

化学課資料
502(2)



№. 35

天然ガス付随水分分析法

地質調査所技術部化学課

昭和40年12月

正 誤 表

天然ガス付随水分分析法

頁	行	誤	正
5	上 15	リン酸 <u>一</u> カリウム	リン酸一カリウム
21	下 1	標準線から	標準液の検量線から
23	下 2	<u>100</u>	100%
25	第6図下	<u>5</u> <u>10</u>	50 100
36	上 8	Ⅲ 4. 炭酸イオンの2. p78参照	Ⅲ 4. 2 炭酸イオン(p.7)参照

天然ガス付随水分析法

藤谷吉三，永田松三

地質調査所技術部化学課

昭和40年12月

目 次

I 総 論	1
II 試 料	1
III 分析法および試験法	2
1 pH	2
2 R pH	6
3 重炭酸イオン	6
4 炭酸イオン	7
5 遊離炭酸	7
6 全炭酸	8
7 塩素イオン	11
8 臭素イオンとヨウ素イオン	12
9 亜硝酸イオン	13
10 硫酸イオン	14
11 硫化水素	17
12 第一鉄イオンと全鉄	18
13 アンモニウムイオン	20
14 ナトリウムイオン	22
15 カリウムイオン	24
16 カルシウムイオン	25
17 マグネシウムイオン	27
18 リン	28
19 溶存酸素	29
20 過マンガン酸カリウム消費量	32
21 メタホウ酸	35
22 シリカ	37

I 総 論

天然ガス付随水は、一般にはガスに伴なって産する地下水をいうが、ここではメタンガスを主体としたガス鉱床中の、水溶性ガス田と、油田、炭田地域の地下水などを対象としたものである。

いずれの地下水も、主として塩分濃度の高い化石水的なものと、一部には淡水に近い浅層の地下水も含まれる。これら付随水の水質は、天然ガス鉱床の成因や、地球化学的探査に欠くことのできない重要な役割をなす。

ガス付随水の分析は、その性質から現地の分析が望ましく当所では、水質的に変化し易い成分の pH 、重炭酸、遊離炭酸、第一鉄、亜硝酸、シリカの各イオンと溶存酸素、硫化水素および過マンガン酸カリウム消費量などその他塩素、硫酸、アンモニウムイオンなども必要に応じて現地において分析が行なわれる。またこれらの分析は、迅速性と高い精度が要求されることは、もち論である。一般にガス付随水は有機物の含有と溶解成分の多いために各イオン間の妨害など無視することができない。このため一般の地下水に比較して分析の困難性も大きいといえる。

本分析法は先に化学課資料 502。(1960)として第一版を出したが、さらに内容を検討し一部改良、補足、追加を行なって本改訂版としたものである。

II 試 料

この分析法でいう試料とは、天然ガス鉱床に関連した水溶性ガス田、油田および炭田地域の地下水を対象とする。検水とは各種の分析を行なうために採取した水である。

1. 試料はあらかじめ清浄にした採水ピンを分析に供する水で数回洗浄したのち、これに採水する。
2. 試料はなるべく空気に接触させないように二方口注射器あるいはサイフォン式でゴム管を用いて静かに採水ピンにとる。
3. 完全に採水した試料でも pH 、 R pH 、重炭酸イオン、炭酸イオン、遊離炭酸イオン、第一鉄イオン、溶存ガス、硫化水素などの成分は変化し易いため現地において分析する。
4. 試料の採取量はその目的に応じて異なるが、通常 2000 ml 程度を分析試料とする。
5. 試料採取時の記載事項

- (1) 採取場所(測点番号あるいは坑井名)

- (2) 年月日
- (3) 所在地
- (4) 水 源
- (5) 環境 測点の存在する場所の周囲の地質状況や坑井の状況
- (6) 天候 前日，当日
- (7) 水温および気温 日光の直射をさけて測定する。
- (8) 試料の外観 色，濁度およびにおい
- (9) 水量およびガス量

※ 試料の採取は最も大切なことであり，そのため必要な事項は次のようである。

注 1) 濁り，色度のある検水は，比色標準管と検水を入れた試験管を重ねて見るとおよその pH 値を知ることができる。

注 2) 比色標準管はなるべく直射日光をさける。古くなった(約1年)ものは色調が変化する。

Ⅲ 分析法および試験法

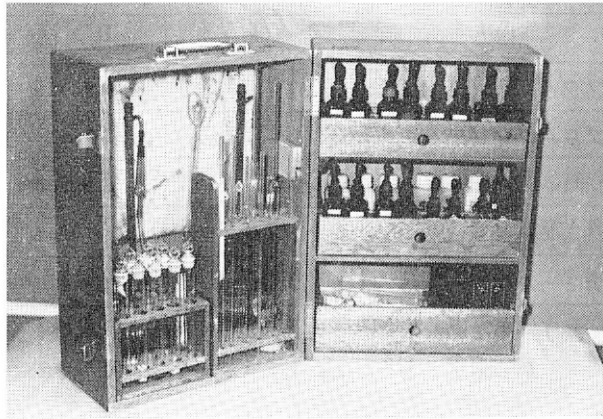
1. pH

pH は水中の水素イオン濃度の尺度であって一般に用いられている測定方法は，比色法およびガラス電極法である。比色法は指示薬が一定の変色を示すのを利用して比色標準管の示す色と比較して測定する方法であるが色度，濁度，濃厚塩類などの妨害を受け易いので精密測定にはガラス電極法により行なう。

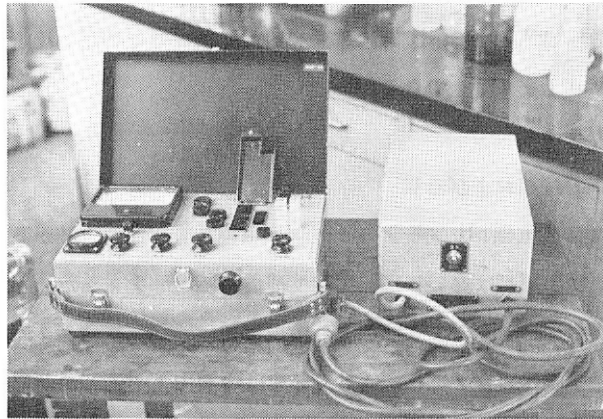
1.1 比色法

1.1.1 試薬および器具

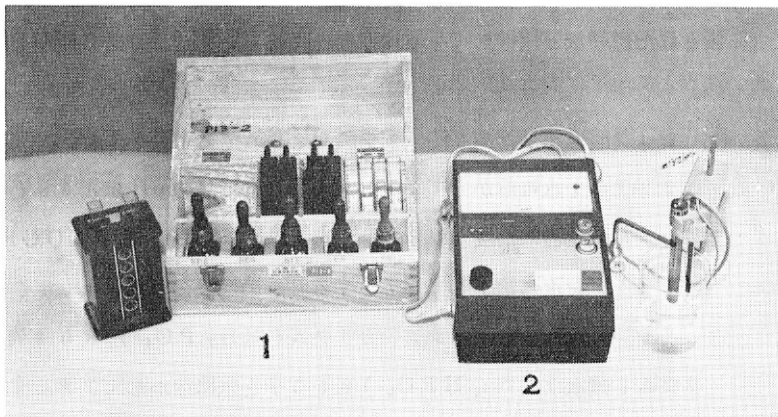
pH を測定する水素イオン濃度測定装置および指示薬は市販されているものを利用するのが便利である。これに用いられる比色標準液および指示薬にはいろいろあるが，通常次のものを用いる。



携帯用水質試験器



携帯用光電光度計



1. 水素イオン濃度測定装置

2. ガラス電極pHメーター

第 1 表 指 示 薬

指 示 薬	pH 範囲	呈 色
ブロムフェノールブルー (B . P . B)	3.0 ~ 4.6	黄 ~ 青
ブロムクレゾールグリーン (B . C . G)	3.8 ~ 5.4	黄 ~ 青
ブロムチモールブルー (B . T . B)	6.0 ~ 7.6	黄 ~ 青
フェノールレッド (P . R)	6.8 ~ 8.4	黄 ~ 赤
チモールブルー (T . B)	8.0 ~ 9.6	黄 ~ 青

注) 表 1 の指示薬のうち B.C.G は pH 5.8 まで, B.T.B は pH 5.8 から測定できるが, pH 5.6 ~ 5.8 の範囲がやや不明瞭である。

1.1.2 操 作

検水 5ml を比色用試験管にとり適当な指示薬 0.25ml を加えてよくふりませ直ちに比色器に入れ 0.2 pH おきに調製した比色標準管の色と比較して pH を測定する。精度は 0.1 まで測定できる。

1.2 ガラス電極法

1.2.1 試薬および器具

ガラス電極 pH メーター：ガラス電極および比較電極からなる検出部とて構成される。検出部には必要に応じて温度補償用感温部を、また指示部には、一般に非対称電位調整用ダイヤルおよび温度補償用または感度調整用ダイヤルを備える。

標準液：ガラス電極による測定では、実用上の便利のため次に示す標準液を用いる。調製された標準液は、ポリエチレン製のビン中に密閉して保存する。標準液は長期間の保存によって pH が変化することがあるから調製後長期にわたるものは、新しく調製された標準液と比較して、pH が同一であることを確かめて使用しなければならない。

(1) シュウ酸塩標準溶液：四シュウ酸カリウム [$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]

1.271g を水に溶かして 1ℓ とする。この溶液の pH は 1.68 (25℃) である。

(2) フタル酸塩標準溶液：フタル酸水素カリウム [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$]

1.021g を水に溶かして 1ℓ とする。この溶液の pH は 4.01 (25℃) である。

(3) リン酸塩標準溶液：リン酸一カリウム (KH_2PO_4) 3.04g とリン酸二ナト

リウム (無水) (Na_2HPO_4) 3.55g を水に溶かして 1ℓ とする。pH は 6.86

(4) ホウ酸塩標準溶液：ホウ酸ナトリウム (ホウ砂) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

3.81gを水に溶かして1ℓとする。この溶液のpHは9.18(25℃)である。

- (5) 炭酸塩標準溶液：炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3) 2.10gと炭酸ナトリウム(無水)(Na_2CO_3) 2.65gを水に溶かして1ℓとする。この溶液のpHは10.02(25℃)である。

緩衝液：つぎに示す原液にpHの種類によってM/5 塩酸標準溶液，M/10塩酸標準溶液，M/10水酸化ナトリウム標準溶液およびM/5水酸化ナトリウム標準溶液(JISK0101工業用水試験法，表6参照)を一定の割合に混ぜて，水で全量を100mℓとする。これに使用する水は，すべて炭酸を含まないものを用いる。緩衝液は通常市販品を用いる。

- (1) M/5 塩化カリウム標準溶液
- (2) M/5 塩酸標準溶液
- (3) M/10フタル酸水素カリウム標準溶液
- (4) M/10塩酸標準溶液
- (5) M/10水酸化ナトリウム標準溶液
- (6) M/10リン酸一カリウム標準溶液
- (7) M/10ホウ酸一M/10塩化カリウム標準溶液
- (8) M/20炭酸水素ナトリウム標準溶液
- (9) M/20リン酸二ナトリウム標準溶液
- (10) M/5 水酸化ナトリウム標準溶液

1.2.2 操 作

市販のpHメーターは製造業者により，またその形式により種々異なるから一般的にその操作法はきまっていない。

pHメーターは検水に近いpHの標準液を用いて標定したのち，少なくとも，もう一つの異なったpH標準液でガラス電極の直線性を検し，その読みがこの計器の期待し得る正確度の範囲内であることを確かめておく。電極は検水で数回洗い，検水と電極との間に平衡が成立して指針が動かなくなったときの目盛を読みとる。

検水の温度が電極自身の電位を変化させてpHを変えることは通常の市販pHメーターでは補正することができるが，測定時の温度を記録する必要がある。

検水温度が高い場合，またはpH1.1以上でナトリウム濃度が高い場合などには，通常ガラス電極ではアルカリ誤差を生じ，その測定値が低くでるおそれがある。し

たがって、アルカリ誤差の少ない電極（特にその目的に製作されたもの）を使用し、かつ必要な補正をすることが望ましい。

2. R pH

R pH は検水を大気に対し平衡状態とした場合に示す pH である。Reserved pH とよばれる。炭酸系の平衡関係が変化して一般の pH 値より大となる。

2.1 操 作

比色法の場合は、検水を比色管にとり親指で管の口をふさぎ毎回 30 秒間振り空気を入れかえ、数回くり返してから pH の値が一定値となった時に比色測定する。

ガラス電極法の場合は、検水を入れた比色管に導管付のゴム管をつけ、導管を吸引ポンプにつなぎ新鮮な空気の泡を 10～20 分間検水中に通して測定する。

3. 重炭酸イオン (HCO_3^-)

3.1 要 旨

正確にはメチルオレンジアルカリ度である。水中に含まれている水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩などのアルカリ分を中和するのに要する酸分をいう。

検水中に炭酸イオン (CO_3^{2-}) を含有する場合は補正しなければならない。

3.2 試 薬

メチルレッド混合指示薬：メチルレッド ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$) 0.02 g とプロムクレゾールグリーン ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$) 0.1 g とをエチルアルコール (95 容量%) 100 ml に溶かす。

N/10 塩酸標準溶液：塩酸 (比重約 1.18) 8.3 ml を水で 1 l にする。この標準溶液の力価は、N/10 水酸化ナトリウム標準溶液で標定する。

3.3 操 作

検水の一定量 (20～50 ml) を正確にとり、メチルレッド混合指示薬を検水 10 ml に対して 1 滴加える。この際検水が青色を呈するときは、水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩が存在するしるしであるから、ガラス棒で軽くかきまぜながら N/10 塩酸標準溶液で灰紫色 (pH 4.8) を呈するまで滴定する。

3.4 計 算

重炭酸イオン (HCO_3^-) mg/l

$$= 6.1 \times f \times b \times \frac{1000}{a} \dots\dots\dots(1)$$

$$= 6.1 \times f \times (b \times 2C) \times \frac{1000}{a} \dots\dots\dots(2)$$

a : 検水 ($m\ell$)

b : N / 10 塩酸標準溶液 ($m\ell$)

f : N / 10 塩酸標準溶液の力価

C : 炭酸イオン (CO_3^{2-}) の N / 10 塩酸標準溶液使用量 ($m\ell$)

注 1) 重炭酸イオンの含有量に応じて検水量を適当にとる。また滴定する塩酸標準溶液の濃度も重炭酸イオンの量に応じて変える。

注 2) 計算の(1)式はフェノールフタレインに対して酸性すなわち炭酸イオン (CO_3^{2-}) のない場合に使用する。

4. 炭酸イオン (CO_3^{2-})

4.1 要 旨

正確にはフェノールフタレインアルカリ度で、検水の pH \approx 8 以上の場合炭酸イオンが存在する。また遊離の水酸化物を含むときは合算した値となる。

4.2 試 薬

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 ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) 0.3 g とチモールブルー ($\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$) 0.1 g とをエチルアルコール (50 容量 %) 400 $m\ell$ に溶かし、N / 50 水酸化ナトリウム溶液を注意してかすかに緑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。

N / 10 塩酸標準溶液：3.2 重炭酸イオンの項に同じ。

4.3 操 作

検水の一定量 (20 ~ 50 $m\ell$) を正確にとり、フェノールフタレインを検水 10 $m\ell$ に対して 1 滴加える。この際検水が紫色を呈するときは、炭酸塩か水酸化物が存在するしるしであるから、ガラス棒で軽くかきまぜながら N / 10 塩酸標準溶液でピンク色が消えるまで滴定する。

4.4 計 算

$$\begin{aligned} & \text{炭酸イオン (} \text{CO}_3^{2-} \text{) } \text{ } mg / \ell \\ & = 6.0 \times f \times C \times \frac{1000}{a} \end{aligned}$$

a : 検水 ($m\ell$)

C : N / 10 塩酸標準溶液使用量 ($m\ell$)

f : N / 10 塩酸標準溶液の力価

5. 遊離炭酸 (Free CO_2)

5.1 要 旨

正確にはフェノールフタレイン酸度で、検水中の pH ≒ 8 以下のとき存在する。遊離炭酸の他に遊離無機酸、有機酸あるいは加水分解によって酸性を呈する塩類など存在する場合はこの値に含まれる。

5.2 試 薬

N/20 炭酸ナトリウム標準溶液：炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) をあらかじめ、 $500 \sim 650^\circ\text{C}$ で 40 ~ 60 分間加熱し、デシケーター中に放冷したのち、 Na_2CO_3 100% に対し 2.65 g をはかり、水に溶かして 1 ℓ のメスフラスコに入れ、水で全量を 1 ℓ とする。

5.3 操 作

検水の一定量 (20 ~ 50 ml) を正確にとり、検水 10 ml に対して 1 滴のフェノールフタレインを加え、N/20 炭酸ナトリウム標準溶液でピンク色が約 30 秒消えなくなるまで滴定する。

5.4 計 算

遊離炭酸イオン (Free CO_2)

$$= 1.1 \times f \times b \times \frac{1000}{a}$$

a : 検水 (ml)

b : N/20 炭酸ナトリウム標準溶液使用量 (ml)

f : N/20 炭酸ナトリウム標準溶液の力価

注 1) 検水が可溶性有機物によってカッ色を呈している場合は終点が見にくい。また鉄イオンがある場合には滴定の進むにつれてカッ色の沈殿 (水酸化物) ができて測定ができなくなるので、この場合ロッシェル塩溶液 (33%) を 2 ~ 3 滴加えると滴定し易い。

注 2) 滴定法の他に検水中に不活性ガスを通じて遊離炭酸を追いだして、吸収管に吸収して測定する方法は正確であるが、測定に時間がかかる欠点がある。

6. 全炭酸 (Total CO_2)

6.1 要 旨

検水中に含まれている重炭酸、炭酸、遊離炭酸各イオンの量を総計したもので、検水に亜鉛粒を入れ、これに硫酸を加えて発生した水素ガスによって炭酸を追い出し、水酸化バリウム溶液に吸収させ、塩酸で滴定する方法である。硫酸中に硫酸銅を加えておく

とイオウが存在する場合これと結合して妨害しなくなる。

6.2 試 薬

N/20 水酸化バリウム標準溶液：遊離炭酸を煮沸して除いた水1ℓに水酸化バリウム7.8878gを溶かす。この溶液はソーダライム管をつけ空気中の炭酸ガスを吸収しないように容器に保存する(第1図A)。または自動ビューレット付き試薬ビンに入れ、空気の出入口には、ソーダライムを詰めた管を取り付けて保存する。

硫酸銅含有硫酸溶液：硫酸銅溶液(10%)をつくり、この液に等量の硫酸を加え硫酸について1+1の濃度とする。

N/20 塩酸標準溶液：3.2重炭酸イオンの項に同じ。

6.3 操 作

検水の一定量(10~100ml)を正確に、内容積約300mlの分解ビン(第1図A)に空気になるべくふれないように静かにいれる。あらかじめ分解ビンに精製した亜鉛粒5gを入れておく。N/20 水酸化バリウム標準溶液30mlを正確に、できるだけ素早く図の右側に示した容器(B)の3本の細管に約半分位入れる。残りの溶液は下の広い部分に入れる。左右二つの器をゴム管で連絡したのち、10mlの硫酸溶液を注射器で分解ビンへ注入する。発生した水素ガスは検水中の炭酸ガスを伴ってN/20 水酸化バリウム標準溶液に入り、炭酸ガスは炭酸バリウムをつくり沈殿する。この炭酸ガス追い出しは約20分で終る。右側容器の各部分を少量の炭酸を含まない水で洗って外側容器中にすべて集め、残存するN/20 水酸化バリウム標準溶液をフェノールフタレインの数滴でピンク色に着色させ、N/20 塩酸標準溶液で滴定する。

6.4 計 算

全炭酸(CO₂)mg/ℓ

$$= 1.1 \times f \times (A - C) \times \frac{1000}{a}$$

a : 検水(ml)

A : N/20 塩酸標準溶液の白実験値(ml)

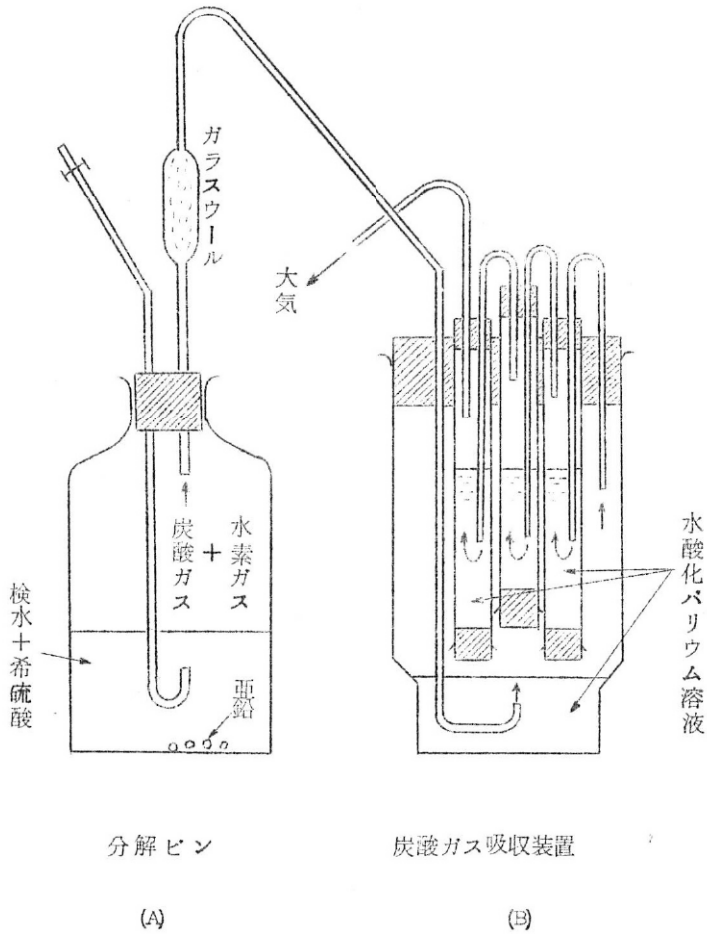
C : 検水a ml に対してN/20 水酸化バリウム標準溶液を中和するために要したN/20 塩酸標準溶液の滴定量(ml)

f : N/20 塩酸標準溶液の力価

備考) 全炭酸は本法のほか滴定によって求めた重炭酸、遊離炭酸、炭酸各イオンの量から計算により求めることができるが、これは含有される他の弱酸イオンも

(第 1 図)

全 炭 酸 測 定 装 置



含むため滴定法から計算した炭酸物質の量は過大になる傾向があり，その値は真の値の1.2～2.5倍と報告されている。

7. 塩素イオン (Cl^-)

7.1 要 旨

モール氏法により硝酸銀溶液で滴定する。このとき検水中の塩素のほか臭素，ヨウ素も同時に硝酸銀と化合物となって沈殿する。一般に塩素が大部分のため測定結果は塩素として換算して表わすことが多い。

7.2 試 薬

クロム酸カリウム溶液 (10%) : クロム酸カリウム (K_2CrO_4) 10g を水100ml に溶かす。

N/10硝酸銀標準溶液 : 硝酸銀 ($AgNO_3$) 16.989g をメスフラスコ1ℓにとり水で全量を1ℓとする。この溶液の力価はN/10塩化ナトリウム標準溶液によって標定する。

7.3 操 作

検水の一定量 (5～50ml) を磁製ビーカーまたは三角フラスコに正確にとり，クロム酸カリウム溶液 (10%) を1～2滴加えてオレンジ色に着色させ，ふりまぜながらN/10硝酸銀標準溶液で赤カツ色の沈殿が生ずるまで滴定する。

7.4 計 算

$$\text{塩素 } (Cl^-) \text{ mg/ℓ} \\ = 3.545 \times f \times b \times \frac{1000}{a}$$

a : 検水 (ml)

b : N/10硝酸銀標準溶液使用量 (ml)

f : N/10硝酸銀標準溶液の力価

注1) 検水が酸性の場合生成するクロム酸銀が溶けて終点が不明になるので炭酸カルシウムを加えて中和する。またアルカリ性の場合はいったん酸性にして前記の操作を行なう。

注2) 可溶性の有機物により着色した検水の場合は滴定が困難になるので，有機物を適当な方法で除いたのちに滴定する。

注3) 硫化水素を含む場合はあらかじめ酸性 (0.04N) にして煮沸する。または炭酸カドミウム乳液で除去する。

8. 臭素イオン (Br^-) とヨウ素イオン (I^-)

8.1 要 旨

天然ガス付随水は一般に臭素とヨウ素が海水に比較して濃縮されている。臭素イオンとヨウ素イオンの定量は一般に酸化法によって行なわれる。

酸化法は次亜塩素酸ナトリウムにより、それぞれ臭素酸イオンおよびヨウ素酸イオンに酸化し過剰の次亜塩素酸はギ酸ナトリウムで分解し、生成した臭素酸イオン、ヨウ素酸イオンをヨウ素滴定法により定量すれば、臭素イオンとヨウ素イオンの全量が求められる。pH を 2 以下にして次亜塩素酸ナトリウムで酸化すれば、ヨウ素イオンはヨウ素酸イオンまで酸化されるが臭素イオンは遊離の臭素までしか酸化されない。したがって煮沸して臭素を追い出したのち、前と同様に滴定すればヨウ素イオンの量が求められる。また臭素イオンの量はヨウ素イオンの量との差から求められる。

8.2 試 薬

次亜塩素酸ナトリウム溶液 (1 N) : 商品名アンチホルミン

炭酸カルシウム粉末

ギ酸ナトリウム溶液 (50 %) : ギ酸ナトリウム (HCOONa) 50 g を水 100 ml に溶かす。

ヨウ化カリウム

N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液 : N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液 50 ml をメスプラスコ 500 ml にとり、水で全量を 500 ml とする。

デン粉溶液 : 溶性デン粉 1 g を 100 ml の水に溶かし煮沸したのち、2 N 塩酸 3 ml を加えておく。

8.3 操 作

8.3.1 臭素イオンとヨウ素イオン ($\text{Br}^- + \text{I}^-$)

検水の一定量 (10 ~ 50 ml) を正確にとり、次亜塩素酸ナトリウム溶液 5 ml を加え、ついで炭酸カルシウム粉末を約 1 g 加えて約 10 ~ 20 分間加熱し塩素ガスを追い出したのち、ギ酸ナトリウム溶液を 2 ml 加え再び約 5 分間加熱し口過する。冷却後塩酸 (1 + 1) 10 ml , ヨウ化カリウム約 1 g を加えて、N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で淡黄色になるまで滴定し、デン粉溶液 1 ml を加え、無色になるまで滴定する (b ml)。この滴定値は臭素イオン、ヨウ素イオンの合計である。

8.3.2 ヨウ素イオン (I^-)

検水の一定量(10～50 ml)を正確にとり、塩酸(1+1)約2 mlを加え、次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え10～20分間加熱して、臭素を追い出し、ギ酸ナトリウム溶液を加え再び加熱し、冷却後塩酸(1+1)5 ml、ヨウ化カリウム約1 gを加えてN/100チオ硫酸ナトリウム標準溶液でデンプン溶液を指示薬として滴定する(Cml)。

8.4 計 算

臭素(Br^-)mg/l

$$= 0.1332 \times f \times (b - C) \times \frac{1000}{a}$$

ヨウ素(I^-)mg/l

$$= 0.2115 \times f \times C \times \frac{1000}{a}$$

a : 検水 (ml)

b : N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液使用量(ml) ($\text{Br}^- + \text{I}^-$)

C : N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液使用量(ml) (I^-)

f : N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液の力価

注1) 本操作は必ず空試験値を求めて補正しなければならない。

注2) 炭酸カルシウムの他に重リン酸カリウム溶液(50%)を用いる場合もある。

注3) 第二鉄(Fe^{3+})もヨウ素(I_2)を遊離させるが一般に微量のため無視してもよい。多量に存在する場合はフッ化カリウムを少量加えることにより影響をなくすることができる。

注4) 有機物が多量に存在する場合は過大となるので除いてから分析を行なう。

注5) 臭素、ヨウ素イオンの含有量が少ない場合(0.5 mg/l 以下)は、検水を炭酸ナトリウムでアルカリ性にして濃縮する。

9. 亜硝酸イオン(NO_2^-)

9.1 要 旨

検水中の亜硝酸イオンの定量には Griess Romijn 試薬を加え、生じたアゾ色素の赤紫色を比色する。

9.2 試 薬

亜硝酸標準溶液：105～110℃で約4時間乾燥した亜硝酸ナトリウム(NaNO_2) 1.50 g を水に溶かし、メスフラスコ1 l に入れ全量を1 l とする。標準溶液は使用の都度、前記標準溶液を100倍にうすめて用いる(1 ml = NO_2^- 0.01 mg)。

Griess Romijn 試薬(G. R. 試薬)：酒石酸8.9 g，スルファニル酸1 g，

α -ナフチルアミン 0.1 g をまず酒石酸を乳鉢でこまかい粉末とし、他の二試薬を加えて、ていどにすり合わせる。カツ色試薬ビンに入れ密栓して暗所に保存する。

エチルアルコール(99.5容量%) :

9.3 操 作

検水の一定量(10 ml)を比色管にとり、G. R. 試薬 60 mg を加え、よくふりませ 30°C に加温してから 15 分後に 1 cm セルに移して、生じた赤紫色を 517 m μ フィルターで吸光度をはかる。

亜硝酸イオン濃度が 0.2 mg/l 以上のときは、G. R. 試薬 60 mg を加えよくふりませ 30°C に加温してからエチルアルコール 5 ml を加え、ふりませて 15 分後にアゾ色素の赤紫色を 532 m μ フィルターで吸光度をはかる。それぞれあらかじめ作っておいた検量線によって亜硝酸イオン(NO_2^-)の含有量を求める。

注 1) アルコールを加えるのは亜硝酸イオン約 0.3 mg/l 以上の場合にアゾ色素の析出するのを防ぐためである。

注 2) アルコールを加えると吸収極大は長波長側に移る。

注 3) G. R. 試薬とアルコールの加える順序を逆にすると最大着色度に達しない。

10. 硫酸イオン(SO_4^{2-})

10.1 要 旨

ガス付随水は一般に硫酸は少ないから比色法が便利である。これは検水にクロム酸バリウムの酸懸濁液を加えて、硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈殿させる。つぎにカルシウムイオンを含むアンモニア水とアルコールを加えて過剰のクロム酸バリウムを完全に析出させる。沈殿を分離して、硫酸イオンと置換したクロム酸イオンを 370 m μ の波長で吸光度を測定し、20~100 mg/l 硫酸イオンを定量する。

20 mg/l 以下の硫酸イオンを含む検水については、過剰のバリウムを沈殿分離した口液にジフェニルカルバチドと塩酸を加えて発色させ 545 m μ 附近の波長で吸光度を測定し、0.3~20 mg/l の硫酸イオンを定量する。

本法の精度は 20 mg/l 以下のものについては ± 0.2 mg/l、20~100 mg/l については 1% の誤差で定量できる。

10.2 試 薬

クロム酸バリウム酸懸濁液：精製したクロム酸バリウム 2.5 g を酢酸について 0.5 N、塩酸について 0.01 N の混合溶液 200 ml (1 N 酢酸 100 ml と N/50 塩酸 100

ml の混合溶液)を加えてよくふりまぜて懸濁液 (pH 2.35)をつくり,ポリエチレン製試薬ビンに密栓し,保存する。

カルシウムを含むアンモニア水:塩化カルシウム($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1.85 g を蒸留したアンモニア水(6 N) 500 ml に溶解し(1 mg Ca^{2+}/ml) ,ポリエチレン製試薬ビンに密栓し保存する。

硫酸イオン標準溶液:硫酸カリウム(K_2SO_4) を電気炉で,低温から徐々に温度を上げて800℃にし,恒量になるまで加熱する。その1.815 g を正確にとり水に溶かし,メスフラスコ1ℓに入れ,水で全量を1ℓとする。この溶液1 ml は,硫酸イオン(SO_4^{2-}) 1 mg を含むから通常100倍にうすめて使用する(1 ml = 0.01 mg SO_4^{2-})

ジフェニルカルバチド溶液:ジフェニルカルバチド[($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}$) $_2\text{CO}$]1 g をエチルアルコール(95容量%) 100 ml に溶かし,安定剤として塩酸(1 N) 1 ml を加え,カツ色ビン中に保存する。この試薬は約2週間安定である。

注) クロム酸バリウムの精製法:クロム酸カリウム(K_2CrO_4) 8 g を水約800 ml に溶かし,70~80℃に加温する。これに塩化バリウム($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 10 g を水約100 ml に溶かしてあたためた溶液を上澄み液の黄色がほとんどなくなるまで徐々に滴加してクロム酸バリウムの沈殿を作る。

この沈殿を温水約500 ml で2~3回デカンテーションで洗浄したのち,さらにこの沈殿を冷水で2~3回遠心分離洗浄する。つぎにこの沈殿に塩酸(2 N) 100 ml を加え,あたためて溶かし(不溶性物質があればろ過する), これに水を加えて約700 ml とし,70~80℃に加温してアンモニア水(2 N) 約110 ml をブロムチモールブルー指示薬の変色点(母液の一部で試験)まで徐々に加えてクロム酸バリウムを再沈殿させる。この沈殿を前と同様に操作してよく洗浄する。これを105~110℃に約1時間乾燥してから,メノウ乳パチで細粉化して,広口試薬ビンに入れて保存する。

10.3 操 作

10.3.1 一般定量法

硫酸イオンを含む検水 5 ml を沈殿管にとり,これにクロム酸バリウム-酸懸濁液 2 ml を加えて(使用の都度よくふりまぜて均一にさせた溶液をホールピペットですばやくとる)を加えて混ぜ,2~3分間放置する。つぎにカルシウムを含むアンモニア水の上澄み液をスポイト式ピペットで静かに0.5 ml を加えてふりまぜたのち,更

にエチルアルコール（95容量%）5 ml を加えて約1分間ふりませ、水道水中に沈殿管を浸して約10分間放置する。つぎにこれを遠心分離機にかけ、上澄み液の黄色が濃いときは（20 mg/l 以上の硫酸イオン）、この一部を波長370 mμにおいて10 mm セルで吸光度をはかる。硫酸イオン濃度が20 mg/l 未満のときは、遠心分離した上澄み液をガラスろ過器でゆるく吸引口過し、口液にジフェニルカルバチド溶液1 mlと塩酸（6 N）0.7 ml を加えてふりませで発色させる。5分後に545 mμ付近で5 mmのセルを用いて吸光度をはかり、あらかじめ作っておいた検量線によって硫酸イオンの含有量（mg/l）を求める。

注1）懸濁液の液温が20～30℃でないと、 SO_4^{2-} 100 mg/l まで定量できない。

注2）平置式光電光度計では545 mμ付近のフィルターは532，562 mμしかない。感度は562 mμの方がよい。

注3）検量線の作り方：硫酸イオン標準溶液で0.5～20 mg/l 溶液の各濃度のもの5 ml について本操作によって各溶液の吸光度をはかる。各溶液の硫酸イオン濃度と吸光度の関係をグラフ用紙にあらわす。

なおクロム酸バリウムの固体試薬を新しく作り直すときは検量線も作り直す必要がある。

10.3.2 簡易定量法

検水10 ml をウケナ氏比色管にとり、これにクロム酸バリウム-酸懸濁液（使用のたびによくふりませる）4 ml を加えてふりませ2～3分間放置する。つぎにカルシウムを含むアンモニア水1 ml を加えてふりませ、更にアルコール（95容量%）10 ml を加えて約1分間ふりませる。約10分間放置して5種Cの乾燥口紙を用いて口過し、初めの10 ml を捨て、あとの口液から10 ml をホールピペットであらかじめ洗浄乾燥してある別のウケナ氏比色管に入れ、ジフェニルカルバチド溶液1 mlと塩酸（6 N）0.7 ml を加えて発色させ、一般定量法（3.1）の操作に準じて硫酸イオンの含有量（mg/l）を求める。

硫酸イオンが20 mg/l 以上のときは、クロム酸イオン（ CrO_4^{2-} ）の黄色を一般定量法（3.1）の操作に準じて吸光度をはかり、硫酸イオン含有量（mg/l）を求める。

備考1）妨害イオン：硝酸イオン，炭酸イオン，重炭酸イオンは，それぞれ50 mg/l

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

リン酸イオン(PO_4^{3-} として)は $1 \text{ mg}/\ell$ でも吸光度約 0.07 の正誤差を与える。

リン酸イオンを含む場合には、検水 5 ml に塩化カルシウム溶液(0.2 N) 1 ml および水酸化ナトリウム溶液(0.24 N)と炭酸ナトリウム溶液(0.24 N)の等量混合液 1 ml を加えて 10 分間放置後遠心分離し、その口液を塩酸(0.05 N)で中和したのち、水浴中で 10 分間加熱して炭酸ガスを除去する。冷却後 1.9 ml にろすめ、その 5 ml をとり検液とする。

備考 2) 硫酸イオン $300 \text{ mg}/\ell$ 以上の場合は硫酸バリウムとして重量法で求める。

11. 硫化水素(H_2S)

11.1 要 旨

酢酸カドミウムを硫化水素を含む検水に加えると黄色の硫化カドミウムの沈殿を生ずる。これをろ過し、沈殿に一定量のヨウ素溶液と塩酸を加え、過剰のヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

11.2 試 薬

酢酸カドミウム溶液：酢酸カドミウム $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ 5 g を酢酸 30 ml に溶かし、水を加えて全量を 100 ml とする。

N/50ヨウ素標準溶液：ヨウ化カリウム(KI) 4 g を 40 ml の水に溶かし、ヨウ素 2.54 g を加え、更に水 100 ml を加えよくふりまぜ水で 1ℓ とする。これをカブ色ビンに保存する。

N/50チオ硫酸ナトリウム標準溶液：N/10チオ硫酸ナトリウム標準溶液 100 ml をメスフラスコ 500 ml にとり、水を加えて全量を 500 ml とする。

デン粉溶液(1%)：8.2 臭素とヨウ素の項に同じ。

11.3 操 作

検水を共栓付試料ビン(容量 100 ml)に静かにとり、直ちに酢酸カドミウム溶液 $2 \sim 5 \text{ ml}$ を加え、密栓してよくふりまぜ一夜間放置すると硫化カドミウムが沈殿する。これをろ過し酢酸(1%)でよく洗浄する。口紙は沈殿とともに 200 ml の共栓付三角フラスコに入れ、水約 50 ml 、N/50ヨウ素標準溶液 10 ml および塩酸 5 ml

を加えて直ちに密セシてよくふりまぜる。約10分間放置した後、デン粉溶液を加え過剰のヨウ素をN/50チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、青色の消失する点を終点とする。別に同容のN/50ヨウ素標準溶液および塩酸をとり、N/50チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し空試験を行ない、本操作の滴定値より差引く。

11. 4 計 算

硫化水素 (H_2S) mg/ℓ

$$= (C - b) \times 0.3408 \times f \times \frac{1000}{(a - 1)}$$

a : 検水 (ml)

b : N/50チオ硫酸ナトリウム標準溶液使用量 (ml)

C : N/50ヨウ素標準溶液使用量 (ml)

f : N/50ヨウ素標準溶液の力価

注1) 検水が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 (20%) 2 ~ 5 ml を加えて弱酸性とする。

注2) 始め予備試験として検水100 ~ 200 ml をとり、酢酸で弱酸性としてデン粉溶液を加えN/50ヨウ素標準溶液で滴定して消費した量を求めておくと、N/50ヨウ素標準溶液の必要量がわかる。

12. 第一鉄イオンと全鉄 (Fe^{2+} , Total Fe)

鉄は還元性の状態では2価のイオンとして水中に存在し、この化合物は比較的溶解度が大きい。2価の鉄イオンは、空気に触れるなど酸化性状態では3価のイオンに酸化され、溶解度の小さい水酸化鉄となって沈殿する。もち論3価の鉄イオンも酸性水中では溶解状態で存在する。また鉄バクテリアの繁殖によって、水中の鉄の性状は変化する。一般的にいて、水中に存在する鉄は、溶存状態、コロイド状態、キレート状態、錯化状態あるいは比較的大きい粒子として懸濁状態などで存在する可能性がある。一方結合状態も、2価イオン、3価イオンあるいは混合状態で存在することがある。

したがって厳密に水中の各種形態の鉄を定量することは不可能に近く、また鉄の形態は変化しやすいから、採水後できるだけすみやかに試験を行なうことが望ましい。

12. 1. 要 旨

鉄の定量にはチオンアン酸法、ニトロソR塩法、オキシソ法およびオーフェナントロリン法などがあるが、オーフェナントロリン法は $\alpha\alpha'$ ジピリジルより感度がよくpHによる影響も少ないオーフェナントロリンを用いて鉄(II)-オーフェナントロリン錯化合

物の赤褐色を測定する方法で、全鉄、第一鉄イオンおよび溶存鉄イオンなどを求めることができる。

12. 2 試 薬

o-フェナントロリン溶液：塩酸 o-フェナントロリン ($C_{12}H_8N_2 \cdot HCl$) 1.2 g を水 1 ℓ に溶かす。または o-フェナントロリン一水塩 ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) 1 g をエチルアルコール (95 容量%) 100 ml に溶かし、水で 1 ℓ にろすめる。

緩衝液：1 M 酢酸〔酢酸 (CH_3COOH) 28.85 ml に水を加えて 500 ml とする〕500 ml と 1 M 酢酸ナトリウム溶液〔酢酸ナトリウム ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) 68.05 g を水に溶かし、水で全量を 500 ml とする〕500 ml とをまぜる。pH は 4.6 である。

第一鉄イオン標準溶液：硫酸第一鉄アンモニウム [$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$] 7.02 g を正確にはかりとり水に溶かし、塩酸 (1+1) 2 ml を加え、メスフラスコ 1 ℓ に入れ、水で全量を 1 ℓ とする。使用に際しては 100 倍にろすめる。この溶液 1 ml は第一鉄イオン (Fe^{2+}) 0.01 mg を含む。

12. 3 操 作

12.3.1 全鉄 (Total Fe)

検水 50 ml を正確に 100 ml のビーカーにとり、塩酸 1 ml を加えて 5 分間静かに煮沸する。冷却後アンモニア水 (5 N) 2 ml を加えて 1 部中和したのち水で全量を 50 ml とする。これに塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 0.5 ml を加えて第二鉄イオンを還元する。ついて緩衝液 2.5 ml を加え pH を 4 付近に調節したのち o-フェナントロリン溶液 2.5 ml を加える。30 分間放置後 20 mm のセルにとり、光電光度計を用い 510 mμ 付近の波長で吸光度をはかり、検量線により全鉄量を求める。

12.3.2 第一鉄イオン (Fe^{2+})

検水 20 ml を正確に比色管 (容量 30 ml) にとり塩酸 0.5 ml を加えて加熱し、5 分間静かに煮沸する。冷却後 o-フェナントロリン溶液 1 ml を加え、アンモニア水 (5 N) を 1 滴ずつ加え、コンゴレッド紙が赤変する点まで中和したのち緩衝液 1 ml を加え、水で全量を 30 ml とし、30 分間放置後に呈する赤みのだいたい色を、別に第一鉄イオン標準溶液の適量をとって、全鉄と同様に操作して 30 分後に呈する赤みのだいたい色と比色する。(この操作は試料採取後直ちに行なう)

注) 検量線のつくり方

第一鉄イオン標準溶液で $0.1 \sim 5 \text{ mg/l}$ の各濃度のものをつくり、各液 5.0 mL に塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (1.0%) 0.5 mL 、緩衝溶液 2.5 mL および α -フェナントロリン溶液 2.5 mL を加え 30 分間放置後 $5.10 \text{ m}\mu$ 付近の吸光度を測定し、第一鉄イオン濃度と吸光度の関係直線をつくる。

備考 1) 溶存鉄イオンおよび第一鉄イオンの測定は採取地において直ちに行なうものであるから、特に地下水試料の場合には地下に存在している状態に近い水中の鉄の各形態が測定できる。すなわち溶存鉄イオンから第一鉄イオンを差引いたものが第二鉄イオン (Fe^{3+})、更に全鉄から溶存鉄イオンを差引くことによって、遊離イオン状でないコロイド状、酸化物、または有機物で保護された状態などで存在している各形態の鉄の総量が求められる。

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

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

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

備考 5) 妨害イオン: 鉄イオンの 10 倍量の銅、コバルト、クロム、亜鉛の各イオンおよびニッケルイオン 2 mg/l は妨害する。ビスマス、銀、カドミウム、水銀などの各イオンは、 α -フェナントロリンと沈殿を生成するので存在しないほうがよい。シアンイオンと多量のリン酸イオンは妨害となる。

13. アンモニウムイオン (NH_4^+)

13.1 要 旨

天然ガス付随水は鉄、有機物などを含み直接法による比色は困難であるため、空気蒸留法によって他のイオンと分離する。

$\text{pH } 1.0 \sim 1.2$ 、約 60°C の温度で約 1 時間通気するとアンモニアは完全に追い出される。この場合炭酸カリウム溶液を加える。空気に伴なわれて出てくるアンモニアは硫酸溶液に吸収させ、この液の一部をとりネスラー試薬を加えて発色させ光電光度計を用

いて定量する。

13. 2 試 薬

ネスラー試薬：ヨウ化カリウム (KI) 5 g を水 5 ml に溶かし、これに塩化第二水銀 (HgCl_2) 2.5 g を熱水 10 ml に溶かした溶液を少量ずつ加えてよくふりまぜ、生じた沈殿の一部が溶けずに残る程度としたのも放冷する。つぎにこれに水酸化カリウム 1.5 g を水 30 ml に溶かした溶液を加え、水を加えて全量を 100 ml とする。更に上記の塩化第二水銀溶液 0.5 ml を加えてふり、遠心分離して上澄み液を用いる。

また塩化第二水銀の代りにヨウ化第二水銀を用いる。5 g のヨウ化カリウム (KI) を 5 ml の水に溶かし、これにヨウ化第二水銀 (HgI_2) 1 g を加えてよくふりまぜ完全に溶かしてから、水酸化カリウム 2.5 g を 20 ml の水に溶かした溶液を加え、更に 75 ml の水を加えてよくふりまぜ 12 時間以上放置して上澄み液を用いる。この試薬はカツ色ビンに密セシて保存する。保存期間は 1 ヶ月である。

炭酸カリウム飽和溶液

N/10 硫酸標準溶液

N/10 水酸化ナトリウム標準溶液

アンモニウムイオン標準溶液：塩化アンモニウム (NH_4Cl) を 110°C で乾燥し、その 0.2970 g を 1 l のメスフラスコにとり、水で全量を 1 l とする。この溶液 1 ml は、アンモニウムイオン (NH_4^+) 0.1 mg に相当する。

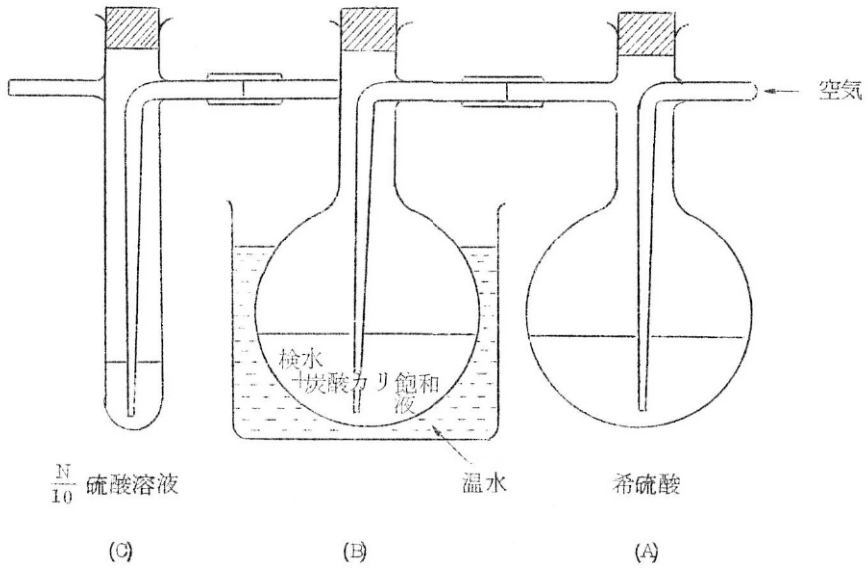
13. 3 操 作

アンモニア空気蒸留装置は空気の導入側に吸収フラスコ (A)、蒸留フラスコ (B) 吸収管 (C) を互いに連結する。(第 2 図)

(A) には硫酸 (1+100) 20~50 ml を入れ空気中のアンモニアを除き、(B) には検水の一定量 5~20 ml を正確にとり、同量の炭酸カリウム飽和溶液を入れる。(C) は N/10 硫酸 1~2 ml を入れて、おのおのの容器をゴム管で連結する。蒸留フラスコは約 60°C に保ちながら、アスピレーターで毎分約 100 ml の通気量で 60~90 分吸引し蒸留する。検水中のアンモニアは空気と共に追い出されて吸収管中の硫酸にアンモニアは定量的に吸収される。これを水で洗い出し N/10 水酸化ナトリウム標準溶液で中和し比色管中に一定量とし、ネスラー試薬 0.5 ml を加えて発色させる。20 分後に 460 m μ フィルターを用いて光電光度計で吸光度を測定し、あらかじめ同様に操作した標準線から定量する。

(第 2 図)

アムモニウム空気蒸留装置



注 1) この装置によると (B) と (C) を互に直列に連結すると 2 ~ 10 個くらい一度に蒸留ができる。

注 2) 検水中のアンモニウムイオンが 5 mg/l 以上のときは適当に分液して比色する。

注 3) $N/10$ 硫酸標準溶液の貯蔵はアンモニアを吸収しやすいため特に注意を要する。

注 4) 本法は直接法に比較して妨害イオンからの分離, 着色水などに利点がある。

14. ナトリウムイオン (Na^+)

14. 1 要 旨

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

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

14. 2 試薬および装置（測定条件）

塩化ナトリウム標準溶液：標準塩化ナトリウム (NaCl) を $500 \sim 650^\circ\text{C}$ に加熱乾燥して、 2.5417 g を正確にはかりとり、水 1ℓ に溶かすと Na^+ $1,000\text{ mg}/\ell$ 溶液ができる。この溶液を用いて $1 \sim 10\text{ mg}/\ell$ の溶液および $10 \sim 100\text{ mg}/\ell$ の溶液をつくりポリエチレン製試薬ビンに保存する。

炎光分析装置は日立製分光光電光度計 EPU型に炎光装置をつけて使用する。スリット幅は 0.1 mm ，燃料圧は酸素 $0.8\text{ Kg}/\text{cm}^2$ ，水素 $0.2\text{ Kg}/\text{cm}^2$ で燃焼する。分析線の波長は $589\text{ m}\mu$ ，アンチモンセシウム光電管を使用する。

14. 3 操 作

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

注) 標準溶液を用いて $10\text{ mg}/\ell$ を 100% とした検量線 (第3図) と $100\text{ mg}/\ell$ を 100% とした検量線 (第4図) をつくり、これら2つの検量線を用いて定量する。

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

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

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

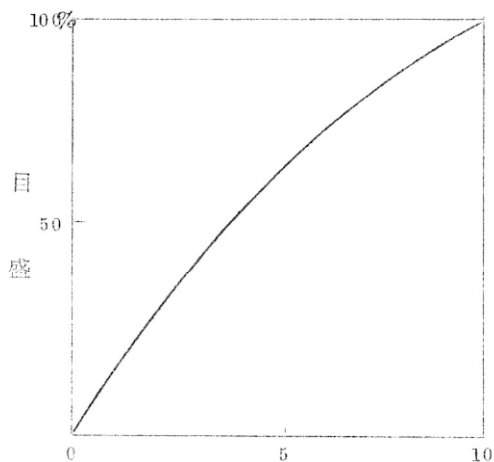
備考4) 干渉物質の障害作用は一般に検水をろすめることにより減少する。

備考5) 硫酸イオン (SO_4^{2-}) として $250\text{ mg}/\ell$ まで共存しても $100\text{ mg}/\ell$ を 100% とした検量線 (第4図) には影響がない。

第3図 ナトリウム検量線の一例

(10mg/ℓ の場合)

O₂ …… 0.8 Kg/cm² 波長目盛 589mμ
 H₂ …… 0.2 Kg/cm² スリット幅 0.1mm

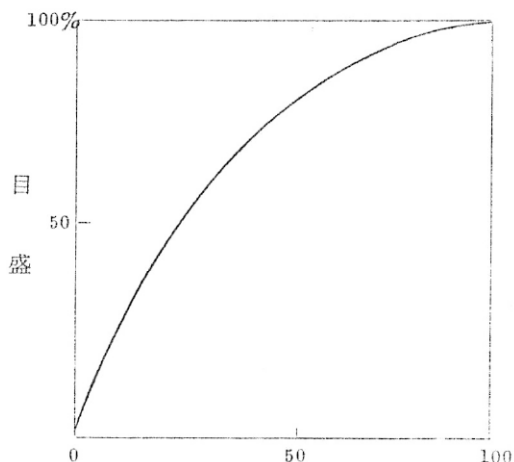


Na⁺ (mg/ℓ)

第4図 ナトリウム検量線の一例

(100mg/ℓ の場合)

O₂ …… 0.8 Kg/cm² 波長目盛 589mμ
 H₂ …… 0.2 Kg/cm² スリット幅 0.1mm



Na⁺ (mg/ℓ)

15. カリウムイオン (K⁺)

15. 1 要 旨

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

15. 2. 試 薬

カリウム標準溶液：特級塩化カリウム (KCl) を600°Cで加熱，放冷後1.906gを正確にはかりとり，水1ℓに溶かすとK⁺ 1.000mg/ℓ 溶液ができる。この溶液を使用して，14.2のナトリウムイオン標準溶液と同じ濃度の標準溶液列をつくる。

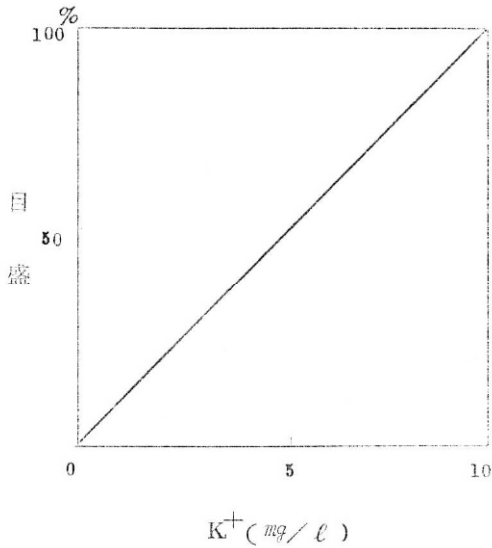
15. 3 操 作

ナトリウムイオン測定法と同様に操作する。

第5図 カリウムイオン検量線の一例

(10 mg/ℓ の場合)

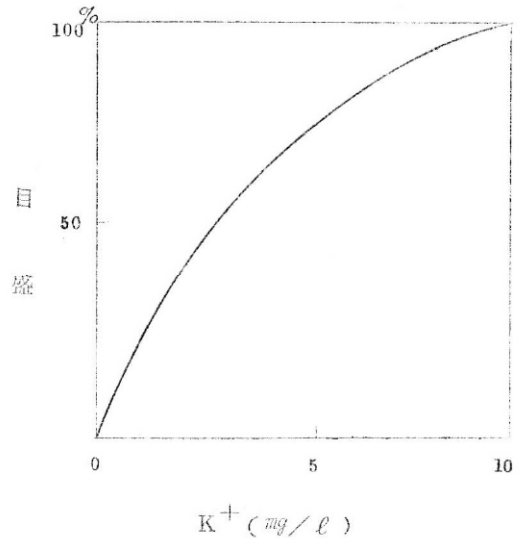
O₂ 0.8 Kg/cm² 波長目盛 768 mμ
 H₂ 0.2 Kg/cm² スリット幅 0.1 mm



第6図 カリウムイオン検量線の一例

(100 mg/ℓ の場合)

O₂ 0.8 Kg/cm² 波長目盛 768 mμ
 H₂ 0.2 Kg/cm² スリット幅 0.1 mm



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

16. カルシウムイオン (Ca²⁺)

16.1 要 旨

カルシウムイオンの定量は 2-オキシ-1-(2'-オキシ-4'-スルホ-1'-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸を指示薬とし、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) 標準液で直接滴定する方法である。

16.2 試 薬

緩衝液 (pH12) : 水酸化カリウム 450 g を水 1 ℓ に溶解する。

シアン化カリウム溶液 (5%)

トリエタノールアミン溶液 (1+3)

M/100 EDTA標準溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム〔(CH₂COO)₂N·CH₂·CH₂·N(CH₂COO)₂H₂Na₂·2H₂O〕4gを水に溶かし、1ℓのメスフラスコに入れ、水で全量を1ℓとする。この溶液の力価は、つぎのようにして標定する。M/100 塩化カルシウム標準溶液25mℓを200mℓの三角フラスコにとり、水を加えて50mℓとし水酸化カリウム溶液4mℓを加え、よくふりまぜてシアン化カリウム溶液(10%)および塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%)をおのおの約0.3mℓを加えてかきまぜる。これに約0.1gのNN指示薬を加え、この溶液で青色となる点まで滴定する。

$$f = \frac{2.5}{x} \quad x: M/100 \text{ EDTA 標準溶液}(m\ell) \quad f: M/100 \text{ EDTA 標準溶液の力価}$$

M/100 塩化カルシウム標準溶液：純炭酸カルシウム1.0009gをはかりとり、少量の塩酸に溶かし完全に溶けたのち1ℓのメスフラスコに入れ、水を加え全量を1ℓとする。

2-オキシ-1-(2'-オキシ-4'-スルホ-1'-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸(商品名ドータイトNN=以下NN指示薬と略す)：通常希釈粉末〔硫酸ナトリウム(無水)と均一になるまでよくすりつぶしてあるもの〕を用いる。しかし長期間にはしだいに色素濃度が低下するので、湿気に注意し冷暗所に保存する。保証期間(製造後1ケ年)を過ぎ変色点のはっきりしない場合は適当に増量(10~20%)して用いればよい場合もある。また粒度のあらい粉末であるから加える量を正確に規定する必要のある場合は微粉末とした方がよい。しかし保存性が悪くなる。

1.6.3 操 作

検水の一定量(10~50mℓ)を正確にビーカーにとり、シアン化カリウム溶液(5%)を1~2mℓ、トリエタノールアミン(1+3)1~2mℓを加えてよくふりまぜたのち、緩衝液4mℓを加え、pHを1.3以上に調節後、NN指示薬を加えM/100 EDTA標準溶液で滴定を行ない、赤色から青色に変化する点を終点とする。

1.6.4 計 算

$$\begin{aligned} & \text{カルシウムイオン}(Ca^{2+}) \text{ } mg/\ell \\ & = 0.4008 \times f \times b \times \frac{1000}{a} \end{aligned}$$

a : 検水(mℓ)

b : M/100 EDTA標準溶液使用量(mℓ)

f : M/100 EDTA標準溶液の力価

注) シアン化カリウム溶液, トリエタノールアミン溶液はマスティング剤として加える
(Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} など)。

17. マグネシウムイオン (Mg^{2+})

17.1 要 旨

エリオクロムブラックT,あるいはチモールフタレインコンプレキソンを指示薬としてEDTA滴定法によって定量する。この場合マグネシウムだけでなくカルシウムも含量として滴定されるので16.3によって得たカルシウムの滴定量を差引いてマグネシウム量を求める。

17.2 試 薬

緩衝液 (pH 10) : 塩化アンモニウム 67.5 g およびアンモニア水 570 ml に水を加えて 1 l とする。

塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) : 塩酸ヒドロキシルアミン 50 g を水に溶かし 500 ml とする。

トリエタノールアミン (1+3)

シアン化カリウム溶液 (5%) : シアン化カリウム 25 g を水に溶かし 500 ml とし, ポリエチレン製試薬ビンに保存する。

エリオクロムブラックT (EBT) : EBT 0.2 g をメチルアルコールまたはエチルアルコール 100 ml に溶かし, カツ色試薬ビンに入れ塩酸ヒドロキシルアミンの小块をつぶさずに投入しておく, この溶液は日光の直射を避けて密栓貯蔵すれば, 約3ヶ月保存できる。

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

17.3 操 作

検水 50 ml を正確にビーカーにとり, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 1 ml^{注1)}
^{注2)} トリエタノールアミン (1+3) 1 ml, シアン化カリウム溶液 (5%) 1 ml^{注3)} を加え
直ちに緩衝液 (pH10) 3~4 ml^{注4)} を加えて EBT^{注4)}あるいは TPC^{注5)}を指示薬として M/100
EDTA標準溶液で滴定する。終点の変色は EBTでは赤紫から完全に赤味のない青色,
TPCでは青色から無色あるいは淡灰色である。このときの M/100 EDTA標準溶液
の使用量より 16.3 で求めたカルシウムの使用量を差引いてマグネシウム量を求める。

17. 4 計 算

マグネシウムイオン (Mg^{2+}) mg/ℓ

$$= 0.2482 \times f \times (n_2 - n_1) \times \frac{1000}{a}$$

a : 検水 ($\text{m}\ell$)

n_1 : NNを指示薬として滴定したカルシウムに相当するM/100 EDTA標準溶液使用量 ($\text{m}\ell$)

n_2 : EBTあるいはTPCによって滴定したカルシウムとマグネシウムの含有量に相当するM/100 EDTA標準溶液使用量 ($\text{m}\ell$)

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

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

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

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

(EBT指示薬の場合)

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

18. リン(P)

18. 1 要 旨

検水を酸性にしモリブデン酸アンモニウム溶液を加えてリンモリブデン酸塩とし、これを塩化第一スズによって還元して生ずるモリブデン青を比色する。

18. 2 試 薬

モリブデン酸アンモニウム硫酸混合溶液：モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)1容と硫酸(1+1)3容をまぜ合わせる。この混合溶液は放置しておくとも自然に青変するから、あまり長時間は保存できないので分析の直前につくる。

塩化第一スズ溶液(1%)：塩化第一スズ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)1 g を塩酸10 $\text{m}\ell$ に溶かし、水で100 $\text{m}\ell$ にうすめ、2~3個の粒状金属スズを加えてカツ色ビンに保存する。有効保存期間は、冷暗所で約30日間である。

リン標準溶液： 110℃で乾燥したリン酸一カリウム (KH_2PO_4) 0.4394 g を正確にはかりとり、少量の水に溶かし防腐剤として硫酸 3 ml を加え、100 ml のメスフラスコに入れ、水で全量を100 ml とする。この溶液 1 ml はリン (P) 1.0 mg に相当するから、使用のつど適当にうすめて用いる。

18. 3 操 作

検水 10 ml を正確に試験管 (容量 30 ml) にとり、モリブデン酸アンモニウム硫酸混合溶液 3 滴を加えよくふりまぜる。つぎに塩化第一スズ溶液 1 滴を加えふりまぜ 10 ~ 20 分間放置して発色させる。この青色を同時に処理した標準液 0.3, 0.5, 1.0 … 4.0 ml ずつを順次にとったものと比色する。例えば、リン標準液の濃度が、1 ml 中 0.05 mg に相当する場合は次の通りに算出する。

計 算 例

$$\begin{aligned} & \text{リン (P) } \text{mg}/\ell \\ & = 0.05 \times b \times \frac{1000}{a} \\ & \quad a : \text{検水 (ml)} \\ & \quad b : \text{リン標準液 (ml)} \end{aligned}$$

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

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

19. 溶存酸素 (Dissolved O_2)

19. 1 要 旨

検水中に溶存する酸素を、塩酸と大理石とによって炭酸ガスのおわをつくり、あわの中に溶存ガスを広げ散らして追い出し、このガスを水酸化ナトリウム溶液を充満したビュレット中に導き、炭酸ガスは溶かして除く。残りのガスは酸素、窒素アルゴンおよびメタンの含量となる。この混合ガスにピロガロールを注入し酸素を吸収させる。その減量容積から酸素を定量する。

19. 2 試 薬

ピロガロール溶液 (22%) : ピロガロール 22 g を 100 ml のメスフラスコにとり、水に溶かして全量を 100 ml とする。これに 1 滴の硫酸を入れておく。この 1 ml は酸素 12 ml を吸収する。

水酸化ナトリウム溶液(30%)：水酸化ナトリウム(NaOH)300gおよびロッシェル塩50gをとり、水を加えて溶かし全量を1ℓとする。

塩酸(1+1)

大理石：粒径を約0.3cmとし、希塩酸で洗い乾燥する。

19.3 操作(第7図参照)

あらかじめ容量を測定した分解ビン(A)に約0.3cm径にふんさいした大理石5gを入れて、検水を二方口注射器を用いて(A)の底から静かにあふれるまで入れセン(B)をする。上部に塩酸(1+1)をみだしコック(C)を開いたまま差し込み、塩酸をあふれさせて気ホウのないことをたしかめてコック(C)を閉じる。ついでビュレット(D)をコック(C)のゴムセンに固くはめて、これに水酸化ナトリウム溶液を水平ビン(G)から入れてビュレット(D)にみたす(このときゴム管などに気ホウのないようにする)。しかるのちビュレット上部のコック(E)を閉じる。

つぎにコック(B)をあけ、塩酸を分解ビンに注ぎ入れて大理石と反応させ炭酸ガスを発生させる。コック(C)をときどきあけ、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たしかめて、コック(C)を開いたままにする。炭酸ガスの気ホウに伴って溶存ガスはビュレットの中を上昇する。約20分位で気ホウは少なくなり容積の増加が認められなくなつてのちにコック(C)を閉める。ビュレット(D)を(B)からははずす。ビュレットの側管を下に向けて十分にふって炭酸ガスを完全に吸収させる。約10分間放置して、ビュレット(D)の内面についた水酸化ナトリウム溶液を下降させ、このときの容積を読む(a ml)。小数以下2けたのmlまで読む。この数値は普通酸素、窒素、アルゴンおよびメタンの量である。

つぎに(E)からピロガロール溶液約5mlを注意して入れる。再びビュレットをよくふって酸素を吸収させる。約10分後に減量した容積を読む(b ml)。この減量は酸素である。ビュレットのガス量を読むときは気温も同時に読む。

ビュレット中の残ガスはガス捕集管に採取し実験室に持ち帰る。主としてメタン、窒素、アルゴンなどである。

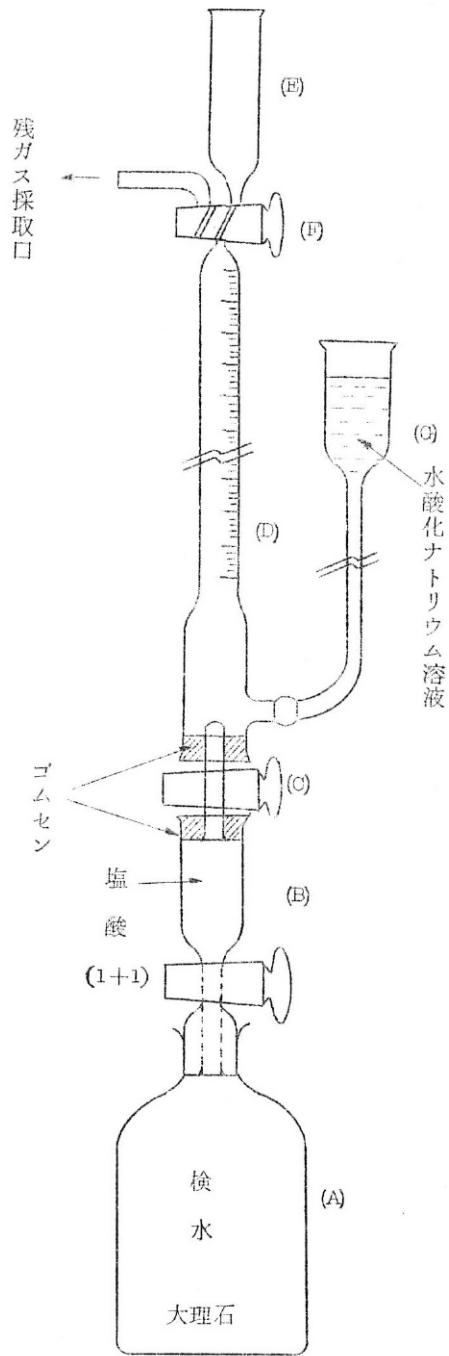
19.4 計算

溶存酸素(Dis. O₂) ml/l

$$= \left\{ \left(a \times \frac{T}{T+t_1} \times \frac{P_1}{P} \right) - \left(b \times \frac{T}{T+t_2} \times \frac{P_1}{P} \right) \right\} \times \frac{1000}{V}$$

(第 7 図)

溶存酸素測定装置



a : 全ガス量 ($m\ell$)

b : 酸素吸収後 ($m\ell$)

T : 27.3°K

t_1, t_2 : 測定時の気温 $^{\circ}\text{C}$

P : 1 気圧 760 mmHg

P_1 : 測定時の気圧 mmHg

V : 検水 ($m\ell$) , (大理石の容積 $1.9\text{ m}\ell$ を除く)

注 1) ビュレットの目盛は補正する。

注 2) 薬品などから酸素, 窒素がわずかにはいるので空実験は必ず行なう。

注 3) 分解ビンの容積は水をみたしてはかる。

注 4) 酸素の飽和量は塩分の濃度により異なる。ガス付随水は還元性が強いので、その含有量は小さい。

備考) ガス付随水の場合は、溶存酸素の他一般にアルゴン (Ar) , 窒素 (N_2) , メタン (CH_4) など溶存するガスの測定をガスクロマトなどを用いて分析し、その溶存量を算出する。

20. 過マンガン酸カリウム消費量 (KMnO_4 cons)

水中に有機物などが溶存しているとき、過マンガン酸カリウムはこれらを酸化する性質をもっている。したがって過マンガン酸カリウム消費量の多い水は、有機物の多い水であると考えられる。しかし有機物以外の亜硝酸、硫化物、第一鉄イオンなども過マンガン酸カリウムによって酸化されるので、一概に過マンガン酸カリウム消費量をもって、有機物の量とすることはできない。ガス付随水は一般に有機物が多く、したがって過マンガン酸カリウム消費量も高い値を示す。この方法は試料採取後直ちに行なうことを原則とする。

20.1.1 要 旨

塩素イオンの含有量が $30.0\text{ mg}/\ell$ 以下の検水を硫酸酸性にし、過マンガン酸カリウム溶液の一定量を加え、一定時間加熱したのち、消費された過マンガン酸カリウムを測定する。

20.1.2 試 薬

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

$\text{N}/80$ シュウ酸ナトリウム標準溶液 : 標準試薬のシュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

をあらかじめ $15.0 \sim 20.0^{\circ}\text{C}$ に $40 \sim 60$ 分間加熱し、デシケーター中で放冷したのち、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1.00% に対し 0.8375g をはかりとり、水に溶解して 1ℓ のメスフラスコに入れ、水を加えて全量を 1ℓ とする。この溶液 $1\text{m}\ell$ は KMnO_4 0.3951mg ($=0.1\text{mgO}$) に相当する。

N/80 過マンガン酸カリウム標準溶液：N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液（化学課資料 001 化学課分析法集録通則「N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液の調製」参照） $125\text{m}\ell$ を 1ℓ のメスフラスコに入れ、水を加えて全量を 1ℓ とする。力価の標定はつぎのようにして行なう。

水 $100\text{m}\ell$ を $300\text{m}\ell$ の三角フラスコにとり、これに硫酸（ $1+3$ ） $10\text{m}\ell$ を加え、つぎにビュレットを用いてこの標準溶液 $5\text{m}\ell$ を加えて沸とう水浴中にフラスコを入れ 30 分間加熱したのち、直ちに別のビュレットを用いてシュウ酸ナトリウム標準溶液で滴定する。最後の一滴で微紅色を呈する点を終点とする。更にこの溶液を用いて前回と同様な操作を繰り返し、第二回目の操作で要した $(5+x)\text{m}\ell$ から、次式により N/80 過マンガン酸カリウム標準溶液の力価 (f) を算出する。この力価は使用のつど標定する。

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

20.1.3 操 作

検水 $100\text{m}\ell$ を正確に清浄にした $300\text{m}\ell$ の三角フラスコにとり、硫酸（ $1+3$ ） $10\text{m}\ell$ と N/80 過マンガン酸カリウム標準溶液 $10\text{m}\ell$ を正確に加えて沸とう水浴中にフラスコを入れ、 30 分間加熱する。沸とう水浴中の水面は、常に検水より上部にあるようにする。

つぎにシュウ酸ナトリウム標準溶液 $10\text{m}\ell$ を正確に加え、 $6.0 \sim 8.0^{\circ}\text{C}$ に保ちながら N/80 過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定し、微紅色を呈する点を終点とする。別に同一条件で蒸留水で空試験を行なう。

空試験で使用された N/80 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量 ($b\text{m}\ell$) と検水によって使用された N/80 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量 ($n\text{m}\ell$) から、次式によって過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (mg/ℓ) を算出する。

20.1.4 計 算

過マンガン酸カリウム消費量 mg/ℓ

$$= 0.3951 \times (n-b) \times f \times \frac{1000}{a}$$

酸素消費量として求めるときは次式で算出する。

酸素消費量 mg/ℓ

$$= 0.1 \times (n - b) \times f \times \frac{1000}{a}$$

a : 検水 ($m\ell$)

f : N/80過マンガン酸カリウム標準溶液の力価

注1) 三角フラスコは使用に際してよく洗ったのち蒸留水 $100\text{ }m\ell$, 硫酸 (1+3)
 $10\text{ }m\ell$, N/80過マンガン酸カリウム標準溶液 $10\text{ }m\ell$ を加え約5分間煮沸する。

つぎにN/80シュウ酸ナトリウム標準溶液で脱色したのち再びN/80過マンガン酸カリウム標準溶液で微紅色を呈するまで滴加したものを、試験に用いる前に内容液を捨てて使用する。

注2) 検水量は沸とう水浴中で30分間反応後の残留N/80過マンガン酸カリウム標準溶液が添加量の $\frac{1}{2}$ 量以上残るように採取する。

20.2 アルカリ性酸化法

20.2.1 要 旨

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

20.2.2 試 薬

水酸化ナトリウム溶液 (25%)

N/10過マンガン酸カリウム標準溶液 : 20.1.2 酸性酸化法の項に同じ。

硫酸 (1+3) : 20.1.2 酸性酸化法の項に同じ。

硫酸マンガン溶液 : 硫酸マンガン ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$) $90\text{ }g$ を水 $200\text{ }m\ell$ に溶かし、リン酸 $17.5\text{ }m\ell$ を加え、かきまぜながら硫酸 (1+1) $350\text{ }m\ell$ を加え、冷却したのち水を加え全量を 1ℓ とする。

N/10硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 : 硫酸第一鉄アンモニウム [$FeSO_4$
(NH_4)₂ $SO_4 \cdot 6H_2O$] $39.3\text{ }g$ を煮沸して冷却した水約 $500\text{ }m\ell$ に溶かし、
(1:1)100
硫酸 $\frac{1}{\lambda}\text{ }m\ell$ を加え、煮沸して冷却した水で全量 1ℓ とする。

この力価は使用のつど、つぎのように標定する。

この溶液 10 ml を正確に 300 ml の三角フラスコにとり、水 100 ml および硫酸マンガンを 25 ml を加え、 $N/10$ 過マンガン酸カリウム標準溶液で微紅色を呈するまで滴定する。 $N/10$ 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量 ($n\text{ ml}$) から次式によって力価 (f') を算出する。

$$f' = \frac{10}{f \times n}$$

f : $N/10$ 過マンガン酸カリウム標準溶液の力価

20.2.3 操 作

検水 100 ml を正確に清浄な 300 ml の三角フラスコにとり、水酸化ナトリウム溶液 (25%) をリトマス紙が青変するまで加え、更に 2 ml を過剰に加えたのち、 $N/10$ 過マンガン酸カリウム標準溶液 10 ml を正確に加えて沸とう水浴中にフラスコを入れ、 30 分間加熱する。沸とう水浴の水面は、常に検水より上部にあるようにする。つぎにリトマス紙が赤変するまで硫酸 ($1+3$) を加えたのち硫酸マンガンを 25 ml を加え、 $N/10$ 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 10 ml を正確に加え、室温まで冷却し、 $N/10$ 過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定し、微紅色を呈する点を終点とする。別に同一条件で空試験を行なう。

空試験によって使用された $N/10$ 過マンガン酸カリウム標準溶液の量 ($b\text{ ml}$) と検水によって使用された $N/10$ 過マンガン酸カリウム標準溶液の量 ($n\text{ ml}$) から、次式によって過マンガン酸カリウム消費量 (mg/ℓ) を算出する。

20.2.4 計 算

過マンガン酸カリウム消費量 mg/ℓ

$$= 3.160 \times (n - b) \times f \times \frac{1000}{a}$$

a : 検水 (ml)

f : $N/10$ 過マンガン酸カリウム標準溶液の力価

酸素消費量として求めるときは次式で算出する。

酸素消費量 mg/ℓ

$$= 0.8 \times (n - b) \times f \times \frac{1000}{a}$$

21. メタホウ酸 (HBO_2)

21.1 要 旨

検水中の炭酸類を煮沸して除き、マンニットを少量加え、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溶液で中和滴定する。

2.1.2 試 薬

N/20水酸化ナトリウム標準溶液：水約30 ml を耐アルカリ容器にとり、水酸化ナトリウム(NaOH) 約2 g を少量ずつ加えて溶かし、密セシて1夜放置する。~~その上澄み液5 ml をとり~~、1 l のメスフラスコに入れ、炭酸を含まない水を加えて全量を1 l とする。

この溶液の力価は、つぎのようにして標定する。N/20硫酸2.5 ml を磁製ザラにとり、フェノールフタレイン混合指示薬(製法はⅢ 4.炭酸イオンの2. p 7 8 参照) 3 ~ 5 滴を加えたのち、この水酸化ナトリウム標準溶液で緑(pH 9.0) を呈するまで滴定する。ここに要した水酸化ナトリウム標準液のml 数(x)から、次式によって力価(f)を算出する。

$$f = \frac{2.5}{x}$$

N/20塩酸標準溶液：塩酸(HCl) 5 ml をとり、水を加えて1 l とする。

p-ニトロフェノール溶液：p-ニトロフェノール(4-NO₂C₆H₄ OH) 1 g をエチルアルコール(95容量%) 2.5 ml に溶かし、水を加えて100 ml とする。

フェノールフタレン指示薬：フェノールフタレン(C₂₀H₁₄O₄) 0.5 g をエチルアルコール(95容量%) 50 ml に溶かし、水を加えて100 ml とする。

マンニット

2.1.3 操 作

検水50 ml を正確にとり、1滴のp-ニトロフェノール溶液を加え、塩酸(1+4) を滴下し(黄色を消失する) 微酸性にして煮沸し炭酸類を除く。この操作は減圧で行なうとよい。

冷却後N/20水酸化ナトリウム標準溶液で黄色になるまで中和する。再びN/20塩酸標準溶液でわずかに酸性にし、1滴で黄色になるまでN/20水酸化ナトリウム標準溶液を加える。マンニットを2 g 入れ、フェノールフタレン指示薬を1 ml 加えたのち、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する。更にマンニット1 g を加え、もし微紅色が退色したら再び滴定する。別に同一条件にて空試験を行なう。

2.1.4 計 算

$$\begin{aligned} & \text{メタホウ酸(H B O }_2 \text{) } mg/l \\ & = 2.195 \times (b - c) \times f \times \frac{1000}{a} \end{aligned}$$

a : 検水 ($m\ell$)

b : $N/20$ 水酸化ナトリウム標準溶液 ($m\ell$)

c : 空試験値 ($m\ell$)

f : $N/20$ 水酸化ナトリウム標準溶液の力価

注1) 硬質ビーカーはガラス中のホウ素が溶出し空試験値が大となる。石英製ビーカーが望ましい。

注2) ホウ酸は弱酸であるため、マンニット類の多価アルコールを加えて、酸の解離を進行させる。

注3) 天然ガス付随水の着色している場合は変色点の判定が困難である。当量点は pH 7.6 であるので pH 計を使用すれば正確な値が得られる。

注4) 炭酸を追い出すときは、激しく沸とうさせるとホウ酸の一部が失われるおそれがあるので静かに行なう。

22. シリカ (SiO_2)

天然ガス付随水中には天然水と同じように各種形態のシリカすなわちイオン状シリカ、コロイド状シリカや他の物質に吸着されているシリカなどが存在する。

イオン状シリカ (通称比色シリカ) はモリブデン酸と反応し黄色のケイモリブデン酸を生成するので、これを比色で求めることができるが、コロイド状シリカおよび他の物質に吸着されているシリカなどはモリブデン酸と反応しないので重量法で求めるか、あるいは適当な処理を行なってイオン状シリカに変えてから比色法によって定量する。

22.1 イオン状シリカ (モリブデン黄法)

22.1.1 要 旨

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

22.1.2 試 薬

モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) : モリブデン酸アンモニウム [$(NH_4)_6M_{07}O_{24} \cdot 4H_2O$] $21.2g$ に水 $150m\ell$ とアンモニア水 $2.5m\ell$ を加え、煮沸して溶かし、引き続き約5分間煮沸したのち冷却し、水を加えて $200m\ell$ とする。

シリカ標準液 : 精製脱水した粉末無水ケイ酸 (SiO_2) $0.2g$ を白金ルッポにはかりとり、無水炭酸ナトリウム $3g$ を加えて融解したのち水に溶かして $200m\ell$ とする。この溶液 $1m\ell$ はシリカ $1mg$ を含有するはずであるが、その一定量を取り重

量法によりシリカを求め正確な濃度を決定したのち10倍にうすめて使用する。上記の試薬類はいずれもポリエチレン製試薬ビンに保存する。

2.2.1.3 操 作

検水50 mLを正確に100 mLのビーカーにはかりとり、硫酸(1+5)1 mL、モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)2 mLを加えてよくかきまぜ10分後に更に硫酸(1+1)1 mLを加えてかきまぜ、2分間以内に420 m μ フィルターで吸光度を測定し検量線によりシリカ量を求める。

注1) 検水中に第一鉄イオンが存在する場合はモリブデン酸アンモニウム溶液を加える前に過硫酸アンモニウム溶液(10%)0.5 mLを加えて酸化し第一鉄イオンによる妨害を除去する必要がある。

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

注3) 検量線のつくり方

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

注4) 本法は10~15 mg/lの範囲内のシリカ定量に適しており、精度は $\pm 2\%$ である。10 mg/l以下のシリカ定量にはモリブデン青色(JISK 0101 工業用水試験法 3.2.1.2 参照)が適している。

2.2.2 全シリカ(重量法)

2.2.2.1 要 旨

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

2.2.2.2 試 薬

過塩素酸(60%)

フッ化水素酸

2.2.2.3 操 作

検水の適量(SiO₂として10 mg以上)を白金ザラにとり、塩酸5 mLと過塩素酸(60%)5~10 mLとを加え、蒸発濃縮して過塩素酸の白煙を十分に発生させる。

冷却後水約 2.5 ml と塩酸 (1 + 1) 5 ml を加え煮沸して可溶性塩を溶解したのちこしわけ、沈殿を温塩酸 (1 + 5) で洗浄し過塩素酸を完全に除き、つぎに温水で洗浄する。口紙および沈殿は白金ルッポ中で、始めは低温で口紙を灰化したのち温度を高め 1200℃ で強熱して恒量とする。このときの重量を(a)mgとする。つぎに硫酸 (1 + 1) 数滴とフッ化水素酸 5 ~ 10 ml を加え蒸発乾固し、更に 1200℃ で強熱して恒量とする。このときの重量を(b)mgとする。(a - b) の減量がシリカの量である。なお、全操作にわたって空実験を行ない、次式によってシリカの含有量を算出する。

2.2.2.4 計 算

$$\begin{aligned} & \text{全シリカ (SiO}_2\text{)} \text{ mg/}\ell \\ & = (a - b - c) \times \frac{1000}{s} \\ & \quad s : \text{検水 (ml)} \quad c : \text{空実験値 (mg)} \end{aligned}$$

注 1) 白金ザラの代わりに磁製ザラを用いてもよい。この場合は析出したケイ酸が磁製ザラの表面に付着している場合があるから十分にこすり取るようにしなければならない。

注 2) 過塩素酸が完全に除かれていないと口紙を灰化するときに爆発飛散するおそれがある。

備考) 全シリカを定量する場合、検水をアルカリ性にして煮沸し、コロイド状シリカをすべてイオン状シリカにしてから p-ニトロフェノールを指示薬として硫酸で中和後、以下 2.2.1.3 操作に準じてモリブデン黄を発色させて比色定量することができる。しかし懸濁しているシリカ、けい酸塩などがある場合はアルカリ性で煮沸しても全シリカを定量することができないこともあるので、この場合は検水を白金ルッポで徐々に蒸発乾固し、炭酸ナトリウムを加えて融解したのち水に溶かし、p-ニトロフェノールを指示薬として硫酸で中和後 2.2.1.3 操作に準じて比色を行ない全シリカを求める。

参 考 文 献

1. 金 原 均 二
本 島 公 司 「天然ガス(調査と資源)」 朝倉書店(1958)
石和田 靖 章
2. 西 条 八 東 「湖沼調査法」 古今書店(1957)
3. JIS K0101 「工業用水試験方法」 (1960)
4. 三 宅 泰 雄 「水質化学分析法」 地人書館(1960)
北 野 康
5. 半 谷 高 久 「水質調査法」 丸 善(1960)
6. 「天然ガスかん水分析法」 東京工業試験所(1959)
7. 上 野 景 平 「キレート滴定法」 南江堂(1961)
8. 「工業用水分析法(工業用水源調査に伴なう水質試験法)」
地質調査所技術部化学課資料(1961)

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

最初の一桁

- 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 ケイ酸塩，ヨウ業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

昭和40年12月（第2版）

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町 135

