

〔試 薬〕

① 現地における鉄イオンの定量試験、鉄(Ⅱ)イオンのジピリジル法による比色法に同じ。

〔試験操作〕

現地処理した試料の2~10 mlを正確に比色管にとり、塩酸ヒドロキシルアミン溶液1 mlを加えて約20℃以上で約30分間放置する。次に $\alpha\cdot\alpha'$ -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、全量を25 mlとする。

なお、同時に、鉄(Ⅱ)標準溶液(1 ml=0.01mg Fe(Ⅱ))を1~5 mlを段階的に比色管にとり、これに5%硫酸0.5~1 mlを加え、ついで塩酸ヒドロキシルアミン溶液1 mlを加える。以下試料と同様に操作して全量を25 mlとする。

約1時間放置してで520 nm比色する。

〔計算式〕

$$\text{総鉄(Ⅱ+Ⅲ)イオン(mg/l)} = \frac{W \times 1,000}{V}$$

W: 試験溶液中のFe(Ⅱ)イオンの重量 (mg)

V: 試料採取量 (ml)

2) チオシアン酸アンモニウム法による比色法

〔原 理〕

鉄(Ⅲ)イオンが、チオシアン酸イオンと反応して生ずる赤色を比色する。

硫酸酸性とした試料を過マンガン酸カリウムで、溶存する鉄(Ⅱ)イオンをすべて鉄(Ⅲ)イオンに酸化したのち行う。

〔試 薬〕

① 3 M チオシアン酸アンモニウム: (NH₄SCN=76.12), 特, 水溶液。

② 18 N-硫酸

③ 0.2 N 過マンガン酸カリウム溶液: 過マンガン酸カリウム6 gを蒸留した水に溶かして1 lとする。

④ 鉄(Ⅲ)標準溶液: 硫酸鉄(Ⅱ)アンモニウム(FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O) 0.7022 gを水50 mlに硫酸5 mlを加えた液に溶かし、0.2 N 過マンガン酸カリウムを、数分間紅色が消失しなくなるまで滴加し、さらに水を加えて1,000 mlとしこれを鉄(Ⅲ)標準原液とする。鉄(Ⅲ)標準原液1 ml=0.1mg Fe³⁺, 褐色びんに保存する。

鉄(Ⅲ)標準原液10 mlをとり水を加えて100 mlとし、これを鉄標準溶液とする。

鉄(Ⅲ)標準溶液1 ml=0.01mg Fe³⁺

〔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 現地処理した試料2~10 mlを25 mlの比色管にとり、これに0.2 N 過マンガン酸カリウム溶液を、その紅色が数分間(5分間程度)消失しなくなるまで加える。ついで3 M チオシアン酸アンモニウム溶液を加え水で全量を25 mlとし試験溶液とする。

② 同時に鉄(Ⅲ)標準溶液1~5 mlを段階的に比色管にとり、水を加えて10 mlとし、18 N 硫酸を約0.5 ml加える。①以下と同様に操作する。

③ 発色後30分以内に、480nmで比色し、検量線により、試験溶液中の鉄(Ⅲ)イオン濃度を定量する。

〔計算式〕

$$\text{総鉄(Ⅱ+Ⅲ)イオン(mg/l)} = \frac{W \times 1,000}{V}$$

W: 試験溶液中のFe(Ⅲ)イオンの重量 (mg)

V: 試料採取量 (ml)

3) 過マンガン酸カリウム法による容量法

〔原 理〕

試料中の鉄(Ⅱ)イオンおよび鉄(Ⅲ)イオンを硝酸で、すべて、鉄(Ⅲ)イオンに酸化したのち、アルカリ性で鉄(Ⅲ)イオンおよびアルミニウムイオンを水酸化物として沈殿させて灰化して酸化物とし、アルミニウムおよび鉄の酸化物の総重量を求め、硫酸水素カリウムと熔融して水溶液としたのち、亜鉛粒で鉄(Ⅲ)イオンをすべて鉄(Ⅱ)イオンに還元して、過マンガン酸カリウム滴定法で総鉄イオン量を求め、上記、鉄およびアルミニウムの酸化物重量と総鉄イオン量からアルミニウムイオン量を求める。

〔試 薬〕

① 0.05 N-過マンガン酸カリウム溶液

② 硫酸マンガンリン酸溶液: 現地試験第一鉄イオンの定量法(過マンガン酸カリウム法)と同じ

③ 3 M-チオシアン酸アンモニウム溶液

④ 10%-アンモニア水

⑤ 20%-硫酸

⑥ 塩酸

⑦ 硝酸

⑧ 硫酸水素カリウム

⑨ 亜鉛粒

⑩ pH試験紙

〔器 具〕

るつぼ(磁性または白金)

乳ばち

〔試験操作〕

① 鉄とアルミニウムを同時に定量する場合

現地処理した試料の適当量(100~500 ml)をとり

硝酸酸性にして煮沸し鉄イオンをFe(III)に酸化する。放冷して、炭酸を含まない10%アンモニア水を加えて鉄およびアルミニウムの水酸化物を沈殿させる。pH試験紙でpHが約8付近であることをたしかめる。沈殿をろ別し、灼熱して恒量にしたるつぼで灰化して秤量し、これを酸化物総量とする。次に、この酸化物を乳ばちでよくすりつぶし、硫酸水素カリウムとよくまぜて、るつぼに移し熔融してから塩酸に溶かす。この溶液にふたたびアンモニア水を加えて鉄およびアルミニウムの水酸化物を沈殿させる。ろ別した沈殿を塩酸に溶かす。この溶液に鉄(III)イオンを還元して鉄(II)イオンにするのに十分な亜鉛粒を加えてあたためる。完全に鉄(III)イオンを還元して鉄(II)イオンになったなら(3M-チオシアン酸アンモニウム溶液で同様に操作した試料を調べることができる)迅速にコニカルビーカーに傾斜して溶液をうつし、なお残存する亜鉛粒を熱湯で洗い、洗液を溶液に合し、20%硫酸2mlおよび硫酸マンガンリン酸溶液15mlを加え、0.05N-過マンガン酸カリウム溶液で数分間微紅色が消失しなくなるまで滴定する。

② 鉄のみの定量的場合

現地処理して試験室に持ち帰った試料の適当量(100~500ml)をとり、硝酸酸性にして煮沸し鉄イオン(Fe²⁺ ~ Fe³⁺)を鉄(III)イオンに酸化する。放冷して、炭酸を含まない1.0%アンモニア水を加えて鉄およびアルミニウムの水酸化物を沈殿させる。pH試験紙を用いてpHが8以上であることをたしかめる。沈殿をろ別し、塩酸に溶かす。この溶液に鉄イオンを還元して鉄(II)イオンにするのに十分な亜鉛粒を加えてあたためる。完全に還元したのち(3M-チオシアン酸アンモニウム溶液で、同様に操作して比べれば良い)迅速にコニカルビーカーに傾斜して溶液を移し、なお残存する亜鉛粒を熱湯で洗い、洗液を溶液に合する。これに20%-硫酸2ml、硫酸マンガンリン酸溶液15mlを加え、0.05N-過マンガン酸カリウム溶液が数分間微紅色が消失しなくなるまで滴定する。

③ 硫酸水素カリウム融解をさけたい場合

現地処理して試験室に持ち帰った試料の適当量(100~500ml)を2つのビーカーにそれぞれ取る。一方のビーカーの試料は試験操作の①の前半のように操作し酸化物重量を求める。残る一方のビーカーの試料は試験操作の②のとおり操作し過マンガン酸カリウム消費量を求めて、総鉄イオンの溶存量を定量する。

〔計 算 式〕

$$\text{総鉄(II+III)イオン(mg/l)} = 2.7925$$

$$\begin{aligned} & \times \left(\frac{0.05 \text{ N 過マンガン酸}}{\text{カリウム溶液の力価}} \right) \\ & \times \left(\frac{0.05 \text{ N 過マンガン酸力}}{\text{リウム溶液の消費量}} \right) \\ & \times \frac{1,000}{\text{試料採取量 (ml)}} \end{aligned}$$

$$\text{Fe}^{2+} \times 1.4297 = \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{酸化物総量 (R}_2\text{O}_3) - \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.52914 = \text{Al}^{3+}$$

7-16 銅イオンの定量

〔現地処理〕

試料1lにつき塩酸10mlを加え、(pHが約1になるように塩酸を加える)試験室に送る。

(1) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムによる比色法

〔原 理〕

銅イオンがジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)と反応して生ずる黄褐色のキレート化合物を酢酸-n-ブチルで抽出し、その吸光度を測定して定量する。エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウムを加えて、共存する鉄を隠蔽する。

〔試 薬〕

① アンモニア水(1+1)

② メタクレゾールパープル溶液：メタクレゾールパープル0.1gをエチルアルコール(95%)50mlに溶かし水を加えて100mlとする。

③ クエン酸二アンモニウム溶液：クエン酸二アンモニウム10gを水約80mlに溶かす。メタクレゾールパープル溶液2~3滴を加え、アンモニア水(1+1)を滴加してpHを約9に調整し、水を加えて100mlとする。これを分液ロートに移し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液(1%)2mlと酢酸-n-ブチル(またはクロロホルム)10mlを加え、激しく振りまぜ、静置する。水層を分離し、再び酢酸-n-ブチル(またはクロロホルム)10mlを加え振りまぜて静置し、水層を分離し、水層中の酢酸-n-ブチルの微泡を乾燥したろ紙でろ過して取り除く。

④ エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム溶液(5%), [EDTA溶液]：エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム(2水塩)5gを水に溶かして100mlとする。

⑤ ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(1%)溶液, [DDTC溶液]：ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(3水塩) [(C₂H₅)₂N·CS₂Na·3H₂O] 1.3g

を水 100 ml に溶かす。褐色びん中に保存し、2 週間毎に新製する。

⑥ 酢酸-*n*-ブチル：銅を含んではならない。

⑦ 銅標準溶液：金属銅（99.9%以上）1.00 g を硝酸（1+2）20 ml および硫酸（1+2）5 ml で静かに加熱溶解し、引続き加熱してほとんど蒸発乾固する。放冷後、水を加えて溶かし、1 l のメスフラスコ中で全量を 1 l とするかまたは硫酸銅（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）3.93 g を水に溶かし硫酸（1+2）2 滴を加え、1 l のメスフラスコ中で 1 l とし、これを銅標準原液（1 ml = 1 mg Cu^{2+} ）とする。この標準原液 10 ml をとり、1 l メスフラスコ中で水を加えて 1 l として、銅標準溶液とする。

銅標準溶液 1 ml = 0.01mg Cu^{2+}

〔器具および装置〕

光電比色計または光電分光光度計一式

〔試験操作〕

試料の適量（通常 20 ml 程度、但し 0.03 mg Cu を超えないこと）を 100 ml の分液ロートにとり、メタクレゾールパープル溶液 2~3 滴、クエン酸二アンモニウム溶液 2 ml、さらに EDTA 溶液 5 ml を加え、アンモニア水（1+1）を微紫色を呈するまで加え、更に水で 50 ml とする。次に、DDTC 溶液 2 ml を加える。さらに酢酸-*n*-ブチル 10 ml を正確に加え、約 4 分間激しく振りまぜたのち静置し、酢酸-*n*-ブチル層を分離し、酢酸-*n*-ブチル層をかいたろ紙でろ過し、10 mm の吸収セルに移し、波長 440 nm で吸光度を測定し、検量線から銅イオン量を求める。

検量線の作製：銅標準溶液（1 ml = 0.01mg Cu）を 0~3 ml を段階的にとり、以下試料と同様に操作し、銅量と吸光度との検量線を作製する。

〔計算式〕

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

W：検量線から求めた銅量（mg）

V：試料採取量（ml）

(2) 原子吸光法による定量

重金属の一斉分析法①（p 47）を参照せよ。

7-17 亜鉛イオンの定量

〔現地処理〕

試料 1 l につき、塩酸 10 ml を加え（pH が約 1 になるように塩酸を加える。）試験室に送る。

(1) 原子吸光法による定量

〔原理〕

亜鉛イオンがジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムと反応して生ずるキレート化合物をメチルイソブチルケトン（MIBK）を用いて、抽出し、原子吸光法で定量する方法である。

〔試薬〕

① ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（DDTC）溶液：ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，DDTC）10 g を水に溶かして 100 ml とする。

② メチルイソブチルケトン（ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ，MIBK）：原子吸光用。

③ 亜鉛標準液：原子吸光用標準液 1,000 ppm を水で希釈して使用する。

（用時調製）

標準液 1 ml = 5 μg Zn

④ クエン酸二アンモニウム溶液（25%）：クエン酸二アンモニウム 25 g を水に溶かし、100 ml とする。これを分液ロートに移し、DDTC 溶液 2 ml を加え、これに、MIBK 10 ml ではげしく振とう後、静置し水溶液層を分離する操作を 2~3 回繰返す。

⑤ 酒石酸カリウムナトリウム溶液（25%）：酒石酸カリウムナトリウム 25 g を水に溶かして 100 ml とする。以下クエン酸二アンモニウム溶液の場合と同様、DDTC および MIBK にて処理する。

⑥ 硫酸アンモニウム溶液（40%）：硫酸アンモニウム 40 g を水に溶かして 100 ml とする。以下クエン酸二アンモニウム溶液と同様、DDTC および MIBK にて処理する。

⑦ ブロムチモールブルー（BTB）指示薬

〔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〕

試料および空試験溶液をそれぞれ V ml（50 ml 以下）を 200 ml 分液ロートにとり、それぞれにクエン酸二アンモニウム溶液（または酒石酸カリウムナトリウム溶液）10 ml および BTB 指示薬試液数滴を加え、液の色が黄色から緑色に変るまで、アンモニア水で中和し、これに硫酸アンモニウム溶液 10 ml を加え、水で希釈して 100 ml とする。これに DDTC 溶液 5 ml を加え、混和し、数分間静置したのち MIBK 10 ml を加えて激しく振とうし、静置後 MIBK 層を分離し、波長 213.9 nm において吸光度 A および同様に操作した空試験溶液の吸光度 Ab を測定する。亜鉛標準液 v