

## 珪酸塩岩石のFe<sup>3+</sup>の分析と定量

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 黒田, 直 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00000370">https://doi.org/10.14945/00000370</a>

# 珪酸塩岩石の $\text{Fe}^{3+}$ の分析と定量

黒田 直<sup>1</sup>

## Wet quantitative analysis of $\text{Fe}^{3+}$ in silicate rocks

Naoshi KURODA<sup>1</sup>

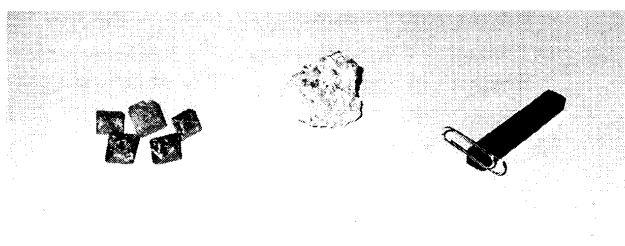


図1 地球での鉄の主要3相の写真。磁鉄鉱 $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (左), 黄鉄鉱 (愚か者の金: アメリカ)  $\text{FeS}_2$  (中), 金属鉄 (右).

我われの日常生活のさまざまな面で、くろがねの鉄は、なくてはならない有用金属元素のひとつである。地球を構成する主要4元素、酸素・珪素・鉄・マグネシウムのうち、鉄の存在度は最も高い(34.63重量%)。鉄は、地球で酸化物・硫化物・金属(または合金)として産する、きわめて特異の元素で、現在の地球環境の基を築いた主役である(図1)。

鉄には $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ のイオンがある。珪酸塩岩石が本来含む $\text{Fe}^{3+}$ は、現在、溶液を用いた湿式分析法によってしか定量できない。すなわち珪酸塩岩石中の、 $\text{Fe}^{2+}$ を酸化して得た $\text{Fe}^{3+}$ と、本来の $\text{Fe}^{3+}$ を合わせた全 $\text{Fe}^{3+}$ を求める。一方、同じ岩石が含む $\text{Fe}^{2+}$ を直接、別に求める。この2つの分析から、本来の $\text{Fe}^{3+}$ が定量される。このように、珪酸塩岩石を湿式で分析する有効性が依然としてすぐれて存在する。

私は以下で、学生実験を含めて行なってきた珪酸塩岩石の $\text{Fe}^{3+}$ の分析方法を紹介する。一連の実験の進め方の基本は、化学実験の要領にしたがう。なお、全岩の化学分析については、既存の適当な文献と、私のもとで分析を行なった学生諸兄姉の卒業論文の付録の参照をお勧めしたい。

### 1. 試料の調整

好天で、湿度が低い日に、岩石の粉末試料をつくる。新鮮で均質に見える<sup>1</sup>原試料を砕いて、約5mm角の小片をたくさんつくる。そして、<sup>2</sup>清浄なガラスビン(たとえば高さ6.5cm)に詰める(清浄なピンセット・薬包紙)。その小片を少量、清浄なメノウ乳鉢で、できるかぎり細粒の粉末にすりつぶす。できた粉末を薬包紙に移してガラスビン(高さ5cm)に詰める。この処理をくり返す。ビンが粉末でいっぱいになったら、中の粉末を全部メノウ乳鉢に移し、清浄な乳棒で混ぜて均質にする。そのあと、改めて粉末をビンにかかるくもどす。試料を収めた2つのビンをデシケーター中で保存する(粉末試料については2昼夜以上)。

[注1] 原試料は、採集岩石試料から前もって、何枚かの薄板を切り出し、水道水で十分に洗って風乾、保存したものである。

[注2] ガラスビンに洗剤液をつける(数時間~1昼夜)。水道水で十分に洗ったあと、5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液につける(1昼夜)。そのあと、水道水と蒸留水で前後して十分に洗って乾燥する。

実験を行なう場合、必ず手を、石けんなどで十分に洗って清浄にすること。

### 2. 粉末試料と無水炭酸ソーダ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )の混合

<sup>3</sup>秤量した白金ルツボ(フタつき)を、用意する(デシケーター)。すなわちルツボを水道水と蒸留水(ポリ洗ビン)で前後して洗ったあと、清浄な石英三角架の上(スタンド)にルツボをのせてフタを少し開け、ごく弱火(二重炎)のガスバーナーで加熱、乾燥する。そのあと、フタを閉じて10分、強熱(二重炎)する。火をとめて、ルツボをデシケーターに速やかに収める。正確に30分放冷したあと、ルツボを秤量し(自動天秤)、デシケーターに速やかにもどす。

<sup>1</sup>420-0866 静岡市西草深町20-19.

<sup>2</sup>20-19 Nishi-Kusabuka, Shizuoka, 420-0866 Japan.

Fax : 054-254-6808

清浄な白金ハサミで、白金ルツボとフタをつまむ。必ず、二重炎の状態、ガスバーナーを使う（外炎で加熱する）。ふつう、蒸留水はポリエチレンの洗ビンに分けて使用される。

白金ルツボを、次の順序でデシケーターに収める（取り出すときも、順序は似ている）。はじめに、デシケーターのフタを開ける。次にルツボのフタを、白金ハサミでつまみ、デシケーター内のガラス製ルツボ台に立てかける。続いて、ルツボをルツボ台にのせ、完全にフタをする。最後に、デシケーターのフタをかたく閉じる。

保存粉末試料 0.5 g を、清浄なステンレスのサジで、<sup>443</sup>秤量した白金ルツボに正確にとる（自動天秤）。ルツボをデシケーターに速やかに収める。試料をルツボにとるとき必ず、自動天秤の外でルツボを、用意した薬包紙の上のせて、手早くとる。試料を入れたルツボの秤量は、完全にフタをしてする（フタは、デシケーターの中にある）。

前もって上皿天秤で炭酸ソーダ 4 g を、清浄な非金属サジで薬包紙にとる。とった炭酸ソーダを、清浄なメノウ乳鉢でこまかくすり、もとの薬包紙にもどす。この炭酸ソーダ粉末、約 4 分の 1 を別の薬包紙（1 辺 11 cm）に直接とる。その上に、ルツボの試料 0.5 g を移し加える（からになったルツボを、別の薬包紙ののせておく。フタをデシケーター中にとっておく）。

<sup>445</sup>薬包紙上で、2 つの粉末を混ぜる。再び炭酸ソーダ 4 分の 1 を加えて混ぜる。さらに炭酸ソーダ 4 分の 1 を加え、十分に混ぜる。残った炭酸ソーダ（4 分の 1）のうち少量を、おいてあったルツボの底に敷く。そのあと、混合粉末をルツボに収める。混合粉末がわずかに残った薬包紙に、残りの炭酸ソーダを 2 回に分けて移して洗い、混合粉末をルツボに完全に回収する。

[注 3] 試料をとるとき、ビン中の粉末をサジで深く掘り、できるだけ中の方からとる。

[注 4] 雨模様や湿度が高い日に、試料をとらないこと（一般に雨天～雨模様の場合、白金ルツボの秤量をさける）。

[注 5] 薬包紙上で、2 つの粉末の混合と、薬包紙上にわずかに残った混合粉末の回収は、指先で薬包紙の角（かど）を少し持ち上げ、薬包紙をかるく曲げるようにして行なうとよい。

### 3. 試料の溶融と融成物の溶解

試料と炭酸ソーダの混合粉末が入ったルツボを石英三角架上で、フタを少し開けて数分、ごく弱火のバーナーで加熱する。そのあと、フタを閉じて 10 分、強火で熱する。融成物ができる。<sup>446</sup>火をとめる。ルツボが冷えたらフタをとる（付着物があるので、フタをとっておく）。ルツボに<sup>447</sup>水（蒸留水）（ポリ洗ビン）を融成物がひたるくらい入れ、ごく弱火で加熱する（突ぶつ注意）。<sup>448</sup>融成物がはがれる。バーナーをはずす。ルツボが冷えたら、融成物をガラス棒と水で、<sup>449</sup>清浄な磁製蒸発皿に回収する。

融成物がルツボにわずかに残ったか、付着している場合、ルツボを石英三角架上にもどし、水と (1:1) HCl（濃塩酸と水の体積比）を少量、ルツボに入れる。(1:1) HCl は、清浄な 10 ml ホールピペットで加えられる。ルツボをごく弱火で加熱し、融成物を溶解する（突ぶつ注意）。火をとめる。ルツボが冷えたら、溶液をガラス棒と水で蒸発皿に回収する。

蒸発皿に、(1:1) HCl 20 ml（10 ml ホールピペット）を加える（ピペットの先を、蒸発皿内壁の上部につける）。発泡する。清浄な時計皿をかぶせて、発泡が終わるのを待つ。融成物が溶解し、黄色の溶液ができる。そのあと、時計皿に付着した溶液を水（ポリ洗ビン）で洗って蒸発皿に回収する（ガラス棒）。時計皿をとっておく。最後に、とっておいたフタの付着物を、失わないように蒸発皿に回収する（ガラス棒・水）。

[注 6] 火をとめる前にフタをとって、試料が完全に溶融したことを確かめる。

[注 7] 分析の場合、水は蒸留水を指す。

[注 8] 融成物が、ルツボからはがれないことがある。その場合、ルツボごと、清浄な磁製蒸発皿に入れる。そのあと、(1:1) HCl 20 ml（10 ml ホールピペット）をルツボの底側から加える。発泡する。さらに、エチルアルコール 1 ml（1 ml コマゴメピペット）を加え（白金の溶解を防ぐ）、ガラス棒で攪拌する。清浄な時計皿をかぶせ、融成物が溶解し終わるのを待つ。溶解後、時計皿に付着した溶液を蒸発皿に回収し、時計皿をとっておく。そのあと、蒸発皿中のルツボを、清浄な手指とガラス棒を巧みに使って取り出す。その過程で、ルツボを水（ポリ洗ビン）で洗って、付着した溶液と固形物を失わないように蒸発皿に回収する。

[注 9] 前もって、清浄な磁製蒸発皿（時計皿・ガラス棒）を用意しておく。

### 4. 黄色溶液の乾固

蒸発皿中の溶液をドラフト内の水浴（ゴトク、強火）で乾固する。<sup>450</sup>溶液が蒸発し始めると、固形物が蒸発皿のまわりの壁に付着する。その固形物をガラス棒で溶液にもどす。溶液が著しく減ると、結晶が始まる。その結晶をガラス棒で、できるだけこまかく砕く（結晶が溶液をとり込むのを防ぐ）。溶液がなくなりかけたら、結晶をガラス棒で蒸発皿の底にできるだけかき集めて砕き、つき固める。完全に乾固させる（乾固を長時間、続けるとよい）。乾固物は黄色から褐色に、しだいに変色する。蒸発皿をおろして冷やし、とっておいた時計皿をかぶせて保存する。

[注 10] 溶液は減り始めると、意外にはやく蒸発するから、注意を要する。

### 5. 乾固物の溶解と、ろ過

蒸発皿の乾固物が空気中の水分でしめっていたら、再び水浴（強火）で 1 時間以上乾固する。蒸発皿をおろす。冷えたら、乾固物に (1:1) HCl 3 ml（3 ml ホールピペット）を加えて（ピペットの先を、蒸発皿内壁の清浄な上部につける）湿めし、ガラス棒で砕いてこねる。全体が塩酸溶液で湿める。塩酸溶液が見えるくらい湿めたら、15 分放置する。そのあと、水 50 ml（100 ml メスシリンダー・ガラス棒）を加えて攪拌する。黄色溶液ができる。この溶液を、水浴（弱火）で 10 分温める。蒸発皿をおろして冷やす。そのあと、<sup>451</sup>ろ過する（ろ紙 5 B・長脚ロート・ロート台）。ろ液を、清浄な 500 ml ビーカーで受ける。ろ過は必ず、上澄み液から始める。ガラス棒を用いて、液を少しずつ何回にも分けてロートに注ぎ、最後に沈澱（残留物）をロートに流し込む。

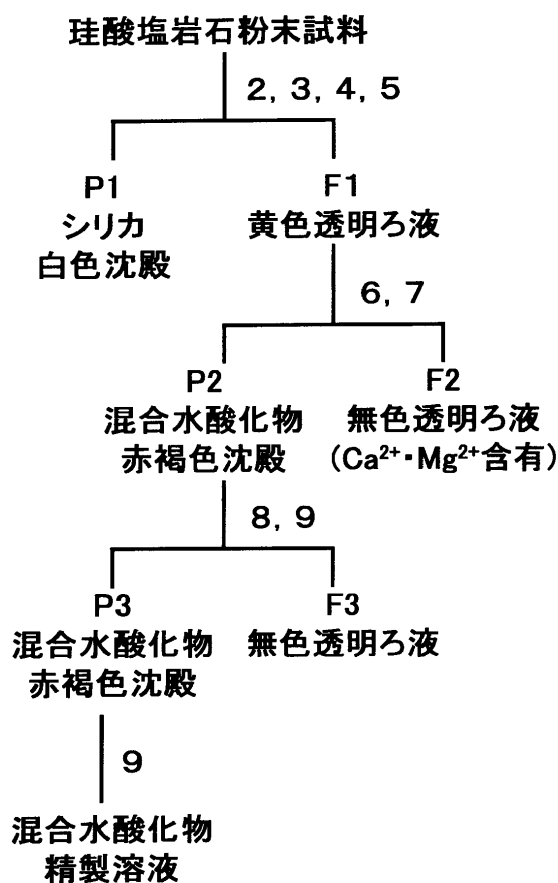


図2 湿式分析による珪酸塩の全Fe<sup>3+</sup>を含む混合水酸化物精製溶液の調整を示す図。図中の数字は、本文の項目番号を示す。

沈澱を洗うために、前もって洗液1N-HCl 200ml [清浄な500mlビーカー(時計皿)・100mlメスシリンダー・ガラス棒]を用意しておく。<sup>注12</sup>水浴(弱火)でわずかに温めた洗液を、ガラス棒で少しずつ蒸発皿に移し、残った沈澱と蒸発皿を洗って、ロートに注ぐ。これを何回もくり返す。洗液を使いつくす。ろ過終了。はじめの粉末試料は、細粒の白色沈澱(シリカ)P1と黄色の透明なろ液F1に分かれる。ロート中のろ紙を指先で取り除く(ロートをロート台にのせたまま)。ロートの中心部と脚の先をわずかの水(ポリ洗ビン)で2回洗って、その水をろ液が入った500mlビーカーで受ける。ろ液F1の量は、およそ250mlである。ろ液F1は、無色と黄色の上下に重なる密度成層をつくる(図2)。

ろ液F1を、ドラフト内の水浴(強火)で10mlまで濃縮する(途中から白色結晶がかなり出て、溶液と混在する)。水浴にかけたろ液は少なくなると、かなりはやく減るから、注意を要する。ビーカーをおろして冷やし、清浄な時計皿をかぶせて保存する。

[注11] ろ過で用いる長脚ロートの準備をする。ロートを、水道水と蒸留水で前後して洗い、ロート台で乾かす。次に、清浄な乾いた指で、5Bろ紙をわずかにずらして弱く、半分に折る。ロートの傘の開きに合わせるように折りしろ(細長い扇形)を残し、ろ紙をわずかにずらしてもう

一度弱く折る。折ったろ紙を広げて、ロートに収めてみる(合わなければ、ろ紙を折り直す)。合ったら改めて、ろ紙を強く折る。折りしろ部分で重なったろ紙の上端を、指先で小さくちぎる。そのあと、ろ紙を広げてロートに収める。続いてポリ洗ビンの蒸留水を注いで、ろ紙をしめし、清浄な指でロートの壁にはりつける(隙間に残った気泡を完全に追い出す)。蒸留水を注ぐ。蒸留水が脚部に充満する(ロートの完成)。

[注12] 一般に、洗液が入ったビーカーを水浴で温めるとき、ビーカーには必ず時計皿をかぶせる。洗液はしだいにさめるから、時どき温めながら使う。

## 6. 混合水酸化物の沈澱の作成

500mlビーカーに保存しておいた濃縮物に、水100ml(100mlメスシリンダー・ガラス棒)を加えて攪拌する(白色結晶は完全に溶解する)。黄色の溶液ができる。水浴(やや強火)で、ビーカーが熱くなるまで温める。そのあと、<sup>注13</sup>2-3% Br水2ml(5mlコマゴメピペット)を加え、攪拌して5分温める。

ビーカーをおろしてすぐ、メチルレッド溶液1滴を加える。そのあと、(1:1)NH<sub>3</sub>水(濃アンモニア水と水の体積比)をポリエチレン5mlコマゴメピペットで、少しずつ何回にも分けて加えながら、弱く攪拌する。(1:1)NH<sub>3</sub>水を加えるたびに、<sup>注14</sup>白い沈澱が現れる。弱く攪拌しても、沈澱がすぐには消えなくなったところで、改めてBr水3mlを加え、攪拌する。

続けて、(1:1)NH<sub>3</sub>水を2滴ずつ加えながら攪拌する。やがて溶液は赤変する。そのあと、(1:1)NH<sub>3</sub>水を1滴ずつ加えながら、注意深く攪拌する。溶液は、しだいに赤さを増し、にごって見えるようになる。沈澱出現の有無に注意を払う。(1:1)NH<sub>3</sub>水最後の1滴で、たちまち赤色沈澱が生成する。十分に攪拌する。<sup>注15</sup>沈澱が静止したあと、(1:1)NH<sub>3</sub>水を2滴加え、十分に攪拌する。まもなく、赤沈と無色透明溶液が分離する。

分離した透明溶液がやや赤味がかって見えたら、もう1滴(1:1)NH<sub>3</sub>水を加え、十分に攪拌する。沈澱と溶液が分離する。溶液が無色透明に変わったことを確かめる。そのあと、水浴(弱火)で温める。<sup>注16</sup>分離した赤沈がわき上がった時から、正確に10分温める。ビーカーをおろして冷やす。赤沈と無色透明液が、はっきり分離する。

[注13] Br水が加わると、溶液中のFe<sup>2+</sup>は酸化して、Fe<sup>3+</sup>になる。

[注14] 白い沈澱の出現を見きわめるために、ビーカーの下に黒色板を敷くとよい(Br水を加えたあと、黒色板は不要)。

[注15] 沈澱静止後(1:1)NH<sub>3</sub>水を2滴加えるとき、所をかえて1滴加えるごとに、溶液面のわずかな変化を確かめる。

[注16] その間、ビーカーから上がる湯気がアンモニア臭をもっていればよい。溶液が熱い(さめない)うちに、混合水酸化物の沈澱作成を終えることが肝要である。(1:1)NH<sub>3</sub>水を、溶液に加えずに十分に注意する。

## 7. 沈澱のろ別

ろ過する(ろ紙5A・長脚ロート・ロート台)(ロートを、項目5の要領に準じて整える)。ろ液を、清浄な500mlビーカーで受ける。ガラス棒を用いて、はじめに必ず、上澄み液から少しずつロートに注ぐ。そのあと、沈澱を

少しずつ何回にも分けてロートに流し込む。からになった500mlビーカー・ガラス棒・時計皿をとっておく。

水浴（弱火）でわずかに温めた<sup>注17</sup>洗液を、とっておいたからの500mlビーカーに少しずつ移す。溶液を、附着していた沈澱とともにロートに注ぐ。これを何回もくり返して、沈澱とビーカーを十分に洗う。洗液を使いつくす。ろ過終了。500mlビーカー・ガラス棒・時計皿をとっておく。ろ液 F1 は、赤褐色沈澱（混合水酸化物）P2 と透明のろ液（ $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  を含む）F2 に分かれる。ろ液 F2（約250ml）が入った500mlビーカーを、清浄な時計皿をかぶせて保存する。ろ液 F2 でも、淡黄色と無色の二重の密度成層が見える。

[注17] 前もって、弱アルカリ性洗液を用意しておく。(1:1) HCl 5 ml（5 mlホールピペット）を、清浄な300mlビーカーにとる。水100ml（100mlメスシリンダー・ガラス棒）を加える。メチルレッド溶液1滴を加えて攪拌する。ピンク色の溶液ができる。そのあと、(1:1)  $\text{NH}_3$  水（ポリエチレン5mlコマゴメピペット）を少しずつ加えながら攪拌する。(1:1)  $\text{NH}_3$  水最後の1滴で、溶液のピンク色は黄変する（弱アルカリ性）。清浄な時計皿をかぶせておく。(1:1)  $\text{NH}_3$  水を加えすぎないように十分、注意する。

## 8. 赤褐色沈澱P2の溶解と、ろ過

(2:1) HCl（濃塩酸と水の体積比）15mlを清浄な100mlメスシリンダーにつくり、水20mlを加える。この溶液を、とっておいたガラス棒（沈澱附着）を用いて清浄な100mlビーカーに入れる。ロートから赤褐色沈澱 P2 を、ろ紙ごと指先を使って、この100mlビーカーに移す。ろ紙をガラス棒でつつき、沈澱を溶解する。そのあと、水浴（やや強火）で、<sup>注18</sup>沈澱を完全に溶解する。ビーカーをおろす。黄色の溶液ができる。清浄な時計皿（小）をかぶせておく。

黄色溶液をろ過する（ろ紙5A・長脚ロート・ロート台）（ロートを、項目5の要領に準じて整える）。ろ液を、とっておいた500mlビーカー（沈澱附着）で受ける。ガラス棒を用いて、黄色溶液を少しずつ休まないでロートに注ぐ。ろ紙が残った100mlビーカーに水浴（やや強火）で温めた<sup>注19</sup>洗液を少量、ガラス棒で移し、ろ紙とビーカーを洗う。そして、溶液をロートに注ぐ。これを何回もくり返して、ろ紙の黄色味を完全に除く。そのあと、ろ紙の白い塊をロートにガラス棒で移す。残った洗液でビーカーを洗いながら、ろ紙塊が完全にひたるほど、洗液を注ぐ。2回くり返す。洗液を使いつくす。ろ過終了。項目5と同様に、ロートを処理する。F1に似た黄色溶液が回収される。溶液の量は、およそ150mlである。ビーカーに、とっておいた時計皿をかぶせて保存する。この溶液を、ドラフト内の水浴（強火）で10mlまで濃縮する。ビーカーをおろして冷やす。清浄な時計皿をかぶせて保存する。

保存しておいた500mlビーカーのろ液 F2 を、ドラフト内の水浴（強火）で蒸発乾固する（時計皿をとっておく。乾固物が残る）。時計皿をかぶせて保存する。

[注18] 無色透明で大きく見える沈澱は、なかなか溶けないことがあるから、注意を要する。

[注19] 前もって、洗液120mlを用意しておく。清浄な300mlビーカーに、(1:1) HCl 20mlと水100ml（100mlメスシリンダー・ガラス棒）をとって攪拌する。清浄な時計皿をかぶせて

おく。

## 9. 混合水酸化物精製溶液の作成

赤褐色沈澱 P2 中に共沈したCaとMgを除いた溶液を得るために、再び6・7・8の実験操作をくり返す（図2）。途中で、赤褐色沈澱 P3 と無色透明ろ液 F3 を得る。ろ液 F3 を、保存しておいた、乾固物がある500mlビーカーで受ける（乾固物は完全に溶解する）。P3 から溶解・ろ過・濃縮によって得た混合水酸化物の溶液10mlを、ガラス棒を用いて清浄な100mlメスフラスコに収める。からになった500mlビーカーに水を少しずつ入れて洗いながら、何回もくり返して、メスフラスコに溶液を100mlまで正確に収める。メスフラスコに栓をして振り、中の溶液を均質にして保存する。

## 10. 全 $\text{Fe}^{3+}$ の測定（容量分析）

保存しておいた100mlメスフラスコを再び振って、中の混合水酸化物溶液を均質にする。

この黄色溶液4ml（4mlホールピペット）を、清浄な300mlビーカーにとり（ピペットの先を、ビーカー内壁の下部につける）、水を50ml（ポリ洗ビン。ビーカーの目盛りで）まで加える。そのあと、ビーカー中の溶液のpHをpHメーターで測定する。<sup>注20</sup>その溶液のpH値を、(1:1)  $\text{NH}_3$  水で2.8に調整する。

pHメーターが示す値を見ながら、溶液に(1:1)  $\text{NH}_3$  水をポリエチレン5mlコマゴメピペットで、最初に5滴、次から2滴ずつ、そのあと1滴ずつ注意深く加え、<sup>注21</sup>そのつど十分に攪拌する。最終的にpH 2.8にする。最後のところで、しばしば(1:1)  $\text{NH}_3$  水を半滴ずつ加えることになる。

pH 2.8に調整した溶液にバリアミンブルーBをごく微量、清浄な非金属微小サジで加え、ガラス棒で攪拌する。青紫色の溶液ができる。そのあと、<sup>注22</sup>EDTA滴定で全 $\text{Fe}^{3+}$ を測定する。滴定中、ビーカーの溶液をガラス棒で十分に攪拌する。<sup>注23</sup>滴定が進むにつれて、溶液の青紫色はしだいにうすくなる。EDTA溶液最後の1滴または半滴で、溶液は無色になり、滴定は終わる。

合わせて3回、同じ測定をし、そのうち最も良いと思われる測定を選ぶ。

[注20] pH 2.8は $\text{Fe}^{3+}$ の測定で、最適とされる。

[注21] この場合、ビーカーの底を実験台につけたまま、ビーカーをすべらせるように、手で回して攪拌する。

[注22] 前もって、EDTA滴定の用意をする。中の蒸留水をぬいた清浄な10ml褐色ビューレットに、少量の0.01M-EDTA溶液（5mlコマゴメピペット）を入れてビューレットの内側を、2回洗う。そのとき、ビューレットを流しの上で、手指を使って横にして回す。洗ったあと、スタンドにセットする（ビューレットの下に、滴定溶液受けの清浄な100mlビーカーをおく）。そのあと、0.01M-EDTA溶液を5mlコマゴメピペットで十分に詰める。次に、活栓を開いて先端部の空気を完全にぬき、目盛りを調整しておく。

[注23] 滴定中の、溶液の色の変化は、ビーカーの下にろ紙を敷くとよくわかる。バリアミンブルーBを加えすぎないように注意する。滴定の終点付近でEDTA溶液を加えすぎると、ビーカーの溶液はやや黄変する。

## 11. Fe<sup>2+</sup>の分析と測定

Fe<sup>2+</sup>を分析するために、試料を別に用意する。保存粉末試料0.2gを、秤量した白金ルツボに清浄なステンレスのサジで、正確にとる（自動天秤）。ルツボをデシケーターに速やかに収める。ルツボへの試料のとり方とデシケーターへのルツボの収め方は、項目2の要領にしたがう。

ドラフト内の空気浴（石英三角架・セピオ板）で試料を分解する。<sup>注24</sup>セピオ板上の石英三角架に、試料が入ったルツボをのせる。ルツボ中の試料を（1:1）H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1ml（1mlコマゴメピペット）でしめし、HF 5mlをポリエチレン5mlコマゴメピペットで加える。清浄な白金線で、ルツボ中の試料をかるく、十分にかきまわす。白金線をルツボ上で水洗して、付着した試料を回収する（白金線をとっておく）。そのあと、弱火で加熱する（突ぶつ注意）。分解途中で、とっておいた白金線でルツボ中の試料をかるくかきまわすとよい（複数回。ルツボ上での白金線的水洗を忘れないこと）。加熱約10分で、試料は完全に脱色（白色化）する。バーナーをはずす。

水浴（やや強火）で、<sup>注25</sup>硫酸酸性溶液が入った500mlビーカーを加温し、溶液を70℃にする（清浄な温度計を溶液に入れて攪拌し、温度を時どき測定する）。70℃になったら、温度計を取り除く。

試料の分解（完全な脱色）と溶液の70℃加温を平行して進め、二つを同時に達成することが肝要である。どちらかと言えば、ガラス質試料は結晶質試料より分解しやすい。

Fe<sup>2+</sup>の測定に入る。水浴上の500mlビーカーを片手で持ち運び、空気浴上の白金ルツボを、清浄な2本のガラス棒で注意深くつまみ上げて、ビーカーの溶液中に静かに沈める。実験台でルツボの中も含めて溶液を、2本のガラス棒で十分に攪拌し、<sup>注26</sup>過マンガン酸カリウム滴定を始める。はじめのうち、少しずつ滴下した過マンガン酸カリウム溶液のピンク色は、すぐ消える（ビーカーの下に、ろ紙を敷くとよい）。なお注意深く滴下して攪拌すると、やがて溶液はピンクにうすく色づく。そこで滴下をとめる。5分以内で、色が消えるか消えないかを見る（その間、溶液をガラス棒で、時どき攪拌する）。色が消えたら、過マンガン酸カリウム溶液を改めて5滴加えて攪拌する。5分たってもピンク色が消えなかったら、滴定は終了である。ふつう、滴定の終点は5滴ずつの滴下を何回か、くり返して得られる。

合わせて3回、同じ測定をし、そのうち最も良いと思われる測定を選ぶ。

[注24] ルツボの底がセピオ板に接しないように注意する。

[注25] 前もって、清浄な500mlビーカーに脱イオン水300ml（ビーカーの目盛りで）を入れる。（1:1）H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（濃硫酸と水の体積比）10ml（10mlホールピペット）と飽和ホウ酸水20ml（20mlホールピペット）を加える（2つのピペットの先をそれぞれ、ビーカー内壁上部の別の所につける）。清浄な時計皿をかぶせておく。また、過マンガン酸カリウム滴定の用意をする（項目10の、全Fe<sup>3+</sup>測定のときの要領で、10ml褐色ビュレットを準備する）。清浄な10ml褐色ビュレットに、0.02N-過マンガン酸カリウム標準溶液（5mlコマゴメピペット）を十分に詰めて、目盛りを調整しておく（活栓を開き、先端部の空気を完全にぬいておくこと）。ビンの底近くにある過マンガン酸カリウム標準溶液を、とらないように注意する。

[注26] 滴定では、過マンガン酸カリウム溶液を加えすぎないことが肝要である（特に最初）。また、溶液が熱いうちに滴定を終わらせる。全Fe<sup>3+</sup>の含有量が少ない試料では、分解粉末試料の量を、0.5gまでの範囲で適当に増やすとよい。

## 12. 主な使用器具類・使用薬品類の、一覧と取り扱いの概要

### 使用器具類など<sup>注27</sup>

サジ類（ステンレス・非金属製）、水浴釜（大小）、スタンド類、セピオ板、白金線（長さ7cm 太め）、白金ハサミ、白金ルツボ（30g フタつき）、ガスバーナー、ゴトク、ピンセット。

温度計（100℃）、褐色ビン（500ml）、コマゴメピペット（1・5ml）、石英三角架（ニクロム線）、時計皿（大小）、ホールピペット（3・4・5・10・20 ml）、メスシリンダー（100ml）、メスフラスコ（100・1000 ml）、ロート（長・短脚 口径65mm）、ガラスビン（試料用）、ガラス棒、デシケーター（ガラス製ルツボ台）、ビーカー（100・300・500ml）、ビュレット（褐色 10ml）。

ポリエチレン-コマゴメピペット（5ml）、ポリ洗ビン（500ml）、ポリビン（1000ml 二重フタつき）。

メノウ乳鉢、ロート台、磁製蒸発皿（径約12cm）、pHメーター。

カット綿、薬包紙（大小）、ろ紙（5A・5B 径110mm）。

全項目で、使用器具類はそのまか、カッコつきであらわしてある。取り扱いと使用法の詳細を、わかりやすい手引き書（たとえば、玉川児童百科大辞典—化学など）で調べるように強く勧める。どちらかと言えば、使った器具はその次の実験に備えて、保管される。

器具を水洗するまえに、必ず石けんなどで手を十分に洗う。ふつう、器具の水洗では、器具をやたらに指でさわらないように注意する。特にビーカー・ロート・磁製蒸発皿・白金ルツボの内側、ピペット・ビュレット・ロートの先端部を含めた下部をさわらないこと。手ほどきたないものはない。

白金ルツボ・ガラス器具などを使うとき、水道水をはった平底バットに取り出す（使用後、水道水をはったバットに入れる）。はじめに水道水で、そのあと蒸留水（ポリ洗ビン）で十分に洗ってから使用する。ガラス製ピペット類の場合、水をきり、ピペット台で一度乾かす。間もなく、もう一度蒸留水で洗って完全に乾かしてから使用する。前もってピペット台を、中古の500mlビーカーの上に清浄な時計皿をのせて、用意しておく。

清浄なホールピペットで、酸類・試料の溶液をとる場合（フッ化水素酸とアルカリ性溶液を、とらないこと）、溶液をピペット中ほどの「ふくらみ」部分内の少し下部まで吸い上げ、ピペットを流しの上で、手指を使って横にして回しながら内側全体を洗う。2回くり返したあと使用する。溶液を吸い上げるとき、ピペットの先を溶液中に深くさし入れる。

[注27] ガラス製ピペット類・ガラス棒・メスシリンダー：水道水で洗ったあと、5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中に収める（平底バット）。ホールピペットの場合、必ず吸い口を指先でもみ洗いすること。ホールピペットをバットに収めるとき、希硫酸溶液を十分、吸い上げること。

ビーカー類・時計皿・ロート類：水道水で洗ったあと、5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中に収める（適当なバケツ）。

ビュレット：はじめに水道水、次に蒸留水（ポリ-

洗ビン) で十分に洗ったあと、専用スタンドにセットして、先端部に空気の泡を残さないで、蒸留水をいっぱい詰める。

メスフラスコ：水道水と蒸留水で、前後して3回ずつ十分に振り洗いしたあと（栓も、水道水と蒸留水で洗う）、蒸留水をいっぱい詰めて保管する。使う場合、中の蒸留水をぬき、水道水と蒸留水で前後して各3回、十分に振り洗う。そのあと、ポリ-洗ビン中の蒸留水を少量入れ、振り洗いして（3回くり返す）用いる。栓も、ポリ-洗ビンの蒸留水で十分に洗う。

白金ルツボ（フタつき）：水道水で洗ったあと、(1:1) HCl（1級）溶液中に収める〔ガラス棒・中古500mlビーカー（時計皿をかぶせる）〕。

磁製蒸発皿：水道水で洗ったあと、洗剤液中に収める（適当なバケツ）。使う場合、水道水で洗ったあと、5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に1昼夜ひたす。そのあと、水道水と蒸留水で前後して洗って用いる（時計皿・ガラス棒）。

メノウ乳鉢：使用後すぐ、水道水で洗って乾燥、保管する。使う場合、乳鉢ともベンゼンなどを含ませたカット綿で2回洗浄する。

白金ハサミ：常に、ツマミの先を上に向けて実験台などの上に置く。ベンゼンなどを含ませたカット綿でよごれをふき取る。ツマミの先をバーナーの外炎でちょっと焼く。

石英三角架：使用後そのまま、よごれないように保管する。長期間、そのまま使ったり、また使わないでいたりした場合、水道水と蒸留水で前後して洗ったあと、スタンドにのせてごく弱火のバーナーで乾燥して用いる。

サジ類・白金線：水道水と蒸留水で、前後して洗って乾燥、保管する。使う場合、サジ類では、ベンゼンなどを含ませたカット綿で2回洗浄する。白金線では、水道水と蒸留水で前後して洗う。

ポリ-コマゴメペット：水道水と蒸留水で、前後して洗って乾燥、保管する。ゴム製ツマミの口を指先でつぶして、同じように処理する（コマゴメペットでも同様）。

水浴釜：使用後、中の水をからにして保管する。

#### 使用薬品類など

EDTA (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O)、炭酸ソーダ（無水）、メチルレッド、バリアミンブルー-B。

塩酸（HCl）、<sup>[注28]</sup>フッ化水素酸（HF）、ホウ酸（粉末）、硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）、アンモニア（NH<sub>3</sub>）水。

エチルアルコール、0.02N-過マンガン酸カリウム標準溶液（特注）、Br（臭素）水、脱イオン水、洗剤液（たとえばスキヤット20-X）、ベンゼン（1級 洗浄用）。

分析では、ほとんどの場合、特級の薬品類を使用する。薬品類の保管には、十分な注意が必要である。

(1:1) HCl・(1:1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の作成：清浄な500mlビーカーに濃塩酸または濃硫酸と水を、それぞれ等体積とり（100mlメスシリンダー・ガラス棒・時計皿）、ガラス棒で攪拌する。清浄な褐色ビン（500ml）に保存する。希硫酸はかなり発熱するから、さめるのを待つ。

(1:1) NH<sub>3</sub> 水の作成：清浄な500mlビーカーに濃アンモニア水と水を、それぞれ等体積とり（100mlメスシリンダー・ガラス棒）、ガラス棒で攪拌する。清浄なポリ-ビン（1000ml二重フタつき）に保存する。

飽和ホウ酸水の作成：清浄な500mlビーカーに、ホウ酸粉末を清浄な非金属サジでとる。水を加えて溶解、攪拌する（ガラス棒）。ホウ酸粉末を、十分にとけて残る

ほどとるとよい。ガラス棒を用いて、とけ残ったホウ酸もともに、清浄な褐色ビンに移し、保存する。

メチルレッド溶液の作成：乾いた、清浄な100mlビーカー（乾燥機で乾かす）に、メチルレッド粉末0.20gを上皿天秤でとり（非金属サジ）、95%エチルアルコール90mlで溶解し、水で100mlにする（100mlメスシリンダー・ガラス棒）。清浄なスポイトつき褐色ビンに保存する。

0.01M-EDTA溶液の作成：秤量した白金ルツボ（フタつき）に、EDTA粉末3.7225~3.723g（非金属サジ）を正確にとる（自動天秤）。ルツボをデシケーターに速やかに収める。ルツボへの試料のとり方とルツボのデシケーターへの収め方は、項目2の要領にしたがう。<sup>[注29]</sup>乾燥機で、ルツボのフタを少し開けて、80°C・1時間、乾燥する。ルツボを速やかにデシケーターに収める。正確に30分放冷後、秤量する。減量した分だけ正確に、EDTA粉末を加える。速やかにルツボをデシケーターにもどす。そのあと、ルツボ中の粉末を清浄なガラス棒と水を用いて、清浄な100mlビーカーに完全に回収する。ビーカーに水を加えて、攪拌し、粉末を完全に溶解する。

さらに、前もって用意した清浄な1000mlメスフラスコに、ビーカーの溶液を注ぐ（<sup>[注30]</sup>清浄な短脚ロート・短いガラス棒）。からになったビーカーに水を少しずつ入れて洗いながら、メスフラスコに流し込む。これをくり返す。項目5に準じて、ロートを処理する。最後に、溶液を1000ml目盛りまで正確に収める。メスフラスコに栓をして振り、溶液を均質にする。

前もって用意しておいた、<sup>[注31]</sup>乾いた清浄なポリ-ビン（1000ml二重フタつき）に、メスフラスコの溶液を完全に移す。ビンにフタをして振り、溶液を均質にして保存する。

[注28] フッ化水素酸（ポリ-ビン）：木製収納庫（または木箱）に保管する。Br水（褐色ビン）：デシケーター中に収める。

[注29] 白金ルツボを、乾いた清浄な時計皿（小）の上にせる。

[注30] メスフラスコの口に、短いガラス棒をやや斜めに浅くさし入れ、そこに短脚ロートの脚を入れる（ガラス棒を、メスフラスコの中に落とさないこと）。

[注31] 岩石分析試料を保存するガラスビンの場合と同じ要領で用意する。