

〔試験操作〕

現地処理した酸素びん中の試料をよく振りまぜ24時間放置後生じた硫化カドミウムの沈殿を定量ろ紙5種Cに集め、温水で洗浄し、ろ紙の沈殿は、これをろ紙とともに内容300 mlの共栓三角フラスコに移し、水50 ml、次に0.02 N ヨウ素溶液10~20 mlを加えたのち、直ちに6 N 塩酸5~10 mlを加えて密栓して激しく振りまぜ、15分間放置後デンプン試薬を加えて0.02 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。

別に共栓三角フラスコに炭酸カドミウム、ろ紙、同容の0.02 N ヨウ素溶液および塩酸をとり、同様に0.02 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〕

$$\text{H}_2\text{S}(\text{mg}/l) = (V_2 - V_1) \times \frac{1,000}{V_1} \times 0.3408$$

$\times f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

V : 試料採取量 (ml)

V_1 : 0.02 N チオ硫酸ナトリウム溶液消費量 (ml)

V_2 : 0.02 N ヨウ素溶液10~20 mlに対する0.02 N チオ硫酸ナトリウム溶液消費量 (ml)

f : 0.02 N チオ硫酸ナトリウム溶液の力価

7-25 全硫黄の定量

〔現地処理〕

共栓びんに試料100 mlを正確にとり10%水酸化ナトリウム溶液1~2 mlおよび飽和臭素水10~20 mlを加えて、密栓して試験室へ送る。添加した10%水酸化ナトリウム溶液の液量、飽和臭素水の液量は記録して最終的に修正する。

(1) 臭素酸化法による定量

〔原理〕

現地で試料をアルカリ性として臭素水を加え、硫化水素、チオ硫酸その他の不安定な硫黄化合物をすべてを硫酸イオンに酸化し、試験室で硫酸イオンとして定量する。

〔試薬〕

- ① 塩化第二鉄溶液

〔試験操作〕

全硫黄定量用として、現地処理をほどこした試料一定量を共栓三角フラスコにとり6 N 塩酸で酸性とし、ほとんど臭素の臭いのなくなるまで加熱を続ける。

あたたかいうちに塩化第二鉄溶液を加え、以下硫酸イオンの定量法に従って行う。

〔計算式〕

$$\text{S}(\text{mg}/l) = \frac{32.06 \times W \times 1,000}{233.39 \times V}$$

W : 秤量により得られた硫酸バリウムの重量 (mg)

V : 現地処理された試料採取量 (ml)

7-26 チオ硫酸イオンの定量

〔現地処理〕

試料500 mlを正確にとり、10%水酸化ナトリウム溶液を滴加してアルカリ性とし、5%硫酸亜鉛溶液20~50 mlを加えながらよくかきまぜて試験室に送る。

試験室では、上澄液について定量する。10%水酸化ナトリウムの添加量 V_1 ml、5%硫酸亜鉛溶液の添加量 V_2 mlは正確に記録し、次式により試験室試験に供した試料の液量を計算する。

$$\text{試料の採取量} = \frac{\text{上澄液の採取量} \times 500}{(500 + V_1 + V_2)}$$

(1) メチレンブルーによる比色法

〔原理〕

塩酸酸性溶液中でチオ硫酸イオンがメチレンブルーを脱色する反応である。

〔試薬〕

① メチレンブルー溶液：120 mgのメチレンブルー($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を1 lの水に溶解して原液とする。原液10 mlをとり、水を加えて100 mlとし、更に100 mlの塩酸(比重=1.19)を加える。

〔器具および装置〕

光電分光光度計または光電比色計一式
吸光度測定用セル(5 cm)

〔試験操作〕

① 100 mlメスフラスコにメチレンブルー溶液25 mlをとり、これに現地処理した試料の上澄液を加えて100 mlとする。

② 別に空試験溶液として水を用い①と同様に操作する。

③ 試料中のチオ硫酸イオン濃度と大体等しい量のチオ硫酸イオン量を含む水溶液を0.02 N チオ硫酸ナトリウム溶液を用いて調製し、これを①と同様に操作する。

④ ①②および③をメスフラスコ中で5時間放置後670 nmで吸光度を測定する。

〔計 算 式〕

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{mg}/l) = \frac{(A_0 - A) \times F}{V \cdot d} \times 1,000$$

A_0 : 空試験からの吸光度

A : 試料からの吸光度

F : $\frac{Y \times d}{A_0 - A_s}$ で計算される係数

A_s : 標準溶液からの吸光度

d : 吸光度測定用セルの厚さ

Y : 標準液中の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の重量 (mg)

V : 上澄液量から計算された試料採取量 (ml)

(2) クロノメトリーによる定量

〔原 理〕

硫化物イオンはジメチル-*p*-フェニレンジアミン試薬と反応して直ちに青色になる。しかし溶液内にチオ硫酸イオンが存在すると、硫化物イオンと試薬を混合しても直ちには青色は現れず、しばらく無色の状態に留る。この青色に着色するまでの時間は溶液中に存在するチオ硫酸イオンの量に比例する。従ってチオ硫酸イオン濃度の既知の溶液について測定を行い検量線を作製してチオ硫酸イオンの定量を行う方法である。

〔試 薬〕

① 鉄溶液：硫酸第二鉄アンモニウム (NH_4) $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5 g を硫酸 (d. 1.83) 1 ml と水 50 ml の混液に溶かし、水を加えて 500 ml とする。

② ジメチル-*p*-フェニレンジアミン塩酸溶液

A液：ジメチル-*p*-フェニレンジアミン塩酸塩 ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$) 2 g を水 200 ml と共に 1 l のメスフラスコ中で溶かし、これを硫酸 (d. 1.83) 200 ml を冷却しつつ注意して加え、更に水を加え 1 l とする。

B液：ジメチル-*p*-フェニレンジアミン塩酸塩 2 g を水 200 ml と共に 1 l のメスフラスコ中で溶かし、これを硫酸 (d. 1.83) 400 ml を冷却しつつ注意して加え、更に水を加えて 1 l とする。

③ 硫化水素溶液 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 不含)：2%酢酸亜鉛溶液 250 ml と 0.03%ゼラチン溶液 500 ml (用時調製) を混合した溶液に、硫化ナトリウム溶液 (H_2S として 5 mg) にホウ酸を加え蒸留して発生する H_2S を吸収させたのち 1 l とする。ヨウ素液で H_2S を標定する。

④ 0.0001 N チオ硫酸ナトリウム溶液

〔試験操作〕

現地処理をした試料溶液の上澄液 80 ml をとり、塩酸を加えて弱酸性としたのち、硫黄として 50 μg に相当するよう硫化水素溶液を加える。硫化水素を含む試料ではこの操作は不用である。これに、チオ硫酸イオ

ンが 50 μg 以下の場合には、B液 10 ml と鉄溶液 0.3 ml をチオ硫酸が 50 μg 以上の場合には、A液 10 ml と鉄溶液 0.5 ml を加える。混合したとき直ちにストップウオッチをおして発色するまでの時間を測定する。既知のチオ硫酸溶液について着色がはじまるまでの時間をあらかじめ測定し、検量線を作製し、チオ硫酸を求めらる。

微量のチオ硫酸を求めらるには、波長 670 nm を用い、たとえば層長 5 cm のキューベットについて吸光度が 0.05 を超えたときを発色点とする。

〔計 算 式〕

同温度で作製した検量線を用い、発色するまでの時間からチオ硫酸イオンの量を求めらる。試料とチオ硫酸イオンの量のあまり変らなない既知量添加溶液を用い、発色時間にあまり差のないようにすると、比例部分として検量線なしに計算することもできる。

第 1 の試料 V_1 ml, 第 2 の試料は V_1 よりほんのわずかに多い V_2 ml を用いて反応時間 t_1, t_2 を得る。 V_1 ml の試料に少量のチオ硫酸イオン y mg を加えて時間のおくれ ty を測定する。これにより $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ mg/l が求めらる。

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{mg}/l) = \frac{(t_2 - t_1) \times y}{(ty - t_1)(V_2 - V_1)}$$

7-27 硫酸イオンの定性と定量

(1) 硫酸バリウム法による定性

〔原 理〕

塩酸酸性で、塩化バリウムを加え、硫酸バリウムの白沈を生ずる反応である。

〔試 薬〕

① 10%塩化バリウム溶液

② 10%塩酸

〔器具および装置〕

水 浴

〔試験操作〕

試料 10 ml を試験管にとり、塩酸酸性で煮沸後、10%塩化バリウム溶液を加え、再び煮沸し、しばらく水浴で加温し、白沈を生ずれば、硫酸イオンが存在する。

(2) 定 量 法

〔現 地 処 理〕

硫化水素を含有する試料は、現地で次のとおり操作して試験室に送る。多量の硫酸イオンを含む試料については、50~100 ml を、また硫酸イオンの含有量が僅微な試料では 500~1,000 ml を三角フラスコ中に正

確にとり、塩酸酸性として煮沸して硫化水素を追い出し、冷後これを共栓ガラスびんに移し、フラスコを数回少量の水で洗い洗液を合せて後、密栓して試験室に送る。共栓ガラスびんはあらかじめ風袋を秤量しておき、処理後の内容量を秤量により求め、始めの試料採取量と処理後の液量から、硫酸イオンの定量値を最終的に修正する。

1) 硫酸バリウムによる重量法

〔原理〕

硫酸イオンを塩化バリウムを加えて硫酸バリウムとして沈殿させる。得られた沈殿を BaSO_4 として秤量する。

〔試薬〕

- ① 5%塩化バリウム溶液
- ② 硝酸：(特)
- ③ 塩酸：(特)
- ④ 硫酸：(特)
- ⑤ 塩酸：(1+50)
- ⑥ 塩化アンモニウム含有アンモニア水：10%アンモニア水 100 ml に、1 g の塩化アンモニウムを溶解する。

〔器具および装置〕

水浴

〔試験操作〕

試料または現地処理を施した試料を硫酸イオン SO_4^{2-} として 10 mg 以上を含むように、正確に蒸発皿にとり、塩酸酸性とし、水浴上で蒸発乾固し、残渣を塩酸 2 ml でうろおし、次に熱湯 20~30 ml を加えてあたためたのち析出したケイ酸をろ過して、コニカルビーカーにろ液を集め、ケイ酸およびろ紙を少量の塩酸 (1+50) で数回洗い、洗液をろ液に合せ、水を加えて約 50 ml とし、水浴上であたためこれにあたためた 5%塩化バリウム溶液を少量ずつ加え、たえずかきまぜて、もはや沈殿が生じなくなってからさらに 1 ml を加える。20~30 分間、水浴上であたためたのち、一夜放置する。沈殿を、定量ろ紙 5 種 C でろ過し、ろ液に塩化物イオンの反応がなくなるまで温水で洗う。

沈殿はろ紙と共なるつぼに移し、900℃で灰化し、デシケーター（シリカゲル使用）中に放冷したのち恒量とし、秤量する。

鉄、アルミニウムを含有する試料では、あらかじめ適量の硝酸を加え加温し、放冷後、塩化アンモニウム含有アンモニア水を加えて鉄およびアルミニウムを水酸化物として沈殿させてろ別する。沈殿を温水で洗い、ろ液と洗液を合せこれを塩酸酸性として、上記の試験操作を行う。

〔計算式〕

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/l}) = W \times \frac{1,000}{V} \times 0.4115$$

W：硫酸バリウム量 (mg)

V：試料採取量または現地処理した試料については修正計算した試料採取量 (ml)

2) 硫酸バリウムによる比濁法

〔原理〕

塩酸酸性で塩化バリウムを加え、生じた硫酸バリウムの濁りを同様に処理した標準溶液と比較して、硫酸イオンを定量する。

〔試薬〕

① 硫酸イオン標準溶液：硫酸カリウム(特)を 800℃で恒量となるまで加熱し、放冷後 1.815 g を秤取し、1 l メスフラスコ中で、水に溶かして、更に標線まで水を加え、標準原液とする。

標準原液 100 ml をとり、1 l メスフラスコ中で、標線まで水を加えて希釈し、これを硫酸イオン標準溶液とする。

硫酸イオン標準溶液 1 ml = 0.1 mg SO_4^{2-}

② 食塩・塩酸溶液：塩化ナトリウム(特) 240 g を水 900 ml に溶かし、これに塩酸 20 ml を加え、更に水を加えて全量 1 l とする。

③ 塩化バリウム：(特) 固体。

〔器具および装置〕

マグネチックスターラー

光電分光光度計または光電比色計一式

〔試験操作〕

① 試料を硫酸イオン (SO_4^{2-}) として 4 mg 以下を含む量を正確に 2 つの三角フラスコ中にとり、水を加えて 50 ml とする。これに、食塩・塩酸溶液 10 ml を加えてよく混和する。一方の三角フラスコに塩化バリウムの結晶 0.5 g を加え、ただちにマグネチックスターラーを用いて、結晶が完全にとけるまで十分にかきまぜこれを試験溶液とし、他の一方を対照液とする。

② 硫酸イオン標準溶液の適量を段階的に (SO_4^{2-} として 0~4 mg) 数個の三角フラスコにとり、水を加えて、50 ml とし、食塩・塩酸溶液 10 ml、塩化バリウム 0.5 g を加え、以下試料と同様に操作してこれらを標準溶液系列とする。

③ 試験溶液を対照液を用いて測定し、吸光度を 430 nm で測定し、試験溶液の吸光度から対照液の吸光度を差引いて補正し、標準溶液系列から得られた検量線から硫酸イオン量 (mg) を求める。