

イオンの合計量が臭化物イオンとして定量されるから、ヨウ化物イオンが共存する場合には、後述の計算式を用いてヨウ化物イオンと臭化物イオンを別に求めなければならない。

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、次亜塩素酸ナトリウム溶液 5 ml を加え、さらに 1 N 塩酸を計算量\* 加えて pH 7.0~8.3 にし沸騰水中に 10 分間浸す。つぎに 40%ギ酸ナトリウム溶液 1 ml と 1 N 塩酸を計算量\* 加えて pH 3~7 にし、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%、ヨウ化カリウム溶液 1 ml および 6 N 塩酸 3 ml を加え、遊離したヨウ素をデンプン試液を指示薬として 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、臭化物イオンとヨウ化物イオンの合計量（臭化物イオンとしての mg および mval 値）を求める。別に空試験を行い補正する。

#### 〔計算式〕

$$\text{I}^{-}(\text{mg}/l) = \frac{v_1 \times 1,000}{V_1} \times 0.21154$$

$$\text{Br}^{-}(\text{mg}/l) = \left( \frac{v_2 \times 1,000}{V_2} - \frac{v_1 \times 1,000}{V_1} \right) \times 0.1332$$

$V_1$  : ヨウ化物イオン定量の際の試料採取量 (ml)

$V_2$  : 臭化物イオンおよびヨウ化物イオン定量の際の試料採取量 (ml)

$v_1$  : ヨウ化物イオン定量の際の 0.01 N チオ硫酸ナトリウム消費量 (ml)

$v_2$  : 臭化物イオンおよびヨウ化物イオン定量の際の試料採取量 (ml)

## 7-23 滴定可能な硫黄（硫化水素）の定性と定量

### 〔現地試験〕

#### (1) 酢酸鉛試験紙による定性

##### 〔原理〕

硫化水素がアルカリ性鉛糖紙にふれて黒変するのを利用する。

##### 〔試薬〕

① アルカリ性鉛糖紙：ろ紙を 5% 酢酸鉛溶液に浸しつぎに 5% 炭酸アンモニウム溶液で潤したものを。

\* 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を中和したのち次亜塩素酸ナトリウムを中和するのに要する 1 N 塩酸の計算値の  $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{2}$  量を加えると pH 7~8 になる。

### 〔試験操作〕

試料約 20 ml を内容 100 ml の三角フラスコにとり、10% 塩酸 2 ml で酸性として、これにアルカリ性鉛糖紙をはさんだコルク栓をゆるくつけて、ときどき動揺し 30 分後に褐変すれば硫化水素を定量する。

#### (2) ヨウ素滴定法による定量

##### 〔原理〕

試料中の硫化水素を硫化亜鉛として固定したのちヨウ化カリウムを加え、リン酸酸性ヨウ素酸カリウム一定量を加え析出するヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定する。

チオ硫酸イオンが共存する場合にはつぎの反応も進行する。



したがって滴定値には  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (1/4) が含まれる。

##### 〔試薬〕

① 2% 酢酸亜鉛溶液：Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 20 g を新たに煮沸し、冷却した水約 500 ml に溶かし、20% 酢酸 1 ml を加え煮沸して冷却した水を加えて 1 l とする。

② 0.1 N ヨウ素酸カリウム溶液：KIO<sub>3</sub> 3.567 g を精密にはかり水に溶かして 1 l とする。

③ リン酸酸性 0.01 N ヨウ素酸カリウム溶液：0.1 N ヨウ素酸カリウム溶液 100 ml にリン酸（比重 1.70）60 ml を加え、水で 1 l とする。

④ デンプン試薬：水 50 ml にグリセリン 50 ml を混合し煮沸した後、デンプン 1 g を水 2~3 ml に溶いたものを加える。この試液は冷所に保存することにより 6 ヶ月間使用することができる。

##### 〔試験操作〕

① 試料を一定量とれる場合、 $\text{S}^{2-}$  として 0.2~2.80 mg を含む試料をあらかじめ 2% 酢酸亜鉛溶液 10 ml を正確に入れた共栓三角フラスコ（頸部に内容 200 ml の標線を付した）の標線までなるべく泡だたぬように注意して加え、静かに混和する。この時必要ならば速やかに冷却する。次に少量の結晶ヨウ化カリウムを投入し、振とう溶解させ  $\text{S}^{2-}$  の量に応じて 10~20 ml のリン酸酸性 0.01 N ヨウ素酸カリウム溶液を加え、栓をした後、数分間放置する。残存するヨウ素を 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

② 試料を一定量とれない場合

試料約 150 ml をあらかじめ 2% 酢酸亜鉛溶液 10 ml を正確に入れた共栓三角フラスコ（頸部に内容 200 ml の標線を付した）になるべく泡だたぬように注意して採取し静かに混和する。この時必要ならば速やか

に冷却する。

以下①と同様に操作する。滴定終了後ビュレットを用いて水を標線まで滴加する。水および試薬の量を引いて試料採取量  $V$  ml を算出する。試料採取量  $V$  ml = 200 ml - (酢酸亜鉛溶液の ml + リン酸酸性 0.01 N ヨウ素酸カリウム溶液の ml + 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液の ml 数 + 水の ml 数)

〔計 算 式〕

$$S^{2-}(\text{mg/l}) = \frac{0.1603 \times (v_1 - v_2 f)}{V} \times 1,000$$

$v_1$  : 0.01 N ヨウ素酸カリウム溶液の量 (ml)

$v_2$  : 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液の量 (ml)

$f$  : 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液の力価

$V$  : 試料採取量 (ml)

## 7-24 硫化水素の定量

〔現地処理〕

試料約 200 ml をあらかじめ亜鉛アンミン溶液 200 ml および 2 N 水酸化ナトリウム溶液 10 ml をそれぞれ正確に加えた内容 500 ml の硬質ポリエチレン製びん (内容 410 ml に標線を付した) になるべく泡だたないように注意して標線まで加え、栓をしたのち静かに混和し試験室へ送致し必要のある場合 5°C 以下に保存する。

### (1) 水蒸気蒸留法による定量

〔原 理〕

現地で硫化水素をアルカリ性亜鉛アンミン化合物として固定した後、この亜鉛アンミン溶液を受器に入れ水蒸気蒸留を行い、留液に塩酸とヨウ素を加えてチオ硫酸ナトリウムで滴定する。

〔試 薬〕

① 0.01 N ヨウ素溶液：ヨウ素 1.4 g にヨウ化カリウム溶液 (2→5) 10 ml を加えて溶かし、10%塩酸 1 ml および水を加えて 1 l とし、しゃ光して保存する。

② 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  2.6 g および無水炭酸ナトリウム 0.2 g に新たに煮沸して冷却した水を加え 1,000 ml とする。

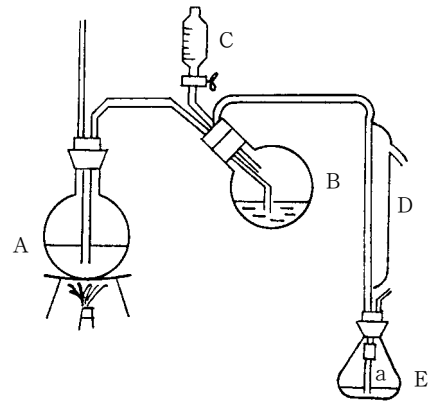
③ デンプン試液：デンプン 1 g を冷水 10 ml とよくすりませ、これを熱湯 200 ml 中たえずかきまぜながら徐々に注ぎこみ、液が半透明となるまで煮沸し、溶液を静置したのち、上澄液のみ用いる。必要以上にながく煮沸するときは試液の鋭敏度が減ずる。本溶液は使用のつど調製する。

④ 亜鉛アンミン溶液：硫酸亜鉛 ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

5 g を水約 500 ml にとかし、これに水酸化ナトリウム 6 g を水約 300 ml にとかした溶液を加える。ついで硫酸アンモニウム 70 g をかきまぜながら加え、水酸化亜鉛の沈殿を完全にとかし水を加えて 1,000 ml とする。

〔器具および装置〕

水蒸気蒸留装置：第 7-5 図に示す装置を用いる。受器の三角フラスコ (E) はガラス毛細管 a をゴム管で連結し、交換できるようにする。受器内量は 200 ml とする。



第 7-5 図 蒸 留 装 置

〔試験操作〕

① 蒸留用試料の調製：現地処理した試料をポリエチレンびんから、内容 500 ml の乾燥メスフラスコに移し入れる。ついで本ポリエチレンびんに水 20 ml をピペットで注加しながら洗浄し、洗液をメスフラスコに移す。この操作を 3 回繰返す。この時ポリエチレンびんには洗液がほとんど残らないよう注意する。

つぎにビュレットを用いて標線まで水を滴加してこの添加量  $A$  ml を読んだ後、メスフラスコの全量を内容 1 l のナス型フラスコにとり、メスフラスコを少量の水で洗浄し、洗液をナス型フラスコの内容と合わせ蒸留用試料とする。

② 水蒸気蒸留：蒸留用試料の入ったナス型フラスコを装置の (B) 部にとりつけ、受器 (E) に亜鉛アンミン溶液を 10 ml 入れ、ガラス毛細管の先端を同溶液に挿入する。ついで (C) より、硫酸 6 ml を注加したのち、水蒸気蒸留 90 ml を行い留液をとる。蒸留はゆっくり行う。

蒸留が終了したならば受器中のガラス毛細管をはずし、毛細管を受器に入れたまま、(E) に塩酸 1 ml、ついで 0.01 N ヨウ素溶液 25 ml をただちに加え混和したのち、デンプン試液を指示薬として 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

### 〔計 算 式〕

$$S^{2-}(\text{mg/l}) = \frac{0.1603 \times (v_2 - v_1) \times f}{V} \times 1,000$$

$v_1$  : 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量  
(ml)

$v_2$  : 空試験値

$f$  : 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液の力価

$V$  : 試料採取量 (ml)

$$V(\text{ml}) = 500 \text{ ml} - (\text{亜鉛アンミン溶液 } 200 \text{ ml} + 2 \text{ N 水酸化ナトリウム溶液 } 10 \text{ ml} + \text{洗液 } 60 \text{ ml} + A \text{ ml})$$

但し、 $A$  ml は全量 500 ml にするために加えた水の量である。

### (2) 酢酸カドミウム法による定量

#### 〔原 理〕

硫化水素を硫化カドミウムとして沈殿分離後これに 0.05 N ヨウ素溶液を加え、塩酸酸性とし 0.05 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

#### 〔現地処理〕

試料  $V_1$  ml (約 400 ml) をなるべく泡だためよう注意して内容 500 ml のよく乾燥したメスフラスコにとり、酸性の場合は 20% 酢酸ナトリウム溶液  $V_2$  ml (5~10 ml)、アルカリ性の場合は 20% 酢酸  $V_2$  ml (5~10 ml) 加えたのち、酢酸カドミウム溶液  $V_3$  ml (10~20 ml) を何れもピペットを用いて静かにメスフラスコの底部に注加したのち、栓を施して常温に冷却し、試験室に送る。

#### 〔試 薬〕

① 酢酸カドミウム溶液：酢酸カドミウム  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  5 g を酢酸 30 ml に溶かし水を加えて全量 100 ml とする。

② 20% 酢酸ナトリウム溶液

③ 1% および 20% 酢酸溶液

④ 0.05 N ヨウ素溶液

⑤ 0.05 N チオ硫酸ナトリウム溶液

⑥ デンブン試液：デンプン 1 g を水 10 ml とよくすりませこれを熱湯 200 ml の中にたえずかきまぜながら徐々に注ぎ込み、液が半透明になるまで煮沸し、静置後、上澄液のみを用いる。本液は使用のつど調製のこと。

#### 〔試験操作〕

現地処理したメスフラスコ中の試料にビュレットを用いて標線まで水を入れその添加量を  $V_4$  ml とする。つぎによくふりませ 24 時間放置後生じた硫化カドミウムの沈殿を定量ろ紙に集め、1% 酢酸で洗浄し、ろ

紙の沈殿は、これをろ紙とともに内容 250 ml の共栓三角フラスコに移し、水 100 ml、つぎに 0.05 N ヨウ素液  $V_5$  ml (10~20 ml) および塩酸 5~10 ml を加えて密栓してはげしく振りませ、15~20 分間放置後デンプン試液を加えて 0.05 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、これを  $v_1$  ml とする。

別に同容の 0.05 N ヨウ素溶液および塩酸をとり、同様に 0.05 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、これを  $v_2$  ml とする。

### 〔計 算 式〕

$$\text{H}_2\text{S}(\text{mg/l}) = (v_2 - v_1) \times \frac{1,000}{V_1} \times 0.8519$$

$V_1$  : 試料採取量 (ml) = 500 - ( $V_2 + V_3 + V_4$ )

$V_2$  : 20% 酢酸ナトリウムあるいは 20% 酢酸の添加量 (ml)

$V_3$  : 酢酸カドミウム溶液の添加量 (ml)

$V_4$  : 水添加量 (ml)

$V_5$  : 0.05 N ヨウ素溶液添加量 (ml)

$v_1$  : 0.05 N チオ硫酸ナトリウム溶液消費量  
(ml)

$v_2$  : 0.05 N ヨウ素溶液  $V_5$  ml に対する 0.05 N チオ硫酸ナトリウム溶液消費量 (ml)

### (3) 炭酸カドミウム法による定量

#### 〔原 理〕

硫化水素を硫化カドミウムとして沈殿分離後これに 0.02 N ヨウ素溶液を加え、塩酸酸性とし 0.02 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

#### 〔現地処理〕

試料  $V_1$  ml (約 100 ml) をなるべく泡だためよう注意してよく乾燥した酸素びんにとり、炭酸カドミウムの粉末を加えたのち、栓を施して試験室に送る。なお、酸性泉や鉄泉の場合は、5% 酒石酸ナトリウム溶液適量を最初に加えて、鉄の沈殿が発生しないようにする。

#### 〔試 薬〕

① 炭酸カドミウム

② 5% 酒石酸ナトリウム

③ 6 N 塩酸

④ 0.02 N ヨウ素溶液

⑤ 0.02 N チオ硫酸ナトリウム溶液

⑥ デンプン試薬：デンプン 1 g を冷水 10 ml とよくすりませこれを熱湯 200 ml の中にたえずかきまぜながら徐々に注ぎ込み、液が半透明になるまで煮沸し、静置後、上澄液のみを用いる。本液は使用のつど調製のこと。