

天然水中のマグネシウム比色定量法

岡山大学温泉研究所化学部


芦 沢 峻


陸水、温泉等の微量のマグネシウムの定量は専らオキシソを用い、適当な処理をして行われている。併し 1l 中 1mg 程度のマグネシウムはオキシソによつては、実用的には測定が困難である。又濃縮せねばオキシソのマグネシウム錯塩の沈澱は不完全であり、カルシウムについて考慮すべき点も存在する。又當然あらかじめ鉄、アルミニウムは除去されなければならない。筆者は河水、温泉等の微量のマグネシウムの迅速な、現地測定可能な、簡単な、そして正確な分析法の必要を感じ、アゾ色素による直接比色法を検討し満足すべき、実用的な結果を得たので報告する。

分析 方 法

試水のマグネシウム含有量は 1l 中 10mg 乃至 0.1mg が最適である。普通それらの試水 20cc を比色管にとり定量する。通常の河水、地下水はそのまま、温泉水等は後述する適当な処理を行つた後、20cc を 25cc 容の同大の試験管にとる。次に適当なアゾ色素溶液と苛性ソーダを加え、同様にして製作された標準色列と比較する。標準色列は、硫酸又は塩化マグネシウムの濃溶液を稀釈し 1cc 中 10mg を含む溶液を調製し作る。標準濃厚溶液はオキシソ法及び磷酸塩法で標定しておく。この際、マグネシウム塩中の微量のカルシウム等は妨害しない。標準色列は分析の正確度の要求に従つて作製する。1l 中数 mg 迄は 0.1~0.3mg の差で識別出来る。

色素試薬の調製

P-トロアエリン O_2N  1.38g

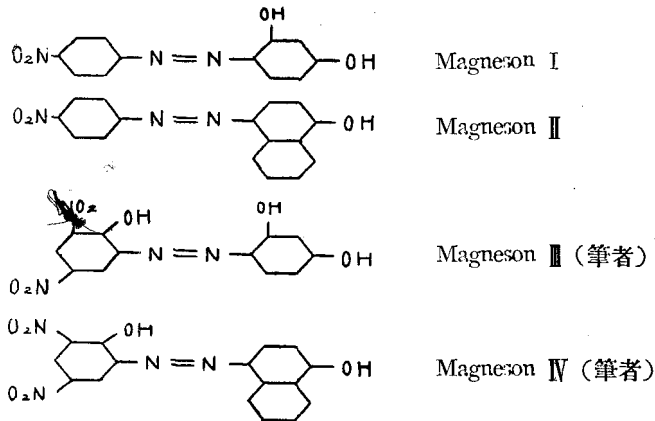
又はピクラミン酸 O_2N  2.0g

に濃塩酸 2~3cc と水 30cc を加え加温し、100cc に稀釈し、水道水で冷却する。結晶析出するものまゝ冷却しつつ亜硝酸ソーダ 0.9g の濃厚溶液を加える。次にこれを α -ナフトール 1.4g 又はレゾルシン 1.1g を溶解せるアルカリ溶液に加える。溶液は直ちに紫色になる。後塩酸を加えて酸性となし析出せる赤褐色沈澱を吸引濾別し、最初約 1N HCl、後蒸留水で洗滌後約 60°C で乾燥し粉末とする。クロマトグラフ的に不純物が検出されても、又相当の不純物が存在しても常に同一色素溶液を使用すればさしたる影響はない。

筆者が新に報告する Magezon III 及び IV は I 及び II より僅かに鋭敏な様であるし、実験室での合成もより容易である。ピクラミン酸はピクリン酸を硫化ソーダで還元し容易に作られる。従来使用される色素としては、チタン黄が比色定量に用いられたに過ぎないがこの色素は合成容易ならず、色相は橙色でマグネソン系統よりは色別は劣る様に思われる。其他 3, 4 報告が定性的に行われているが筆者も其他、アルファナフトールとスルファニル酸又はオルトリジンの結合物、2, 3, 4-ナフトール、ジ・スルホン酸とスルファニル酸

又はナフチラミン、オルトリジン、レゾルシン其他の色素が變色する事を認めた。その

中ピクラミン酸とR塩の結合したものはマグネソンに次いで鋭敏である。變色はいつでも



深色的で水酸化マグネシウムによる吸着と考えられる。マグネソン III は IV と異り、カルシウムとも反応する傾向がある。これらの色素においてはパラの位置の水酸基とアゾ基を隔てて=トロ基が必要であり、これ等がアミノ基、カルボキシル基、スルフォン基等に変つたものやペータナフトールは反応しない。マグネソン以外はカルシウムと反応する色素もある。

以上の色素の適当なもの（普通はマグネソン II）10mgを2N-NaOHに加温溶解し100ccとする。この液を普通0.5cc使用し、不足なら追加する。又微量のマグネシウムの際は0.1cc用いる。この溶液は長期間の保存に耐え、数年経過せるものも使用される。

温泉水分析法

単純泉にはマグネシウム数mg以下のものが多い。実際には多量の試水を用いる事は不可能である。温泉水10cc又は5ccを白金ルツボ又は磁製ルツボにとり、蒸溜塩酸を加え酸性となし、蒸発乾涸する。約130°Cに熱し珪酸を不溶化し、塩酸1滴加え水を加え溶解し、そのまま又は濾別し、適當に稀釈し比色する。

もし試水が1l中数mgのアルミニウム又は鉄を含むなら最初アンモニアで除去する。本法によれば極めて少量の試水で迅速に、オキシ法よりも正確にMgが定量され、1l中1mg以下の定量も容易である。

筆者は多数の温泉水についてこの方法を用い妨害物もなく、極めて有効な事を確めた。

分析方法の検討

(a) 鉄の影響；1l中数mg存在すると著しく負の誤差を與える。その値は数mg以下のマグネシウムに対して数十%に及ぶ。併し通常の陸水、食鹽泉は中性に近く鉄の影響は無視出来る。

(b) アルミニウムの影響；1l中2mg以下なら数mgのマグネシウムに対して負の誤差10%以下であるが、それ以上になるとアルミネートが色素の水酸化マグネシウムへの吸着を妨害する。天然水では無視出来る。

(c) 亜鉛の影響；大体アルミニウムと同様である。

(d) マンガンの影響；1l中1mg以下なら数mg以下のマグネシウムを負の誤差10%で測定されるがそれ以上は誤差を大にする。

(e) 硫化ソーダの影響；多量に存在すると徐々に色素を脱色する。酸と煮沸し除去する。

(f) カルシウムの影響；相当多量にあつても水酸化物が析出する迄妨害しない。1l中カルシウムが0.5g位存在する際は蓚酸鹽として除去し、その濾液から直接又はマグネシウムを一度磷酸鹽として分離し、洗滌せずに塩酸に溶解し稀釈し比色する。

(g) 磷酸鹽の影響；1l中5g存在しても妨害しない。従つて上記の方法が行える。

(h) 蓚酸鹽の影響；全く妨害しないがカルシウムの除去に蓚酸を使用した際は試薬からのマグネシウムに注意すべきである。

(i) 珪酸鹽の影響；温泉分析に於いて妨害するものは普通珪酸で1l中20mg以上存在する際は除去する方が確実である。河川水の如き数mg以下では妨害しない。

(j) 硼酸鹽の影響；1l中2g以下なら妨害しない。1l中約3gの無水硼酸を含む七時雨鉞泉でも妨害しなかつた。

(k) 弗素の影響；他の多くのレーキ色素と異なり妨害しない。例へば10mg近く弗素を含有する関金温泉でも妨害しなかつた。

(l) リチウムとの反応；リチウムとマグネシウムは類似の反応を示す事があるが、本色素は多量でも全く反応しない。

(m) 塩素イオンの影響；1l中数十gの塩素イオンも妨害しない。従つて海水中のマグネシウムが本法で比色される。

(n) 重炭酸及び炭酸イオンの影響；1l中500mg存在しても妨害しない。温泉水にて除去の必要はない。

をもつて測定する爲にPH比色測定と同様の色列を作製した。この色列は数年間使用しても充分な精度を持つている。分析法は試水5.0ccを比色管にとり10mg/100ccの色素液（マグネソンII）0.5cc及び6n-NaOH 0.5ccを加え直ちに又は放置後比色する。この変色は安定で、一週間後も色素の褪色は認められないので簡単にはマグネシウムを含む標準色列も用いられる。併しこの際は上方より観測する必要がある。代用標準は次の様にして作製した。

(a) 銅錯塩 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 4.00gを50ccの23% NH_4OH 及び50ccの水に溶解する。

(b) コバルト錯塩。クロロブルプレオ塩 $\text{Co}[(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 2.10gを1:1 NH_4OH 100ccに溶解する。ローゼオ塩として存在する。このa及びb液を1:1 NH_4OH 15ccに次表の割合で加えれば、次表第三列に示す濃度のマグネシウムの呈色と匹敵する。

Cu 錯 塩		Co 錯 塩		Mg (5cc中γ)	Mg 1l中mg
cc	mg	cc	mg		
0.6	24	3.00	25.5	0	0.0
〃	〃	2.6	22	2	0.4
全	全	2.4	20	4	0.8
上	上	2.0	17	6	1.2
		1.7	14.4	8	1.6
		1.4	11.8	10	2.0
		1.25	10.6	12	2.4
		1.1	9.3	14	2.8
		1.0	8.5	16	3.2
		0.9	7.6	18	3.6
		0.8	6.8	20	4.0
		0.7	6.0	22	4.4
		0.6	5.1	24	4.8
0.5	4.3	26	5.2		

携帯用比色標準色列の作製

現地にて少量の試水にて迅速に相当の精度

実際例における注意：本法を数年来使用し非常に満足すべき簡易、迅速、正確性を得て

いるが注意すべきは、湖沼水における有機物質特にフミン性のものや蛋白質等のコロイド性のもの又は懸濁した水であつて、常に低い値を示した。正の誤差は天然水では存在しない。

結 言

1) 河川水等の様な数mg/l以下のマグネシウムはオキシソ法によつてすら少量の試水で

正確な値を求める事は困難である。2) 著者はマグネソン系統の色素を用いて迅速に、正確に、簡易に少量の試水でマグネシウムを測定する事に成功した。3) 又コバルトと銅の錯塩を用い代用標準色列を作り野外測定を行う方法を考案した。4) 新しい色素としてマグネソンⅢ及びⅣを創使した。

COLORIMETRIC DETERMINATION OF MAGNESIUM IN NATURAL WATERS. BY TAKASHI ASHIZAWA.

Using dye reagents of Magneson Series, the author Succeeded to determine minute amount of magnesium in natural waters (0.0001—0.01g per liter) Colorimetrically. And with Complex salts of Cobalt and copper as Substitutive Standard color series a Simple, rapid and exact method Suitable for field work was devised.
