

ただし a : 試料水の Na^+ の濃度 (mg/l)

A : 試料水の採取量 (ml)

炎光分析の操作は、ナトリウムイオンの炎光法による定量の試験操作に準じた方法で、炎光分析用カリウム標準溶液について検量線を作製し、試験溶液(Ⅱ)と同時に炎光分析にかけてカリウムを定量する。

〔計 算 式〕

$$\text{K}^+(\text{mg/l}) = \frac{100 \times b}{A}$$

ただし、 b : 検量線から求めた試験溶液(Ⅱ)の濃度 (mg/l)

A : 試料採取量 (ml)

7-5 塩化アルカリ総量からのアルカリの間接重量法

〔原 理〕

高濃度のナトリウム—塩化物泉では、炎光法によるナトリウムの定量では、分析精度が悪く、また酸性の試料、硫酸鉄、硫酸アルミニウムを主成分とする試料でも、炎光法を直接適用するのに問題があるので本法によりナトリウムを定量する。塩化アルカリ総量を求め、その総量から、別の方法で求めたカリウム(必要ならば更りにチウム)の塩化物量を減じて、塩化ナトリウム量とし、間接的に試料中のナトリウム含量を計算して定量するための方法である。

アルカリ金属イオンの含量により、試料は 1 l から 50 ml 程度を要する。

〔試 薬〕

① 飽和水酸化バリウム溶液：水酸化バリウム、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (特級) を新らたに煮沸し急冷した水に飽和する。

② 炭酸アンモニウム溶液：炭酸アンモニウム ($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (特級) 20 g および 10% アンモニア水 20 ml を水に溶して 100 ml とする。

③ 10% 塩化バリウム溶液

④ 濃塩酸

⑤ 10% 塩酸

⑥ 3.5% シュウ酸アンモニウム溶液

⑦ 飽和臭素水

⑧ 10% アンモニア水

〔器 具〕

白金皿、空気乾燥器、デシケーター

〔試験操作〕

① 炭酸水素イオン(炭酸イオン)および硫酸イオンの含量の少ない場合

蒸発残留物の定量に用いた残渣を少量の水に溶解するかまたは試料の一定量を分取して少量に濃縮する。これに飽和水酸化バリウム溶液の過剰量(約 15~20 ml)を加えかきまぜながら水浴中で加温し、温時ろ過し、沈殿をよく水洗する。(操作Ⅰ)

ろ液および洗液をビーカーに合し、やや過剰の炭酸アンモニウム溶液を加えて煮沸した後、ろ過し、熱湯で洗う。ろ液および洗液は、白金皿にとり、水浴上で蒸発乾固し、残渣を少量の水にとかし、ろ過し、熱湯で水洗する。(操作Ⅱ)

ろ液および洗液をビーカーにとり、炭酸アンモニウム溶液および 3.5% シュウ酸アンモニウム溶液の各 2~3 滴を加えたのち加温し、放冷後、ろ過し水洗する。ろ液および洗液を白金皿にとり、水浴上で蒸発乾固したのち、微かに灼熱して過剰のシュウ酸アンモニウムおよび他のアンモニウム塩を追い出してから、残渣を少量の濃塩酸でうるおし、再び水浴上で蒸発乾固し残渣を水に溶かして不溶物をろ過し水洗する。(操作Ⅲ)

操作Ⅲをふたたび繰返したのち、そのろ液を、あらかじめ秤量した白金皿にとり、10% 塩酸で微酸性とし、蒸発乾固する。そののち白金皿を時計皿でおおい、空気乾燥器に入れ徐々に温度をあげ 130℃ で約 30 分間加熱する。

ついで直火で微かに赤くなるまで灼熱したのち、デシケーター内に放冷後、秤量する。

② 炭酸水素イオン(炭酸イオン)および硫酸イオンの含量の多い場合

試料の濃縮液または、蒸発残留物の定量により得た残渣を少量の水に溶解した水溶液を白金皿にとり、これを時計皿でおおいながらピペットで注意深く徐々に濃塩酸を添加し、全く泡だたなくなったなら、時計皿を少量の水で洗いこれを合せて、水浴上で蒸発乾固する。ついで、これを水に溶かし、その溶液を煮沸下、あらかじめ試料について硫酸イオンの定量を行い、10% 塩化バリウムの必要量を求めておき、熱 10% 塩化バリウム溶液を沈殿を生じなくなるまで徐々に加え、しばらく煮沸をつづけ一昼夜放置後、すべての硫酸イオンを沈殿させ、ろ過し、熱湯でよく洗う。ろ液および洗液を合して、白金皿にとり蒸発乾固し、遊離の塩酸を追い出し、残渣を水に溶かし、飽和水酸化バリウム溶液 1~2 ml を加え、かきまぜながらあたためて、ろ過し、よく水洗する。以後①法の(操作Ⅱ)以下を行う。

③ 鉄—硫酸塩泉、酸性の試料およびアルミニウム—硫酸塩泉の場合

試料の濃縮液または、蒸発残留物の定量で得られた

残渣の水溶液に、飽和臭素水数滴を加えて加温し、アンモニア水でアルカリ性として煮沸する。沈殿をろ過し、熱湯でよく洗い、ろ液と洗液を合して白金皿にとり、蒸発乾固し、残渣を少量の水にとかし、塩酸酸性として煮沸しながら、熱10%塩化バリウム溶液を沈殿が生じなくなるまで徐々に加える。しばらく煮沸し、一昼夜放置してからろ過し、熱湯でよく洗う。ろ液および洗液を白金皿にとり、蒸発乾固し遊離の塩酸を追い出し残渣を水にとかし、飽和水酸化バリウム溶液1~2mlを加えかきまぜながら温めてろ過し、よく水洗する。以後①法の（操作Ⅱ）以下を行う。

〔計 算 式〕

$$\text{Na}^+(\text{mg}/l) = \left[\frac{W-WB}{V} \times 1,000 - C \times 1.9068 \right] \times 0.3934$$

W：塩化アルカリ総量として秤量値 (mg)

WB：盲検からの塩化アルカリ総量の秤量値 (mg)

V：試料採取量 (ml)

C：別に定量したK⁺含量 (mg/l)

7-6 リチウムイオン、ナトリウムイオン およびカリウムイオンの分離

〔原 理〕

7-2~4のリチウム、ナトリウムおよびカリウムの蛍光分析により定量し難い場合に試料および塩化アルカリ総量の秤量時に得た残渣の水溶液から、3者をイオン交換樹脂カラムにより分離する方法である。

塩化アルカリ総量からナトリウムイオンを間接に定量する場合には、本法により分離したカリウム用試験溶液から定量したカリウムイオンの定量値を差引く。

〔試 薬〕

① イオン交換樹脂：陽イオン交換樹脂（強酸性）100メッシュ、15mlを常法通り処理してH⁺型とする。

② 0.1N塩酸：1N塩酸を希釈する

③ 0.4N塩酸：1N塩酸を希釈する

〔試験操作〕

内径約8mm程度のガラス管（25cm程度）に15mlの陽イオン交換樹脂をつめ、常法にしたがい10%塩酸で処理した後、十分に水洗する。試料（または、塩化アルカリ総量の秤量残渣の水溶液）を陽イオンとして50mg程度を含有する量を正確にとり、1ml/minの速度でカラムを通し、次いで20~50mlの水で水洗し、流出液に硝酸銀による塩素イオンの反応がなくなるまで洗う。

① リチウムイオンの分離

1ml/minの速度で290mlの0.1N塩酸で処理し、溶出液を300mlのメスフラスコに集め、水を加えて標線に至らしめ、これをLi⁺用試験溶液とし、蛍光分析によりLi⁺を定量する。

② ナトリウムイオンの分離

Li⁺用試験溶液の溶出後、1ml/minの速度で、0.4N塩酸110mlで処理し、溶出液を150mlのメスフラスコに集め、水を加えて標線まで希釈し、これをNa⁺用試験溶液とし、蛍光分析によりNa⁺を定量する。

③ カリウムイオンの分離

Na⁺用試験溶液の溶出後、1ml/minの速度で更に120mlの0.4N塩酸で処理し、溶出液を150mlのメスフラスコに集め、水を加えて標線に至らしめ、これをK⁺用試験溶液とし、蛍光分析によりカリウムイオンを定量する。

〔計 算 式〕

$$\text{Li}^+, \text{Na}^+ \text{ または } \text{K}^+(\text{mg}/l) = \frac{C \times V_2}{V_1}$$

C：試験溶液中の成分濃度 (mg/l)

V₁：試料採取量または塩化アルカリ総量の測定に用いた試料採取量 (ml)

V₂：分離調製した試験溶液の液量 (ml)

V₂はLi⁺では300ml、Na⁺およびK⁺では150mlである。

7-7 アンモニウムイオンの定量

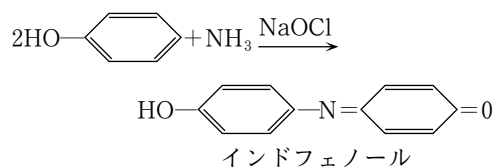
〔現 地 処 理〕

試料1lにつき硫酸2ml以上を加え、pH1よりも酸性としたのち試験室に送る。

(1) インドフェノール法（直接法）

〔原 理〕

アルカリ性でアンモニア、塩素およびフェノールを反応させ



生じたインドフェノールの青色を吸光光度法で測定する。

蒸留によりアンモニアを分離して行う方法と、試料を直接発色させる方法がある。

〔試 薬〕

① ホウ酸溶液：ホウ酸 (H_3BO_3) 25 g を、水 500 ml を加え、水浴上で加温して完全に溶解し、熱時更に水 400 ml を加え、冷後更に水を加えて正確に 1,000 ml とする。

② ホウ酸希釈溶液：上記ホウ酸溶液 100 ml をとり、水を加えて 1,000 ml とする。

③ フェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液：フェノール 5g およびニトロプルシッドナトリウム〔ニロンペンタシアノ・鉄(II)・ナトリウム— $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〕 25 mg を水に溶解して 500 ml とする。冷暗所に保存する。

④ 次亜塩素酸ナトリウム溶液：有効塩素濃度 $c\left(\frac{w}{v}\right)\%$ を標定した次亜塩素酸ナトリウム溶液 (NaOCl 溶液) $\frac{100\text{ml}}{C}$ および水酸化ナトリウム 15 g を水に溶かして 1,000 ml とする。使用のつど調製する。

有効塩素の標定：次亜塩素酸ナトリウム溶液 10 ml を 200 ml のメスフラスコにとり、水で標線まで希釈する。その 10 ml を正確に、共せん三角フラスコ 300 ml にとり、水を加えて 100 ml 程度とする。ヨウ化ナトリウム結晶 1~2 g, 酢酸 (1+1) 6 ml を加えて、密栓しよくふりませ、暗所に 5 分間放置後、0.05 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、ヨウ素の黄色が薄くなったとき、デンプン溶液 3 ml を加え、青色の消失するまで滴定する。

$$\text{有効塩素 } \frac{w}{v}\% = \frac{V_1 \times f \times \frac{200}{10}}{V_2} \times 0.001773 \times 100$$

V_1 : 0.05 N チオ硫酸ナトリウム (ml)

f : 0.05 N チオ硫酸ナトリウムの力価

V_2 : 試料の容積 (ml)

⑤ アンモニア性窒素標準原液：塩化アンモニウム 0.3819 g をとり、ホウ酸希釈溶液に溶かして 1,000 ml とする。使用のつど調製する。

⑥ アンモニア性窒素標準溶液：アンモニア性窒素標準溶液 25 ml をとり、ホウ酸希釈溶液を加えて 250 ml としさらに、この 25 ml をとり、ホウ酸希釈溶液を加えて 250 ml とする。使用のつど調製する。

1 ml = 1 μgN

⑦ 0.1 N 水酸化ナトリウム：(4→1,000)

⑧ 0.1 N 塩酸：(9.5→1,000)

〔器具および装置〕

光電分光光度計または光電比色計一式

〔試験操作〕

① 硫化水素を含有する試料は、10 分間煮沸し冷却したのち、含有しない場合は、直接に、現地で硫酸

酸性とした試料 50 ml をとり、pH メーターを用いて、0.1 N 水酸化ナトリウムおよび 0.1 N 塩酸を用いてその pH 値を 7.0~8.0 に調整し、これに水を加えて全量を 100 ml としてこれを試験溶液とする。

② 水を空試験溶液とする。

③ 試験溶液、空試験溶液、標準溶液をそれぞれ共栓付試験管に 10 ml ずつをとり、これにフェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液 5 ml ずつを加え、栓を施して、静かに転倒して混和したのち、次亜塩素酸ナトリウム溶液 5 ml ずつを加え、ふたたび栓をして静かに転倒し混和する。次に 25~30°C に 60 分間保ち、発色させ波長 640 nm 附近の吸収極大波長における吸光度を測定し、それぞれを A , Ab , As とする。対照液は水を用いる。

〔計算式〕

$$\text{NH}_4^+ (\text{mg/l}) = \frac{A - Ab}{As - Ab} \times 2 \times \frac{18}{14}$$

A : 試験溶液からの吸光度

Ab : 空試験溶液からの吸光度

As : 標準溶液からの吸光度

(2) インドフェノール法 (蒸留法)

試料が懸濁し、または着色しているときに用いる。

〔試 薬〕

① リン酸塩緩衝液 (pH 7.4) : リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) 14.3 g, リン酸水素二カリウム ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 90.15 g をメスフラスコを用い水にて 1,000 ml とする。

② 酢酸亜鉛溶液：酢酸亜鉛 [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 10 g を水に溶かし、100 ml とする。

③ その他の試薬：前項直接法と同じである。

〔器具および装置〕

蒸留装置一式

その他直接法と同じ。

〔試験操作〕

① 試験溶液および空試験溶液の調製

現地で硫酸酸性にした試料、 V ml (100~500 ml 程度) をビーカーにとり、硫化水素を含有する試料については、10 分間煮沸し、冷却したのち、また硫化水素を含有しない場合はそのまま、pH メーターを用いて、0.1 N 水酸化ナトリウムおよび 0.1 N 塩酸で pH 7.0~8.0 に調整する。これを、蒸留用フラスコ 1 l にうつつし水を加えて約 500 ml とする。リン酸塩緩衝液 25 ml および酢酸亜鉛溶液 2 ml を加え、直ちに毎分 6~10 ml の留出速度で蒸留する。受器にはあらかじめ 25 ml のホウ酸溶液を入れておき、冷却器の末端を