

島田川水質調査の趣旨

徳山高校理数科による、地域の水源である島田川の水質調査は、昭和58年度（1983年度）に始まり、その後、ほぼ毎年実施している。100回以上の滴定実験や吸光度測定など調査項目は多岐に渡り、準備に1か月、調査実験には丸一日かける。これまで長年にわたって水質調査を課題実験として取り上げてきた理由は、次の点にある。

- （1）高等学校の授業で修得した知識と実験技術を応用することで、水質調査を通じて深い学びを得ることができる。
- （2）複雑な操作や実験原理を理解し、事前準備を通じて、生徒が互いに協力して調査に臨むことができ、探究的な学びが期待できる。
- （3）長年の調査結果の集積によって自然環境の変化や汚染実態などを考察できる。
- （4）調査のための実験器具、実験装置や試薬などが、容易に入手可能である。
- （5）郷土河川の水質調査によって河川の汚染など自然環境へ関心を持たせ、自然環境保護の意義を理解させるなどの環境教育を行うことができる。

長年の調査の間に、島田川流域では、宅地造成、道路や橋の整備、自動車の増加、ダムの建設、護岸工事などの環境変化がおきており、また下水道施設の整備も進んでいる。これらが水質の調査結果に影響を与えていると考えられる点がいくつか見つかっている。先輩達の結果と自分達の出した結果を比較することで、環境変化と水質の関連について深く考えさせる機会となるものと期待し、今後も本校の伝統として実践していきたい。

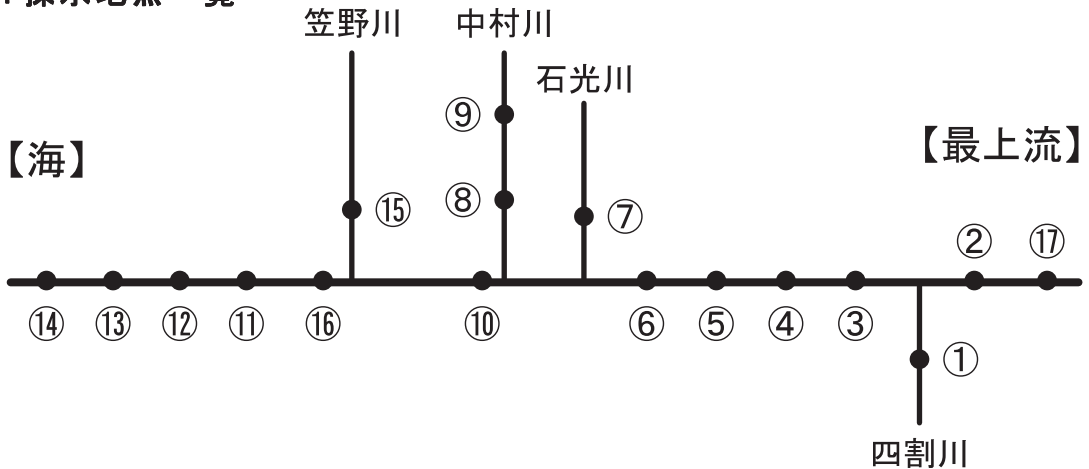


実験の様子（令和2年10月26日実施）

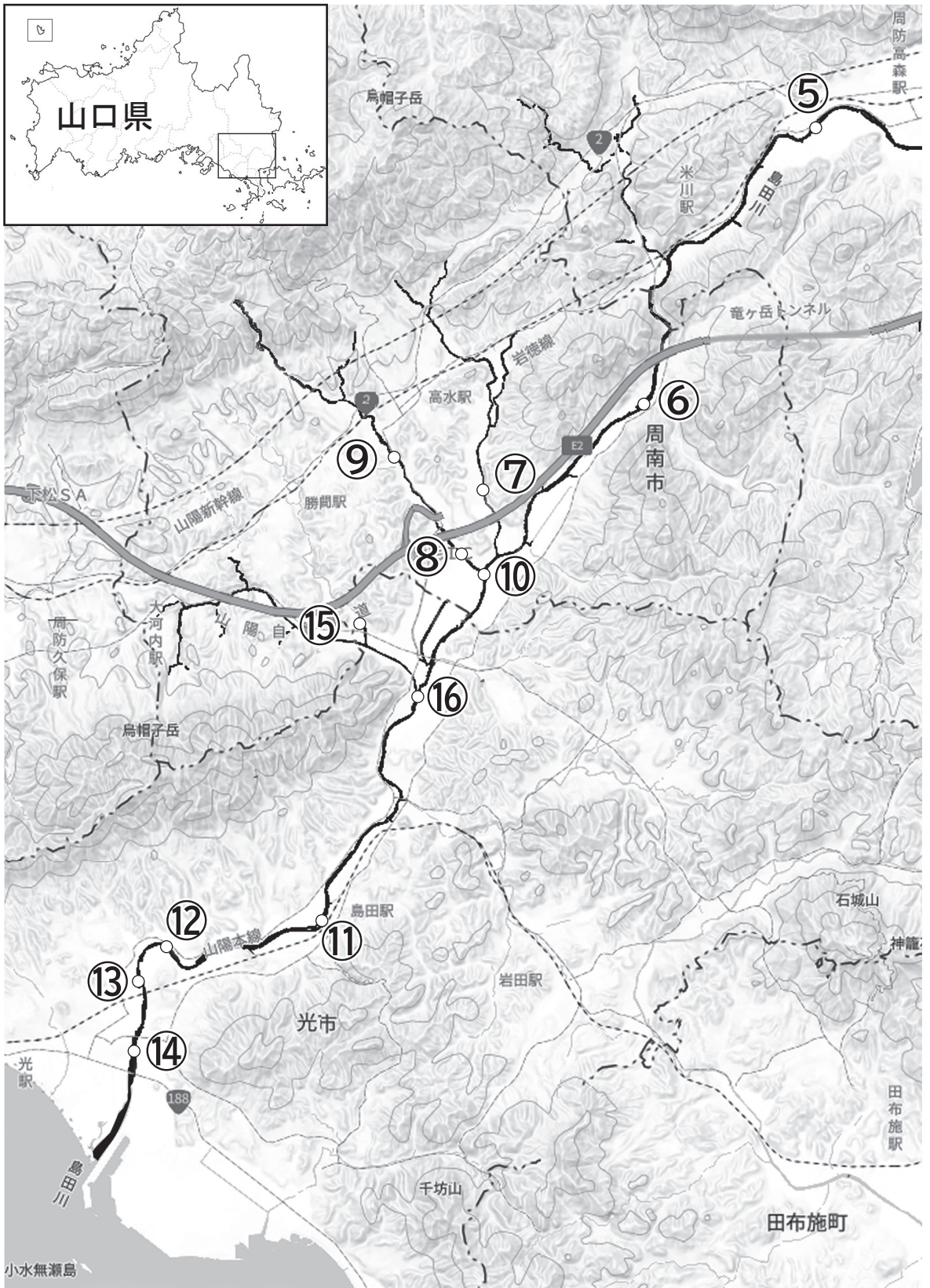
目 次

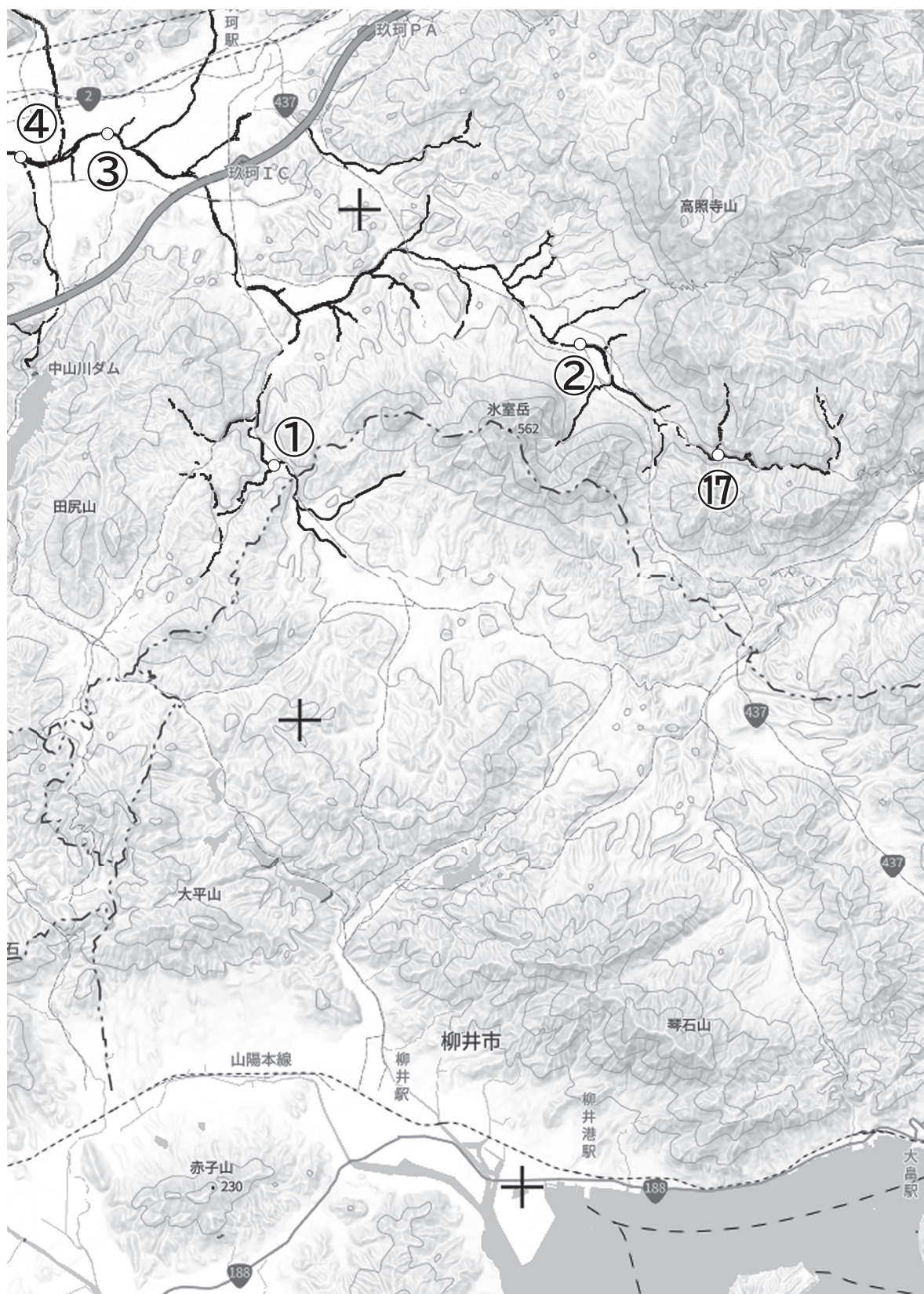
1. 採水地点一覧	．．．	1
2. 主要な実験操作と注意	．．．	4
3. 器具一覧	．．．	6
4. 各実験		
(1) pH	．．．	8
(2) アルカリ度と酸度	．．．	10
(3) アンモニア態窒素	．．．	14
(4) 硝酸態窒素	．．．	18
(5) 塩化物イオン	．．．	20
(6) 硫酸イオン	．．．	22
(7) 化学的酸素要求量 (COD)	．．．	25
(8) 硬度 (カルシウムとマグネシウム)	．．．	28
(9) リン酸	．．．	34
5. 参考文献	．．．	37

1. 採水地点一覧



番号	地 点	
①	四割川	四割川橋付近 岩国市周東町祖生
⑦	石光川	石光付近 周南市小松原
⑨	中村川	呼鶴温泉付近 周南市熊毛中央町
⑧		安田付近 周南市安田
⑮	笠野川	殿山付近 光市小周防殿山
②	島田川 (本流)	氷室岳付近 岩国市周東町祖生
③		玖珂町付近 岩国市周東町下久原
④		高森付近 岩国市周東町上久原
⑤		上中曾根付近 岩国市周東町西長野
⑥		黒岩峡付近 周南市小松原
⑩		中村川付近 周南市安田
⑯		笠野川付近 光市小周防
⑪		三島温泉付近 光市三井
⑫		木下橋付近 光市島田
⑬		鉄道付近 光市島田7丁目
⑭		国道188号 光市浅江
⑰		最上流 岩国市周東町祖生





2. 主要な実験操作と注意

(1) 滴定操作

【理論】濃度未知の溶液に標準溶液を滴下し、滴下量から物質の濃度を求める方法

- 【操作】
- ① 標準溶液をつくり、濃度を算出する
 - ② 標準溶液をビュレットに入れる
 - ③ 検水をコニカルビーカーにとる
 - ④ 検水に標準溶液を滴下する
※ (検水 17 地点) × (3 回以上) 測定すること
 - ⑤ 滴下量から濃度を決定する

(2) 吸光度測定操作

【原理】

- ① 着色した溶液に光をあて、入射光と透過光を測定する
- ② 入射光 I_0 と透過光 I の値から、透過率 T および吸光度 A を算出する

$$\text{透過率} : T[\%] = (I/I_0) \times 100$$

$$\text{吸光度} : A = -\log_{10} (T/100)$$

- ③ 吸光度と検量線 (横軸 : 濃度、縦軸 : 吸光度のグラフ) から濃度を決定する

- 【操作】
- ① 標準溶液 (着色済み) をつくる
 - ② 1 を薄め、数種類の濃度の溶液をつくる
 - ③ 2 の溶液の吸光度を測定し、濃度と吸光度から検量線を作成する
※ 検量線を作成した際、大きく外れた値があれば測定しなおした方がよい
 - ④ 検水の吸光度を測定する
※ (検水 17 地点) × (3 回以上) 測定すること
 - ⑤ 検量線と照らし合わせ、濃度を決定する

(3) 検水の処理方法

検水はすべてろ過したものを、実験に用いる。

(4) 希釈に用いる水

吸光度測定を行う班は精製水、その他の測定を行う班は蒸留水を用いる。

(5) 濃硫酸、濃塩酸の希釈

- ・濃硫酸・濃塩酸は皮膚に触れるとやけどをするので、取り扱いには十分注意する。
- ・作業するときには必ずゴム手袋を使用する。
- ・溶解熱が大きいので、水と混ぜるときは以下の手順を守る。

【手順】

- ① 濃硫酸・濃塩酸をメスシリンダーではかりとる。
- ② 水槽に水を入れる。
- ③ 必要量の純水をできるだけ大きいビーカーにとる。
- ④ ビーカーの周りを冷やしつつ、ガラス棒を伝わせながら濃硫酸・濃塩酸を少しずつ加え攪拌しながら溶かすようにする。
- ⑤ ある程度温度が下がってからガラス試薬瓶に保存する。

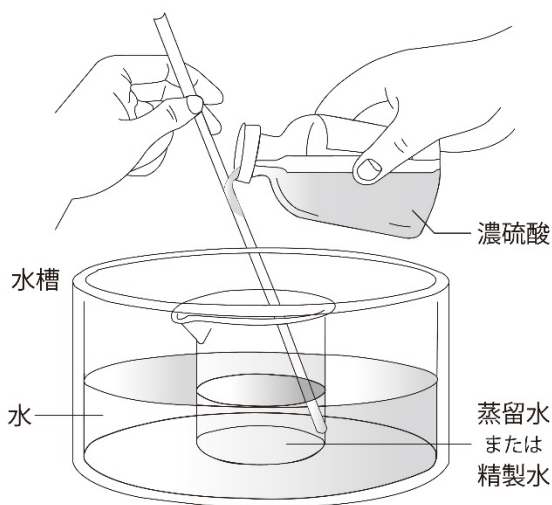


図1 強酸の希釈方法

3. 器具一覧

器具	規格
メスフラスコ	1 L (白)
	1 L (茶)
	500mL
	250mL
	200mL
	100mL
	50mL
	25mL
	20mL
ビーカー	2000mL
	1000mL
	500mL
	300mL
	200mL
	100mL
	50mL
	25mL
コニカルビーカー	200mL
	100mL
三角フラスコ	100mL
漏斗	特大
	大
	小
ろ紙	φ 90
	φ 110
	φ 125
注射器	3mL
	6mL
	12mL
	30mL
	50mL
注射器アダプター	各種

器具	規格
メスシリンダー	1000mL
	500mL
	200mL
	100mL
	50mL
	20mL
ホールピペット	50mL
	40mL
	30mL
	25mL
	20mL
	15mL
	10mL
	8mL
	7mL
	5mL
	4mL
	2mL
	1mL
メスピペット	10mL
	1mL
駒込ピペット	5mL
	2mL
	1mL
シリコンキャップ	駒込用
安全ピペッター	
ピペット台	
ビュレット (25mL)	白
	茶
ビュレット台	
水槽	
三脚	

器具	規格
ガラス棒	
薬さじ	
薬包紙	
薬方皿	
ピンセット	
乳鉢	
カセロール	
アスピレーター	
吸引びん	
ガラスフィルター	
アジャスターゴム栓	
分光光度計	
試験管セル	
試験管セル洗浄用タッパー	
セル用試験管たて	
ピコスコープ	
タブレット	
単四充電電池（充電器込み）	
PCRチューブ	
プラスチックスポイト	
pHメーター	
pH比色測定器	
分析天秤	
デシケーター	
氷	
発泡スチロール	
ポリビーカー（純水用）	1000mL
ポリビーカー（精製水用）	1000mL
廃液入れ	

器具	規格
デジタル温度計	
ストップウォッチ	
マグネチックスターラー	
パラフィルム	
チャッカマン	
洗浄ビン（純水用）	
洗浄ビン（精製水用）	緑シール
はさみ	
ラベル 青大	
ラベル 青小	
ラベル 赤大	
ラベル 赤小	
白ラベル	
サインペン	
るつぼばさみ	
保護めがね	
洗浄かご	
キムワイプ（セル用）	
試験管立て	
水浴器	
ゴム手袋	
試薬瓶（褐色ビン）	500mL
試薬ポリ瓶（白・黒）	50mL
試薬ポリ瓶（白・黒）	100mL
試薬ポリ瓶（白・黒）	250mL
試薬ポリ瓶（白・黒）	1000mL
試薬ポリ瓶（白・黒）	2000mL
試薬ポリ瓶（茶）	3000mL
電子ポット	

※基本的にはこの表にあるものしか使用できない。
 器具には限りがあるので、一つの班がたくさん使用しない。
 （片付け時が大変になる）

4. 各実験

(1) pH

【目的】

水のもっとも根本的な化学的性質である pH を測定してその素性を確かめる。

【原理】

pH 値とは水素イオン濃度をその逆数の常用対数で示したものである。水には種々の塩類、遊離炭酸、まれには鉍酸、有機酸を種々の割合に含んでいて、その割合によって中性、酸性またはアルカリ性を呈する。物理的、化学的あるいは生物学的作用によってその割合が変わるとその水素イオン濃度も変わってくる。

今回は、比色法と pH メーターを用いた方法による pH の測定を行う。

【準備】

比色管、比色計、pH メーター、ビーカー、B.T.B (プロモチモールブルー)、P.R (フェノールレッド)、pH7 標準液、pH4 標準液

【方法】

① pH 比色計による測定

ろ過した検水の 5mL を比色管にとり、B.T.B.液 0.5 mL を加え混和する。これを図 1 のように比色計の第 2 孔に入れ、次に第 5 孔には所定の純水アンプルを、第 4 孔と第 6 孔には各種検水 10 mL および純水 0.5 mL ずつを加えた比色管を入れる。比色計の 3 つの孔から透視しながら第 1 孔と第 3 孔に、検水の色調に類似する B.T.B.標準比色液をいれて比色測定する。検水の pH 値が 7.0 以上のときは P.R.液を用いて前記と同様に比色測定する。

※補足：比色管や B. T. B. 標準比色液は既成のものをそのまま使用する。

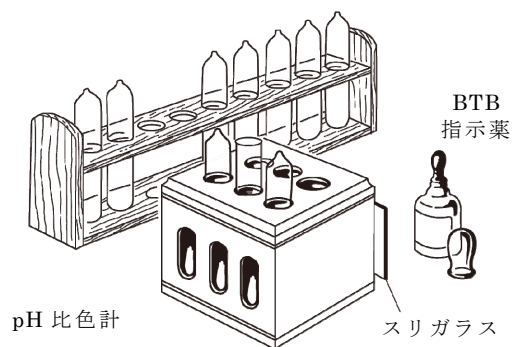


図 1 測定器具

② pH メーターによる方法

pH7 標準液および pH4 標準液を用いて、pH メーターの校正を行う。検水 100mL をビーカーにとり、校正した pH メーターの電極を浸して、pH を測定する。

※補足：校正は、pH メーターについている説明書の通りに行う。

校正は始めに一度行えば、その後行わなくてもよい。

【廃液処理について】

廃液はすべて水道に流す。

【注意点】

pH メーターのガラス電極は割れやすいので注意する。

(2) アルカリ度と酸度

【目的】

水中のアルカリ度、酸度を調べる。

【原理と区分】

アルカリ度（酸消費量）は、 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- など、酸を消費する成分が試料中にどれだけ含まれているかを表示する方法の一つである。

酸度（アルカリ消費量）は、試料水中に、 H^+ 、有機酸、重金属イオンなどアルカリを消費する成分がどれだけ含まれているかの表示法の一つである。

アルカリ度では酸標準溶液を用い、酸度ではアルカリの標準溶液を用い、検水をおある一定の pH まで中和し、その際に要した標準溶液量から求め、これを試料 1L 当りの mg 当量、もしくはこれに相当する CaCO_3 (1mg 当量=50mg) の mg 数に換算して表す。酸度、アルカリ度とも、どの pH までの中和能力を表すかで、通常、表 1 のように区分される。

表 1 アルカリ度、酸度の区分

区分 (名称)	滴定用 標準溶液	終点の pH	指示薬 (混合指示薬)	終点の 色
pH4.8 アルカリ度 (酸消費量)	0.01mol/L H_2SO_4 または 0.05 mol/L H_2SO_4	4.8	メチルレッド ブロムクレゾールグリーン	灰紫色
pH8.3 アルカリ度 (酸消費量)	0.01 mol/L H_2SO_4 または 0.05 mol/L H_2SO_4	8.3	フェノールフタレイン	無色
pH4.8 酸度 (アルカリ消費量)	0.02 mol/L NaOH または 0.1 mol/L NaOH	4.8	メチルレッド ブロムクレゾールグリーン	灰紫色
pH8.3 酸度 (アルカリ消費量)	0.02 mol/L NaOH または 0.1 mol/L NaOH	8.3	フェノールフタレイン	赤色

【試薬】

- ① 0.05 mol/L 炭酸ナトリウム標準溶液（標定用）（250 mL）：必要量の3倍量の標準試薬（JIS K 8005）の Na_2CO_3 （式量：105.99）をあらかじめ 500～650℃（備考 1）で 40～60 分間加熱乾燥し、デシケーター中で放冷する。約（ ）g を精秤し、純水に溶かしてから 250 mL メスフラスコに移し、標線まで純水を加えてよく混合する。このとき、はかり取った質量から濃度を算出しておく。またこのときはかり取った炭酸ナトリウムの質量を x とすると、0.05 mol/L 炭酸ナトリウムのファクター f_1 は次式から算出できる。

$$f_1 = \frac{1.325}{x}$$

- ② 0.05 mol/L H_2SO_4 （1L）：濃硫酸（18 mol/L） 3 mL をメスシリンダーではかりとり、あらかじめ純水 1 L を入れたビーカーに加えてよく混ぜる。

2. 主要な実験操作と注意、（5）に従って調製する。

この溶液のファクターは次の方法で決める。

1 でつくった 0.05 mol/L Na_2CO_3 標準溶液 25 mL を、ホールピペットを用いてコニカルビーカーにとり、メチルレッド－ブロムクレゾールグリーン混合指示薬 3 滴を加えたのち、この硫酸溶液で灰紫色（pH4.8）を呈するまで滴定する。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（備考 2）。この終点までに要した硫酸の体積を y [mL] とすると、硫酸のファクター f_2 は次式から算出できる。

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

- ③ 0.01 mol/L H_2SO_4 （2L）：0.05 mol/L H_2SO_4 の 200 mL をホールピペットでとり、1L メスフラスコに移して標線まで純水を加えてよく混合する。同じものを 2 回作り、両方を混合してから試薬瓶に保存する。この溶液の濃度は 0.01 mol/L $\times f_2$ である。

- ④ 0.2 mol/L NaOH 溶液（1L）：約 30 mL の純水に冷却しながら NaOH（式量：40）35g を少しずつ加えて溶かし、ポリエチレンびんに入れ、栓をして一夜放置する（備考 3）。この溶液の上澄み液約 5 mL を 1L ポリエチレンびんにとり、純水 1L を加えてよく混合する。この溶液の f_3 は次の方法で定める。

0.05 mol/L H₂SO₄ 25mL を、ホールピペットを用いてコニカルビーカーにとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合指示薬 3～5 滴を加えたのち、この NaOH 溶液で灰紫色 (pH4.8) を呈するまで滴定する。終点までに要した NaOH 溶液の体積 z [mL] から次式によってファクター f_3 を算出する。

$$f_3 = \frac{25}{z} \times f_2$$

- ⑤ 0.02 mol/L NaOH 溶液 (2L) : 上記 0.2 mol/L NaOH 溶液 100mL をホールピペットで 1L のメスフラスコにとり、純水を標線まで加えてよく混合する。同じものを 2 回作り、両方を混合してから試薬瓶に保存する。この溶液の濃度は 0.02 mol/L $\times f_3$ である。
- ⑥ メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合指示薬 : 調整済
- ⑦ フェノールフタレイン指示薬 (100mL) : フェノールフタレイン (C₂₀H₁₄O₄) 0.5g をエタノール 50mL に溶かし、純水を加えて 100mL とする。0.02 mol/L NaOH 溶液を、かすかに赤色を呈するまで滴下する。

【操作】

アルカリ度、酸度の測定操作は、表 1 に示すように、アルカリ度において酸標準溶液を、酸度ではアルカリ標準溶液を用いる点と、終点の pH が異なる以外はいずれも同じ操作である。検水を 50mL ホールピペットでコニカルビーカーにとり、指示薬を 3～5 滴加え、かき混ぜながら指定された標準溶液で指示薬の終点における呈色まで滴定する。滴定は一地点につき、3～5 回程度行う。

・アルカリ度、酸度の算出

滴定に要した標準溶液の体積 a [mL] から次式により算出する。

mg 当量/L 表示によるアルカリ度、酸度 : X

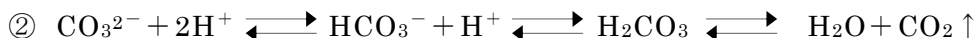
$$X = a \times \frac{1000}{\text{検水量 (mL)}} \times \left(\text{滴定標準溶液の濃度} \times \text{価数} \right) \times \left(\text{滴定標準溶液のファクター} \right)$$

CaCO₃ mg/L 表示によるアルカリ度、酸度 (CaCO₃) : Y

$$Y = X \times 50$$

【備考】

① 信用における特級試薬なら通常 300℃の乾燥で十分である。



CO₂を追い出すことによって上式が右へ進行する。CO₂が大気中に逃げないで溶液中に過飽和となると、当量点以前で変色する。普通の淡水中にはCO₃²⁻やHCO₃⁻は少ないので加熱操作は必ずしも必要ない。

③ 水酸化ナトリウムは空気中の炭酸ガスを吸収し、一部炭酸ナトリウムとなっているから、これを沈殿させて除くための操作である。

【廃液処理について】

* 水道に流すもの

0.1mol/L 水酸化ナトリウム

0.05mol/L 硫酸

0.02mol/L 水酸化ナトリウム

* 塩基廃液に捨てるもの

0.2mol/L 水酸化ナトリウム

* 有機廃液に捨てるもの

メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合指示薬

* 瓶のまま回収するもの

フェノールフタレイン指示薬

* 滴定後の試薬は全て水道に流す。

【注意点】

・ 操作が多いので、手際よく行う

(一地点につき、3~5回、滴定を行う)

(3) アンモニア態窒素

【目的】

水中の下水、シ尿排水などの混入汚染を推定して水質を調べる。

【原理】

アンモニウムイオンは、主としてタンパク質の分解によって生じるから水中にアンモニウムイオンの含量の大きいことはタンパク質の供給が大きいことを意味し水の汚染の一つの目安になる。また尿中の尿素は、アンモニウムイオンに変化しやすいので、尿による汚染にはアンモニウムイオンが検出される。

インドフェノール法とは、アンモニア態窒素が次亜塩素酸塩の共存のもとでフェノールと反応して生ずるインドフェノール青の吸光度で測定して定量する方法である。今回は劇物で毒性の大きいフェノールを使用せず、安全かつ簡易にアンモニア態窒素の測定ができる方法で実験を行う。

【試薬】

- ① 2mol/L 塩酸 (約 20mL) : 濃塩酸 (12 mol/L) を精製水で (1:5) に薄める。

※補足 : メスシリンダーを用いる。

2. 主要な実験操作と注意、(5) に従って調製する。

- ② 5mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 (100mL) : 水酸化ナトリウム (式量 : 40) () g を、ビーカーを用いて精製水に溶かす。
- ③ 錯体化試薬 (試薬 A) (500mL) : ロッシェル塩 (酒石酸ナトリウムカリウム) 30g、クエン酸三ナトリウム 2 水和物 20g を精製水に溶かす。2mol/L 塩酸をホールピペットで 1 mL 加えて pH7.0 とし、500mL メスフラスコに移して標線まで精製水を加えてよく混合する。
- ④ ホウ酸緩衝液 (試薬 B) (500mL) : ホウ酸 6.2g と 5mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 40mL をビーカーに加えて溶かした後、500mL メスフラスコに移して標線まで精製水を加えてよく混合する。

- ⑤ 6% 2-ヒドロキシビフェニルナトリウム水溶液（試薬C）（250mL）：
2-ヒドロキシビフェニルナトリウム 4水和物（式量：264.25）15gを精製水に溶かし、250mLメスフラスコに移して標線まで精製水を加えてよく混合する。（褐色ビン・冷蔵庫保存）
- ⑥ ニトロプルシド液（試薬D）（500mL）：ニトロプルシドナトリウム 2水和物（式量：297.95）0.16gを精製水に溶かし、500mLメスフラスコに移して標線まで精製水を加えてよく混合する。（褐色ビン・冷蔵庫保存）
- ⑦ 混合試薬（試薬E）：試薬B：試薬C：試薬D=2：1：3となるよう、ホールピペットで量り取る。この溶液は数時間しかもたないの、使用直前に混合する。
※補足：1回につき、混合試薬を20mL使用する。必要に応じてその都度調製する。
- ⑧ 1.5% 次亜塩素酸ナトリウム溶液（試薬F）（約50mL）：市販の有効塩素濃度5～6%の次亜塩素酸ナトリウム溶液を、メスシリンダーを用いて3～4倍に希釈する。（褐色ビン・冷蔵庫保存）
- ⑨ 100mg/L アンモニア態窒素標準溶液（1L）：純NH₄Cl（式量：53.49）（ ）gを精製水に溶かし、1Lメスフラスコに移して標線まで精製水を加えてよく混合する。
- ⑩ 10mg/L アンモニア態窒素標準溶液（500mL）：100mg/L アンモニア態窒素標準溶液を50mLホールピペットでとり、500mLメスフラスコに移して標線まで精製水を加えてよく混合する。

【操作】

- ① 10mg/L アンモニア態窒素標準溶液を使って、0.2、0.4、0.6、1mg/L 溶液を、メスフラスコを用いて 100mL ずつ調製する。(精製水を用いて希釈する)
- ② 精製水を 5mL とり、100mL メスフラスコに移して試薬 A 10mL を加えて軽く混合する。これに混合試薬 E 20mL を加え、さらに標線まで精製水を加える。試薬 F 1mL を加え、ただちに反転混合して反応を開始する。50 分間以上放置後、2 時間以内に 660nm の波長で吸光度を測定し、これをブランクとする。

※補足：検水・試薬はすべてホールピペットではかりとる。

- ③ ①で調整した溶液を 5mL とり、100mL メスフラスコに移して試薬 A 10mL を加えて軽く混合する。これに混合試薬 E 20mL を加え、さらに標線まで精製水を加える。試薬 F 1mL を加え、ただちに反転混合して反応を開始する。50 分間以上放置後、2 時間以内に 660nm の波長で吸光度を測定し、検量線を作成する。ただし、検量線は横軸を窒素含有量 (mg/L)、縦軸を吸光度とする。

※補足：必ずブランクを取ってから、標準溶液の吸光度を測定する。

①の試薬をすべて測定し終わったら、検量線をひく。

検量線がある程度キレイな直線になれば OK。

あまりにもプロットのずれが大きい場合は、取り直したほうがよい。

- ④ 検水を 5mL とり、100mL メスフラスコに移して試薬 A 10mL を加えて軽く混合する。これに混合試薬 E 20mL を加え、さらに精製水を加えて全量を 100 mL に定容する。試薬 F 1mL を加え、ただちに反転混合して反応を開始する。50 分間以上放置後、2 時間以内に 660nm の波長で吸光度を測定する。この時ブランクも同時に作っておき、ブランクを測定してから検水の測定を行う。この結果と検量線から、検水中の窒素量 (mg/L) を求める。

※補足：検水溶液は 4~5 地点をまとめてつくる。

必ずブランクを取ってから、標準溶液の吸光度を測定する。

測定した値と③で作成した検量線から、窒素量を読み取る。

【廃液処理について】

* 酸廃液に捨てるもの

1mol/L 塩酸

* 塩基廃液に捨てるもの

5mol/L 水酸化ナトリウム

試薬 B

* 有機廃液に捨てるもの

実験後の廃液

試薬 A, 試薬 C、試薬 D

* 余った試薬は水道に流すもの

アンモニア態窒素標準液

試薬 F

【注意点】

- ・ 標準溶液や検水の吸光度を測定する前に必ずブランクを取ること。
(他のチームが吸光度を測定した場合、基準がずれている)
- ・ 使用する試薬は室温に戻す⇒特に冷蔵保存していたものは注意する。
- ・ 反応させた検水は、一定時間反応させた後、2 時間は吸光度が安定している。

(4) 硝酸態窒素

【目的】

水中の硝酸イオンをみて水質を調べる。

【原理】

ジフェニルアミンによって青色に発色することを利用して比色定量する。

【試薬】

① (1:3) 硫酸 (190mL) : 濃硫酸 (18 mol/L) を精製水で (1:3) に薄める。

※補足 : メスシリンダーを用いる。

2. 主要な実験操作と注意、(5) に従って調製する。

② ジフェニルアミン硫酸溶液 (500 mL) : ジフェニルアミン 0.085g を (1:3) 硫酸 190mL に加えて溶かし、さらに濃硫酸を加えて全量を 500mL にする。

※補足 : 190mL (1:3) 硫酸はメスシリンダーで測りとり、ビーカーにうつし、これにジフェニルアミンを加えて溶解する。これを 1L メスシリンダーにうつし、水槽内で冷やしながさらさらに濃硫酸を加えて、溶解する。測り終えたら 2L ビーカーに移して水槽内で溶液を冷却する。

③ 100mg/L 硝酸態窒素標準溶液 (1L) : KNO_3 (式量 : 101.10) 0.722g を精製水に溶かし、1L メスフラスコに移して標線まで精製水を加えてよく混合する。

④ 塩化ナトリウム飽和溶液 : 50 mL ビーカーに 30 mL の精製水を入れ、溶け残るまで NaCl を入れる。実験には上澄み溶液を用いる。

【操作】

- ① 100mg/L 硝酸態窒素標準溶液を使って、2、4、6、10 mg/L 溶液を、メスフラスコを用いて 100mL ずつ調製する。(精製水を用いて希釈する)
- ② 精製水を 1mL ホールピペットでビーカーにとり、飽和食塩水 1 滴とジフェニルアミン溶液 4 mL を加えてよく混合する。1 時間冷却後、ピコスコープの検量線作成画面上で吸光度を測定し、これをブランクとする。
※補足：4mL はかりとるときには、ホールピペットを用いる。
冷却は発泡スチロールまたは水槽に氷を入れて行う。
- ③ ①で調整した溶液を 1mL ずつホールピペットでビーカーにとり、それぞれに飽和食塩水 1 滴とジフェニルアミン溶液 4mL を加えてよく混合する。1 時間冷却後、②のブランクに引き続いてそれぞれの吸光度を測定し、検量線を作成する。ただし、検量線は横軸を窒素含有量 (mg/L)、縦軸を吸光度とする。(タブレットで表示される)
※補足：検量線がある程度キレイな直線になれば OK。
あまりにもプロットのずれが大きい場合は、取り直したほうがよい。
ピコスコープは 3 色の光源を用いて同時に測定をするので、一番キレイな直線になる色のデータを選択する。
- ④ 検水を 1mL ホールピペットでビーカーにとり、飽和食塩水 1 滴とジフェニルアミン溶液 4mL を加えてよく混合する。1 時間冷却後、③で作成した検量線を使ってピコスコープで吸光度を測定する。この結果と検量線から、検水中の窒素量 (mg/L) を求める。
※補足：検水溶液は 4~5 地点をまとめてつくる。
測定した値と③で作成した検量線から、窒素量を読み取る。

【廃液処理について】

* 専用タンクを渡すので、全ての廃液はタンクに捨てる。

【注意点】

- ・用いる硫酸の濃度や塩化物の量、温度や時間によって発色が左右される。
- ・濃硫酸が皮膚に付くとやけどをするので、十分注意して取り扱う。
(手袋をする。希釈の際は水に濃硫酸を少しずつ加えて行う)

(5) 塩化物イオン

【目的】

地質環境や汚染の原因で存在する塩化物イオン量をみて水質を調べる。

【原理】

銀イオンが塩化物イオンと結合して不溶性の白色の沈殿（塩化銀）を生じ、クロム酸銀よりも溶けにくいことを利用する。（Mohr法）

【試薬】

- ① 0.01 mol/L 塩化ナトリウム溶液（1L）：特級 NaCl（式量：58.44）（）g を純水に溶かし、1L メスフラスコに移して標線まで純水を加える。本液 1 mL は塩化物イオン 0.3546mg を含む。

※補足：電子天秤では小数第3位までしかとれない。

- ② 0.01mol/L 硝酸銀溶液（1.5L）：AgNO₃（式量：169.87）（）g を純水に溶かし、1L 褐色メスフラスコに移して標線まで純水を加えてよく混合する。同様に 500mL メスフラスコでも硝酸銀溶液を調製する。それぞれ調製した硝酸銀溶液を混合してから褐色試薬瓶に保存する。

0.01 mol/L 塩化ナトリウム液 25mL をホールピペットでとり、これにクロム酸カリウム溶液約 0.2mL を加えた後、硝酸銀液で滴定して、微赤かっ色を呈するまでに要した硝酸銀液の体積 a [mL] を求め、次式でファクターを算定する。

$$\text{ファクター (F)} = 25 / a$$

※補足：クロム酸カリウム溶液 0.2mL は駒込ピペットではかりとる。

- ③ クロム酸カリウム溶液（100mL）：K₂CrO₄（式量：194.20）5g を少量の純水に溶かした後、これに微赤色の沈殿が生ずるまで硝酸銀水溶液を加えて濾過し、その濾液を 100mL メスフラスコに移して標線まで純水を加えてよく混合する。

【方法】

検水 50mL をホールピペットでビーカーにとり、クロム酸カリウム溶液 0.5mL を加えてよく混ぜながら、褐色ビュレットから 0.01mol/L 硝酸銀水溶液を滴下する。液が最早消えない微赤褐色を呈するまで滴下し、ここに要した硝酸銀水溶液の体積 b [mL] を求める。塩化物イオンの ppm は次式によって、算定する。

$$\text{塩化物イオン(Cl}^{-}\text{ ppm)} = \frac{b \times F}{\text{(mL)}} \times \frac{1000}{\text{検水 (mL)}} \times 0.3546$$

反応の終点は別のビーカーに純水 50mL をとり、クロム酸カリウム溶液 0.5mL を加えたものの色相と比較して判定するとよい。0.01mol/L 硝酸銀水溶液の体積が 25mL 以上になるような場合は検水を 10 倍希釈して上記の方法で滴定する。それでも滴定できない場合は、再度検水を希釈して滴定をする。

なお、滴定は一地点につき 3～5 回行う。

【廃液処理について】

* 重金属のタンクに捨てるもの

0.01mol/L 硝酸銀溶液

クロム酸カリウム溶液

* 余った試薬は水道に流すもの

0.01mol/L 塩化ナトリウム

(6) 硫酸イオン

【目的】

地質環境や汚染の原因で存在する硫酸イオン量をみて水質を調べる。

【原理】

硫酸イオンは酸性の溶液でもバリウムイオンと結合して不溶性の硫酸バリウムを生ずる。この濁りを比較して硫酸イオンの濃度を測定する比濁法を用いる。

【試薬】

- ① 1 mol/L 塩酸液 (350~400mL 程度) : 濃塩酸 (12 mol/L) を精製水で (1:11) に薄める。

※補足 : メスシリンダーを用いる。

2. 主要な実験操作と注意、(5) に従って調製する。

- ② 塩化バリウム-ゼラチン溶液 (約 500mL) : 化学用ゼラチン 3g を 300mL の精製水に入れ、温めて溶かして濾過する。別に $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (式量 : 244.26) 30g を 200mL の精製水に溶かす。両者を混合して、キシレンを数滴加えて防腐して保存する。

※補足 : 300mL 精製水…ビーカー

200mL 精製水…メスシリンダー を使用する。

- ③ 0.01 mol/L 硫酸カリウム標準溶液 (1L) : K_2SO_4 (式量 : 174.25) () g を精製水に溶かし、1L メスフラスコに移して標線まで精製水を加えてよく混合する。この液 1 mL は SO_4^{2-} を 0.96mg 含む。

【操作】

- ① 硫酸カリウム標準溶液を、メスフラスコを用いて 2×10^{-4} 、 4×10^{-4} 、 6×10^{-4} mol/L 溶液を 100mL ずつ調製する。(精製水を用いて希釈する)
- ② 精製水を 20mL ホールピペットでビーカーにとり、1 mol/L HCl 10mL、BaCl₂-ゼラチン溶液 1 mL をそれぞれ加えてよく混合する。ピコスコープの検量線作成画面上で吸光度を測定し、これをブランクとする。

※補足：精製水、検水、試薬はすべてホールピペットではかりとる。

- ③ ①で調整した硫酸カリウム溶液を 20mL ずつホールピペットでとり、それぞれに 1 mol/L HCl 10mL、BaCl₂-ゼラチン溶液 1mL を加えてよく混合する。②のブランクに引き続いてそれぞれの吸光度を測定し、検量線を作成する。ただし、検量線は横軸を硫酸イオン濃度 (mol/L)、縦軸を吸光度とする。(タブレットに表示される)

※補足：検量線がある程度キレイな直線になれば OK。

あまりにもプロットのずれが大きい場合は、取り直したほうがよい。

ピコスコープは 3 色の光源を用いて同時に測定をするので、一番キレイな直線になる色のデータを選択する。

- ④ 検水を 20mL ピペットでとり、1 mol/L HCl 10mL、BaCl₂-ゼラチン溶液 1mL を加えてよく混合する。③で作成した検量線を使ってピコスコープで吸光度を測定する。この結果と検量線から、検水中の硫酸イオン濃度 (mol/L) を求める。

※補足：検水溶液は 4~5 地点をまとめてつくる。

測定した値と③で作成した検量線から、硫酸イオンの量を読み取る。

【廃液処理について】

* 酸廃液に捨てるもの

1mol/L 塩酸

* 重金属廃液に捨てるもの

塩化バリウム-ゼラチン溶液

* 余った試薬は水道に流すもの

0.01mol/L 硫酸カリウム標準液

* 実験後の廃液は重金属廃液に捨てる

【注意点】

- ・ 試料水の濃度が高く、データを正確に取ることができない場合は、試料水を薄めて再度測定を行う。
- ・ BaCl_2 -ゼラチン溶液を加えるとすぐに沈殿が起こるので、測定直前までスターラーを使って攪拌し続ける。

(7) 化学的酸素要求量 (COD)

【目的】

地質環境や汚染の原因で存在する有機物質など水中に含まれる還元性物質をみて水質を調べる。

【原理】

検水中の有機物質などを過剰の過マンガン酸カリウム溶液で酸化させ、未反応の過マンガン酸カリウムを一定量のシュウ酸で分解させ、残存したシュウ酸を過マンガン酸カリウムの滴定により測る。

【試薬】

- ① 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液 (保存液) (500mL) :

約 () g の KMnO_4 (式量 : 158.04) を純水に溶かして 500mL とし、これを水浴上で十分熱し、ガラスフィルターでこす。濾液はおおむね 0.02 mol/L の溶液になっているから、これを褐色試薬瓶に保存する。

※補足 : 500mL…ビーカーでつくる。

- ② 0.002 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液 (2L) : 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液 (保存液) 100mL をとり、1L メスフラスコに移して標線まで精製水を加えよく混合する。同じものを 2 回作り、両方を混合してから褐色試薬瓶に保存する。約 0.002 mol/L の溶液が得られるが、正確な濃度を次のシュウ酸溶液で標定する。

※補足 : 100mL…メスシリンダーではかりとる。

- ③ 0.0050 mol/L シュウ酸溶液 (1L) : シュウ酸は市販品を純水から 2 回再結晶し、濾紙の間にはさんで風乾する。このとき得られたシュウ酸二水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (式量 : 126.07) () g を純水で溶かし、1L メスフラスコに移して標線まで純水を加えよく混合する。

※補足 : 再結晶…純水に過剰量のシュウ酸を加え、加熱してすべて溶かす。これを冷却して得られた結晶を再度純水に溶かし、再結晶させる。

電子天秤は小数第 3 位までしかはかれない。

- ④ (1:3) 濃硫酸 (400mL) : 濃硫酸 (18 mol/L) を純水で(1:3)に薄める。
※補足 : メスシリンダーを用いる。

2. 主要な実験操作と注意、(5) に従って調製する。

- ⑤ 0.1 mol/L 硝酸銀溶液 (100mL) : AgNO_3 (式量 : 169.87) () g
を純水に溶かし、100mL メスフラスコに移して標線まで純水を加えてよく
混合する。調製した硝酸銀溶液は褐色試薬瓶に保存する。
- ⑥ 過マンガン酸カリウム溶液の標定 : 0.0050 mol/L シュウ酸溶液を 10mL
ホールピペットでビーカーにとり、(1 : 3) 硫酸 7mL を加えて水浴上で約
70°C に暖め、暖かいうちに 0.002mol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定し、
ごくうすい赤色が消えなくなることを終点とする。初めの 2~3 滴入れた
とき赤色が消えにくいときは少し長く 70°C に温めるか、または MnSO_4 溶
液を触媒として 1 滴加えるとよい。滴定量を a とすると次のように算定す
る。

$$f_{\text{KMnO}_4} = \frac{10.00}{a - 0.03}$$

(0.03 という数値は純水 10mL に対する滴定価を表す)

【方法】

検水 50mL をとり、(1 : 3) 硫酸 5mL、0.1 mol/L AgNO_3 適量、0.002 mol/L KMnO_4 10mL を加えてよく煮沸している水浴に正しく 15 分間浸す。液が赤味をおびてきたらすぐに 0.0050mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 10mL を加えて色を消し、続いてまた液の熱い間に 0.002 mol/L KMnO_4 溶液で滴定する。液が極めてうすい赤味をおびていたところが終点である。はじめ 15 分間水浴中に保持したときに液が緑色となって沈殿を生じた場合には COD 値が大きすぎる場合であるから、検水 10mL を純水 40mL でうすめて上記と同様に操作する。

検水の体積を V [mL]、滴定値の体積を a [mL]、検水と等体積の純水に対するブランク滴定値を a' [mL] とすると、次式によって COD 値を求められる。

$$\begin{aligned}\text{COD 値(mg/L)} &= (1000/V) \times (a - a') \times f_{\text{KMnO}_4} \times 0.08 \\ &= (80/V) \times f_{\text{KMnO}_4} \times (a - a')\end{aligned}$$

※補足 : 検水、試薬はすべてホールピペットではかりとる。

【廃液処理について】

* 過マンガン酸カリウムの入った廃液は2回洗浄液まで全て重金属廃液に捨てる。

* 余った試薬は水道に流すもの

0.005mol/L シュウ酸

* 酸廃液に捨てるもの

硫酸液

* 瓶のまま回収するもの

0.1mol/L 硝酸銀溶液

【注意点】

- ・ 加熱に時間がかかるので、時間配分に気をつけて行うと良い
- ・ 濃硫酸が手に付くとやけどをするので、十分気をつけて行う

(8) 硬度 (カルシウムとマグネシウム)

【目的】

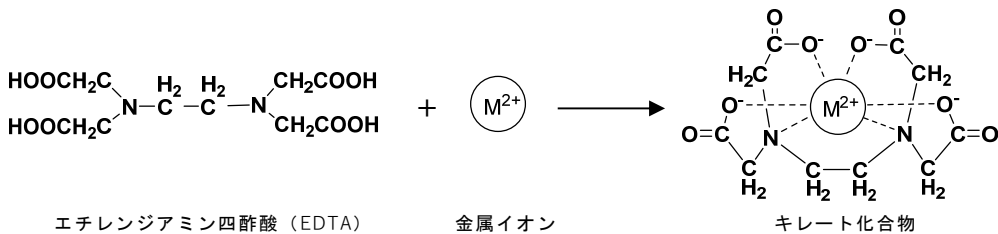
水中のカルシウムイオンとマグネシウムイオンの量を調べる。

【原理】

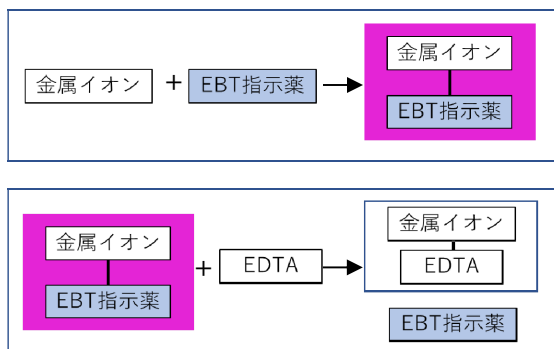
水の硬度とは、水に溶けている Ca^{2+} および Mg^{2+} の量を CaCO_3 (ppm) に換算したものである。硬度には、全硬度 (Ca^{2+} と Mg^{2+})、Ca 硬度、および Mg 硬度がある。

EDTA (エチレンジアミン四酢酸) は、最大 6 本の腕 (6 座配位) で 2 価～4 価の金属イオンと、そのイオンの価数に関係なく 1:1 で結合し、安定なキレート化合物を生成する。この反応を利用した金属イオンの定量法をキレート滴定法という。(キレートとはカニのはさみの意味)

なお、EDTA は水にほとんど溶けないため、キレート滴定では水に溶けやすい $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ を用いる。



この滴定では、pH により EDTA と金属イオンを選択的に反応させることができる。全硬度の測定は、試料水の pH を約 10 に調整した後、EBT 指示薬を加えて、EDTA 溶液で滴定して求める。EBT 指示薬は pH10 付近では青色を呈するが、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などの金属イオンを含む溶液に加えるとキレート化合物を生成し、赤紫色を呈する。次に、この溶液に EDTA 標準溶液を滴下すると、EDTA の方が EBT 指示薬よりも、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} とキレート化合物を作りやすいため、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は EDTA と結合して無色のキレート化合物となり、反応終了とともに溶液の色は遊離した EBT 指示薬により青色となる。



pH12~13において、 Mg^{2+} は安定な水酸化物となって EDTA と反応しなくなるので、この pH 領域で作用する NN 指示薬を用いて、 Ca^{2+} のみを定量することができる。(備考①)

試料水中に含まれる、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} なども EDTA と反応するが、隠ぺい剤として Na_2S を加えておくと、これらのイオンは安定な硫化物となって EDTA と反応しなくなる。

【試薬】

① EBT 指示薬 (100mL) : エリオクロムブラック T($C_{20}H_{12}O_7N_3SNa$) (式量 : 461.39) 0.5g と塩化ヒドロキシルアンモニウム($NH_2OH \cdot HCl$) (69.49) 4.5g をエタノール 100mL に溶かす。着色びんにたくわえる(備考②)。

※補足 : エタノール 100mL はメスシリンダーではかりとる

② NN 指示薬 : 調整済(備考③)

③ 5%硫化ナトリウム(Na_2S)溶液 (400g) : Na_2S (240.18) 20g と純水 380g を量りとり、混合する。

④ 0.01mol/L EDTA (エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム) 標準溶液 (2L) : $EDTA \cdot 2Na$ (式量 : 372.24) を必要量の約 3 倍とり、 $80^\circ C$ で 5 時間乾燥ののちデジケーター中で放冷する。

放冷後、約 () g をとり純水に溶かす。1L メスフラスコに移して標線まで純水を加えてよく混合する。同じものを 2 回作り、両方を混合してから試薬瓶に保存する。この EDTA 標準溶液のファクターは計算で求める。

$$f = \frac{\text{はかり取った量}}{\text{理論値}}$$

※補足 : 特級 EDTA 二ナトリウム塩の純度は十分高いので、工場排水試験法では、このものを $80^\circ C$ で 5 時間乾燥ののちデジケーター中で放冷し、正確に量りとり、水に溶かしただけで EDTA 標準溶液として用いている。

⑤ pH10 緩衝溶液 (500mL) : 塩化アンモニウム(NH_4Cl) (式量 : 53.49) 35g と濃アンモニア水 285g に純水を加え、500mL にする。

- ⑥ pH12 緩衝溶液 (500mL) : NaOH (式量 : 40) 25g を純水に溶解し、500mL にする。

※補足 : ビーカーの目盛りではかりとる。

【操作】

■全硬度の測定

- ① ビュレットに 0.01mol/L EDTA・2Na 標準溶液を入れ、ビュレット台にセットする。
- ② 試料水を 50mL ホールピペットでコニカルビーカーにとる。
- ③ pH10 緩衝溶液を駒込ピペットで 5mL 加える。(備考④)
- ④ Na₂S 溶液を駒込ピペットで 2mL 加える。(備考⑤)
- ⑤ EBT 指示薬を数滴加える。(備考⑥)
- ⑥ ビュレットの 0.01mol/L EDTA・2Na 標準溶液で滴定を行う。溶液の色が赤紫色から青色になったところを終点とする。(解説) (備考⑦)
- ⑦ ②～⑥を 3 回繰り返し、滴定値の平均を求める。
- ⑧ 全硬度を計算し求める。

■Ca 硬度の測定

- ① 試料水を 50mL ホールピペットでコニカルビーカーにとる。
- ② pH12 緩衝溶液を駒込ピペットで 5mL 加える。(備考①) (備考④)
- ③ Na₂S 溶液を駒込ピペットで 2mL 加え、約 2 分間放置する。
- ④ NN 指示薬を約 0.1g 加える。
- ⑤ ビュレットの 0.01mol/L EDTA 標準溶液で滴定を行う。溶液の色が赤紫色から青色になったところを終点とする。(備考⑧)
- ⑥ ①～⑤を 3 回繰り返し、滴定平均値を求める。

【結果の整理】

$$\begin{aligned}
 0.01\text{mol/L EDTA } 1\text{mL} &= 0.01\text{mol/L Ca}^{2+} \text{ } 1\text{mL} = 0.4008\text{mg Ca}^{2+} \\
 &= 0.01\text{mol/L Mg}^{2+} \text{ } 1\text{mL} = 0.243\text{mg Mg}^{2+}
 \end{aligned}$$

EDTA のファクター	f
Ca ²⁺ と Mg ²⁺ の滴定における試料水量	V mL
Ca ²⁺ と Mg ²⁺ の滴定に要した EDTA 溶液	b mL
Ca ²⁺ の滴定における試料水量	V_{Ca} mL
Ca ²⁺ の滴定に要した EDTA 溶液	a mL

上記の数値をそろえたのち次式によって Ca²⁺と Mg²⁺の量[mg/L(ppm)]を算出する。

$$\text{Ca}^{2+}\text{mg/L (= ppm)} = \underbrace{a \times \frac{1000}{V_{Ca}}}_{\text{試料水 1L あたりに必要な EDTA 溶液の体積 [mL]}} \times \underbrace{0.401 \times f}_{\text{0.01mol/L Ca}^{2+} \text{ 1mL 中の Ca}^{2+}\text{の量 (mg)}}$$

$$\text{Mg}^{2+}\text{mg/L (= ppm)} = \frac{b}{V} - \frac{a}{V_{Ca}} \times 1000 \times 0.243 \times f$$

【備考】

- ① pH12~13 においては、Mg²⁺が Mg(OH)⁺または Mg(OH)₂となるので EDTA とは反応しない。
- ② EBT 溶液は不安定で酸化分解されやすい。ことにアルカリ性では早く脱色される。EBT 溶液は pH7~11 で青色を呈するが、2~3 価金属イオンを添加すると青色から赤紫色に変わる。EDTA の添加で再び青色となる。
- ③ NN 指示薬は溶液にすると不安定で、特にアルカリ性では比較的すみやかに酸化脱色される。それゆえ K₂SO₄ を希釈剤として混合し、固体粉末として使用する。この指示薬は pH12~13 の溶液中で青色を示す。しかしこの pH の溶液に Ca²⁺を添加すると、NN 指示薬が Ca²⁺と結合して赤色溶液となる。この溶液に EDTA を添加すると再び指示薬自体の色の青色にもどる。

- ④ 試料水の酸性、またはアルカリ性が強い場合は、のちの操作で緩衝溶液を加えても一定 pH とならないおそれがある。この場合は pH メーターあるいは試験紙がほぼ中性を示すまで、NaOH あるいは HCl で中和してから操作する。
- ⑤ Cu^{2+} , Fe^{3+} などの重金属イオンは金属指示薬の EBT および NN と強く結合し、滴定終点での変色を妨害する。 Na_2S はこれらのマスクング剤として添加する。
- ⑥ 指示薬の量は、多すぎると色が濃くなり、少ないと色が淡く、いずれの場合も終点における変色の判定が困難となる。適当な色の濃さとなるように添加するのがよい。
- ⑦ Ca^{2+} と Mg^{2+} の合計量が多く、EDTA を 20mL 以上必要とするときは、その量に応じて試料水の量を少なくとる。この場合は水を加えて全容を約 50mL としてから、以下の操作を行う。また EDTA の標準溶液の滴下量が 5mL 以下で終点に達するような場合には、試料水を 100mL とる。ただしこの場合は緩衝溶液を倍量加える。
- ⑧ Mg^{2+} の共存量が多いと NaOH で pH を上昇させたとき $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈殿とともに Ca^{2+} の一部がこれに吸着され、負の誤差を与える。この誤差を防ぐためには、あらかじめ①～④の操作によって予備実験をして、おおよそその EDTA の必要量を求め、これより 1mL 程度少ない EDTA 量を試料水にまず添加する。その後 2 以下の操作を行うほうがよい。

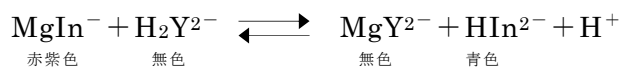
【解説】

金属指示薬：EDTA 滴定の終点の判定には、通常、金属指示薬が用いられる。金属指示薬は EDTA よりも金属との結合が弱い一種のキレート試薬であり、金属イオンと結合したときと、結合しないで遊離の形で存在するときとはその色に明瞭な変化を示す。すなわち pH 指示薬が pH 変化で色の変化を示したように、この金属指示薬は結合できる金属イオンが溶液中にあるかどうかで遊離型、結合型の色を示す。たとえば Ca^{2+} は pH12～13 で NN 試薬と結合して赤紫色を呈する。

Mg^{2+} は次のように反応して指示薬とのキレート化合物をつくるので、溶液は赤紫色を呈する。



この溶液に EDTA を滴下すると EDTA はまず遊離 Mg^{2+} と反応して $Mg-EDTA$ を生成するが、ついには $MgIn^{-}$ キレートから Mg^{2+} を奪い指示薬を遊離させる。



そのため溶液は赤紫色から青色へと鋭敏に変化して滴定の終点を知ることができる。

また、EDTA が弱酸であってその解離平衡が pH により左右され、さらに金属キレートの生成もまた pH12 に大きく影響されるから、滴定溶液には緩衝溶液を加えてそれぞれの金属イオンが適当な pH を保つようにする必要がある。

【廃液処理について】

*有機廃液に捨てるもの

EBT 指示薬

NN 指示薬

0.01mol/L EDTA 標準液

*塩基廃液に捨てるもの

pH12 緩衝溶液

5%硫化ナトリウム

*瓶のまま回収するもの

pH10 緩衝溶液

【注意点】

・時間をおくと濃度が変わってしまうので、手際よく滴定を行う

(9) リン酸

【目的】

水中のリン酸イオンをみて水質を調べる。

【原理(モリブデン青法)】

リン酸イオンは酸性溶液中でモリブデン酸と反応して、黄色のリンモリブデン酸錯体を生成する。これをアスコルビン酸で還元すると濃い青色を呈する。この際、アンチモンが共存すると青色がより強くなる。この青色の強度はリン酸イオン濃度に比例するので吸光光度法により定量できる(備考)。

【試薬】

- ① 2.5 mol/L 硫酸：濃硫酸 (18 mol/L) 70 mL をとり、あらかじめ精製水 500 mL を入れたビーカーに加えてよく混ぜる。

※補足：メスシリンダーを用いる。

2. 主要な実験操作と注意、(5) に従って調製する。

- ② 酒石酸アンチモニルカリウム溶液 (500mL)：1.372g の酒石酸アンチモニルカリウム $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ (分子量：667.87) を精製水に溶かし、500mL メスフラスコに移して標線まで精製水を加えよく混合する。
- ③ モリブデン酸アンモニウム溶液 (500mL)：20g のモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (分子量：1235.93) を精製水に溶かし、500mL メスフラスコに移して標線まで精製水を加えよく混合する。
- ④ アスコルビン酸溶液 (100mL)：1.76g のアスコルビン酸を精製水に溶かし、100mL メスフラスコに移して標線まで精製水を加えよく混合する。使用直前に調製する。
- ⑤ 混合試薬：上で調製した 2.5 mol/L 硫酸 50mL、酒石酸アンチモニルカリウム溶液 5mL、モリブデン酸アンモニウム溶液 15mL およびアスコルビン酸溶液 30mL をホールピペットで順次加えよく混合する。この溶液は数時間しかもたないので使用直前に調整する。
- ⑥ 0.005mg/L リン酸イオン標準溶液 (1L)：必要量の 3 倍のリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) をとり、110°C で乾燥しデシケータ中で放熱する。放熱後 7.165g をとり精製水に溶かす。1L メスフラスコに移して標線まで精製水を

加えよく混合する。この溶液 1L は 0.005mg の PO_4^{3-} を含む。この溶液には微生物、藻、カビなどが発生しやすいので、古い溶液は用いないほうがよい。

【操作】

- ① リン酸イオン標準溶液を希釈して、 5×10^{-7} mg/L 溶液を、メスフラスコを用いて 500mL 調整する。(精製水を用いて希釈する)
- ② ①を使って、 1×10^{-7} 、 2.5×10^{-7} mg/L リン酸イオン溶液を、メスフラスコを用いて 100mL ずつ調整する。
- ③ 精製水を 40mL ホールピペットでとり、50mL メスフラスコに移して混合試薬 8 mL を加えてよく混合する。精製水を標線まで加えて混合し、少なくとも 10 分間放置する。30 分以内に 880~890nm の波長で吸光度を測定し、これをブランクとする。
- ④ ①、②で調整した溶液を 40mL ずつホールピペットでとり、50mL メスフラスコに移してそれぞれに混合試薬 8mL を加えて混合する。精製水を標線まで加えてよく混合し、少なくとも 10 分間放置する。30 分以内に 880~890nm の波長で吸光度を測定する。この結果を用いて、検量線を作成する。ただし、検量線は横軸をリン酸イオン濃度 (mg/L)、縦軸を吸光度とする。

※補足：混合試薬 8mL はホールピペットを用いてはかりとる。

必ずブランクを取ってから、標準溶液の吸光度を測定する。

2 の試薬をすべて測定し終わったら、検量線をひく。

検量線がある程度キレイな直線になれば OK。

あまりにもプロットのずれが大きい場合は、取り直したほうがよい。

- ⑤ 検水を 40mL ホールピペットでとり、50mL メスフラスコに移して混合試薬 8mL を加え混合する。精製水を標線まで加えてよく混合し、少なくとも 10 分間放置する。このときブランクも調製しておく。30 分以内に 880~890nm の波長で吸光度を測定する。この結果と④で作成した検量線から、リン酸イオン濃度 (mg/L) を求める。

※補足：検水溶液は 4~5 地点をまとめてつくる。

必ずブランクを取ってから、標準溶液の吸光度を測定する。

測定した値と③で作成した検量線から、窒素量を読み取る。

【備考】

この方法は APHA AWWA WPCF 編：‘Standard Methods of the Examinations of Water and Wastewater’ ,14th ed.(1976)に準じた。

【解説】

- ① モリブデン青法における還元剤には本法で用いたアスコルビン酸以外に 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸、塩化スズ(Ⅱ)、ヒドロキノン、ヒドラジン、p-メチルアミノフェノール硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウムなど種々のものが用いられている。還元剤の種類により、発色の強度、安定度、吸収曲線の形、他の溶存イオンによる妨害の程度も異なる。また、酸濃度およびモリブデン酸アンモニウム濃度によっても一般に吸収曲線の形が変化する。
- ② 銅、鉄は本法をほとんど妨害しない。ケイ酸は SiO_2 として 100mg/L までは妨害しない。ヒ素はモリブデン酸と反応して、リンの場合と似た青色を生成するので正の誤差を与える。フミン酸も妨害する。
- ③ リンは種々の形態の化合物として水中に溶存する。すなわちオルトリン酸態リン、無機縮合リン酸態リン、有機物中に存在する有機化合物態リンなどである。また動植物の遺骸の破片中にもリンが含まれ、これらは最終的にはオルトリン酸となる。この節で述べた定量法はリン酸態リンのみを定量する方法である。

【廃液処理について】

*モリブデン酸アンモニウム溶液が入っているものは重金属廃液に捨てる

*酸廃液に捨てるもの

2.5mol/L 硫酸

*余った試薬は水道に流すもの

0.1mol/L アスコルビン酸

リン酸イオン溶液

【注意点】

リン酸イオン標準溶液を繰り返し希釈していくので、途中で間違えないように気をつける。

5. 参考文献

- ・「増訂 化学実験辞典」赤堀四郎・木村健二郎 監修 講談社
- ・「水質調査法」半谷高久 著 丸善株式会社
- ・「高校農業 農業実験」 岐阜県教育委員会
https://gakuen.gifu-net.ed.jp/~contents/kou_nougyou/jikken/index.html
- ・「簡易インドフェノール法を用いた土壌アンモニア態窒素の測定」
古川農業試験場
<https://www.pref.miyagi.jp/uploaded/attachment/223242.pdf>
- ・「山口県の地図」国土地理院 地図（電子国土 web）を加工して作成