

〔計 算 式〕

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg}/l) = W \times \frac{1,000}{V}$$

W：検量線より求めた SO_4^{2-} の量 (mg)

V：採取した試料の液量または現地処理した試料については修正計算した試料の液量 (ml)

7-28 リン酸イオンの定量

〔現 地 処 理〕

試料 1 l につき硫酸 3 ml を加え試験室に送る。

(1) モリブデンブルー法による比色法

〔原 理〕

リン酸イオンにモリブデン酸アンモニウムを加えて生ずるヘテロポリ化合物を塩化第一スズで還元して、モリブデン青を発色させ、その吸光度を測定してリン酸イオンを定量する。

〔試 薬〕

① 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 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 15 g を水約 150 ml に溶かし、これをうすめた硫酸 (182→800) 中にかきまぜながら加えて、これに水を加えて 1 l とする。

② 塩化第一スズ溶液：塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2 g を塩酸 10 ml に溶かし、水で 100 ml にうすめたのち褐色びんに入れ、金属スズの小片を加えて保存する。

③ ヨウ化カリウム—亜硫酸ナトリウム溶液：ヨウ化カリウム 2 g および無水亜硫酸ナトリウム 10 g を水に溶かして 100 ml とする。

④ 塩化ナトリウム溶液：塩化ナトリウム 16.5 g を水に溶かして 100 ml とする。この溶液 1 ml は塩化物イオン 100 mg を含む。

⑤ リン酸標準溶液：110°C で乾燥したリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) 7.165 g を水に溶かして全量を 1,000 ml とし、原液とする。その 10 ml をとり水を加えて全量を 1,000 ml とし、リン酸標準溶液とする。

リン酸標準溶液 1 ml = 0.05 mg PO_4^{3-}

〔試 験 操 作〕

前処理：試料中に硫化水素、ヒ素、亜硝酸イオン、第二鉄イオンおよび有機物が含まれるときは前処理が必要である。

① 硫化水素を含む試料では、現地で処理した試料を煮沸し、硫化水素を除いたのち定量操作を行う。

② ヒ素を約 0.5 ppm 以上含む試料は、硫酸酸性で硫化水素を通し、ヒ素を硫化物として沈殿させてからろ過し、ろ液を煮沸して硫化水素を除いてから定量操作を行う。この際混濁する場合は、①と同じ操作を行う。

③ 亜硝酸イオンを約 5 ppm 以上含む試料は、現地処理した試料を中和後に 2%スルファミン酸水溶液 0.5 ml またはヨウ化カリウム—亜硫酸ナトリウム溶液 0.5 ml を加えてから定量操作を行う。

④ 第二鉄イオンを約 40 ppm 以上含む試料は、現地処理した試料に硫酸を加えて pH を約 2 とし、ヨウ化カリウム—亜硫酸ナトリウム溶液約 1~5 ml を加えて 5 分間以上放置後定量操作を行う。

⑤ 有機物を含む場合は、現地処理をしない試料を用いる。試料を濃縮したのち、30%過酸化水素水を加えて蒸発乾固し、有機物を分解したのち、塩酸 1~2 ml を加えよくかきまぜ加温、更に水を加えて残渣をよく溶解したのち、水酸化ナトリウム溶液でほとんど中和し、一定量としたのち、定量操作を行う。

定量：リン酸 (PO_4^{3-}) とし 0.025~0.15 mg を含む試料およびリン酸標準溶液 1.0 ml をそれぞれ 50 ml のメスフラスコにとる。採取した試料中に塩化物イオンが約 50 mg 以上含まれる場合には、リン酸標準溶液のメスフラスコに塩化ナトリウム溶液を添加して、塩化物イオン量を試料とほぼ等しくする。それぞれのフラスコに水を加えておよそ 40 ml とする。これにモリブデン酸アンモニウム硫酸溶液 5 ml を加えてまぜ、ついで塩化第一スズ溶液 0.25 ml を加え、水で 50 ml とし混ぜ合せたのち放置する。約 15 分後の吸光度を波長 700 nm 付近で測定し、それぞれ A および A_s とする。対照液は試料と同容量の水について同様操作したものを用いる。

〔計 算 式〕

$$\text{PO}_4^{3-}(\text{mg}/l) = 50.0 \times \frac{A}{A_s} \times \frac{1}{\text{試料採取量}(ml)}$$

A：試料からの吸光度

A_s ：標準溶液からの吸光度

7-29 ヒ素の定量

〔現 地 処 理〕

試料 1 l につき硫酸 (1+1) 3.0 ml を加え試験室に送る。

(1) ジエチルジチオカルバミン酸銀法による比色法

〔原 理〕

ヒ素を塩酸性で、ヨウ化カリウムと塩化第一スズで還元状態にして、これに亜鉛を加え発生するヒ化水素をジエチルジチオカルバミン酸銀のピリジンまたはクロロホルム溶液中に捕集し、生じた赤紫色を比色定量する方法である。

〔試 薬〕

① 塩化第一スズ溶液：塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 8 g に塩酸を加えて溶かし、100 ml とし、これを塩化第一スズ溶液とする。なお、この塩化第一スズ溶液は、使用のつど調製する。

② 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 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Ag}]$ 0.5 g にピリジン 100 ml を加えて溶かし、これをジエチルジチオカルバミン酸銀・ピリジン溶液とする。なお、このジエチルジチオカルバミン酸銀・ピリジン溶液は使用のつど調製する。

③ ヒ素標準原液：三酸化ヒ素を粉末とし、デシケータ（減圧、五酸化リン）中で 48 時間乾燥し、この 0.132 g に、5 N-水酸化ナトリウム溶液 5 ml を加えて溶かす。これに水 400 ml を加えた後、硫酸（1+9）を加え、リトマス試験紙を用いて中和する。これに硫酸（1+9）10 ml を加えた後、水を加えて正確に 1,000 ml とし、これをヒ素標準原液とする。

ヒ素標準原液 1 ml = 100 μg As

④ ヒ素標準溶液：ヒ素標準原液 10 ml をとり、硫酸（1+9）10 ml を加えた後、水を加えて正確に 1,000 ml とし、これをヒ素標準溶液とする。なお、このヒ素標準溶液は、使用のつど調製する。

ヒ素標準原液 1 ml = 1 μg As

- ⑤ ブロームチモールブルー試液
- ⑥ 10% 塩酸
- ⑦ 硫酸
- ⑧ 硝酸
- ⑨ 飽和シュウ酸アンモニウム溶液
- ⑩ メチルオレンジ試液
- ⑪ アンモニア水
- ⑫ ヨウ化カリウム溶液：ヨウ化カリウム 160 g を水 1 l に溶かす
- ⑬ 粒状亜鉛

〔注〕

ピリジンの悪臭を避けるために、ジエ

チルジチオカルバミン酸銀・ピリジン溶液のかわりに、次の試薬を用いてもよい。操作条件は全く同じである。ただし、測定波長は 505 nm 付近を用いる。

ジエチルジチオカルバミン酸銀・クロロホルム溶液、ジエチルジチオカルバミン酸銀 4g およびブルシン ($\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.1 g をとり、クロロホルムを加えて 100 ml とし、一夜冷暗所に放置して溶かし、これをジエチルジチオカルバミン酸銀・クロロホルム溶液とする。この溶液は使用のつど調製する。

〔器具および装置〕

ヒ化水素発生装置一式（第 7-6 図）

光電分光光度計または光電比色計一式

〔試験操作〕

試験溶液および空試験溶液の調製

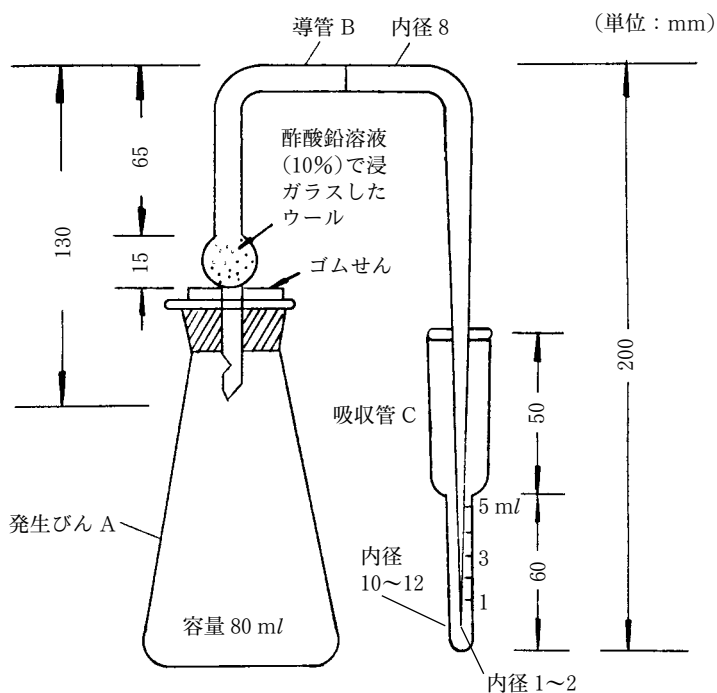
① 試料が有機物を含まず、かつ、硫化水素を含まない場合

(1) 試験溶液
試料を試験溶液とする。

(2) 空試験溶液
水を空試験溶液とする。

② 試料が有機物を含まず、かつ、硫化水素を含む場合

(1) 試験溶液
試料の適量（200 ml 以下）をとり、これにブロームチモールブルー試液 2 滴を加え、溶液の色が青色から黄色になるまで 10% 塩酸（23.6→100）を加え



第 7-6 図 ヒ化水素発生装置

る。これに10%塩酸(23.6→100) 2 mlを加えた後、10分間煮沸する。冷後これに水を加えて200 mlとし、これを試験溶液とする。

(2) 空試験溶液

試料と同量の水をとり、(1)と同様に操作して得られた溶液を空試験溶液とする。

③ 試料が有機物を含む場合

(1) 試験溶液

試料の適量(200~500 ml)をとり、ケルダールフラスコに入れ、加熱して全量を約50 ml以下に濃縮する。次にこれを冷やした後、硫酸10 mlを加える。これに硝酸10 mlを加えて硫酸の白煙が発生し、溶液の色が淡黄色または無色になるまで加熱する。この場合において、溶液の色が淡黄色または無色にならないときは、さらに硝酸を加え、溶液の色が淡黄色または無色になるまでこの操作を繰り返す。次に、これを冷やした後、水50 mlおよび飽和シュウ酸アンモニウム溶液25 mlを加え、硫酸の白煙が発生するまで加熱する。これを冷やした後、水を加えて200 mlとし、これを試験溶液とする。

(2) 空試験溶液

試料と同量の水をとり、(1)と同様に操作して得られた溶液を空試験溶液とする。

定 量

① 試験溶液 V ml (25 ml以下とする) および空試験溶液 V ml を、それぞれヒ化水素発生びんにとり、メチルオレンジ試液数滴を加えたのち、液の色が赤色から黄色に変化するまで、強アンモニア水または10%アンモニア水を滴加する。

これに塩酸10 ml、ヨウ化カリウム溶液(16→100) 5 ml および塩化第一スズ溶液1 mlを加え、水を加えて50 mlとしたのち、約15分間放置する。ヒ素定量装置を組み立て、受器にはジエチルジチオカルバミン酸銀・ピリジン溶液3 mlを正確に計量して入れる。ヒ化水素発生びんに粒状亜鉛(無ヒ素)3 gを投入し、ヒ素定量装置を気密に連結し、20~25℃で1時間発泡を続けさせた後、ガラス管と受器をはずし、ジエチルジチオカルバミン酸銀・ピリジン溶液について、525 nm付近の吸収極大波長における吸光度を測定し、それぞれ A および Ab とする。この場合において、対照液は、操作を行わないジエチルジチオカルバミン酸銀・ピリジン溶液を用いる。

② ヒ素標準溶液10 ml および水10 mlについて、それぞれ①と同様に操作して、吸光度を測定し、それぞれ As および Ao とする。

〔計 算 式〕

$$As(\text{mg/l}) = 1 \times 10 \times \frac{A - Ab}{As - Ao} \\ \times \frac{\text{試験溶液の全量(ml)}}{V} \times \frac{1}{\text{試料採取量(ml)}}$$

V : 定量操作に付した試験溶液量 (ml)

試料採取量: 試験溶液の調製のために採取した試料の液量 (ml)

試験溶液の全量: 試料を採取して調製した試験溶液の全量 (ml)

A : 試験溶液からの吸光度

Ab : 空試験溶液からの吸光度

As : 標準溶液からの吸光度

Ao : 水からの吸光度

(2) 原子吸光法による定量

〔原 理〕

試料中のヒ素化合物を、亜鉛粒のカラムを通過させてヒ化水素 AsH_3 とし、これを原子化して原子吸光法で定量する。

原子化の手段に、フレイム方式とフレイムレス方式がある。

〔試 薬〕

① 塩化第一スズ溶液: 塩化第一スズ ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) 8 g に塩酸を加えて溶かし、100 ml とし、これを塩化第一スズ溶液とする。なお、この塩化第一スズ溶液は、使用のつど調製する。

② ヒ素標準原液: 三酸化ヒ素 (As_2O_3) を粉末とし、デシケータ(減圧、五酸化リン)中で48時間乾燥し、この0.132 gに、5 N-水酸化ナトリウム溶液5 mlを加えて溶かす。これに水400 mlを加えた後、硫酸(1+9)を加え、リトマス試験紙を用いて中和する。これに硫酸(1+9)10 mlを加えた後、水を加えて正確に1 lとし、これをヒ素標準原液とする。

ヒ素標準原液 1 ml = 100 μ g As

③ ヒ素標準原液: ヒ素標準原液10 mlをとり、硫酸(1+9)10 mlを加えた後、水を加えて正確に1 lとし、これをヒ素標準溶液とする。なお、このヒ素標準溶液は、使用のつど調製する。

ヒ素標準原液 1 ml = 1 μ g As

注) 試料調製用試薬については、ジエチルジチオカルバミン酸銀法による比色法を参照のこと。

〔装 置〕

① 亜鉛カラム: 亜鉛カラムの一例を第7-7図に示す。

第7-7図のカラム部分に砂状亜鉛(無ヒ素亜鉛16—