



第7-4図 水蒸気蒸留装置一式

A : 200 ml
ケルダールフラスコ
B : 500 ml
丸底フラスコ
T : 温度計 (200°C)

T

4点を通る検量線を作製する。なお、この検量線は、使用のつど作製する。

② 試料の pH が 5.0~9.0 である場合、試料 40 ml ずつをそれぞれ 2 個のビーカー A および B にとり、次に、10ppm フッ化物イオン標準溶液 10 ml ずつを加え、さらに、ビーカー A には TISAB-(1) 50 ml を、ビーカー B には TISAB-(10) 50 ml を加える。この溶液について、①と同様にしてそれぞれ電位を読みとる。この際、ビーカー A の溶液についての電位とビーカー B の溶液についての電位との差が 3mV 以下である場合は、①で作製した検量線から、ビーカー B についての電位に対応するフッ化物イオン濃度 a (ppm) を求める。

試料の pH が 5.0 未満または 9.0 を超える場合は、試料 50 ml をとり、pH メーターを用いて、0.1 N 水酸化ナトリウム液または 0.1 N 塩酸を加えて pH を 5.0~6.0 に調整したのち、水で全量を 100 ml とし、その 40 ml ずつをそれぞれ 2 個のビーカー A および B にとり、次に、10ppm フッ化物イオン標準溶液 10 ml ずつを加え、以下、同様に操作して、フッ化物イオン濃度 a (ppm) を求める。

③ ②において、ビーカー A の溶液についての電位とビーカー B の溶液についての電位との差が 3mV を超える場合は、試料 V ml (20~50 ml) を蒸留フ

ラスコにとり、冷却しながらこれに硫酸 40 ml を徐々に加えた後、蒸留し、留液を内容量 250 ml の共栓メスシリンダーに受ける。この際、炎はフラスコの液面以下の部分だけに触れるように調節する。フラスコ内の温度が 140°C になったならば、水蒸気を通じ始め、同時にフラスコ内の温度を $145 \pm 5^\circ\text{C}$ に保つように調節する。留液の量が 200 ml になったならば、蒸留を止める。この溶液につき、pH メーターを用いて pH を測定するとき、5.0 未満ならば 1 N 水酸化ナトリウム液 (4→100) を加えて pH を 5.0~6.0 に調整し、さらに水を加えて 250 ml とし、よく混ぜて、これを試験溶液とする。この試験溶液 40 ml をビーカーにとり、次に、1ppm フッ化物イオン標

準溶液 10 ml を加え以下①と同様にして電位を読みとりフッ化物イオン濃度 a (ppm) を求める。別に、水 40 ml を蒸留フラスコにとり、これに硫酸 40 ml を加えた後、試験溶液の調製の場合と同様に操作して空試験溶液を調製する。この空試験溶液 40 ml をビーカーにとり、次に 1 ppm フッ化物イオン標準溶液 10 ml を加え、以下①と同様にして、電位を読みとりフッ化物イオン濃度 a_0 (ppm) を求める。

〔計 算 式〕

試料中のフッ化物イオン濃度 C (mg/l) は、次の式から求められる。

① 試料について〔試験操作〕の②により試験操作を行った場合。

$$\text{試料を中和しないとき } \text{mg/l} = (a-2) \times \frac{5}{4}$$

$$\text{試料を中和したとき } \text{mg/l} = (a-2) \times \frac{5}{2}$$

$(a-2)$ の値が 0.1 未満のときは、試料中のフッ化物イオン濃度 (mg/l) は、定量限界以下とする。

② 試料について〔試験操作〕の③により試験操作を行った場合。

$$\text{F}^- (\text{mg/l}) = (a-a_0) \times \frac{5}{4} \times \frac{250}{V}$$

$(a-a_0)$ の値が 0.1 未満のときは、試料中のフッ化

物イオン濃度 C (mg/l) は、定量限界以下とする。

(2) イオン電極法の別法

試料中のアルミニウム濃度が分析によって 100 ppm 以下であることが判明した場合は、次のように簡易法でフッ化物イオンを測定することができる。ただし、この場合、TISAB-(250)を用いる。

〔試 薬〕

① TISAB-(250)：塩化ナトリウム 58 g、クエン酸ナトリウム 250 g および酢酸 50 ml に水約 500 ml を加えて溶かした後、これに 5 N 水酸化ナトリウム液を加え、pH メーターを用いて pH を 5.2 に調整し、さらに水を加えて 1,000 ml とし、これを TISAB-(250)とする。

〔試験操作〕

① 0.1 ppm フッ化物イオン標準溶液、1 ppm フッ化物イオン標準溶液、10 ppm フッ化物イオン標準溶液およびフッ化物イオン標準原液 50 ml ずつをそれぞれのビーカーにとり、これらに TISAB-(250) 50 ml ずつを加えた後、電極（フッ化物イオン電極および比較電極）を浸し、溶液をかきまぜながら、電位を読みとる。

片対数方眼紙の対数軸にフッ化物イオン濃度ととり、均等軸に電位をとって、その方眼紙の上にフッ化物イオン標準溶液およびフッ化物イオン標準原液のそれぞれの濃度と読みとった電位との関係をプロットし、この 4 点を通る検量線を作製する。なお、この検量線は、使用のつど作製する。

② 試料中のアルミニウムイオン濃度が 100 ppm 以下の場合、試料 40 ml をとり、これに 10 ppm フッ化物イオン標準溶液 10 ml および TISAB-(250) 50 ml を加える。この溶液について①と同様にして電位を読みとり、①で作製した検量線から試料 40 ml と 10 ppm フッ化物イオン標準溶液 10 ml との混液中のフッ化物イオン濃度 a (ppm) を求める。

〔計 算 式〕

試料中のフッ化物イオン濃度 (mg/l) は次の式から求められる。

$$F^{-}(\text{mg/l}) = (a-2) \times \frac{5}{4}$$

(3) ランタン・アリザリンコンプレクソン法による比色法

〔原 理〕

フッ化物イオンはアリザリン・コンプレクソンおよびランタンイオンと青色のキレート化合物を生ずるの

で、その呈色を比色する方法である。

〔試 薬〕

① アリザリンコンプレクソン溶液

アリザリンコンプレクソン (1,2-ジヒドロキシアントラキノン-3-イルメチルアミン-N, N-二酢酸, $C_{14}H_7O_4 \cdot CH_2N(CH_2 \cdot COOH)_2$) 0.385 g をとり、水約 10 ml を加え、できるだけ少量の 2 N 水酸化ナトリウム液 (8→100) を加えて溶かす。これに 0.1 N 塩酸 (95→1,000) を溶液の色が紫色から赤色になるまで加える。この場合において、pH メーターを用いて溶液の pH を、ほぼ 4.5 とする。これに水を加えて 100 ml とし、これをアリザリンコンプレクソン溶液とする。

② 硝酸ランタン溶液

硝酸ランタン [$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] 4.33 g を水に溶かし、1 l とし、これを硝酸ランタン溶液とする。

③ 酢酸緩衝液

結晶酢酸ナトリウム ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) 100 g に水約 200 ml を加えて溶かす。これに酢酸約 11 ml を加えてよくまぜた後、酢酸を加え、pH メーターを用いて pH 5.2 に調製する。これに水を加えて 1 l とし、これを酢酸緩衝液とする。

④ フッ化物イオン標準原液

乾燥したフッ化ナトリウム 0.221 g に水を加えて溶かし 1 l とし、これをフッ化物イオン標準原液とする。

フッ化物イオン標準原液 1 ml = 100 $\mu\text{g F}^{-}$

⑤ フッ化物イオン標準溶液

フッ化物イオン標準原液 20 ml をとり、水を加えて 1 l とし、これをフッ化物イオン標準溶液とする。なお、このフッ化物イオン標準溶液は、使用のつど調製する。

フッ化物イオン標準溶液 1 ml = 2 $\mu\text{g F}^{-}$

〔器具および装置〕

水蒸気蒸留装置一式 (p 50)

光電分光光度計または光電比色計一式

〔試験操作〕

試験溶液の調製

試料 V ml (10 ml~50 ml) を蒸留フラスコにとり、冷却しながらこれに硫酸 40 ml を徐々に加えた後、蒸留し、留液を内容量 250 ml の共栓メスシリンダーに受ける。この際、炎はフラスコの液面以下の部分だけに触れるように調節する。フラスコ内の温度が 140°C になったならば、水蒸気を通じ始め、同時にフラスコ内の温度を 145±5°C に保つように調節する。留液の量が 200 ml になったならば、蒸留を止める。次に留液に水を加え、250 ml とし、よくまぜてこれを試験溶液とする。

比色操作

試験溶液 20 ml を比色管にとる。別にフッ化物イオン標準溶液 20 ml, 15 ml, 10 ml および 5 ml ずつをそれぞれ比色管にとり水を加えて 20 ml とする。これにそれぞれアリザリンコンプレクソン溶液 1 ml, 酢酸緩衝液 5 ml, 硝酸ランタン溶液 1 ml およびアセトン 20 ml を加え, さらに水を加えて 50 ml とし, 室温で 60 分以上放置した後, 620 nm 付近の吸光度を測定する。この場合において, 対照液は, 蒸留水について同様に操作したものをを用いる。フッ化物イオン標準溶液について得られた吸光度とフッ化物イオン濃度との関係から検量線を作製する。なお, この検量線は, そのつど作製する。

〔計 算 式〕

試験溶液について得られた吸光度を検量線に照らして, 試験溶液中のフッ化物イオン濃度を求め, 次に試験中のフッ化物イオン濃度 (mg/l) を算出する。ただし, 検量線が原点を通る直線であれば, 試験溶液について得られた吸光度を A , フッ化物標準溶液 20 ml について得られた吸光度を A_s とし, 試験中のフッ化物イオン濃度 C は, 次の式から求められる。

$$F^-(\text{mg/l}) = 2 \times \frac{A}{A_s} \times \frac{250}{V}$$

A : 試験溶液からの吸光度

A_s : 標準溶液 20 ml からの吸光度

V : 試料採取量 (ml)

7-21 塩化物イオンの定量

(1) ホルハルド法による容量法

〔原 理〕

試料中の塩化物イオンを硝酸酸性でチオシアン酸アンモニウムを指示薬として標準硝酸銀溶液で滴定する方法である。

〔試 薬〕

- ① アンモニア水: 試薬特級
- ② 30%過酸化水素水: 試薬特級
- ③ 硝酸: 試薬特級
- ④ 過マンガン酸カリウム: 試薬特級
- ⑤ 炭酸ナトリウム: 試薬特級
- ⑥ 50% (w/v) 硝酸: 硝酸と水を 1:1 の割合に混合する。

⑦ ニトロベンゼン: 試薬特級

⑧ 0.02 N 硝酸銀溶液: 標準試薬特級の硝酸銀を暗所で 110°C で恒量になるまで乾燥したもの, 16.989 g を精秤しメスフラスコに入れ精製水で正確に 1,000 ml

とする (0.1 N 硝酸銀溶液)。この溶液を精製水で正確に 5 倍に希釈する。

⑨ 0.02 N チオシアン酸アンモニウム溶液: チオシアン酸アンモニウム 7.612 g をとり精製水で 1,000 ml とする (0.1 N チオシアン酸アンモニウム溶液)。この溶液を精製水で 5 倍に希釈する。0.02 N 硝酸銀溶液を二次標準として用い標定する。

⑩ 硫酸第二鉄アンモニウム試薬: 硫酸第二鉄アンモニウム試薬 8 g に 25%硝酸 8 ml を加えて溶かし, 水で 100 ml とする。

〔試 験 操 作〕

前処理

① 試料中に硫化水素が含まれる場合には試料 V ml (10~100 ml) をとりアンモニアアルカリ性で 30%過酸化水素水 2~3 ml を加え, 加温し冷却後硫酸イオンまで酸化して試験溶液とする。

② 有機物 (腐食質) のため着色した試料の場合は試料 V ml (10~100 ml) をとり, これを蒸発濃厚とし冷後硝酸を加えて酸性とし, 析出する有機物をろ過し, 硝酸含有の水で洗い, ここに得た無色のろ液について塩化物イオンを定量する。もしそのろ液が着色しているときはこれを炭酸ナトリウム溶液で中和して, 塩化物イオンを含有していない過マンガン酸カリウムの結晶を加え加熱した場合, 紅色が消失しない状態になったのち, エタノールを加えて煮沸し, 上澄が無色となってからろ過し, そのろ液を硝酸酸性とし, 試験溶液とする。

③ 硫化水素または有機物を含まない場合は試料 V ml (10~100 ml) をとりこれを試験溶液とする。

〔定 量〕

試験溶液に 50%硝酸 5 ml およびニトロベンゼン 2 ml を加え, これに 0.02 N 硝酸銀溶液をかきまぜながら加えて沈殿を完了させたのち, 約 2 ml 過剰を正確に加えてよく混和し, 沈殿を凝結させてその添加量を記載しておく, ついで硫酸第二鉄アンモニウム試薬 1 ml を加え, 過剰の硝酸銀を 0.02 N あるいは 0.05 N チオシアン酸アンモニウム溶液で, よく振りまぜながら 5 分間消失しない赤褐色を呈するまで滴定する。

〔計 算 式〕

$$\text{Cl}^-(\text{mg/l}) = (v_1 \times f_1 - v_2 \times f_2) \times 0.7091 \times \frac{1,000}{V}$$

V : 試料採取量 (ml)

v_1 : 0.02 N 硝酸銀溶液添加量 (ml)

f_1 : 0.02 N 硝酸銀溶液の力価

v_2 : 0.02 N チオシアン酸アンモニウムの滴定量 (ml)