

をつづけたのち、アスピレーターをはなし、第5および6管を十分放冷したのち秤量する。第5管は毎回とりかえなければならないが第6管は数回使用できる。

〔計 算 式〕

第5および6管の増量の合計  $W$  mg から総二酸化炭素は

$$\text{CO}_2(\text{mg/kg}) = W \times \frac{1,000}{V}$$

$V$  : 重量分析に付した試料の液量 (ml)

( $\text{mg CO}_2 = 0.022722 \text{ mmol CO}_2$ ) である。

「別に定量した炭酸水素イオン量が知られていれば、遊離二酸化炭素は、

$$\text{mg/kg CO}_2(\text{遊離}) = \text{総二酸化炭素}(\text{mg/kg}) - (\text{mg/kg HCO}_3^- \times 0.7213)$$

(2) 遊離二酸化炭素の容量法

〔現 地 試 験〕

〔原 理〕

あらかじめクエン酸—酒石酸塩を加えた水酸化ナトリウム標準溶液に試料をとり、静かに攪拌したのち、塩酸標準溶液でフェノールフタレインの微赤色が消えるまで滴定し、水酸化ナトリウム標準溶液の消費量から遊離二酸化炭素を定量する。

〔試 薬〕

① 0.25 N 水酸化ナトリウム

② 0.25 N 塩酸

③ 酒石酸—クエン酸塩混液：1 M の酒石酸ナトリウムカリウムと1 M のクエン酸ナトリウムを混合し、2 l とする。この溶液は使用前に水酸化ナトリウムをフェノールフタレインが微赤色を呈するまで加える。

④ フェノールフタレイン試液

〔試 験 操 作〕

三角フラスコに 25 ml の 0.25 N 水酸化ナトリウム溶液と 5 ml の酒石酸—クエン酸混液をとり、これにできるだけ静かに 50~300 ml の試料を流入させる。1 ml のフェノールフタレイン溶液を加え、静かにかきまぜたのち、0.25 N 塩酸で微赤色がほとんど消えるまで滴定する。滴定終了後、全容積をメスシリンダーで測定し、加えた試薬の容積を差引いて検水量を求める。

〔計 算 式〕

$$\text{CO}_2(\text{mg/l}) = \frac{(v_1 - v_2) \times 1.1 \times 10^4}{V}$$

$v_1$  : 0.25 N 水酸化ナトリウム溶液の液量 (ml)

$v_2$  : 0.25 N 塩酸の液量 (ml)

$V$  : 試料採取量 (ml)

注 1) pH 値が 4 よりも酸性の試料については、別に試料  $V'$  ml をとり、数分間はげしく振とうあるいは、加温して溶存する二酸化炭素を完全に追い出したのち、本文と同様に操作し、次式で得られる補正値を差引く

$$\text{CO}_2(\text{mg/l}) \text{の補正値} = \frac{(v'_1 - v'_2) \times 1.1 \times 10^4}{V'}$$

$v'_1$  : 補正値を求める操作で使用した 0.25 N 水酸化ナトリウムの液量 (ml)

$v'_2$  : 補正値の求める操作における 0.25 N 塩酸の消費量 (ml)

$V'$  : 補正値を求めるために採取した試料の採取量 (ml)

(3) 炭酸水素イオン、炭酸イオンおよび水酸化物イオンの分離滴定法

〔現 地 試 験〕

〔原 理〕

フェノールフタレインおよびメチルレッドブロムクレゾールグリーン混合指示薬を用いて塩酸標準溶液で滴定を行い、炭酸水素イオン、炭酸イオンおよび水酸化物イオンを分離定量する。

〔試 薬〕

① フェノールフタレイン試液 (1% アルコール溶液)

② 混合指示薬：20 mg のメチルレッドと 100 mg のブロムクレゾールグリーンを 100 ml の 96% エタノールに溶かす、青色のびんにたくわえる。

③ 0.1 N 塩酸

〔試 験 操 作〕

試料  $V$  ml (およそ 100~200 ml) に 4 滴のフェノールフタレイン試液を加え、0.1 N 塩酸で赤色が無色になるまでに滴定する。これを  $v_1$  ml とする。別に試料  $V$  ml に 5 滴の混合指示薬を加え、0.1 N 塩酸で青緑色が赤になるまで滴定する。これを  $v_2$  ml とする。

〔計 算 式〕

$V$  = 試料採取量

$v_1$  = フェノールフタレイン 0.1 N 塩酸消費量 (ml)

$v_2$  = 混合指示薬 0.1 N 塩酸消費量 (ml)

とするとき次の場合に依じて計算する。

(1)  $v_1 = 0$  ml のとき炭酸水素イオンとしてのみ溶存するものとし、

$$\text{HCO}_3^- (\text{mg/l}) = \frac{v_2 \times 6102}{V}$$

により求める。

- (2)  $2v_1 < v_2$  のとき、炭酸水素イオンおよび炭酸イオンが溶存し、

$$\text{HCO}_3^- (\text{mg/l}) = \frac{(v_2 - 2v_1) \times 6102}{V}$$

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mg/l}) = \frac{2v_1 \times 3001}{V}$$

により計算する。

- (3)  $2v_1 = v_2$  のとき、炭酸イオンとしてのみ溶存し

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mg/l}) = \frac{2v_1 \times 3001}{V}$$

により計算する。

- (4)  $2v_1 > v_2 > v_1$  の場合には、炭酸イオンおよび水酸化物イオンが溶存し、

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mg/l}) = \frac{2(v_2 - v_1) \times 3001}{V}$$

$$\text{OH}^- (\text{mg/l}) = \frac{(2v_1 - v_2) \times 1701}{V}$$

で計算する。

## 7-31 メタケイ酸の定量

### (1) 重量法による定量

#### 〔原理〕

溶液中のシリカを塩酸酸性で何回も蒸発乾固することによって、難溶性としてこれを熱灼し  $\text{SiO}_2$  とし秤量する。鉄、カルシウムなどが多量に共存すると  $\text{SiO}_2$  と共沈するので、この場合には硫酸、フッ酸で処理し、ケイ素を  $\text{SiF}_4$  の形で揮散させ、この重量差をもって  $\text{SiO}_2$  とする。

#### 〔試薬〕

- ① 塩酸：試薬特級
- ② 5%塩酸
- ③ 10%硫酸
- ④ フッ化水素酸：試薬特級

#### 〔器具および装置〕

白金蒸発皿あるいは石英蒸発皿  
白金るつぼ  
ろ過装置一式、5種Aろ紙

#### 〔試験操作〕

透明の場合はそのまま、濁っている場合は静置後上層液を0.5~1 l (蒸発残留物の多少に従って加減する) をとり、これを塩酸酸性として白金蒸発皿を用い蒸発乾固し、塩酸のにおいがほとんどなくなるまで約1時間これをつづける。必要ならばこれを2~3回くり返す。冷却後塩酸2 ml をもって固形物をぬらし、噴射

びんで内容物を洗い落とす。これを加温し、可溶性塩類を溶かし、傾斜によって上澄液をろ別する。沈殿にはふたたび塩酸および熱湯を注いで水浴上でかきまぜたのち、前同様にろ過する(カルシウム—硫酸塩泉では硫酸カルシウムが沈殿するから、これを溶かすために強塩酸酸性で多量の熱湯を必要とする)。残った沈殿を5%塩酸で完全にろ紙上に移し、沈殿は5%塩酸で無色となるまで洗う。

ろ紙上の沈殿はこれを秤量した白金るつぼにとり、はじめは弱い焔で乾燥させ、次第に焔を強くし、煙が出なくなってから赤熱し、40分後にこれを放冷し、秤量する。

なお、カルシウム—硫酸塩泉その他についてケイ酸を精密に定量するには、フッ化水素酸処理を必要とする。この場合は始めから白金るつぼを用い秤量後沈殿を少量の水でしめし、10%硫酸2滴を落しこれにフッ化水素酸を加える。まず、通気室内で水浴上で加熱し、過剰のフッ化水素酸を揮散させ、つぎに火焰で加熱し、硫酸の白煙のやむまで行い、ふたたび15~20分間強熱し、その差を二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )の量とする。

#### 〔計算式〕

$$\text{H}_2\text{SiO}_3 (\text{mg/l}) = \frac{W \times 78.0995 \times 1,000}{V \times 60.0837}$$

W: 秤量された  $\text{SiO}_2$  の重量 (mg)

V: 試料採取量 (ml)

### (2) モリブデンイエロー法による比色法

#### 〔現地処理〕

試料を採水直後(ケイ酸濃度が著しく高い試料では、採水後水で希釈し、冷却する)、ミリポアフィルター(孔径0.45  $\mu\text{m}$ )でろ過し、ろ液1 lにつき塩酸10 ml (pHが約1になるように塩酸を加える)を加えてケイ酸コロイドを生じないようにして、試験室に送り速やかに定量する。

#### 〔原理〕

溶存しているシリカが、pH 1.2~1.5でモリブデン酸アンモニウムと作用して生じる黄色のケイモリブデン酸を比色定量する方法である。

#### 〔試薬〕

① 10%モリブデン酸アンモニウム溶液: モリブデン酸アンモニウム  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  10.6 g に水を加えて100 ml とする。

② 塩酸 (5+4)

③ シリカ標準原液: 吸光光度法用。

シリカ標準原液 1 ml = 1 mg  $\text{SiO}_2$

#### 〔器具及び装置〕

光電分光光度計又は光電比色計一式

ミリポアーフィルター

使用する器具は合成樹脂製とする。

#### 〔試験操作〕

##### 前処理

① 試料が硫化水素を含む場合、通気して、硫化水素を除く。濁りが生じる場合には、一週間静置し、ミリポアーフィルター（孔径 0.45 μm）でろ過したものを試験溶液とする。

② 試料が Fe(II) を含む場合、微紅色を呈するまで 0.01 N 過マンガン酸カリウム溶液を加えて放置し、無色としたものを試験溶液とする。

③ 試料中のメタケイ酸含量が 1 l 中およそ 150 mg を超える場合、試料 5~10 ml を正確にとり、1%炭酸水素ナトリウム溶液 1 ml を加えて水浴中で約 20 分間加熱し、塩酸 (1+1) で中和し、水で一定容量にしたものを試験溶液とする。

④ 試料が腐植質を含む場合、現地で塩酸処理した試料を試験室でミリポアーフィルター（孔径 0.45 μm）でろ過し、これを試験溶液とする。

#### 〔定 量〕

現地処理した試料、あるいは試験室で前処理した試料 (SiO<sub>2</sub> として 0.5~3.5 mg を含む) V ml を正確にとり、塩酸 (5+4) 1 ml および水を加えて 50 ml とする。これに、10%モリブデン酸アンモニウム溶液 2 ml を加えて振りまぜ、10 分間放置後、波長 430 nm で吸光度を測定する。

空試験は、塩酸 (5+4) 1 ml および水を加えて 50 ml としたのものについて同様な操作を行い、吸光度を補正する。検量線はシリカ標準原液を段階的にとり、試料と同様な操作を行う。

#### 〔計 算 式〕

$$\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{mg}/l) = W \times \frac{1,000}{V} \times \frac{78.0995}{60.0837}$$

W : 試験溶液中の SiO の量 (mg)

V : 試料採取量 (ml)

## 7-32 ホウ酸の定性と定量

#### 〔原 理〕

ホウ酸がクルクマ試験紙を酸性で赤変する反応である。

#### (1) クルクマ試験紙による定性

#### 〔試 薬〕

① クルクマ試験紙：クルクミン粉末を特級エタノール

ルに溶かし、完全に溶解したのち、水と特級エタノールの等量混液を加え、0.1%クルクミン・エタノール溶液とし、この溶液に定量用ろ紙を浸し風乾する。クルクミン粉末はキョウオウ根より抽出したものをを用いる。同名の合成色素があるので、購入時には、植物性と指定する必要がある。

② 10%塩酸

③ 1%水酸化ナトリウム

#### 〔試験操作〕

試料\* を塩酸酸性とし (約 N/5) その 1 滴 (約 0.05 ml) をクルクマ試験紙に滴下し風乾する。この時赤変した斑点に水酸化ナトリウム溶液を滴下するとホウ素が存在すれば青緑色に変色する。Fe<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup> および酸化剤の存在は同様の反応を示し障害となる。しかし酸化剤等による赤色斑点は変色しない。この際未反応のクルクミンは赤ないし紫色に変色する。

## (2) マンニット法による容量法

#### 〔原 理〕

ホウ酸がマンニットと結合して生成する一塩基酸を水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。

#### 〔試 薬〕

① パラニトロフェノール試液：パラニトロフェノール 1 g を 95%アルコール 500 ml に溶解する。

② 0.05 N および 0.1 N 塩酸

③ 0.5 N 水酸化ナトリウム溶液

④ マンニット試薬特級

⑤ フェノールフタレイン試液

⑥ 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液

#### 〔試験操作〕

試料 V ml (100~200 ml) をアルカリ性とし、50 ml になるまで濃縮し、(生じた沈殿をろ別することなく) これを 100 ml の三角フラスコにとり、パラニトロフェノール試液 1 滴を加えて指示薬とし、つぎに 0.1 N 塩酸を注意して 1 滴ずつ加えてわずかに酸性としたのち、水浴上で 10 分間あたため、ついでフラス

\* 多量の鉄あるいはアルミニウムその他を含む試料では、あらかじめこれを除去しなければならない。試料を弱く加熱しながら 0.2~0.3 g の沈降炭酸カルシウムを少量ずつ加える。この時発生する炭酸ガスのために溶液を失わないように注意を要する。加え終った後 1 分間沸騰をつづけ加熱をやめ、沈殿を静置してデカンテーションによってろ過する。沈殿は温湯で十分に洗う。次に希塩酸で沈殿を溶かし、同様に炭酸カルシウムを加えて再沈殿を行い先に用いたろ紙に沈殿を移し、これをよく温湯で洗う。ろ液及び洗液はこれを合した後濃縮し、前記の如くして定量を行う。炭酸カルシウムを用いたとき、これについて空試験を行わなければならない。