

アルデヒド 37%) 2 ml を加え、水で 100 ml とする。褐色びん中に入れ、冷暗所に保存すれば約 1 ヶ月間使用出来る。

⑥ 塩化アンモニウム・アンモニア緩衝液 (pH 10) : 塩化アンモニウム 67.5 g にアンモニア水 (28%) 570 ml を加え、水に溶かして 1 l とする。密栓し、冷暗所に保存する。

⑦ マンガン標準溶液 : 1 ml = 0.01 mg Mn²⁺ 過ヨウ素酸カリウム法による比色法の項に同じ。

〔試験操作〕

① 現地処理した試料のマンガンイオン 0.2 mg 以下を含む液量を 50 ml のメスフラスコにとり、5% クエン酸溶液 2 ml を加え、アンモニア水 (1+2) を滴下してリトマス紙により中和し、水を加えて 30~40 ml とする。これにホルムアルドキシム溶液 1 ml と塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液 (pH10) 2 ml を加え、よく振りまぜて 3~5 分間放置し完全に発色させる。

つぎに、10% 塩酸ヒドロキルアミン溶液 2 ml を加えよく振りまぜながら 0.1 M-EDTA 溶液 2 ml を加える。

カルシウム他、pH 10 で EDTA と錯体を形成するイオンが共存するときは、その成分 4 mg ごとに 0.1 M-EDTA 2 ml を追加する。さらに水を加えて標線までうすめ、よく振りまぜてから 20°C 以上で 30 分間放置し、試験溶液とする。この 450 nm の吸光度を測定し、空試験溶液の吸光度を補正し、検量線から試験溶液中のマンガンイオン濃度を定量する。

② 試料と同量の水をとり、①と同様に操作して空試験溶液とし、吸光度を測定する。

③ マンガン標準溶液 0~20 ml を段階的にとり①と同様に操作して吸光度を測定し、空試験溶液の吸光度を補正して検量線を作製する。

〔計算式〕

$$\text{Mn}^{2+}(\text{mg}/l) = \frac{W \times 1,000}{V}$$

W : 試験溶液中の Mn²⁺ の重量 (mg)

V : 試料採取量 (ml)

(4) 原子吸光法による定量

〔原理〕

鉄(III)イオンとマンガンイオンを共沈して濃縮分離し、原子吸光法によりマンガンイオンを 279.5 nm で定量する。

〔試薬〕

① マンガン標準溶液 : 1 ml = 0.01 mg Mn²⁺ 過ヨウ

ウ素酸カリウム法による比色法の項に同じ。

② 硫酸鉄(III)アンモニウム溶液 : 硫酸鉄(III)アンモニウム (Fe₂(SO₄)₃(NH₄)₂·SO₄·24H₂O (特級)) 6 g をとり、0.1 N 硫酸で 100 ml に希釈する。

③ 過酸化水素水 (30%, 3%)

④ 10% 水酸化ナトリウム溶液

〔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 現地処理をしたマンガンイオン 0.05~0.5 mg を含む試料の液量を正確にとり、加温して液温を 90 °C とする。硫酸鉄(III)アンモニウム溶液 5 ml および過酸化水素水 (30%) 5~10 ml を加え 10% 水酸化ナトリウム溶液を滴下して、水酸化鉄(III)の沈殿を生成させる。

② 沈殿の沈降をまって、ろ紙 (5 種 A) を用いてろ過し、温水で洗浄する。沈殿は少量の過酸化水素水 (3%) を加えた温塩酸 (1+2) に溶かし、ろ紙を温水で洗い、ろ液と洗液を合わせ、煮沸して過酸化水素を分解させたのち 100 ml のメスフラスコ中で水を加えて標線までうすめ、試験溶液とする。このとき、沈殿の溶液に用いた塩酸の濃度が、最終 0.1~1 N になるようにする。

③ 水を試料と同量とり、①、②と同様に操作して空試験溶液とする。

④ マンガン標準溶液 (1 ml = 0.01 mg Mn) 5~10 ml を段階的にとり、①、②と同様に操作して、標準試験溶液系列とする。

⑤ 常法に従い、279.5 nm で、試験溶液、標準試験溶液系列および空試験溶液の吸光度を測定し、空試験溶液の吸光度を補正して、検量線を作製してマンガンを定量する。

〔計算式〕

$$\text{Mn}^{2+}(\text{mg}/l) = \frac{W \times 1,000}{V}$$

W : 試験溶液 100 ml 中の Mn²⁺ の重量 (mg)

V : 試料採取量 (ml)

7-15 鉄イオンの定性と定量

〔現地における試験操作〕

定性試験

(1) 鉄(II)イオンのジピリジル法による定性

〔原理〕

α・α'-ジピリジル (C₅H₄N)₂ が鉄(II)イオンと反応

して赤色に呈色する反応である。

〔試 薬〕

- ① 0.4%ジピリジル溶液： $\alpha\cdot\alpha'$ -ジピリジル [(C₅H₄N)₂] 0.4 g を 0.05 N 硫酸に溶かして 100 ml とする。
- ② 5%硫酸
- ③ クエン酸ナトリウム：結晶

〔試験操作〕

試料 10 ml を 20~25 ml の比色管にとり、5%硫酸 1 ml および 0.4%ジピリジル溶液 1 ml を加え、これにクエン酸ナトリウム約 0.5 g を加える。鉄(II)イオンの存在で赤色を呈する。

試料に硫化水素が存在するときは硫酸酸性で煮沸し、硫化水素を除去したのち上記の操作を行う。検出限界は、0.05 mg/1 ml である。

(2) 鉄(III)イオンのチオシアン酸アンモニウム法による定性

〔原 理〕

鉄(III)イオンはチオシアン酸イオンと反応して赤色を呈する。この赤色物質は、エーテルまたはイソアミルアルコールに移行する。

〔試 薬〕

- ① 3 M チオシアン酸アンモニウム溶液：チオシアン酸アンモニウム (NH₄SCN=76.12) 22.8 g を、水に溶かして 100 ml とする。
- ② 5%塩酸
- ③ エーテルまたはイソアミルアルコール：

〔試験操作〕

試料 10 ml を 20~25 ml 比色管にとり、これに 5%塩酸 1 ml を加えて酸性とし、3 M チオシアン酸アンモニウム溶液 1 ml を加える。鉄(III)イオンの存在で赤色を呈する。この赤色は、エーテル(またはイソアミルアルコール)と振るときはエーテル層に移行する。検出限界は 0.05mg/l Fe³⁺ である。

定量試験

〔現地における鉄イオンの定量試験〕

試料中、鉄(III)イオンは炭酸イオンまたは炭酸水素イオンとは共存せず、溶存する鉄のイオンはすべて鉄(II)イオンである。現地における液性がメチルオレンジ指示薬に対して、アルカリ性であれば、試料を試験室に送致して、総鉄イオンを定量し、すべての鉄のイオンを鉄(II)イオンとして表示する。

メチルオレンジ指示薬に対して中性または酸性を呈する鉱水中の鉄のイオンは、鉄(II)イオンまたは鉄(III)イオンとして共存し、きわめて不安定であり、現地における迅速、正確な定量を要する。

現地で先ず鉄(II)イオン量を、ジピリジル法または過マンガン酸カリウム滴定法により定量する。分析法の選択は定性試験の結果による。試験室に送った試料から定量した総鉄イオンの値と、現地における鉄(II)イオンの値との差を、鉄(III)イオンとして表示する。

(3) 鉄(II)イオンのジピリジル法による比色法

〔現地における試験操作〕

〔原 理〕

(定性試験参照)

〔試 薬〕

- ① 0.4%ジピリジル溶液： $\alpha\cdot\alpha'$ -ジピリジル(C₅H₄N)₂ 0.4 g をとり、0.05 N 硫酸に溶かし 100 ml とする。
- ② 5%硫酸
- ③ 25%クエン酸ナトリウム溶液
- ④ 10%塩酸ヒドロキシルアミン (NH₂OH·HCl) 溶液

⑤ コンゴレッド試験紙：少量のアンモニア水を加えた約 0.1%コンゴレッド (C₃₂H₂₂O₆N₆S₂Na₂) 水溶液を沸点近くまで加熱し、これに硬質のろ紙を浸してつくる。pH 2.5~4.0 の範囲で用いる (アルカリ性色は赤、酸性色は青)。

⑥ 鉄・標準溶液：硫酸鉄(II)アンモニウム (FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O) 0.7022 g を 100 ml の水と、硫酸 20 ml に溶かし、水でうすめてメスフラスコ中で 1,000 ml とし鉄標準原液とする。これを水で 10 倍に希釈して鉄標準溶液とする。

鉄標準溶液 1 ml = 0.01mg (Fe²⁺+Fe³⁺)

〔試験操作〕

① 現地操作。試料 10~20 ml を比色管 (25 ml) に正確にとり、5%硫酸を加え続いて 0.4%ジピリジル溶液 1 ml を加え、これに 25%クエン酸ナトリウム溶液をコンゴレッド試験紙が赤変するまで加えて、水で標準までうすめて 25 ml とし試験室にもちかえる。

② 試験室操作。鉄標準溶液 (1 ml=0.01mg Fe) を 1 ml~5 ml を段階的に比色管 (25 ml) にとり、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml を加え、20~25°C 以上で 30 分間放置し鉄のイオンをすべて鉄(II)イオンに還元したのち、0.4%ジピリジル溶液 1 ml を加え、これに 25%クエン酸ナトリウム溶液をコンゴレッド試験紙が赤変するまで加え、水で標線までうすめて 25 ml とし、1 時間放置したのち、現地処理した試料を試験溶液と共に 520 nm で比色し、試験溶液中の鉄(II)イオンを検量線により定量する。

〔計 算 式〕

$$\text{Fe}^{2+}(\text{mg}/l) = \frac{W \times 1,000}{V}$$

W：試験溶液 25 ml 中の鉄(II)イオンの重量
(mg)

V：試料採取量 (ml)

(4) 鉄(II)イオンの過マンガン酸カリウム法による定量

〔現地における試験操作〕

〔原 理〕

硫酸酸性で、鉄(II)イオンを鉄(III)イオンに酸化するのに必要な、過マンガン酸カリウム消費量を求める。

滴定前に鉄(II)イオンが酸化されないよう予試験を行い、本試験の滴定を迅速に行う。

〔試 薬〕

① 硫酸マンガンリン酸溶液：硫酸マンガ (MnSO₄·H₂O) 50 g を水 250 ml に溶かした液を 45%リン酸 250 ml、水 150 ml および硫酸 100 ml の混液に加えて調製する。

② 20%硫酸

③ 0.05 N-過マンガン酸カリウム溶液：1 ml = 2.7925mg Fe²⁺ 試験のつど力価を標定する。

(滴定容器)

栓：大小2つの孔をあけたもの

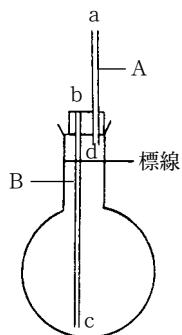
ガラス管付ゴム栓：(第7-1図)

〔試験操作〕

予試験：フラスコまたは三角フラスコに試料 500 ml を取り、20%硫酸 10 ml を加えて酸性とし、硫酸マンガンリン酸溶液 15 ml を加え、0.05 N 過マンガン酸カリウム溶液で微バラ紅色を呈するまで滴定して、その消費量を読み取る。

この予試験の結果に基づいて、本試験での 0.05 N 過マンガン酸カリウムの消費量が 3~5 ml 程度となる試料容積を計算する。

本試験：予試験で計算した試料容積に大略等しい容積をもつ適当な容積の滴定容器を用意する。試料の採取には、同容器に第7-1図に示すように A、B 本のガラス管をそなえたゴム栓を付す。A はゴム栓上約 20 cm の長さ、B はほぼ容器の底に至る。a を拇指にてふさぎ、容器を試料中にしずめ、a をおさえる拇指をゆるめて、b から必要量の試料を容器中に採取する。



第7-1図

この際、試液を添加してもなお標線下で十分ふりまぜることができる程度の空間を残しうる容量の滴定容器を使用する。

試料採取後、ガラス管付ゴム栓をはずし 20%硫酸 10 ml を加えて酸性とし、硫酸マンガンリン酸溶液 15 ml を加えたのち、大小2つの穴を有する栓をもどす。大きい方の穴に 0.05 N 過マンガン酸カリウム溶液を入れたビュレットの先端を挿入し、軽くふりまぜながら滴定する。

滴定終了後、ビュレットおよびピペットを用いて標線まで水を満たし、これに要した水量、20%硫酸、硫酸マンガンリン酸溶液および滴定で消費した 0.05 N 過マンガン酸カリウム溶液の合計量を、標線までの滴定容器の容量から差引いて試料の採取量を求める。

空試験には、試料と同量の水を用いて、上記と同様に操作し、空試験における 0.05 N-過マンガン酸カリウムの消費量を、試料のそれから差引いて補正する。

硫化水素、チオ硫酸イオン、亜ヒ酸も過マンガン酸カリウムを消費するので補正を要する。有機物を含有しこれが過マンガン酸カリウムを消費するときは誤差となる。

〔計 算 式〕

$$\text{Fe}^{2+} \text{ mg}/l = 2.7925 \times \left(\frac{0.05 \text{ N 過マンガン酸カリウム溶液の力価}}{\text{補正した 0.05 N 過マンガン酸カリウム溶液消費量}} \right) \times \frac{1,000}{\text{試料採取量 (ml)}}$$

なお硫化水素、チオ硫酸イオン、亜ヒ酸が共存する場合には次により補正する。

a：上記により計算した Fe²⁺ の mval

b：全硫化水素 mmol/kg

c：チオ硫酸イオン mmol/kg

d：亜ヒ酸 mmol/kg

$$\text{Fe}^{2+} \text{ mval} = a - 4(b + c + d)$$

$$\text{Fe}^{2+} \text{ mg}/\text{kg} = 27.925 \times [a - 4(b + c + d)]$$

(5) 総鉄イオン(II + III)の定量

〔現地処理〕

試料 1 l につき硫酸(1+1)3 ml を加え試験室に送る。

1) ジピリジル法による比色法

〔原 理〕

現地で硫酸酸性として試験室に送致した試料にヒドロキシルアミンを加えて、溶存する鉄イオンをすべて鉄(II)イオンに還元し、α・α'-ジピリジルを加えて生ずる赤色錯塩を比色する。