

コを水流ポンプにつなぎ、減圧下で二酸化炭素を完全に追い出す。液が次第に冷却し、ときどき気泡を生ずる程度に至り、ポンプよりはづし、(あるいは5分間激しくふり二酸化炭素を完全に追い出す)これを水道水で冷却したのち、0.5 N 水酸化ナトリウム溶液を1滴づつを注意して加え、無色の液が急に黄変するまで滴加する。この時再び0.1 N 塩酸を加えて無色とする。0.1 N 水酸化ナトリウム溶液でこれを中間色まで正確に中和し、これを滴定の開始点としてビュレットを読む。これにマンニット1 g および指示液としてフェノールフタレイン試液1 ml を加え、一旦消失した黄色が再びあらわれ、これが褐色味を帯びるまで0.1 N 水酸化ナトリウム滴定を行い、これを v_1 ml とする。このときさらにマンニット1 g を加えて褐色味が消失したならば再び滴定をつけ、褐色味を帯びたときを以て終末点とする。

同量の水を用いて上と全く同様に操作して空試験を行い、これを v_2 ml とする。

〔計 算 式〕

$$\text{HBO}_2(\text{mg/l}) = (v_1 - v_2) \times \frac{1,000}{V} \times 4.382$$

v_1 : 試料についての0.1 N 水酸化ナトリウム溶液の滴定量 (ml)

v_2 : 空試験における0.1 N 水酸化ナトリウム溶液の滴定量 (ml)

(3) クルクミンによる比色法

〔原 理〕

アルコールまたはアセトン溶液中で、ホウ酸はクルクミン赤色の化合物を形成する反応である。

〔試 薬〕

① ホウ酸 (H_3BO_3) 標準溶液 (特級ホウ酸をデシケーター (硫酸) で5時間乾燥後、その2.00 g を10%塩酸に溶かし、1,000 ml とする。本溶液はポリエチレンびんに保存する。

H_3BO_3 標準溶液 1 ml = 2.0 mg H_3BO_3
(ただし H_3BO_3 1 mg = 0.7088 mg HBO_2)

② 10%水酸化ナトリウム

③ 10%塩酸

④ エタノール・塩酸等量混液：特級エタノールと特級塩酸を等量まぜる。

⑤ 0.1%クルクミン・エタノール溶液：クルクミン粉末を特級エタノールに溶かし、完全に溶解したのち、水と特級エタノールの等量混液を加えて調製する。クルクミン粉末はキョウオウ根より抽出したものをを用いる。同名の合成色素があるので、購入時には、植物

性と指定する必要がある。

〔器具および装置〕

光電分光光度計または光電比色計一式。

使用する器具はガラス製をさけて、合成樹脂製とする。

〔試験操作〕

試料* (H_3BO_3 として0.6 mg 以下) を磁皿にとり10%水酸化ナトリウムで微弱アルカリ性とし、水浴上で蒸発乾固し残渣を10%塩酸10 ml に溶かしろ過し、10%塩酸でろ紙をよく洗い全容を25 ml とする。その5 ml を共栓比色管にとり、これにエタノール・塩酸等量混液30 ml および0.1%クルクミン・エタノール溶液1 ml を加えふりまぜて混和する。同時にホウ酸標準溶液0.1~0.3 ml (H_3BO_3 として0.2~0.6 mg) を共栓比色管に取り、10%塩酸を加えて5 ml とし、エタノール・塩酸等量混液30 ml および0.1%クルクミン・エタノール溶液1 ml を加え、ふりまぜてよく混和する。この時、蒸留水も同様に操作し比色の対照液(空試験液)とする。

室内に1時間放置後、520 nm の波長で比色測定し、検量線より、ホウ酸含量を求める。

〔計 算 式〕

$$\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ 1 mg} = 0.7086 \text{ mg HBO}_2$$

$$\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ 1 mg} = 0.01617 \text{ mmol HBO}_2$$

$$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{mg/l}) = \frac{5 \times W \times 1,000}{V}$$

$$\text{HBO}_2(\text{mg/l}) = \frac{5 \times W \times 1,000}{V} \times 0.7088$$

W : 検量線より求めた H_3BO_3 の量 (mg)

V : 試料採取量 (ml)

7-33 遊離鉍酸の定量

〔原 理〕

試料中に含まれている鉍酸をメチルバイオレット (pH 0.1 : 黄, 1.5 : 緑, 3.2 : 紫) を指示薬として中和

* 多量の鉄あるいはアルミニウムその他を含む試料では、あらかじめこれを除去しなければならない。試料を弱く加熱しながら0.2~0.3 g の沈降炭酸カルシウムを少量ずつ加える。この時発生する炭酸ガスのために溶液を失わないように注意を要する。加え終った後1分間沸騰をつけ加熱をやめ、沈殿を静置してデカンテーションによってろ過する。沈殿は温湯で十分に洗う。次に希塩酸で沈殿を溶かし、同様に炭酸カルシウムを加えて再沈殿を行い先に用いたろ紙に沈殿を移し、これをよく温湯で洗う。ろ液及び洗液はこれを合した後濃縮し、前記の如くして定量を行う。炭酸カルシウムを用いたとき、これについて空試験を行わなければならない。

するのに要するアルカリ分を、これに対応する酸の濃度として表わしたものである。

〔試薬〕

① メチルバイオレット試薬：メチルバイオレット 0.1 g を水に溶かして 1 l とする。

② 0.1 N 水酸化ナトリウム液

〔試験操作〕

試料が酸性を呈する場合には試料 10 ml を比色管に取りメチルバイオレット試液 3~4 滴を加える。緑~緑藍色を呈したときは遊離鉍酸が存在する。この場合には別に試料 10~20 ml をビーカーにとり、メチルバイオレット試液 2~3 滴を加え、0.1 N 水酸化ナトリウム溶液を用い酸度を測定する。終末点の確定には試料と同量の pH 2 および pH 3 の緩衝液に同量の指示液を加えてその中間色を呈するまで滴定する。鉄-硫酸塩泉のように強く着色している場合はワルポール比色器を用い比色しながら滴定する。

〔計算式〕

$$H^+(\text{mg/l}) = \frac{v_1 \times 1,000 \times 0.10079}{V_1}$$

V_1 : 試料採取量 (ml)

v_1 : 0.1 N 水酸化ナトリウムの消費量 (ml)

7-34 腐植質の定量

(1) 重量法による定量

〔原理〕

試料水中に含まれる腐植質を塩酸酸性で沈殿させ、重量法で定量する。

本指針では、試料水中の塩酸で沈殿する有機物を腐植質とする。

〔試薬〕

① 塩酸：試薬特級 35%

〔器具〕

① ミリポアーフィルター：孔径 0.45 μm 。あらかじめシリカゲルデシケーター中に入れ乾燥、秤量しておく。

② 吸引ろ過装置

③ デシケーター：シリカゲルを入れたもの。

④ るつぼ

〔試験操作〕

試料 V ml (腐植質としておよそ 20 mg 以上を含む) を正確にとり、ミリポアーフィルターを用いて吸引ろ過、少量の水で洗浄したのち、ろ液および洗浄液を合わせ、塩酸 10 ml を加えてよくかきませ、一夜間放置する。これをミリポアーフィルターを用いてろ過する。ろ過に際しては、上澄液をまず静かに吸引ろ過し、最

後に沈殿部分を追加する。最初からかきませた溶液をろ過するろ過に著しく時間を要するので注意が必要である。ろ過し終わったら沈殿物を水でよく洗う。ろ液はいくらか着色 (フルボ酸が多いときは着色が著しい) しているのが普通である。

ろ過後フィルター部分をはがして、パラフィン紙にくるんでシリカゲルデシケーター中で恒量になるまで乾燥する (一夜間放置)。

あらかじめ秤量したミリポアーフィルターの重量を差引いて腐植質の量を求め、試料中の含量を計算する。

腐植質は灰分を含むので、ミリポアーフィルターをるつぼに移し、少量のメチルアルコールを加えて燃やし、更に灰化して灰分を求めて先の重量から差引く。

なお、この方法では酸に可溶性のフルボ酸類は含まれない。

〔計算式〕

$$\text{腐植質}(\text{mg/l}) = \frac{\{(A-B)-C\} \times 1,000}{V}$$

A : フィルター部分の重量 (mg)

B : ミリポアーフィルターの重量 (mg)

C : 灰分の重量 (mg)

V : 試料採取量 (ml)

7-35 カドミウムの定量

〔現地処理〕

試料 1 l につき塩酸 10 ml を加え (pH が約 1 になるように塩酸を加える。) 試験室に送る。

(1) 原子吸光法による定量

〔原理〕

直接燃焼法で試料を原子吸光法にかけ、Cd が検出された場合には、溶媒 (DDTC・MIBK) 抽出原子吸光法で定量する。

〔試薬〕

① ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) 溶液：ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{DDTC}]$ 10 g を水に溶かして 100 ml とする。

② メチルイソブチルケトン $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{MIBK}]$: 原子吸光用。

③ カドミウム標準原液：原子吸光用。

カドミウム標準原液 1 ml = 1 mg Cd^{2+}

④ 25%クエン酸アンモニウム溶液：クエン酸アンモニウム 25 g を水に溶かして 100 ml とする。

⑤ 10%硫酸アンモニウム溶液：硫酸アンモニウム