

$f_2$ : 0.02 N チオシアン酸アンモニウム溶液の力価  
なお、この方法は塩化物イオンのほか臭化物および  
ヨウ化物イオンも同時に定量されるので、これら共存  
の場合は補正する。

## (2) モール法による容量法

### 〔原 理〕

試料中の塩化物イオンを pH 6.5~10.5 でクロム酸  
カリ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 硝酸：試薬特級
- ② 炭酸カルシウム：試薬特級
- ③ 5%クロム酸カリウム試薬：クロム酸カリウム  
5g を水に溶かして 100 ml とする。

- ④ 0.02 N 硝酸銀溶液
- ⑤ アンモニア水
- ⑥ 30%過酸化水素溶液
- ⑦ 10%炭酸カルシウム溶液
- ⑧ 過マンガン酸カリウム
- ⑨ エタノール (95%)

### 〔試験操作〕

#### 前処理

① 試料中に硫化水素が含まれる場合および有機物  
が含まれる場合は、ホルハルト法に準じて試験溶液を  
調製する。

② 強アルカリ性の試料では、試料  $V$  ml (10~100  
ml) をとり、やや過剰の硝酸を加えたのち炭酸カル  
シウムを加えて中和し試験溶液を調製する。

③ 酸性の試料では炭酸カルシウムを加えて中和し、  
これを試験溶液とする。ろ液または上澄液を滴定する。

④ ①~③の前処理の必要がない場合は、試料  $V$   
ml (10~20 ml) をとりこれを試験溶液とする。

### 〔定 量〕

試験溶液に 5%クロム酸カリウム溶液約 1 ml を加  
える。次にかきまぜながら 0.02 N 硝酸銀溶液で持続  
する微赤褐色を呈するまで滴定する。

### 〔計 算 式〕

$$\text{Cl}^- (\text{mg/l}) = v \times f \times 0.7091 \times \frac{1,000}{V}$$

$V$ : 試料採取量 (ml)

$v$ : 0.02 N 硝酸銀溶液の滴定量 (ml)

$f$ : 0.02 N 硝酸銀溶液の力価

この方法は、塩化物イオンのほか、臭化物およびヨ  
ウ化物イオンも同時に定量されるので、これらが共存  
する場合は補正すること。

## (3) イオン電極法による定量

### 〔原 理〕

塩化物イオン電極を用いて行う方法である。

### 〔試 薬〕

① 酢酸鉛試液：酢酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )  
9.5 g に新たに煮沸し冷却した水を加えて 100 ml とす  
る。

② pH 5 緩衝液：酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot$   
 $3\text{H}_2\text{O}$ ) 100 g と硝酸カリウム ( $\text{KNO}_3$ ) 50 g をとり、  
水 300 ml を加えて溶かし、pH メーターを用いて pH  
5 になるように酢酸を滴加したのち、水を加えて 500  
ml とする。

③ 100,000 ppm 塩化物イオン標準溶液：塩化カリ  
ウム (KCl) 210,000 g をとり、水約 700 ml に溶かし、  
さらに水を加えて 1 l とする。

④ 10,000 ppm 塩化物イオン標準溶液：100,000  
ppm 塩化物イオン標準溶液 25 ml をとり水を加えて  
250 ml とする。

⑤ 1,000 ppm 塩化物イオン標準溶液：10,000 ppm  
塩化物イオン標準溶液 25 ml をとり、以下④と同様に  
操作する。

⑥ 100 ppm 塩化物イオン標準溶液：1,000 ppm 塩  
化物イオン標準溶液 25 ml をとり、以下④と同様に操  
作する。

⑦ 10 ppm 塩化物イオン標準溶液：100 ppm 塩化  
物イオン標準溶液 25 ml をとり、以下④と同様に操作  
する。

### 〔器具および装置〕

① 塩化物イオン電極

② 比較電極：内筒液として 3.3 M 塩化カリウム溶  
液を、外筒液として 10%硝酸カリウム溶液\* を入れた  
ダブルジャンクション型比較電極を用いる。外筒液は  
使用前に (1日に1回) 新しいものと交換する。内筒  
液は減少したら補充する。なお、使用前スリーブの部  
分を完全に締める。

③ ミリボルト計

### 〔試験操作〕

① 10ppm 塩化物イオン標準溶液、100ppm 塩化  
物イオン標準溶液、1,000ppm 塩化物イオン標準溶液、  
10,000ppm 塩化物イオン標準溶液および 100,000ppm  
塩化物イオン標準溶液 100 ml ずつをそれぞれのビー  
カーにとり、10%硝酸または 10%水酸化ナトリウム  
液と同量の水を加えたのち、さらに pH 5 緩衝液 2 ml

\* 外筒液 (硝酸カリウム溶液) の中に塩化カリウム溶液  
が混入しないように注意する。

および酢酸鉛試液 2 ml を加える。これに電極（塩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。この場合 10 ppm 塩化物イオン標準溶液および 100 ppm、塩化物イオン標準溶液による電位の差が 50 mV 以上を示す必要がある。

片対数方眼紙の対数軸に塩化物イオン濃度を取り、均等軸に電位をとって、塩化物イオン標準溶液の濃度と読みとった電位の関係をプロットし、検量線とする。なお、検量線は使用のつど作製する。

② 試料 100 ml をビーカーにとり、10%硝酸または 10%水酸化ナトリウム液で pH を 5~7 に調整したのち、これに pH 5 緩衝液 2 ml を加える。次に酢酸鉛試液 2 ml を加え、液が褐色を呈するか、褐色の沈殿を生じたならば、この硫化鉛の沈殿が凝集するまで数分間以上かきまぜる。ついで酢酸鉛試液数滴を加え、硫化鉛の沈殿が生じないことを確かめる。もしここで硫化鉛の沈殿が生じた場合には、この沈殿が生じないようになるまで、試料を水で数倍に希釈し、操作を始めからやり直す。

これに電極を浸し、溶液をかきまぜながら、電位を読みとり①で作製した検量線から試料中の塩化物イオン濃度 (mg/l) を求める。

## 7-22 臭化物イオンおよびヨウ化物イオンの定性と定量

### (1) フルオレスセイン法による臭化物イオンの定性

#### 〔原 理〕

臭化物イオンを二酸化鉛  $PbO_2$  で、臭素  $Br_2$  に酸化し、フルオレスセインと反応させて、赤色のプロムフルオレスセインを生じさせる。

#### 〔試験操作〕

試料 10~15 ml を 10%炭酸ナトリウム溶液で弱アルカリ性としてろ過し、ろ液をほとんど蒸発乾固し、10%酢酸 2 ml に溶かし小試験管に入れ、これに二酸化鉛数粒を加え加温し、この蒸気に黄色のフルオレスセイン紙をふれるとき、赤変すれば臭化物イオンが存在する。

ヨウ化物イオンの共存で、フルオレスセイン紙は同様に呈色するが、チオ硫酸ナトリウム溶液を滴加すればヨウ素の呈色を脱色出来る。

### (2) ヨウ素デンプン法によるヨウ化物イオンの定性

#### 〔原 理〕

ヨウ化物イオンが亜硝酸ナトリウムでヨウ素  $I_2$  に酸化され、デンプンと青紫色を生ずる反応を利用する。

#### 〔試 薬〕

- ① 10%炭酸ナトリウム溶液
- ② 10%亜硝酸ナトリウム溶液
- ③ デンプン試液：可溶性デンプン 0.5 g に水 200 ml を加えて煮沸し冷後 2 N 塩酸 3 ml を加えて保存する。

#### 〔器具および装置〕

蒸発皿および水浴

#### 〔試験操作〕

試料 10 ml を 10%炭酸ナトリウム溶液で弱アルカリ性としてろ過し、ろ液をほとんど蒸発乾固し、10%酢酸 2 ml に溶かし、これに 10%亜硝酸ナトリウム溶液およびデンプン試液 1~2 滴を加えるとき、青紫色を呈すればヨウ化物イオンが存在する。

### (3) 次亜塩素酸ナトリウム法による定量

#### 〔原 理〕

臭化物イオンおよびヨウ化物イオンを次亜塩素酸ナトリウムにより酸化して臭素酸イオンおよびヨウ素酸イオンとする。この時、ヨウ化物イオンは pH 1~9 で定量的にヨウ素酸イオンとなるが、臭化物イオンは pH 2.2 以下では臭素酸イオンとはならない。従って pH 2.2 以下で次亜塩素酸ナトリウムを作用させることにより、ヨウ化物イオンのみをヨウ素酸イオンに酸化する。生じた臭素酸イオンおよびヨウ素酸イオンに、塩酸性でヨウ化カリウムを作用させるとヨウ素を遊離する。遊離したヨウ素をデンプンを指示薬としてチオ硫酸ナトリウムで滴定する。

#### 〔試 薬〕

- ① 次亜塩素酸ナトリウム溶液：市販のサラシ粉 120 g に水 500 ml を加えてかきまぜ、これに無水炭酸ナトリウム 85 g を温湯 500 ml に溶かした液を加え、よく振りまぜたのち、ガラスろ過器でろ過し、さらに水で洗って全量を 1 l とする。その一定量を取りヨウ素滴定法で次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度を求め、水でうすめて約 1 N 溶液 (0.5 M) にする。この液中の遊離の水酸化ナトリウムの滴定は、1 N 次亜塩素酸溶液を取り、0.1 N 塩酸 20 ml を加え、沸騰水中で 15 分間加熱し、冷後メチルオレンジ試薬を指示薬として 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液で滴定する。次亜塩素酸

ナトリウムと反応した塩酸の量を差引いて遊離の水酸化ナトリウムの濃度を求める。

② デンブリン溶液：デンブリン 1 g を冷水 10 ml とよくすりませ、これを熱湯 200 ml 中にたえずかきまぜながら徐々に注ぎこみ、液が半透明となるまで煮沸し、溶液を静置したのち、上澄液のみを用いる。使用のつど調製する。

③ 1%塩化第二鉄溶液：塩化第二鉄 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 1 g を水に溶かして 100 ml とする。

④ 0.1 M 塩化亜鉛溶液：塩化亜鉛 ( $\text{ZnCl}_2$ ) 1.4 g を水に溶かして 100 ml とする。

⑤ 2%ミョウバン溶液：アンモニウムミョウバン ( $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 2 g を水に溶かして 100 ml とする。

⑥ 10%炭酸ナトリウム溶液：炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 10 g を溶かして 100 ml とする。

⑦ 1 N 塩酸

⑧ 40%ギ酸ナトリウム溶液：ギ酸ナトリウム ( $\text{HCOONa}$ ) 40 g を水に溶かして 100 ml とする。

⑨ 50%ヨウ化カリウム溶液：ヨウ化カリウム (KI) 50 g を水に溶かして 100 ml とする。

⑩ 6 N 塩酸

⑪ 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液：チオ硫酸ナトリウム (5 水塩) の特級品 (99.5%以上) 26 g を上皿天秤でとり、炭酸ナトリウム (10 水塩) 0.2 g と共に新たに煮沸冷却した水 1,000 ml に溶解し、1 日放置後標定する (0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液)。

0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液 100 ml を精密にとり、1 l のメスフラスコに入れ、新たに煮沸して冷却した水を標線までみたらす。この液は長く保存に堪えないから使用のつど標定する。

#### 〔器具および装置〕

蒸発皿および水浴

#### 〔試験操作〕

##### 前処理

ヨウ化物および臭化物イオンを定量する場合、鉄イオン、マンガニオン、メタ亜ヒ酸、硫化水素、有機物 (腐蝕質) などが存在するときは誤差が生ずることがあるので、あらかじめ次の操作を行う必要がある。

① 試料 1 l 中に鉄 1 mg あるいはマンガニオン 1 mg 以上が含まれるとき：試料 500 ml~1 l に 10%単酸ナトリウム溶液を加えて弱アルカリ性 (pH 8~9) として約 1 時間放置したのちろ過する。ろ液および洗液を合し約 50 ml になるまで水浴上で濃縮しろ過する。ろ液および洗液を合し、メチルオレンジ試薬 1 滴を加え、1 N 塩酸で変色点まで中和する。

② 試料 1 l 中にメタ亜ヒ酸が 2 mg 以上含まれるとき：酸性泉や鉄泉の場合は前記①の操作でメタ亜ヒ酸はのぞかれる。これ以外の微弱酸性、中性、弱アルカリ性の鉱泉水では、試料 500 ml~1 l に 1%塩化第二鉄溶液 2~5 ml を加えたのち、10%炭酸ナトリウム溶液で弱アルカリ性 (pH 8~9) として約 50 ml になるまで濃縮しろ過する。ろ液および洗液を合し、メチルオレンジ試薬 1 滴を加え、1 N 塩酸で変色点まで中和する。

③ 硫化水素が含まれるとき：試料 500 ml~1 l に塩化亜鉛溶液 2~3 ml を加えたのち 10%炭酸ナトリウム溶液で弱アルカリ性 (pH 約 8.0) として約 1 時間放置後ろ過する。ろ液および洗液を約 50 ml になるまで濃縮し、ろ過する。ろ液および洗液を合し、メチルオレンジ試薬 1 滴を加え、1 N 塩酸で変色点まで中和する。

④ 有機物により試料の着色が著しいとき：試料 500 ml~1 l に 2%ミョウバン溶液 10~20 ml および 10%炭酸ナトリウム溶液数滴を加えて弱アルカリ性 (pH 約 8.0) とし、約 1 時間放置する。上澄液が着色しているときはさらにミョウバン溶液を加える。ろ過し、ろ液および洗液を合し、約 50 ml になるまで濃縮し、メチルオレンジ試薬 1 滴を加えて 1 N 塩酸で変色点まで中和する。

前記①~④に該当しない (鉄、マンガニオン、硫化水素、有機物などが含有されない) 試験溶液にあっては、試料 500 ml~1 l に 10%炭酸ナトリウム溶液を加えて弱アルカリ性とし約 50 ml に濃縮し、ろ過する。ろ液および洗液を合し、メチルオレンジ試薬 1 滴を加えて 1 N 塩酸で変色点まで中和する。

#### 〔定 量〕

① ヨウ化物イオン：前処理で塩酸によりメチルオレンジ変色点まで中和した試験溶液に 1 N 塩酸を計算量\* 加え、さらに次亜塩素酸ナトリウム溶液 1 ml を加えて pH 1.3~2.0 にし、沸騰水中に 5 分間浸す。つぎに 40% (w/v) ギ酸ナトリウム溶液 5 ml を加え pH 3~7 にして、沸騰水中に 5 分間浸して過量の次亜塩素酸ナトリウムを分解する。冷後 50% (w/v) ヨウ化カリウム 1 ml および 6 N 塩酸 6 ml を加え、遊離したヨウ素をデンブリン試薬を指示薬として 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、ヨウ化物イオンの量を求める。別に空試験を行い補正する。

② 臭化物イオン：この方法では臭化物とヨウ化物

\* 次亜塩素酸ナトリウム溶液中の遊離の水酸化ナトリウムと次亜塩素酸ナトリウムを中和し、さらに 1 N 塩酸を過量 (2~4 ml) に加えると、pH は 1.5~1.7 になる。