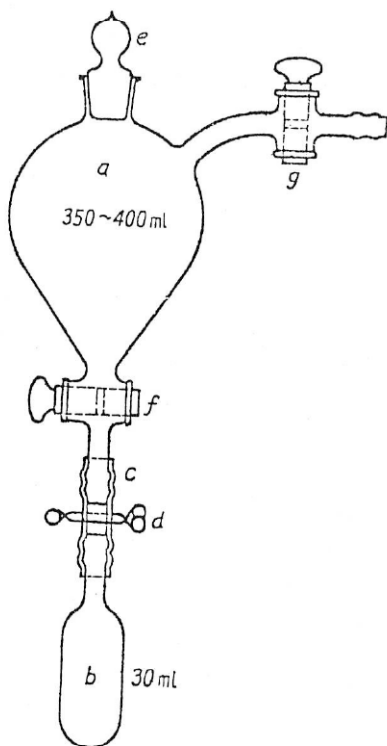
バナジウム 試料を酸化性アルカリ融解剤で融解した後、温水でバナジン酸塩、クロム酸塩を抽出し、煮沸して過酸化物を分解し、冷後、水で定容とする。乾いた濾紙で濾過して、濾液の一部を分取し、硫酸を加えて酸性とし、りん酸を加える。亜ひ酸溶液でクロム酸を還元した後、タングステン酸ナトリウム溶液を加え、煮沸してりんバナドタングステン酸の黄色を呈色させ、冷後、吸光度を測定する。

クロム バナジウムの分析のときの濾液の一部を分取し、硫酸酸性とし、ジフェニルカルバジド-アセトン溶液を加えて赤紫色を呈色させ、吸光度を測定する。

酸化カルシウム 試料を水酸化ナトリウムで融解し、温水と塩酸で処理した後、チオ硫酸ナトリウム溶液を加えて煮沸し、チタンなどを沈殿させ、そのまま水で定容とする。その一部を分取し、塩酸酸性とした後、臭素水と酢酸ナトリウム溶液で、鉄及びマンガンを沈殿させ分離する。トリエタノールアミンと水酸化ナトリウム溶液で pH を 12~13 に調節し、シアン化カリウム溶液を添加し、NN 指示薬を用い、EDTA 標準溶液で滴定する。

酸化マグネシウム 酸化カルシウムの分析で定容とした溶液の一部を分取し、塩酸酸性とした後、臭素水とアンモニア水で鉄、マンガンを沈殿させ分離する。緩衝溶液 (pH 10) とシアン化カリウム溶液を加え、BT 指示薬を用い、EDTA 標準溶液で滴定し、酸化カルシウムとの含量を求め、酸化カルシウム量を差し引く。

11.3 二酸化チタン



第Ⅲ-8図 アマルガム還元装置

試料 1g (Wg) を融解剤 (無水炭酸ナトリウム 1 + 過酸化ナトリウム 2) 10g を入れたニッケルるつぼ (50 ml) に正しくはかり取り、よくかき混ぜた後、無水炭酸ナトリウム 2g で覆い、初めは低温で次第に温度を上げ、るつぼ内が暗赤色になるまで加熱後、るつぼを揺り動かして数分間加熱を続け融解する。放冷後、るつぼをビーカー (500 ml) に入れ、温水 100~120 ml を加えた後、時計ざらで覆い、水浴上で加温して融成物を溶解する。硫酸 (1 + 1) を二酸化炭素が発生しなくなるまで加えた後、過剰に 20 ml を加える。数分間加温した後、時計ざら及びるつぼを温水で洗浄して取り除く。これに再び硫酸 (1 + 1) 30 ml と過酸化水素水 (1 + 9) を約 1 ml 加え、加熱してチタンを完全に溶解し^{注1)}、放冷後、メスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。これを試料溶液 A とし、二酸化チタン及び全鉄の定量に用いる。

試料溶液 A から 100 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、水 50 ml を加えて約 60°C に加温する。アマルガム還元装置 (第Ⅲ-8図) のびん

bにあらかじめ煮沸して空気を除いた水を満たし、これにピンチコック d を付けたゴム管 c を付ける。次に分液漏斗 a に空気を除いた水を少量加え、ゴム管 c を分液漏斗 a の脚部に連結する。ピンチコック d 及びコック f を開き、ゴム管を押して脚部の空気を完全に水と置き換え、ピンチコック d 及びコック f を閉じる。分液漏斗 a の上部のせん e を取って、亜鉛アマルガム^{注2)} 25 ml 及び加温した試料溶液を移し入れ、ビーカーを少量の温硫酸 (5 + 100) で洗浄して加える。

次に、過マンガン酸カリウム混液〔過マンガン酸カリウム溶液 (5%) 1 + 炭酸ナトリウム溶液 (10%) 1〕及び硫酸で洗気して精製した二酸化炭素を、分液漏斗のcock g から 2 ~ 3 分間送入して分液漏斗 a 内の空気を全部追い出し、直ちに上部のせん e 及びcock g を閉じ、微温程度に保ちながら約 5 分間激しく振り混ぜる。数分間静置した後、cock f を少し開いて亜鉛アマルガムの細粒を落とし、水と置き換え、随時ピンチコック d を開き、アマルガムをびん b に移す。

このようにして最後のアマルガムがcock f を通過したとき、一度cock f を閉じる。分液漏斗 a を揺り動かし、残った微細なアマルガムを残らず沈殿させ、cock f を開いて流下させる。ゴム管 c を指で押し、cock f 内で溶液とアマルガムとを完全に分離し、cock f を閉じ、分液漏斗 a からびん b 及びゴム管 c を取り外す。再びcock g から洗気した二酸化炭素を通しながら上部のせん e を取り、チオシアン酸カリウム溶液 (飽和) 10 ml を加えて N/10 硫酸第二鉄アンモニウム標準溶液で滴定し、微紅色が約 1 分間持続する点を終点 (v_1 ml) とする。

次式によって試料中の二酸化チタン含有率 ($\text{TiO}_2\%$) を求める。

$$\text{二酸化チタン (\%)} = \frac{0.00799 \times v_1}{W} \times \frac{250}{100} \times 100$$

注 1) 溶液が透明にならないときは砂浴上で硫酸白煙の発生するまで加熱し、冷却する。

2) 水銀 500 g と粒状亜鉛 10 g を三角フラスコ (300 ml) に取り、硫酸 (2 + 100) 50 ml で覆って水浴上で加温し、ときどき振り混ぜて亜鉛粒が消失するまで加温を続ける。冷却後、硫酸 (2 + 100) で表面を覆って保存する。使用の都度分液漏斗を用いて固形亜鉛アマルガムが混入しないように注意して分離する。亜鉛アマルガムが使用中に消費されても、前記のごとく粒状亜鉛を追加するだけで繰り返し使用することができるが、100 ~ 200 回使用した後は水銀を更新する必要がある。水銀の更新方法は次のようにして行う。精製を要する亜鉛アマルガム約 1 kg を肉厚丸底フラスコ (300 ml) に入れ、硫酸第二鉄アンモニウム溶液 (硫酸第二鉄アンモニウム・12水塩 180 g を水に溶かし、硫酸 50 ml を加えて水で 1 l とする) 100 ml を加えてアスピレーターなどを用い、清浄な空気を亜鉛アマルガムの底部から通じる。第二鉄塩の淡かっ色が淡緑色に変わったならば、また新しい硫酸第二鉄アンモニウム溶液と入れ換え、再び空気を通じる。この操作を白色の沈殿が生ずるまで数回繰り返す。白色の沈殿が生じたならば、硫酸 (1 + 19) で 10 倍にうすめた硫酸第二鉄アンモニウム溶液を用いて再び上記と同様の操作を繰り返す。第二鉄塩の淡かっ色が 5 ~ 6 時間変化しなくなったならば、水銀を分液漏斗に移し、水を加え振り混ぜて 3, 4 回洗浄する。次に硝酸 (2 + 10) を用いてよく振り混ぜて 4, 5 回洗浄する。再び水で振り混ぜ、硝酸のなくなるまで 4, 5 回洗浄する。洗浄が終わったならば、硫酸 (2 + 100) で表面を覆い保存する。

11.4 全 鉄

11.3 で作成した試料溶液 A から 100 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、水 50 ml を加え 60°C に加温する。これを 11.3 と同様に還元した後、速やかに N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、微紅色が約 30 秒間持続する点を終点 (v_2 ml) とする。

次式によって試料中の全鉄含有率 (total Fe%) を求める。

$$\text{全鉄 (\%)} = \frac{0.005585 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{100} \times 100$$

11.5 酸化第一鉄

試料 0.5 g (Wg) を白金るつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硫酸 (1 + 1) 10 ml 及びふっ化水素酸 10 ml を加え、ふたをして、あらかじめ加熱してある砂浴上で 10 ~ 15 分間加熱し、分解する。

水約 300 ml とほう酸溶液 (飽和) 20 ~ 30 ml を入れたビーカー (500 ml) に、白金るつぼをふたごと静かに入れ、ガラス棒で静かにかき混ぜながら直ちに N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、微紅色になった点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の酸化第一鉄含有率 (FeO%) を求める。

$$\text{酸化第一鉄 (\%)} = \frac{0.007185 \times v}{W} \times 100$$

酸化第二鉄含有率 (Fe₂O₃%) を求めるときは次式によって計算する。

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \text{total Fe (\%)} \times 1.4297 - \text{FeO (\%)} \times 1.1114$$

11.6 二酸化けい素

試料 0.5 g (Wg) を融解剤 (無水炭酸ナトリウム 2 + 過酸化ナトリウム 3) 5 g を入れたアルミナるつぼ (30 ml)^{注9)} に正しくはかり取り、よくかき混ぜた後、融解剤 2 g で覆い、初めは低温で加熱し、注意しながら暗赤色になるまで加熱する。更に温度を高め、5 ~ 10 分間加熱し完全に融解する。

放冷後、水約 50 ml を入れたプラスチックビーカー (300 ml) 中に入るつぼを入れ、時計ざらで覆い、融成物の大部分を溶出した後、時計ざら及びるつぼを塩酸 (1 + 10) で洗浄して取り除く。再び時計ざらで覆い、溶液に塩酸を二酸化炭素が出なくなるまで加えた後、時計ざら水洗して取り除き、ガラスビーカー (300 ml) に移す。硫酸 (1 + 1) 25 ml と過酸化水素水 (1 + 9) 約 5 ml を加え、砂浴上で加熱し硫酸白煙を数分間激しく発生させる。放冷後、ビーカー壁を水洗した後、再び砂浴上で硫酸白煙を発生させる。放冷後、水約 150 ml と過酸化水素水 (1 + 9) 10 ml を加え、静かに加温して可溶性塩を溶解する。沓紙 (5 種 C) で沓過

し、温硫酸混液（水 950 ml に硫酸 45 ml 及び過酸化水素水 5 ml を加える）で 5, 6 回洗浄し、次に温水で酸性がなくなるまで十分に洗浄する。汚・洗液はビーカー（500 ml）に受け、マンガン定量用に保存する。

沈殿を汚紙ごと白金るつぼ（30 ml）に入れ、徐々に加熱して汚紙を灰化した後、1000～1050°C で約 30 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量をはかる。恒量（ w_1 g）となるまでこの操作を繰り返す。これに硫酸（1+1）1, 2 滴及びふっ化水素酸 5～10 ml を加え、砂浴上で加熱して乾固する。これを 1000～1050°C で約 5 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量（ w_2 g）をはかる。

次式によって試料中の二酸化けい素含有率（ $\text{SiO}_2\%$ ）を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

注 3) 使用上の注意は、10.3.1 注 2) 参照。

11.7 マンガン

11.6 で保存した二酸化けい素の汚液を約 200 ml まで蒸発し、冷却後、メスフラスコ（250 ml）に洗い移し水で定容とする。この溶液から 50 ml をビーカー（300 ml）に正しく分取し、硫酸（1+1）10 ml を加え砂浴上で加熱し、硫酸白煙を約 10 分間激しく発生させる。放冷後、水を加えて可溶性塩を溶解し、約 150 ml とする。

これを加熱し、硝酸銀溶液（1%）10 ml を突沸に注意しながら加えて加熱を続け、更に過硫酸アンモニウム溶液（20%、使用の都度調製する）10 ml を少しずつビーカーの壁に沿って突沸に注意しながら加える。約 1 分間沸騰を続けてマンガンを完全に酸化し、過マンガン酸イオンの紫紅色を呈色させる。冷却後、メスフラスコ（250 ml）に移し水で定容とする。

この溶液の一部を吸収セル（1 cm）に取り、波長 530 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注 4)} からマンガン量（ a mg）を求め、次式によって試料中のマンガン含有率（ $\text{Mn}\%$ ）を求める。

$$\text{マンガン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{50} \times 100$$

注 4) 標準マンガン原液-II（1.0 mg Mn/ml）0～5 ml（Mn として 0～5.0 mg）を段階的にビーカー（300 ml）に正しく取り、硫酸（1+1）10 ml を加え水で約 150 ml とし、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度とマンガン量との関係線を作成して検量線とする。

11.8 バナジウム

試料 1 g（ W g）を融解合剤（無水炭酸ナトリウム 1 + 過酸化ナトリウム 2）10 g を入れたニッケルるつぼ（30 ml）に正しくはかり取り、よくかき混ぜた後、無水炭酸ナトリウム 2 g で覆い、初めは低温で、次第に温度を上げるつぼ内が暗赤色になるまで加熱後、るつぼを静かに揺り動かして約 10 分間加熱を続け完全に融解させる。

放冷後、ろつぽをビーカー（500 ml）に入れ温水約 150 ml を加え、時計ざらで覆い、加熱して溶解する。時計ざら及びろつぽを温水で洗って取り除いた後、過酸化ナトリウム 1 g を少量ずつ加えてよくかき混ぜ、時計ざらで覆い約 10 分間煮沸して過酸化物を分解後、冷却する。沈殿を含んだままメスフラスコ（250 ml）に洗い移し、水で定容とする。この溶液を試料溶液 B とし、バナジウム及びクロムの定量に用いる。

試料溶液 B の一部を乾いたろ紙（5 種 B）でろ過し、初めの 50 ml を捨て、以後の溶液から一定量（V ml）^{注5)} を三角フラスコ（300 ml）に正しく分取する。これにフェノールフタレイン指示薬 2，3 滴を加え、硫酸（1 + 3）を紅色の消えるまで加えた後、過剰に 3 ml 加える。次にりん酸（1 + 1）4 ml、亜ひ酸溶液^{注6)} 5 ml を加えて振り混ぜ、重クロム酸を還元する。加熱して静かに煮沸させながらタングステン酸ナトリウム溶液（タングステン酸ナトリウム・2 水塩 15 g を熱水に溶かし、冷後、水で 100 ml とする。使用の都度ろ過する）25 ml を加えて約 5 分間煮沸を続けて黄色に呈色させた後、冷却してメスフラスコ（100 ml）に洗い移し、水で定容とする。

この溶液の一部を吸収セル（1 cm）に取り、波長 420 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注7)} からバナジウム量（a mg）を求め、次式によって試料中のバナジウム含有率（V%）を小数点以下 3 位まで求める。

$$\text{バナジウム (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

注 5) バナジウム含有率 0.5% 未満は 50 ml，0.5 以上 1.4% 未満は 25 ml，1.4% 以上は 10 ml 又はそれ以下を分取する。

6) 三酸化ひ素 1 g を水酸化ナトリウム溶液（5%）5 ml に溶解し、水 50 ml を加えた後、フェノールフタレインを指示薬として硫酸（1 + 3）で中和し、炭酸水素ナトリウム 3 g を加えて溶解後、水で 1 l とする。

7) 標準バナジウム溶液 [0.10 mg V/ml，標準バナジウム原液-II（1.0 mg V/ml）を水で正しく 10 倍にうすめる] 0 ~ 7 ml（V として 0 ~ 0.70 mg）を段階的に三角フラスコ（300 ml）に正しく取る。これに炭酸ナトリウム溶液（10%）25 ml，硫酸（1 + 3）9 ml 及びりん酸（1 + 1）4 ml を加え、水で約 70 ml として加熱、煮沸してタングステン酸ナトリウム溶液 25 ml を加え、更に約 5 分間煮沸を続ける。以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度とバナジウム量との関係線を作成して検量線とする。

11.9 クロム

11.8 で作成した試料溶液 B の一部を乾いたろ紙でろ過し、初めの 50 ml を捨て、以後の溶液から一定量（V ml）^{注8)} をメスフラスコ（100 ml）に正しく分取する。リトマス試験紙を用い硫酸（1 + 3）で中和した後、過剰に 4 ml を加え、流水で冷却し、直ちにジフェニルカルバジド-エチルアルコール溶液（0.2%，使用の都度調製する）3 ml を加えて赤紫色を呈色させ、水で定容とする。

1 分間放置後^{注9)}、この溶液の一部を吸収セル（1 cm）に取り、波長 530 nm 付近で空試験液を対照液として吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線^{注10)} からクロム量（a mg）

を求め、次式によって試料中のクロム含有率 (Cr%) を小数点以下 3 位まで求める。

$$\text{クロム (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

- 注 8) クロム含有率 0.1% 未満は 50 ml, 0.1 以上 0.4% 未満は 25 ml, 0.4% 以上は 10 ml 又はそれ以下を分取する。
- 9) 10 分間以内に吸光度を測定する。また室温 35°C 以上のときは吸光度が低下することがある。
- 10) 標準クロム (VI) 溶液 [0.02 mg Cr/ml, 標準クロム (VI) 原液 (1.0 mg Cr/ml) を水で正しく 50 倍にうすめる] 0 ~ 10 ml (Cr として 0 ~ 0.20 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、硫酸 (1 + 3) 4 ml を加え、水で約 70 ml とした後、ジフェニルカルバジド-エチルアルコール溶液 3 ml を加え、水で定容とする。以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度とクロム量との関係線を作成して検量線とする。

11.10 酸化カルシウム

試料 0.5 g (Wg) を鉄るつぼ (30 ml) に正しくはかり取り、水酸化ナトリウム 5 g を加え、初めは注意しながら低温で加熱し、内容物が液状になった後、るつぼを揺り動かしながら約 5 分間加熱を続け、完全に試料を融解する。放冷後、温水約 50 ml を入れたプラスチックビーカー (300 ml) 中に入るつぼを入れ、融成物の大部分を溶出した後、るつぼを塩酸 (1 + 10) で洗浄して取り出す。溶液には塩酸 40 ~ 50 ml を加えビーカー (300 ml) に移し、加熱煮沸して透明溶液とする。冷却後、水酸化ナトリウム溶液 (20% 及び 4%) で中和し、塩酸 (1 + 3) 5 ml を加えて微酸性とし、水で液量を約 230 ml として加熱する。沸騰し始めてからチオ硫酸ナトリウム溶液 (20%) 5 ml を突沸に注意しながら少しずつ加え、時計ざらで覆って約 20 分間静かに煮沸を続ける。冷却後、沈殿ごとメスフラスコ (250 ml) に洗い移し、水で定容とする。この溶液を試料溶液 C とし、酸化カルシウム、酸化マグネシウムの定量に用いる。

上澄み液 50 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、塩酸 (1 + 3) 10 ml を加え約 5 分間加熱する。冷却後、水酸化ナトリウム溶液 (20%) を少しずつ加えながらかき混ぜ、わずかに水酸化鉄の沈殿を生じさせた後、塩酸 (1 + 3) を水酸化鉄の沈殿が消失するまで少しずつ加える。次に酢酸ナトリウム溶液 (40 w/v%) 5 ~ 10 ml を加え、液量を約 70 ml とし、臭素水 (飽和) 3 ml を加えて約 10 分間煮沸を続け^{注1)}、鉄、マンガンなどを沈殿させる。沱紙パルプの少量を加え、沱紙 (5 種 B) で沱過し、温酢酸ナトリウム溶液 (3%) で数回洗浄する。沱・洗液はビーカー (300 ml) に受け、加熱して約 60 ml まで濃縮する。鉄、マンガンの沈殿が生じたとき又は溶液が着色したときは、水酸化ナトリウム溶液数滴と臭素水 (飽和) 少量を加え、再び加熱して沱過する。

沱・洗液を冷却後、トリエタノールアミン (1 + 4) 5 ml 及び水酸化ナトリウム溶液 (4%) 10 ~ 15 ml を加え、pH を 12 ~ 13 に調節する。次にシアン化カリウム溶液 (5%) 5 ml を加えてかき混ぜ、約 5 分間静置した後、NN 指示薬約 0.05 g を加えかき混ぜながら M/100 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近では 1 滴ずつ滴加して十分にかき混ぜ、溶液が赤色から青色になった点を終点 (v_1 ml) とする。

次式によって試料中の酸化カルシウム含有率 (CaO%) を求める。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.000561 \times v_1}{W} \times \frac{250}{50} \times 100$$

注 11) マンガン量が多いときは、この間に臭素水（飽和）3 ml ずつを2, 3回添加する。

11.11 酸化マグネシウム

11.10 で作成した試料溶液Cから上澄み液 50 ml をビーカー（300 ml）に正しく分取し、塩酸（1+3）10 ml を加え約 5 分間加熱する。冷却後、アンモニア水（1+1）を加えて微アルカリ性とし加熱する。次に臭素水（飽和）30 ml とアンモニア水（1+1）10 ml を加え、加熱して約 10 分間煮沸を続け、鉄、マンガンなどを沈殿させる^{注12)}。沝紙パルプの少量を加え、沝紙（5種B）で沝過し、アンモニア水（1+100）で数回洗浄する。沝・洗液はビーカー（300 ml）に受け、加熱して約 60 ml まで濃縮する。鉄、マンガンの沈殿が生じたときは、アンモニア水（1+1）数滴と臭素水（飽和）少量を加え、再び加熱して沝過する。

沝・洗液を冷却後、トリエタノールアミン（1+4）5 ml、緩衝溶液（pH 10、塩化アンモニウム 70 g を水に溶かし、アンモニア水 560 ml を加え、水で 1 l にうすめる）10 ml 及びシアン化カリウム溶液（5%）5 ml を加え、水で約 100 ml とする。BT 指示薬を数滴加え、振り混ぜながら M/100 EDTA 標準溶液で滴定する。終点付近では 1 滴ずつ滴加して赤色から青色になった点を終点（ v_2 ml）とする。この滴定値は、酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量である。

11.10 で酸化カルシウムに要した EDTA 滴定量（ v_1 ml）を用い、次式によって試料中の酸化マグネシウム含有率（MgO%）を求める。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.000403 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{50} \times 100$$

注 12) 鉄、マンガンの多いときは、再沈殿を行う必要がある。

12. 硫化鋳の分析方法

12.1 序 論

硫化鋳物は、硫黄が金属元素あるいは非金属元素と化合した鋳物の総称で、天然に産するものは約 270 種にも及んでいる。

銅、鉛、亜鉛をはじめほとんどの金属元素は硫化鋳物を作り、また非金属元素のひ素、セレン、テルルなどの硫化鋳物も知られている。

数ある硫化鋳物のうち、銅、鉛、亜鉛、モリブデン、ニッケル、コバルト、ビスマスなどの硫化鋳物は、金属資源として重要であるが、これらについては第Ⅱ部の各元素の存在及び資源の項を参照されたい。ここでははじめに硫酸原料として利用される硫化鉄鋳物の存在及び資源、

主な硫化鉄物中の微量成分について概略を述べ、次に銅、鉛、亜鉛、鉄、バリウム及び硫黄の分析方法について述べる。

硫化鉄鉱とは、黄鉄鉱 pyrite FeS_2 、白鉄鉱 marcasite FeS_2 、磁硫鉄鉱 pyrrhotite Fe_{1-x}S の総称で、古くから「べんがら」の製造原料として利用されていたが、近代工業の技術の発達と共に硫酸原料として大量に利用されるようになった。

現在硫化鉄鉱として取り扱われる鉄石は、通常、黄鉄鉱 70～80% を含んでいるもの、あるいは他の有用金属を含有しているもので、この場合は副産物として硫化鉄鉱が回収されている。

硫化鉄鉱鉄床は、広く世界の各地に見出されているが、鉄石の価格が低いため、立地条件や採掘コストなどの経済的な要因がその開発と密接に関連している。現在硫化鉄鉱鉄石の生産の多い国は、ソ連、スペイン、日本、中国、イタリア、ノルウェー、フィンランド、ポーランド、キプロス、ルーマニア、スウェーデンなどで、特に上位のソ連、スペイン、日本が三大生産国となっている。

わが国の硫化鉄鉱鉄床は、次の五つの型に分けられる。

1) 塊状硫化鉄鉱鉄床(素硫化鉄鉱鉄床) この型の鉄床は、ほとんどが黄鉄鉱のみられる鉄床で、石英、絹雲母、緑泥石などの脈石鉄物がごく少量含まれる。また黄銅鉱、せん亜鉛鉱などが少量伴われることもある。一般に黒鉄型鉄床のうち、けい鉄と呼ばれるものや、キースラーガー鉄床にみられる。代表的な鉄床としては、黒鉄型鉄床の大揚(青森県)、花岡(秋田県)、宝(山梨県)、キースラーガー型鉄床に属する田老(岩手県)、柵原(岡山県)などがあげられる。

2) 含自然硫黄硫化鉄鉱鉄床(含硫黄素硫化鉄鉱鉄床) ごくち密微粒の黄鉄鉱又は白鉄鉱に多少の自然硫黄を伴うもので、ときに少量の重晶石やたんばく石、微量のビスマス鉄物やアンチモン鉄物を含有することもある。松尾(岩手県)、幌別、徳舜別(北海道)などが代表的である。

3) 層状含銅硫化鉄鉱鉄床(含銅硫化鉄鉱鉄床) わが国のいわゆるキースラーガー鉄床は、大部分この型のものである。肉眼的にはち密な黄鉄鉱を主体とする鉄石であるが、黄銅鉱とせん亜鉛鉱などが含有され、通常、1～5%の銅を含むため、銅を主目的に採掘される例が多い。鉄石中には、少量のニッケル、コバルトが含有されており、副産物として回収される例もある。この種の鉄床には、通称「ガリ鉄」と呼ばれる黄鉄鉱の含有量の低い鉄石が母岩中にしま状に発達している。代表的な鉄床には、日立(茨城県)、別子、佐々連(愛媛県)、久根(静岡県)、飯盛(和歌山県)などがある。

4) 磁硫鉄鉱鉄床 磁硫鉄鉱は、黄鉄鉱に比べて硫黄含有量が少なく、硫酸原料として利用されるようになってからは歴史が浅い。一般に磁硫鉄鉱は、高温性の鉄床に多く、大規模なものは接触交代鉄床あるいは接触変成作用を受けた鉄床に産出する。主な鉄床は、河山、桜郷(山口県)、赤金(岩手県)などである。

5) 含金銀銅鉛亜鉛鉄床 他鉄種を目的とする鉄床に伴われるもので、選鉄の過程で黄鉄鉱あるいは磁硫鉄鉱を回収して利用している。主な鉄床には、黒鉄鉄床では松峰、釈迦内、花岡、小坂(秋田県)、上北(青森県)、花輪(岩手県)、鉄脈鉄床では細倉(宮城県)、尾去沢(秋田県)、豊羽(北海道)、接触交代鉄床では秩父(埼玉県)などがある。

海外における鉄石は、鉄床により異なるが、含銅硫化鉄鉱と黄鉄鉱精鉱が大部分のようであ

る。世界的に大鉱床と目されているものは、San Dionisio, Tharsis, Calanas (スペイン), Groseto 地方 (イタリア, 次の4鉱山が含まれる。Bocheggiano, Niccioletta, Gavorrano, Fenice-Capanne), Tverrfjellet, Lökken (ノルウェー), Ontokumpu, Pyhasalmi, Luikonlahti (フィンランド), Meggen (西ドイツ), Sain Bel (フランス), Lousal (ポルトガル), Mavrovouni (キプロス) などである。ソ連は年間約200万トン(硫黄量)を産するが、産地はウラル, コーカサス, アルタイ, 中央シベリアと思われる。

12.2 微量成分

一般に硫化鉱物中には、種々の親銅元素が濃集している。したがって硫化鉱物の分析に際しては、主成分のほかに微量成分の検討を行うことが地球化学的研究上重要な課題となっている。

ここで取り扱う銅, 鉛, 亜鉛, 鉄などの硫化鉱物についての微量成分の研究も、多くの人々によってなされているが、そのうち Fleischer, M. は、方鉛鉱, せん亜鉛鉱, 黄銅鉱, 黄鉄鉱, 磁硫鉄鉱などの微量成分を総括している¹⁾。また、高橋は東北日本内帯の鉱床について硫化鉱物中の微量成分の総括²⁾、伊藤はキースラーガー鉱床の硫化鉱物中の微量成分などについての研究を行っている³⁾。

Fleischer によって総括された各硫化鉱物中の微量元素は第III-6表の通りである。

第III-6表 鉱石鉱物中に濃集する元素¹⁾

鉱石鉱物	濃集元素
方鉛鉱	Ag, As, Au, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V, Zn.
せん亜鉛鉱	Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V.
黄銅鉱	Ag, As, Au, Bi, Co, In, Mn, Ni, Pb, Pt, Se, Sn.
黄鉄鉱, 白鉄鉱	Ag, As, Au, Bi, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Sn, Ti, Tl, V, Zn.
磁硫鉄鉱, トロイライト	Ag, As, Au, Bi, Co, Cr, Cu, Ge, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Re, Sb, Se, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn.
硫び鉄鉱	Ag, Au, Cu, Ge, Mo, Pb, Pt, Re, Se, V, Zn.

各硫化鉱物中の微量元素の含有量については付録に示す。

高橋は、鉱床の型態別による各鉱石鉱物への元素の濃集について第III-7表のように総括した。

第III-7表 鉱床の型態別による各鉱石鉱物への元素の濃集²⁾

鉱石鉱物	鉱脈鉱床に濃集する元素	塊状鉱床に濃集する元素
せん亜鉛鉱	Bi, Co, Fe, In, Sn.	Ga, Ge, Mo, Sb.
黄銅鉱	Bi, In, Sn.	As, Ga, Ge, Mo, Tl.
方鉛鉱	Sn.	Mo.
黄鉄鉱	Bi, Co, In, Sn.	As, Mo, Tl.

更に各種鉱床の型態別の特徴として、ゼノサーマル鉱床では、インジウム, すず, ビスマス, コバルトなどの元素が著しく濃集するが、その他の鉱脈鉱床では漸減し、黒鉱鉱床では、ほとんど含まれない。一方、黒鉱鉱床には、低沸点ハロゲン化物をつくる元素であるひ素, ア

ンチモン、ゲルマニウム、ガリウム、モリブデン、タリウム、水銀などの濃集が特徴的であることを指摘している。

伊藤は、わが国のキースラーガー鉱床である土倉、天竜川流域、白滝などの変成度の異なる鉱床の硫化鉱物中の微量成分について研究し、特にニッケル及びコバルトについては、変成度が強くなると Co/Ni が増加することを見出している。

硫化鉱物中の微量成分の定量方法は、Ⅶ. 1 原子吸光分析法及び Ⅶ. 3 発光分光分析法を参照されたい。

12.3 分析方法概論

硫化鉱の分析は、一般に鉱石の品位を求めめるために行われるが、成分によっては 0.1% のオーダーで正確さを要求されることがある。また複雑鉱の分析では、種々の共存元素が定量成分に影響を及ぼす場合があるので、鉱種によっては、操作を変更しなければならないこともある。

硫化鉱の公定分析方法としては、JIS M 8107-1959「硫化鉄鉱およびいおう鉱試料採取方法ならびに水分測定方法」があり、このほか各成分の公定分析方法もあるが、これらは既に第Ⅱ章の各元素の項で述べてあるので割愛する。

ここでは主に黒鉱のような複雑鉱を対象として、鉛、鉄、銅、亜鉛を同一試料から系統的に、硫黄及びバリウムを、それぞれ別試料から定量する方法について述べる。

なお、硫化鉱の細粉試料は酸化されやすいので、粉碎後は、できるだけ早く分析を行うようにする。また保存する場合は、ガラス容器に入れて密閉しておく。

鉛 試料を塩酸、硝酸で分解後、硫酸白煙を発生させ、硫酸鉛として沈殿させる。この沈殿を沓過し、抽出液で溶解し、重クロム酸カリウムを加えてクロム酸鉛を沈殿させて沓過する。沈殿を塩酸混和液で溶解し、よう化カリウムを加え、でんぶん指示薬を用いてチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定して求める。バリウムを含む試料の操作は、備考に示した。

鉄 硫酸鉛を沓過した沓液に塩化アンモニウムを加え、アンモニア水を滴加して鉄を水酸化物として沈殿させて沓過する。再沈殿を行った後、塩酸に溶解し、塩化第一すずで鉄を還元し、過剰の塩化第二水銀を加えた後、硫酸及びりん酸を加え、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬を用いて、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定して求める。

銅 鉄の水酸化物を沓過した沓液に塩酸を加えて酸性とし、硫化水素を通じて硫化銅を沈殿させる。沓過し、沈殿を磁器をつぼで強熱後、硝酸に溶解し、硫酸を加えて蒸発乾固し硫酸銅とする。水で溶かし、炭酸ナトリウムを加えて塩基性炭酸銅を沈殿させた後、酢酸を加えて溶解する。よう化カリウムを加え、でんぶん指示薬を用いてチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定して求める。

亜鉛 硫化銅の沈殿を沓過した沓液を 70～80°C に加温し、酢酸ウラニル溶液を外部指示薬として、フェロシアン化カリウム標準溶液で滴定して求める。

硫黄 試料に塩素酸カリウムと硝酸を加えて加熱し、完全に硫酸イオンとし、塩酸を加えて蒸発乾固する。希塩酸に溶解後、不溶解残さを沓過し、沓液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて鉄を還元する。これに塩化バリウムを加えて硫酸バリウムを沈殿させて沓過する。沈殿を強熱し、重量をはかって求める。試料中に鉛、バリウム、セレン、テルル、タングステン、石

こうなどを含む場合の操作は、備考に示した。

バリウム 試料を強熱して硫化物を分解した後、無水炭酸ナトリウムで融解し、温浸後、
汙過する。沈殿を塩酸に溶解し、硫酸アンモニウムを加えて硫酸バリウムを沈殿させて汙過す
る。沈殿を強熱し、重量をはかって求める。

12.4 鉛

試料 0.5～1.0 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、塩酸 5 ml 及
び硝酸 10 ml を加えて約 10 分間放置する。加熱して分解した後^{注1)}、硫酸 (1+1) 10 ml を
加えて加熱し、白煙を十分に発生させる。放冷後、水約 50 ml を加え、加温して可溶性塩を溶
解し、エチルアルコール約 10 ml を加えて冷水で冷却する。2 時間以上放置後^{注2)}、汙紙 (5
種 C) で汙過する。沈殿は、冷硫酸洗液 [硫酸 (1+10) 100+エチルアルコール 10] で十分に
洗浄する。汙・洗液はビーカー (300 ml) に受け、鉄、銅、亜鉛の定量用に保存しておく。

沈殿は、温水で元のビーカー (200 ml) に洗い落とし、抽出液 (酢酸アンモニウム 250 g を
水に溶かして 1 l とし、酢酸 25 ml を加える) 50 ml を加えて煮沸して溶解する。熱いうちに
元の汙紙で汙過し、温抽出液と温水で交互に十分に洗浄する。汙・洗液はビーカー (300 ml)
に受け、水で約 150 ml にうすめる^{注3)}。

これを沸騰寸前まで加熱し、重クロム酸カリウム溶液 (飽和) 10～15 ml を徐々に加え、
引き続き約 15 分間静かに煮沸し、クロム酸鉛の沈殿を熟成させる。沈殿は汙紙 (6 種) で汙過
し、温希抽出液 (抽出液を水で 10 倍にうすめる) で十分に洗浄する。沈殿は温水で元のビー
カー (300 ml) に洗い落とし、塩酸混和液 [塩化ナトリウム (飽和) 100+水 15+塩酸 10] 50
～70 ml を加えて溶解し、元の汙紙で汙過し、冷水で十分に洗浄する。

汙・洗液は三角フラスコ (500 ml) に受け、よう化カリウム約 1 g を加えて、直ちに N/10 チ
オ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。終点付近で溶液が淡黄色になったならば、でんぶん指
示薬 2～3 ml を加え、青紫色が消失する点を終点 (v ml) とする。

次式によって、試料中の鉛含有率 (Pb%) を求める。

$$\text{鉛 (\%)} = \frac{0.006907 \times v}{W} \times 100$$

注 1) 不溶解物が多く、鉛含有量の少ないときは、水約 30 ml を加え煮沸して熱いうちに汙紙 (5 種
A) で汙過する。温塩酸 (1+50) で十分に洗浄し、汙・洗液をビーカー (200 ml) に受け、硫
酸 (1+1) 10 ml 添加以降の操作を行う。

2) 鉛量の少ない場合は、室温で一週間放置する。

3) ビスマス含有率 5% 以上の試料の場合は、くえん酸溶液 (50w/v%) 4～5 ml を加え、ビス
マスの沈殿を防ぐ。

備考 1 抽出液で溶解した後の溶液は、そのまま XO を指示薬として M/50 EDTA 標準
溶液で滴定してもよい (II. 25. 4. 1 参照)。

備考 2 試料中にバリウムを含む場合は、次のように操作する。

試料 0.5～1.0 g (Wg) を白金ざら (75 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、硝酸 10 ml

を加えた後、ふっ化水素酸 10 ml を加えて加熱する。ほとんど乾固するまで蒸発した後、硝酸 (1+5) 5 ml を加えて加温し、なるべく少量の水でビーカー (300 ml) に移し入れる。塩酸 10 ml を加え、水浴上でほとんど蒸発乾固する。硝酸 5 ml を加えて水浴上で蒸発乾固し、更にこの操作を 2 回繰り返す。

硝酸約 20 ml 及び水約 50 ml を加え加温して溶解した後、アンモニア水を滴加して中和し、小過剰に加えて数分間静かに煮沸を続ける。硝酸 5~10 ml を加えて水酸化物の沈殿を溶解し、直ちに沝紙 (5 種 B) で沝過し、硝酸 (3+100) で洗浄する。

沝・洗液はビーカー (300 ml) に受け、アンモニア水で中和し、硝酸 3 ml を加えた後、水で約 200 ml にうすめる。約 30 分間硫化水素を通じて完全に硫化鉛を沈殿させる。沝紙 (6 種) で沝過し、硫化水素飽和硝酸 (1+100) で十分に洗浄する。

元のビーカーを漏斗下に置き、沝紙上から硝酸 (1+1) と臭素水 (飽和) を注いで沈殿を溶解し、温水で十分に洗浄する。この溶液に硫酸 (1+1) 2 ml を加えて砂浴上で蒸発乾固する。冷後、抽出液 20~30 ml を加えて加温し、硫酸鉛を溶解して沝紙 (6 種) で沝過し、温抽出液と温水で交互に洗浄する。以下本文と同様に操作して鉛を定量する。

12.5 鉄

12.4 で保存した鉄、銅、亜鉛定量用の溶液を煮沸して大部分のアルコールを揮散させる。塩化アンモニウム 5 g を加え、アンモニア水を滴加して鉄などを沈殿させ、1~2 分間煮沸した後、沝紙 (5 種 A) で沝過する。温水で数回洗浄した後、沈殿を温水で元のビーカー (300 ml) に洗い落とす。これに塩酸 (1+1) 5 ml を加え、加温して溶解後、水で約 100 ml として、塩化アンモニウム 5 g を加えて、再びアンモニア水を滴加して再沈殿を行う。元の沝紙で沝過し、温水で数回洗浄する。前後 2 回の沝・洗液はビーカー (500 ml) に受け、銅、亜鉛定量用に保存する。

沈殿は温水で元のビーカーに洗い落とし、塩酸 (1+1) 約 10 ml を、ビーカー壁に付着した鉄の沈殿を溶解しながら加え、加温する。これを元の沝紙上に注いで沈殿を完全に溶解し、温塩酸 (1+100) で十分に洗浄する。沝・洗液はビーカー (300 ml) に受け、蒸発して約 20 ml とし、煮沸して熱いうちに塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 10 g を熱塩酸 20 ml に溶解し水で 100 ml にうすめる。金属すず粒 1, 2 個を加えて、着色びんに保存する) を溶液が無色になるまで滴加する。温塩酸 (1+100) でビーカー壁を洗浄した後、更に塩化第一すず溶液を 1 滴過剰に加え、水で冷却する。これに塩化第二水銀溶液 (飽和) 8 ml を一度に加えて直ちに振り混ぜ、約 5 分間放置する。硫酸 (1+1) 5 ml 及びりん酸 (1+1) 5 ml を加えた後、水で約 150 ml にうすめる。ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬 4, 5 滴を加え、直ちに N/10 重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。終点近くで溶液の緑色が青緑色に変わり、更に最後の 1 滴で紫色に変わった点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の鉄含有率 (Fe%) を求める。

$$\text{鉄 (\%)} = \frac{0.005585 \times v}{W} \times 100$$

12.6 銅

12.5 で保存した銅，亜鉛定量用の溶液に銅イオンの青色が消失するまで^{注4)} 塩酸を滴加し，更に過剰に 10 ml 加える．加温した後，硫化水素を 10～15 分間激しく通じて硫化銅を完全に沈殿させる．しばらく静置した後，沔紙（6 種）で沔過し，硫化水素飽和塩酸（1+50）のできるだけ手早く^{注5)} 洗浄する．沔・洗液はビーカー（500 ml）に受け，亜鉛定量用に保存しておく．

沈殿は，沔紙ごと磁器るつぼ（15 ml）に入れ，乾燥後，700°C 以下で強熱する．冷却後，硝酸（1+1）2～3 ml を加え加温して溶解後，元のビーカー（300 ml）に洗い移し，硫酸（1+1）1 ml を加えて蒸発乾固する．冷後，少量の水を加えて加温溶解し，青緑色の沈殿が生ずるまで炭酸ナトリウム溶液（10%）を滴加後，酢酸を滴加して沈殿を溶解する．

これによる化カリウム 5～6 g を加え，N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する．終点付近で溶液の色が淡黄色になったならば，でんぶん指示薬約 1 ml を加えて滴定を続け，最後の 1 滴で青紫色が消失する点を終点（ v ml）とする．

次式によって試料中の銅含有率（Cu%）を求める．

$$\text{銅 (\%)} = \frac{0.006355 \times v}{W} \times 100$$

注 4) 銅アンミン錯塩の青色がうすいときは，フェノールフタレイン指示薬 2，3 滴を加える．

5) 硫化銅の沈殿を長時間空気にさらすと酸化して溶解するので，洗浄は間断なく行う．

12.7 亜鉛

12.6 で保存した亜鉛定量用の溶液の約半量をビーカー（200 ml）に入れて保存する．磁製呈色反応さらに酢酸ウラニル溶液（10%）^{注6)} を 1 滴ずつ入れておく．ビーカー（500 ml）中の溶液を 70～80°C に加温し，N/10 フェロシアン化カリウム標準溶液で滴定する．初めは少量ずつ滴加し，よくかき混ぜ，ガラス棒で試料溶液の 1 滴を取って磁製呈色反応さらに上の酢酸ウラニル溶液と混ぜ合わせる．反応さらに上の呈色が淡黄色のうちは少量ずつ滴定を続け，淡かっ色になったならば滴定を止め，全量に対する滴定量を予想する．これにビーカー（200 ml）に保存した溶液を合わせ，70～80°C に加温する．再び滴定を続け，予想終点に近づいたならば標準溶液を 1，2 滴ずつ滴加しよくかき混ぜた後，試料溶液の 1 滴を取り，酢酸ウラニル溶液と反応させ，淡かっ色となった点を終点（ v_1 ml）とする．

別にビーカー（500 ml）に塩化アンモニウム 10 g を取り，塩酸 10 ml を加える．これに硫化水素水（飽和）約 300 ml を加え，70～80°C に加温して，N/10 フェロシアン化カリウム標準溶液で滴定し，前記と同様に酢酸ウラニル溶液が淡かっ色を呈する点を終点（ v_2 ml）とする．

次式によって試料中の亜鉛含有率（Zn%）を求める．

$$\text{亜鉛 (\%)} = \frac{0.009808 \times (v_1 - v_2)}{W} \times 100$$

注 6) 硝酸ウラニルを用いてもよい。

12.8 硫 黄

試料 (Wg)^{注7)} をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、塩素酸カリウム 3～5 g を加えて少量の水でスラリー状とする。硝酸 (1+1) 20～30 ml を加え時計ざらで覆い、室温で約 2 時間放置して分解する^{注8)}。時計ざらを水洗して除き、砂浴上で徐々に加熱して蒸発乾固する。冷後、塩酸 5 ml を加えて蒸発乾固し、更にこの操作を 2 回繰り返す。

塩酸 (1+1) 5 ml 及び水約 20 ml を加え、加温して可溶性塩を溶解する。沨紙 (6 種) で沨過し、温塩酸 (1+50) で数回洗浄後、温水で十分に洗浄する。沨・洗液はビーカー (500 ml) に受ける。これに塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 5 ml を加えて煮沸し、鉄を還元して無色とする^{注9)}。水で約 300 ml にうすめ、沸騰近くまで加熱し、温塩化バリウム溶液 (10%) 20～30 ml を徐々に加えながら、よくかき混ぜる。約 10 分間静かに煮沸した後、水浴上で約 2 時間以上放置する。

上澄み液を沨紙 (6 種) で沨過し、塩酸 (1+100) で 2, 3 回傾斜法で沈殿を洗浄した後、沨過する。ビーカー壁に付着した沈殿はポリスマンでこすって完全に沨紙上に移し、水で洗液中に塩化物イオンの認められなくなるまで洗浄する。沈殿は沨紙ごと重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 ml) 又は磁器るつぼ (15 ml) に入れ、乾燥後、低温で沨紙を灰化し、800°C で約 30 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる^{注10)}。

次式によって試料中の硫黄含有率 (S%) を求める。

$$\text{硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

注 7) 硫黄含有率 10% 未満は 1 g, 10 以上 30% 未満は 0.5 g, 30% 以上は 0.2 g とする。

8) 硫黄が遊離した場合は、試料を改めてはかり直し、硝酸 (1+2) を用いる。

9) 完全に無色にならないときは、更に塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) を適宜追加する。

10) 沈殿が着色している場合は、不純物を含んでいるので、磁器るつぼの場合は白金るつぼ (30 ml) に移し入れ、沈殿をガラス棒で押しつぶし、無水炭酸ナトリウム約 5 g を加えて混ぜ合わせる。徐々に加熱して融解し、放冷後、温水で浸出して沨紙 (5 種 B) で沨過し、温炭酸ナトリウム溶液 (2%) で洗浄する。沨・洗液はビーカー (300 ml) に受け、塩酸 (1+1) を加えて中和後、過剰に 3 ml 加える。水で約 200 ml にうすめ、温塩化バリウム溶液を滴加する。以下本文と同様に操作する。

備考 3 試料中に鉛及びバリウムを含む場合は、次のように操作する。

試料 (Wg)^{注7)} をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、本文と同様に操作して分解し、塩酸を加えて蒸発乾固を繰り返す。塩酸 (1+1) 5 ml 及び水約 20 ml を加えて煮沸する。直ちに沨紙 (6 種) で沨過し、残さを完全に沨紙上に移す。熱塩酸 (1+50) で数回、熱水で 3, 4 回洗浄する。沨・洗液はビーカー (300 ml) に受け、主液として保存する。

残さは沨紙ごと白金るつぼ又はニッケルるつぼ (30 ml) に入れ、乾燥後、低温で沨紙を灰化する。これに無水炭酸ナトリウム 2～5 g を加え、初めは低温で加熱し、徐々に温度を高めて融解する。冷後、温水約 100 ml を入れたビーカー (300 ml) 中に入るつぼごと入れ、融成物を

溶解する。ろつぼを水洗して取り除き、沱紙（5種B）で沱過し、温炭酸ナトリウム溶液（2%）で十分に洗浄する。

沱・洗液はビーカー（300 ml）に受け、フェノールフタレイン指示薬3，4滴を加え、塩酸（1+1）で中和後、過剰に2～3 ml 加える。液量を20～30 ml に濃縮し^{注11}、主液に合わせる。この溶液にアンモニア水（1+1）を加えて中和し、約5 ml 過剰に加えた後、炭酸アンモニウム溶液（飽和）10～20 ml を加えて約30分間静かに煮沸する。沈殿を沱紙（5種A）で沱過し温水で数回洗浄する。沈殿は元のビーカーに洗い落とし、塩酸（1+1）を加えて溶解し再沈殿を行う。

前後2回の沱・洗液はビーカー（500 ml）に受け、フェノールフタレイン指示薬2，3滴を加え塩酸（1+1）で中和後、約5 ml を過剰に加え、液量を約300 ml とする。沸騰近くまで加熱し、温塩化バリウム溶液（10%）20～30 ml を加え、以下本文同様に操作する。

注 11) 二酸化けい素が析出した場合は、蒸発乾固し、塩酸5 ml を加えて再び蒸発乾固する。これに塩酸（1+1）3 ml 及び水約20 ml を加えて加温し、沱紙（6種）で沱過し、温塩酸（1+50）で数回洗浄する。沱・洗液は主液と合わせる。

備考4 試料中にセレン、テルルなどを含む場合は、次のように操作する。

試料（Wg）^{注7}を本文と同様に操作して分解処理し、塩酸酸性溶液とする。これにアンモニア水（1+1）を加えて中和し、更に過剰に約5 ml 加える。煮沸してセレン、テルルを水酸化鉄に共沈させて沱紙（5種A）で沱過する。温水で数回洗浄し、沈殿を元のビーカーに洗い落とし、塩酸（1+1）を加えて溶解し、再沈殿を2回繰り返す。

沱・洗液はすべてビーカー（500 ml）に集め、塩酸（1+1）で中和後、過剰に約5 ml 加え、液量を水で約300 ml とする。沸騰近くまで加熱し、温塩化バリウム溶液（10%）20～30 ml を加え、以下本文と同様に操作する。

備考5 試料中にタングステン、石こうなどを多量に含む場合は、次のように操作する。

試料0.5 g（Wg）をニッケルろつぼ（30 ml）に正しくはかり取り、アルカリ合剤（無水炭酸ナトリウム4+硝酸カリウム1）約5 gを加えて混ぜ合わせ、更に1～2 gで表面を覆う。初めは徐々に加熱し、次第に温度を高めて15～20分間融解する。放冷後、温水約100 ml を入れたビーカー（300 ml）中に入るろつぼを入れ、融成物を溶解し、ろつぼを水洗して除く。沱紙（5種B）で沱過し、温炭酸ナトリウム溶液（2%）で洗浄する。

沱・洗液はビーカー（300 ml）に受け、塩酸（1+1）で中和後、過剰に約5 ml を加え、蒸発乾固する。塩酸5 ml を加えて蒸発乾固を2回繰り返した後、塩酸（1+1）5 ml 及び水約30 ml を加えて加温し、可溶性塩を溶解して沱紙（6種）で沱過する。温塩酸（1+50）で十分に洗浄する。沱・洗液はビーカー（500 ml）に受け、液量を約300 ml とし、沸騰近くまで加熱し温塩化バリウム溶液（10%）20～30 ml を加え、以下本文と同様に操作する。

12.9 バリウム

試料0.5 g（Wg）を磁器ろつぼ（15 ml）に正しくはかり取り、500～600°C で強熱して硫化物を分解する。放冷後、試料を白金ろつぼ（30 ml）に移し入れ、磁器ろつぼに少量付着し

ている試料は無水炭酸ナトリウム 1～2 g を加えてよく混ぜ合わせた後、白金るつぼに移す。白金るつぼには更に無水炭酸ナトリウム 3～4 g を加えて混ぜ合わせ、初めは低温で加熱し、次第に温度を高めて融解する。放冷後、温水約 100 ml を入れたビーカー (300 ml) 中なるつぼを入れ、融成物を溶解する。るつぼを温水で洗浄して取り除き、沓紙 (5 種 B) で沓過し、温炭酸ナトリウム溶液 (2%) で十分に洗浄する。沈殿は水で元のビーカーに洗い落とし、塩酸 (1+1) 5 ml を加えて加温し、溶解する。元の沓紙で沓過し、温塩酸 (1+50) で十分に洗浄する。

沓・洗液はビーカー (500 ml) に受け、水で約 300 ml とする。沸騰近くまで加熱し、これに温硫酸アンモニウム溶液 (10%) 10～20 ml を滴加し、よくかき混ぜて数分間煮沸後、水浴上で約 2 時間以上放置する。沓紙 (6 種) で沓過し、塩酸 (1+100) で数回、更に水で洗液中に塩化物イオンの認められなくなるまで洗浄する。

沈殿は沓紙ごと重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ (30 ml) 又は磁器るつぼに入れ、乾燥後、低温で沓紙を灰化し、800°C で約 30 分間強熱し、デンケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中のバリウム含有率 (Ba%) を求める。

$$\text{バリウム (\%)} = \frac{0.5833 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

文 献

- 1) FLEISCHER, M. (1955) Minor elements in some sulfide minerals. *Econom. Geol.*, vol. 50, no. 11, p. 970～1024.
- 2) 高橋 清 (1963) 硫化鉍物の微量成分の地球化学的研究—とくに東北日本内帯鉍床区の鉍床について—。地質調報, no. 199, p. 1～67.
- 3) 伊藤司郎 (1971) 高知県白滝鉍山の硫化鉍物中の微量元素。地質調月, vol. 22, p. 367～384.

第IV部 野 外 分 析 方 法

1. 序 論

最近の鉱床調査は、調査能率の向上、調査の精度をあげるという観点から野外分析を行い、調査地で鉱石の品位の概略をつかみ、調査すべき方向を決めたり、鉱床の存在の可能性の推定などを行うようになっている。

また対象試料によっては、時間の経過によって成分に変化をきたすものもあるので、ますます現地における分析が重要視されてきている。

ここでは、現在地質調査所で実施している野外分析方法について記述する。

野外分析のねらいとしては、多少精度を犠牲にしても多くの試料のデータを短時間に入手すること、化学の専門家でなくても若干の実習を行えば、データが出せるような方法を取り入れたことである。なお野外分析としては、キャンプ設営による調査及び交流電源使用可能な簡易実験室において行う分析をも含めることとする。したがって後者の場合は、電気乾燥器、直示化学はかり、吸光光度計などの使用が可能である。

1.1 野外分析の対象

野外分析の対象としては、金属・非金属鉱石、土壌、河川堆積物、岩石、自然水、火山ガス、燃料ガスなどを取りあげた。以下各項目で行う分析成分について概説する。

Ⅶ.2では、金属・非金属鉱石の資源を対象とした分析方法について述べる。

分析成分は銅鉱石中の銅及びモリブデン、ニッケル鉱石中のニッケル、タングステン鉱石中のタングステン、クロム鉱石のクロム及び鉄、ラテライト中の全鉄、ニッケル、クロム及び化合物、けい石中の二酸化けい素、酸化アルミニウム及び全鉄、粘土中の二酸化けい素、酸化アルミニウム及び強熱減量、石灰石・ドロマイト中の酸化カルシウム、酸化マグネシウム及び品位簡易判定法などである。

Ⅳ.3では、金属鉱床の地化学探査に際して対象となる土壌、河川堆積物及び岩石の試料採取法、試料調製法及び分析方法について述べる。ここでの分析方法は、調査をキャンプで行うことが多いので、交流電源を必要としない方法を取り上げている。

分析成分は、亜鉛、銅、鉛、ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステン、水銀及び冷酢酸塩抽出銅である。

Ⅳ.4では金属鉱床の地化学探査に際して、水を対象とした場合の、試料採取法及び分析方法について述べる。

分析成分は、水温、pH、亜鉛、重金属、硫酸イオン及びマグネシウムである。

IV.5では、火山ガスの採取法及び分析方法について述べる。

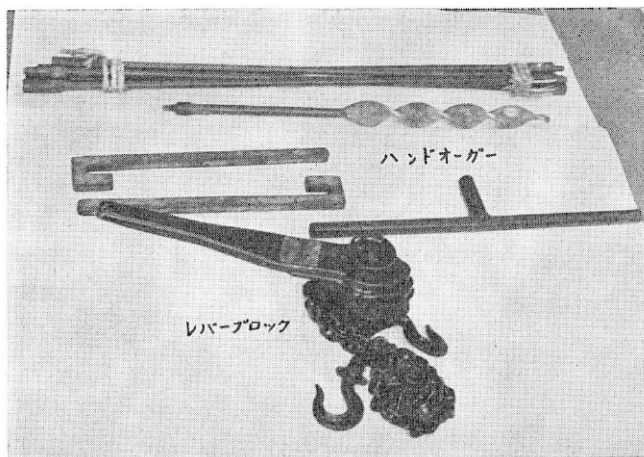
測定項目は、温度、水蒸気量とガス量などである。分析項目は、硫化水素、二酸化硫黄、二酸化炭素、酸素のほか、残ガス及び凝縮水・熱水中の化学成分である。

IV.6では主に燃料ガスの地化学探査に際して対象となるガス井、自然湧出ガス、堆積物（岩石、土壌、石炭）中のガス、湖水、地下水中の溶存ガスなどの採取法、保存法及び分析方法について述べる。

分析成分は、酸素、二酸化炭素、メタン、重炭化水素、水素、窒素、硫化水素及び二酸化硫黄である。

1.2 野外分析用の主な器材

土壌試料採取に必要な器材は、ハンドオーガー（写真IV-1）、レバーブロック（写真IV-1）、スコップなどである。火山ガス試料採取には、ガス-熱水-凝縮水連続採取装置が用いられる。燃料ガス試料採取には、二酸化炭素追い出し装置、コア中のガス採取装置、石炭中のガス採取装置などが用いられる。



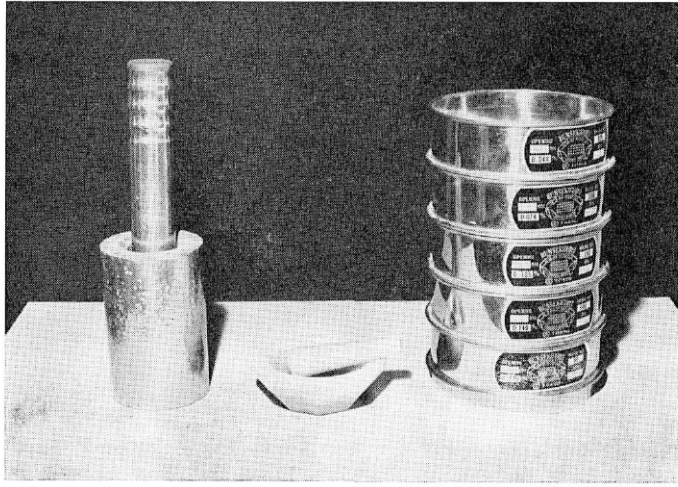
写真IV-1 ハンドオーガー、レバーブロック

野外分析に使用する器材は、携行しやすいことが重要で、電源を必要とする測定器材は、交直両用であることが望ましい。

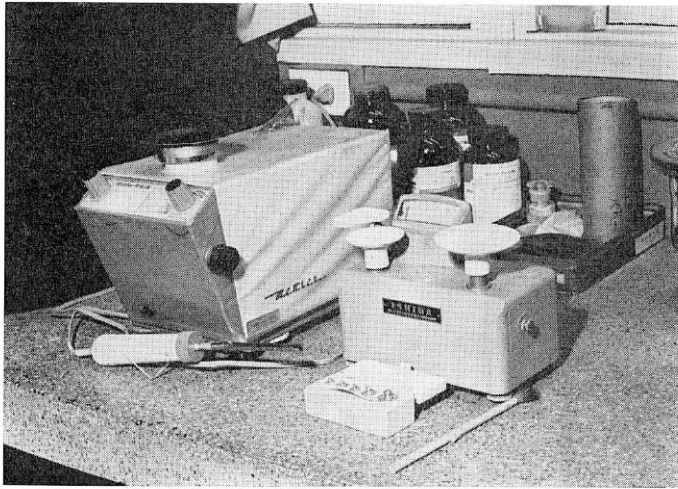
試料調製のためには、特殊鋼乳ばち、タングステンカーバイト乳ばち、あるいはボロンカーバイト乳ばちのいずれか、めのう乳ばち、ふるい（ステンレス製）、乾燥器などがある（写真IV-2）。なお通常の鉄製乳ばちは、粉碎の過程でかなりの鉄の混入があるので好ましくない。

ふるいは、ステンレス製で直径が15～20 cm、高さ5 cm程度のものを2種類〔粒径0.149及び0.589 mm（100及び30メッシュ）〕を用意し、粒径0.589 mmのものは、特殊鋼乳ばちなどで粉碎するとき、これを通しながら行くと能率的である。粒径0.149 mmのものは、めのう乳ばちで摩擦するとき用いる。通常の分析試料は粒径0.149 mm以下に調製する。

乾燥器は、分析試料の乾燥に用いる。



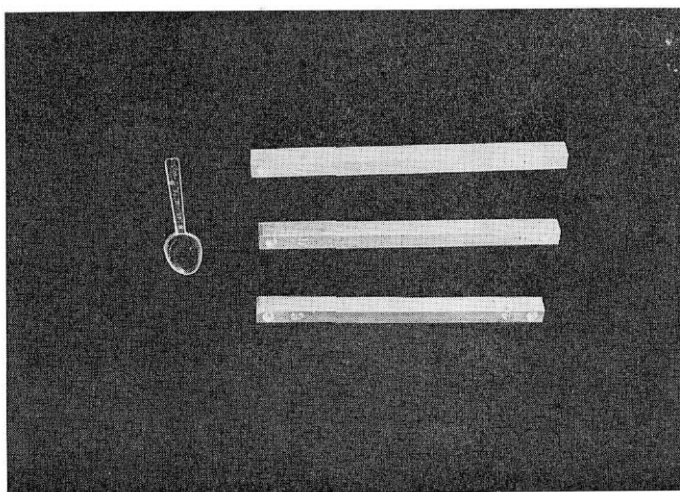
写真IV-2 左から特殊鋼乳鉢，めのう乳鉢，ふるい（ステンレス製）



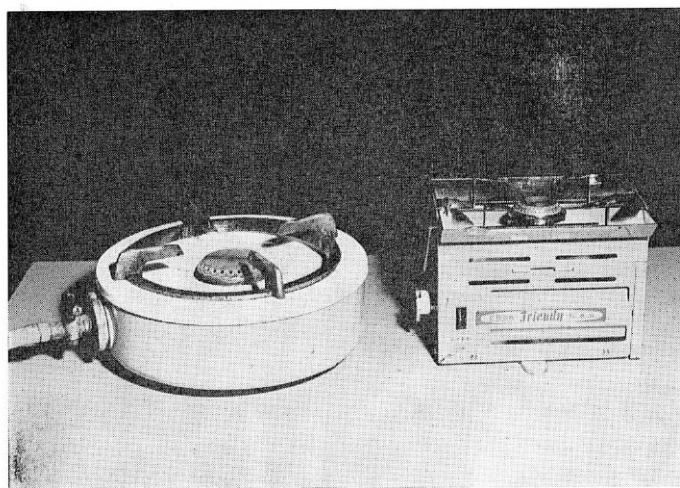
写真IV-3 左から精密上ざらはかりとパイプレータースプーン，上ざらはかり

試料はかり取りの器材としては、携帯用精密上ざらはかり（感度 1 mg）、上ざらはかり（感度 10～100 mg）を用いる（写真IV-3）。なお地化学探査用簡易はかり取り器具としては、アルミニウムの角棒（縦、横各 10 mm、長さ 150 mm 程度）の両端に直径 5 mm、深さ 3～8 mm のくぼみを作り、そのくぼみに試料（土壌、河川堆積物などの調製済みのもの）を詰め、すり切り 1 ばい何 g というのを、あらかじめ化学はかりで検定した後、使用する。地質調査所で作成したものの例（写真IV-4）では、深さが 3 mm の場合は、粒径 0.177 mm（80 メッシュ）以下の河川堆積物試料 0.1 ± 0.005 g がはかり取れる。また深さが 8 mm の場合は、粒径 0.177 mm 以下の土壌試料 0.1 ± 0.005 g がはかり取れる。

試料の分解あるいは分析操作上の加熱器具としては、電熱器、バーナーなどを用いる。大量



写真IV-4 試料簡易はかりとり器具（くぼみの深さ，3～8 mm）

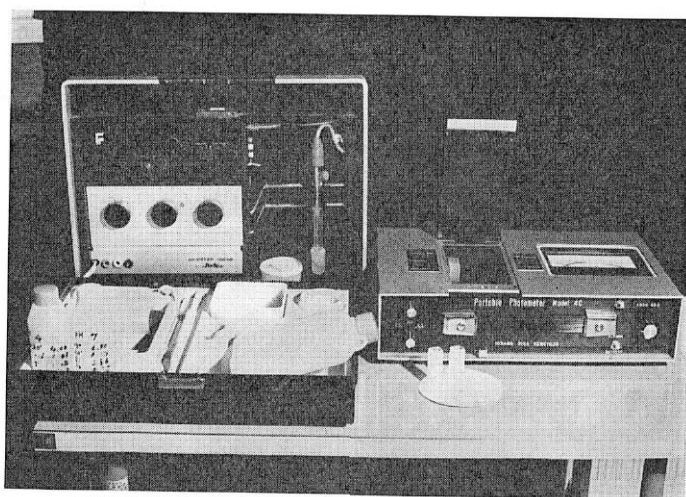


写真IV-5 左からプロパン用バーナー，カートリッジ式バーナー

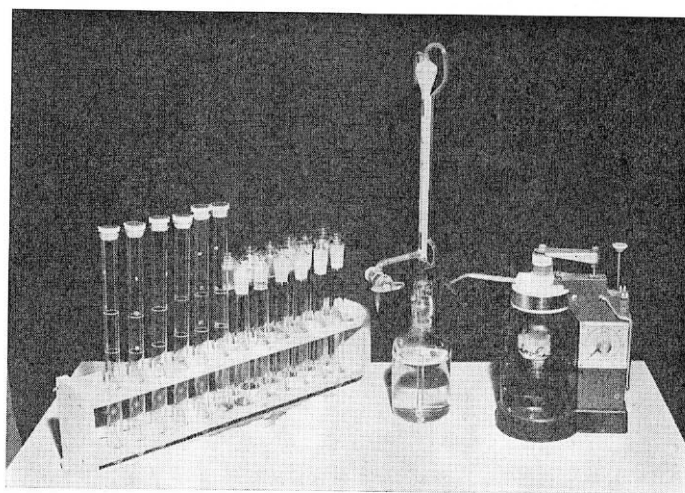
にガスを使用するときは，家庭用のプロパンガスボンベ（10 kg 入）にプロパン用のバーナーを使用する（写真IV-5）。また少量の場合は，キャンプ用として作られているカートリッジ式のガスバーナーを用いる（写真IV-5）。ボンベ1本で150分間位は使用できる。

海外調査の場合，家庭用ガスボンベの入手可能地域はガスバーナーを使用すればよいが，不可能な地域はガソリンバーナーを用いる。キャンプ用のガスバーナーは，ボンベがカートリッジ式で専用ボンベでない和使用できない機構のものが多いので，避けた方がよい（ボンベの航空機内持込み禁止，現地での入手困難）。

測定器材としては，pH メーター，吸光光度計，オルザット改良型ガス分析器，北川式ガス検知管，ガス干渉計などがある。pH メーター，吸光光度計は，いずれも携帯用で交直両用の



写真IV-6 左 pH メーター (直示式), 右携帯用吸光光度計, 手前に吸収セル (1 cm)

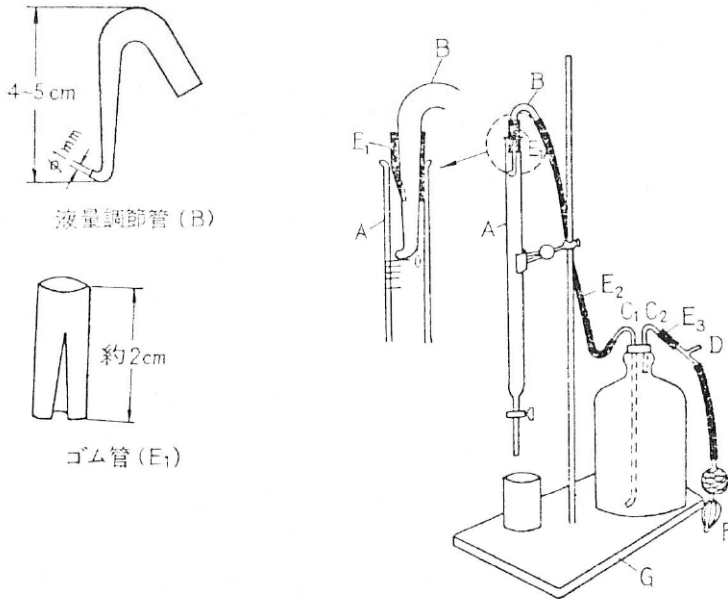


写真IV-7 左から共せん付抽出管, 自動ビュレット, 分注器

ものが市販されている (写真IV-6). 抽出管, 自動ビュレット及び分注器は有機試薬による比色定量に用いる (写真IV-7). なお, 当調査所の大森貞子・阿部喜久男が考案した組み立て式自動ビュレット (第IV-1図) は, 運搬の際の破損が少ないので, 現地で容量分析を行う場合便利である.

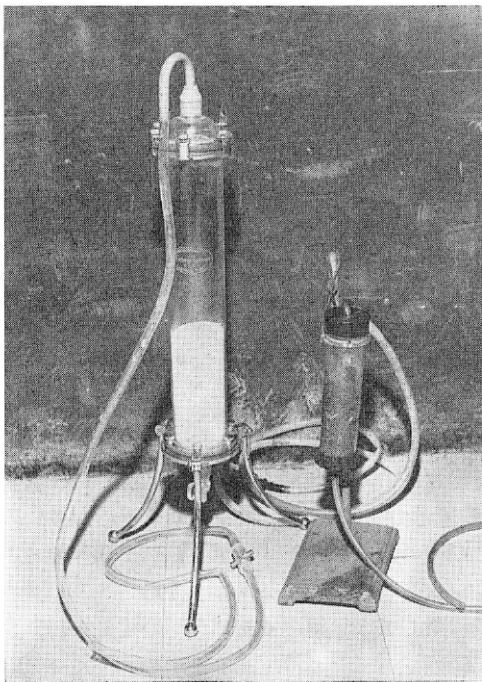
吸光光度計は, 元素の定量に際しての吸光光度分析 (比色分析) に用いる機器で, 吸光光度分析の能率及び精度向上のために不可欠のものである.

オルザット改良型ガス分析器は, 旧来のオルザット分析器を改良して, 酸素, 二酸化炭素, 重炭化水素, メタン, 水素及び窒素の分析を可能とした機器で, 携帯用としてコンパクトにまとめられている (写真IV-9, 6.4.1参照).



A:ビュレット B:液量調節管 C₁:ガラス管 C₂:ガラス管
D:TまたはY字管 E₁~E₃:ゴム管 F:スプレー G:ビュレット台

第IV-1図 自動ビュレットの組立て方



写真IV-8 携帯用純水製造装置

北川式ガス検知管は、微量の硫化水素、二酸化硫黄、水素、一酸化炭素などの分析に用いる(写真IV-10A, 6.4.2参照)。

ガス干渉計は、二酸化炭素、メタンの分析に用いる(写真IV-10B, 6.4.3参照)。

分析用の純水は、イオン交換樹脂による携帯用純水製造装置によって採取する(写真IV-8)。

1.3 分析に伴う廃液の処理

野外分析によって生じた廃液は、次の処理を行って環境の汚染を防止するように配慮する。

シアンを含む廃液は一カ所に集めておき、分析終了後、シアントール(1個20gのペレットになっている)をシアン化カリウムの使用量(g)の1.2倍程度入れ、シアンを分解して放流する。

酸、アルカリ類の廃液は、別に1カ所に集め、中和後、放流する。

有機溶媒類の廃液は新聞紙あるいは、枯葉などにしみ込ませた後、燃やす。

2. 金属・非金属鉱石の分析方法

2.1 銅鉱石中の銅定量方法（銅アンミン吸光度法）¹⁾

試料 0.2～2 g (Wg)^{注1)} をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、少量の水で湿し、塩酸 10～20 ml を加えて砂浴上で徐熱し、硫化物を分解する。次に硫酸 (1+1) 5～10 ml 及び硝酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱を続け完全に分解し、硫酸白煙を十分に発生させる。

放冷後、水約 20 ml を注意して加え、加温して可溶性塩類を溶かした後、塩化アンモニウム溶液 (25%) 20 ml を加え、振り混ぜながら中和直前までアンモニア水を加えて常温に冷却する^{注2)}。

この溶液をメスフラスコ (100 ml) に移し、アンモニア水を滴加して微アンモニア性とした後、更に過剰に 10 ml を加えて水で定容とし、よく振り混ぜる。

静置後、青色の上澄み液を乾いた沓紙 (5 種 A) で沓過し、最初の 20 ml を捨てた後、沓液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 580 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注3)} から銅量 (a mg) を求め、次式によって試料中の銅含有率 (Cu%) を求める。

$$\text{銅 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

注 1) 銅量が 10～100 mg になるようにはかり取る。

2) 冷却しないでアンモニア性にすると鉄の沈殿に銅が吸着される。

3) 標準銅溶液 [10.0 mg Cu/ml, 金属銅 (標準試薬) 1.000 g をビーカー (300 ml) にはかり取り、硝酸 (1+1) 20 ml を加えて砂浴上で加熱して溶解し、煮沸して二酸化窒素を追い出す。冷後、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で定容とする] 0～10 ml (Cu として 0～100.0 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と銅量の関係線を作成して検量線とする。

2.2 ポーフィリー銅型銅鉱石中の銅及びモリブデン定量方法

ポーフィリー銅型鉱床はモンズナイトを母岩とし、銅鉱物が鉱染状に分布する鉱床で、一般に品位は低い (銅として 1% 前後) が鉱量として数千万～数億トンのものが多いので、銅の資源として極めて重要である。また、この型の鉱床にはモリブデン鉱物が随伴することが多く、通常モリブデンとして 0.01～0.05% を含む。

したがって、ポーフィリー銅型鉱床の調査に際しては、銅とモリブデンの定量を行うことが慣例となっている。

ここでは、同一試料から銅とモリブデンの定量を行う方法について述べる。

2.2.1 銅 (2,2'-バイキノリン吸光度法)²⁾

試料 1 g (Wg) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、硝酸 20 ml を加えて砂浴上で加熱分解し、更に塩酸 10 ml 及び硫酸 (1 + 1) 10 ml を加えて加熱し、硫酸白煙を十分に発生させる。

放冷後、少量の水を加え加温して可溶性塩類を溶かして放冷後メスフラスコ (25 ml) に移し、水で定容とし、銅及びモリブデン定量用試料溶液とする。

試料溶液 2 ml をメスフラスコ (200 ml) に正しく取り、水で定容とする。これから 1 ~ 5 ml (V ml) を試験管 (30 ml, ポリエチレンせん付) に正しく分取し、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (5%) 1 ml を加えて^{注4)} 振り混ぜた後、緩衝溶液^{注5)} 10 ml を加えて振り混ぜる。

次に 2,2'-バイキノリン溶液^{注6)} 5.0 ml^{注7)} を加え、激しく 2 分間振り混ぜる。

同時に空試験として水 5 ml を試験管に取り、試料と同様の操作を行う。

二層の分離を待って、上層の赤紫色の有機溶媒相をスポイト付きピペットを用いて吸収セル (1 cm) に取り、波長 530 nm 付近で空試験の有機溶媒相を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注8)} から銅量 (a mg) を求め、次式によって試料中の銅含有率 (Cu %) を求める。

$$\text{銅 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200}{V} \times \frac{25}{2} \times 100$$

注 4) 銅 (II) イオンは 2,2'-バイキノリンとは反応しないので銅 (I) に還元する。

5) 酢酸ナトリウム・3 水塩 400 g と酒石酸カリウムナトリウム・4 水塩 (ロッシェル塩) 100 g を水に溶かし、水で 1 l とする (pH = 7)。

6) 2,2'-バイキノリン 0.1 g をイソアミルアルコール 500 g 入のびんの中に入れ、びんを水浴に入れて 50°C に加温して溶解する。

7) 自動ピュレット、又は分注器を用いる。

8) 標準銅溶液 [0.010 mg Cu/ml, 標準銅原液-I (1.0 mg Cu/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 5 ml (Cu として 0 ~ 0.050 mg) を段階的に試験管に正しく分取し、水で 5 ml とした後、本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と銅量の関係線を作成して検量線とする。

2.2.2 モリブデン (チオンアン酸塩吸光度法)³⁾

2.2.1 で作成した試料溶液から一定量 (V ml)^{注9)} を試験管 (30 ml, ポリエチレンせん付, 5 ml ほどの目盛付) に正しく分取し、水で 5 ml とする。

塩酸 (1 + 1) 2 ml, くえん酸溶液 (40 w/v%) 1 ml, チオンアン酸カリウム溶液 (10%) 1 ml をその都度振り混ぜながら加える。

1 分間放置後、塩化第一すず溶液 (10%, 塩化第一すず・2 水塩 10 g を温塩酸 17 ml に溶解し、水で 100 ml にする) 1 ml を加え、振り混ぜた後、酢酸イソアミル 5.0 ml^{注7)} を加えて激しく 30 秒間振り混ぜる。

別に空試験として水 5 ml を試験管に取り、硫酸第一鉄溶液 (1%) を 2, 3 滴加え、塩酸 (1 + 1) 2 ml 添加以降の操作を前記と同様に行う。

二層の分離を待って、黄だいたい色の有機溶媒相を スポイト付ピペットを用いて吸収セル (1 cm) に取り、波長 460 nm 付近で空試験の有機溶媒相を対照液として吸光度を測定し、あ

あらかじめ作成してある検量線^{注10)} からモリブデン量 (a mg) を求め、次式によって試料中のモリブデン含有率 (Mo%) を求める。

$$\text{モリブデン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{25}{V} \times 100$$

注 9) モリブデン量として 0.05 mg 以下とする。

10) 標準モリブデン溶液 [0.010 mg Mo/ml, 標準モリブデン原液 (1.0 mg Mo/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 5 ml (Mo として 0 ~ 0.050 mg) を段階的に正しく試験管に取り、水で 5 ml とし、硫酸第一鉄溶液 (1%) 2, 3 滴を加え、以下本文と同様の操作を行って吸光度を測定し、吸光度とモリブデン量との関係線を作成して検量線とする。

2.3 ニッケル鉱石中のニッケル定量方法 (α -フリルジオキシム吸光度法)⁴⁾

試料 0.2 g (Wg) をビーカー (100 ml) に正しくはかり取り、水で湿す。酸化鉱の場合には塩酸 10 ml を加えて砂浴上で加熱分解し、次に硝酸 2 ~ 5 ml を加えて加熱し、完全に分解する。また硫化鉱の場合は、硝酸 10 ml を加えて加熱分解し、次に塩酸 5 ml を加えて加熱し、完全に分解する。いずれの場合も更に硫酸 (1 + 1) 5 ml を加え、引き続き加熱して十分に硫酸白煙を発生させる。

放冷後、水約 30 ml を注意しながら加え、加温して可溶性塩類を溶解して放冷後、メスフラスコ (200 ml) に移し入れ、水で定容とする。この溶液 2 ml を正しくメスフラスコ (200 ml) に取り、水で定容とする。

これから一定量 (V ml)^{注11)} を試験管 (30 ml, ポリエチレンせん付) に分取し、緩衝溶液^{注12)} 5 ml を加えて振り混ぜた後、 α -フリルジオキシム溶液^{注13)} 5.0 ml^{注7)} を加えて激しく 2 分間振り混ぜる。

別に空試験として水 5 ml を試験管に取り、試料と同様の操作を行う。

二層の分離を待って、上層の黄色の有機溶媒相をスポイト付きピペットを用いて吸収セル (1 cm) に取り、波長 420 nm 付近で空試験の有機溶媒相を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注14)} からニッケル量 (a mg) を求め、次式によって試料中のニッケル含有率 (Ni%) を求める。

$$\text{ニッケル (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200}{2} \times \frac{200}{V} \times 100$$

注 11) ニッケル量として 0.02 mg 以下とする。

12) くえん酸アンモニウム・1 水塩 60 g を水 200 ml に溶かし、アンモニア水 130 ml を加えた後、水で 1 l とする。

13) α -フリルジオキシム 0.2 g をエチルアルコール 15 ml に溶解し、ベンゼンで 100 ml とする。冷暗所に保存する。

14) 標準ニッケル溶液 [0.010 mg Ni/ml, 標準ニッケル原液 (1.0 mg Ni/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 2 ml (Ni として 0 ~ 0.020 mg) を段階的に試験管に正しく取り、水で 5 ml とし、塩酸 (1 + 1) 1 ml を加え、緩衝溶液添加以降の操作を本文と同様に行って吸光度を測

定し、吸光度とニッケル量との関係線を作成して検量線とする。

2.4 タングステン鉱石中のタングステン定量方法（チオシアン酸塩吸光度法）⁶⁾

試料 0.2～2 g (Wg)^{注15)} をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、りん酸 5 ml, 塩酸 (1+1) 10 ml, 硫酸 (1+1) 20 ml, 硝酸 2 ml を加え、砂浴上で加熱分解し、硫酸白煙が出始めてから 5 分間加熱を続けて完全に分解する。

放冷後、水約 30 ml を注意して加え、加温して可溶性塩類を溶かす。常温まで冷却した後、沓紙 (5 種 B) でメスフラスコ (100 ml) に沓過し、水で洗浄した後、定容とする。

これから一定量 (V ml)^{注16)} をビーカー (200 ml) に正しく取り、りん酸 2 ml, 硫酸 (1+1) 20 ml を加え、砂浴上で加熱して硫酸白煙を発生させる。放冷後、水 10 ml を注意して加え、可溶性塩を溶かした後、塩酸 20 ml 及び塩化第一すず・2 水塩 2 g を加え、よく振り混ぜて溶かし、5 分間放置する。

これに水約 5 ml, チオシアン酸カリウム溶液 (10%) 10 ml を加えて振り混ぜる。5～10 分間冷水に浸して完全にチオシアン酸タングステンの黄色を呈色させた後、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で定容とする。

直ちに溶液の一部を吸収セル (1 cm) に移し、波長 420 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注17)} から酸化タングステン (VI) 量 (a mg) を求め、次式によって酸化タングステン (VI) 含有率 (WO₃%) を求める。

$$\text{酸化タングステン (VI) (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{100}{V} \times 100$$

注 15) 酸化タングステン (VI) 含有率が 1% 以上の場合は 0.2～0.5 g, 1% 未満の場合は 1～2 g をはかり取る。

16) 酸化タングステン (VI) として 2 mg 以下になるように取る。

17) 標準酸化タングステン (VI) 溶液 [0.1 mg WO₃/ml, 標準酸化タングステン (VI) 原液 (1.0 mg WO₃/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0～25 ml (WO₃ として 0～2.5 mg) を段階的にビーカー (200 ml) に正しく分取し、りん酸 2 ml 及び硫酸 (1+1) 20 ml を加え砂浴上で加熱し、硫酸白煙を発生させる。冷後、水 10 ml, 塩酸 20 ml 及び塩化第一すず・2 水塩 2 g を加え、よく振り混ぜて溶かし、以下本文と同様の操作を行って吸光度を測定し、吸光度と酸化タングステン (VI) 量との関係線を作成して検量線とする。

2.5 クロム鉄鉱中の三二酸化クロム及び鉄定量方法

2.5.1 序 言

クロム鉄鉱の野外分析は、現地でクロムと鉄を迅速に定量する。これによって野外調査の精度を著しく向上できる。この方法を迅速かつ失敗しないように行うためには、試料の粉碎には十分注意しなければならない。採取した試料を四分法などによって縮分し、分析必要量 (約 1 g) を取り、指先でさわってみてざらつきを感じなくなるまで、めのう乳鉢で微粉碎する。クロム鉄鉱は II. 11 でも述べたように、酸化性融剤で融解するが、試料が粗いと融解が不完全と

なり、また、長時間の融解によりつぼの損耗が激しい。

野外分析法も III. 10 の分析方法と本質的な差はないが、野外における特殊性を考慮して両成分とも吸光光度法で定量する。

分析方法の概略は、次の通りである。

試料をアルカリ合剤で融解し、温浸して定容とする。クロムは黄色のクロム酸イオンとなるので、溶液の一部を沝過して吸光度を測定し、三二酸化クロム Cr_2O_3 として結果を表示する。鉄は含水酸化物として沈殿するので、塩酸で溶解して定容とし、一定量を分取して *o*-フェナントロリン吸光光度法で定量する。この場合、全鉄を Fe として結果を表示する。

2.5.2 三二酸化クロム（クロム酸イオン吸光光度法）

試料 0.1 g (Wg) をアルミナるつぼ (30 ml)^{注18)} に正しくはかり取り、融解合剤（無水炭酸ナトリウム 1 + 過酸化ナトリウム 1）約 3 g をアルミナるつぼを傾けて回転しながら少量ずつ加えて試料と混ぜ合わせる。更に表面を融解合剤約 1 g で覆う。アルミナるつぼを粘土三角架に乗せ、ガスバーナーの弱い火で内容物が飛散ないように注意しながら融解し、融成物が液状になったならばやや火を強め、るつぼの底を暗赤色に保つように強熱する。この間、粘土三角架を持って^{注19)} アルミナるつぼをとときどき揺り動かし、内容物が均質に見えるようになったならば加熱をやめる。放冷後、熱水約 100 ml を入れたビーカー（300 ml）に入れ、時計ざらで覆う。発ぼうがやんだ後、時計ざらを水洗して除き、アルミナるつぼを少量の塩酸（1 + 4）及び水で洗浄して取り除く。冷却後、ビーカーの内容物をメスフラスコ（200 ml）に移し入れ、水で定容とする。

メスフラスコ中の溶液を、乾いた沝紙（5種A）でビーカー（100 ml）に沝過し、初めの 20 ~ 30 ml を捨てる（沝紙は鉄定量用にそのまま保存する）。沝液の一部を吸収セル（1 cm）に取り、波長 400 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し^{注20)}、あらかじめ作成してある検量線^{注21)} から三二酸化クロム量 (*a* mg) を求め、次式によって試料中の三二酸化クロム含有率 ($\text{Cr}_2\text{O}_3\%$) を求める。

$$\text{三二酸化クロム (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200}{100} \times 100$$

注 18) ニッケルるつぼを用いてもよいが、沝過操作に時間がかかる。

19) アルミナるつぼを強熱中に直接るつぼばさみではさむと、き裂を生ずることがあるので、粘土三角架を持って揺り動かす。

20) 三二酸化クロム含有率が30%を超えるときは、沝液の一部を炭酸ナトリウム溶液（2%）で正しく2倍にうすめて吸光度を測定する。

21) 標準三二酸化クロム原液（1.0 mg $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ml}$ ）0 ~ 15 ml（ Cr_2O_3 として 0 ~ 15.0 mg）を段階的にメスフラスコ（100 ml）に正しく取り、炭酸ナトリウム溶液（2%）で定容とする。溶液の一部を吸収セルに取り、本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と三二酸化クロム量との関係線を作成して検量線とする。

2.5.3 鉄（*o*-フェナントロリン吸光光度法）

2.5.2 で作成した溶液の一部を沝過した残りのメスフラスコ（200 ml）に、沝過に用いた漏

斗を載せ、濾紙上より塩酸（1+1）5 ml を滴加して鉄の沈殿を溶解し、塩酸（2+100）で数回洗浄する。漏斗を取り除き、塩酸（1+1）を少量ずつ加えて沈殿を溶解し、過剰に約 5 ml を加える。冷却後、水で定容として振り混ぜる^{注22)}。

この溶液から 5 ml をメスフラスコ（100 ml）に正しく分取し、塩酸ヒドロキシルアミン溶液（10%）2 ml を加えて振り混ぜ、水で約 70 ml にうすめる。酢酸ナトリウム溶液（酢酸ナトリウム・3 水塩 130 g を水に溶かし、酢酸 60 ml を加えて水で 1 l にうすめる）10 ml 及び *o*-フェナントロリン溶液（*o*-フェナントロリン・1 水塩 1 g をエチルアルコール 50 ml に溶かし、水で 1 l にうすめる）10 ml を加え、水で定容として振り混ぜ、30 分間放置する。

この溶液の一部を吸収セル（1 cm）に取り、波長 510 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注23)} から鉄量（*a* mg）を求め、次式によって試料中の鉄含有率（Fe%）を求める。

$$\text{鉄 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{200}{5} \times 100$$

注 22) この際、溶液に濁り又は沈殿があるときは、溶液の一部を乾いた濾紙（6 種）を用いてビーカー（100 ml）に濾過し、初めの 20～30 ml を捨て、濾液の 5 ml をメスフラスコ（100 ml）に正しく分取する。

23) 標準鉄溶液 [0.01 mg Fe/ml, 標準鉄原液（1.0 mg Fe/ml）を水で正しく 100 倍にうすめる] 0～50 ml（Fe として 0～0.50 mg）を段階的にメスフラスコ（100 ml）に正しく取り、塩酸ヒドロキシルアミン溶液添加以降の操作を本文と同様に行って吸光度を測定し、吸光度と鉄量との関係線を作成して検量線とする。

2.6 ラテライト中の全鉄、ニッケル、クロム、化合水定量方法

2.6.1 序 言

東南アジア、アフリカ、中南米などの熱帯地方に広く分布するラテライトは、鉄鋼原料として近い将来開発利用されるものと期待されている。ラテライト鉱床の野外調査において、鉄含有率はもち論、利用上大きな障害となるクロムや、場合によっては副次的価値をもつニッケルなどの品位を知ることは、調査の精度を向上させ、鉱床の価値判断を迅速に行うことを可能にする。

ラテライト中の鉄は、主に針鉄鉱 HFeO_2 として、一部は赤鉄鉱 Fe_2O_3 、磁鉄鉱 Fe_3O_4 として存在する。ニッケルはけいニッケル鉱 $\text{H}_4(\text{Mg}, \text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_9$ として存在するものと考えられている。これらの鉱物は、磁鉄鉱を除いていずれも塩酸に可溶である。クロムはクロム鉄鉱 FeCr_2O_4 として存在する。これは塩酸には溶解せず、酸化性アルカリ合剤で融解して分解する。ラテライトには、このほかギブサイト *gibbsite* $\text{Al}(\text{OH})_3$ がかなり多く含まれている。ギブサイトも塩酸に可溶である。

野外分析では鉄、ニッケル、クロム及び化合水を定量する。

鉄及びニッケルは、試料を塩酸で分解して一定量とし、これから鉄を重クロム酸カリウム滴定法、ニッケルをジメチルグリオキシム吸光光度法で定量する。クロムは試料を過酸化ナトリウムで融解して温浸し一定量とし、この一部を濾過してジフェニルカルバジド吸光光度法で定

量する。クロムは三酸化クロムとして表示する。化合物はペンフィールド管による重量法で定量する。

2.6.2 鉄（重クロム酸カリウム滴定法）

試料 0.25 g (Wg) をビーカー (100 ml) に正しくはかり取り、水で湿し、塩酸 (1 + 1) 10 ml を加えて時計ざらで覆い、熱板又は砂浴上で加熱して分解する^{注24)}。冷後、時計ざらを水洗して除き、沓紙 (5 種 B) でメスフラスコ (100 ml) 中に沓過する。沓紙及びビーカーを塩酸 (2 + 100) で数回洗浄した後、水で定容として振り混ぜ、試料溶液とする。

これから 50 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、加熱して塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 10 g を熱塩酸 20 ml に溶解し、水で 100 ml にうすめる) を滴加し、鉄 (III) イオンを鉄 (II) イオンに還元して溶液を無色とし、更に 1 滴を過剰に加える。冷却後、塩化第二水銀溶液 (飽和) 約 5 ml を一度に加えて振り混ぜ、約 5 分間放置する。硫酸 (1 + 1)、りん酸 (1 + 1) 各 5 ml 及びジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬 3、4 滴を加え、N/10 重クロム酸カリウム標準溶液^{注25)} で滴定する。溶液の緑色が青緑色に変わり、最後の 1 滴で紫色になった点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の鉄含有率 (Fe%) を求める。

$$\text{鉄 (\%)} = \frac{0.005585 \times v}{W} \times \frac{100}{50} \times 100$$

注 24) クロム鉄鉍など不溶解残さ中に鉄が含まれるが、野外分析では残さ処理は行わない。

25) N/10 重クロム酸カリウム標準溶液の代わりに、1 ml = 0.005 g Fe に調製した標準溶液を用いてもよい。この場合は重クロム酸カリウム 4.390 g を水に溶かし、正しく 1000 ml にうすめる。試料を 0.25 g 正しくはかり取った場合には、1 ml が Fe 4.00% に相当する。

2.6.3 ニッケル（ジメチルグリオキシム吸光光度法）

2.6.2 で作成した試料溶液 20 ml を分液漏斗 (100 ml) に正しく分取し、くえん酸溶液 (25%) 5 ml を加えて振り混ぜる。リトマス試験紙の小片を入れ、振り混ぜながらアンモニア水 (1 + 1) を滴加して中和し、過剰に 1 ml 加える。ジメチルグリオキシム-エチルアルコール溶液 (1%) 2 ml 及びクロロホルム 20 ml を加えて約 30 秒間激しく振り混ぜ、ニッケルジメチルグリオキシム錯塩をクロロホルムに抽出する。静置して 2 層に分離後、クロロホルム相を別の分液漏斗 (100 ml) に移し、これに塩酸 (1 + 20) 15 ml を加えて約 30 秒間激しく振り混ぜ、ニッケルを塩酸に逆抽出する。クロロホルム相を捨て^{注26)}、塩酸相をメスフラスコ (50 ml) に移し入れる。

塩化アンモニウム溶液 (25%) 5 ml 及び臭素水 (飽和) 2 ml を加えて振り混ぜる。臭素水の赤かっ色が消えるまでアンモニア水 (1 + 1) を滴加し、過剰に 1 ml 加える。ジメチルグリオキシム溶液 [ジメチルグリオキシム 1 g を水酸化ナトリウム溶液 (1%) 100 ml に溶かす] 2 ml を加え、水で定容として振り混ぜる。約 10 分間放置後^{注27)}、この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 450 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注28)} からニッケル量 (a mg) を求め、次式によって試料中のニッケル含有率 (Ni%) を求める。

$$\text{ニッケル (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{100}{20} \times 100$$

注 26) クロロホルム廃液は回収し、再蒸留して用いる。

27) 10分以後、約20分間は安定である。

28) 標準ニッケル溶液〔0.05 mg Ni/ml, 標準ニッケル原液 (1.0 mg Ni/ml) を水で正しく20倍にうすめる〕0～5 ml (Niとして0～0.25 mg) を段階的にメスフラスコ (50 ml) に正しく取り、塩酸 (1+20) 15 ml を加える。塩化アンモニウム溶液 (25%) 5 ml 添加以降の操作を本文と同様に行って吸光度を測定し、吸光度とニッケル量との関係線を作成して検量線とする。

2.6.4 三酸化クロム (ジフェニルカルバジド吸光光度法)

試料 0.2 g (Wg) をアルミナるつぼ (30 ml)^{注18)} に正しくはかり取り、融解合剤 (無水炭酸ナトリウム 1+過酸化ナトリウム 1) 約 3 g をアルミナるつぼを傾けて回転しながら少量ずつ加えて試料を混ぜ合わせる。更に表面を融解合剤約 1 g で覆う。アルミナるつぼを粘土三角架に乗せ、ガスバーナーの弱い火で内容物が飛散しないように注意しながら融解し、融成物が液状になったならばやや火を強め、るつぼの底を暗赤色に保つように強熱する。この間粘土三角架を持って^{注19)} アルミナるつぼをとときき揺り動かし、内容物が均質に見えるようになったならば加熱をやめる。放冷後、熱水約 50 ml を入れたビーカー (200 ml) に入れ、時計ざらで覆う。発ぼうがやんだ後、時計ざらを水洗して除き、アルミナるつぼを少量の硫酸 (1+5) 及び水で洗浄して取り除く。放冷後、ビーカーの内容物をメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で定容とする。

メスフラスコ中の溶液を、乾いた沓紙 (5種A) でビーカー (100 ml) に沓過し、初めの 10～20 ml を捨てる。沓液の 50 ml をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、硫酸 (1+5) 8 ml を加えて振り混ぜる。ジフェニルカルバジド-アセトン溶液 (0.2%) 3 ml を加え、水で定容として振り混ぜる。約 1 分間放置後^{注20)}、溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 530 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注30)} から三酸化クロム量 (a mg) を求め、次式によって試料中の三酸化クロム含有率 (Cr₂O₃%) を求める。

$$\text{三酸化クロム (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{100}{50} \times 100$$

注 29) 吸光度の測定は、ジフェニルカルバジド-アセトン溶液を添加後、15分間以内に行う。

30) 標準三酸化クロム溶液〔0.02 mg Cr₂O₃/ml, 標準三酸化クロム原液 (1.0 mg Cr₂O₃/ml) を水で正しく50倍にうすめる〕0～10 ml (Cr₂O₃として0～0.20 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、硫酸 (1+5) 8 ml 添加以降の操作を本文と同様に行って吸光度を測定し、吸光度と三酸化クロム量との関係線を作成して検量線とする。

2.6.5 化合水

ペンフィールド管法 (Ⅲ.1.14.1参照) を用いる^{注31)}。ただし、この結果は湿分と化合水の含量である。

注 31) 針鉄鉱の脱水は 330～360°C から、ギブサイトの脱水は 270°C からそれぞれ始まり、950°C

で針鉄鉱は赤鉄鉱に、ギブサイトは Al_2O_3 に変わる。ガスパーナーでは最高 800°C 程度しか得られないが、野外分析では大体の結果を知るためなので差し支えない。

2.7 けい砂中の二酸化けい素、酸化アルミニウム及び酸化第二鉄の定量方法

けい砂は主にガラス用、いもの用、研磨用などに使われる。二酸化けい素、酸化アルミニウム、酸化鉄などの量を知ることによりおよその品位が決められる。

けい石の分析方法は JIS M 8852-1976「けい石の分析方法」として規定されており、けい砂もこれに準じて行うが、現地では白金器具の保管などに困るのでこれらを用いないで行うようにした。

採取試料を水洗、水ひした後、風乾し、約 1g をめのう乳ばちでほとんど指頭にざらつきを感じない程度〔粒径約 0.07mm (約200メッシュ)] に粉碎する。これを $105\sim 110^\circ\text{C}$ で約2時間乾燥した後、デシケーター中で放冷し、分析用試料とする。

通常、定量は一度に10個の試料について行うが、必ず含有量のわかっている試料を標準試料として、これらと並行して分析する。

2.7.1 二酸化けい素（モリブデン黄吸光度法）

試料 0.1g (Wg) を湿ったニッケルるつぼ^{注32)} ($30\sim 50\text{ml}$) に正しくはかり取り、粒状の水酸化ナトリウム 3g を加え、低温で液状となるまで加熱する。次第に温度を上げ、るつぼを揺り動かしながら赤熱状態で約1分間加熱する^{注33)}。放冷後、るつぼをポリエチレンビーカー (300ml) 内に置き、温水をるつぼからあふれる程度注ぎ、しばらくおいて融成物を溶解する。るつぼを水洗して取り除き、溶液を冷却後、メスフラスコ (250ml) に移し入れ、水で定容とする^{注34)}。これを試料溶液Aとし、二酸化けい素及び酸化アルミニウムの定量に用いる。

試料溶液Aを直ちに乾いた沓紙(5種B)を用いてビーカー (100ml) に沓過し^{注35)}、初めの約 20ml は捨てたあとの沓液から 10ml を正しくメスフラスコ (100ml) に分取する。p-ニトロフェノール指示薬1滴を加え、無色となるまで硫酸(1+11)を滴加し、更に 5ml を加え、水で約 90ml とする。モリブデン酸アンモニウム溶液(10%) 5ml を加えた後、水で定容とする。一定時間^{注36)}経過し、完全に呈色後、一部を吸収セル(1cm)に取り、波長 440nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、並行して作成した検量線^{注37)} から二酸化けい素量($a\text{mg}$)を求める。

並行して行った標準試料の補正係数^{注38)} K から、次式によって試料中の二酸化けい素含有率($\text{SiO}_2\%$)を求める。

$$\text{二酸化けい素}(\%) = \frac{K \times a / 1000}{W} \times \frac{250}{10} \times 100$$

注 32) ニッケルるつぼは、塩酸(1+1)及び水で洗浄し、湿ったままの中に試料をはかり取った方が融解のとき試料が表面に浮かないのでよい。

33) 融解の初め発ぼうするので、電熱器などの上で低温で液状となるまで加熱した後、ガスパーナーで加熱するとよい。融解物がるつぼの内壁ははい上って来るので、るつぼばさみでるつぼの外側からはさみ、るつぼを揺り動かして融解を促進し、ふちまで融解物が上ってこないうちに融解

を完了させる。

注 34) このとき黒い不溶解物があってもよいが、白い不溶解物の存在は融解が不十分なのでやり直す。

35) 濾紙をトルビーカー (100 ml) のふちにかけるようにすると、漏斗を用いないですむので、せまい場所で多数の試料を濾過するのに便利である。

36) 最高呈色に達する時間は温度に影響される³⁹⁾。例えば、9°Cで50分、20°Cで4.5分、25°Cで3分などで、また一定時間を過ぎると退色するので、予備実験を行い、測定に適する時間を知っておく必要がある。

37) 標準二酸化けい素溶液 (SiO₂ 1.0 mg/ml) 0～4 ml (SiO₂ として 0～4.0 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、*p*-ニトロフェノール指示薬 1 滴を加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と二酸化けい素量との関係線を作成して検量線とする。試料はかり取り量及び分取量を本文と同じくすれば、標準溶液系列、1.0mg/100 ml は試料中の二酸化けい素含有率 (SiO₂%) 25.0% に相当する。

従って吸光度と二酸化けい素含有量 (mg) の関係線を吸光度と試料中の二酸化けい素含有率との関係線におき換えれば、検量線から直ちに試料中の二酸化けい素含有率を求めることができる。

38) 標準試料の二酸化けい素量 (*a* mg) が並行して行った分析で *a'* mg として求められたとすれば補正係数 *K* は次の式で表わされる。 $K = a/a'$

備考 1 酸化アルミニウムを定量しない場合は、2.7.3 で作成した試料溶液 B を水で正しく 2.5 倍にうすめたものから 10 ml をメスフラスコ (100 ml) に分取し、硫酸 (1 + 1) 5 ml を加え水で約 90 ml としモリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) 5 ml を加え、以下本文と同様³⁹⁾ に操作して試料中の二酸化けい素含有率⁴⁰⁾ を求める。

注 39) 温度が低く、呈色に時間がかかるときは、ふっ化水素酸を含むのでメスフラスコで定容とした後、乾いたポリエチレンびん (100 ml) に移しておく。

40) 試料の分解に用いるふっ化水素酸は、わずかであるがけい素 (SiO₂ として 1 ml 中に 1 mg 程度) を含んでいるので、必ず空試験を行う。

備考 2 白金るつぼを使用する場合は、試料 0.5 g (*W*g) を重量既知 (*w*₁ g) の白金るつぼ (30 ml) に正しくはかり取る。

初めは低温で、次第に温度を上げガスバーナーで約 30 分間強熱し、デンケーター中で放冷後、重量をはかる。恒量 (*w*₂ g) となるまで繰り返す。

内容物を水で湿し、硝酸 3 ml、硫酸 (1 + 1) 1 ml 及びふっ化水素酸 5 ml を加え、砂浴上で初めは低温で、次第に温度を上げて乾固する。放冷後、再びふっ化水素酸 5 ml 及び硫酸 (1 + 1) 1 ml を加え、加熱乾固する。ガスバーナーで約 30 分間強熱後、デンケーター中で放冷し、重量 (*w*₃ g) をはかる。残さは一部分硫酸塩となったままで残るので、補正係数 *f*⁴¹⁾ によって酸化物に換算する。

次式によって試料中の二酸化けい素含有率 (SiO₂%) を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{(w_2 - w_1) - (w_3 - w_1) \times f}{W} \times 100$$

注 41) 残さ量 ($w_3 - w_1$) g が 0.01 g 未満の場合は不必要で, 0.01 以上 0.02 g 未満の場合は 1 ~ 0.7, 0.02 g 以上の場合は 0.7 とする⁷⁾.

2.7.2 酸化アルミニウム (EDTA 滴定法)

2.7.1 で作成した試料溶液 A を乾いた濾紙 (5 種 B) で濾過し^{注 35)}, 初めの約 20 ml を捨てた後の濾液から 100 ml をビーカー (200 ml) に正しく分取する. メチルオレンジ指示薬 1 滴を加え, わずかに赤みを帯びるまで塩酸 (1 + 5) を滴加した後, EDTA 溶液 (0.4% ≡ M/100) 5 ml を正しく加え, 2 ~ 3 分間煮沸する.

冷却後, 緩衝溶液 (pH 5.5, 酢酸ナトリウム・3 水塩 250 g を水約 1 l に溶かし, 酢酸 20 ~ 25 ml を加えて pH 5.5 に調節する) 10 ml 及び XO 指示薬 4, 5 滴を加え, M/100 亜鉛標準溶液で滴定し, 終点付近ではよくかき混ぜながらゆっくり滴定し, 黄色がわずかに赤みを帯びた点を終点 (v_1 ml) とする.

別に EDTA 溶液 (0.4% ≡ M/100) 5 ml をビーカー (100 ml) に正しく分取し, 水で約 100 ml にうすめ, 緩衝溶液 (pH 5.5) 10 ml 及び XO 指示薬 4, 5 滴を加え, M/100 亜鉛標準溶液で滴定し, 黄色がわずかに赤みを帯びる点 (v_2 ml) まで滴定する. 次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 ($Al_2O_3\%$) を求める.

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.00051 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{100} \times 100$$

2.7.3 酸化第二鉄 (*o*-フェナントロリン吸光光度法)

試料 0.1 g (Wg) をプラスチック製ふた付容器 (50 ml) に正しくはかり取り, 水で湿した後, ふっ化水素酸 2 ml を加え, ふたをしてよく振り混ぜた後, 一時間放置する. ほう酸溶液 (4%) 40 ml を加えた後, メスフラスコ (100 ml) に洗い移し, 水で定容とし, 試料溶液 B とする.

これから 20 ml をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 5 ml を加え, 約 10 分間放置する. *o*-フェナントロリン溶液 (0.1%) 5 ml 及びくえん酸ナトリウム溶液 (10%) 10 ml を加えた後, 水で定容とし, 約 1 時間放置する.

この溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り, 波長 510 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し, あらかじめ作成してある検量線^{注 42)} から酸化第二鉄量 (a mg) を求め, 次式によって試料中の酸化第二鉄含有率 ($Fe_2O_3\%$) を求める.

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{100}{20} \times 100$$

注 42) 標準酸化第二鉄溶液 [0.01 mg Fe_2O_3 /ml, 標準酸化第二鉄原液 (1.0 mg Fe_2O_3 /ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 20 ml (Fe_2O_3 として 0 ~ 0.20 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 5 ml を加え, 以下本文と同様に操作して吸光度を測定し, 吸光度と酸化第二鉄量との関係線を作成して検量線とする.

2.8 粘土中の二酸化けい素, 酸化アルミニウム及び強熱減量の定量方法

粘土鉱床調査の際、現地で二酸化けい素、酸化アルミニウム及び強熱減量を知ることができれば、鉱床の変化を追跡したり、鉱床の価値を判断したりすることができ、調査上有利である。現地で白金器具を用いなくて、多数の試料中のこれらの成分を迅速に定量する方法を述べる。この方法は、二酸化けい素、酸化アルミニウム及び強熱減量の含有率の合計が93%以下のものについては適当でない。

試料は風乾し、粒径約5mm程度に砕き、4分法で約3gを取り、めのう乳鉢でほとんど指頭にざらつきを感じない程度〔粒径約0.07mm、(約200メッシュ)〕に粉砕する。これを105°～110°Cで約2時間乾燥した後、デシケーター中で放冷し、分析用試料とする。

通常、定量は一度に10個の試料について行うが、必ず含有量のわかっている試料を、標準試料として、これらと並行して分析する。

2.8.1 二酸化けい素

試料0.1g(Wg)を湿ったニッケルるつぼ^{註32)}(30ml)に正しくはかり取り、2.7.1けい砂中の二酸化けい素と全く同様に操作して試料中の二酸化けい素含有率(SiO₂%)を求める。

2.8.2 酸化アルミニウム

2.8.1で作成した試料溶液を2.7.2と同様に汙過し、汙液25mlをビーカー(200ml)に正しく分取し、水で約100mlにうすめ、メチルオレンジ指示薬1滴を加え、わずかに赤みを帯びるまで塩酸(1+5)を滴加した後、EDTA溶液(0.4%≡M/100)10mlを正しく加え、2～3分間煮沸する。以下、2.7.2と同様に操作してM/100亜鉛標準溶液の滴定量(v₁ml)及びEDTA溶液(0.4%≡M/100)10mlに対する滴定量(v₂ml)を求め、次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率(Al₂O₃%)を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.00051 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{250}{25} \times 100$$

2.8.3 強熱減量

試料1g(Wg)を重量既知(w₁g)の磁器るつぼ(30ml)に正しくはかり取り、初めは低温で、次第に温度を上げ、最後はメッセルバーナーで約30分間強熱し、デシケーター中で放冷し、重量(w₂g)をはかる。

次式によって試料の強熱減量率(Ig. loss%)を求める。

$$\text{強熱減量 (\%)} = \frac{(W + w_1) - w_2}{W} \times 100$$

2.9 石灰石・ドロマイト中の酸化カルシウム及び酸化マグネシウム定量方法

石灰石・ドロマイト鉱床概査の際、おおよその酸化カルシウム及び酸化マグネシウムの品位を知るために、野外において迅速分析を行う。精度は多少悪いが、試料を採取してから約20分以内に概略の結果を知ることができる。

2.9.1 酸化カルシウム (EDTA 滴定法)

試料 1 g (Wg) を 0.01 g の単位までビーカー (100 ml) に正しくはかり取り、時計ざらで覆い、塩酸 (1 + 1) 約 10 ml を加えて分解する。激しい反応が終わった後、時計ざらを水洗して除きビーカー壁も水洗する。塩酸ヒドロキシルアミン約 1 g を加えて、アルコールランプなどで加温し、試料を完全に分解すると共に鉄を還元する。冷却後、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ^{注43)}、試料溶液とする。

試料溶液から 10 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、トリエタノールアミン (1 + 1) 約 5 ml、硫化ナトリウム溶液 (10%) 2 ml^{注44)} を加え、水で約 150 ml にうすめる。水酸化カリウム溶液 (20%) 約 5 ml を加え、NN 指示薬約 0.05 g を加えガラス棒でかき混ぜながら M/10 EDTA 標準溶液で滴定し、赤紫色から完全に青色になった点を終点 (v_1 ml) とする。

次式によって試料中の酸化カルシウム含有率 (CaO%) を求める。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.00561 \times v_1}{W} \times \frac{100}{10} \times 100$$

注 43) 不溶解残さが存在しても汙過する必要はない。

44) 鉄イオンのマスキングに用いる。

2.9.2 酸化マグネシウム (EDTA 滴定法)

2.9.1 で作成した試料溶液から 10 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、トリエタノールアミン (1 + 1) 約 5 ml、硫化ナトリウム溶液 (10%) 2 ml を加え水で約 100 ml にうすめる。緩衝溶液 (塩化アンモニウム 70 g を水に溶かし、アンモニア水 570 ml を加え、水で 1 l にうすめる) 約 10 ml を加え、BT 指示薬 2, 3 滴を加え、M/10 EDTA 標準溶液で滴定し、赤色から完全に青色になった点を終点 (v_2 ml) とする。2.9.1 の滴定値 (v_1 ml) を用い、次式によって試料中の酸化マグネシウム含有率 (MgO%) を求める。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.00403 \times (v_2 - v_1)}{W} \times \frac{100}{10} \times 100$$

2.9. 付 FC テスト (石灰石・ドロマイト品位簡易判定法)

石灰石とドロマイトは外観が非常に類似しているのも、肉眼鑑定による識別がつきにくいものの一つである。したがって野外における識別法については、10円銅貨による条痕^{こん}の有無、塩酸による発ぼうテストなどが使用されている。これらは石灰石とドロマイトとの判別を行うのみで、酸化マグネシウムの品位を知ることはできない。そこでこの発ぼうテストに改良を加え、塩酸に適当な pH 指示薬を添加してその発色あるいは変色により、おおよその酸化マグネシウム品位を推定し得る FC テスト (Froth and Color test) を考案した。このテストについて述べる。

原理 石灰石・ドロマイトに塩酸を作用させた場合、石灰石は瞬時にして二酸化炭素の大きなあわを発生して溶解するが、ドロマイトは二酸化炭素の細かいあわを発生しつつ徐々に溶解する。塩酸量に比して石灰石又はドロマイトが大過剰の場合 (実際にはこれら鉱石に塩酸 1, 2 滴を滴加したような場合)、塩酸の水素イオン濃度は次第に減少して、最終 pH は約 5 にな

る(理論的には pH 7 になるが発生した二酸化炭素の影響を受けるため)。そこで適当な pH 指示薬を用いれば、塩酸との反応終了を pH 指示薬の発色あるいは変色により知ることが可能である。

石灰石、ドロマイトは、塩酸に対する溶解度に差があり、これは酸化マグネシウム含有率と関係があるので、塩酸に pH 指示薬を混合して反応終了に伴う発色あるいは変色に要する時間を測定すれば、大体の酸化マグネシウム含有率を推定することができる。

FC テスト試薬の作り方 塩酸 (1+1) 5 容と 2-6 ジニトロフェノール-エチルアルコール溶液 (0.2%) 1 容を混ぜ合わせる。混合した試薬は、あまり長期間経過すると、特に夏期では、発色が不鮮明になるので、使用の都度混ぜ合わせる。

使用法 野外調査において採取した試料を、ハンマーでたたいて新鮮な面^{注45)}を出す。テストする面はなるべく水平がよく^{注46)}、面上の微粉は空気を吹きつけて除き^{注47)}、FC テスト試薬 1 滴を滴下する。

高品位石灰石の場合は、滴下と共に激しく大きなあわを発生し、直ちに全域に黄色が現われる。

高品位ドロマイトの場合は、滴下と共に細かいあわが静かに発生し(わずかに混っている石灰石のため、最初やや大きなあわが発生してその後細かいあわが発生する場合もある)、しばらくして周辺部に黄色が現われるが、中央部はなお細かいあわが発生し続け、滴下した全域が完全に黄変するのには 3~4 分間かかる。

中間品位の鉱石の場合は、最初石灰石の大きなあわが多数発生し、次第にドロマイトの細かいあわのみとなる。黄色の現われるのは石灰石よりも遅く、全域が黄変する時間はドロマイトよりも早い。

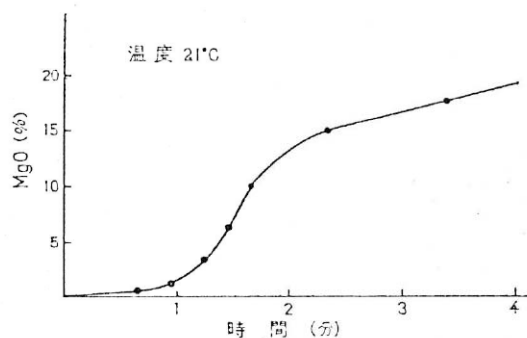
実際には、調査地域における代表的な鉱石(酸化マグネシウム品位が既知ならばなお良い)についてテストし、大体の標準時間^{注48)}をあらかじめ知っておき、試料に FC テスト試薬を滴下して、完全に黄色になるまでの時間をはかって酸化マグネシウム品位を推定する。

注 45) 新鮮な面は、石英脈や二次的の方解石脈の少ないところを選ぶ。

46) 試薬にアルコールが約 17 vol % 添加されているので表面張力は低下し試薬の拡散性は良いが、滴下面はできるだけ、平滑で水平な面がよい。

47) 微粉の存在は溶解時間を早める。

48) 気温(季節)によっても異なるが石灰石で 10~20 秒、ドロマイトで 3~4 分位である。参考



第IV-2図 標準時間曲線の一例

までに標準時間曲線の一例を示す(第IV-2図).

文 献

- 1) 加藤甲壬(1970) 鉱石中の銅分析法. 地質調査所化学分析法, no.44, 15p.,
- 2) ALMOND, H. Y. (1955) Rapid field and laboratory method for the determination of copper in soils and rocks. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1036-A, p. 1~8.
- 3) WARD, F. N. (1951) Determination of molybdenum in soils and rocks. *Anal. Chem.*, vol. 23, p. 788.
- 4) GAHLER, A. R., MITCHELL, A. M. and MELLON, M. G. (1951) Colorimetric determination of nickel with alpha-furildioxime. *Anal. Chem.*, vol. 23, p. 500~503.
- 5) 磯野 清(1964) 鉱石中のタングステン分析法. 地調化学課資料, no. 31, p. 1~15.
- 6) 岩崎岩次・樽谷俊和(1957) 水中珪酸の比色定量. 工業用水, vol. 3, p. 57~62.
- 7) 粟生朝二(1968) けい砂の迅速化学分析方法. 分化, vol. 17, p. 1042~1043.

3. 土壌, 河川堆積物及び岩石の分析方法

3.1 序 言

ここでは, 金属鉱床の地化学探査の際に試料として取り扱われる土壌, 河川堆積物(stream sediments)及び岩石中の亜鉛, 銅, 鉛, ニッケル, コバルト, モリブデン, タングステン, 水銀及び冷酢酸塩抽出銅の分析方法について述べる.

分析方法は, 野外分析の趣旨からできるだけ簡易にするために, 一つの分解法で多くの元素の定量ができるよう配慮した.

なお分析法の前に試料採取方法, 試料調製方法についても記述した.

3.2 試料採取方法

3.2.1 土 壌

土壌は定められた測点において, 土壌区分で言うB層(深さ50~60cm)をハンドオーガー, あるいはスコップを用いて採取する.

採取量は約500gとし, 紙製の袋(12×18cm)に入れ, 試料番号を記入する. 野帳にも試料番号, 採取地点, 周囲の状態などを記入する.

土壌中の元素の垂直分布を記入する時は, 深度別に地表下数m下部の土壌まで採取する. そ

の際はハンドオーガーにロッド（長さ1 m）を継ぎ足しながら採取する。深度が3 mを越えると人力で引き上げることが困難になるのでレバーブロックを使用すると能率的である。

3.2.2 河川堆積物

通常、河川堆積物は粒度別〔粒径0.59 mm（30メッシュ）以上，0.59～0.177 mm（30～80メッシュ），0.177 mm（80メッシュ）以下など〕に採取することが多い。

ここでは粒径0.59～0.177 mmと0.177 mm以下の2種類の試料を採取する方法について述べる。

ステンレス製のふるい2個（目の大きさ0.59 mmと0.177 mm，同じ径で20～25 cm，高さ5 cm）と受けざら（ふるいと重ねられる大きさ）を用意し，上から0.59 mm，0.177 mmのふるい，受けざらの順に重ね合わせる。

砂質物の多い場所を測点とし，スコップで砂質物をふるいに取り，左右によく振り，ふるい分けを行う。何回か砂質物をすくいあげ，その都度よく振ってふるい分けを行う。

この操作によって，0.59 mm（30メッシュ）を通し，0.177 mm（80メッシュ）にとまるものと0.177 mm（80メッシュ）を通過するものの2種類の試料が採取できる。

各試料とも約20 g程度採取できたならば，それぞれの試料を受けざらに入れ，流水を利用して試料中の有機物を除く。

試料はできるだけ水分を切って，試料番号を記入したポリエチレン袋（12×20 cm程度）に入れる。試料採取の時，採取位置，採取地点の状況，周辺岩石の種類，流速，流量などを野帳に記入しておく。

3.2.3 岩石

岩石の表面の汚れをハンマーあるいはたがねで削り落し，新鮮な部分を採取する。

採取点が全面的に露岩の場合は，一辺が2 m位の直交する線上から少量ずつ採取する方法がよい。採取量は0.5～1 kgとする。試料番号を記入した布又は紙製試料袋に入れ，採取位置（坑準），採取地点の状況，周辺岩石の種類，できればそのスケッチなどを野帳に記入しておく。坑内岩石の場合は，採掘に伴い表面がかなり汚れているので，十分に汚染物質を除いて試料を採取する。

3.3 分析試料の調製方法

3.3.1 土 壤

風乾^{注1)}後，袋の上から軽く打ち砕き，ステンレス製ふるい（粒径0.177 mm，直径15 cm，高さ5 cm）に通す。ふるい下を四分法により縮分し，約20 gを分取し，試料はポリエチレン袋に入れ保存する。

注 1) 早く分析結果を出したい場合には試料の一部をアルミニウム製フライパン（径10 cm，高さ2 cm程度）に入れ，バーナー上で軽く加熱しながら乾燥する。ただし，この試料は水銀，ひ素などの分析には用いられない。

3.3.2 河川堆積物

試料を沓紙 (No. 1, 径約 20 cm) 上に広げ, 水分を沓紙に吸いとらせながら風乾^{注1)} した後, めのう乳ばちで粒径 0.147 mm (100 メッシュ) 以下に摩砕する. 試料はポリエチレン袋に入れて保存する.

3.3.3 岩石

鉄板 (縦, 横 50 cm, 厚さ 1 cm 程度) 上で粒径 5 mm ぐらいになるまで打ち砕いた後, 四分法により縮分し, 約 20 g を分取する.

分取試料は特殊鋼あるいはタングステンカーバイド製の乳ばちで粒径 0.59 mm (30 メッシュ) 以下に粉碎した後, めのう乳ばちで粒径 0.147 mm (100 メッシュ) に摩砕する. 試料はポリエチレン袋に入れて保存する.

3.4 亜鉛・銅・鉛・ニッケル・コバルト及びモリブデンの定量方法 (ピロ硫酸カリウム融解法)

3.4.1 分解方法

試料 0.20 g (Wg) を試験管 (30 ml)^{注2)} にはかり取り^{注3)}, ピロ硫酸カリウム 1 g^{注4)} を加えてよく混ぜ合わせる.

ブタンバーナー又はガソリンバーナー上で, 試験管の底部を初めゆっくり加熱し, 融解が始まったならばやや暗赤色を呈する程度に加熱を続け, 4~5 分間融解を行う.

冷却後, 塩酸 (1+11) 5 ml を加え, 水浴中^{注5)} で加温し融成物を溶解する. 溶けにくい時は, ガラス棒で砕いて溶解を促進させる. 完全に溶解した後, 水を加えて 25 ml とし, よく振り混ぜ, 静置して上澄み液を試料溶液とする. 別に同様に操作して空試験液を調製する.

注 2) パイレックスあるいはそれ相当の材質のものを使用する. 内径 17 mm, 長さ 180 mm, 5 ml ごとの目盛り付きとする.

3) アルミニウム角棒 (縦 10 mm, 横 10 mm, 長さ 150 mm) の両端に直径 5 mm, 深さ 3, 4, 5, 6, 7, 8 mm の穴を各 1 個ずつ開け, その穴に土壌, 河川堆積物, 岩石の粉末試料を詰め, それぞれがすり切り一ばいで何 g になるかをあらかじめ化学はかりで検定してから用いる. あるいは上ざらばかり (感度 10 mg) を用いてもよい.

4) 試料の約 5 倍量を加える.

5) ピーカーで代用してもよい.

3.4.2 亜鉛 (ジチゾン比色法)¹⁾

この操作は多数の試料中の亜鉛量を順次定量していく方法である.

3.4.1 で調製した各試料溶液及び空試験液から 1.0 ml を比色管 (30 ml, ポリエチレンせん付, 5 ml ごとの目盛り付) に取り, 水で 10 ml とする.

くえん酸ナトリウム溶液 (20%)^{注6)} 1 ml, 緩衝溶液^{注7)} (pH 5.5) 5 ml, チオ硫酸ナトリウム溶液 (50 w/v%)^{注8)} 1 ml を, その都度振り混ぜながら加える. 次に自動ピュレット (250 ml, ピュレット 5 ml, かつ色) からジチゾン四塩化炭素溶液^{注8)} 0.5 ml を正しく加え, 激しく 2 分間振り混ぜた後, 静置する. 空試験液についても, 前記と同様に操作する.

空試験液と試料溶液の有機相（ジチゾン-四塩化炭素相）の呈色を比色し、空試験液と同色の試料溶液を、亜鉛含有量 0 とする。

次に空試験液（これ以後は比色用標準溶液となる）に、メスピペット（1 ml）を用いて標準亜鉛溶液〔1 μg Zn/ml, 標準亜鉛原液（1.0 mg Zn/ml）を水で正しく 1000 倍にうすめる〕0.1 ml（Zn として 0.1 μg）を加え、激しく 2 分間振り混ぜ、静置する。

これと、試料溶液の有機相の呈色を比色し、比色用標準溶液と同色及びそれより青緑色の試料溶液を亜鉛含有量 0.1 μg とする。

以下同様に操作して試料中の亜鉛含有量（*a* μg）を求める。ただし、亜鉛標準溶液の滴加は 2 回目以降は、0.2 ml きざみとする。ジチゾン四塩化炭素相の色の比色は緑色～赤紫色の範囲^{注 6)}で行う。

次式によって試料中の亜鉛含有量（Zn ppm）を求める。

$$\text{Zn (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{25}{1}$$

注 6) ジチゾン四塩化炭素溶液（約 0.005%）とよく振り混ぜ、重金属を除く。保存はスポイト付試薬びん（500 ml, ガラス製）に入れ、ジチゾン四塩化炭素溶液（約 0.005%）20 ml を加えておく。使用の直前に激しく振り混ぜ、ガラスから溶出した重金属をジチゾン塩として水相から除去する。

7) 酢酸ナトリウム・3 水塩 25 g を水に溶解し、全量を 500 ml とした後、酢酸で pH を 5.5 に調節する。本溶液もジチゾン四塩化炭素溶液とよく振り混ぜ、重金属を除く。保存法は注 6) と同じ。

8) ジチゾン四塩化炭素原液を四塩化炭素でうすめ、付録の標準溶液中のジチゾン溶液の項の方法により、硝酸銀標準溶液（Ag として 20～50 μg）を抽出滴定してジチゾン濃度を求め、四塩化炭素で適当に希釈して、ジチゾンの濃度が溶液 1 ml あたり約 7 μg Ag に対応するように調製する。

9) 試料溶液のジチゾン四塩化炭素相が桃色の場合は、ジチゾン四塩化炭素溶液を 0.5 ml 加える。同時に比色用標準溶液にも同量のジチゾン四塩化炭素溶液を加えて定量操作を行う。

なお、ジチゾン四塩化炭素溶液を数回追加しても桃色の場合は、亜鉛量が多いことを示しているため、試料溶液の採取量を減らして比色を繰り返して行う。

3.4.3 銅（2,2'-バイキノリン比色及び吸光光度併用法）²⁾

3.4.1 で調製した各試料溶液から 1.0～2.0 ml（V ml）ずつを比色管（30 ml, ポリエチレンせん付, 5 ml ごとの目盛り付）に取り、塩酸ヒドロキシルアミン溶液（5%）1 ml と緩衝溶液（2.2.1 注 5）参照）10 ml を加え、振り混ぜた後、分注器から 2,2'-バイキノリン溶液（2.2.1 注 6）参照）1.0 ml を加え、激しく 2 分間振り混ぜる。同じ操作を空試験液についても行う。静置後、試料と空試験液の有機相を比色し、まず銅量が 0 の試料を決める。

次いで空試験液に標準銅溶液〔1.0 μg Cu/ml, 標準銅溶液-I（1.0 mg Cu/ml）を水で正しく 1000 倍にうすめる〕0.1 ml を加え激しく 2 分間振り混ぜ、二相の分離を待って試料溶液の有機相と比色し、同色の試料の銅量を 0.1 μg とする。

次に比色用標準溶液より試料溶液の色が濃いときは、比色用標準溶液に銅標準溶液を 0.2 ml ずつ加え、その都度激しく 2 分間振り混ぜ、二相の分離後、試料溶液の有機相と比色しながら

銅量 ($a \mu\text{g}$) を求める。この操作で銅量 $2 \mu\text{g}$ までは目で比色を行い、それ以上の含量の場合は吸光光度法による。

すなわち、試料溶液に $2, 2'$ バイキノリン溶液 4.0 ml を追加してよく振り混ぜる。

二相の分離を待って有機相をスポイト付ピペットを用いて吸収セル (1 cm) に取り、銅標準溶液を入れない空試験液の有機相を対照液として 530 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線 (2.2.1 注8) 参照) から銅量 ($a \mu\text{g}$) を求める。

次式によって試料中の銅含有量 (Cu ppm) を求める。

$$\text{Cu (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{25}{V}$$

3.4.4 鉛 (ジチゾン吸光光度法)³⁾

3.4.1 で調製した試料溶液から 5.0 ml を分液漏斗 (100 ml) に取り、くえん酸溶液 ($50 \text{ w/v} \%$)^{注10)} 10 ml と TB 指示薬数滴を加え振り混ぜる。アンモニア水 ($1+1$) を加えて青色 (pH 約 9.5) とし、冷却して室温とした後、シアン化カリウム溶液 (10%) 5 ml とジチゾン四塩化炭素溶液 ($10 \mu\text{g Ag/ml}$)^{注11)} 5.0 ml を自動ピュレットから加え、激しく2分間振り混ぜる。二相の分離を待って^{注12)} ジチゾン四塩化炭素相を別の分液漏斗 (100 ml , あらかじめシアン化カリウム溶液 (0.1%) 10 ml を入れておく) に移し、激しく20秒間振り混ぜる。同じ操作を空試験液についても行う。

二相の分離を待ってジチゾン四塩化炭素相を乾いた濾紙 (5種A) を通して吸収セル (1 cm) に入れ、波長 517 nm 付近で空試験液のジチゾン四塩化炭素相を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注13)} から鉛量 ($a \mu\text{g}$) を求め、次式により試料中の鉛含有量 (Pb ppm) を求める。

$$\text{鉛 (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{25}{5}$$

注 10) ジチゾン四塩化炭素溶液と振り混ぜて重金属を除く。

11) ジチゾン四塩化炭素原液を四塩化炭素でうすめ、ジチゾンの濃度が溶液 1 ml あたり約 $10 \mu\text{g}$ Ag に対応するように調製する。

12) このとき、水相にうすいだいたい色の着色 (過剰のジチゾンが水相に転移するため) が見られないときは、鉛量が多いことを示しているので、試料溶液採取量を減じて操作をやり直す。

13) 標準鉛溶液 [$10 \mu\text{g Pb/ml}$, 標準鉛原液 (1.0 mg Pb/ml) を水で正しく100倍にうすめる] $0 \sim 3.0 \text{ ml}$ (Pb として $0 \sim 30 \mu\text{g}$) を水 5 ml を入れた分液漏斗 (100 ml) に段階的に分取し、本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度と鉛量との関係線を作成して検量線とする。

3.4.5 ニッケル (α -フリルジオキシム吸光光度法)⁴⁾

3.4.1 で調製した各試料溶液から 5.0 ml ずつを比色管 (30 ml , ポリエチレンせん付) に取り、緩衝溶液 (2.3 注12) 参照) 5 ml を加えて振り混ぜた後、分注器から α -フリルジオキシム溶液 (2.3 注13) 参照) 5.0 ml を加え激しく2分間振り混ぜる。

同時に空試験として水 5 ml を比色管に取り、試料と同様の操作を行う。

二相の分離を待って上層の有機相をスポイト付ピペットを用いて吸収セル (1 cm) に取り、

波長 420 nm 付近で空試験液の有機相を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線 (2.3 注14) 参照) からニッケル量 ($a \mu\text{g}$) を求め、次式によって試料中のニッケル含有量 (Ni ppm) を求める。

$$\text{Ni (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{25}{5}$$

3.4.6 コバルト (β -ニトロソ- α -ナフトール吸光光度法)⁵⁾

3.4.1 で調製した各試料溶液から 5.0 ml を分液漏斗 (100 ml) に取り、くえん酸ナトリウム溶液 (10%) 2 ml、緩衝溶液 (りん酸水素二ナトリウム・12 水塩 22 g を水に溶かして 1 l とする) 4 ml、BTB 指示薬数滴を振り混ぜながら加える。

アンモニア水 (1 + 1) を溶液が青色になるまで滴加した後、塩酸 (1 + 11) でわずかに青緑色になるようにする (pH 約 6.5)。

次に β -ニトロソ- α -ナフトール溶液^{注14)} 3 ml と四塩化炭素 5.0 ml を分注器から加え激しく 2 分間振り混ぜる。

二相の分離を待って四塩化炭素相を分液漏斗 [100 ml、あらかじめシアン化カリウム溶液 (0.1%) 5 ml と水 5 ml を入れておく] に移し、激しく 20 秒間振り混ぜる。別に空試験として水 5 ml を分液漏斗 (100 ml) に取り、試料と同様の操作を行う。分離後、赤紫色の四塩化炭素相を乾いた濾紙 (5 種 A) を通して吸収セル (1 cm) に取り、波長 517 nm 付近で空試験液の四塩化炭素相を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線^{注15)} からコバルト量 ($a \mu\text{g}$) を求め、次式によって試料中のコバルト含有量 (Co ppm) を求める。

$$\text{コバルト (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{25}{5}$$

注 14) β -ニトロソ- α -ナフトール 0.2 g に水酸化ナトリウム溶液 (1 N) 2 ml を加え、ガラス棒で碎きながら溶解した後、全量の水で 500 ml とする。

15) 標準コバルト溶液 [0.01 mg Co/ml、標準コバルト原液 (1.0 mg Co/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 2.0 ml (Co として 0 ~ 20 μg) を段階的に分取し、本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度とコバルト量との関係線を作成し、検量線とする。

3.4.7 モリブデン (チオシアン酸塩比色法及び吸光光度法)⁶⁾

3.4.1 で調製した各試料溶液から 5.0 ml ずつを試験管 (30 ml、ポリエチレンせん付) にとり、塩酸 (1 + 1) 2 ml、くえん酸溶液 (40 w/v%) 1 ml、チオシアン酸カリウム溶液 (25%) 1 ml を振り混ぜながら加える。

1 分間放置後、塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 10 g を温塩酸 17 ml に溶解し、水で 100 ml とする) 1 ml を加え振り混ぜた後、酢酸イソアミル 1.0 ml を加え、30 秒間激しく振り混ぜる。

同時に空試験として試験管に水 5 ml を取り、それに硫酸第一鉄溶液 (1%) 0.1 ml を加えた後、前記の塩酸 (1 + 1) 2 ml 添加以降の操作を行う。

二相の分離を待って、空試験液と試料溶液の有機相を比色して、モリブデン含有量 0 の試料を決める。

次に空試験液に (これから比色用標準溶液となる) に標準モリブデン溶液 [1 $\mu\text{g Mo/ml}$,

標準モリブデン原液 (1.0 mg Mo/ml) を水で正しく 1000 倍にうすめる] 0.2 ml を加え, 30 秒間激しく振り混ぜ, 静置後試料と比色用標準溶液の有機相を比色してモリブデン含有量 0.2 μg の試料を決める. 以下同様に操作して試料中のモリブデン含有量 (a μg) を求める. この操作で 0~2 μg のモリブデンの定量ができる. それ以上の場合は酢酸イソアミル 4.0 ml を加えた後, 2.2.2 の操作に準じて分析する.

次式により試料中のモリブデン含有量 (Mo ppm) を求める.

$$\text{モリブデン (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{25}{5}$$

3.5 土壌中のタングステン (チオシアン酸塩比色法)⁷⁾

試料 0.2 g (Wg) を試験管 (30 ml, 3.4.1 注 2) 参照) に取り融解合剤^{注16)} 1 g を加えてよく混ぜ合わせ, バーナー上で焼結する.

冷却後, 水 5 ml を加え, 水浴中で加温し焼結物をガラス棒で砕きながら溶かす. 冷後水で 5 ml とした後, よく振り混ぜる.

上澄み液 1.0 ml を比色管 (30 ml, ポリエチレンせん付, 5 ml ごとの目盛り付) に取り, 水で 5 ml とする. 塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 10 g を温塩酸 100 ml に溶かす) 4 ml とチオシアン酸カリウム溶液 (25%) 0.5 ml を振り混ぜながら加える.

比色管を沸騰水浴中に 5 分間つけた^{注17)} 後, 放冷し, チオシアン酸カリウム溶液 (25%) 0.5 ml と分注器からイソプロピルエーテル 1.0 ml を加え激しく 1 分間振り混ぜる.

同時に標準タングステン溶液 [0.01 mg W/ml, 標準タングステン原液 (1.0 mg W/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~1.0 ml (W として 0~10 μg) を段階的に比色管に取り, 水を加えて 5 ml とした後, 前記と同様の操作を行う. 標準溶液系列と試料溶液の有機相を比色してタングステン量 (a μg) を求め, 次式によって試料中のタングステン含有量 (W ppm) を求める.

$$\text{タングステン (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{5}{1}$$

注 16) 無水炭酸ナトリウム 5, 塩化ナトリウム 4, 硝酸カリウム 1 の割合で混合し, 粒径 0.177 mm (80 メッシュ) 以下に摩砕する.

17) 黄色のチオシアン酸タングステンは 90~100°C ですみやかに形成される.

3.6 土壌, 河川堆積物及び岩石中の微量水銀の定量方法 (ジチゾン比色法)

3.6.1 ジチゾン比色法

本法は II. 17.5 を参照されたい.

3.7 土壌, 河川堆積物及び岩石中の冷酢酸塩による抽出銅 (Cx. Cu) の定量方法⁸⁾

本法は試料中に含まれる可溶性銅量の測定に用いられる方法である.

抽出法には希酸〔塩酸 (0.01 あるいは 0.1 N), 硫酸 (0.01 あるいは 0.1 N)], 塩類 (酢酸アンモニウム, くえん酸アンモニウム) 溶液などによる方法がある。

一般に希酸類は抽出時間の経過と共に抽出量が増加する傾向があるが, 塩類溶液は一定時間を経過すると抽出量がほぼ一定になるので後者がよく用いられる。

ここでは酢酸ナトリウム-酢酸溶液による抽出銅の分析方法について述べる。

試料 1 g (Wg) を試験管 (20 ml, ポリエチレンせん付, 5 ml ごとの目盛り付) に取り, 酢酸ナトリウム-酢酸溶液^{注18)} 10.0 ml を加え, 激しく 2 分間振り混ぜる。15 分間放置後再び振り混ぜて乾いた沓紙 (5 種 C) を用いて沓過する。

沓液から 2.0 ml を比色管 (30 ml, ポリエチレンせん付) に取り, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (5%) 1 ml, 緩衝溶液 (2.2.1 注 5) 参照) 10 ml を振り混ぜながら加えた後, 2, 2' バイキノリン溶液 (2.2.1 注 6) 参照) 1.0 ml を加え, 激しく 2 分間振り混ぜる。

同時に酢酸ナトリウム-酢酸溶液 2 ml を空試験液として試料と同じ操作を行い, 銅量 0 の試料を決める。

次に標準銅溶液 [1 μg Cu/ml, 標準銅原液-I (1.0 mg Cu/ml) を水で正しく 1000 倍にうすめる] 0.1 ml を空試験液に加え, 激しく 2 分間振り混ぜた後, 有機相の分離を待って試料溶液の有機相と比色し, 銅含有量 0.1 μg の試料を決める。

以後, 標準銅溶液を 0.2 ml ずつ加え, その都度試料の有機相と比色しながら銅量 ($a \mu\text{g}$) を求め, 次式により試料中の抽出銅量 (Cx. Cu ppm) を求める。

$$\text{抽出銅量 (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{10}{2}$$

注 18) 酢酸ナトリウム・3 水塩 25 g を水に溶かし, 酢酸 50 ml を加えて水で 500 ml とする。pH は約 4 である。

文 献

- 1) 東野徳夫 (1969) 金属鉱床の地化学探査分析法 (1). 地質調査所化学分析法, no. 43, p. 9 ~ 12.
- 2) ALMOND, HY. (1955) Rapid field and laboratory method for the determination of copper in soils and rocks. *U. S. Geol. Surv., Bull.*, 1036-A, p. 1 ~ 8.
- 3) 1) に同じ, p. 17 ~ 18.
- 4) GAHLER, A. R., MITCHELL, A. M. and MELLON, M. G. (1951) Colorimetric determination of nickel with alpha-furildioxime. *Anal. Chem.*, vol. 23, p. 500 ~ 503.
- 5) ALMOND, HY. and BLOOM, H. (1951) A semimicro method for the determination of cobalt in soils and rocks. *U. S. Geol. Surv., Circular*, no. 125, p. 1 ~ 6.
- 6) 1) に同じ, p. 19.
- 7) WARD, F. N., LAKIN, H. W., CANNEY, F. C. and others (1963) Analytical methods used in geochemical exploration by the U. S. Geological Survey. *U. S. Geol.*

Surv., Bull., 1152, p.78 ~ 79.

8) 高坂晴男(1971) 常温抽出銅の分析法. 三菱中央研, 技報 65 号, p.1 ~ 5.

4. 自然水の分析方法

4.1 序 言

本項では, 金属鉱床の概査の段階で行う自然水による地化学探査の分析法について述べる. 硫化鉱床地帯の自然水中には, 硫化鉱物から由来する亜鉛, 銅, 鉄, 硫酸イオンなどが多く, またpH も酸性であることが経験的に知られている. このことは, 硫化鉱物が風化作用を受けて可溶性の塩類を生成し, 水中に供給する現象によるものである.

したがって, 水中の化学成分から鉱床存在の可能性のある地域の推定を行うことができる.

通常は気温, 水温, pH, 亜鉛, 銅, 鉛, モリブデン, 硫酸イオンなどが測定の対象となる. また岩石の変質, 特に鉱化作用に伴う緑泥石化作用に関連して, マグネシウムの定量などを行うこともある.

4.2 自然水の採取方法

対象とする自然水には沢水, わき水(坑内水, 温泉水, 鉱泉水, 通常のをき水)などがある. 沢水の採取には大別して2通りの方法がある. その一つは下流から上流に向かって間なわ(全長 100m, ガラス繊維製で 50 cmごとに印の入っているもの)で 10~20 m と一定の間隔で測りながら測点を設定して採取する方法, 他の一つは広域を短期間に概査しようとする場合に用いられる迅速法で, 本流に流入する支沢を対象とし, 本流に合流する直前で支沢の水を採取する方法である. この場合は, できるだけ上流まで登り, 本流に流入する支沢で採水する.

採水には, ポリエチレンびん(100~250 ml, 白色)が適当である. 採水に際しては, 現地の水で 3, 4 回洗浄を行った後, 静かに採取する. ごみなどの浮遊物が入らないように注意し, また採水の際, びんのふたの内側などには手を触れないようにし, 汚染には十分に注意する.

試料採取地点は直ちに地形図上に記入すると同時に, 周囲の環境, 例えば岩石の種類, 水田, 畠, 旧坑の有無などの記載をする.

わき水の採取は, 原則としてゆう出点で行う.

坑内水の採取のときは, 坑道内のレール, 鉄管, 電線などによる汚染には注意する.

4.3 測定及び分析方法

4.3.1 気温, 水温の測定

測定は, 水銀あるいはアルコール温度計を用いて行う. 測定に際しては, 直射日光を避けるようにする.

4.3.2 pH

本法には、pH 指示薬による比色法と pH メーターによる方法がある。

1) pH 指示薬による比色法 本法は着色していない試料に用いる。

検水 5 ml を比色管に取り、指示薬約 0.25 ml (指示薬の濃度により異なるので pH 標準溶液系列の色調と比較しながら量を決める) を加え、軽く振り混ぜた後、素早く pH 標準溶液と比色して測定する。

2) pH メーターによる測定 本法は坑内水、着色水などの試料に用いる。

測定に先立ち、pH 標準溶液 4 と 7 を用いてメーターの調整を行った後、電極をよく水洗してから測定する。測定は、検水に電極を浸し、水と電極との間の平衡が保たれ、指針が静止したときの pH を読みとる。

4.3.3 亜鉛 (ジチゾン比色法)¹⁾

検水の一定量 (V ml)^{注1)} を抽出管^{注2)} (30 ml, 径 16 mm, 長さ 300 mm, ポリエチレンせん付, 5 ml ごとの目盛り付) に正しく取り、緩衝溶液 (3.4.2 注 7) 参照) とチオ硫酸ナトリウム溶液 (3.4.2 注 6) 参照) 1 ml を加え、よく振り混ぜる。

次にジチゾン四塩化炭素溶液 (1 μg Ag/ml)^{注3)} 0.5 ml^{注4)} を加え、激しく 1 分間振り混ぜる。同様の操作を空試験液 (水 20 ml) についても行い、四塩化炭素相と水相の分離を待って、空試験液の有機相と検水の有機相を比色して亜鉛量 0 の試料を決める。

更に空試験液 (これからは比色用標準溶液となる) に標準亜鉛溶液 [0.1 μg Zn/ml, 標準亜鉛原液 (1.0 mg Zn/ml) を水で正しく 10,000 倍にうすめる] 0.1 ml を加え 1 分間激しく振り混ぜて二相に分離後、検水の有機相と比色して亜鉛含有量 0.01 μg の試料を決める。

以下、比色用標準溶液に標準亜鉛溶液 0.2 ml ずつを加え、その都度激しく振り混ぜ、検水の有機相を比色して亜鉛量 (a μg) を求める。

なお、ジチゾン四塩化炭素相の比色は青紫～赤紫色の範囲^{注5)} で行う。

次式により試料中の亜鉛濃度 (Zn ppb) を求める。

$$\text{亜鉛 (ppb)} = a \times \frac{1000}{V}$$

注 1) 通常 20 ml を使用する。亜鉛の多いときは適量を取る。

2) 使用に先立って塩酸 (1 + 1) 数 ml でよく洗浄した後、水で数回洗う。水 10 ml と緩衝溶液 1 ml, ジチゾン四塩化炭素溶液 1 ml を加えて激しく 1 分間振り混ぜて重金属を完全に抽出除去する。ごく微量の亜鉛の定量操作なので器具類の汚染には、十分な注意を払う必要がある。

3) ジチゾン四塩化炭素原液を四塩化炭素でうすめ、ジチゾン濃度を溶液 1 ml が約 1 μg Ag に対応するように調製する。ジチゾン四塩化炭素溶液が濃いと微量の亜鉛との反応色が分からない。本溶液は使用の都度調製する。

4) 自動ビュレット (かっ色びん) を用いる。ビュレットの容量は 5 ml とする (写真 IV-7)。

5) ジチゾン四塩化炭素溶液が桃色を示す場合は、検水及び比色用標準溶液にジチゾン四塩化炭素溶液を同量ずつ加えて振り混ぜ、検水の有機相を緑色～赤紫色とした後、比色用標準溶液に標準亜鉛溶液を 0.2 ml ずつ加え、その都度激しく振り混ぜ、検水の有機相の色と標準溶液の有機相の色を同じにして亜鉛量を求める。もし、ジチゾン四塩化炭素溶液を 2 ml にしてもまだ桃色の場合は亜鉛量が多いことを示しているので、検水量を減じて分析をやり直した方がよい。

4.3.4 銅 (2,2'-バイキノリン吸光光度法)²⁾

検水 100 ml を分液漏斗 (200 ml) に取り、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (5%) 1 ml と緩衝溶液 (2.2.1 注 5) 参照) 10 ml を加えて振り混ぜる。

次に 2,2'-バイキノリン溶液 (2.2.1 注 6) 参照) 5.0 ml^{注 5)} を加えて 2 分間激しく振り混ぜる。同様な操作を空試験液についても行う。

二相の分離を待って、下部の水相を捨て、有機相を乾いた濾紙 (5 種 A) を通して吸収セル (1 cm) に取り、532 nm 付近で空試験液の有機相を対照液として吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線 (2.2.1 注 5) 参照) から銅量 ($a \mu\text{g}$) を求め、次式によって試料中の銅濃度 (Cu ppb) を算出する。

$$\text{銅 (ppb)} = a \times \frac{1000}{100}$$

注 5) 自動ビュレットあるいは分注器を用いる。

4.3.5 鉛 (ジチゾン吸光光度法)³⁾

検水 100 ml を分液漏斗 (200 ml) に取り、くえん酸溶液 (50 w/v%, 3.4.4 注 10) 参照) 2 ml と TB 指示薬数滴を加え、振り混ぜる。

アンモニア水 (1+1) で青色になるまで中和し (pH 約 9.5)、シアン化カリウム溶液 (5%) 2 ml とジチゾン四塩化炭素溶液 (10 $\mu\text{g Ag/ml}$, 3.4.4 注 11) 参照)^{注 6)} 5.0 ml^{注 7)} を加えて激しく 2 分間振り混ぜる。

二相の分離を待って有機相をシアン化カリウム溶液 (0.1%) 10 ml を入れた分液漏斗 (50 ml) に移し、激しく 20 秒間振り混ぜる。同じ操作を空試験液にも行う。

二相の分離を待って、有機相を乾いた濾紙 (5 種 A) で濾過して吸収セル (1 cm) に取り、波長 517 nm 付近で空試験液の有機相を対照液として吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線 (3.4.4 注 13) 参照) から鉛量 ($a \mu\text{g}$) を求め、次式によって試料中の鉛濃度 (Pb ppb) を求める。

$$\text{鉛 (ppb)} = a \times \frac{1000}{100}$$

注 6) 検水 100 ml 中に鉛が 15 μg 以上存在するときは、ジチゾン量が不足するので、検水量を減じて操作をやり直す。

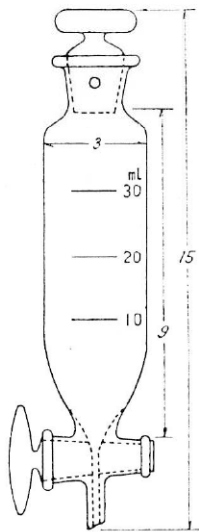
7) 自動ビュレット (かっ色びん) を用いる。

4.3.6 重金属の含量 (ジチゾン抽出滴定法)⁴⁾

本法は検水をアンモニアアルカリ性とし、全重金属をジチゾン四塩化炭素溶液で抽出し、便宜的に亜鉛として表示する簡易分分析法である。

検水 20 ml を分液漏斗 (30 ml, 第 IV-3 図参照) に取り、アンモニアガスを吹き込んで^{注 8)} アルカリ性とし、ジチゾン四塩化炭素溶液 (1 $\mu\text{g Ag/ml}$, 4.3.3 注 3) 参照) 0.2 ml^{注 9)} を加えて激しく 1 分間振り混ぜる。

ジチゾン四塩化炭素相が無色であれば、重金属量は 0.06 μg 以下 (亜鉛に換算) である。桃



第IV-3図 分液漏斗

色の場合は重金属の存在を示すので、有機相を捨て四塩化炭素 1 ml を加えて振り混ぜ、水相中に分散している着色ジチゾン四塩化炭素相を集めて捨てる。

更にジチゾン四塩化炭素溶液 0.2 ml を加えて激しく振り混ぜ、二相の分離を待って有機相の色を見る。無色であれば抽出は終了である。桃色であれば上記操作を有機相が無色となるまで繰り返す。

使用したジチゾン四塩化炭素溶液の総量から最後に加えた量の 1/2 を差し引いて全使用量 (v_1 ml) とし、次式によって試料中の全重金属濃度 (Zn ppb) を求める。

$$\text{全重金属濃度 (ppb)} = \frac{1000}{20} \times v_1 \times f$$

ここに f は亜鉛に対するタイターで、ジチゾン四塩化炭素溶液 1 ml の銀相当量に 0.303 を掛けたものである。

注 8) ポリエチレン洗びん (250 ml) の中の管をびんの肩ぐらいの所で切り落とし、中にアンモニア水を入れる。びんを押すとアンモニアガスが検水中に吹き込まれる。

9) 自動ビュレット (かっ色びん) を用いる。

4.3.7 硫酸イオン (硫酸バリウム比濁法)⁹⁾

検水 10 ml を試験管 (20 ml, 5 ml ごとの目盛り付) に取り、塩酸 (1+20) 0.1 ml と塩化バリウム溶液 (10%) 1 ml を加えて振り混ぜる。

同時に標準硫酸イオン溶液 [0.1 mg SO_4/ml , 標準硫酸イオン原液 (1.0 mg SO_4/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0 ~ 1.5 ml (SO_4 として 0 ~ 0.15 mg) を試験管に段階的に正しく取り、水で 10 ml とし、標準硫酸イオン系列, 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 及び 15 ppm を作成し、検水と同じ操作をする。

生じた硫酸バリウムの白濁を、黒色板上で標準硫酸イオン系列と比較して硫酸イオン濃度 (SO_4 ppm) を求める。

なお、硫酸イオン濃度が 16 ppm 以上の場合は検水を適宜うすめ、定量操作を行う。

4.3.8 マグネシウム (EDTA 滴定法)

本法は EDTA 滴定法を用い、最初カルシウムとマグネシウムの含量を求め、次にカルシウム量を求める。マグネシウム量はカルシウムとマグネシウムの含量からカルシウム量を差し引いて求める。

操作は V. 1.25 及び 26 を参照されたい。

文 献

- 1) 東野徳夫 (1969) 金属鉱床の地化学探査分析法 (1). 地質調査所化学分析法, no. 43,

p. 9 ~ 10.

2) 1) に同じ. p. 13 ~ 15.

3) 1) に同じ. p. 17 ~ 18.

4) 東野徳夫(1960) 金属鉱床における地化学探鉱の分析法. 地調化学課資料, no. 12, p. 16.

5) 1) に同じ. p. 20 ~ 21.

5. 火山ガスの分析方法

5.1 序 言

火山ガスは火山から噴出されるガスの総称で、噴気口または噴気口から噴出するガスをはじめ、溶岩湖や溶岩流などから放散されるガスを含んでいる。最も普遍的な火山ガスは噴気孔ガスである。

噴気孔には、主として水蒸気を噴出する水蒸気孔、硫黄・硫化水素・二酸化硫黄などを多く噴出する硫黄孔、二酸化炭素を噴出する炭酸孔などがある。しかし、明らかに分けられない場合や、まれには不活性ガス（主として窒素その他）を主とする噴気孔（秋田県川原毛など）も見られる。これら噴気の化学組成を明らかにすることは、マグマとの関連性の究明や地熱利用の面にも主要な役割を果たすものと考えられる。

ここでは噴気を対象とした試料採取方法と分析方法について述べる。なお、噴気中の不活性ガスの分析方法についてはIV.2ガスクロマトグラフによる天然ガスの分析方法を、噴気口・火山噴気孔など高温噴気孔からの試料採取法及び分析方法（硫黄などの分析方法を含む）は文献1)を参照されたい。

なお本章の末尾に、噴気の化学分析結果の実例を第IV-1表に、凝縮水・熱水の化学分析結果の実例を第IV-2表に示した。

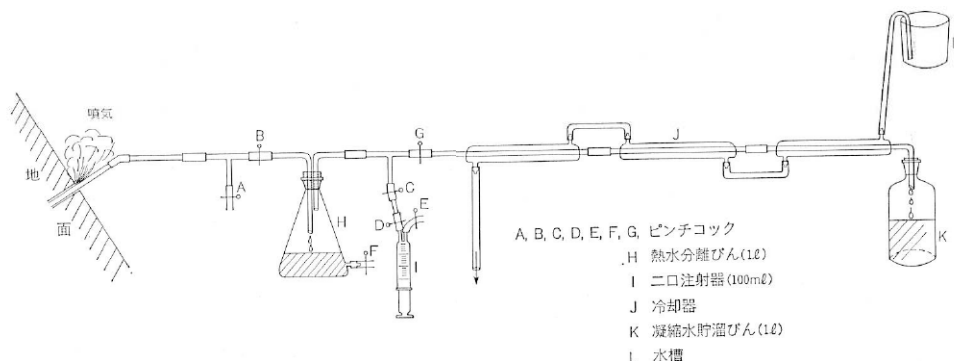
5.2 測定方法と試料採取方法

5.2.1 噴気の温度の測定

200°Cの留点温度計を噴気孔にそう入して噴気の温度を測定する。200°C以上の高温の場合は、アルメル-クロメル熱電対を一端をよう封した石英管に入れて噴気孔にそう入して温度を測定する¹⁾。

5.2.2 試料採取方法

噴気の採取は内径10mm、長さ2mの石英管の一端を噴気孔中に深くそう入し、他端を第IV-4図のように熱水びんH(1l)、二口注射器I(100ml)、冷却器J、凝縮水貯留びんK(1l)、水そうLなどを連結した試料採取装置に接続して行う。なお噴気が200°C以下のときは、石英管の代わりに硬質ガラス管を使用してもよい。



第IV-4図 試料採取装置

まずピンチコック B を閉め、A を開けて噴気を流しておく。一方、水そう L から冷却水を冷却器 J に流しておいてから、ピンチコック B を開け、A を閉めて噴気を試料採取装置に流し、熱水分離びん H に熱水を、凝縮水貯留びん K に凝縮水をためて分析用試料とする。

5.2.3 水蒸気量とガス量の測定

5.2.2 で分析用試料を採取した後、水蒸気量とガス量を測定する。ピンチコック G を閉め、C、D を開けて二口注射器 I (100 ml) の表面を水で冷却しながら、注射器の内筒を引き、噴気を注射器内に流入させる。次にピンチコック D を閉めて E を開け、内筒を押して注射器の内容物を流出させて洗浄を行う。再びピンチコック D を開け E を閉めて注射器の表面を冷却しながら内筒を引き、ガスと凝縮水がたまったら、ピンチコック C、D を閉め、G を開ける。

二口注射器 I に採取したガス量 (v_1 ml) は二口注射器の外筒の目盛りで読み取る。凝縮水量 (v_2 ml) は内筒を引き抜き、メスピペット (10 又は 20 ml) に吸い上げてその量を測る。気温 ($t^{\circ}\text{C}$) を測定し、次式によって水蒸気量 (vol%) とガス量 (vol%) を求める。

$$\text{水蒸気量 (vol\%)} = \frac{1244 \times v_2}{1244 \times v_2 + \left(v_1 \times \frac{273}{273+t} \right)} \times 100$$

$$\text{ガス量 (vol\%)} = \frac{v_1 \times \frac{273}{273+t}}{1244 \times v_2 + \left(v_1 \times \frac{273}{273+t} \right)} \times 100$$

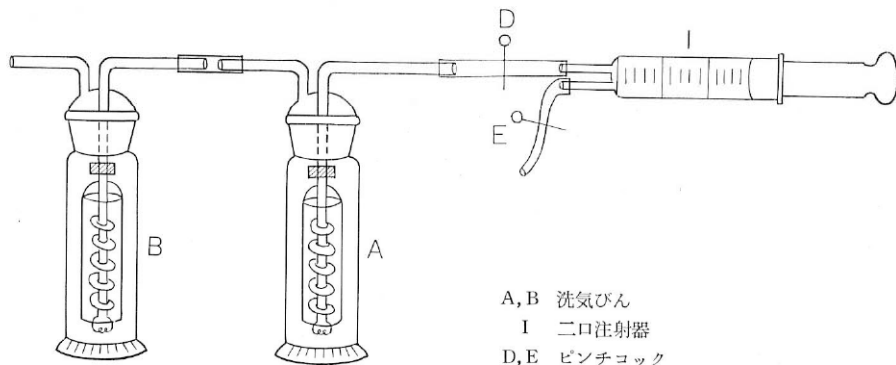
なお、二口注射器中のガスと凝縮水は分析試料として用いる。

5.3 ガス分析方法

5.3.1 硫化水素 (二酸化硫黄との含量の定量)

5.2.3 により二口注射器 I (100 ml) に試料を採取し、ガス量 (V ml) を読み取る。

N/20 よう素標準溶液を洗気びん A (250 ml) に 20 ml (v_1 ml), 洗気びん B (250 ml)^{注1)}



第IV-5図 硫化水素定量装置

に 10 ml (v_2 ml) をそれぞれ正しく取り、蒸留水約 50 ml をそれぞれに加える。第IV-5図のように二口注射器 I、洗気びん A、洗気びん B を一列に接続し、ピンチコック D を開け、二口注射器 I の内筒を静かに押し入れてガスを洗気びん A 及び B に流し入れた後、注射器を取り外す。

各洗気びんにでんぷん指示薬約 1 ml を加え、過剰のよう素を N/20 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、青紫色の消失した点を終点とする。洗気びん A の滴定値を v_3 ml、洗気びん B の滴定値を v_4 ml とする。この滴定値は硫化水素と二酸化硫黄の含量を示すが、通常二酸化硫黄は含有量が小さいので 5.3.2 で求めた二酸化硫黄含有率 (b vol%) で補正する。

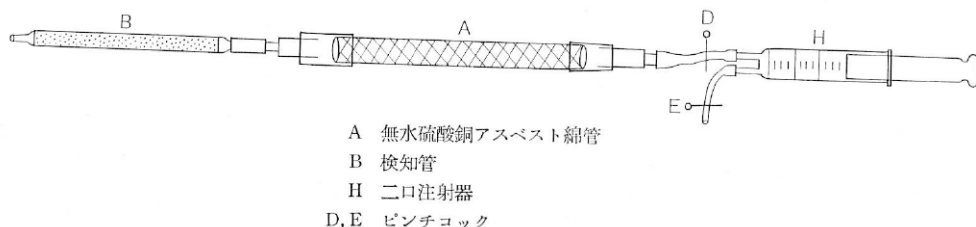
次式によってガス中の硫化水素含有率 (H_2S vol%, a) を求める。

$$\text{硫化水素 (vol\%)} = \frac{0.560 \times [(v_1 + v_2) - (v_3 + v_4)]}{V \times \frac{273}{273 + t}} \times 100 - b$$

注 1) 洗気びんは通常 2 個を連結するが、硫化水素の濃度がうすいときは 1 個でよい。

5.3.2 二酸化硫黄

5.2.3 により二口注射器 I (100 ml) にガス 100 ml を採取する。第IV-6図のように二口注射器 H、無水硫酸銅アスベスト綿管 A^{注2)}、北川式亜硫酸検知管 B (写真IV-10A, 6.4.2 参照) を一列に接続する。ピンチコック D を開け、二口注射器 H の内筒を静かに押し入れ、ほぼ一定



A 無水硫酸銅アスベスト綿管
B 検知管
H 二口注射器
D, E ピンチコック

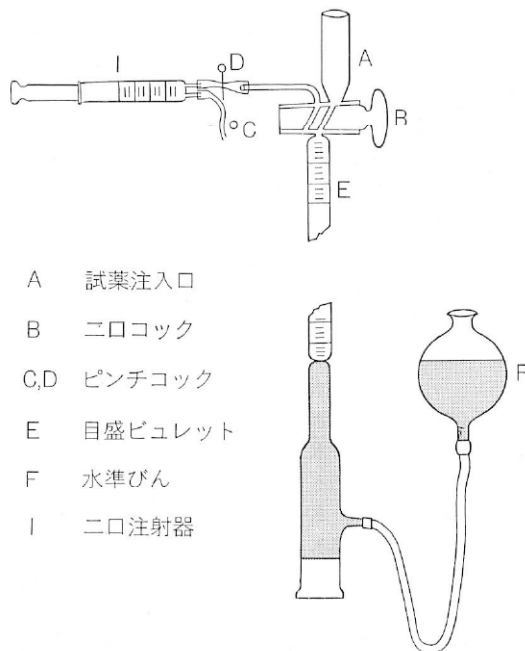
第IV-6図 二酸化硫黄定量装置

の流速で付属の説明書に規定された時間内に全部のガスを流出させる。試料ガス内の硫化水素は無水アスベスト綿管で吸収され、二酸化硫黄のみが検知管内で反応する。標準濃度表と比較してガス中の二酸化硫黄含有率 (SO_2 vol%, b) を求める。

注 2) 磁器蒸発ざらに適量の硫酸銅・5水塩を入れて少量の水に溶かし、それにアスベスト綿を浸した後、アスベスト綿を別の蒸発皿に移して乾燥する。砂ざら上でかき混ぜながら乾燥して青白色の無水硫酸銅アスベスト綿とし、これを内径7mm、長さ120mmのガラス管に詰め、両端にゴムせんをはめ、デンケーター中に保存する。

5.3.3 二酸化炭素

5.2.3により二口注射器 I (100 ml) に採取したガスを第IV-7図のように水銀を満たしたガスビュレット E (25 ml) を接続し^{注3)}、ピンチコック D を開け、二口ガラスコック B を切り換ええると同時に水銀水準びん F を下げ、試料ガスをガスビュレット E に採取して二口ガラスコック B を閉める。そのとき注射器内の凝縮水の少量をガスビュレットに移して水銀面を覆い、水銀が試料ガス中の硫化水素と反応することを防ぐ。ガスビュレット E と水準びん F の水銀面を同じ高さとし、試料ガス量 (V ml) を読み取る。



第IV-7図 ガスビュレット

ビュレットの上部試薬注入口 A から水酸化ナトリウム溶液 (30%) 5 ml をガスビュレット E に導入し^{注4)}、よく振り混ぜる。ガスビュレット E と水準びん F の水銀面を同じ高さとしてガス量 (v_1 ml) を読み取る。

初めのガス量 (V ml) とこのガス量 (V_1 ml) との差が硫化水素、二酸化炭素及び二酸化硫黄の合計なので、5.3.1の硫化水素含有率 (a vol%), 5.3.2の二酸化硫黄含有率 (b vol%)

第IV-1表 噴気の化学成分

測定年月日	噴気地域	孔井名	(°C) Temp.	(%) H ₂ O	H ₂ O 以外のガス組成 vol %			
					(%) H ₂ S	(%) CO ₂	(%) SO ₂	(%) R.
昭 39. 8.15	松 川(岩手)	1 号	99.0	99.80	13.70	82.10	0.0	4.20
	"	2 号	99.0	99.78	14.10	81.80	0.0	4.10
39.10. 1	大 涌 谷(神奈川)	B-3号	99.2	99.40	28.20	70.10	0.0	1.70
	"	A-2号	143.0	98.50	24.90	59.40	14.40	1.30
40. 3. 5	大 岳(大分)	5 号	98.0	99.47	0.28	98.92	0.0	0.80
	"	8 号	—	99.65	5.40	78.04	0.0	16.56
41.10.12	鬼 首(宮城)	3 号	98.0	98.97	15.22	78.89	0.0	5.89
	"	7 号	127.0	99.89	14.71	75.49	0.0	9.80
42.10.12	那 須(栃木)	B-3号	96.0	98.81	15.39	82.86	0.0	1.75
43. 7. 1	白根殺生河原(群馬)	露 頭	95.0	97.91	24.13	74.04	0.0	1.83
43. 7. 3	万 座(")	露 頭	95.5	99.36	52.46	46.85	0.0	0.69
43.11. 2	滝 の 上(岩手)	J S R-2号	99.0	99.97	2.06	95.12	0.0	2.82
44. 2.25	岳 の 湯(熊本)	G S R-3号	100.0	99.96	1.33	94.83	0.0	3.84
	"	B-1号	—	99.33	1.50	95.55	0.0	2.95
29. 9.25	川 原 毛(秋田)	露 頭	84.0	—	trace	trace	(O ₂) 1.9	98.1

第IV-2表 凝縮水・熱水の

測定年月日	噴気孔井名	水の種類	pH	H ₂ S	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
昭 39. 8.15	松川 1 号井 (岩手)	凝縮水	4.5	49.8	—	6.1	6.7	13.2
	" " (")	熱 水	4.9	trace	—	36.6	12.4	1779.9
	" 2 号井 (")	凝縮水	5.3	60.7	—	9.1	1.7	2.8
	" " (")	熱 水	6.9	trace	—	45.8	5.3	114.8
40.10.12	大岳 5 号井 (大分)	凝縮水	6.0	trace	—	18.3	0.9	0.6
	" " (")	熱 水	8.6	trace	27.8	71.1	671.1	272.8
	" 8 号井 (")	凝縮水	7.3	1.7	—	12.2	0.9	0.4
	" " (")	熱 水	7.7	trace	—	20.7	113.5	109.0
41.10. 9	鬼首 3 号井 (宮城)	凝縮水	4.3	311.9	—	18.0	6.2	1.0
	" " (")	熱 水	9.0	398.7	—	1035.8	65.6	834.7
	" 7 号井 (")	凝縮水	4.8	104.8	—	16.0	1.8	0.4
	" " (")	熱 水	7.4	trace	—	21.3	324.5	0.8
42.10.12	那須 B-3 号 (栃木)	凝縮水	4.05	332.2	—	0.0	11.1	0.6
	" " (")	熱 水	3.2	6.8	—	0.0	2.3	22.2
43. 7. 1	白根殺生河原 (群馬)	凝縮水	4.1	797.5	—	0.2	<0.5	1.6
	万座 露 頭 (")	凝縮水	2.9	1503.0	—	0.0	5.3	90.5
	" " (")	熱 水	1.35	0.9	—	0.0	1226.9	4794.8
43.11. 2	滝の上 J S R-2号井(岩手)	凝縮水	5.2	28.9	—	33.6	0.5	0.5
	" " (")	熱 水	9.0	1.7	63.0	0.0	637.4	121.0
44. 2.25	岳の湯 G S R-3号井(熊本)	凝縮水	4.6	36.6	—	9.2	1.8	0.3
	" " (")	熱 水	8.4	2.2	4.5	28.2	1030.1	64.6
	" B-1 号 井(")	凝縮水	4.4	38.3	0.0	6.1	0.5	0.1
	" " (")	熱 水	9.3	14.8	90.0	380.9	19.5	47.7

を求め、次式によってガス中の二酸化炭素含有率 (CO₂ vol%) を求める。

$$\text{二酸化炭素 (vol\%)} = \frac{V-v_1}{V} \times 100 - a - b$$

注 3) ニ口注射器 I とガスビュレット E を接続する際、ゴム管内の空気が混入するのを避けるため、ゴム管内に蒸留水を満たして接続する。

4) 水酸化ナトリウム溶液をガスビュレット E に導入するとき、空気の混入を防ぐため、注入口 A に少量の試薬溶液を残しておく。

5.3.4 酸 素

5.3.3 のガスビュレット E に、試薬注入口 A からピロガロール溶液 (飽和)^{注5)} 3~5 ml を加え、よく振り混ぜる。ガスビュレット E と水準びん F の水銀面を同じ高さにしてガス量 (v₂ ml) を読み取る。

次式によってガス中の酸素含有率 (O₂ vol%) を求める。

$$\text{酸素 (vol\%)} = \frac{v_1-v_2}{V} \times 100$$

注 5) 煮沸した蒸留水を冷却した後、ピロガロールを溶かし、飽和溶液を作る。

化 学 成 分 (単位 mg/l)

F ⁻	Al ³⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mn ²⁺	HBO ₂	H ₂ SiO ₃	T.S.M.
—	0.4	4.3	0.3	0.6	2.2	1.2	—	—	0.1	6.5	44.0
—	28.6	507.7	8.7	22.9	263.5	143.5	—	—	248.2	825.5	3843.0
—	0.2	0.04	0.4	0.4	0.7	0.2	—	—	1.2	1.7	15.0
—	4.2	0.11	1.3	5.6	57.0	4.0	—	—	43.4	594.1	853.0
<0.1	0.1	0.01	<0.1	0.5	0.2	0.8	4.6	—	1.4	1.0	13.0
2.8	1.0	0.10	2.0	37.6	432.0	66.0	0.8	—	40.9	309.4	1944.0
<0.1	0.1	0.01	<0.1	1.0	0.45	0.2	3.3	—	1.4	1.0	17.5
0.8	5.6	0.33	0.8	11.2	94.2	10.6	0.7	—	10.2	117.0	548.0
—	0.3	0.2	0.2	5.9	3.4	0.4	—	—	2.6	2.3	44.5
—	2.0	0.5	0.2	4.1	1070.0	35.0	—	—	137.6	261.3	3632.0
—	0.3	0.2	0.1	6.2	6.6	2.1	—	—	8.7	1.6	43.5
—	1.0	0.3	0.1	104.3	67.6	33.3	—	—	156.8	3.3	752.0
—	0.2	0.30	0.4	4.9	0.7	0.3	1.4	—	0.4	1.8	30.5
—	0.5	4.3	0.8	3.9	1.0	0.6	0.1	—	0.8	4.5	63.5
—	0.5	0.3	1.0	1.5	0.9	0.2	—	—	0.5	1.6	52.0
—	5.9	1.0	4.9	3.2	12.4	3.2	—	0.4	5.5	9.1	17.1
—	95.8	17.2	211.3	59.3	550.0	129.5	—	36.7	89.7	559.0	6715.0
<0.1	0.3	0.12	0.2	2.5	0.3	<0.1	10.0	—	1.6	0.1	12.5
4.3	0.5	0.02	0.1	22.7	477.0	24.5	1.2	—	109.0	542.1	1942.0
<0.1	0.8	0.3	0.2	3.0	2.7	0.7	5.0	—	0.5	2.9	23.0
2.4	3.8	0.3	0.4	17.1	630.0	84.0	1.2	—	63.5	523.9	2434.0
<0.1	0.6	0.3	0.2	1.7	0.5	<0.1	4.5	—	0.5	0.5	9.0
2.0	2.5	1.6	0.7	1.7	220.4	12.6	0.9	—	13.8	464.8	1020.0

5.3.5 残ガス(R)

5.3.4の処理後のガスは主に窒素, アルゴン, その他のガスで, 実験室内でガスクロマトグラフ法で分析する(VI.2参照).

5.4 凝縮水・熱水の分析方法

凝縮水・熱水の分析についてはV.1及びV.3を参照されたい.

文 献

- 1) 根本忠寛・早川正巳・高橋 清・小穴進也(1957) 昭和新山地熱地帯の火山地質および地球物理・地球化学的研究. 地質調報, no.170, p.115~125.

6. 天然ガスの分析方法

6.1 序 言

一般に野外で採取した天然ガスは, すぐ分析できる若干の成分を除いて一定期間保存した後実験室で分析を行う場合が多い. しかし, 変化しやすい成分を含むか, 又は鉱床探査の際に測定地域を有効的に決める必要のあるときなどは, 採取後直ちに分析を行う.

野外分析は, 現地に実験室を設け, ガスクロマトグラフ法による多成分の分析を同時に行うことが望ましいが, 多少精度を落としても操作が簡単でしかも迅速性を必要とすることから, 通常オールザット式吸収法や検知管法, あるいは干渉計などによる方法がよく用いられる.

ここで言う天然ガスとは, 炭化水素を主成分とするガス井や, 自然の状態で地表に産出する遊離ガス, あるいは堆積物, 堆積岩などに含まれるガス, 湖水や地下水に溶存するガス, 土壤ガスなどである. これらのガス採取に当たっては, その周辺の地層と採取地点との関連をよく観察して記録しておくことが大切である.

ここでは, 野外においていろいろな条件で存在する天然ガスの採取法に重点をおき, 現地で行う露頭の遊離ガスを対象とした分析方法について記述する. この方法は, 簡易でしかも迅速性のあるオールザット法, 検知管法を併用したものである. 水中溶存ガス, 堆積岩に含まれるガスなどは, 干渉計を用いる場合もあるが, 大部分は実験室に持ち帰り, ガスクロマトグラフ法によらなければならない(VI.2参照).

6.2 天然ガスの採取方法

6.2.1 坑井・露頭の遊離ガス

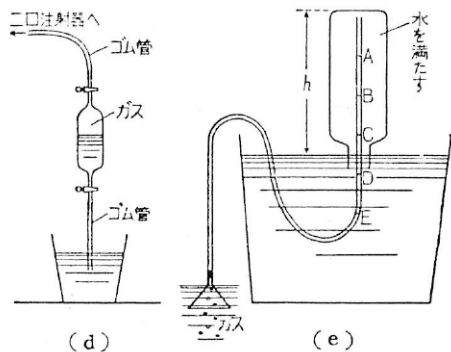
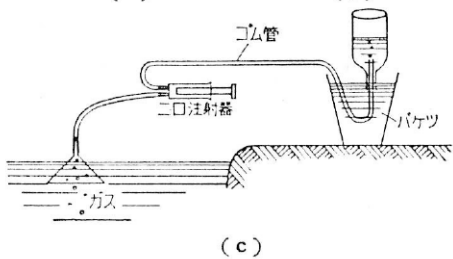
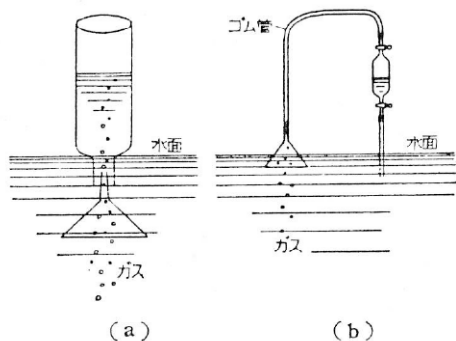
一般に水溶性天然ガス、石油系・石炭系天然ガスあるいは温泉に伴う天然ガスなどは、既設坑井の坑口や自然露头などから遊離ガスとして直接採取できる。

これらのガス成分は、炭化水素類（主としてメタン）、ヘリウム、酸素、窒素、アルゴン、二酸化炭素などである。

いろいろな条件にある野外現場で、坑口あるいは露头からの天然ガス採取に当たっては、次のことを記載する。

測点番号、調査日時、所在地名、坑井所有者、天候、環境、坑井深度、口径、井戸側管の材質、さく井方法、さく井者名、さく井年月日、地質状況（坑井柱状図）、ストレーナーの位置、坑口の状況、水位、試料採取法、気温・水温、ガス量・水量、水の外観、試料番号などである。

また、試料採取には次のものを用意する。すなわち、天然ガスの存在状態に応じた採ガス装置（後述）のほか、ガラス製ガス捕集管、ビールびん、二口注射器、水銀温度計（0.1°C 目盛、0~100 °C）、ゴム管、ピンチコック、ばけつ、メスシリンダー（1*l*）、大・小漏斗、厚手ゴム手袋、ラベル、ビニールテープ、マジックインキなど。



第IV-8図 ガスの自然露头採取例

水溶性天然ガス 地質年代の新しい第四紀、新第三紀層中に主として存在し、メタンを主成分とする天然ガスである。これは、ガス層が静水圧に対応してメタン系天然ガスが地下水に溶けているものであり、地表では圧力減少のため遊離ガスとなる。坑井にはガスリフト^{注1)}を備えたもの又は自噴井がある。

ガス採取は、井戸元にガス分離器がある場合は、オリフィス流量計などの取付口を利用する。ガス量が少ない場合の採取は、坑口で遊離するガスを水置換法^{注2)}で行う。自然露头の場合も大部分は水置換法で行い、第IV-8図にその例を示した。

石油系天然ガス ガスが油層中に溶解、あるいはガス層内に遊離状態として存在する（構造型ガスと呼ばれる）ものを言う。この成分は、メタンを主成分とし、エタン、プロパン、ブタンなどの炭化水素も多く含まれている。

ガスの組成は坑口採取時においてセパレーター^{注3)}の圧力によってかなり変動する場合もあるので、なるべく低圧側で採取し、その圧力を記載する。

石炭系天然ガス 石炭を母層として生成したもので、メタンを主成分とし、主に断層、破

碎帯に遊離ガスとして貯留される。

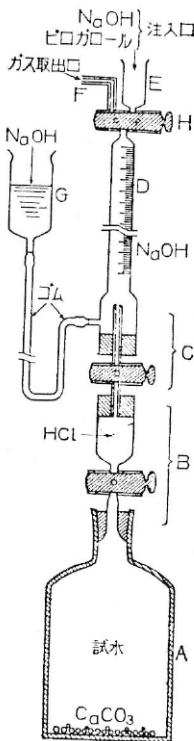
ガスの採取は、地表あるいは坑内からのガス抜きボーリング孔^{注3)}を利用して水置換法で行う。

- 注 1) コンプレッサーから圧縮ガスをリフト管を通じ坑内水中に吹き込み、気ほうの混入によって水の比重を小さくして揚水する装置である。ガスリフトのほかエアリフトも用いられるが最近では少ない。
- 2) 自噴井で水位の低い場合は、二口注射器の一方のゴム管に漏斗を連結させて水中に下げ採取する。
- 3) 負圧になっていることが多いので、採取時に空気の混入のないように、本管に通ずるバルブを閉じ自噴を待ってから採取する。

6.2.2 水中溶存ガス

湖水や地下水中の溶存ガス成分は、メタン、窒素、酸素、アルゴンなどである。溶存ガスを採取するには、試水を適当な方法で採取した後、溶存しているガスを追い出し装置を用いて分離採取する。

試水の採取は、できるだけゆう水地点の近くで、静かにしかも空気に接触させないで行うことが大切で、二口注射器を用いて吸引採水^{注4)}する。ポンプで揚水している場合は、試水採取



口又は圧力計の口から採水する (V.1.2 参照)。採水びんは、原則として第IV-9図に示した溶存ガス追い出し装置の分解びんAに大理石粒 (径2~4 mm) を入れたものに採取する。やむを得ない場合はビールびん^{注5)}を用いる。2, 3回試水で洗った採水びんに十分にオーバーフローさせて採水する。

以上のような方法で採取した試水中の溶存ガスを分離採取する方法には、追い出し法 (キャリアーガス法)¹⁾、真空減圧法、加熱法などがあるが、野外分析として最も適している方法は、二酸化炭素による追い出し法である (V.5.7 参照)。

注 4) 吸引操作中に空気を引き込まないように、全体を水の中で操作するとよい。

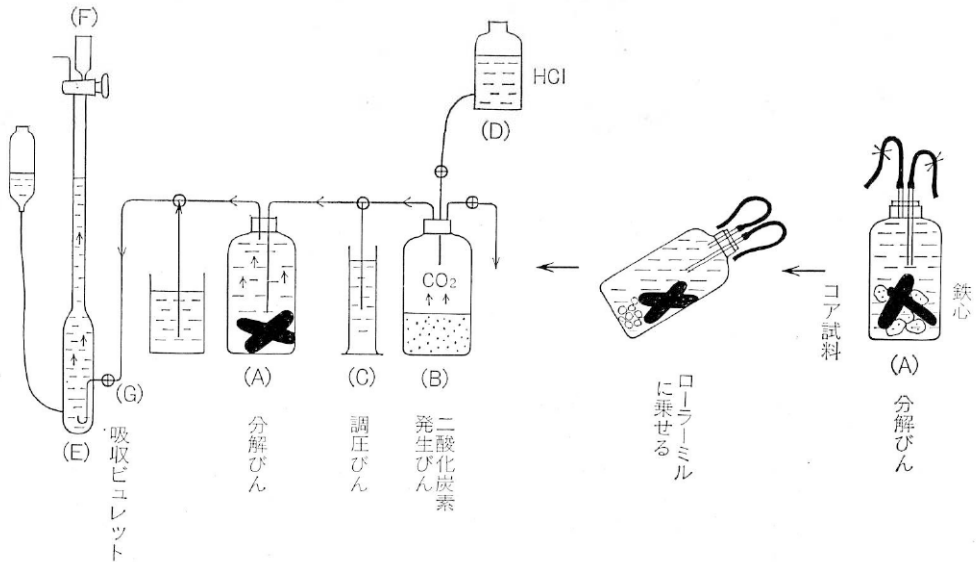
5) この場合は、速やかに追い出し装置によってガスを分離採取する。

6.2.3 堆積岩類に含まれるガス

坑井の掘さく時における泥質岩類や石炭類を対象として、そのコア及びスライムなどに含まれるガスを採取する。そのガス量及びガス組成を明らかにすることは、ガス鉱床の地化学的調査に大きな意義を持つ。

堆積岩類に含まれるガスの採取法は低温真空法、キャリアーガス法などが用いられる。加熱法による場合は、試料が多少とも有機物を含んでいるために、これが分解し二次的なガスを生成したり、天然に含まれていた炭化水素ガスが著しく変化を受けるなどの欠点がある。また低温真空法やキャリアーガス法は、採取するガス量が真空度、所要時間あるいは

第IV-9図 溶存ガス測定装置 (菅原氏の方法)



第IV-10図 泥質岩中のガス採取装置

はキャリアーガス流量などによって異なる。ガス組成は、コアなどが採取時に空気に接触するためアルゴン、窒素及び酸素は、本来の値を示さない。

石炭類の場合は、真空減圧法や水中摩砕法などがあるが、ガス成分の変化の少ない一定容器内で自然に放出される遊離ガスを採取する方法が優れている。

泥質岩中のガス 坑井の掘さく中に得られるコアやスライムなどの泥質岩試料を対象とし、それに含まれるガスの採取法の一例としてキャリアーガス法^{2,3)}について述べる。この方法は、コアやスライムからガスの捕集をする場合、加熱や酸分解をしないため化学変化を受けないことを特長とする。

キャリアーガス法によるガスの採取装置を第IV-10図に示した。肉厚ガラス製の分解びんA(約600 ml)に、キャリアーガスの注入口と放出口にそれぞれ銅管を差し込んだゴムせんを付ける。二酸化炭素発生びんBは、沈降性炭酸カルシウム^{注6)}(約50 g)を入れ水を満たし、塩酸注入管とガス放出管を付けたゴムせんをする。調圧びんCは、シリンダー内に適当量の水を入れ、三方コックからの枝管を入れる。吸収ビュレットEは、水酸化ナトリウム溶液(30%)^{注7)}を満たす。

試料は、掘さくで得られた直後のコアの表面を削って泥水による汚染を除いた後、300~500 g(Wg)を鉄製ロッド^{注8)}3本と共に分解びんAに入れ、水を満しゴムせんをする。このときゴムせんのピンチコックを固く閉める。

これを、ローラーミル上で回転させ、コアを十分に泥状化し、含まれているガスを水に溶解させる。次にこれを図のようにそれぞれ接続した後、ガス発生びんBに塩酸Dを滴加し、二酸化炭素を発生させる。これをキャリアーガスとし、調圧びんCにより流量を調節し、分解びんAに送ると、溶解ガスはキャリアーガスと共に吸収ビュレットEに集まる。ガス量が一定となったとき、コックGを閉じて吸収ビュレットを装置から離し、ガス容積(v ml)を読み、同時に気温($t^{\circ}\text{C}$)を測定する。ガスはガス捕集管に採取する(V.5参照)。

別にこの試料について同時に乾燥法(Ⅲ. 1.3参照)により水分(%)を測定する。
泥質岩 1 kg 当りのガス量 (ml/kg) を次式によって求める。

$$\text{ガス量 (ml/kg)} = v \times \frac{273}{273+t} \times \frac{1000}{W} \times \frac{100-\text{水分}(\%)}{100}$$

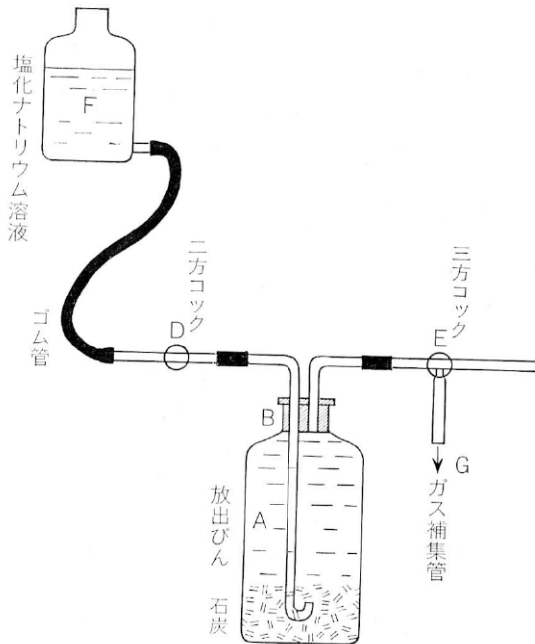
採取したガスは、実験室でガスクロマトグラフ法によりメタンなどを定量する。ガス量と定量値からそれぞれの含有量 (ml/kg) を求める。

- 注 6) 沈降性炭酸カルシウムは、微量の脂肪族炭化水素類を含有するため空試験を行い、測定値から差し引く。
7) 水酸化ナトリウム溶液 (30%) に酒石酸カリウムナトリウム・4水塩を10%含むようにする。
8) 直径約 2.5 cm, 長さ 8 cm の鉄棒にゴムライニングしたもの。

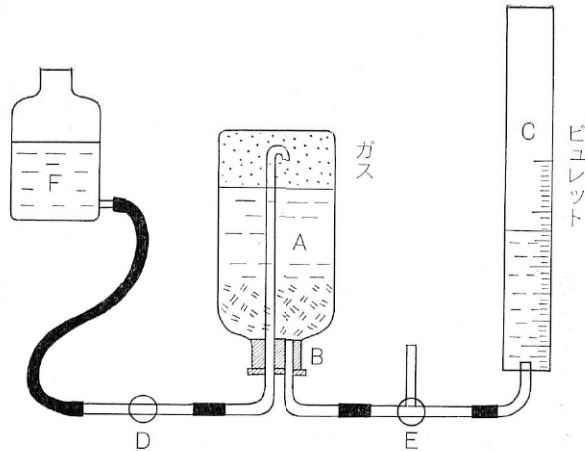
石炭に含まれるガス 一般に炭田地域のガスは、遊離ガスとして断層・破砕帯などに貯留する場合と、石炭層に吸着ガス^{注9)}として存在する場合とがある。石炭に含まれるガス量並びにガス放出速度は、炭田ガスの利用、保安の立場から重要である。

ガスの採取装置の一例を第IV-11-A, B図に示した⁴⁾。これは塩化ナトリウム溶液の入ったびんF、石炭試料を入れるガス放出びんA及びビュレットCからなり、これらの中間に二方コックD、三方コックEを連結したものである。

試料は新鮮な石炭塊(約 5 kg)を坑内の切羽^{きりは}などで採取して用いる。これを直ちに粒径 3.96 ~ 1.65 mm (5 ~ 10 メッシュ)程度に粉碎し、その 30 ~ 200 g (Wg)を塩化ナトリウム溶液



第IV-11-A図 石炭中のガス採取法



第IV-11-B図 石炭中のガス採取法

(飽和)を満した放出びんAに入れ、ゴムせんBをする。これにコックD、E及びびんFを連結、びんFから塩化ナトリウム溶液を放出びんAに注入し、空気を完全に追い出す(第IV-11-A図)。次にコックEを閉じ、放出びんAを転倒してビュレットCと接続し、コックDを閉じ、コックEを開ける(第IV-11-B図)。石炭試料から遊離したガスは、放出びん内の上部にたまり、ガス容積と同量の塩化ナトリウム溶液がビュレット内に移動する。

ガスの発生が終わり、ビュレットの液量が一定となったとき、ビュレットCと放出びんAの水準を同じにして、その液量(v ml)を読み、同時に気温($t^{\circ}\text{C}$)を測定する。又は放出びんAを転倒後、適当な時間(x 分)ごとに、その液量(v_x ml)を読み、同時に気温($t_x^{\circ}\text{C}$)を測定してガス量を測る。このようにしてガス放出速度を求めることができる。最後にガスの発生が終わり、ビュレットの液量が一定となったとき、その液量(v ml)を読み、同時に気温($t^{\circ}\text{C}$)を測定する。

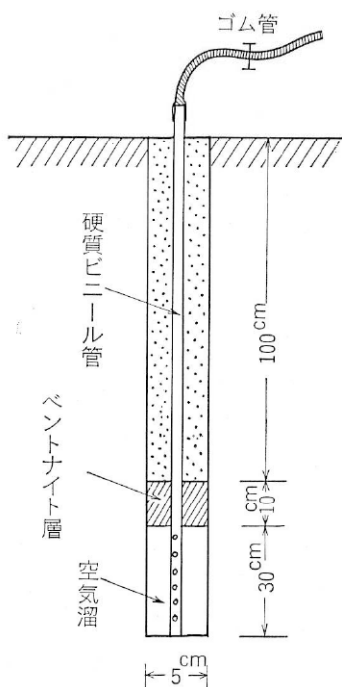
ガスの採取は、まず転倒した放出びんAを元にもどし、コックEのG側にガス捕集管を接続する。びんFからの塩化ナトリウム溶液を放出びん内に送る。遊離したガスはコックEを通りガス捕集管に入る。このガス成分は、メタンを主として酸素、窒素、二酸化炭素などを含む。次式によって石炭1g当りのガス量(ml/g)を求める。

$$\text{ガス量 (ml/g)} = v \times \frac{273}{273 \times t} \div W$$

注 9) ガス圧の減少によって遊離ガスに移行する。

6.2.4 土壌ガス

天然ガス鉱床における地化学探査の一方法として、鉱床から逸出するメタンを地表下の土壌中で採取して定量する。この方法によると、多数の測点を取り、そのメタン量の多少によって鉱床の存在を予想することができる⁵⁾。又、深部から断層や割れ目を通じて逸出してきた二酸化炭素や硫化水素などを土壌中で採取して定量し、その濃度線図を作成して火山地帯周辺の平野部に潜存する地下構造線などを推定することができる⁶⁾。



第IV-12図 土壌ガス採取法

土壌ガスの採取方法の一例を第IV-12図に示した。ハンドオーガーを用い、径5.0 cm、深さ1～3 mの穴を掘る。ガス採取管は、先端から約25 cmまでの間に小孔をあけた径1.5 cmの硬質塩化ビニール管である。この先端から約30 cmの所に、径約4 cmのプラスチック板をはめて固定する。プラスチック板上に、約10 cmの厚さに半練りのベントナイトを付着させて孔底に降ろし、上部を土壌で埋める。

次に硬質塩化ビニール管にゴム管をはめ、二口注射器で孔中の空気を抜き出した後、ピンチコックで固く止める。2日間放置後^{注10)}、二口注射器で土壌ガスを採取する。

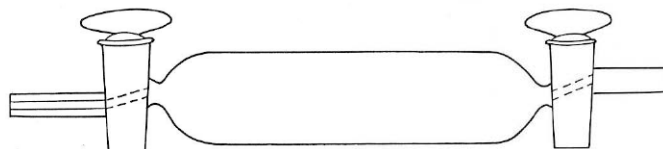
現場で直ちに干渉計などにより二酸化炭素、メタンなどの測定を行う。別に採取ガスの一部は、実験室に持ち帰り、ガスクロマトグラフで他の成分を分析する。

注 10) もしも地下水で満たされたときは、6.2.2に準じて水中溶存ガスを分離採取した後、溶存ガス中のメタンなどを分析する。

6.3 採取ガスの保存方法

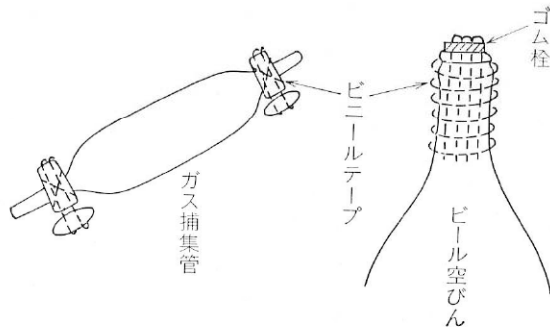
採取したガスを保存する必要がある場合には、ガス成分の大気への散逸、あるいは空気の混入がないように注意する。採取したガスは、できるだけ短期間に分析を行う。特に保存中化学変化を起こしやすいガス成分、例えば硫化水素や二酸化硫黄などを含む試料は、現場で検知管法、吸収法などで直ちに分析を行う。

ガスの保存には、通常ガラス製二方コック付き捕集管(20～60 ml、第IV-13図参照)を用い、冷暗所に保存する。捕集管は、コックのすり合わせを十分に注意し、真空グリースを塗ってコックの回転を滑らかにしておく。その他、ガス容器には、ビールびんなども捕集管の代用としてよく用いられる。



第IV-13図 ガス捕集管の一例

また輸送中にコックやゴムせんなどが外れないようにビニールテープを巻いて固定する(第IV-14図参照)。



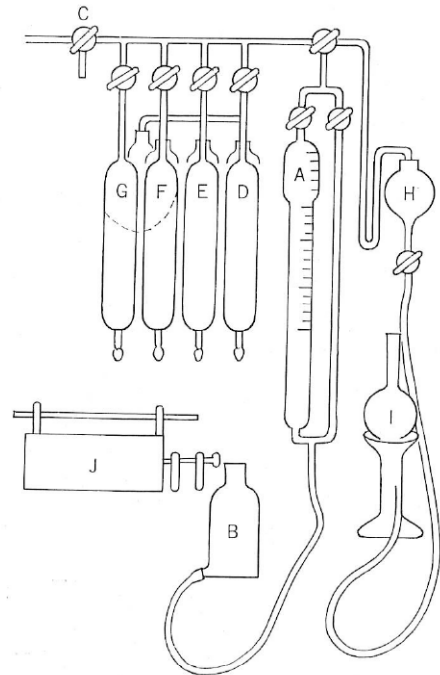
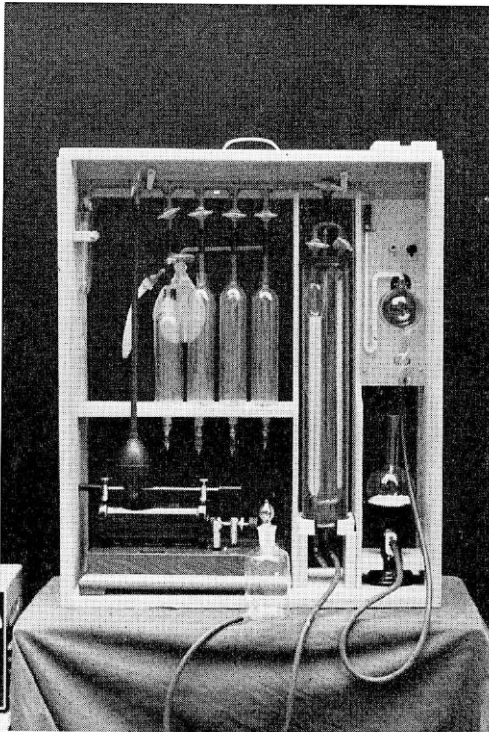
第IV-14図 ビニールテープの巻き方

6.4 採取ガスの分析方法

6.4.1 オールザット改良法

この分析方法⁷⁾は、ヘンベル式吸収法を改良したもので、比較的簡単な成分（酸素、二酸化炭素、メタン、水素、窒素など）の定量に適している。この装置は1個の箱に組み立てられ、携帯に便利なので広く使用されている。

一定量のガス試料を二酸化炭素、重炭化水素、酸素などの各成分ごとに、それぞれの吸収液



写真IV-9 オールザット分析装置

に吸収させ、またメタン、水素などは爆発燃焼法によって定量する方法である。

準備操作 写真IV-9に示すように、あらかじめビュレットA^{注11)}にゴム管で連結した水準びんBに塩化ナトリウム溶液(22%)を満たす^{注12)}。二酸化炭素吸収びんDには水酸化カリウム溶液(30%)、重炭化水素吸収びんEには臭素水(飽和)、酸素吸収びんFにはピロガロールアルカリ溶液^{注13)}、またガスだめGには塩化ナトリウム溶液を、それぞれに約半分入れる。各吸収びんは、毛細管でビュレットに連結されている。各吸収びんの吸収液は、水準びんBによって標線まで正しく満たす。また、爆発ピペットHの水銀も水銀球Iによって、同様に標線まで満たす。

これらの操作のとき、コックなどからガス漏れのないように注意する^{注14)}。

注 11) 容量は50～100 mlで、0～10 mlまでは0.1 mlごとに、10 ml以上は0.2 mlごとに目盛をつけたもの。

12) ガスの純水に対する溶解度は成分により異なるが、特に二酸化炭素は大きい。しかし塩化ナトリウム溶液に対する溶解度は小さい。

13) ピロガロール溶液(25%)1容に水酸化カリウム溶液(30%)3容を加える。

14) ガス漏れのあるときは、ビュレットのガス量が一定にならない。この場合はコックのグリース及び接続部などを点検する。

二酸化炭素(CO₂)、重炭化水素(C_mH_n)、酸素(O₂)の定量 ガス捕集管をコックCに連結し、水準びんBを下げて約50 mlのガスをビュレットAに取り、水準びんとビュレットの水準を同じにしてガス量(V ml)を読み取る。

次に水準びんを上げ、二酸化炭素吸収びんDにガスを入れ二酸化炭素を吸収させ、水準びんを下げてガスをビュレットにもどす。これを数回繰り返して、ガスの減量のないのを確かめた後、前と同様にしてガス量(v₁ ml)を読み取る。

二酸化炭素吸収後のガスは、重炭化水素吸収びんEに入れ、同様の操作により吸収させ、二酸化炭素吸収びんに入れた後、そのガス量(v₂ ml)を読み取る。

次に酸素吸収びんFに同様に吸収させて、そのガス量(v₃ ml)を読み取る。残ガスは、塩化ナトリウム溶液の入ったGに入れ、次の分析に使用する。

水素(H₂)、メタン(CH₄)の定量 酸素吸収後の残ガスから5～10 ml(v₄ ml)をビュレットに取る。更にコックCから適当量の空気又は酸素を加え^{注15)}混合し、この容積(v₅ ml)を読み取る。

混合したガスを爆発ピペットHに入れ、水銀水準びんIを下げてH内を減圧した後、感応コイルJから電流を通じてガスを爆発させる。しばらく放置してガスをビュレットにもどし、ガス量(v₆ ml)を読み取る。更にこのとき生成した二酸化炭素を吸収びんDに吸収させ、そのガス量(v₇ ml)を読み取る。

次式によって各成分の百分率(vol%)を求める。

$$\text{二酸化炭素(CO}_2\text{)} \% = \frac{V - v_1}{V} \times 100$$

$$\text{重炭化水素(C}_m\text{H}_n\text{)} \% = \frac{v_1 - v_2}{V} \times 100$$

$$\text{酸素 (O}_2\text{) \%} = \frac{v_2 - v_3}{V} \times 100$$

$$\text{水素 (H}_2\text{) \%} = \frac{2}{3} \times [(v_3 - v_6) - 2(v_6 - v_7)] \times \frac{v_3}{v_4} \times \frac{100}{V}$$

$$\text{メタン (CH}_4\text{) \%} = (v_6 - v_7) \times \frac{v_3}{v_4} \times \frac{100}{V}$$

$$\text{窒素 (N}_2\text{) \%} = 100 - [\text{CO}_2(\%) + \text{C}_m\text{H}_n(\%) + \text{O}_2(\%) + \text{H}_2(\%) + \text{CH}_4(\%)]$$

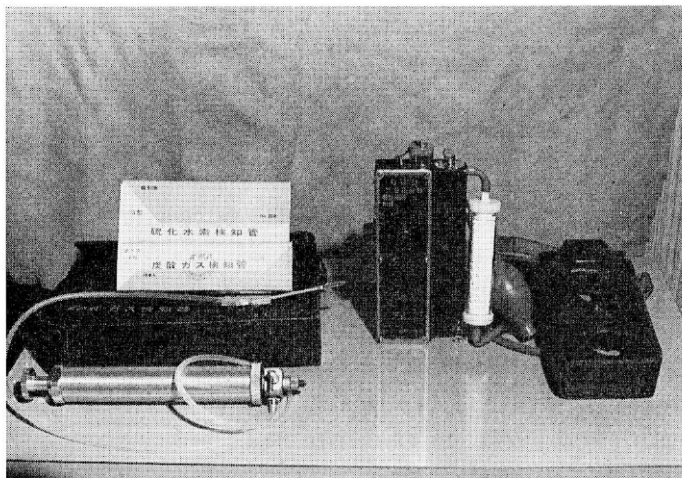
注 15) 空気はメタンの10倍量，酸素は2倍量を添加すれば完全燃焼する。

6.4.2 検知管法 (北川式)⁹⁾

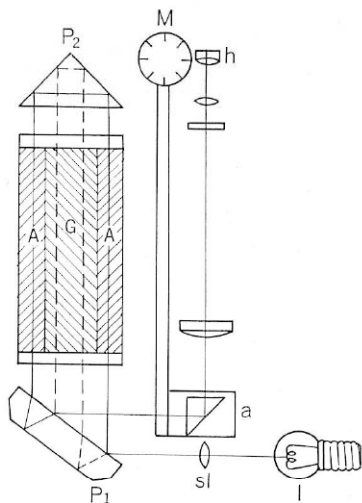
微量の硫化水素，二酸化硫黄などを含む天然ガスの分析を行う場合は，吸収-滴定法 (IV. 5.3.2 参照) が現地でよく用いられる。

検知管法は操作が簡単で，しかも微量に含むガスを迅速に分析できるのが特長である。検知管は，内径 0.2 ~ 0.4 cm，長さ 11 ~ 14 cm (写真IV-10, A) で，その中に検知剤^{注16)}を入れ，管の両端は溶封したものである。使用の直前にガラス管の両端を切断し，金属製ピストン付ポンプ (写真IV-10, A) 又は，二口注射器を用いて管内に試料ガス 100 ml を導入する。検知管とガス成分との反応によって現われる着色の層の長さを濃度表で測るか，又は着色の程度を標準色表と比較してガス濃度を測定する。ガス試料の導入速度及び導入量は検知管の種類，成分濃度により決めてある。またガラス管の内径補正，測定時の温度補正を行う必要がある。

この検知管法によれば，硫化水素，二酸化硫黄，二酸化炭素，一酸化炭素などのほか約 50 成分の測定が可能である。また測定精度は 1000 ~ 0.01 ppm の濃度を ± 5 % 以内の誤差で測定できると言われている。なおこの検知管は市販されている。



写真IV-10 (A) 北川式ガス検知管 (B) ガス干渉計



第IV-15図 干渉計法

注 16) 検知剤はシリカゲル又は活性アルミナの粉末に、それぞれのガスと選択的に反応し着色する試薬を吸収させたものである。

6.4.3 干渉計法

ここで用いる干渉計は、干渉計精密可燃性ガス検定器を言う。これは鉱山においてメタンガスの測定に主として用いられ、ダイヤル式と直読式の二つがあるが、ここではバーニア付直読式干渉計(写真IV-10, B)について主に記述する。

構造の一例は第IV-15図に示したように、適当な光源からの光をスリットを通してレンズ及びプリズムに当て光を2本の平行光束とする。これらがそれぞれ空気室又はガス室を通過してプリズムで全反射され、再び空気室又はガス室を通過する。このときの屈折率の差によって干渉じまの移動を生じる。この移動量を目盛に直接読み

取り、ガス濃度を定量する。この干渉計による測定可能なガスの種類は、メタンのほか二酸化炭素、水素、アセチレン、二酸化硫黄、硫化水素などでいずれも単成分の場合は測定できる。

市販されている干渉計には、高濃度用100%計と低濃度用10%計の二つがある。測定範囲は、100%計は0~100%、目盛0.2%、また10%計は0~10%、目盛0.02%となっている。

更にメタンと二酸化炭素を含むガスの場合、含量(%)を求めた後にガス吸入口の前にソーダライム吸収管を付けて、二酸化炭素を吸収してメタン(%)を測定する。

文 献

- 1) 菅原 健・真家整二・小山忠四郎(1938) 湖沼溶在ガスの分析ならびにその結果より得た湖沼代謝に関する知見, その一. 日化, vol. 58, p. 890~903.
- 2) 米谷 宏(1968) 地球化学におけるガス分析法. 分化, vol. 17, no. 3, p. 406~413.
- 3) 本島公司・永田松三(1971) コアガスの垂直分布と炭化水素鉱床の特性(沖縄本島南部のガス田の一例). 地質調月, vol. 22, p. 9~18.
- 4) 佐々木実・永田松三(1963) 北海道釧路炭田釧路炭砒における炭田ガスの調査研究報告. 地質調月, vol. 14, p. 347~363.
- 5) 藤原健一・下河原達哉(1948) ガス鉱床に対する地化学探査の新方法. 石油技誌, vol. 13, p. 259~265.
- 6) 永田松三・伊藤司郎(1967・1969) 松代地震地域における地化学探査. 防災研報告, no. 5, p. 29~35, no. 18, p. 29~39.
- 7) JIS. K 2301(1970) 燃料ガスの分析方法.
- 8) 北川徹三(1951) 微量ガスの検知による石炭自然発火の早期発見法の研究. 日鉱, vol. 67, p. 756~759, 同誌 vol. 68, p. 773~778.

第V部 水の分析方法

1. 表流水・地下水の水質分析方法

1.1 序 言

われわれの生活、活動に必要な水資源には表流水・湖沼水・地下水が多く用いられており、その有効な利用には水質を知ることが必要である。また、水は環境によって水質が変化し、自然環境では「水質進化」と言われる水質変化を生ずるので、地質学、地下水学などの研究上、水質を調査する必要がある。更に最近では、人為的な環境の変化に伴う水質汚染の問題が、工場排水・鉱山廃水による公共用水域の汚染、湖沼の富栄養化、更に地下水の汲み過ぎによる塩水化などの現象として表われている。これらの広範な水質汚染の問題に対処するためにも水質を明らかにする必要がある。

ここでは天然に存在する状態の水の化学組成を、そのまま、できるだけ正確に分析するために、試料採取の方法から、採取試料の保存方法を含め、分析までの操作をやや詳しく記述した。また分析方法は、天然に存在する広範囲の水に適用できるように、できるだけ微量のものから高濃度のものまで分析できる方法を選択したため、一つの分析項目について幾つかの方法を記述したものもある。また現地で分析しなければならない成分の現地分析法についても述べた。

ここで述べている分析方法は、地質調査所化学分析法「表流水、地下水の水質分析法」に基づいたもので、米国地質調査所の水資源調査技術シリーズ、日本工業規格 JIS K 0101-1966「工業用水試験方法」、JIS K 0102-1974「工場排水試験方法」を参考としている。

なお最後に、水質を研究するための水質解析法を述べ参考とした。

1.2 水の採取方法

水質分析を行うために採取する水は、天然に存在する状態の水塊あるいは水系の物理的・化学的性格を代表させるようにしなければならない。しかし、一般には採取試料そのものは水塊、水系のごく一部しか取れないので、代表的な試料を採取するには、採取しようとする水塊、水系の特質をよく理解した上で採取位置を適切に選ばなければならない。

例えば、表流水の水質は表流水が流れている地域の地質的、水理的あるいは生物的な環境に対応して多様な変化を示すものなので、採取する場所、時間によって採取試料の水質が変化す

ることがある。地下水も表流水と同じように環境に対応した変化を示すことが知られている。ただ同じ場所（地下水の場合は同じ井戸）の水質の変化は、地下水よりも表流水の方が変動しやすい特徴がある。地下水の水質も、塩水の侵入あるいは地表水の浸透など、供給水の量的、質的变化によって大きく変動することがある。

1.2.1 試料採取位置と時期及び採取回数

対象とする水試料の種類，調査・研究の目的，調査精度などで採取する位置，回数を決定する。

1) 表流水

採取位置　まず表流水の採取位置の水質は，その採取時点に，その地点を通過した表流の一断面の水質であって，時間の経過によって変化するものであるという認識が必要である。採取位置は調査水域の具体的状況を十分に考慮しながら次の各事項に従って決める。

支流の流入口（支流そのもの）と合流地点の上流及び下流地点。

川の合流点の各上流及び下流地点。

流水をかんがい，上水道，工業用水道等に利用している取水地点。

試料は，各地点の流水の一断面を代表するように取る。そのためにはその地点の流水の断面を左岸部，中央部，右岸部に分け，各部ごとに水流の中心部（水面から水深の約 1/3 の位置）を 1 個ずつ採水し，これらを混合して 1 個の代表試料とする。表流の水深，川幅の大きさにより必要に応じて採水個数を増加し，これらを混合して代表試料とする。

合流点の下流地点は合流した流れがなかなか均質にならないので注意する。また流速のゆるい小さな表流水は，場所によって水質が変わりやすいので採取地点の間隔を短かくするなどの考慮をする。

採水はボート，舟あるいは橋などを利用する。

表流水の採取地点を選ぶときの原則を次に示す。

水質の基礎的な資料が効果的に得られる地点。

流出する溶存物質総量が地域的に把握できる地点（例えば海水の影響を受けない河口付近の水質，流量がわかれば，その河川流域全般の流出溶存物質総量が把握できる）。

表流水が接する地質と，水質との関係が求められる地点。

水資源利用の立場で有効である地点（例えばかんがい用水，上水道水源等の取水地点又は将来計画のある地点）。

採取時期及び回数　試料採取は採取前の数日間晴天が続き，水質が安定しているときに行うことを原則とする。しかし表流水は渇水期，増水期によって水質が変わることが多く，又季節的な要因によっても変わるので，これらの点を考慮して試料採取の時期及び回数を決める。すなわち水質の変化に応じて日，週あるいは月単位の間隔で採取する。一般に流れの安定している流水は水質が安定していると思ってよい。最近では導電率を自動的に継続測定して自記記録する装置が観測の補助的な役割りを果たすようになり，試料の採取回数を減らすのに役立っている。

2) 湖沼水

採取位置　湖沼水の試料採取の位置，間隔は，湖沼水の均一性，調査精度などによって決める。湖沼水は風，温度変化，湖沼の流出入水などによって循環，移動が起こり，混合作用が

行われる。湖沼での水の不均一性は、水質組成の違う流入水・雨水の影響や、水温による成層、蒸発、溶解・沈殿、湖沼表面と大気との気体の発散・吸収、水生生物の活動などに支配される。したがって湖沼水の採取は湖沼の表面に格子状の測点を設け、各測点で各深度ごとに試料を採取すれば高い精度の調査結果が得られる。更に幾つかの測点で表層以深を小間隔で層別採水を行えば、成層状態がなお一層明らかになる。平均水質の近似値を求める程度でよければ湖沼の中央で、深度積分式採水器を用い、表層から底層までの水を採取して試料とすればよい。

採取時期及び回数 一般に湖沼水は夏期には表面水温が高く、底層水温が低く、成層状態をなすことが多いが、秋から冬にかけて表面水温が底層水温より低くなると冷たい表面水が下に沈み対流が起る。したがって採取時期を選ぶとすれば夏期と初冬の年2回採取するのが良い。

3) 地下水

採取位置 地下水は普通、井戸で採取する。地下水は極めて流れの遅い流動体と考えることができるので、井戸はゆっくりと動いている大きな水塊の一点と考えられる。しかも一般の地下水は表流のような混合作用がないので、水平、垂直方向に水質が一樣でないと考えた方がよい。垂直方向に粘土・シルト層でさえぎられた帯水層が幾つかある場合にはそれぞれの帯水層ごとの水質は異なっている場合が多い。これは帯水層の岩石の鉱物組成の相違や、供給される水の多様性などに起因する。

地下水の水質調査を地域的な規模で行うような場合の試料の採取方法は、地域全般にわたってなるべく数多くの試料を集めることで調査精度を高めることができる。しかも採取試料についてなるべく多項目の分析を行うことによって更に精度が高くなるのであるが、時間的あるいは経済的な制約を受ける場合には次のような調査方法を考えることも必要である。すなわち地域全般にわたって多数の試料を集めるが、重要な成分の分析だけにとどめる方法をとるか、あるいは厳密に採取場所を選定して試料数を少なくするか、多項目の分析を行う方法である。

採取位置の選定には、井戸の使用状態、井戸深度、収水層深度などを考慮する。

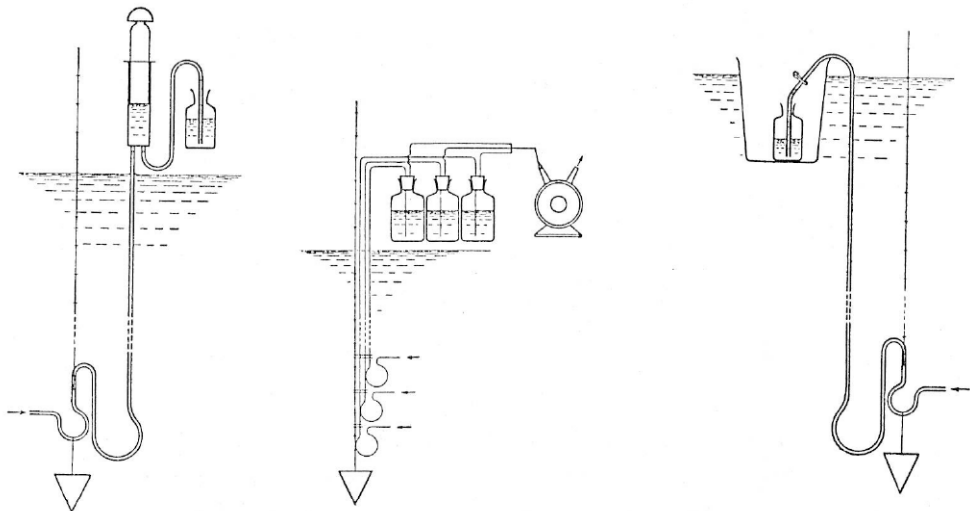
地下水試料を採取するときは、井戸の構造、ポンプの種類、ポンプ操作などの要素が、その地下水の水質に影響するので注意が必要である。なるべく定常的にくみ上げられている井戸の地下水を採取する。しばらく使用していない井戸から採取するときは、できるだけ長時間（少なくとも1時間以上）連続して揚水した後採取する。浅井戸などで採取する場合はポンプから揚水される水温が一定になるまでくみ上げた後、試料を採取すれば目的を達する。

地下水試料の採取場所は井戸水の吐出口のごく近くでなくてはならない。ポンプでくみ上げられている井戸では、高架水槽あるいは貯水槽に入る前のポンプ付近のバルブ、ジャ口から採水する。水圧計ロックを利用することもある。これらはよく動かして付着している鉄さびなどを十分に洗い落してから一定水流に直して採水する。流速の変化は、管内部の付着物が流出したり、空気の入り込む原因となるので細心の注意が必要である。ジャ口にフリーサイズのゴム管などを接続し、試料容器、溶存酸素びんなどに採取する（写真V-1参照）。ポンプの付いていない浅井戸などで採取するときは採水器を用いて採水する。自噴している井戸水、わき水の場合はゆう出口で直接採水する。溶存酸素用試料はサイフォン又は二口注射器などを用い、試料水を吸引する方法で採取する（第V-1図参照）。

ポンプの種類によっては目的とする成分の分析が無意味となる場合がある。例えばエアリーフトで揚水した試料の溶存酸素の測定は意味がない。また直接井戸の中に滅菌剤などを添加している場合があるので、採水時に、このような有無をよく確かめる必要がある。



写真V-1 井戸の原水採水用バルブにフリーサイズゴム管を接続して試料容器に採取しているところ



第V-1図 表流水・湖沼水などの採取方法の一例（実験化学講座14より）

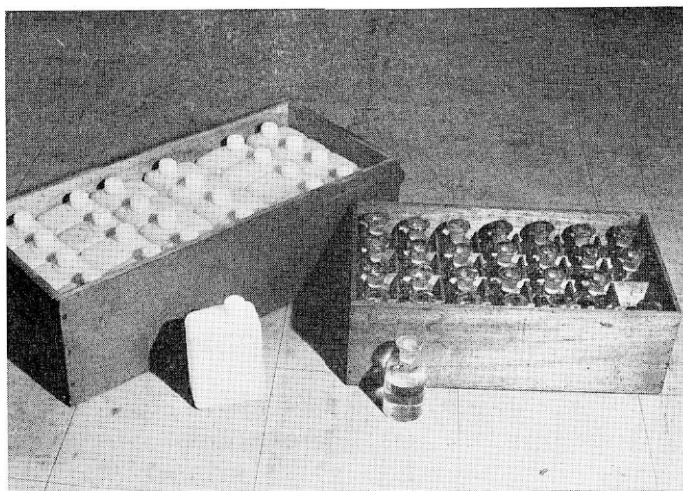
地下水の採取時期及び回数 同じ井戸の水質は一般に表流水のような経時変化がなく、変動があっても極めて遅いので長期間同様と考えてよい。ただし地下水の塩水化、汚染などの場合には急速に変動する。このような特殊な場合を除き、月単位、季節的な単位あるいは年間1、2回採取すれば長期観測の目的は達せられるだろう。

1.2.2 試料採取装置・器具

採取する水試料の種類、場所に対応できるように各種の採取装置・器具を備えた方がよい。

1) 試料容器と運搬箱

試料容器はポリエチレンびん又は硬質ガラスびんなどを用いる。これらの容器は使用前に十分に洗浄し、純水で満たしておくといよい。試料容器に試料を入れるときは試料水で3回以上ゆすいでからびんの口まで試料で満たす。試料容器はまとめて試料運搬箱に入れ、びんを破損しないように、又直射日光に当てないようにして実験室に運搬する(写真V-2)。



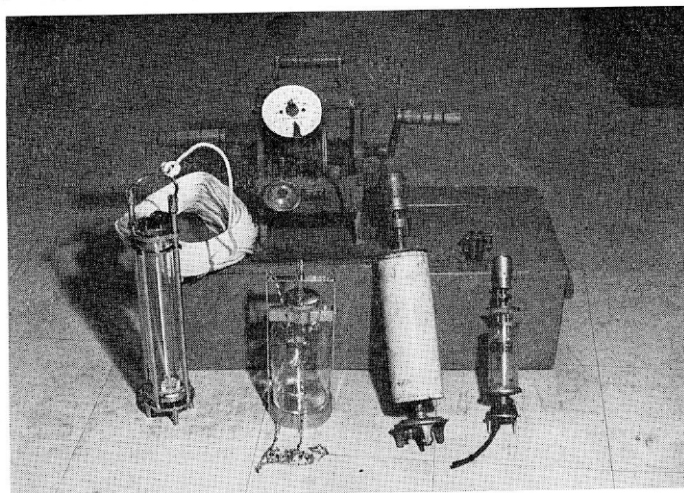
写真V-2 試料容器と試料運搬箱

試料運搬箱にはふたをして直射日光に当たらないようにする

2) 採水器(写真V-3)

深度積分式採水器 水深の垂直方向に対して採水器を一定速度で沈め、採取点の水面から水底までの水を採水器中に採取する。

絶縁採水器 一定の深さの水を採取するのに用いる。北原式、転倒式などの採水器がある。採水器は採水前に試料水で十分に洗って用いる。この種の採水器は温度計が付けられていて採



写真V-3 各種採水器

左から絶縁採水器(G. S. 式)、深度積分式採水器、絶縁採水器(北原式 採水量 1000 ml) 及び同(北原式 採水量 300 ml)、台上は測深儀

水試料の水温を読み取ることができるようになっている。又採水器の底部にコックが付いている。ここから試料容器に試料を移す。ゴム管を通じて溶存酸素びんの底から試料を入れ、あふれ出させれば空気に触れない試料を取ることできる。採水器と測深儀を組合せて操作すれば採水深度がわかるので便利である。

1.3 採水試料の処理方法（予備処理）

試料として採取された天然水中の溶存イオンの中には、試料の保存中に酸化、還元、沈殿、吸着及びイオン交換など化学的、物理的な反応によって、試料の分析時に溶存していなかったり、濃度が減少していたりするものがある。中でも鉄は容易に溶液中から沈殿し、同時に他の金属イオンを共沈する傾向があるので特に注意を要する。分析結果がなるべく試料を採取した時点の状態を表わすようにするには、分析試料の採取に当って1測点について何個かの試料を採取し、何種類かの処理を行わなければならない。現地で採取した試料について行う処理方法は、第V-1表のようにまとめることができる。これらの処理方法については次に述べる。

第V-1表 採取試料の種類

原試料—	—試料A 野外沝過試料	溶解性蒸発残留物, NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na, K, 硬度, SiO_2 , PO_4^{3-} , F^- , Br^- , I^-
	—試料B 野外沝過酸性試料	Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd
	—試料C 静置試料（上澄みを使用する試料）	酸消費量, アルカリ消費量, 色度, pH, RpH, 電気電導率
	—試料D 均質試料（振り混ぜて使用する試料）	濁度, 懸濁物質, 全蒸発残留物, COD, NH_4^+ , total PO_4 , total Fe, total Mn
	—試料E 野外酸性試料	total Fe, total Mn, その他重金属
	—試料F アンモニウム, 亜硝酸, 硝酸イオン分析用保存試料	NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-
	—試料G 溶存酸素分析用試料	
	—試料H 化学的酸素消費量(COD)分析用保存試料	
	—試料I 硫化物イオン分析用試料	

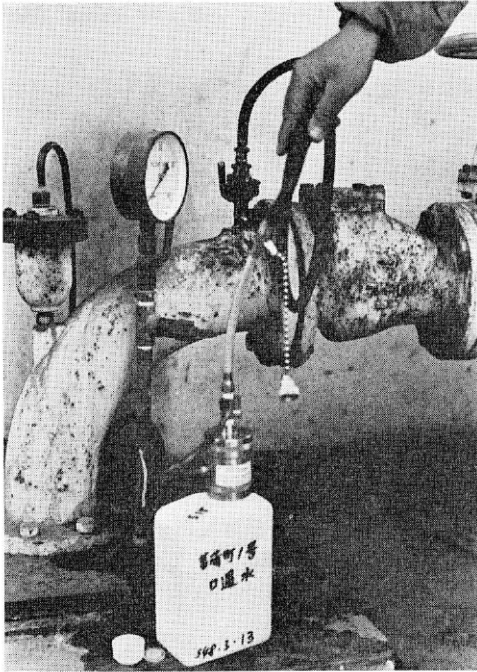
試料A 野外沝過試料

試料を採取後、メンブランフィルター（ $0.45\ \mu\text{m}$ ）^{注1)}を用いて沝過し、試料中に溶解している成分の分析に用いる。

水圧を利用した圧力沝過（写真V-4）、あるいは圧搾空気を用いた加圧沝過又は減圧吸引沝過の方法で沝過試料（普通約1*l*）を採取する。この試料はポリエチレンびんに密せんにして保存し、次の成分の分析に使用する。

- 1) 溶解性蒸発残留物 2) 亜硝酸イオン (NO_2^-) 3) 硝酸イオン (NO_3^-) 4) 塩化物イオン (Cl^-) 5) 硫酸イオン (SO_4^{2-}) 6) ナトリウム (Na) 7) カリウム (K) 8) 硬度 (Ca + Mg) 9) シリカ (イオン状 SiO_2) 10) 溶解性りん酸イオン (PO_4^{3-}) 11) ふっ化物イオン (F^-) 12) 臭化物イオン (Br^-) 13) よう化物イオン (I^-)

注 1) 沝紙（5種C）を用いてもよい。



写真V-4 水中ポンプの水圧を利用してメンブ
ランフィルター (0.45 μm) による
圧力ろ過を行い、ろ過試料を採取し
ているところ

備考1 地下水試料で濁りが全く認められ
ないとき、ろ過しない試料を用いて上記成
分を分析してもよい。

備考2 野外でろ過できないときは、実
験室で試料をろ過したものを用いてもよい。
ただし採取後できるだけ早く行う。ろ過試料
中に濁りや、沈殿が生じたときは、上記成分
の一部が沈殿した可能性があり、別の方法で
確認する必要がある。

試料 B* 野外ろ過酸性試料

試料を採取後、メンブランフィルター (0.45
 μm) で試料 A と同様にろ過する。ろ過試料
(普通約 2 l) 1 l に対して塩酸 10 ml を加え
る。試料を酸性にすることで酸化によって生
ずる成分の沈殿、容器壁への吸着を防ぎ、試
料中の溶質の損失を防ぐことができる。試料
はポリエチレンびんに満たし密せんして保存
し、次の溶存成分の分析に用いる。

- 1) ナトリウム (Na) 2) カリウム (K)
- 3) カルシウム (Ca) 4) マグネシウム
(Mg) 5) 鉄 (Fe) 6) マンガン
(Mn) 7) 銅 (Cu) 8) 鉛 (Pb)
- 9) 亜鉛 (Zn) 10) カドミウム (Cd)

備考3 ろ過酸性試料中には、上記成分以外にアルミニウム (Al)、バリウム (Ba)、コバ
ルト (Co)、クロム (Cr)、リチウム (Li)、モリブデン (Mo)、ニッケル (Ni)、ストロンチ
ウム (Sr)、バナジウム (V) などの溶存微量成分が含まれている可能性がある。これらの成分は、
本試料水を用いて原子吸光分析 (VII. 1 参照) 又は発光分析 (VII. 3 参照) で分析することができる。

試料 C 静置試料

試料採取時に酸消費量、アルカリ消費量、色度及び pH、RpH を分析できなかったときに採
取する。

試料 (普通約 1 l) を冷暗所に保存し、懸濁物を静置沈降させ、上澄み液について上記成分
の分析を行う。この分析は試料採取後できるだけ早く行う。

試料 D 均質試料

試料 (普通約 1 l) を採取し冷暗所に保存する。分析時、試料をよく振り混ぜ一様に懸濁し
た液について次の分析に用いる。この分析は試料採取後できるだけ早く行う。

- 1) 濁度 2) 懸濁物質 3) 化学的酸素消費量 (COD) 4) アンモニウムイオン (NH_4^+)

* 試料 B 又は試料 E を使用した分析値は、1010/1000 を乗じて補正する。

- 5) 全りん酸 (total PO₄) 6) 全鉄^{注2)} (total Fe) 7) 全マンガン^{注2)} (total Mn)

注 2) 全鉄, 全マンガン量が多いときは試料容器壁に沈殿物が付着して負の誤差を与える。この場合は試料Eを用いる。

試料E* 酸性試料

通常 100~500 ml を採取し, 試料 100 ml に対し塩酸 1 ml の割合で添加する。この処理をすることにより試料の保存中に懸濁状の鉄, マンガンが溶解し, また鉄(II)イオン, マンガンイオンの酸化による容器壁への沈殿吸着を防ぐので, 全鉄, 全マンガンの分析に都合がよい。分析時になお沈殿物が残っているときは, 溶けるまで静かに煮沸して次の分析に用いる。

- 1) 全鉄 (total Fe) 2) 全マンガン (total Mn) 3) その他重金属

試料F アンモニウム, 亜硝酸, 硝酸の各イオン分析用保存試料

通常 500 ml~1 l を採取する。各種の窒素化合物の濃度割合は微生物活動によって比較的早く変化するので, 採取後分析するまで保存する必要があるときは, 採取試料 1 l に対してクロホルムを 5 ml の割合で加え, 窒素化合物を固定し, 冷暗所に保存する。

試料G 溶存酸素分析用試料

井戸のポンプ付近の採水用バルブから採取した試料(空気に触れていない井戸水), あるいは絶縁式採水器, 二口注射器などで採取した試料を酸素びん, あるいはふらんびん(300 ml)の底からゴム管を通じてゆっくりと流入させ, びんの口からびんの容積の半量~同量の試料をあふれさせた後, 静かにゴム管を抜き取る。これにふっ化カリウム溶液(40 w/v%) 1 ml, 硫酸マンガン溶液(硫酸マンガン・4水塩 48 g を水 100 ml に溶かす) 2 ml 及びアルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液(水酸化ナトリウム 50 g, よう化カリウム 15 g 及びアジ化ナトリウム 1 g を別々に水に溶かし, これを混ぜて 100 ml とし, かつ色びんに入れて暗所に保存する。この溶液は酸性にしたとき, よう素を遊離してはならない) 2 ml をそれぞれ酸素びんの口の試料の水面下で手早く加える^{注3)}。酸素びん中に気ほうが残らないように注意してせんをして振り混ぜる。沈殿物が沈降するのを待って再びよく振り混ぜ, 沈殿物を完全に沈降させ, この状態で一週間保存する。

注 3) ピペット又はスポイト付ピペットに試薬を添加量よりも 0.5 ml 程度余分に取り, 添加したとき試薬がピペットに残るようにすると気ほうが入ることがなく試薬の注入も早い。

備考4 試料中に懸濁物が多量に存在するときは, 懸濁物がよう素を吸着して妨害するので次の操作を行う。

本文と同様に試料を空気に触れないようにして, 共せんガラスびん(500 ml)の口まで採取する。硫酸アルミニウム溶液(10%) 1 ml 及びアンモニア水 2 ml を加え, 密せんしてよく振り混ぜ, 懸濁物質を凝集沈降させる。上澄み液をサイホンで酸素びん(300 ml)の底に注入し, びん容積の半量の水をあふれさせた後, 本文と同様に操作する。

試料H COD 分析用保存試料

化学的酸素消費量 (COD) の分析が試料の採取後すぐにはできない場合に採取する。

COD は水中の被酸化性物質、主に有機物によって消費される酸素の量である。酸化されやすい無機成分〔鉄(II)イオン、亜硝酸イオン、マンガン(II)イオン、硫化物イオンなど〕も酸素を消費する。したがってこれらの成分が試料の保存中に酸化されると負の誤差を生じる。又試料容器のせんの材質^{注4)}によっては有機物の溶出により保存中に著しい正の誤差を与える。保存中の経時変化を抑えるために次の処理を行うと約10日間位試料の保存ができる。試料を共せん付硬質ガラスびん(250 ml)に取り、びんの口まで満たす。硫酸1 ml を加えて気ほうの入れぬように密せんして冷暗所に保存する。

注 4) 木せん、コルクせん及びゴムせんは正の誤差を与える。

試料I 硫化物イオン分析用試料

水に含まれている硫化物イオンを分析する場合に採取する。水に含まれている硫化物イオンは、pHの低い場合には特に硫化水素となって損失しやすい。試料を空気に触れないよう共せん付ガラスびん(500~1000 ml)に採取し、試料1 l に対して酢酸亜鉛2 gを加え、数日間放置して試料中の硫化物イオンを固定する。試料が酸性の場合は、酢酸亜鉛を加える前に酢酸ナトリウム溶液(10%)を用いてほぼ中性にする。

1.4 採水現場における観察と分析

観察 試料の種類と採取したときの条件などを記録し、整理した後、直ちに試料容器にラベルを取り付ける。試料についての記録の詳細が不明であれば水質分析の値が限定される。

試料を採取するとき、採取現場の位置、期日、時刻、天候(当日及びその前日)、水深、水位、流量、貯水量などで記録の可能なものを観測する。地下水の場合には、井戸の深度、ストレーナーの位置、自然水位(ポンプ停止時の水位)、揚水水位、ポンプの種類などを記入し、浅井戸、深井戸、自噴井のように、はっきりと井戸の種類を区別しておかなければならない。

河川や湖沼の水の色、試料の色、浮遊物、懸濁物を除いた色(液の色)、浮遊物や生物の状態、懸濁物の色、性質、量、味、においなどの概略を観測し、これらを記載する。

荷札、ラベルのようなものに観察すべき項目を印刷しておき、試料の採取時に必要事項を記入し、試料容器に付けるか、貼り付けるとよい。

採水現場の分析 試料の採水時に原則として直ちに測定しなければならない項目をあげると次の通りである。

- 1) 気温、水温
- 2) pH, RpH
- 3) 電気伝導率
- 4) 溶存酸素の定着(及び分析)
- 5) 酸消費量
- 6) アルカリ消費量
- 7) 残留塩素

- 8) 鉄(II)イオンの呈色(及び分析)
- 9) アンモニウムイオン
- 10) 硫化物イオンの固定
- 11) 亜硝酸イオン

5), 6), 9), 11) の項目について現地分析が困難なときは, 試料C及び試料Fを実験室に運んで測定を行う。

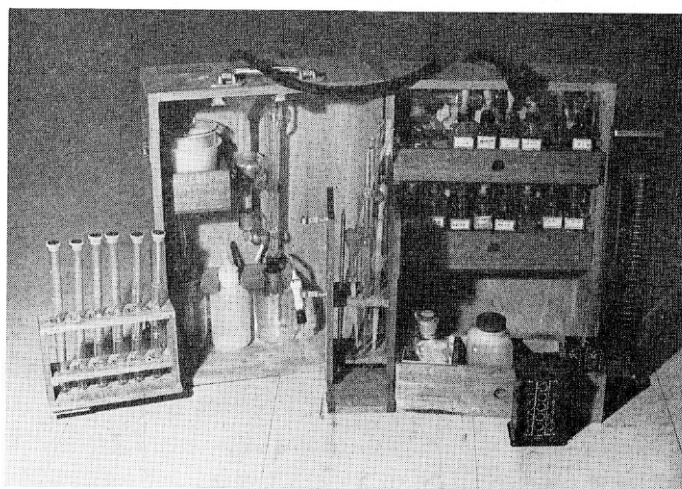
水質調査地域に中間実験室を設け, 定着した溶存酸素, 固定した硫化物イオンの分析, 酸素消費量など早く分析しなければならない成分の分析, 現地で結果を知りたい成分の分析を行うとよい。

水質調査と現場分析に必要なもの

一般的なもの 野帳, 地形図, マジックインキ, 荷札, その他の文具類

試料採取に必要な器具 試料容器, 試料運搬箱, フリーサイズゴム管, ポリエチレン漏斗及びビーカー, 測深儀, 採水器, 二口注射器, 現地でのろ過器具など。

携帯用水質試験器 現地で行う分析に必要な器具, 試薬及びそれらの格納箱(写真V-5参照)。



写真V-5 携帯用水質試験箱, 現地でpH, 酸消費量, 濁度, 亜硝酸イオン, アンモニウムイオン, 鉄(II)イオン, 溶存酸素の分析に必要な器具, 試薬類が格納されている

機器類 携帯用光電比色計, 携帯用pHメーター, 導電率計, 溶存酸素分析計など。

1.5 温度

ここに言う温度とは, 採取時における, 採取地点の気温・水温である。一般に表流水の水温は気温の影響を受けやすく, 気温の季節的な変化, 日中変化にもよく対応して変化する。これに対し, 地下水の水温は年間の平均気温に近い一定の水温を示すことが多いと言われ, 気温の日中変化の影響をほとんど受けない。このような特徴から水温は, 表流水, 地下水, 伏流水な

どの判定の一要素になる。

工業用水の冷却水などに使用される水は、水温の低いものが要求されるが、農業用水としては一般に高い水温が望まれるなど、水利用の立場から水温は、水質の重要な一要素である。

温度の測定には、サーミスター温度計、棒状水銀温度計などがよく用いられる。ここでは棒状水銀温度計を用いる方法について述べる。

気温の測定

採取地点において、日光の直射や周囲の強いふくしゃを避けて、風通しの良い地上から1 m ぐらいの高さのところに棒状水銀温度計(0.1°C目盛, 50°C)を保持し、その目盛を読む。

水温の測定

表流水ならば流れの中に、井戸水ならばポンプを作動揚水している放流水の中に温度計を差し入れ、その目盛を読む。

1.6 外 観

外観としては、採取時の水の状態を観察し、清濁及び色など、特異な性状を記録する。外観は水の汚染の有無及び含有物質の推測に役立つ。

試料を採取したときに、試料をビーカー又は比色管(100 ml)に取り、次の項目の観察を行う。

- 1) 検水の清濁、色とその濃淡
- 2) 浮上物、懸濁物、沈殿物の色及び量
- 3) 懸濁物、沈殿物の状態(例えば砂質、泥質、鉄分、有機物、プランクトンなど)
- 4) その他 あわたちなど

1.7 臭 気

水の臭気は、バクテリア、そう(藻)類、微生物の発生、都市下水や工場排水などの混入、配管系統の内面処理物の溶出、薬品処理による影響などが原因となる。地下水の硫化水素臭は、一般に硫酸還元菌によって硫酸イオンが硫化水素に還元されるためで、これにより地下水の酸化還元環境を推定することができる。水のおいさを記述するのは大変難しいので、臭気の種類と種類例(後出)によって表現する。

採水直後の試料約100 mlを共せん付三角フラスコ(300 ml)に取り、軽くせんをして約40°Cに加温した後、フラスコを揺り動かしながらせんを開け、直ちに臭気の有無と、その種類及びその程度を検査する。次の各項目の臭気の種類と種類例によって表現し、又どの程度か理解できるようにする。

臭気の種類と種類例

臭気の種類	臭気の種類例
i 芳香性臭気	芳香臭、薬味臭、メロン臭、すみれ臭、にんにく臭、きゅうり臭
ii 植物性臭気	そう(藻)臭、青草臭、木材臭、海そう(藻)臭
iii 土臭、かび臭	土臭、沼沢臭、かび臭
iv 魚貝臭	魚臭、肝油臭、はまぐり臭

- v 薬品性臭気 フェノール臭, タール臭, 油様臭, 油脂臭, パラフィン臭, クロロフェノール臭, 硫化水素臭, 塩素臭, 薬局臭, その他薬品臭
- vi 金属性臭気 金気臭, 金属臭
- vii 腐敗性臭気 ちゅうかい臭, 下水臭, 豚小屋臭, 腐敗臭
- viii 不快臭 魚臭, 豚小屋臭, 腐敗臭などが強烈になった不快なにおい

1.8 濁 度

河川水及び湖沼水の濁りは、雨水が地表にある粘土・シルト、植物片、微粒有機物質などを押し流して運び込んだものが主なものである。また水中で発生した生物、化学反応で生じた物質などによって、濁りを生ずることもある。地下水は一般に地層を通り抜けてくるため、懸濁物質は極めて少ない。

水中の懸濁物質は、光線を散乱、吸収する性質がある。

濁りの程度を示す尺度の基準として、精製カオリン 1 mg を水 1 l 中に含むものを濁度 1 度 (又は 1 mg/l) とする。

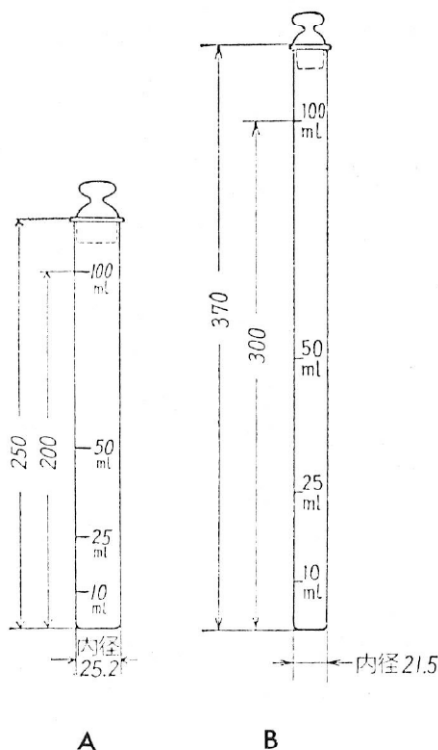
濁度の測定法は、検水の濁りを暗箱あるいは黒紙上で濁度標準液と比較して測定する一般法、分光光度計又は光電比色計を用いて、水中の微小粒子の層を通過した光量を波長 660 nm 付近で測定する光電光度法及び水中の微小粒子による散乱光量と透過光量との比から濁度を求める積分球式光電光度法などがある。

1.8.1 一般法

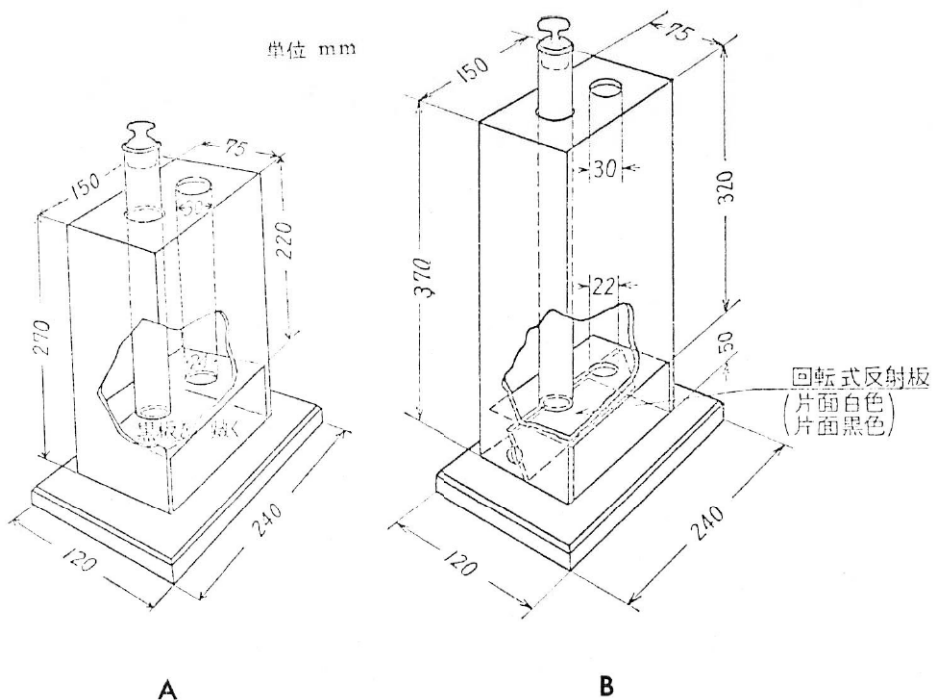
試料 D 100 ml (V ml) を共せん付比色管 (100 ml, 第 V-2 図 A 又は B) に取る。別に数個の同形比色管中に濁度標準液 (精製カオリン 0.1 mg/ml, 精製カオリン^{注5)} 0.1 g を正しくはかり取り, ホルマリン 10 ml を加えて水で正しく 1000 ml とする) をよく振り混ぜながら 0~10 ml (濁度として 0~10 mg/l) を段階的に手早く取り, 水で 100 ml にうすめて標準液系列を作る。各比色管にせんをしてよく振り混ぜた後, これを黒紙上に置くか, 又は暗箱 (第 V-3 図 A 又は B) に入れて上方から透視し, 検水の濁りを標準液系列と比較して一致した標準液量 (v ml) から次式によって濁度 (mg/l) を求める。

$$\text{濁度 (mg/l)} = 0.1 \times v \times \frac{1000}{V}$$

注 5) 精製カオリンは次のようにして作る。カオリン約 10 g を共せん付メスシリンダー (1 l) に



A B
第V-2図 比色管 100 ml (単位 mm)



第V-3図 暗 箱

取り、水 1 l を加える。1 分間激しく振り混ぜて水中に分散させ、常温で 1 時間静置した後、サイホンを用いて液面から 50 mm までの液を捨て、その下 150 mm までの液を採取する。採取した液は水浴上で蒸発乾固し、この乾固物 1 g 以上を集め、めのう乳鉢で微粉砕し、105~110°C で 3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、広口びんに保存する。

1.8.2 光電光度法 (透過光測定法)

試料 D を吸収セル (5~10 cm) に取り、波長 660 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する。1.8.1 の標準液系列をよく振り混ぜて吸収セル (5~10 cm) に取り検量線を作成し、これから試料中の濁度 (mg/l) を求める^{注6)}。

注 6) 濁度 10~30 mg/l のときは吸収セル (2 cm) を用い、別に検量線を作成する。

1.8.3 積分球式光電光度法

積分球式光電光度計のセルに蒸留水を入れホルダーにそう入する。セルとトラップを光路に入れた時ガルバノメーターが 0 を示すように調節し、更にトラップに標準白板をそう入した時、ガルバノメーターが 100 を示すように調節する。濁度の標準液系列を入れたセルとトラップを光路に入れガルバノメーターの読み (散乱透過光量 T_a) を取る。次にトラップに標準白板をそう入し、ガルバノメーターの読み (全透過光量 T_c) を取る。標準液系列の $T_a/T_c \times 100$ を求めて縦軸にとり、横軸に濁度をとって検量線を作成する。採取直後の試料あるいは試料 D について上記と同様に操作して $T_a/T_c \times 100$ を求め、検量線から濁度 (mg/l) を求める。

1.9 色 度

水の色は溶液中の着色性の鉱物質や有機物質による。有機物質は腐植土、泥炭、亜炭、草類などから水に抽出されたもので、主にフミン質のものがよく知られている。東京付近の第三紀層の地下水には数 100 度の色度を示すものがある。

色度は塩化第二白金酸カリウム(白金として 1 mg)と塩化コバルト(コバルトとして 0.5 mg)が水 1 l 中に溶けている時の色を 1 度とする。色度は検水の色を色度の標準溶液と比較して求める。

試料 C 100 ml (V ml) を共せん付比色管 (100 ml, 第 V-2 図 A 又は B) に取る。色度標準溶液 (塩化第二白金酸カリウム 2.49 g と塩化コバルト・6 水塩 2.00 g を塩酸 200 ml に溶かし、水で正しく 1000 ml にうすめる) 0~2 ml (色度として 0~20°) を段階的に共せん付比色管 (100 ml) に正しく取り、水で 100 ml にうすめ標準溶液系列を作る。検水を標準溶液系列と、白紙上又は暗箱 (第 V-3 図の白板を用いたもの) 中で比較し、一致した標準溶液量 (v ml) から次式によって色度 (°) を求める。

$$\text{色度 (}^\circ\text{)} = v \times \frac{1000}{V}$$

1.10 pH, RpH

溶液の pH は水素イオン濃度を表わす。厳密な表現を用いれば、水素イオンの活量 (a_{H^+}) の逆数の常用対数である。

$$\text{pH} = \log \frac{1}{a_{H^+}}$$

試料の pH 7 (中性) からの偏りは、溶存する弱酸と強塩基の塩の加水分解作用、及び二酸化炭素、硫化水素などのガス成分の溶解によって生ずる。

通常、天然水の pH 範囲は 6.0~8.0 の間である。工場排水、鉱山廃水の影響を受けている河川水では pH が著しく偏っているものもある。

RpH は、検水に十分に通気し、大気と平衡に達した後の pH で、この場合一般に水に溶けているガス成分 (おもに二酸化炭素) が追い出されるので、RpH は原水の pH よりも大きくなる。すなわち、RpH と pH の差は二酸化炭素量の推定に役立つ。通常地下水は RpH と pH の差が大きく、大気と接している河川水などはこの差が小さい。

pH, RpH は、試料を放置すると変化するので、原則として採取直後に測定しなければならない。

pH の測定法にはガラス電極法と比色法がよく用いられている。ガラス電極法は、薄いガラス膜 (例えば厚さ約 0.1 mm) の両側に異なった水素イオン濃度の二液が存在すると、両液の pH の差に比例した電位差と一定の電位差 (ガラス膜の不斉電位差) の和の電位差が生ずることを利用した測定方法である。ガラス電極は、ガラス膜の内部に一定 pH の溶液と甘こう電極を入れて封じてある。これを測定液に入れ、他の甘こう電極との電位差を測定する。比色法は一連の pH 標準溶液に指示薬を加えて呈色させるか、あるいはこれと同色の液を封じて作ったガラ

スアンプルを標準系列とし、検水に同じ指示薬を加えて呈色させたものと比較して検水の pH を測定する方法である。

1.10.1 ガラス電極法

pH メーターの電源を入れ、電源回路を安定させた後、水でよく洗浄した清浄な電極を pH 標準溶液に浸し、pH メーターを調整する^{注7)}。検水をビーカー (100 ml) に採取し、水でよく洗浄し、沷紙で水分をふき取った電極を検水に浸し、手でわずかにビーカーを揺り動かして、pH メーターの指示値が一定した時にその pH 値を 0.1 pH 単位で読み取る。次にスプリーの先端につけたガラス管を検水中に入れ、スプリーを押して通気させる。通気によって普通 pH は高くなるが、平衡状態に達すると一定値を示す。この値を 0.1 pH 単位で読み取り、RpH とする。

注 7) 少なくとも pH 4, 7, 9 の 3 種類の pH 標準溶液を用いて pH メーターを調整する。測定しようとする試料の pH は、調整する pH 標準溶液の範囲内にあるようにする。したがって試料の pH が 4 以下あるいは 9 以上の時は、試料の pH 値以下あるいは以上の pH 標準溶液を追加して pH メーターを調整しなくてはならない。pH 標準溶液は市販のもので十分に使用できる。

1.10.2 比色法

検水 5 ml を比色管に取る。pH 指示薬^{注8)} を約 4 滴加えて軽く振り混ぜ、pH 比色暗箱で試料に滴加した pH 指示薬の pH 標準溶液系列 [MCP (pH 1.2~2.8), BPB (pH 3.0~3.6), BCG (pH 4.0~5.8), BTB (pH 5.8~7.4), PR (pH 6.8~8.4), TB (pH 8.0~9.8) の各 pH 標準溶液系列の呈色液が 0.2 pH 間隔でガラス管に封じこまれたもの] の色と比較して、検水の pH を 0.1 pH 単位まではかる。

RpH は別に検水 5 ml を pH 比色管に取り、スプリーで通気した後、前記と同様に操作し、pH を 0.1 pH 単位で読み取り、RpH とする。

注 8) 普通の天然水の pH 範囲は 6~8 なので、BCG, BTB, PR の 3 種類の pH 指示薬を用意する。

1.11 電気伝導率 (導電率)

断面積 1 cm²、長さ 1 cm の溶液の 25°C での電気抵抗を、その溶液の比抵抗 (Ω -cm) と言い、その逆数を電気伝導率と呼び、 Υ /cm で表わす。水の場合は Υ /cm の百万分の 1 を単位とし、 $\mu\Upsilon$ /cm で表わす。検水の電気伝導率を測定することにより、イオンに解離している塩類の大体の量を知ることができる。

一般に地下水は 100~200 $\mu\Upsilon$ /cm のものが多い。花こう岩、けい砂、溶脱のよく行われた土壌などの地帯の天然水は、しばしば 50 $\mu\Upsilon$ /cm 以下の電気伝導率を示す。またかん水、ガス付随水、塩水化地下水のように数 1000 $\mu\Upsilon$ /cm に及ぶものがある。

電気伝導率の測定は、電気伝導率計* で行う。この装置は、白金黒メッキを行った白金電極を組み入れた測定セル^{注9)} を検出部とし、指示部にホイートストーンブリッジ回路を組み入れたものを用いる。

* 電気水質計、電導度計あるいは比抵抗計と呼ばれている。

あらかじめ電気伝導率計の電源を入れて安定にしておく。セルは純水で2, 3回洗う。特に汚れている場合は塩酸(1+100)に浸した後、流水で十分に洗浄し、最後に純水で2, 3回洗う。セルは水中に保存する。

採取直後の試料、あるいは試料Cをビーカー(300 ml)に取り、セルを検水で2, 3回洗った後、所定の位置まで満たす。測定時の検水の温度をはかって装置の温度補償目盛を合わせる。測定値が前の値の±3%以内になるまで検水を取り替えて測定を繰り返し、その電気伝導率[$\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C)]を求める。

注 9) 測定セルには、セル定数約0.1, 約1, 及び約10の3種類があり、試料の電気伝導率に応じて使用する。

備考5 セル定数の測定及びセルの検定は次のようにして行う。N/10, N/100, 及びN/1000の塩化カリウム標準溶液3種類をそれぞれ用い、セルを塩化カリウム標準溶液に浸し、25±0.5°Cに保ち各標準溶液の測定値(L_{XO} $\mu\text{S}/\text{cm}$)を求め、それぞれの標準電気伝導率値^{注10)}(L_{KCl} $\mu\text{S}/\text{cm}$)と比較し、次式によってセル定数を求める。

$$\text{セル定数} = \frac{L_{\text{KCl}} + L_{\text{H}_2\text{O}}}{L_{\text{XO}}}$$

ここに $L_{\text{H}_2\text{O}}$ は塩化カリウム標準溶液作成に使用した純水の電気伝導率である。

注 10) N/10 塩化カリウム標準溶液 (25°C) 12860 $\mu\text{S}/\text{cm}$
N/100 塩化カリウム標準溶液 (25°C) 1409 $\mu\text{S}/\text{cm}$
N/1000 塩化カリウム標準溶液 (25°C) 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$

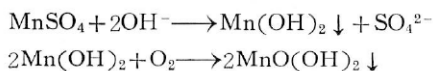
1.12 溶存酸素 (DO)

水に溶存している酸素は、空気の溶解あるいは水生植物の光合成から生じたものである。水の酸素溶解度は、空気中の酸素分圧、水温、それに溶存化学成分の含有量などで異なる。例えば水温による酸素の飽和量は、10°Cで11.3 mg/l、25°Cで8.4 mg/lである。したがって水温の変化で溶存酸素が不飽和になったり、飽和したりすることもある。

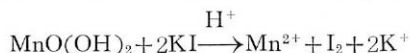
一般に溶存酸素は水生生物に対して大きな影響を及ぼし、魚類は5 mg/l以上なければ生息できないと言われている。また工業用水として用いられる水中の溶存酸素はパイプなどの腐蝕の原因となる。

溶存酸素の分析は、ウィンクラー法及びその改良法が最もよく用いられている。ここで用いるウィンクラー・アジ化ナトリウム法は、次のような原理に基づいている。

水酸化マンガン(II)の沈殿を作って検水中の溶存酸素と反応させ、酸化度の高い亜マンガン酸とする。



これをよう化物の存在下で酸性にし、溶存酸素量に相当するよう素を遊離させる。



このよう素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、溶存酸素量を求める方法である。

このほか、最近ではポーログラフ方式あるいはガルバニ電池方式の隔膜電極を用いた溶存酸素分析計が市販され、実用に供されている。隔膜電極法は塩分濃度の高い海水や工場排水にも適用できる。

1.12.1 ウィンクラー・アジ化ナトリウム法

試料Gを入れた酸素びん (V ml) のせんを取り、スポイト付ピペットを用いて硫酸 2 ml をびんの液中深くに少しずつ注いで加えた後、直ちに密せんして連続転倒し、酸素びんの底の沈殿を完全に溶かす。びんの内容物が淡黄色～黄かっ色の澄明な溶液となったならば、内容物を三角フラスコ (500 ml) に移し、少量の水で酸素びんを洗って三角フラスコに加え、この溶液を N/40 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、溶液の色が淡黄色になったときにでんぶん指示薬 2 ml を加えて滴定を続け、最後の一滴で青紫色が消失する点を終点 (v ml) とする。次式によって検水中の溶存酸素量 (O mg/l) を求める。

$$\text{溶存酸素 (mg/l)} = 0.2 \times v \times \frac{1000}{V-5}$$

試料Gを凝集除去処理した場合は、凝集沈殿に用いた試料量 (A ml) に凝集剤を添加しているので、検水中の溶存酸素量 (O mg/l) は次式によって求める。

$$\text{溶存酸素 (mg/l)} = 0.2 \times v \times \frac{1000}{[V \times A / (A+3)] - 5}$$

備考6 容易に酸化、還元されやすい成分は、よう素あるいはチオ硫酸イオンと反応して妨害する。例えば鉄(Ⅲ)イオン 200 mg/l、鉄(Ⅱ)イオン 1 mg/l 以上は妨害する。

1.12.2 機器法

市販されている溶存酸素分析計ではそれぞれに操作が指示されているから、その方法を用いる。

一般には、空気か酸素飽和水、及び無酸素水(水に過剰の亜硫酸ナトリウムと微量の塩化コバルトを加えて作る)を用いて溶存酸素計の隔膜電極の検定を行う方法が行われている。酸素飽和水は、水中の塩分量及び水温によって溶存酸素量が異なるので、測定しようとする試料を十分に振り混ぜて空気を平衡させて作る。

溶存酸素飽和度の測定 溶存酸素分析計の電源を入れ、回路を安定させる。酸素飽和水約 50 ml をビーカー (100 ml) に取り、溶存酸素分析計の隔膜電極を酸素飽和水の中に入れる。溶存酸素計の温度つまみを酸素飽和水の水温に合わせ^{注11)} した後、スターラーによって隔膜電極の表面に十分な流速の酸素飽和水を接触させて、メーター指針が 100% になるように校正つまみで調整する。こうして検定した隔膜電極を、空気に触れないように採取した試料^{注12)} にそう入

し、温度較正をした後、スターラーを回転させ、メーター指針が一定値を示したところを読み取り、試料中の溶存酸素飽和度（ $a\%$ ）とする。

溶存酸素量の測定 酸素飽和水の温度を測り、第 V-2 表によって酸素飽和濃度を求めた後、上記と同様の検定操作によって、メーター指針をこの濃度に合わせる。次に試料についても同様の操作を行い、直接、メーター指針から試料中の溶存酸素濃度（ O mg/l）を読み取る。

溶存酸素飽和度（ $a\%$ ）から溶存酸素量を求めることもできる。試料の水温をはかり、その試料の飽和溶存酸素量（ b O mg/l）を第 V-2 表で求め、次式によって検水中の溶存酸素濃度（ O mg/l）とする。

$$\text{溶存酸素濃度 (mg/l)} = \frac{a \times b}{100}$$

注 11) 自動温度補償付の電極を使用し、温度つまみのない装置もある。

注 12) この試料は、溶存酸素分析計の隔膜電極部分がセットされ、スターラーで回転しても気ほうが混入しない試料容器に採取する。

1.13 懸濁物質、溶解性蒸発残留物及び全蒸発残留物

懸濁物質は、試料を汙過した時、汙過材上に残留した物質で水中に浮遊している有機性、無機性の複雑な成分である。粘土鉱物に由来する微粒子が普通であるが天然の有機物質、下水や工場廃水に由来する有機物質なども含む。河川水や湖沼水においては生活環境に係る環境基準の 1 項目である。基準値は河川においては AA 類型^{注13)}、A 類型、B 類型とも 25 ppm 以下、C 類型 50 ppm 以下、D 類型 100 ppm 以上と規定されており、湖沼においては AA 類型 1 ppm 以下^{注14)}、A 類型 5 ppm 以下、B 類型 15 ppm 以下、と規定されている。

溶解性蒸発残留物は懸濁物質を汙別した汙液を蒸発乾固した時の残留物で、溶存物質のほぼ総量を表わし、水質の最も重要な要素である。イオン状、分子状の溶解物から成っており、水の化学的、物理的性質に大きく影響する。我が国の河川水の平均値は 74.8 ppm と報告されており、地下水中の値も 200 ppm 以下のものが多い。厚生省令による飲料水基準では最高が 500 ppm を超えてはならないと規定されている。

懸濁物質の分析は、試料を孔径 $1\mu\text{m}$ の汙過材で汙過し、汙過材上に残留した物質を $105\sim 110^\circ\text{C}$ で乾燥して重量をはかる。

なお、特殊の場合を除いて地下水は懸濁物質を含まないので、表流水の場合のみ定量する。溶解性蒸発残留物は懸濁物質を汙別した試料を蒸発ざらに入れて蒸発乾固し、 $105\sim 110^\circ\text{C}$ で乾燥して重量をはかる。

全蒸発残留物は、試料を蒸発乾固したとき、残留する物質で、懸濁物質と溶解性蒸発残留物との合量である。

1.13.1 懸濁物質

適当な径（ $25\sim 50$ mm）の汙過材^{注14)} を水で洗浄し、時計ざら^{注15)} 上に置き、 $105\sim 110^\circ\text{C}$ の乾燥器で約 30 分間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、その重量（ b g）をはかる。汙過

第V-2表 純水中の飽和溶存酸素量 (O₂ mg/l)
 (気圧 760 mm, 酸素 20.9% 水蒸気飽和大气中)

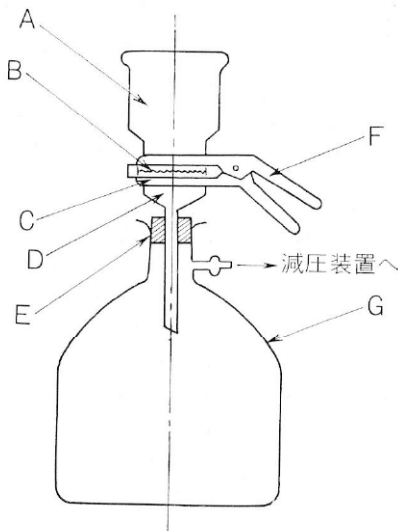
t°C	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	14.16	14.12	14.08	14.04	14.00	13.97	13.93	13.89	13.85	13.81
1	13.77	13.74	13.70	13.66	13.63	13.59	13.55	13.51	13.48	13.44
2	13.40	13.37	13.33	13.30	13.26	13.22	13.19	13.15	13.12	13.08
3	13.05	13.01	12.98	12.94	12.91	12.87	12.84	12.81	12.77	12.74
4	12.70	12.67	12.64	12.60	12.57	12.54	12.51	12.47	12.44	12.41
5	12.37	12.34	12.31	12.28	12.25	12.22	12.18	12.15	12.12	12.09
6	12.06	12.03	12.00	11.97	11.94	11.91	11.88	11.85	11.82	11.79
7	11.76	11.73	11.70	11.67	11.64	11.61	11.58	11.55	11.52	11.50
8	11.47	11.44	11.41	11.38	11.36	11.33	11.30	11.27	11.25	11.22
9	11.19	11.16	11.14	11.11	11.08	11.06	11.03	11.00	10.98	10.95
10	10.92	10.90	10.87	10.85	10.82	10.80	10.77	10.75	10.72	10.70
11	10.67	10.65	10.62	10.60	10.57	10.55	10.53	10.50	10.48	10.45
12	10.43	10.40	10.38	10.36	10.34	10.31	10.29	10.27	10.24	10.22
13	10.20	10.17	10.15	10.13	10.11	10.09	10.06	10.04	10.02	10.00
14	9.98	9.95	9.93	9.91	9.89	9.87	9.85	9.83	9.81	9.78
15	9.76	9.74	9.72	9.70	9.68	9.66	9.64	9.62	9.60	9.58
16	9.56	9.54	9.52	9.50	9.48	9.46	9.45	9.43	9.41	9.39
17	9.37	9.35	9.33	9.31	9.30	9.28	9.26	9.24	9.22	9.20
18	9.18	9.17	9.15	9.13	9.12	9.10	9.08	9.06	9.04	9.03
19	9.01	8.99	8.98	8.96	8.94	8.93	8.91	8.89	8.88	8.86
20	8.84	8.83	8.81	8.79	8.78	8.76	8.75	8.73	8.71	8.70
21	8.68	8.67	8.65	8.64	8.62	8.61	8.59	8.58	8.56	8.55
22	8.53	8.52	8.50	8.49	8.47	8.46	8.44	8.43	8.41	8.40
23	8.38	8.37	8.36	8.34	8.33	8.32	8.30	8.29	8.27	8.26
24	8.25	8.23	8.22	8.21	8.19	8.18	8.17	8.15	8.14	8.13
25	8.11	8.10	8.09	8.07	8.06	8.05	8.04	8.02	8.01	8.00
26	7.99	7.97	7.96	7.95	7.94	7.92	7.91	7.90	7.89	7.88
27	7.86	7.85	7.84	7.83	7.82	7.81	7.79	7.78	7.77	7.76
28	7.75	7.74	7.72	7.71	7.70	7.69	7.68	7.67	7.66	7.65
29	7.64	7.62	7.61	7.60	7.59	7.58	7.57	7.56	7.55	7.54
30	7.53	7.52	7.51	7.50	7.48	7.47	7.46	7.45	7.44	7.43
31	7.42	7.41	7.40	7.39	7.38	7.37	7.36	7.35	7.34	7.33
32	7.32	7.31	7.30	7.29	7.28	7.27	7.26	7.25	7.24	7.23
33	7.22	7.21	7.20	7.20	7.19	7.18	7.17	7.16	7.15	7.14
34	7.13	7.12	7.11	7.10	7.09	7.08	7.07	7.06	7.05	7.05
35	7.04	7.03	7.02	7.01	7.00	6.99	6.98	6.97	6.96	6.95
36	6.94	6.94	6.93	6.92	6.91	6.90	6.89	6.88	6.87	6.86
37	6.86	6.85	6.84	6.83	6.82	6.81	6.80	6.79	6.78	6.77
38	6.76	6.76	6.75	6.74	6.73	6.72	6.71	6.70	6.70	6.69
39	6.68	6.67	6.66	6.65	6.64	6.63	6.63	6.62	6.61	6.60
40	6.59	6.58	6.57	6.56	6.56	6.55	6.54	6.53	6.52	6.51

材を濾過器^{注16)}に取り付け、試料D^{注17)}の適量(V ml)^{注18)}を正しく濾過器に注ぎ入れて吸引濾過する。試料容器及び濾過管の器壁に付着した物質は水で濾過材上に洗い落とし、濾過材上の残留物に合わせ、これを水で数回洗浄する。

残留物質は濾過材と共に、濾過器から注意してとり外し、最初に用いた時計ざら上に移し、105~110°Cの乾燥器中で2時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、その重量(a g)をはかる。

次式によって試料中の懸濁物質含有量(mg/l)を求める。

$$\text{懸濁物質 (mg/l)} = (a - b) \times \frac{10^6}{V}$$



- A. 上部濾過管
- B. 濾過材
- C. 濾過材保持台
- D. 下部濾過管
- E. ゴムせん
- F. 金属製クランプ
- G. 吸引びん

第V-4図 濾過器の一例

- 注 13) 自然環境保全及び生活環境保全のために河川及び湖沼の水質基準を利用目的の適応性により類型に分類したもので、河川はA AからEまで6類型が、湖沼はA AからCまで4類型がある。この分類は付録に記載する。
- 14) 濾過材は定量値に再現性が得られるものを選ぶが、普通次のものが用いられる。①ガラス繊維性濾紙(孔径1 μm, 径25~50 mm) ②有機性濾過膜(孔径1 μm, 径25~50 mm) ③濾紙5種C(孔径1 μm)。なお試料中の懸濁物質により、1 μmでは濾過が困難な場合には、適当な孔径(例えば、濾紙の場合5種A 7 μm, 5種B 4 μm, 6種3 μmなど)のものを選ぶ。
- 15) なるべく軽い時計ざらを用いるか、又はアルミニウムフォイルなどの軽い容器を用いる。
- 16) 濾過器の一例を第V-4図に示す。
- 17) 試料を十分に振り混ぜて懸濁物質が均一になってから手早く分取する。
- 18) 乾燥後の懸濁物質の量が5 mg以上になるように試料をとる。一般には200 mlで十分である。ただし、濾過にくい試料の場合には、よく振り混ぜた試料10 mlずつを取り、濾過の終る直前に次を加え、濾過速度が極めて遅くなったならば試料の分取を止め、その時までの合計量を試料の分取量とする。

備考7 懸濁物質は径2 mm以下の大きさのものとするから、2 mm以上の大きさのものは異物として取り除く。

備考8 試料を振り混ぜた程度では、懸濁物質が試料びんに付着して、試料が不均一になり、定量値に影響するような場合には、懸濁物質を定量する試料として別に一定量を採取する。一定量採取した試料の全量を沝過し、試料容器の壁及び底部に付着した懸濁物質をポリスマン又は洗浄ブラシなどの適当なものではがして、沝過材上に集める。

1.13.2 溶解性蒸発残留物

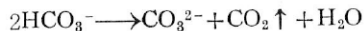
白金又は磁製の蒸発ざら(100~200ml)を105~110°Cの乾燥器で1時間乾燥し、デンケーター中で放冷し、重量をはかり、恒量(b g)を求める。

試料A 100 ml(V ml)を蒸発ざらに正しく取り、注意して蒸発乾固^{注19)}し105~110°Cの乾燥器に入れ、2時間乾燥し、デンケーター中で放冷した後、重量をはかる。乾燥、放冷及びひょう量を繰り返して恒量(a g)を求め、次式によって溶解性蒸発残留物量(mg/l)を求める。

$$\text{溶解性蒸発残留物 (mg/l)} = (a - b) \times \frac{10^6}{V}$$

注 19) 蒸発乾固には、熱板、沸騰水浴、赤外線ランプなどを用い、蒸発中に沸騰させないようにし、又、外部からの汚染に注意する。

備考9 溶解性蒸発残留物量は計算によっても近似値を求めることができる。分析結果から各成分の濃度(mg/l)を合計する。この場合炭酸水素イオンは蒸発乾固によって



の変化を生ずるため、補正する。

溶解性蒸発残留物(mg/l) = HCO_3^- [酸消費量・pH 4.8(mg当量/l)×61]/2.03 + Cl^- + SO_4^{2-} + NO_3^- + Na^+ + K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + SiO_2 + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn^{2+} ……

1.13.3 全蒸発残留物

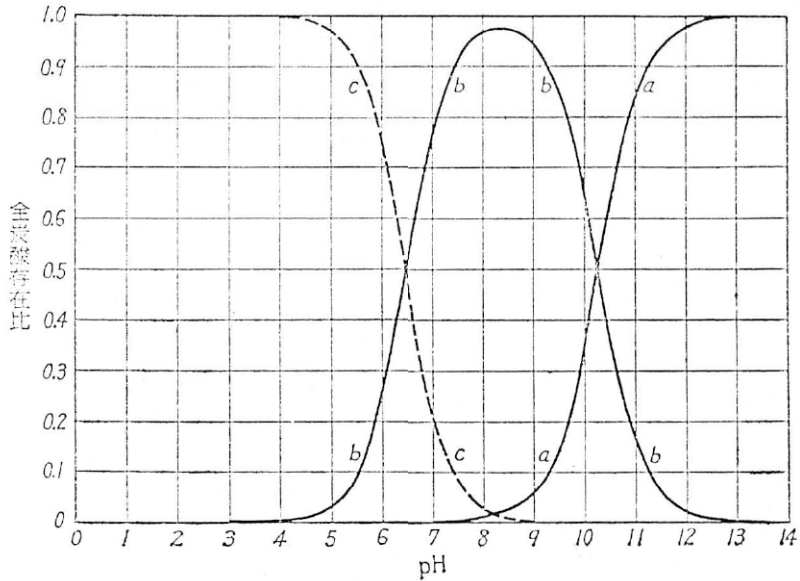
試料D^{注20)}を用い、1.13.2と同様に操作・計算して全蒸発残留物量(mg/l)を求める。

$$\text{全蒸発残留物 (mg/l)} = (a - b) \times \frac{10^6}{V}$$

注 20) 試料は十分に振り混ぜて懸濁物質が均一になってから手早く分取する。

1.14 酸消費量(アルカリ度)

酸消費量は、水に溶けている炭酸水素イオン、炭酸イオン、水酸イオンその他のアルカリ性塩の陰イオンを、強酸で中和するのに要する消費量である。一般に水に溶けている全炭酸に対して炭酸イオン、炭酸水素イオン、炭酸の存在比はpHによってほぼ規定され、第V-5図のよ



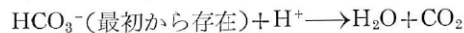
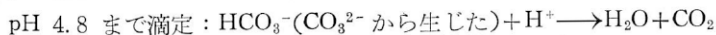
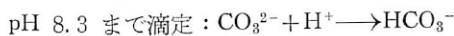
曲線 $a = \text{CO}_3^{2-}$

曲線 $b = \text{HCO}_3^-$

曲線 $c = \text{H}_2\text{CO}_3$

第 V-5 図 pH の変化と CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 の関係

うに示される。炭酸塩の滴定終点は pH 8.3, 炭酸水素塩は pH 4.8 としている。これらの反応は次式で表される。



炭酸水素塩の滴定量より炭酸塩の滴定に要した量の方が多きときは水酸化物が存在する。

酸消費量成分は雨水にはほとんど存在しない。河川水、地下水中の酸消費量成分は岩石、土壌から供給されたものである。この成分の存在量は地質的な要因に負うところが多く、石灰岩など溶出しやすい炭酸塩を含む堆積岩の地域に多量に含まれる傾向がある。

酸消費量は試料の保存中に、かなり大きな変化をすることがあり、試料容器のふたを開けた後は、更に誤差が大きくなる。できるだけ試料の採取直後に分析する。

1. 14. 1 酸消費量-pH 4.8 (M-アルカリ度)

採取直後の試料あるいは試料 C 100 ml (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく分取し、メチルレッド混合指示薬 3~5 滴を加える。検水が青色を呈する時は、水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩などが存在するから、ガラス棒で軽くかき混ぜながら、N/50 硫酸標準溶液で灰紫色

(pH 4.8) を呈するまで滴定し (v_1 ml), 次式によって酸消費量-pH 4.8 を求める.

$$\text{酸消費量-pH 4.8 (mg 当量/l)} = 0.02 \times v_1 \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{酸消費量-pH 4.8 (CaCO}_3 \text{ mg/l)} = 1.0 \times v_1 \times \frac{1000}{V}$$

1.14.2 酸消費量-pH 8.3 (P-アルカリ度)

採取直後の試料あるいは試料 C 100 ml (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく分取し, フェノールフタレイン指示薬 3~5 滴を加える. 検水が赤色を呈する時は炭酸塩か水酸化物が存在するから, ガラス棒で軽くかき混ぜながら, N/50 硫酸標準溶液で無色 (pH 8.3) になるまで滴定し (v_2 ml), 次式によって酸消費量-pH 8.3 を求める.

$$\text{酸消費量-pH 8.3 (mg 当量/l)} = 0.02 \times v_2 \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{酸消費量-pH 8.3 (CaCO}_3 \text{ mg/l)} = 1.0 \times v_2 \times \frac{1000}{V}$$

備考10 酸消費量-pH 4.8 及び pH 8.3 の滴定量から, 次式によって水酸イオン, 炭酸イオン, 炭酸水素イオンが計算できる.

1) 水酸イオンが存在するとき

$$\text{水酸イオン濃度 (OH}^- \text{ mg/l)} = 0.34 \times \{v_2 - (v_1 - v_2)\} \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{炭酸イオン濃度 (CO}_3^{2-} \text{ mg/l)} = 1.20 \times (v_1 - v_2) \times \frac{1000}{V}$$

2) 水酸イオンが存在しないとき

$$\text{炭酸イオン濃度 (CO}_3^{2-} \text{ mg/l)} = 1.20 \times v_2 \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{炭酸水素イオン濃度 (HCO}_3^- \text{ mg/l)} = 1.22 \times (v_1 - 2v_2) \times \frac{1000}{V}$$

3) 炭酸イオンが存在しないとき

$$\text{炭酸水素イオン濃度 (HCO}_3^- \text{ mg/l)} = 1.22 \times v_1 \times \frac{1000}{V}$$

1.15 アルカリ消費量 (酸度)

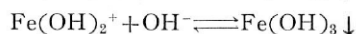
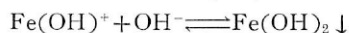
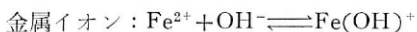
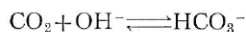
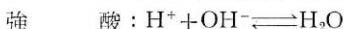
アルカリ消費量は水中に含まれている炭酸, 鉱酸, 有機酸などの酸分を中和するに要するアルカリ分を mg 当量/l あるいは相当する炭酸カルシウムの mg/l で表わす.

アルカリ消費量には pH 8.3, pH 4.8, 遊離酸の 3 種がある.

通常の天然水は中性で pH 8.3 のアルカリ消費量しかもたず, この内容は遊離二酸化炭素が水溶液中で生ずる弱酸が主なものである. 鉱山廃水のような酸性水では pH 4.8, 及び遊離酸のアルカリ消費量を持つものがある. pH 4.8 のアルカリ消費量は水に溶けている強酸と鉄, アルミニウムなどの強酸の塩を pH 4.8 まで中和するに要するアルカリ消費量である. 又アルカリ消費量-遊離酸は鉄, アルミニウム塩をしゅう酸塩を加えてマスキングし, 強酸, 強有機酸

のみを中和するアルカリ消費量で、酸性水の分析には欠かせない重要な水質項目である。

アルカリ消費量の中和滴定の反応例は次のようである。



溶存ガスは試料の採取後に失われやすいので、アルカリ消費量の誤差の原因となる。試料採取直後に分析するか、なるべく早く分析を行う。

1. 15. 1 アルカリ消費量-pH 8.3 (全酸度)

採取直後の試料あるいは試料 C 100 ml (V ml) をなるべく振り動かさないように注意しながら共せん付三角フラスコ (300 ml) に正しく分取し、フェノールフタレイン指示薬 3~5 滴を加えて白紙上におき、N/50 水酸化ナトリウム標準溶液で赤色 (pH 8.3) を呈するまで滴定し、これを予備試験とする。

別の共せん付三角フラスコ (300 ml) に試料 100 ml を正しく分取し、フェノールフタレイン指示薬 3~5 滴と、先の滴定で要した N/50 水酸化ナトリウム標準溶液の同量を加えて振り混ぜる。赤色が消えたときは更に滴定を続け、赤色の消えない点を終点とし (v ml)、次式によってアルカリ消費量-pH 8.3 を求める。

$$\text{アルカリ消費量-pH 8.3 (mg 当量/l)} = 0.02 \times v \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{アルカリ消費量-pH 8.3 (CaCO}_3 \text{ mg/l)} = 1.0 \times v \times \frac{1000}{V}$$

1. 15. 2 アルカリ消費量-pH 4.8

試料 C 100 ml (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく分取し、メチルレッド混合指示薬 3~5 滴を加える。検水が紅色を呈するときは、強酸が存在するから、かき混ぜながら N/50 水酸化ナトリウム標準溶液で灰紫色 (pH 4.8) を呈するまで滴定し (v ml)、次式によってアルカリ消費量-pH 4.8 を求める。

$$\text{アルカリ消費量-pH 4.8 (mg 当量/l)} = 0.02 \times v \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{アルカリ消費量-pH 4.8 (CaCO}_3 \text{ mg/l)} = 1.0 \times v \times \frac{1000}{V}$$

1. 15. 3 アルカリ消費量-遊離酸

試料 C の一定量 (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく分取し、必要があれば炭酸を含まない水で約 100 ml にうすめ、約 10°C に冷却する。これにしゅう酸カリウム・1 水塩 15~

20 g を加えかき混ぜて溶かす。pH メーターの電極を検水に浸し、マグネチックスターラーでかき混ぜながら N/50 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。pH メーターの目盛によって滴定曲線を記録し、終点前後では約 0.1 ml ずつ N/50 水酸化ナトリウム標準溶液を加える。滴定曲線より終点を求め、次式によってアルカリ消費量-遊離酸を求める。

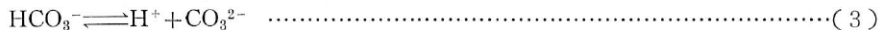
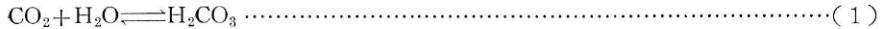
$$\text{アルカリ消費量-遊離酸(mg 当量/l)} = 0.02 \times v \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{アルカリ消費量-遊離酸(CaCO}_3 \text{ mg/l)} = 1.0 \times v \times \frac{1000}{V}$$

1.16 二酸化炭素 (CO₂)

空気中には約 0.03 vol% の二酸化炭素を含んでいる。空気と平衡している蒸留水中の濃度は 25°C で約 0.5 ppm 程度である。流水中ではむしろこれよりも低くなるが、地下水中には多量の二酸化炭素を含む場合がある。二酸化炭素は動物の呼吸作用、有機物質の分解作用によっても生ずる。天然起源あるいは汚染起源の酸は炭酸水素塩から二酸化炭素を遊離させる。飲料水中の二酸化炭素は人畜に対して無害であるが、魚類には著しく影響すると言われている。遊離の二酸化炭素を含む水は金属に対し侵食性をもっている。

二酸化炭素は水和によって次式の (1) のように炭酸を生じ、(2)、(3) のように解離する。



(1)、(2) 式の平衡定数は、20°C、1 atm では (4)、(5) 式のように表されるから、二酸化炭素の濃度は (4)、(5) 式から誘導された (6)~(8) 式によって、試料の pH と炭酸水素イオン濃度から求めることができる。

$$K_h = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = 2.6 \times 10^{-3} \dots\dots\dots(4)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1.7 \times 10^{-4} \dots\dots\dots(5)$$

(4)、(5) 式から

$$K_h \cdot K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4.4 \times 10^{-7} \dots\dots\dots(6)$$

(6) 式から

$$\text{CO}_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{4.4 \times 10^{-7}} \dots\dots\dots(7)$$

$$\text{CO}_2(\text{mg/l}) = 1.60 \times 10^{(6.0 - \text{pH})} \times \text{HCO}_3^-(\text{mg/l}) \dots\dots\dots(8)$$

計算法

試料の pH、炭酸水素イオン濃度 (mg/l) から求める。試料の pH から第 V-3 表を用いて $1.60 \times 10^{(6.0 - \text{pH})}$ の値を求め、炭酸水素イオン濃度 (mg/l) とともに (8) 式に数値を入れて二酸化炭素濃度 (mg/l) を求める。

第V-3表 $1.60 \times 10^{(6.0-pH)}$ の値

pH	$1.60 \times 10^{(6.0-pH)}$	pH	$1.60 \times 10^{(6.0-pH)}$
6.0	1.60	7.6	0.040
6.2	1.00	7.8	0.025
6.4	0.633	8.0	0.016
6.6	0.399	8.2	0.010
6.8	0.252	8.4	0.006
7.0	0.160	8.6	0.004
7.2	0.100	8.8	0.003
7.4	0.063	9.0	0.002

備考11 溶存固形物が約 800 mg/l 以下であれば、本法で適用できる。ただ二酸化炭素は水中から失われやすいので、pH と炭酸水素イオン (1.14 備考10によって求める) の測定は試料採取直後に行った方がよい。

1.17 化学的酸素消費量 (COD)

酸素消費量は水中に含まれている被酸化性物質の尺度となるもので、水中の有機物質、還元物質の存在量の目安を示すものである。つまり酸素消費量は定量方法で定義づけられた用語である。

この方法では酸化剤として過マンガン酸カリウム、又は重クロム酸カリウムが用いられるが、どちらを用いるかによって酸素消費量は同一の結果を示さないとされている。同様に酸化条件、温度、時間などによっても異なった結果が得られることがある。ここでは、100°C における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量すなわち、酸性にした検水中に過マンガン酸カリウムを過剰に加え、沸騰水浴中で30分間加熱の条件で消費される酸素の量を求める。この値は排水流入による炭質有機物の汚染、あるいは天然水の着色度と相関するので、汚染をはかる一つの指標としてよく用いられる。厚生省令の水質規準ではOとして約 3 mg/l 以下でなければならぬとされている。

この分析は試料Hを用い、試料採取後できるだけ早く行う。

試料H 100 ml^{注21)} (V ml) を三角フラスコ (300 ml) に正しく取り、振り混ぜながら硝酸銀溶液 (10%) 5 ml^{注22)} と硫酸 (1+2) 10 ml を加える。N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液 10 ml を正しく加えて振り混ぜ、直ちに沸騰水浴^{注23)} 中に入れ、ときどき振り混ぜ、30分間加熱する。この時、水浴の水面は常に検水面より上部にあるようにする。加熱が終わったならば、直ちに N/40 しゅう酸ナトリウム標準溶液 10 ml を正しく加え、溶液を 55~60°C に保ちながら、N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、微紅色を呈する点を終点 (v_1 ml) とする。同様に操作して空試験値 (v_2 ml) を求め、次式によって化学的酸素消費量 (O mg/l) を求める。

$$\text{化学的酸素消費量 (O mg/l)} = 0.2 \times (v_1 - v_2) \times \frac{1000}{V}$$

注 21) 検水量は、30分間加熱後、N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液の約半量が残留するように

採取し、水を加えて約 100 ml とする。

酸素消費量が 10 mg/l 以下の時は正しく 100 ml を採取し、値の大きいときは、あらかじめ試料少量を採取して予備試験を行う。

注 22) 硝酸銀の添加量は試料中に存在する塩化物イオンと当量でよい。

塩化物イオン 100 mg に対する硝酸銀溶液 (10%) の当量は 4.8 ml (硝酸銀 480 mg) である。塩化物イオン量の多いときは、添加量を適当に増加する。

注 23) 水浴は熱容量が大きく、フラスコを入れた時、温度があまり低下しないものを用いる。

備考12 海水のように塩化物イオンを多量に含む試料の場合は、試料 50 ml を三角フラスコ (300 ml) に正しく取り、振り混ぜながら硝酸銀溶液 (20%) 25 ml、水 25 ml 及び硫酸 (1+2) 10 ml を加え、次に N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液添加以降の操作を行う。ただし空試験には硝酸銀溶液 (10%) 5 ml を用いる。

この方法は塩化物イオンを約 20 g/l 含む試料にまで適用できる。

1.18 アンモニウムイオン (NH_4^+)

アンモニア性窒素は溶液中で NH_3 と NH_4^+ の形で含まれ、窒素のサイクルの一過程として存在し、通常わずかな量であるが水の中にしばしば存在する。

通常の表流水、地下水中には 0.0~0. n mg/l 含まれるが、特異な地質環境の水、例えば現在の循環水の影響を受けることが少なく、しかも有機物量の多い堆積層中の水や、天然ガス付随水のような水には数 10 mg/l ものアンモニウムイオンが含まれる。また農耕地帯の浅井戸の水には地表からの汚染と考えられるアンモニウムイオンが検出される場合がある。人や家畜に対する飲料水中のアンモニウムイオンの影響は明らかでないが、魚類に対しては影響があると言われている。

アンモニウムイオンの定量方法は、これまではネスラー試薬を用いる方法 (5.6 参照) が行われてきたが、最近ではアンモニウムイオンが次亜塩素酸イオンの共存下でフェノールと反応して生ずるインドフェノール青の呈色による方法が利用されている。通常の地下水の場合は直接フェノール法 (NH_4^+ 0.002~0.045 mg) による吸光光度法を用いるが、カルシウム、マグネシウム、鉄、硫化物など妨害成分の多い試料の場合は、アンモニウムイオンを水蒸気蒸留後、フェノール法による吸光光度法又は硫酸標準溶液による滴定法 (NH_4^+ 0.3 mg 以上) を用いる。

アンモニウムイオンは微生物作用によって変化しやすいので、採取直後の試料あるいは試料 F についてできるだけ早く分析を行うようにする。なお、この定量操作に用いる水は、アンモニウムイオンを含まないことを確かめなければならない。

1.18.1 直接吸光光度法

採取直後の試料あるいは試料 F 25 ml (NH_4^+ として 0.1 mg 以下) を共せん付比色管 (50 ml) に正しく取る。別に標準アンモニウムイオン溶液 [0.01 mg NH_4^+ /ml, 標準アンモニウムイオン原液 (1.0 mg NH_4^+ /ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~5.0 ml (NH_4^+ として 0~2.0 mg/l) を段階的に共せん付比色管 (50 ml) に正しく取り、水で 25 ml にうすめて標準溶液系列とする。

検水及び標準溶液系列に EDTA 溶液 (5%) 1 ml^{註24)} とナトリウム・フェノラート溶液 [フェノール 25 g を水酸化ナトリウム溶液 (20%) 55 ml に溶かし, アセトン 6 ml を加え, 水で 200 ml とする. この溶液は使用時に調製する] 10 ml を加えて振り混ぜた後, 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 1%)^{註25)} 5 ml を加え, 水で 50 ml とし, せんをして再び振り混ぜる. 液温を 20~25°C に保って約 30 分間^{註26)} 放置した後, 吸収セル (1 cm) に移し, 波長 630 nm 付近で空試験液を対照液として吸光度を測定する. 標準溶液系列から検量線を作成し, これから試料中のアンモニウムイオン濃度 (NH₄⁺ mg/l) を求める.

注 24) EDTA 溶液の添加で, 鉄(II) イオン及び銅(II) イオンの妨害を除くことができる.

25) 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 1%) の調製法. 次亜塩素酸ナトリウム溶液^{註25)} (有効塩素 7~12%) の有効塩素を定量し, 有効塩素量が約 1% になるように水でうすめる. この溶液は使用時に調製する. なお, 有効塩素の定量は, 次のようにして行う.

次亜塩素酸ナトリウム溶液 10 ml (*v* ml) を正しくメスフラスコ (200 ml) に取り, 水を標線まで加える. これをよく振り混ぜた後, 10 ml を正しく共せん付三角フラスコ (300 ml) に取り, 水を加えて約 100 ml とする. よう化カリウム 1~2 g 及び酢酸 (1+1) 6 ml を加えて密せんし, よく振り混ぜて暗所に約 5 分間放置した後, N/20 チオ硫酸ナトリウム標準溶液 (1 ml は塩素 0.001773 g に相当) で滴定し, 溶液の黄色がうすくなったならば, どんぶん指示薬約 3 ml を加え, 生じたよう素でんぶんの青色が消えるまで滴定する (*a*₁ ml). 別に同一条件で空試験を行う (*a*₂ ml).

次式によって有効塩素量 (%) を求める.

$$\text{有効塩素量(\%)} = \frac{(a_1 - a_2) \times 200 / 10}{v} \times 0.001773 \times 100$$

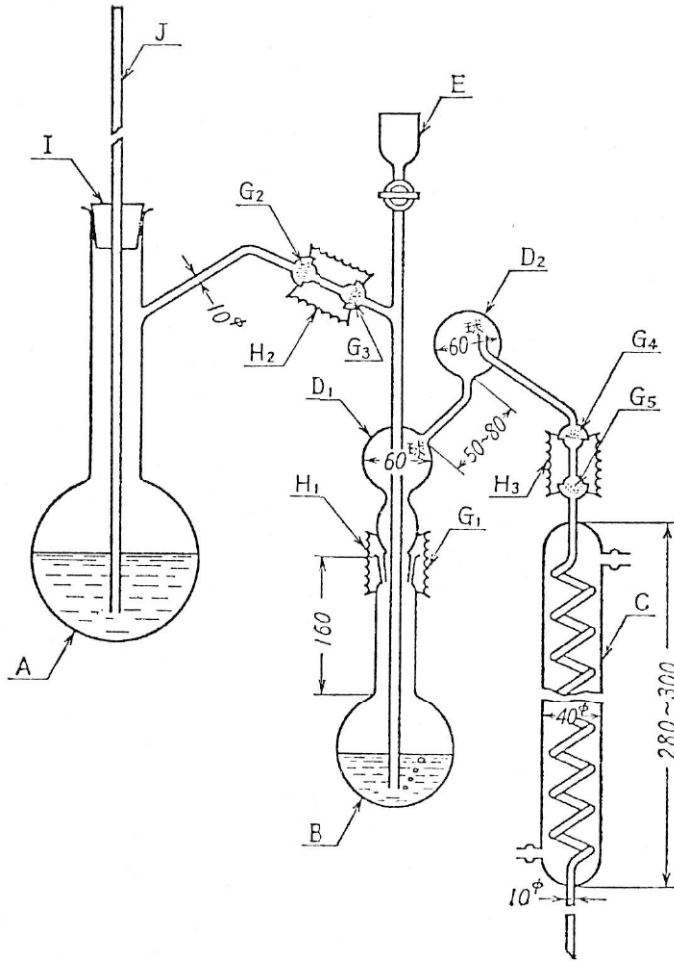
26) 呈色は発色後, 約 30 分間は安定である.

1. 18. 2 蒸留分離吸光光度法

試料 F の適量 (*V*₁ ml, 蒸留分離吸光光度法の場合は NH₄⁺ として 1 mg 以下を, 滴定法の場合は NH₄⁺ として 0.3~40 mg を含む) をビーカー (500 ml) に正しく取り, 試料が酸性の場合には水酸化ナトリウム溶液 (4%) で, アルカリ性の場合には硫酸 (1+35) で, pH メーターを用いて pH を約 7 に調節する.

これを水で蒸留フラスコ (750 ml) に移し入れ, 更に酸化マグネシウム 0.25 g, 沸騰石数個及び水を加えて液量を約 350 ml とする. 蒸留装置 (第 V-6 図) をセットし, 受器の共せん付メスシリンダー (200 ml) に N/20 硫酸標準溶液 50 ml を正しく加える. 蒸留フラスコを加熱して沸騰し始めたら, 水蒸気発生フラスコから水蒸気を蒸留フラスコに送り, 毎分 3~5 ml の速さで水蒸気蒸留を行う. 約 140 ml を蒸留した後, 蒸留を止め, 冷却器を取り外して管の内部を少量の水で洗い, 洗液は受器に受ける. 留出液・洗液をメスフラスコ (250 ml) に移し, 水で定容とする.

この溶液 25 ml (*V*₂ ml, NH₄⁺ として 0.1 mg 以下) を共せん付比色管 (50 ml) に正しく分取し検水とする. EDTA 溶液 (5%) 1 ml, ナトリウム・フェノラート溶液 10 ml 添加以降の操作を 1. 18. 1 の本文に従って行い, 検水中の溶液のアンモニウムイオン量 (*a* mg) を求め, 次式によって試料中のアンモニウムイオン濃度 (NH₄⁺ mg/l) を求める.



A: 水蒸気発生フラスコ1l B: 蒸留フラスコ750ml C: 冷却管
D₁, D₂: しぶき止め E: 漏斗 G₁~G₅: すり合わせ
H₁~H₃: 押えばね I: ゴムせん J: ガラス管(全長約1m)
第V-6図 アンモニアの水蒸気蒸留装置の一例(単位 mm)

$$\text{アンモニウムイオン濃度 (mg/l)} = a \times \frac{250}{V_2} \times \frac{1000}{V_1}$$

1. 18. 3 蒸留分離滴定法

1. 18. 2 のメスフラスコ中の溶液の一定量 (V_3 ml) をビーカー (300 ml) に正しく分取し、メチルレッド混合指示薬 2, 3 滴を加え、N/20 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、紅色から灰紫色になった点を終点 (v_1 ml) とする。空試験を行って空試験値 (v_2 ml) を求め、次式によって検水中のアンモニウムイオン濃度 (NH_4^+ mg/l) を求める。

$$\text{アンモニウムイオン濃度 (mg/l)} = 0.9 \times (v_2 - v_1) \times \frac{250}{V_3} \times \frac{1000}{V_1}$$

1.19 亜硝酸イオン (NO_2^-)

亜硝酸イオンは水中の窒素の一形態で、硝酸イオンの還元、アンモニウムイオンの酸化によって生ずる。亜硝酸イオンは酸素の存在下では不安定で、普通大気と接する天然水中にはほとんど検出されないか、検出されても極めて微量である。水中に亜硝酸イオンが検出されることは、有機的汚染の一つの指標となる。

亜硝酸イオンの定量は試料採取直後に行う。採取直後に定量の行えない時は、試料Fを用い、できるだけ早く分析する。亜硝酸イオンの定量は検水に酢酸アニリンを加えてジアゾ化し、 α -ナフチルアミンによって生ずる赤色のアゾ化合物の吸光度を波長 520 nm 付近で測定する方法を用いる。

採取直後の試料あるいは試料F 20 ml (NO_2^- として 0.02 mg 以下) を共せん付比色管 (50 ml) に正しく取る。別に標準亜硝酸溶液 [0.01 mg NO_2^- /ml, 標準亜硝酸イオン原液 (1.0 mg NO_2^- /ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~2 ml (NO_2^- として 0~1.0 mg/l) を段階的に共せん付比色管 (50 ml) に正しく取り、水で 20 ml にうすめて標準溶液系列を作る。検水及び標準溶液系列に酢酸 (2+5) 2 ml と酢酸アニリン溶液 (アニリン 3 ml に酢酸 3 ml を加え水でうすめて 100 ml とする) 2 ml を加えて振り混ぜ、10~15 分間放置する。次に α -ナフチルアミン溶液 (α -ナフチルアミン 2 g を酢酸 29 ml に溶かし水で 100 ml とする。1 週間ごとに更新する) 1 ml を加えて振り混ぜ、30 分間放置して呈色を完成させた後、吸収セル (1 cm) に移し、波長 520 nm 付近で空試験液を対照液として吸光度を測定する。標準溶液系列から検量線を作成し、これから検水中の亜硝酸イオン濃度 (NO_2^- mg/l) を求める。

備考13 この方法で硫化物イオン、亜硫酸イオン、銅 (II) イオンは 5 mg/l, 鉄 (III) イオン 1 mg/l 以上は妨害するが、ふっ化カリウムの添加で銅 (II) 及び鉄 (III) イオンはマスキングできる。

1.20 硝酸イオン (NO_3^-)

硝酸イオンは水中に存在する窒素の中では最も普遍的なものである。すなわち、有機性窒素の酸化的分解の最終生成物である。硝酸イオンの天然における起源は、バクテリアによる空気中の窒素の酸化あるいは土壌中の有機物の分解に起因する。土壌中の肥料が水の中に直接溶出する可能性もある。硝酸イオンの濃度範囲は 0.0 n ~ 数 100 mg/l の幅を持つが、10 mg/l 以上の硝酸イオンは有機的汚染の指標となる。厚生省令の水質規準では硝酸性窒素は 10 ppm 以下でなければならないとされている。特に塩化物イオンと共に異常に高い濃度を示す時は、人間及び動物の排せつ物汚染の疑いがある。

硝酸イオンの定量には酢酸アニリン法、ブルシン法がよく用いられるが、ここでは高い感度と再現性の良いミドルトン法を用いることにした。この方法は検水中の硝酸イオンをアンモニア性 (pH 10.2~11.2) で、マンガンイオンを触媒として、亜鉛末を用いて、亜硝酸イオンま

で還元(この方法によるとほぼ100%還元される)する。これに改良グリース試薬を加え、pH 4付近でスルフェニル酸でジアゾ化合物を作り、これが α -ナフトールと化合して生じただいたい色の吸光度を測定する方法である。この方法は硝酸イオンから亜硝酸イオンへの還元が定量的に行われるので、共存する亜硝酸イオンの分解又は酸化の必要はない。

試料AあるいはF 50 ml (NO_3^- として0.15 mg以下)を共せん付三角フラスコ(100 ml)に正しく取る。別に標準硝酸イオン溶液〔0.01 mg NO_3^-/ml 、標準硝酸イオン原液(1.0 mg NO_3^-/ml)を水で正しく100倍にうすめる〕0~15 ml (NO_3^- として0~3 mg/l)を段階的にメスフラスコ(50 ml)に正しく取り水で定容とし、標準溶液系列を作る。標準溶液系列を共せん付三角フラスコ(100 ml)に移す。検水と標準溶液系列にアンモニア水2 ml、硫酸マンガソ溶液〔硫酸マンガソ・4水塩1 gを酢酸(1+9)100 mlに溶かす〕1 mlを加える(pH 10.6前後になる)。これに亜鉛末約0.2 gを加え密せんし、振とう器で5分間激しく振り混ぜた後、ガラス汙過器(G 3)で汙過し、汙液の10 mlを共せん付比色管(30 ml)に正しく取る。改良グリース試薬^{注27)} 2.5 mlを加え(pH 約4)よく振り混ぜる。30分間放置して呈色を完成させた後、吸収セル(1 cm)に移し、波長476 nm付近で、空試験液を対照液として吸光度を測定する。標準溶液系列から検量線を作成し、これから見掛けの硝酸イオン濃度(A mg/l)を求める。

1.19で定量した亜硝酸イオン濃度(B mg/l)の補正を次式によって行い、硝酸イオン濃度(NO_3^- mg/l)を求める。

$$\text{硝酸イオン濃度 (mg/l)} = A - (B \times 1.35)$$

注 27) スルフェニル酸 0.1 gを少量の温水で溶かし、これを α -ナフトール 0.08 gを酢酸 75 mlに溶かした溶液に加える。この時、白色の析出物が生ずることがあるが、直ちに水で総量が100 mlになるようにうすめると溶ける。この溶液をかっ色ガラスびんに保存する。保存期間は約1週間である。

備考14 この方法の妨害元素は、鉄(III)、コバルト、ニッケルの各イオンなどであるが、通常の天然水では微量しか存在せず、妨害はない。多量のカルシウムイオン、マグネシウムイオン、けい酸イオンは負の誤差を与える。

1.21 塩化物イオン (Cl^-)

塩化物イオンは天然水における主成分の一つで、濃度範囲は一般には数 mg/l から数 100 mg/l である。塩化物イオンは岩石からの供給はわずかで、都市下水、工場排水及び温泉、火山などから多量に供給される。又風送塩や雨水によって供給され、特に海岸に近い地域はその量が多い。

塩化物イオンの定量方法には、硝酸銀滴定法(モール法)が最も一般的である。この方法では、検水にクロム酸カリウムを指示薬として加え、硝酸銀標準溶液で滴定する。塩化物イオンは塩化銀となって沈殿し、硝酸銀が過剰になると指示薬と反応して赤かっ色のクロム酸銀が沈殿することから終点を判定する。この方法は操作は簡便であるが、10 mg/l 以下の時は不正確

である。

チオシアン酸第二水銀吸光光度法は、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、塩化物イオンによって遊離したチオシアン酸イオンと第二鉄イオンの反応で生じただいたい色の吸光度を測定する方法で、塩化物イオン 10 mg/l 以下の定量に適しており、操作は簡便である。ほかに硝酸第二水銀滴定法、電位差滴定法などの方法もある。

これらの方法ではいずれも臭化物イオン、よう化物イオンも含量として定量される。ここでは硝酸銀滴定法とチオシアン酸第二水銀吸光光度法について述べる。

1.21.1 硝酸銀滴定法（モール法）

試料 A 50 ml (V ml) を丸底磁製蒸発ざら（径約 10 cm）に正しく取る。これにクロム酸カリウム溶液^{注28)}（10%）1, 2 滴を指示薬として加え、N/50 硝酸銀標準溶液^{注29)} で滴定し、わずかに赤かっ色を呈する点を終点 (v_1 ml) とする。別に水 50 ml を用い、同様に操作して空試験を行う (v_2 ml)。

次式によって試料中の塩化物イオン濃度 (Cl^- mg/l) を求める。

$$\text{塩化物イオン濃度 (mg/l)} = 0.709 \times (v_1 - v_2) \times \frac{1000}{V}$$

注 28) 検水中の塩化物イオン量が 2 mg 以上の場合、指示薬にフルオレセインナトリウム(ウラン)溶液 (0.2%) を用いてもよい。終点の変色は、緑黄色のけい光が消失し、わずかに赤味を呈した点とする。

29) 塩化物イオン濃度が 100 mg/l 以上の時は、N/10 硝酸銀標準溶液を用いる。

備考15 滴定時の pH 範囲は 7.0~10.5 に保つ必要がある。試料が酸性の場合、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、炭酸カルシウム又は炭酸水素ナトリウム溶液を加えて中和する。

備考16 りん酸イオン、硫化物イオン、シアンイオン、亜硝酸イオンは妨害する。硫化物イオン、シアンイオンが存在するときは、ドラフト内で試料に硝酸を加え、煮沸して除去した後、炭酸カルシウム又は炭酸水素ナトリウムで中和後滴定する。亜硝酸イオンは過酸化水素水で酸化した後、滴定する。

1.21.2 チオシアン酸第二水銀吸光光度法

試料 A 20 ml を共せん付比色管 (50 ml) に正しく取る。別に標準塩化物イオン溶液 [0.05 mg Cl^- /ml, 標準塩化物イオン原液 (1.0 mg Cl^- /ml) を水で正しく 20 倍にうすめる] 0~4 ml (Cl^- として 0~10.0 mg/l) を段階的に共せん付比色管 (50 ml) に正しく取り、水で 20 ml にうすめて標準溶液系列を作る。検水及び標準溶液系列にチオシアン酸第二水銀アルコール溶液 [チオシアン酸第二水銀 1.5 g をエチルアルコール (95 vol. %) 500 ml に溶かし、かっ色びんに保存する] 1.0 ml と硫酸第二鉄アンモニウム溶液 [硫酸第二鉄アンモニウム・24 水塩 60 g を硝酸 (35+65) 1 l に溶かす] 2.0 ml を正しく加え、よく振り混ぜる。

15 分間放置して呈色を完成させた後、吸収セル (1 cm) に移し、波長 460 nm 付近で空試験

液を対照液として吸光度を測定する。標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料中の塩化物イオン濃度 (Cl^- mg/l) を求める。

備考17 チオ硫酸イオン、硫化物イオン、亜硝酸イオンは妨害するが、あらかじめ過酸化水素水を加えて酸化しておけば妨害しない。

1.22 硫酸イオン (SO_4^{2-})

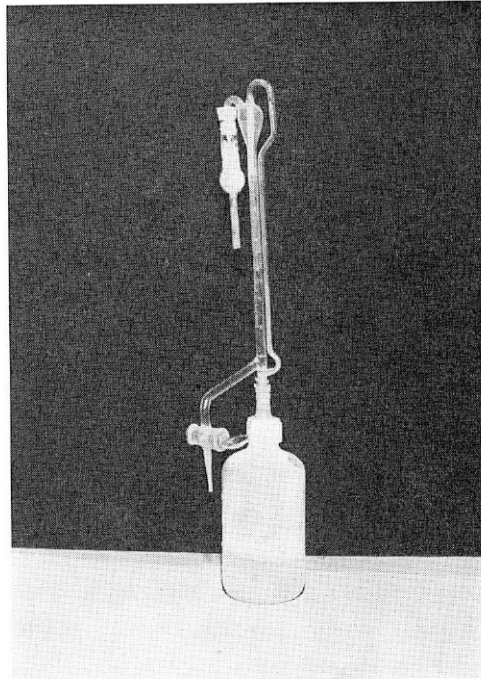
硫酸イオンは天然水における主成分の一つで、濃度範囲は一般には数 mg/l から数 10 mg/l である。硫酸イオンは天然に存在する硫化物の酸化によって生じ、特に硫化物鉱床や石炭層からの水は多量の硫酸イオンを含む。温泉水や鉱泉水も一般に硫酸イオンを多く含み、これらが混入すると硫酸イオンは増加する。又工場排水も多量の硫酸イオンを供給することがある。硫酸イオンは一般に安定であるが、酸素の欠乏している還元性の条件では硫酸還元バクテリアの作用で還元され、硫化水素になり減少する。一般に深い地下水では硫酸イオンは少ない。

硫酸イオンの定量方法は、吸光光度法にはクロム酸バリウム固体法、クロム酸バリウム-酸懸濁法、クロラニル酸バリウム法がある。このほか比濁法、EDTA 滴定法、硫酸バリウム重量法などがあるが、一般の天然水における硫酸イオン濃度の範囲、操作の簡便さから吸光光度法が行われる。ここでは吸光光度法のうち、クロム酸バリウム-酸懸濁法について述べる。この方法では、試料にクロム酸バリウムの酸懸濁液を加えて硫酸バリウムを沈殿させクロム酸イオンを遊離させる。次にカルシウムを含むアンモニア水とエチルアルコールを加えて過剰のクロム酸バリウムを沈殿させ、この沈殿を遠心分離し、遊離したクロム酸イオンの吸光度を測定し、硫酸イオンを定量する。10 mg/l 以下の時は沈殿を汙別し、汙液にジフェニルカルバジドを加えて呈色させ、その吸光度を測定する。

試料 A 5 ml を沈殿管 (15 ml) に正しく取る。標準硫酸イオン溶液 [0.10 mg SO_4^{2-} /ml, 標準硫酸イオン原液 (1.0 mg SO_4^{2-} /ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0~2.5 ml (SO_4^{2-} として 0~50.0 mg/l) を段階的に沈殿管 (15 ml) に正しく取り、水で 5.0 ml にうすめて標準溶液系列を作る。検水及び標準溶液系列によく振り混ぜて均一にしたクロム酸バリウム-酸懸濁液 [精製したクロム酸バリウム^{注90)} 2.5 g を酢酸 (6+94) 100 ml と塩酸 (2+1000) 100 ml の混合溶液に加え、よく振り混ぜてポリエチレンびんに保存する] 2.0 ml を加えて振り混ぜる。2~3 分間放置後、塩化カルシウムを含むアンモニア水 [塩化カルシウム・2 水塩 1.85 g をアンモニア水 (2+3) 500 ml に溶かし、ポリエチレンびん (写真 V-6) に保存する] 0.5 ml を加え振り混ぜる。次にエチルアルコール (95 vol %) 5.0 ml を加え、約 1 分間振り混ぜる。約 10 分間放置後、遠心分離する。

硫酸イオンが 10 mg/l 以上の時は、上澄み液を吸収セル (1 cm) に移し、波長 370 nm 付近で空試験液を対照液として吸光度を測定する。標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料中の硫酸イオン濃度 (SO_4^{2-} mg/l) を求める。

硫酸イオンが 10 mg/l 未満の時は、試料 A 及び標準溶液系列 (SO_4^{2-} として 0~10 mg/l) を前記と同様に操作して得た上澄み液をガラス汙過器 (G 4) で吸引汙過し、汙液にジフェニルカルバジド溶液 [ジフェニルカルバジド 1 g をエチルアルコール (95 vol %) 100 ml に溶かし、安定剤として塩酸 (1+1) 1 ml を加え、かっ色びんに保存する。保存期間は 1 週間である]



写真V-6 塩化カルシウムを含むアンモニア水ビュレット

1.0 ml と塩酸 (1+1) 0.7 ml を加えて振り混ぜる。

5 分間放置して呈色を完成させた後、吸収セル (1 cm) に移し、波長 540 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する。標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料中の硫酸イオン濃度 (SO_4^{2-} mg/l) を求める。

注 30) クロム酸バリウム精製法 クロム酸カリウム 8 g を水約 800 ml に溶かし、70~80°C に加温する。これに塩化バリウム溶液 (10%) 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、クロム酸バリウムの沈殿を作る。この沈殿を温水 500 ml で 2, 3 回デカンテーションした後、冷水で 2, 3 回遠心分離して洗浄する。次にこの沈殿に塩酸 (1+5) 100 ml を加え、加温して溶解する (不溶性物質があれば濾過する)。これに水を加えて 700 ml とし、70~80°C に加温し、母液の一部を取り、BTB で試験しながら緑色に変わるまでアンモニア水 (2+13) を徐々に加え (約 110 ml)、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°C で約 1 時間乾燥してから、めのう乳鉢で細粉とし、広口試薬びんに入れて保存する。

備考18 野外などで遠心分離器やガラス濾過器が使用できない場合は、次のような簡便法を用いてもよい。

試料A 10 ml を共せん付比色管 (50 ml) に正しく取る。クロム酸バリウム-酸懸濁液 4.0 ml を加え、よく振り混ぜる。2~3 分間放置後、塩化カルシウムを含むアンモニア水 1.0 ml を加え振り混ぜる。次にエチルアルコール (95 vol %) 10.0 ml を加え、1 分間振り混ぜる。10

分間放置後、乾いた濾紙（5種Cか5種B 2枚）を用い、試験管（30 ml）に濾過する。濾液は初めの5 mlを捨て、残りの濾液を吸収セル（1 cm）に移し、波長 370 nm 付近で空試験液を対照液として吸光度を測定する。同様に操作した標準溶液系列（0～50 mg/l）から検量線を作成し、これから試料中の硫酸イオン濃度（ SO_4^{2-} mg/l）を求める。

備考19 硝酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオンは 50 mg/l 以上共存するときは妨害する。炭酸イオン、炭酸水素イオンは希塩酸で pH 4.8 とし、煮沸して分解する。

りん酸イオンは PO_4^{3-} として 1 mg/l でも吸光度で約 0.07 の正誤差を与える。りん酸イオンを含む場合は、試料 5.0 ml に塩化カルシウム溶液（2%）1 ml 及び水酸化ナトリウム溶液（1%）と炭酸ナトリウム溶液（2%）の等量混合溶液 1 ml を加え、10 分間遠心分離し、上澄み液を塩酸で中和した後、水浴上で 10 分間加熱して二酸化炭素を除去する。冷却後、10 ml に正しくうすめ、5.0 ml を分取して検水とする。

1.23 ナトリウム (Na)

ナトリウムイオンは天然水における主成分の一つで、濃度範囲は一般には数 mg/l から数 100 mg/l である。ナトリウムはほとんどの岩石に含まれ、風化によって水中に溶出する。風送塩、雨水による供給も海岸に近い地域ではかなり大きい。都市下水、工場排水もナトリウムイオンを多く含んでいる。又温泉水、鉱泉水、海水の混入はナトリウムイオンを大きく増加させる。ナトリウムイオンは土壌コロイドへの吸着力が弱く、地下水と土壌とのイオン交換において放出され易い。したがって地下水は流動する過程でナトリウムイオンを増加する。一般に深い地下水は浅い地下水よりナトリウムイオンが多い。

ナトリウムの定量方法には、炎光法と原子吸光法があるが、精度と再現性で原子吸光法がすぐれており、ここでは原子吸光法について述べる。

標準ナトリウム原液（1.0 mg Na/ml）0～2 ml（Na として 0～20.0 mg/l）を段階的にメスフラスコ（100 ml）に正しく取り、水で定容として標準溶液系列^{注31)}をつくる。これを試料 A 又は B と共に、ナトリウム中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置（空気-アセチレンフレーム）で、波長 588.8 nm の吸光度を測定する^{注32)}。標準溶液系列から検量線を作成し^{注33)}、これから試料中のナトリウム濃度（Na mg/l）を求める。

注 31) ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの混合標準溶液系列を作成し、各成分の測定に共通して使用してもよい。

混合標準溶液系列は、実際の試料に近い組成で作成するのが望ましい。一例を示すと、各元素の濃度範囲はナトリウム、カルシウム、マグネシウムは 0～20 mg/l、カリウムは 0～5 mg/l とする。この場合まず混合標準原液（Na, Ca, Mg は 100 mg/l、K は 20 mg/l）を各元素標準原液（1.0 mg/l）を用いて作成し、次にこの原液を適宜水で希釈して上記範囲の標準溶液系列を作成する。最後にこの標準溶液系列の溶液各 1 容に対して、塩化ランタン溶液（酸化ランタン 58 g を塩酸 500 ml に溶かし、水で 1 l にする）1/10 容を正しく加え、振り混ぜる。

なお、この混合標準溶液系列を用いる場合、試料溶液にも塩化ランタン溶液を同じ割合で添加する。

32) 濃度の高い場合はスケールアウトするので、バーナーの角度を変えて感度を落とし、測定する。

33) 検量線は測定の都度作成する。

備考20 ナトリウムが5 mg/l 未満の時は、標準ナトリウム溶液 (0.1 mg Na/ml) を用い、ナトリウムとして0~5 mg/l の標準溶液系列を段階的に準備し、同様の操作を行う。ナトリウムが20 mg/l 以上の時は、検水の濃度が20 mg/l 以下になるように適当にうすめる。ただし濃度の高い時は波長 330.2 nm で吸光度を測定してもよい。

1.24 カリウム (K)

カリウムイオンは天然水における主成分の一つであるが、一般には 0. n~n mg/l 程度しか含まれない。カリウムは地殻中にはかなり多く存在するが、岩石中には溶けにくい形で存在し、水に溶けても再び固相に固定されやすい。肥料として重要であり、この方面からの供給も軽視できない。

カリウムの定量方法には炎光法と原子吸光法があるが、精度と再現性で原子吸光法がすぐれており、ここでは原子吸光法について述べる。

標準カリウム溶液 [0.1 mg K/ml, 標準カリウム原液 (1.0 mg K/ml) を水で正しく10倍にうすめる] 0~5 ml (Kとして0~10.0 mg/l) を段階的にメスフラスコ(100 ml) に正しくとり、水で定容とし、標準溶液系列^{注34)}をつくる。これを試料A又はBと共に、カリウム中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で波長 766.5 nm の吸光度を測定する^{注32)}。標準溶液系列から検量線を作成し^{注33)}、これから試料中のカリウム濃度 (K mg/l) を求める。

注 34) 1.23注31) の混合標準溶液系列を使用してもよい。この場合試料溶液に塩化ランタン溶液を同じ割合で加える。

備考21 カリウムが5 mg/l 以上の時は、試料を5 mg/l 以下になるように適当にうすめる。ただし濃度の高い時は波長 404.4 nm で吸光度を測定してもよい。

備考22 ナトリウムは妨害するが、還元炎を使用し、透過光を炎の下部を通過させることによって妨害を減少させることができる。なお精度を高めるためには、検水 10 ml につき塩化ナトリウム溶液 (4%) 1 ml を添加し、ナトリウムイオンの影響を一定にするとよい。この場合、検量線も同じ条件で作成しなくてはならない。

1.25 カルシウム (Ca)

カルシウムイオンは天然水における主成分の一つで、濃度範囲は一般には数 mg/l~数 100 mg/l である。主に岩石から溶出されるので、天然水中のカルシウムイオン濃度は地質的な要因が大きく影響する。花こう岩あるいはけい砂地域の水は 10 mg/l 以下、石灰岩、ドロマイト、石こうなどの分布する地域の水は 30~100 mg/l のカルシウムイオンを含む。カルシウムの溶解度は塩化物の形では大きいですが、炭酸塩の形では比較的小さく、水中の炭酸の分圧や温度の変化で溶出したり沈殿したりする。したがってカルシウムの炭酸水素塩や硫酸塩はスケール (かん石) 生成の原因となる。

カルシウムの定量方法には、EDTA 滴定法が一般的であるが、炎光法、原子吸光法も用い

られている。ここでは EDTA 滴定法と原子吸光法について述べる。EDTA 滴定法では、検水の pH を 13 以上としてマグネシウムイオンを沈殿させ、鉄、マンガン (II)、銅、亜鉛などの共存重金属イオンをシアン化カリウム、トリエタノールアミンでマスクングし、NN 指示薬を加え、EDTA 標準溶液で滴定する。原子吸光法では、検水に塩化ランタンを加えて共存成分の干渉を抑制し、吸光度を測定する。

1.25.1 EDTA 滴定法

試料 A 又は B 50 ml (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく取り、水で 100 ml にうすめる^{注35)}。水酸化カリウム溶液 (50 w/v%) 2 ml, シアン化カリウム溶液 (5%) 1 ml 及びトリエタノールアミン (1+3) 1 ml を加えよくかき混ぜる。これに NN 指示薬少量 (約 50 mg) を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定し、赤紫色から青色に変わった点を終点 (v_1 ml) とする^{注36)}。次式によって試料中のカルシウム濃度 (Ca mg/l) を求める。

$$\text{カルシウム濃度 (mg/l)} = 0.4008 \times v_1 \times \frac{1000}{V}$$

注 35) 検水に水酸化カリウム溶液を加える場合、マグネシウムイオンが存在すると水酸化マグネシウムを沈殿する。マグネシウム量が多いときはカルシウムイオンが吸着されるので、水を加えてマグネシウムイオンの濃度を低くする。

36) 滴定終点において、水酸化マグネシウムの沈殿に指示薬が吸着され、終点が見にくい時は終点近くで指示薬を少量追加すると見やすくなる。

1.25.2 原子吸光法

標準カルシウム原液 (1.0 mg Ca/ml) 0~2 ml (Ca として 0~20.0 mg/l) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、水で定容とした後、塩化ランタン溶液 (酸化ランタン 58 g を塩酸 500 ml に溶かし、水で 1 l にする) 10 ml を正しく加え標準溶液系列^{注37)}をつくる。これと試料 A 又は B のそれぞれ 10 ml に対して 1 ml の割合で塩化ランタン溶液を正しく加え、カルシウム中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で波長 422.7 nm の吸光度を測定する^{注32)}。標準溶液系列から検量線を作成し^{注33)}、これから試料中のカルシウム濃度 (Ca mg/l) を求める。

注 37) 1.23注31) の混合標準溶液系列を使用してもよい。

備考23 リン酸、硫酸及びアルミニウムの各イオンは妨害するが、ランタン塩の添加で抑制できる。マグネシウム 1000 mg/l 以上は負の誤差を与える。ナトリウム、カリウム及び硝酸イオンは 500 mg/l まで妨害しない。

1.26 マグネシウム (Mg)

マグネシウムイオンは天然水における主成分の一つで、濃度範囲は一般には数 mg/l から数

10 mg/l である。主に岩石から溶出され、花こう岩やけい砂地域の水は 5 mg/l 以下、ドロマイトやドロマイトに富んだ石灰岩地域の水は 10~50 mg/l のマグネシウムイオンを含む。一般にカルシウムイオンに比べて溶存量は少なく、Mg/Ca のモル比は 0.4~0.6 が大部分である。工場排水、海水の混入はマグネシウムイオンを増加させる。

マグネシウムの定量方法には EDTA 滴定法が一般的であるが、炎光法、原子吸光法も用いられている。ここでは EDTA 滴定法と原子吸光法について述べる。EDTA 滴定法では、検水の pH を 10 に調節し、共存重金属をシアン化カリウム、トリエタノールアミンでマスクングし、BT を指示薬として EDTA 標準溶液で滴定し、カルシウムとの含量を求め、先に滴定したカルシウムを差引いてマグネシウムを求める。原子吸光法では、検水に塩化ランタンを加えて共存成分の干渉を抑制し、吸光度を測定する。

1.26.1 EDTA 滴定法

試料 A 又は B 50 ml (V ml) をビーカー (200 ml) に正しく取り、緩衝溶液 (pH 10, 塩化アンモニウム 70.0 g をアンモニア水 570 ml に溶かし、水で 1 l とする) 5 ml, シアン化カリウム溶液 (5%) 1 ml, トリエタノールアミン (1+3) 1 ml 及び BT 指示薬 2, 3 滴を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定し赤色から完全な青色に変わる点を終点 (v_2 ml) とする。1.25.1 で求めたカルシウムの滴定値 (v_1 ml) を差引き、次式によって試料中のマグネシウム濃度 (Mg mg/l) を求める。

$$\text{マグネシウム濃度 (mg/l)} = 0.2432 \times (v_2 - v_1) \times \frac{1000}{V}$$

備考24 鉄 (III) イオンは BT 指示薬と反応して赤色キレートを生じ、終点が不明瞭になる。鉄 (II) イオンも滴定中に鉄 (III) イオンに酸化され妨害する。鉄 (III) イオンの妨害は検水を分取後、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 2 ml を加え、約 5 分間放置し、鉄 (III) イオンを鉄 (II) イオンに還元してから本文の操作を行うとよい。鉄 (II) イオンが特に多い場合は、BT 指示薬を滴定直前に加えてすばやく滴定するか、予備滴定を行った後、終点直前に指示薬を加えるとよい。

1.26.2 原子吸光法

標準マグネシウム原液 (1.0 mg Mg/ml) 0~2 ml (Mg として 0~20.0 mg/l) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、水で定容とした後、塩化ランタン溶液 (1.25.2 参照) 10 ml を加え、標準溶液系列^{注38)}をつくる。これと試料 A 又は B, それぞれ 10 ml に対して 1 ml の割合で塩化ランタン溶液を正しく加え、マグネシウム中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で波長 285.2 nm の吸光度を測定する^{注32)}。標準溶液系列から検量線を作成し^{注33)}、これから試料中のマグネシウム濃度 (Mg mg/ml) を求める。

注 38) 1.23注31) の混合標準溶液系列を使用してもよい。

備考25 2 mg/l 以上のアルミニウムは妨害するが、ランタン塩の添加で抑制できる。な

お、ナトリウム、カリウム及びカルシウムは 400 mg/l まで妨害しない。

1.27 硬 度 (Hardness)

硬度は水中のカルシウム及びマグネシウムの量を、これに相当する炭酸カルシウムの濃度 (CaCO_3 mg/l) で表示する。硬度は全硬度、カルシウム硬度、マグネシウム硬度に区分され、また場合によっては全硬度、炭酸塩硬度、非炭酸塩硬度に区分することもある。硬度はすべてカルシウム、マグネシウムの分析結果から計算で求める。

1.27.1 全 硬 度

全硬度は水中のカルシウム濃度 (Ca mg/l)、マグネシウム濃度 (Mg mg/l) を、それぞれ相当する炭酸カルシウム濃度 (CaCO_3 mg/l) に換算したものの和である。すなわち次式により計算で求める。

$$\text{全硬度 (mg/l)} = \text{Ca (mg/l)} \times 2.4972 + \text{Mg (mg/l)} \times 4.1122$$

備考26 全硬度 (CaCO_3 mg/l) をドイツ硬度 ($^\circ\text{dH}$) [試料 100 ml 中に酸化カルシウム (CaO) 1 mg を含む場合が 1°dH] に換算するには次式による。

$$\text{ドイツ硬度 (}^\circ\text{dH)} = \text{全硬度 (CaCO}_3 \text{ mg/l)} \times 0.056$$

備考27 非炭酸塩硬度及び炭酸塩硬度は、M-アルカリ度と全硬度の関係から、次のようにして求める。

M-アルカリ度 < 全硬度であれば

$$\text{非炭酸塩硬度} = \text{全硬度} - \text{M-アルカリ度}$$

M-アルカリ度 \geq 全硬度であれば

硬度はすべて炭酸塩硬度

1.27.2 カルシウム硬度

カルシウム硬度は水中のカルシウム濃度 (Ca mg/l) を炭酸カルシウム濃度 (CaCO_3 mg/l) に換算したもので、次式によって求める。

$$\text{カルシウム硬度 (CaCO}_3 \text{ mg/l)} = \text{Ca (mg/l)} \times 2.4972$$

1.27.3 マグネシウム硬度

マグネシウム硬度は水中のマグネシウム濃度 (Mg mg/l) を炭酸カルシウム濃度 (CaCO_3 mg/l) に換算したもので、次式によって求める。

$$\text{マグネシウム硬度 (CaCO}_3 \text{ mg/l)} = \text{Mg (mg/l)} \times 4.1122$$

1.28 シリカ (SiO₂)

シリカは天然水中に相当量含まれる成分で、濃度範囲は一般には数 mg/l～数 10 mg/l である。水中における存在状態は種々様々で、水中に懸濁している粘土粒子やプランクトンの一種であるけいそう(藻)などの不溶性シリカ、コロイド状シリカあるいはイオン状シリカとして存在する。水中のシリカは大部分がけい酸塩鉱物の分解、あるいは風化に由来する。一般に火山地帯の水はシリカ含有量が多く、石灰岩地帯の水は少ない。

シリカの定量方法には、全シリカについては重量法が、溶存シリカについては吸光光度法がある。吸光光度法には、酸性でモリブデン酸アンモニウムと反応して生成するけいモリブデン酸の黄色を測定するモリブデン黄法と、これを更に還元して生ずる青色を測定するモリブデン青法がある。後者は感度が良く、微量の場合の定量に適しているが、通常の天然水のシリカ濃度の範囲では前者が適している。ここではモリブデン黄法について述べる。なお全シリカと溶存シリカは、河川水など地表水ではかなりの開きが見られる場合があるが、地下水では一般にその差は非常に小さい。

試料A 50 ml (シリカとして 2.5 mg 以下) をビーカー (100 ml) に正しく取る。標準二酸化けい素原液(1.0 mg SiO₂/ml) 0～2.5 ml(SiO₂として 0～50.0 mg/l) を段階的にビーカー(100 ml) に正しく取り、水で 50 ml にうすめ標準溶液系列を作る。検水及び標準溶液系列に硫酸 (1+5) 1 ml 及びモリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) 2 ml を加え、よくかき混ぜる。10 分間放置して棕色を完成させた後、硫酸 (1+1) 1 ml を加えてかき混ぜ、吸収セル (1 cm) に移し、2 分間以内に空試験液を対照液として波長 420 nm 付近の吸光度を測定する。標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料中のシリカ濃度 (SiO₂ mg/l)^{注39)} を求める。

注 39) 測定値の表示には、比色シリカと明記する。

備考28 りん酸イオンは少量の時はりんモリブデン酸として黄色を呈し、大量の時はけいモリブデン酸の生成を妨害する。りん酸イオンの妨害を除去するには、普通にはけいモリブデン酸が最高着色に達してから、しゅう酸あるいは酒石酸を添加する方法が用いられるが、本法では上記よりもやや安定性のよい硫酸 (1+1) を添加する。この方法ではりん (P) として約 2 mg/l の妨害が除去できるが、硫酸 (1+1) を添加後、2 分を超えると吸光度が減少する。

備考29 鉄 (II) イオンは少量存在してもけいモリブデン酸を還元してモリブデン青を生成して妨害する。この妨害は酸化して鉄 (III) イオンとして除くが、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 の添加で 2 mg/l の鉄 (II) イオンが完全に酸化される。

備考30 鉄 (III) イオンは硫酸酸性で発色を行うので、10 mg/l 位までは妨害しない。

備考31 ふっ化物イオンが存在すると、けいモリブデン酸の最高呈色度に達する時間を遅くする。ふっ化物イオンの抑制剤として、ベリリウム塩かアルミニウム塩をふっ化物イオン量に対しモル比で 2 倍量を、モリブデン酸アンモニウムの添加前に加える。

備考32 硫化水素、還元性有機物は、鉄 (II) イオンと同様にけいモリブデン酸を還元してモリブデン青を生ずるので、あらかじめ過硫酸アンモニウムなどで酸化しておかなければな

らない。

1.29 リン酸イオン (PO_4^{3-})

リン酸イオンは天然水においては微量成分に属し、濃度範囲は一般には $0 \sim 0. n \text{ mg/l}$ 程度である。水中のリン酸イオンは、一部は岩石中に $0. n\%$ 程度含まれるりん灰石起源のものであり、一部は動植物体の分解によって生じた有機物起源のものである。りん酸塩は水の pH に応じ、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 H_3PO_4 の形をとる。 PO_4^{3-} は pH 9.4 以上にのみ存在し、pH 7.2 では HPO_4^{2-} と H_2PO_4^- が等量存在し、pH 4.4 では H_2PO_4^- のみが存在する。

リン酸イオンの定量には、弱酸性でモリブデン酸アンモニウムを加えてりんモリブデン酸を生成させ、これを塩化第一すずで還元して生ずるモリブデン青の吸光度を測定する方法が用いられる。試料 A を用いれば溶解性りん酸が、試料 D を用いれば全りん酸が定量できる。

試料 A 20 ml を共せん付比色管 (50 ml) に正しく取る。標準りん酸イオン溶液 [$0.05 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{ml}$ 、標準りん酸イオン原液 ($1.0 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{ml}$) を水で正しく 20 倍にうすめる] $0 \sim 2.4 \text{ ml}$ (PO_4^{3-} として $0 \sim 6.0 \text{ mg/l}$) を段階的に共せん付比色管 (50 ml) に正しく取り、水で 20 ml にうすめて標準溶液系列を作る。検水及び標準溶液系列にモリブデン酸アンモニウム溶液 [モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) 75 ml を、硫酸 (1+3) 400 ml 中にかき混ぜながら加え、最後に水を加えて 500 ml とする。濁りが生じた場合は使用できない] 2 ml を加え、振り混ぜながら塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 1 g を熱塩酸 10 ml に溶かし、水で 50 ml にうすめる。金属すずの小片を加え、かつ色びんに入れ、冷暗所に保存する) 0.1 ml を正しく加える。10~15 分間放置して呈色を完成させた後、吸収セル (1 cm) に移し、空試験液を対照液として波長 655 nm 付近の吸光度を測定する。標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料中のりん酸イオン濃度 ($\text{PO}_4^{3-} \text{ mg/l}$) を求める。

備考33 鉄 (III) イオンは約 40 mg/l 、亜硝酸イオンは 5 mg/l 以上存在すると妨害する。ひ素 (V) イオンはりん酸イオンと同様に呈色し、りん酸イオンの $1/20$ の存在で 4% の正誤差を与える。

1.30 ふっ化物イオン (F^-)

ふっ化物イオンは天然水では微量成分で、一般には $0.0 n \sim 0. n \text{ mg/l}$ 程度存在する。岩石、火山、温泉などから供給されるが、水中のカルシウムイオンと反応して難溶性のふっ化カルシウムを生成して沈殿する。温泉水、火山地帯の水 (例えば阿蘇山ろく)、花こう岩地帯の水 (例えば六甲山周辺) にはふっ素含量の多いものがある。

ふっ化物イオンの定量には従来、退色法 (例えばジルコニウム-アリザリン S 法、トリウム-ネオトリン法など) が用いられてきたが、最近ではふっ素量に応じて吸光度が増加するアリザリンコンプレキソン法が広く用いられている。この方法は、検水にランタンとアリザリンコンプレキソンの錯塩を加えると、ふっ化物イオンと反応して青色の複合錯体を生成するので、その吸光度を測定してふっ素を定量する方法である。ほかに機器分析法としてイオン電極法も近年用いられている。ここではアリザリンコンプレキソン法について述べる。

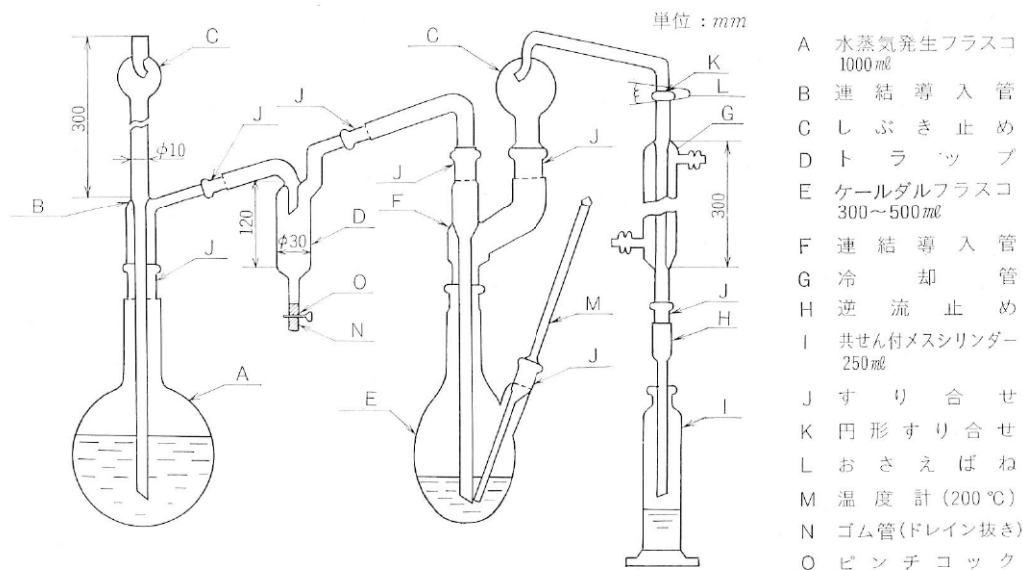
試料A 20 ml を共せん付比色管 (50 ml) に正しく取る。標準ふっ化物イオン溶液 (0.01 mg F⁻/ml, 標準ふっ化物イオン原液 (1.0 mg F⁻/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~2 ml (F⁻として 0~1.0 mg/l) を段階的に共せん付比色管 (50 ml) に正しく取り, 水で 20 ml にうすめて標準溶液系列を作る。検水及び標準溶液系列に, ランタンアリザリンコンプレキソン溶液 (市販のドータイトアルフツソンを水に溶かし, 10% 溶液として使用する。使用の都度調製する) 2 ml と, アセトン 8 ml を正しく加え振り混ぜる。1 時間放置して呈色を完成させた後, 吸収セル (1 cm) に移し, 空試験液を対照液として波長 610 nm 付近の吸光度を測定する。標準溶液系列から検量線を作成し, これから試料中のふっ化物イオン濃度 (F⁻ mg/l) を求める。

備考34 陰イオンの妨害はりん酸イオンを除いてほとんどないが, 陽イオンは鉄 (II, III) イオン, アルミニウムイオンが大きく妨害する。妨害イオンの最大許容量は第 V-4 表の通りで, これ以上の場合には蒸留操作を行い, 留出液について本文の操作を行う。

第V-4表 妨害イオンの最大許容量 (mg/l)

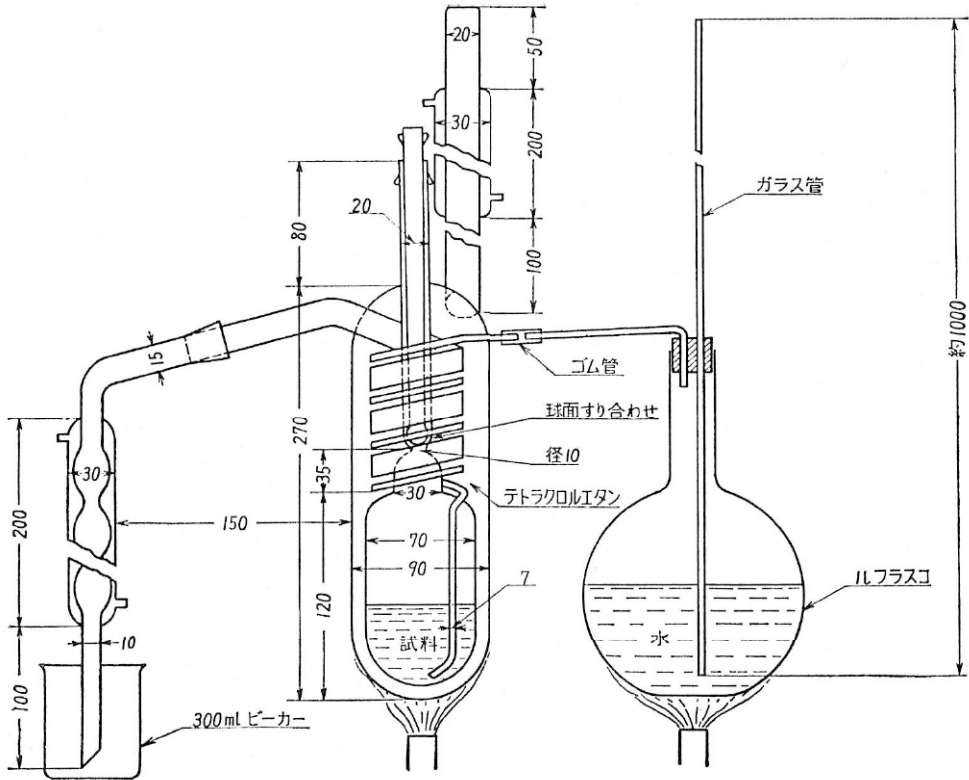
SO ₄ ²⁻	500	Al ³⁺	0.1
HCO ₃ ⁻	220	Ca ²⁺	200
Cl ⁻	1,000	Mg ²⁺	200
NO ₃ ⁻	200	Fe	5
PO ₄ ³⁻	2	NH ₄ ⁺	5
HPO ₄ ²⁻	0.5		

蒸留操作 試料の適当量 (F⁻として 0.1 mg 以上) を正しく蒸発ざらに取り, フェノールフタレイン指示薬を加え, 水酸化ナトリウム溶液 (10%) で微アルカリ性とする。加熱蒸発して約 30 ml に濃縮し, 水約 10 ml で蒸留フラスコ (第 V-7, 8 図) に洗い移す。更にりん酸約 1



第 V-7 図 蒸留装置の一例 (その 1)

単位 mm



第 V-8 図 蒸留装置の一例 (その 2)

ml, 過塩素酸約 40 ml を加える. 蒸留装置をすべて接続し, 加熱して蒸留を始め, 留出液を受器に受ける. 蒸留フラスコの外筒中のテトラクロルエタンが加熱によって煮沸し始めたなら水蒸気を通す. 留出液量は初めの留出液を含めて約 200 ml とし, この間の留出速度は毎分 3 ~ 5 ml とする. 留出液はメスフラスコ (250 ml) に移し, 水で定容とし, 試料溶液とする.

1.31 臭化物イオン (Br^-)

臭素は天然水中で臭化物イオンの形で存在する. 地殻の中には広く分布するが, その存在量はきわめて少なく, 天然水中にもきわめて微量しか存在しない. 海中には塩化物イオンの約 1/300, 65 mg/l 程度含まれている. 臭化物イオンは塩化物イオンと大体において行動を共にする.

臭化物イオンの定量には, 臭化物イオンが多い場合には容量法を用いるが, 一般には吸光度法が多く用いられる. 容量法は臭化物イオンと臭化物イオンを次亜塩素酸塩で臭素酸イオンと臭素酸イオンに酸化し, 過剰の次亜塩素酸塩を亜硫酸ナトリウムで分解した後, 酸性溶液

中でよう化カリウムを加え、臭素酸イオン、よう素酸イオンによってよう素を遊離させ、このよう素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する方法である。この場合、臭化物イオンとよう化物イオンの含量が滴定される。別に臭素水でよう化物イオンだけをよう素酸イオンに酸化し、上記と同様よう素を遊離してチオ硫酸ナトリウムで滴定し、よう化物イオン量を求め、これを先の含量から差引いて臭化物イオン量を求める。

吸光光度法は、試料を硫酸酸性とし、過マンガン酸カリウムを加え、よう化物イオンをよう素酸イオンまで酸化する時、微量の臭素が存在するとこの酸化が接触的に促進されることを利用した方法である。

1.31.1 容量法

試料A 400 ml をビーカー (500 ml) に取り、酸化カルシウムの小過剰を加えてかき混ぜ、1時間放置後、沓紙 (5種A) で沓過し、鉄、マンガン、有機物質を取り除く。最初の沓液約 50 ml は捨てる。

沓液 100 ml (V ml) (I^- , Br^- として共に 5 mg 以下) ずつを 2 個の共せん付三角フラスコ (300 ml) に正しく取り、1 個は保存しておく。検水の塩化物イオン量が 3.0 g になるように塩化ナトリウム (塩化物イオン 1 g は塩化ナトリウム 1.65 g に相当する) を添加して溶かし、メチルレッド指示薬 2, 3 滴を加えて、溶液が黄色から赤色に変わるまで塩酸 (1+1) を滴加して中和する。次亜塩素酸ナトリウム溶液 [水酸化ナトリウム溶液 (6.2%) に臭素を含まない塩素ガスを通じて飽和させる。使用の都度作る] 10 ml と塩酸 (1+1) 0.5 ml を加えた後、炭酸カルシウムを白濁する程度まで加える。約 8 分間弱く煮沸した後、注意して徐々にぎ酸ナトリウム溶液 (50 w/v%) 2 ml を加えて過剰の次亜塩素酸塩を還元する。更に 8 分間弱く煮沸した後、水で冷却し、触媒としてモリブデン酸ナトリウム溶液 (1%) 数滴を滴加し、よう化カリウム 1 g、硫酸 (1+4) 10 ml を加え、軽く振り混ぜて溶かし、密せんして暗所に 5 分間放置する。遊離したよう素を N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、溶液が淡黄色になったときに、でんぶん指示薬 2 ml を加えて滴定を続け、最後の 1 滴で青紫色が消失する点を終点 (v_1 ml) とする。水 100 ml について空試験を行い、空試験値 (v_2 ml) を求める。

先に保存しておいた共せん付三角フラスコ (300 ml) に、メチルレッド指示薬 2, 3 滴を加え、硫酸 (1+4) で黄色から赤色に変わるまで中和する。酢酸ナトリウム溶液 (酢酸ナトリウム・3 水塩 273 g を水に溶かし、1 l とする) 15 ml と酢酸 (1+7) 5 ml を加え、更に臭素水 (飽和) を溶液が淡黄色になるまで加え、5 分間放置する。過剰の臭素を還元するため、ぎ酸ナトリウム溶液 (50w/v%) を滴加して溶液を無色とし、更に 1 ml 過剰に加える^{注40)}。よう化カリウム 1 g と硫酸 (1+4) 10 ml を加え、軽く振り混ぜて溶かし、密せんして 5 分間暗所に放置した後、遊離したよう素を でんぶん指示薬を用い、N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で前と同様に適定し、滴定値 (v_3 ml) を求める。水 100 ml について空試験値 (v_4 ml) を求める。

先に求めた臭化物イオン+よう化物イオンの滴定値から、本操作の滴定値を差引き、臭化物イオン濃度 (Br^- mg/l) を次式によって求める。

$$\text{臭化物イオン濃度 (mg/l)} = 0.13317 \times [(v_1 - v_2) - (v_3 - v_4)] \times \frac{1000}{V}$$

また次式によってよう化物イオン濃度 (I^- mg/l) を求めることができる。

$$\text{よう化物イオン濃度 (mg/l)} = 0.21150 \times (v_3 - v_4) \times \frac{1000}{V}$$

注 40) ぎ酸ナトリウム溶液を加えた時、鉄の沈殿が生じたならば、ふっ化カリウム 0.5 g を加える。

1.31.2 吸光光度法 (接触反応法)

試料A 10 ml を共せん付比色管 (30 ml) に正しく取り、これによる化カリウム溶液 (よう化カリウム 1.31 g を水に溶かし、1 l とする。使用の都度作る) 1.0 ml と硫酸 (1+1) 0.7 ml を加えて混合し、 $15 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (室温が 15°C を超える時は $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$) の恒温水そうに浸して一定温度にする。あらかじめ恒温水そうで同じ温度にしておいた N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液 0.7 ml を比色管の壁を伝わらせて静かに加え、2, 3 回振り混ぜ、3分30秒間 (25°C の時は70秒間) 恒温水そうに浸して反応させる。所定の時間の数秒前に精製四塩化炭素^{注41)} 5 ml をスポイト付ピペットで迅速に加え、所定時間がきたら激しく30秒間振り混ぜて未反応のよう素を抽出する。溶液を分液漏斗 (50 ml) に移し、静置して分離した下層の四塩化炭素相を共せん付比色管 (30 ml) に移し入れ、これに水 5 ml, 硫酸第二鉄アンモニウム硝酸溶液 (1.21.2 参照) 1 ml とチオシアン酸第二水銀アルコール溶液 (1.21.2 参照) 0.5 ml をそれぞれ正しく加えて約1分間振り混ぜる。静置した後、だいたい色の水相を吸収セル (1 cm) に移し、水を対照液として波長 460 nm 付近の吸光度を測定する。

標準臭化物イオン溶液 [0.001 mg Br^-/ml , 標準臭化物イオン原液 (1.0 mg Br^-/ml) を水で正しく1000倍にうすめる] 0~1.5 ml (Br^- として0~0.15 mg/l) を段階的に共せん付比色管 (30 ml) に正しく取り、水で10 ml にうすめて標準溶液系列を作り、上記のよう化カリウム溶液及び硫酸 (1+1) を加える以降の操作を行って検量線を作る。これから試料中の見掛けの臭化物イオン濃度 (a mg/l) を求める。

塩化物イオンは少量でも吸光度を低下させるので、塩化物イオン単独 (0~20 mg/l の範囲) の標準溶液系列について上記と同様操作して検量線を作る。試料の塩化物イオン濃度からこの検量線で塩化物イオンの吸光度を求め、臭化物イオンの検量線からこの吸光度に相当する臭化物イオン濃度 (b mg/l) を求め、塩化物イオン共存時の真の臭化物イオン濃度 (Br^- mg/l) を次式によって求める。

$$\text{臭化物イオン濃度 (mg/l)} = a - b$$

注 41) 分液漏斗 (1 l) に四塩化炭素約 500 ml を入れ、硫酸 100 ml を加えて振り混ぜ、静置して下層の硫酸を捨てる。この操作をもう一度繰り返す。次に水約 200 ml と振り混ぜて下層の四塩化炭素相を別の分液漏斗 (1 l) に移す。次に水酸化ナトリウム溶液 (5%) 約 150 ml と振り混ぜて分離後、下層の四塩化炭素相を別の分液漏斗 (1 l) に移す。最後に水 200 ml で洗浄してから蒸留し、 77°C の留分を集める。

備考35 銀、水銀 (II)、硫化物、チオ硫酸、チオシアン酸などの各イオンは妨害するが、通常の天然水にはこれらの妨害イオンが含まれることはほとんどない。

1.32 よう化物イオン (I^-)

水中のよう素は、よう化物イオン (I^-) とよう素酸イオン (IO_3^-) の形で存在するものと思われる。よう素は地殻中にきわめて微量しか存在しない成分で、天然水中の存在量も一般にきわめて少なく、普通の表流水、地下水中に $0.000n \sim 0.0n \text{ mg/l}$ 程度、海水中に 0.06 mg/l 程度しか含まれない。よう素は生物の組織体に固定、濃集されやすい。石油・天然ガス付随水中には、しばしば海水の数 $100 \sim$ 数 1000 倍のよう素が濃集されている。

よう化物イオンの定量方法は、よう化物イオン濃度の比較的高い試料 (I^- として $0. n \text{ mg/l}$ 以上) に対しては、精度の高い容量法 (臭素水酸化法) を用い、一般表流水、地下水のようにきわめて微量のよう化物イオンを対象とする場合、高い感度の吸光光度法 (接触反応法) を用いる。容量法 (臭素水酸化法) は臭化物イオンの項で用いた方法をそのまま用いる (1.31.1 参照)。

吸光光度法 (接触反応法) は検水を硝酸酸性とし、チオシアン酸第二鉄イオンと亜硝酸イオンを加えると、チオシアン酸第二鉄イオンのだいたい色が、検水中のよう化物イオンによって接触的に退色するので、この反応を利用して、 0.001 mg/l 以上のよう化物イオンを定量する方法で、次に述べる。

試料A 9 ml (よう化物イオンとして 0.01 mg/l 以下、塩化物イオンとして 100 mg/l 以下) を共せん付比色管 (30 ml) に正しく取り、塩化ナトリウム溶液 ($20 \text{ g Cl}^-/\text{l}$, 塩化ナトリウム 32.270 g を再蒸留水に溶かして 1000 ml にうすめる) 1 ml を正しく加え、塩化物イオン濃度を約 2000 mg/l とする。これにチオシアン酸カリウム-亜硝酸ナトリウム混合溶液^{注42)} 1 ml を正しく加え、よく振り混ぜて $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温水そうに約 10 分間浸す。あらかじめ同じ恒温水そうで 60°C に保持しておいた硫酸第二鉄アンモニウム溶液 (1.21.2 参照) 2 ml を手早く正しく加え、数回振り混ぜて直ちに恒温水そうに浸す。振り混ぜたときから、タイマー又はストップウォッチで計時し、正しく 30 分間後、吸収セル (1 cm) に移し、水を対照液として波長 460 nm 付近の吸光度を測定する。

標準よう化物イオン溶液 [$0.0001 \text{ mg I}^-/\text{ml}$, 標準よう化物イオン原液 ($1.0 \text{ mg I}^-/\text{ml}$) を水で正しく 10000 倍にうすめる] $0 \sim 0.9 \text{ ml}$ (I^- として $0 \sim 0.01 \text{ mg/l}$) を段階的に共せん付比色管 (30 ml) に正しく取り、水で 9 ml に正しくうすめて標準溶液系列を作る。上記と同様操作して検量線を作成し、これからよう化物イオン濃度 ($I^- \text{ mg/l}$) を求める。

注 42) チオシアン酸カリウム 9.72 g を水に溶かして 1 l にうすめ、 $N/10$ 硝酸銀標準溶液で標定し、 $0.1M$ としたものと、亜硝酸ナトリウム 0.966 g を水に溶かし、正しく 1 l にうすめたものを、それぞれ別のかつびんに入れて保存し、使用の都度等量を混ぜ合せ、水で正しく 10 倍にうすめる。

備考36 検水中のよう化物イオン濃度が $0.01 \sim 0.1 \text{ mg/l}$, 塩化物イオン 100 mg/l 以上の場合は、反応温度を $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 反応時間を 25 分間とし、標準溶液系列を $0 \sim 0.10 \text{ mg I}^-/\text{l}$ とする。

備考37 天然水中に存在する通常のイオンはほとんど妨害しない。硝酸イオン 1000 mg/l , 硫酸イオン 300 mg/l が共存しても妨害はない。水銀 (I, II) イオンは著しい影響を与える

が、本法のように塩化物イオン 2000 mg/l を共存させれば、0.01 mg/l 程度存在しても影響しない。

1.33 硫化物イオン (S²⁻)

硫化物イオンは普通水中では硫化水素 (H₂S) の形で存在するが、一般の天然水では検出されることは少ない。温泉など特殊な場合を除いて、水中の硫化水素は酸素の欠乏した還元状態で、硫酸還元細菌の作用により硫酸イオンが還元されて生ずる。すなわち、硫酸イオンと有機物の多い下水や工場排水が混入すると、有機物の分解で酸素が欠乏し、硫酸イオンが還元されて硫化水素を生じやすい。硫化水素は大気に触れると逸散しやすく、特有の臭気のため微量でも感知され、又有害である。

硫化物イオンは採水直後に定量するか、検水に酢酸亜鉛を加え、硫化亜鉛として固定し、実験室に持帰って定量する。硫化物イオンが微量の場合は *p*-フェニレンジアミン吸光光度法を用いる。この方法では、硫化物イオンが鉄 (III) イオンの共存で、*p*-フェニレンジアミンと反応して生ずる赤紫色の吸光度を測定する。0.5 mg/l 以上の場合はよう素滴定法を用いる。この方法は酸性でよう素標準溶液を加えて硫化物イオンを酸化し、過剰のよう素をでんぶんを指示薬としてチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。ここではよう素滴定法について述べる。

試料 I を激しく振り混ぜ、沈殿物を十分に混合し、その 100 ml (V ml, 硫化物イオンとして 1.5 mg 以下) を三角フラスコ (300 ml) に正しく分取する。これに N/100 よう素標準溶液 10 ml を正しく加え、素早く塩酸 10 ml を加え、直ちに N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。終点近くででんぶん指示薬 2 ml を加え、青紫色が消えた点を終点 (v₁ ml) とする。別に空試験として水約 100 ml を三角フラスコ (300 ml) に取り、前記と同様に操作してチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、滴定値 (v₂ ml) を求める。次式によって硫化物イオン濃度 (S²⁻ mg/l) を算出する。

$$\text{硫化物イオン濃度 (mg/l)} = 0.1603 \times (v_2 - v_1) \times \frac{1000}{V}$$

1.34 残留塩素

残留塩素は水中に溶存する遊離塩素及びクロラミンのような結合型有効塩素で、これらは消毒用として加えられた塩素ガスあるいはさらし粉などの有効塩素が原因となって存在するものである。

残留塩素の定量には *o*-トリジン法が用いられる。この方法は、検水に *o*-トリジン溶液を加えると残留塩素量に応じてうすい黄色を呈する反応に基づく。

共せん付比色管 (100 ml) に *o*-トリジン溶液 [*o*-トリジン・2 塩酸塩 1.35 g を水 500 ml に溶かし、塩酸 (1+3) 500 ml 中にかき混ぜながら加える。かっ色びんに入れ、冷暗所に保存する] 5 ml を正しく入れ、次いで採取直後の試料 95 ml を加えて混ぜ合わせる。5 分後に塩素標準呈色溶液系列^{注48)}と比較して見掛けの残留塩素濃度 (Cl mg/l) を求める。空試験として別の共せん付比色管 (100 ml) に採取直後の試料 95 ml を取り、亜硫酸ナトリウム溶液

(1%)0.5 ml を加えて振り混ぜ、続いて *o*-トリジン溶液 5 ml を正しく加えて振り混ぜ、この溶液の呈色を塩素標準呈色溶液系列と比較して対応する残留塩素濃度 (Cl mg/l) を求め、先に求めた見掛けの残留塩素量を補正し、真の残留塩素濃度 (Cl mg/l) を求める。

注 43) 塩素標準呈色溶液系列は市販されているが、次のようにして作成してもよい。

まず緩衝溶液を作成する。あらかじめ 110°C で乾燥し、デシケーター中で放冷したりん酸水素二ナトリウム 22.86g と、りん酸二水素一カリウム 46.14 g を二酸化炭素を含まない水に溶かして 1 l とし、数日間静置し、沈殿が析出した場合は汙過する。この溶液 400 ml を取り、二酸化炭素を含まない水で 2 l とする。pH は 6.5 である。

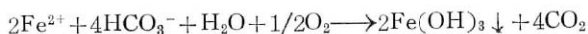
次にクロム酸カリウム-重クロム酸カリウム溶液を次によって作成する。クロム酸カリウム 4.65 g と重クロム酸カリウム 1.55 g を緩衝溶液で溶かし、100 ml とする。最後に上記 2 液を第 V-5 表に示す割合で共せん付比色管 (100 ml) に取り、よく振り混ぜ、該当する塩素濃度 (Cl mg/l) を表示する。この標準溶液は暗所に保存し、沈殿物が生じた場合は新たに調製する。

第V-5表 残留塩素標準比色液

塩素対 応濃度 (mg Cl/l)	クロム酸カリウム・ 重クロム酸カリウム 溶液 (ml)	りん酸塩 緩衝液 (ml)	塩素対 応濃度 (mg Cl/l)	クロム酸カリウム・ 重クロム酸カリウム 溶液 (ml)	りん酸塩 緩衝液 (ml)
0.01	0.1	99.9	0.70	7.0	93.0
0.02	0.2	99.8	0.80	8.0	92.0
0.05	0.5	99.5	0.90	9.0	91.0
0.07	0.7	99.3	1.00	10.0	90.0
0.10	1.0	99.0	1.5	15.0	85.0
0.15	1.5	98.5	2.0	19.7	80.3
0.20	2.0	98.0	3.0	29.0	71.0
0.25	2.5	97.5	4.0	39.0	61.0
0.30	3.0	97.0	5.0	48.0	52.0
0.35	3.5	96.5	6.0	58.0	42.0
0.40	4.0	96.0	7.0	68.0	32.0
0.45	4.5	95.5	8.0	77.5	22.5
0.50	5.0	95.0	9.0	87.0	13.0
0.60	6.0	94.0	10.0	97.0	3.0

1.35 鉄 (Fe)

鉄は天然水における主成分ではないが、水質の点で重要な成分である。水中における鉄の濃度範囲は一般には 0.0n~0.n mg/l 程度であるが、ガス田地帯や有機物の多い地層の水は有機物の分解で還元状態となり、発生した二酸化炭素や有機酸の作用で鉄が溶出するため、数 mg/l~数 10 mg/l に達することもある。水中における鉄イオンは鉄 (II)、鉄 (III) イオンの形で存在する。通常鉄 (III) イオンは不安定で、速やかに水酸化鉄 (III) として沈殿するため、大部分は鉄 (II) イオンの形で存在する。鉄 (II) イオンも酸素の存在では不安定であり、次のように変化する。



この反応は水が強い還元状態におかれると逆に進行し、大量の鉄(Ⅱ)イオンを含むようになる。

水中において鉄はイオン状のほか、懸濁状態(水酸化第二鉄のコロイド、粘土粒子など)、有機酸鉄(フミン酸鉄など)の形でも存在する。又鉄バクテリアは水中の鉄を体内に濃縮する。

鉄 0.3 mg/l 以上を含む水は、厚生省令による水質基準では飲用不適とされている。工業用水では用途により巾はあるが、製紙、食品、醸造工業などでは鉄に対する許容量は非常に小さい。

鉄の定量には、*o*-フェナントロリン吸光光度法と原子吸光法が用いられる。鉄(Ⅱ)、(Ⅲ)イオンは、試料の採取直後に *o*-フェナントロリン吸光光度法で定量する。*o*-フェナントロリン-鉄(Ⅱ)の呈色は数日間安定なので、現地で呈色させ、実験室で吸光度を測定することができる。溶存鉄イオンは試料B、全鉄は試料Eを用い、*o*-フェナントロリン吸光光度法又は原子吸光法で定量する。

1.35.1 鉄(Ⅱ)イオン(Fe²⁺)

採取直後の試料 20 ml (Fe²⁺として0.1 mg以下)を共せん付比色管(50 ml)に正しく取る。標準鉄溶液[0.1 mg Fe/ml、標準鉄原液(1.0 mg Fe/ml)を水で正しく10倍にうすめる]0~1 ml (Feとして0~5.0 mg/l)を段階的に共せん付比色管(50 ml)に正しく取り、塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%)1 mlを加え、水で20 mlにうすめて振り混ぜ、標準溶液系列を作る。検水及び標準溶液系列に、*o*-フェナントロリン溶液(*o*-フェナントロリン塩酸塩・1水塩1gを水800 mlに溶かす)1.0 ml、緩衝溶液(pH 4.6、酢酸ナトリウム68.1gを酢酸28.9 mlを入れた水に溶かし、水で1 lとする)2.0 mlを加え、水で25 mlとして振り混ぜる。30分間放置して呈色を完成させた後、吸収セル(1 cm)に移し、空試験液を対照液として波長520 nm付近で吸光度を測定する。標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料中の鉄(Ⅱ)イオン濃度(Fe²⁺ mg/l)を求める。

1.35.2 溶存鉄イオン及び鉄(Ⅲ)イオン

採取直後の試料あるいは試料B 20 mlを共せん付比色管(50 ml)に正しく取り、塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%)1.0 mlを加えて振り混ぜる。次いで*o*-フェナントロリン溶液(1.35.1参照)1.0 ml、緩衝溶液(pH 4.6, 1.35.1参照)2.0 mlを加え、水で25 mlとして振り混ぜる。30分間放置して呈色を完成させた後、吸収セル(1 cm)に移し、空試験液を対照液として波長520 nm付近の吸光度を測定する。1.35.1の検量線から試料中の溶存鉄イオン〔鉄(Ⅱ)イオン+鉄(Ⅲ)イオン〕濃度(mg/l)を求める。これから鉄(Ⅱ)イオン濃度(Fe²⁺ mg/l)を差引いて鉄(Ⅲ)イオン濃度(Fe³⁺ mg/l)を求める。

1.35.3 全鉄

試料E 20 mlを共せん付比色管(50 ml)に正しく取り、以下1.35.2と同様に操作する。ただし緩衝溶液(pH 4.6)の添加量は3.0 mlとする、1.35.1の検量線から全鉄濃度^{注4)}(total Fe mg/l)を求める。

注 44) 試料Eは原試料 100 ml に対し塩酸 2 ml を添加しているので、測定値を 1.02 倍する。

1.35.4 溶存鉄イオン及び全鉄（原子吸光法）

標準鉄溶液（0.1 mg Fe/ml, 1.35.1 参照）0～5 ml（Fe として 0～5 mg/l）を段階的にメスフラスコ（100 ml）に正しく取り、塩酸（1+100）で定容とし、標準溶液系列^{注45)}を作る。これを試料B（溶存鉄イオン）及び試料E（全鉄）と共に、鉄中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置（空気-アセチレンフレーム）で波長 248.3 nm の吸光度を測定する^{注46)}。標準溶液系列から検量線を作成し^{注47)}、これから試料中の溶存鉄イオン濃度(Fe mg/l)及び全鉄濃度^{注44)} (mg/l)を求める。

注 45) 鉄、マンガンの混合標準溶液系列を作成し、共通に利用してもよい。混合標準溶液系列の一例を示すと、濃度範囲は各 0～5.0mg/l とする。まず鉄、マンガンの標準原液(1.0 mg/ml)を用いて混合標準原液（10 mg/l）を作成し、次にこの原液を適宜塩酸（1+100）で希釈して上記濃度範囲の混合標準溶液系列を作成する。

46) 濃度の高い場合はスケールアウトするので、パーナー角度を変え、感度を落して測定する。

47) 検量線は使用のつど作成する。

1.36 マンガン (Mn)

マンガンイオンは鉄と同様に、天然水における主成分ではないが、水質における重要な成分である。水中における濃度範囲は一般には 0.0n～0.n mg/l 程度であるが、還元状態の水では数 mg/l 存在することもある。マンガンイオンは pH, Eh の変化で沈殿したり、逆に溶出したりする。

厚生省令による水質基準では 0.3 ppm を超えてはならないと規定されているが、この基準より更に厳しい答申（0.05 ppm 以下）が現在出されている。工業用水においては鉄以上の低濃度が要求されている。

マンガンの定量方法には、検水を硫酸酸性で加熱濃縮して塩化物イオンを除き、過よう素酸カリウムでマンガンを通マンガン酸イオンに酸化し、その吸光度を測定する方法、ホルムアルドキシムと塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を作用させて呈色する赤かっ色のマンガン-ホルムアルドキシム錯塩の吸光度を測定する方法及び原子吸光法がある。ここでは精度がよく、操作の簡便な原子吸光法を述べる。この方法は 0.05 mg/l 以上の場合は検水を直接、0.05 mg/l 未満の場合はピロリジンチオカルバミン酸-マンガンキレートで MIBK で抽出し、MIBK 相を原子吸光分析装置で吸光度を測定する。試料Bで溶存マンガンイオン、試料Eで全マンガンを定量する。

1.36.1 直接原子吸光法

標準マンガン溶液 [0.1 mg Mn/ml, 標準マンガン原液-I (1.0 mg Mn/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0～5 ml (Mn として 0～5.0 mg/l) を段階的にメスフラスコ(100 ml) に正しく取り、塩酸（1+100）で定容とし、標準溶液系列^{注48)}を作る。これと試料B（溶存マンガンイオン）及び試料E（全マンガン）をともにマンガン中空陰極ランプを用いた原子吸光分析

装置（空気-アセチレンフレーム）で、波長 279.5 nm で吸光度を測定する^{注46)}。標準溶液系列から検量線を作成し^{注47)}、これから試料中の溶存マンガンイオン濃度（Mn mg/l）及び全マンガン濃度（Mn mg/l）^{注49)}を求める。

注 48) 1.35.4 注45) の混合標準溶液系列を使ってもよい。

49) 試料Eは原試料 100 ml に対し、塩酸 2 ml を添加しているので、測定値を 1.02 倍する。

備考38 鉄 25 mg/l 以上、マグネシウム 100 mg/l 以上の存在は、マンガン 0.5 mg/l 以上を含むときに正の誤差を与える。

1.36.2 キレート抽出原子吸光法

試料B（溶存マンガンイオン）及び試料E（全マンガン）の各 50 ml をメスフラスコ（100 ml）に正しく取る。標準マンガン溶液〔0.001 mg Mn/ml, 標準マンガン原液-I（1.0 mg Mn/ml）を水で正しく 1000 倍にうすめる〕0~2.5 ml（Mn として 0~0.05 mg/l）を段階的にメスフラスコ（100 ml）に取り、水で約 50 ml にうすめて標準溶液系列を作る。試料及び標準溶液系列に BCG 指示薬 2 滴を加え、塩酸（1+40）を滴加して黄緑色とし、pH を約 4.0 に調節する。ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム溶液（以下 APDC と略記）（4%）10 ml を加え振り混ぜる（pH はほぼ 6.0 になる）。MIBK 10 ml を正しく加え、2 分間振り混ぜる。静置して MIBK 相を分離させ、水を加え、MIBK 相がメスフラスコ（100 ml）の口に届くようにする。これらの MIBK 相をマンガン中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置（空気-アセチレンフレーム）で、波長 279.5 nm の吸光度を測定する^{注46)}。標準溶液系列から検量線を作成し^{注47)}、これから試料中の溶存マンガンイオン濃度（Mn mg/l）及び全マンガン濃度（Mn mg/l）^{注49)}を求める。

1.37 銅（Cu）

銅は天然水中では微量成分で、通常の濃度範囲は 0.00n~0.n mg/l であり、これ以上の存在は工場排水、鉱山廃水などによる汚染を意味する。銅は有害成分であり、厚生省令による水質基準では 1.0 mg/l を超えてはならないと規定されている。

銅の定量には吸光光度法（ジエチルジチオカルバミン酸-酢酸ブチル抽出法）、ポーログラフ法及び原子吸光法が用いられる。ここでは操作が簡便で精度のよい原子吸光法について述べる。溶存銅 0.01 mg/l 以上の試料はそのまま、0.01 mg/l 以下の試料はピロリジンジチオカルバミン酸銅キレートを MIBK で抽出し、MIBK 相を原子吸光分析装置で吸光度を測定する。この抽出液は銅のほか、鉛、亜鉛、カドミウムの各イオンの定量に用いることができる。

1.37.1 直接原子吸光法

標準銅溶液〔0.01 mg Cu/ml, 標準銅原液-I（1.0 mg Cu/ml）を水で正しく 100 倍にうすめる〕0~20 ml（Cu として 0~2.0 mg/l）を段階的にメスフラスコ（100 ml）に正しく取り、水で定容とし、標準溶液系列^{注50)}を作る。これを試料Bとともに、銅中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置（空気-アセチレンフレーム）で波長 324.8 nm の吸光度を測定する^{注46)}。標

標準溶液系列から検量線を作成し^{注47)}、これから試料中の溶存銅濃度 (Cu mg/l) を求める。

注 50) 標準溶液系列は銅、鉛、亜鉛の混合標準溶液系列を作成し、各成分の測定に共通して使用してもよい。標準溶液系列の一例を示すと、各成分の濃度範囲は 0~2.0mg/l とする。まず、各元素の標準原液 (1.0 mg/ml) を用いて混合標準原液 (Cu, Pb, Zn とも 5.0mg/l) を作成し、次にこの原液を適宜塩酸 (1+100) で希釈して上記濃度範囲の混合標準溶液系列を作成する。

1.37.2 キレート抽出原子吸光法

試料 B 100 ml (Cu として 0.001 mg 以下) をメスフラスコ (200 ml) に正しく取る。標準銅溶液 [0.001 mg Cu/ml, 標準銅原液-I (1.0 mg Cu/ml) を水で正しく 1000 倍にうすめる] 0~1.0 ml (Cu として 0~0.01 mg/l) を段階的にメスフラスコ (200 ml) に正しく取り、水で約 100 ml にうすめて標準溶液系列を作る。試料及び標準溶液系列に BPB 指示薬 2 滴を加え、水酸化ナトリウム溶液 (10%) を滴加して青色とする。塩酸 (1+40) を滴加して無色とし、更に過剰に 2.0 ml を加える。APDC 溶液 (1%) 2.5 ml に加え振り混ぜる。MIBK 10 ml を正しく加え、激しく 1 分間振り混ぜる。静置して MIBK 相を分離し、水を加えて MIBK 相がメスフラスコ (200 ml) の口に届くようにする。これらの MIBK 相を銅中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で、波長 324.8 nm の吸光度を測定する^{注46)}。標準溶液系列から検量線を作成し^{注47)}、これから試料中の溶存銅濃度 (Cu mg/l) を求める。

1.38 鉛 (Pb)

鉛は天然水中では微量成分で、通常の濃度範囲は 0.00n mg/l 程度であり、これ以上の存在は汚染を意味する。鉛は人間に対し累積性毒物で、厚生省令による水質基準では 0.1 ppm を超えてはならないと規定されている。

鉛の定量には吸光度法 (ジチゾン-四塩化炭素抽出法)、ポーラログラフ法及び原子吸光法が用いられる。ここでは操作が簡便で精度のよい原子吸光法について述べる。溶存鉛 0.02 mg/l 以上の試料はそのまま、0.02 mg/l 以下の試料はピロリジンジチオカルバミン酸-鉛キレート を MIBK で抽出し、MIBK 相を原子吸光分析装置で吸光度を測定する。

1.38.1 直接原子吸光法

標準鉛溶液 [0.01 mg Pb/ml, 標準鉛原液-II (1.0 mg Pb/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~20 ml (Pb として 0~2.0 mg/l) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、水で定容とし、標準溶液系列^{注51)}を作る。これを試料 B とともに、鉛中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で波長 217.0 nm の吸光度を測定する^{注46)}。標準溶液系列から検量線を作成し^{注47)}、これから試料中の溶存鉛濃度 (Pb mg/l) を求める。

注 51) 1.37.1 注50) の混合標準溶液系列を使用してよい。

1.38.2 キレート抽出原子吸光法

試料 B 100 ml (鉛として 0.002 mg 以下) をメスフラスコ (200 ml) に正しく取る。標準鉛溶液 [0.002 mg Pb/ml, 標準鉛原液-II (1.0 mg Pb/ml) を水で正しく 500 倍にうすめる] 0~1 ml (Pb として 0~0.02 mg/l) を段階的にメスフラスコ (200 ml) に正しく取り、水で約 100 ml にうすめて標準溶液系列を作る。以下 1.37.2 に準じて操作し、鉛中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で、波長 217.0 nm の吸光度を測定する^{注46)}。標準溶液系列から検量線を作成し^{注47)}、これから試料中の溶存鉛濃度 (Pb mg/l) を求める。

1.39 亜鉛 (Zn)

亜鉛は天然水中では微量成分で、通常の濃度範囲は 0.00n~0.n mg/l で、重金属の中では一番多量に含まれる。厚生省令による水質基準では 1.0 ppm を超えてはならないと規定されている。

亜鉛の定量には、吸光光度法 (ジチゾン-四塩化炭素抽出法)、ポーラログラフ法及び原子吸光法が用いられる。ここでは、操作が簡便で精度のよい原子吸光法について述べる。

標準亜鉛溶液 [0.01 mg Zn/ml, 標準亜鉛原液 (1.0 mg Zn/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~20 ml (Zn として 0~2.0 mg/l) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、水で定容とし標準溶液系列^{注52)}を作る。これを試料 B とともに、亜鉛中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で、波長 213.8 nm の吸光度を測定する。標準溶液系列から検量線を作成し^{注47)}、これから試料中の溶存亜鉛濃度 (Zn mg/l) を求める。

注 52) 1.37.2 注50) の混合標準溶液系列を使用してもよい。

1.40 カドミウム (Cd)

カドミウムは天然水中では微量成分で、通常の濃度範囲は 0.00n mg/l 以下である。カドミウムイオンの分析値が高い場合は、ほとんどが鉱山廃水、工場排水からの汚染に起因する。イタイイタイ病の原因とされ、人間に対し累積性毒物であり、厚生省令による水質基準では暫定的に 0.01 ppm 以下と規定されている。

カドミウムの定量には吸光光度法 (ジチゾン-四塩化炭素抽出法)、ポーラログラフ法及び原子吸光法が用いられる。ここでは操作が簡便で精度のよい原子吸光法について述べる。この方法は試料に APDC を加えてキレートを作り、MIBK で抽出し、MIBK 相を原子吸光装置で吸光度を測定する。

試料 B 100 ml (カドミウムとして 0.0025 mg 以下) をメスフラスコ (200 ml) に正しく取る。標準カドミウム溶液 [0.0005 mg Cd/ml, 標準カドミウム原液-II (1.0 mg Cd/ml) を水で正しく 2000 倍にうすめる] 0~5 ml (Cd として 0~0.025 mg/l) を段階的にメスフラスコ (200 ml) に正しく取り、水で約 100 ml にうすめて標準溶液系列を作る。以下 1.37.2 に準じて操作し、カドミウム中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で、波長 228.8 nm の吸光度を測定する^{注46)}。標準溶液系列から検量線を作成し^{注47)}、

これから試料中の溶存カドミウム濃度 (Cd mg/l) を求める。

1.41 水質解析法 (分析値のダイアグラム表示法)

河川水及び地下水は流動する過程で種々の物質を溶解するが、接触する岩石、土壌の種類及び溶解度、接触時間、水温、水の性質 (pH、二酸化炭素量など) によって、種々の成分の溶解度が異なり、したがって水質が異なる。又温泉水、鉱山廃水、海水、工場排水、都市下水の混入なども水質に大きな影響をもたらす。

このように水質に影響する要因は多数あるが、分析値を基礎としてダイアグラムを作成し、水質の解析、分類などを行うことが非常に多く、又重要である。ここでは代表的なダイアグラムでの表示法と解析法について述べる。

1) 分析値のミリグラム当量への換算

ダイアグラムに表示する場合、単位は mg/l でなく mg 当量/l に換算して作図を行う。mg/l から mg 当量/l への換算は次の換算係数を乗ずる。

成分	換算係数	成分	換算係数
Cl ⁻	0.0282	Ca	0.0499
SO ₄ ²⁻	0.0208	Mg	0.0822
アルカリ度 (CaCO ₃ mg/l)	0.0200	Na	0.0435
HCO ₃ ⁻	0.0164	K	0.0256
CO ₃ ²⁻	0.0333	Fe(II)	0.0358
NO ₃ ⁻	0.0161	Mn	0.0364

2) キーダイアグラム (Key-diagram)

陰イオンはアルカリ度 (HCO₃⁻+CO₃²⁻)—Cl⁻+SO₄²⁻、陽イオンは Ca+Mg—Na+K の 4 成分系の組合わせとし、次式によって各成分の百分比 (%) を計算する。

$$\text{アルカリ度}\% = \text{アルカリ度} / (\text{アルカリ度} + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}) \times 100$$

$$(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})\% = 100\% - \text{アルカリ度}\%$$

$$(\text{Ca} + \text{Mg})\% = (\text{Ca} + \text{Mg}) / (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na} + \text{K}) \times 100$$

$$(\text{Na} + \text{K})\% = 100\% - (\text{Ca} + \text{Mg})\%$$

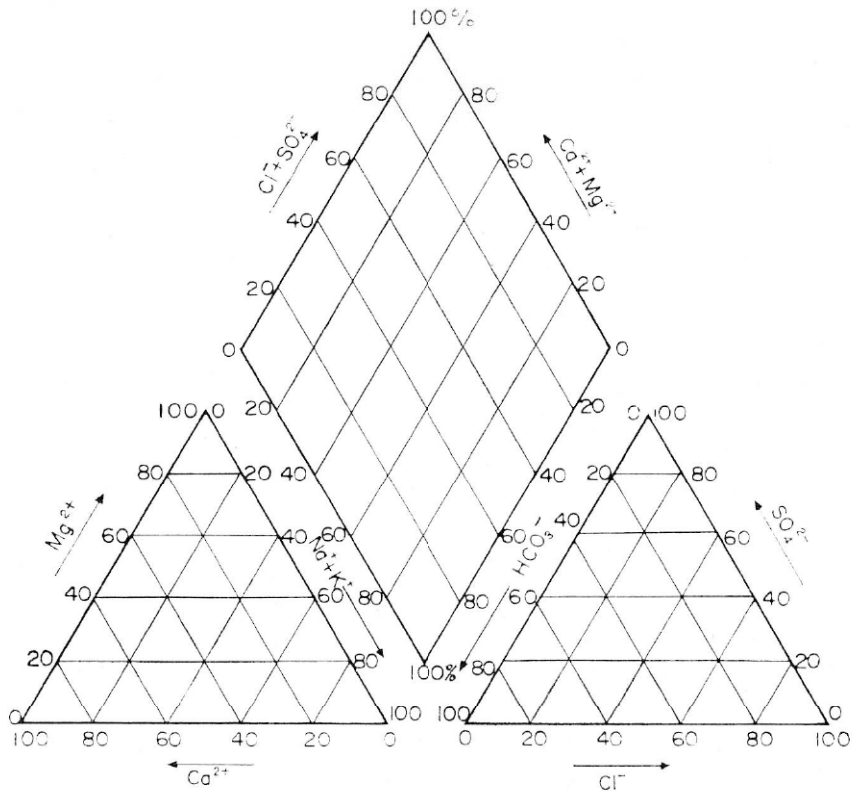
次に三角グラフを用いて第 V-9 図のような菱形のダイアグラムを作成し、上下端を 100%、左右両端を 0% とし、各辺をそれぞれ 5 等分して 20~80% の点に目盛をつける。そして各成分の配置を図のようにする。

ダイアグラムへのプロットは、陰イオン、陽イオン各 1 成分の百分比がダイアグラム上で交差する点とする。例えばアルカリ度が 40%、Ca+Mg が 80% の場合、アルカリ度 40% と Cl⁻+SO₄²⁻ 60% を結ぶ線と、Ca+Mg 80% と Na+K 20% を結ぶ線の交差する点にこの試料はプロットされる。

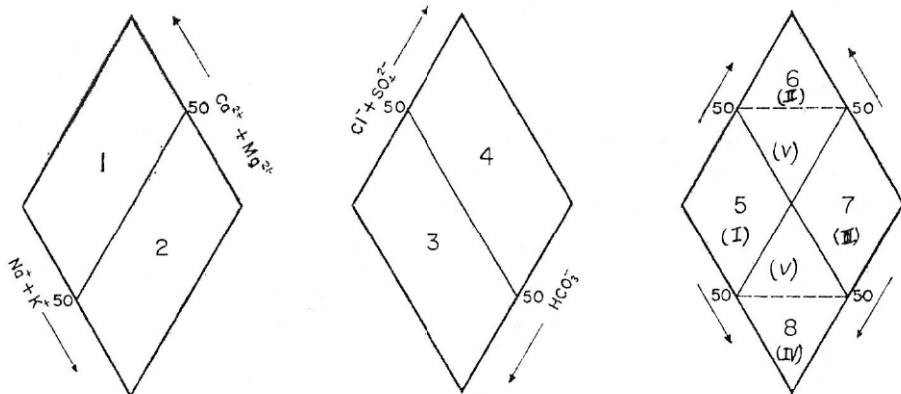
キーダイアグラムはその位置によって第 V-10 図のように五つのブロックに分けられ、各ブロックは次のような水質のタイプ (型) に分けられる。

① 炭酸カルシウム型 (I)

Ca(HCO₃)₂ 又は Mg(HCO₃)₂ 型の水質組成で、我が国の被圧地下水は大半がこの型に入る。石灰岩地帯などの地下水は典型的にこの型を示す。



第 V-9 図 キーダイアグラム (Key-diagram)



1. $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+$
2. $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ + \text{K}^+$
3. $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$
4. $\text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$
5. Carbonate hardness type
6. Noncarbonate hardness type
7. Noncarbonate alkali type
8. Carbonate alkali type

第 V-10 図 キーダイアグラムによる水質の分類

② 非炭酸カルシウム型 (II)

CaCl_2 又は CaSO_4 型の水質組成で、温泉水、鉱泉水及び化石水などがこの型に入る。一般の河川水、地下水では特殊であり、温泉水や工場排水などの汚染が考えられる。

③ 非炭酸ナトリウム型 (III)

主に NaCl 型の水質組成で、海水及び海水に汚染された地下水と温泉水の一部などがこの型に入る。

④ 炭酸ナトリウム型 (IV)

主に NaHCO_3 型の水質組成で、停滞的な環境にある地下水（第三紀層の地下水や化石水など）がこの型に入る。

⑤ その他 (中間型) (V)

①～④の中間的な水質組成で、河川水、伏流水及び自由地下水などにこの型に入るものが多い。

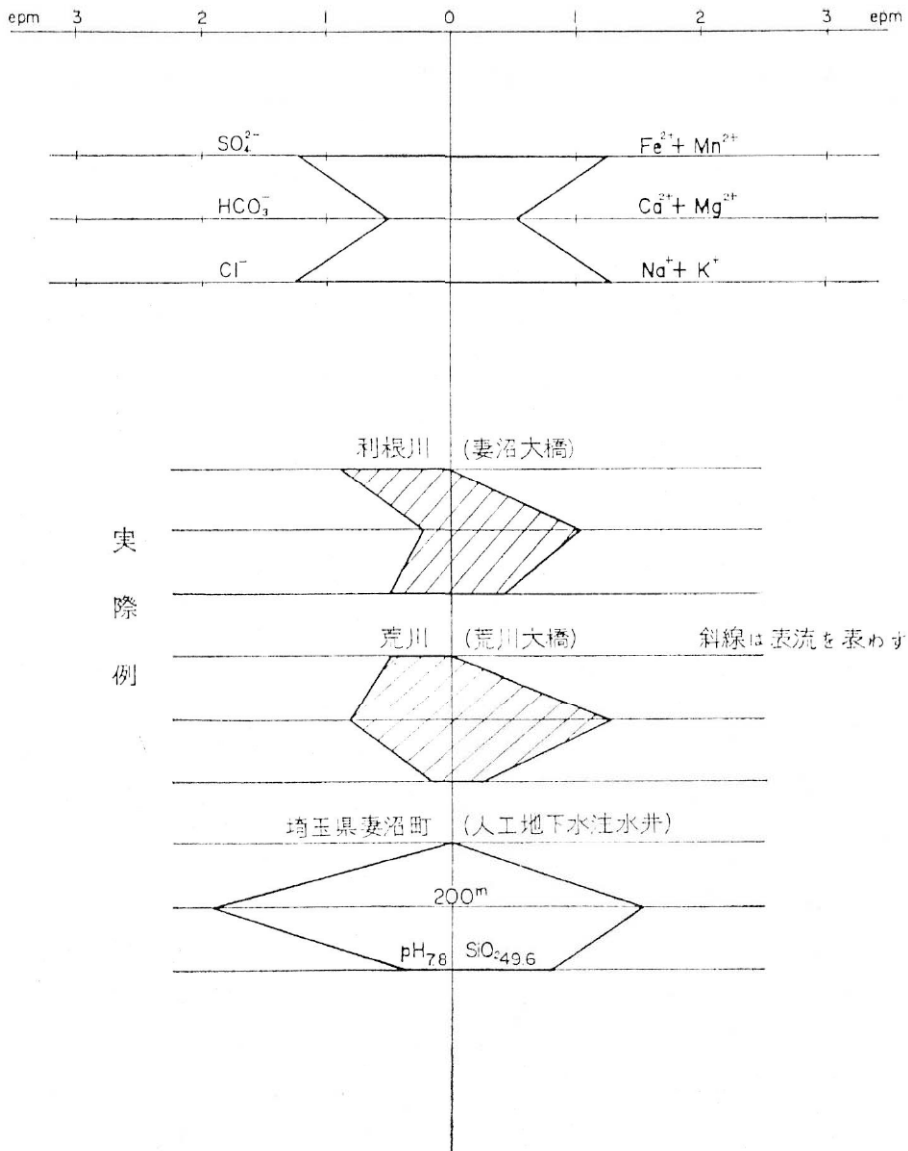
なお、キーダイヤグラムの補強として、陽イオンは Ca , Mg , $\text{Na}+\text{K}$, 陰イオンはアルカリ度, Cl^- , SO_4^{2-} の三成分系とし、それぞれ別個に三角座標にプロットすることも行われる (第 V-10 図 参照)。

3) ヘキサダイヤグラム (Hexadiagram)

作図法は第 V-11 図のように普通の方眼紙を用い、まず軸線を縦に取り、軸線の上部に横線を引き、軸線を 0 として左右に mg 当量/ l 単位で目盛りを付ける。通常 1 cm を 0.5 又は 1 mg 当量/ l とするが、溶存成分の多い場合は適当に調節する。次に軸線の上から順に 1 試料について 3 本の横線 (1 cm 間隔) を用い、陰イオンは左側に、上から順に SO_4^{2-} , アルカリ度, Cl^- を、陽イオンは右側に、上から順に $\text{Fe}+\text{Mn}$, $\text{Ca}+\text{Mg}$, $\text{Na}+\text{K}$ を、各成分とも mg 当量/ l 値でプロットする。最後に各プロットした点を実線で結び、六角図型を作成する。

このダイヤグラムは図の大きさが溶存分量を、図の形が水質組成を表わすので、図の大小及び図の形からおよその水質がつかめ、又図形が単純なので水質の比較、分類に便利である。またこのダイヤグラムはいろいろ工夫することで更に詳細な水質表示が可能である。例えば図型に斜線その他の模様付けて河川水、地下水、湧水など水源の種類を区分でき、また地下水の場合には図型中に井戸深度あるいはストレーナ位置を記入することで、深度と水質の関係を表示できる。更に pH , 鉄, 水温など、数値的に重要な項目を図型の中あるいは外に表示すると、分析表なしでも水質のあらましが読み取れる。

なお天然水の場合、一般に Fe , Mn は非常に少なく、 mg 当量/ l に換算するとほとんど 0 になる。そこで陽イオンの区分けを Ca , Mg , $\text{Na}+\text{K}$ の 3 成分としても差支えない。又地表水や浅い地下水などで NO_3^- がかなり多く含まれることがあるので、その場合は Cl^- のところを $\text{Cl}^-+\text{NO}_3^-$ とし、アルカリ度と Cl^- は実線で、アルカリ度と $\text{Cl}^-+\text{NO}_3^-$ は点線で結ぶと、 NO_3^- の存在及びおおよその含有量も表示できる。



第 V-11 図 ヘキサダイアグラム (Hexa-diagram)

2. 海水の分析方法

2.1 序 言

海は地球の表面の70.8%を占めており、その面積は $361 \times 10^6 \text{ km}^2$ で、平均深度は3800 mと推定されている。従って海水の体積は $1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3$ となり、海水の平均密度を1.03とすれば、その重量は $1.41 \times 10^{18} \text{ ton}$ となる。これは GOLDSCHMIDT¹⁾によれば地表に存在する水の98%以上になり、海水は水圏の状態を知る上での重要な要素であることを示している。

海水には多種類の塩が溶解しており、その塩濃度(塩分)は海域によっても、又浅海と深海によっても異なるが、平均は35 g/kg(約36 g/l)である。そして、塩類を構成している主要成分の組成は一定である(第V-6表²⁾)。従って、海水中の塩分量、あるいは塩素量を知ること、試料海水の状態を知るために最も重要な要素で、その定量方法は非常に正確に行われている。しかし、湾や内海、あるいは陸水の影響を受ける海域では塩類濃度が変化するだけでなく、成分の組成も変化するので、その他の主要成分も分析を行う必要があり、また、外洋水でも深度、海域によって塩素量に対する成分比が多少変化するので定量分析を行うこともある。

第V-6表 海水溶存成分の塩類中の存在量と海水1 kg中のイオン量
(塩素量19‰ のとき)

元素又は基 (溶存イオン形)	塩類中の存在量 (%)	海水1 kg中の イオン量(g)	ミリモル
Na (Na ⁺)	30.61	10.56	455.0
Mg (Mg ²⁺)	3.69	1.27	52.5
Ca (Ca ²⁺)	1.16	0.40	10.2
K (K ⁺)	1.10	0.38	9.2
Sr (Sr ²⁺)	0.04	0.013	0.15
Cl (Cl ⁻)	55.04	18.98	535.1
SO ₄ (SO ₄ ²⁻)	7.68	2.65	27.6
CO ₃ (HCO ₃ ⁻)	0.30	0.14*	2.35
BO ₃ (BO ₃ ³⁻)	0.07	0.026	0.44

* この値はHCO₃⁻イオンとして示した。

溶存酸素(溶在酸素)、けい酸、りん酸、全りん、アンモニア、亜硝酸、硝酸など、深度や外部の状態、生物活動などに関係するいくつかの成分は、濃度の変化が著しく、主要成分とは異なった挙動を示すので、定量分析を行う必要があり、海水の化学分析上、重要な項目となっている。

この章では、試料の採取方法(水温測定を含む)、塩素量の定量及び塩分の測定方法(密度の計算を含む)、溶存酸素の定量方法、pH及びEhの測定方法、けい酸、りん酸、アンモニア、各成分の定量方法を述べる。また、全りん、亜硝酸、硝酸と主要成分のナトリウム及びカリウ

ム、マグネシウム及びカルシウム、硫酸、臭素及びヨウ素、ほう酸、全炭酸の定量方法の概略を述べる。

これらの成分の分析結果の表示は、原則として、国際海洋学会議で提案され、現在世界各国で行われている単位を使用した。塩素量及び塩分は重量の千分率 (g/kg) を‰で表わし、溶存酸素は、海水 1 l 中の mg 原子数すなわち mg-at/l (16 mg O₂/l) か、又は標準状態 (0°C, 1 気圧) の容積すなわち ml/l で表わす。

けい酸、りん酸、アンモニア、亜硝酸は海水 1 l 中の μg 原子数すなわち $\mu\text{g-at/l}$ で表わす。これらの成分の濃度単位とその換算表を第 V-7 表に示す。

第V-7表 海水中の化学成分の濃度表示単位と換算値

成 分	表 示 単 位	換 算 値
塩素量, 塩分	‰ (g/kg)	
溶存酸素	mg-at/l	16.0 mg O ₂ /l, 11.2 ml O ₂ /l
	ml/l	1.43 mg O ₂ /l, 0.0893 ml-at O ₂ /l
けい酸	$\mu\text{g-at/l}$	28.1 μg Si/l, 6.01 μg SiO ₂ /l
りん酸, 全りん	$\mu\text{g-at/l}$	31.0 μg P/l, 95.0 μg PO ₄ ³⁻ /l
アンモニア	$\mu\text{g-at/l}$	14.0 μg N/l, 18.0 μg NH ₄ ⁺ /l
亜硝酸	$\mu\text{g-at/l}$	14.0 μg N/l, 46.0 μg NO ₂ ⁻ /l
硝 酸	$\mu\text{g-at/l}$	14.0 μg N/l, 62.0 μg NO ₃ ⁻ /l
全炭酸	milli mol/l	44.0 μg CO ₂ /l

その他の成分、ナトリウムなどはここでは通常の単位、すなわち g/l 又は mg/l などで表わした。

なお、最近海水中の微量成分が問題になっているが、微量成分の分析については、1. 表流水・地下水の分析、4. 鉱山廃水の分析の章を参照されたい。微量の金属の定量には原子吸光法がよく用いられるが、特にピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムなどによるキレートの溶媒抽出 (1.36.2などを参照)、又はキレート樹脂による吸着濃縮^{注1)}を行った後に利用されている。水銀については 4.27 を、ひ素については 4.22 を参照されたい。

注 1) 海水試料 10 l をイオン交換樹脂 chelex 100 (Dowex-1 の精製品) のカラムを通過させ、銅、ニッケル、亜鉛、カドミウムなどを吸着させた後、塩酸、硝酸で溶出させ、分離濃縮する^{3,4)}。

海水の試料採取・化学分析については、

気象庁編 (1970) 海洋観測指針. 日本気象協会, 東京.

小山忠四郎・半田暢男・杉村行勇 (1972) 湖水・海水の分析. 講談社, 東京.

STRICKLAND, J. D. H. and PARSONS, T. R. (1972) *A Practical Handbook of Sea water Analysis*. Fisheries Research Board of Canada, Bull. 167 (2nd ed.)

などを、海水の地球化学については、

堀部純男編 (1970) 海水の化学. 海洋科学基礎講座 10, 東海大学出版会, 東京. を参照されたい。

2.2 試料採取と水温の測定

海水の試料採取と水温の測定は、海洋観測上、絶対に必要な要素である。同一地点でも深度により、海水の性質・温度は異なるので深度別の採水と水温の測定が必要であり、この二つは同時に行わねばならない。試料採取方法は、海面の水と海面下の水によって異なるので区別して記述した。

2.2.1 海面水⁵⁾

通常、海面水とは、よく混合した、表面から深さ1~2 mの間の海水を言う。海面水の試料採取には、ばけつによる採水と機関の冷却水取り入れ口から採取する方法（インテイク法）が通常行われる。なおポンプによって採水してもよい。

ばけつによる採水：ポリエチレン製採水ばけつ（5 l）又はブック製採水ばけつ（4~6 l）を使用する。採水ばけつを付けた綱の一端を船の適当な場所（エンジン、炊事場などの排水孔付近は避ける）に結び付け、ばけつを海中に投入して海水をくみ上げては捨て、この操作を2、3回繰り返した後、海水をくみ上げる。

温度計（-5~+40°C、1/5°C又は1/10°C目盛り付、器差補正付）をくみ上げた水中に直ちに入れ、よくかき回して温度が一定になった後（40秒から1分以上後）、温度を1/10°Cまで読み取る。

くみ上げた海水は、用意したサイホンを用いて、あらかじめ海水で洗浄しておいた試料びん（ポリエチレンびん250 ml以上、又はかっ色ガラスびん200 ml以上^{注2)}）3本以上に採取し、試料とする。なお、溶存酸素測定用試料は別に酸素びん（100 ml）に採取する（2.4参照）。

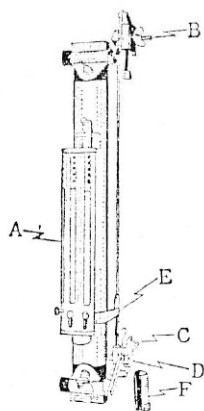
注 2) 塩素量滴定用の試料は密せんできるかっ色びん（200 ml以上）に採集するのがよい⁶⁾。

2.2.2 海面下の水⁶⁾

海面下の水は通常、深度別に試料を採取して水温を測定する。試料を採取する深度は、調査する海洋の深浅及び調査の目的などに応じて適切に選定する。一般に深層では疎に、浅層では密に、水温・塩分の変化の大きい場合は密に、小さい場合には疎に、試料の採取深度を決定する。深度を0、10、20、30、50、75、100、125、150、200、(250)、300、400、500、600、700、800、(900)、1000、1250 mとし、それ以下は250 mおきに試料を採取する方法が、外洋の調査の場合に採用されている。

試料を一定の深度で採取し、同時に水温測定を行うには、一般に特殊な採水器と特殊な温度計をワイヤローブ^{注3)}に取り付け、巻上機^{注3)}で水中の一定の深度に降ろした後、試水を採取して密せんとすると同時に水温を測定し、巻上機で巻き上げる。採水器には転倒採水器、特にナンセン採水器（第V-12図）^{注4)}が広く用いられ、転倒温度計^{注5)}が組み合わせられて用いられる。また能率を上げるために、1本のワイヤに数個の採水器（温度計を含む）を取り付け、一回の作業で数カ所の深度の試料採取・水温測定を同時に行うことがあり、これを各層観測という。

ナンセン採水器を用いる試料採取の概要は次の通りである。1) 採水器は使用前に十分に洗浄しておく。2) 上下のふたを開けたままの採水器に転倒温度計を取り付け、この採水器1個



A：温度計わく B：締め金具 C：ささえ D：止め金具
E：止めばね F：メッセンジャー

第 V-12 図 ナンセン型採水器

又は数個をワイヤロープのそれぞれの定めた位置に取り付ける。3) ワイヤロープを巻上機で定めた深度まで降ろした後、メッセンジャー^{注6)}をワイヤを伝わって落下させ、採水器と温度計を転倒させ、試料の採取と水温の測定を行う。数個の採水器を取り付けた場合は、各採水器から順次メッセンジャーを落下させて、次の深度の採水器の試料採取・水温測定を行う。4) 試料採取が全部終了した後^{注7)}、ワイヤロープを巻き上げて、採水器を順次取り外す。5) 採水器から試料を酸素びん (100 ml) に採取し (2.4 参照)、次に試料びんの内部を2、3回試料で洗浄して試料を採取する (2.2.1 参照)。6) 転倒温度計^{注8)}の主温度計の温度を $1/100^{\circ}\text{C}$ まで読み取り、副温度計から読み取った温度 ($1/10^{\circ}\text{C}$ まで読み取る) で器差補正を行い、正しい温度を求める^{注9)}。7) 被圧転倒温度計から主温度計、副温度計の温度を6)に従って読み取り、補正を行った後、計算によって採水器の深度を求める^{注9)}。

注 3) ワイヤロープ及び巻上機については気象庁編 (1970) 海洋観測指針。日本気象協会、東京、p.12~16 を参照されたい。

4) 転倒装置、弁によって開閉する円筒の採水部などからなり、メッセンジャーを付属する。国産には採水量約 1.2 l のものと約 2 l のものの2種がある。

5) 転倒したときの示度を保つようにした温度計で、水温測定用の防圧転倒温度計と、それと比較して深度を測定するのに用いる破圧転倒温度計がある。両方共水温測定のための主温度計 ($-2 \sim 31^{\circ}\text{C}$ 、 $-2 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 、 $13 \sim 31^{\circ}\text{C}$ の中の何れか、 $1/10^{\circ}\text{C}$ 又は $1/20^{\circ}\text{C}$ の間隔目盛り付) と気温・上層水温の補正用の副温度計からなる。被圧温度計は水圧を受けるので深度により示度に変化する。

6) ワイヤを伝わって落下させ。その衝撃で、機器を作動させる。

7) 深さ 1000 m 程度までは、ワイヤに指を触れていれば衝撃が感じられる。それ以上の深度はハイドロフォンと増幅器を使用して音を聞く。またはメッセンジャーの落下速度 (ワイヤに傾角がないと約 250 m/min) から落下時間を推定する。

8) 転倒温度計 (防圧及び被圧) の温度補正については気象庁編 (1970) 海洋観測指針。日本気象協会、p.21~33 を参照されたい。

9) 気象庁編 (1970) 海洋観測指針。日本気象協会、p.40~49 を参照されたい。なお、100 m 以内の浅い所ではワイヤの傾斜角とワイヤの長さで深度を求める。

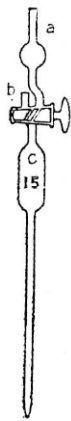
備考1 沿岸などの浅海では、麻のロープを用いて採水器を使用したり、絶縁採水器を用いたりもする。また、ポンプでくみ上げたり、二口注射器を用いることがある⁷⁾。

2.3 塩素量、塩分及び密度

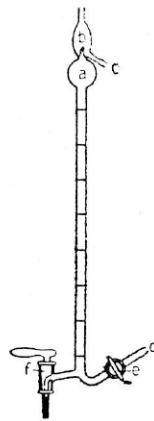
2.3.1 塩素量⁸⁾

塩素は、塩化物イオンとして海水 1 kg 中に平均 19 g 溶存している。海水中の塩素量 (chlorinity) について、国際委員会 (1902) は「塩素量とは、海水 1 kg 中に含まれる塩素・臭素・よう素の全量を g で表わしたものである。ただし、臭素とよう素は塩素に置換されているものとする」と定義し、その値を千分率 (‰) で表示した。

塩素量の測定はモールの銀滴定法により、クヌーッセンの定めた海水ピペット (15 ml, 第 V-13 図 A 参照)^{注10)}、海水ビュレット (第 V-13 図 B 参照)^{注11)} を用いて行う。基準に標準海水 (デンマーク製又は日本製) を用いて検定する。以下にその方法を述べる^{注12)}。



第V-13-A図 クヌーッセン型自動ピペット



第V-13-B図 クヌーッセン型自動ビュレット

検水 15 ml を海水ピペットで白色磁器蒸発ざら (径 15 cm, 400 ml) に正しく取り、ウラニンでんぶん指示薬^{注13)} 2 ml, 又はクロム酸カリウム指示薬 (8% 溶液) 3, 4 滴を加え、かき混ぜながら硝酸銀標準溶液^{注14)} を海水ビュレットの 0 位置から 15 の目盛りのところまで流出させ、よくかき混ぜる。かき混ぜながら硝酸銀標準溶液を滴加し、わずかに桃色 (ウラニンでんぶん指示薬使用) 又は赤かっ色 (クロム酸カリウム指示薬使用) になるまで滴加する。呈色後、かき混ぜて色が消えれば再び硝酸銀標準溶液を滴加し、十分にかき混ぜても色の消えなくなった点を終点とする。滴定は 2 回繰り返して行い、同一試水で 0.02‰ 以上の差があったときは滴定をやり直す。

標準海水を同様に滴定して、硝酸銀溶液の濃度による誤差を求めて補正する。硝酸銀標準溶液の濃度差による誤差と試料海水の密度による誤差 (海水の標準密度を 1.026 とする)^{注15)} の補正値をクヌーッセンの表⁹⁾ により求めて補正すると便利である。

塩素量が非常に小さい沿岸や内湾の海水の場合には、通常のピペット (30 ml) で検水を正

しく取り，上記の方法で滴定して読み取り値の1/2の値を取るか，あるいは検水10 mlを正しく取り，水を加えて約50 mlとし，N/10硝酸銀標準溶液を用い，1.21.1に従って滴定を行う。両方の場合とも塩素量として表示するには密度の補正を行う。

- 注 10) 上部の切り換えコックの位置をa-cとして検水を吸い上げ，検水がコックの上部にまで入った後，コックを半回転してb-cに切り換えると検水が流出し，15 mlが正しく採取される。器差補正を行って使用する。
- 11) aは約30 mlを入れる球で，aの上部の先端から，球の下部の一番上の目盛り15.00のところまでに正しく30 ml入る。数字の付いた目盛りは15.00から22.00までであり，一目盛りの間の容量は2 mlとなっている。最小目盛り間隔は通常0.05である。海水ピペットで試水を採取し，本文の通りに操作すれば，この目盛りは塩素量の滴定値を示す。器差補正を行って使用する。
- 12) 操作及び計算の詳細は気象庁編(1970) 海洋観測指針。日本気象協会，p. 157~168参照。
- 13) 水溶性でんぷん1.5gを少量の水でよく練り，沸騰水90 ml中にかき混ぜながら徐々に加え，全部を加えて溶解した後，冷却する。この溶液にウラニン(フルオレセインナトリウム)溶液(0.1%)10 mlを加える。
- 14) 硝酸銀36.871gを水に溶かして1 lとする。又は硝酸銀35.06gを水1 lに溶かす。
- 15) 海水の密度は温度・水圧・塩分の関数であるが，大気圧の時の密度は温度・塩分の関数となり，温度も塩素量から計算により求められる(2.3.3参照)から概略の補正は行える。

2.3.2 塩 分

海水1 kg中に含まれる塩類の総量をgで表したものを塩分(salinity)といい，国際委員会(1902)は「塩分とは，海水1 kg中に含まれる固形物質の全量をgで表わしたものである。ただし，このときすべての炭酸塩は酸化物に替え，臭素・よう素は塩素に置換し，有機物は完全に酸化する」と定義し，その値を千分率(‰)で表示した。

クヌーッセンは「海水に溶解している各イオンの存在比は一定である」との考え方から，塩分の測定の代わりに塩素量(Cl ‰)を測って，次のクヌーッセンの式から塩分(S ‰)を求めた。

$$S (\text{‰}) = 0.030 + 1.8050 \text{ Cl } (\text{‰})$$

実際には作成した表¹⁰⁾で塩素量から塩分を求めた。

近年，電気伝導度計又は誘導伝導度計を使用して海水の電気伝導率を測定し，それにより塩分を求める方法が研究され，塩素量(Cl ‰)と塩分(S ‰)の間に次の関係式が提案され，塩分の新しい定義としてユネスコ国際海洋学委員会(1967)で承認された。

$$S (\text{‰}) = 1.80655 \times \text{Cl } (\text{‰})$$

また新しい定義による塩分と電気伝導率について，次の関係式が与えられた。

$$S (\text{‰}) = -0.08996 + 28.29720 R_{15} + 12.80832 R_{15}^2 - 10.6789 R_{15}^3 + 5.98624 R_{15}^4 - 1.32311 R_{15}^5$$

ここに R_{15} は 15°C における試水と 35% の海水の電気伝導率との比である。

なお、 15°C 及び 20°C の標準温度における電気伝導率比と塩分との関係及び他の測定温度での測定に対する補正表が、ユネスコと英国国立海洋科学研究所とで刊行した国際海洋学常用表に記載されている。

現在では、誘導伝導度計により電気伝導率を測定し、直接塩分として表示する装置が塩分計 (salinometer) として市販されている。この場合、恒温水そうで定温 (15°C 又は 20°C) とするか、あるいはサーミスターなどにより、温度による補正が行なわれる¹¹⁾。この方法による測定精度は 0.03% と言われている。

2.3.3 密度¹²⁾

海水の密度 ρ は $1.00\sim 1.031$ の間にあって、初めの 1.0 は変わらないので、 ρ の代わりに $\sigma=(\rho-1)\times 1000$ で表わされる σ を用いる。

密度は温度・水圧・塩分の関数であるが、大気圧では、温度と塩分で定まり、標準温度 (0°C) では塩分だけの関数となる。

クヌーッセンによると 0°C の密度 σ_0 は、塩素量 (Cl ‰) により次式で求められる。

$$\sigma_0 = 0.069 + 1.4708 \text{ Cl} - 0.001570 \text{ Cl}^2 + 0.0000398 \text{ Cl}^3$$

また塩素量と温度 ($t^{\circ}\text{C}$) から密度 σ_t を求める表がある¹³⁾。塩分を測定した海水も塩分から塩素量を求めて、密度が求められる。

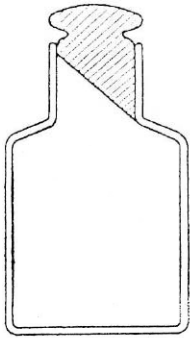
なお、うきばかりを用いて σ_t を小数点以下一けたまで求めることができる¹⁴⁾。密度は分析結果の換算上必要なので、ここに記述した。

2.4 溶存酸素

海水中の溶存酸素は、海面では空気中の酸素の供給を受けるので、飽和又は過飽和の状態になっていることがあるが、深度の増加と共に次第に減少する。

溶存酸素の定量にはウィンクラー法 (1.12 参照) が行われる。ただし、この方法では内湾の水、沿岸近くの汚い水、あるいは底層から発生した硫化水素が溶け込んでいる海水など、還元性物質を含んでいる試料は誤差を生じるので、補正する必要がある、この補正方法は備考 2 で述べる。なお、電気化学的方法 (ポーログラフ法、又は隔膜ガルバニ電極法) によって、溶存酸素を定量する方法も行われる (1.12.2 参照)。

採水器からの試料の採取及び処理は必ず採水現場で行う。採水器が水中から上がったならば、できるだけ早く、外気に触れないように、あらかじめ洗浄しておいた酸素びん (V ml, 第 V-14 図参照)^{注16)} に試料を採取する。これには、採水器の下部のコックの先端に長さ約 20 cm のゴム管をはめ、上部コックを開き、ゴム管の先を指で抑え、上向きにして、下部コックを開く。ゴム管の中に試料を満たした後、酸素びんをかぶせるようにしてゴム管の中に入れ、びんを徐々に起こしながら試料を入れ、びんの $1/4$ ほどに試料が入ったならばせんをしてよく振り、び



第V-14図 酸素びん

んの中を洗う。この水を捨ててから前と同じ操作で試料を注入する。この際、ゴム管の先が水面に出ないようにして、酸素びんの口からあふれさせる。もし途中で気ほうが入り込んだら試料の採取をやり直す。海面水を採水ばけつで採水した場合は、あらかじめ用意してあるサイフォンで採水ばけつから、前記の要領で酸素びんに試料を採取してあふれさせる。

試料があふれたならば、コックを閉めて注水を止め、直ちに塩化マンガン溶液（塩化マンガン・4水塩 200 g を水 500 ml に溶かし、塩酸 2 ml を加える）0.5 ml、よう化カリウム-水酸化ナトリウム溶液（水酸化ナトリウム 180 g を水 500 ml に溶かし、これによう化カリウム 50 g を溶かす）^{注17)} 0.5 ml を、ピペットを用いて正しく加える。このとき、ピペットの先端を水面下に入れ、気ほうが入り込まないように注意する。直ちにせんをしてよく振り混ぜた後、気温の変化しない暗所に静置し、沈殿を沈降させる。この沈殿は溶存酸素が少ないと白色に近く、多いとかっ色になる。

分析は、試料の採取処理後、1～数時間後に行うのがよい。びんのせんを取り、上澄み液約 10 ml をビーカー（300 ml）に静かに移し入れた後、塩酸（1+1）5 ml を酸素びんの中に入れて、軽く振り混ぜて沈殿を完全に溶解し、この溶液を前のビーカー（300 ml）に加える。びんの中を水で洗ってビーカーに加え、かき混ぜながら N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、溶液が淡黄色になったとき、でんぶん指示薬 1 ml を加えて更に滴定を続け、最後の 1 滴で溶液が青紫色から無色になった点を終点（ v ml）とする。

次式によって溶存酸素量（mg-at O_2/l 、又は ml O_2/l 、 $-0^\circ C$ 、1 気圧）を求める。

$$\text{溶存酸素 (mg-at/l)} = 0.005 \times v \times \frac{1000}{V-1.0}$$

$$\text{溶存酸素 (ml/l)} = 0.05597 \times v \times \frac{1000}{V-1.0} \quad (0^\circ C, 1 \text{ 気圧})$$

注 16) 容量約 100 ml、小数点以下一けたまで容量を求めて置く。

17) この溶液は、せんが固着しないように、ゴムせんをしたガラスびんに入れて保存する。

備考 2 試料がよう素を還元する物質を含んでいる場合には、次のようにして補正を行う。試料を本文と同じ操作で酸素びん 2 本に取り、1 本（ V ml）は本文と同じ操作で滴定まで行い（ v ml）、他の 1 本（ V_c ml）は試料を採取後、N/100 よう素標準溶液 2 ml を水面下に正しく加え、密せんしてしばらく放置する^{注18)}。この溶液をビーカー（300 ml）に移し、でんぶん指示薬を用いて N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する（ v_c ml）。正しい滴定値（ v_t ml）は次式で求められる。

$$v_t \text{ (ml)} = v + \frac{2.0 - v_c}{V_c - 2} \times (V - 1)$$

注 18) この際、試料による色の呈色が残る必要がある。完全に消えたときは更に N/100 よう素標準

溶液を1又は2 ml 正しく加える。

酸素が海水に溶けて飽和する量は、圧力・温度・塩素量によって異なるが、1気圧で、種々の水温で種々の塩素量の海水 1 l に溶解できる酸素の飽和量を標準状態の容積に換算したものを酸素飽和量と言い、 $ml O_2/l$ で表わす。酸素飽和量についてはフォックスの実験式があり、次に示す。

$$ml O_2/l = 10.291 - 0.2809t + 0.006009t^2 - 0.000063t^3 \\ - Cl(0.1161 - 0.003922t + 0.0000631t^2)$$

第V-8表 大気からの酸素飽和量 $ml O_2/l$ (大気中酸素 20.94%, 相対湿度 100%)
(MURRAY and RILEY, 1969)

温 度 (°C)	塩 素 量 (‰)										
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
1	9.94	9.68	9.45	9.23	9.01	8.79	8.58	8.37	8.17	7.97	7.78
2	9.66	9.42	9.20	8.99	8.77	8.56	8.36	8.16	7.96	7.77	7.58
3	9.39	9.17	8.96	8.76	8.55	8.35	8.15	7.95	7.76	7.57	7.39
4	9.14	8.93	8.73	8.53	8.33	8.13	7.94	7.75	7.56	7.39	7.22
5	8.90	8.69	8.50	8.31	8.12	7.93	7.74	7.56	7.38	7.21	7.05
6	8.68	8.48	8.28	8.10	7.91	7.73	7.55	7.37	7.20	7.04	6.88
7	8.47	8.27	8.08	7.90	7.72	7.55	7.37	7.20	7.03	6.87	6.72
8	8.27	8.07	7.88	7.71	7.54	7.37	7.20	7.03	6.87	6.71	6.56
9	8.07	7.88	7.69	7.52	7.36	7.19	7.03	6.87	6.71	6.56	6.42
10	7.88	7.70	7.52	7.35	7.19	7.03	6.87	6.71	6.56	6.42	6.28
11	7.71	7.52	7.35	7.18	7.03	6.87	6.72	6.57	6.42	6.28	6.14
12	7.54	7.35	7.18	7.02	6.87	6.72	6.57	6.43	6.28	6.14	6.01
13	7.37	7.19	7.03	6.87	6.72	6.57	6.43	6.29	6.15	6.01	5.88
14	7.21	7.03	6.88	6.72	6.57	6.43	6.29	6.15	6.02	5.89	5.76
15	7.05	6.88	6.73	6.58	6.44	6.30	6.16	6.03	5.89	5.77	5.65
16	6.90	6.74	6.59	6.45	6.30	6.17	6.03	5.91	5.78	5.66	5.54
17	6.75	6.60	6.46	6.32	6.18	6.04	5.91	5.79	5.66	5.54	5.43
18	6.61	6.47	6.33	6.19	6.05	5.92	5.80	5.68	5.56	5.44	5.33
19	6.48	6.34	6.20	6.06	5.93	5.80	5.69	5.57	5.45	5.34	5.23
20	6.36	6.21	6.07	5.94	5.81	5.69	5.58	5.47	5.35	5.24	5.14
21	6.23	6.09	5.96	5.83	5.70	5.58	5.47	5.37	5.25	5.15	5.05
22	6.11	5.97	5.85	5.72	5.60	5.48	5.37	5.26	5.16	5.06	4.96
23	6.00	5.86	5.74	5.61	5.49	5.38	5.27	5.17	5.07	4.97	4.88
24	5.89	5.76	5.63	5.51	5.39	5.28	5.18	5.08	4.98	4.88	4.79
25	5.77	5.65	5.53	5.41	5.29	5.19	5.09	4.99	4.89	4.80	4.71
26	5.67	5.54	5.43	5.32	5.20	5.10	5.00	4.91	4.81	4.72	4.63
27	5.57	5.44	5.33	5.23	5.11	5.01	4.91	4.82	4.73	4.64	4.55
28	5.47	5.34	5.24	5.14	5.02	4.93	4.83	4.74	4.65	4.56	4.47
29	5.37	5.25	5.15	5.05	4.94	4.85	4.76	4.66	4.57	4.48	4.39
30	5.28	5.16	5.06	4.97	4.86	4.77	4.68	4.59	4.50	4.41	4.32

ここに t は水温 $^{\circ}\text{C}$, Cl は塩素量 $\%$ を示す.

この式から水温 $1^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$, 塩素量 $0\sim 20\%$ の範囲で求めた酸素飽和量の表がある¹⁶⁾. その一部を第 V-8 表に示す.

溶存酸素量と酸素飽和量の比を百分率で表わした値を試料の酸素飽和度といい, $\%$ で示す.

2.5 pH 及び Eh (酸化還元電位)

海水は弱アルカリ性で, その pH は表面では 8.2~8.3 であるが, 深さにより, また海域によって多少変動する. 海水の pH は海水中の二酸化炭素, 炭酸水素イオン, 炭酸イオン, ほうイオンなどの濃度によって定まる. したがって, 植物プランクトンの炭素同化, 生物の呼吸に酸よって変化し, 又炭酸塩などの沈殿によっても変化する.

pH を測定するにはガラス電極法と指示薬による比色法がある. 海水の場合, 比色法では指示薬による塩誤差の補正を行うか, 又は緩衝溶液に塩化ナトリウムを加えて指示薬を加えた標準系列を用いねばならない¹⁶⁾. したがって, 現在ではガラス電極法が主として行われる(1.10.1 参照). 精密に pH を測定するときは室温と 2°C 程度の差しかない恒温そうを用いて温度を一定とし, 標準緩衝溶液 (pH 7.0 及び 9.0) で pH メーターを調整後測定し, 小数点以下 3 位までの値を求める.

なお, 空気と接触していない別の試料に白金電極と甘こう電極をそう入して酸化還元電位 (Eh) を測定する.

これらの試料は, 2.2.1 又は 2.2.2 で溶存酸素の試料を採取した後の試料から空気に接触させないで酸素びん (100 ml) に採取する (2.4 参照) か, または其の場で pH, Eh を測定する.

2.6 けい酸

海水中のけい酸は, 懸濁している粘土粒子や, けいそうを形成している不溶性けい酸, コロイド状けい酸及びイオン状けい酸として存在していると考えられる. ここで定量されるのはモリブデン酸イオンと反応してけいモリブデン酸の黄色を示すけい酸で, 主としてイオン状けい酸と考えられる.

海水では, けい酸の濃度は一般に表層では少なく, 深さと共に増加し, 暖流系の水よりは寒流系の水に多い. また, 陸水は海水に比べるとけい酸の含有量が大きいので(数 10 mg/l), 河川の流入する湾の内部や沿岸ではけい酸の濃度が高い. 海水中のけい酸の濃度は $0.5\sim 180\ \mu\text{g-at Si/l}$ (SiO_2 として $0.03\sim 10\ \text{mg/l}$) の範囲内で大きく変化する.

通常けい酸は, モリブデン黄吸光光度法で定量するが, けい酸の少ない水は還元剤で還元してモリブデン青を呈色させ, 吸光光度法で定量する方法もある¹⁷⁾. 次にモリブデン黄吸光光度を述べる.

検水 50 ml を乾いたビーカー (100 ml) に正しく取り, 硫酸 (1+5) 1 ml, モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) 2 ml をそれぞれ正しく加えて振り混ぜ, 約 20 分後¹⁹⁾, 吸収セル (2 cm) に取り, 波長 380 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する. あらかじめ作成してある検量線²⁰⁾ から, 試料中のけい酸濃度 ($\mu\text{g-at Si/l}$) を求める.

注 19) 液温が 5°C のときは最大呈色まで 30 分間かかるが液温が高いとこの時間は短くなり, 30°C

では 15 分間になる。

- 20) 標準けい素溶液 [0.50 $\mu\text{g-at Si/ml}$ = 0.0300 mg SiO_2/ml , 海水用標準けい素原液 (5.0 $\mu\text{g-at Si/ml}$ = 0.300 mg SiO_2/ml) を塩化ナトリウム溶液 (30.7%, 塩素量 18.5% に相当する) で正しく 10 倍にうすめる] 0 ~ 20 ml (0 ~ 200 $\mu\text{g-at Si/l}$ = 0 ~ 12.02 mg SiO_2/l) を段階的にピーカー (100 ml) に正しく取り, 塩化ナトリウム溶液 (30.7%) で正しく 50 ml とし (ビュレット使用), 標準溶液系列を作る。本文に従って硫酸 (1 + 5) 1 ml 添加以降の操作を行って吸光度を測定し, 検量線を作成する。この検量線は直線にならないで幾分曲がる。

備考 3 試料は採水後, 直ちに分析するのが望ましいが, 行えないときは検水 50 ml を取り, 硫酸 (1 + 5) 1 ml を加えておく。分析するときにモリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) 2 ml を加えればよい。この方法で検水を 24 時間保存できる。

2.7 りん

海水中のりんは, りん酸イオンの形だけではなく, 一部は有機物中に, 一部は不溶性の無機物粒子の中に含まれている。したがって, りんはりん酸態のりんの定量と全りんの定量が行われる。

2.7.1 りん酸態りん

海水中のりん酸態りんは, 表層水には少ない (0.0 ~ 0.5 $\mu\text{g-at P/l}$ = 0.0 ~ 0.015 mg P/l) が, 深度を増すに従って増加し, 深海では 1 ~ 3 $\mu\text{g-at P/l}$ = 0.03 ~ 0.09 mg P/l になる。河川水は, 一般に海水に比べてりんの含有量が大きく, 陸水の混合する海域では, りんの含有量は増加する。

りん酸態りんは, 濃度が変わるので, 試料採取後, できるだけ早く定量する。定量はモリブデン青吸光度法で行う。なお, ポリエチレンびんはりん酸イオンを吸着するので用いない。

検水 20 ml を共せん付比色管 (50 ml) に正しく取り, 同時に標準りん溶液 [0.02 $\mu\text{g-at P/ml}$ = 0.62 $\mu\text{g P/ml}$, 海水用標準りん原液 (2.0 $\mu\text{g-at P/ml}$ = 0.062 mg P/ml) を塩化ナトリウム溶液 (30.7%)^{注21)} で正しく 100 倍にうすめる] 0 ~ 3 ml (0 ~ 3.0 $\mu\text{g-at P/l}$ = 0 ~ 0.09 mg P/l) を段階的に共せん付比色管 (50 ml) に正しく取り, 塩化ナトリウム溶液^{注21)} で 20.0 ml とし, 標準溶液系列とする^{注22)}。検水及び標準溶液系列にモリブデン酸アンモニウム-硫酸溶液 [モリブデン酸アンモニウム・4 水塩 10 g を水 100 ml に溶かし, 硫酸 (1 + 1) 300 ml を加える] 0.5 ml を加えて振り混ぜる。3 分間放置後, 塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 1.08 g を熱塩酸 10 ml に溶解し, 水で 100 ml にする。金属すず 1 粒を加えて保存する) 1 滴を加えて振り混ぜ, 10 ~ 15 分間放置後^{注23)}, 溶液を吸収セル (2 cm) に取り, 波長 700 nm 付近で, 空試験液を対照液として吸光度を測定する。検水が濁っている場合には, 別に検水 20 ml を共せん付比色管に取り硫酸 (1 + 1) 0.5 ml を加えて吸光度を測定し, 先に測定した吸光度から差し引いて, りんによる吸光度を求める。

同時に作成した標準溶液系列の吸光度から検量線を作成し, これを用いて試料中のりん酸態りん濃度 ($\mu\text{g-at P/l}$) を求める。

- 注 21) 注20) の塩化ナトリウム溶液と同じで 18.5‰ の塩素量に相当する。なお、検水の塩素量が 17.5‰ より低いときは、この溶液を水でうすめて塩素量を検水の塩素量 $\pm 1\%$ に調整して用いる。
- 22) モリブデン青の呈色の吸光度は水温によって異なるので、検水と標準溶液系列の水温が違うときは放置するか、恒温そうに入れてほぼ同じにする。この理由で同時に検量線作成を行う。
- 23) 塩化第一すず溶液添加後、呈色が最大になるまでの時間は水温によって異なり、海水では 10℃ のとき 16~27 分、15℃ のとき 12~16 分、20℃ のとき 7~12 分である。最大呈色になったとき、直ちに吸光度を測定する。

2.7.2 全 り ん

有機物中のりん及び不溶性粒子中のりんを可溶性りん酸塩にして、全りんを定量する、二三の方法が適用されている。

一つの方法は、検水 50 ml に過塩素酸 3 ml を加えて加熱し、過塩素酸白煙を発生させて分解を行い、ほとんど乾固する。水 30 ml を加えて可溶性塩を溶解し、水酸化ナトリウム溶液 (4%) で中和後、塩酸で微酸性として 50 ml とする。2.7.1 に従ってモリブデン青法で定量する。

他の一つの方法は¹⁸⁾、過硫酸アンモニウムで分解を行い、モリブデン酸-アスコルビン酸-酒石酸アンチモニールカリウム-硫酸溶液でモリブデン青を発色させる方法である。

2.8 窒 素

海水中に窒素はアンモニウムイオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンなどの水溶性イオン及び有機化合物中の窒素、窒素ガスなどとして存在するが、ここではアンモニア態の窒素、亜硝酸態の窒素、硝酸態の窒素の定量方法を述べる。

2.8.1 アンモニア態窒素

海水中のアンモニア態窒素は、0~7.0 $\mu\text{g-at N/l}$ =0~0.1 mg N/l の範囲に存在する¹⁹⁾。陸水の影響を受ける沿岸水では、外洋水よりも一般に含有量が多い。外洋水では、けい酸やりんとは反対に深層水よりも表面水に多い。

アンモニウムイオンは、たん白質など含窒素有機化合物の分解で生成し、バクテリアなどの作用によって、亜硝酸イオン・硝酸イオンに変化する。したがってアンモニウムイオンの定量は試料採取後、直ちに行う必要がある。

アンモニウムイオンの定量は、通常ネスラー試薬による直接吸光光度法(備考4)で行われてきたが、カルシウム・マグネシウム両イオンによる濁りを生じやすく、又感度も十分でないので、アンモニア-空気追い出し分離後、ネスラー試薬を用いて吸光分析を行う(5.5参照)。このほか、フェノール青法(1.18.1参照)^{21,22)}なども行われる。

検水 20 ml を追い出し用フラスコ(第 V-40 図, 5.5 参照)に正しく取り、炭酸カリウム溶液(飽和) 20 ml を加え、アンモニア-空気追い出し装置を用いてアンモニアを追い出して N/10 硫酸 2 ml に吸収させ、N/10 水酸化ナトリウム溶液 2 ml で中和し、水で 10.0 ml とする。ネスラー試薬(5.5 参照) 0.3 ml を加えて 20 分後にこの溶液を吸収セル(2 cm)に取り、空試験液を対照液として波長 460 nm 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線²⁴⁾か

ら試料中のアンモニア態窒素含量 ($\mu\text{g-at N/l}$) を求める。

注 24) 検量線は、海水用アンモニア標準原液 ($10 \mu\text{g-at N/ml}$) $0\sim 2 \text{ ml}$ ($0\sim 2.0 \mu\text{g-at N/ml}=0\sim 0.28 \text{ mg N/l}$) を正しく取り、水で 10.0 ml とし、ネスラー試薬添加以降の操作を本文に従って行い、作成する。

備考 4 検水 40 ml を正しく取り、酒石酸ナトリウムカリウム・4水塩溶液 ($50 \text{ w/v}\%$) 10 ml とネスラー試薬(5.5 参照) 2.0 ml を正しく加えて、 $20\sim 30$ 分後に溶液を吸収セル (2 cm) に取り、空試験液を対照液として波長 460 nm 付近の吸光度を測定する。検量線作成の際の標準溶液系列調製の希釈には、アンモニアを含まない塩化ナトリウム溶液 (30.7%) を用いる。

2.8.2 亜硝酸態窒素

海水中に含まれる亜硝酸態窒素量は、通常 $0.0\sim 3.5 \mu\text{g-at N/l}=0\sim 0.05 \text{ mg N/l}$ で、亜硝酸イオンは外洋水よりも沿岸水に多い。

亜硝酸イオンの定量法は、亜硝酸イオンと酢酸アニリン及び α -ナフチルアミンの作用によるアゾ化合物の呈色による吸光光度法 (1.19 参照)、又は亜硝酸イオンとスルフェニル酸及び α -ナフチルアミンの作用によるアゾ化合物の呈色による吸光光度法²³⁾がある。これらの反応の速さは塩類の濃度によって影響を受けるが、呈色の強さは影響を受けない。なお、標準溶液系列作成には、海水用亜硝酸標準原液 ($50 \mu\text{g-at N/ml}$) を用い、希釈には亜硝酸イオンを含まない塩化ナトリウム溶液 (30.7%) を用いる。

2.8.3 硝酸態窒素

海水中に含まれる硝酸態窒素量は、通常 $0.0\sim 0.45 \mu\text{g-at N/l}=0.0\sim 0.63 \text{ mg N/l}$ で、深層水に多い。

硝酸イオンの定量には、亜鉛末で亜硝酸に還元して吸光光度法で定量する方法 (1.20 参照) 又は銅-カドミウムで亜硝酸に還元して吸光光度法で定量する方法²⁴⁾が行われる。どちらの場合にも標準溶液系列作成には海水用硝酸標準原液 ($10 \mu\text{g-at N/ml}$) を用い、希釈には、塩化ナトリウム溶液 (30.7%) を用いる。又、亜硝酸イオンの補正を行う必要がある。

2.9 主要成分

2.9.1 ナトリウム及びカリウム (付. リチウム及びルビジウム)

海水中のナトリウム量の平均値は 10.56 g/kg 、カリウム量の平均値は 0.38 g/kg である。両元素とも原子吸光分析法、又は炎光法で定量される (1.23 及び 1.24 参照)。

原子吸光法で定量する場合は、空気-アセチレンフレームを用いて、ナトリウムは試料を水で 200 倍に希釈して波長 330.2 nm の吸光度を測定し、カリウムは試料を水で 100 倍に希釈し、波長 766.5 nm の吸光度を測定する。カリウム定量の標準溶液系列は、塩化ナトリウム溶液 (0.03%) にするとよい。

なお、正確に重量法で定量する場合、ナトリウムは検水 5 又は 10 ml を取って醋酸ウラニル亜鉛法 (III. 2.8.2 参照) で、カリウムは検水 50 又は 100 ml を取って硫酸塩とし四フェニルほう素法 (III. 2.9.2 参照) で定量する。

海水中に、リチウムは 170~200 $\mu\text{g/l}$ 、ルビジウムは 120 $\mu\text{g/l}$ 程度存在する²⁵⁾。

両元素とも原子吸光法で定量できる。試料を直接用い、空気-アセチレンフレームで、リチウムは波長 670.8 nm の、ルビジウムは 780.0 nm の吸光度を測定する。標準溶液系列は、両元素とも塩化ナトリウム溶液 (30.7‰, 塩素量 18.5‰) として作成する。

2.9.2 マグネシウム及びカルシウム (付. ストロンチウム)

海水中のマグネシウム量の平均値は 1.27 g/kg, カルシウム量の平均値は 0.40 g/kg で河川水に比べて非常に多い。

両元素とも、以前はしゅう酸カルシウム塩及びりん酸マグネシウムアンモニウム塩として沈殿分離されて定量されたが、現在では通常 EDTA 滴定法, 原子吸光法, 又は炎光法で定量される (1.26 及び 1.25 参照)。

EDTA 滴定法で定量する場合、マグネシウムは検水 10 ml を取り、水で約 50 ml とし、pH を約 10 に調節し、BT 指示薬を用い、M/50 EDTA 標準溶液で滴定してカルシウムとの含量を求める (1.26.1 参照)。カルシウムは検水 20 ml を取り、水で約 100 ml とし、水酸化カリウム溶液 (20%) で pH を 12~13 に調節し、NN 指示薬を用いて M/50 EDTA 標準溶液で滴定する (1.25.1 参照)。なお、ストロンチウムもカルシウムとして滴定される。

原子吸光法で定量する場合、マグネシウムは検水を水で 50 倍に希釈し、塩化ランタン溶液を添加し、空気-アセチレンフレームで波長 285.2 nm の吸光度を測定する。標準溶液系列は塩化ナトリウム溶液 (0.06%) を用い、同様に塩化ランタン溶液を添加して吸光度を測定する (1.26.2 参照)。カルシウムは検水を水で 10 倍に希釈して塩化ランタン溶液を添加し、空気-アセチレンフレームで波長 422.7 nm の吸光度を測定する。標準溶液系列は塩化ナトリウム溶液 (0.31%) を用い、同様に塩化ランタン溶液を添加して吸光度を測定する (1.25.2 参照)。

海水中のストロンチウム量は約 0.013 g/l と見なされていたが、炎光光度法及び原子吸光法によって正確なストロンチウムの定量が行われるようになり、8.0~8.2 mg/l あるいはそれより 10~15% 低いとされた²⁶⁾。

ストロンチウムは原子吸光法により定量する。試料を直接用い、空気-アセチレンフレームで、波長 460.7 nm の吸光度を測定する。標準溶液系列には、ナトリウム 10000 mg/l, マグネシウム 1250 mg/l, カルシウム 400 mg/l, カリウム 400 mg/l で、ストロンチウム 3.0~12.0 mg/l の溶液を用いる²⁷⁾。

2.9.3 硫酸イオン

海水中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) 量の平均値は 2.65 g/kg である。

硫酸イオンの定量は、クロム酸バリウム-酸懸濁-吸光光度法, 又は硫酸バリウム重量法で行われる。

クロム酸バリウム-酸懸濁-吸光光度法で定量する場合は、検水 2 ml を水で 200 ml に希釈し、その 5 ml を取って定量を行う (1.22 参照)。標準溶液系列作成のときの希釈には塩化ナトリウム溶液 (30.7‰) を用いる。正確に定量する場合は、試料 10 又は 20 ml を取り、硫酸バリウム重量法で分析する (3.14 参照)。

2.9.4 臭素及びよう素

海水中の臭素量の平均値は 65 mg/kg である。

臭素の定量には、通常次亜塩素酸ナトリウム酸化-チオ硫酸ナトリウム滴定法が用いられる(3.30 及び 5.4 参照)。検水 50 ml を取り、次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、加熱して臭素を臭素酸イオンに酸化し、ぎ酸ナトリウム溶液で過剰の次亜塩素酸ナトリウムを分解する。塩酸及びよう化カリウムを加えて遊離したよう素をでんぶん指示薬を用いて、N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。よう素も共に滴定されるが通常微量なので問題にならない。

海水中のよう素量の平均値は 60 µg/l であり、よう素はよう化物イオン及びよう素酸イオンとして存在している²⁸⁾。よう素の定量法には次亜塩素酸塩酸化-チオ硫酸ナトリウム滴定法(3.29 及び 5.4 参照)、よう素抽出吸光光度法があり、ガス付随水、かん水などに適用されるが、海水には接触反応吸光光度法(1.32 参照)を用いる。検水 5 ml を水で 25 ml に希釈し(塩化物イオン濃度を約 2000 mg/l に、全よう素濃度を 0.01 mg/l 程度にする)、その 10 ml を取り 1.32 の操作に従って定量する。この方法では全よう素が定量される。なお、よう素酸イオンの定量には、よう化物イオンを塩化銀と共沈分離した後、溶液に亜硫酸ナトリウムを加えて還元し、再びよう化銀として塩化銀と共沈させて分離し、吸光光度法で定量する²⁹⁾。

2.9.5 ふっ素

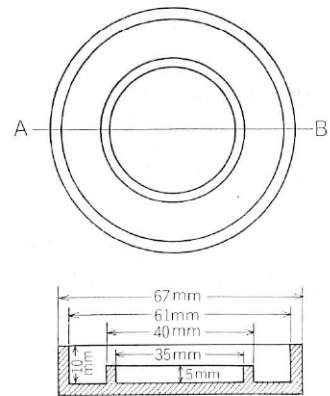
海水中のふっ素量の平均値は 1.3 mg/kg である。ふっ素の定量は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法(1.30 参照)で行われる。検水 10 ml を取り、水を加えて 20 ml とし、1.30 に従って定量する。標準溶液系列作成のときの希釈には塩化ナトリウム溶液(30.70%)を用いる。

2.9.6 ほう酸

海水中のほう酸(BO₃)量の平均値は 26 mg/kg である。ほう酸の定量は、マンニット添加-水酸化ナトリウム滴定法(3.24 参照)、又はメチレンブルー抽出吸光光度法(II.4.4.2 参照)で行われる。マンニット添加-水酸化ナトリウム滴定法で定量する場合は、検水 100~200 ml を取り、3.24 に従って操作し、N/20 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。メチレンブルー抽出吸光光度法で定量する場合は、試料 2 ml を水で 100 ml に希釈して、その 20 ml をポリエチレン製分液漏斗に正しく取り、II.4.4.2 に従って操作し、吸光度を測定する。

2.9.7 全炭酸

海水中の無機の炭酸物質は、遊離の二酸化炭素・炭酸水素イオン・炭酸イオンの形で共存し、その相互の存在比は塩素量・水温及び pH によって定まる。淡水では pH 及び炭酸水素イオン濃度(酸消費量から求める。1.14 参照)から計算によって全炭酸を求めることができる(1.16 参照)が、海水・ガス付随水では炭酸物質を硫酸で二酸化炭素として追い出し、水酸化バリウム標準溶液の一定量に吸収させ、塩酸標準溶液で逆滴定する。追い出しには二酸化炭素吸収装置(第 V-39 図、5.3 参照)を用いて行う(5.3 参照)か、又は試料少量(2 ml)を用いて微量拡散装置(第 V-15 図)を用いて行う³⁰⁾。



第 V-15 図 微量拡散装置ユニット

文 献

- 1) GOLDSCHMIDT, V. M. (1954) *Geochemistry*. Oxford Univ. Press., London, p. 47 ~ 52.
- 2) 気象庁編 (1970) 海洋観測指針. 日本気象協会, 東京, p. 145 ~ 146.
- 3) 浜口博編 (1970) 超微量成分分析 1—地球化学的試料. 産業図書, 東京, p. 143 ~ 145.
- 4) RIPLEY, J. P. and TAYLOR, D. (1968) Chelating resins for the concentration of trace elements in sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 40, p. 479~485.
- 5) 気象庁編 (1970) 海洋観測指針. 日本気象協会, 東京, p. 9 ~ 12.
- 6) 同上. p. 12 ~ 54.
- 7) 日本化学会編 (1958) 地球化学. 実験化学講座 14, 丸善, p. 113 ~ 119.
- 8) 気象庁編 (1970) 海洋観測指針. 日本気象協会, 東京, p. 155 ~ 168.
- 9) 海洋観測常用表 (1975) 日本気象協会, 東京, p. 49 ~ 60.
- 10) 同上. p. 5 ~ 19.
- 11) 気象庁編 (1970) 海洋観測指針. 日本気象協会, 東京, p. 168 ~ 174.
- 12) 同上. p. 91 ~ 93.
- 13) 海洋観測常用表 (1975) 日本気象協会, 東京, p. 24 ~ 33.
- 14) 気象庁編 (1970) 海洋観測指針. 日本気象協会, 東京, p. 322 ~ 325.
- 15) 海洋観測常用表 (1975) 日本気象協会, 東京, p. 61 ~ 70.
- 16) 気象庁編 (1955) 海洋観測指針. 日本気象協会, 東京, p. 177 ~ 181.
- 17) 日本化学会編 (1958) 地球化学. 実験化学講座 14, 丸善, p. 180.
- 18) 気象庁編 (1970) 海洋観測指針. 日本気象協会, 東京, p. 191 ~ 192.
- 19) 同上. p. 192.
- 20) 気象庁編 (1955) 海洋観測指針, 日本気象協会, 東京, p. 168 ~ 171.
- 21) JIS K 0102-1974, 工場排水試験方法.
- 22) 気象庁編 (1970) 海洋観測指針. 日本気象協会, 東京, p. 192 ~ 194.
- 23) 同上. p. 195 ~ 197.
- 24) 同上. p. 197 ~ 199.
- 25) 堀部純男編 (1970) 海水の化学. 海洋科学基礎講座, 東海大学出版会, 東京, p. 332 ~ 333.
- 26) 同上. p. 335.
- 27) ANGINO, E. E. and BILLINGS, G. K. (1967) *Atomic Absorption Spectrometry in Geology*. Elsevier Publishing Co., Amsterdam, p. 70.
- 28) 堀部純男編 (1970) 海水の化学. 海洋科学基礎講座, 東海大学出版会, 東京, p. 326 ~ 330.
- 29) 日本化学会編 (1958) 地球化学. 実験化学講座, 丸善, p. 173 ~ 174, 191.

3. 温泉・鉱泉の分析方法

3.1 序 言

鉱泉は温度の高い水, あるいは鉱物質又はガス状物質を溶解した水が地中からわき出てきたものであって, 普通の泉と区別される. 温度の規定は国によって差異があるが, 日本では 25°C 以上の鉱泉を温泉とし, 未満のものを冷鉱泉としている.

鉱泉は温度以外に, その溶解している成分によって泉質名を付け, 溶存物質の量が多く治療の目的に使われるものを療養泉としている.

鉱泉の分析方法は従来, 規定が無く, 分析者によって異なった試験方法が行われていたが, 近年, 厚生省編纂 衛生検査指針 VI 鉱泉分析法指針 (1957) に準拠した方法が用いられている. 地質調査所では, 基本的には上記指針書に準拠しながら今までの経験及び分析技術の進歩による改良などを取り入れた方法を用いている. ただし, 臭素及びヨウ素の定量方法は, JIS K 0102—1974 工場排水試験法に準拠した方法を記載した. これらの分析方法は精度に重点をおいたので, 検水を多量に採取する場合, あるいは分析操作が複雑多岐にわたる部分もある. なお, 原子吸光法により, 検水から直接に全鉄, マンガン, カルシウム, マグネシウム, ナトリウム, カリウムなどを求める方法も行われるが, これについては 1. 表流水・地下水の分析方法を参照されたい.

これらの分析方法に基づいて鉱泉の化学成分を明らかにすることは, 鉱泉の地球化学的考察の一助となり, また一地域における鉱泉群の経年変化, 流動変化を究明し, 鉱泉保護, 開発の対策上, 大きな役割を果している. また化学成分から, 鉱泉規定, 療養泉規定に達するかどうかを知ることでもある.

3.2 鉱泉及び療養泉の規定

鉱泉及び療養泉は第 V-9 表中に掲げる成分のうち, いずれか一つが規定に達すればよい.

3.3 鉱泉の分類

鉱泉は次の各項に従って分類する.

3.3.1 泉温による分類

源泉の温度によって, 次のように分類する.

冷 鉱 泉	25°C 未満
微 温 泉	25°C 以上 34°C 未満
温 泉	34°C 以上 42°C 未満

高温泉 42°C以上

第V-9表 鉱泉・療養泉の規定

成 分	鉱泉の規定 (温泉法) (mg/kg)	療養泉の規定 (mg/kg)
溶存物質総量 (ガス成分を除く)	1000 以上	1000 以上
遊離炭酸 CO ₂	250 以上	1000 以上
リチウムイオン Li ⁺	1 以上	
ストロンチウムイオン Sr ²⁺	10 以上	
バリウムイオン Ba ²⁺	5 以上	
銅イオン Cu ²⁺		1 以上
総鉄イオン Fe ²⁺ +Fe ³⁺	10 以上	20 以上
マンガンイオン Mn ²⁺	10 以上	
水素イオン H ⁺	1 以上	1 以上
臭化物イオン Br ⁻	5 以上	30 以上
よう化物イオン I ⁻	1 以上	10 以上
ヒドロ炭酸イオン HCO ₃ ⁻		360 以上
ふっ化物イオン F ⁻	2 以上	
ヒドロひ酸イオン HAsO ₄ ²⁻	1.3 以上	
メタ亜ひ酸 HAsO ₂	1 以上	
総硫黄 S (総硫化水素+チオ硫酸に 対応するもの)	1 以上	2 以上
総ひ素(メタ亜ひ酸 HAsO ₂ として)		1 以上
ほう酸 HBO ₂	5 以上	100 以上
けい酸 H ₂ SiO ₃	50 以上	
炭酸水素ナトリウム NaHCO ₃	340 以上	
ラドン Rn	20 (10 ⁻¹⁰ キュリー単位) 以上 (5.5 マッヘ以上)	30 (10 ⁻¹⁰ キュリー単位) 以上 (8.25 マッヘ以上)
ラジウム塩 Ra	1 億分の 1 mg (10 ⁻⁸ mg) 以 上	1 千万分の 1 mg (10 ⁻⁷ mg) 以上

3.3.2 浸透圧による分類

鉱泉は溶存物質質量及び凝固点(氷点)により、次のように分類する。

	溶存物質総量 (g/kg)	凝固点 (氷点)
低張泉	8 未満	-0.55°C 以上のもの
等張泉	8 以上 10 未満	-0.55°C~-0.58°C のもの
高張泉	10 以上	-0.58°C 以下のもの

3.3.3 緊張度による分類

鉱泉は臨床上の緊張度によって、次のように分類する。

緩和性鉱泉	単純泉, 食塩泉, 重そう泉, ぼう硝泉, 石こう泉, 放射能泉
緊張性鉱泉	酸性泉, 硫黄泉, 単純炭酸泉, 炭酸鉄泉, 緑ばん泉, 明ばん泉, 含炭酸-土類泉

(付) 鉱泉の液性は、水素イオン濃度により次のように表わす。

強酸性	pH 2	未満
酸性	pH 2 以上	4 未満
弱酸性	pH 4 以上	6 未満
中性	pH 6 以上	7.5 未満
弱アルカリ性	pH 7.5 以上	9 未満
アルカリ性	pH 9 以上	

3.3.4 化学組成による分類

鉱泉 1 kg 中溶存物質総量（ガス成分を除く）1000 mg 以上を含むものは、主要陰イオンであるヒドロ炭酸イオン HCO_3^- 、塩化物イオン Cl^- 、及び硫酸イオン SO_4^{2-} を基準として3種類に大別し、更にこれに陽イオンを配して次のように細別する。

- 1) 重炭酸塩泉 ヒドロ炭酸イオンを主要成分とするもの
 - i) 重そう泉 ナトリウムイオンを主要成分とするもの
 - ii) 重炭酸土類泉 カルシウムあるいはマグネシウムイオンを主要成分とするもの
- 2) 塩化物泉 塩化物イオンを主要成分とするもの
 - i) 食塩泉 ナリウムイオンを主要成分とするもの
 - ii) 塩化土類泉 カルシウムあるいはマグネシウムイオンを主要成分とするもの
- 3) 硫酸塩泉 硫酸イオンを主要成分とするもの
 - i) ぼう硝泉 ナトリウムイオンを主要成分とするもの
 - ii) 石こう泉 カルシウムイオンを主要成分とするもの
 - iii) 正苦味泉 マグネシウムイオンを主要成分とするもの

前述の主要成分とは、そのイオンのミリバル* (millival) 値が他のイオンに比べて大きなものを指す。ただし、陰イオン中特に薬理学的重要性をもつ他のイオンが共存する場合にはこれを並記する（例えば含ぼう硝-重そう泉）。以上のほか特殊成分に従って、炭酸泉、硫黄泉、鉄泉、明ばん泉、含よう素-〇〇泉、含銅-〇〇泉、酸性泉、放射能泉等に分類する。鉱泉中多数の成分を同時に多量含む場合には、主要成分のほか副成分（全ミリバル中20%以上に達するイオン）を考慮して分類する。

3.4 泉質の分類

鉱泉分析の結果、療養泉の判定をするために更に次のように泉質を細分する。なおこの分類は第 V-10 表に示す。

3.4.1 単純温泉

単純温泉は、泉温が常に 25°C 以上で遊離炭酸及び溶存物質総量（ガス成分を除く）が鉱泉 1 kg 中 1000 mg に満たないものである。

3.4.2 単純炭酸泉

* ミリグラム当量

第V-10表 泉質分類一覧表*1

泉別	泉質別	溶存物質 総量 mg/kg	主要成分		副成分	特殊成分 mg/kg
			陽イオン	陰イオン		
1	単純温泉	1000未満		陰イオン		CO ₂ 1000未満 (25°C以上)
	単純炭酸泉					
3	重炭酸土類泉	1000以上	Ca ²⁺ , (Mg ²⁺)	HCO ₃ ⁻	—	—
	i 純重炭酸土類泉		" "	" "	—	CO ₂ 1000以上
	ii 含炭酸-土類泉		" "	" "	Na ⁺	—
	iii 含食塩-重炭酸土類泉		" "	" "	" "	Cl ⁻ SO ₄ ²⁻
iv 含ぼう硝-重炭酸土類泉	" "	" "	" "	" "	—	
4	重そう泉	1000以上	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	—	—
	i 純重そう泉		" "	" "	—	CO ₂ 1000以上
	ii 含炭酸-重そう泉		" "	" "	—	—
	iii 含食塩-重そう泉		" "	" "	—	Cl ⁻
	iv 含ぼう硝-重そう泉		" "	" "	—	SO ₄ ²⁻
	v 含食塩ぼう硝-重そう泉		" "	" "	—	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻
vi 含土類-重そう泉	" "	" "	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	—		
5	食塩泉	1000以上	Na ⁺	Cl ⁻	—	—
	i 純食塩泉		" "	" "	—	CO ₂ 1000以上
	ii 含炭酸-食塩泉		Na ⁺ 260 ミリバール以上	Cl ⁻ 260 ミリバール以上	—	—
	iii 強食塩泉*3		Na ⁺ 87 ミリバール以上	Cl ⁻ 87 ミリバール以上	—	—
iv 弱食塩泉*3	" "	" "	—	—	—	

*1 空欄は特に規定がないもの、一は含有しないものを示す。

*2 陽イオンと陰イオンがそれぞれ20ミリバール%以上を副成分として考慮する。

*3 強食塩泉はNaClとして1kg中15000mg以上を含むもの、弱食塩泉は5000mg未満のものである。強弱の規定は一般の分類と別のものである。したがって純弱食塩泉、含炭酸-強食塩泉等の分類ができる。

第V-10表 (つづき)

泉 質 別	溶存物質 総量 mg/kg	主 要 成 分		副 成 分	陰イオン	特殊成分 mg/kg
		陽イオン	陰イオン			
v 含重そう-食塩泉	1000以上	Na ⁺	Cl ⁻	—	HCO ₃ ⁻	—
vi 含ばう硝-食塩泉	"	"	"	—	SO ₄ ²⁻	—
vii 含ばう硝重そう-食塩泉	"	"	"	—	HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	—
viii 含塩化土類-食塩泉	"	"	"	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	—	—
ix 含土類-食塩泉	"	"	"	"	HCO ₃ ⁻	—
x 含石こう-食塩泉	"	"	"	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	—
xi 含土類石こう-食塩泉	"	"	"	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	—
xii 含臭素-食塩泉	"	"	"	—	—	Br ⁻ 30以上
xiii 含よう素-食塩泉	"	"	"	—	—	I ⁻ 10以上
xiv 含臭素よう素-食塩泉	"	"	"	—	—	Br ⁻ 30, I ⁻ 10以上
xv 含ばう酸-食塩泉	"	"	"	—	—	HBO ₂ 100以上
6 硫酸塩泉*1						
i 純硫酸温泉	1000以上		SO ₄ ²⁻	—	—	—
ii 正苦味泉	"	Mg ²⁺	"	—	—	—
iii ばう硝泉	"	Na ⁺	"	—	—	—
iv 石こう泉	"	Ca ²⁺	"	—	—	—
v 含食塩-ばう硝泉	"	Na ⁺	"	—	Cl ⁻	—
vi 含食塩-石こう泉	"	Ca ²⁺	"	Na ⁺	"	—
vii 含食塩-正苦味泉	"	Mg ²⁺	"	"	"	—
7 鉄泉*5						
1) 炭酸鉄泉						
i 単純炭酸鉄泉	1000未満	Fe ²⁺	HCO ₃ ⁻	—	—	Fe ²⁺ +Fe ³⁺ 20以上
ii 含炭酸-鉄泉	"	"	"	—	—	" , CO ₂ 1000以上
iii 土類炭酸鉄泉	1000以上	Fe ²⁺	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺ , (Mg ²⁺)	—	Fe ²⁺ +Fe ³⁺ 20以上

*4 アルカリ性を示さない温泉 (pH<9) ではCl⁻がSO₄²⁻より少し多い場合でも硫酸塩泉とする。

*5 鉄泉にかぎり、この欄は鉄イオン中大部分を占めるものを示し、必ずしも温泉の主要成分を表わすものではない、したがって、副成分の欄に示したものが温泉の主要成分である。

第V-10表 (つづき)

泉 質 別	溶存物質 総量 mg/kg	主 要 成 分		副 成 分 ^{※2}		特殊成分 mg/kg
		陽イオン	陰イオン	陽イオン	陰イオン	
a) 含食塩-土類硫化水素泉	1000以上			Na ⁺ , Ca ²⁺ , (Mg ²⁺)	Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻	S 2 以上遊離 H ₂ S
b) 含石こう-土類硫化水素泉	"			Ca ²⁺ , (Mg ²⁺)	HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	"
iv 重そう硫化水素泉	1000以上			Na ⁺	HCO ₃ ⁻	S 2 以上遊離 H ₂ S
a) 重そう硫化水素泉	"			"	HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	"
b) 含ぼう硝-重そう硫化水素泉	1000以上			Na ⁺	Cl ⁻	"
v 塩化物硫化水素泉	"			Ca ²⁺ , (Mg ²⁺)	"	"
a) 食塩硫化水素泉	"			Na ⁺	Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻	"
b) 塩化土類硫化水素泉	"			Na ⁺ , Ca ²⁺	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	"
c) 含重そう-食塩硫化水素泉	"			Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	"
d) 含石こう-食塩硫化水素泉	1000以上			Na ⁺	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	"
vi 硫酸塩硫化水素泉	"			Na ⁺ , Ca ²⁺	"	"
a) 石こう硫化水素泉	"			Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	"
b) 含食塩-ぼう硝硫化水素泉	"			Na ⁺	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	"
c) 含食塩-石こう硫化水素泉	"			Na ⁺ , Ca ²⁺	"	"
10 酸性泉						
i 単純酸性泉	1000未満	—	—	—	—	H ⁺ 1 以上
11 放射能泉						ラドン量10億分の3キユ リー(8.25マイク) 以上 ラジウム量1千万分の1 mg(10 ⁻⁷ mg) 以上

単純炭酸泉は、鈹泉 1 kg 中遊離炭酸 1000 mg 以上を含み、溶存物質総量（ガス成分を除く）が 1000 mg に満たないものである。

3.4.3 重炭酸土類泉

重炭酸土類泉は、鈹泉 1 kg 中溶存物質総量（ガス成分を除く）1000 mg 以上を含み、陰イオンとしてヒドロ炭酸イオン、陽イオンとしてカルシウムイオンあるいはマグネシウムイオンがその主要成分をなすものである。

なお、本泉は含有成分によって次のように細分される。

- i) 純重炭酸土類泉（土類泉） 本泉中、ヒドロ炭酸イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン以外の含有成分が少ないもの。
ただし溶存物質総量（ガス成分を除く）が 1000 mg を少し超えており、その組成がほとんど硬水に等しい従来の単純重炭酸土類泉は単純温泉にする。
- ii) 含炭酸-土類泉 本泉 1 kg 中遊離炭酸を 1000 mg 以上含むもの。
- iii) 含食塩-重炭酸土類泉 本泉中多量のナトリウムイオン及び塩化物イオンを含むもの。
- iv) 含ぼう硝-重炭酸土類泉 本泉中多量のナトリウムイオン及び硫酸イオンを含むもの。

3.4.4 重そう泉

重そう泉は、鈹泉 1 kg 中溶存物質総量（ガス成分を除く）1000 mg 以上を含み、陰イオンとしてヒドロ炭酸イオン、陽イオンとしてナトリウムイオンがその主要成分をなすものである。

なお、本泉は含有成分によって次のように細分される。

- i) 純重そう泉 本泉中ヒドロ炭酸イオン、ナトリウムイオン以外の含有成分が少ないもの。
- ii) 含炭酸-重そう泉 本泉 1 kg 中遊離炭酸 1000 mg 以上を含むもの。
- iii) 含食塩-重そう泉 本泉中多量の塩化物イオンを含むもの。
- iv) 含ぼう硝-重そう泉 本泉中多量の硫酸イオンを含むもの。
- v) 含食塩ぼう硝-重そう泉 本泉中多量の塩化物イオン及び硫酸イオンを含むもの。
- vi) 含土類-重そう泉 本泉中多量のアルカリ土類イオンを含むもの。

3.4.5 食塩泉

食塩泉は鈹泉 1 kg 中溶存物質総量（ガス成分を除く）1000 mg 以上を含み、陰イオンとして塩化物イオン、陽イオンとしてナトリウムイオンがその主要成分をなすものである。

なお、本泉は含有成分によって次のように細分される。

- i) 純食塩泉 本泉中塩化物イオン、ナトリウムイオン以外の成分が少ないもの。
- ii) 含炭酸-食塩泉 本泉 1 kg 中遊離炭酸 1000 mg 以上を含むもの。
- iii) 強食塩泉 本泉 1 kg 中ナトリウムイオン及び塩化物イオン各 260 ミリバル（塩化ナトリウムとして約 15000 mg）以上を含むもの。
- iv) 弱食塩泉 本泉 1 kg 中ナトリウムイオン、及び塩化物イオン量が各 87 ミリバル（塩化ナトリウムとして約 5000 mg）に満たないもの。
- v) 含重そう-食塩泉 本泉中多量のヒドロ炭酸イオンを含むもの。
- vi) 含ぼう硝-食塩泉 本泉中多量の硫酸イオンを含むもの。

- vii) 含ぼう硝重そう-食塩泉 本泉中に多量のヒドロ炭酸イオン及び硫酸イオンを含むもの。
- viii) 含塩化土類-食塩泉 本泉中多量のアルカリ土類イオンを含むもの。
- ix) 含土類-食塩泉 本泉中多量のアルカリ土類イオン及びヒドロ炭酸イオンを含むもの。
- x) 含石こう-食塩泉 本泉中多量のカルシウムイオン及び硫酸イオンを含むもの。
- xi) 含土類石こう-食塩泉 本泉中多量のアルカリ土類イオン、ヒドロ炭酸イオン及び硫酸イオンを含むもの。
- xii) 含臭素-食塩泉 本泉 1 kg 中に臭化物イオン 30 mg 以上含むもの。
- xiii) 含よう素-食塩泉 本泉 1 kg 中によくよう化物イオン 10 mg 以上含むもの。
- xiv) 含臭素よう素-食塩泉 本泉 1 kg 中に臭化物イオン 30 mg 以上、よう化物イオン 10 mg 以上含むもの。
- xv) 含ほう酸-食塩泉 本泉 1 kg 中にメタほう酸 100 mg 以上含むもの。

3.4.6 硫酸塩泉

硫酸塩泉は、鉱泉 1 kg 中溶存物質総量（ガス成分を除く）1000 mg 以上を含み、陰イオンとして硫酸イオンがその主要成分をなすものである。そして、塩化物イオンの濃度が硫酸イオンに比べてやや多いものも、アルカリ性を示さないものは、これに属する。

なお、本泉は含有成分によって次のように細分される。

- i) 純硫酸塩泉 陰イオン中に塩化物イオンを含まないか、又は微量を含むもの。
- ii) 正苦味泉 陽イオン中に主としてマグネシウムイオンを含むもの。
- iii) ぼう硝泉 陽イオン中に主としてナトリウムイオンを含むもの。
- iv) 石こう泉 陽イオン中に主としてカルシウムイオンを含むもの。
- v) 含食塩-ぼう硝泉 ぼう硝泉でナトリウムイオン及び塩化物イオンを多量に含むもの。
- vi) 含食塩-石こう泉 石こう泉でナトリウムイオン及び塩化物イオンを多量に含むもの。
- vii) 含食塩-正苦味泉 正苦味泉でナトリウムイオン及び塩化イオンを多量に含むもの。

3.4.7 鉄 泉

鉄泉は、鉱泉 1 kg 中総鉄イオン 20 mg 以上を含むものである。

本泉は、炭酸鉄泉、緑ばん泉及び含塩化物-鉄泉に大別する。

1) 炭酸鉄泉

炭酸鉄泉は、鉱泉 1 kg 中鉄（II）イオン 20 mg 以上及び多量のヒドロ炭酸イオンを含むものである。

本泉 1 kg 中の溶存物質総量が 1000 mg に満たないものは次のように区別される。

- i) 単純炭酸鉄泉
- ii) 含炭酸-鉄泉 本泉 1 kg 中遊離炭酸 1000 mg 以上含むもの。

本泉 1 kg 中の溶存物質総量（ガス成分を除く）が 1000 mg を超えるものは、他の成分の含有量によって、次のように細分される。

- iii) 土類炭酸鉄泉
 - a) 純土類炭酸鉄泉
 - b) 含食塩-土類炭酸鉄泉

- c) 含ぼう硝-土類炭酸鉄泉
- iv) 重そう炭酸鉄泉
 - a) 純重そう炭酸鉄泉
 - b) 含食塩-重そう炭酸鉄泉
 - c) 含ぼう硝-重そう炭酸鉄泉
 - d) 含食塩ぼう硝-重そう炭酸鉄泉
 - e) 含土類-重そう炭酸鉄泉

2) 緑ばん泉

緑ばん泉は、鉄泉 1 kg 中に鉄（II, III）イオン 20 mg 以上を含み、陰イオンとして硫酸イオンがその主要成分をなし、ヒドロ炭酸イオンを含まないか、あるいは含んでもそのミリバル値が鉄イオンに比べて非常に微量なものである。

なお、本泉は含有成分によって次のように細分される。

- i) 単純緑ばん泉 本泉 1 kg 中溶存物質総量（ガス成分を除く）が 1000 mg に満たないもの。
- ii) 酸性緑ばん泉 本泉 1 kg 中水素イオン 1 mg 以上を含むもの。
- iii) 含ひ素-緑ばん泉 本泉 1 kg 中メタ亜ひ酸 1 mg 以上を含むもの。
- iv) 含明ばん-緑ばん泉 本泉 1 kg 中アルミニウムイオン 100 mg 以上を含むもの。
- v) 含銅-緑ばん泉 本泉 1 kg 中銅イオン 1 mg 以上を含むもの。

3) 含塩化物鉄泉

含塩化物鉄泉は、鉄泉 1 kg 中鉄イオン 20 mg 以上を含み、陰イオンとして塩化物イオンがその主要成分をなし、アルカリ土類イオン及びナトリウムイオンを含むものである。

3.4.8 明ばん泉

鉄泉 1 kg 中溶存物質総量（ガス成分を除く）1000 mg 以上を含み、陽イオンとしてアルミニウムイオン 100 mg 以上を含み、陰イオンとして硫酸イオンがその主要成分をなすもので、次の2つに区分される。

- i) 明ばん泉
- ii) 酸性明ばん泉 本泉 1 kg 中水素イオン 1 mg 以上を含むもの。

3.4.9 硫黄泉

硫黄泉は、鉄泉 1 kg 中総硫黄（総硫化水素とチオ硫酸イオンに対応するもの）2 mg 以上を含むものである。

本泉は、硫黄泉と硫化水素泉に大別される。

1) 硫黄泉

硫黄泉は、遊離炭酸及び遊離硫化水素を含まない。

なお、本泉は含有成分により次のように細分される。

- i) 単純硫黄泉 本泉 1 kg 中の溶存物質総量（ガス成分を除く）が 1000 mg に満たないもの。

本泉 1 kg 中の溶存物質総量が 1000 mg を超えるものは、次のように区分される。

- ii) 含食塩-硫黄泉

iii) 含食塩重そう-硫黄泉

2) 硫化水素泉

硫化水素泉は、遊離硫化水素を含み、常に遊離炭酸を共存するものである。

本泉 1 kg 中溶解物質総量（ガス成分を除く）が 1000 mg に満たないものは、次の 2 つに区分される。

i) 単純硫化水素泉

ii) 酸性硫化水素泉 本泉 1 kg 中水素イオン 1 mg 以上を含むもの。

本泉 1 kg 中の溶解物質総量（ガス成分を除く）が 1000 mg を超えるものは、他の成分の含有量によって次のように細分される。

iii) 土類硫化水素泉

a) 含食塩-土類硫化水素泉

b) 含石こう-土類硫化水素泉

iv) 重そう硫化水素泉

a) 重そう硫化水素泉

b) 含ぼう硝-重そう硫化水素泉

v) 塩化物硫化水素泉

a) 食塩硫化水素泉

b) 塩化土類硫化水素泉

c) 含重そう-食塩硫化水素泉

d) 含石こう-食塩硫化水素泉

vi) 硫酸塩硫化水素泉

a) 石こう硫化水素泉

b) 含食塩-ぼう硝硫化水素泉

c) 含食塩-石こう硫化水素泉

3.4.10 酸性泉

酸性泉は、鉍泉 1 kg 中水素イオン 1 mg 以上を含むものである。

i) 単純酸性泉 本泉 1 kg 中溶解物質総量（ガス成分を除く）が 1000 mg に満たないもの。

3.4.11 放射能泉

放射能泉は、鉍泉 1 l 中（源泉において）、ラドン量 10 億分の 3 キュリー（8.25 マッヘ）以上、又はラジウム量 1 千万分の 1 mg 以上を含むものである。

3.5 現地における作業

現地において、試料を採取すると同時に、必要事項を野帳に記載し、一部の試験を行う。

3.5.1 試料採取方法

温泉水の採取は実際に使用している平常の状態、泉質が変化しないようにして採取すること

とが原則である。すなわち、自然湧出の場合はその湧出口で、ポンプ揚水の場合は源泉に最も近い採水口で採取する。源泉のポンプ揚水が静止しているときは、平常の状態まで揚水し、たまり水を排除した後に採取する。試料容器はビールびんを使用する（1源泉で3本以上）。ビールびんは採取する試料で十分に洗浄し、直接又はポリエチレンジョッキでビールびんからあふれ出すまで入れ、細い針金をびんの口に入れ、ゴムせん（No. 4）を強く押し込み、押しのまま針金を引き抜き密せんする。更にビニールテープでビールびんの口元を巻き、試料容器に源泉名称、温度、一連の番号を記入する。採取した試料のうち2本は実験室での分析用とし、残りの1本は常温まで冷却して現地分析用に使用する。

3.5.2 記載事項

源泉名称、源泉所在地、標高、日時、天候、気温、気圧、自然湧出の状況、掘さくの深さ及び口径、柱状図、誘導管の種類及び口径、動力装置の種類及び能力、水位などを記載する。

3.5.3 試験項目

湧出量、泉温を測定し、外観（色及び清濁）、におい、ガスの有無、反応、水素イオン濃度、硫化水素、遊離炭酸、炭酸イオン、ヒドロ炭酸イオン、鉄（Ⅱ）イオン、水酸イオンを試験する。

3.6 反 応

2個の試験管に検水約10 mlずつを取り、一方にメチルオレンジ指示薬2、3滴を、他方にフェノールフタレイン指示薬2、3滴を加え振り混ぜ、その色調を観察する。検水が両指示薬に対してアルカリ性の場合は、炭酸イオン CO_3^{2-} 及びヒドロ炭酸イオン HCO_3^- を含み、水酸イオン OH^- を伴う場合もある。メチルオレンジ指示薬に対してアルカリ性、フェノールフタレイン指示薬に対して酸性の場合は、遊離の弱酸、すなわちヒドロ炭酸イオンのほかに遊離炭酸 free CO_2 を含む。又検水がメチルオレンジ指示薬に対して中性、フェノールフタレイン指示薬に対して酸性の場合は、ヒドロ炭酸イオンを含まず遊離の弱酸、すなわちメタほう酸 HBO_2 、遊離炭酸などを含む。両指示薬に対して酸性の場合は、ヒドロ炭酸イオンを含まず、更に強い遊離酸を含む。

3.7 水素イオン濃度（pH）

1.10 参照.

3.8 遊離炭酸（free CO_2 ）

検水200 ml（V ml）を共せん付き三角フラスコ（500 ml）に正しく取り、フェノールフタレイン指示薬約0.1 mlを加え、N/20水酸化ナトリウム標準溶液で微紅色を呈するまで滴定し^{註1}密せんして激しく振り混ぜ、その色が約5分間消失しない点を終点（v ml）とする。

次式によって遊離炭酸濃度（free CO_2 mg/l）を求める。

$$\text{遊離炭酸濃度 (mg/l)} = \frac{2.201 \times v}{V} \times 1000$$

注 1) 鉄イオンが多量に存在する場合は、滴定の進むにしたがって水酸化鉄の沈殿が生じて終点が見にくくなるので、あらかじめ酒石酸カリウム・ナトリウム溶液 (30%) 2, 3 滴を加える。

3.9 炭酸イオン (CO_3^{2-})

検水 100 ml (V ml) を三角フラスコ (300 ml) に正しく取り、フェノールフタレイン指示薬約 0.1 ml を加え、振り混ぜながら N/20 塩酸標準溶液で滴定し、紅色から無色になった点を終点 (v_1 ml) とする^{注2)}。

次式によって炭酸イオン濃度 (CO_3^{2-} mg/l) を求める。

$$\text{炭酸イオン濃度 (mg/l)} = \frac{3.000 \times v_1}{V} \times 1000$$

注 2) pH メーターを用いて、pH 8.0 になるまで滴定しても良い。

3.10 ヒドロ炭酸イオン (HCO_3^-)

検水 100 ml (V ml) を三角フラスコ (300 ml) に正しく取り、メチルオレンジ指示薬数滴を加え、振り混ぜながら、N/20 塩酸標準溶液で滴定し、黄色が赤色になった点を終点 (v_2 ml)^{注3)} とする。

次式によってヒドロ炭酸イオン濃度 (HCO_3^- mg/l) を求める。

$$\text{ヒドロ炭酸イオン濃度 (mg/l)} = \frac{3.051 \times v_2}{V} \times 1000$$

検水が炭酸イオンを含む場合は、3.9 での炭酸イオンの滴定値 (v_1 ml) を用い、次式によってヒドロ炭酸イオン濃度 (HCO_3^- mg/l) を求める。

$$\text{ヒドロ炭酸イオン濃度 (mg/l)} = \frac{3.051 \times (v_2 - 2v_1)}{V} \times 1000$$

注 3) pH メーターを用いて、pH 4.0 ~ 4.2 になるまで滴定しても良い。

3.11 水酸イオン (OH^-)

検水 100 ml (V ml)^{注4)} を共せん付き三角フラスコ (300 ml) に正しく取り、塩化ストロンチウム溶液 (塩化ストロンチウム・6 水塩 45 g を水に溶解し 1 l とする) を共存する炭酸イオン、りん酸イオン^{注5)} の各 10 mg/l につき 1 ml の割合に加え、更に 4 ml を過剰に加えて振り

混ぜ、空気中の二酸化炭素を吸収しないように軽くせんをして電熱器上で加熱する。煮沸した後2～3分間放置し、密せんして冷却する。次にせんを取り、フェノールフタレイン指示薬約0.1 mlを加え、振り混ぜながらN/50硫酸標準溶液で滴定し、紅色から無色になった点を終点(v ml)とする。

次式によって水酸イオン濃度 (OH^- mg/l) を求める。

$$\text{水酸イオン濃度 (mg/l)} = \frac{0.3400 \times v}{V} \times 1000$$

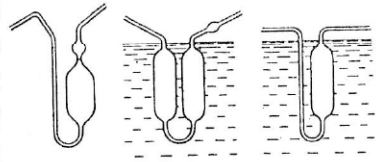
注 4) 水酸イオンの量が 100 ml 中に 15 mg 以上に含まないように採取する。

5) 炭酸イオン、リン酸イオンの含有量が不明の場合は、塩化ストロンチウム溶液の過剰を加える。余り過剰に加えると、硫酸ストロンチウムの沈殿が生じて液が濁るが試験結果に影響はない。

3.12 比 重

検水の比重は分析値の表示単位を mg/l から mg/kg に換算するのに必要である。この比重は、ピクノメーター (第 V-16 図) を使用して 20°C で測定し、4°C の標準状態の水と比較した値を小数点以下4位の数値で表わす。

試料が実験室に到着後、速やかに開栓し、直ちにガス成分を逃さないように注意して検水でピクノメーターを満たし、20°C の水浴に約1時間浸して置く。検水の温度が正確に 20°C に達したとき、過剰の水分を拭き取って、水面を正確にピクノメーターの標線に一致させ、しばらく室内に放置する。ピクノメーターの温度が室温に達したとき、その重量 (G_1 g) をはかる。



第 V-16 図 ピクノメーター

検水を捨て、少量の塩酸 (1+1) で洗い、次に水で十分に洗浄した後、水を満たし、前と同様に操作してその重量 (G_2 g) をはかる。

最後に水を捨て、ピクノメーターをエチルアルコール、エチルエーテルの順に使用して洗浄し、乾燥空気を通じて十分に乾燥した後、その重量 (L g) をはかる。

4°C の水に対する検水 (20°C) の比重 (d_4^{20}) は次式によって求める。

$$\text{比重 } (d_4^{20}) = \frac{0.99823 \times (G_1 - L)}{G_2 - L}$$

3.13 塩化物イオン (Cl^-)

検水^{注6)} 100 ml (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく取り、クロム酸カリウム溶液 (5%) 約 1 ml を加え、かき混ぜながら、N/10 硝酸銀標準溶液で滴定し、微赤かつ色を呈する点を終点 (v ml)^{注7)} とする。

次式によって塩化物イオン濃度^{注8)} (Cl^- mg/l) を求める。

$$\text{塩化物イオン濃度 (mg/l)} = \frac{3.5457 \times v}{V} \times 1000$$

注 6) 検水が硫化水素を含む場合は、硫化水素のにおいが無くなるまで煮沸し、冷後滴定する。

検水が酸性の場合は、いったん生成したクロム酸銀が酸に溶解して、終点が不明瞭になるので、この場合は沈降性炭酸カルシウムをやや過剰に加え（ビーカーの底に沈降性炭酸カルシウムが少し残る程度）、電熱器上で加熱し二酸化炭素を追い出し、冷後、滴定する。

検水がアルカリ性の場合は、硝酸銀がアルカリで分解されるので、この場合は硝酸で微酸性とした後、前記操作に準じて沈降性炭酸カルシウムで中和してから滴定する。

7) 検水に多量の有機物が存在して着色し、終点が不明瞭な場合は、検水を電熱器上で加熱して過マンガン酸カリウム溶液（0.3%）を検水が紫紅色となるまで加え、約5分間煮沸する。溶液が退色すれば更に数滴の過マンガン酸カリウム溶液を加える。過剰の過マンガン酸カリウムを分解するために数滴のエチルアルコールを加え、約10分間煮沸後、放冷し、二酸化マンガンを濾過し濾液を滴定する。

8) 本法は臭化物イオン、よう化物イオンも同時に滴定されるので補正する。

3.14 硫酸イオン (SO_4^{2-})

3.14.1 普通泉^{注9)}

検水 100 ml (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく取り、塩酸 3 ml を加え砂浴上で蒸発乾固する。更に砂浴上で約 160°C に 30 分間加熱する。冷後、塩酸 (1+1) 4 ml と温水約 100 ml を加え、加温して、可溶性塩を溶解する。濾紙 (5 種 B) でビーカー (300 ml) に濾過し、初め温塩酸 (1+50) で、次に温水で十分に洗浄する。

濾・洗液^{注10)} に水を加えて約 200 ml とし、煮沸しながら熱塩化バリウム溶液 (10%) を滴加し、硫酸バリウムの沈殿が生じなくなつてから更に過剰に約 1 ml を加える。砂浴上で静かに煮沸した後、一夜間放置する。濾紙 (6 種) で濾過し、初め温塩酸 (1+50) で、次に温水で十分に洗浄する。沈殿を重量既知 (w_1 g) の磁器のつぼに入れ、低温で濾紙を灰化し、温度を高め約 800°C で 30 分間強熱した後デシケーター中で放冷し、重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって硫酸イオン濃度 (SO_4^{2-} mg/l) を求める。

$$\text{硫酸イオン濃度 (mg/l)} = \frac{0.4115 \times (w_2 - w_1)}{V} \times 1000 \times 1000$$

注 9) 普通泉とは硫化水素を含まない鉱泉である。

10) 緑ばん泉、明ばん泉などは濾・洗液に少量の臭素水（飽和）を加え加熱した後、塩化アンモニウム約 1 g とアンモニア水を加えて、鉄及びアルミニウムを沈殿させる。濾紙 (5 種 A) で濾過し、温水で洗浄後、濾・洗液を塩酸酸性として煮沸し、熱塩化バリウム溶液 (10%) を加えて以下本文操作に準じて定量する。

3.14.2 硫化水素泉

現地において検水 100 ml (V ml) を共せん付きガラスびん (200 ml) に正しく取り、酢酸カドミウム溶液 (酢酸カドミウム・2 水塩 5 g を酢酸 30 ml に溶解し、水を加えて 100 ml と

する) 5~30 ml を加え硫化カドミウムを沈殿させる。アンモニア水 (1+9) をびんに満たし密せんし実験室に送る。これを沓紙 (5種B) でビーカー (300 ml) に沓過し水洗する。沓・洗液に塩酸を加え酸性とした後煮沸しながら、熱塩化バリウム溶液 (10%) を加える。以下 3.14.1 の操作に準じて定量する。

3.15 硫化水素 (H₂S)

検水 100~200 ml (V ml) を静かに共せん付三角フラスコ (250 ml) に正しく取り、酸性の場合は酢酸ナトリウム溶液 (20%) 2~5 ml を加え、アルカリ性の場合は酢酸 (1+4) 2~5 ml を加え弱酸性とし、酢酸カドミウム溶液^{注11)} 5~10 ml を加え、密せんしてよく振り混ぜ、約 10 分間放置後、硫化カドミウムの沈殿を沓紙 (5種B) で沓過し、酢酸 (1+100) で洗浄する。沈殿は沓紙ごと元の三角フラスコに移し入れ、水 100 ml, N/20 よう素標準溶液 (v_1 ml)^{注12)} 及び塩酸 5~10 ml を加え、直ちに密せんして激しく振り混ぜる。約 10 分間放置後、でんぶん指示薬 2~3 ml を加え、過剰のよう素を N/20 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、青紫色の消失する点を終点 (v_2 ml) とする。

次式によって硫化水素濃度 (H₂S mg/l) を求める。

$$\text{硫化水素濃度 (mg/l)} = \frac{0.8521 \times (v_1 - v_2)}{V} \times 1000$$

注 11) 酢酸カドミウム溶液の調製は 3.14.2 参照。

12) 初め予備試験として採取量と同量の検水を三角フラスコ (250 ml) に取り、酢酸 (1+4) で弱酸性とし、でんぶん指示薬を加え、N/20 よう素標準溶液で滴定して消費した量を求め、この量に 5~10 ml を過剰に加える。

3.16 蒸発残留物

検水^{注13)} 100~300 ml (V ml)^{注14)} をビーカー (300 ml) に正しく取り、その一部を重量既知 (w_1 g) の白金ざら (200 ml) に注ぎ、水浴上で蒸発し、残りの検水も適宜注加して全部を蒸発乾固する。白金ざらを空気浴中に移し、130°C^{注15)} で2時間乾燥し、デンケーター中に放冷後重量をはかる。この操作を恒量 (w_2 g) となるまで繰り返す。

次式によって蒸発残留物濃度 (mg/l) を求める。

$$\text{蒸発残留物濃度 (mg/l)} = \frac{w_2 - w_1}{V} \times 1000 \times 1000$$

注 13) 長期間びん中に保存した検水は、酸化鉄や炭酸カルシウムを析出したり、その容器からけい酸を溶出するおそれがあるので、実験室到着後、直ちに分析する。

14) 単純泉の場合は 300 ml 以上採取する。

15) 酸性泉のように恒量を得難いものは 180°C で乾燥する。

3.17 メタけい酸 (H₂SiO₃)

3.16 で定量した白金ざら中の残留物を温水で湿し、塩酸約 2 ml を加えて水浴上で乾固する。更に砂浴上で 130~160°C で 30~60 分間加熱し、含水けい酸を脱水して不溶性けい酸とする。冷後、塩酸 (1+1) 5 ml と温水を加えて加温し可溶性塩を溶解する。沝紙 (5 種 B) で沝過し、初め温塩酸 (1+50) で、次に温水で十分に洗浄する。沝・洗液はビーカー (300 ml) に受け、全鉄、アルミニウム、カルシウム及びマグネシウムの定量用に保存する。沈殿は沝紙ごと白金るつぼ (30 ml) に入れ、低温で沝紙を灰化した後、1000~1100°C で約 1 時間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量 (w_1 g) をはかる。白金るつぼ中の残さを少量の水で湿し、硫酸 (1+1) 2 滴とふっ化水素酸 5 ml を加え、砂浴上で加熱し蒸発乾固する。次に 1000~1100°C で約 10 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。

次式によってメタけい酸濃度 (H_2SiO_3 mg/l) を求める。

$$\text{メタけい酸濃度 (mg/l)} = \frac{1.300 \times (w_1 - w_2)}{V} \times 1000 \times 1000$$

白金るつぼ中の残さは融解合剤 (無水炭酸ナトリウム 1 + 無水炭酸カリウム 1) 0.1~0.2 g を加えて融解し、少量の塩酸に溶解して、さきに保存した溶液に合わせる。

3.18 アルミニウム (Al)

3.17 で保存した溶液に塩化アンモニウム溶液 (10%) 20 ml と過酸化水素水 (1+2) 2 ml を加え、かき混ぜながらアンモニア水を弱アルカリ性となるまで滴加する。沝紙パルプ少量を加えて煮沸し、過剰のアンモニアを追い出した後、温所にしばらく静置する。沈殿が沈降した後沝紙 (5 種 A) で沝過し、温硝酸アンモニウム溶液 (1+100, 微アンモニア性) で数回洗浄する。沝・洗液はビーカー (300 ml) に受け、カルシウム、マグネシウムの定量用に保存する。沈殿は沝紙ごと重量既知 (w_1 g) の磁器るつぼ (30 ml) に入れ、低温で沝紙を灰化した後、1000°C で 30 分間強熱し、デシケーター中で放冷後重量 (w_2 g) をはかる。

3.19 で全鉄濃度 (a mg/l) を求め、次式によってアルミニウム濃度 (Al mg/l) を求める。

$$\text{アルミニウム濃度 (mg/l)} = 0.5292 \times \left[\frac{(w_2 - w_1) \times 10^6}{V} - 1.4297 \times a \right]$$

3.19 全鉄 (total Fe)

3.18 で得た沈殿をガラス棒で十分にすりつぶし、ピロ硫酸カリウム約 3 g を加え、初め徐々に熱した後、強熱融解する。放冷後、塩酸 3~5 ml と温水を加え、加温して溶解し、ビーカー (300 ml) に移す。アンモニア水を弱アルカリ性となるまで加え、加熱後、沝紙 (5 種 A) で沝過し、温水で数回洗浄する。

沈殿は水で元のビーカーに洗い落とし、沝紙に付着した沈殿を温塩酸 (1+1) 5~10 ml で溶かし、沝紙を温水で十分洗浄し、洗液は元のビーカーに受ける。次に溶液を加熱し、液量が 5~

10 ml になるまで濃縮する。この熱溶液に塩化第一すず溶液（塩化第一すず・2水塩 5 g を熱塩酸 10 ml に溶かし、水で 100 ml にする）を 1 滴ずつ加え、無色とした後過剰に 1 滴を加え、十分に冷却する。これに塩化第二水銀溶液（飽和）5 ml を一度に加えてよく振り混ぜた後、水約 200 ml を加える。硫酸マンガン溶液〔硫酸マンガン溶液（20%）250 ml + りん酸（45%）250 ml + 水 150 ml + 硫酸 100 ml〕10 ml を加え、よく振り混ぜながら、N/20 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、最後の 1 滴によって溶液が微紅色を呈する点を終点（ v ml）とする。次式によって全鉄濃度（total Fe mg/l）を求める。

$$\text{全鉄濃度 (mg/l)} = \frac{2.793 \times v}{V} \times 1000$$

3.20 鉄（II）イオン（ Fe^{2+} ）

鉱泉中にヒドロ炭酸イオンを含み、メチルオレンジ指示薬に対しアルカリ性を呈する場合は、鉄は溶液中に鉄（II）イオンとして存在する。メチルオレンジ指示薬に対して、中性あるいは酸性を呈する鉱泉では、鉄（II）イオンと鉄（III）イオンが共存し、極めて不安定であるから、鉄（II）イオンは迅速に定量しなければならない。

検水^{注16)} 500 ml（ V ml）を三角フラスコ（1000 ml）に正しく取り、硫酸（1+4）5 ml を加え酸性とする。3.19 の硫酸マンガン溶液 5 ml を加え軽く振り混ぜながら N/20 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、検水が微紅色を呈する点を終点（ v_1 ml）とする。なお、空試験として水 500 ml を用いて、前記操作と同様に滴定する（ v_2 ml）。

次式によって鉄（II）イオン濃度（ Fe^{2+} mg/l）を求める。

$$\text{鉄（II）イオン濃度 (mg/l)} = \frac{2.793 \times (v_1 - v_2)}{V} \times 1000$$

注 16) 検水が硫化水素を含む場合の全鉄は鉄（II）イオンとして存在する。

備考 1 鉄（II）イオンは *o*-フェナントロリン吸光光度法（1.35.1 参照）で分析してもよい。

3.19 で定量した全鉄イオン濃度と、3.20 で定量した鉄（II）イオン濃度との差を鉄（III）イオン濃度（ Fe^{3+} mg/l）とする。

3.21 カルシウム（Ca）

3.18 でアルミニウムイオン、鉄イオンなどを分離した溶液に、しゅう酸アンモニウム溶液（飽和）5~10 ml を加え、砂浴上で加温し約 150 ml に蒸発した後、アンモニア水 4、5 滴を加え、かき混ぜて数時間温所に放置し、しゅう酸カルシウムの沈殿を熟成する。沓紙（5種C）で沓過し、水で十分に洗浄して過剰のしゅう酸アンモニウムを除く。洗液はビーカー（500 ml）に受け、マグネシウム定量用に保存する。沈殿は元のビーカーに洗いもどし、沓紙に付着した

沈殿は温硫酸(1+2)を注いで溶解し、水で洗浄して主液に加える。

この溶液に硫酸(1+2) 20 ml を加え、水で約 200 ml にうすめる。60~70°C に加温しかき混ぜながら N/20 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、最後の 1 滴によって溶液の微紅色が約 30 秒以上着色している点を終点 (v ml) とする。

次式によってカルシウム濃度 (Ca mg/l) を求める。

$$\text{カルシウム濃度 (mg/l)} = \frac{1.002 \times v}{V} \times 1000$$

3.22 マグネシウム (Mg)

3.21 でしゅう酸カルシウムを分離した溶液に、りん酸水素二アンモニウム溶液(10%) 5 ml と全量の 1/6 に相当するアンモニア水を加え、ポリスマンで激しくかき混ぜ沈殿を生成させ、一夜間冷所に放置する。沓紙(5種C)で沓過し、アンモニア水(1+19)で十分に洗浄する。沈殿を重量既知の磁器うつぼ (w_1 g) に入れ、低温で沓紙を灰化した後、次第に温度を高め 900~1000°C で約 30 分間強熱し、デンケーター中で放冷後重量 (w_2 g) をはかる。

次式によってマグネシウム濃度 (Mg mg/l) を求める。

$$\text{マグネシウム濃度 (mg/l)} = \frac{0.2185 \times (w_2 - w_1)}{V} \times 1000 \times 1000$$

3.23 マンガン (Mn)

検水 100~300 ml (V ml)^{注17)} をビーカー(500 ml)に正しく取り、硝酸 1~2 ml 及び硫酸 2 ml を加え砂浴上で蒸発乾固する。放冷後、水 20 ml 及び硫酸(1+1) 10 ml を加えて加熱溶解し、沓紙(5種B)で沓過し、温水で十分に洗浄する。沓・洗液は目盛付きビーカー(200 ml)に受ける。これに鉄量に従ってりん酸 1~2 ml を加え^{注18)}、加熱する。煮沸寸前に熱源より降ろし、かき混ぜながら過よう素酸カリウム 0.1~0.3 g^{注19)} を加え、時計皿で覆い、再び 1 分間煮沸した後、水浴上に移し約 1 時間加温し、完全に呈色させる^{注20)}。冷却後、水で 50 ml とする。別に同型目盛付きビーカー(200 ml)に硫酸(1+1) 5 ml 及びりん酸 1~2 ml を加え水で 50 ml としたものに、N/20 過マンガン酸カリウム標準溶液を滴加して振り混ぜ、検水と同色になるまで滴加 (v ml) する。

次式によってマンガン濃度 (Mn mg/l) を求める。

$$\text{マンガン濃度 (mg/l)} = \frac{0.5494 \times v}{V} \times 1000$$

注 17) 検水の採取量は酸性泉又は弱酸性泉では 100 ml でよいが、中性泉あるいはアルカリ性泉では 300 ml 採取する。

18) 一般鉱泉では鉄量が少ないのでりん酸を加える必要がない。

19) 2 mg のマンガニオンを酸化するには、約 50 mg の過よう素酸カリウムを必要とする。

注 20) 液量は 30 ml 以下とならないようにする。

3.24 メタほう酸 (HBO₂)

検水 100~200 ml (V ml) を石英ビーカー^{注21)} (300 ml) に正しく取り、*p*-ニトロフェノール指示薬数滴、沈降性炭酸カルシウム 0.3~0.5 g を加えた後、液量が 50~100 ml になるまで砂浴上で蒸発する。砂浴上から降ろして冷却後、石英三角フラスコ (300 ml) に濾紙 (5 種 B) で濾過し、温水で洗浄する。濾・洗液に塩酸 (1+4) を 1 滴ずつ加えて無色とした後、更に 1 滴過剰に加え、砂浴上で数分間煮沸する。

これに還流冷却器を付けて 5~10 分間煮沸し二酸化炭素を追出す。還流冷却器を付けたまま三角フラスコを水道水で冷却した後、還流冷却器を取り外し、溶液を石英ビーカー (300 ml) に移し、あらかじめ煮沸して二酸化炭素を除いた水で約 100 ml とする。ガラス棒でかき混ぜながら水酸化ナトリウム溶液 (2%) を溶液が黄色になるまで滴加し、再び塩酸 (1+100) を滴加して無色とする。これに N/20 水酸化ナトリウム標準溶液を滴加し、pH メーターを用いて pH 7.0 に正確に中和する。これにマンニット 7 g を加え、ガラス棒でかき混ぜながら、N/20 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、pH 7.0 になった点を終点 (v_1 ml) とする。別に、同量の水を用いて全操作を行い空試験値 (v_2 ml) を求める。

次式によってメタほう酸濃度 (HBO₂ mg/l) を求める。

$$\text{メタほう酸濃度 (mg/l)} = \frac{2.191 \times (v_1 - v_2)}{V} \times 1000$$

注 21) ガラス製ビーカーはほう素が溶出するので使用できない。

3.25 ナトリウム (Na), カリウム (K)

1.23 及び 1.24 参照。

3.26 リン酸イオン (PO₄³⁻)

検水 500 ml (V ml) をビーカー (800 ml) に正しく取り、硝酸 3 ml 及び塩酸 10 ml を加え砂浴上で蒸発乾固し、引き続き約 30 分間加熱する。冷却後塩酸 (1+1) 5 ml と温水を加え、加温して可溶性塩を溶解し、濾紙 (5 種 B) で三角フラスコ (300 ml) に濾過する。初め温塩酸 (1+50) で、次に温水で十分に洗浄する。濾・洗液にアンモニア水 (1+1) をわずかに沈殿が生ずるまで滴加し、次に硝酸を沈殿が溶解するまで加え、更に過剰に 5 ml 加える。硝酸アンモニウム 5 g を加え水で 100~150 ml とし、水浴中で約 60°C に加温する。これにあらかじめ水浴中で約 60°C に加温したモリブデン酸アンモニウム溶液 [モリブデン酸アンモニウム・4 水塩 40 g を温水 300 ml に溶かし、アンモニア水 80 ml を加え、冷却後、これを硝酸 (1+1) 600 ml 中に少量ずつ冷却しながら注加する。一夜間以上放置し、濾過して使用する] 50 ml を加え、せんをして激しく振り混ぜ、一夜間放置して沈殿を完全に析出させる。濾紙 (5 種 C) で濾過し、三角フラスコ及び沈殿を硝酸 (1+50) で洗浄し、次に硝酸カリウム溶液 (1%) で三角フラスコ及び沈殿を十分に洗浄する。

沈殿は濾紙ごと元の三角フラスコに入れ、N/20 水酸化ナトリウム標準溶液を小過剰(v_1 ml) 加えて溶解し、ガラス棒で濾紙を十分に破碎する。水約 50 ml 及びフェノールフタレイン指示薬数滴を加え、N/20 硝酸標準溶液で滴定し紅色の消失する点を終点(v_2 ml)とする。なお、空試験として硝酸 5 ml と硝酸アンモニウム 5 g を三角フラスコ (300 ml) に取り、水で 100~150 ml とし、以下本文同様に操作する。ただし、N/20 水酸化ナトリウム標準溶液の添加量は、検水の場合と同量 (v_1 ml)、N/20 硝酸標準溶液の使用量を (v_3 ml) とする。

次式によってりん酸イオン濃度 (PO_4^{3-} mg/l) を求める。

$$\text{りん酸イオン濃度 (mg/l)} = \frac{0.2070 \times (v_3 - v_2)}{V} \times 1000$$

備考 2 りん酸イオンは、またモリブデン青吸光度法で迅速に定量される (1.29 参照)。

3.27 チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

検水 100~300 ml (V ml) を共せんびん (500 ml) に正しく取り、水酸化ナトリウム溶液 (10%) でアルカリ性とし、硫酸亜鉛溶液 (5%) 20~50 ml を加えてよく振り混ぜ、硫化水素を硫化亜鉛として固定する。検水中の沈殿を濾紙 (5種B) で濾過し、水で十分に洗浄する。濾・洗液はビーカー (500 ml) に受け、少量の硝酸を加えて弱酸性とし、過剰の硝酸銀溶液 (10%) を加えて加温し、チオ硫酸銀 (直ちに分解して硫化銀となる) と塩化銀を沈殿させる。これを濾紙 (5種B) で濾過し、水で洗浄したのち、濾紙上の沈殿にアンモニア水 (1+1) を注いで塩化銀を溶出し、水で十分に洗浄する。濾紙上に残留した硫化銀に熱硝酸 (1+3) 10 ml を滴加して溶解し、別のビーカー (300 ml) に受け温水で洗浄し、液量を水で 50~100 ml とする。煮沸して硫化水素を除き、放冷後、硫酸第二鉄アンモニウム溶液 [飽和溶液に硝酸 (1+1) を徐々に加え、かっ色が消失して黄色になったもの] 2~5 ml を指示薬として加え、N/20 チオシアン酸アンモニウム標準溶液で滴定し溶液がかっ色を呈する点を終点 (v ml) とする。

次式によってチオ硫酸イオン濃度 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ mg/l) を求める。

$$\text{チオ硫酸イオン濃度 (mg/l)} = \frac{0.0250 \times v}{V} \times 1000$$

3.28 ふっ化物イオン (F^-)

1.30 参照。

3.29 よう化物イオン (I^-)

検水^{注22)} 10~50 ml (V ml) を三角フラスコ (300 ml) に正しく取り、水で約 50 ml とし、メチルオレンジ指示薬 1 滴を加え、塩酸 (1+11) を溶液が赤変するまで滴加する。次亜塩素酸ナトリウム溶液^{注23)} 3 ml 及び塩酸 (1+1) 2 ml を加える。しばらく放置後、空冷管^{注24)} を

付け 10 分間煮沸後、熱源から降ろし、ぎ酸ナトリウム溶液 (50 w/v%) 3 ml を加え、更に 5 ~10 分間煮沸した後、十分に氷冷する。これによろ化カリウム溶液 (50 w/v%) 2 ml 及び塩酸 (1+5) 2 ml を加え軽く振り混ぜ、密せんにして暗所に 5 分間放置する。N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、溶液の色が淡黄色になったときにでん粉指示薬 2 ml を加えて滴定を続け、最後の一滴で青紫色が消失する点を終点 (v_1 ml) とする。

別に水 50 ml を三角フラスコ (300 ml) に取り、全操作を行って空試験値 (v_2 ml) を求め、次式によってよろ化物イオン濃度 (I^- mg/l) を求める。

$$\text{よろ化物イオン濃度 (mg/l)} = \frac{0.2114 \times (v_1 - v_2)}{V} \times 1000$$

注 22) この方法では、第一鉄 1 mg 以上、マンガン 0.2 mg 以上、硫化水素、多量の有機物のいずれかが存在するか又は着色が著しい場合は、5.5.2 注 6) に従って妨害元素を除去する。

23) 市販次亜塩素酸ナトリウム溶液は、塩素酸塩を含むため空試験値が大きくなるので、次の方法で作る。水酸化ナトリウム溶液 (4%) をかっ色びんに入れ、氷冷しながら塩素ガスをボンベから少しずつ通じる (又は二酸化マンガン 40 g あるいは重クロム酸カリウム 20 g を 500 ml の三角フラスコに入れ、塩酸 130 ml を加え徐々に加熱し、発生した塩素ガスを蒸留水に通して洗浄して通ずる。ときどきこの溶液 1 ml を取り出し、過酸化水素水 1 ml を加えて次亜塩素酸塩を加熱分解し、コンゴレッド指示薬を加えて塩酸 (1+11) で滴定量が約 1 ml になるまで塩素ガスを通じる。この溶液は冷蔵庫に保存すれば 2 ~ 3 カ月間使用できる。

24) 長さ約 1 m、内径約 5 mm のガラス管をゴム栓に差し込んだもの。

3.30 臭化物イオン (Br^-)

検水^{注22, 25)} 10 ~ 50 ml (V ml) を三角フラスコ (300 ml) に正しく取り、水を加えて約 50 ml とし、りん酸一ナトリウム溶液 (25%) 4 ml 及び次亜塩素酸ナトリウム溶液^{注23)} 3 ml を加える。空冷管をはめて架台に固定し、10 分間加熱して塩素ガスを追い出す。熱源から降ろし、ぎ酸ナトリウム溶液 (50 w/v%) 3 ml を加え、更に 5 ~ 10 分間煮沸して過剰の次亜塩素酸ナトリウムを完全に分解し、十分に氷冷した後、よろ化カリウム溶液 (50 w/v%) 2 ml 及び塩酸 (1+1) 6 ml を加え軽く振り混ぜ、N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、溶液の色が淡黄色になったときにでん粉指示薬 2 ml を加えて滴定を続け、最後の一滴で青紫色が消失する点を終点 (v_3 ml) とする。別に水 50 ml を三角フラスコ (300 ml) に取り、全操作を行って空試験値 (v_4 ml) を求める。

ここで求めた滴定値は臭化物イオンとよろ化物イオンの含量なので、3.29 で求めたよろ化物イオンの滴定値 (v_1 ml, v_2 ml) を用い、次式によって臭化物イオン濃度 (Br^- mg/l) を求める。

$$\text{臭化物イオン (mg/l)} = \frac{0.1332 \times [(v_3 - v_4) - (v_1 - v_2)]}{V} \times 1000$$

注 25) 検水がメチルオレンジ指示薬でアルカリ性、フェノールフタレイン指示薬で酸性であればそ

のままでもいいが、炭酸塩を多量に含む場合は、あらかじめ塩酸（1+11）で溶液がメチルオレンジ指示薬の変色点まで滴加する。

3.31 その他の成分

以上の分析成分のほか、イオン表（3.32参照）を作成する必要があるときは、分析しなかった存在成分—主として銅、メタ亜ひ酸—を分析する必要があり、又総炭酸を分析することがある。

3.31.1 銅 (Cu)

1.37 又は 4.19 参照.

3.31.2 メタ亜ひ酸 (HAsO₂)

4.23 に準じて全ひ素濃度 (As mg/l) を求め、次式によってメタ亜ひ酸濃度 (HAsO₂ mg/l) を求める。

$$\text{メタ亜ひ酸濃度 (mg/l)} = \text{As mg/l} \times 1.4406$$

3.31.3 総炭酸 (total CO₂)

5.3 参照.

3.32 イオン表の作成と泉質の判定

前述の分析によって得た各成分の定量値をイオン表としてまとめ、第 V-10 表（泉質分類一覧表）によって泉質を判定する。

イオン表の実例を第 V-11 表に示す。この鉱泉の主要成分は、陽イオンがカルシウムイオン、陰イオンは塩化物イオンであり、副成分はナトリウムイオン及び硫酸イオンなので泉質は含食塩-石こう泉となる。

なお、イオン表での表示が一般の水質分析結果の表示と幾分異なるので、注意すべき点を次に述べる。

(1) 濃度表示が定量値 (mg/l) でなく、mg/kg なので、次式によって補正する。

$$\text{mg/kg} = \text{定量値 (mg/l)} \times \frac{1.000}{\text{検水の比重}}$$

(2) 表示桁数は濃度 (mg/kg) の場合は実数 4 位、小数点以下 3 位まで、ミリバル値の場合は実数 4 位、小数点以下 4 位まで、ミリバル%は小数点以下 2 位までとなっている。

(3) 炭酸、硫化水素、亜ひ酸、りん酸、けい酸、硫酸及びチオ硫酸などの弱電解質（弱酸）は、pH、濃度、解離定数によって、解離成分と非解離成分に分かれて存在するので、上記成分については特別な計算法によって存在形態、存在量を算出する。

第V-11表 イオン表の実例

	成分	mg/kg	millival	millival %
陽イオン	K ⁺	31.10	0.7955	1.14
	Na ⁺	583.4	25.37	36.55
	Ca ²⁺	853.6	42.59	61.36
	Mg ²⁺	6.989	0.5748	0.83
	Fe ²⁺	1.883	0.0674	0.10
	Al ³⁺	0.150	0.0167	0.02
	陽イオン計		69.41	100.00
陰イオン	Cl ⁻	1516.	42.76	61.24
	SO ₄ ²⁻	1262.	26.28	37.65
	H ₂ PO ₄ ⁻	0.039	0.0004	0.00
	HPO ₄ ²⁻	0.730	0.0152	0.02
	HCO ₃ ⁻	26.80	0.4392	0.63
	CO ₃ ²⁻	0.153	0.0053	0.01
	HS ⁻	0.313	0.0095	0.01
	BO ₂ ⁻	13.02	0.3040	0.44
	OH ⁻	0.017	0.0010	0.00
		陰イオン計		69.81
解離成分総量	4296			
			millimol	
非解離成分	HBO ₂	222.0	5.066	
溶存物質総量		4518		
ガス成分	CO ₂	0.644	0.0146	
	H ₂ S	0.035	0.0010	
総成分		4519		

本書では、計算法については省略するので、計算にあたっては、厚生省編纂 衛生検査指針 VI, 鉱泉分析法指針 1957 を参照されたい。

4. 鉱山廃水の分析方法

4.1 序 言

鉱山廃水とは、鉱山（石炭及び石油を除く）の坑内水、選鉱場・製錬所・水処理施設などからの廃水及び鉱さい・ずりなどの堆積物からの流出水など、鉱山に関連する施設、場所からの廃水を言う。

坑内水は、坑内で自然に浸出してくる水で、通常、鉱石中の金属成分や硫黄酸化物などを多量に溶解している。

選鉱廃水は、鉱石の選鉱を行う際に廃棄される水で、一時に、濁度の高い、かつ金属イオン

を含んだ多量の水が排出されることが多い。その他の鉱山諸施設、ずりなどからの流出水も、一般に懸濁物や金属イオンを多く含んでいる。

一般に鉱山廃水は、酸性が強く、銅、鉛、亜鉛、鉄、マンガンなどの有害金属イオンを含んでいる。特に硫黄鉱山、硫化鉄鉱山などでは、坑内の硫黄鉄、黄鉄鉄、磁硫鉄鉄などの酸化によって、硫酸塩及び硫酸が生成し、強酸性の坑内水が流出する。この場合は、休・閉山後も流出が続くので、坑内水の中和処理が大きな問題となっている。また、重金属による環境汚染の発生源としても十分注意しなければならない。

水質汚濁防止法と、排水規準を定める総理府令等の関係法令が昭和46年6月に施行され、公共用水域を対象とした一律基準が適用されている。総理府令で規則対象項目と定められたのは、「人の健康に係る項目」として8項目〔シアン、アルキル水銀、有機りん、カドミウム、鉛、クロム(VI)、ひ素及び総水銀〕、「生活環境の保全に係る項目」として13項目〔pH、BOD、COD、浮遊物量(S.S)、大腸菌群数、油分(n-ヘキサン抽出物質)、フェノール類、銅、亜鉛、溶解性鉄、溶解性マンガン、クロム及びぶっ素〕である。

鉱山廃水も、当然規制の対象となるので、廃水の分析値は重要な意味を持つ。したがって、最も信頼のおける分析方法を用いなければならない。また分析結果は、試料の採取方法によっても変わることが多いので、目的に即した適切な方法を用いなければならない。環境試料に対する分析は、その方法を統一して他のデータとの比較を容易にし、かつ法的な意味を持たせる必要から日本工業規格 JIS K 0102-1974「工場排水試験方法」、JIS M 0202-1974「坑水・廃水試験方法」が制定されている。

ここで述べる分析方法は、JIS M 0202-1974 にほぼ準拠した方法を用いている。また、環境汚染を論議する場合、一定水域に流入する汚濁物質の総量が問題となるので、成分濃度に流量を乗じた「負荷量」を求めることができるように、流量の測定方法についても記述した。

4.2 試料の採取方法

4.2.1 採取時の注意

鉱山廃水の水質は、坑内での採掘状況、選鉱場、製錬所などの処理状況によって、著しく変動する場合が考えられる。そこで操業状態に異状のない日を選び、採水場所1カ所につき、操業状態に対応した時間帯ごとに試料を採取する。これらを混合して、操業1日単位を代表するような試料とする。ただし、坑内ゆう水などのように、操業状態による水質変化が比較的少ない試料は、任意の時間に1回採取する程度でよい。また、屋外のずりなどの堆積場からの流出水のように、降水の影響を受けやすい地点では、数日間晴天が続き、廃水の水質が安定しているときに試料を採取する。すなわち、試験の目的を十分に理解し、現場の水質を代表する試料を採取するように努める。

4.2.2 採取地点

調査結果を負荷量で表示する場合には、流量測定と同時刻、同地点の試料を採取する。実際の試料採取地点として考えられる場所は、およそ次のような所である。

1) 坑内水：総合流出地点。水平坑が幾つかあるときは、各水平坑ごとの坑内水の最終流出地点。各水平坑道のゆう水地点。

- 2) 選鉱場及び製錬所廃水：各流出地点.
- 3) ずりなどの堆積場からの流出水：各流出地点.
- 4) 廃水処理施設の排水：公共用水域に流入する直前地点.

4.2.3 採水方法

あらかじめ採取しようとする水で十分に洗浄した取っ手付のポリエチレン製ビーカー（2 l）で、底層の沈殿物を懸濁させないように注意して採取し、後述のように処理した後、試料容器（ポリエチレンびん 1～2 l）の口まで満たし、密せんする。手の届かない場所の水を採取するときは、ばけつ（ポリエチレン又はズック製）に綱を付けたものを用いる。ただし、硫化物イオン定量用の試料採取方法は 4.3 試料 F の項で述べる。

4.2.4 採水現場における記録

試料採取時に下記の事項について記録する。

1) 試料の名称 2) 採取地点の名称及び状況 3) 採水方法 4) 年月日、時間 5) 天候（当日及び前日） 6) 気温、水温 7) pH 8) 試料の外観、懸濁物、沈降物があるときは、その大体の色、量 9) 臭気の有無 10) その他採水時において特に変わった事項など。

4.3 試料の処理方法

試料は、保存中に酸化、還元、沈殿、吸着、イオン交換などによって経時変化するので、分析項目によって、次のような何種類かの処理を行い、分析結果が採取時の状態を表わすようにする。

試料 A（無処理試料）

試料は採取したままで次の項目の測定及び分析に用いる。

- 1) pH, 2) 電気伝導率, 3) 透視度, 4) アルカリ消費量, 5) 酸消費量, 6) 酸素消費量,
- 7) 蒸発残留物

上記項目の 1)～5) は、現場で採水直後に測定及び分析することを原則とするが、現場の状況などで不可能なときは、現地に中間実験室を設営するなどして、なるべく早く測定及び分析をする。

試料 B（酸性試料）

採取直後の試料 1 lにつき塩酸 10 ml の割合で加え、振り混ぜて保存する。次の成分について全量（不溶解成分＋溶存成分）の定量に用いる。

- 1) 銅 (Cu), 2) 鉛 (Pb), 3) 亜鉛 (Zn), 4) 鉄 (Fe), 5) 砒素 (As), 6) カドミウム (Cd), 7) モリブデン (Mo), 8) マンガン (Mn), 9) クロム (Cr), 10) 水銀 (Hg), 11) カルシウム (Ca), 12) マグネシウム (Mg).

試料 C（アルカリ性試料）

この試料は、全シアン、全硫黄の定量に用いる。採取直後の試料に水酸化ナトリウム溶液（20%）を加え、pH を約 12 にして冷所（5～10°C）に保存する。

試料 D（河過試料）

この試料は、塩化物イオン及び硫酸イオンの定量と、電気伝導率の測定に用いる。採取直後

の試料を、メンブランフィルター（ $0.45\ \mu\text{m}$ ）を用いて汙過する（1.3参照）。汙紙（5種C）を用いてもよいが、この場合は、最初の約 $50\ \text{ml}$ を捨てた後、汙液を試料容器に取り冷暗所に保存する。

試料 E（汙過酸性試料）

この試料は、試料Bにあげた12項目の溶存成分を定量するとき用いる。採取直後の試料を試料Dに準じて汙過し、汙液 $1\ \text{l}$ につき塩酸 $10\ \text{ml}$ の割合で加えて振り混ぜ、冷所に保存する。

試料 F（硫化物イオン分析試料）

この試料は、硫化物イオンの定量に用いる。試料の採取及び処理は次のように行う。サイホンを使用して試料を静かに酸素びん（ $V\ \text{ml}$ ）^{注1}の底部へ注入し、しばらくの間試料をあふれさせ、試料を流したままサイホンを抜き出す。直ちに炭酸カドミウム懸濁液（炭酸カドミウムの微粉末 $10\ \text{g}$ に水 $100\ \text{ml}$ を加える。使用直前によく振り混ぜる） $1\ \text{ml}$ を正しく加え、空気の入らぬよう密せんしてよく振り混ぜる。炭酸カドミウムが完全に黄変したときは、更に懸濁液を追加し、過剰に加えたことを確認し、硫化物イオンを固定する。

注 1) 約 $300\ \text{ml}$ で内容積が正確にわかっているもの。

4.4 流量測定

4.4.1 測定時間の決め方

鉱山廃水の流量は、水質と同様に選鉱場などの操業状態によって著しく変動するので、流量調査は操業状態に異状のない日を選び、調査単位は少なくとも操業1日を1単位とする。

調査当日は、その日の操業開始時から終了時まで、原則として10分又は15分ごとに一定間隔で流量測定を行う。操業が終了し、次の操業開始時までの間における流量も測定する。いずれの場合も、流量に変化がないときは、測定時間の間隔を適宜延長してもよい。

4.4.2 測定値の整理と表示

一調査単位において、等間隔で測定した流量測定値は、下記の3項で坑水・廃水量を表示する。

- 1) グラフに操業時間と流量の関係を表示する。
- 2) 測定値の算術平均値を算出して、平均流量とする。
- 3) 測定値の最大値をもって最大流量測定値とする。

測定継続中に鉱山や製錬所の操業又はその他に異常があり、坑水・廃水の流量に有意な変化があり、測定値に影響した場合は再試験を行う。

4.4.3 測定方法の種類

流量の測定は、せきによる方法、容器による方法及び流速計による方法に大別される。せきには直角三角せき、四角せき及び全幅せきがある。測定方法は廃水の最大流量によって選択する。最大流量 $1\ \text{m}^3/\text{分}$ 未満は容器、 $4\ \text{m}^3/\text{分}$ 未満は直角三角せき、 $2\ \text{m}^3/\text{分}$ 以上 $8\ \text{m}^3/\text{分}$ 未満は四角せき、 $8\ \text{m}^3/\text{分}$ 以上は全幅せき又は流速計を用いて測定する。

4.4.4 せきによる方法

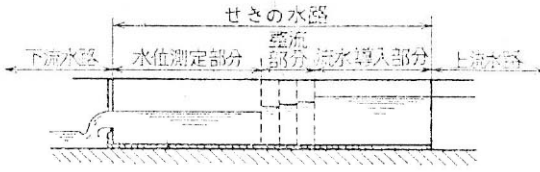
A. せき せきは水路及びせき板で構成されている。

1) 水路

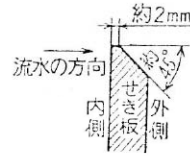
- (a) 水路は木造のみぞで、四角に組んだ数個の補強わくと、わくの内側の側面と底面を張る板でできている。
- (b) 水路の作製寸法は2) (j)に水路の内ので定めてあるが、わく角材の太さ、板の厚さ及びその材質は定めていない。
- (c) 水路は底面を水平とし、水路を流れる水の重量で変形して水位の読みに誤差を生じないように、堅固なものでなければならない。
- (d) 水路の側面と底面とは内側が直角に接する平面として仕上げ、漏水のないようにしなければならない。
- (e) せきに近寄る流れを一様にし、また水面の波をなくするために、せきの上流にふるい網（径10～25mm目、鉄板の古いふるい網を使用してもよい）、又は適当な多孔板で作った整流装置を設ける。その位置は別に定める。
- (f) せきの水路は、せきから上方に向かって水位測定部分、整流部分、流水導水部分から構成され（第V-17図参照）、整流装置の多孔板は2枚以上、できれば4枚とし、整流部分は等間隔に、流水に直角かつ垂直に取り付ける。
- (g) 流水の導入部分は、上流側の水路の幅、深さなどがせきの水路より大きい場合は、なくてもよい。貯水量はなるべく大きいほうがよい。

2) せき板

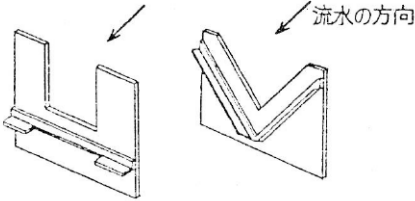
- (a) せき板の材料は、3mm以上の厚さをもつ鉄板とする。
- (b) せき板のふちは、第V-18図に示すように、せき板の内側から約2mmの間は、せき板内面に直角な平面とし、それから外側に向かって約45度の傾斜面となるものである。
- (c) せき板の内側のふちは直線にし、そのかどは鋭く、丸みをもたないように、やすり仕上げにする。
- (d) せき板の内面は平面にして、特にふちから100mm以内は、できるだけ滑らかに仕上げる。
- (e) せき板は、流水の水圧で外側にわん曲しないように、直角三角せきではせき板外面の切欠底点から、四角せきでは切欠下縁から、それぞれ30mm以上離れて第V-19図のように補強材を取り付ける。
- (f) せき板は水路の長軸に直角であって、また垂直になるように、水路末端の外わくに漏水のないように固定する。
- (g) せき板の大きさは、水路の取り付けわく寸法に合わせて定め、切欠の寸法は別に定める。
- (h) 直角三角せきの切欠は、第V-20図に示すように切欠角を90度とし、その二等分線は垂直で、また水路の幅の中央に位置させるように取り付ける。
- (i) 四角せきの切欠は第V-21図に示すように下縁と両縁とが、それぞれ直角となるようにする。せき板は切欠下縁の二等分線が水路の中央に位置し、またその下縁が水路底面と水平で、平行になるように取り付ける。
- (j) せきを作製するときの、直角三角せきの寸法を第V-22図に、四角せきの寸法を第V-23



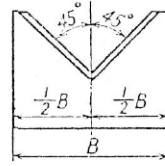
第 V-17 図 せきの水路の例



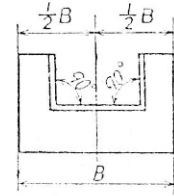
第 V-18 図 せき板のふち



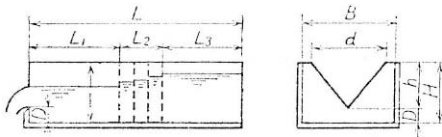
第 V-19 図 せき板の外観



第 V-20 図 直角三角せきの切欠

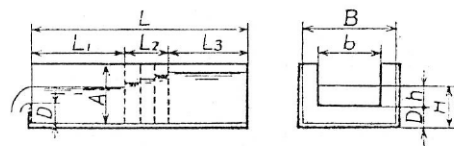


第 V-21 図 四角せきの切欠



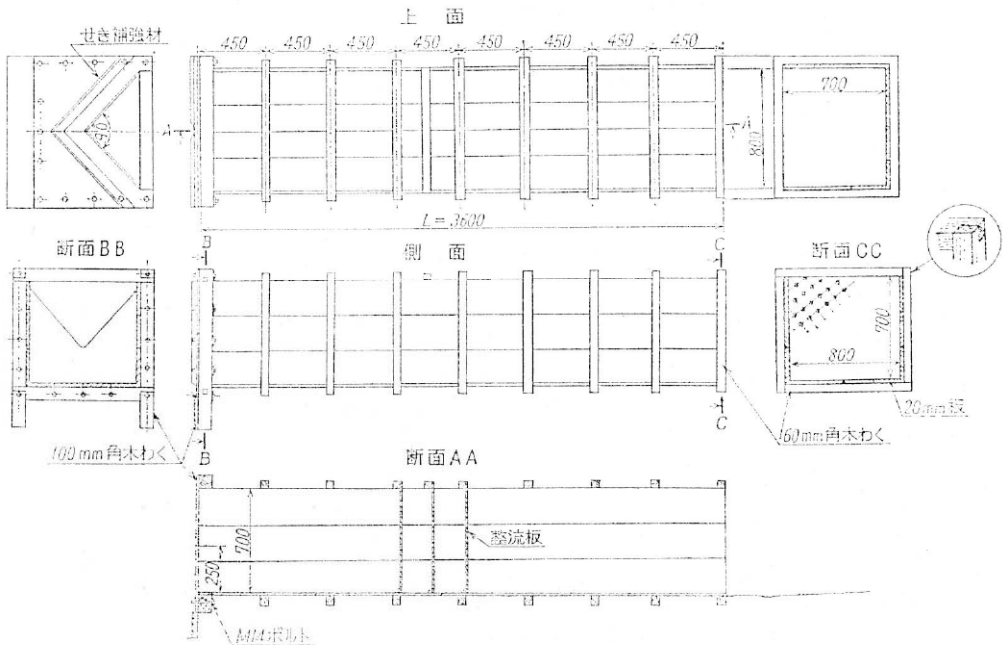
第 V-22 図 直角三角せきの寸法

$$L=3.60\text{m} \quad L_1 \geq 1.35\text{m} \quad L_2 \geq 0.5\text{m} \\ L_3 = L - L_1 - L_2 \quad A = 0.7\text{m} \quad B = 0.8\text{m} \\ D = 0.25\text{m} \quad H = h + D$$



第 V-23 図 四角せきの寸法

$$L=3.60\text{m} \quad L_1 \geq 2.45\text{m} \quad L_2 \geq 0.5\text{m} \\ L_3 = L - L_1 - L_2 \quad A = 0.6\text{m} \quad B = 0.9\text{m} \\ D = 0.2\text{m} \quad H = h + D \quad b = 0.4\text{m}$$



第 V-24 図 せきの参考作成図 (単位 mm)

図に、作製参考図を第V-24図に示した。

B. 水頭の測定方法

1) 水頭とは、せきの上流側水頭測定場所の水位と、直角三角せきでは切欠底点との、四角せきでは切欠下縁の中央との、鉛直距離(h)をいう。

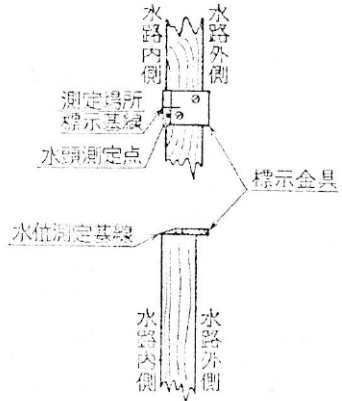
2) 水頭の測定は、JIS B 8302(ポンプ揚水量測定方法)の2.2及び2.3に規定された方法で測定することが望ましい。しかし規定された方法では、その装置の取り付けが現場では困難な場合が多いので、物差しにより測定する。

3) 物差しにより測定する場合は、次のようにする。

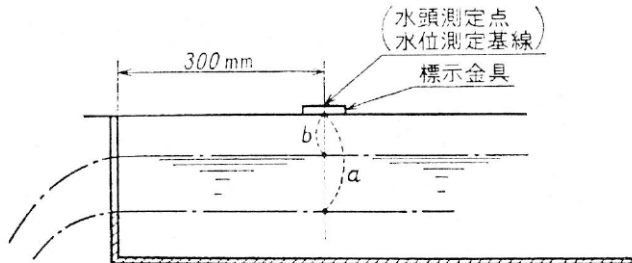
(a) 水頭の測定場所は、せき板内面から300mm上流のところとし、その位置を示すため、適当な金具を水路の側壁上面に固定して標示する。

(b) この標示金具(第V-25図)は、その上面に測定位置を示す基線を流水方向に直角に刻み、流水に面した側面は、物差しの目盛が読みやすいように鋭角とし、そのりょう線を水準測定基線とする。この測定場所の標示基線と水位測定基線の交点が水頭測定点になる。

(c) 水頭測定の基準となる零点は、水路の水がせきの切欠底点(直角三角せき)又は切欠下縁の中央(四角せき)に接する状態のとき、その水面と測定場所の標示金具の水頭測定点から鉛直に下した線が接する点をいい、その鉛直距離(第V-26図のa)をmm単位で測って、零点水位測定値(a mm)とする。



第V-25図 水頭標示金具



第V-26図 水頭及び流量の測定

(d) 流量測定の際の水頭測定は、零点測定の際と同様の水位測定点と流れの水面との鉛直距離(第V-26図のb)をmm単位で測定して流れの水位測定値(b mm)とする。

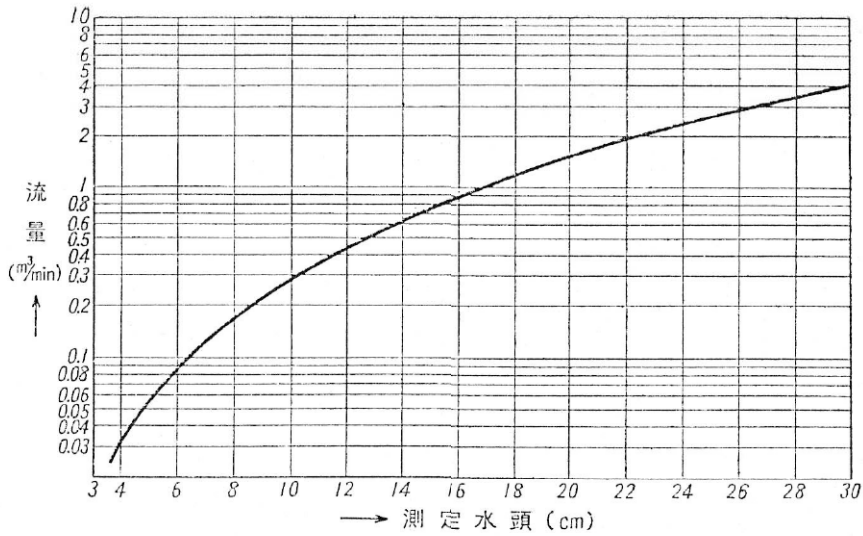
(e) 流量算出の基礎となる水頭測定値は、 $a-b$ 、すなわち

$$[\text{零点水位測定値 (mm)} - \text{流れの水位測定値 (mm)} = \text{測定水頭 (mm)}]$$

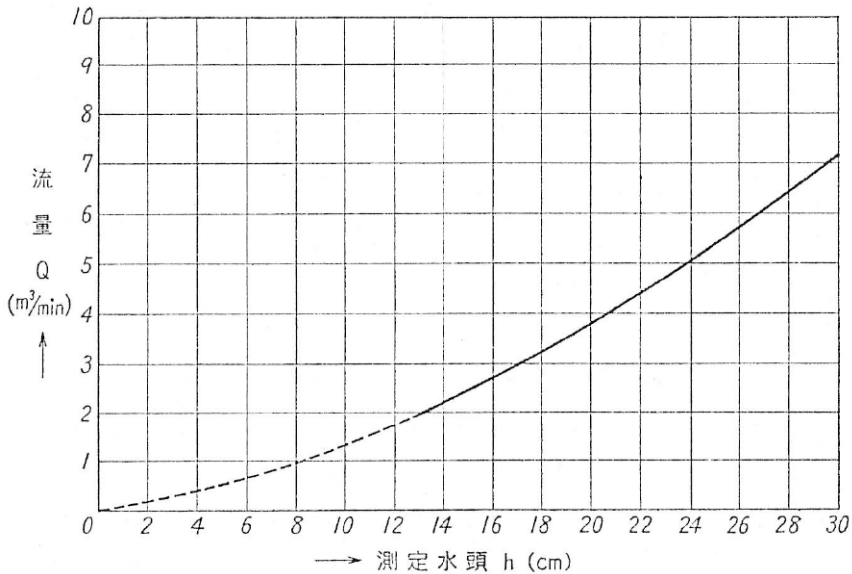
とする。

(f) 流れの水位は流量測定に際し必ず測定しなければならないが、零点水位は流量調査を開始する前に一度測定したら、流量測定ごとに行う必要はないが、水路が少しでも動くことにより変わるので、調査期間中適時測定する。

(g) 水頭の測定は、せきを越えて流下する水が、せき板外側に付着しない状態で行う。



第 V-27 図 直角三角せきの測定水頭と流量
(ただし、 $B=0.8\text{ m}$ 、 $D=0.25\text{ m}$ のせきの場合)



第 V-28 図 四角せきの測定水頭と流量
〔2〕四角せきの式による。ただし、 $b=0.4\text{ m}$ 、 $B=0.9\text{ m}$ 、 $D=0.2\text{ m}$ の場合〕

C. 流量の算定方法 水路を流れる坑水・廃水の流量は、次の公式から算定する。ただし、坑水・廃水測定方法として前に定めた規定の水路及びせき板を作って測定した場合は、第 V-27 図及び第 V-28 図のグラフを使って測定流量としてよい。

1) 直角三角せき

$$Q = K h^{3/2}$$

ここにQ：流量 (m³/min)

h：せきの水頭 (m)

K：流量係数

$$K = 81.2 + \frac{0.24}{h} + \left(8.4 + \frac{12}{\sqrt{D}} \right) \left(\frac{h}{B} - 0.09 \right)^2$$

D：水路の底面から切欠底点までの高さ (m)

B：水路の幅 (m)

この数式の適用範囲は、次のとおりとする。

$$B = 0.5 \sim 1.2 \text{ m}, \quad D = 0.1 \sim 0.75 \text{ m}, \quad h = 0.07 \sim 0.26 \text{ m} < \frac{B}{3}$$

装置を第V-22図の寸法どおりに作った場合は、第V-28図に測定水頭と流量の関係をグラフにして示したので、このグラフから有効数字2けた〔3けた目をJIS Z 8401 (数値の丸め方) によって丸める〕で測定水頭に対する流量を読み取り、測定流量とすればよい。

2) 四角せき

$$Q = K b h^{3/2}$$

ここにQ：流量 (m³/min)

b：切欠の幅 (m)

h：せきの水頭 (m)

K：流量係数

$$K = 107.1 + \frac{0.177}{h} + 14.2 \frac{h}{D} - 25.7 \sqrt{\frac{(B-b)h}{DB}} + 2.04 \sqrt{\frac{B}{D}}$$

D：水路の底面から切欠下縁までの高さ (m)

B：水路の幅 (m)

この数式の適用範囲は、次のとおりとする。

$$B = 0.5 \sim 6.3 \text{ m}, \quad D = 0.15 \sim 3.5 \text{ m}, \quad b = 0.15 \sim 5 \text{ m}, \quad \frac{bD}{B_2} = 0.06 \text{ 以上}$$

装置を第V-23図の寸法どおりに作った場合は、第V-28図に測定水頭と流量の関係をグラフにして示したので、このグラフから有効数字2けた〔3けた目をJIS Z 8401 (数値の丸め方) によって丸める〕で測定水頭に対する流量を読み取り、測定流量とすればよい。

3) 全幅せき

$$Q = KB h^{3/2}$$

ここにQ：流量 (m³/min)

B：せきの幅 (m)

h：せきの水頭 (m)

K：流量係数

$$K = 107.1 + \left(\frac{0.177}{h} + 14.2 \frac{h}{D} \right) (1 + \varepsilon)$$

D：水路底面からせき縁までの高さ (m)

ε：補正項

Dが1 m 以下の場合 ε = 0

Dが1 m 以上の場合は $\varepsilon=0.55(D-1)$

この数式の適用範囲は、次のとおりとする。

$B=0.5$ m 以上, $D=0.3\sim 2.5$ m

$h=0.03\sim D$ m (ただし h は 0.8 m 以下)

$h=B/4$ 以内

4.4.5 その他の流量測定方法

坑水・廃水の流量測定方法として規定した直角三角せき、四角せきが現場の都合上全くすえ付けが不可能な場合は以下の方法で行う。

A. 容器による測定

1) 最大流量が $1\text{ m}^3/\text{min}$ 未満の場合

- (a) 流水のいつ流口又は落差を持った流出箇所、流水を容器に受けて測定する。
- (b) 容器は容積 $100\sim 200$ l のもので、流水を満たすのに要する時間をストップウォッチではかる。
- (c) 次の数式で流量を求める。

$$Q=60\times\frac{V}{t}$$

ここに Q : 流量 (m^3/min)

V : 測定用容器の容積 (m^3)

t : 流量が容積 V を満たすのに要した時間 (S)

2) 最大流量が $1\text{ m}^3/\text{min}$ 以上の場合

この場合は沈殿池、貯水池、その他適当な水そうを利用する。

- (a) 水そうが小さい場合は、一度水そうを空にし、流水が水そうを満たすのに要する時間から1)の項と同様にして流量を求める。
- (b) 水そうが大きい場合は、流入時間における流水の体積を、上昇した水位と上昇水面の平均表面積の計測により求めて流量を算出する。この場合、測定時間は5分程度、水位の上昇速度は少なくとも $1\text{ cm}/\text{min}$ 以上のこと。

B. せきによる測定 沈殿池、貯水そう、水路などの、いつ流口、流出口を利用する場合がある。

1) せき板を取り付ける場合 せき板の作製は、四角せき、直角三角せきとも **4.4.4 A** を参照すること。

(a) 四角せき フランスの流量公式を使用して測定する。

$$Q=1.84(b-0.2h)h^{3/2}\times 60$$

ここに Q : 流量 (m^3/min)

b : 測定用全幅せきの幅 (m)

h : せきをいつ流す水の水頭 (m)

(b) 全幅せき

$$Q=1.84bh^{3/2}\times 60$$

ここに Q : 流量 (m^3/min)

b : 測定用全幅せきの幅 (m)

h : せきをいつ流す水の水頭 (m)

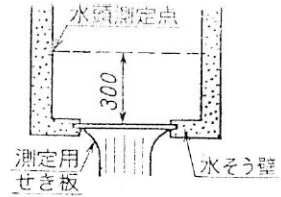
(c) 直角三角せき

トムソンの流量公式

$$Q = 1.40 h^{5/2} \times 60$$

ここに Q : 流量 (m³/min)

h : せきをいつ流す水の水頭 (m)



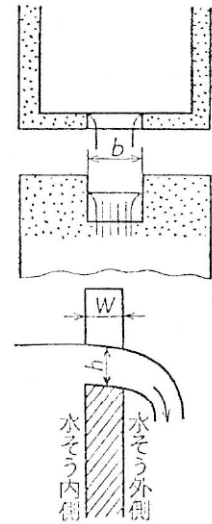
(d) 水頭の測定は、せき板内面から第 V-29 図のように 300 mm 以上離れた点を測定点と定める。

第 V-29 図 水頭の測定 (単位 mm)

(e) 四角せき及び直角三角せきの流量公式中 $h^{3/2}$ と $h^{5/2}$ は第 V-12 表に計算してあるから、この数値を用いてすえ付けたせきの流量図 (第 V-27, V-28 図参照) を作り、測定水頭から図によって流量を求めればよい。

2) せき板が取り付けられない場合

いつ流口 (第 V-30 図参照) の形が四角 (長方形) で流出水が水そうの外壁に付着しない状態においては、次の公式を使うことができる。ただし他の方法で測定した測定値に比較して係数 1.7 を、そのいつ流口に合った係数に変えてゆけばよい。



$$Q = 1.7 b h^{3/2} \times 60$$

ここに Q : 流量 (m³/min)

b : いつ流口の幅 (m)

h : いつ流口をいつ流す水の水頭 (m)

第 V-30 図 あふれ口

C. 開水路による測定

1) 水路の構成材質、水路の断面の形状 (少なくとも 10 m) が一定でまっすぐな場合

(a) 直線水路のこう配と横断面を測り、ついで物差しなどにより、水路幅間の水位をはかる。

(b) 次の数式を用いて流量を概算する。平均流速はシエジエーの流速公式による。

$$Q = 60 VA$$

ここに Q : 流量 (m³/min)

A : 水流断面積 (m²)

V : 平均流速 (m/sec)

$$V = C \sqrt{iR} \quad (\text{シエジエーの流速公式})$$

i : みぞ底のこう配

R : 径深 (水流断面積 A を湿潤長さ S で除したものをいう) (m)

C : 流速係数

径深 R は、次のようにして求める。

$R = A/S$ として第 V-31 図から

長方形のとき $A = Bh$, $S = B + 2h$

$$R = \frac{Bh}{B + 2h}$$

台形のととき

$$A = \frac{h(B_1 + B_2)}{2}, \quad S = B_2 + 2B, \quad R = \frac{h(B_1 + B_2)}{2(B_2 + 2B)}$$

流速係数C（バザンの公式）は

$$C = \frac{87}{1 + \frac{\gamma}{\sqrt{R}}} \quad (\text{m/sec})$$

ただし、 γ は水路の粗滑の程度を示す定数で第 V-13 表に示す。

第V-12表 測定水頭の換算表

測定水頭 h (m)	$h^{3/2}$	$h^{5/2}$
0.02	0.003	0.000057
0.04	0.008	0.000320
0.06	0.015	0.000882
0.08	0.023	0.001810
0.10	0.032	0.003162
0.12	0.042	0.004988
0.14	0.052	0.007334
0.16	0.064	0.010240
0.18	0.076	0.013746
0.20	0.089	0.017889
0.22	0.103	0.022702
0.24	0.118	0.028218
0.26	0.133	0.034469
0.28	0.148	0.041485
0.30	0.164	0.049295



第 V-31 図 水 路

第V-13表 バザンの粗度定数 γ の値

水 路 の 性 質	γ
1. モルタルの上塗, かんなをかかけた板張り, その他ていねいな施工で, かつ十分維持できている非常になめらかな壁面	0.06
2. ていねいに施行した板張り, 切石工又はれんが工などの滑らかな壁面	0.16
3. コンクリート造りの水路	0.30
4. 普通の粗石積, 粗なるコンクリートなどの粗雑な壁面	0.46
5. 正規な断面で張石してあるもの	0.85
6. 断面の比較的整った普通の河川	1.30

- 2) 水路の構成材質，水路の断面の形状，こう配などが一様でない開水路の場合。
- (a) 水路はできるかぎり直線的で，水面が波立っていないところを選ぶ。
 - (b) 10 m を測定区間とし，2 m ごとに流水の横断面を測り，算術平均を流水の平均断面とする。
 - (c) 流速の測定は，おがくず又はそれに類した，水面を浮んで流れ得る細かいものが 10 m 区間を流れるに要する時間をストップウォッチで測定して求める。この実測流速は，表面最大流速となる。
 - (d) 水路の水量は次の式を用いて算出する。ただし概算しかできない。

$$V = 0.75 V_e$$

ここに V : 総平均流速 (m/sec)

V_e : 表面最大流速 (m/sec)

$$Q = 60 VA$$

ここに Q : 流量 (m³/min)

V : 総平均流速 (m/sec)

A : 測定区間の流水の平均断面積

D. 流速計による測定 比較的大きい水路や河川などの流量測定には，水流の横断面積とその断面における流速を測定し，計算によって求める方法を用いる。

- 1) 測定地点 測定地点の選定には，以下の各項を考慮する。
- (a) 水流はできるだけ一本の流路であること。
 - (b) 測定地点の上・下流には少なくとも川幅の数倍の直流部があり，堆積や洗掘を生じない場所であること。
 - (c) 河床の状態が良好^{注2)}で，適当な水深^{注3)}があること。
 - (d) 測定地点の断面と，その上・下流の断面に大きな差異がないこと。
 - (e) 橋，その他の構造物の影響がなく，うずや逆流を生じない場所であること。
 - (f) 作業に著しい危険が伴わない場所であること。

注 2) 河床が著しく不規則，あるいは多量の堆積物がある場所を避ける。

3) 流速計の回転子が完全に水没することが必要である。

2) 流量測定

- (a) 断面の測定 流量測定地点で，水流の方向に直角になるように，ロープ，ワイヤ^{注4)}などを固定し，この線に沿って等間隔に，測定点^{注5)}を定める。各測定点で水深を測定^{注6,7)}する。

注 4) 舟の固定，測定者の保持を兼ねる場合は十分に丈夫なものを用いる。

5) ロープに直接目盛を付けておくか，目盛付きロープや巻尺などを併用する。測定点の数は通常 15以上とするが，川幅と流況によって増減する。隣りあった点の流速が，小さい方の流速に対して 20%以上も変化する場合は測定点の間隔を狭くする。

6) 測深にはレベリングロッド，目盛付きの竹ざお，測錘などを用いる。流速が大きい場合，測錘は誤差が大きくなる。

注 7) 流速が大きい場合、水深が大きい場合はかなりの危険が伴うので救命具を装着する。

(b) 流速の測定 各測定点において流速計^{注8)}を用いて所定深度の流速^{注9)}を測定し、平均流速^{注10)}を求める。

注 8) 流速計は鉛直軸に回転子を取り付けたブライス式流速計と、水平軸に回転子を取り付けたスクリー式流速計が多く用いられている。測定範囲、必要水深などは型式によって異なるが、市販品では流速 0.02~8 m/sec 間の適当な範囲、また必要最小水深は 2~13 cm となっている。検定済みの、よく整備されたものを使用する。

9) 流速計は水流のエネルギーを回転子に伝え、その回転数から、流速を次式によって求める方式になっている。すなわち、適当な流速範囲では

$$V = aN + b$$

ここに V : 流速

a b : 装置に固有の定数

N : 単位時間の回転数

が成立する。直読式では直接指示される。電音(又は電磁計数)式では、適当なシグナル数(回転数)に達するに要する時間をストップウォッチではかり、単位時間の回転数を求め、上の計算式から流速を求める。

流速計は測定者より上流の方に置いて、測定者による影響を受けないように注意する。

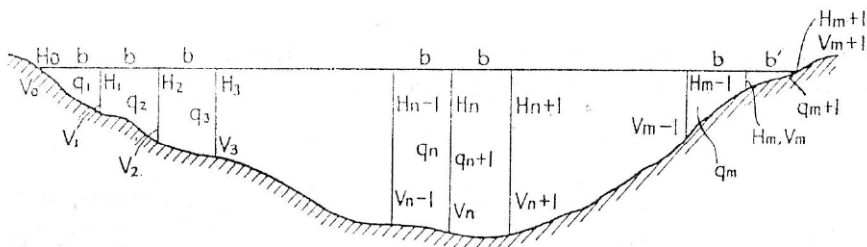
10) 平均流速 V_m は次のようにして求める。

$$\text{水深 40 cm 以下のとき } V_m = V_{0.6}$$

$$\text{水深 40 cm 以上のとき } V_m = (V_{0.2} + V_{0.8}) / 2$$

ここに $V_{0.2}$ 、 $V_{0.6}$ 、 $V_{0.8}$ は、それぞれ水面から深さの 20%、60%、80% の点における流速である。

(c) 流量計算 第 V-32 図に示す断面について流量計算を説明する。



第 V-32 図 河川断面

$$\begin{aligned} Q &= q_1 + q_2 + \dots + q_n + \dots + q_{m+1} \\ &= b \times \frac{H_0 + H_1}{2} \times \frac{V_0 + V_1}{2} + \dots + b \times \frac{H_{n-1} + H_n}{2} \times \frac{V_{n-1} + V_n}{2} \\ &\quad + \dots + b' \times \frac{H_m + H_{m+1}}{2} \times \frac{V_m + V_{m+1}}{2} \end{aligned}$$

$H_{m+1} = 0$ において $V_{m+1} = 0$ であるから

$$Q = \frac{60b}{4} \sum_{n=1}^m (H_{n-1} + H_n)(V_{n-1} + V_n) + \frac{60b'}{4} H_m V_m$$

ここに Q : 流量 (m³/min)

q : 区間流量 (m³/min)

b, b' : 測定点間の間隔 (m)

H : 水深 (m)

V : 流速 (m/sec)

備考 1 鉱山又は工場において坑水・廃水の流量測定にあたり、既に廃水量の管理を目的とし、JIS B 8302 を準用して恒久的装置を設置してある場合は、それによって流速を測定する。

4.5 温 度

棒状水銀温度計 (0.1°C 目盛, 50°C) を使用する。

気温は、採水現場で日光の直射及び周囲のふく射を避け、水銀柱が止まったとき、その目盛を読む。

水温は、直接水中に温度計を浸し、水銀柱が静止したとき小数点以下 1 位まで読み取る。

4.6 外 観

試料採取直後、約 50 ml を比色管 (100 ml) に取り、1) 検水全体の色の種類と程度、2) 上澄み液の色の種類と程度、3) 浮上物、懸濁物、沈殿物の量と色、4) 油類、タール類などの有無及び量、5) その他、検水のあわ立ちや臭気、味などの事項を観察して記録する。

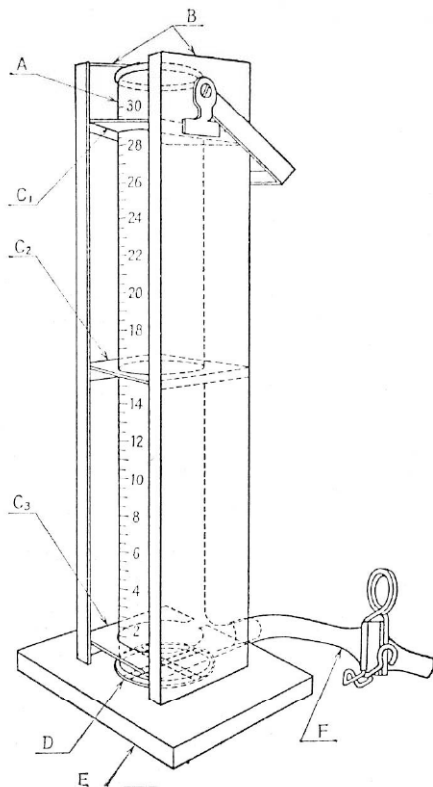
試料が酸性のときは、採取直後に水酸化ナトリウム溶液 (1~4%) で、検水の pH を 7.0 ± 0.5 としたものを比色管 (100 ml) に取り、中和前の観察事項に準じて、どのように変化するかを記録する。

4.7 透 視 度

試料の透明の程度を示すもので、透視度計 (第 V-33-A 図) の底部に置いた標識板 (第 V-33-B 図) の二重十字が識別できるときの水柱の高さ (cm) をその度数とする。採取直後の試料又は試料 A について行う。

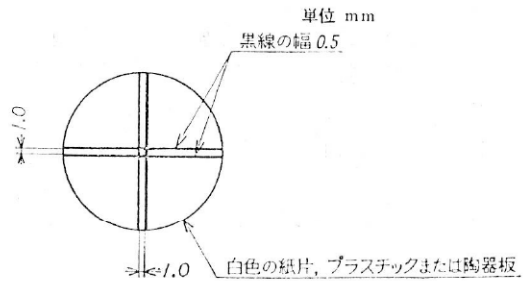
4.8 pH

総理府令の排水基準では 5.8~8.6 であるが、この基準は、硫黄鉱山及び、硫黄と共存する硫化鉄鉱山については適用されない。これは、これらの鉱山付近の河川水が、自然の状態でもかなり酸性が強いためである。1.10 の操作に準じて pH を測定する。



- A: 下口付きシリンダー
- B: しゃへい用黒色板
- C₁~C₃: 透視度計支持わく
- D: 標識板
- E: 台
- F: ピンチロック付ゴム管

第V-33-A図 透視度計



第V-33-B図 標識板

4.9 電気伝導率

試料A又は試料D（試料Aが濁っている場合）を用い、1.11の操作に準じて電気伝導率を測定する。

4.10 蒸発残留物

試料を蒸発乾固したときに残る物質を、蒸発残留物と言う。試料を直接蒸発乾固したものは全蒸発残留物、試料を濾過して溶存物質のみを蒸発乾固したものを溶存残留物とする。全蒸発残留物から溶存残留物を差し引いて懸濁物とする。また全蒸発残留物は、強熱して全強熱残分、全強熱減量を求めることもある。

4.10.1 全蒸発残留物

試料Aをよく振り混ぜ、その一定量 (V ml) を蒸発ざら (100~200 ml) に正しく取り、以下 1.13 の操作に準じて全蒸発残留物を定量する。

4.10.2 全強熱残分

4.10.1 の全蒸発残留物の入っている蒸発ざら及び空試験用の蒸発ざらに、硝酸アンモニウム溶液 (25%) 1 滴を滴加し、電気炉に入れ、 $600 \pm 25^\circ\text{C}$ で 30 分間強熱する。デシケーター中で放冷後、これらの重量をはかり、蒸発ざらの前後の重量差 (w_1 mg)、空試験の前後の重量差 (w_2 mg) を求める。次式によって、試料中の全強熱残分 (mg/l) を求める。

$$\text{全強熱残分 (mg/l)} = (w_1 - w_2) \times \frac{1000}{V}$$

4.10.3 全強熱減量

全蒸発残留物 (mg/l) と全強熱残分 (mg/l) との差を、全強熱減量 (mg/l) とする。

4.10.4 溶存蒸発残留物

試料Dの一定量 (V ml) を、蒸発ざら (100~200 ml) に正しく取り、以下 1.13 の操作に準じて溶存蒸発残留物を定量する。

4.10.5 懸濁物

全蒸発残留物 (mg/l) から溶存蒸発残留物 (mg/l) を差し引き、懸濁物 (mg/l) を求める。

4.11 酸消費量

採取直後の試料又は試料Aを用い、酸消費量 pH 4.8 (M-アルカリ度) は 1.14.1、酸消費量 pH 8.3 (P-アルカリ度) は 1.14.2 と同様に操作する。

4.12 アルカリ消費量

採取直後の試料又は試料Aを用い、アルカリ消費量 pH 8.3 (全酸度) は 1.15.1、アルカリ消費量 pH 4.8 は 1.15.2、アルカリ消費量-遊離酸は 1.15.3 と同様に操作する。

4.13 化学的酸素消費量 (COD)

試料Aを用い、1.17 に準じて定量する。

4.14 塩化物イオン (Cl^-)

塩化物イオンは、検水を pH 3.0~3.6 に調節し、ジフェニルカルバゾン^{注11)}を指示薬として、硝酸第二水銀標準溶液で滴定する。

定量範囲は、塩化物イオン 0.5~5 mg である。

試料 A 又は試料 D (試料 A が濁っている場合) 100 ml (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく取る^{注11)}。ジフェニルカルバゾン混合指示薬 5 滴を加え、検水が明らかに青色から青緑色ないし緑黄色になるまで硝酸 (1+100) を滴加し、pH を約 3.1 にする。検水が強い酸性の場合は、水酸化ナトリウム溶液 (0.4%) で pH を約 3.1 に調節した後、硝酸第二水銀標準溶液 (この溶液 1 ml は 0.5 mg の Cl⁻ に相当する) で滴定し、青緑色から灰色ないし灰紫青色を経て明らかに紫色になる点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の塩化物イオン濃度 (Cl⁻ mg/l) を求める。ただし、よう化物及び臭化物イオンが共存する場合は、それぞれの含量として求められる。

$$\text{塩化物イオン濃度 (mg/l)} = 0.5 \times v \times \frac{1000}{V}$$

注 11) 検水の着色が著しいときは、適当にうすめる。

備考 2 亜硫酸イオンなどの還元性物質が存在する場合には、過酸化水素水数滴を加えてかき混ぜる。酸化剤が共存するときは、指示薬が分解するので、あらかじめ硫酸ヒドラジン溶液 (1%) を加えてかき混ぜる。また鉄イオンが存在する場合は、りん酸 1 ml を加えてマスキングした後、水酸化ナトリウム溶液 (0.4%) で pH を約 3.1 に調節する。以下本文と同様に操作する。

4.15 硫酸イオン (SO₄²⁻)

鉱山廃水は、一般に硫酸イオンを多量に含むので硫酸バリウム重量法で定量する。

試料 D の一定量 (V ml, 硫酸イオンとして 2 mg 以上) をビーカー (300 ml) に正しく取り、塩酸 3 ml を加え、砂浴上で蒸発乾固する。放冷後、塩酸 2 ml を加え、次に熱水 20~30 ml を加えて数分間温めた後、沓紙 (5 種 B) で沓過し、塩酸 (1+50) で洗浄する。沓・洗液はビーカー (300 ml) に受け、水で約 100 ml として加熱し^{注12)}、熱塩化バリウム溶液 (10%) を滴加しよくかき混ぜる。沈殿が生じなくなってから、更に 2~3 ml を過剰に加え、3~4 時間温所に放置する。沈殿を沓紙 (6 種) で沓過し、塩酸 (1+100) で数回、更に水で洗液中に塩化物イオンが認められなくなるまで十分に洗浄する。沈殿は沓紙ごと重量既知 (w₁ g) の磁器るつぼ (15 ml) に入れ、低温で沓紙を灰化し、800°C で約 30 分間強熱してデケンター中に放冷後、重量 (w₂ g) をはかる。

次式によって試料中の硫酸イオン濃度 (SO₄²⁻ mg/l) を求める。

$$\text{硫酸イオン濃度 (mg/l)} = 0.4114 \times (w_2 - w_1) \times \frac{1000}{V} \times 1000$$

注 12) 鉄の含有量の多い場合には、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 1 ml を加える。

4.16 硫化物イオン (S^{2-})

硫化物イオンは、通常還元性環境で見出されるが、酸素が溶存している水中にも過渡的には存在する。試料 F で固定させた硫化物イオンに、よう素の標準溶液を加えて酸化し、過剰のよう素を、でんぷん溶液を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。

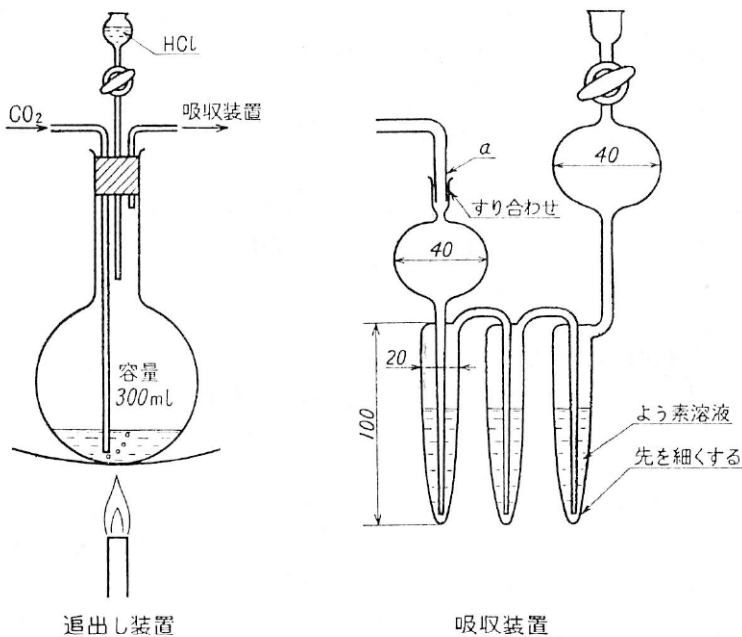
定量範囲は硫化物イオンとして 0.5 mg 以上である。

試料 F で固定した酸素びん (V ml) 中の硫化物を含む炭酸カドミウムの沈殿を、沔紙 (5 種 B) で沔過し、水で数回洗浄する。沈殿を水でピーカー (300 ml) に洗い落とし、沔紙上に塩酸 (1+1) 10 ml を注いで、更に水で数回洗浄する。溶液を水で約 100 ml にうすめ、N/100 よう素標準溶液 20 ml を正しく加える。でんぷん指示薬 2 ml を加え、N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、青紫色が完全に消える点を終点 (v_1 ml) とする。空試験として別に水 100 ml をピーカー (300 ml) に取り、試料 F で用いた炭酸カドミウム懸濁液 1 ml を加え、これに N/100 よう素標準溶液 20 ml と塩酸 (1+1) 10 ml を加えて沈殿を溶解し、以下前記と同様に操作して終点 (v_2 ml) を求める。

次式によって試料中の硫化物イオン濃度 (S^{2-} mg/l) を求める。

$$\text{硫化物イオン濃度 (mg/l)} = 0.16 \times (v_2 - v_1) \times \frac{1000}{V - 1}$$

備考 3 多量の鉄 (II) イオン又は他の妨害成分の共存が予想されるときは、硫化カドミ



第 V-34 図 硫黄吸収装置の例 (単位 mm)

ウムの沈殿を塩酸に溶解し、発生する硫化水素をよう素標準溶液に吸収させて定量する。この操作は第 V-34 図のような装置を使用して行う。

丸底フラスコ (300 ml) に、沝過したカドミウムの沈殿を移し入れ、塩酸 (1+1) 20 ml を加え、二酸化炭素を徐々に通じ、生成した硫化水素を N/100 よう素標準溶液 20 ml を入れた吸収装置に導く。フラスコの底部をバーナーで徐々に加熱しながら二酸化炭素を通じれば、追出しは 10 分間で完了する。吸収装置の溶液にでんぷん指示薬約 2 ml を加え、N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。

4.17 全硫黄 (total S)

試料中の全硫黄を、前処理を行って可溶性の硫酸塩とし、4.15 に従って定量する。

試料 C をよく振り混ぜ、一定量 (V ml, 硫黄として 1.5 mg 以上) をビーカー (300 ml) に正しく取る。これを加熱蒸発して液量を約 30 ml とし、塩素酸カリウム 0.5~1 g を加えて振り混ぜ、次に硝酸 10 ml を加えて静かに加温し、硫黄化合物を酸化する。塩酸 10 ml を加え、砂浴上で蒸発乾固する。再び塩酸 10 ml を加え、蒸発乾固を繰り返す。放冷後、塩酸 2 ml と熱水少量を加え、加温して可溶性塩を溶解した後、沝紙 (5 種 B) で沝過し、塩酸 (1+50) で数回洗浄する。沝・洗液はビーカー (300 ml) に受け、以下 4.15 に従って操作し、硫酸バリウムを沈殿させ、その重量 (w mg) をはかる。

次式によって試料中の全硫黄濃度 (S mg/l) を求める。

$$\text{全硫黄濃度 (mg/l)} = 0.1374 \times w \times \frac{1000}{V}$$

4.18 シアンイオン (CN^-) 及び全シアン (total CN)

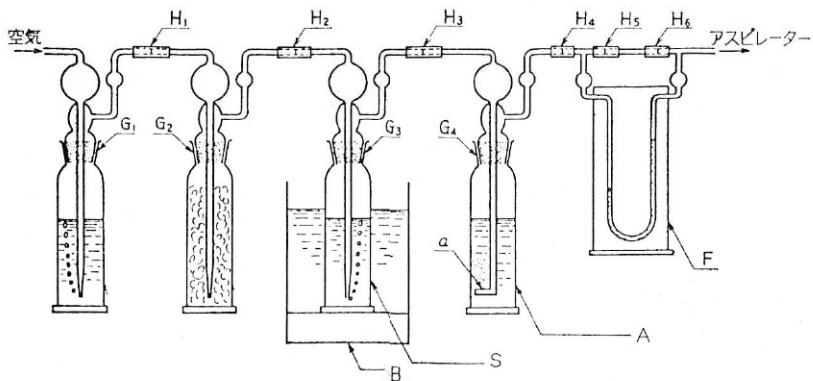
総理府令による人の健康に係る環境規準として、検出されないことが定められており、総理府令による排水規準としては、1 ppm 以下と定められている。

鉱山廃水中のシアンは、シアン化物、シアン錯化合物の形で含まれている。これらのシアンは一般に不安定であるから、採取直後に分析を行うか、4.3 の試料 C についてできるだけ速やかに分析を行う。

4.18.1 シアンイオン (pH 5.0 で遊離するシアン)

採取直後の試料又は試料 C 100 ml をビーカー (300 ml) に正しく取り、pH メーターを用いて酢酸 (1+5) 又は水酸化ナトリウム溶液 (2% 及び 0.5%) を pH 5.0 になるまで滴加し、その添加量を求め、これを予備試験とする。

次に第 V-35-A 図のシアン化物分析装置の通気用洗気びん S に、採取直後の試料又は試料 C 100 ml (V ml) を正しく取り、予備試験で消費した量と同量の酢酸 (1+5) 又は水酸化ナトリウム溶液 (2% 及び 0.5%) を加え、直ちに $40 \pm 2^\circ\text{C}$ に保たれている恒温水そう B に浸し、第 V-35-A 図のように連結する。吸収びん A には水 50 ml と水酸化ナトリウム溶液 (2%) 2~4 ml を入れておき、1 分間約 1.2 l の割合で 1 時間通気する。通気が終わったならば、



空気洗淨びん (内径 40 mm×高さ 200 mm) 水酸化ナトリウム溶液 (20 w/v%) 100 ml を入れておく (使用の都度取り換える)。空気洗淨びん (ガラスウールをかるく詰めておく)

S: ガス洗淨びん (検水用, 内径 40 mm×高さ 200 mm)

A: 吸収びん (シアンガス吸収用, 内径 40 mm×高さ 200 mm)

a: JIS R 3503 のガラス河過板 G2

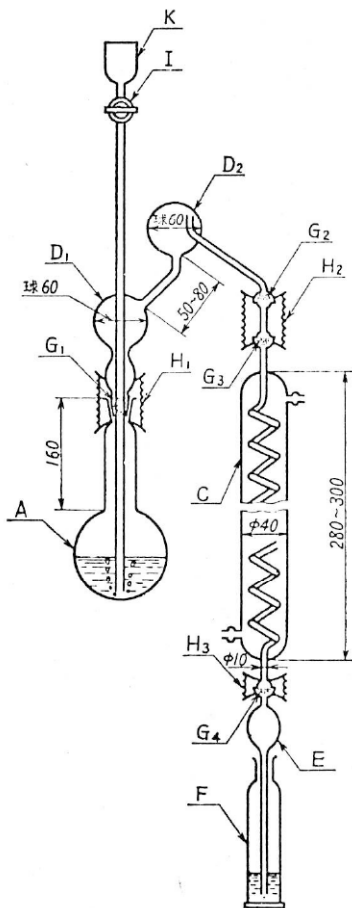
B: 恒温水そう (40±2°C)

F: フローメーター

G₁~G₄: すり合わせ

H₁~H₆: ゴム管

第 V-35-A 図 シアン化物の分析装置



A: 蒸留フラスコ 750 ml C: 冷却器

D₁, D₂: しぶき止め E: 逆流止め

F: 共せん付メスシリンダー 100 ml 又は 250 ml

G₁~G₄: すり合わせ H₁~H₃: おさえばね

I: すり合わせロック K: 試料注入用受器

第 V-35-B 図 シアンの蒸留装置の例 (単位 mm)

吸収びんAの溶液を酢酸(1+1)でpH約7まで中和し、メスフラスコ(100 ml)に移し入れ、水で定容とする。

この溶液から、20 mlを共せん付三角フラスコ(100 ml)に正しく分取し、緩衝溶液(pH 6.8, リン酸一カリウム 3.40 g とりん酸二ナトリウム(無水) 3.55 g を水に溶かして 1 l とする) 10 ml とクロラミンT溶液(クロラミンT・3水塩 1.25 g を水で溶かし 100 ml とする、使用の都度調製する) 0.25 ml を加え、直ちに密せんして静かに振り混ぜる。3~5分間放置した後、ピリジン-ピラゾロン混液^{注13)} 15 ml を加えて 25°C の恒温水そうに約 30 分間浸し、うす紅色から紫色を経て安定な青色を呈色させる。これを吸収セル(1 cm)に取り、水を対照液として波長 620 nm 付近の吸光度を測定する。

あらかじめ作成してある検量線^{注14)} から、溶液中のシアニオン量 (a mg) を求め、次式によって試料中のシアニオン濃度 (CN^- mg/l) を求める。

$$\text{シアニオン濃度 (mg/l)} = a \times \frac{100}{20} \times \frac{1000}{100}$$

注 13) 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン 0.25 g を熱水 (75°C) 100 ml に溶かして冷却し、これにビス(1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン) 0.02 g をピリジン 20 ml に溶かしたものを加えて混ぜる。使用の都度調製する。

14) シアニオン標準溶液 [0.001 mg CN^- /ml, 標準シアニオン原液のシアニオンとして 10 mg 相当量をメスフラスコ (1000 ml) に取り、水酸化ナトリウム溶液 (4%) 50 ml を加え、水で定容とする。この溶液を水で正しく 10 倍にうすめる] 0~10 ml (CN^- として 0~0.010 mg) を段階的に共せん付三角フラスコ (100 ml) に正しく取り、水でうすめて 20 ml とし標準溶液系列を作る。これらに緩衝溶液 (pH 6.8) 10 ml, クロラミンT溶液 0.25 ml を加え、以下本文と同様に操作し、シアニオン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

4.18.2 全シアン

採取直後の試料又は試料Cの一定量 (V ml) をビーカー (300 ml) に正しく取り、フェノールフタレイン指示薬 2, 3 滴を加え、酢酸 (1+5) 又は水酸化ナトリウム溶液 (0.5%) で中和した後、第 V-35-B 図のように蒸留フラスコ (500 ml) に移し入れ、水で約 300 ml とする。次に EDTA 溶液 [EDTA 10 g に水約 50 ml を加え、水酸化ナトリウム溶液 (0.5%) で微アルカリ性とし、水で 100 ml とする] 10 ml, リン酸 10 ml を加え、pH 2.5 以下にして徐々に加熱蒸留する。

水酸化ナトリウム溶液 (2%) 20 ml を入れた共せん付メスシリンダー (100 ml) を受器とし、留出液が約 90 ml になったならば蒸留をやめ、留出液を酢酸 (1+1) で中和し^{注15)}、正しく 100 ml にうすめる。この溶液から 20 ml を共せん付三角フラスコ (100 ml) に正しく分取し、以下 4.18.1 に従って全シアンを定量する。

注 15) 水酸化ナトリウム溶液 (2%) 20 ml を取り、あらかじめ酢酸 (1+1) の消費量を求めておく。

4.19 銅 (Cu)

総理府令の廃水基準では 3 ppm 以下となっている。廃水中の銅は、溶存銅と全銅に分けて定量する。

溶存銅は、中性溶液中でジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) と反応させ、生成する黄かっ色のキレート化合物を四塩化炭素又はクロロホルムで抽出し、吸光光度法で定量するか、あるいは試料を直接原子吸光法で定量する。

全銅は、酸処理を行い残さを沓過した後、吸光光度法又は原子吸光法で定量する。

定量範囲は、0.05~4 mg/l である。

4.19.1 溶存銅

1) DDTC 吸光光度法 試料 E の一定量 (V ml, 銅として 0.1 mg 以下) を分液漏斗 (100 ml) に正しく取り, TB 指示薬 3 滴, くえん酸二アンモニウム溶液^{注16)} 5 ml 及び EDTA 溶液 (2%) 10 ml を加え, アンモニア水で微青色になるまで中和した後, 水で液量を約 50 ml とする。次に DDTC 溶液 (0.1%) 2 ml を加えた後, 四塩化炭素 20 ml を正しく加え, 激しく 2 分間振り混ぜ静置する。四塩化炭素相を乾いた沓紙 (5 種 A) で沓過し, 沓液の一部を吸収セル (1 cm) に取り, 四塩化炭素を対照液として 440 nm 付近の吸光度を測定する。

あらかじめ作成してある検量線^{注17)} から銅量 (a mg) を求め, 次式によって試料中の溶存銅濃度 (Cu mg/l) を求める。

$$\text{溶存銅濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 16) くえん酸二アンモニウム 10 g を水 90 ml に溶解し, アンモニア水 (1+1) で pH を約 9 に調節後, 水で 100 ml とし分液漏斗 (200 ml) に移し入れ, DDTC 溶液 (0.1%) 2 ml と四塩化炭素 10 ml を加えて激しく振り混ぜ, 静置後, 四塩化炭素相を捨てる。

17) 標準銅溶液 [0.01 mg Cu/ml, 標準銅原液-I (1.0 mg Cu/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~10 ml (Cu として 0~0.10 mg) を段階的に分液漏斗 (100 ml) に正しく取り, 水約 10 ml を加え, TB 指示薬添加以降の操作を本文に従って行い, 吸光度と銅量の関係線を作成して検量線とする。

2) 原子吸光法 試料 E の一定量 (V ml, 銅として 0.4 mg 以下) をメスフラスコ (100 ml) に正しく取り, 塩酸 (1+100) で定容とし, 試料溶液とする。

標準銅溶液 [0.10 mg Cu/ml, 標準銅原液-I (1.0 mg Cu/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0~4 ml (Cu として 0~0.40 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り, 塩酸 (1+100) で定容とし, 標準溶液系列を作る。これと試料溶液を銅中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で波長 324.8 nm^{注18)} における吸光度を測定する。

標準溶液系列から検量線を作成し, これから試料溶液中の銅量 (a mg) を求め, 次式によって試料中の溶存銅濃度 (Cu mg/l) を求める。

$$\text{溶存銅濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 18) 波長 327.4 nm を使用すると感度が約半分に減少するので、高濃度の試料に適する。

4.19.2 全 銅

試料Bをよく振り混ぜ、適量 (V_T ml) を磁器蒸発皿 (径 12~16 cm) に正しく取り、硝酸 3 ml、塩酸 3 ml 及び過塩素酸 3 ml を加え、砂浴上で加熱して蒸発乾固する。放冷後、塩酸 2 ml 及び熱水約 20 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解した後、沔紙 (5種B) で沔過し、温水で十分洗浄する。沔・洗液はビーカー (200 ml) に受け、冷却後、メスフラスコ (200 ml) に移し入れ、水で定容とする。

これを試料Mとし、全銅の定量に用いる。なおこの溶液は、全鉛、全亜鉛、全鉄、全カドミウム、全マンガン、全カルシウム、全マグネシウムの定量にも用いる。

全銅の定量には、試料Mの一定量 (V_M ml) を正しく分取し、以下 4.19.1 1) 又は 2) に準じて操作を行い、銅量 (b mg) を求め、次式によって試料中の全銅濃度 (Cu mg/l) を求める。

$$\text{全銅濃度 (mg/l)} = b \times \frac{200}{V_M} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

4.20 鉛 (Pb)

総理府令の廃水基準では 1 ppm 以下となっている。廃水中の鉛は、溶存鉛と全鉛に分けて定量する。

溶存鉛は、微アルカリ性溶液とし、シアン化カリウムの存在でジチゾンと反応させ、生成する赤色のジチゾン鉛錯塩を四塩化炭素で抽出し、吸光光度法で定量するか、あるいは試料を直接原子吸光法で定量する。

全鉛は、酸処理を行い残さを沔過した後、吸光光度法又は原子吸光法で定量する。

定量範囲は、吸光光度法では 0.02~1.0 mg/l、原子吸光法では 0.2~10 mg/l である。

4.20.1 溶 存 鉛

1) ジチゾン吸光光度法 試料Eの一定量 (V ml、鉛として 0.05 mg 以下) を分液漏斗 (100 ml) に正しく取り、くえん酸二アンモニウム溶液 (20%)^{註19)} 5 ml、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%)^{註19)} 1 ml 及び TB 指示薬数滴を加え振り混ぜる。アンモニア水 (1+1) を青色になるまで加え、シアン化カリウム溶液 (5%) 2 ml 及びジチゾン四塩化炭素溶液 (0.005%)^{註20)} 5 ml を正しく加えて 2 分間激しく振り混ぜる。

分離後、鉛を抽出した四塩化炭素相を別の分液漏斗 (50 ml) に移し入れる。元の分液漏斗にジチゾン四塩化炭素溶液 (0.005%) 2 ml を正しく加え激しく振り混ぜる。四塩化炭素相が赤色を帯びているときは前の抽出液に加え、四塩化炭素相がうすい緑色になるまでこの操作を繰り返す。これに四塩化炭素を加えて全量を正しく 10 ml、又は 20 ml の一定量とした後、シアン化カリウム溶液 (0.5%) 5 ml を加え、30 秒間激しく振り混ぜ洗浄する。分離後、四塩化炭素相を別の分液漏斗 (50 ml) に移し入れ、シアン化カリウム溶液による洗浄操作を繰り返す^{註21)}。次に四塩化炭素相を乾いた沔紙 (5種A) で沔過し、沔液の一部を吸収セル (1 cm)

に取り、四塩化炭素を対照液として 520 nm 付近の吸光度を測定する。

あらかじめ作成してある検量線^{注22)} から鉛量 (a mg) を求め、次式によって試料中の溶存鉛濃度 (Pb mg/l) を求める。

$$\text{溶存鉛濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 19) ジチゾン四塩化炭素溶液と振り混ぜ重金属を除去しておく。

20) ジチゾン四塩化炭素溶液 (0.02%) を四塩化炭素で正しく 4 倍にうすめる。

21) シアン化カリウム溶液が無色とならない時は、ビスマスが多量に含まれているので、四塩化炭素相にフタル酸水素カリウム-硝酸アンモニウム緩衝溶液〔フタル酸水素カリウム 25 g と硝酸アンモニウム 50 g を水に溶かし、更に塩酸ヒドロキシルアミン 5 g を加え、水で 1 l とし pH メーターを用い、アンモニア水 (1+1) で pH 3.4 に調節する〕 20 ml を加え 1 分間激しく振り混ぜ、鉛を緩衝溶液中に逆抽出する。四塩化炭素相を別の分液漏斗に移し入れ、再び緩衝溶液 20 ml を加えて逆抽出を繰り返す。緩衝溶液相を合わせ、TB 指示薬数滴を加えアンモニア水 (1+1) を青色になるまで加え、以下本文操作に従って定量する。

22) 標準鉛溶液〔0.01 mg Pb/ml, 標準鉛原液-I (1.0 mg Pb/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる〕 0~5 ml (Pb として 0~0.05 mg) を段階的に分液漏斗(100 ml) に正しく取り、水約 10 ml を加え、くえん酸二アンモニウム溶液添加以降の操作を本文に従って行い、吸光度と鉛量の関係線を作成して検量線とする。

2) 原子吸光法 試料 E の一定量 (V ml, 鉛として 1.0 mg 以下) をメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、塩酸 (1+100) で定容とし、試料溶液とする。標準鉛溶液〔0.1 mg Pb/ml, 標準鉛原液-I (1.0 mg Pb/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる〕 0~10 ml (Pb として 0~1.0 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、塩酸 (1+100) で定容とし、標準溶液系列を作る。これと試料溶液を鉛中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で波長 217.0 nm^{注23)} における吸光度を測定する。

標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料溶液中の鉛量 (a mg) を求め、次式によって試料中の溶存鉛濃度 (Pb mg/l) を求める。

$$\text{溶存鉛濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 23) 波長 283.3 nm を使用すると感度が約 2/3 に減少するので、高濃度の試料に適する。

4.20.2 全鉛

全鉛の定量は、4.19.2 で作成した試料 M の一定量 (V_M ml) を正しく分取し、以下 4.20.1 1) 又は 2) に準じて操作を行い、鉛量 (b mg) を求め、次式によって試料中の全鉛濃度 (Pb mg/l) を求める。

$$\text{全鉛濃度 (mg/l)} = b \times \frac{200}{V_M} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

4.21 亜鉛 (Zn)

総理府令の廃水基準では 5 ppm 以下となっている。廃水中の亜鉛は、溶存亜鉛と全亜鉛に分けて定量する。

溶存亜鉛は、微酸性溶液中でジチゾンと反応させ、生成する赤色のジチゾン亜鉛錯塩を四塩化炭素で抽出し、吸光光度法で定量するか、あるいは試料を直接原子吸光法で定量する。

全亜鉛は、酸処理を行い、残さを沓過した後、吸光光度法又は原子吸光法で定量する。

定量範囲は、吸光光度法では 0.005～0.015 mg、原子吸光法では 0.01～1.5 mg/l である。

4.21.1 溶存亜鉛

1) ジチゾン吸光光度法 試料 E の一定量 (V ml, 亜鉛として 0.015 mg 以下) を分液漏斗 (100 ml) に正しく取り、くえん酸二アンモニウム溶液 (20%)^{注19)} 2 ml, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%)^{注19)} 1 ml を加え、pH 試験紙を用いアンモニア水 (1+1) 又は酢酸 (1+1) で pH 6～7 に調節する^{注24)}。

これに酢酸ナトリウム溶液 (10%)^{注19)} 5 ml, チオ硫酸ナトリウム溶液 (20%)^{注19)} 3 ml 及びジチゾン四塩化炭素溶液 (0.005%)^{注20)} 2 ml を加え、激しく振り混ぜ亜鉛を抽出する。静置後、四塩化炭素相を分離し、別の分液漏斗 (50 ml) に移す。水相に再びジチゾン四塩化炭素溶液 2 ml を加え、激しく振り混ぜ、この抽出操作を行う。ジチゾン四塩化炭素相に変色が認められなくなるまで繰り返し、四塩化炭素相を合わせる。これに、硫化ナトリウム溶液 (0.05%, 硫化ナトリウム・9 水塩 0.16 g を水 100 ml に溶かす) 10 ml を加え振り混ぜて洗浄し、再び四塩化炭素相を分離する。この洗浄操作を 2 回繰り返す。四塩化炭素相を分離し、四塩化炭素を加えて全量を正しく 10 ml 又は 20 ml とした後、乾いた沓紙 (5 種 A) で沓過し、沓液の一部を吸収セル (1 cm) に取り、四塩化炭素を対照液として 535 nm 付近の吸光度を測定する。

あらかじめ作成してある検量線^{注25)} から亜鉛量 (a mg) を求め、次式によって試料中の溶存亜鉛濃度 (Zn mg/l) を求める。

$$\text{溶存亜鉛濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 24) 検水中にニッケル、コバルトなどが多量に含まれているときは、シアン化カリウム溶液 (5%) 5 ml を加えてマスキングする。

25) 標準亜鉛溶液 [0.01 mg Zn/ml, 標準亜鉛原液 (1.0 mg Zn/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0～1.5 ml (Zn として 0～0.015 mg) を段階的に分液漏斗 (50 ml) に正しく取り、水約 10 ml を加え、くえん酸二アンモニウム溶液添加以降の操作を本文に従って行い、吸光度と亜鉛量の関係線を作成して検量線とする。

2) 原子吸光法 試料 E の一定量 (V ml, 亜鉛として 0.2 mg 以下) をメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、塩酸 (1+100) で定容とし、試料溶液とする。標準亜鉛溶液 [0.01 mg Zn/ml, 標準亜鉛原液 (1.0 mg Zn/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0～20 ml (Zn とし

て0~0.20 mg)を段階的にメスフラスコ(100 ml)に正しく取り、塩酸(1+100)で定容とし、標準溶液系列を作る。これと試料溶液を亜鉛中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置(空気-アセチレンフレーム)で波長213.9 nmにおける吸光度を測定する。

標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料溶液中の亜鉛量(a mg)を求め、次式によって試料中の溶存亜鉛濃度(Zn mg/l)を求める。

$$\text{溶存亜鉛濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

4.21.2 全 亜 鉛

全亜鉛の定量は、4.19.2で作成した試料Mの一定量(V_M ml)を正しく分取し、以下4.21.1 1)又は2)に準じて操作を行い、亜鉛量(b mg)を求め、次式によって試料中の全亜鉛濃度(Zn mg/l)を求める。

$$\text{全亜鉛濃度 (mg/l)} = b \times \frac{200}{V_M} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

4.22 鉄 (Fe)

総理府令の廃水基準では、10 ppm以下となっているが、この基準は硫黄鉱山、硫黄と共存する硫化鉄鉱山には適用されていない。

廃水中の鉄は、溶存鉄と全鉄に分けて定量する。

溶存鉄は、鉄イオンを還元して α -フェナントロリンを加え、生成する赤色錯塩による呈色を吸光光度法で定量するか、あるいは試料を直接原子吸光法で定量する。

全鉄は、酸処理を行い、残さを沓過した後、吸光光度法又は原子吸光法で定量する。

鉄含有量が多いときは、溶存鉄、全鉄ともに重クロム酸カリウム滴定法を用いる。

定量範囲は、吸光光度法では、0.005~0.5 mg、原子吸光法では0.1~5 mg/l、重クロム酸カリウム滴定法では1 mg以上である。

4.22.1 溶 存 鉄

1) 吸光光度法 試料Eの一定量(V ml、鉄として0.5 mg以下)をビーカー(200 ml)に正しく取り、塩酸2 mlを加えて加熱し液量を約50 mlとする。放冷後、メスフラスコ(100 ml)に移し入れ、塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%)1 mlを加え、よく振り混ぜ α -フェナントロリン溶液(0.1%)5 mlを加える。次に酢酸アンモニウム溶液(50 w/v%)10 mlを加え水で定容とし30分間放置する。その一部を吸収セル(1 cm)に取り、波長520 nm付近で空試験液を対照液として吸光度を測定する。

あらかじめ作成してある検量線^{注26)}から鉄量(a mg)を求め、次式によって試料中の溶存鉄濃度(Fe mg/l)を求める。

$$\text{溶存鉄濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 26) 標準鉄溶液 [0.10 mg Fe/ml, 標準鉄原液 (1.0 mg Fe/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0~5 ml (Fe として 0~0.50 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り, 水で約 50 ml にうすめ, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液添加以降の操作を本文に従って行い, 吸光度と鉄量の関係線を作成して検量線とする。

2) 重クロム酸カリウム滴定法 試料 E の一定量 (V ml, 鉄として 1 mg 以上) をビーカー (300 ml) に正しく取り硝酸 5 ml を加えて加熱する。アンモニア水 (1+1) で中和し過剰に 5~10 ml 加えて, しばらく煮沸した後, 静置する。水酸化鉄の沈殿が沈降したならば沔紙 (5 種 A) で沔過し, 温水で洗浄する。

沔・洗液は捨て, なるべく少量の温塩酸 (1+1) を沔紙上から注ぎ沈殿を溶解し, 元のビーカー (300 ml) に受ける。沔紙を温塩酸 (2+100) で洗浄する。液量が 5 ml になるまで加熱蒸発し, 少量の熱塩酸 (1+10) でビーカー壁を洗い, 加熱しながら塩化第一すず溶液 (塩酸 20 ml を加温しながら塩化第一すず・2 水塩 10 g を少量ずつ加えて溶解し水で 100 ml とする) を滴加し, 黄色が無色になってから過剰に 1 滴を加える。

水で冷却後, 振り混ぜながら塩化第二水銀溶液 (飽和) 5 ml を一度に加え, 約 5 分間放置した後, 混酸 (硫酸 3 + りん酸 3 + 水 14) 20 ml を加え, 水で約 200 ml にうすめる。ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬 2, 3 滴を加え, 直ちに N/30 重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し, 最後の 1 滴で紫色になった点を終点 (v ml) とする。

次式によって試料中の溶存鉄濃度 (Fe mg/l) を求める。

$$\text{溶存鉄濃度 (mg/l)} = 1.862 \times v \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

3) 原子吸光法 試料 E の一定量 (V_1 ml, 鉄として 1.0 mg 以下) をメスフラスコ (100 ml) に正しく取り, 塩酸 (1+100) で定容とし試料溶液とする。

標準鉄溶液 [0.10 mg Fe/ml, 標準鉄原液 (1.0 mg Fe/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0~10 ml (Fe として 0~1.0 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り, 塩酸 (1+100) で定容とし, 標準溶液系列を作る。これと試料溶液を鉄中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で波長 248.3 nm^{注 27)} における吸光度を測定する。

標準溶液系列から検量線を作成し, これから試料溶液中の鉄量 (a mg) を求め, 次式によって試料中の溶存鉄濃度 (Fe mg/l) を求める。

$$\text{溶存鉄濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 27) 波長 344.1 nm を使用すると感度が 1/10 以下に減少するので高濃度の試料に適する。

4.22.2 全鉄

全鉄の定量は 4.19.2 で作成した試料 M の一定量 (V_M ml) を正しく分取し, 以下 4.22.1 1), 2), 3) のいずれかに準じて操作を行い, 鉄量 (b mg) を求め, 次式によって試料中の全

鉄濃度 (Fe mg/l) を求める.

$$\text{全鉄濃度 (mg/l)} = b \times \frac{200}{V_M} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

4.23 ひ素 (As)

総理府令の廃水基準では 0.5 ppm 以下となっている。廃水中のひ素は、溶存ひ素と全ひ素に分けて定量する。

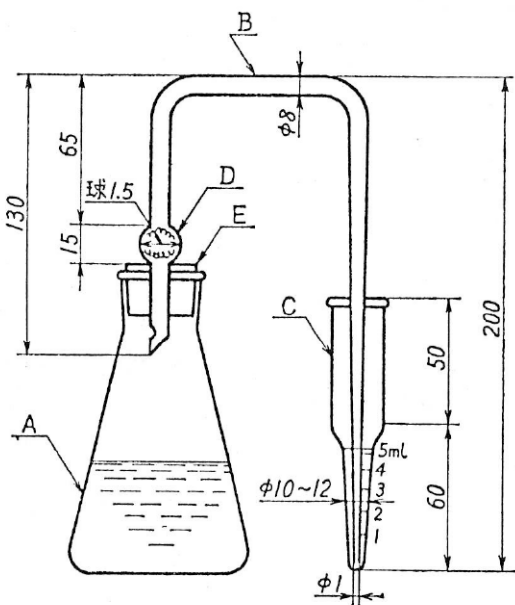
溶存ひ素は、酸性溶液中に亜鉛を作用させ、発生するひ化水素をジエチルジチオカルバミン酸銀-ピリジン溶液中に吸収させ、その赤紫色の吸光度を測定する方法か、又は原子吸光法(ひ化水素法、直接噴霧法)で定量する。

全ひ素は、吸光度法又は原子吸光法で定量する。

定量範囲は吸光度法では 0.002~0.01 mg, 原子吸光法では直接噴霧法が 1~50 mg/l, ひ化水素法が 0.02~0.2 μg/l である。

4.23.1 溶存ひ素

1) 吸光度法 試料 E の一定量 (V ml, ひ素として 0.01 mg 以下) をビーカー (300 ml) に正しく取り、硫酸 (1+1) 7 ml, 硝酸 5 ml を加え加熱し硫酸白煙を発生させる。放冷後、三角フラスコ A (第 V-36 図参照, 100 ml) に移し、塩酸 (1+1) 2 ml 及び水を加えて約



A: ひ化水素発生びん (100 ml) B: 連結管 C: ひ化水素吸収管 D: 酢酸鉛溶液 (10%) に浸し乾燥したガラスウールを詰める E: テフロンせん

第 V-36 図 ひ化水素発生器及び吸収管 (単位 mm)

40 ml とする。次によく化カリウム溶液 (20%) 15 ml と塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 40 g を温塩酸 100 ml で溶解し水で 10 倍にうすめる。使用の都度調製する) 5 ml を加え振り混ぜて約 15 分間放置する。吸尿管 C にジエチルジチオカルバミン酸銀-ピリジン溶液 (ジエチルジチオカルバミン酸銀 5 g をピリジン 100 ml に溶解する) 5 ml を正しく入れる。次に三角フラスコ A に亜鉛 (無ひ素, 粒径 1.0~1.5 mm) 5 g を加え, 手早く導入管 B 及び吸尿管 C を連結する。三角フラスコ A を水浴中 (約 25°C) で約 1 時間放置し, ひ化水素を発生させ, 吸尿管 C の溶液に吸収させる。その吸収溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り, 波長 530 nm 付近で空試験液を対照液とし吸光度を測定する。

あらかじめ作成してある検量線^{注28)} からひ素量 (a mg) を求め, 次式によって試料中の溶存ひ素濃度 (A_s mg/l) を求める。

$$\text{溶存ひ素濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 28) 標準ひ素溶液 [0.001 mg As/ml, 標準ひ素原液 (1.0 mg As/ml) を水で正しく 1000 倍にうすめる] 0~10 ml (ひ素として 0~0.010 mg) を段階的に三角フラスコ A (第 V-36 図) に正しく取り, 塩酸 (1+1) 2 ml 及び水を加えて約 40 ml とする以降の操作を本文に従って行い, 吸光度とひ素量の関係線を作成して検量線とする。

2) 原子吸光法 (ひ化水素法) 試料 E の一定量 (V ml, ひ素として 5 μ g 以下) を反応容器 (ポリエチレン製, 約 70 ml) に正しく取り, 塩酸 3 ml, 塩化第二鉄溶液 (Fe 10 mg/ml 塩化第二鉄・6 水塩 24.2 g を水に溶かし, 500 ml にする) 1 ml, よう化カリウム溶液 (20%), 1 ml 及び塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 20 g を熱塩酸 100 ml に溶解する) 2 ml を加え, 液量が 25 ml になるように水を加える (塩酸濃度は約 2.4 N)。

別に標準ひ素溶液 [1 μ g As/ml, 標準ひ素原液 (1.0 mg As/ml) を水で正しく 1000 倍にうすめる] 0~5 ml (As として 0~5 μ g) を段階的に反応容器に正しく取り, それぞれに塩酸, 塩化第二鉄溶液, よう化カリウム溶液及び塩化第一すず溶液を上記と同様に加え, 水を加えて 25 ml とし標準溶液系列を作成する。

試料の反応容器を振り混ぜて約 10 分間静置した後, マグネット攪拌子を入れ, 亜鉛末 (無ひ素) 1.0 g を葉包紙 (5 cm \times 5 cm) に包んで加え, 直ちに反応容器を原子吸光装置のひ化水素発生装置 (写真 V-7, 第 V-37 図) の捕集部 (タンク) と連結する。マグネット攪拌装置を作動させてかき混ぜ, 90 秒間ひ化水素を捕集し, 捕集装置の気体圧力が十分に上がったのを確かめる。装置内の気体を補助アルゴンと共に, アルゴン-水素フレーム中に導入して燃焼させ, ひ素中空陰極ランプを用いて 193.7 nm における吸光度を測定する。

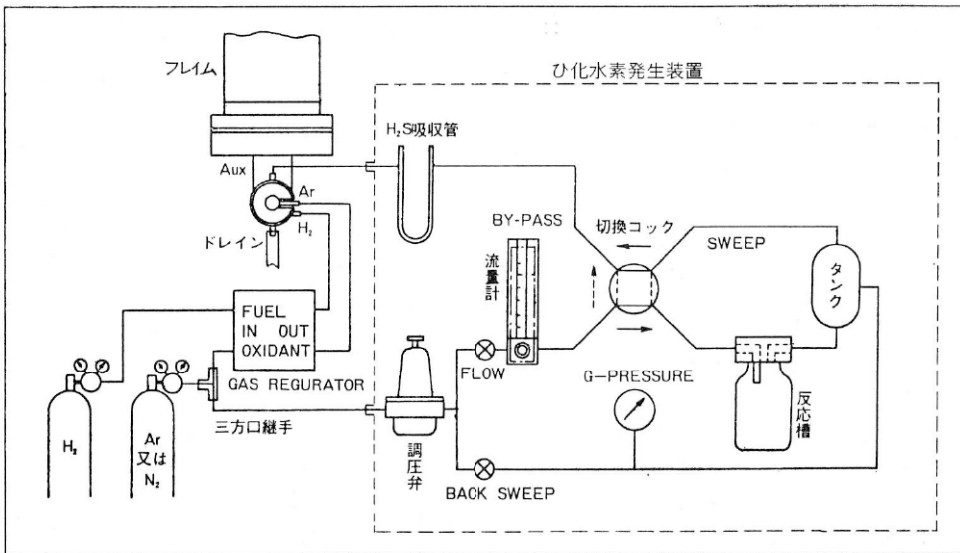
引き続き標準溶液系列を用いて, 同じ操作で吸光度を測定し, 吸光度とひ素量の関係線を作成して検量線とする。

この検量線からひ素量 (a μ g) を求め, 次式によって試料中の溶存ひ素濃度 (A_s μ g/l) を求める。

$$\text{溶存ひ素濃度 (\mu g/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$



写真 V-7 ひ化水素発生装置



第 V-37 図 ひ化水素発生装置構成図

3) 原子吸光法 (直接噴霧法) 試料Eの一定量 (V ml, ひ素として 5.0 mg 以下) をビーカー (300 ml) に正しく取り, 水 30 ml を加え, 硝酸 3 ml 及び硫酸 (1+1) 5 ml を加え, 硫酸白煙が発生するまで砂浴上で加熱する. 放冷後, 塩酸 25 ml と水を加え加温し, 可溶性塩を溶解した後, 沓紙 (5 種C) で沓し温水で酸性が無くなるまで洗浄する. 沓・洗液は, 冷

却後、メスフラスコ（100 ml）に移し入れ水で定容とし、試料溶液とする。

標準ひ素溶液 [0.10 mg As/ml, 標準ひ素原液 (1.0 mg As/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0~50 ml (As として 0~5.0 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、硫酸 (1+1) 5 ml, 塩酸 25 ml を加え水で定容とし、標準溶液系列を作る。これと試料溶液をひ素中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置(空気-アセチレンフレーム)^{注29)}で波長 193.7 nm における吸光度を測定する。

標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料溶液中のひ素量 (a mg) を求め、次式によって試料中の溶存ひ素濃度 (As mg/l) を求める。

$$\text{溶存ひ素濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 29) 一般使用量よりアセチレン流量を多くする。またアルゴンと水素を使用してもよい。

4.23.2 全ひ素

全ひ素の定量は、試料 B をよく振り混ぜ、その一定量 (V ml) を正しく分取し、以下 4.23.1) 1), 2) 及び 3) のいずれかに準じて、操作を行い、ひ素量 (b mg) を求め、次式によって試料中の全ひ素濃度 (As mg/l) を求める。

$$\text{全ひ素濃度 (mg/l)} = b \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

4.24 カドミウム (Cd)

総理府令の廃水基準では 0.1 ppm 以下となっている。廃水中のカドミウムは、溶存カドミウムと全カドミウムに分けて定量する。

溶存カドミウムは、シアン化カリウムを含むアルカリ性溶液中でジチゾンと反応させ、生成するカドミウム錯塩を四塩化炭素で抽出し、それに酒石酸溶液を加え逆抽出した後、再びジチゾン四塩化炭素抽出を行って四塩化炭素相を吸光光度法で定量するか、あるいは、試料を直接原子吸光法で定量する。

全カドミウムは、吸光光度法又は原子吸光法で定量する。

定量範囲は吸光光度法では 0.001~0.03 mg, 原子吸光法では 0.04~2 mg/l である。

4.24.1 溶存カドミウム

1) 吸光光度法 試料 E の一定量 (V ml, カドミウムとして 0.03 mg 以下) を分液漏斗 (100 ml) に正しく取り、くえん酸二アンモニウム溶液 (10%)^{注19)} 1 ml, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%)^{注19)} 2 ml を加え振り混ぜる。次に水酸化ナトリウム溶液 (10%) 10 ml, シアン化カリウム溶液 (1%) 1 ml を加え振り混ぜ、これにジチゾン四塩化炭素溶液 (0.005%) 5 ml を加え、1 分間激しく振り混ぜる。

静置後、四塩化炭素相を別の分液漏斗 (100 ml) に移す。再び水相にジチゾン四塩化炭素溶

液 (0.005%) 5 ml を加えて振り混ぜる。この操作をジチゾン四塩化炭素相が無色になるまで繰り返す、四塩化炭素相を合わせる。

この四塩化炭素相に酒石酸溶液 (20%) 20 ml を加え 1 分間振り混ぜる。静置した後、四塩化炭素相を別の分液漏斗 (100 ml) に移し、再び酒石酸溶液 (20%) 5 ml を加えて振り混ぜ四塩化炭素相を分離する。酒石酸溶液を合わせ、四塩化炭素 2 ml を加え振り混ぜ、静置して四塩化炭素相を分離する。

酒石酸溶液相に塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 0.5 ml, 水酸化ナトリウム溶液 (10%) 10 ml, シアン化カリウム溶液 (0.1%) 1 ml を加え振り混ぜる。次にジチゾン四塩化炭素溶液 (0.005%) 5 ml を加えて 1 分間振り混ぜ静置後、四塩化炭素相を別の分液漏斗 (50 ml) に移す。再び水相にジチゾン四塩化炭素溶液 (0.005%) 2 ml を加え 1 分間振り混ぜ静置し、分離した後、さきの分液漏斗 (50 ml) へ四塩化炭素相を合わせる。四塩化炭素相が無色になるまでこの操作を繰り返す。

四塩化炭素相に水酸化ナトリウム溶液 (1%) 20 ml を加え 1 分間振り混ぜ洗浄する。静置後、四塩化炭素相を分離し、四塩化炭素を加えて正しく 20 ml とする。乾いた沓紙 (5 種 A) で沓過し、その一部を吸収セル (1 cm) に取り、四塩化炭素を対照液として波長 520 nm 付近の吸光度を測定する。

あらかじめ作成してある検量線³⁰⁾ からカドミウム量 (a mg) を求め、次式によって試料中の溶存カドミウム濃度 (Cd mg/l) を求める。

$$\text{溶存カドミウム濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 30) 標準カドミウム溶液 [0.01 mg Cd/ml, 標準カドミウム原液 (1.0 mg Cd/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~3 ml (Cd として 0~0.03 mg) を段階的に分液漏斗 (100 ml) に正しく取り、酒石酸溶液 (20%) 25 ml を加え、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 0.5 ml 添加以降の操作を本文に従って行い、吸光度とカドミウム量との関係線を作成して検量線とする。

2) 原子吸光法 試料 E の一定量 (V ml, カドミウムとして 0.2 mg 以下) をメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、塩酸 (1+100) で定容とし、試料溶液とする。

標準カドミウム溶液 [0.01 mg Cd/ml, 標準カドミウム原液 (1.0 mg Cd/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~20 ml (Cd として 0~0.20 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、塩酸 (1+100) で定容とし、標準溶液系列を作る。これと試料溶液をカドミウム中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置 (空気-アセチレンフレーム) で波長 228.8 nm³¹⁾ における吸光度を測定する。

標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料溶液中のカドミウム量 (a mg) を求め、次式によって試料中の溶存カドミウム濃度 (Cd mg/l) を求める。

$$\text{溶存カドミウム濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 31) 波長 326.1 nm を使用すると感度が減少するので高濃度の試料に適する。

4.24.2 全カドミウム

全カドミウムの定量は、4.19.2で作成した試料Mの一定量 (V_M ml) を正しく分取し、以下4.24.1 1)又は2)に準じて操作を行い、カドミウム量 (b mg) を求め、次式によって試料中の全カドミウム濃度 (Cd mg/l) を求める。

$$\text{全カドミウム濃度 (mg/l)} = b \times \frac{200}{V_M} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

4.25 モリブデン (Mo)

総理府令の廃水基準では定められていない。廃水中のモリブデンは、溶存モリブデンと全モリブデンに分けて定量する。

溶存モリブデンは、硫酸酸性溶液に過マンガン酸カリウムを加え、モリブデンを酸化してから硫酸第一鉄、チオシアン酸ナトリウム及び塩化第一すず溶液を加え、生成したチオシアン酸モリブデン錯塩を酢酸ブチルで抽出し、吸光光度法で定量する。

全モリブデンは、酸処理を行った後、溶存モリブデンと同様な方法で定量する。

定量範囲は 0.001~0.05 mg である。

4.25.1 溶存モリブデン

試料Eの一定量 (V ml, モリブデンとして 0.05 mg 以下) をビーカー (300 ml) に正しく取り、硫酸 (1+1) 5 ml を加え、煮沸しながら過マンガン酸カリウム溶液 (0.3%) を、過マンガン酸イオンの色が消失しなくなるまで滴加する。次に過酸化水素水 (1+9) をできるだけ少量滴加して、マンガンの酸化物を分解する。引き続き煮沸して過剰の過酸化水素を分解し液量が約 20 ml になるまで濃縮する^{注32)}。

放冷後、分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、塩酸 (1+1) 4 ml, 硫酸第一鉄アンモニウム溶液 [硫酸第一鉄アンモニウム・6水塩 7g を硫酸 (1+1) 1 ml と水で溶解し、全量を 100 ml とする] 1 ml^{注33)} 及びチオシアン酸ナトリウム溶液 (20%) 5 ml を加え、水で約 40 ml にうすめる。

これに塩化第一すず溶液 [塩化第一すず・2水塩 12g を、熱塩酸 (1+1) 40 ml に溶解し水で 100 ml とする] 10 ml を加えて振り混ぜる。次に酢酸ブチル 10~20 ml を正しく加えて振り混ぜ、静置後、下層を捨て、酢酸ブチル相を乾いた濾紙 (5種A) で濾過し、その一部を吸収セル (1cm) に取り、酢酸ブチルを対照液とし波長 470 nm 付近の吸光度を測定する。

あらかじめ作成してある検量線^{注34)} からモリブデン量 (a mg) を求め、次式によって試料中の溶存モリブデン濃度 (Mo mg/l) を求める。

$$\text{溶存モリブデン濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 32) 不溶解物があれば、濾紙 (5種B) で濾過し、温水で洗浄する。濾・洗液は約 20 ml になるまで濃縮する。不溶解物中にモリブデンが含まれる場合は、濾紙を磁器のつぼ (15 ml) で灰化し、ピロ硫酸カリウム 0.5g を加え徐々に加熱融解する。放冷後、温水で溶かし、濾・洗液に合

わせる。

33) 検水中に鉄含有量が 10 mg 以上の場合には加える必要がない。

34) 標準モリブデン溶液〔0.01 mg Mo/ml, 標準モリブデン原液 (1.0 mg Mo/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる〕 0～5 ml (Mo として 0～0.05 mg) を段階的に分液漏斗 (100 ml) に正しく取り, 水で約 20 ml にうすめ, 塩酸 (1+1) 4 ml 添加以降の操作を本文に従って行い, 吸光度とモリブデン量との関係線を作成して検量線とする。

4.25.2 全モリブデン

全モリブデンの定量は, 試料 B を振り混ぜ, その一定量 (V ml) を正しく取り, 4.25.1 と同様に操作して, モリブデン量 (b mg) を求め, 次式によって試料中の全モリブデン濃度 (Mo mg/l) を求める。

$$\text{全モリブデン濃度 (mg/l)} = b \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

4.26 マンガン (Mn)

総理府令の廃水基準では, 鉄イオンと同じく 10 ppm 以下となっている。廃水中のマンガンは, 溶存マンガんと全マンガんに分けて定量する。

溶存マンガンは, 硫酸酸性溶液で硝酸銀, 過硫酸アンモニウムを加え酸化し, 紫紅色の過マンガノ酸イオンを発色させ, 吸光光度法で定量するか, あるいは試料を直接原子吸光度法で定量する。

全マンガンは酸処理を行い, 残さを汙過した後, 吸光光度法又は原子吸光度法で定量する。

定量範囲は, 吸光光度法では 0.01～1 mg, 原子吸光度法では 0.1～8 mg/l である。

4.26.1 溶存マンガンの測定

1) 吸光光度法 試料 E の一定量 (V ml, マンガンとして 1 mg 以下) をビーカー (100 ml) に正しく取り, 硫酸 (1+1) 5 ml を加えて硫酸白煙を発生させる。

放冷後, 水約 20 ml 及びりん酸 (1+1) 1 ml を加え加熱して可溶性塩を溶解する。次に硝酸銀溶液 (0.5%) 2 ml 及び過硫酸アンモニウム溶液 (20%, 使用の都度調製する) 5 ml を加え約 1 分間煮沸して放冷後, メスフラスコ (50 ml) に移し入れ水で定容とする。その一部を吸収セル (1 cm) に取り, 波長 525 nm 又は 545 nm 付近で空試験液を対照液として吸光度を測定する。

あらかじめ作成してある検量線^{注35)} からマンガノ量 (a mg) を求め, 次式によって試料中の溶存マンガノ濃度 (Mn mg/l) を求める。

$$\text{溶存マンガノ濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 35) 標準マンガノ溶液〔0.10 mg Mn/ml, 標準マンガノ原液-II (1.0 mg Mn/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる〕 0～10 ml (Mn として 0～1.0 mg) を段階的にビーカー (100 ml) に正しく取り, 硫酸 (1+1) 5 ml 及びりん酸 (1+1) 1 ml を加え, 水で液量を約 30 ml とする。次

に硝酸銀溶液（0.5%）2 ml 添加以降の操作を本文に従って行い、吸光度とマンガン量の関係線を作成し検量線とする。

2) 原子吸光法 試料Eの一定量（V ml, マンガンとして0.8 mg 以下）をメスフラスコ（100 ml）に正しく取り、塩酸（1+100）で定容とし試料溶液とする。

標準マンガン溶液 [0.10 mg Mn/ml, 標準マンガン原液-I（1.0 mg Mn/ml）を水で正しく10倍にうすめる] 0～8 ml（Mnとして0～0.8 mg）を段階的にメスフラスコ（100 ml）に正しく取り、塩酸（1+100）で定容とし、標準溶液系列を作る。これと試料溶液をマンガン中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置（空気-アセチレンフレーム）で波長 279.5 nm^{注36)} における吸光度を測定する。

標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料溶液中のマンガン量（a mg）を求め、次式によって試料中の溶存マンガン濃度（Mn mg/l）を求める。

$$\text{溶存マンガン濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 36) 波長 403.1 nm を使用すると感度が減少するので、高濃度の試料に適する。

4.26.2 全マンガン

全マンガンの定量は、4.19.2 で作成した試料Mの一定量（V_M ml）を正しく分取し、以下 4.26.1 1) 又は 2) に準じて操作を行い、マンガン量（b mg）を求め、次式によって試料中の全マンガン濃度（Mn mg/l）を求める。

$$\text{全マンガン濃度 (mg/l)} = b \times \frac{200}{V_M} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

4.27 クロム (Cr)

総理府令の排水基準ではクロム（VI）は 0.5 ppm 以下、全クロムは 2 ppm 以下と定められている。廃水中のクロムは、溶存クロムと全クロムに分けて定量する。

溶存クロムは、過マンガン酸カリウムでクロム酸イオンに酸化した後、ジフェニルカルバジドを加え、生成する赤紫色の錯塩を吸光光度法で定量するか、あるいは試料を直接原子吸光法で定量する。

全クロムは、酸処理を行い、残さを汙過した後、吸光光度法又は原子吸光法で定量する。

定量範囲は、吸光光度法では 0.003～0.05 mg, 原子吸光法では 0.3～10 mg/l である。

4.27.1 溶存クロム

1) 吸光光度法 試料Eの一定量（V ml, クロムとして0.12 mg 以下）をビーカー（300 ml）に正しく取り、硫酸（1+1）1.3 ml を加え（呈色時 0.2N 前後とするため）エチルアルコール（95 vol%）数滴を加え数分間加熱し、クロム酸イオンを完全に還元する。放冷後、メスフラスコ（50 ml）に移し入れ水で定容とする。

この溶液の各 20 ml をビーカー（100 ml）及びメスフラスコ A（50 ml）に正しく分取する。ビーカーの溶液に水を加えて約 30 ml とし、過マンガン酸カリウム溶液（0.3%）数滴を加え加

熱して過マンガン酸イオンの微紅色が消えたならば更に追加し、5分間煮沸を続け微紅色が少し残るまで操作を繰り返す。

次にアジ化ナトリウム溶液（1%）を少量ずつ添加し、よく振り混ぜ微紅色を消失させる。次にアジ化ナトリウムを分解するため再び2分間煮沸する。放冷後、メスフラスコB（50 ml）に移し入れる。メスフラスコAとともに液温を約15°Cにし、それぞれのメスフラスコにジフェニルカルバジドアセトン溶液（ジフェニルカルバジド1gをアセトン50 mlに溶解し水で100 mlとする）1 mlを加え水で定容とし、試料溶液とする。5分間放置後、メスフラスコBの溶液の一部を吸収セル（1 cm）に取り、メスフラスコAの溶液を対照液として540 nm付近の吸光度を測定する。

あらかじめ作成してある検量線^{注37)}からクロム量（ a mg）を求め、次式によって試料中の溶存クロム濃度（Cr mg/l）を求める。

$$\text{溶存クロム濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 37) 標準クロム溶液 [0.005 mg Cr/ml, 標準クロム (VI) 原液 (1.0 mg Cr/ml) を水で正しく200倍にうすめる] 0~25 ml (Crとして0~0.125 mg) を段階的にピーカー (100 ml) に正しく取り水で約25 mlとし、硫酸(1+1) 1.3 ml添加以降の操作を本文に従って行い、吸光度とクロム量の関係線を作成して検量線とする。

2) 原子吸光法 試料Eの一定量（ V ml, クロムとして1.0 mg以下）をメスフラスコ(100 ml)に正しく取り、塩酸(1+100)で定容とし、試料溶液とする。

標準クロム溶液 [0.10 mg Cr/ml, 標準クロム (III) 原液 (1.0 mg Cr/ml) を水で正しく10倍にうすめる] 0~10 ml (Crとして0~1.0 mg) を段階的にメスフラスコ(100 ml)に正しく取り、塩酸(1+100)で定容とし、標準溶液系列を作る。これと試料溶液をクロム中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置（亜酸化窒素-アセチレンフレーム^{注38)}で波長357.9 nm^{注39)}における吸光度を測定する（Ⅵ. 1. 5. 7 参照）。

標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料溶液中のクロム量（ a mg）を求め、次式によって試料中の溶存クロム濃度（Cr mg/l）を求める。

$$\text{溶存クロム濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 38) 空気-アセチレンフレームを用いると多くの成分が干渉するので、干渉の少ない亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いる。亜酸化窒素とアセチレンを混合させて燃焼させるときには爆発の恐れがあるので操作に注意する必要がある。

39) 波長425.4 nmを使用すると感度が約半分に減少するので高濃度の試料に適する。

4. 27. 2 全クロム

試料Bをよく振り混ぜ、適量（ V_T ml）を磁器蒸発ざら（径12~16 cm）に正しく取り、塩酸5 ml及び硝酸(1+1) 3 mlを加え、ほとんど乾固するまで砂浴上で加熱する。放冷後、硫酸(1+1) 2.6 ml及び水40 mlを加え、加熱して可溶性塩を溶解した後、汙紙（5種B）

で汙過し、温水で十分洗浄し、汙・洗液は、ビーカー（200 ml）に受ける。

残さは、汙紙ごと白金るつぼ（30 ml）に入れ、低温で灰化後、強熱する。放冷後、硫酸（1 + 1）数滴とふっ化水素酸 1 ml を加え、砂浴上で加熱し二酸化けい素及び硫酸を揮散させる。放冷後、ピロ硫酸カリウム 1～2 g を加え、初めは低温で、次第に温度を高め、融解する。放冷後、温水で溶解し、さきの汙・洗液に合わせ、メスフラスコ（200 ml）に移し入れ、水で定容とし、試料溶液 S とする。

吸光光度法で定量する場合は、この一定量（ V_1 ml、クロムとして 0.12 mg 以下）を正しく取り、4.27.1 1) の操作に準じて、クロム量（ b mg）を求め、次式によって試料中の全クロム濃度を求める。

$$\text{全クロム濃度 (mg/l)} = b \times \frac{200}{V_1} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

原子吸光法で定量する場合は、試料溶液 S の一定量（ V_2 ml、クロムとして 1.0 mg 以下）をメスフラスコ（100 ml）に正しく分取し、水で定容として試料溶液とする。

標準クロム溶液 [0.10 mg Cr/ml、標準クロム(Ⅲ)原液 (1.0 mg Cr/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0～10 ml (Cr として 0～1.0 mg) を段階的にメスフラスコ（100 ml）に正しく取り、試料溶液中に含まれるピロ硫酸カリウム相当量を加え、水で定容として全クロム用標準溶液系列を作る。以下 4.27.1 2) に準じて操作し、試料溶液中のクロム量（ b mg）を求め、次式によって試料中の全クロム濃度（Cr mg/l）を求める。

$$\text{全クロム濃度 (mg/l)} = b \times \frac{200}{V_2} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

4.28 水 銀 (Hg)

総理府令の排水基準では、全水銀とアルキル水銀化合物は共に検出されてはならないと定められている。

廃水中の水銀は、溶存水銀と全水銀に分けて定量し、アルキル水銀化合物は、全水銀に含まれて定量される。アルキル水銀化合物だけの定量値が必要な場合は、ガスクロマトグラフ法、薄層クロマトグラフ分離-吸光光度法があり、JIS M 0202-1974 坑水・廃水試験方法を参照されたい。

溶存水銀は、微酸性溶液中でジチゾン四塩化炭素溶液によって水銀を抽出し、ジチゾン水銀錯塩の呈色を吸光光度法で定量するか、あるいは試料を原子吸光法（直接噴霧法、還元気化循環法、加熱気化吸引法）で定量する。

全水銀は、酸及び酸化処理を行って不溶解水銀及びアルキル水銀化合物を溶解し、残さを汙過した後、吸光光度法又は原子吸光法で定量する。

定量範囲は、吸光光度法では 0.001～0.025 mg、原子吸光法では分析方法、使用する装置などにより異なるが、直接噴霧法で 2 mg/l 以上、還元気化循環法及び加熱気化吸引法では、0.0005～0.01 mg/l である。

4.28.1 溶存水銀

1) ジチゾン吸光光度法 試料Eの一定量 (V ml, 水銀として0.025 mg以下) を, ピーカー (200 ml) に正しく取り, 硝酸2~5 mlを加え, 約5分間静かに煮沸する. 放冷後, リトマス試験紙を用いアンモニア水(1+1)で中和し, 次に硫酸(1+5) 3 mlを加えて酸性とする. これを分液漏斗(200 ml)に移し入れ, 液量を約100 mlとする.

これに塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%)^{注40)} 1 ml, EDTA溶液(4%) 1 ml^{注41)}を加えて振り混ぜ, 更にジチゾン四塩化炭素溶液(0.005%) 10 mlを加え, 2分間激しく振り混ぜる. 静置後, 四塩化炭素相を別の分液漏斗(100 ml)に移す. 水相に再びジチゾン四塩化炭素溶液5 mlを加え, 2分間激しく振り混ぜる. 静置後, 四塩化炭素相を移し, さきの四塩化炭素相に合わせる. この抽出操作を, 四塩化炭素相にジチゾンの緑色が残るまで繰り返す.

この四塩化炭素相に, 水10 mlを加えて30秒間振り混ぜ, 静置後, 四塩化炭素相を別の分液漏斗(100 ml)に移す. これに塩酸(1+1) 10 mlを加えて30秒間激しく振り混ぜ逆抽出する. 静置後, 四塩化炭素相を別の分液漏斗(100 ml)に移す. 再び塩酸(1+1) 5 mlを加え, 逆抽出を繰り返す. 静置後, 四塩化炭素相を捨てる. 水相をさきの水相に合わせ, 分液漏斗を少量の水で洗浄し, 洗液は水相に合わせる. 水相に塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%) 1 ml, 酢酸(1+2) 2 ml, EDTA溶液(4%) 1 ml及びアンモニア水(1+1) 10 mlを加えた後, BCG pH試験紙を用い, アンモニア水(1+1)でpHを約5.5に調節する. これにジチゾン四塩化炭素溶液(0.001%) 10 mlを正しく加え, 2分間激しく振り混ぜ, 静置後, 四塩化炭素相を共せん付試験管(30 ml)に移す.

これにアンモニア性EDTA洗浄液〔アンモニア水(1+100) 100 mlにEDTA溶液(4%) 5 mlを加える〕10 mlを加え, 30秒間激しく振り混ぜ, 静置後, 水相をスポイト付ピペットで吸い取る. この操作を洗浄液相が無色になるまで繰り返す.

四塩化炭素相を乾いた沓紙(5種A)で沓過し, その一部を吸収セル(1 cm)に取り, 四塩化炭素を対照液として波長490 nm付近の吸光度を測定する.

あらかじめ作成してある検量線^{注42)}から水銀量(a mg)を求め, 次式によって試料中の溶存水銀濃度(Hg mg/l)を求める.

$$\text{溶存水銀濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 40) 水銀を含むおそれのあるときは, これを分液漏斗(200 ml)に移し入れ, 少量のジチゾン四塩化炭素溶液(0.005%)を加えて激しく振り混ぜ, 四塩化炭素相が変色しなくなるまで, この操作を繰り返した後, 水相を乾いた沓紙(5種A)で沓過する. その他の試薬についても, 同様に操作して水銀を除去しておく.

41) 検水に, 銅, 亜鉛, 鉛, ビスマスなどが多量に含まれる場合には, EDTA溶液(4%)を多量に加える. 銅が1 mg以上含まれるときは, CyDTA溶液(CyDTA 3.5 gを水酸化ナトリウム0.85 gと共に水に溶かして100 mlとする)を, EDTA溶液の代りに用いる.

42) 標準水銀溶液〔0.01 mg Hg/ml, 標準水銀原液(1.0 mg Hg/ml)を水で正しく100倍にうすめる〕0~25 ml (Hgとして0~0.25 mg)を段階的に分液漏斗(100 ml)に正しく取り, 水を加えて液量を約25 mlとし, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%) 1 ml, 酢酸(1+2) 2 ml, 及びEDTA溶液(4%) 1 mlを加えた後, BCG pH試験紙を用い, アンモニア水(1+1)でpH

を 5.5 に調節以降の操作を本文に従って行い、吸光度と水銀量の関係線を作成して検量線とする。

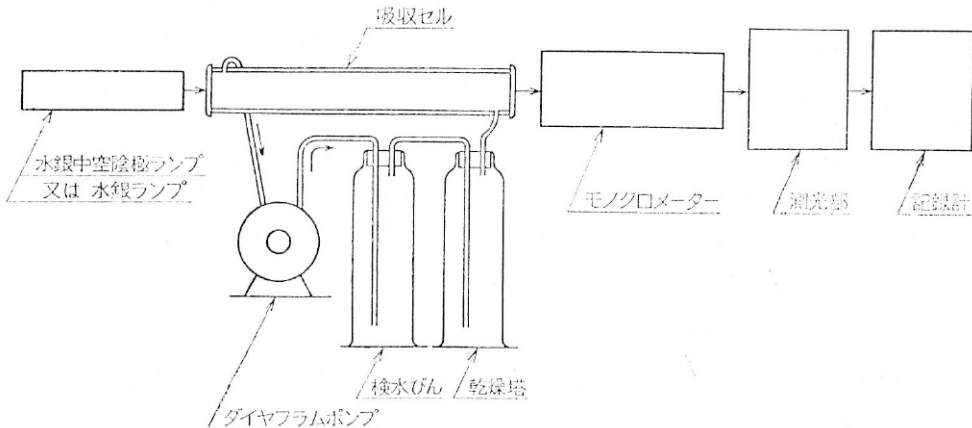
2) 原子吸光法(直接噴霧法) 試料Eの一定量(V ml, 水銀として5 mg以下)をメスフラスコ(100 ml)に正しく取り、塩酸(1+100)で定容とし、試料溶液とする。

標準水銀原液(1.0 mg Hg/ml) 0~5 ml(Hgとして0~5.0 mg)を段階的にメスフラスコ(100 ml)に正しく取り、塩酸(1+100)で定容とし、標準溶液系列を作る。これと試料溶液を水銀中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置(空気-アセチレンフレーム)で波長253.7 nmにおける吸光度を測定する。

標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料溶液中の水銀量(a mg)を求め、次式によって試料中の溶存水銀濃度(Hg mg/ml)を求める。

$$\text{溶存水銀濃度 (mg/ml)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

3) 原子吸光法(還元気化循環法) 試料Eの一定量(V ml, 水銀として0.001 mg以下)^{注43)}を、第V-38-A図の、水銀中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置に組み込んだ検水びん(200 ml)に正しく取り、硫酸(1+1)5 mlを加え、水で液量を100 mlとし、試料溶液とする。



第V-38-A図 原子吸光分析装置の配置の例(還元気化循環法)

標準水銀溶液〔0.0005 mg Hg/ml, 標準水銀原液(1.0 mg Hg/ml)を、水で正しく100倍したもの、再び水で正しく20倍にうすめる〕0~2 ml(Hgとして0~0.0010 mg)を、段階的に検水びん(200 ml)に正しく取り、硫酸(1+1)5 mlを加え、水で液量を100 mlとし、標準溶液系列を作る。

標準溶液系列及び試料溶液に、順次塩化第一すず溶液〔塩化第一すず・2水塩10 gを熱硫酸(1+20)60 mlに溶解し、冷却後、水で100 mlとする〕10 mlを加え、直ちに装置に連結する。ダイヤフラムポンプ^{注44)}を作動させ、毎分1.5 l量^{注45)}の空気を、検水びん、過塩素酸マグネシウムを入れた乾燥塔、石英製吸収セル(外径2 cm, 長さ20 cm)、ダイヤフラムポ

ンプの順に循環させる。記録計の指示が急速に上昇して一定値を示すまで、ポンプの作動を続け、波長 253.7 nm における一定値の吸光度を測定する。

標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料溶液中の水銀量 (a mg) を求め、次式によって試料中の溶存水銀濃度 (Hg mg/l) を求める。

$$\text{溶存水銀濃度 (mg/ml)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

注 43) 水銀含有量が、微量又は干渉物質が含まれている場合は、適量 (V ml) を還流冷却器付丸底フラスコ (500 ml) に正しく取り、硫酸 (1+1) 5 ml 及び過マンガン酸カリウム溶液 (5%) 10 ml を加えて静かに煮沸する。

蒸発により液量が約 70 ml になり、過マンガン酸カリウムの紫紅色が 15 分間持続すれば加熱をやめ、この紫紅色が消失するまで塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) を滴加する。室温に冷却後、検水びんに移し入れ、水で液量を 100 ml とし、試料溶液とする。

44) 使用するダイヤフラムポンプの、水銀蒸気に接する金属部分には、コロジオンを塗布しておく。

45) 空気の循環量は、通常毎分 1.5 l であるが、あらかじめ最適条件を求めておく。

4) 原子吸光法 (加熱気化吸引法) 試料 E の一定量 (V_T ml, 水銀として 0.025 mg 以下) を、ビーカー (200 ml) に正しく取る。

標準水銀溶液 [0.010 mg Hg/ml, 標準水銀原液 (1.0 mg Hg/ml) を、水で正しく 100 倍にうすめる] 2.5 ml (Hg として 0.025 mg) をビーカー (200 ml) に正しく取り、水で約 50 ml とする。これと試料溶液に硝酸 2~5 ml を加え、約 5 分間静かに煮沸以降の操作を、4.28.1) に従って行い、水銀をジチゾン錯塩として抽出分離する。四塩化炭素相を合わせ、メスフラスコ (25 ml) に入れ、四塩化炭素で定容とし、標準水銀溶液からと、試料からの水銀抽出-四塩化炭素溶液を作成する。

試料の水銀抽出-四塩化炭素溶液の一定量 (V_M ml, 水銀として 0.001 mg 以下) を磁器ポート (2 ml) に正しく分取し、通風して四塩化炭素を揮散させる。

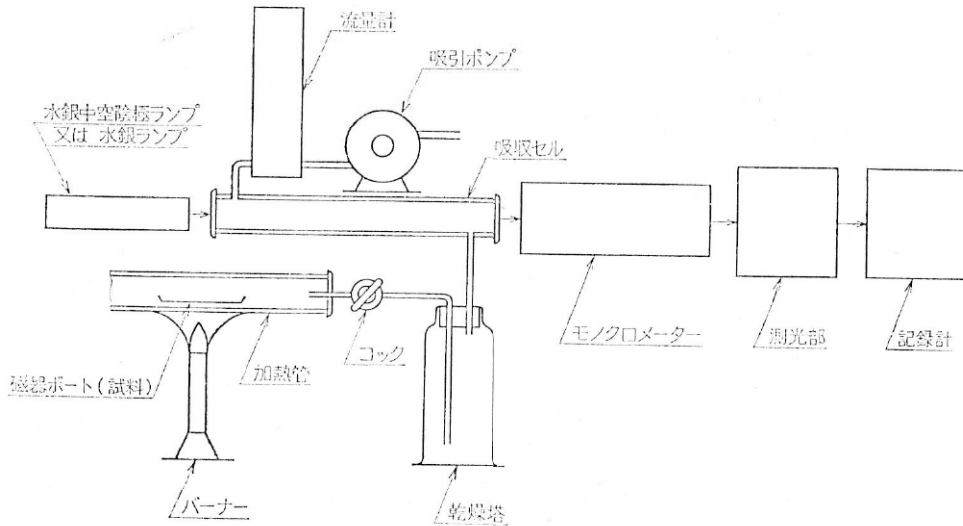
標準水銀溶液の水銀抽出-四塩化炭素溶液から 0~1 ml (Hg として 0~0.001 mg) を、段階的に磁器ポートに正しく分取し、通風して四塩化炭素を揮散させ、標準系列を作る。

第 V-38-B 図の水銀中空陰極ランプを用いた原子吸光分析装置に組み込んだ加熱部に、磁器ポートをそう入し、ガスバーナーで強熱する^{注46)} と同時に吸引ポンプを作動させる^{注47)}。加熱により分解し、気化した水銀は、加熱部から過塩素酸マグネシウムを入れた乾燥塔を経て、石英製吸収セル (外径 2 cm, 長さ 20 cm) を通過するので、波長 253.7 nm における吸光度を測定する^{注48)}。

標準系列から検量線を作成し、これから試料溶液中の水銀量 (a mg) を求め、次式によって試料中の溶存水銀濃度 (Hg mg/ml) を求める。

$$\text{溶存水銀濃度 (mg/ml)} = a \times \frac{25}{V_M} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

注 46) 水銀の気化する時間が短いほど感度がよいが、あらかじめ最適加熱条件を求めておく。



第 V-38-B 図 原子吸光分析装置配置の例（加熱気化吸引法）

注 47) 吸引速度は、通常毎分 1 l であるが、あらかじめ最適条件を求めておく。

48) 測定は、吸収によるピークの最高値をとる。ピークの立ち上りが鋭いほど感度と再現性がよく、これは、注46、47) の条件に関係する。

4. 28. 2 全 水 銀

試料 B をよく振り混ぜ、適量 (V_T ml) を還流冷却器付丸底フラスコ (500 ml) に正しく取り、硝酸 10 ml、硫酸 (1 + 1) 10 ml 及び過マンガン酸カリウム溶液 (5%) 10 ml を加えて着色させ^{注49)}、静かに約 2 時間煮沸する^{注49)}。過マンガン酸カリウムの紫紅色が明らかに 15 分間持続すれば、加熱をやめ放冷する。

液温が約 40°C になったとき還流冷却器を外し、溶液を振り混ぜながら、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解した後、沓紙 (5 種 B) で沓過し、温水で十分に洗浄する。沓・洗液は^{注50)} 冷却後、メスフラスコ (200 ml) に移し入れ、水で定容とする。

この溶液から一定量 (V_M ml) を正しく分取し、以下 4. 28. 1 1), 2) 及び 3) のいずれかに準じて操作を行い、水銀量 (b mg) を求め、次式によって試料中の全水銀濃度 (Hg mg/l) を求める。

$$\text{全水銀濃度 (mg/l)} = b \times \frac{200}{V_M} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

注 49) 過マンガン酸カリウムの着色が、消失したときは、過マンガン酸カリウム溶液を 適宜補充する。

50) 原子吸光法 (加熱気化吸引法) によって行う場合は、ビーカー (200 ml) に受け、以下 4. 28. 1 4) に従って操作し、水銀量 (b mg) を求め、全水銀濃度を求める。計算式中 $\frac{200}{V_M}$ は、 $\frac{25}{V_M}$ とす

る。

4.29 カルシウム (Ca)

総理府令の排水基準では、定められていない。廃水中のカルシウムは、溶存カルシウムと全カルシウムに分けて定量する。

溶存カルシウムは、試料溶液に水酸化カリウム溶液を加えてマグネシウムを沈殿させ、シアニ化カリウム溶液とトリエタノールアミンによって共存重金属をマスクングした後、NNを指示薬としてEDTA標準溶液で滴定するか、あるいは試料を直接原子吸光法で定量する。

全カルシウムは、酸処理を行い、残さを濾過した後、EDTA滴定法又は原子吸光法で定量する。

定量範囲は、EDTA滴定法では1 mg/l以上、原子吸光法では0～20 mg/lである。

4.29.1 溶存カルシウム

1) EDTA滴定法 試料Eの一定量(V ml, カルシウムとして10 mg以下)をビーカー(300 ml)に正しく取り、以下1.25.1の操作に準じてカルシウムをM/100 EDTA標準溶液で滴定する(v_1 ml)。次式によって試料中の溶存カルシウム濃度(Ca mg/l)を求める。

$$\text{溶存カルシウム濃度 (mg/l)} = 0.4008 \times v_1 \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

2) 原子吸光法 試料Eの一定量(V ml, カルシウムとして2 mg以下)をメスフラスコ(100 ml)に正しく取り、水で定容とし、試料溶液とする。

標準カルシウム原液(1.0 mg Ca/ml) 0～2 ml (Caとして0～2.0 mg)を段階的にメスフラスコ(100 ml)に正しく取り、水で定容とし、標準溶液系列をつくる。これを試料溶液とともに1.25.2の操作に準じてカルシウム量(a mg)を求め、次式によって試料中の溶存カルシウム濃度(Ca mg/l)を求める。

$$\text{溶存カルシウム濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

4.29.2 全カルシウム

全カルシウムの定量は、4.19.2で作成した試料Mの一定量(V_M ml)を正しく分取し、以下4.29.1 1)又は2)に準じて操作を行い、カルシウム量(b mg)を求め、次式によって試料中の全カルシウム濃度(Ca mg/l)を求める(4.19.2参照)。

$$\text{全カルシウム濃度 (mg/l)} = b \times \frac{200}{V_M} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

4.30 マグネシウム (Mg)

総理府令の排水基準では、定められていない。廃水中のマグネシウムは、溶存マグネシウムと全マグネシウムに分けて定量する。

溶存マグネシウムは、試料溶液を pH 10 に調節し、シアン化カリウム溶液とトリエタノールアミンで共存重金属をマスクングした後、BT を指示薬として EDTA 標準溶液で滴定し、カルシウムとマグネシウムの含量を求め、4.29 で得られたカルシウム量を差し引いてマグネシウムを定量するか、あるいは試料を直接原子吸光法で定量する。

全マグネシウムは、酸処理を行い、残さを濾過した後、EDTA 滴定法又は原子吸光法で定量する。

定量範囲は、EDTA 滴定法では 1 mg/l 以上、原子吸光法では 0 ~ 20 mg/l である。

4.30.1 溶存マグネシウム

1) EDTA 滴定法 試料 E の一定量 (V ml, カルシウムとマグネシウムの含量として 20 mg 以下) をビーカー (200 ml) に正しく取り、以下 1.26.1 の操作に準じてカルシウムとマグネシウムの含量を、M/100 EDTA 標準溶液で滴定する (v_2 ml)。

次式によって試料中の溶存マグネシウム濃度 (Mg mg/l) を求める。

$$\text{溶存マグネシウム濃度 (mg/l)} = 0.2432 \times (v_2 - v_1) \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

2) 原子吸光法 試料 E の一定量 (V ml, マグネシウムとして 2 mg 以下) をメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、水で定容とし、試料溶液とする。

標準マグネシウム原液 (1.0 mg Mg/ml) 0 ~ 2 ml (Mg として 0 ~ 2.0 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、これと試料溶液について以下 1.26.2 の操作に準じてマグネシウム量 (a mg) を求め、次式によって試料中の溶存マグネシウム濃度 (Mg mg/l) を求める。

$$\text{溶存マグネシウム濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V} \times \frac{1010}{1000}$$

4.30.2 全マグネシウム

全マグネシウムの定量は、4.19.2 で作成した試料 M の一定量 (V_M ml) を正しく分取し、以下 4.30.1 1) 又は 2) に準じて操作を行い、マグネシウム量 (b mg) を求め、次式によって試料中の全マグネシウム濃度 (Mg mg/l) を求める。

$$\text{全マグネシウム濃度 (mg/l)} = b \times \frac{200}{V_M} \times \frac{1000}{V_T} \times \frac{1010}{1000}$$

5. ガス付随水の分析方法

5.1 序 言

ここで述べるガス付随水は、水溶性天然ガス鉱床に伴う地下水をいう。その鉱床は、堆積環境によって淡水域型、汽水域型及び海水域型に大別される。すなわち、淡水域型は湖沼などの地域に堆積したもので、塩化物イオン濃度は通常 1g/l 以下、汽水域型は海岸地域に堆積したもので、塩化物イオン濃度は 1~10 g/l、海水域型は浅海ないし半深海に堆積したもので、塩化物イオン濃度は 10 g/l 以上のものが多い。ここにいう水溶性天然ガスの組成は、メタンを主成分とし、少量の窒素、二酸化炭素などから成っている。

一般に汽水域型と海水域型鉱床は、ガス付随水中の塩化物イオン濃度と溶存ガス量が正相関を示し、塩素相関型鉱床と呼ばれる。したがって地表から水がガス貯留層に浸透するとその鉱床が破壊され、その程度は塩化物イオン濃度から推定することができる。

わが国の代表的なガス鉱床である南関東、新潟などはいずれも海水域型に属し、ガス付随水中の塩化物イオン濃度はほぼ海水に近い値を示している。

ガス付随水の成分は淡水~海水域型のいずれも炭酸水素イオン、アンモニウムイオンや化学的酸素消費量などが一般に多く、また海水域型鉱床では、そのほか塩化物イオン、よう化物イオン、臭化物イオン、ほう酸などが多くなる傾向にある。なおガス付随水は、メタンなどのガス成分を多量に溶存している。

ガス付随水の水質を知ることは、天然ガス鉱床の成因解明に重要な役割を果たし、地球化学的探査の一手段として欠くことのできないものである。

ガス付随水として分析の対象となる成分は、一般に表流水の場合と大差なく、分析方法も大部分は、V.1の方法を適用することができる。ここでは、ガス付随水中で非常に溶存量の多い成分、特にガスと関連性のある成分（全炭酸、よう化物イオン、臭化物イオン、アンモニウムイオンなど）についての分析方法を述べる。また溶存ガスの測定法についても述べる。このほかの成分については、V.1,2,3に述べてある方法を参照されたい。

なおガス付随水は還元環境の地層中に存在していたため、採水後、水質が変化しやすいので直ちに分析することが望ましい。特に、pH、RpH、炭酸水素イオン、遊離二酸化炭素、鉄(II)イオン、硫化物イオン、溶存ガスなどは現地でも分析しなければならない。

止むを得ない場合は分析するまでの前処理、保存法などが重要である。

5.2 試料採取方法と記載事項

ガス付随水は一般に坑井から採取するケースが多いが、自然露頭から採取する場合もある。その採取方法は現場の状況に応じて異なるが、二口注射器かサイホンなどが用いられ、いずれの場合も空気に接触させないように採水することが大切である。坑井は坑口に最も近い位置の採取口で採取する。休止井は 10~30 分間運転した後に採取することが望ましい。

試料採取は、あらかじめ洗浄したかっ色ガラスびんかポリエチレンびん^{注1)}を更に数回試料水で洗った後、二口注射器又はサイホンのゴム管を通じ採水びんの底のほうから静かに入れ、口元まであふれさせ容器内に空気を残さないようにゴムせん^{注2)}で密せんする。ビールびんなどにせんをするときは、細い針金を口元に差込み水をあふれさせながらゴムせんを強く押し込み、押ししたまま針金を引き抜き密せんする。

試料容器を実験室に輸送するときは、ビニールテープをせんの上から十分に巻き付ける。

試料水の採取量は、分析成分数により異なるが、通常約2*l*でよい。別に約500 mlをポリエチレンびんに採取し、塩酸5 mlを加えて密せんし、金属イオン定量用とする。

試料採取時に下記事項について記載する。

1) 採取場所(測点番号あるいは坑井名)、2) 採取年月日、3) 所在地、4) 測点の存在する場所の周囲の地質状況や坑井の状況(掘止深度、ストレーナー深度、揚水方法など)、5) 気温、天候、6) 水温、水量、ガス量、7) 試料水の濁度、色度。

注 1) 試料容器にはかっ色ガラスびんが適している¹⁾。

2) ゴムせんはあらかじめ希塩酸と水でよく洗ったものを用いる。硫化物イオンを含む場合はシリコンゴムせんを用いるとよい。

5.3 全炭酸²⁾(total CO₂)

検水50 ml(*V ml*)を正しく取り、亜鉛粒約5 gを入れた分解びん(約300 ml, 第V-39-A図)に静かに入れる。

N/20水酸化バリウム標準溶液^{注3)}30 mlを正確に、できるだけ手早く二酸化炭素吸収装置(第V-39-B図)の3本の吸接管c, d及びeのそれぞれに約5 mlずつ入れ、残りの溶液は広口びんbに入れる。3本の吸接管の付いたゴムせんfを広口びんに堅くはめる。各吸接管に、2本ずつの細管の付いたゴムせんをはめ、第V-39-B図のようにゴム管で全部の細管を連結した後、AとBをゴム管で連結する。

分解びんAに硫酸銅-硫酸溶液〔硫酸銅溶液(10%)1+硫酸1〕10 mlを注射器でaから注入する。発生した水素ガスは、検水中の二酸化炭素を伴ってb, c, d及びe中のN/20水酸化バリウム標準溶液を通る。この際、二酸化炭素は炭酸バリウムとなって沈殿する。

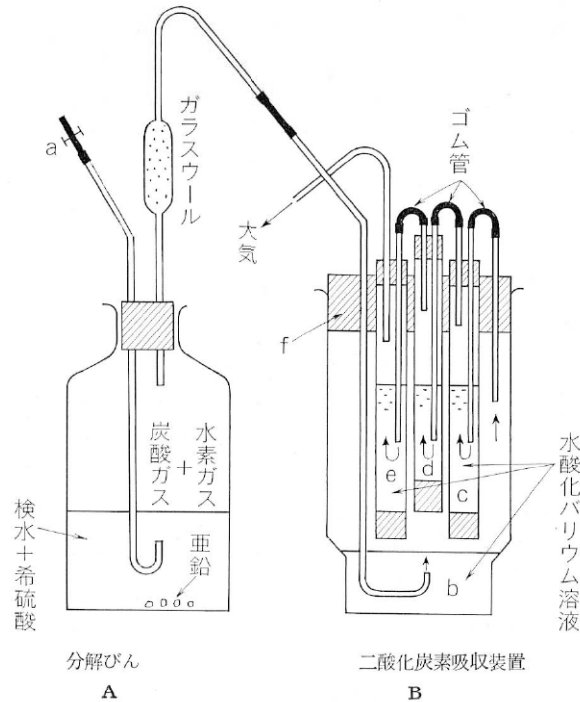
硫酸銅-硫酸溶液を加えて約20分後^{注4)}、容器Bの吸接管c, d及びeの下部のゴムせんをガラス棒でbに落とし、溶液を広口びんbに合わせ、吸接管、細管及び細いゴム管を二酸化炭素を含まない水^{注5)}で洗い、洗液を広口びんに入れる。この溶液にフェノールフタレイン指示薬2, 3滴を加え、N/20塩酸標準溶液で滴定し、無色となった点を終点(*v*₁ ml)とする。

別に空試験として、N/20水酸化バリウム標準溶液30 mlを正しく取り、前記と同様に操作してN/20塩酸標準溶液で滴定する(*v*₂ ml)。

次式によって試料中の全炭酸濃度(total CO₂ mg/l)を求める。

$$\text{全炭酸濃度 (mg/l)} = 1.100 \times (v_2 - v_1) \times \frac{1000}{V}$$

注 3) 水酸化バリウム標準溶液は、自動ビュレット(2*l*, ビュレット50 ml)に入れ、空気中の二酸



第V-39図 全炭酸測定装置

化炭素が混入しないようにビュレットの上部（空気入口）にソーダライム管をつける。

- 4) このとき最後に通る吸収管eに沈殿を生じたときは、検水採取量を減じるか、N/20 水酸化バリウム標準溶液量を増加する。
- 5) 蒸留水をフラスコ（1～2 l）に入れ、約30分間沸騰させ、二酸化炭素を追い出し、ソーダライム管とサイホンをつけたゴムせんをして放冷する。

5.4 よう化物イオン (I^-) 及び臭化物イオン (Br^-)

海成層中のガス付随水に含まれるよう化物イオンの濃度は一般に高く、塩化物イオンと正相関を示す傾向がある。よう化物イオンの濃度は、海水の 0.05 mg/l に比べると一般に $1000 \sim 2000$ 倍、臭化物イオンの濃度は海水の 65 mg/l とほぼ等しい値を示す。よう化物イオンがガス付随水に濃集する原因は、海底堆積物中に含まれる海そう（藻）類や浮遊けいそう（藻）類からよう素がガス付随水中に溶出するためである。

分析方法には、抽出法、次亜塩素酸法などがあるが、ここでは次亜塩素酸法について述べる。

5.4.1 よう化物イオンと臭化物イオンの含量

検水^{注6)} 10～50 ml (V ml)^{注7)} をビーカー (200 ml) に正しく取り、次亜塩素酸ナトリウム溶液〔水酸化ナトリウム溶液 (4%) に塩素ガスを飽和させたもの〕 5 ml を加え、次いでりん酸二水素カリウム溶液 (飽和) 4 ml を加え、約 10 分間加熱して塩素ガスを追い出す。ぎ酸ナトリウム溶液 (50 w/v%) 4 ml を加え、再び約 10 分間加熱後、冷却する。よう化カリウム約 1 g 及び塩酸 (1+1) 7 ml を加え軽く振り混ぜ、密せんして暗所に 5 分間放置する。N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、溶液の色が淡黄色となったときにでんぶん指示薬 2 ml を加えて滴定を続け最後の一滴で青紫色が消失する点を終点 (v_1 ml) とする^{注8)}。この滴定値は、よう化物イオンと臭化物イオンの含量である。

5.4.2 よう化物イオン

検水^{注6)} 10～50 ml (V ml)^{注7)} をビーカー (200 ml) に正しく取り、塩酸 (1+1) 1 ml 及び次亜塩素酸ナトリウム溶液 5 ml を加えて約 10 分間加熱し、臭化物イオンを臭素として揮散させる。次にぎ酸ナトリウム溶液 (50 w/v%) 4 ml を加え、再び加熱後、冷却する。よう化カリウム約 1 g 及び塩酸 (1+4) 4 ml を加え、軽く振り混ぜ、密せんして暗所に 5 分間放置する。N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、溶液の色が淡黄色となったときに、でんぶん指示薬 2 ml を加えて滴定を続け最後の一滴で青紫色が消失する点を終点 (v_2 ml) とする^{注8)}。

次式によって試料中のよう化物イオン濃度 (I^- mg/l)、臭化物イオン濃度 (Br^- mg/l) を求める。

$$\text{よう化物イオン濃度 (mg/l)} = 0.2115 \times v_2 \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{臭化物イオン濃度 (mg/l)} = 0.1332 \times (v_1 - v_2) \times \frac{1000}{V}$$

注 6) この方法では、第一鉄 1 mg 以上、マンガン 0.2 mg 以上、硫化水素、多量の有機物のいずれかが存在するか、又は着色が著しい場合は、妨害するので、次のようにして除去する。

鉄及びマンガンは、検水に水酸化ナトリウム溶液 (20%) を加えてアルカリ性とし、約 1 時間放置後、沝過して除く。

有機物は、検水 500 ml につき、硫酸アルミニウムカリウム溶液 (硫酸アルミニウムカリウム・24 水塩 5 g を水に溶かして 100 ml とする) 10～20 ml を加え、よくかき混ぜ、約 1 時間放置後、沝過して除く。硫化水素は、検水 500 ml につき、硫酸亜鉛溶液 (10%) 2～3 ml を加え、よくかき混ぜ、約 1 時間放置後、沝過して除く。いずれの場合も、沝・洗液を加熱して約 1/4 容に濃縮したとき濁りや沈殿物が生じたならば、沝過して除く。

7) 臭化物、よう化物イオンの含量が少ない場合 (0.5 mg 以下) は、検水を大量 (例えば 500 ml) に取り、炭酸ナトリウムを加えてアルカリ性にして加熱濃縮する。

8) 本操作は必ず空試験値を求めて補正する。

5.5 アンモニウムイオン (NH_4^+)

アンモニウムイオンは、生物のたんぱく質などの分解により生成し、ガス付随水に溶解す

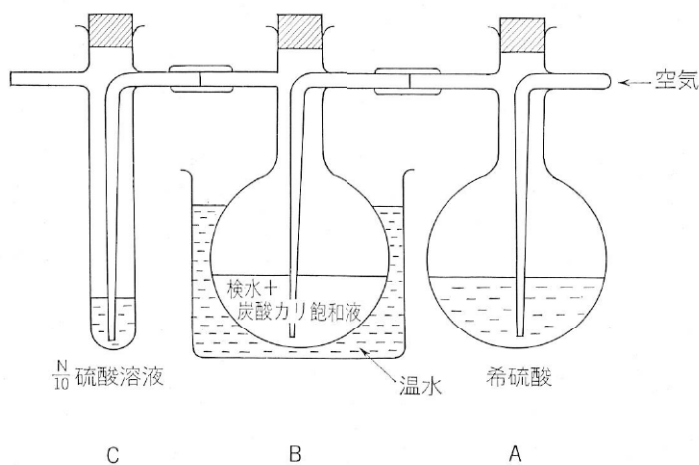
る。

通常ガス付随水に含まれるアンモニウムイオンは、一般の地下水などに比べて多く、10～150 mg/l である。

アンモニウムイオンは不安定で、保存中に亜硝酸イオン、硝酸イオンに酸化されるおそれがあり、現地で分析することが望ましい。

アンモニウムイオンの現地分析法としては、ネスラー試薬による直接吸光光度法が最も簡単であるが、ガス付随水の場合は有機物が多く、誤差を生じやすいので、空気追い出し法が適している（直接吸光光度法は 1.18.1 参照）。次にアンモニア追い出し法を述べる。

アンモニア追い出し装置を、第V-40図に示す。洗浄フラスコA、フラスコB、吸収管Cをそれぞれ連結し、吸収管Cの末端にアスピレーターを接続する^{注9)}。



第V-40図 アンモニア追い出し装置

洗浄フラスコAに硫酸（1+100）20～50 ml を入れる。フラスコBには、検水5～20 ml（V ml）を正しく入れ、同量の炭酸カリウム溶液（飽和）を加える。吸収管Cには、N/10 硫酸標準溶液 2 ml を入れる。

フラスコBを約 60°C に保ち、アスピレーターで吸引し、毎分約 100 ml の空気を通じながら 60～90 分間アンモニアを追い出す。

検水中のアンモニアは、空気と共に追い出されて吸収管CのN/10 硫酸標準溶液に定量的に吸収される。これを比色管（50 ml，目盛付）に移し入れ、N/10 水酸化ナトリウム溶液で中和した後、水で 20.0 ml にうすめる^{注10)}。ネスラー試薬^{注11)} 0.5 ml を加えて振り混ぜ、20 分後にこの溶液の一部を吸収セル（1 cm）に移し、波長 460 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注12)} からアンモニウムイオン量（a mg）を求め、次式によって試料中のアンモニウムイオン濃度（NH₄⁺ mg/l）を求める。

$$\text{アンモニウムイオン濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V}$$

注 9) この装置によるとBとCを交互に連結すると、2～10個の試料が一度に処理できる。

- 注 10) アンモニウムイオン濃度が 5 mg/l 以上のときは、適当に分液したものに水を加えて 20 ml とする。
- 11) よう化カリウム 10 g を水約 20 ml に溶かし、塩化第二水銀溶液（飽和）を赤色よう化第二水銀の沈殿が生ずるまで徐々に加え、よくかき混ぜた後、更に生成した沈殿の一部が溶けなくなるまで加える。次に水酸化ナトリウム溶液（36%）80 ml を加えて水で 200 ml とし、更に塩化第二水銀溶液 1 ml を加え、かき混ぜた後、2 日間暗所に放置後、遠心分離して上澄み液を用いる。保存期間は約 1 カ月である。
- 12) 標準アンモニウムイオン溶液 [0.10 mg NH₄⁺/ml, 標準アンモニウムイオン原液（1.0 mg NH₄⁺/ml）を水で正しく 10 倍にうすめる] 0～5 ml (NH₄⁺として 0～0.50 mg) を段階的にメスフラスコ（100 ml）に正しく取り、水で定容とし、この 20 ml を比色管（50 ml）に正しく取り、ネスラー試薬 0.5 ml を加え、以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、吸光度とアンモニウム量（0～0.10 mg NH₄⁺）との関係線を作成し検量線とする。

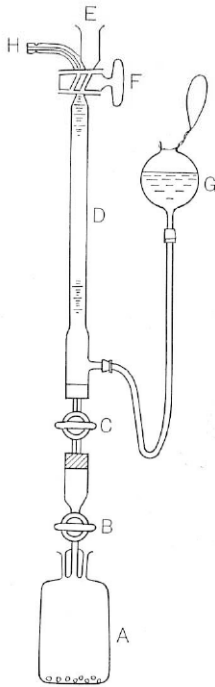
5.6 溶存ガス

水中に溶解するガス量は、溶存成分の多少と混合ガスの分圧によって異なるほか、一般に温度が上昇すると少なく、圧力が大きくなると多くなる。純水中における空気飽和量を第 V-14 表に示す。ガス付随水の主な溶存ガス成分は、メタン、窒素、酸素、微量のアルゴンなどである。

第 V-14 表 1 気圧の空気とガス交換平衡にある水に溶存するガス

水温 [°C]	酸素 [ml/l]	窒素+ アルゴン [ml/l]	アルゴン [ml/l]	水温 [°C]	酸素 [ml/l]	窒素+ アルゴン [ml/l]	アルゴン [ml/l]
0	10.19	18.99	0.481	16	6.89	13.25	0.326
1	9.91	18.51	0.468	17	6.75	13.00	0.319
2	9.64	18.05	0.456	18	6.61	12.77	0.313
3	9.39	17.60	0.444	19	6.48	12.54	0.307
4	9.14	17.18	0.432	20	6.36	12.32	0.301
5	8.91	16.77	0.421	21	6.23	12.11	0.295
6	8.68	16.38	0.411	22	6.11	11.90	0.289
7	8.47	16.00	0.401	23	6.00	11.69	0.284
8	8.26	15.64	0.391	24	5.89	11.49	0.278
9	8.06	15.30	0.382	25	5.78	11.30	0.273
10	7.87	14.97	0.373	26	5.67	11.12	0.268
11	7.69	14.65	0.364	27	5.56	10.94	0.263
12	7.52	14.35	0.356	28	5.46	10.75	0.258
13	7.35	14.06	0.348	29	5.36	10.56	0.253
14	7.19	13.78	0.341	30	5.26	10.38	0.248
15	7.04	13.51	0.333				

溶存ガスの定量方法には、二酸化炭素追い出し-ガスクロマトグラフ法がある。溶存酸素の定量方法には、よう素滴定法（1.12.1参照）と溶存酸素計による方法（1.12.2参照）がある。ここでは主に二酸化炭素追い出し-ガスクロマトグラフ法における溶存ガス分離法を述べる。



第V-41図 溶存ガス測定装置

この分離は現地で行う必要があるが、やむを得ない場合は分解びんに採水したまま密せんにして実験室に送付し、分離する。

溶存ガス測定装置³⁾を第V-41図に示す。あらかじめ容量を測定^{注13)}した分解びんA (V ml, 250~500 ml) に比重 d をはかった大理石粒 (径2~4 mm) 5 g (容積約2 ml) を入れて、検水をゴム管でAの底部に入れ、静かにあふれさせ、漏斗付コックBを開いたまま差し込み、コックを閉じる。漏斗内に残った検水を除去し、これに塩酸(1+1)を満した後、コックCを開いたままゴムせんを差し込む。漏斗内及びコック内に気ほうのないことを確かめてコックCを閉じる。次にあらかじめ補正をしたビュレットD (20~25 ml) をコックCと連結し、ビュレット台に固定する。水平びんGから水酸化ナトリウム溶液(30%)をコックFを開いてビュレットに満し、コックFを閉じる。このときゴム管などに気ほうの残らないように注意する。次にコックBを開き塩酸を分解びん内に落下させ、二酸化炭素を発生させる^{注14)}。

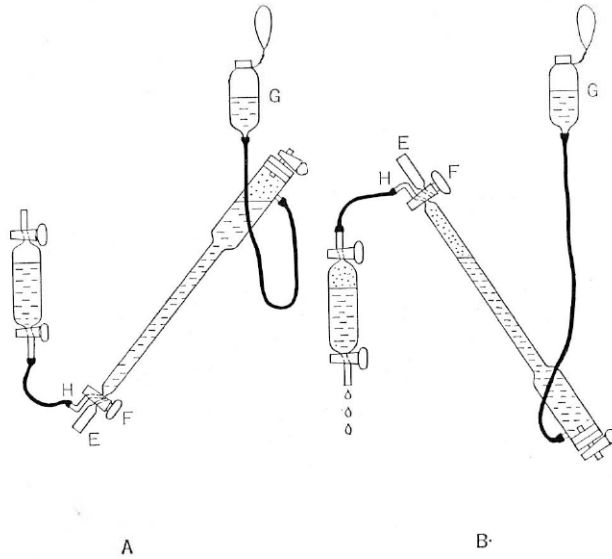
コックCはときどき開き、内圧によってビュレット中の水酸化ナトリウム溶液が下降しないことを確かめて開く。溶存ガスは、二酸化炭素の気ほうと共にビュレット中を上昇し、二酸化炭素はアルカリ溶液に吸収され、残りのガスは上部にたまる。20~40分間で気ほうが二酸化炭素のみになると容積の増加が認められなくなる。コックCを閉じコックCをつけたままビュレットDをビュレット台から外す。ビュレットDの側管を下に向けて十分に振り、二酸化炭素を完全に吸収させる。

ビュレットを再び立て数分間放置し、ビュレット液面と水平びん液面を水平にしてガス容積の目盛を1/100 ml まで正確に読む (v_1 ml)。同時に気温 (t_1 °C) と気圧 (P_1 mm Hg) を測定する。次にE孔にピロガロール溶液(22%)約5 ml を入れ水平びんGをビュレット液面より下げ、コックFを開いて、ピロガロール溶液をビュレット内に入れピロガロール溶液少量を残してコックFを閉じる。再び前と同様によく振って酸素を完全に吸収させる^{注15)}。数分間放置後、ガス容積の目盛を読み (v_2 ml)、そのときの気温 (t_2 °C) と気圧 (P_2 mm Hg) を測定する。

次にビュレット内のガスを捕集管に移し、これを実験室に持ち帰り、ガスクロマトグラフ法(VI. 2.6参照)で定量する。捕集管に移すには次のようにする(第V-42図)。まず捕集管をビュレット上方の技管Hに連結し、図Aのようにビュレットを転倒して水平びんを捕集管より高い位置に置き、コックFを捕集管とビュレットが通じるように開いてビュレット内のアルカリ溶液で捕集管内を完全に満たす。次に図Bのように転倒し、ビュレット内のガスを捕集管に移す。全部のガスが入ったとき、捕集管の下部から順にすべてのコックを閉じる。注意してガス捕集管をビュレットから離し、コックをビニールテープで固定する。

空試験は、次のように行う。溶存ガス測定後の分解びん中の水は、二酸化炭素以外のガスを含まないため、これを用いて試料水の場合と同様に大理石粒添加以降の操作を行い、試薬からのガス量、すなわち追い出されたガス容積 (vb_1 ml)、及びピロガロール溶液吸収後のガス容積 (vb_2 ml) を求める。

上記の操作で求めた v_1 , v_2 , vb_1 , vb_2 をそれぞれ次式によって標準状態に換算し V_1 , V_2 , Vb_1 , Vb_2 とする。



第V-42図 分離した溶存ガスを捕集管へ移す方法

$$V_n = \frac{V_n \times P_n \times 273}{760 \times (273 + t_n)}$$

次式によって試料中の溶存酸素量 (O_2 ml/l) を求める。

$$\text{溶存酸素量 } (O_2 \text{ ml/l}) = \{(V_1 - V_2) - (V_{b1} - V_{b2})\} \times \frac{1000}{V - 5.0/d}$$

ガスクロマトグラフ法で求めた分離溶存ガス中のメタン量 (CH_4 vol%), 窒素量 (N_2 vol%) 及びアルゴン量 (Ar vol%) から次式によって試料中の溶存メタン量 (CH_4 ml/l), 溶存窒素量 (N_2 ml/l) 及び溶存アルゴン量 (Ar ml/l) を求める。

$$\text{溶存メタン量 } (CH_4 \text{ ml/l}) = (V_2 - V_{b2}) \times \frac{1000}{V - 5.0/d} \times \frac{\text{メタン } (\%)}{100}$$

$$\text{溶存窒素量 } (N_2 \text{ ml/l}) = (V_2 - V_{b2}) \times \frac{1000}{V - 5.0/d} \times \frac{\text{窒素 } (\%)}{100}$$

$$\text{溶存アルゴン量 } (A \text{ ml/l}) = (V_2 - V_{b2}) \times \frac{1000}{V - 5.0/d} \times \frac{\text{アルゴン } (\%)}{100}$$

注 13) 分解びんの内容積の測定は、漏斗付きコックBを連結した状態で水を満たしたときの重量から、その風袋の重量を差し引き、そのときの水温から補正して算出する。

14) 気温の低いとき (冬季) は二酸化炭素の発生及びアルカリ溶液への吸収が遅くなり、誤差の原因となる。このようなときは、塩酸濃度を濃くし分解びんを温浴に浸すとよい。

15) 酸素の吸収が不完全の場合は、ビュレットの内壁がかっ色になる。

文 献

- 1) 手塚真知子 (1973) ガス田かん水試料の経時変化. 石油技誌, vol. 37, p. 119 ~ 128.
- 2) 菅原 健・真家整二・小山忠四郎 (1938) 湖沼溶在ガスの分析ならびにその結果より得たる湖沼代謝に関する知見, その一. 日化, vol. 58, p. 890 ~ 903.
- 3) 金原均二・石和田靖章・本島公司 (1958) 天然ガス調査と資源. 朝倉書店, p. 79 ~ 85.
- 4) 半谷高久 (1960) 水質調査法. 丸善, p. 399.

付. 底質と間げき水

1. 序 言

水底を構成する基盤岩及び堆積物を底質と言い, その調査は通常音波探査などの物理探査と, 採泥器などで採取した試料の化学的・物理的試験によって行われる.

底質を対象とする調査研究は, 堆積物の続成作用一岩石化作用などを究明するために重要である. 又, 海や湖などにおける人為的汚染が公害として問題になり, 底質・水質を対象とした調査研究は, それらを解明する一手段として近年ますます重要な役割を占めるようになった.

なお, 底質堆積物の研究には, 堆積物を構成している粒子の間げき中に保持されている水一
間げき水一の化学的性質を知ることが重要である.

ここでは小規模な底質採取方法と, 採取した試料の現場での処理方法, 及び間げき水の抽出方法を述べる. なお, 後述の 4.2 の間げき水抽出方法は, 地盤調査などの堆積岩試料にも利用できる.

間げき水の分析は, 湖底堆積物中の間げき水には, 1. 表流水・地下水の水質分析方法を, 海底堆積物中の間げき水には, 2. 海水の分析方法を参照して, できるだけ少量の試料水で分析できる方法で行う.

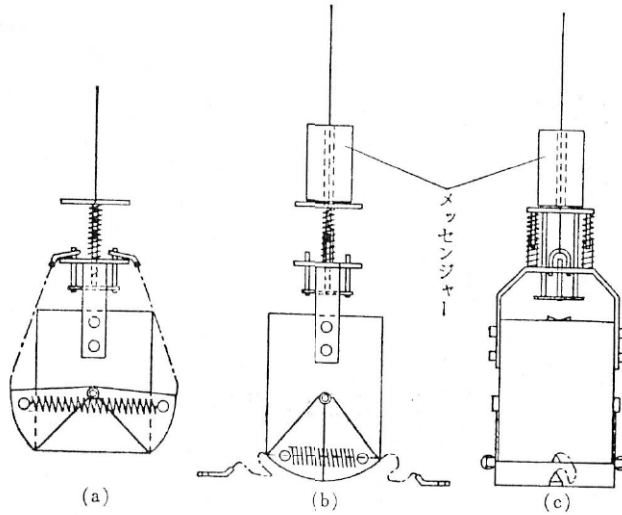
2. 底質の採取

底質は岩石, れき, 砂質物, 泥質物に区別される. この内, 泥質物, 砂質物は容易に採取できるが, れきは採取しにくく, 岩石はほとんど採取できない.

底質の採取方法には, 表面試料を採取する方法と柱状試料を採取する方法があり, それぞれ採泥器, 又は柱状試料採泥器を使用する.

2.1 表面試料

採泥器には, つかみ取り式とかき取り式の2方式がある.



第V-43図 エックマンバージ式採泥器

つかみ取り式の特長は、一定の地点で、あまりかく乱を受けない試料を採取できることである。ここでは広く採用されているエックマンバージ (Ekman-Birge) 採泥器について述べる。この採泥器は、第V-43図で示されている箱型の装置で、底の部分は両方から開閉でき、ばねで密閉されるようになっている。通常メッセンジャーを落とすワイヤロープと麻のロープの2本を付け、器械を上下するには麻のロープを使用する。試料を採取するときには、底部の開閉口に付けてある2本の麻のロープを引いて口を開き、このロープの一方を上部のフックに引っ掛けておく。そのままの状態でも水中に入れ、下に静かに降ろす。いったん水底に着いた後、0.5～1 m 引き上げて自然落下させ、着底させる。メッセンジャーを落として口を閉め、手ごたえがあってから静かに引き上げる。この操作で約 15 cm × 15 cm、深さ約 20 cm までの泥質と砂質の堆積物を採取できる。この採泥器の重量は約 5 kg で、1 人で操作でき、波が静かならば 50 m 位の深さの底質が採取できる。なお、このほか種々の型の採泥器がある^{1,2)}。

かき取り式採泥器は、底の閉じた鉄製円筒の上部にロープを付けたもので、手で投げ入れて引っ張るか、船で引っ張って試料を採取する。器械の大きさは直径 5 cm、長さ 15 cm のものから種々ある。簡単に製作できるが、採取地点が限定できず、採取試料はかく乱されている。100 m 以深の海底堆積物の採取は主としてこの方法で行われる^{1,2)}。

2.2 柱状試料³⁾

柱状試料は、堆積状況の変化、あるいは堆積後の状態の変化を知るのに非常に有用である。通常は鉄管を底質中に打ち込んで引き上げる柱状採泥装置が用いられる。鉄管の内部にプラスチック管又はチューブを入れて、採取後の試料を処理しやすいようにしてあるものがあり、管の入口が弁などでしまるよう工夫したものもある。打込み方法は、ロープにおもりを付け、引き上げて自然落下させて打込む簡単なものから、油圧・圧搾空気などで打込むものもある。

3. 採取試料の処理

採取試料は、温度、pH、酸化還元電位 (Eh) の測定を行うと共に、必要な事項を観察する。pH と Eh は水底の表層と内部で異なることがあるので、上下関係が確認できるときは、測定位置を記録しておく。

堆積物中に温度計 (50°C, 0.5° 目盛) を差し込み、温度を測定し、酸化還元電極、ガラス電極を差し込んで酸化還元電位及び pH を測定する。できるだけ手早く測定する必要がある。

においては腐泥臭と硫化水素臭に注意する。また色は、表面がかっ色の水酸化鉄 (III) の皮膜で覆われているときは、その厚さを調査しておくと同酸化状態がどこまで存在するかが検討できる。そのほか、砂や泥の粒度、存在する鉱物、有機物、貝類なども観察し、記載しておく。

現場での測定、観察の終了後、試料はプラスチック又はガラスの広口びん (容量 500 ml ~ 1 l) に入れて密封する。後述の間げき水の加圧抽出用には、約 400 g の試料を厚手ポリエチレン袋に入れて密封し、更に茶筒のような容器に入れて保存し、乾燥を防ぐ。

4. 間げき水の抽出

底質堆積物から間げき水を抽出するには、直接遠心分離する方法、圧搾法で抽出する方法及び試料に一定量の水を添加し、混合した後遠心分離する方法の三つがある。水を添加する方法は、水質が変化するというおそれがあるため、あまり良い方法ではないが、含水量の低い堆積物にはやむを得ず適用されている。直接遠心分離する方法は、収率が圧搾法より悪いため、あまり行われない。ここでは、圧搾法と水を添加した後、遠心分離する方法について述べる。

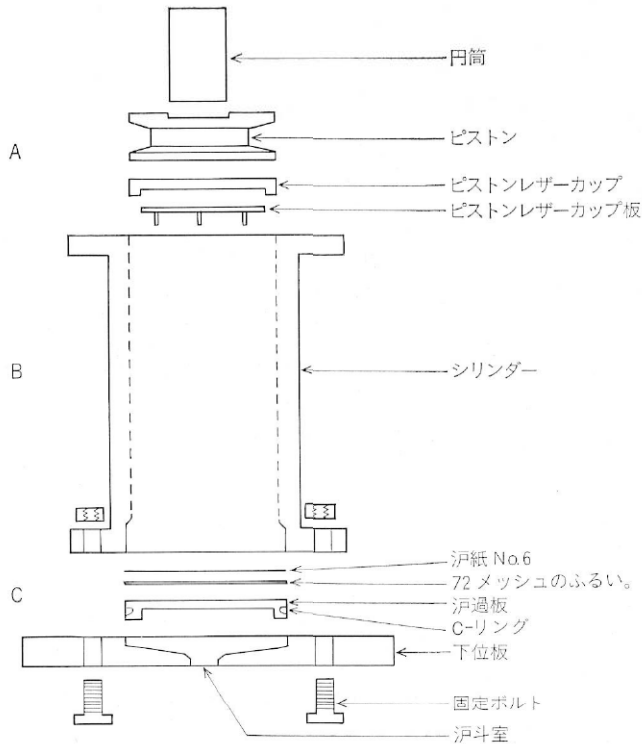
4.1 圧搾法⁵⁾

油圧式間げき水抽出装置 (第 V-44 図参照) による抽出法を述べる。

試料 300 ~ 400 g をシリンダー中に入れ、ピストンを乗せ、油圧器で加圧すると、間げき水は下部の漏斗室から流出する。加圧は徐々に行い、初め約 5 kg/cm² の圧力から 30 ~ 40 分間に 30 ~ 40 kg/cm² になるようにする。試料 300 ~ 400 g から間げき水 30 ~ 50 ml が得られる。得られた試料水はポリエチレンびん (100 ml) に入れて保存する。

4.2 水添加-遠心分離法

試料 150 ~ 200 g (Wg) を上ざらはかりではかり取り、磁製乳鉢又は磁器ピーカー (500 ml) に入れ、一定量 (150 ~ 200 ml, v ml) の水を加え、よくかき混ぜた後、ミキサーまたはブレンダーに移し入れ十分に混合する。この混合物を遠沈管に移し入れ 8,000 ~ 12,000 rpm で遠心分離する。なお、遠心分離しても透明な溶液が得られないときは、分離した溶液に塩酸 (1 + 1) 又は硫酸 (1 + 1) を 2, 3 滴加えて再び遠心分離する。このとき、塩化物イオンを定量するときは硫酸 (1 + 1) を、硫酸イオンを定量するときは塩酸 (1 + 1) を用いる。得られた試料は、ポリエチレンびん (200 ml) に入れて保存する。



第V-44図 間げき水抽出装置 (1/2縮尺)

5. 間げき水の分析方法

4.1 及び 4.2 で得られた試料水は V.1 及び V.2 の方法に準じて、通常塩化物、炭酸水素、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウムの各イオンを測定する。なお、炭酸水素イオンの定量は分離後直ちに行う。ただし、酸を添加して遠心分離した試料は使用できない。

4.2 で得た検水中のある成分の分析結果が x mg/l、原試料中の含水率が $H\%$ であれば、原試料の間げき水中のこの成分の濃度 X mg/l は次式で求められる。

$$X = x \times \left(1 + \frac{v}{W \times \frac{H}{100}} \right)$$

ここで含水率 ($H\%$) は、次のようにして求める。

試料約 20 g (W g) を重量既知 (w g) の蒸発ざら (径 5~6 cm) に正しくはかり取り、表面を平らにし、105~110°C で 4~5 時間乾燥し、デシケーター中で冷却後、その重量 (w_1 g) をはかる。次式によって含水率 ($H\%$) を求める。

$$\text{含水率}(\%) = \frac{(W+w) - w_1}{W} \times 100$$

文 献

- 1) 日本化学会編 (1958) 地球化学. 実験化学講座, no. 14, 丸善, p. 130 ~ 134.
- 2) 水野篤行 (1968) 水質底質調査入門. ラティス, 東京, p. 73 ~ 80.
- 3) 同上. p. 81 ~ 82.
- 4) SIEVER, R. (1962) A squeezer for extracting interstitial water from modern sediments. *J. Sediment. Petrol.*, vol. 32, p. 329 ~ 331.

地質調査所化学課資料として、分析法の集録を昭和34年から行っており、発行順に番号を付けるとともに、3けたの数字をもってこれを分類し、その最初の1けたは次の項目を示すことにする。地質調査所化学分析法もこれに従う。

最初の1けた

- 0 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 けい酸塩，よう業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

地質調査所化学分析法

Methods of Chemical Analysis in Geological Survey of Japan.

- No. 36 (001(3)), 1967: 通則
General Rules.
- No. 37 (108), 1967: 鉱石中のビスマス分析法—加藤甲壬
Chemical Analysis of Bismuth in Ores.
- No. 38 (137-1), 1967: 二酸化マンガン分析法—磯野 清
Chemical Analysis of Manganese Dioxide in Ores.
- No. 39 (311), 1968: 岩石中の水分，炭素および二酸化炭素分析法—藤谷吉三
Chemical Analysis of Total Water, Carbon and Carbon Dioxide in Rocks.
- No. 40 (201(3)), 1968: 石灰石，ドロマイト完全分析法—磯野 清・藤貫 正・永井 茂・金子博祐
Total Analysis of Limestone and Dolomite.
- No. 41 (041), 1969: ガスクロマトグラフ分析法—永田松三・米谷 宏・大場信雄
Gas Chromatography.
- No. 42 (301(3)), 1969: けい酸塩岩石の完全分析法—前田憲二郎・大森江い・大森貞子
Total Analysis of Silicate Rocks.
- No. 43 (051(2)), 1969: 金属鉱床の地化学探査分析法 (1)—東野徳夫
Analytical Methods used in Geochemical Exploration for Metal Ores.
- No. 44 (102(3)), 1970: 鉱石中の銅分析法—加藤甲壬
Chemical Analysis of Copper in Ores.
- No. 45 (104(2)), 1970: 鉱石中の亜鉛分析法—加藤甲壬
Chemical Analysis of Zinc in Ores.
- No. 46 (151(4)), 1970: 岩石中のウラン分析法—望月常一・大場きみじ
Chemical Analysis of Uranium in Rocks.

- No. 47 (141(2)), 1972 : 鉱石・岩石中のニッケル分析法—貴志晴雄・大場きみじ
Chemical Analysis of Nickel in Ores and Rocks.
- No. 48 (501(8)), 1973 : 表流水, 地下水の水質分析法—池田喜代治・永井 茂
Methods of Chemical Analysis for Surface and Underground Water
Samples.
- No. 49 (391), 1975 : ノルム計算の簡略法—大森貞子
Simplified Method of the Norm Calculation.
- No. 50, 1976 : 地球科学的試料の化学分析法 1—技術部化学課
Analytical Methods of Geological Materials. Volume 1.

地球科学的試料の化学分析法 2

地質調査所技術部化学課

地質調査所化学分析法, no. 51, p. 269—619, 1978

67 illus., 17 pl., 23tab.

GEOCHEMISTRY and
TECHNICAL SERVICE
DEPARTMENT, CHE-
MISTRY SECTION

本書は、第Ⅲ～Ⅴ部の3部構成とし、第Ⅲ部には岩石・鉱石の系統的分析方法、第Ⅳ部には野外分析方法及び第Ⅴ部には水の分析方法について記述した。

各部の記述内容は次の通り。第Ⅲ部は、けい酸塩岩石の完全分析方法、同迅速分析方法、石灰石・ドロマイトなどの非金属鉱石と鉄鉱、マンガン鉱などの金属鉱石の分析方法。第Ⅳ部は野外における鉱石の分析方法と地化学探査のための分析方法。第Ⅴ部は表流水・地下水、海水、温泉・鉱泉、鉱山廃水及びガス付随水の分析方法である。

543.3 : 549+552/553+556

昭和 53 年 2 月 22 日 印 刷

昭和 53 年 2 月 27 日 発 行

工 業 技 術 院 地 質 調 査 所

川崎市高津区久本 135

印 刷 者 小 林 銀 二

印 刷 所 泰 成 印 刷 工 業 株 式 会 社

東 京 都 墨 田 区 両 国 3 - 1 - 12

© 1978 Geological Survey of Japan

METHODS OF
CHEMICAL ANALYSIS IN
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Shigeru SATŌ, Director

**ANALYTICAL METHODS OF
GEOLOGICAL MATERIALS**

Volume 2

By

Geological Survey of Japan

Geochemistry and Technical Service Department, Chemistry Section

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto, Takatsu-ku Kawasaki-shi, Japan

1978

地調化学分析
Chem. Anal. Geol. Surv.
Japan, No. 51, 1978