

この中に浸す。受器中の液量が 180 ml 程度となったならば蒸留を止め、これに水を加えて全量を 250 ml とし、試験溶液とする。

② 別に V ml 水を取り、これにリン酸塩緩衝溶液 25 ml および酢酸亜鉛溶液 2 ml を加え、①と同様に蒸留操作しこれを空試験溶液とする。

③ 試験溶液、空試験溶液、標準溶液および水 10 ml をそれぞれ共栓付試験管にとり、以下、直接法の試験操作③と同様に操作する。それぞれの吸光度を A 、 Ab 、 As および Ao とする。

〔計 算 式〕

$$\text{NH}_4^+(\text{mg/l}) = \frac{A - Ab}{As - Ao} \times \frac{250}{V} \times \frac{18}{14}$$

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

Ao : 水からの吸光度

V : 採取した試料液量 (ml)

7-8 マグネシウムイオンの定量

(1) キレート (EDTA) 法による容量法

〔原 理〕

オキシシ (8-ヒドロオキシキノリン $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$) は金属イオンと水に難溶性の錯塩を形成するが、イオンの種類により、溶液の pH 値によりその溶解度が異なるので、各種金属イオンを分離できる。

試料の pH 値を 4~4.4 に調整し、オキシシを加えて沈殿する Fe^{3+} 、 Al^{3+} などのオキシシ塩を除き、さらにろ液中の Ca^{2+} をシュウ酸カルシウムとして沈殿分離し、このろ液の pH を 10 に調整して、沈殿するマグネシウムイオンのオキシシ塩を分離して灰化し、酸に溶解し、pH 10 に調整して、EDTA 滴定法で定量する。

ケイ酸を多量に含むときは試料を濃縮、蒸発乾固し、ケイ酸を不溶化してあらかじめ除去する。

また、マンガンイオンは、マグネシウムのオキシシ塩が沈殿するとき共に沈殿する。この場合 EDTA 滴定に際し、シアン化カリウムを過剰に加え、トリエタノールアミン、塩酸ヒドロキシルアミンを加えてマスキングができるが不完全である。マンガンが多量に共存するときは、あらかじめ試料をアンモニアアルカリ性とし、臭素水を加えて加熱し二酸化マンガンを沈殿分離したのち本法により分析する。

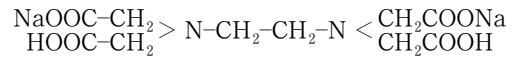
〔試 薬〕

① 2%オキシシ溶液：オキシシ ($\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$) 2 g を

酢酸 6 ml に溶かし、酢酸ナトリウム 3.4 g を加え水で 100 ml とする。

② 酢酸、酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 4.4)：酢酸 6 ml および酢酸ナトリウム ($\text{CH}_3\cdot\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 6.8 g に水を加えて 100 ml とする。

③ 0.01 M-EDTA 溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム



$$2\text{H}_2\text{O} = 372.25$$

約 3.8 g を 1,000 ml のメスフラスコにとり、水に溶かして標線まで希釈する。

$$0.01 \text{ M-EDTA 溶液 } 1 \text{ ml} = 0.2431 \text{ mg Mg}^{2+}$$

④ 0.01 M-EDTA 溶液の標定：0.01 M-EDTA 溶液 10.0 ml を三角フラスコにとり、水を加えて 100 ml とし、これにアンモニア緩衝溶液 2 ml およびエリオクロムブラック T (EBT) 溶液 7~8 滴を加え 0.01 M 塩化マグネシウム溶液で滴定し、液の色相が微紅色を呈したときを終点とする。

これに要した 0.01 M 塩化マグネシウム溶液の液量を a ml とすれば、0.01 M-EDTA 溶液の力価 f は

$$f = \frac{a}{10}$$

⑤ 0.01 M 塩化マグネシウム溶液：あらかじめ加熱 (700°C) して放冷した酸化マグネシウム (MgO 、特級標準試薬) 0.4032 g を採取し、ビーカー中にて水約 10 ml を混和したのち、ビーカーを時計皿でおおい、10%塩酸を滴下して溶解する。これを水溶上で蒸発乾固して塩酸を追い出し、残渣を水で溶解し全量を 1,000 ml とする。

⑥ アンモニア緩衝溶液：塩化アンモニウム 67.5g にアンモニア水 (28%) 570 ml を加えて溶かし、水を加えて全量を 1,000 ml とする。

⑦ EBT 溶液：エリオクロムブラック T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$) 0.5 g および塩酸ヒドロキシルアミン ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 4.5 g をエタノール (90% v/v) 100 ml に溶かす。冷暗所に保存する。有効期間約 1 ヶ月である。

⑧ 3%シュウ酸ナトリウム

⑨ 5%塩酸

⑩ 10%セスキ炭酸ナトリウム溶液：セスキ炭酸ナトリウム (二炭酸水素三ナトリウム $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NaHCO}_3$ $2\text{H}_2\text{O} = 226.04$) 12 g をとり水にて 100 ml とする。

⑪ 10%シアン化カリウム溶液

⑫ 10%塩酸ヒドロキシルアミン溶液：塩酸ヒドロキシルアミン〔塩化ヒドロキシルアンモニウム、

NH₂OH·HCl=68.5) 10 g をとり水にて 100 ml とする。

〔試験操作〕

試料の一定量 (50~100 ml) を蒸発皿にとり 5%塩酸を加えて酸性とし約 20 ml に水浴上で濃縮する。これに 2%オキシソリン溶液を沈殿の生じなくなるまで十分に加え、酢酸、酢酸ナトリウム緩衝溶液を加えて pH 4.0~4.4 とし、さらに 2%オキシソリン溶液約 2 ml を加える。これを水浴上約 15 分間加温し放冷後、ろ過する。

沈殿は酢酸、酢酸ナトリウム緩衝溶液含有水 (1+水 10) 5 ml にて 3 回洗う。洗液はろ液と合し、これに 3%シュウ酸ナトリウム溶液を沈殿の生じなくなるまで加える。更に 2 ml を過剰に加える。水浴上で約 30 分間加温し、放冷後、ガラスろ過器 (G4) を用いて吸引ろ過する。沈殿は 3%シュウ酸ナトリウム溶液 3 ml で 5 回洗う。ろ液と洗液を合して、これに 2%オキシソリン溶液 2 ml を加える。さらに 10%セスキ炭酸ナトリウム溶液約 5 ml を加え、10%水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を 10 に調整する。時々かきまぜて、一時間放置し、沈殿をろ過し、10%セスキ炭酸ナトリウムの 10 倍希釈溶液 (1%) にて、沈殿を洗い、沈殿はろ紙と共に乾燥後、白金ルツボ中にて、白色に灰化するまで灼熱する。

残渣を濃塩酸約 1 ml に溶かし、水で白金ルツボを洗いながら、100 ml の三角フラスコに入れ、アンモニア緩衝溶液約 3 ml 以上を加え pH を 10 とし、10%シアン化カリウム数滴、10%塩酸ヒドロキシルアミン溶液数滴および EBT 溶液 2~3 滴を加え、0.01 M-EDTA 溶液にて、液の色相が、ブドウ酒赤色から青色に変わるまで滴定する。

〔計算式〕

$$\text{Mg}^{2+}(\text{mg}/l) = V_1 \times f \times \frac{1,000}{V_2} \times 0.2431$$

V_1 : 滴定に要した 0.01 M-EDTA 溶液の液量 (ml)

V_2 : 採取した試料の液量 (ml)

f : 0.01 M-EDTA 溶液の力価

(2) 原子吸光法による定量

〔原理〕

285.2 nm の原子吸光度を測定する方法である。鉍泉中のマグネシウムイオン含量は 0.001~2,000 mg/l の大きな濃度範囲を示すので、分析の際には注意を要する。原子吸光法は、きわめて感度が高く、多くの場合試料を希釈して分析することができるため共存物の干渉を少なくすることができる。

直接検量法の干渉抑制にはカルシウム塩が有効であるが、本法では、カルシウムイオンをも同時測定する場合を考慮してストロンチウムを添加する。

〔試薬〕

① 塩化ストロンチウム溶液: 塩化ストロンチウム (SrCl₂·6H₂O) 15.3 g をとり、水にとかして 100 ml とする。

1 ml=50mg Sr

② マグネシウム標準原液: 酸化マグネシウム (JIS-K8003-1961) 1.658 g を少量の塩酸に溶かし、水を加えてメスフラスコにて 1,000 ml とし、更にこの 10 ml をとり、メスフラスコ中に、水を加えて 1,000 ml としこれを標準原液とする。(10 mg/l Mg²⁺)

〔装置〕

原子吸分光光度計 (予混バーナー) 一式

〔試験操作〕

① 試料を 100 ml に希釈したときの濃度が、0.5~0.05 mg/l Mg²⁺ になる液量を正確に、100 ml メスフラスコ中にとり、これに水を加えて約 80 ml とし、塩化ストロンチウム溶液 2 ml を添加し、更に水を加えて標線に至らしめてこれを試験溶液とする。水を用いて同様に操作して空試験溶液とする。

② マグネシウム中空陰極ランプを点灯し、安定したのち 285.2 nm の波長を用いて吸光度を測定し、空試験溶液の吸光度を差引いて検量線から、試験溶液のマグネシウム濃度を求める。

③ マグネシウム標準溶液を用いて、100 ml に希釈したときの濃度が、0.5~0.05mg/l Mg²⁺ となるように段階的に調整し、それぞれの 285.2 nm の吸光度を測定し、この値から、空試験溶液の吸光度を差引いて、検量線を作製する。

〔計算式〕

$$\text{Mg}^{2+}(\text{mg}/l) = C \times \frac{100}{V}$$

C : 検量線から求めた Mg²⁺ イオンの濃度

(mg/l)

V : 試料採取量 (ml)

7-9 カルシウムイオンの定量

(1) 予試験

〔原理〕

カルシウムの含有量に従って分析法を選択する必要があるため、あらかじめマグネシウムおよびカルシウムイオンの濃度を推定する。

試料の pH を 12 以上とし、金属イオンの水酸化物

の沈殿をつくる。およそマグネシウムは 1000 ppm、カルシウムは 300 ppm の濃度で白濁するがストロンチウム、カドミウムも白濁する。アルミニウム、亜鉛、ケイ酸等は白濁を生じない。鉄、マンガンのイオンは帯褐色の沈殿を生じる。

〔試薬〕

- ① 1 N 塩酸
- ② 1 N 水酸化ナトリウム溶液
- ③ 8 N 水酸化ナトリウム溶液

〔器具および装置〕

ガラス電極 pH 計一式

〔試験操作〕

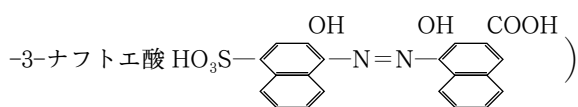
試料 50 ml をとり、pH メーターを用い、1 N 塩酸または 1 N 水酸化ナトリウム溶液を用いて、pH 6.0～8.0 に調整したのち、8 N 水酸化ナトリウム溶液 4 ml を加える。このとき液の状態が白濁程度以下ならば、EDTA による定量法 (28 p) を用い、白濁程度以上の沈殿を生ずるような場合には、シュウ酸塩過マンガン酸カリウムによる定量法 (29 p) を用いる。

また、EDTA による定量法を用いた場合、NN 指示薬の変色が不明瞭となる場合もシュウ酸塩過マンガン酸カリウムによる定量法に切り換える。

(2) キレート (EDTA) 法による定量法

〔原理〕

カルシウムイオンは、EDTA (エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム) とキレート化合物を生成する。試料の pH を 12 以上としたのち NN 指示薬 (2-ヒドロキシ-1-(2'-ヒドロキシ-4'-スルフォ-1'-ナフチルアゾ)

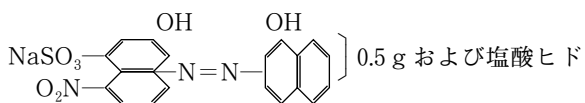


を加え、EDTA で滴定する。このとき試料中のカルシウムイオンの一部は、NN 指示薬とキレート化合物をつくり紫赤色を呈するが、滴定終点では、EDTA-Ca キレートとなり、NN 指示薬が遊離して、青色を呈する。共存するマグネシウムイオンは、pH12 以上で水酸化物として沈殿し滴定されない。その他重金属イオンの妨害は、シアン化カリウムを添加してマスクングする。

〔試薬〕

- ① アンモニア緩衝液：塩化アンモニウム 67.5 g にアンモニア水 (28%) 570 ml を加えて溶解し、水を加えて全量を 1 l とする。
- ② EBT 溶液：0.01M-塩化マグネシウム溶液と共に 0.01M-EDTA 溶液の力価の標定に用いる。エ

リオクロムブラック T [(1-ヒドロキシ-2-ナフチルアゾ) -5-ニトロ-2-ナフトール-4-スルフォン酸



③ 0.01 M 塩化マグネシウム溶液：あらかじめ加熱 (700°C) して、放冷した酸化マグネシウム (MgO, 標準試薬) 0.4032 g を採取し、ビーカーにとり、水約 10 ml を混和したのち、時計皿でおおい 10% 塩酸を滴下して溶かす。これを水浴上で蒸発乾固して塩酸を追い出したならば、残留物を水に溶かし、全量をメスコルベンを用いて 1 l とする。

④ 0.01 M-EDTA 溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム $\left(\text{NaOOC}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 372.25\right)$ 約 3.8 g をメスフラスコにとり、水にとかして全量を 1 l とする。

0.01 M-EDTA 溶液 1 ml = 0.4008 mg Ca²⁺

標定：EDTA 溶液 10.0 ml を三角フラスコにとり、水を加えて約 100 ml とし、これにアンモニア緩衝液 2 ml および EBT 溶液 7~8 滴を加え、溶液の色相が微紅色を呈するまで、0.01 M 塩化マグネシウム溶液で滴定し、これに要した 0.01 M 塩化マグネシウムの ml 数 a から次式により EDTA 溶液の力価を算出する。

$$\text{力価}(f) = \frac{a}{10}$$

⑤ NN 希釈粉末指示薬：NN 指示薬 [2-ヒドロキシ-1-(2'-ヒドロキシ-4'-スルフォ-1'-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸] 0.5 g と粉末状の硫酸カリウム 50 g を乳鉢で均一によく研和する。

⑥ 8 N 水酸化カリウム溶液：水酸化カリウム 450 g を水に溶かして 1 l とする。

⑦ 10% シアン化カリウム溶液

⑧ 10% 塩酸ヒドロキシルアミン (NH₂OH·HCl) 溶液

〔器具および装置〕

ガラス電極 pH 計一式

〔試験操作〕

試料 50 ml をとり、pH メーターを用い、1 N 塩酸または 1 N 水酸化ナトリウム溶液で pH 6.0~8.0 に調整したのち、これに 8 N 水酸化カリウム溶液 4 ml、10% シアン化カリウム溶液数滴および 10% 塩酸ヒド