

# 新しい試薬によるカルシウムの直接比色 定量法及び直接滴定法（続報）

岡山大学温泉研究所化学部

芦 沢 峻

## 緒 言

カルシウムの新呈色試薬アゾカル A による比色法と、滴定法については前報に簡単に報告した。<sup>\*1)</sup>アゾカル A による比色法に光電比色計を用いる事によつて、肉眼の時よりも、正確に、迅速に、少量の試料で、カルシウムが測定される事を見出したので以下に報告する。

## 比 色 定 量 法

**試薬**；(A) アゾカル A 0.10g を 100cc の水に溶解する。(B) 1N 苛性ソーダ，出来るだけ純粋な事。(C) 硫化ソーダ液，約 2mg/cc の硫化水素に相当する液を作る。(D) アルミニウム液；カリ明礬を使用し，アルミニウムが 1cc に 1mg 含む液を作る。(E) 塩化バリウム液，1cc にバリウムが 1mg 含まれる液を作る。

**測定法**；試料溶液 5.0cc を厚さ 1cm のキューベットにとる。アゾカル A 液 0.2cc と苛性ソーダ液 0.1 又は 0.2cc を正確に加え，光電比色計により測定する。フィルターは 480m $\mu$  を用いる。標準溶液によつて同様にして得られた標準曲線と比較して，カルシウムの値を求める。鉄，銅，マグネシウム，マンガン等を含む時は，試水 4cc をとり，アルミニウム液，バリウム液，硫化ソーダ液を各々約 0.05cc づつ加え，5.0cc に調節後アゾカル A と苛性ソーダを加えて比色する。その際対照溶液には蒸

溜水の代りに，試料水を同様に処理したものをを用いる。

## 分析方法の検討

アルミニウム及び亜鉛は，過剰の苛性ソーダに溶解するために，5cc 中 0.5mg 共存しても妨害しない。タングステン酸，モリブデン酸及び珪酸は W, Mo, Si, として 5cc 中 0.5mg 共存しても妨害しない。ロダンカリは 5cc 中 3mg 迄は -10% の誤差で測定されるが，4mg 以上になると -20% 以上となる。ロダンアンモンはアンモニウムイオンの妨害作用が加算されるので大きくなる。オキシンは妨害する。アミルアルコール，ブチルアルコール，エチルアルコールは妨害しない。マンガンは 5cc 中 20 $\gamma$  以上になると負の誤差を与えるが，硫化ソーダの添加により完全に防ぐ事が出来る。銅，ニッケル，コバルトはカルシウムと同様に反応し，それはカルシウムよりも鋭敏であり，正の誤差を与える。銅とニッケルの妨害は硫化ソーダによつて完全に除けるが，コバルトは不完全である。ニトロソナフトールのアルカリ溶液を添加し，直後に測定しても稍不完全である。これらの元素はヂチゾン四塩化炭素液で中性乃至弱アルカリ性で抽出して除去される。鉄は負の誤差を与えるが，バリウムイオンを加えて，カルシウムイオンの吸着を防ぐ事によつて妨害は除かれる。マグネシウムの妨害はアルミニウムとバリウムを加

えて除去される。アゾカル A は水酸化マグネシウムに吸着して紅色を呈するが、アルミン酸イオンの存在で吸着は妨害されるので呈色は起こらない。又水酸化マグネシウムによるカルシウムの吸着はバリウムイオンを加えて吸着能を飽和させる事によつて防ぐ事が出来る。アンモニウムイオンは 5cc 中 50 $\gamma$  以下なる事を要する。アゾカル A とカルシウムとは苛性ソーダの代りに炭酸アルカリを用いると反応しないので重炭酸イオンが共存すると妨害する。5cc 中 0.1mg 迄なら -10% で測定される。バリウムよりもストロンチウムの妨害は大きい。弗素は妨害しない。蓚酸の妨害作用はカルシウム含量によつて異なる。磷酸は妨害するがア=オン交換樹脂で除去出来る。

#### マグネシウムの影響

マグネシウムもカルシウムと同様に反応する。併しそれは放置すると分解する。マグネシウムの妨害作用は水酸化マグネシウムにカルシウムが吸着されて反応しなくなる事と、水酸化マグネシウムに色素が吸着し呈色する事とである。前者の妨害はカルシウムより吸着力の強いバリウムイオンを添加し、又後者はアルミニウムイオンを加えてアルミン酸イオンの脱着力を用いて防ぐ事が出来る。バリウムの 50 $\gamma$  はカルシウムの 0, 5 $\gamma$  に相当する呈色を与える。それらについて実験結果を第 1 表に示した。1 行目はマグネシウムの量である。2 行目はマグネシウムのみの呈色を相当するカルシウムの値で示した。3 行目と 5 行目は 2 分間沸騰水中で加温した時である。4 行目と 6, 7 行目はアルミニウムとバリウムを各々 50 $\gamma$  づつ加えた時である。以上の結果からアルミニウムとバリウムを 50 $\gamma$  づつ加えれば、試水 1l 中にマグネシウム 10mg 共存する

際でも 1l 中 5mg 以下のカルシウムが試水 5.0cc で正確に測定される事を示す。カルシウムが 2mg 以下なら沸騰水中に加温しても妨害は除去される。

#### 鉄の影響

鉄は水酸化鉄がカルシウムを強く吸着するので負の誤差を与える。鉄は 1l 中 1mg 存在しても -10% の誤差を与える。

第 1 表 マグネシウムの影響

Mg $\gamma$	Car 0	5.0		10.0		20.0
		加温	Al 加	加温	Al 加	Al 加
0	0.0	5.0	5.0	10.0	10.0	20.0
5	8.5	5.1	5.0	11.0	10.1	20.1
10	9.0	5.4	5.1	10.6	9.9	20.1
20	8.5	6.0	4.9	10.2	10.2	20.2
50	8.5	5.5	5.5	10.5	10.0	21.0

(マグネシウム、カルシウムを混合して得たカルシウムの測定値)

鉄の影響は第 2 表に示した。バリウムとアルミニウムを各々 50 $\gamma$  づつ加える事によつて 1l 中鉄 10mg, マグネシウム 5mg 共存で 5mg 以下 0.2mg 迄のカルシウムが 5cc の試水で  $\pm 10\%$  の誤差で測定される。それについては第 3 表に示した。マグネシウムは 5cc 中 25 $\gamma$  迄共存してもよいが、それ以上だと水酸化マグネシウムに吸着されるカルシウム量が無視出来なくなる。カルシウムの多い程吸着される割合も大きくなる。1l 中 3mg 以下のカルシウムならマグネシウムが多くても吸着される量は少な

第 2 表 鉄の影響

Fer	Car 0	5	10	20	平均誤差 %
		0.0	5.0	10.0	
5	0.0	4.5	9.0	17.4	-11
10	-0.1	4.2	8.5	16.8	-16
20	-0.1	3.8	6.2	14.5	-30
50	-0.5	1.5	3.6	10.0	-60

い. 天然の河川水で妨害すると思われるものは鉄とマグネシウムのみである.

第3表 バリウム及アルミニウム添加後

Ca $\gamma$	Fe $\gamma$	Mg $\gamma$	Ca検出量 $\gamma$	誤差%
20.0	10	20	20.0	±0.0
10.0	10	30	11.0	+10
10.0	40	20	10.0	±0.0
10.0	50	25	9.5	-5
5.0	50	25	4.7	-6
20.0	10	30	18.0	-10
14.0	10	30	13.7	-2
16.0	10	30	14.5	-9
16.0	10	10	16.7	+4

銅 の 影 響

銅はアゾカル A と反応して黄色を呈する. その妨害作用については第4表に示した. その値を相当するカルシウムの量として2行目に記した. 銅の妨害は硫化ソーダを0.2mg加える事によつて完全に除く事が出来る. 3及び4行目にその結果を示した.

第4表 銅 の 影 響

Ca $\gamma$		Na <sub>2</sub> S 添 加	10 $\gamma$ Ca Na <sub>2</sub> S 添 加
5	1.5	0.0	10.0
10	5.5	0.0	10.0
20	13.5	0.1	10.0
30	13.5	0.0	10.2
40	14.0	0.2	10.2

第5表 ニッケルの影響

Ca $\gamma$		Na <sub>2</sub> S 添 加	Ca10 $\gamma$ Na <sub>2</sub> S 添 加
5	10	0	10
10	13.5	0	11
20	16	1.2	11
30	23	1.2	13

ニッケルの影響

銅と殆ど同じである. その結果を第5表に

示した. 硫化ソーダで殆ど完全に除けるが+10%の誤差を与える可能性がある.

コバルトの影響

コバルトは銅, ニッケル等よりも鋭敏にアゾカル A と反応し, 又硫化ソーダによつても完全に除けないのでデチゾン四塩化炭素で除かねばならない. コバルトの5 $\gamma$ はカルシウムの15 $\gamma$ に相当する. それに硫化ソーダを加えた時は3 $\gamma$ に相当する. 又10 $\gamma$ コバルトは45 $\gamma$ のカルシウムに, 硫化ソーダを加えた時は8 $\gamma$ に相当する.

マンガンの影響

マンガンは5cc中20 $\gamma$ 以上になると負の誤差を興える. それはバリウムイオンでは除けないが併し硫化ソーダによつて完全に妨害を除ける. マンガンが20 $\gamma$ 共存すると, 10 $\gamma$ のカルシウムが存在しても2 $\gamma$ 検出されるに過ぎない. 第6表に硫化ソーダ0.2mg加えた時の結果を示す.

第6表 マンガンの影響 第7表 ロダンの影響

Ca $\gamma$			KCNS mg	Ca10 $\gamma$	誤差%
10	9.5	14.2	0.5	10.2	+2
20	11.1	15.0	1.0	10.5	+5
30	10.2	15.3	2.0	9.5	-5
			4.0	8.0	-20

ロダンの影響

ロダンカリとアミルアルコールで鉄を除去する時過剰のロダンカリは用いられない. カルシウム10 $\gamma$ の測定の際の妨害作用は第7表の如し.

アンモニウムの影響

アンモニウムイオンが妨害する事はアゾカル A の大なる欠点である. そのため鉄等をアンモニア水で除去して直ちに比色する事が出来ない. その妨害作用は可成り強く, 11中

10mg以上になると-10%以上の誤差を与える。それらについて第8表に示す。

第8表 アンモニウム  
の影響

NH <sub>4</sub> γ	Ca10γ	誤差%
30	10.0	0.0
40	9.5	-5
80	9.1	-9
100	8.5	-15
200	7.5	-25
500	6.0	-40

第9表 重炭酸の影響

HCO <sub>3</sub> mg	Ca10γ	Ca20γ
0.05	9.2	18
0.1	8.7	17
0.5	6.2	12
1.0	3.8	-

重炭酸の影響

重炭酸イオンは苛性アルカリと反応して炭酸イオンになる。炭酸アルカリ性ではカルシウムは呈色しないので妨害する。1l中20mg以下の重炭酸イオンなら直接測定されるが、それ以上なら塩酸によつて炭酸を除去後測定する必要がある。0.1規定塩酸の0.1ccは重炭酸の0.6mgを除く事が出来る。妨害作用は第9表に示した。

磷酸の影響

ア=オンで最も強く妨害するのは磷酸イオンである。それは常に負の誤差を与える。併し磷酸の妨害作用はア=オン交換樹脂Amberlite IR-40を用いて除去出来る。磷酸カリとして磷20γに酸を加えて樹脂2ccに通した時の吸着される割合をみた。即ち5ccに0.1N-HClを1cc加えて濾過した時は濾液にPが3γ現れた。

0.5ccの時は濾液に1γ現れた。全く加えない時は0.5γ現れたに過ぎず、予想に反して、磷

第10表 磷酸の影響

Pγ	Caγ				誤差%
	0	5.0	10.0	20.0	
5	0	4.0	10.2	18.0	-10
10	0	4.0	10.0	18.5	-15
20	0	3.2	7.5	9.0	-40
30	0	2.8	8.0	6.0	-50
50	0	2.8	2.5	5.0	-70

第11表

Pγ	Caγ	
	10.0	20.0
5	10.7	18.0
10	9.5	19.2
20	9.4	20.2
40	10.2	20.4

の吸着は中性の

時の方がよい。

磷酸を共存さ

せて樹脂によつ

て妨害作用を除

去した時の結果

と、磷酸の妨害

作用の強さを第10表と第11表に示した。

蓚酸の影響

0.1規定蓚酸溶液の1ccはカルシウムの2mgに相当する。5cc中カルシウムを5γと10γ含む時の影響を検討した。その結果を第12表に示した。カルシウムが5γ以下なら、常温では、蓚酸イオンが大過剰に存在しても、過飽和状態にあつて蓚酸カルシウムを生成しない事が示されている。

第12表 蓚酸の影響

0.01n- 蓚酸ソーダ cc数	添加Caγ	
	5.0 検出量	10.0 検出量
0.1	5.0	10.0
0.5	5.0	10.0
1.0	5.0	9.2
1.5	5.0	8.6
2.0	5.0	8.2
3.0	5.0	7.5
0.1n-蓚酸ソーダ cc数		
0.1	5.0	-
0.2	5.0	-
0.5	5.0	-
1.0	3.5	-

バリウムとストロンチウムの影響

カルシウムより重量當りの呈色作用は非常

第13表

Ba γ	Ca相当量		Sr γ	Ca相当量	
	γ	γ		γ	γ
50	0.5		50	2~3	
100	1.3		100	6	
200	3.2		200	10	
500	6.5		500	25	

に弱いので普

通は考慮する

必要がない。

その呈色は

第13表に示

した。

### 結 言

1) 光電比色計を用いることにより、アゾカルAによるカルシウムの比色定量法の精度をたかめ、本法に対する妨害イオンの影響を

検討した。2) 河川水ならば、試水5ccで、1/中数mg以下0.2mg迄のカルシウムが±10%の誤差で測定される。3) 一回の測定に要する時間は僅か2分間であり、又精度も従来の蓚酸法よりまさつている。

### 文 献

芦澤峻；放研報(3), 37, 昭25.

---

## DIRECT COLORIMETRIC AND DIRECT TITRIMETRIC DETERMINATION OF CALCIUM WITH NEW REAGENT (SUPPLEMENTARY REPORT)

BY

Takashi ASHIZAWA

(CHEMICAL DIVISION, BALNEOLOGICAL  
LABORATORY, OKAYAMA UNIVERSITY)

The author improved the accuracy of the direct colorimetric method of calcium determination with azocal-A using an electrophotometer and made an investigation of interfering ions concerning this method.

With this improved method calcium content of 0.2-several mgs per liter can be determined using only 5cc. of river water sample with an error of ±10%.

Only 2 minutes are enough for a single determination and this method surpassed the ordinary oxalate method in accuracy.

---