

## 6. 物理および物理化学試験

### 6-1 密度の測定

#### 〔原 理〕

密度とは溶液の質量と容積の比で、純水は1気圧、4℃のときその密度は1である。溶液の容積は、温度により変るので、密度の測定には、正確な温度の測定と、換算係数が必要である。密度は通常20℃で測定し、4℃の状態に換算する。

試料中、溶存する塩類などが少なく、気体成分を多く溶存するときは密度は1より小さい。しかし、多くの塩類泉では1より大である。

#### 〔装置および器具〕

ピクノメーター  
恒温水浴

#### 〔試験操作〕

- ① 現地より送られた試料につき、なるべく速やかに開栓し、溶存ガスを散逸させないよう注意してピクノメーターに入れ、20℃の恒温水浴に1時間浸し、試料の温度を20℃にしたのち、過剰の水分を抜きとり、試料の水線を、ピクノメーターの標線に正確に一致させ、そののち、このピクノメーターを、天びん室に放置して、室温としたのち、秤量する。(W<sub>1</sub>)
- ② ピクノメーター中の試料をすて、少量の塩酸、次に水で十分に洗浄したのち、水を満し、操作①に従って、秤量する。(W<sub>2</sub>)
- ③ 最後に、水をすて、ピクノメーターを、エタノール、つぎにエーテルを用いて洗浄し、乾燥空気を通じて十分に乾燥したのち、この空のピクノメーターを秤量する。(W<sub>3</sub>)

#### 〔計 算 式〕

4℃の状態における密度は次式により計算する。

試料の密度(20℃/4℃)(g/cm<sup>3</sup>)

$$= \frac{0.99823 \times (W_1 - W_3)}{(W_2 - W_3)}$$

W<sub>1</sub>: 試料を入れたピクノメーターの秤量値 (g)

W<sub>2</sub>: 水を入れたピクノメーターの秤量値 (g)

W<sub>3</sub>: 空のピクノメーターの秤量値 (g)

### 6-2 pH の測定

#### 〔原 理〕

pHとは、水溶液の酸性、中性、アルカリ性の度合を示す目盛りであり、鉱泉の試験では水素イオン濃度[H<sup>+</sup>]はpH=-log[H<sup>+</sup>]…(1)として取扱う。

同温度の2種の水溶液XおよびSのそれぞれのpHをpH(X)、pH(S)とすれば、その差は(2)式で定義される。

$$\text{pH}(X) - \text{pH}(S) = \frac{E_X - E_S}{2.3026RT/F} \dots\dots(2)$$

但し、E<sub>X</sub>: 水溶液X中で、水素電極と飽和カロメル電極とを組合せた電池Xの起電力で、電池Xの構成は次のとおりである。

電池X: Pt|H<sub>2</sub>, 水溶液X|飽和KCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>|Hg

E<sub>S</sub>: 水溶液S中で、水素電極と飽和カロメル電極とを組合せた電池Sの起電力で、電池Sの構成は次のとおりである。

電池S: Pt|H<sub>2</sub>, 水溶液S|飽和KCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>|Hg

R: ガス定数 8.3144 J/°C・mol

T: 絶対温度 t°C+273.15

F: ファラデー定数 96,495C/g-equiv

(2)式では、分子、分母の単位を等しく選ばなければならない。電池S、Xは同温度で飽和カロメル電極も同一で、水素ガスの圧力もまた同一である。(2)式の定義は、水溶液SのpHを規定すれば、水溶液Xの値が定まる。0.05 mol, フタル酸水素カリウムのpHを15℃において、4.000と定めてpH目盛りを定義する。実際には、水素電極にかえてガラス電極により、pHを測定する。

溶存成分のきわめて希薄な試料では、ガラス電極pH計の指示が不安定な場合がある。この場合にはpH指示薬による比色法、あるいはpH試験紙によるpH値を参考にする。

#### 〔試 薬〕

##### 1) 標準液

標準液は、ガラス電極による測定では、実用上の便宜のため第6-1表に示すものを用いる。

これらの水溶液の各温度におけるpHの実用上の値を第6-2表に示す。第6-2表に記載されていない温度におけるpHは、なだらかに補正した値を用いること

第 6-1 表 標準液の名称と組成

名 称	組 成
シュウ酸塩標準液	0.05 mol/l 四シュウ酸カリウム KH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 水溶液
フタル酸塩標準液	0.05 mol/l フタル酸水素カリウム C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOK)(COOH) 水溶液
中性リン酸塩標準液	0.025 mol/l リン酸二水素カリウム KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 0.025 mol/l リン酸水素二ナトリウム Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 水溶液
ホウ酸塩標準液	0.01 mol/l ホウ酸ナトリウム (ホウ砂) Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O 水溶液
炭酸塩標準液	0.025 mol/l 炭酸水素ナトリウム NaHCO <sub>3</sub> + 0.025 mol/l 炭酸ナトリウム Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 水溶液

第 6-2 表 標準液の各温度における pH

温度 ℃	標 準 液				
	シュウ 酸 塩	フタル 酸 塩	中性リン 酸 塩	ホウ酸塩	炭酸塩*
0	1.67	4.01	6.98	9.46	10.32
5	1.67	4.01	6.95	9.39	(10.25)
10	1.67	4.00	6.92	9.33	10.18
15	1.67	4.00	6.90	9.27	(10.12)
20	1.68	4.00	6.88	9.22	(10.07)
25	1.68	4.01	6.86	9.18	10.02
30	1.69	4.01	6.85	9.14	( 9.97)
35	1.69	4.02	6.84	9.10	( 9.93)
38	—	—	—	—	9.91
40	1.70	4.03	6.84	9.07	—
45	1.70	4.04	6.83	9.04	—
50	1.71	4.06	6.83	9.01	—
55	1.72	4.08	6.84	8.99	—
60	1.73	4.10	6.84	8.96	—
70	1.74	4.12	6.85	8.93	—
80	1.77	4.16	6.86	8.89	—
90	1.80	4.20	6.88	8.85	—
95	1.81	4.23	6.89	8.83	—

\* ( ) 内の値は、2 次補正值を示す。

注：JIS Z8802-1984 を参照することが望ましい。

ができる。標準液の調製方法、各標準液の調製方法は次のとおりとする。

- (1) シュウ酸塩標準液 四シュウ酸カリウム KH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 12.71 g を純水に溶解して 1 l とする。
- (2) フタル酸塩標準液 フタル酸水素カリウム C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOK)(COOH) 10.21 g を純水に溶解して 1 l とする。
- (3) 中性リン酸塩標準液 リン酸二水素カリウム KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 3.40 g とリン酸二ナトリウム Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 3.55 g を純水に溶解して 1 l とする。
- (4) ホウ酸塩標準液 ホウ酸ナトリウム (ほう砂) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 3.81 g を純水に溶解して 1 l とする。

- (5) 炭酸塩標準液 炭酸水素ナトリウム NaHCO<sub>3</sub> 2.10 g と炭酸ナトリウム Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.65 g を純水に溶解して 1 l とする。

備考 リン酸塩とフタル酸塩は 110℃ に、また炭酸ナトリウムは 300~500℃ に加熱乾燥させて恒量にすることが必要である。シュウ酸塩と炭酸水素ナトリウムは、塩化カルシウムまたはシリカゲルを入れたデシケータ中に、またホウ酸ナトリウムは、臭化ナトリウムと少量の水を入れたデシケータ中に保存したものをを用いる。

〔器具および装置〕

温度計

ガラス電極 pH 計 (一式)：pH 計は JIS により、I、II、III 形式がある。その性能および用途は次表のとおりとする。

形式	性 能	用 途
I	標準液の pH を測定したとき再現性が±0.02 以内のもの	試験室実験用
II	標準液の pH を測定したとき再現性が±0.05 以内のもの	現地および試験室実験用
III	標準液の pH を測定したとき再現性が±0.1 以内のもの	現地実験用

注：現地試験用 pH 計は乾電池で動作するものが便利である。

注：現在は、0 形式も JIS により定められている。JIS Z8802-1984 参照。

〔試験操作〕

pH は現地および試験室で測定する。現地では携帯用 pH 計 (JIS III 形式) を用いてもよい。

源泉における試料の採取：試料を 200~500 ml のポリエチレンびんに上部に空間を残さないように採取、密栓したのち急冷 (または加温) して 25℃ とする。

- ① 準備：使用前にあらかじめ pH 計の電源を入れておく。検出部は、純水で繰り返し 3 回以上洗い、きれいな紙または脱脂綿などでぬぐっておく。ただし、特に汚れている場合には、必要に応じて 0.1 mol/l 塩酸、クロム酸混液、せっけん水またはその他の洗浄剤などで短時間洗い、更に流水で十分に洗う。長く乾燥状態にあったガラス電極は、あらかじめ水中に浸し、平衡に達した後使用することが必要である。
- ② pH 計の調整：測定中、使用するすべての標準液の温度を試料の温度に±1℃ 以内で一致させる必要がある。

試料と標準液の温度差を±1℃ 以内で一致させることができない場合には、なるべく試料に近い任意の温度の標準液で調整することができる。

まず、温度補償用ダイヤルのあるものは、そのダ

〈参考表〉 0.1 mol/l 水酸化ナトリウム溶液  
および飽和水酸化カルシウム溶液の  
各温度における pH

温度 ℃	0.1 mol/l 水酸化ナ トリウム 溶 液	飽和水酸 化カルシ ウム溶液	温度 ℃	0.1 mol/l 水酸化ナ トリウム 溶 液	飽和水酸 化カルシ ウム溶液
0	13.8	13.43	35	12.6	12.14
5	13.6	13.21	40	12.4	11.99
10	13.4	13.00	45	12.3	11.84
15	13.2	12.81	50	12.2	11.70
20	13.1	12.63	55	12.0	11.58
25	12.9	12.45	60	11.9	11.45
30	12.7	12.30			

- 備考：1. 特に製造会社の指示がある場合は、任意の2つの標準液による調整を行ってもよい。ただし、試料が pH 2 以下または 38℃ 以下で pH 10 以上の場合には、(3)による調整を行うことが必要である。
2. 小数点以下1けたまでの pH 測定の場合には、試料の pH のいかんにかかわらず、試料の pH に最も近い pH を有する標準液による1回だけの調整でよい。
3. 繰り返し多くの測定を行う場合には、最初の数回の調整で変化がなければ、以後一定時間ごとに調整を行い、測定ごとの調整は省略してもよい。
4. 測定は、必要に応じて恒温槽内に水溶液および検出部を入れて行う。

イヤル目盛を標準液の温度に合せた後、検出部を中性リン酸塩標準液中に浸し、pH の指示が第 6-2 表に示した値に一致するように非対象電位調整ダイヤルを調整する。次に検出部を繰り返し3回以上洗い、試料の pH にしたがって次の操作を行う。

- (1) 試料の pH が 7 以下の場合には、検出部をフタル酸塩標準液中に浸し、形式 I、II および III の pH 計において、それらの pH の指示値が、それぞれ  $\pm 0.02$ 、 $\pm 0.05$  および  $\pm 0.1$  以内で第 6-2 表の値と一致するかどうかを調べる。もし一致しない場合には、感度調整用ダイヤルまたは標準液の温度にかかわらず、温度補償用ダイヤルを動かして一致するように調整する。ダイヤルを動かした場合には、必ず再び中性リン酸塩標準液に検出部を浸して、指示値が第 6-2 表の値と再現性の限度以内で一致するかどうかを確かめ、もし一致しない場合には、以上の操作を繰り返す必要がある。
- (2) 試料の pH 値が 7 以上の場合には、検出部をホウ酸塩標準液中に浸し、その後の操作は(1)と同様に行う。
- (3) 試料が pH 2 以下または 38℃ 以下で pH 10 以上の場合には、前者に対してはシュウ酸塩標準液、後者に対しては炭酸塩標準液を用いて(1)と同様操作による調整を行う。アルカリ性溶液の測定に際しては、特に温度は少なくとも  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  程度の精度を必要とする。

pH 11 以上の測定に対しては、炭酸塩を含まない 0.1 mol/l 水酸化ナトリウム溶液および飽和 (25℃ における) 水酸化カルシウム溶液を標準として使用することができる。

これらの水溶液の各温度における pH を、参考表に示す。

- ③ 測定：pH 計の調整が終われば直ちに試料の pH 測定を行う。測定中液温は  $\pm 1^\circ\text{C}$  以上の変動があってはならない。試料の量は、測定値が変化しない程度に十分とる必要がある。pH 測定は、検出部の洗浄を始めとして標準液の場合と全く同様に行い、引き続いて測定された3回の結果が、形式 I では  $\pm 0.02$ 、形式 II では  $\pm 0.05$ 、形式 III では  $\pm 0.1$  以内の範囲で一致するまで行った上、それらの値を平均する。ただし、試料の緩衝性が乏しく、わずかの不純物で pH の変化が著しい場合は、この程度の再現性は得られない。

pH 11 以上の測定に対しては、通常の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あるおそれがある。特に、アルカリ金属イオン濃度の高い場合には、誤差が大きくなる。したがってアルカリ誤差の少ない電極を使用し、かつ必要な補正をすることが望ましい。

### 6-3 ラドンの定量

#### (1) IM 泉効計による定量

##### 〔原 理〕

試料を金属製の電離槽内に入れ振とうし、ラドンを槽内の一定容積の空气中に放出させる。ラドンの電離作用によって検電器内に生じた飽和電流を箔検電器を用いて箔の移動速度から測定する。飽和電流は放射性物質の量に比例するから、一定の放射能値をもった代用標準と箔の移動速度を比較することで、ラドンの量を測定する。

##### 〔装 置〕

IM 泉効計の構造を述べれば、その主要部は電離槽、放電棒および検電器頭体の3部分よりなり検電器の箔装置は箔保護装置が付属している。電離槽は容積約 5,500 ml の容積を有する亜鉛板製角型の箱である (第 6-1 図、図において A は箔検電部、B は電離槽、C は放電棒)。なお、付属器具として代用標準体保持棒がある。第 6-2 図は約 500 ml の試料を電離槽に入れ振とうを終わった後、槽内の空間に放出されたラドンの放射能を測定する場合を示す。第 6-3 図は代用標準体保持棒 S を電離槽内にさし込んで泉効計定数を決定