

ロキシルアミン溶液数滴を加えてよく混和し、3～5分間静置する。ついで NN 希釈粉末指示薬 0.1 g を加えて溶かし、0.01 M-EDTA を滴下し、試験溶液の色相が青色を呈するまで滴定する。

#### 〔計 算 式〕

$$\text{Ca}^{2+}(\text{mg/l}) = V_1 \times f \times \frac{1,000}{V_2} \times 0.4008$$

$V_1$  : 滴定に要した 0.01 M-EDTA 溶液の量  
(ml)

$V_2$  : 試料採取量 (ml)

$f$  : 0.01 M-EDTA 溶液の力価

### (3) シュウ酸塩—過マンガン酸カリウムによる容量法

#### 〔原 理〕

カルシウムをシュウ酸塩として沈殿させ、これに硫酸を加えシュウ酸を遊離させ、このシュウ酸を過マンガン酸カリウムで滴定する。

この方法では、ストロンチウムイオンも同時に定量される。

#### 〔試 薬〕

① シュウ酸アンモニウム溶液：シュウ酸アンモニウム  $((\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4)$  30 g を水に溶して 1 l とする。

② メチルレッド溶液：0.1% エタノール溶液。(0.1% ブロモクレゾールグリーンエタノール溶液を代用することもできる)

③ 尿素：尿素  $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)$  をなるべく低温 (70～80°C) で乾燥したのち、吸湿をさけて保存する。

④ 洗浄用アンモニア水 (1→50)：噴射びんに入れて用いる。多量に調製しておく。

⑤ 硫酸 (1→25)

⑥ 0.02 N 過マンガン酸カリウム溶液：過マンガン酸カリウム  $(\text{KMnO}_4)$  0.65 g を三角フラスコにとり、水約 1,050 ml に溶かして 1～2 時間静かに煮沸し、一夜暗所に静置する。ついで上澄液をガラスろ過器 (G 4) でろ過する。(ろ過の前後に水洗しないこと) 30 分間蒸気洗浄した着色びんをあらかじめ用意し、この着色びん中に保存する。

$$0.02 \text{ N } \text{KMnO}_4 1 \text{ ml} = 0.4008 \text{ mg Ca}^{2+}$$

標定：水 100 ml を三角フラスコにとり、希硫酸 (1→3) 10 ml を加え、これに 0.02 N シュウ酸ナトリウム溶液 10 ml をピペットを用いて加える。60～80°C に被滴定液を加温しながら、0.02 N 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。別に水 100 ml に希硫酸 (1→3) 10 ml を加えたものについて空試験を行って補正し、補正した滴定 ml 数  $a$  から次式に従って 0.02 N 過マ

ンガン酸カリウムの力価を算出する。

$$\text{力価}(f) = \frac{10}{a}$$

⑦ 0.02 N シュウ酸ナトリウム溶液：150～200°C で 1～1.5 時間乾燥したシュウ酸ナトリウム  $(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 、標準試薬) 1.340 g を採取し、メスコルベン中水に溶かして 1 l とする。

⑧ 希硫酸 (1→3)：水 2 容に、硫酸 1 容をかきまぜながら徐々に注意して加え、過マンガン酸カリウム溶液をうすい紅色を呈する程度に加えておく。

⑨ 10%塩酸

⑩ 30%硝酸

#### 〔器具および装置〕

ガラスろ過器 (15 AG 4) を装着した Witt のろ過装置。このガラスろ過器は、市販のものそのままでは上部が長すぎるので、ろ板から上約 3 cm を残して上部を切り取ったものを用いる。

#### 〔試験操作〕

試料 100 ml から 200 ml をビーカーにとり、10%塩酸を加えて酸性とし、さらに 30%硝酸数滴を加え、時計皿でおおい約 3 分間煮沸し、これにメチルレッド溶液数滴およびシュウ酸アンモニウム溶液 10 ml を加えたのち、尿素 2～3 g を加えて溶かす。シュウ酸アンモニウムを加えた際に大量の沈殿を生ずるような場合には、試料の採取量を 20 ml とし、水 20 ml を加えてビーカーにとり、同様に操作する。

つぎにビーカーを時計皿でおおい、おだやかに加熱して弱く沸騰を続ける。メチルレッド指示薬の色が、赤色から橙色、更に橙黄色になったとき加熱を止め、2 時間以上室温で放冷する。このとき液量は 20～30 ml になっている。沈殿の量が非常に少ない場合には一夜以上放置し十分に沈殿させたのち、析出したシュウ酸カルシウムの結晶を、Witt のろ過装置に装置したガラスろ過器で吸引ろ過し、洗浄用アンモニア水 30～40 ml を、数回に分けて、ビーカー内の沈殿とガラスろ過器をよく洗う。この際、ビーカー内の沈殿を完全にろ過器内に移す必要はない。

洗浄後、沈殿生成に用いたビーカーを、ガラスろ過器の下におき、ろ過操作に使用したガラス棒も、ガラスろ過器内に入れ、あらかじめ加温して 70°C 以上とした硫酸 (1→25) をガラスろ過器に満たし、ガラス棒をかきまぜながら、しばらく放置してシュウ酸カルシウムを溶かし、吸引する。

吸引を止め、更に加温した硫酸 (1→25) 約 5～7 ml をガラスろ過器中に注ぎ、ガラス棒をかきまぜて内壁を洗いながら再び吸引する。

なお、この操作を2回繰返す。

ビーカーをろ過装置からとりはずし、65～80℃に熱しながら、0.02 N 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。

なお、ガラスろ過器は、吸引しつつ水を注いで数回洗いそのまま次のろ過に使用する。

#### 〔計 算 式〕

$$\text{Ca}^{2+}(\text{mg}/l) = V_1 \times f \times \frac{1,000}{V_2} \times 0.4008$$

$V_1$ ：滴定に要した 0.02 N 過マンガン酸カリウム溶液の量 (ml)

$V_2$ ：試料採取量 (ml)

$f$ ：0.02 N 過マンガン酸カリウム溶液の力価

#### (4) 原子吸光法による定量

##### 〔原 理〕

試料中のカルシウムイオンを原子吸光法で分析する際に妨害するケイ酸、アルミニウム、リン酸などを抑制し、かつ感度を上昇させるためストロンチウムイオンを添加する方法である。

試料中のカルシウム溶存量は 5～2,000 mg/l 程度の範囲にわたるので適正な量の試料の採取が必要である。酸性泉ではケイ酸が干渉することがあるがストロンチウムイオンまたはランタンイオンを 1,000～2,000 ppm 添加すると抑制効果がある。

##### 〔試 薬〕

① 塩化ストロンチウム溶液 (15.3%)：塩化ストロンチウム ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 15.3 g を水にとかして 100 ml とする。この溶液 1 ml は、50 mg Sr に相当する。

② カルシウム標準原液 (100 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$ )：炭酸カルシウム (特級) 2.497 g を少量の塩酸に溶かし水を加えてメスフラスコで 1 l とし、さらにその 10 ml をメスフラスコにとり水を加えて 100 ml とする。

##### 〔器具および装置〕

原子吸光分光光度計 (予混バーナー) 一式

##### 〔試 験 操 作〕

① カルシウムイオンとして約 0.5 mg を含む程度の試料を正確に、メスフラスコにとり、水を加えて約 80 ml とし、これに塩化ストロンチウム溶液 2 ml を加えて、水を用い全量 100 ml とし、これを試験溶液とする。別に試料と同様に水を操作して空試験溶液とする。

② カルシウム中空陰極ランプを点灯し、安定したのち、422.7 nm の波長で吸光度を測定する。測定値は、空試験溶液を用い、補正し、操作③の検量線により試験溶液のカルシウム濃度を求める。

③ カルシウム標準原液をとり、操作①の試験溶液の調製と同様に操作して、0.1 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$ ～10 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$  の標準溶液を段階的に調製し、操作②と同様に操作して検量線を作製する。

#### 〔計 算 式〕

$$\text{Ca}^{2+}(\text{mg}/l) = C \times \frac{100}{V_1}$$

$C$ ：検量線から求めた試験溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度

$V_1$ ：試料採取量 (ml)

#### 7-10 ストロンチウムイオンの定量

##### (1) 炎光法による定量

##### 〔原 理〕

鉱泉中のストロンチウムを、カルシウムイオンと共に、シュウ酸塩として、分離沈殿させ、この沈殿を灼熱して酸化物とし、これを塩酸—アルコール混液に溶かし、カルシウムを含むストロンチウム標準溶液を用いて、炎光分析を行う。

##### 〔試 薬〕

① 塩酸・エタノール混液：6 N 塩酸 25 ml およびエタノール (96%) 50 ml を混合し、これに水を加えて全量 500 ml とする。

② ストロンチウム標準原液：炭酸ストロンチウム (特級) 168.5 mg を少量の水および 6 N 塩酸 5 ml で溶解し、これにエタノール (96%) 10 ml を加え、メスフラスコで水を加えて全量 100 ml とする。

ストロンチウム標準原液 1 ml = 1 mg  $\text{Sr}^{2+}$

③ 0.5%カルシウム溶液：炭酸カルシウム (特級) 1.249 g を少量の水および 6 N 塩酸 5 ml で溶かし、これをメスフラスコ中で、塩酸・エタノール混液を加えて全量 100 ml とする。

④ 炎光分析用ストロンチウム標準溶液系列：ストロンチウム標準原液を、20, 16, 12, 8 および 4 ml を別々に 1 l のメスフラスコにとり、0.5%カルシウム溶液 200 ml を加え、塩酸・エタノール混液で 1 l とする。この標準溶液系列 1 ml 中には、それぞれカルシウムを 1 mg ストロンチウムを 20, 16, 12, 8 および 4  $\mu\text{g}$  を含む。

⑤ クエン酸ナトリウム：固体、特級

⑥ シュウ酸ナトリウム：固体、特級

⑦ メチルレッド指示薬

⑧ 6 N アンモニア水

⑨ 6 N 塩酸

##### 〔装 置〕

炎光光度計

### 〔試験操作〕

試験溶液中カルシウム 50~100 mg を含む量の試料  $A$  ml をとり、6 N 塩酸 5 ml を加える。これにクエン酸ナトリウム 1 g を添加し、水浴上で加温溶解したのち、さらにシュウ酸ナトリウム 3 g を添加し、加温溶解させる。放冷のち、メチルレッド試液を指示薬として黄色となるまで 6 N アンモニア水を少量ずつ加える。1 時間放置したのちろ過し水洗する。沈殿をろ紙ごとろつぼ中で強熱し灰化する。これをひょう量し灰分の量を求める。これに少量の水を加えたのち、6 N 塩酸 2.5 ml で溶解し、ろ紙でろ過水洗し、ろ液を 50 ml のメスフラスコに移し入れ、エタノール 5 ml および水を加えて全量を 50 ml とする。つぎにこの溶液を灰分として 70 mg を含む量 ( $B$  ml) を 50 ml メスフラスコに移しとり、塩酸・エタノール混液を加えて全量を 50 ml とし、これを炎光分析用試験溶液とする。波長 461 nm でストロンチウム標準溶液系列および試験溶液を同時に炎光分析に付し、検量線により、試験液中のストロンチウム含量を求める。

### 〔計算式〕

$$\text{Sr}^{2+}(\text{mg}/l) = \frac{1,000 \times 50 \times a}{A \times B}$$

$a$  : 炎光分析用試験溶液 50 ml 中のストロンチウムの mg 数

$A$  : 試料採取量 (ml)

$B$  : 灰分 (CaO) 70 mg を含む試験溶液量 (ml)

## 7-11 バリウムイオンの定量

### 〔現地処理〕

① 試料がハロゲン化物イオンを多く含み、硫酸イオンの含量の少ない場合

試料採取用 1 l ポリエチレンびんに、あらかじめ 1 l のおおよその標線を描き、これに、こまかくすりつぶした、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA・2Na) の粉末 1 g を入れておき、これに試料を少量ずつ加えてよくふりませ EDTA・2Na 粉末を溶かして均一に混合させながら標線に達せしめる。試料の採取放冷後に沈殿ないし浮遊物の生成の有無を記録しておく。沈殿その他が生成した場合も、そのまま試験室に送る。

② 試料が、ハロゲン化物イオンと当量以上の硫酸イオンを含む場合および pH 2.5 よりも酸性の場合

EDTA・2Na 粉末 5 g を用いて、①の項と同様に操作する。

### (1) 炎光法による定量

#### 〔原理〕

鉱泉中のバリウムイオンを、クロム酸溶液によって、クロム酸バリウムとして分離沈殿させ、この沈殿を希硝酸に溶解し、バリウム標準溶液を用いて炎光分析を行う。

#### 〔試薬〕

① 20%酢酸アンモニウム溶液

② 20%酢酸

③ 0.1 M 重クロム酸カリウム溶液

④ バリウム標準原液 (保存用) : よく乾燥した硝酸バリウム (特級) 1.903 g をメスコルベンにて水を加えて 1,000 ml とする。

バリウム標準原液 1 ml = 1 mg Ba<sup>2+</sup>

⑤ バリウム標準溶液系列 : バリウム標準原液をと、水でうすめて、10, 20, 30, 40 および 50 mg/l Ba<sup>2+</sup> の溶液などを調製し、標準溶液系列とする。

⑥ 6 N アンモニア水

⑦ 10%硝酸

#### 〔器具および装置〕

炎光光度計 (予混バーナー) 一式

#### 〔試験操作〕

現地処理した試料約 1 l の液量をメスシリンダーに沈殿または浮遊物と共によく混合しつつつし、液量を測定したのち、ガラスビーカーの中にて、約 300 ml になるまで蒸発濃縮し、酸性が強いときは 6 N アンモニア水を用いて中和する。この溶液に 20%酢酸アンモニウム溶液 20 ml を注意して添加し、さらに 20%酢酸を用いて、pH を約 4 に調整する。そののち、液量が 50~80 ml になるまで蒸発濃縮する。濃縮後、熱時に 0.1 M 重クロム酸カリウム溶液 10 ml を添加して沈殿を生成させ、一夜放置の後、5 種 C ろ紙を用いてろ別する。

沈殿を、熱 10%硝酸で溶解し、25 ml のメスフラスコに移し入れ、冷却したのち、水を加えて 25 ml とし、これを炎光分析用試験溶液とする。

波長 554 nm で、バリウム標準溶液系列および試験溶液を同時に炎光分析に付し、検量線により、試験溶液中のバリウム含有量を求める。

#### 〔計算式〕

$$\text{Ba}^{2+}(\text{mg}/l) = \frac{C \times 25}{V}$$

$C$  : 炎光分析用試験溶液中の Ba<sup>2+</sup> 濃度 (mg/l)

$V$  : 試料採取量 (ml)