

化学課資料

001

No. 1

化学課分析法集録通則

地質調査所技術部化学課

昭和35年12月

正 誤 表

◇ 化学課分析法彙録通則

頁	誤	訂 正
8 上 3	Molarity	Molarity
8 下 7	酢酸ソーダ	酢酸ナトリウム
11 下 2	0.1% N 重クロム酸カリウム	0.1% N 重クロム酸カリウム
12 上 15	50% 沃化カリウム 4ml (2g の沃化カリウムに相当)	ヨウ化カリウム溶液 (50%) 4ml (2g のヨウ化カリウムに相当)
13 上 6	緩衝液	緩衝液 (以下同様)
13 上 11	少量の希硫酸に希硫酸を加え、追加分をアラスコ	塩酸 (1:1) 10ml に数滴の硝酸を加えて、後メスフラスコ
15 上 11	クロム酸カリウムを 5 g	クロム酸カリウム 5 g を
18 下 12	$\frac{N}{10} I_2$	$\frac{N}{10} I_2$
20 上 6	TI	TI
20 下 15	KClO ₃	KClO ₃
22 上 3	0.0016g	0.001603g
24 上 9	Cu	Cu
24 下 13	0.5493 mg Mn	0.5494 mg Mn
24 下 7	1/40 E.D.T.A	1/40 E.D.T.A
24 下 2	MgO	MgO
24 下 1	2.1082 mg MgCO ₃	2.1083 mg MgCO ₃
25 上 2	1.2747 mg Al ₂ O ₃	1.2745 mg Al ₂ O ₃

地質調査所化学課分析法集録について

最近の分析化学の分野は、新しい機器、試薬などの発達により目ざましい発展をとげつつあるが、他方ややもすると古典的な分析化学の価値が見落されがちである。

現在、当課で行われている分析法は、各研究室又は各人が、それぞれの規格や、文献を参考としながら、長年にわたっての貴重な経験を生かして、新分析法を導入すると同時にある点は改良し、又は根本的に工夫をこらして出来るだけ良い結果を短時間に出そうと努力している。

しかしながら、これら分析法は、担当者以外には余りよく知られていないのが現状なので、ここに当課で行われている分析法を集録して課内の参考資料とすることにしたが、今後出来得れば、一つの総合文献として取まとめ広く内外に配布したい。

なお、集録の分類は、三桁数字を使用し、上一桁目は、下記の種目を標示するものとする。

上一桁数字

- 0 通則，分光分析，地化学探鉱，その他一般的な説明文
- 1 金 属
- 2 非金属
- 3 ケイ酸塩，ヨウ素原料
- 4 鉱 物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 ガ ス
- 7 石 炭

本集録の本文は、東野徳夫が担当した。

資 料 整 備 委 員 会

目 次

1	総 則	5
2	試薬の調製	5
3	はかり，分銅および量器	5
4	分析試料採取方法	5
4.1	固体試料	5
4.2	液体試料	5
5	試 薬	6
6	その他	6
5.4	規定溶液および指示薬の調製法	7
I	溶液濃度の表示法	8
1	規定度法	8
2	モル濃度法	8
3	規定度とモル濃度との関係	8
4	滴定濃度法（タイター法）	9
II	中和滴定規定溶液	9
$\frac{1}{10}$ N	塩酸標準溶液の調製	9
$\frac{1}{10}$ N	炭酸ナトリウム標準溶液の調製	9
$\frac{1}{10}$ N	硝酸標準溶液の調製	9
$\frac{1}{10}$ N	水酸化ナトリウム標準溶液の調製	9
$\frac{1}{10}$ N	水酸化バリウム標準溶液の調製	10
$\frac{1}{10}$ N	硫酸標準溶液の調製	10
$\frac{1}{50}$ N	硫酸標準溶液の調製	10
III	酸化還元滴定規定溶液	10
$\frac{1}{10}$ N	過マンガン酸カリウム標準溶液の調製	10

	$\frac{1}{10}$ N シュウ酸ナトリウム標準溶液の調製	10
	$\frac{1}{20}$ N 過マンガン酸カリウム標準溶液の調製	11
	$\frac{1}{50}$ N 過マンガン酸カリウム標準溶液の調製	11
	$\frac{1}{10}$ N 重クロム酸カリウム標準溶液の調製	11
	$\frac{1}{100}$ N 重クロム酸カリウム標準溶液の調製	11
	$\frac{1}{10}$ N 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液の調製	11
	$\frac{1}{10}$ N 硫酸第二鉄アンモニウム標準溶液の調製	12
	$\frac{1}{10}$ N チオ硫酸ナトリウム標準溶液の調製	12
	$\frac{1}{10}$ N 電解銅標準溶液の調製	12
	$\frac{1}{100}$ N チオ硫酸ナトリウム標準溶液の調製	12
N	沈殿滴定規定溶液	12
	$\frac{1}{50}$ N 硝酸銀標準溶液の調製	12
	$\frac{1}{50}$ N 塩化ナトリウム標準溶液の調製	12
V	EDTA 滴定規定溶液	13
	$\frac{1}{40}$ M EDTA 標準溶液の調製	13
	$\frac{1}{40}$ M 亜鉛標準溶液の調製	13
	$\frac{1}{100}$ M EDTA 標準溶液の調製	13
	$\frac{1}{100}$ M 塩化カルシウム標準溶液の調製	13
VI	指示薬	14
1	中和指示薬	14
2	酸化還元指示薬	14
3	沈殿滴定指示薬	15
4	EDTA 滴定指示薬	15
VII	標準溶液の相当量	16

化学課分析法集録通則

1. 総 則

この通則は、化学課内で行われている分析法の集録に関する全般的の規定を集めたものである。

2. 試料の調製

2.1 固体試料は、通常四分法を併用し、100メッシュを通すように十分に細粉した均一の試料とする。

2.2 液体試料は、通常よく攪拌混和して均一にしたものを採取する。

3. はかり、分銅および量器

3.1 化学はかりは秤量100g又は200g、感量0.1mg以下のものを使用する。

3.2 計量器はすべて検定を受けたものを使用する。

3.3 温度、高温度の測定には、通常熱電対を使用する。

4. 分析試料採取方法

4.1 固体試料

4.1.1 試料をはかるには、化学はかりを用いる。

4.1.2 試料は、調製の項で述べたように調製し、100～105℃の空気浴中で約2時間乾燥したのち、デシケーター中に保存したものからはかりとる。

4.2 液体試料

4.2.1 試料は、あらかじめ清浄にした無色共セン硬質ガラスびん、又はポリエチレンびんを試験に供する水で数回洗浄したのち、これに入れ、殆んど満水し密栓してなるべく速かに試験する。

4.2.2 河川、湖沼などから採取する場合は、容器を密栓したまま、水面下適当な位置に保持しながら栓を開いて採取する。

4.2.3 連続して使用していない井戸から採取する場合は、少なくとも30分間揚水したのち採取する。

4.2.4 水槽および水道から採取する場合は、5～10ℓ放出したのち採取する。

4.2.5 溶存酸素、遊離炭酸および石油エーテル可溶性物質試験用の試料は別に採取する。

4.2.6 試料の採取量は、一般試験用として3ℓを採取する。

5. 試 薬

5.1 試薬は純用なものを用い、特に規定のない限り日本工業規格（JIS）によるものとする。

5.2 単に塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、リン酸、過塩素酸、フッ酸、およびアンモニア水とあるのは、JIS K 8002（試薬試験用溶液類およびその調製方法）に規定した次のものをいう。

○ 塩 酸	比重	約 1.18 (約 35 %)
○ 硝 酸	比重	約 1.38 (約 60 %)
○ 硫 酸	比重	約 1.84 (約 95 %)
○ 酢 酸	比重	約 1.06 (約 99 %)
○ リ ン 酸	比重	約 1.7 (約 85 %)
○ 過 塩 素 酸	比重	約 1.4 (約 70 %)
○ フ ッ 酸	比重	約 1.0 (約 46 %)
○ アンモニア水	比重	約 0.9 [約 28 % (NH ₃)]

5.3 濃度の符号で塩酸（1 + 2）は塩酸 1 ml + 水 2 ml の割合でうすめたもの。又固体試薬の溶液 % は、溶液 100 ml 中の無水物の g 数とする。液体試薬溶液の % は溶液 100 ml 中の溶質の ml とする。

5.4 規定溶液および指示薬については別に規定する。（7頁参照）

5.5 固体試薬をはかるとき、10 g とあるは上皿はかりを、正確に 10 g とあるのは、化学はかりを使用する。なお規定溶液、および指示薬の場合は、すべて化学はかりを使用する。

5.6 液体試薬をはかるとき、約 10 ml とあるのは、目分量で、10 ml とあるのは、メスシリンダー又はラフピペットで、正確に 10 ml とあるのは、ピペット、ビューレットあるいはメスフラスコを用いてはかりとったものとする。

6. その他

6.1 分析は、同一試料について 2 回以上行うことを原則とする。

6.2 分析のときは、全操作を通じて空実験を行い、含有量を補正するのを原則とする。

6.3 分析結果は、求める値より 1 ケタ下まで求めて、一般には最後のケタを四捨五入する。通常は、百分率で示すが、p.p.m, e.p.m, mg/l などを使用することもある。

6.4 温度は、20 °C を標準温度とし、15 ~ 25 °C を常温、30 ~ 40 °C を微温とする。

温水は，60～70℃，熱水は，約100℃とする。

6.5 ただ水とあるのは蒸留水又はイオン交換樹脂精製水とする。

6.6 分析用ガラス器具，陶磁器類およびろ紙は，特に規定のない限り，J I Sによるものとする。

5.4 規定溶液および指示薬の調製法

I 溶液濃度の表示法

II 中和滴定規定溶液

III 酸化還元規定溶液

IV 沈殿滴定規定溶液

V E.D.T.A.規定溶液

VI 指示薬

VII 標準溶液の相当量

I 溶液濃度の表示法

溶液の濃度表示法には、重量百分率 (Weight-percentage) ,比重 (Specific-gravity) 規定度 (Normality) ,モル濃度 (Molality) ,滴定濃度 (titer) などの方法がある。

上記のうち二、三のものについて概説する。

1. 規定度法

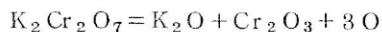
規定度は通常 N をもって表示する。即ち 1 N ないし x N 溶液とは、溶液 1 ℓ 中に 1 g 当量ないし x g 当量の溶質の溶存する溶液である。規定度を用いる利点は、同一規定度を有する溶液は、反応にあたりおのおのの等容積が互に当量なることである。

2. モル濃度法

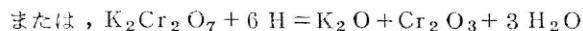
モル濃度法は規定表示法に次いで広く使用される表示法で普通 M をもって表示する。例えば 1 モル溶液とは、溶液 1 ℓ 中に溶質 1 g 分子の溶存するときの濃度で、x モル溶液とは其の x 倍濃度にある溶液のことである。

3. 規定度とモル濃度との関係

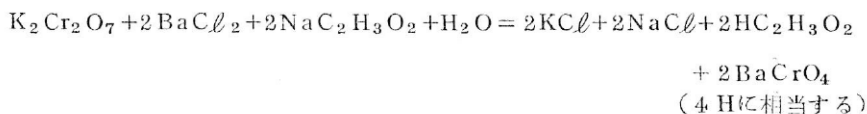
この間の関係は、1 塩基酸、1 酸塩基などの場合は、事実上両者は相等しい濃度であるが、多塩基酸ないしは多酸塩基などにあつては、モル濃度は規定度よりもそれだけ濃厚なことを意味する。普通の塩類では、両者の換算は簡単であるが、酸化還元に関する塩類においては必ずしも簡単ではない。例えば、重クロム酸カリウムについて考えると、これを酸化還元滴定剤として使用する場合には、其の 1 N 溶液は $\frac{294.4}{6} = 49.07 \text{ g/ℓ}$ の濃度にある。



(分子量 = 294.4) (6 H に相当する)



しかし $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ が例えばクロム酸バリウム (BaCrO_4) の沈殿生成の場合のように、酢酸ソーダの存在において沈殿剤として用いられる時には、その 1 N 溶液は $\frac{294.4}{4} = 73.6 \text{ g/ℓ}$ の濃度になる。



従つて同一物質の等しい規定度でも、目的と場合によつては濃度を異にする。換言すれば、両者にあつて等しい濃度 1 M - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液は、前者においては 6 N - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

溶液となり、後者においては、 $4\text{N}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液となる。同様の例は沃素酸 (HIO_3) および過マンガン酸カリウム (KMnO_4) においても認められる。詳しくは分析化学書を参照されたい。

4. 滴定濃度法

本法はタイター法とも言われる。

ある試料中の1成分の定量のために、一つの標準溶液が常に繰り返して使用される場合がしばしばある。このような場合、この標準溶液の 1 ml がその所要成分の幾何量に相当するかと予め決定しておくならば、滴定終了後所要成分の量を算出するのに便利である。この数量をその物質に対する標準溶液の滴定濃度又はタイターと言う。

II 中和滴定規定溶液

○ $\frac{1}{10}\text{N}$ 塩酸標準溶液の調製

塩酸 8.3 ml に水を加えて 1ℓ とする。この標定は $\frac{1}{10}\text{N}$ 炭酸ナトリウム標準溶液で行う。 $\frac{1}{10}\text{N}$ 炭酸ナトリウム標準溶液 25 ml をピペットではかりとり、これに数滴のメチルオレンジ指示薬を加え、本溶液で滴定し力価を求める。

○ $\frac{1}{10}\text{N}$ 炭酸ナトリウム標準溶液の調製

標準試薬炭酸ナトリウムを予め $260\sim 300^\circ\text{C}$ で $40\sim 60$ 分間加熱し、硫酸デシケータ中に放冷したのち、 5.300 g を正確にはかりとり、少量の水にとかしたのち、 1ℓ のメスフラスコに入れ標線までうすめる。

○ $\frac{1}{10}\text{N}$ 硝酸標準溶液の調製

硝酸 6.5 ml に水を加えて 1ℓ とする。この標定は、 $\frac{1}{10}\text{N}$ 水酸化ナトリウム標準溶液で行う。 $\frac{1}{10}\text{N}$ 水酸化ナトリウム標準溶液 25 ml をピペットではかりとり、これに数滴のメチルオレンジ指示薬を加え、本溶液で滴定する。なおメチルオレンジ指示薬使用の場合は、中間色より橙黄色に移る瞬間をもって終点とする。

○ $\frac{1}{10}\text{N}$ 水酸化ナトリウム標準溶液の調製

水酸化ナトリウム 4 g を水約 500 ml に溶解し、水酸化バリウム飽和溶液 2 ml を添加したのち水で 1ℓ とする。この標定は、デシケータ中で乾したスルファミン酸 (標準試薬) $0.2\sim 0.25\text{ g}$ ($\frac{1}{10}\text{N}$ NaOH $1\text{ ml}=9.71\text{ mg}$ スルファミン酸) を正確にはかりとり、水約 25 ml に溶解し、指示薬ブロムチモールブルー溶液を加え本溶液で滴定するか、或は、安息香酸により行う。すなわち最純安息香酸 0.4882 g ($\frac{1}{10}\text{N}$ 40 ml に相当) を三角フラスコにとり、

10～20 ml の純アルコールを加えて溶解し、フェノールフタレンを数滴添加して、本溶液で滴定を行う。

○ $\frac{1}{10}$ N 水酸化バリウム標準溶液の調製

通常水酸化バリウムは炭酸バリウムを含んでいるので、これを秤量して直接水酸化バリウム溶液を作ることはできないので、先づ、約20gをはかりとり、これを1ℓの水にとかし、よく振り2日間静置して炭酸バリウムを完全に沈降させ、上澄液をサイホンにより貯蔵びんに移す。この標定は、 $\frac{1}{10}$ N 塩酸により行う。 $\frac{1}{10}$ N 塩酸 25 ml をピペットではかりとり、フェノールフタレン指示薬数滴を加え、本液で滴定し、力価をきめる。

○ $\frac{1}{10}$ N 硫酸標準溶液の調製

硫酸 3 ml をあらかじめ水 100 ml を入れたビーカーにはかりとり、よく混和し冷後 1 ℓ とする。この標定は、 $\frac{1}{10}$ N 炭酸ナトリウム標準溶液により行う。標定操作は、 $\frac{1}{10}$ N 炭酸ナトリウム標準溶液 25 ml をピペットではかりとり、メチルレッド混合指示薬 3～5 滴加えたのち、本溶液で灰紫色 (pH4.8) を呈するまで滴定し、力価を決める。

○ $\frac{1}{50}$ N 硫酸標準溶液の調製

本溶液は、 $\frac{1}{10}$ N 硫酸標準溶液を希釈して調製する。

Ⅲ 酸化還元滴定規定溶液

○ $\frac{1}{10}$ N 過マンガン酸カリウム標準溶液の調製

過マンガン酸カリウム 3.3 g を三角フラスコにはかりとり、水 1050 ml に溶解し、一時間煮沸したのち、一夜暗所に放置する。上澄液を乾燥した口過用ガラス器(口斗形)で口過し、水洗は行なわず褐色ビンに入れ暗所に保存する。本溶液の標定は^{注)} $\frac{1}{10}$ N シュウ酸ナトリウム標準溶液で行う。 $\frac{1}{10}$ N シュウ酸ナトリウム標準溶液 25 ml をピペットを用いてはかりとり、滴定用三角フラスコに入れ、硫酸酸性〔(1+4) 硫酸 20 ml 添加〕にする。これを 60～70℃ に加温したのち、この温溶液中にビューレットより過マンガン酸カリウム溶液を滴加する。この間滴定溶液は適宜攪拌を行う。滴定溶液が微桃色を 30 秒間保つ点をもって終点とする。なお滴定を最も正確に決定しようとする場合は空実験を併用すべきである。

注) 容器は 30 分間蒸気洗浄を行うことを原則とするが、連続して使用する場合には、この操作を省略してもよい。

○ $\frac{1}{10}$ N シュウ酸ナトリウム標準溶液の調製

シュウ酸ナトリウム（標準試薬，250～300℃に40～60分間加熱し硫酸デシケート中で放冷保存するもの）6.700gを正確にはかりとり，少量の水に溶解したのち，メスフラスコ1ℓに入れ，水で標線までうすめる。

○ 1/20 N過マンガン酸カリウム標準溶液の調製

過マンガン酸カリウム1.65gをはかりとり，1/10 N過マンガン酸カリウムの項と同様操作で1ℓとする。標定は，1/20 Nシュウ酸ナトリウム標準溶液で行う。なお1/20 Nシュウ酸ナトリウム標準溶液は，1/10 N溶液を正確に希釈して調製する。

○ 1/50 N過マンガン酸カリウム標準溶液の調製

本溶液は1/10 N溶液を希釈して調製し，標定は1/50 Nシュウ酸ナトリウム標準溶液で行う。標定方法は，水100 mlを三角フラスコ300 mlにとり，これに硝酸（1+3）10 mlを加え，次にビュレットを用いて1/50 N過マンガン酸カリウム標準溶液5 mlを加えてふつと水浴中にフラスコを入れ，30分間加熱したのち別のビュレットを用いて1/50 Nシュウ酸ナトリウム標準溶液10 mlを加えて脱色し，再び本溶液を微紅色を呈するまで滴加する。この溶液に1/50 N過マンガン酸カリウム標準溶液5 mlを加え，沸騰水浴中で30分間加熱したのち前回と同様に1/50 Nシュウ酸ナトリウム標準溶液10 mlを加え，60～70℃に保ちながら1/50 N過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。第2回目において始めに加えた1/50 N過マンガン酸カリウム標準溶液と滴定に要した溶液の合計ml数（x）を求め，次式によって過マンガン酸カリウム標準溶液の力価（F）を算出する。

$$F = \frac{10}{x}$$

○ 1/10 N重クロム酸カリウム標準溶液の調製

重クロム酸カリウム（標準試薬：140～150℃で1時間乾燥したもの）4.9037gを正確にはかりとり水にとかして1ℓとする。もし標準試薬外の重クロム酸カリウムを使用した場合あるいは，任意はかりとりした場合には，N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で次のようにして標定を行う。

N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液25 mlをピペットではかりとり，リン酸5 mlと水約100 mlを加えこれにジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液3滴を加えて本溶液で滴定する。

○ 1/100 N重クロム酸カリウム標準溶液の調製

○ 1/10 N重クロム酸カリウム標準溶液を希釈して調製する。

○ 1/10 N硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液の調製

硫酸第一鉄アンモニウム 39.3g をはかりとり、少量の水に溶解し約 2 N 硫酸で希釈して 1 ℓ とする。この溶液の標定は、使用のつど過マンガン酸カリウム標準溶液、あるいは $\frac{1}{10}$ N 重クロム酸カリウム標準溶液で行う。

○ $\frac{1}{10}$ N 硫酸第二鉄アンモニウム標準溶液の調製

硫酸第二鉄アンモニウム 48.3g をはかりとり、硫酸 (1 + 1) 20 ml を含む水約 300 ml に溶解し、過マンガン酸カリウム溶液 (約 $\frac{1}{10}$ N) をもって液が僅かに紅色を呈するまで滴加して不純分の第一鉄を酸化したのち、水を加えて 1 ℓ とする。標定は、砂鉄の分析法の 9 頁に述べてある還元装置を用いて硫酸第二鉄アンモニウム溶液の一定量を還元し $\frac{1}{10}$ N 過マンガン酸カリウム標準溶液で力価を求める。

○ $\frac{1}{10}$ N チオ硫酸ナトリウム標準溶液の調製

チオ硫酸ナトリウム 25g をはかりとり、水に溶解し、不溶性残分を口過し、水を加えて 1 ℓ とする。この標定は $\frac{1}{10}$ N 電解銅標準溶液で行う。 $\frac{1}{10}$ N 電解銅標準溶液 25 ml をピペットではかりとり、これに 10 % 炭酸ナトリウム溶液の適量を加えて僅かに塩基性炭酸銅を生じさせ、これに希酢酸 (1 + 3) を加えて僅かに酸性とし、水を加えて約 50 ml とし、50 % 沃化カリウム 4 ml (2g の沃化カリウムに相当) を加え、 $\frac{1}{10}$ N チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定を行い、終点近くに殿粉指示薬を加えて滴定を終了する。

○ $\frac{1}{10}$ N 電解銅標準溶液の調製

純良な電解銅 6.354g をはかりとり、硫酸 (1+1) 20 ml および硝酸 (1 + 1) 40 ml を加えて溶解し、加熱して硫酸白煙を発生させ放冷後水を加えて正確に 1 ℓ とする。

○ $\frac{1}{100}$ N チオ硫酸ナトリウム標準溶液の調製

$\frac{1}{10}$ N チオ硫酸ナトリウム標準溶液を希釈して調製する。

N 沈殿滴定規定溶液

○ $\frac{1}{50}$ N 硝酸銀標準溶液の調製

硝酸銀 3.4g を少量の水に溶解したのち全量を 1 ℓ とする。貯蔵びんは褐色のものを使用する。標定は $\frac{1}{50}$ N 塩化ナトリウム標準溶液で行う。操作は、 $\frac{1}{50}$ N 塩化ナトリウム標準溶液 25 ml をピペットを用いてはかりとり、クロム酸カリウム指示薬 0.2 ml を加えたのち、褐色ビューレットより硝酸銀溶液を滴加して微褐色が消えない点まで滴定し力価をきめる。

○ $\frac{1}{50}$ N 塩化ナトリウム標準溶液の調製

あらかじめ白金皿を用いて 450 ~ 700 °C 位で乾燥した塩化ナトリウム 1.169 g をはかりとり、少量の水に溶解したのち、メスフラスコを用いて全量を正確に 1 ℓ とする。

V E.D.T.A 滴定規定溶液

○ $\frac{1}{40}$ M E.D.T.A 標準溶液の調製

E.D.T.A. 9.4 g をはかりとり、水を加えて 1 ℓ とする。標定は $\frac{1}{40}$ M 亜鉛標準溶液を用いて行う。亜鉛標準溶液 10 ml をピペットではかりとり、水を加えて 100 ml とし、緩衝液 (pH 10 アンモニア水 570 ml と塩化アンモニウム 70 g に水を加えて 1 ℓ とする) 2 ml および E.B.T 指示薬数滴を加え $\frac{1}{40}$ M E.D.T.A 標準溶液で滴定する。終点の変色は赤 → 青で赤味が完全になくなった点を終点とする。

○ $\frac{1}{40}$ M 亜鉛標準溶液の調製

純金属亜鉛 1.6345 g を正確にはかりとり、少量の希塩酸に数滴のブロム水を加えて溶解し煮沸して過剰のブロムを追出したのち、メスフラスコを用いて正確に 1 ℓ とする。

○ $\frac{1}{100}$ M E.D.T.A 標準溶液の調製

E.D.T.A 4 g をはかりとり、水に溶解して 1 ℓ とする。標定は $\frac{1}{100}$ M 塩化カルシウム標準溶液を用いて行う。 $\frac{1}{100}$ M 塩化カルシウム標準溶液 25 ml をピペットではかりとり、水を加えて 50 ml としこれにシアン化カリウム溶液 (10 %) 数滴と、トリエタールアミン (1 + 1) 1 ml および、緩衝溶液 (8 N KOH) 1 ml を加えて溶液の pH を 13 以上に調製し、ムレキサイド、或は、N · N 指示薬を加えて、 $\frac{1}{100}$ M E.D.T.A 標準溶液で滴定を行う。なお終点の色は、ムレキサイドを用いた場合は、ピンクから桃紫色になる点、N · N 指示薬の場合は、赤 → 青で完全に赤味のなくなった点を終点とする。

○ $\frac{1}{100}$ M 塩化カルシウム標準溶液の調製

純炭酸カルシウム 1.0009 g をはかりとり、少量の塩酸に溶解し完全に溶解したら、メスフラスコを用いて正確に 1 ℓ とする。

E.D.T.A の標定法について二通りの方法を述べたが、このうち亜鉛を標準溶液として行う方法の方が色々の面ですぐれているようである。

V 指示薬

(1) 中和指示薬

名 称	変色範囲 (pH)	調 製 方 法
チモール・ブルー	赤 1.2 ~ 2.8 黄	0.1 g をエチルアルコール (95%) 20 ml に溶解し, 水で 100 ml とする
ブロムフェノール ブルー	黄 3.0 ~ 4.6 青紫	0.1 g をエチルアルコール (95%) 20 ml に溶解し, 水で 100 ml とする.
メチルオレンジ	赤 3.1 ~ 4.4 橙黄	0.1 g を水に溶解して 100 ml とする.
メチルレッド	赤 4.2 ~ 6.3 黄	0.2 g をエチルアルコール (95%) 90 ml に溶解し, 水で 100 ml とする
P-ニトロフェ ノール	無色 5.0 ~ 7.0 黄	0.2 g を水に溶解し 100 ml とする
ブロムクレゾール パープル	黄 5.2 ~ 6.8 青紫	0.05 g をエチルアルコール (95%) 20 ml に溶解し, 水で 100 ml とする
ブロムチモール ブルー	黄 6.0 ~ 7.6 青	0.1 g をエチルアルコール (95%) 20 ml に溶解し, 水で 100 ml とする.
クレゾールレッド	黄 7.2 ~ 8.8 赤	0.1 g をエチルアルコール (95%) 20 ml に溶解し, 水で 100 ml とする.
チモールブルー	黄 8.0 ~ 9.6 青	前記参照
フェノールフタ レイン	無色 8.3 ~ 10 紅	0.1 g をエチルアルコール (95%) 90 ml に溶解し, 水で 100 ml とする
チモールフタレ イン	無色 9.3 ~ 10.5 青	0.1 g をエチルアルコール (95%) 90 ml に溶解し, 水で 100 ml とする
アリザリンイエ ロー	黄 10.1 ~ 12.1 褐藤	0.1 g を水に溶解して 100 ml とする
メチルレッド混 合指示薬	赤 ← 灰紫色 → 青 (pH 4.8)	メチルレッド 0.02 g とブロムクレゾールグリーン 0.1 g とをエチルアルコール (95%) 100 ml にとかす
フェノールフタレ イン混合指示薬		フェノールフタレイン 0.3 g とチモールブルー 0.1 g をエチルアルコール (50%) 400 ml にとかし, N ₅₀ 水酸化ナトリウム溶液を注意してかすかに赤色を呈するまで加える. エチルアルコールの希釈には, 炭酸を含まない水を用いる.

(2) 酸化還元指示薬

○ シフェニルアミン

この物質は水に難溶性であり、従って硫酸酸性溶液にて調製を行う。硫酸100 ml中にこの物質1 gを溶解する。

○ ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム

ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム0.25 gを水に溶解し100 mlとする。

○ 澱粉溶液

澱粉1 gを少量の水と共によく練り混ぜたのち、200 mlの沸騰水中に攪拌しながら加え、更に5分間煮沸し、冷却したのち一夜放置する。傾斜法により上澄液をとり使用する。本溶液は使用のつど調製を行う。

(3) 沈澱滴定指示薬

○ クロム酸カリウム溶液

クロム酸カリウムを5 gはかりとり、水で100 mlとする。実際に指示薬として使用する場合には、溶液100 mlにつきクロム酸カリウム0.05 g相当量を指示薬として用いる。

(4) E.D.T.A滴定指示薬

○ エリオクローム、ブラックT (E.B.T)

E.B.T 0.5 gに塩酸ヒドロキシルアミン4.5 gを加え、それに無水アルコール(メタノール、又はエタノール)を加え100 mlとする。この溶液は、日光の直射をさけて密栓貯蔵すれば、約3ヶ月保存できる。

○ ムレキサイド (M.X)

ムレキサイド0.2~0.4 gに硫酸カリウム100 gを加えてよく乳鉢で粉砕混合する。

○ 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic Acid (N.N)

本指示薬0.2~0.4 gに硫酸カリウム100 gを加えてよく乳鉢で粉砕混合する。

○ Cu-PAN

本指示薬1 gを50%イソプロピルアルコール100 mlに溶解する。この溶液は安定で永く保存できる。使用にあたっては、試料50~100 mlにつき4~5滴加えればよい。

○ サルチル酸

サルチル酸2 gをメタノール100 mlに溶解する。

Vii 標準溶液の相当量

○ 過マンガン酸カリウム

$\frac{N}{10}$ KMnO₄ 3.1605g/l

1 ml = 0.005585g	Fe
0.007185g	FeO
0.007985g	Fe ₂ O ₃
0.007718g	Fe ₃ O ₄
0.011997g	FeS ₂
0.011586g	FeCO ₃
0.001648g	Mn ヴォルハート法
0.002128g	MnO
0.002608g	MnO ₂
0.003448g	MnCO ₃
0.002747g	Mn 修酸法
0.003547g	MnO
0.004347g	MnO ₂
0.005748g	MnCO ₃
0.001099g	Mn 蒼鉛酸法
0.001419g	MnO
0.001739g	MnO ₂
0.002300g	MnCO ₃
0.002004g	Ca
0.002804g	CaO
0.003904g	CaF ₂
0.001900g	F
0.004790g	Ti
0.007990g	TiO ₂
0.003198g	Mo
0.004798g	MoO ₃
0.005336g	MoS ₂

0.001698 g	V ········· Zn アマルガム還元法
0.003032 g	V ₂ O ₅
0.005095 g	V ········· FeSO ₄ , SO ₂ 還元法
0.009095 g	V ₂ O ₅
0.006088 g	Sb
0.008493 g	Sb ₂ O ₃
0.001734 g	Cr
0.002534 g	Cr ₂ O ₃
0.003732 g	FeO · Cr ₂ O ₃
0.010361 g	Pb
0.011964 g	PbS
0.011904 g	U
0.010450 g	Bi
0.011650 g	Bi ₂ O ₃
0.012855 g	Bi ₂ S ₃
0.014013 g	Ce ········· H ₂ O ₂ 法
0.017213 g	CeO ₂
0.003948 g	Se
0.005548 g	SeO ₂
0.006381 g	Te
0.007981 g	TeO ₂
0.010220 g	Tl
0.005303 g	Th ········· Th(C ₂ O ₄) ₂ 法
0.006103 g	ThO ₂
0.006701 g	(COONa) ₂
0.006303 g	(COOH) ₂ · 2H ₂ O
0.007106 g	(COONH ₄) ₂ · H ₂ O

○ 重クロム酸カリウム

$\frac{N}{10}$ K₂Cr₂O₇ ········· 4.9037 g/l

各相当量はKMnO₄と同様であつてKMnO₄に比して次のような利点を有する.

HCl 溶液で滴定できる

有機物に対し KMnO_4 より鈍感である.

長期間の貯蔵に堪える.

基準物質として検定せずに使用し得る.

○ 硫酸第一鉄および硫酸第一鉄アンモニウム

$$\frac{N}{10} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 27.8022g/\ell$$

$$\frac{N}{10} \text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 39.2156g/\ell$$

$$1 \text{ m}\ell = 0.001734g \quad \text{Cr}$$

$$0.002534g \quad \text{Cr}_2\text{O}_3$$

$$0.003732g \quad \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$$

$$0.001099g \quad \text{Mn}$$

$$0.001419g \quad \text{MnO}$$

$$0.001739g \quad \text{MnO}_2$$

$$0.002300g \quad \text{MnCO}_3$$

$$0.005095g \quad \text{V} \cdots \cdots \cdots \text{アジト法}$$

$$0.009095g \quad \text{V}_2\text{O}_5$$

○ チオ硫酸ソーダおよび沃度

$$\frac{N}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdots \cdots \cdots 24.8194g/\ell$$

$$\frac{N}{10} \text{I} \cdots \cdots \cdots 12.692g/\ell$$

$$1 \text{ m}\ell = 0.000800g \quad \text{O}$$

$$0.003546g \quad \text{Cl}$$

$$0.007992g \quad \text{Br} \cdots \cdots \cdots \text{KI法}$$

$$0.001734g \quad \text{Cr}$$

$$0.002534g \quad \text{Cr}_2\text{O}_3$$

$$0.004904g \quad \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$0.001099g \quad \text{Mn}$$

$$0.001739g \quad \text{MnO}_2$$

$$0.003161g \quad \text{KMnO}_4$$

$$0.002747g \quad \text{Mn} \cdots \cdots \cdots \text{ブンゼン法}$$

$$0.004347g \quad \text{MnO}_2$$

0.006357%	Cu
0.007157%	Cu ₂ O
0.009563%	CuS
0.007960%	Cu ₂ S
0.018354%	CuFeS ₂
0.006907%	Pb
0.007976%	PbS
0.004579%	Ba ……………クロム酸バリウム法
0.007781%	BaSO ₄
0.006579%	BaCO ₃
0.005935%	Sn
0.007535%	SnO ₂
0.0015 %	As ……………塩化第一錫還元法
0.003746%	As
0.004946%	As ₂ O ₃
0.006150%	As ₂ S ₃
0.006088%	Sb
0.007289%	Sb ₂ O ₃
0.008493%	Sb ₂ S ₃
0.004755%	Os
0.006355%	OsO ₄
0.005585%	Fe ……………モール氏沃度法
0.007185%	FeO
0.007985%	Fe ₂ O ₃
0.007718%	Fe ₃ O ₄
0.011997%	FeS ₂
0.011586%	FeCO ₃
0.001974%	Se
0.002774%	SeO ₂
0.001069%	S ……………クロム酸バリウム法

0.003269g	H ₂ SO ₄
0.007781g	BaSO ₄
0.001603g	S ······ H ₂ S 發生法
0.00319 g	Te ······ 塩化第一錫法
0.003990g	TeO ₂
0.001022g	TI
0.005095g	V ······ KBr 蒸留法
0.009095g	V ₂ O ₅
0.002548g	V ······ KI 蒸留法
0.004548g	V ₂ O ₅
0.001704g	H ₂ S
0.001701g	H ₂ O ₂
0.003203g	SO ₂
0.004104g	H ₂ SO ₄
0.003567g	KIO ₃
0.002043g	KClO ₃
0.002784g	KBrO ₃
0.006350g	CaOCl ₂
0.021196g	Fe(CN) ₆
0.032925g	K ₃ Fe(CN) ₆

○ H₂SO₄, HNO₃, HCl

$\frac{N}{10}$ H₂SO₄ ······ 4.9038g/l

$\frac{N}{10}$ HNO₃ ······ 6.3016g/l

$\frac{N}{10}$ HCl ······ 3.6465g/l

1 ml = 0.003910g K

0.004710g K₂O

0.005611g KOH

0.002300g Na

0.003100g Na₂O

0.004001g NaOH

0.000694%	Li
0.001494%	Li ₂ O
0.002395%	LiOH
0.010064%	Na ₂ B ₄ O ₇
0.019074%	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O
0.002004%	Ca
0.002804%	CaO
0.005005%	CaCO ₃
0.001216%	Mg
0.002016%	MgO
0.004217%	MgCO ₃
0.004382%	Sr
0.005182%	SrO
0.007383%	SrCO ₃
0.006868%	Ba
0.007668%	BaO
0.008569%	Ba(OH) ₂
0.009869%	BaCO ₃

○ NaOH

$\frac{N}{10}$ NaOH 4.0005g/l

1 ml =	0.006184%	H ₃ BO ₃
	0.005032%	Na ₂ B ₄ O ₇
	0.009537%	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O
	0.001900%	F
	0.002001%	HF
	0.003904%	CaF ₂
	0.000135%	P
	0.000309%	P ₂ O ₅
	0.009196%	W
	0.011596%	WO ₃

0.001401g N
 0.001703g NH₃
 0.0016 g S.....燃燒法

○ AgNO₃

$\frac{N}{10}$ AgNO₃ 16.9888g/l (10.788g.Ag/l)

1 ml = 0.002935g Ni
 0.003735g NiO
 0.004538g NiS
 0.002497g As
 0.003297g As₂O₃
 0.004100g As₂S₃
 0.007612g NH₄CNS
 0.009717g KCNS
 0.013023g KCN
 0.003546g Cl
 0.014334g AgCl
 0.003910g K
 0.007455g KCl
 0.004710g K₂O
 0.002300g Na
 0.005845g NaCl
 0.003100g Na₂O
 0.000694g Li
 0.004240g LiCl
 0.001494g Li₂O
 0.004382g Sr
 0.005182g SrO₂
 0.007383g SrCO₃
 0.007992g Br
 0.003546g Cl

0.001900g F……………PbCIF法

○ 硫青化カリウムおよび硫青化アンモニウム

$\frac{N}{10}$ KCNS ……………9.7174g/l

$\frac{N}{10}$ NH₄CNS ……………7.6118g/l

1 ml = 0.010788g Ag

0.016989g AgNO₃

0.014334g AgCl

0.010031g Hg

0.011634g HgS

0.002497g As……………ヒ酸銀法

0.003297g As₂O₃

0.004100g As₂S₃

0.007992g Br……………ヴォルハード法

0.012692g I……………ヴォルハード法

○ 青化カリウム

$\frac{N}{10}$ KCN……………13.0228g/l

1 ml = 0.002935g Ni

0.003735g NiO

0.004538g NiS

0.003179g Cu

0.003979g Cu₂O

0.006385g CuS

0.004782g Cu₂S

0.015176g CuFeS₂

○ 黄血塩

K₄Fe(CN)₆ · 3H₂O……………21.5351g/l

1 ml = 0.005000g Zn

0.006224g ZnO

0.007452g ZnS

0.009589g ZnCO₃

○ $\frac{1}{100}$ M E.D.T.A 3.723g/l

1 ml = 0.230 mg	Na
0.2432 mg	Mg
0.4008 mg	Ca
0.8763 mg	Sr Mg-E.D.T.A 法
1.3736 mg	Ba
0.561 mg	CaO
1.001 mg	CaCO ₃
0.6354 mg	Cu
2.158 mg	Ag
0.709 mg	Cd
0.6538 mg	Zn
1.124 mg	Cd
2.006 mg	Hg
0.2698 mg	Al
2.0721 mg	Pb
2.0900 mg	Bi
0.5493 mg	Mn
0.5585 mg	Fe
0.5894 mg	Co
0.5869 mg	Ni
2.3212 mg	Th
2.6412 mg	ThO ₂

○ $\frac{N}{40}$ E.D.T.A 9.308g/l

1 ml = 1.0020 mg	Ca
1.4020 mg	CaO
2.5023 mg	CaCO ₃
0.6080 mg	Mg
1.0080 mg	MgO
2.1082 mg	MgCO ₃

0.6745 mg	Al
1.2747 mg	Al ₂ O ₃
1.3963 mg	Fe
1.9963 mg	Fe ₂ O ₃
5.1803 mg	Pb
1.6345 mg	Zn

参考文献

- | | | |
|---------------|--------------|---------------|
| 石橋雅義 | 定量分析実験法（普通編） | 富山房（昭和26年） |
| 黒田久仁男
岡田 勇 | 化学係数表 | 理化学出版社（昭和17年） |
| 上野景平 | キレート滴定法 | 南江堂（昭和31年） |
| 日本化学会編 | 化学便覧 | 丸善（昭和33年） |

