

溶かして全量 100 ml とする。

⑤ ジフェニルカルバジド溶液：ジフェニルカルバジド $[(C_6H_5NHNH)_2 \cdot CO]$ 1 g にアセトン 50 ml を加えて溶かし、水を加えて 100 ml とする。使用のつど調製する。

〔器具および装置〕

ガラス電極 pH メーター一式

光電分光光度計または光電比色計一式

〔試験操作〕

① 試料 50 ml をビーカーにとり、10%水酸化ナトリウム溶液または 2 N 硫酸を滴下し、pH メーターを用いて中和し、2 N 硫酸 10 ml および 0.3%過マンガン酸カリウム溶液の数滴を加えて煮沸する。液の赤紫色が消えたときは 0.3%過マンガン酸カリウム溶液を更に滴加し煮沸して赤紫色が消えなくなるまでこの操作を繰返す。冷後、10%尿素溶液 10 ml を加え、はげしく混ぜながら 10%亜硝酸ナトリウム溶液を滴下して過量の過マンガン酸カリウムを分解する。冷後水を加えて全量を 100 ml とし吸光度測定用試験溶液とする。

② クロム標準溶液 50 ml をビーカーにとり、0.3%過マンガン酸カリウム溶液数滴を加え煮沸する。以下操作①の下線以下と同様に操作し、亜硝酸ナトリウムを滴下して過剰の過マンガン酸カリウムを分解したのち、冷後、0.2 N 硫酸を加えて全量を 100 ml とし、吸光度測定用クロム標準試験溶液とする。

(吸光度測定用クロム標準溶液 1 ml = 2 μ g Cr)

③ 試料の鉄イオン濃度から計算した吸光度測定用試験溶液中の鉄イオンの濃度が、50 μ g/ml Fe 以上の場合と未満の場合についてそれぞれ次のように操作する。

50 μ g/ml Fe 未満の場合：吸光度測定用試験溶液 V ml (20~40 ml)、吸光度測定用クロム標準溶液 20 ml および 0.2 N 硫酸をそれぞれ 3 本の 50 ml 比色管にとり*、それぞれにピロリン酸ナトリウム溶液 2 ml を加え液温を 15°C 前後に保ちながらジフェニルカルバジド溶液 0.5 ml を加え速やかに振とうし、0.2 N 硫酸を加えて全量 50 ml とする。3~5 分放置後、547 nm 付近の吸収極大波長における吸光度を 0.2 N 硫酸を対照液として測定し、それぞれ吸光度試験溶液、標準試験溶液および空試験溶液からの吸光度を A、As および A_o とする。別に吸光度試験溶液 V ml にピロリン酸ナトリウム溶液 2 ml を加え、0.2 N 硫酸で全量 50 ml とした溶液の吸光度を測定し、これを Ab とし、これにより試料中のクロム濃度を計算する。

50 μ g/ml Fe 以上の場合：50 ml の比色管に V ml

(20~40 ml) の吸光度測定用試験溶液をとる。この V ml 中に含まれる鉄の総量を、試料の鉄の定量値から計算して a μ g/ml Fe を求める。次に、別の 50 ml 比色管に吸光度測定用クロム標準溶液 20 ml をとり、更に鉄標準溶液 $\frac{a}{1,000} \times V$ ml を加える。第 3 の 50 ml の比色管に、空試験溶液として 0.2 N 硫酸 20 ml および鉄標準原液 $\frac{a}{1,000} \times V$ ml を加え、この 3 本の溶液について、それぞれ前記 * 印以下と同様に操作し、A、As および A_o を測定する。別に吸光度測定用試験溶液 V ml に 0.2 N 硫酸を加えて 50 ml とした溶液の吸光度を測定し Ab とし、次項に従ってクロム濃度を計算する。

〔計算式〕

$$Cr(mg/l) = 40 \times \frac{A - Ab}{As - A_o} \frac{100}{V} \frac{1}{V_s}$$

V_s：吸光度測定用試験溶液の調製に用いた試料の液量 (50 ml)

V：発色操作のために採取した吸光度測定用試験溶液の液量 (ml)

A：吸光度測定用試験溶液からの吸光度

As：吸光度測定用クロム標準溶液からの吸光度

A_o：空試験溶液 (0.2 N 硫酸) からの吸光度

Ab：吸光度測定用試験溶液に 0.2 N 硫酸を加えたのみの溶液の吸光度

(2) MIBK 抽出原子吸光法による定量

〔原理〕

試料中のクロムを硫酸一過マンガン酸カリウムで 6 価に酸化し、トリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロライドを含むメチルイソブチルケトンで抽出したのち、溶媒層を原子吸光法により、波長 357.9 nm で吸光度を測定し、クロム濃度を求める方法である。

この方法は、溶存物質の多い試料には適さないことがある。

〔現地処理〕

試料 1 l につき塩酸又は硫酸 (1+2) を加え (pH が約 1 になるように酸を加える。) 試験室に送る。

〔試薬〕

① 硫酸 (1+2)

② 硫酸ナトリウム溶液 (飽和)

③ 5%トリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロライド溶液：トリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロライド (C₂₅H₅₄NCl) 5 g をメチルイソブチルケトン (MIBK) に溶かして 100 ml とする。

④ 0.5%過マンガン酸カリウム溶液：過マンガン

酸カリウム 0.5 g を水に溶かして 100 ml とする。

⑤ クロム標準原液：あらかじめメノウ乳鉢中で粉碎し、105～110℃ で 3～4 時間乾燥したのち、硫酸デシケーター中で放冷した標準試薬重クロム酸カリウム ($K_2Cr_2O_7$) 2.829 g を 1 l のメスフラスコにとり、水約 90 ml を加えて溶かし、さらに硝酸 10 ml と水を加えて全量を 1 l とする。

クロム標準原液 1 ml = 1 mg Cr

⑥ クロム標準溶液：クロム標準原液 10 ml を正確に 1 l のメスフラスコにとり、水を加えて全量を 1 l とし、さらにその 100 ml を正確に別のメスフラスコ 1 l にとり、水を加えて全量を 1 l とする。なお、このクロム標準溶液は、使用のつど調製する。

クロム標準溶液 1 ml = 0.001 mg Cr

〔器具および装置〕

原子吸光分光光度計およびクロム中空陰極ランプ

〔試験操作〕

① 試料 200 ml 又はその適量（クロムとして 0.001～0.02 mg を含む量）をビーカーにとり、硝酸 2 ml を加えて静かに加熱濃縮して約 50 ml とする。これに硫酸 (1+2) 2 ml を加え、静かに加熱しながら 0.5% 過マンガン酸カリウム溶液を滴加し、5 分間微紅色が残るまで加える。冷後、100 ml の分液ロートに移し、ビーカーは水でよく洗い、洗液も分液ロートに合わせ、さらに水を加えて約 50 ml とする。次に、硫酸ナトリウム溶液（飽和）10 ml、5% トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウムクロライド溶液 10 ml を正確に加え、2 分間激しく振りまぜる。5 分間静置後水層は捨て、溶媒層をろ紙で水滴を除きながら共沈試験管に分取し、これを試験溶液とする。

② クロム中空陰極ランプを点灯し、安定したのち、可燃性ガスにアセチレンを用いて、357.9 nm の波長で吸光度を測定する。

③ クロム標準溶液 0.1～20 ml を段階的に数個の分液ロート 100 ml にとり、各々に水を加えて 50 ml とし、以下①、②と同様に操作して、吸光度を測定し、検量線を作製する。

〔計算式〕

$$Cr(mg/l) = W \times \frac{1,000}{V}$$

W：試験溶液中のクロムの重量 (mg)

V：試料採取量 (ml)

(3) 鉄共沈・原子吸光法による定量

〔原理〕

試料水中のクロムを鉄(III)の水酸化物と共沈させ濃

縮し、硫酸に溶かして原子吸光法で定量する方法である。

この方法は、操作にかなり熟練を要する。

〔現地処理〕

試料 1 l につき塩酸 (1+2) 10 ml を加え (pH が約 1 になるように酸を加える。) 試験室に送る。

〔試薬〕

① 3.5% 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液：硫酸アンモニウム鉄(II) 6 水和物 3.5g を硫酸数滴を含む水 100 ml に溶かす。

② 硫酸

③ アンモニア水 (1+4)

④ 1% 硝酸アンモニウム溶液 (1 w/v%)

⑤ 硫酸 (1+15)

⑥ クロム標準原液：MIBK 抽出原子吸光法による定量の項に同じ。

⑦ クロム標準溶液：クロム標準原液 10 ml を正確に 1 l のメスフラスコにとり、水を加えて全量を 1 l とする。なお、このクロム標準溶液は、使用のつど調製する。

クロム標準溶液 1 ml = 0.01 mg Cr

〔器具および装置〕

原子吸光分光光度計およびクロム中空陰極ランプ

〔試験操作〕

① 試料 100 ml をとり、硫酸 2 ml を加えて、加熱して沸騰したのち、放冷後 3.5% 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液 1 ml を加え、よくかきまぜ、さらに硝酸 2 ml を加え、しばらく煮沸して鉄(II)を酸化する。この溶液をしばらく放置した後、アンモニア水 (1+4) を加えて中和し、アンモニア臭を認めなくなるまで煮沸し、約 80℃ に 20 分間保ち、沈殿を熟成させる。沈殿をろ紙 5 種 A を用いてろ別し、温 1% 硝酸アンモニウム溶液で数回洗ったのち、ろ液の受け器を 10 ml のメスフラスコに移し、硫酸 (1+15) 2 ml を加えて溶かし、ろ紙は温水で洗う。ろ液を 10 ml として、これを試験溶液とする。

② 水 100 ml およびクロム標準溶液 2 ml と 4 ml を試料 100 ml に添加したものをとり、①と同様に操作して、これらを空試験溶液、標準溶液 1、2 とする。

③ クロム中空陰極ランプを点灯し、安定したのち、可燃性ガスにアセチレンを用いて、357.9 nm の波長で吸光度を測定する。

〔計算式〕

$$Cr(mg/l) = 0.2 \times \frac{A - A_b}{A_{s2} - A_{s1}}$$

A：試験溶液からの吸光度

A_b : 空試験溶液からの吸光度

A_{s1} : 標準溶液 1 からの吸光度

A_{s2} : 標準溶液 2 からの吸光度

7-14 マンガンイオンの定性と定量

〔現地処理〕

試料 1 l につき、硫酸 (1+1) 3 ml を加えたものを試験室に送る。

(1) テトラメチルジアミノジフェニルメタン 法による定性

〔原 理〕

マンガンイオンを過ヨウ素酸カリウムにより過マンガン酸イオンに酸化したのち、テトラメチルジアミノジフェニルメタンを加えて生ずる青色を観察する方法である。

〔試 薬〕

① 0.1% テトラメチルジアミノジフェニルメタン溶液: P, P'-テトラメチルジアミン・ジフェニルメタン $((\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 = 254.38)$ 0.1 g を 96% エタノールに溶かし 100 ml とする。

② 過ヨウ素酸カリウム: 固体, KIO_4

③ 酢酸 (1→4)

〔試験操作〕

現地処理した試料 10 ml を共栓付小メスシリンダーにとり、過ヨウ素酸カリウムの結晶 1g を加え、1 分間強く振り混ぜたのち、酢酸 (1→4) 3 滴を加えて酸性とし、テトラメチルジアミノジフェニルメタン溶液 5 滴を加えてよく振り混ぜる。このときマンガンイオンが存在すれば直ちに純青色となり、またこの青色はすぐに褐色に変化する。(検出限界 0.05 mg/l Mn^{2+})

(2) 過ヨウ素酸カリウム法による比色法

〔原 理〕

マンガンイオンを過ヨウ素酸カリウムまたは過硫酸アンモニウムで、過マンガン酸イオンに酸化し、その赤紫色を 525 または 545 nm で吸光度を測定して定量する。

〔試 薬〕

① 硫酸 (1+1)

② リン酸

③ 過ヨウ素酸カリウム: KIO_4 , 結晶

④ マンガン標準溶液: 過マンガン酸カリウム 0.290 g を水 100 ml に溶かし、硫酸 (1+1) 1 ml を加え、これに亜硫酸ナトリウム 0.5 g を加えて還元し、

煮沸して過剰の亜硫酸を追い出す。放冷後、1,000 ml のメスフラスコに移し、水を加えて標線までうすめる、これを用時水で 10 倍にうすめる。

マンガン標準溶液 1 ml = 0.01 mg Mn^{2+}

〔装 置〕

光電分光光度計または光電比色計一式

〔試験操作〕

① マンガンイオン 0.01 mg 以上を含む液量の現地処理した試料をビーカーまたは蒸発皿にとり、硫酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱蒸発し、硫酸の白煙を生じたならば、放冷後水約 30 ml とリン酸 1 ml を加え、加熱溶解して全量を約 35 ml とする。これに過ヨウ素酸カリウム 0.2~0.3 g を加え、時計皿でおおい水の蒸発を防ぎながら、 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ の水浴中で 50 分間加温し、時々ふりまぜてマンガンイオンを酸化する。放冷後メスフラスコ 50 ml にうつし、水を標線まで加えよくふりまぜたのち試験溶液とする。その一部を 10~50 mm の吸光度測定用セルにとり、波長 525 または 545 nm で、吸光度を測定し、検量線により定量する。

② マンガン標準溶液 5~50 ml を段階的にとり、硫酸 (1+1) 10 ml を加え、以下①に従って操作し、検量線を作製する。

〔計 算 式〕

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

W: 試験溶液中の Mn^{2+} の重量 (mg)

V: 試料採取量 (ml)

(3) ホルムアルドキシム法による比色法

〔原 理〕

ホルムアルドキシムが塩化アンモニウムアンモニア緩衝液 (pH 10) 中でマンガンイオンと錯体を形成し、赤褐色を呈する。鉄イオンも同様に呈色するので、塩酸ヒドロキシルアミンとエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを加えて、鉄ホルムアルドキシムを分解させる。

〔試 薬〕

① 5% クエン酸溶液

② アンモニア水 (1+2)

③ 10% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液: $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} = 69.49$

④ 0.1 M-EDTA 溶液: エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム $[(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 3.8 g を水に溶かし 100 ml とする。

⑤ ホルムアルドキシム溶液: 塩酸ヒドロキシルアミン 4 g を水に溶かし、これにホルマリン溶液 (ホルム