

No. 48

501(3)

地質調査所化学分析法  
表流水, 地下水の  
水質分析法

地質調査所

昭和48年3月

正 誤 表

訂正箇所	誤	正
8 頁 下から 6 行	硫酸銨アルミニウム溶液(10%)おと	硫酸アルミニウム溶液(10%) 1ml おと
" "	アノモア水(2ml)	アノモア水 2ml
15 頁 上から 17 行	塩酸とに溶かして	塩酸ととも溶かして
18 頁 上から 8 行	25 ± 0.5 °C	25 ± 0.5 °C
19 頁 上から 17 行	1000 ml にうすめる	250 ml にうすめる
26 頁 上から 17 行	250 ml を正しく	25.0 ml を正しく
29 頁 Fから 3 行	3 ppm	2.54 ppm
33 頁 上から 11 行	メチルレッド混合指示薬(pH4.8)	メチルレッド混合指示薬
34 頁 上から 5 行	硫酸銨標準溶液	N/40 硫酸銨標準溶液
39 頁 上から 7 行	V: 試料採取量	V: 検水量 (ml)
41 頁 Fから 3 行	硫酸銨標準液-IIより	硫酸銨10標準溶液より
42 頁 Fから 5 行	} 硫酸銨10 > 10 ppm 未満	} 硫酸銨10 > 20 ppm 未満
43 頁 上から 15 行		
44 頁 Fから 2 行	1.907 g	0.1907 g
60 頁 上から 15 行	200 ppm	2000 ppm
64 頁 Fから 15 行	4 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
65 頁 上から 13 行	鉛標準溶液-IIより	鉛標準溶液より
66 頁 上から 19 行	酸化ビスマス	酸化ビスマス
69 頁 Fから 4 行	(0.02 mg Pb <sup>2+</sup> /ml)	(0.002 mg Pb <sup>2+</sup> /ml)
70 頁 上から 5 行	鉛10標準溶液-I	鉛10標準溶液-II
74 頁 第14回中	100 X	100 %
" "	HCO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

543.3 : 543.42

地質調査所化学分析法

所長 小林 勇

表流水, 地下水の  
水質分析法

池田 喜代治

永井 茂

## 目 次

1. 総 論	1
2. 水試料の採取法	2
2. 1 採取位置の選択	2
2. 2 試料採取頻度	3
2. 3 採水用装置	4
2. 4 観察と記録および試料採取時の測定	6
2. 5 試料採取と試料の取扱い方法	6
3. 水質分析に必要な器具および試薬類	9
3. 1 現地分析用	9
3. 2 室内分析用	10
4. 分析方法	10
4. 1 温 度	10
4. 2 外 観	11
4. 3 臭 気	11
4. 4 濁 度	11
4. 5 色 度	14
4. 6 pH, R <sub>p</sub> H	15
4. 7 導電率 (25°C)	17
4. 8 溶存酸素 (DO)	18
4. 9 全溶存固形物 (TSM)	22
4. 10 酸消費量(アルカリ度)	23
4. 11 アルカリ消費量(酸度)	25
4. 12 二酸化炭素 (CO <sub>2</sub> )	28
4. 13 酸素消費量(COD)	29
4. 14 アンモニウムイオン (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	31
4. 15 亜硝酸イオン (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	35
4. 16 硝酸イオン (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	36
4. 17 塩素イオン (Cl <sup>-</sup> )	37
4. 18 硫酸イオン (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	40
4. 19 ナトリウムイオン (Na <sup>+</sup> )	43
4. 20 カリウムイオン (K <sup>+</sup> )	44
4. 21 カルシウムイオン (Ca <sup>2+</sup> )	45
4. 22 マグネシウムイオン (Mg <sup>2+</sup> )	47
4. 23 硬 度 (Hardness)	49
4. 24 けい酸(SiO <sub>2</sub> )	50
4. 25 リン酸イオン (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	51
4. 26 ふっ素イオン (F <sup>-</sup> )	52



4. 27	臭素イオン ( $\text{Br}^-$ )	54
4. 28	ヨウ素 ( $\text{I}$ )	59
4. 29	いおうイオン ( $\text{S}^{2-}$ )	61
4. 30	残留塩素	62
4. 31	鉄 ( $\text{Fe}$ )	64
4. 32	マンガンイオン ( $\text{Mn}^{2+}$ )	66
4. 33	銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ )	67
4. 34	鉛イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ )	69
4. 35	亜鉛イオン ( $\text{Zn}^{2+}$ )	70
4. 36	カドミウムイオン ( $\text{Cd}^{2+}$ )	71
5.	水質解析法	72
5. 1	分析値のミリグラム当量への換算	72
5. 2	キーダイアグラム (Key-diagram)	73
5. 3	ヘキサダイアグラム	76
5. 4	参考資料	76
	参考文献	78

# 表流水，地下水の 水質分析法

池田 喜代治\*

永井 茂\*

## 1. 総論

この方法は，地質調査所が表流水，地下水の調査研究に用いている試料の採取法，試料の保存法，および試料の分析法をまとめたものである．天然に存在する状態の水の化学組成をそのままできるだけ正確に分析する目的で，現地分析を重視し，現地分析に適した装置を考案し，それに基づいた分析法も用いている．さらに試料を実験室に運ぶまでの時間の経過による成分変化を最小におさえるような予防処置などについても適切な方法を用いるようにした．

昭和34年の化学課資料として第一版，昭和36年に第二版を作成したが，最近の新しい分析法の開発，分析機器の進歩，またそれに伴う水中の微量成分の正確な数値を把握しようとする研究の方向などから，それ以後に追加した項目，あるいは新改良法，原子吸光分析のような機器を用いる分析法も取り入れている．

天然に存在する広範囲の水に適用できるように，できるだけ微量から高濃度のもので分析できるような分析法を選択したため，一つの分析項目について，それぞれの濃度範囲に適したいくつかの方法を記述したものもある．また種々の濃度範囲で妨害のない方法というのはきわめて稀であり，大抵の分析の方法は多少妨害がある．この点で妨害元素についてわかっている範囲内で記述するようにした．

本分析法の記述にあたって参考としたおもな資料は文献の項に掲げているが，とくにアメリカ合衆国地質調査所からでている水資源調査技術シリーズの一つ；BROWN, E. 他2名(1970)による“*Methods for collection and analysis of water samples for dissolved minerals and gases*”と，JIS K 0101—1966 工業用水試験方法，JIS K 0102—1971 工場排水試験方法などを参考とした．

\* 技術部化学課

## 2. 水試料の採取法

水質分析用の水の採取は、天然における水塊あるいは水系の物理的、化学的性格を明らかにする目的で行なわれる。採取試料は水塊あるいは水系全体のごく一部しかとれないので、全体の化学的性格を代表させるためには試料採取の方法についての技術的知識を必要とする。水の化学組成は時間の経過によって変化するもので、表流水・地下水中の化学成分は、地質的、水理的、生物的環境に対応し、場所、時間によって多様な変化を示す。一般に表流水の水質は地下水よりも変化しやすい。地下水の水質も塩水の増加、地表水の浸透など、供給水の量的質的变化によって著しく変化する場合がある。

### 2.1 採取位置の選択

調査・研究の目的、またその対象が表流水か地下水なのか、調査範囲の広さなどで、採取位置や採水間隔を決定する。

#### 2.1.1 表流水の採取位置の選択

表流水の採取位置の水質は、その採取時点に、その地点を通過した水の溶解成分の一断面を分析することであり、時間の経過によって水質に変化が起こることを知らなければならない。表流水の採取はまず採取位置、採取時間における流れを代表するような試料を採取する必要がある。採取位置は、調査水域の具体的状況をじゅうぶんに考慮しながら、次の各事項にしたがって決める。

- 1) 支流の流入口（支流そのものを採取）合流地点の上流および下流
- 2) 本流の合流地点の各上流およびその下流
- 3) 流れを、かんがい、上水道、工業用水等に利用している地点

これらの各地点の流水断面を代表するように試料採取する。断面を代表させるために、その地点の流水の断面を左岸、中央、右岸の3部に分け、各部毎に水流の中心部（水面から水深の約1/3の位置）を1個ずつ採水し、これらを混合して1個の代表試料とする。表流の水深、川中の大きさにより必要に応じて採水個数を増加し、これらを混合して代表試料とする。合流地点の下流地点は合流した流水がなかなか均質にならないので注意する。また流れのゆるい小さい表流は、場所によって水質が変わりやすいので採取地点の間隔を短くするなどの考慮をする。

採水はボート、舟あるいは橋などを利用する。また試料採取は採取前数日間、晴天が続き、水質が安定しているときに行なう。

地域的な表流水の水質調査を実施する場合の採取地点の選び方を原則的に示すとすれば次のようになる。

- 1) 水質の基礎的な資料が効果的に得られる地点
- 2) 流出する溶存物質総量が地域的に把握できる地点
- 3) 表流水が接する地質と水質との関係が求められる地点
- 4) 水資源利用の立場で有効である地点（例えばかんがい用水、上水道水源、工業用水道水源等の取水地点または将来計画のある地点）

#### 2.1.2 湖沼水の採取位置の選択

湖沼水の試料採取位置と採取間隔は、湖沼水の均一性の度合、要求される正確性の度合に

よる。湖沼水は風、温度変化、湖沼への流入、湖沼からの流出などによって循環・移動が起こり、混合作用が行なわれる。湖沼での水塊の不均一性は流入水・雨水と貯水との水質組成の相違や、水温による成層、蒸発、溶解、湖沼の表面と大気との接点における気温の変化、水生植物・動物の生物活動などに支配される。こうした事を考慮し、湖沼水の採取は湖沼の深度方向と水平方向に格子状の断面をつくり、各格子の交点で、各深度毎に採取する方法が最も適切である。しかし平均水質の近似値を求める程度でよければ、湖沼の中央で一試料採取すればよい。

### 2. 1. 3 地下水の採取位置の選択

地下水は多くの場合井戸で採取する。地下水はきわめて流れの遅い水の流動体と考えることができるので、この井戸はゆっくりと動いている大きな水塊の一点と考える。しかも普通の地下水は表流のような混合作用はまず考えられないので、水平および垂直方向に水質が一様でないと考えた方がよい。とくに垂直方向に何層かの粘土層、シルト層で遮断された帯水層がある場合には、それぞれの帯水層毎に水質が異なっていると考えられる。したがって地下水の採取は井戸の種類、ポンプ操作などが水質に影響する。地下水の採取に当たっては、次の各事項に当たって行なう。

- 1) なるべく井戸から定常的に汲み上げられている地下水を採取する。しばらく使用していない井戸から採取するときには、できるだけ長時間（少なくとも1時間以上）連続して揚水したのちに採取する。浅井戸などで採取するときは水温が一定になるまで汲み上げたのち採取すると一応の目的を達する。
- 2) 採取箇所は井戸の水の出口のごく付近でなくてはならない。ポンプで汲み上げている井戸では、ヘッドタンクあるいは貯水槽に入る前の、ポンプ付近の採水用コックあるいは、ゲージコックを利用して採取する。これらはよく動かして付着している鉄さびなどをじゅうぶんに洗い落してから一定水流にして採取する
- 3) 自噴している井戸水や、湧水の場合は、湧出口で直接採水する。

上記の方法で地下水を採取するが、これらの採取した地下水を取りまとめて地域的な水資源の質として評価する場合、地域全域にわたってなるべく多くの試料を採取し、鍵となるような成分の分析だけにとどめる方法と、厳密に場所を選んで、できるだけ多成分を分析する二方法が考えられる。いずれにしても水理的環境の典型的なところを採取地点として選び、地下水の水質自体を明らかにすることは勿論、関連した地質学や水理学と結びつけて考えられるようにする。

## 2. 2 試料採取頻度

表流水・湖沼水および地下水の試料採取は、試料の採取間隔の間に重要な水質の変化を見逃がすことのないような頻度で取らねばならない。これは採水間隙の間における変化の大きさなどの程度必要か、経済的にどうかなどの考慮にもよるが、試料採取が適切かつ有効であることが必要条件である。

### 2. 2. 1 表流水の採取頻度

流量が貯水池などで調整されている定常的に安定した速さを保っているような流れは試料の採取数を少なくしてもよい。表流水の水質観測を長期にわたって行なうときは採取間隔を置いても観測の目的を達することができる。要は表流水の化学的性質を変化させる環境の変化に対応し、日、週、あるいは月間隔の採取を行なえばよい。最近では導電率のように水質を継続的に



測定する自記記録装置が開発され自動化されてきたので、このような機器を用いて観測の補足をさせ、試料の採取頻度を少なくすることも可能となっている。

### 2. 2. 2 地下水の採取頻度

定点における地下水の化学組成は一般に表流水のように変化することはない、変化があってもきわめて遅いので、一つの井戸の水質は長い期間一様であると考えられる。地下水の塩水化、汚染などの特殊な場合を除き、月ごとか、季節ごとに、あるいはときたま採取する程度でよい。

## 2. 3 採水用装置

採水する水の種類、場所に対応できるように各種の採取器具を備えた方がよい。

### 2. 3. 1 試料容器 (1 図参照)

試料容器は不溶性で破損しにくく、密閉でき、安価であるなどの諸点で適当なものがよい。試料容器としてポリエチレンびん、硬質ガラスびんなどが適当である。これらの容器は使用する前にじゅうぶんに洗浄し、純水で満たしておくといよい。採取時には採取試料水で3回以上ゆすいでから採取する。

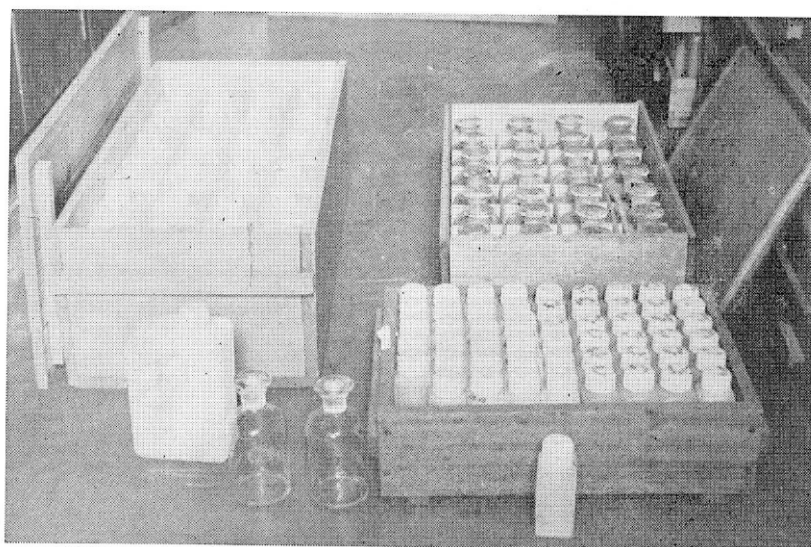
### 2. 3. 2 運搬箱

地質調査所では1図のような試料運搬箱を用いている。通常この箱に1Lのポリエチレン角型容器を入れて運搬している。

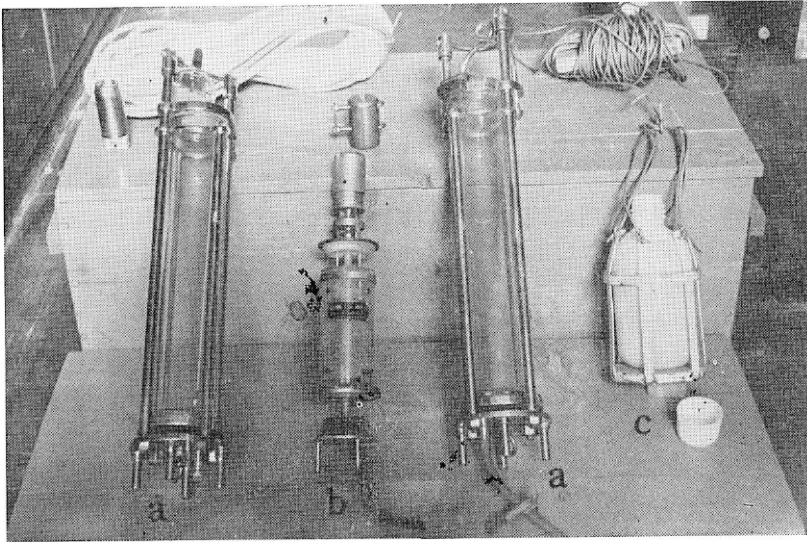
### 2. 3. 3 採水器

#### a) 深度積分式採水器 (2 図参照)

水深の垂直方向に対して採水器を一定の速さで沈めて行き、採取地点の水面から底層までの水を採水容器中に採取する。このため採水器は水中を降下するのに必要なじゅうぶんな重さを持たねばならない。

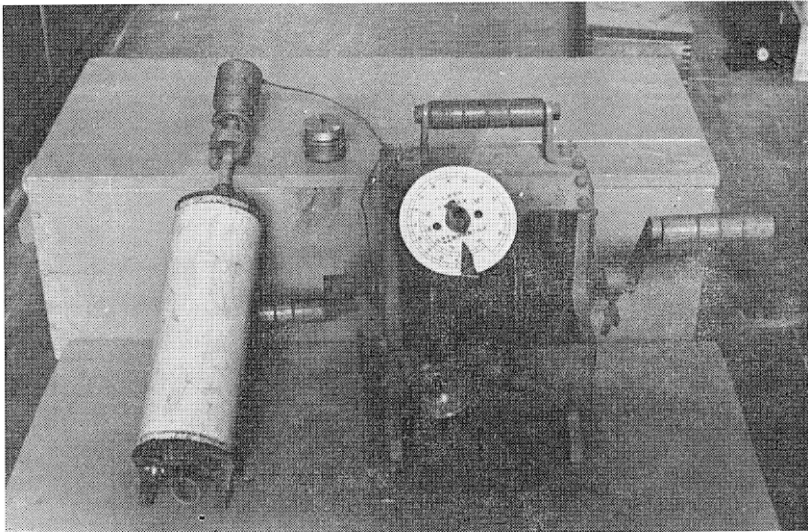


第 1 図 試料容器と試料容器運搬箱



a. 転倒絶縁採水器    b. 北原式絶縁採水器    c. 積分式採水器

第 2 図 各種採水器



第 3 図 測深儀と絶縁採水器

b) 絶縁採水器

一定の深さの水を採取するのに用いられ、北原式、転倒式などの採水器がある（2図参照）。採水器は使用前に採取試料水でじゅうぶんに洗って用いる。

絶縁採水器は採水器の底部にロックがついているので、ゴム管を通じて採取容器の底に放出させることで空気にふれることなく試料水をとることができる。溶存酸素の測定に用いる試料

もこの方法で酸素びんの底にゆっくりと水を放出し、びんの口からオーバーフローさせて密せんすれば水は空気にふれないでとれる。採水器を測深儀と操作すれば（3図参照）リール上に深度が表示されるので便利である。この方式のものは多方面に使用できる。

## 2. 4 観察と記録および試料採取時の測定

試料の種類と採取したときの条件などを記録し、整理したのち直ちに試料容器に取り付ける。試料についての記録の詳細が不明であれば水質分析の価値が限定される。野帳は水質調査によく用いられるが、置き忘れたり、なくしたりしやすいのでよく注意する。

### 2. 4. 1 試料採取時の観察と記載事項

試料採取現場では採水場所の位置、期日、時刻、天候（当日およびその前日）などを記録し、地表水の場合は深さ、水位、流量、貯水量などを、さらに地下水の場合は井戸の深度、ストレーナーの位置、自然水位（ポンプ停止時の水位）、揚水水位、ポンプの種類、浅井戸、深井戸、自噴井などのような井戸の種類、揚水量など、記録の可能なものを観測する。水源の性質およびその状態の概略、水色、試料の色、浮遊物、懸濁物を除いた色（液の色）、浮遊物や生物の状態、懸濁物の色、性質、量の大体、沈殿物の色、性質、量、味、においなどの概略を観測し、これらを記載する。

荷札、ラベルのようなものに観察すべき項目を印刷しておき、試料採取時に必要諸事項を記入し、試料容器にくくりつけるか、はりつけると便利である。

### 2. 4. 2 試料採取時の測定

試料採取時に直ちに測定しなければならない項目はつぎのとおりである。

(1) 気温 (2) 水温 (3) pH (4) 溶存酸素 (5) 導電率 (6) アルカリ消費量(酸度) (7) 酸消費量(アルカリ度) (8) 残留塩素 (9) 鉄(II)イオン (10) アンモニウムイオン

(6)および(7)の項目については、現地分析が困難で実験室に運搬後測定しなければならないとき 2.5.3（後述）の試料取扱い方法を行なったものについてできるだけ早く分析する。

## 2. 5 試料採取と試料の取扱い方法

試料として採取された天然水中の溶存イオンの中には、試料の保存中に酸化、還元、沈殿、吸着およびイオン交換などの化学的物理的な反応によって、試料の分析時に溶存していなかったり、あるいは濃度が減少していたりする可能性がある。鉄は溶液中から沈殿する傾向があり、また、他の金属イオンと共沈する傾向があるために、とくに気を付けねばならない成分である。分析結果が、なるべく試料を採取した時点の状態を表わされるようにするには、変質しやすいイオン、あるいはイオンのグループを分析するための採水を行なわねばならない。したがって、野外では実験室向の分析試料を1測点についていくつか採取した方がよい。これらの現地における採取試料の処置についてはつぎに述べるようにする。ただしここで用いる試薬類は各成分分析方法の項を参照されたい。

### 2. 5. 1 試料1—野外ろ過試料

- 1) 採取直後の試料を0.45 $\mu$ mメンブランフィルターでろ過する。普通ろ液1 $l$ でじゅうぶんである。水圧を利用した圧力ろ過あるいは圧搾窒素・圧搾空気を使った加圧ろ過を行なう。
- 2) ろ過試料はしっかりとせんをしたポリエチレンびんに保存する。
- 3) ろ過試料はつぎの項目の分析に使用する。

- |  |   |
|--|---|
| i 塩素イオン (Cl <sup>-</sup> )               | vii カリウムイオン (K <sup>+</sup> )             |
| ii ふっ素イオン (F <sup>-</sup> )              | viii シリカ (イオン状 SiO <sub>2</sub> )         |
| iii 硬度                                   | ix ナトリウムイオン (Na <sup>+</sup> )            |
| iv 硝酸イオン (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) | x 全溶解性物質                                  |
| v 亜硝酸イオン (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) | xi 硫酸イオン (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) |
| vi 全溶解性りん (P)                            |   |

- 4) 野外でろ過試料が得られないときは、実験室で試料をろ過したもので代用させてもよい。
- 5) 分析に用いる試料中に濁り、あるいは残さがあるときは上記成分の1部が沈殿している可能性がある。この場合は他の方法で確認しなくてはならない。
- 6) 地下水試料で濁りが全く認められない場合、ろ過しないで3)の項目について分析してもよい。

## 2. 5. 2 試料2—野外ろ過酸性試料

- 1) 採取直後に0.45μmのメンブランフィルターを通して試料をろ過する。普通2lのろ過試料があればよい。ろ過は水圧を利用した圧力ろ過あるいは圧搾室素、圧搾空気を使った加圧ろ過を行なう。
- 2) 再蒸留した硝酸でろ過液をpH 3以下の酸性にする。これによって酸化によって生ずる沈殿や容器壁への吸着による溶質の損失を防ぐことができる。
- 3) 試料はしっかりとせんをしたポリエチレンびんに保存する。
- 4) ろ過酸性試料はつぎの項目の分析に用いる。

- |                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| i 銀 (Ag)*       | xii リチウム (Li)*    |
| ii アルミニウム (Al)* | xiii マグネシウム (Mg)  |
| iii ひ素 (As)*    | xiv マンガン (Mn)     |
| iv バリウム (Ba)*   | xv モリブデン (Mo)*    |
| v カルシウム (Ca)    | xvi ナトリウム (Na)    |
| vi カドミウム (Cd)   | xvii ニッケル (Ni)*   |
| vii コバルト (Co)*  | xviii 鉛 (Pb)      |
| viii クロム (Cr)*  | xix ストロンチウム (Sr)* |
| ix 銅 (Cu)       | xx バナジウム (V)*     |
| x 鉄 (Fe)        | xxi 亜鉛 (Zn)       |
| xi カリウム (K)     |                   |

\*印の項目は本分析法に記述していないが、分析できる項目として並記した。

- 5) 上記の分析項目を発光分光分析で行なうときにも、このろ過酸性試料を用いる。

## 2. 5. 3 試料3—ろ過しない静置試料

- 1) 代表的な試料を必要量採取する。普通1lあればよい。
- 2) この採取試料は冷蔵所に保存する。
- 3) 懸濁物を静置させたのち上澄み液をつぎの分析項目に用いる。この分析は試料採取後できるだけ早く行なわねばならない。

- |          |                              |
|----------|------------------------------|
| i 酸度     | iii 二酸化炭素 (CO <sub>2</sub> ) |
| ii アルカリ度 | iv 色度                        |



v pH, R pH

- 4) 野外でろ過試料が得られなかったとき、上記項目の分析を行なったのち残っている試料をろ過し、試料1(2.5.1)での分析項目を分析する。主成分分析では野外ろ過と実験室ろ過のどちらの試料であっても、分析結果にほとんど相違はない。しかし微量成分の分析試料は野外でろ過酸性にした試料を用いる。

2. 5. 4 試料4—ろ過しない混合試料

- 1) 試料を必要量(約1*l*)採取する。冷暗所に保存する。

- 2) この試料はつぎの項目の分析に用いる。

- |                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| i アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) | v 濁度      |
| ii 酸素消費量 (COD)                  | vi 全鉄     |
| iii リン (P)                      | vii 全マンガン |
| iv 固形分総量                        |           |

- 3) 分析に用いる検水はすべての物質が一樣に懸濁するまで試料をよく振り混ぜたものとする。

- 4) 全鉄、全マンガンを分析する試料は、ろ過しない試料の採取直後に試料100*ml*に対し硫酸0.5*ml*あるいは塩酸2*ml*の割合で添加し保存する。

2. 5. 5 試料5—特別処理試料

つぎの各分析項目は試料採取時から分析するまでの保存期間中の変化を押えるため、あるいは分析するために試料の採取時に次のような処理をする。

a) 溶存酸素 (DO) 分析用試料

絶縁式採水器あるいは井戸のポンプ付近の採水用蛇口などからの空気にふれていない試料を、酸素びんまたはふらんびん(300*ml*)の底からゴム管を通じてゆっくりと放出させ、びんの口からびんの容積の $\frac{1}{2}$ ~1倍の試料を溢れさせたのち、静かにゴム管を抜きとり試料を採取する。この試料について次の処理を行なう(4.8.溶存酸素参照)。

- 1) ふっ化カリウム溶液1*ml*を試料の液面下で加える。
- 2) 硫酸マンガン溶液2*ml*を液面下で加える。
- 3) アルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液2*ml*を液面下で加え、びん中に気泡が入らぬように密せんして振り混ぜる。
- 4) 沈殿物が沈降するのを待って再びよく振り混ぜ沈殿物を完全に沈降させる。

上記の処理が終った試料を溶存酸素分析用試料とし、原則としてその日のうちに後述(4.8溶存酸素)にしたがって分析を行なう。

**備考** 試料中に懸濁物が多量に存在すると、よう素を吸着して妨害するので除去しなければならぬ。酸素びんと同型の共せん付ガラスびん(500*ml*)に空気にふれないように試料を採取しびんの口まで満たす。硫酸アルミニウム溶液(10%)およびアンモニア水(2*ml*)を加え、密せんしてよく振り混ぜ、懸濁物質を凝集沈降させる。上澄み液をゴム管を使ってサイホンで酸素びん(300*ml*)の底に注入し、溢れさせたのちゴム管を静かに抜きとり上記処理を行なう。

b) 酸素消費量 (COD) 分析用保存試料

酸素消費量は水に含まれている有機物だけでなく酸化されやすい無機成分たとえば鉄(II)イオン、亜硝酸イオン、マンガンイオン、いおうイオンなども酸化される。これらの無機成分は

試料採取直後に分析しないと、試料の保存中に酸化されるので誤差の原因となるので保存試料はつぎのような処置をする。

- 1) 硬質ガラス共せんびん (250ml) に試料を満たす。
- 2) 硫酸 (1+1) 1ml を加えて気泡の入りぬように密せんする。
- 3) 冷暗所に保存する。

これらの処置をすると約10日ぐらい保存することができる。

c) いろいろイオン ( $S^{2-}$ ) 分析試料

水に含まれている溶解性のいろいろイオンは硫化水素となって逃げやすい。とくに試料の pH が低いと損失が大きい。試料が空気と接すると酸化されるので空気にふれないよう試料を採取する。試料 1l に酢酸亜鉛 2g を加え、数日間試料中のいろいろイオンを固定する。試料が酸性水の場合は酢酸亜鉛を加える前に中性にしなくてはならない。

### 3. 水質分析に必要な器具および試薬類

#### 3. 1 現地分析用

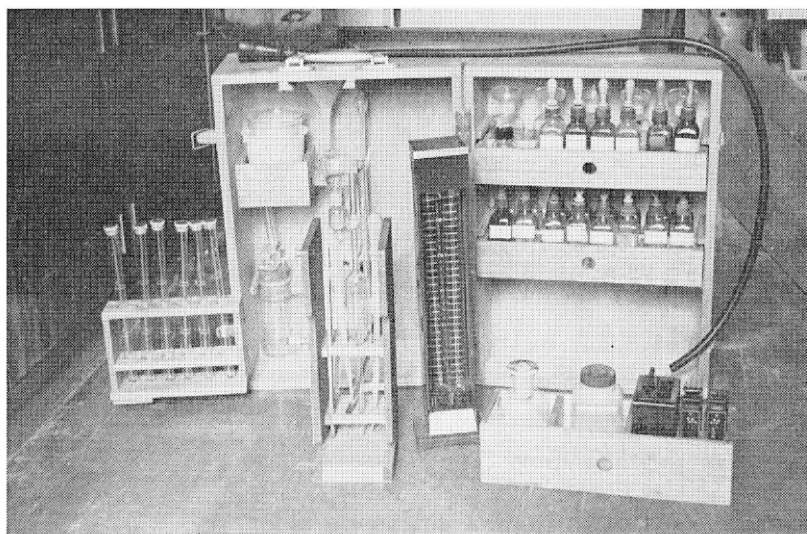
##### 3. 1. 1 共通なもの：野帖，地形図，マジックインクその他文具類

##### 3. 1. 2 試料水採取に必要な器具

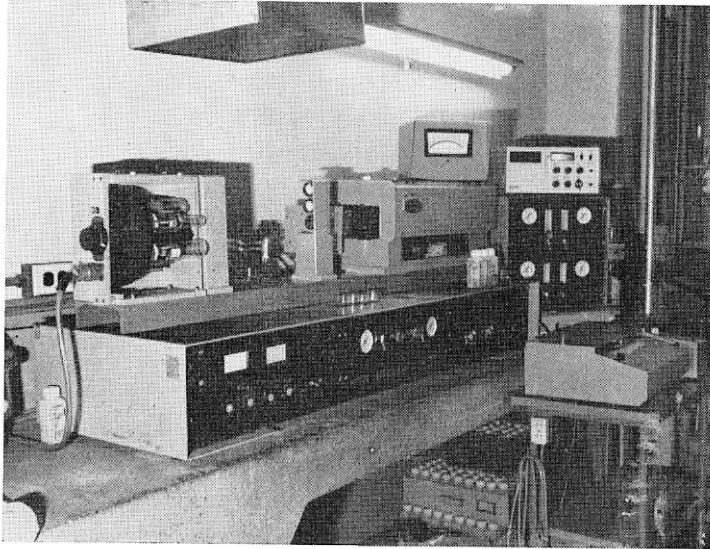
試料容器，試料容器運搬箱，フリーサイズゴム管，漏斗，ビーカー（ポリエチレン製），採水器，現地でのろ過（メンブランフィルター）器具など。

##### 3. 1. 3 携帯用水質試験器

試験器に組込まれるものはつぎの各分析項目の分析器具ならびに試薬である。pH（比色法），水温，溶存酸素，アルカリ消費量，酸消費量，亜硝酸イオン，アンモニウムイオン，鉄（II）



第 4 図 現地分析用携帯用水質試験器



第 5 図 原子吸光分光分析装置

イオン、鉄（Ⅲ）イオンなど（4 図参照）。その他現地分析成分の試薬器具類は別途用意する。

#### 3. 1. 4 その他の器具および機器

携帯用光電光度計，携帯用 pH メーター，導電率計，棒状水銀温度計，溶存酸素分析計など。

#### 3. 2 室内分析用

現地分析の試験項目以外のものは，実験室に運んで室内分析を行なう。実験室では微量成分の検出，定量に有効な原子吸光分析装置（5 図）をはじめ多くの器具，試薬類を用いる。これらの器具，試薬類は各分析項目にそれぞれ記載した。

## 4. 分 析 方 法

### 4. 1 温 度

温度は試料採取現場で棒状水銀温度計を用いて測定する。気温と水温を測定する。

#### a) 器 具

温度計：ガラス製棒状温度計（0.1°C 目盛，50°C）

#### b) 操 作（気温）

採水現場の日光の直射や周囲の強い輻射をさけて，風通しのよい場所の地上から 1 m ぐらいの高さのところに温度計を放置し，その目盛を読む。

#### c) 操 作（水温）

表流水ならば流水の中に，井戸水ならばポンプを稼働揚水している放流水の中に温度計を差し入れ，その目盛を読む。

## 4.2 外観

外観は採取時の水の状態を観察し、清濁および色など、特異な性状を記録する。外観は水の汚染の有無および含有物質の推測に役立つ。

### a) 器具

ビーカーまたは比色管 (100mL)

### b) 操作

試料を採取したときに検水をビーカーまたは比色管 (100mL) にとり、つぎの項目の観察を行なう。

- 1) 検水の清濁、色とその濃淡
- 2) 浮上物、懸濁物、沈殿物の色
- 3) 懸濁物、沈殿物の状態 (たとえば砂質、泥質、鉄分、有機物、プランクトンなど)
- 4) その他、におい、あわだちなど。

## 4.3 臭気

水の臭気はバクテリア、そう類、微生物などの繁殖や死滅、都市下水や工場排水の混入、貯水槽や配管系統の内面処理物の溶出、塩素処理による残留塩素などの影響による。

### a) 要旨

臭気は検水を約40°Cに加温して臭気の種類とその程度を試験する。

### b) 器具

共せん付三角フラスコ (300mL)

### c) 操作

- 1) 試料採取時の検水 100mL を共せん付三角フラスコ (300mL) にとる。
- 2) 軽くせんをして約40°Cにあたためたのち、フラスコをゆり動かしながらせんを開け、直ちに臭気の有無とその種類とその程度を検査する。
- 3) 表示はつぎの各項目の臭気の種類と種類例にならって表現し、またどの程度か理解できるようにする。

#### 臭気の種類と種類例

臭気の種類	臭気の種類例
i 芳香性臭気	芳香臭、薬味臭、メロン臭、すみれ臭、にんにく臭、きゅうり臭
ii 植物性臭気	そう臭、青草臭、木材臭、海そう臭
iii 土臭、カビ臭	土臭、沼沢臭、かび臭
iv 魚貝臭	魚臭、肝油臭、はまぐり臭
v 薬品性臭気	フェノール臭、タール臭、油様臭、油脂臭、パラフィン臭、硫化水素臭、塩素臭、クロロフェノール臭、薬局臭、その他薬品臭
vi 金属性臭気	かなげ臭、金属臭
vii 腐敗性臭気	ちゅうかい臭、下水臭、豚小屋臭、腐敗臭
viii 不快臭	魚臭、豚小屋臭、腐敗臭などが強烈な不快な臭い

## 4.4 濁度

水の濁りは懸濁している細粒物質による。これらの物質は、粘土あるいはシルト、有機物、



プランクトン、微小有機物質で、これらの物質は試料を通る光線を散乱吸収する。

濁りの程度を示す尺度の基準として、精製カオリン 1mg を水 1 l 中に含む場合の濁りを 1 度 (または 1 ppm) とする。

濁度の測定法は、検水の濁りを濁度標準液と比較して測定する一般法、分光光度計で試料中を通る透過光を測定する方法および散乱光を測定する方法がある。

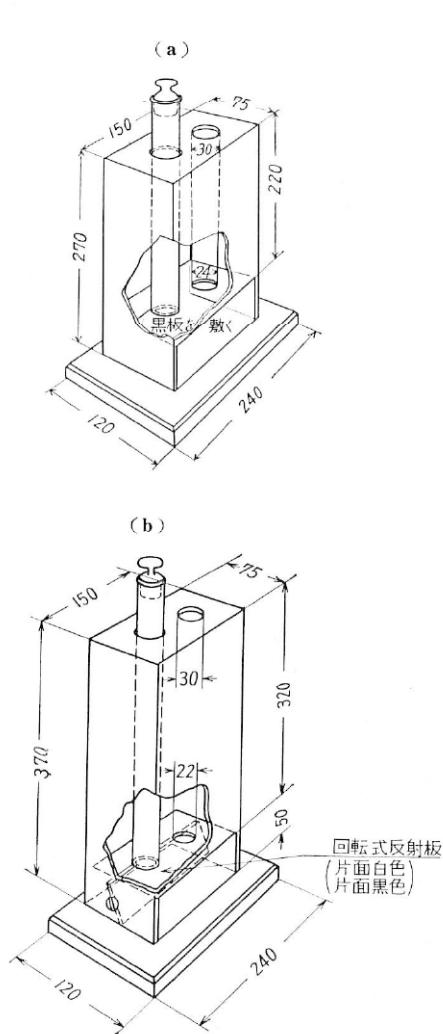
#### 4. 4. 1 一般法

##### a) 要旨

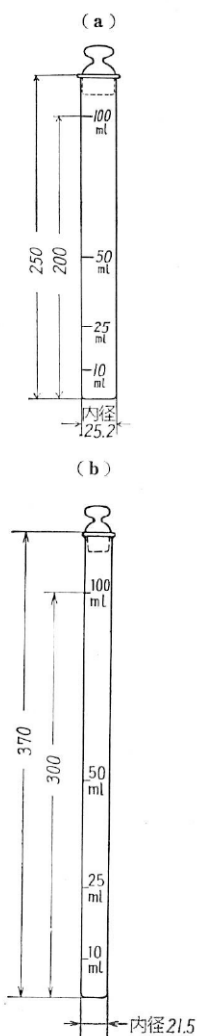
検水の濁りと濁度標準液とを暗箱あるいは黒紙上で比較して測定する方法である。

##### b) 器具

1) 暗箱：比濁するのに 6 図 a または b に示す暗箱を使用すると便利である。電燈を暗箱の



第 6 図 暗 箱  
(JIS K 0101—1966, P.6より引用) 単位 mm



第 7 図 比色管 100ml  
(JIS K 0101—1966, P.6より引用) 単位 mm

下窓に近づけて測定すると見やすくなる。

- 2) 比色管(100ml)：7図 a または b に示す。a, b は共に共せん付平底無色比色管で、a は底部から 200mm, b は 300mm の高さに 100ml の標線を付けたもの。

c) 試 薬

- 1) 精製カオリン：カオリン約 10g を共せん付メスシリンダー 1l にとり、水を加えて 1l とし、1 分間激しく振り混ぜて水中に分散させる。常温で 1 時間静置したのち、サイホンを用いて液面から 50mm までの液を捨て、その下 150mm までの液を採取する。採取した液は水浴上で蒸発乾固する。この蒸発乾固物 1g 以上を集め、めのう乳鉢中で微粉碎し、乾燥器 (105~110°C) 中で 3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷したのち広口びん中に貯える。
- 2) 濁度標準液：精製カオリン 1.000g をメスフラスコ (1,000ml) にとり、これにホルマリン 10ml を加え、水で定容としこれを原液とする。使用の際よく振り混ぜた原液を正しく 10 倍にうすめる。この液 1ml は精製カオリン 0.1mg を含む。

d) 操 作

- 1) 2.5.4 で処理した試料の 100ml を比色管 (100ml) にとり検水とする。
- 2) 別に数個の同形比色管中に濁度標準液をよく振り混ぜながらメスピペットを用いて、2, 4, 6, 8, 10, ……ml を手早く順次にとり、各管に水を加えておのおのを 100ml とする。
- 3) 各管にせんをしてよく振り混ぜたのち、これを黒紙上に置くか、または暗箱に入れて上方から透視し、検水の濁りを標準液と比較して次式によって濁度を算出する。

$$\text{濁度} = a \times \frac{1000}{V} \times 0.1$$

ここで a：該当する濁度標準液の ml 数

V：検水 ml

#### 4. 4. 2 光電光度法—透過光測定法

a) 要 旨

分光光度計または光電光度計を用いて水の濁りを測る方法で、水中の微小粒子の層を透過した光量を 660nm 付近の波長で測定し濁度を求める。10度以下の濁度は吸収セル 50~100mm を用い、10~300 度の濁度は 20mm のセルを用いて測定する。

b) 装 置

分光光度計または光電光度計

c) 試 薬

濁度標準液：4.4.1 c. に同じ

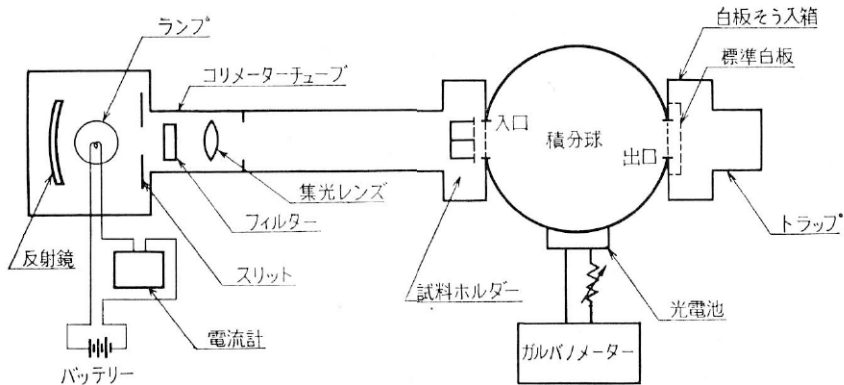
d) 操 作

- 1) 2.5.4 の方法で処理した試料を吸収セルにとる。
- 2) 波長 660nm 付近で水を対照として透過光量を吸光度で測定し、あらかじめ作成した濁度標準液の検量線から濁度を求める。

#### 4. 4. 3 積分球式光電光度計

a) 要 旨

この方法は水中の微小粒子によって散乱した光量と透過光量との比を求め、この値を濁度標



第 8 図 積分球式光線透過率測定装置 (JIS K 0101-1966, P.7より引用)

準液の示す散乱光と透過光の比と比較して濁度を求める。測定光の波長による誤差が少ないので着色水の濁度測定に適している。1度以下のときは50mmのセルを用いる。また10mmのセルを用いると、300度ぐらいの濁度を測ることができる。

#### b) 装置

積分球式光線透過率測定装置 (8図参照)

#### c) 試薬

濁度標準液: 4.4.1 c. 2)に同じ

#### d) 操作

- 1) まず検量線を作成するため蒸留水および濁度標準液をおのおのセルにとり、ホルダーにそう入する。
- 2) 蒸留水のセルとトラップを光路に入れたときガルバノメーターが0を示すように調整し、さらにトラップに標準白板をそう入したときガルバノメーターが100を示すように調整する。
- 3) つぎに濁度標準液のセルとトラップを光路に入れガルバノメーターを読む。これを散乱透過光量  $T_d$  とする。トラップに標準白板をそう入したときの読みを全透過光量  $T_t$  とする。
- 4) 種々の濁度標準液についてそれぞれの  $T_d$ ,  $T_t$  を測定する。おのおの  $T_d/T_t \times 100$  を求めて縦軸にこの値をとり、横軸に濁度をとって検量線とする。
- 5) 2.5.4 で処理した試料および蒸留水をそれぞれのセルに入れ、ホルダーにそう入する。
- 6) まず蒸留水のセルを光路に入れ、1)の操作を行なってガルバノメーターを調整する。それから検水のセルとトラップを光路に入れて  $T_d$  を測定し、トラップに標準白板を入れて検水の  $T_t$  を測定する。
- 7) 検水の  $T_d/T_t \times 100$  を求め、検量線から濁度を求める。

### 4.5 色度

水の色は溶液中の物質によると考えられる。これらの物質は着色性の鉱物質や有機物質である。有機質のものは腐植土、泥炭、亜炭、海藻などから水に抽出されるもので、主にフミン

質のものがよく知られている。東京付近の第三紀層の地下水には数 100 度の色度を示すものがある。

#### 4. 5. 1 比較法

##### a) 要旨

色度標準液 1ml を水で 1l にした場合に呈する色を 1 度とする。この方法は、塩化白金酸カリウムと塩化コバルトによって色度標準液をつくり、これを用いて検水の色度をはかる方法である。

##### b) 器具

- 1) 比色管 (100ml) : 4. 4. 1 b. 2) に同じ。
- 2) 暗箱 : 4. 4. 1 b. 2) に同じ、ただし黒板のかわりに白板を用いる。

##### c) 試薬

- 1) 色度標準液 : 塩化白金酸カリウム ( $K_2PtCl_6$ ) 2. 49g (Pt 1g を含む)、結晶塩化コバルト ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) 2. 00g (Co 0. 50g を含む) および塩酸 200ml をとり、水を加えて溶かし、正しく 1, 000ml にうすめかつ色びんに保存する。

白金を用いる場合には純白金 (Pt) 1g を王水 (塩酸 3 容 + 硝酸 1 容) に溶かし、過剰に塩酸を加えて蒸発乾固して硝酸を除去したのち、上記のとおり塩化コバルトおよび塩酸とに溶かして、水で正しく 1, 000ml にうすめる。

##### d) 操作

- 1) 2. 5. 3 の方法で処理した試料から検水として 100ml を比色管 (100ml) にとる。
- 2) 別に数個の同形比色管に 1ml のメスピペットで色度標準液の 0. 1, 0. 2, 0. 4, 0. 6, …… 2. 0ml を順次にとり、各管に水を加えて 100ml としよく振り混ぜる。
- 3) これを暗箱または白紙上に置いて透視し、検水の色度を標準液と比較し、次式によって色度を算出する。

$$\text{色度} = a \times \frac{1000}{V}$$

ここに a : 該当する色度標準液 ml

V : 検水 ml

##### e) 妨害

濁りがあると一般に色度も高めに測定される。したがって色度を測定するときには濁りを取り除く必要があるが、着色物が懸濁物質に吸着することによって取り除かれてしまうことがある。

#### 4. 6 pH, RpH

溶液の pH は水素イオン濃度、もっと適切な表現を用いれば、水素イオンの活量 ( $a_{H^+}$ ) の常用対数の逆数である。

$$pH = \log \frac{1}{a_{H^+}}$$

水溶液の pH が 7 から偏よるのは、弱酸と強塩基の塩の加水分解の結果あるいは二酸化炭素、硫化水素の溶解などによっておこる。天然水は一般に炭酸塩が主成分であるのでわずかにアルカリ性である。普通 pH の範囲は 6. 0 ~ 8. 0 の間である。R pH は検水にじゅうぶん通気させ大気と平衡に達したのちの pH のことである。



#### 4. 6. 1 ガラス電極法

##### a) 装置および器具

- 1) pH メーター
- 2) 通気用スプレー

##### b) 試薬

pH 標準緩衝液：pH 4.00, 7.00, 9.00 少なくともこの3種類の緩衝液を用いて pH メーターを調整する。測定しようとする試料の pH は調整する緩衝液の範囲内にあるようにする。したがって試料の pH が4以下あるいは9以上のときは、試料の pH 指示値以下あるいは以上の緩衝液を追加しなくてはならない。緩衝液は市販のものでじゅうぶん使用できる。

##### c) 操作

- 1) pH メーターの電源を入れ電気回路を安定させたのち、水で洗浄した清浄な電極を緩衝液に浸し、pH メーターを調整する。
- 2) 水で電極をよく洗浄し、ろ紙を当てて電極に付着している水滴を吸い取ったのち、採取時の試料あるいは 2.5.3 で処理した試料の一部をビーカーにとり、電極を浸す。この場合検水と緩衝液の温度は同じでなければならない。
- 3) 電極を検水に入れてから、手でわずかにビーカーをゆすって、pH 指示値が一定したときにその pH 値を 0.1pH 単位で読みとる。
- 4) つぎに通気スプレーのガラス管を検水中に入れスプレーを押して通気させる。通気によって pH は普通アルカリ側に移動するが、平衡状態に達すると一定値を示すようになる。この値を 0.1pH 単位で読み RpH とする。

#### 4. 6. 2 比色法

##### a) 要旨

この方法は pH があらかじめわかっている一連の緩衝液を標準として、これらの水溶液に指示薬を加えて発色させるか、あるいはこれらと同色の液を封じてつくったガラスアンプルを標準系列とする。検水に同じ指示薬を加えて呈色させ、標準系列の色と比較して検水の pH 値をはかる。

##### b) 装置および器具

- 1) pH 比色測定器：pH 比色暗箱、pH 比色管、それに M.C.P., B.P.B., B.C.G., B.T.B., P.R., T.B. の pH 0.2 間隔の各標準系列との組合せで pH 1.2~9.6 まで測定できる。天然水は普通 B.C.G., B.T.B., P.R. の3種類 (pH4.0~8.6) の測定範囲内に入る。
- 2) 通気用スプレー

##### c) 試薬

- 1) メタクレゾールパープル (M.C.P., pH 範囲 1.2~2.8)：0.10g に M/50 水酸化ナトリウム溶液 13.10ml を加えて溶かし、水で 250ml にうすめる。
- 2) ブロムフェノールブルー (B.P.B., pH 範囲 3.0~4.6)：0.10g に M/50 水酸化ナトリウム溶液 7.45ml を加えて溶かし、水で 250ml にうすめる。
- 3) ブロムクレゾールグリーン (B.C.G., pH 範囲 4.0~5.8)：0.10g に M/50 水酸化ナトリウム溶液 7.15ml を加えて溶かし、水で 250ml にうすめる。
- 4) ブロムチモールブルー (B.T.B., pH 範囲 5.8~7.4)：0.10g に M/50 水酸化ナトリウム溶液 8.00ml を加えて溶かし、水で 250ml にうすめる。

- 5) フェノールレッド (P.R., pH 範囲 6.8~8.4) : 0.10g に M/50 水酸化ナトリウム溶液 14.20ml を加えて溶かし, 水で 500ml にうすめる.
- 6) チモールブルー (T.B., pH 範囲 8.0~9.8) : 0.10g に M/50 水酸化ナトリウム溶液 10.75ml を加えて溶かし, 水で 250ml にうすめる.

d) 操 作

- 1) 現地で採水時の試料あるいは 2.5.3 の方法で処理した試料から検水 5ml を pH 比色管にとり, 指示薬を 4 滴加えてかるく振り混ぜる.
- 2) 暗箱で pH 標準系列の色と比較して, 検水の pH を 0.1 まではかる.
- 3) pH をはかった検水に通気スプレーのガラス管を入れ通気させる. 通気によって普通 pH はアルカリ性側に移って行く. 通気によって呈色している指示薬の色が変わらなくなったら, そのときの pH 値を 0.1 まではかり RpH とする.

e) 妨 害

試料採取後試料中の沈積物との反応, 加水分解, 酸化などによって pH 値は変化するので, pH の測定は試料採取時に行なう. とくに 試料容器のふたを開けたのちは, 溶存ガスのいっ散, 実験室内の煙霧の吸収などによってかなり変化する. やむを得ず試料採取後に pH をはかるときは, なるべく早く, しかも容器のふたを開けたらすぐに測定する.

#### 4. 7 導電率 (25°C)

溶液の断面 1cm<sup>2</sup>, 長さ 1cm の液体が 25°C でもつ電気抵抗をその溶液の比抵抗 ( $\Omega\text{-cm}$ ) といい, その逆数を導電率と呼び  $\Upsilon/\text{cm}$  で表わす. 水の場合は  $\Upsilon/\text{cm}$  の百万分の 1 を単位とし,  $\mu\Upsilon/\text{cm}$  で表わす. 検水の導電率を測定することにより, イオンに解離している塩類の大体の量を知ることができる.

花こう岩, けい砂, よく溶脱の行なわれた土壌あるいは非溶解性物質の分布地帯の天然水はしばしば  $50\mu\Upsilon/\text{cm}$  以下の導電率を示す. わが国の地下水は  $100\sim 200\mu\Upsilon/\text{cm}$  のものが多い. かん水, ガス付随水, 塩水化地下水のように数  $1,000\mu\Upsilon/\text{cm}$  に及ぶものがある.

##### 4. 7. 1 装 置

- 1) 導電率計: 検出部は白金黒めっきを行なった白金電極を組み入れたセルからなる. 指示部はホイートストーンブリッジ回路を組み入れたものを用いる.
- 2) 温度計: 棒状の水銀あるいはアルコール温度計 (0.5°C 目盛付)

##### 4. 7. 2 試 薬

- 1) N/10 塩化カリウム標準溶液: 塩化カリウム (KCl) を 105°C で 2 時間乾燥後デシケーター中で放冷したもの 7.4365g を水に溶かし, 20±1°C の水で正しく 1,000ml にうすめる.
- 2) N/100 塩化カリウム標準溶液: 同上の塩化カリウム 0.7440g を水に溶かし, 20±1°C の水で正しく 1,000ml にうすめる.
- 3) N/1000 塩化カリウム標準溶液: N/100 塩化カリウム標準溶液を 20±1°C の水で正しく 10 倍にうすめる. 1), 2), 3) の標準溶液はポリエチレンびんに密せんにして保存する.

これらの標準液はつぎのような導電率を示す.

N/10	塩化カリウム標準溶液	25°C	12860	$\mu\Upsilon/\text{cm}$
N/100	"	"	1409	"

N/1000 塩化カリウム標準溶液 25°C 147 $\mu\text{TJ}/\text{cm}$

#### 4. 7. 3 操作

- 1) あらかじめ導電率計の電源を入れて安定にしておく。セルは水で2~3回洗う。とくによごれている場合は塩酸(1+100)に浸したのち流水でじゅうぶん洗浄し、最後に水で2~3回洗浄する。セルは水中に保存する。
- 2) 現地で採取時の試料あるいは2.5.3の方法で処理した試料を検水とし、セルを検水で2~3回洗浄したのち検水中にセルの所定位置まで浸す。
- 3) 測定時の検水の温度を25 $\pm$ 0.5°Cとするか、温度補償回路のあるものは検水の水温に温度補償目盛のつまみを合わせる。あるいは温度換算式を用いてもよい。
- 4) 測定値が $\pm$ 3%以内に一致するまで検水を取り替えて測定を繰り返し、その導電率を求め $\mu\text{TJ}/\text{cm}$ (25°C)で表わす。
- 5) 測定値が1000 $\mu\text{TJ}/\text{cm}$ 以下のときは1 $\mu\text{TJ}/\text{cm}$ まで、1000 $\mu\text{TJ}/\text{cm}$ 以上のときは有効数字3桁で表示する。

#### 4. 7. 4 セル定数の測定およびセルの検定

セルを塩化カリウム標準溶液に浸し25 $\pm$ 0.5°Cに保つ。この導電率を $\pm$ 3%以内になるまで繰返して測定値を求め、塩化カリウム標準溶液の標準導電率値と比較する。

セル定数を次式によって算出する。

$$\text{セル定数} = \frac{L_{\text{KCl}} + L_{\text{H}_2\text{O}}}{L_{\text{XO}}}$$

ここに  $L_{\text{XO}}$ : 測定したセルの導電率 ( $\mu\text{TJ}/\text{cm}$ )

$L_{\text{KCl}}$ : 塩化カリウム標準溶液の導電率 ( $\mu\text{TJ}/\text{cm}$ )

$L_{\text{H}_2\text{O}}$ : " の調製に用いた水の導電率 ( $\mu\text{TJ}/\text{cm}$ )

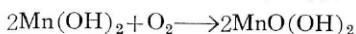
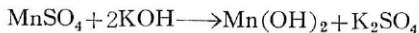
#### 4. 8 溶存酸素 (DO)

水に溶存している酸素は、空気および水生植物の光合成によって与えられる。水中の酸素溶解度は、空気中の酸素分圧、水の温度、それに溶存化学成分の含有量などで異なってくる。一般に魚類の生息には5ppm以上なければならぬといわれている。工業用水として用いられる水の溶存酸素は工場内でパイプなどの腐食の一因となりうる。

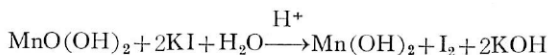
##### 4. 8. 1 ウインクラー-アジ化ナトリウム法

###### a) 要旨

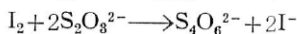
この方法はウインクラー法の改良法で原理はウインクラー法と同じである。水中の溶存酸素を水酸化マンガンの沈殿をつくって吸着させ、酸化度の高い亜マンガ酸とする。



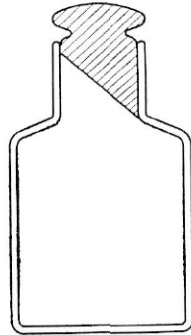
つぎにより化物の存在下で酸性にし、溶存酸素の存在量に見合う当量のような素を遊離させる。



遊離したような素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で、でんぶん溶液を指示薬として滴定する。



###### b) 器具



第 9 図 酸素びん  
(JIS K 0101-1966, P.36より引用)

酸素びん (300ml) : 9 図参照

c) 試薬

- 1) 硫酸 (1+4)
- 2) アルカリ性よう化カリウム溶液 : 水酸化カリウム (KOH) 70g とよう化カリウム (KI) 15g を別々に溶解し, これを混ぜて水で 100ml にうすめる. かつ色びんに入れて暗所に保存する.
- 3) アルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液 : アジ化ナトリウム ( $\text{NaN}_3$ ) 1g を水 4ml に溶かす. この溶液をアルカリ性よう化カリウム溶液 95ml 中にかき混ぜながら加える. この溶液をうすめて酸性にしたものが, でんぶん溶液で呈色してはならない.
- 4) カリウムみょうばん溶液 : カリウムみょうばん [ $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] 10g を水に溶かし 100ml にする.
- 5) 硫酸マンガン溶液 : 硫酸マンガン ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 48g を水に溶かしてろ過し, 100ml とする.
- 6) ふっ化カリウム溶液 : ふっ化カリウム ( $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 40g を水に溶かし 100ml とする.
- 7) N/40よう素酸カリウム標準溶液 (N/40チオ硫酸ナトリウム標準溶液標定用) : よう素酸カリウム ( $\text{KIO}_3$ ) を  $180^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥後, デシケーター中で放冷したものを 0.2229g を正しくはかりとり, 水に溶かし正しく 1000ml にうすめる.
- 8) N/40チオ硫酸ナトリウム標準溶液 : チオ硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 6.21g を二酸化炭素を含まない水に溶かし, 炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 1g を加え水で正しく 1,000 ml にうすめる. この標準溶液の標定はつきによる.

N/40よう素酸カリウム標準溶液の 25ml を正しく共せん付三角フラスコ (300ml) にとり, これによう化カリウム 2g および硫酸 (1+4) 10ml を加える. ただちに密せんして振り混ぜてから暗所に 5 分間放置したのち, チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する. 終点が近付いたらでんぶん溶液 2ml を加え, 青紫色が完全に消えた点を終点とする. つぎの式によってファクターを求める.

$$f = \frac{25}{v}$$

ここで  $f$  : N/40チオ硫酸ナトリウム標準溶液のファクター

$v$  : N/40チオ硫酸ナトリウム標準溶液の滴定量 (ml)

- 9) でんぷん溶液：可溶性でんぷん 1g を水 10ml と混ぜ、熱水 100ml 中にかき混ぜながら加え、1 分間煮沸したのち冷却する。使用のつど調製する。

d) 操作

- 1) 2.5.5 a. で処理した試料を入れた酸素びんのせんを取り、硫酸 2ml をびんの首から少しづつ注いで加えたのち、せんをして連続転倒し、酸素びん中の沈殿を完全に溶かす。
- 2) びんの内容物が淡黄色～黄かつ色の澄明な溶液となったら、内容物を三角フラスコ(500 ml)に移し、少量の水で酸素びんを洗って三角フラスコに追加する。
- 3) 三角フラスコ中の検水溶液を N/40 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で淡黄色になるまで滴定する。
- 4) でんぷん溶液 2ml を指示薬として加え引き続き滴定し、青紫色が完全に消える点を終点とする。
- 5) 次式によって溶存酸素濃度 (ppm) を求める。

$$\text{溶存酸素 (O ppm)} = 0.2 \times f \times A \times \frac{1000}{V-5}$$

ここに A : N/40チオ硫酸ナトリウム標準溶液の滴定量 (ml)

f : " のファクター

V : 酸素びんを密せんしたときの検水量 (ml)

ただし 2.5.5 a. の操作で凝集沈殿除去を行なった検水はつぎの補正をする。

$$\text{検水量 (ml)} = \frac{V'}{V'+3} \times V$$

ここに V' : 凝集沈殿に使用した試料量 (ml)

- 6) 分析結果の表示は小数点以下 1 桁とする。

e) 妨害

酸化されやすい有機物質が存在するとよう素を消費し、負の誤差を与えるのでよう素の遊離後すぐに滴定しなければならない。容易に酸化あるいは還元されやすい成分の共存は、よう素またはチオ硫酸イオンと反応し妨害する。鉄(Ⅲ)イオン 200ppm、鉄(Ⅱ)イオン 1ppm 以上は妨害する。懸濁物質の多い場合は凝集沈殿除去する必要がある。

#### 4.8.2 機器法

a) 要旨

溶存酸素分析用に開発された機器を用いる方法である。隔膜電極を用い、検液中の酸素が隔膜を透過して電極系の電流量となる原理を応用して検水中の溶存酸素を測定する。隔膜電極はポーラログラフ方式かガルバニ電池式が用いられている。両者とも注意深く操作すれば精度、再現性ともに化学分析に劣らないといわれている。

b) 装置および器具

- 1) 溶存酸素分析計：交直両用あるいは直流電源を備えたもので、測定範囲内で精度  $\pm 1\%$ 、耐衝撃性が強いもの
- 2) 試料びん：溶存酸素分析計の検出電極部がセットできるもの
- 3) 小型マグネチックスターラー

c) 操作

機器の種類によってメーカーから操作が指示されているからその方法を用いる。

- 1) 現地の試料を空気にふれないように試料びんに採取する（採取方法は 2.5.5 a. 参照）.
- 2) 溶存酸素分析計の電源を入れ、機器を安定させる.
- 3) 酸素飽和水を検定溶液とし、検定溶液の温度を測り、分析計の温度つまみをその指度に合わせる.
- 4) 検定溶液中に電極部分をそう入し、マグネチックスターラーで隔膜電極の表面にじゅう

第 1 表 純水中の飽和溶存酸素量 (O<sub>2</sub>ppm)  
 (気圧 760mm, 酸素 20.9% 水蒸気飽和大気中)

t°C	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	14.16	14.12	14.08	14.04	14.00	13.97	13.93	13.89	13.85	13.81
1	13.77	13.74	13.70	13.66	13.63	13.59	13.55	13.51	13.48	13.44
2	13.40	13.37	13.33	13.30	13.26	13.22	13.19	13.15	13.12	13.08
3	13.05	13.01	12.98	12.94	12.91	12.87	12.84	12.81	12.77	12.74
4	12.70	12.67	12.64	12.60	12.57	12.54	12.51	12.47	12.44	12.41
5	12.37	12.34	12.31	12.28	12.25	12.22	12.18	12.15	12.12	12.09
6	12.06	12.03	12.00	11.97	11.94	11.91	11.88	11.85	11.82	11.79
7	11.76	11.73	11.70	11.67	11.64	11.61	11.58	11.55	11.52	11.50
8	11.47	11.44	11.41	11.38	11.36	11.33	11.30	11.27	11.25	11.22
9	11.19	11.16	11.14	11.11	11.08	11.06	11.03	11.00	10.98	10.95
10	10.92	10.90	10.87	10.85	10.82	10.80	10.77	10.75	10.72	10.70
11	10.67	10.65	10.62	10.60	10.57	10.55	10.53	10.50	10.48	10.45
12	10.43	10.40	10.38	10.36	10.34	10.31	10.29	10.27	10.24	10.22
13	10.20	10.17	10.15	10.13	10.11	10.09	10.06	10.04	10.02	10.00
14	9.98	9.95	9.93	9.91	9.89	9.87	9.85	9.83	9.81	9.78
15	9.76	9.74	9.72	9.70	9.68	9.66	9.64	9.62	9.60	9.58
16	9.56	9.54	9.52	9.50	9.48	9.46	9.45	9.43	9.41	9.39
17	9.37	9.35	9.33	9.31	9.30	9.28	9.26	9.24	9.22	9.20
18	9.18	9.17	9.15	9.13	9.12	9.10	9.08	9.06	9.04	9.03
19	9.01	8.99	8.98	8.96	8.94	8.93	8.91	8.89	8.88	8.86
20	8.84	8.83	8.81	8.79	8.78	8.76	8.75	8.73	8.71	8.70
21	8.68	8.67	8.65	8.64	8.62	8.61	8.59	8.58	8.56	8.55
22	8.53	8.52	8.50	8.49	8.47	8.46	8.44	8.43	8.41	8.40
23	8.38	8.37	8.36	8.34	8.33	8.32	8.30	8.29	8.27	8.26
24	8.25	8.23	8.22	8.21	8.19	8.18	8.17	8.15	8.14	8.13
25	8.11	8.10	8.09	8.07	8.06	8.05	8.04	8.02	8.01	8.00
26	7.99	7.97	7.96	7.95	7.94	7.92	7.91	7.90	7.89	7.88
27	7.86	7.85	7.84	7.83	7.82	7.81	7.79	7.78	7.77	7.76
28	7.75	7.74	7.72	7.71	7.70	7.69	7.68	7.67	7.66	7.65
29	7.64	7.62	7.61	7.60	7.59	7.58	7.57	7.56	7.55	7.54
30	7.53	7.52	7.51	7.50	7.48	7.47	7.46	7.45	7.44	7.43
31	7.42	7.41	7.40	7.39	7.38	7.37	7.36	7.35	7.34	7.33
32	7.32	7.31	7.30	7.29	7.28	7.27	7.26	7.25	7.24	7.23
33	7.22	7.21	7.20	7.20	7.19	7.18	7.17	7.16	7.15	7.14
34	7.13	7.12	7.11	7.10	7.09	7.08	7.07	7.06	7.05	7.05
35	7.04	7.03	7.02	7.01	7.00	6.99	6.98	6.97	6.96	6.95
36	6.94	6.94	6.93	6.92	6.91	6.90	6.89	6.88	6.87	6.86
37	6.86	6.85	6.84	6.83	6.82	6.81	6.80	6.79	6.78	6.77
38	6.76	6.76	6.75	6.74	6.73	6.72	6.71	6.70	6.70	6.69
39	6.68	6.67	6.66	6.65	6.64	6.63	6.63	6.62	6.61	6.60
40	6.59	6.58	6.57	6.56	6.56	6.55	6.54	6.53	6.52	6.51

ぶんな流速の試料水を接触させながら校正つまみをまわしてメーター指針を、その温度の検定溶液の飽和溶存酸素量（第1表参照）に合わせる。

- 5) 無酸素水（水に過剰の亜硫酸ナトリウムと微量の塩化コバルトを加えてつくる）中に電極部分をそう入し、上と同様に操作してメーター指針が0に戻ることを確かめる。
- 6) 電極の検定が終わったのち、今度は採取した試料びん中に電極をそう入し、上と同様試料水を電極に接触させながら試料中の溶存酸素量（ppm）をメーター指針から直接読みとる。

#### 4.9 全溶存固形物（TSM）

溶存固形物は理論的には水中の溶存物質の無機残さである。実際には溶存固形物定量法によって規定され、溶液中の物質の重量の正確な測定ではない。

すべての溶質は水の化学的・物理的性質に影響し、浸透圧を生ずる。数1,000ppmの溶存固形物をもつ水は一般に味が悪いが、高濃度の水に慣れると、低濃度の水は逆に味がなくなる。飲料水の溶存固形物濃度の変化は胃の障害を起すことがある。厚生省令による水質基準では最高500ppmをこえてはならないと規定されている。

##### 4.9.1 蒸発残さ法

###### a) 要旨

試料を蒸発ざらで蒸発乾固し、その重量をはかり、蒸発ざらの重量を差し引いて算出する。

###### b) 器具

蒸発ざら：ほぼ重さの等しい同形の白金または磁製蒸発ざら（100～200ml）

###### c) 操作

- 1) 2.5.1で処理した試料を用いる。
- 2) ほぼ重さの等しい同形の蒸発ざら2個を105～110℃で乾燥し恒量を求める。
- 3) 重い方の蒸発ざらによく振り混ぜた試料100mlを正しくとり、検水が沸騰しないように注意して蒸発乾固<sup>注1)</sup>する。
- 4) これを乾燥器に入れ105～110℃で2時間乾燥し、デシケーター中で放冷したのちその重量をはかる。
- 5) 軽い方の蒸発ざらについて同様の空操作を行ない空試験値を求めて補正する。
- 6) 前後の重量差から次式によって全溶存固形物量（ppm）を算出する。

$$\text{全溶存固形物量(ppm)} = (W_1 - W_2) \times \frac{1000}{V}$$

ここに  $W_1$ ：重い蒸発ざらの重量差（mg）

$W_2$ ：軽い蒸発ざらの重量差（mg）

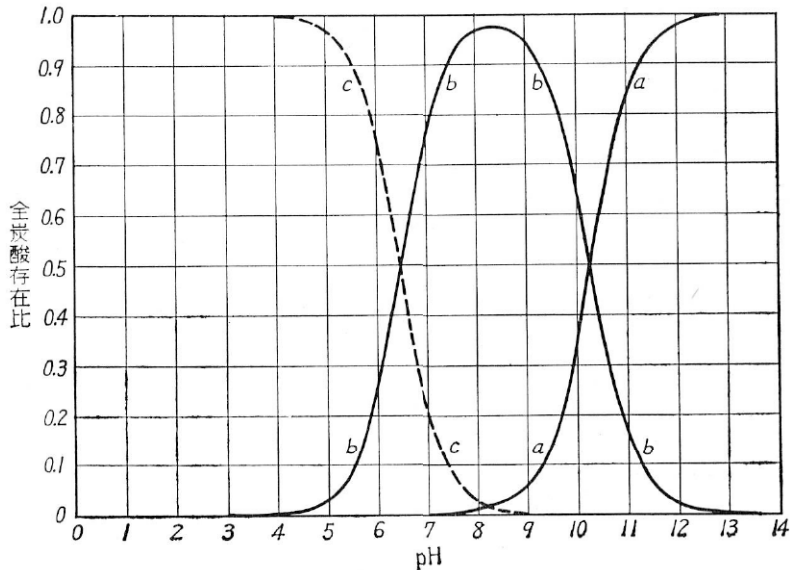
$V$ ：検水量（ml）

- 7) 測定値の表示は、1000ppm未満のときは1ppmまで、1,000ppm以上のときは有効数字3桁とする。

**備考** 全溶存固形物を計算によって求めることもできる。この場合注意することは、重炭酸イオンが

注1) 蒸発乾固には砂浴、熱板、水浴、赤外線ランプなど、蒸発ざら中の温度を沸点近くまで上昇しうるものを用いる。操作中ほこりが混入しないよう注意する。



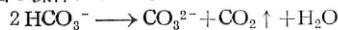


曲線 a=CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 曲線 b=HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 曲線 c=H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

第 10 図 pH の変化と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の関係

(JIS K 0101-1966, P.41より引用)

蒸発乾固の操作において

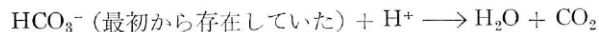
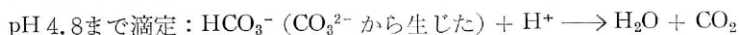
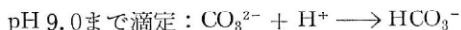


の変化を生ずるため、次式によって補正する。

$$\text{CO}_3^{2-}(\text{ppm}) = \frac{\text{HCO}_3^-(\text{ppm})}{2.03}$$

#### 4. 10 酸消費量 (アルカリ度)

酸消費量は水に溶けている重炭酸塩、炭酸塩、水酸化物、その他のアルカリ性塩を、強酸で中和するのに要する消費量である。一般に水に溶けている全炭酸に対して炭酸イオン、重炭酸イオン、炭酸の存在比は pH によってほぼ規定され10図のように示される。炭酸塩の滴定終点は pH 9.0、重炭酸塩は pH 4.8 としている。これらの反応は次式で表わされる。



重炭酸塩の滴定量よりも、炭酸塩の滴定に要した量の方が多いときは水酸化物が存在する。

酸消費量は試料の保存中にかなり大きな変化をすることがあり、試料容器のふたを開けたのちは、さらに誤差が大きくなるので、試料を採取したらできるだけ早く分析する。以下、本法で行なう精度は酸消費量平均値 34.69ppm に対して標準偏差 1.17ppm 程度である。

##### 4. 10. 1 酸消費量-pH 4.8 (M-アルカリ度)

a) 要旨

検水をビーカー (300ml) にとり、メチルレッド混合指示薬を加えたのち、N/50硫酸標準溶液で灰紫色 (pH 4.8) を呈するまで滴定し、終点付近で煮沸して二酸化炭素を追い出し、冷却後、終点まで滴定する。

b) 試 薬

1) N/10炭酸ナトリウム標準溶液：炭酸ナトリウム（容量分析用標準試薬， $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）を 500～650°C で 40～60 分間加熱し，デシケーター中に放冷したもの 5.300g を正しくはかりとり，水に溶かして正しく 1,000ml にうすめる。

2) N/10硫酸標準溶液：硫酸 3ml をあらかじめ水 100ml を入れたビーカーに加えてよく混ぜ，放冷後水を加えて 1l とする。この溶液のファクターは，つぎのように標定する。

N/10炭酸ナトリウム標準溶液 25.0ml を正しくビーカーにとり，メチルレッド混合指示薬 3～5 滴を加えたのち，N/10 硫酸標準溶液で灰紫色（pH 4.8）を呈するまで滴定し，終点付近で煮沸して炭酸ガスを追い出し，冷却後滴定を続ける。ここに要した N/10 硫酸標準溶液の ml 数から次式によって N/10 硫酸標準溶液のファクターを算出する。

$$f = \frac{25}{v}$$

ここに  $f$ ：N/10硫酸標準溶液のファクター

$v$ ：N/10硫酸標準溶液の滴定量（ml）

- 3) N/50 硫酸標準溶液：N/10 硫酸標準溶液を炭酸を含まない水で正しく 5 倍にうすめる。  
4) メチルレッド混合指示薬：メチルレッド（ $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ ）0.02g とブロムクレゾールグリーン（ $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Br}_3\text{S}$ ）0.1g をエチルアルコール（95%）100ml にとかす。

c) 操 作

- 1) 採取直後の試料または 2.5.3 の方法で処理した試料 100ml をビーカー（300ml）にとり，メチルレッド混合指示薬 3～5 滴を加える。  
2) 検水が青色を呈するときは水酸化物，炭酸塩か，重炭酸塩が存在するから，ガラス棒でかるくかきまぜながら，N/50硫酸標準溶液で灰紫色（pH 4.8）を呈するまで滴定する。  
3) 次式によって酸消費量 pH 4.8 を算出する。

$$\text{酸消費量 pH 4.8 (epm)} = 0.02 \times f \times A_1 \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{酸消費量 pH 4.8 (CaCO}_3\text{ppm)} = 1 \times f \times A_1 \times \frac{1000}{V}$$

ここに  $A_1$ ：N/50硫酸標準溶液滴定量（ml）

$f$ ： “ のファクター

$V$ ：検水量（ml）

4. 10. 2 酸消費量-pH 9.0（p-アルカリ度）

a) 要 旨

検水の一定量を取り，フェノールフタレン混合指示薬（pH 9.0）を加え，N/50 硫酸標準溶液で中和滴定する。

b) 試 薬

- 1) N/50硫酸標準溶液：4.10.1 b.3)に同じ  
2) フェノールフタレン混合指示薬：フェノールフタレン（ $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ）0.3g とチモールブルー（ $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$ ）0.1g をエチルアルコール（50%）400ml に溶かし，水酸化ナトリウム溶液（N/50）を注意してかすかに緑色を呈するまで加える。エチルアルコールは炭酸を含まない水でうすめる。

c) 操 作

- 1) 採取直後の試料または 2.5.3 の方法で処理した試料 100ml をビーカー (300ml) にとり、フェノールフタレン混合指示薬 4 滴を加える。
- 2) 検水が紫色を呈するときは炭酸塩か水酸化物が存在するから、ガラス棒でかるくかき混ぜながら、N/50硫酸標準溶液で緑色 (pH 9.0) を呈するまで滴定する。
- 3) 次式によって酸消費量 pH 9.0 を算出する。

$$\text{酸消費量-pH 9.0 (epm)} = 0.02 \times f \times A_2 \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{酸消費量-pH 9.0 (CaCO}_3\text{ppm)} = 1 \times f \times A_2 \times \frac{1000}{V}$$

ここに  $A_2$  : N/50硫酸標準溶液滴定量 (ml)

$f$  : " のファクター

$V$  : 検水量 (ml)

- 4) 酸消費量-pH 4.8, -pH 9.0 の滴定量から、次式によって水酸イオン、炭酸イオン、重炭酸イオンが計算できる。

水酸イオンが存在するとき

$$\text{水酸イオン(OH}^-\text{)ppm} = 0.34 \times f \times \{A_2 - (A_1 - A_2)\} \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{炭酸イオン(CO}_3^{2-}\text{)ppm} = 1.20 \times f \times (A_1 - A_2) \times \frac{1000}{V}$$

水酸イオンがないとき

$$\text{炭酸イオン(CO}_3^{2-}\text{)ppm} = 1.20 \times f \times A_2 \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{重炭酸イオン(HCO}_3^-\text{)ppm} = 1.22 \times f \times (A_1 - 2A_2) \times \frac{1000}{V}$$

- 5) 酸消費量 (CaCO<sub>3</sub> ppm) の表示は、100ppm 未満のときは小数点以下 1 桁、100ppm 以上は有効数字 3 桁とする。

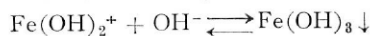
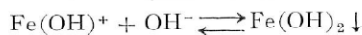
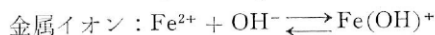
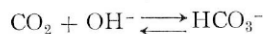
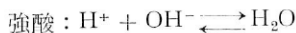
#### 4. 11 アルカリ消費量 (酸度)

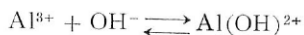
アルカリ消費量は、水中に含まれている炭酸、鉱酸、有機酸などの酸分を中和するに要するアルカリ分を epm あるいは相当する炭酸カルシウムの ppm で表わす。

アルカリ消費量には、pH 4.8, pH 9.0 および遊離酸の 3 種がある。

アルカリ消費量は上記のアルカリ分のほかにある種の金属と安定な水酸化錯塩をつくっている弱酸 (水酸化物、酸化物など) がある。これらの反応物のいくつかは室温での中和反応が遅い。

中和滴定反応で生ずる反応例





溶存ガスは水溶液中で弱酸を形成する。溶存ガスは試料採取から分析操作に至る過程で失なわれやすいので誤差の原因となる。

#### 4. 11. 1 アルカリ消費量-pH 9.0 (全酸度)

##### a) 要旨

アルカリ消費量-pH 9.0 は全酸をフェノールフタレン混合指示薬 (pH 9.0) または pH メーターを用いて N/50 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。

##### b) 装置および器具

- 1) pH メーター
- 2) 共せん付ガラス円筒 (100ml)

##### c) 試薬

- 1) N/10 硫酸標準溶液：4. 10. 1 b. 2) に同じ
- 2) N/10 水酸化ナトリウム標準溶液：水約 30ml をポリエチレンビンにとり、冷却しながら水酸化ナトリウム (NaOH) 約 35g を少量ずつ加えて溶かし、密せんに一夜放置する。その上澄み液 5ml をとり、メスフラスコ (1l) に入れ、炭酸を含まない水を加えて定容とする。この溶液はつぎのようにして標定する。

N/10 硫酸標準溶液 250ml を正しくビーカー (300ml) にとり、フェノールフタレン混合指示薬 3～5 滴を加えたのち、この水酸化ナトリウム標準溶液で緑色 (pH 9.0) を呈するまで滴定する。次式によって水酸化ナトリウム標準溶液のファクターを算出する。

$$f_2 = \frac{25f_1}{v}$$

ここに  $f_1$  : N/10 硫酸標準溶液のファクター

$f_2$  : N/10 水酸化ナトリウム標準溶液のファクター

$v$  : " 滴定量 (ml)

- 3) N/50 水酸化ナトリウム標準溶液：N/10 水酸化ナトリウム標準溶液を炭酸を含まない水で正しく 5 倍にうすめる。この溶液は使用のつど調製する。この溶液 1ml はアルカリ消費量 0.02 epm に相当し、炭酸カルシウム換算 1 mg に相当する。
- 4) フェノールフタレン混合指示薬：4. 10. 2 b. 2) に同じ。

##### d) 操作

- 1) 採取直後の試料または 2. 5. 3 の方法で処理した試料 100ml をなるべく振り動かさないように注意しながら直接試料びんから共せん付ガラス円筒にとる。
- 2) フェノールフタレン混合指示薬 4～5 滴を加えて白紙上におき、N/50 水酸化ナトリウム標準溶液で緑色 (pH 9.0) を呈するまで滴定し、これを予備試験とする。
- 3) 別の共せん付ガラス円筒に検水 100ml を同じ操作でとる。
- 4) フェノールフタレン混合指示薬 4～5 滴、2) で要した N/50 水酸化ナトリウム標準溶液の同量を加え振り混ぜる。
- 5) 緑色が消えたらさらに滴定を続け、緑色の消えない点を終点とする注2)。

注2) 検水が着色していたり濁っている場合は、検水 100ml を別の共せん付ガラス円筒にとり、これを対照液にして滴定するとよい。

- 6) 次式によってアルカリ消費量 pH 9.0 を算出する.

$$\text{アルカリ消費量-pH 9.0 (epm)} = 0.02 \times f \times A \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{アルカリ消費量-pH 9.0 (CaCO}_3\text{ppm)} = 1 \times f \times A \times \frac{1000}{V}$$

ここで A : N/50 水酸化ナトリウム標準溶液滴定量 (mL)

f : " のファクター

V : 検水量 (mL)

- 7) 測定値の表示は、炭酸カルシウムとして100ppm 未満のときは小数点以下1桁, 100ppm 以上は有効数字3桁とする. pH 4.8 と強酸のアルカリ消費量のときも同じ表示法を用いる.

#### 4. 11. 2 アルカリ消費量-pH 4.8

##### a) 要旨

アルカリ消費量-pH 4.8 は水にとけている強酸, 鉄, アルミニウムなどの強酸塩をメチルレッド混合指示薬 (pH 4.8) を用いて N/50 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する.

##### b) 試薬

- 1) N/50 水酸化ナトリウム標準溶液 : 4. 11. 1 c. 3) に同じ.
- 2) メチルレッド混合指示薬 (pH 4.8) : 4. 10. 1 b. 4) に同じ.

##### c) 操作

- 1) 採取直後の試料または 2. 5. 3 の方法で処理した試料 100mL をビーカー (300mL) にとり, メチルレッド混合指示薬 3~5 滴を加える.
- 2) 検水が紅色を呈するときは強酸が存在するしるしであるから, かき混ぜながら N/50 水酸化ナトリウム標準溶液で灰紫色 (pH 4.8) を呈するまで滴定する.
- 3) 次式によってアルカリ消費量 pH 4.8 を算出する.

$$\text{アルカリ消費量-pH 4.8 (epm)} = 0.02 \times f \times A \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{アルカリ消費量-pH 4.8 (CaCO}_3\text{ppm)} = 1 \times f \times A \times \frac{1000}{V}$$

ここで A : N/50 水酸化ナトリウム標準溶液滴定量 (mL)

f : " のファクター

V : 検水量 (mL)

#### 4. 11. 3 アルカリ消費量-強酸

##### a) 要旨

アルカリ消費量-強酸は, 水に溶けている硫酸, 塩酸, 硝酸などの強酸や, 強有機酸などを, しゅう酸カリウムの存在で N/50 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し, 水酸化ナトリウム滴定曲線から求める. この方法によれば, 鉄, アルミニウム塩などは酸として作用しない.

##### b) 装置および器具

- 1) pH メーター
- 2) マグネチックスターラー

##### c) 試薬

- 1) しゅう酸カリウム ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

2) N/50 水酸化ナトリウム標準溶液：4.11.1 c.3) に同じ。

d) 操 作

- 1) 採取直後の試料または 2.5.3 の方法で処理した試料の一定量をビーカー (300ml) に分取し、炭酸を含まない水で約 100ml にうすめ、約 10°C に冷却する。
- 2) しゅう酸カリウム 15~20g を加えてかき混ぜて溶かす。
- 3) あらかじめ pH メーターを pH 標準液で調節しておき、検水中に pH メーターの電極の先の部分を浸し、マグネチックスターラーでかき混ぜながら N/50 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。
- 4) pH メーターの目盛をみながら滴定曲線を記録し、終点前後では約 0.1ml づつ N/50 水酸化ナトリウム標準溶液を加える。
- 5) 滴定曲線より終点を求め、次式によってアルカリ消費量強酸を算出する。

$$\text{アルカリ消費量-強酸 (epm)} = 0.02 \times f \times A \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{アルカリ消費量-強酸 (CaCO}_3 \text{ ppm)} = 1 \times f \times A \times \frac{1000}{V}$$

ここで A : N/50 水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量 (ml)

f : " のファクター

V : 検水量 (ml)

#### 4. 12 二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)

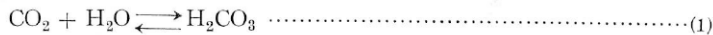
空気中には約 0.03% (体積) の二酸化炭素を含んでいる。空気と平衡している蒸留水中の濃度は 25°C で約 0.5ppm 程度である。流水中ではむしろこれよりも低くなるが、地下水には多量の二酸化炭素を含む場合がある。二酸化炭素は動物の呼吸作用で生じ、有機物質の分解の副産物でもある。天然起源あるいは汚染起源の酸は重炭酸塩から二酸化炭素を遊離させる。飲料水中の二酸化炭素は人畜に無害だが、魚類には著しく影響する。また遊離の二酸化炭素を含む水は金属に対し浸食性をもつ。

a) 要 旨

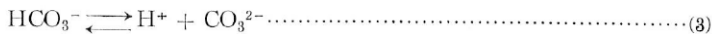
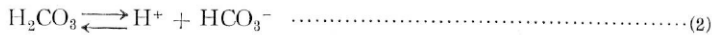
二酸化炭素の濃度は、その水の pH 値と、重炭酸イオン濃度から計算によって求める。

b) 計算方法

二酸化炭素 (気体) は水和によって次式のように炭酸を生ずる。



炭酸は一種の弱酸で次式のように解離する



炭酸濃度の計算式は (1), (2) 式の平衡常数 (次式) から誘導される。

$$K_{\text{hydr}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = 2.6 \times 10^{-3} \dots\dots\dots(4)$$

$$K_{\text{al}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1.7 \times 10^{-4} \dots\dots\dots(5)$$

(4), (5) 式から

$$K_{\text{hydr}} \cdot K_{\text{al}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4.4 \times 10^{-7} \dots\dots(6)$$

したがって

$$\text{CO}_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{4.4 \times 10^{-7}} \dots\dots(7)$$

がみちびかれ、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$  が既知の試料であれば二酸化炭素濃度が求められる。 $[\text{H}^+]$  が pH 値で、重炭酸イオン濃度が ppm で表示される場合の計算式に書きかえると(8)式となる。

$$\text{CO}_2(\text{ppm}) = 1.60 \times 10^{(6.0-\text{pH})} \times \text{HCO}_3^-(\text{ppm}) \dots\dots(8)$$

c) 計算例

- 1) 下表は各 pH 値に対応する  $1.60 \times 10^{(6.0-\text{pH})}$  値をまとめたものである。この表を用いて実測 pH 値から  $1.60 \times 10^{(6.0-\text{pH})}$  値を求める。

1.60 × 10<sup>(6.0-pH)</sup> の値

pH	1.60 × 10 <sup>(6.0-pH)</sup>	pH	1.60 × 10 <sup>(6.0-pH)</sup>
6.0	1.60	7.6	0.040
6.2	1.00	7.8	0.025
6.4	0.633	8.0	0.016
6.6	0.399	8.2	0.010
6.8	0.252	8.4	0.006
7.0	0.160	8.6	0.004
7.2	0.100	8.8	0.003
7.4	0.063	9.0	0.002

- 2) 実測した重炭酸イオン濃度 (ppm) から次式によって二酸化炭素濃度 (ppm) を求める。

$$\text{二酸化炭素濃度(ppm)} = 1.60 \times 10^{(6.0-\text{pH})} \times \text{HCO}_3^-(\text{ppm})$$

- 3) 測定値の表示は、10ppm 未満のときは小数点以下 1 桁、10ppm 以上は有効数字 3 桁とする。

d) 妨害

溶解性化学成分総量が約 800ppm 以下であればこの計算式が適用できる。ただ二酸化炭素は水中から失なわれやすいので、pH と重炭酸イオンの測定は野外での試料採取時に行なった方がよい。室内実験をする場合は 2.5.3 の取扱いをする。

#### 4. 13 酸素消費量 (COD)

酸素消費量は、水中に含まれている被酸化性物質の尺度となるものであり、水中の有機物質、還元物質の存在量の目安を示すものである。すなわち、“酸素消費量”は分析する方法によって定義づけられた用語である。この方法は過マンガン酸カリウムを酸性にした検水に過剰に加え、一定時間、一定温度の条件で消費される酸素の量を求める。この値は、排水による炭質有機物質の汚染あるいは天然水の着色度と相関する。厚生省令による水質規準では 3ppm 以下と規定されている。

##### 4. 13. 1 過マンガン酸カリウム酸化法



a) 要 旨

有機物と無機物の被酸化性物質を塩素イオンと当量以上の硫酸銀の存在下で、硫酸酸性にした検水を過マンガン酸カリウムによって酸化する。過剰の過マンガン酸カリウムをしゅう酸ナトリウム標準溶液で滴定する。本法は一般の地下水、表流水、工場排水に適用できる。

b) 装 置

水浴（現地では電気釜を用いると便利である）。

c) 試 薬

- 1) 硫酸（1 + 2）：うすい紅色を呈するまで過マンガン酸カリウム溶液を加える。
- 2) 硫酸銀（ $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ）
- 3) N/40 しゅう酸ナトリウム標準溶液（0.2mg O/ml）：しゅう酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、標準試薬）をあらかじめ150～200°Cで40～60分間加熱し、硫酸デシケーター中で放冷したもの1.675gをはかりとり、水に溶かしてメスフラスコ（1*l*）に移し入れ、水で定容にする。
- 4) N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液：過マンガン酸カリウム（ $\text{KMnO}_4$ ）0.8gをフラスコにとり、水1100mlに溶かし、1～2時間静かに煮沸し、一夜暗所に放置する。上澄み液をガラスろ過器（3G4）でろ過する。これを蒸気洗浄した着色びんに入れ、暗所に保存する。

この標準溶液の標定はつぎによる。

水100mlを三角フラスコ（300ml）にとり、硫酸（1 + 2）10ml、N/40 しゅう酸ナトリウム標準溶液10.00mlを加え、60～80°Cに保ちながらN/40 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。別に水100mlに硫酸（1 + 2）10mlを加えたものについて空試験を行なって補正する。次式によってN/40 過マンガン酸カリウム標準溶液のファクターを算出する。

$$f = \frac{10}{v}$$

ここに  $f$  : N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液のファクター  
 $v$  : 〃 〃 滴定量 (ml)

d) 操 作

- 1) 2.5.5 b.によって処理した試料100ml<sup>注3)</sup>を三角フラスコ（300ml）にとり、硫酸（1 + 2）10mlを加え、硫酸銀1g<sup>注4)</sup>を加え、じゅうぶんに振り混ぜ、数分間放置する。
- 2) N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液10.00mlを加えて沸騰水浴中にフラスコを入れ、30分間加熱してとり出す。水浴の水面はつねに検水面より上部にあるようにする。
- 3) N/40 しゅう酸ナトリウム標準溶液10.00mlを加え、60～80°Cに保ちながらN/40 過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定する。液の色がうすい紅色を呈するところを終点とする。
- 4) 上と同一条件で空試験を行なう。
- 5) 次式によって酸素消費量を計算する。

注3) 検水量は沸騰水浴中で30分間反応後の残留N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液が、添加量の1/2量以上残るように採取する。

注4) 200mgの塩素イオンに対する硫酸銀の当量は0.9gである。塩素イオンがこれ以上含まれる試料については、硫酸銀の添加量を上述の割合で増加する必要がある。その場合じゅうぶんに振り混ぜる必要がある。

$$\text{酸素消費量 (ppm)} = 0.2 \times f \times (A_1 - A_2) \times \frac{1000}{V}$$

ここに  $A_1$  : N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液の全使用量 (ml)

$A_2$  : 空試験に要した N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液の全使用量 (ml)

$f$  : N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液のファクター

$V$  : 検水量 (ml)

- 6) 測定値の表示は 10ppm 未満は小数点以下 1 桁まで、10ppm 以上は有効数字 3 桁で表示する。

**備考** 海水のように塩素イオンを多量に含む試料の場合、検水の 10.00ml を三角フラスコ (50ml) に入れ、これに硫酸 (1+2) 1ml、硫酸銀 1g を加え、じゅうぶんに振り混ぜ、N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液 1.00ml を加え、上記と同様の操作を行なう。ただし N/40 しゅう酸ナトリウム標準溶液の添加量は 1.00ml とする。

#### 4. 14 アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ )

アンモニア性窒素は  $\text{NH}_3$  と  $\text{NH}_4^+$  の形で含まれる。窒素のサイクルの一過程として、通常わずかな量だが水の中にしばしば存在する。0.1ppm 以上のアンモニウムイオンの存在は有機的原因の汚染を示すといわれている。人間・家畜に対する飲料水中のアンモニア性窒素の影響は明らかでないが、魚類に対しては影響があるといわれている。工業用水としては、コンクリートに対しては有害であるが、一般にはほとんど影響はない。

##### 4. 14. 1 蒸留法

###### a) 要旨

アンモニウムイオンを蒸留によって妨害物質から分離して定量する方法である。まず検水の pH を 9.5 に調節し、有機窒素化合物の加水分解をおさえて蒸留し、その留出液の一定量を取り、ネスラー法によって吸光光度法で定量する。ネスラー法はよう化第二水銀カリウムとアンモニアが赤かっ色の錯化合物を形成する反応である。

この溶液の吸光度を測定してアンモニウムイオンの濃度 ( $\text{NH}_4^+$  0.002~0.1mg) を定量する。

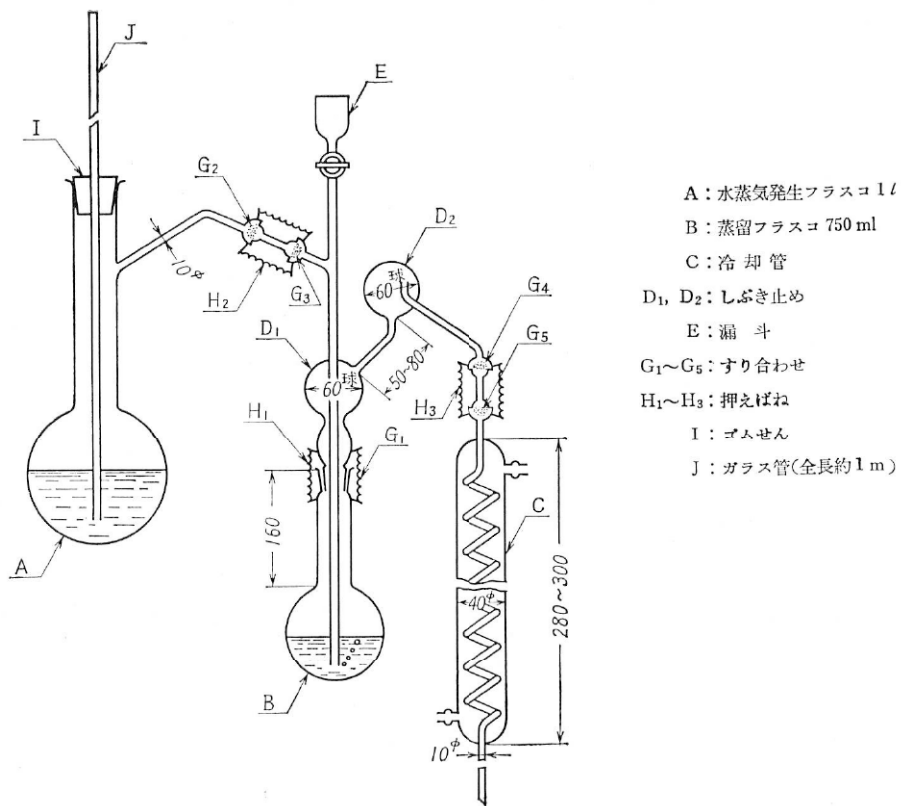
アンモニウムイオンが多い場合は留出液を硫酸による滴定法で定量する ( $\text{NH}_4^+$  0.3mg 以上)。

###### b) 装置および器具

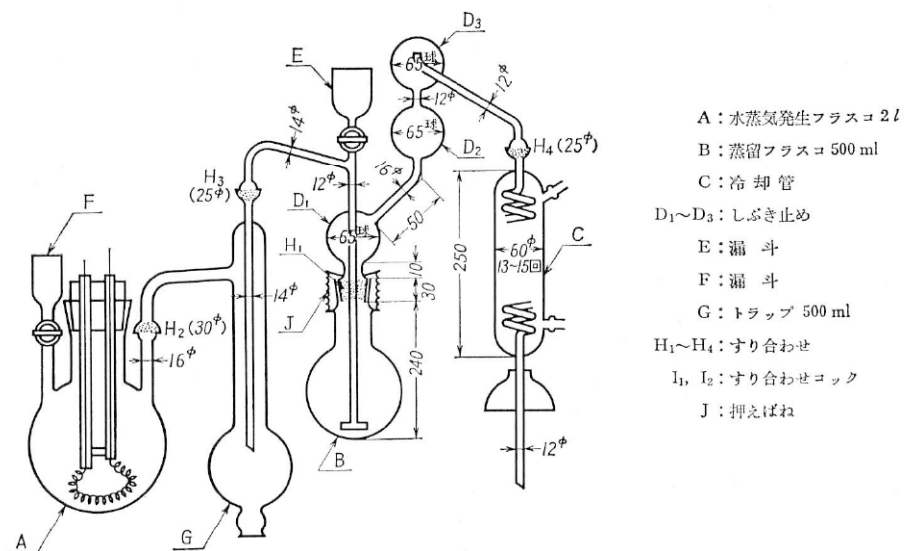
- 1) 蒸留装置 (11 図参照)
- 2) 分光光度計または光電光度計

###### c) 試薬

- 1) 水酸化ナトリウム溶液 (4%) : 水酸化ナトリウム (NaOH) 40g をアンモニウムを含まない水 (以下この項では単に水と記す) に溶かし 1l とする。
- 2) ほう酸溶液 : ほう酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 2.0g を水に溶かし、1,000ml にうすめる。
- 3) 四ほう酸ナトリウム緩衝溶液 : 四ほう酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 9.54g を水で溶かし、水酸化ナトリウム (4%) 溶液で pH を 9.5 に調節し、水で 1l にうすめる。
- 4) ネスラー試薬 : よう化カリウム 10g を水約 20ml に溶かし、これに塩化第二水銀溶液



- A : 水蒸気発生フラスコ 1 l
- B : 蒸留フラスコ 750 ml
- C : 冷却管
- D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> : しぶき止め
- E : 漏斗
- G<sub>1</sub>~G<sub>5</sub> : すり合わせ
- H<sub>1</sub>~H<sub>3</sub> : 押えばね
- I : ゴムせん
- J : ガラス管(全長約1m)



- A : 水蒸気発生フラスコ 2 l
- B : 蒸留フラスコ 500 ml
- C : 冷却管
- D<sub>1</sub>~D<sub>3</sub> : しぶき止め
- E : 漏斗
- F : 漏斗
- G : トラップ 500 ml
- H<sub>1</sub>~H<sub>4</sub> : すり合わせ
- I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> : すり合わせコック
- J : 押えばね

第 11 図 アンモニアの蒸留装置の一例 (JIS K 0102-1571, P.38 より引用) 単位 mm

(飽和)を赤色のよう化第二水銀の沈殿が生ずるまで徐々に加え、よくかき混ぜ、生成した沈殿が溶けなくなるまで加える。

ついで水酸化ナトリウム溶液（水酸化ナトリウム 36g を水に溶かして 100ml としたもの）80ml を加えて水で 200ml とし、さらに塩化第二水銀溶液 1ml を加え、よくかき混ぜて一夜暗所に放置する。放置後、上澄み液を遠心分離して用いる。

- 5) アンモニウム標準溶液-I (1 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/ml) : 硫酸デシケーター中で一夜間放置した塩化アンモニウム (NH<sub>4</sub>Cl) 2.97g を、水に溶かし、正しく 1,000ml とする。
- 6) アンモニウム標準溶液-II (0.01mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/ml) : アンモニウム標準溶液-I を正しく水で 100倍にうすめる。使用のつど調製する。
- 7) N/40 硫酸標準溶液 : 4.10.1 b.2) の N/10 硫酸標準溶液を水で正しく 4 倍にうすめる。
- 8) メチルレッド混合指示薬 (pH 4.8) : 4.10.1 b.4) に同じ。

#### d) 操作

- 1) 採取直後の試料または 2.5.4 で処理した試料を用いるが、もし採水時に変質予防のため酸を加えてある時は、分析を行なう前に水酸化ナトリウム溶液で中和しなければならぬ。使用するガラス器具はすべてアンモニウムイオンを含まない水（以下この項では単に水と記す）でよく洗ってから用いる。
- 2) 蒸留装置の洗浄は、留出液がネスラー試薬で反応が全くなくなるまで水で蒸留する。
- 3) アンモニウムイオンが 1 mg 以下になるように試料の一定量をビーカー (500ml) にとり、水で約 500ml とする。
- 4) 四ほう酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 9.5) 25ml を加え、もし必要ならば水酸化ナトリウム溶液 (4%) で pH を 9.5 に調節する。
- 5) 直ちに検水を蒸留フラスコに移し入れ、6~10ml/min. の速さで水蒸気蒸留を行なう。留出液はあらかじめほう酸溶液 50.0ml を正確に入れてあるメスフラスコ (500ml) に捕集する。
- 6) 約 250ml を蒸留したのち、水で定容とする。
- 7) ネスラー法
  - i) アンモニウムイオンが 0.1mg 以下になるように定容とした溶液の一定量を共せん付比色管 (100ml) に正しく分取し、水で 50.0ml とする。
  - ii) アンモニウム標準溶液-II よりアンモニウムイオン 0~2 ppm になるように共せん付比色管 (100ml) に段階的にとり、5ml のほう酸溶液を加えたのち、水で 50.0ml にする。
  - iii) 検水および標準溶液系列にネスラー試薬 10ml を加えて振り混ぜ、10~30 分間放置する。
  - iv) 検水および標準溶液系列を、10mm セルに移し空試験液を対照とし、420nm 付近で吸光度を測定する。
  - v) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより分取した検水中のアンモニウムイオン濃度を求める。
  - vi) 次式によって検水中のアンモニウムイオン濃度 (ppm) を算出する。

$$\text{アンモニウムイオン濃度 (ppm)} = \frac{1000}{V} \times \frac{500}{v} \times a$$

ここに  $a$  : 分取した検水中のアンモニウム濃度 (mg)  
 $v$  : 分取量 (mL)  
 $V$  : 検水量 (mL)

#### 8) 滴定法

- i) 6) で定容とした溶液の一定量を取り、メチルレッド混合指示薬 3 滴を加え、硫酸標準溶液で滴定する。
- ii) 検水と同濃度のほう酸を含んだ空試験液について同じ操作を行なう。
- iii) アンモニウムイオン濃度 (ppm) を次式によって算出する。

$$\text{アンモニウムイオン濃度 (ppm)} = 0.45 \times f \times (A_1 - A_2) \times \frac{1000}{V} \times \frac{500}{v}$$

ここに  $A_1$  : N/40 硫酸標準溶液滴定量 (mL)  
 $A_2$  : 空試験における N/40 硫酸標準溶液滴定量 (mL)  
 $f$  : N/40 硫酸標準溶液のファクター  
 $v$  : 分取量 (mL)  
 $V$  : 蒸留に用いた検水量 (mL)

- 9) 測定値の表示は 1ppm 未満は小数点以下 2 桁まで、1ppm 以上は有効数字 2 桁とする。

#### e) 妨害

ネスラー法の場合はカルシウム、マグネシウム、鉄、硫化物は妨害する。これらのうち金属の妨害は蒸留によって除くことができる。また硫化物の妨害は蒸留フラスコ中に炭酸鉛を加えて沈殿させることによって除くことができる。ある種の有機化合物はアンモニウムイオンとともに留出し、ネスラー試薬により発色するので、硫酸による滴定法を用いるのがよい。

### 4. 14. 2 直接法

#### a) 要旨

本法は酒石酸カリウムナトリウム溶液を加えて検水中の妨害物質の影響をおさえ、直接ネスラー試薬を検水に加えてアンモニウムイオンと作用させ、生成した赤かっ色の錯塩を比色する。

#### b) 装置・器具

- 1) ガラス共せん付比色管 (50mL)
- 2) 光電分光光度計または光電光度計

#### c) 試薬

- 1) ネスラー試薬 : 4. 14. 1 c. 4) 参照
- 2) 酒石酸カリウムナトリウム溶液 (ロッシェル塩) (50%) : 酒石酸カリウムナトリウム ( $C_4H_4O_6 \cdot KNa \cdot 4H_2O$ ) 50g を水に溶かして 100mL とする。この溶液をろ過したのち、ネスラー試薬 5mL を加え、着色びんに入れ、2~3 日放置後、上澄み液を用いる。
- 3) アンモニウムイオン標準溶液 : 4. 14. 1 c. 5), 6) 参照

#### d) 操作

- 1) 採取直後の試料または 2. 5. 4 で処理した試料 50.0mL を共せん付比色管 (50mL) にとる。
- 2) ロッシェル塩溶液 1~2 滴を加え、よく振り混ぜる。
- 3) ネスラー試薬 1mL を加えてよく振り混ぜ、10 分間放置する。
- 4) 吸収セルに移し、空試験液を対照とし、420nm 付近における吸光度を測定する。

- 5) 別にアンモニウムイオン標準溶液-II 0~10ml を用い、同様に操作して検量線を作成し、検量線から検水中のアンモニウムイオン濃度を算出する。

#### 4. 15 亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ )

亜硝酸塩は酸素の存在下では不安定で、普通大気と接する天然水中にはほとんど検出されないか、検出されてもきわめて微量である。水中に亜硝酸イオンが検出されることは、有機的汚染の一つの指標となる。

##### 4. 15. 1 ジアゾ化法

###### a) 要 旨

亜硝酸イオンの定量は試料採取直後に行なう。採取直後に定量の行なえない場合は、クロロホルムを添加し、低温で保存し、できるだけ早く定量する。検水に酢酸アニリンを加えてジアゾ化し、 $\alpha$ -ナフチルアミンによって生ずるアゾ化合物の赤色の吸光度を波長520nm 付近で測定する。

###### b) 装 置

分光光度計または光電光度計

###### c) 試 薬

- 1) 酢酸 (2 + 5)
- 2) 酢酸アニリン溶液：アニリン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) 3ml に酢酸 3ml を加え、水で 100ml にする。1 週間ごとに更新する。
- 3)  $\alpha$ -ナフチルアミン溶液： $\alpha$ -ナフチルアミン ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ ) 2g を酢酸 29ml にとかし、水で 100ml にする。1 週間ごとに更新する。
- 4) 亜硝酸イオン標準溶液-I (1mg  $\text{NO}_2^-/\text{ml}$ )：105~110°C で約 4 時間乾燥した亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ ) 1.50g を水にとかし、正しく 1,000ml とする。
- 5) 亜硝酸イオン標準溶液-II (0.01mg  $\text{NO}_2^-/\text{ml}$ )：標準溶液-I 10.00ml を水で希釈し、正しく 1,000ml とする。使用のつど調製する。

###### d) 操 作

- 1) 採取直後の試料または 2.5.1 の方法で処理した試料から、検水 20ml を共せん比色管 (50ml) に分取する。
- 2) 亜硝酸標準溶液-II より 0~1ppm になるように段階的に共せん比色管 (50ml) にとり、水で 20.0ml にうすめる。
- 3) 検水および標準溶液系列にそれぞれ酢酸 (2 + 5) 2ml と酢酸アニリン溶液 2ml を加えて振り混ぜ、10~15分間放置する。
- 4)  $\alpha$ -ナフチルアミン溶液 1ml を加えて振り混ぜたのち、30分間放置して発色を完成させる。
- 5) 10mm セルに移し、520nm 付近で吸光度を測定する。
- 6) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより検水中の亜硝酸イオン濃度 (ppm) を求める。
- 7) 測定値の表示は小数点以下 2 桁までとする。

###### e) 妨 害

この方法はいおうイオン、亜硫酸イオン、銅イオン (II) は 5ppm、第二鉄イオン 1ppm 以

上が妨害するがふっ化カリウムの添加で抑制できる。

#### 4. 16 硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ )

硝酸イオンは水中に存在する窒素の中ではもっとも普遍的なものである。すなわち、有機性窒素の酸化的分解の最終的生成物である。硝酸イオンの天然における起源は、バクテリアによる空気中の窒素の酸化に起因するか、または土壌中の有機物の分解による。土壌中の肥料が水の中に直接加えられる可能性もある。硝酸イオンの濃度範囲は数十分の1から数百 ppm と巾が広いが、汚染されていない水が 10ppm を越えることはまれである。硝酸イオンと塩素イオンは人間と動物の廃棄物の主成分であり、両者とも異常に高い濃度を示す時は汚染を意味する。

##### 4. 16. 1 吸光光度法 (ミドルトン法)

###### a) 要旨

この方法は検水をアンモニア性の pH 10.2~11.2 の間で、マンガンイオンを触媒として、亜鉛末を用いて還元する。この還元は定量的に行なわれる。これに改良 Griess 試薬を加え、pH 4 付近でスルファニル酸でジアゾ化合物を作り、 $\alpha$ -ナフトールでアゾ化合物として生じたオレンジ色を比色する方法である。定量範囲は 0.01~4ppm である。

###### b) 器具

- 1) 分光光度計または光電光度計
- 2) 振盪機
- 3) 比色管
- 4) 共せん付三角フラスコ (100ml)

###### c) 試薬

- 1) アンモニア水
- 2) 硫酸マンガン溶液：硫酸マンガン ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 1g を酢酸 (1+9) 100ml に溶かす。
- 3) 亜鉛末：200メッシュの特級品
- 4) 改良 Griess 試薬：0.1g のスルファニル酸 ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) に少量の水を加え、加温して溶かし、これを  $\alpha$ -ナフトール ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ ) 0.08g を酢酸に溶かしたものに加える。このとき、白色の析出物が生ずることがあるが、すぐに水で総量が 100ml になるようにうすめると溶ける。これをかっ色ガラスびんに保存する。保存期間は約 1 週間である。
- 5) 硝酸イオン標準溶液-I (1mg  $\text{NO}_3^-/\text{ml}$ )：硝酸カリウム ( $\text{KNO}_3$ ) を 105~110°C で約 2 時間乾燥し、デシケーター中で放冷したもの 1.65g を正確にはかりとり、水にとかし、メスフラスコ (1,000ml) に移し入れ、水で定容とする。
- 6) 硝酸イオン標準溶液-II (0.01mg  $\text{NO}_3^-/\text{ml}$ )：硝酸イオン標準溶液-I を水で正しく 100 倍にうすめる。

###### d) 操作

- 1) 2.5.1 で処理した試料から、検水 50ml を共せん付三角フラスコ (100ml) にとる。
- 2) 硝酸イオン標準溶液-II より硝酸イオン 0~4 ppm になるように共せん付三角フラスコ (100ml) に段階的にとり、水で 50.0ml にうすめる。



- 3) 検水および標準溶液系列にアンモニア水 2ml と硫酸マンガン溶液 1ml を加える (pH 10.6位になる)。
- 4) 亜鉛末約 0.2g を加え密せんし、振とう機で 5 分間激しく振り混ぜる。
- 5) ガラスろ過器でろ過し、ろ液の 10.0ml を比色管にとり、改良 Griess 試薬 2.5ml を加え (pH 4 位になる)、よく振り混ぜる。
- 6) 30 分間放置後 10mm セルに移し、光電光度計で 476nm 付近で吸光度を測定する。
- 7) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより検水中の硝酸イオン濃度 (ppm) を求める。亜硝酸イオンも含まれるので補正を行なう。
- 8) 硝酸イオンの含有量は次式により算出する。

$$\text{硝酸イオン (NO}_3\text{) ppm} = a - (b \times 1.35)$$

ここに a : 試料中の硝酸イオン濃度 (ppm)

b : 4.15.1 d. で求めた亜硝酸イオン濃度 (ppm)

- 9) 測定値の表示は 1ppm 未満は小数点以下 2 桁まで、1ppm 以上は有効数字 2 桁とする。

#### e) 妨害

この方法の妨害元素は、第二鉄イオン、コバルト (II) イオン、ニッケルイオンなどで、このほか多量のカルシウムイオン、マグネシウムイオン、けい酸イオンなどは負の影響がある。この方法では硝酸イオンから亜硝酸イオンへの還元が定量的に行なわれるので、共存する亜硝酸イオンを分解または酸化の前処理は必要ない。

### 4. 17 塩素イオン (Cl<sup>-</sup>)

天然に存在する塩化物の大部分は非常に可溶性である。天然水中の塩素イオン濃度は 1 ppm 以下から数千 ppm 以上まで非常に広範である。工場排水、都市下水は河川水、地下水の塩素イオン濃度を増加させる。人間および動物の排泄物は塩素イオンおよび窒素性物質が多いため、両者が同時に高い異常値を示す時は、これらに基づく汚染の可能性を指示する。また地下水への海水の侵入も塩素イオン濃度の異常をもたらす。

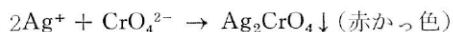
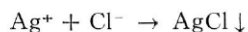
塩素イオンの高濃度は水に塩味を与えるが、その感知は人によりかなりの差がある。塩素イオンは 1,000ppm でも生理学的に無害であるが、厚生省令による水質基準では 200ppm 以下と規定している。高い塩素イオン濃度はパイプ、ボイラーなどを腐食させ、作物に害を与える。

塩素イオンの分析法は含有量によって、多い場合は硝酸銀滴定法を、少ない場合は硝酸第二水銀滴定法またはチオンアン酸第二水銀比色法を用いる。

#### 4. 17. 1 硝酸銀滴定法 (Mohr法)

##### a) 要旨

この方法は 10ppm 以上の塩素イオンを含む試料に適用する。検水に指示薬としてクロム酸カリウム溶液を加え、硝酸銀標準溶液で滴定し、クロム酸銀の赤かっ色沈殿の生成で終点を判定する。本法の化学反応はつぎの通りである。



なお、塩素イオン量 200ppm 以下の試料は N/50、200ppm 以上の試料は N/10 硝酸銀標準溶液を用いるとよい。精度は平均値 27.4ppm のテスト試料で  $\pm 1.2$ ppm 程度である。

##### b) 試薬

- 1) クロム酸カリウム溶液 (10%)
- 2) 塩素イオン標準溶液 (1mg Cl<sup>-</sup>/ml) : 塩化ナトリウム (NaCl 標準試薬) を 500~650°C に 40~50 分間保ち, 硫酸デンケーター中で放冷したもの 1.648g を水にとかし, 正しく 1,000ml とする.
- 3) N/10 硝酸銀標準溶液 : 硝酸銀 (AgNO<sub>3</sub>) 17g を水に溶かし, 正しく 1,000ml とする. かつびんに保存する. この標準溶液の標定はつぎによる.  
塩素イオン標準溶液 25.0ml をビーカーにとり, クロム酸カリウム溶液 (10%) を 1~2 滴加え, よく振り混ぜながら N/10 硝酸銀標準溶液でわずかに赤かつ色を呈するまで滴定する. 次式により N/10 硝酸銀標準溶液のファクターを算出する.

$$f = \frac{25}{a}$$

ここに  $f$  : N/10 硝酸銀標準溶液のファクター

$a$  : " 滴定量 (ml)

- 4) N/50 硝酸銀標準溶液 : N/10 硝酸銀標準溶液 100ml を水で正確に 5 倍にうすめる. かつびんに保存する.

#### c) 操作

- 1) 2.5.1 で処理した試料 50.0ml を磁製蒸発皿に分取する.
- 2) クロム酸カリウム溶液 (10%) 1~2 滴を加える.
- 3) N/50 硝酸銀標準溶液で滴定する<sup>注5)</sup>. 終点はわずかに赤かつ色を呈した点とする.
- 4) 水 50.0ml を用い, 同様に操作して空試験を行ない, 結果を補正する.
- 5) 次式によって試料中の塩素イオン濃度を算出する.

$$\text{塩素イオン濃度 (ppm)} = 0.709 \times f \times (A_1 - A_2) \times \frac{1000}{V}$$

ここに  $f$  : N/50 硝酸銀溶液のファクター

$A_1$  : " 滴定量 (ml)

$A_2$  : 空試験値 (ml)

$V$  : 検水量 (ml)

- 6) 測定値の表示は, 100ppm 未満は小数点以下 1 桁まで, 100ppm 以上は有効数字 4 桁とする.

#### d) 妨害

- 1) 臭素イオン, よう素イオンは含量で滴定される.
- 2) りん酸イオン, いおうイオン, シアンイオンは妨害する. シアンイオンはドラフト内で試料を酸性にし, 煮沸して除去できる.
- 3) 亜硫酸イオンの妨害は過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) で酸化して除去する.

### 4. 17. 2 硝酸第二水銀滴定法

#### a) 要旨

塩素イオン濃度 0.1ppm 以上に適用する. 検水の pH を 3.0~3.6 に調節し, 硝酸第二水銀標準溶液で滴定する. 指示薬として加えたジフェニルカルバゾンと, 過剰の水銀イオンの反応

注 5) 滴定時の pH 範囲は 7.0~10.5 に保つ必要がある. 試料が酸性の場合, 生成するクロム酸銀が溶解して終点が不明瞭になるので, 炭酸カルシウムまたは重炭酸ナトリウムを加えて中和する.

で生ずる青紫色の着色で終点を判定する。精度は平均値 26.2ppm のテスト試料で ±0.9ppm 程度である。

b) 試薬

- 1) 硝酸 (0.05N) : 硝酸 3ml を水で 1l にする。
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (0.05N) : 水酸化ナトリウム (NaOH) 2g を水にとかし, 1l とする。
- 3) 塩素イオン標準溶液 (1mg/ml) : 4.17.1 b. 2) に同じ。
- 4) 硝酸第二水銀標準溶液 (0.5mg Cl<sup>-</sup>/ml) : 硝酸第二水銀 [Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O] 2.416g を硝酸 (1+100) に溶かし, 水で正確に 1,000ml とする。この標準溶液の標定はつぎによる。

塩素イオン標準溶液 10.0ml をビーカー (300ml) にとり, 水で約 100ml にうすめる。混合指示薬 5 滴を加え, よく振り混ぜながら溶液の色が青色から青紫色になるまで硝酸第二水銀標準溶液で滴定する。次式によってファクターを算出する。

$$\text{硝酸第二水銀標準溶液ファクター} = \frac{20}{v}$$

ここで  $v$  : 硝酸第二水銀標準溶液滴定量 (ml)

- 5) 混合指示薬 : ジフェニルカルバゾン (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>) 0.50g と, ブロムフェノールブルー (C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>4</sub>S) 0.05g をエチルアルコール 100ml にとかし, かつ色びんで保存する。保存期間は 6 カ月である。

c) 操作

- 1) 2.5.1 で処理した試料 100ml をビーカー (300ml) に分取する。
- 2) 混合指示薬 4 滴を加える。
- 3) 検水が青色, 青紫色, 赤色のときは黄色になるまで硝酸 (0.05N) を滴加し, さらに過剰に 1ml 加える。黄色, だいだい色のときは青紫色になるまで水酸化ナトリウム溶液 (0.05N) を滴加し, ついで黄色になるまで硝酸 (0.05N) を加え, 過剰に 1ml 加える。
- 4) 硝酸第二水銀標準溶液で滴定し, 青紫色になった点を終点とする。
- 5) 水 100ml で同様に操作し, 空試験を行なう。
- 6) 次式によって試料中の塩素イオン濃度 (ppm) を算出する。

$$\text{塩素イオン濃度 (ppm)} = 0.5 \times f \times (A_1 - A_2) \times \frac{1000}{V}$$

ここで  $f$  : 硝酸第二水銀標準溶液のファクター

$A_1$  : " 滴定量 (ml)

$A_2$  : 空試験値 (ml)

$V$  : 試料採取量

d) 妨害

- 1) 臭素イオン, よう素イオンは含量で滴定される。
- 2) クロム酸イオン, 第二鉄イオンの 10ppm 以上は妨害するが, ヒドロキノンで還元すれば妨害しない。
- 3) 亜硫酸イオンの 10ppm 以上は妨害するが, 過酸化水素で酸化して妨害を除去できる。
- 4) 滴定時の pH が 3.0 以下の時は正の誤差, 3.6 以上の時は負の誤差を与える。

#### 4. 17. 3 吸光光度法 (チオシアン酸第二水銀法)

##### a) 要 旨

塩素イオン 10ppm 以下の試料に適用する。検水にチオシアン酸第二水銀と硫酸第二鉄アンモニウムを加えて、塩素イオンによって遊離したチオシアン酸イオンが第二鉄イオンと作用して生じただい色を、波長 460nm 付近で吸光度を測定する。

##### b) 装 置

分光光度計または光電光度計

##### c) 試 薬

- 1) 硫酸第二鉄アンモニウム溶液：硫酸第二鉄アンモニウム $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$  60g を、硝酸 355ml を水でうすめて室温まで冷却し、水で 1l としたものに溶かす。濁りがあればろ過し、かっ色びんに保存する。
- 2) チオシアン酸第二水銀アルコール溶液 (0.3%)：チオシアン酸第二水銀 $[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$  1.5g をエチルアルコール (95%) 500ml に溶かし、かっ色びんに保存する。
- 3) 塩素イオン標準溶液 I' (0.5mg  $\text{Cl}^-/\text{ml}$ )：4. 17. 1 b. 2) の塩素イオン標準溶液を水で正確に 2 倍にうすめる。
- 4) 塩素イオン標準溶液-II (0.05mg  $\text{Cl}^-/\text{ml}$ )：塩素イオン標準溶液-I' を水で正確に 10 倍にうすめる。

##### d) 操 作

- 1) 2. 5. 1 で処理した試料 20ml を共せん付比色管 (50ml) に分取する。
- 2) 塩素標準溶液-II により塩素イオン 0~10ppm になるように共せん付比色管(150ml) に段階的にとり、水で 20.0ml にうすめる。
- 3) 検水および標準溶液系列にチオシアン酸第二水銀アルコール溶液と硫酸第二鉄アンモニウム溶液の各 2ml を正確に加え、よく振り混ぜる。
- 4) 15分間放置し、完全に発色させる。
- 5) 10mm セルに移し、波長 460nm 付近で空試験液を対照として吸光度を測定する。
- 6) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中の塩素イオン量を求める。
- 7) 測定値の表示は小数点以下 1 桁までとする。

##### e) 妨 害

- 1) 臭素イオン、よう素イオン、シアンイオンは妨害する。
- 2) チオ硫酸イオン、いおうイオン、亜硝酸イオンも妨害するが、あらかじめ過酸化水素水を加えて酸化しておけば妨害しない。

#### 4. 18 硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

硫酸イオンはほとんどの堆積岩から溶出する。硫化鉄は酸化されると硫酸になるため、硫化鉱床からの水は大量の硫酸イオンを含む。温泉、鉱泉および火山も大量に硫酸イオンを供給する。また多くの工場排水も大量の硫酸イオンを含む。天然水の硫酸イオン濃度は数 ppm から数千 ppm まで存在する。

硫酸イオンは還元状態では硫酸還元バクテリアの作用で還元され、硫化水素になるため減少する。一般に深い被圧地下水は硫酸イオンが少ない。

#### 4. 18. 1 吸光光度法 (クロム酸バリウム-酸懸濁法)

#### a) 要旨

試料にクロム酸バリウムの酸懸濁液を加えて硫酸バリウムを沈殿させ、つぎにカルシウムを含むアンモニア水とエチルアルコールを加え、過剰のクロム酸バリウムを沈殿させる。沈殿を遠心分離し、硫酸イオンと置換したクロム酸イオンを定量する。20ppm以上の時は上澄み液を直接 370nm 付近で吸光度を測定し、20ppm以下の時は沈殿を分離し、ろ液にジフェニルカルバジッドを加え発色させ、540nm 付近で吸光度を測定し、硫酸イオンを定量する。定量範囲は 0.3~50ppm で、精度は±5%である。

#### b) 装置

- 1) 遠心分離器
- 2) 分光光度計または光電光度計

#### c) 試薬

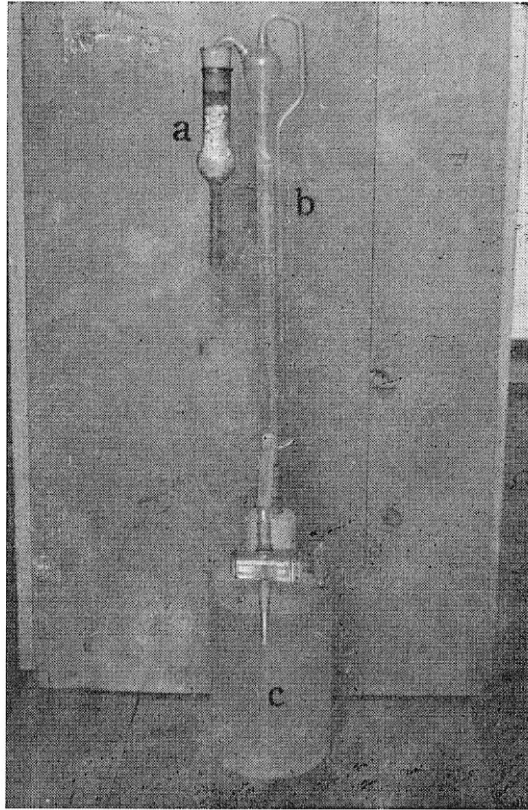
- 1) クロム酸バリウム-酸懸濁液：精製したクロム酸バリウム ( $\text{BaCrO}_4$ ) 2.5g を酢酸 (1N) 100ml (酢酸 6ml を水で 100ml とする) と N/50 塩酸 100ml (塩酸 0.17ml を水で 100ml とする) の混合溶液 200ml に加え、よく振り混ぜて懸濁液を作り、ポリエチレンびんに保存する。
- 2) カルシウムを含むアンモニア水：塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 1.85g を蒸留して精製したアンモニア水 (6N) 500ml に溶かす (1mg  $\text{Ca}^{2+}$ /ml)。ポリエチレンびんに密せし、12図のように保存する。
- 3) 硫酸イオン標準溶液-I (1mg  $\text{SO}_4^{2-}$ /ml)：硫酸カリウム ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) を電気炉で低温から徐々に温度を上げて 800°C にし、恒量になるまで加熱する。デシケター中で放冷後その 1.815g をはかりとり、水に溶解して正確に 1,000ml とする。
- 4) 硫酸イオン標準溶液-II (0.01mg  $\text{SO}_4^{2-}$ /ml)：標準溶液-I を水で 100 倍にうすめる。
- 5) ジフェニルカルバジッド溶液：ジフェニルカルバジッド  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH})_2]_2\text{CO}$  1g をエチルアルコール (95%) 100ml にとかし、安定剤として塩酸 (1N) 1ml を加える。かっ色びんに保存するが、保存期間は 2 週間である。
- 6) 塩酸 (1+1)

#### 備考 クロム酸バリウムの精製法

クロム酸バリウム ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) 8g を水約 800ml にとかし、70~80°C に加温する。これに温塩化バリウム (10%) 溶液を上澄み液の黄色がほとんどなくなるまで徐々に滴加し、クロム酸バリウムの沈殿を作る。この沈殿を温水 500ml で 2~3 回デカンテーションで洗浄したのち、冷水で 2~3 回遠心分離して洗浄する。つぎにこの沈殿に塩酸 (1+5) 100ml を加え、加温して溶解する (不溶性物質があればろ過する)。これに水を加えて 700ml とし、70~80°C に加温してアンモニア水 (2N) 約 110ml をプロムチモールブルーの変色点まで徐々に加え (母液の 1 部で試験する)、クロム酸バリウムを再沈殿させる。この沈殿を前記と同様に操作してよく洗浄する。これを 105~110°C に約 1 時間乾燥してから、メノー乳鉢で細粉し、広口試薬びんに入れて保存する。

#### d) 操作 (一般法)

- 1) 2.5.1 で処理した試料 5ml を沈殿管 (容量 15ml) にとる。
- 2) 硫酸標準液-II より、硫酸イオン 0~50ppm になるように段階的に沈殿管にとり、水で 5.0ml とする。
- 3) 検水および標準溶液系列によく振り混ぜて均一にしたクロム酸バリウム-酸懸濁液 2.0



a. ソーダ石灰    b. 5.0mlの自動ビュurette    c. 500mlポリエチレンびん

第 12 図    カルシウムを含むアンモニア水用の  
自動ビュurette

- ml を加えて振り混ぜる。
- 4) 2～3分放置後，カルシウムを含むアンモニア水 0.5ml を加え，振り混ぜる。
  - 5) エチルアルコール（95%）5.0ml を加え，約1分間振り混ぜる。
  - 6) 約10分間放置後，遠心分離器にかけ，遠心分離する。
  - 7) 硫酸イオン 20ppm 以上の時は，上澄み液を 10mm セルに移し，波長 370nm 付近で，空試験液を対照として吸光度を測定する。
  - 8) 標準溶液系列より検量線を作成し，これより試料中の硫酸イオン濃度（ppm）を求める。
  - 9) 硫酸イオン 10ppm 未満のときは，上澄み液をガラスろ過器で吸引ろ過する。
  - 10) ろ液にジフェニルカルバジッド溶液 1.0ml と塩酸（1+1）0.7ml を加え，かき混ぜて発色させる。
  - 11) 5分間放置後，10mm セルに移し，波長 540nm 付近で水を対照として吸光度を測定する。

12) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中の硫酸イオン濃度 (ppm) を求める。

13) 測定値は 100ppm 未満は小数点以下 1 桁まで、100ppm 以上は有効数字 3 桁とする。

e) 操 作 (簡便法)

- 1) 2.5.1 で処理した試料 10.0ml を共せん付比色管 (50ml) に分取する。
- 2) クロム酸バリウム-酸懸濁液 4.0ml を加え、よく振り混ぜる。
- 3) 2~3 分放置後、カルシウムを含むアンモニア水 1.0ml を加え振り混ぜる。
- 4) エチルアルコール (95%) 10.0ml を加え、約 1 分間振り混ぜる。
- 5) 約 10 分間放置後 5 種 C の乾燥ろ紙または 5 種 B の乾燥ろ紙 2 枚を用い、別の比色管にろ過する。
- 6) ろ液ははじめの 5ml を捨て、残りのろ液を 10mm セルに移し、波長 370nm 付近で空試験液を対照として吸光度を測定する。
- 7) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中の硫酸イオン濃度 (ppm) を求める。
- 8) 硫酸イオン 10ppm 未満の試料については、ろ液 10.0ml を用い、一般法に準じてジフェニルカルバジッド法で定量する。

f) 妨 害

- 1) 硝酸イオン、炭酸イオン、重炭酸イオンは 50ppm 以上共存する時は妨害する。炭酸イオン、重炭酸イオンは希塩酸で pH を 4.8 とし、煮沸して追い出す。
- 2) リン酸イオンは  $\text{PO}_4^{3-}$  として 1ppm でも吸光度で約 0.07 の正誤差を与える。リン酸イオンを含む場合は、試料 5ml に塩化カルシウム溶液 (0.2N) 1ml、および水酸化ナトリウム溶液 (0.24N) と炭酸ナトリウム溶液 (0.24N) の等量混合液 1ml を加え、10 分間遠心分離し、上澄み液を塩酸で中和したのち、水浴中で 10 分間加熱し、炭酸ガスを除去する。冷却後、10ml にうすめ、5ml をとって分析試料とする。

#### 4. 19 ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ )

ナトリウム塩は非常に可溶性で、岩石、土壌から溶出して天然水の主成分になる。ナトリウムイオンは土壌コロイドへの吸着力が弱いので、地下水と土壌のイオン交換で放出されやすく、地下水は流動するに従ってナトリウムイオンを増加する。工場排水、都市下水、温泉水、海水などの混入はナトリウムイオンを増加させる。(カルシウムイオン) + (マグネシウムイオン) に対するナトリウムイオンの比が高い水は土壌コロイドの分散や、透水性の減少などを引き起し、土壌構造に有害である。

かんがい用水におけるナトリウム障害の指標としてナトリウム吸着比 (SAR) <sup>注6)</sup> が用いられる。分析法としては原子吸光法と蛍光法があるが直線性と再現性で原子吸光法がすぐれており、原子吸光法のみを記載する。

##### 4. 19. 1 原子吸光法

a) 要 旨

$$\text{注6) } \text{SAR} = \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{2}}} \quad (\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} \text{ の単位は epm})$$

検水を直接原子吸光法で定量する。精度は平均値 25.53ppm に対して±0.516ppm 程度である。

b) 装置

原子吸光光度計（空気-アセチレン使用）

c) 試薬

- 1) ナトリウムイオン標準溶液 (1 mg Na<sup>+</sup>/ml) : 塩化ナトリウム (NaCl, 標準試薬) を500～650°C に 40～50 分間保ち, 硫酸デシケーター中で放冷したもの 2.542g を水に溶かし, 正しく 1,000ml とする。

d) 操作

- 1) ナトリウムイオン標準溶液よりナトリウムイオン 0～60ppm の標準溶液系列を準備する。
- 2) 2.5.1 で処理した試料および標準溶液系列を波長 588.8nm で, ナトリウム中空陰極ランプを用いた原子吸光光度計に吸引させ吸光度を測定する。
- 3) 標準溶液系列より検量線を作成し, これより検水中のナトリウムイオン濃度 (ppm) を求める。検量線は測定のとど作成する。
- 4) ナトリウムイオン濃度が 6ppm 未満のときは, ナトリウムイオン標準溶液よりナトリウムイオン 0～6ppm の標準溶液系列を準備して同様の操作を行なう。またナトリウムイオン濃度が 60ppm 以上のときは, 検水が 60ppm 以下になるように適当にうすめる。ただし海水の場合は 50～100 倍にうすめ, 330nm 付近で吸光度を測定する。
- 5) 測定値の表示は, 100ppm 未満は小数点以下 1 桁まで, 100ppm 以上は有効数字 3 桁とする。

e) 妨害

この方法では妨害する成分はない。

#### 4. 20 カリウムイオン (K<sup>+</sup>)

カリウムは地殻中にかなり多く存在するが, 天然水中にはごくわずかしが含まれない。カリウムは溶けにくい形で岩石中に存在し, また水に溶けても再び固相に固定されやすい。カリウムは肥料として重要であり, この方面からの供給も軽視できない。

分析法としては原子吸光法と蛍光法があるが, 直線性・再現性で原子吸光法がすぐれており, 原子吸光法のみを記載する。

##### 4. 20. 1 原子吸光法

a) 要旨

検水を直接原子吸光法で定量する。精度は平均値 0.8ppm に対し±0.011ppm, 4.8ppm に対し±0.726ppm 程度である。

b) 装置

原子吸光光度計（空気-アセチレン使用）

c) 試薬

- 1) カリウムイオン標準溶液 (0.1mg K<sup>+</sup>/ml) : 塩化カリウム (KCl) を500～650°C に 40～50 分間保ち, 硫酸デシケーター中で放冷したもの 1.907g を水に溶かし, 正しく 1,000 ml とする。



d) 操作

- 1) カリウムイオン標準溶液よりカリウムイオン 0~10ppm の標準溶液系列を準備する。
- 2) 2.5.1 で処理した試料および標準溶液系列を波長 766.5nm, カリウム中空陰極ランプを用いた原子吸光光度計に吸引させ、吸光度を測定する。
- 3) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより検水中のカリウムイオン濃度 (ppm) を求める。検量線は測定のとど作成する。
- 4) カリウムイオン濃度が 10ppm 以上のときは、検水を 10ppm 以下になるように適当にうすめる。海水の場合は約 10 倍にうすめ、404nm 付近で吸光度を測定する。
- 5) 測定値の表示は 100ppm 未満は小数点以下 1 桁で、100ppm 以上は有効数字 3 桁とする。

e) 妨害

ナトリウムイオンが妨害するが、還元炎を使用し、透過光も炎の下部を通過させることによってこの妨害を減少させることができる。この方法による妨害例をつぎに示す。

K <sup>+</sup> ppm	Na <sup>+</sup> ppm	K <sup>+</sup> 測定値 ppm
1.00	0	1.00
1.00	100	1.03
1.00	500	1.05
1.00	1,000	1.07

なお精度を高めるためには大過剰のナトリウムイオンを添加し、ナトリウムイオンの影響を一定にするとよい。

#### 4. 21 カルシウムイオン (Ca<sup>2+</sup>)

カルシウムイオンは天然水では重要な主成分であり、ほとんどすべての岩石から溶出される。石灰岩やドロマイト鉱床からの水はカルシウムイオンが多く含まれ、花こう岩やけい砂地帯からの水では少ない。

##### 4. 21. 1 EDTA 滴定法

a) 要旨

検水の pH を 13 以上としてマグネシウムイオンを沈殿させ、シアン化カリウム、トリエタノールアミンで共存重金属を抑制し、NN 指示薬を加え M/100 EDTA 標準溶液で滴定する。

b) 試薬

- 1) 水酸化カリウム溶液：水酸化カリウム (KOH) 250g を水 500ml に溶かす。
- 2) シアン化カリウム溶液 (5%)
- 3) 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液 (pH 10)：塩化アンモニウム (NH<sub>4</sub>Cl) 67.5g をアンモニア水 570ml にとかし、水で 1l とする。
- 4) トリエタノールアミン (1+3)
- 5) M/100 亜鉛標準溶液 (M/100 EDTA 標準溶液標定用)：金属亜鉛 (標準試薬) 0.6537g に少量の塩酸 (1+1) を加えて加温溶解し、冷却後水で正しく 1,000ml とする。
- 6) M/100 EDTA 標準溶液：エチレンジアミン四酢酸=ナトリウム [(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] 3.73g を水 1,000ml に溶かす。この溶液のファクターはつぎによって標定する。

M/100 亜鉛標準溶液 10~25ml を正しくビーカー (300ml) にとり、塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液 (pH 10) 10ml, トリエタノールアミン (1+3) 1ml を加え、水で約 100ml にうすめる。BT 指示薬 2 滴を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定し、赤色より完全に青色に変わった点を終点とする。次式によりファクターを算出する。

$$f = \frac{v_1}{v_2}$$

ここに  $f$  : M/100 EDTA 標準溶液のファクター

$v_1$  : M/100 亜鉛 “ 採取量 (ml)

$v_2$  : M/100 EDTA “ 滴定量 (ml)

- 7) エリオクロムブラック T 指示薬 (BT 指示薬) : エリオクロムブラック T ( $C_{20}H_{12}O_7N_3SNa$ ) 0.5g をアルコール 50ml と トリエタノールアミン 50ml に溶かし、かっ色びんに保存する。
- 8) NN 指示薬 : 2-ヒドロキシ-1-(2'-ヒドロキシ-4'-スルホ-1'-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸 ( $C_{21}H_{14}O_7N_2S$ ) 0.5g と硫酸ナトリウム (無水) 約 50g とを均一になるまでよくすりつぶす。ふつう市販のドータイト NN を粉末のまま使用する。

#### c) 操作

- 1) 2.5.2 で処理した試料 50.0ml をビーカー (300ml) に分取し、水 100ml を加える注7)。
- 2) 水酸化カリウム溶液 2ml, シアン化カリウム溶液 (5%) 1ml, トリエタノールアミン (1+3) 1ml を加え、よく振り混ぜる。
- 3) NN 指示薬約 0.1g を加え、EDTA 標準溶液で滴定する。赤紫色から青色になった点を終点とする注8)。
- 4) 全操作にわたり空試験を行ない、結果を補正する。
- 5) 次式によって試料中のカルシウムイオン濃度 (ppm) を求める。

$$\text{カルシウムイオン (ppm)} = 0.4008 \times f \times A_1 \times \frac{1000}{V}$$

ここに  $A_1$  : M/100 EDTA 標準溶液滴定量 (ml)

$V$  : 検水量 (ml)

$f$  : M/100 EDTA 標準溶液のファクター

- 6) 測定値の表示は 100ppm 未満は小数点以下 1 桁まで、100ppm 以上は有効数字 4 桁とする。

#### d) 妨害

鉄, マンガン, 銅, 鉛, 亜鉛など重金属イオンが妨害するが, シアン化カリウム, トリエタノールアミンの添加で抑制できる。

### 4. 21. 2 原子吸光法

#### a) 要旨

検水に塩化ランタンを加え、共存成分の干渉を抑制し、原子吸光法で定量する。精度は平均

注7) 検水に水酸化カリウム溶液を加える場合、マグネシウムイオンが存在するときは水酸化マグネシウムとなって沈殿する。マグネシウムイオン量が多いときはカルシウムイオンが吸着するため、水を加えてマグネシウムイオン濃度を低くする。なおマグネシウムイオンが特に多いときは、本操作で得た結果を予備滴定とし、予備滴定で得た M/100 EDTA 標準溶液量をまず加え、ついで水酸化カリウム溶液以下を順次加えて滴定を行なう。

注8) 滴定終点において、水酸化マグネシウムの沈殿のため終点の見にくいときは、終点近くで NN 指示薬を少量追加すると終点が明瞭になる。

値 12.67ppm に対し±0.44ppm 程度である。

b) 装置

- 1) 原子吸光度計 (空気-アセチレン使用)

c) 試薬

- 1) 塩化ランタン溶液：酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 29g を少量の塩酸に溶かし、水で 1*l* にする。
- 2) カルシウムイオン標準溶液 (0.5mg  $\text{Ca}^{2+}/\text{ml}$ )：沈降炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) を 180°C に 1 時間保ち、デンケーター中で放冷したもの、1.250g をビーカー (300*ml*) に正しくはかりとり、少量の塩酸 (1 + 4) に溶かし、メスフラスコ (1*l*) に移し入れ、水で定容とする。

d) 操作

- 1) カルシウムイオン標準溶液よりカルシウムイオン 0~100ppm の標準溶液系列を準備する。
- 2) 2.5.2 で処理した試料および標準溶液系列にそれぞれ 10.0*ml* に対し 1.0*ml* の割合で塩化ランタン溶液を加える。
- 3) 検水および標準溶液系列を波長 422.7nm、カルシウム中空陰極ランプを用いた原子吸光度計に吸引させ吸光度を測定する。
- 4) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中のカルシウムイオン濃度 (ppm) を求める。検量線は測定のとど作成する。
- 5) 測定値の表示は 100ppm 未満は小数点以下 1 桁で、100ppm 以上は有効数字 3 桁とする。

e) 妨害

- 1) りん酸、硫酸、アルミニウムイオンは妨害するが、ランタン塩の添加で抑制できる。
- 2) pH が 7 以上になると低い結果を与えるので、検水は希塩酸で pH 7 以下に調節する。
- 3) 1,000ppm 以上のマグネシウムイオンの存在は低い値を与える。
- 4) 500ppm までのナトリウムイオン、カリウムイオン、硝酸イオンは妨害しない。

#### 4. 22 マグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ )

マグネシウムは地殻中にかなり多く存在する。フェロマグネシアン鉱物、ドロマイトが天然水中のマグネシウムの主要な供給源である。二酸化炭素はけい酸塩と炭酸塩鉱物からマグネシウムを溶解するのに重要な役割を果す。マグネシウム量は花こう岩、けい砂地帯の水では 5 ppm 以下であり、ドロマイトやドロマイトに富んだ石灰岩地帯の水では 10~50ppm である。マグネシウムは工業用に広く用いられ、工場排水によって河川水や地下水のマグネシウム量が増加する。また海水も大量のマグネシウムを含み、海水の地下水への侵入もマグネシウム量を増加させる。

##### 4. 22. 1 EDTA 滴定法

a) 要旨

検水を pH 10 に調節し、共存する重金属をシアン化カリウム、トリエタノールアミンで抑制する。BT 指示薬を加えて M/100 EDTA 標準溶液で滴定し、カルシウムイオンとマグネシウムイオンの含量を求める。先に滴定したカルシウムイオン量を差引いてマグネシウムイオン

を定量する。

b) 試薬

- 1) シアン化カリウム溶液 (5%)
- 2) 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液 (pH 10) : 4.21.1 b.3) に同じ。
- 3) トリエタノールアミン (1+3)
- 4) M/100 EDTA 標準溶液 : 4.21.1 b.6) に同じ。
- 5) エリオクロームブラック T 指示薬 (BT 指示薬) : 4.21.1 b.7) に同じ。

c) 操作

- 1) 2.5.2 で処理した試料 50.0ml をビーカー (200ml) に分取する。
- 2) 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液 5ml, シアン化カリウム溶液 (5%) 1ml, トリエタノールアミン (1+3) 1ml を加え, よく振り混ぜる。
- 3) BT 指示薬 2 滴を加え, 直ちに M/100 EDTA 標準溶液で滴定する。赤色から青色に変わった点を終点とする。
- 4) 全操作にわたって空試験を行ない補正する。
- 5) 次式によって試料中のマグネシウムイオン濃度 (ppm) を求める。

$$\text{マグネシウムイオン (ppm)} = 0.2432 \times f \times (A_2 - A_1) \times \frac{1000}{V}$$

ここに  $A_2$  : M/100 EDTA 標準溶液滴定量 (ml) ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ )

$A_1$  : " " (ml) ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 4.21.1 c. による

V : 検水量 (ml)

f : M/100 EDTA 標準溶液のファクター

- 6) 測定値の表示は 100ppm 未満は小数点以下 1 桁まで, 100ppm 以上は有効数字 4 桁とする。

d) 妨害

- 1) 重金属は妨害するが, シアン化カリウム, トリエタノールアミンの添加で抑制される。
- 2) 第二鉄イオンは BT 指示薬と反応して赤色キレートを生じ, 終点が不明瞭になる。第一鉄イオンも滴定中に第二鉄イオンに酸化され, 妨害する。検水に分取後, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 5ml を加え, 約 5 分間放置し, 第二鉄イオンを第一鉄イオンに還元してから本文の操作を行なうとよい。
- 3) 特に第一鉄イオンの多い場合は, BT 指示薬を滴定直前に加えて素早く滴定するか, 予備滴定を行なったのち, 終点直前に BT 指示薬を加える。

#### 4.22.2 原子吸光法

a) 要旨

検水に塩化ランタンを加え, 共存成分の干渉を抑制し, 原子吸光法で定量する。精度は平均値 2.1ppm に対し  $\pm 0.32\text{ppm}$  程度である。

b) 装置

原子吸光光度計 (空気-アセチレン使用)

c) 試薬

- 1) 塩化ランタン溶液 : 4.21.2 c. 1) に同じ。
- 2) マグネシウムイオン標準溶液 (0.5mg  $\text{Mg}^{2+}/\text{ml}$ ) : 金属マグネシウム (99.9%以上) 0.5

g を正しくはかりとり、少量の塩酸（1 + 1）に溶かし、水で正しく 1,000ml とする。

d) 操 作

- 1) 2.5.2 で処理した試料を検水とする。
- 2) マグネシウムイオン標準溶液よりマグネシウムイオン 0~50ppm の標準溶液系列を準備する。
- 3) 2.5.2 で処理した試料および標準溶液系列に、それぞれ 10.0ml に対し 1.0ml の割合で塩化ランタン溶液を加える。
- 4) 検水および標準溶液系列を波長 285.2nm、マグネシウム中空陰極ランプを用いた原子吸光光度計に吸引させ吸光度を測定する。
- 5) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中のマグネシウムイオン濃度（ppm）を求める。検量線は測定のとど作成する。
- 6) 測定値の表示は 100ppm 未満は小数点以下 1 桁まで、100ppm 以上は有効数字 3 桁とする。

e) 妨 害

- 1) 2ppm 以上のアルミニウムイオンは妨害するが、ランタン塩の添加で抑制できる。
- 2) 試料の pH が 7 以上になると低い結果を与えるので、検水は希塩酸で pH 7 以下に調節する。
- 3) 400ppm までのナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオンは妨害しない。

#### 4. 23 硬 度 (Hardness)

硬度は水中のカルシウムイオンおよびマグネシウムイオンの量を、これに対応する炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) の ppm で表示する。硬度は岩石・土壌の溶解と、廃棄物などによる直接の汚染から生ずる。硬度は全硬度、カルシウム硬度、マグネシウム硬度に区分する。また場合によっては全硬度、非炭酸塩硬度および炭酸塩硬度に区分することもある。

##### 4. 23. 1 全 硬 度

全硬度は水中のカルシウムイオン濃度 (ppm)、マグネシウムイオン濃度 (ppm) を、それぞれ対応する炭酸カルシウム濃度 (ppm) に換算し、それを加算したものである。全硬度はマグネシウムイオン定量における BT を指示薬として滴定した M/100 EDTA 標準溶液滴定量より計算で求める。

$$\text{全硬度(CaCO}_3\text{ppm)} = 1.001 \times f \times A_2 \times \frac{1000}{V}$$

ここに A<sub>2</sub> : 4.22.1 c. 5) における M/100 EDTA 標準溶液滴定量 (ml)

V : 検水量 (ml)

f : M/100 EDTA 標準溶液のファクター

##### 備考

- 1) 全硬度 (CaCO<sub>3</sub>ppm) をドイツ硬度 °dH (1°dH は検水 100ml 中に酸化カルシウム 1mg を含む) に換算するには次式による。

$$^{\circ}\text{dH} = \text{CaCO}_3\text{ppm} \times 0.056$$

- 2) 非炭酸硬度および炭酸塩硬度は、Mアルカリ度と全硬度の関係から次によって求められる。

$$\text{Mアルカリ度} < \text{全硬度であれば}$$

非炭酸塩硬度 = 全硬度 - Mアルカリ度  
Mアルカリ度  $\geq$  全硬度 であれば  
硬度はすべて炭酸塩硬度

#### 4. 23. 2 カルシウム硬度

カルシウム硬度は水中のカルシウムイオン濃度 (ppm) を炭酸カルシウム濃度 (ppm) に換算したものである。カルシウム硬度はカルシウムイオン定量における NN を指示薬として滴定した M/100 EDTA 標準溶液滴定量より計算で求める。

$$\text{カルシウム硬度 (CaCO}_3 \text{ ppm)} = 1.001 \times f \times A_1 \times \frac{1000}{V}$$

ここに  $A_1$  : 4. 21. 1 c. 5) における M/100 EDTA 標準溶液滴定量 (ml)

$V$  : 検水量 (ml)

$f$  : M/100 EDTA 標準溶液ファクター

#### 4. 23. 3 マグネシウム硬度

マグネシウム硬度は水中のマグネシウムイオン濃度 (ppm) を炭酸カルシウム濃度 (ppm) に換算したものである。マグネシウム硬度は全硬度よりカルシウム硬度を差引いて求める。

$$\text{マグネシウム硬度} = \text{全硬度} - \text{カルシウム硬度}$$

#### 4. 24 けい酸 (SiO<sub>2</sub>)

けい酸は岩石中にもっとも多い元素であり、水中のけい酸は大部分がけい酸塩鉱物の分解あるいは風化に由来する。石英そのものは水に溶けにくいので、花こう岩地帯の水はけい酸含量は少ない。長石類のけい酸塩鉱物の多い地域の水はけい酸を多く含み、火山地帯の水はけい酸含量が多い。溶液中におけるけい酸の存在状態は完全に解明されておらず、大部分のけい酸は非イオン形で存在すると信じられているが、けい酸イオンも水中には存在する。

##### 4. 24. 1 吸光光度法 (モリブデン黄法)

###### a) 要 旨

検水を酸性とし、これにモリブデン酸アンモニウムを加えてけいモリブデン酸の黄色を呈色させ、その吸光度を測定する。定量範囲は 5~50ppm で、それ以上は希釈して定量する。精度は  $\pm 2\%$  である。

###### b) 装 置

分光光度計または光電光度計

###### c) 試 薬

- 1) 硫酸 (1+1), (1+5)
- 2) モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%)
- 3) けい酸標準溶液-I (1mg SiO<sub>2</sub>/ml) : 無水けい酸 (SiO<sub>2</sub>) を 800°C で 1 時間強熱し、デンケーター中に放冷したもの 0.20g を正しく白金るつぼにはかりとり、炭酸ナトリウム 3g を加えて融解し、水に溶かして正しく 200ml とする。
- 4) けい酸標準溶液-II (0.1mg SiO<sub>2</sub>/ml) : けい酸標準溶液-I を水で正しく 10 倍にうすめる。

###### d) 操 作

- 1) 2. 5. 1 で処理した試料 50.0ml (けい酸として 2.5mg 以下) をビーカー (100ml) に分

取する。

- 2) けい酸標準溶液-II よりけい酸 0 ~50ppm になるようにビーカー (100ml) に段階的にとり、水で 50.0ml にうずめる。
- 3) 検水および標準溶液系列に硫酸 (1 + 5) 1ml および モリブデン酸アンモニウム 溶液 (10%) を加え、よくかき混ぜる。
- 4) 10分間放置後、硫酸 (1 + 1) 1.0ml を加え、10mmセルに移し 2分以内に波長 420nm 付近で、空試験液を対照として吸光度を測定する。
- 5) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中のけい酸濃度 (ppm) を求める。
- 6) 測定値の表示は、100ppm未満は小数点以下1桁まで、100ppm以上は有効数字3桁とする。

e) 妨害

- 1) りん酸イオンは少量の時はりんモリブデン酸として黄色を呈し、大量の時はいりんモリブデン酸の生成を妨害する。りん酸イオンの妨害除去は一般にはけいモリブデン酸が最高着色に達してからしゅう酸、酒石酸を添加する方法がとられるが、本法では硫酸 (1 + 1) を添加してりん酸イオンの妨害を除いた。この方法ではりん (P) として約 2ppm の妨害が除去できるが、硫酸 (1 + 1) を添加後、2分を超えると吸光度が減少する。
- 2) 第一鉄イオンは少量存在してもけいモリブデン酸を還元してモリブデン酸青を生成して妨害するので、酸化して第二鉄イオンにして妨害を除く。酸化剤としては過硫酸アンモニウム溶液(10%)が最もよく、0.5mlの添加で 2ppm の第一鉄イオンが完全に酸化される。
- 3) 第二鉄イオンは硫酸酸性で発色を行なうので 10ppm 程度までは妨害しない。
- 4) ふっ素イオンが存在すると、けいモリブデン酸の生成を阻害し、けいモリブデン酸の最高着色度に達する時間を遅くするので、モリブデン酸アンモニウム溶液添加前に、ふっ素イオンの抑制剤としてペリリウム塩かアルミニウム塩をふっ素イオン量に対し、モル比で 2 倍量を加える。
- 5) 硫化水素、還元性有機物は第一鉄イオンと同様に、けいモリブデン酸を還元してモリブデン酸青を生ずるので、前もって過硫酸アンモニウムなどで酸化しなければならない。

#### 4. 25 りん酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

りんは有機、無機の形で天然に広く存在する。水中のりんはりん酸塩または有機りんとして含まれる。りん酸塩は水の pH に応じて  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  の形をとる。 $\text{PO}_4^{3-}$  は pH 9.4 以下の溶液には存在しない。ほぼ pH 7.2 で  $\text{HPO}_4^{2-}$  と  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  は等量存在し、pH 4.4 で大部分が  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  で存在する。これらの一部は岩石中に五酸化りん ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) として 0.1% 程度含まれる岩石起源のものであり、一部は動植物体の分解によって生じた有機りんである。有機りんは有機体を構成するりんであるが、動植物の死滅後は速やかにりん酸となって水中に溶出する。したがって有機汚濁水には多量の有機体起源のりん酸が含まれる。

##### 4. 25. 1 吸光光度法 (塩化第一すず法)

a) 要旨

検水を弱酸性にし、モリブデン酸アンモニウムを加え、りんモリブデン酸を生成させ、これを塩化第一すずで還元してモリブデン青を発色させ、その吸光度を測定する。定量範囲は 0.02 ~6ppm で、精度は ±2% である。

b) 装置

分光光度計または光電光度計

c) 試薬

- 1) モリブデン酸アンモニウム溶液：モリブデン酸アンモニウム  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  7.5 g を水約 75ml に溶かし、これを硫酸 (1+3) 400ml 中にかき混ぜながら加え、最後に水を加えて 500ml とする。濁りを生じた場合は使用できない。
- 2) 塩化第一すず溶液：塩化第一すず ( $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 1g を塩酸 5ml 中に溶かし、水で 50 ml にうすめる。金属すずの小片を加え、かっ色びんに入れ、冷暗所に保存する。
- 3) リン酸イオン標準溶液-I (5mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{ml}$ )：110°C で乾燥したりん酸二水素カリウム ( $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ) 7.165g をはかりとり、水に溶かし正しく 1,000ml とする。
- 4) リン酸イオン標準溶液-II (0.05mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{ml}$ )：りん酸イオン標準溶液-I を水で正しく 100倍にうすめる。

d) 操作

- 1) 2.5.1 で処理した試料 20.0ml を共せん付試験管 (50ml) に分取する。
- 2) リン酸イオン標準溶液-II より、りん酸イオン 0~6ppm になるように共せん付試験管 (50ml) に段階的にとり、水で 20.0ml にうすめる。
- 3) 検水および標準溶液系列にモリブデン酸アンモニウム溶液 2.0ml を加える。
- 4) よく振り混ぜながら塩化第一すず溶液 0.1ml を加える。
- 5) 10~15分間放置して呈色を完成させる。
- 6) 10mm セルに移し波長 655nm 付近で水を対照として吸光度を測定する。
- 7) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中のりん酸イオン濃度 (ppm) を求める。
- 8) 測定値の表示は小数点以下 2 桁とする。

e) 妨害

第二鉄イオンは約 40ppm、亜硝酸イオンは 5ppm 以上の存在が妨害する。ひ素イオンはりん酸イオンと同様の呈色を示し、りん酸イオンの 1/20 の存在で 4% の正誤差を与える。

#### 4. 26 ふっ素イオン ( $\text{F}^-$ )

ふっ素は塩素イオンと異なり、ほとんど不溶性のため天然水中には微量しか存在しない。天然にはほたる石、火山ガス、温泉などが主要な供給源である。ふっ素イオンは深い地層や油井からの水および新しい火山活動の影響を受けている地域の水に高い値がしばしば見られる。

ふっ素イオンの分析法には、ジルコニウム-エリオクロム-シアニン R 法、ランタン-アリザリンコンプレキソン法およびイオン電極法などがあるが、簡便・迅速性ですぐれているランタン-アリザリンコンプレキソン法のみを記載する。

##### 4. 26. 1 吸光光度法 (ランタン-アリザリンコンプレキソン法)

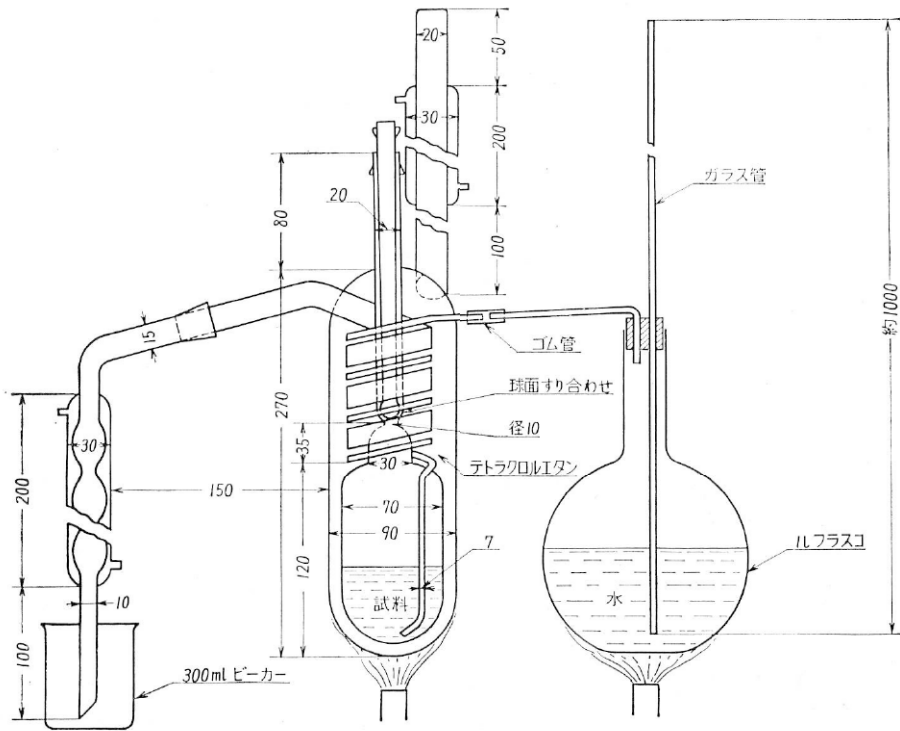
a) 要旨

検水にランタン-アリザリンコンプレキソンの錯塩を加えると、ふっ素イオンはその含有量に比例して青色の複合錯塩を生成するので、その吸光度を測定する。定量範囲は 0~1.0ppm、精度は ±3% である。

b) 装置

- 1) 分光光度計または光電光度計





第 13 図 ふっ素の蒸留装置 (JIS K 0101-1966, P.45より引用) 単位 mm

2) ふっ素イオン蒸留装置 (13図参照)

c) 試薬

1) ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液：アリザリンコンプレキソン (1,2-ジヒドロキシ-アントラキノール-3-メチルアミン-N'N'-2酢酸) とランタンのキレート塩に緩衝溶液を加えた試薬が“ドータイトアルフッソ”の名称で市販されており、これを水に溶解し、10%溶液として使用する。使用のつど調製する。

2) アセトン

3) ふっ素イオン標準溶液-I (1mg F<sup>-</sup>/ml)：特級ふっ化ナトリウム (NaF) を白金ざらにとり、500~550°Cで40~50分間強熱し、硫酸デンケーター中で放冷したもの2.21g (ふっ化ナトリウム100%として)をはかりとる。水に溶かし、水で正しく1,000mlにうすめる。ポリエチレンびんに保存する。

4) ふっ素イオン標準溶液-II (0.01mg F<sup>-</sup>/ml)：ふっ素イオン標準溶液-Iを水で正しく100倍にうすめる。

d) 操作

1) 2.5.1で処理した試料20.0mlを共せん付試験管 (50ml) に分取する<sup>注9)</sup>。

2) ふっ素イオン標準溶液-IIよりふっ素イオン0~1.0ppmになるように共せん付試験管 (50ml) に段階的にとり、水で20.0mlにうすめる。

注9) 妨害イオンを含む試料はつぎの妨害の項に述べる蒸留操作を行なった溶液を用いる。

- 3) 検水および標準溶液系列にランタン-アリザリンコンプレキソン溶液 2.0ml とアセトン 8.0ml を加え、振り混ぜる。
- 4) 1時間放置し、呈色を完成させる。
- 5) 10mm セルに移し波長 610nm 付近で空試験液を対照とし、吸光度を測定する。
- 6) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中のふっ素イオン濃度 (ppm) を求める。
- 7) 測定値の表示は小数点以下 2 桁とする。

e) 妨害

陰イオンの妨害はりん酸イオンを除いてほとんどないが、陽イオンは鉄、アルミニウムイオンが大きく妨害する。妨害イオンの共存量はつぎの通りで、これ以下の場合は蒸留操作を必要としない。

$\text{SO}_4^{2-}$	500ppm	$\text{Al}^{3+}$	0.1ppm
$\text{HCO}_3^-$	220	$\text{Ca}^{2+}$	200
$\text{Cl}^-$	1,000	$\text{Fe}$	5
$\text{NO}_3^-$	200	$\text{Mg}^{2+}$	200
$\text{PO}_4^{3-}$	2	$\text{NH}_4^+$	5
$\text{HPO}_4^{2-}$	0.5		

妨害イオンが上記を超えるときは、つぎの蒸留操作を行ない、留出液について本文の操作を行なう。

蒸留操作

- 1) 試料の適当量 (ふっ素イオンとして 0.1mg 以上) を蒸発ざらにとる。
- 2) フェノールフタレンを指示薬として、水酸化ナトリウム溶液 (10%) を加えて微アルカリ性とする。
- 3) 加熱して約 30ml に濃縮する。
- 4) 水約 10ml で第13図の蒸留フラスコに洗い入れ、さらにりん酸約 1ml、過塩素酸約 40ml を加える。
- 5) 蒸留装置をすべて接続し、加熱して蒸留を始め、留出液は受器に受ける。
- 6) 蒸留フラスコの外筒中のテトラクロロエタンが加熱によって煮沸しはじめたら水蒸気を通す。
- 7) 留出液量は留出液を含めて約 200ml とし、この間の留出速度は毎分 3~5 ml とする。
- 8) 留出液はメスフラスコ (250ml) に移し入れ、水で定容とする。
- 9) この溶液の一定量を分取し、以下本文にしたがって操作する。

#### 4. 27 臭素イオン ( $\text{Br}^-$ )

臭素は地殻中の微量成分であり、天然水中にはきわめて微量しか存在しない。

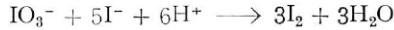
##### 4. 27. 1 滴定法 (次亜塩素酸塩酸化法)

a) 要旨

この方法はまず臭素とよう素の含量を求めたのち、よう素の相当量を差引いて臭素を求める。臭素イオンとよう素イオンを次亜塩素酸で臭素酸イオン、よう素酸イオンに酸化し、過剰の次亜塩素酸をぎ酸ナトリウムで分解する。



酸性溶液中でよう化カリウムを加えると臭素酸イオンとよう素酸イオンは遊離のよう素を生ずる。



この遊離よう素をチオ硫酸塩で滴定して臭素イオンとよう素イオンの含量を求める。

別に臭素水でよう素イオンだけをよう素酸イオンに酸化する。これを酸性にしてよう化カリウムを加えるとよう素酸イオンは遊離のよう素を生ずるので、上記方法でよう素を滴定で求めることができる。さきに求めた含量からここで求めたよう素量を差引いて臭素量を求める。

#### b) 試薬

- 1) 塩酸 (1 + 1)
- 2) 硫酸 (1 + 4)
- 3) 臭素水 (飽和)
- 4) ふっ化カリウム ( $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- 5) よう化カリウム：ここで用いるよう化カリウムはよう素酸イオンを含まないものを用いる。このチェックは次のようにして行なう。よう化カリウム約 0.1g を水 5ml に溶かし、硫酸 1～2 滴を加えて酸性にし、でんぶん溶液 2～3 ml を加えてよう素酸イオンの存在を試験する。
- 6) 塩化ナトリウム：よう化カリウムと同様、塩化ナトリウム約 0.1g について試験を行ない、よう素酸イオン、臭素酸イオンの存在しないものを用いる。
- 7) 次亜塩素酸カリウム溶液：水酸化カリウム 6.2g を水 100ml に溶かし、臭素を含まない塩素ガスをしばらく通気して飽和させる。これは使用のつど作る。
- 8) モリブデン酸ナトリウム溶液 (1%)：モリブデン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 1.0 g を水に溶かし、100ml にする。
- 9) 酢酸ナトリウム溶液：酢酸ナトリウム ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 273g を水に溶かし 1 l にする。
- 10) ぎ酸ナトリウム溶液 (5%)：ぎ酸ナトリウム ( $\text{NaCHO}_2$ ) 50g を温水に溶かし、100ml にする。使用のつど調製する。
- 11) 酸化カルシウム (無水粉末)
- 12) 炭酸カルシウム
- 13) 酢酸 (1 + 7)
- 14) N/100 よう素酸カリウム標準溶液 (標定用)：よう素酸カリウム ( $\text{KIO}_3$ ) を  $180^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥し、デシケーター中で放冷したもの 0.3567g をはかりとり、水で溶かし正しく 1,000ml とする。
- 15) N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液：チオ硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 25.0g を炭酸を含まない水に溶かし、1g の炭酸ナトリウムを加え、水で 1,000ml にうすめる。
- 16) N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液：N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液を水で正しく 10 倍にうすめる。この溶液のファクターはつぎのように標定する。  
N/100 よう素酸カリウム標準溶液 25.00ml を共せん付三角フラスコ (300ml) にと

り、水約75mlと、よう化カリウム0.5gを加え完全に溶解したのち、硫酸(1+4)10mlを加える。密せんして暗所に約5分間放置後、N/100チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。終点間近にでんぶん溶液2mlを指示薬として加え、青紫色が完全に消えた点を終点とする。次式によってファクターを求める。

$$f = \frac{25}{v}$$

ここに  $f$  : N/100チオ硫酸ナトリウム標準溶液のファクター  
 $v$  : " " の滴定量 (ml)

- 17) メチルレッド指示薬 (0.01%)  
 18) でんぶん溶液：可溶性でんぶん1gを水10mlと混ぜ、熱水100ml中にかき混ぜながら加え、1分間煮沸したのち冷却する。使用のつど調製する。

c) 操作

- 1) 2.5.1で処理した試料400mlをビーカー(500ml)にとり、酸化カルシウムの少過剰を加え、振り混ぜ、1時間放置後、ろ紙(5種A)でろ過し、鉄、マンガン、有機物質を取り除く。最初のろ液約50mlは捨てる。
- 2) ろ液100mlを共せん付三角フラスコ(300ml)にとる。臭素イオン、よう素イオンがそれぞれ5.0mg以上のときはそれ以下になるようにろ液をとり、100mlにする。
- 3) 空試験のために100mlの水をとり、検水と同じ操作を行なう。
- 4) 塩素イオンの含有量が3.0gになるように塩化ナトリウム(塩素イオン1gは塩化ナトリウム1.65gに相当)を添加する。
- 5) メチルレッド指示薬を加え、塩酸(1+1)で中和する。
- 6) 次亜塩素酸カリウム溶液10mlと、塩酸(1+1)0.5mlを加えたのち、炭酸カルシウムで中和し、さらに溶けないで残る程度まで加える。
- 7) 沸騰直前まで溶液を加熱し、この状態を約8分間保つ。
- 8) ぎ酸ナトリウム溶液2mlを加えて過剰の次亜塩素酸カリウムを還元する。少量の熱水でフラスコ壁を洗い落とし、さらに約8分間熱い状態を保つ。
- 9) この溶液を冷却してから、モリブデン酸ナトリウム溶液数滴を加える。
- 10) よう化カリウム約1gと硫酸(1+2)10mlを加えたのち、密せんして暗所に5分間放置する。
- 11) N/100チオ硫酸ナトリウム標準溶液で遊離したよう素を滴定し、終点間近で2~3mlのでんぶん溶液を指示薬として加え、青紫色が消えるまで滴定する。
- 12) 1)のろ液100mlを共せん付三角フラスコ(300ml)に正しくとる。
- 13) 空試験用に水を100mlとり、検水と同じ操作を行なう。
- 14) メチルレッド指示薬を滴加し、硫酸(1+4)で中和する。
- 15) 酢酸ナトリウム溶液15.0mlと、酢酸(1+7)5.0mlを加える。さらに臭素水(飽和)を溶液の色が淡黄色になるまで加え、5分間放置する。
- 16) 過剰の臭素をぎ酸ナトリウムを加えて還元し、溶液から黄色が消えるまで加え、さらに1mlを過剰に加える。
- 17) フラスコ壁を少量の水で洗い落とす。もしこの操作の途中で鉄の沈殿が生じたら、ふっ化カリウム0.5gを加える。

- 18) よう化カリウム約 1g と硫酸 (1 + 4) 10mL を加えたのち、密せんで 5 分間暗所に放置する。
- 19) 遊離したよう素を N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。
- 20) つぎの計算によって臭素イオン濃度 (ppm) を求める。

$$\text{臭素イオン濃度} + \text{よう素イオン濃度 (eq/L)} = 0.01 \times f \times (A_1 - b_1) \times \frac{1000}{V}$$

ここに  $A_1$  : 操作11) の N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液滴定量 (mL)

$f$  : N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液のファクター

$b_1$  : 操作11) の空試験値 (mL)

$V$  : 検水量 (mL)

$$\text{よう素イオン濃度 (eq/L)} = 0.01 \times f \times (A_2 - b_2) \times \frac{1000}{V}$$

ここに  $A_2$  : 操作19) の N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液滴定量 (mL)

$f$  : N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液のファクター

$b_2$  : 操作19) の空試験値 (mL)

$V$  : 検水量 (mL)

$$\text{臭素イオン濃度 (ppm)} = 79.92 \times [(\text{よう素イオン濃度} + \text{臭素イオン濃度}) (\text{eq/L}) - \text{よう素イオン濃度 (eq/L)}]$$

- 21) 測定値の表示は小数点以下 1 桁までとする。

d) 妨害

鉄、マンガンおよび有機物は妨害する。本法のように酸化カルシウムで処置すれば取り除くことができる。

#### 4. 27. 2 吸光光度法 (接触反応法)

a) 要旨

この方法は硫酸酸性において過マンガン酸カリウムでよう素イオンをよう素酸イオンまで酸化するとき、微量の臭素が存在すると、この酸化を接触的に促進する。この接触反応を用いて、きわめて微量の臭素イオンを定量する。試料溶液に適量のよう化カリウムと硫酸を加え、一定温度にしてから、一定量の過マンガン酸カリウム溶液を添加し、一定時間後に四塩化炭素を加えて振り混ぜてよう素を抽出する。この場合、遊離よう素の濃度は臭素イオンの濃度が大きいほど小さくなる。四塩化炭素中のよう素をチオン酸第二水銀法で発色させて吸光度を測定し、間接的に臭素を定量する。本法で 0.003~0.5ppm 臭素イオンが定量できる。

b) 装置・器具

- 1) 分液漏斗 (100mL)
- 2) 共せん付比色管 (30mL)
- 3) 分光光度計または光電光度計
- 4) 恒温水槽 (15~25°C の範囲で  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  の調節が可能なもの)
- 5) ストップウォッチ

c) 試薬

- 1) 硫酸 (1 + 1)
- 2) 硫酸第二鉄アンモニウム硝酸溶液：硫酸第二鉄アンモニウム  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24$

H<sub>2</sub>O] 6g を硝酸 (1 + 1) 100ml に溶かし、かつ色びんに入れ冷暗所に保存する。

- 3) チオシアン酸第二水銀アルコール溶液：4.17.3 c. 2) に同じ。
- 4) よう化カリウム溶液 (1mg I<sup>-</sup>/ml)：よう素酸イオンを含まないよう化カリウム (KI) 1.31g を水に溶かし、水で正しく 1,000ml にうすめる。空気酸化を防ぐため無水炭酸ナトリウム 2g を添加し、かつ色びん中で保存する。
- 5) 精製四塩化炭素：四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) を硫酸とともに振って着色しなくなるまで繰り返す、水洗後酸化カルシウムを加えて振り混ぜ、酸化カルシウム存在のまま蒸留し、77°C の留分をとる。
- 6) 臭素イオン標準溶液-I (0.1mg Br<sup>-</sup>/ml)：臭化カリウム (KBr) 0.149g を水に溶かし、水で正しく 1,000ml にうすめる。
- 7) 臭素イオン標準溶液-II (0.001mg Br<sup>-</sup>/l)：臭素イオン標準溶液-I を水で正しく 100 倍にうすめる。
- 8) 塩素イオン標準溶液 (0.5mg Cl<sup>-</sup>/ml)：4.17.3 c. 3) に同じ。
- 9) N/5 しゅう酸ナトリウム標準溶液 (過マンガン酸カリウム標準溶液標定用)：150~200°C で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷したしゅう酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 標準試薬) 13.402g を水で溶かし正しく 1,000ml とする。
- 10) N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液：過マンガン酸カリウム (KMnO<sub>4</sub>) 約 6.5g をフラスコにとり、水 1,100ml に溶かし、1~2 時間静かに煮沸し、一夜暗所に放置する。上澄み液をガラスろ過器 (3 G 4) でろ過する。

この標準溶液の標定はつきによる。水 100ml を三角フラスコ (300ml) にとり、硫酸 (1 + 2) 10ml, N/5 しゅう酸ナトリウム標準溶液 25.00ml を加え、60~80°C に保ちながら N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。溶液が淡紅色に着色したところを終点とする。これによって過マンガン酸カリウム標準溶液の濃度を定め、正しく N/5 の濃度になるように計算量の水を加え、これを蒸気洗浄した着色びんに入れて暗所に保存する。

d) 操作 (0.005~0.13ppm Br<sup>-</sup>)

- 1) 2.5.1 で処理した試料 10.0ml を共せん付比色管 (30ml) にとり、これによう化カリウム溶液 1.0ml と硫酸 (1 + 1) 0.7ml を加えて混合し、15°C (室温が 15°C を超えるときは 25°C) の恒温槽に浸して一定温度にする。
- 2) 恒温槽にあらかじめ浸して同じ温度にしておいた N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液 0.7ml を比色管の壁を伝わらせて静かに加え、2~3 回振り混ぜて 15°C のときは 3 分 30 秒 (25°C のときは 70 秒) 間恒温槽に浸して反応させる。
- 3) 所定の時間の数秒間前に四塩化炭素 5ml をスポイト付ピペットで迅速に加え、所定時間がきたらはげしく 30 秒間振り混ぜて未反応のよう素を抽出する。
- 4) 分液漏斗に移して分離し、四塩化炭素に水 5.0ml, 硫酸第二鉄アンモニウム硝酸溶液 1.0ml とチオシアン酸第二水銀アルコール溶液 0.5ml を加えて約 1 分間振り混ぜる。
- 5) 静置してオレンジ色の水相を分離し、この溶液を 10mm セルに移し、波長 460nm 付近で水を対照として吸光度を測定する。
- 6) 臭素イオン標準溶液を臭素イオンとして 0~0.13ppm になるよう段階的にとり、上記と同様に操作して検量線をつくる。これより試料中の見掛けの臭素イオン濃度 (B ppm)

を求める。

- 7) 塩素イオンは少量でも吸光度を低下させる。したがって塩素イオン単独 (0~20ppm の範囲で段階的にとる) で上記と同じ操作をして検量線をつくる。試料の塩素イオン濃度からこの検量線で塩素イオンの吸光度を求め、6) で得られた検量線からこの吸光度に相当する臭素イオン濃度 (A ppm) を求めておく。つぎに6) で求めた B ppm から A ppm を差引いて検水中の真の臭素イオン濃度を求める。これより試料中の臭素イオン濃度 (ppm) を求める。

e) 操作 (0.03~0.5ppm Br<sup>-</sup>)

反応温度と反応時間、N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液の添加量を変えることによって検量線の範囲を変えることができる。

N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液 0.5ml, 反応温度 25°C, 反応時間60秒とし、4.27.2 d. と同様に操作して試料中の臭素イオン濃度 (ppm) を求める。

f) 妨害

銀イオン、水銀 (II) イオン、いおうイオン、チオ硫酸イオン、チオシアン酸イオンは妨害する。一般の天然水はこれらの妨害イオンが少ないので本法が適用できる。

#### 4.28 よう素 (I)

よう素は地殻中の微量成分であり、天然水中にはきわめて微量しか存在しない。海水中で 0.05ppm 強しか含まれない。水中のよう素はよう素イオンとよう素酸イオンの状態で存在していると思われる。工場排水の流入する表流水あるいはかん水中に高濃度のよう素イオンを含む場合がある。

##### 4.28.1 吸光光度法 (接触反応法)

a) 要旨

希硝酸溶液中でチオシアン酸第二鉄イオンのオレンジ色は、微量の亜硝酸の共存下で、微量のよう素イオンによって接触的に退色速度が促進される。この反応はよう素イオン、よう素酸イオンの形によって退色促進度が異なるが、塩素イオンを共存させると全よう素の形で定量することができる。

検水に塩化ナトリウム溶液を添加し、チオシアン酸カリウムと亜硝酸ナトリウムの混合溶液と硫酸第二鉄アンモニウム溶液を加えて、一定温度で一定時間反応させて溶液の吸光度を測定する。温度と反応時間を適当に変えることによって 0.001~10ppm の全よう素が正確に定量できる。

b) 装置および器具

- 1) 共せん付比色管 (30ml)
- 2) 恒温水槽 (室温 ~60°C±0.1°C が調節可能なもの)
- 3) 分光光度計または光電光度計
- 4) タイマーまたはストップウォッチ

c) 試薬

- 1) 塩化ナトリウム溶液: 塩化ナトリウム (よう素を含まないもの) 32.270g を再蒸留水に溶かして 1,000ml にする。この溶液の塩素イオン濃度は 20g/l に相当する。
- 2) 硫酸第二鉄アンモニウム-硝酸溶液: 4.27.2 c. 2) に同じ。

- 3) チオシアン酸カリウム-亜硝酸ナトリウム混合溶液 (チオシアン酸カリウムについて  $5 \times 10^{-3}$  Mol/l, 亜硝酸ナトリウムについて  $7 \times 10^{-4}$  Mol/l) : 0.1Mのチオシアン酸カリウム溶液 [チオシアン酸カリウム (KCNS) 9.72g を水に溶かして 1 l とする] をつくり, この濃度を既知濃度の硝酸銀溶液によって標定する. 別に 0.014M 亜硝酸ナトリウム溶液を調製する [亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ ) 0.966g を水に溶かし, 正しく 1,000ml とする]. この二つの溶液はかっ色びんに入れ冷暗所に保存し, 使用のつど等量混ぜ合せ, 水で正しく10倍にうすめる.
- 4) よう素イオン標準溶液-I (0.01mg I<sup>-</sup>/ml) : 硫酸デシケーター中に一週間乾燥したよう化カリウム (KI) 0.0131g を水に溶かし, 正しく 1,000ml とする.
- 5) よう素イオン標準溶液-II (0.0001mg I<sup>-</sup>/ml) : よう素イオン標準溶液-I を水で正しく100倍にうすめる.
- 6) 精製四塩化炭素 : 4.27.2 c. 5) に同じ.
  - d) 操作 (0~0.01 I<sup>-</sup>ppm)
    - 1) 2.5.1 で処理した試料 9.0ml を共せん付比色管 (30ml) にとり, 塩化ナトリウム溶液 1.0ml を加え塩素イオン濃度を 200ppm とする.
    - 2) これにチオシアン酸カリウム-亜硝酸ナトリウム混合溶液 1.0ml を加え, よく振り混ぜて 60°C の恒温槽中に約10分間浸し, 検水の温度を 60°C とする.
    - 3) 60°C に保持した硝酸第二鉄アンモニウム-硝酸溶液 2.0ml をピペットで手早く加え, 数回振り混ぜてすぐ恒温水槽に浸す.
    - 4) 振り混ぜたときからタイマーあるいはストップウォッチで時間を測定し, 正しく 30 分後, 10mm セルに移し, 波長 460nm 付近で蒸留水を対照として吸光度を測定する.
    - 5) よう素イオン標準溶液より, よう素イオンが 0~0.01ppm となるように段階的にとり, 上記と同様に操作して検量線をつくる.
    - 6) 検量線より試料中の全よう素イオン濃度 (ppm) を求める.

検量線の一例

よう素イオンの濃度(ppm)	吸光度
0.0000	0.780
0.0010	0.725
0.0020	0.670
0.0040	0.560
0.0070	0.392
0.0100	0.182

e) 操作 (0~0.10 I<sup>-</sup>ppm)

4.28.1 d. の反応温度と反応時間を 45°C, 25分間とし, 標準溶液による検量線作成の範囲を 0~0.10ppm として 4.28.1 d. と同様操作を行ない試料中の全よう素濃度 (ppm) を求める.

f) 操作 (0~1.0 I<sup>-</sup>ppm)

4.28.1 d. の反応温度と反応時間を 30°C, 20分間とし, 標準溶液による検量線作成の範囲を 0~1.0ppm として操作を行なう.

g) 操作 (0~10.0 I<sup>-</sup>ppm)

4.28.1 d. の反応温度と反応時間を 25°C, 12分間とし, 標準溶液による検量線作成の範囲



を 0~10.0ppm として操作を行なう。

h) 妨害

天然水中に存在する通常のイオンはほとんど妨害しない。硝酸イオン 1,000ppm, 硫酸イオン 300ppm が共存しても妨害しない。水銀イオン (I, II) は著しい影響を与えるが、本法のように塩素イオンを 2,000ppm 共存させると 0.01ppm 程度存在しても影響しない。

4. 28. 2 滴定法 (臭素水酸化法)

a) 要旨

臭素水で水中のよう素イオンをよう素酸イオンまで酸化する。この溶液を酸性にし、よう化カリウムを加えると、よう素酸イオンは遊離のよう素となるので、これをチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。

b) 試薬

- 1) 硫酸 (1 + 4)
- 2) 臭素水 (飽和)
- 3) ふっ化カリウム (KF·2H<sub>2</sub>O)
- 4) よう化カリウム : 4. 27. 1 b. 5) に同じ。
- 5) 酢酸ナトリウム溶液 : 4. 27. 1 b. 9) に同じ。
- 6) 酸化カルシウム (無水粉末)
- 7) 酢酸 (1 + 7)
- 8) ぎ酸ナトリウム溶液 (50%) : 4. 27. 1 b. 10) に同じ。
- 9) N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液 : 4. 27. 1 b. 16) に同じ。
- 10) メチルレッド指示薬 (0.01%)
- 11) でんぷん溶液 : 4. 27. 1 b. 18) に同じ。

c) 操作

4. 27. 1 c. 1), 12)~19)の操作に同じ。

計算 : 4. 27. 1 c. 20)のよう素イオン濃度 (eq/L) を次式によってよう素イオン濃度 (ppm) に換算する。

$$\text{よう素イオン濃度 (ppm)} = 126.9 \times \text{よう素イオン濃度 (eq/L)}$$

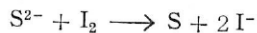
4. 29 いろいろイオン (S<sup>2-</sup>)

水中のいろいろイオンは硫酸イオンから生化学的および化学的反應の結果生ずる。普通は硫化水素の形で存在する。下水や工場排水の混入する水では、その量は大きく変動する。硫化水素を含む水は特有の臭気をもち有害である。

4. 29. 1 滴定法 (よう化法)

a) 要旨

検水を酸性としてよう素の標準溶液を加えていろいろイオンを酸化し、過剰のよう素をでんぷんを指示薬とし、チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。



同量のよう素を用いて空試験を行ない、両者の差からいろいろイオン濃度を計算する。この方法は 0.5ppm 以上の試料に用いられる。

b) 試薬

1) 塩酸

- 2) N/100 よう素標準溶液：よう化カリウム (KI) 6g を水約 25ml に溶かし、これに精製したよう素 (I<sub>2</sub>) 1.2691g を加える。完全に溶かしてから正しく水で 1,000ml とする。この標準溶液のファクターは N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で標定する。

$$f = \frac{v_1 \times F}{v_2}$$

ここで  $v_1$  : N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液使用量 (ml)

$v_2$  : N/100 よう素標準溶液使用量 (ml)

F : N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液ファクター

f : N/100 よう素標準溶液ファクター

3) よう化カリウム (結晶)

- 4) N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液：4.27.1 b.16)に同じ。

- 5) でんぷん溶液：4.27.1 b.18)に同じ。

c) 操作

- 1) 2.5.5 c. で処理したいおうイオン用試料をはげしく振り混ぜ、沈殿物をじゅうぶんに混合し、その100ml (S<sup>2-</sup>として 1.5mg 以下) を三角フラスコ (300ml) に分取する。
- 2) はぼ 100ml の純水を空試験液として準備し、試料と平行して操作する。
- 3) N/100 よう素標準溶液 10ml を正しく加える。
- 4) すばやく塩酸 10ml を加え、直ちに N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。終点近くででんぷん溶液 2ml を指示薬として加え、青紫色の消えた点を終点とする。
- 5) 次式によっていおうイオン濃度 (ppm) を算出する。

$$\text{いおうイオン濃度 (ppm)} = 0.1603 \times f \times (B - A) \times \frac{1000}{V}$$

ここで V : 試料採取量 (ml)

f : N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液のファクター

B : 空試験における N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液の滴定量 (ml)

A : 検水の N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液の滴定量 (ml)

- 6) 測定値の表示は小数点以下 1 桁までとする。

d) 妨害

- 1) 還元性金属イオンはよう素を消費するため、正の誤差を与える。
- 2) 酸素や酸化性物質はよう化水素酸と反応してよう素を遊離するため、負の誤差を与える。

#### 4. 30 残留塩素

残留塩素は水中に溶存する遊離塩素およびクロラミンのような結合型有効塩素である。これらは滅菌用として水に加えられた塩素ガスあるいはさらし粉などの有効塩素が原因となって水中に存在するものである。

##### 4. 30. 1 o-トリジン法

a) 要旨

残留塩素を含む試料に o-トリジン溶液を加えると、残留塩素量に応じてうすい黄色を呈する反応に基づく方法である。また亜ひ酸ナトリウムを用いて、残留塩素、遊離有効塩素、結合形塩素を求めることが出来る。精度は 0.5ppm では  $\pm 0.05\text{ppm}$ 、0.5~1ppm では  $\pm 0.10\text{ppm}$  である。

b) 器具

- 1) 共せん付比色管 (100ml 容量)

c) 試薬

- 1) o-トリジン溶液：o-トリジン二塩酸塩  $[(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}]$  1.35g を水 500ml に溶かし、この溶液を塩酸 (3 + 7) 500ml 中にかき混ぜながら加える。かっ色びんに入れ冷暗所に保存する。
- 2) 亜ひ酸ナトリウム溶液 (1%)：亜ひ酸ナトリウム ( $\text{NaAsO}_2$ ) 5g を水 500ml に溶かす。
- 3) 緩衝溶液：あらかじめ  $110^\circ\text{C}$  で乾燥し、デシケーター中で放冷したりん酸二ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 22.86g と、あらかじめ  $110^\circ\text{C}$  で乾燥し、デシケーター中で放冷したりん酸一カリウム ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 46.14g とを、炭酸を含まない水に溶かして 1 l とする。数日間静置して沈殿が析出したらろ過し、これを原液とする。つぎに原液 400ml に炭酸を含まない水を加えて 2 l とし、これを緩衝溶液とする。この溶液の pH は 6.5 である。
- 4) クロム酸カリウム-重クロム酸カリウム溶液：クロム酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) 4.65g と重クロム酸カリウム ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 1.55g をとり、緩衝溶液を加えて溶かし、緩衝溶液で 1 l とする。
- 5) 塩素標準呈色溶液系列：クロム酸カリウム-重クロム酸カリウム溶液および緩衝溶液を第 2 表に示す割合で混ぜ、それぞれ共せん付比色管 (100ml) にとり、該当する塩素濃度 (ppm) を記録する。この標準溶液は暗所に保存し、沈殿物が生じた場合は新たに調製する。

第 2 表 塩素標準呈色溶液系列のつくり方

塩素 (ppm)	クロム酸カリウム-重クロム酸カリウム溶液 (ml)	緩衝液 (ml)	塩素 (ppm)	クロム酸カリウム-重クロム酸カリウム溶液 (ml)	緩衝液 (ml)
0.01	0.1	99.9	0.70	7.0	93.0
0.02	0.2	99.8	0.80	8.0	92.0
0.05	0.5	99.5	0.90	9.0	91.0
0.07	0.7	99.3	1.00	10.0	90.0
0.10	1.0	99.0	1.50	15.0	85.0
0.15	1.5	98.5	2.00	19.7	80.3
0.20	2.0	98.0	3.00	29.0	71.0
0.25	2.5	97.5	4.00	39.0	61.0
0.30	3.0	97.0	5.00	48.0	52.0
0.35	3.5	96.5	6.00	58.0	42.0
0.40	4.0	96.0	7.00	68.0	32.0
0.45	4.5	95.5	8.00	77.5	22.5
0.50	5.0	95.0	9.00	87.0	13.0
0.60	6.0	94.0	10.00	97.0	3.0

d) 操作 (残留塩素)

- 1) 共せん付比色管 (100ml) に o-トリジン溶液 5ml を入れ、ついで 2.5.3 で処理した試料 95ml を加えて混ぜ合わせる。
- 2) 5 分後に塩素標準呈色溶液系列と比較して残留塩素濃度 (ppm) を求める。
- 3) 別の共せん付比色管 (100ml) に 2.5.3 で処理した試料 95ml をとり、亜硝酸ナトリウム溶液 (1%) 0.5ml を加えてよく振り混ぜ、つづいて o-トリジン溶液 5ml を加えてよく振り混ぜ、この溶液の呈色を塩素標準呈色溶液系列と比較し、対応する残留塩素濃度 (ppm) を求める。これを空試験とし、2) で求めた残留塩素濃度の値を補正する。

e) 操作 (遊離有効塩素, 結合形有効塩素)

- 1) 共せん付比色管 (100ml) に o-トリジン溶液 5ml を入れ、ついで 2.5.3 で処理した試料 95ml を加える。
- 2) 5 秒以内に亜硝酸ナトリウム溶液 (1%) 0.5ml を加えてよく混ぜ合わせる。
- 3) 塩素標準呈色溶液系列と比較して遊離有効塩素の ppm を求める。
- 4) 4.30.1 d.3) に準じて空試験を行ない、結果を補正する。
- 5) 次式によって結合形有効塩素濃度 (ppm) を求める。

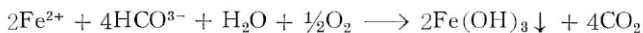
$$\text{結合形有効塩素濃度 (ppm)} = \text{残留塩素濃度 (ppm)} - \text{遊離有効塩素濃度 (ppm)}$$

f) 妨害

鉄 (III) イオンは 0.3ppm 以上、二価以外のマンガンイオン 0.01ppm 以上、亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) 0.3ppm 以上は妨害する。

#### 4. 31 鉄 (Fe)

鉄は地殻中でもっとも含量の高い金属の一つである。鉄は火成岩中の暗色けい酸塩鉱物中に硫化物・酸化物として、砂岩中では酸化鉄、水酸化鉄がセメント物質として、水中では着色フミン質化合物中に存在する。鉄 (III) イオンは速やかに水酸化物として沈殿するため、水中の主要成分になることは特殊な場合を除いて少ない。鉄は水中で  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の形で存在するが、 $\text{Fe}^{2+}$  は酸素の存在では不安定でつぎのように変化する。



逆に、水が強い還元状態におかれるとこの反応は左に進行し、大量の  $\text{Fe}^{2+}$  を含むようになる。天然水の鉄の溶解度は pH, Eh, いろいろイオン濃度によって支配される。一部の水は水酸化第二鉄のコロイド粒子を含む。一般に、地表水では 1ppm 以上の鉄を含むことは稀であるが、地下水や酸性地表水では 1ppm 以上含むことも少なくない。全鉄 0.3ppm 以上の水は飲料水には不適であり、工業用水では鉄の許容量には巾があるが、一般には 0.1ppm 以上含む水は不適とされている。

水中の鉄の存在状態はイオン状の  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  と、コロイド状水酸化鉄の懸濁物および有機酸鉄 (たとえばフミン酸鉄) などである。これらを厳密に分別定量することは難しい。全鉄は原子吸光法または o-フェナントロリン吸光度法によって定量される。鉄 (II) イオンは直接、鉄 (III) イオンは還元して、溶存鉄イオン ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ) として、それぞれ o-フェナントロリンで定量する。

##### 4. 31. 1 原子吸光法

a) 要旨

試料を直接原子吸光法によって定量する。測定波長は 248.3nm, 鉄中空陰極ランプを使用す

る。定量範囲は0.02~1.0ppmである。精度については平均値0.390ppmに対し、±0.026ppm程度である。

b) 装置

原子吸光光度計（空気-アセチレン使用）

c) 試薬

- 1) 鉄標準溶液-I (0.1mg Fe/ml) : 鉄線を塩酸(1+4)に浸し、水でじゅう分洗浄したのち、アセトンで洗浄し乾燥させる。この0.10gを正しくビーカー(300ml)にとり、塩酸(1+4)10mlを加え、加温して溶かし、放冷後塩酸8mlを加え、水で正しく1,000mlにする。
- 2) 鉄標準溶液-II (0.001mg Fe/ml) : 鉄標準溶液-Iを水で正しく100倍にうすめる。この溶液は使用のつど調製する。

d) 操作

- 1) 鉄標準溶液-IIより、鉄0~10ppmの標準溶液系列を準備する。
- 2) 2.5.4(全鉄用)、2.5.2(溶存鉄イオン用)で処理した試料および標準溶液系列を波長248.3nm、鉄中空陰極ランプを用いた原子吸光光度計に吸引させ、吸光度を測定する。
- 3) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中の全鉄濃度(ppm)および溶存鉄イオン濃度(ppm)を求める。検量線は使用のつど作成する。
- 4) 測定値の表示は10ppm未満のときは小数点以下2桁、10ppm以上のときは有効数字3桁とする。

e) 妨害

一般の天然水ではこの方法で妨害する成分はない。

#### 4. 31. 2 吸光光度法 (o-フェナントロリン法)

a) 要旨

試料に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて、鉄(III)イオンを還元し、pHを調節したのち、o-フェナントロリンを加えて呈色する赤だいたい色の吸光度を測定し溶解鉄イオンを求める。還元操作をはぶけば、鉄(II)イオンが求まる。呈色時のpH範囲は3~6で一定である。定量範囲は0.02~4.0ppmである。精度については平均値0.397ppmに対し、±0.0186ppm程度である。

b) 装置

- 1) 分光光度計または光電光度計
- 2) 共せん付比色管(50ml)

c) 試薬

- 1) o-フェナントロリン溶液 : o-フェナントロリン塩酸塩( $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl$ )1gを水800mlに溶かす。
- 2) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%) : 塩酸ヒドロキシルアミン( $NH_2OH \cdot HCl$ )100gを水に溶かし1lとする。
- 3) 鉄標準溶液-I (0.1mg Fe/ml) : 4.31.1 c. 1)に同じ。
- 4) 緩衝溶液 : 1M酢酸(酢酸30mlに水を加えて500mlとする)と1M酢酸ナトリウム〔酢酸ナトリウム( $C_2H_3O_2Na \cdot 3H_2O$ )68gを水に溶かし500mlとする〕を等量混ぜ合わせる。

d) 操作

- 1) 採取直後の試料（鉄（II）イオン用）または 2.5.2 で処理した試料（溶解鉄イオン用）25.0ml（Fe 0.1mg 以下）を共せん付比色管（50ml）に分取する。
- 2) 鉄標準溶液-I より、鉄 0～4.0ppm になるように共せん付比色管（50ml）に段階的にとり、水で 25.0ml にうすめる。
- 3) 溶解鉄イオン用の検水および標準溶液系列に緩衝液2.0ml と塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1.0ml および o-フェナントロリン溶液2.0ml を加え混ぜ合わせる。鉄（II）イオン用の検水には緩衝液 2.0ml、o-フェナントロリン溶液 2.0ml を加え水で 30 ml にうすめる。
- 4) 30分間放置後、10mm セルに移し、波長 520nm 付近で空試験液を対照として吸光度を測定する。
- 5) 標準溶液系列より検量線をつくり、試料中の溶解鉄イオン濃度(ppm)または鉄（II）イオン濃度（ppm）を求める。
- 6) 測定値の表示は 4.31.1 c. 4) に同じ。

e) 妨害

普通の天然水では妨害はない。

#### 4.32 マンガンイオン ( $Mn^{2+}$ )

天然水中におけるマンガンはおもに 2 価イオンと一部コロイド状で存在する。天然水中のマンガンの溶解度は pH と Eh に支配される。マンガンイオンは中性に近い pH で空気飽和水に対し比較的可溶性であるが、pH、Eh のわずかな変化で配化され、湖や貯水池の底泥中に沈殿する。そして底層水が還元状態になると逆に溶解してくる。

水道水において、マンガン含量が 0.5ppm 以上になると沈殿物を生成し、厚生省令による水質基準では 0.3ppm 以下と規定されている。工業用水における許容量も一般に非常に低く、とくに染色・食品加工・醸造・製紙・写真工業などは厳しい。

##### 4.32.1 原子吸光法（直接法）

a) 要旨

試料を直接原子吸光法によって定量する。測定波長は 279.5nm、マンガン中空陰極ランプを使用する。定量範囲は 0.05ppm 以上で、0.5ppm 以上の場合は希釈または感度を下げて定量する。精度については平均値 0.3ppm に対して  $\pm 0.045$ ppm 程度である。

b) 装置

原子吸光光度計（空気-アセチレン使用）

c) 試薬

- 1) マンガンイオン標準溶液-I (0.1mg  $Mn^{2+}/ml$ ) : 硫酸マンガン ( $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ) 0.5g を 180°C で 1 時間乾燥し、デシケーター中で冷却したもの 0.2749g をはかりとり、硫酸 1 ml を含む水にとかし、ホルマリン 2ml を加え水で正しく 1,000ml にする。
- 2) マンガンイオン標準溶液-II (0.01mg  $Mn^{2+}/ml$ ) : マンガンイオン標準溶液-I を水で正しく 10 倍にうすめる。

d) 操作

- 1) マンガンイオン標準溶液-II より、マンガン 0～0.5ppm の標準溶液系列を準備する。
- 2) 2.5.2 で処理した試料および標準溶液系列を、波長 279.5nm、マンガン中空陰極ランプを用いた原子吸光光度計に吸引させ、吸光度を測定する。

- 3) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中のマンガンイオン濃度 (ppm) を求める。検量線は使用のつど作成する。
- 4) 測定値の表示は 10ppm 未満のときは小数点以下 2 桁まで、10ppm 以上のときは有効数字 3 桁とする。

e) 妨害

鉄 25ppm 以上、マグネシウムイオン 100ppm 以上はマンガン含量 0.5ppm 以上のときに正の誤差を与える。

#### 4. 32. 2 原子吸光法 (キレート抽出法)

a) 要旨

マンガンイオンを APDC と反応させてキレートを作り、MIBK で抽出し、この抽出液を原子吸光法によって定量する。定量範囲は 0.001~0.05ppm である。

b) 装置

原子吸光光度計 (空気-アセチレン使用)

c) 試薬

- 1) 塩酸 (1+40)
- 2) マンガンイオン標準溶液-I (0.1mg Mn<sup>2+</sup>/ml) : 4.32.1 b. 1) に同じ。
- 3) マンガンイオン標準溶液-II' (0.001mg Mn<sup>2+</sup>/ml) : マンガンイオン標準溶液-I を水で正しく 100 倍にうすめる。
- 4) APDC 溶液 (4%) : ピロジン-ジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC) 4g を水に溶かして 100ml とする。使用のつど調製する。
- 5) メチルイソブチルケトン (MIBK)
- 6) BCG 指示薬 (0.1%) : プロムクレゾールグリーン (BCG) 0.1g をエチルアルコール (20%) 100ml に溶かす。

d) 操作

- 1) 2.5.2 で処理した試料 25.0ml (Mn<sup>2+</sup> 0.002mg 以下) をメスフラスコ (50ml) に正しく分取し、水で 25ml に調節する。
- 2) マンガンイオン標準溶液-II' より、マンガン 0~0.05ppm の標準溶液系列をメスフラスコ (50ml) に分取し、水で約 25ml にうすめる。
- 3) 試料および標準溶液系列に BCG 指示薬 2 滴を加え、塩酸 (1+40) を滴加し、黄緑色とし、pH をほぼ 4.0 に調節する。
- 4) APDC 溶液 (4%) 5.0ml を加え、振り混ぜる。pH は 6.0 になる。
- 5) MIBK 5.0ml を加え、2 分間振り混ぜる。
- 6) 静置して MIBK 相を分離させ、水を加えて MIBK 相がメスフラスコ (50ml) の口に届くようにする。
- 7) 波長 279.5nm、マンガン中空陰極ランプを用い、検水および標準溶液系列の MIBK 相を吸引させ、吸光度を測定する。
- 8) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中のマンガンイオン濃度 (ppm) を求める。検量線は使用のつど作成する。
- 9) 測定値の表示は小数点以下 3 桁までとする。

#### 4. 33 銅イオン (Cu<sup>2+</sup>)

天然水中の銅イオン濃度は低く、痕跡以上の銅イオンの存在は、一般に汚染によるものである。厚生省令による水質基準では 1ppm を超えてはならないと規定されている。

#### 4. 33. 1 原子吸光法（直接法）

##### a) 要旨

試料を直接原子吸光法によって定量する。測定波長は 324.7nm, 銅中空陰極ランプを使用する。定量範囲は 0.05~0.5ppm で、それ以上の場合には希釈または感度を下げて定量する。精度については平均値 0.119ppm に対し、±0.030ppm 程度である。

##### b) 装置

原子吸光光度計（空気-アセチレン使用）

##### c) 試薬

- 1) 銅イオン標準溶液-I (1mg Cu<sup>2+</sup>/mL) : 金属銅 1.00g をビーカー (300mL) にはかりとり、硝酸 (1+1) 10mL に溶かし、水で正しく 1,000mL にする。
- 2) 銅イオン標準溶液-II (0.005mgCu<sup>2+</sup>/mL) : 銅イオン標準溶液-I を水で正しく 200 倍にうすめる。

##### d) 操作

- 1) 銅イオン標準溶液-II より、銅 0~0.5ppm の標準溶液系列を準備する。
- 2) 2.5.2 で処理した試料および標準溶液系列を、波長 324.7nm, 銅中空陰極ランプを用いた原子吸光光度計に吸引させ、吸光度を測定する。
- 3) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中の銅イオン濃度 (ppm) を求める。検量線は使用のつど作成する。
- 4) 測定値の表示は小数点以下 2 桁までとする。

##### e) 妨害

この方法は妨害するものはない。

#### 4. 33. 2 原子吸光法（キレート抽出法）

##### a) 要旨

銅イオンを APDC と反応させてキレートを作り、MIBK で抽出し、この抽出液を原子吸光法によって定量する。定量範囲は 0.0001~0.01ppm である。

##### b) 装置

原子吸光光度計（空気-アセチレン使用）

##### c) 試薬

- 1) 塩酸 (1+40)
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (10%)
- 3) 銅イオン標準溶液-I' (0.1mg Cu<sup>2+</sup>/mL) : 4.33.1 b.1) の銅標準溶液-I を水で正しく 10 倍にうすめる。
- 4) 銅イオン標準溶液-II' (0.001mg Cu<sup>2+</sup>/mL) : 銅イオン標準溶液-I' を水で正しく 100 倍にうすめる。
- 5) APDC 溶液 (1%) : APDC 1g を水 100mL に溶かす。使用のつど調製する。
- 6) メチルイソブチルケトン (MIBK)
- 7) BPB 指示薬 (0.1%) : ブロムフェノールブルー (BPB) 0.1g をエチルアルコール (50 v/v%) 100mL に溶かす。



d) 操 作

- 1) 2.5.2 で処理した試料 100.0ml ( $\text{Cu}^{2+}$  0.001mg 以下) をメスフラスコ (200ml) に分取する。
- 2) 銅イオン標準溶液-II' より銅 0~0.01ppm になるように標準溶液系列をメスフラスコ (200ml) に分取し、水で 100ml にうすめる。
- 3) 試料および標準溶液系列に BPB 指示薬 2 滴を加え、水酸化ナトリウム溶液 (10%) を滴加し、青色とする。
- 4) 塩酸 (1+40) を指示薬の青色が消失するまで滴加し、さらに過剰に 2ml 加える。このときの pH はほぼ 2.4 である。
- 5) APDC 溶液 2.5ml を加え振り混ぜる。
- 6) MIBK 10.0ml を加え、激しく 1 分間振り混ぜる。
- 7) 静置して MIBK 相を分離させ、水を加えて MIBK 相がメスフラスコ (200ml) の口に届くようにする。
- 8) 波長 324.7nm、銅中空陰極ランプを用い、検水および標準溶液系列の MIBK 相を吸引させ、吸光度を測定する。
- 9) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中の銅イオン濃度 (ppm) を求める。検量線は使用のつど作成する。
- 10) 測定値の表示は小数点以下 3 桁とする。

#### 4. 34 鉛イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ )

鉛は普通の天然水では微量成分である。一般に鉛塩は酢酸鉛、塩化鉛、硝酸鉛等の形で用いられるので、工場・鉱山・製練所の排水はかなり多量の鉛を含んでいる。鉛は人間に対して累積性毒物であり、厚生省令による水質基準では 0.1ppm を超えてはならないと規定されている。

##### 4. 34. 1 原子吸光法 (キレート抽出法)

a) 要 旨

鉛イオンを APDC と反応させてキレートを作り、MIBK で抽出し、この抽出液を原子吸光法によって定量する。測定波長は 217.0nm、鉛中空陰極ランプを使用する。定量範囲は 0.001~0.02ppm で、それ以上は希釈するか感度を下げる。

b) 装 置

原子吸光光度計 (空気-アセチレン使用)

c) 試 薬

- 1) 塩酸 (1+40)
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (10%)
- 3) 鉛イオン標準溶液-I (0.2mg  $\text{Pb}^{2+}/\text{ml}$ ) : 硝酸鉛 [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ] 0.3197g を硝酸 1ml を含む水に溶かし、正しく 1,000ml とする。
- 4) 鉛イオン標準溶液-II (0.02mg  $\text{Pb}^{2+}/\text{ml}$ ) : 鉛イオン標準溶液-I を水で正しく 100 倍にうすめる。
- 5) APDC 溶液 (1%) : 4.33.2 c. 5) に同じ。
- 6) MIBK

7) BPB 指示薬 (0.1%) : 4.33.2 c.7) に同じ.

d) 操作

- 1) 2.5.2 で処理した試料 100.0ml (Pb 0.002mg 以下) をメスフラスコ (200ml) に分取する.
- 2) 鉛イオン標準溶液-I より, 鉛 0~0.02ppm になるように標準溶液系列をメスフラスコ (200ml) に分取し, 水で約 100ml にうすめる.
- 3) 試料および標準溶液系列に BPB 指示薬 2 滴を加え, 水酸化ナトリウム溶液 (10%) を滴加し, 青色とする.
- 4) 塩酸 (1+40) を青色が無色になるまで滴加し, さらに過剰に 2ml 加える.
- 5) APDC 溶液 2.5ml を加え振り混ぜる. pH はほぼ 2.8 になる.
- 6) MIBK 10.0ml を加え, 激しく 1 分間振り混ぜる.
- 7) 静置して MIBK 相を分離させ, 水を加えて MIBK 相がメスフラスコ (200ml) の口に届くようにする.
- 8) 波長 217.0nm, 鉛中空陰極ランプを用い, 検水および標準溶液系列の MIBK 相を吸引させ, 吸光度を測定する.
- 9) 標準溶液系列より検量線を作成し, これより試料中の鉛イオン濃度 (ppm) を求める. 検量線は使用のつど作成する.
- 10) 測定値の表示は小数点以下 3 桁とする.

#### 4. 35 亜鉛イオン ( $Zn^{2+}$ )

亜鉛は岩石, 鉱石にかなり豊富に存在するが, その金属と酸化物はわずかししか溶けないため, 大部分の地表水・地下水にはこん跡程度しか存在しない. 亜鉛は多くの工業薬品に用いられるため, 工場排水や酸性水には多量の亜鉛が含まれることが多い. 亜鉛は厚生省令による水質基準では 1ppm を超えてはならないと規定されている.

##### 4. 35. 1 原子吸光法 (直接法)

a) 要旨

試料を直接原子吸光法によって定量する. 測定波長は 213.8nm, 亜鉛中空陰極ランプを使用する. 定量範囲は 0.01~0.2ppm で, 0.2ppm 以上の場合は希釈するか感度を下げて定量する. 精度については平均値 0.112ppm に対し,  $\pm 0.028$ ppm 程度である.

b) 装置

原子吸光光度計 (空気-アセチレン使用)

c) 試薬

- 1) 亜鉛標準溶液-I (0.1mg  $Zn^{2+}$ /ml) : 金属亜鉛 0.10g をビーカー (300ml) にはかりとり, 塩酸 (1+1) 10ml を加えて溶かし, 水で正しく 1,000ml にうすめる.
- 2) 亜鉛イオン標準溶液-II (0.001mg  $Zn^{2+}$ /ml) : 亜鉛イオン標準溶液-I を水で正しく 100 倍にうすめる. 使用のつど調製する.

d) 操作

- 1) 亜鉛イオン標準溶液-II より亜鉛 0~0.20ppm の標準溶液系列を準備する.
- 2) 2.5.2 で処理した試料および標準溶液系列を, 波長 213.8nm, 亜鉛中空陰極ランプを用いた原子吸光光度計に吸引させ, 吸光度を測定する.

3) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中の鉛イオン濃度 (ppm) を求める。  
検量線は使用のつど作成する。

4) 測定値の表示は小数点以下2桁までとする。

e) 妨害

マグネシウムイオンが100ppm以上るとき、ナトリウムイオンなど他の陽イオンが共存しないと妨害する。

#### 4. 36 カドミウムイオン ( $\text{Cd}^{2+}$ )

カドミウムは天然には硫化物として、主として亜鉛鉱物中に共存する。炭酸塩および水酸化物は水に不溶性、塩化物、硝酸塩および硫酸塩は可溶性である。冶金、電気メッキ、陶器および写真工業に広い用途をもち、しばしば工場排水中に見られる。カドミウムは人間に対して累積性毒物であり、厚生省令による環境水質基準では0.01ppmを超えてはならないと規定されている。

##### 4. 36. 1 原子吸光法 (直接法)

a) 要旨

試料を直接原子吸光法で定量する。測定波長は228.8nm、カドミウム中空陰極ランプを使用する。定量範囲は0.025~0.25ppmでそれ以上は希釈するか感度を下げる。精度は $\pm 0.02$ ppmである。

b) 装置

原子吸光光度計 (空気-アセチレン使用)

c) 試薬

1) カドミウムイオン標準溶液-I (0.05mg  $\text{Cd}^{2+}$ /mL) : 酸化カドミウム ( $\text{CdO}$ ) 0.0571g をビーカー (300mL) にはかりとり、塩酸 (1+1) 10mLに溶かし、水で正しく1,000mLにうすめる。

2) カドミウムイオン標準溶液-II (0.001mg  $\text{Cd}^{2+}$ /mL) : カドミウムイオン標準溶液-Iを水で正しく50倍にうすめる。

d) 操作

1) カドミウムイオン標準溶液-IIより、カドミウム0.05~0.25ppmの標準溶液系列を準備する。

2) 2.5.2で処理した試料および標準溶液系列を波長228.8nm、カドミウム中空陰極ランプを用いた原子吸光光度計に吸引させ、吸光度を測定する。

3) 標準溶液系列より検量線を作成し、これより試料中のカドミウムイオン濃度 (ppm) を求める。検量線は使用のつど作成する。

4) 測定値の表示は小数点以下2桁までとする。

##### 4. 36. 2 原子吸光法 (キレート抽出法)

a) 要旨

カドミウムイオンをAPDCと反応させてキレートを作り、MIBKで抽出し、この抽出液を原子吸光法によって定量する。定量範囲は0.0001~0.005ppmである。精度については平均値0.0025ppmに対し $\pm 0.00007$ ppm程度である。

b) 装置

原子吸光光度計（空気-アセチレン使用）

c) 試薬

- 1) 塩酸 (1+40)
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (10%)
- 3) カドミウムイオン標準溶液-I (0.05mg Cd<sup>2+</sup>/mL) : 4.36.1 c.1) に同じ.
- 4) カドミウム標準溶液-II' (0.0005mg Cd<sup>2+</sup>/mL) : カドミウムイオン標準溶液-I を水で正しく 100 倍にうすめる. 使用のつど調製する.
- 5) APDC 溶液 (1%) : 4.33.2 c. 5) に同じ.
- 6) MIBK
- 7) BPB 指示薬 (0.1%) : 4.33.2 c. 7) に同じ.

d) 操作

- 1) 2.5.2 で処理した試料 100.0mL (Cd 0.0005mg 以下) をメスフラスコ (200mL) に分取する.
- 2) カドミウムイオン標準溶液-II' より, カドミウム 0~0.005ppm になるように標準溶液系列をメスフラスコ (200mL) に分取し, 水で約 100mL にうすめる.
- 3) 試料および標準溶液系列に BPB 指示薬 2 滴を加え, 水酸化ナトリウム溶液 (10%) を滴加し, 青色とする.
- 4) 塩酸 (1+40) を滴加して無色とし, さらに過剰に 2mL 加える. pH はほぼ 2.8 になる.
- 5) APDC 溶液 (1%) 2.5mL を加えて振り混ぜる.
- 6) MIBK 10.0mL を加え, 激しく 1 分間振り混ぜる.
- 7) 静置して MIBK 相を分離させ, 水を加えて MIBK 相がメスフラスコ (200mL) の口に届くようにする.
- 8) 波長 228.8nm, カドミウム中空陰極ランプを用い, 検水および標準溶液系列の MIBK 相を吸引させ, 吸光度を測定する.
- 9) 標準溶液系列より検量線を作成し, これより試料中のカドミウムイオン濃度 (ppm) を求める. 検量線は使用のつど作成する.
- 10) 測定値の表示は小数点以下 3 桁までとする.

## 5. 水質解析法

(分析結果のダイアグラムでの表示法)

水質の解析のため, ダイアグラムに表示する方法が広く用いられている. 代表的なダイアグラム法として, キーダイアグラムとヘキサダイアグラムについて解説する.

### 5.1 分析値のミリグラム当量への換算

ダイアグラムで表示する場合, 単位は ppm でなく, epm (ミリグラム当量) で計算し, 作図が行なわれる. ppm と epm の関係はつぎの通りである.

$$\text{epm} = \text{ppm} \times \frac{1}{\text{当量}}$$

$$\text{ppm} = \text{epm} \times \text{当量}$$

主要成分についての ppm から epm への換算係数を示すとつぎの通りである。

ppm から epm への換算係数

成 分	換 算 係 数	成 分	換 算 係 数
Cl <sup>-</sup>	0.0282	Ca <sup>2+</sup>	0.0499
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0208	Mg <sup>2+</sup>	0.0822
アルカリ度	0.0200	Na <sup>+</sup>	0.0435
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0164	K <sup>+</sup>	0.0256
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0161	Fe <sup>2+</sup>	0.0358
		Mn <sup>2+</sup>	0.0364

## 5. 2 キーダイアグラム (Key-diagram)

### 5. 2. 1 ダイアグラムの作成法

まず陽イオン、陰イオンそれぞれの epm の合計を 100% として、Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>、アルカリ度 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)、Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の百分率を計算する。

$$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})\% = \frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+}} \times 100$$

$$(\text{Na}^{+} + \text{K}^{+})\% = 100\% - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})\%$$

$$\text{アルカリ度}(\text{HCO}_3^{-} + \text{CO}_3^{2-})\% = \frac{\text{アルカリ度}}{\text{アルカリ度} + \text{Cl}^{-} + \text{SO}_4^{2-}} \times 100$$

$$(\text{Cl}^{-} + \text{SO}_4^{2-})\% = 100\% - \text{アルカリ度}\%$$

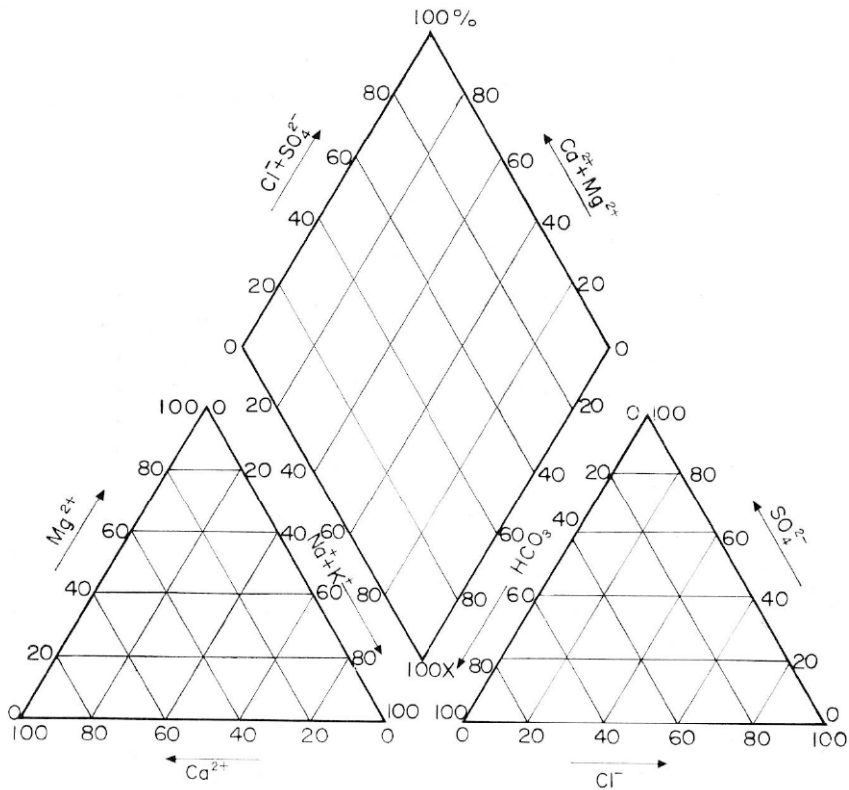
つぎに三角グラフを用いて、まず14図のような菱形のダイアグラムを作成し、上下端を 100%、左右両端を 0% とし、各辺を 5 等分して 20~80% の点に目盛りをつける。そして各辺の成分配置を図のようにする。

ダイアグラムへのプロットは、例えばある試料について Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup> が 60%、Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup> が 40%、アルカリ度が 80%、Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が 20% であったとすると、Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup> 60% と Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup> 40% を結ぶ線と、アルカリ度 80% と Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 20% を結ぶ線の交わる点にこの試料はプロットされる。このようにして全試料についてダイアグラム上にプロットする。

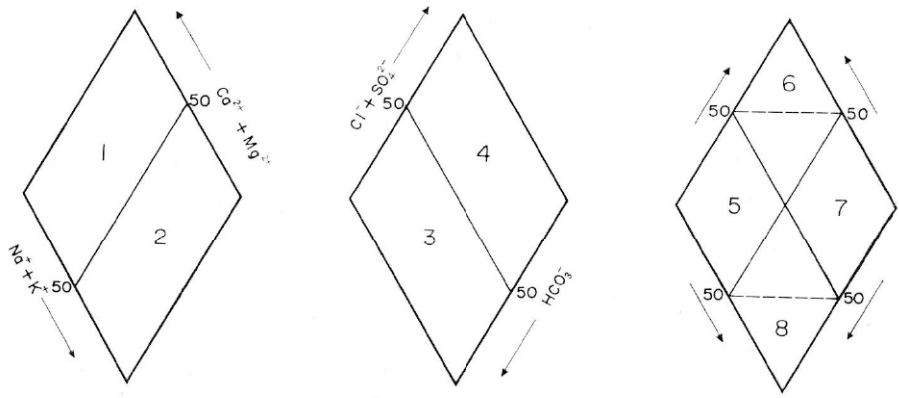
### 5. 2. 2 ダイアグラムの読み方

キーダイアグラムはプロットされた位置が水質組成を表わし、ダイアグラム上の位置から 15 図のように 8 区分され、つぎのような水質組成による分類ができる。

- 1 の区分 Alkaline earths exceed alkalies (Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)
- 2 " Alkalies exceed alkaline earths (Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup><Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)
- 3 " Carbonates exceed noncarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+Cl<sup>-</sup>)
- 4 " Noncarbonates exceed carbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup><SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+Cl<sup>-</sup>)
- 5 " Carbonate hardness type おもに Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 型の水質組成で、一般の表流水、地下水がこのタイプに入る。
- 6 " Noncarbonate hardness type おもに CaCl<sub>2</sub> または CaSO<sub>4</sub> 型の水質組成



第 14 図 キーダイヤグラム (Key-diagram)



1.  $Ca^{2+} + Mg^{2+} > Na^{+} + K^{+}$
2.  $Ca^{2+} + Mg^{2+} < Na^{+} + K^{+}$
3.  $HCO_3^{-} > Cl^{-} + SO_4^{2-}$
4.  $HCO_3^{-} < Cl^{-} + SO_4^{2-}$
5. Carbonate hardness type
6. Noncarbonate hardness type
7. Noncarbonate alkali type
8. Carbonate alkali type

第 15 図 キーダイヤグラムによる水質の分類

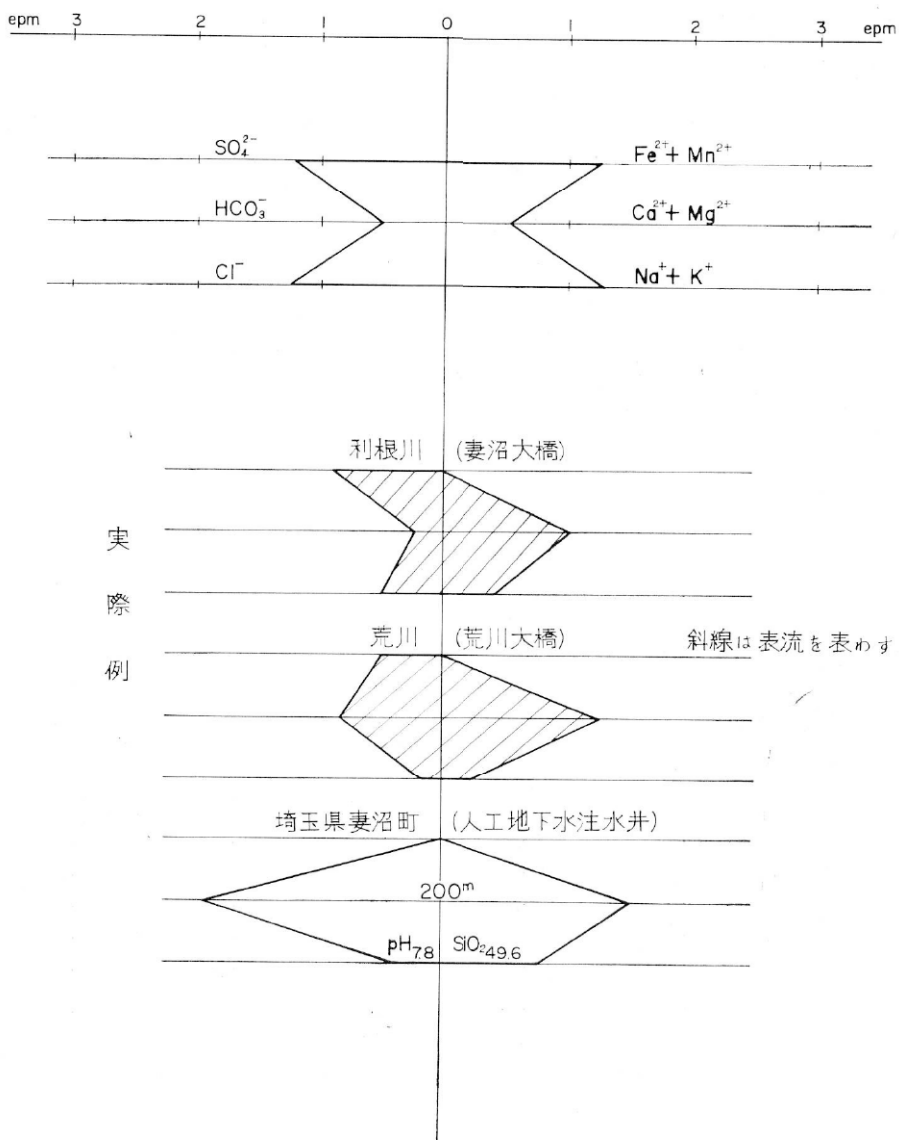
で、鈹・温泉水がこのタイプに入る。

7の区分 Noncarbonate alkali type おもに NaCl 形の水質組成で、海水、塩水化地下水、温泉などがこのタイプに入る。

8 “ Carbonate alkali type おもに  $\text{NaHCO}_3$  形の水質組成で、停滞性の地下水がこのタイプに入る。

### 5. 2. 3 三角座標での補足

14図のキーダイヤグラムの両下端に示した三角座標は、左側は陽イオン、右側は陰イオンに



第 16 図 ヘキサダイヤグラム (Hexa-diagram)

ついで三成分の関係を示したもので、さらに詳細な水質組成を示すものであるが、この三角座標での表示は省略することが多い。

### 5.3 ヘキサダイアグラム

#### 5.3.1 ダイアグラムの作成法 (16図参照)

方眼紙を使用し、まず軸線を縦にとり、ついで軸線の最上部に横線をひき、軸線を0として左右にepm単位での目盛りをつける。通常1cmを0.5~1epmとするが、溶存成分量に応じて調整する。つぎに軸線の上から順に一試料について1cm間隔に3本の線を用い、左側には陰イオンで上から順に $\text{SO}_4^{2-}$ 、アルカリ度( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ )、 $\text{Cl}^-$ を、右側には陽イオンで上から順に $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ とし、各成分毎のepm値をプロットする。最後に各プロットした点を結んでヘキサダイアグラムを作成する。

#### 5.3.2 ダイアグラムの読み方

このダイアグラムの特長は、図の大きさが溶存成分の量を、図の形が水質組成を表わすので、水質の比較が非常にわかり易いことである。また平面図形であるため、いろいろ工夫することでさらに詳細な内容が表示できる。まず斜線その他の模様づけで河川水、地下水、湧水など水源の種類を区分すること、地下水については図形中に井戸深度を記入することで深度と水質の関係を表示できること、pH、鉄、水温など、とくに数値的に重要な項目を図の中あるいは外に記入することで、分析表なしでも水質のあらましがわかる。

#### 5.3.3 ダイアグラム作成上の便法

天然水では一般に $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ は非常に少なく、epmに換算した場合ほとんど0になる。そこで陽イオンの区分けを $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ の3成分としても差支えない。また $\text{NO}_3^-$ が多い場合には陰イオンの $\text{Cl}^-$ のところを $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ とし、アルカリ度と $\text{Cl}^-$ の点は点線で結び、アルカリ度と $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ の点は実線で結ぶと、 $\text{NO}_3^-$ の存在も明瞭に表示できる。

### 5.4 参考資料

#### 5.4.1 海水の化学組成

海水の化学成分  
(塩素量  $\text{Cl}=19\%$  の海水 1kg に含まれるイオンのg数およびその百分率)

イオン	g/kg	%	イオン	g/kg	%
$\text{Cl}^-$	18.980	55.04	$\text{Mg}^{2+}$	1.272	3.69
$\text{Br}^-$	0.065	0.19	$\text{Ca}^{2+}$	0.400	1.16
$\text{SO}_4^{2-}$	2.649	7.68	$\text{Sr}^{2+}$	0.007	0.02
$\text{HCO}_3^-$	0.140	0.41	$\text{K}^+$	0.380	1.10
$\text{F}^-$	0.001	0.00	$\text{Na}^+$	10.556	30.61
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.026	0.07	計	34.476	99.97



海水の成分の塩素イオンに対する重量比および当量比

	重 量 比	当 量 比
Na : Cl	0.5526	0.85
K : Cl	0.0200	0.18
Mg : Cl	0.0684	0.20
Ca : Cl	0.0211	0.038
Sr : Cl	0.00042	0.0036
SO <sub>4</sub> : Cl	0.1396	0.10
HCO <sub>3</sub> : Cl	0.00738	0.0043
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : Cl	0.00137	(原子比)0.00083
Si : Cl	0.00016	( " )0.00020

#### 5. 4. 2 厚生省令による水質基準

水質基準に関する省令

(昭和41年5月6日 厚生省令第11号)

要件第1 病原生物に汚染され又は病原生物に汚染されたことを疑わせるような生物若しくは物質を含むものではないこと

- 基準 (1) アンモニア性窒素及び亜硝酸性窒素は同時に検出されないこと  
 (2) 硝酸性窒素は 10ppm 以下であること  
 (3) 塩素イオンは 200ppm 以下であること  
 (4) 有機物等 (過マンガン酸カリウム消費量) は 10ppm 以下であること  
 (5) 一般細菌は 1 ml の検水で形成される集落数が 100 以下であること  
 (6) 大腸菌群は検出されないこと

要件第2 シアン 水銀その他の有毒物質を含まないこと

基準 シアン 水銀有機燐は検出されないこと

要件第3 銅 鉄 弗素 フェノールその他の物質をその許容量をこえて含まないこと

基 準	銅	1.0ppm	砒素	0.05ppm
	鉄	0.3ppm	弗素	0.8ppm
	マンガン	0.3ppm	カルシウム マグネシウム	等の硬度
	亜鉛	1.0ppm		
	鉛	0.1ppm	蒸発残留物	500ppm
	六価クローム	0.05ppm	フェノール類	フェノールと して0.005ppm
			陰イオン活性剤	0.5ppm

要件第4 異常な酸性又はアルカリ性を呈しないこと

基準 水素イオン濃度は pH 値が 5.8 以上 8.6 以下であること

要件第5 異常な臭気がないこと ただし 消毒による臭味を除く

基準 臭気 味は 異常でないこと

- 要件第6 外観は ほとんど無色透明であること  
基準 (1) 色度は5度以下であること  
(2) 濁度は2度以下であること

## 参 考 文 献

### 1. 公定分析法

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION and OTHERS (1965) : *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 12th ed., Amer. Public Health Assoc. Inc., New York.
- AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIALS (1965) : *ASTM standards, Part 23, Industrial Water, Atmospheric Analysis*.  
——— (1966) : *Manual on industrial water and industrial wastewater*. 2nd ed., Amer. Soc. Testing Materials, Spec. Tech. Pub.
- APHA AWWA WPCF (1960) : *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.
- BRITISH STANDARD INSTITUTION (1956) : *British Standard Methods of Testing Water used in Industry*.
- JIS B 8224 (1961) : ボイラーの給水およびボイラーの試験方法.
- JIS K 0101 (1966) : 工業用水試験方法.
- JIS K 0102 (1971) : 工場排水試験方法.
- JIS M 0202 (1967) : 坑水・廃水試験方法.
- 厚生省編 (1950) : 衛生検査指針IV, 飲料水検査指針.  
——— (1957) : 衛生検査指針VI, 鉱泉分析法指針.
- 日本水道協会 (1959) : 水質基準の検査方法註解.  
——— (1964) : 下水試験方法.  
——— (1970) : 上水試験方法.
- 日本薬学会編 (1959) : 衛生試験法. 南山堂.
- U. S. PUBLIC HEALTH SERVICE (1962) : *Drinking Water Standards*. Public Health Service Pub.
- 昭和32年総理府令第14号 : 国土調査法水質調査作業規程準則.  
昭和41年厚生省令第11号 : 水質基準に関する省令.

### 2. 水質調査および水質に関するもの

- BROWN, E., SKOUGSTAD, M. W. and FISHMAN, M. J. (1970) : *Methods for collection and analysis of water samples for dissolved minerals and gases*. Techniques of water-resources investigations of the U. S. Geol. Survey.
- 半谷 高久 (1960) : 水質調査法. 丸善.
- 広瀬孝六郎編 (1963) : 工場廃水とその処理. 技報堂.
- 岩崎 岩次 (1953) : 地球化学概説. 大日本図書.

- 清浦 雷作 (1962) : 工業廃水, 日刊工業新聞社.
- 桑原 麟児 (1964) : 衛生工学入門—水質衛生, 績文堂.
- 松江吉行編 (1961) : 水質汚濁調査指針, 恒星社厚生閣.
- 三宅 泰雄 (1954) : 地球化学, 朝倉書店.
- ・北野 康 (1959) : 水質化学分析法, 地人書館.
- 日本化学会編 (1957) : 地球化学, 実験化学講座14, 丸善.
- 新田 忠雄 (1960) : 水質保護論, 恒星社厚生閣.
- 小栗 捨藏 (1955) : 工業用水, 共立出版.
- 大蔵 武 (1959) : 工業用水の化学と処理, 日刊工業新聞社.
- 西条 八東 (1957) : 湖沼調査法, 古今書院.
- 菅原 健 (1956) : 地球化学, 岩波講座現代化学ⅡC, 岩波.
- ・半谷 高久共編 (1964) : 地球化学入門, 丸善.

### 3. 比色分析法

- KOLTHOFF, I. M. and SANDELL, E. B. (1952) : *Textbook of quantitative inorganic analysis*. 3rd ed., 585p., Macmillan Co., New York.
- SANDELL, E. B. (1959) : *Colorimetric determination of traces of metals*. 3rd ed., 1032 p., Interscience Publishers, New York.
- SNELL, F. D. and SNELL, C. F. (1959) : *Colorimetric methods of analysis*. vol. II-A 793p., D. Van Nostrand Co., New York.

### 4. 各成分の分析法と化学的性質に関するもの

- ADAMS, R. C., BARNETT, R. D. and KELLER, D. E. Jr. (1943) : Field and laboratory determination of dissolved oxygen. *Amer. Soc. Testing Materials*, Proc. 43.
- BARNES, I. (1964) : Field measurement of alkalinity and pH. *U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper*, 1535-11, 17p.
- BANKS, J. (1952) : The volumetric determination of calcium and magnesium by the ethylenediamine tetraacetate method. *Analyst*, vol. 77, p. 484.
- BURNS, E. R. and MARSHALL, C. (1965) : Correction for chloride interference in the chemical oxygen demand test. *Water Pollution Control Federation Jour.*, vol. 37, p. 1716.
- CLARK, F. E. (1950) : Determination of chloride in water. *Anal. Chem.*, vol. 22, p. 553-555.
- DELAUGHTER, B. (1965) : The determination of sub-ppm concentrations of chromium and molybdenum in brines. *Atomic Absorption News-Letter*, vol. 4, p. 273-275.
- FISHMAN, M. J. and SKOUGSTAD, M. W. (1963) : Indirect spectrophotometric determination of traces of bromide in water. *Anal. Chem.*, vol. 35, p. 146-149.
- and DOWNS, S. C. (1966) : Method for analysis of selected metals in water by atomic absorption. *U. S. G. S. Water-Supply Paper*, 1540-C.
- and MIDGETT, M. R. (1968) : Extraction techniques for the determination of

- cobalt, nickel, and lead in fresh water by atomic absorption, in trace inorganics in water. *Advances in Chemistry Ser.*, no. 73, p. 230, Amer. Chem. Soc.
- FISHMAN, M. J., SKOUGSTAD, M. W. and SCARBRO, G. F. (1964) : Diazotization method for nitrate and nitrite. *Amer. Water Works Assoc. Jour.*, vol. 56, p. 633.
- and ————— (1965) : Rapid field and laboratory determination of phosphorus in natural water, in U. S. reseach. *U. S. G. S. Prof. Paper*, 525B, p. B 167.
- GOETZ, C. A., LOOMIS, T. C. and DIEHL, H. (1950) : Total hardness in water — the stability of standard disodium dihydrogen ethylenediamine tetraacetate solutions — *Anal. Chem.*, vol. 22, p. 798-799.
- GALES, M. E. Jr., JULIAN, E. C. and KRONER, R. (1966) : Method for quantitative determination of total phosphorus in water. *Amer. Water Works Assoc. Jour.*, vol. 58, p. 1363.
- HARWOOD, J. E. (1969) : The use of anion-selective electrode for routine fluoride analysis on water sample. *Water Research*, vol. 3, p. 273-280.
- HEM, J. D. (1963) : Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. *U. S. G. S. Water-Supply Paper*, 1667-A.
- and CROPPER, W. H. (1959) : Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials. *U. S. G. S. Water-Supply Paper*, 1459-A, p. 1-31.
- 岩崎 岩次・内浦 諭・米原 範伸 (1964) : 接触反応によるきわめて微量のよう化物とよ  
う素酸塩混合物の比色定量法. 日. 化., vol. 85, p. 36-39.
- 池田喜代治 (1963) : 水中の COD 測定試料の保存の仕方について. 用水と廃水, vol. 5, p. 255-259.
- JENKINS, D. and MEDSKER, L. L. (1964) : Brucine method for determination of nitrate in ocean, estuarine, and fresh water. *Anal. Chem.*, vol. 36, p. 610-612.
- MIDDLETON, K. R. (1957) : Colorimetric determination of nitrate in water as orange I. *Chem. & Ind.*, vol. 24, p. 1147-1148.
- MIDGETT, M. R. and FISHMAN, M. J. (1967) : Determination of total chromium in fresh water by atomic absorption. *Atomic Absorption News Letter*, vol. 6, p. 128-131.
- MICHELL, C. G. (1966) : Semimicroanalytical method for the determination of iodide in water. *U. S. G. S. Water-Supply Paper*, 1822, p. 77.
- 塩田 勝・内海 諭・岩崎 岩次 (1959) : 接触反応による微量臭化物の新比色定量法. 日. 化., vol. 80, p. 753-757.
- SCOFIELD, C. S. (1932) : Measuring the salinity of irrigation water and of soil solution with the Wheatstone bridge. *U. S. Dept. Agriculture Circ.*, 232.

表流水，地下水の水質分析法

池田喜代治・永井 茂

地質調査所化学分析法，No. 48，p. 1～80，1973

16 illus., 2 tab.

IKEDA, K.

NAGAI, S.

表流水，地下水の水質分析法として，試料採取法，主成分および微量成分の定量法を種々検討し，定量法については滴定法，吸光光度法，原子吸光法などを用いる標準分析法を確立した．本分析法は現地での試料採取後の水質変化を避けるため現地分析を重視し，携帯用の水質試験器の利用または分析成分の経時変化を押える試料の処理方法を用いている．

これらの方法についてはとくに詳細に記述した．

543.3 : 543.42

地質調査所化学課資料として、分析法の集録を昭和34年から行なっており、発行順に番号を付けるとともに、3けたの数字をもってこれを分類し、その最初の1けたは次の項目を示すことにする。地質調査所化学分析法もこれに従う。

最初の1けた

- 0 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 けい酸塩，よう業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

地質調査所化学分析法

Methods of Chemical Analysis in Geological Survey of Japan.

- No. 36 (001(3)), 1967: 通則  
General Rules.
- No. 39 (311), 1968: 岩石中の水分，炭素および二酸化炭素分析法—藤谷吉三  
Chemical Analysis of Total Water, Carbon and Carbon Dioxide  
in Rocks.
- No. 40 (201(3)), 1968: 石灰石，ドロマイト完全分析法—磯野 清・藤貫 正・永井  
茂・金子博祐  
Total Analysis of Limestone and Dolomite.
- No. 41 (041), 1969: ガスクロマトグラフ分析法—永田松三・米谷 宏・大場信雄  
Gas Chromatography.
- No. 42 (301(3)), 1969: けい酸塩岩石の完全分析法—前田憲二郎・大森江い・大森貞子  
Total Analysis of Silicate Rocks.
- No. 43 (051(2)), 1969: 金属鉱床の地化学探査分析法(1)—東野徳夫  
Analytical Methods used in Geochemical Exploration for Metal  
Ores.
- No. 44 (102(3)), 1970: 鉱石中の銅分析法—加藤甲壬  
Chemical Analysis of Copper in Ores.
- No. 45 (104(2)), 1970: 鉱石中の亜鉛分析法—加藤甲壬  
Chemical Analysis of Zinc in Ores.
- No. 46 (151(4)), 1970: 岩石中のウラン分析法—望月常一・大場きみじ  
Chemical Analysis of Uranium in Rocks.
- No. 47 (141(2)), 1972: 鉱石・岩石中のニッケル分析法—貴志晴雄・大場きみじ  
Chemical Analysis of Nickel in Ores and Rocks.



昭和 48 年 3 月 22 日 印 刷

昭和 48 年 3 月 26 日 発 行

工業技術院地質調査所

印刷者 小 林 銀 二  
印刷所 泰成印刷株式会社  
東京都墨田区両国 3-1-12

© 1973 Geological Survey of Japan



METHODS OF  
CHEMICAL ANALYSIS IN  
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Isamu KOBAYASHI, Director

METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS  
FOR SURFACE AND  
UNDERGROUND WATER SAMPLES

By

Kiyoji IKEDA and Shigeru NAGAI

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Japan

1973

地質調化学分析  
Chem. Anal. Geol.  
Surv. J., No. 48, 1973