

## 7 鉱泉中磷酸の比色定量について

### 第1報 珪酸存在における磷酸の定量

北海道立衛生研究所	(所長 中村 豊)
薬学科長	岩本 多喜男
技師	中谷 省三
技師	柳瀬 淑江

磷酸の定量法については多数の方法がある。

これ等の諸法のうち重量法、比色法等について夫々数種の報告があるが、吾々の目的とする鉱泉中の磷酸については目下厚生省編纂の衛生検査指針に所載の重量法があるにすぎない。

吾々はこの方法を二、三年間実際の分析に応用してきたが、磷酸の含量が微量なときは、その沈澱生成物を捕捉することが困難であり、又鉱泉中の磷酸は大抵 1r/cc 程度のことが多いので、実験上の誤差は免れなかつた。

以上の理由によつて何等か他の微量定量法を確立せんとして本研究を開始した次第である。

重量法が上記のような欠点があることから、比色法を先ず検討した。

その一として、モリブデン酸塩が鉱酸々性溶液中で磷酸塩と反応し、磷モリブデン酸  $\text{PO}_4\text{12MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  或は  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  の塩類を生成し、これ等のものは単独では殆んど酸化し得ない所の多くの無機、有機化合物に対して著しく酸化力をもつに到り、適当な還元剤でモリブデン酸を還元するとモリブデン青を生成することを比色法に応用しようと考えた。

このときの還元剤としては AL, Zn, Sn,  $\text{SnCl}_2$  又はフェニルヒドラチン、ベンチデン、メトール等のものが利用されているが、無機物について二、三の実験を行つた所が呈色が不安定で比色法として価値が少いことを知つたので有機物を用いることにした。

又この比色法においては、 $\text{AsO}_4'''$  及び  $\text{SiO}_2''$  も殆んど磷酸と同様な反応呈色を起し、多量の HF 及び酸化剤、還元剤はこの反応を妨害するので、吾々の試料である鉱泉中にこれ等のものが共存すれば正確な定量は不可能なわけである。そこで先ず共存する  $\text{SiO}_2''$  の妨害を除去する目的で、酒石酸を隠蔽剤として用いることにした。酒石酸による  $\text{SiO}_2''$  の隠蔽作用は明らかな事実であるが、その理由は完全には判明していない。恐らく酒石酸はモリブデン酸と安定な錯化合物を作るが、この錯化合物においてモリブデン酸は珪酸に対しては隠蔽されるが、磷酸に対しては隠蔽されないであろうと云はれる。なお、砒酸も酒石酸によつて隠蔽されるが今回は珪酸のみについて検討した。

### 実験方法及び成績

#### 1. 試薬

磷酸標準溶液：第二磷酸カリ  $K_2HPO_4$  143.0mg を水にとがして 1l とする。この 1cc 中  $PO_4^{3-}$  として 0.10mg を含有する。

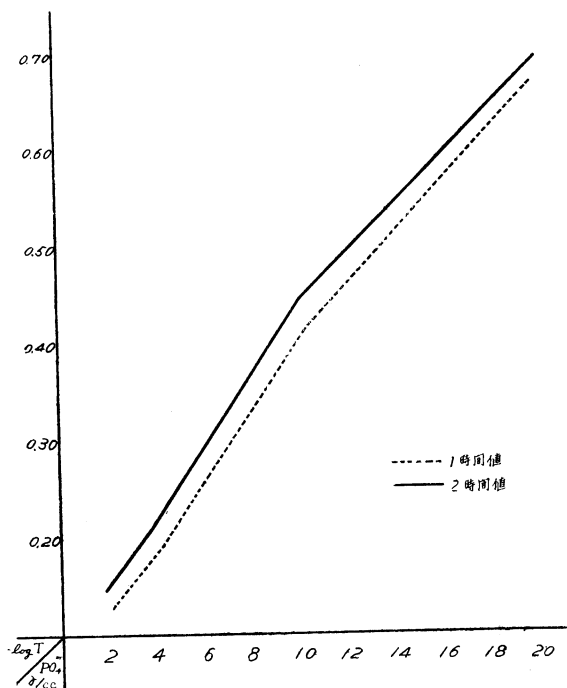
試薬 A：5g のモリブデン酸アンモンを 1N- $H_2SO_4$  100cc にとがす。

試薬 B：200mg のメトール即ち P-Methylaminophenol-Sulfate を 100cc の水にとがし、これに 20g の重亜硫酸ソーダを加え密栓して貯える。

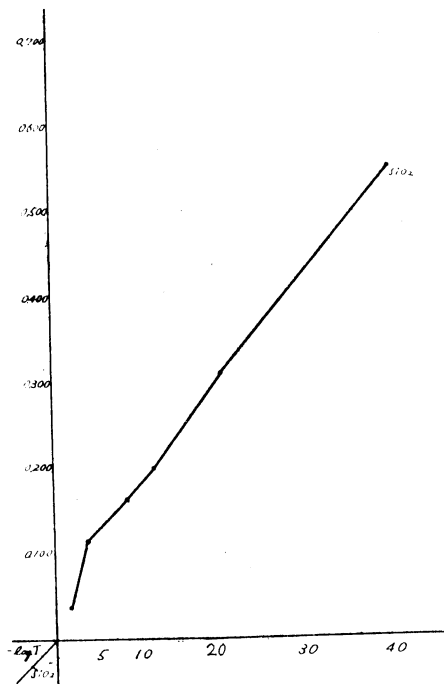
## 2. 操 作

試料の一定量を取り、これに 1N- $H_2SO_4$  5cc、試薬 A 及び B を各 1cc 宛加え、総量を 30cc として室温に 3 時間放置後、光电比色計で比色する（フィルター 640m $\mu$ ）。同時に磷酸標準液で同様処理したものを比色して標準グラフを作り、試料の磷酸量を求める。

第 1 図 磷酸の吸光曲線



第 2 図 硅酸の吸光曲線



原法 (Analytical Chemistry) によれば 2 時間放置後比色することになっているが、室温 (約 25 $^{\circ}C$ ) で放置した場合大体 2 時間から 3 時間で濃度は急増し、4 時間以後は増大はするが速度が緩慢となるので、吾々は 3 時間放置することにした。

なお、試薬類はその都度新製し、標準液の盲験を行うことが肝要である。

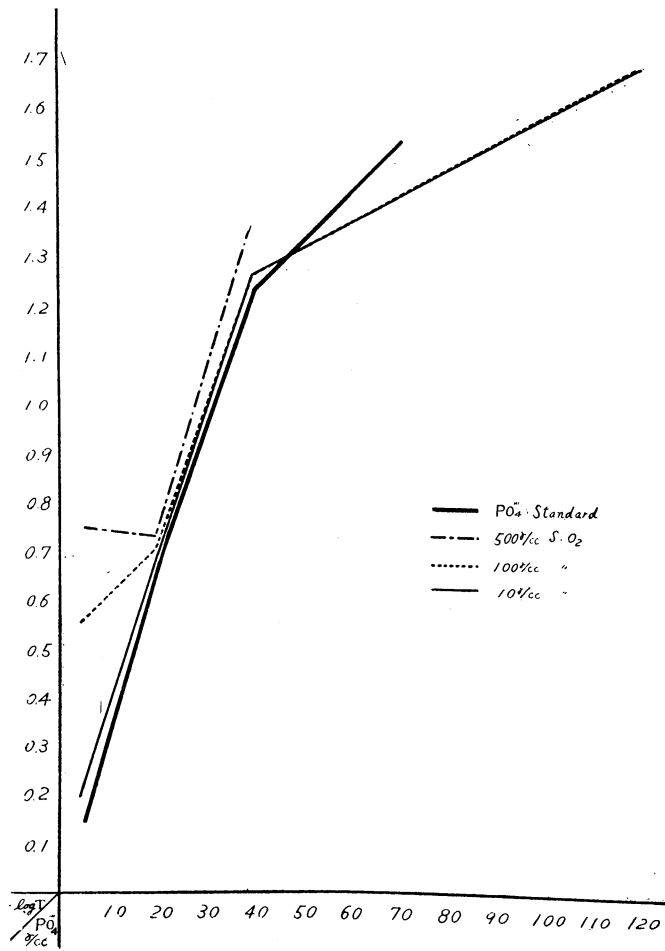
### 3. 磷酸のみの場合

磷酸濃度を 2 $\gamma$ /cc ~ 20 $\gamma$ /cc にした標準液 10 本をつくり比色した結果は Fig.1 の通りである。2 $\gamma$ /cc ~ 10 $\gamma$ /cc のカーブ及び 10 $\gamma$ /cc ~ 20 $\gamma$ /cc のカーブは夫々直線をなし、比色法として利用出来ることを知った。

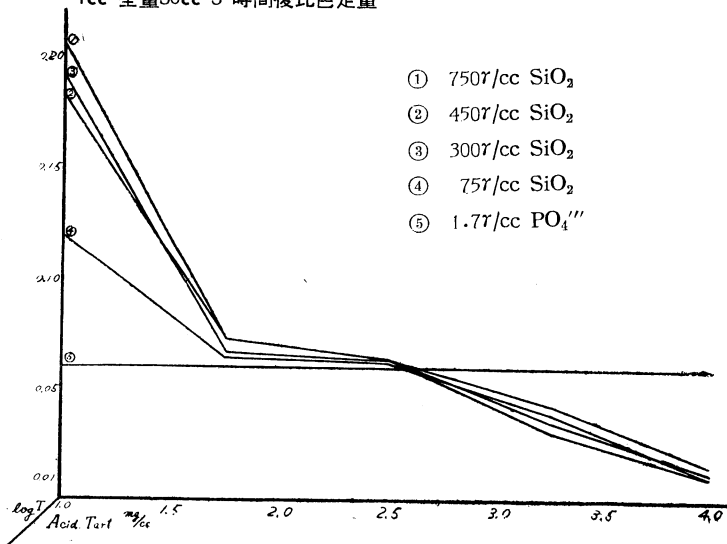
### 4. 硅酸のみの場合

硅酸濃度 2 $\gamma$ /cc ~ 40 $\gamma$ /cc のものを比色した結果は Fig.2 の通りである。これもほぼ直線をなしたが、磷酸の場合と比較すると、発色の程度が低目であつた。

第 3 図 磷酸の吸光曲線と  $\text{HPO}_4^{''} + \text{SiO}_2^{''}$  の吸光曲線との関係



第 4 図  $\text{SiO}_2^{''} + \text{PO}_4$  (50r/cc) 1cc + AcidTart + N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5cc) + Reagent A B 各々 1cc 全量 30cc 3 時間後比色定量



## 5. 磷酸と硅酸の共存する場合

磷酸を 5r/cc~120r/cc の濃度に変化させ、硅酸の 10r/cc, 100r/cc, 500r/cc 濃度のものを加えて操作し比色した。その結果は Fig.3 の通りである。

これによつて見ると、磷酸濃度 20r/cc 以下の場合では硅酸の存在で発色は著しい影響を受け、それ以上 40r/cc までは殆んど標準曲線と一致するが、50r/cc 以上になると、むしろ発色度は下降するような傾向が見られた。鉱泉中の硅酸は通常 50r/cc~200r/cc であり、磷酸は通常 1r/cc 程度であるから、吾々の試料では大抵の場合、磷酸の定量が硅酸により著しく妨害されることは明らかである。

## 6. 酒石酸による硅酸の隠蔽

磷酸の 50r/cc のものに酒石酸を 1.0mg/cc~4.0mg/cc になるように加え (全量30cc), 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5cc 試薬A及びBを 1cc 宛加え、更に硅酸を一定濃度 (75r/cc~750r/cc) になるように加え全量を30ccとしたものを3時間放置後比色した結果は Fig.4 のとおりである。

この範囲の硅酸量では、酒石酸が少量にすぎると硅酸は隠蔽されず、又多量にすぎると発色が著しく妨害される。即ち磷酸濃度 1.77r/cc の場合、酒石酸が 1.75mg/cc 以下の場合には硅酸 (75r/cc~750r/cc) の発色を隠蔽出来ず、何れも高い発色度を示すが、酒石酸が 1.75mg/cc~2.5mg/cc の場合は、硅酸の濃度に無関係に発色は殆ど磷酸のみの標準曲線に平行し、更に酒石酸が多量になると磷酸の発色をも隠蔽してしまう結果を得た。

## 7. 川湯温泉の分析

この方法を応用して川湯温泉の磷酸定量を試みた。この温泉は多量の Fe<sup>+++</sup> を含み定量の妨害となるので、Fe<sup>+++</sup> を除去した後定量した。その結果は次表のとおりである

川 湯 温 泉 の 分 析 例

泉 名	磷酸(ppm)	SiO <sub>2</sub> (ppm)	泉 名	磷酸(ppm)	SiO <sub>2</sub> (ppm)
紅 葉 館	1.80	328.2	第 一 ホ テ ル	1.53	357.3
こ だ か ら 湯	0.17	269.5	寿 楽 館	2.04	204.5
湯 の 関 ホ テ ル	0.28	194.3	泉 陽 館	0.10	233.3
橘 屋	1.16	456.2	通 信 保 養 所	0.05	307.3
太 平 洋 炭 鉱 保 養 所	0.14	304.7	欣 喜 荘 A	0.11	311.3
御 園 ホ テ ル	1.22	218.5	〃 B	0.06	275.3

## 總 括 並 び に 結 論

鉱泉中の磷酸定量法として、モリブデン酸アンモンとメトールによる比色法を検討し、磷酸単独の場合や硅酸のみの場合は直ちに利用出来る方法であることを知つたが、これ等の共存する場合は種々の妨害が起ることを認めた。硅酸の共存する場合、その濃度が 75r/cc~750r/cc の範囲では、磷酸 (1r/cc~2r/cc) の発色は、酒石酸量 2~3mg/cc ではほぼ標準曲線と一致し、比色定量が可能なることを認めた。

硅酸量が更に高濃度の場合、又は砒酸の共存する場合にはなお検討を要するものと思われ、今後研究したいと考える。

文 献

1. 衛生検査指針 (温泉分析法指針) (1952)
2. 高木 : 定性分析化学 (上卷) (1950)
3. 石箱 : 微量定性分析 (1951)
4. Feigl : Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (1938)
5. Emich : Mikrochemisches Praktikum (1931)