

中海に於ける観測 (第3報)

半鹹湖水のヨード消費物質の測定法に就いて

酒 井 勝 郎
曾 我 治

1 緒 言

水中のヨード消費物質としては硫化水素、チオ硫酸、亜硫酸、分解途中の腐植物、亜硝酸等何れも I_2 溶液を還元するもので、従つて其の多少は水中 溶存酸素の増減と共に還元性水質か否かの程度を示すことにもなる。

筆者等は先に報告した様に中海に於ける水の悪変が湖水の還元性々質形成によることを推察した。この還元性水質の形成は如何なる化学的、生物学的変化に基くものか、或はこの還元性物質が何であるかは検討すべき重要な事項であるが、赤湖発生時とか、或は所謂腐敗水に於てはヨード消費量が著しく増大する。

然し乍らこのヨード消費物質の測定法に就ては前報に報告した様に半鹹湖という中海の特性に応じて検討しなければならぬ。

上述のヨード消費物特にその主要なものと見なされている硫化水素の測定法としては(3)(4)(5)(6)等に記載され又多数の報告がある。(7)(9)(10)(11)

之等を大別すれば沃素滴定法と比色法に分類されるが筆者等はこれら測定法中主として沃素滴定法として海洋観測法中に記載されている所謂 Dupasquier-Fresenius法を用いて総ヨード消費量測定の可能性を推察し、この基礎実験及び併せて本法の主要目的である硫化水素の測定法として、之を半鹹湖に適用する場合の留意すべき点を考察した。

2 Dupasquier-Fresenius法の考察と実験方針

先ず本法は採水現場で直接検体にヨード液を加えるため操作の途中に於いてヨード液からの I_2 の揮散により不正確をまぬがれぬ恐があるが、内容約 100c.c. の酸素瓶に検水をみだし、之に 1/100N I_2 溶液の一定量 (2c.c. 不足せば更に追加) を加え、密栓、振盪、ヨードを消費させ、之を実験室内で三角フラスコに移し洗滌約 0.2c.c の conc.HCl を加え pH を酸性に保ち 1/100N $Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定、消費 I_2 液を算定之を A とし別にブランクテストとして表層の水を充分空酸化、硫化水素を揮散させ、全様な方法で算定之を B とし、A から B を差引き係数を乗じ、1ℓ 中の硫化水素の測定を行うのである。筆者は以上の操作中ブランクテストを行わずして総ヨード消費量を求め得るとの認め之等の方法及びその測定値に就て吟味した。

本法を実際に使用する場合に検水の比重は用いる 1/100N I_2 溶液の比重より大きい場合が普通であるので、其のため注入した I_2 溶液が浮上し、瓶外に溢れそのための誤差が甚だしく認められるので其の欠点を除くため 4% NaCl 水で I_2 溶液を調製し、之を使用することにした。(実際の検体は常に塩分を含有する故試薬を NaCl 水で調製しても差支えないわけである。従つて

(1)蒸溜水で調製した I_2 溶液と比較し標準 I_2 溶液として使用し得るかどうか、又 (2)沃素滴定法に於ては中性塩(例NaCl)の存在に於て何らヨード澱粉青色を妨害せず又終点が明白になると云われているが、(1) (3) 本法に於てもその塩分濃度と水温との関係に於て如何なる変化を示すかの二点を調べた。

3 実験結果と考察

(1) 本実験に使用する検体は 4, 2, 1, 0.5% NaCl 水及純水を用いた。(純水とはイオン交換樹脂により作つた水を云う)

(2) 試薬

イ 1/10N I_2 溶液 I_2 を2回精製、1ℓ中20gの割合にKIを使用之を各a, bに類別

ア, RI_A 純水で調製

イ, RI_A 4%NaCl水で調製(NaClは関東化学特級品)

ロ 1/100N I_2 溶液 之もa, bに類別

ア, RI_B RI_A を10倍に稀釈

イ, RI_B RI_A を4%NaCl水で10倍に稀釈

ハ 1/10N As_2O_3 溶液 特級 As_2O_3 を昇華により精製之を用いて常法により調製(1)

ニ 1/100N As_2O_3 溶液 1/10N As_2O_3 を10倍に稀釈

ホ 0.5%澱粉液 検体100c.c.に2c.c.を使用

ヘ $NaHCO_3$ 一級品

ト 1/100N $Na_2S_2O_3$ 溶液

(3) 1/100N I_2 溶液の標定について(附記参照)

使用する 1/100N I_2 溶液は濃度に変化し易い又滴定時常に滴定する方が安全であるので基準として 1/100N As_2O_3 溶液を用いて標定することにした。以下例をあげ説明する。

先ず1/10N I_2 溶液の規定度夫々 $RI_A \cdots 0.1018N$, $RI_A \cdots 0.0982N$ に就て1/10N As_2O_3 溶液で常法により滴定した結果完全に両者共理論規定度上述に一致、即ち RI_A の 1/10N I_2 溶液も 1/10N As_2O_3 溶液で標定出来ることを確め、次にこの両者より夫々 1/100N I_2 溶液 RI_B , RI_B を調製之を次の方法で標定した。

(方法) (a) $NaHCO_3$ 1g~2g を 250c.c. ビーカーに之にとり若干の水 30c.c. を加え溶解 0.01N As_2O_3 溶液25c.c. を加え澱粉液を指示薬のもとに淡青色の出現を終点とする。

(b) 内容 200c.c. の三角フラスコ又は 250c.c. のビーカーに同量の $NaHCO_3$ と水及び I_2 溶液25c.c. の加え1/100N As_2O_3 溶液で標定し青色の消失点を終点とする。

実験結果は何れも良好であり、即ち RI_B の理論規定度0.0102Nにa, b両法共に一致し、又 RI_B の理論規定度0.0098Nにa, b両法共に一致した、この際最後の P_H は8.0で1/100N As_2O_3 溶液の良好な滴定範囲であつた。

この結果 NaCl 水で調製した I_2 溶液も何ら差支えなく 1/100N As_2O_3 溶液で滴定し得る事を認めたので次に 1/100N $Na_2S_2O_3$ 溶液の標定をこゝろみた。

(4) 1/100N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の標定 (附記参照)

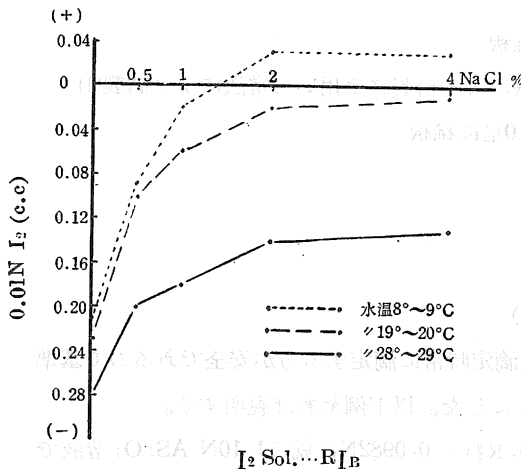
I_2 溶液25c.c.を三角フラスコにとり、之に30c.c.の水を加え $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を滴加し澱粉液を指示薬のもとに脱色点を終点とする。使用 I_2 溶液 $R_{\text{I}_2} \dots 0.0102\text{N}$, $R_{\text{I}_2} \dots 0.0098\text{N}$ を用いて実験した結果は、両者何れも $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液の濃度は0.0120Nとなり、 NaCl が存在しても I_2 溶液で $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液の標定が精確に標定出来ることを確めた。

(5) 水温、塩分濃度によるヨード消費量

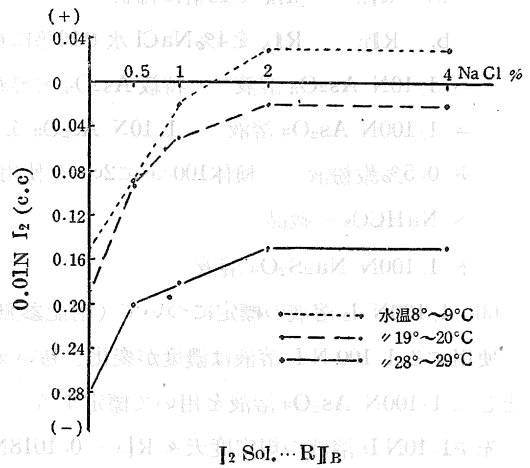
前述の様に中性塩の存在に於てヨード澱粉の青色が鋭敏となり、又稀釈された I_2 溶液に於ては水温の高い場合その発色は鋭敏性をかくと云われている。(1) (13)

Dupasquier-Fresenius法に於ても100c.c.中に1/100N I_2 溶液2c.c.を使用するため検体100c.c.中の I_2 の濃度は約0.0002Nであり、KIは0.00024Nである従つて以上の様な稀釈された溶液に就ての $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定値の変化の状態を調べ検水100c.c.についての1/100N I_2 溶液の消費量を示す。(図1, 2)

(図 1)



(図 2)



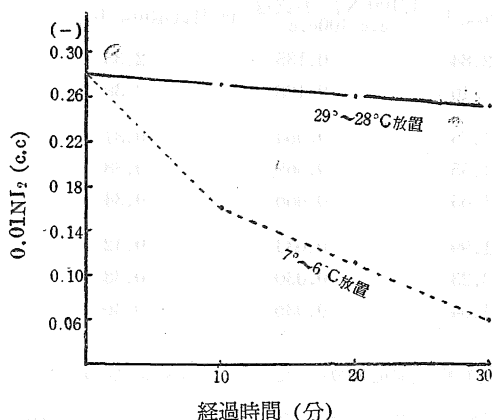
(図1, 2の水温19°~20°C, 8°C~9°Cの場合は室温29°~28°Cで検体を流水若しくは水で冷却実験を行つた結果を示す。)

図により判明する様に水温の低い場合は塩分濃度の影響が著しく表れ高鹹水の場合は殆んど当量近辺に於て終点を示す。(水温が約10°Cの場合当量点をオーバーしているのは I_2 溶液中のKIからHClより I_2 が遊離するためと考えられる。この点は水温30°Cのものを10°C近く冷却して求めた場合にもこの現象が認められたし、又無HClの場合に比しHCl酸性の場合終点が理論値に近づくことからもうなすける。)

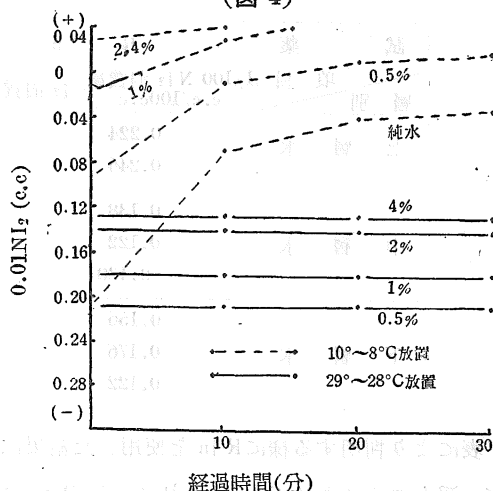
従つて試料に純水を用いた場合 R_{I_2} が R_{I_2} より $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消費量が大きい従つてヨード消費量が少くなる欠点があるが実際の検体は多少塩分を含んでいるし、無視して差支えない。

高温即ち30°C近辺(25°C以上)の水温の場合は低温に比し塩分濃度の影響が少く $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の消費量が少い従つてヨード消費量が多くなる。又以上の事は次の澱粉青色の再現を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液で滴定した場合の図でも明白である。(図3, 4)

(図 3)



(図 4)



(6) ヨード澱粉青色の再現 (図3, 4)

(%数はNaCl 水の濃度)

(図3は水温28~29°Cの純水を滴定終了後、同室温に放置し再現するヨード澱粉青色を滴定した結果、及び滴定終了後7~6°Cに冷却放置して出現するヨード澱粉青色をNa₂S₂O₃で滴定した結果を0.01NI₂溶液の消費量で示す。図4は水温8~9°C、及び28~29°Cの各検体について実験した結果を示す)

再現性は日光光線の強弱に左右されるが高温の場合(30°C前後)再現性なく低温(25°C以下)になるに依り著しい。

(7) 試料の P_H

1/100N Na₂S₂O₃で滴定する場合その滴定上の良好なP_H範囲は0.5~6.5であり、従つてそれ以上のP_Hの場合は終点が一定しない事明白で(1.2)中海の潮水のP_Hは約7.5~9.0の範囲にあることからして必ずconC.HClを加えて試水を酸性にする必要がある。

(8) 水中溶存Cl₂, CO₂其他の影響の有無、ガス実験に使用した水はイオン交換樹脂により精製したものであるが、無処理の水、煮沸水、CO₂飽和水いずれも、そのヨード消費量は変りない(水温10°C実験)従つてCl₂, CO₂其他の影響は考えられない。

4 中海湖水のヨード消費量

雨 R_{1B}, R_{1B} 試薬を用いて検討した (表一)

採水地点 万原養殖場(水深5.15m)

採水月日 28, 10, 15

気象状態 気温 19.4 晴, 東風, 波浪 0

採水深度(m) 水温°C P_H 比重 (at16.2°C)

上層水 0 19.7 8.1 1.0075

中 〃 4.0 24.0 8.0 1.0207

下 〃 4.8 22.9 8.1 1.0220

測定に使用した水は上記の様にP_Hは上中下層水共に同じく、又下層水程比重が大で、季節的に見て正常な水であり、ヨード消費物質は少いと思われる。

検体100c.c.に Cono. HCl 0.2c.c.を加えた水の P_H 1.8~1.9 (比色法)

表 一

試 薬 層 別	R I B		R II B	
	1/100 N I ₂ 消費量 c.c./100c.c	I ₂ 消費量mg/L	1/100 N I ₂ 消費量 c.c./100c.c	I ₂ 消費量mg/L
上 層 水	0.224	2.84	0.185	2.35
	0.246	3.16	0.188	2.38
中 層 水	0.138	1.75	0.064	0.81
	0.122	1.55	0.069	0.88
	0.130	1.65	0.066	0.84
下 層 水	0.156	1.99	0.033	0.42
	0.176	2.23	0.030	0.38
	0.122	1.54	0.036	0.46

表により判明する様にR I Bを使用した結果は下層水程測定値が一定していない。即ちヨード液の浮上によるためであり、それに反しR II Bは各測定値共に一致した結果を示す。又明らかに上層水が下層水よりヨード消費量が多い即ち当時の水の状態から考えて鹹度の小さい事の影響が現われたものとする事が出来る。前報で述べた夏期高温時のヨード消費量が冬期低温時のそれより多いことも前述の基礎実験の事を含めて考えねばならぬ。

5 硫化水素の測定

(3)で考察した様に同一水温でも塩分濃度によりヨード消費量が異なることから、海洋観測法指定の方法即ちブランクテストを表面水に就て行うことは表層低鹹下層濃鹹の中海の様な半鹹湖に適用することは正しいブランクテストを行うことにならぬ。

従つて、少くとも同一層水に就て行う必要がある。硫化水素の測定に就て本邦に於ては(7)にくわしい報告が出ており、又 OHLE氏或は(5)に示されている硫化物としての固定法がよいと思われるが、Dupasquier, Fresenius 法に就てそのブランクテストの方法を吟味した。

(1)硫化水素標準液

標準液の調製法は(7)に倣い吸収液は2% NaCl 水及純水を用い、これに硫化鉄に塩酸を加えて発生した H₂S を吸収せしめ液相と気相を充分平衡に保ち使用した。

使用にあつてはガラス管より 10c.c. のピペットを用い液取り2% NaCl 水に吸収せしめた H₂S 水を用いる時は 500c.c. 三角フラスコに 90c.c. の 2% NaCl 水+2c.c. の R II B I₂ 溶液中に加え、之に 0.2c.c. の conc HCl を加え、之を 1/100N Na₂S₂O₃ で滴定した値を A とし、別に 100c.c. の 2% NaCl 水+2c.c. の R I B + 0.2c.c. conc HCl に就て 1/100N Na₂S₂O₃ で滴定した値を求め之を B とし A - B の値を 1/100N I₂ 溶液に換算し、之から H₂S の濃度を算出した。純水に吸収せしめた H₂S を用いる場合は 90c.c. 及び 100c.c. の 2% NaCl 水の代りに純水を、又 R II B の代りに R I B を使用し上述と全様にその検体の H₂S の濃度を定めた。斯く濃度を定めると全時に 90c.c. の 2% NaCl 水或は純水に 10c.c. の H₂S 水を加え (i), (ii), (iii) 三つの方法で空気酸化を行い酸化終了後之に 2c.c. の 1/100N I₂ 溶液 R I B, R II B を加え、0.2c.c. の conc. HCl

存在のもとに $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定を行い得られた値CとBとの差から残存 H_2S 量を求めた。

酸化方法は(イ)単に振盪する方法と(ロ)二連球(容量約80c.c.)による air 吹込み、並びに(ハ)足踏鞆(容量800c.c.)による air 吹込みを用いた結果次の如し。(表二)

(2) 実験結果

表二 空気酸化、揮散による H_2S の変化

検体 2%NaCl 水 { 室温 21.6~27.7°C
使用 I_2 液 R_B { 水温 22.5°C

方法		総 H_2S		1.410mg/L		1.254mg/L		0.810mg/L	
		残存 H_2S	酸化時間回数	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
振盪	分 1	0.862~ 0.871		61.1~62.1		0.747~ 0.761	59.6~60.7	0.565~ 0.574	69.8~70.9
	3	0.674~ 0.692		47.8~49.1		0.513~ 0.578	40.9~46.1	0.349~ 0.360	43.1~44.4
	5	0.443~ 0.459		31.4~32.6		0.282~ 0.299	22.5~23.8	0.202~ 0.212	24.9~26.2
二連球	回 50	0.575~ 0.593		40.8~42.1		0.549~ 0.558	43.8~44.5	0.415~ 0.421	51.2~52.0
	100	0.388~ 0.405		27.2~28.7		0.306~ 0.323	24.4~25.8	0.186~ 0.200	23.0~24.7
	150	0.151~ 0.169		10.7~12.0		0.160~ 0.177	12.8~14.1	0.115~ 0.128	14.2~15.8
鞆	回 50	0.106~ 0.123		7.5~ 8.7		0.082~ 0.090	6.5~ 7.2	0.124~ 0.124	15.3~15.3
	100	0.036~ 0.063		2.6~ 4.5		0.016~ 0.019	1.3~ 1.5	0.014~ 0.022	1.7~ 2.7
	150	0.010~ 0.019		0.7~ 1.3		0.017~ 0.019	1.4~ 1.5	0.0~ 0.022	0~ 2.7

表二、三の%は残存 H_2S の総 H_2S に対する%を示す

表三 水温20.5~23.5°C

試水 放置時間	純水		2%NaCl水	
	1.389mg/L		1.443mg/L	
	mg/L	%	mg/L	%
直後	0.003~ 0.020	0.2~1.4	0~0.014	0~1.0
10分	0.003~ 0.020	0.2~1.4	0~0.005	0~0.3
30分	0.003~ 0.015	0.2~1.1	0~0	0~0

上記結果を総合するに充分空気酸化を行うには単に三角フラスコ中で振盪するだけでは不充分であり、多量の air を吹込み H_2S を追出す必要がある、又 H_2S 水 10c.c. を 90c.c. の純水又は 2% H₂O₂ 水に加え放置した後ふいごを用い150回 air を吹込み測定した結果を比較するに殆んど変化なく完全に追し得ることから(表

三) 中性~弱酸性の溶液中では他の形態に変化なく充分な air 吹込みによりガス状の H_2S は揮散出来る。然し乍ら鈴木氏等(7)は pH 7.61以上の緩衝液中に加えた H_2S (1.2~0.9mg) は吸引によ

りその発生量が急激に減少することを認められている様に、実際の試水は7.5~9.0のアルカリ性であるので生成した H_2S は他の形態に変化するものと考えられるし、又チオ硫酸、亜硫酸等は容易に硫酸に変化する性質もあるのでブランクテストは現地で速に行うべきであるし、その測定法に就いては更に吟味の必要がある。且つ又生成した H_2S の行動に関しては充分検討の余地がある。

6 総括 ヨード消費物質測定法としての Dupasquier- Fsesenius 法を中海の様な海水、淡水を交雑する半鹹水に適用する場合、次の点を考慮すべきである。

1. ヨード液浮上の誤差をなくするため4% NaCl水で I_2 溶液を調製し之を用いることの可能性を認めた。
2. ヨード消費量は高鹹水が低鹹水よりその消費量が少くなる。
3. 上述の現象は水温 $25^{\circ}C$ 以下に於て甚だしく顕著である。
4. ヨード消費物質中主要な硫化水素の測定には同一層水に就てブランクテストを行わねばならない。
5. 又多量の air を吹込み H_2S を駆逐する必要がある。

(附 記) 分極電圧測定法 (Deod Stop法) による1/100N I_2 液及び1/100N $Na_2 S_2 O_3$ 液の濃度検定について。沃素滴定法については古くから Dead Stop 法で良好な結果を得ることが認められている。(15) に従い操置を作製し、ガルバーは 1.9×10^{-7} Amp/nm 指針型を使用、電極用電圧は14MVで1/100N $Na_2 S_2 O_3$ 液の濃度を求めたるに R I B I_2 液については何れも良好な成績を得るも、R I B 液の場合はNaClの存在のため何れも実験結果は不良である。

文 献		
1.	石橋雅義	定量分析実験法 普通編 昭和15年
2.	高木誠司	定量分析の実験と計算第2巻 昭和25年
3.	三宅泰雄	水質分析法 昭和24年
4.	日本気象学会	海洋観測法 昭和24年
5.	厚生省	衛生検査指針 VI 1951
6.	厚生省	衛生検査指針 III 1950
7.	鈴木新一、志賀一	湛水土壌中に於ける硫化水素の行動に関する研究中国・四国農業試験場Vol. 1 No. 1
8.	北野康、高桑栄松	空気中の硫化水素及び亜硫酸ガスの定量法 (そのI) 分析化学Vol. 3 No. 1
9.	W, OHLE :	Zur vervollkommenung der hydrochemischen Analyse I. Angew. Chemie. 49, Jah. 1936, Nr. 12, rg,
10.	A. HEMMLER :	Determination of Hydrogen Sulphide in Waters. I' Ind. Chimica, 1934, 9, 894~898.
11.	G. DRUCKER :	Determination of Hydrogen Sulphide in Sea-Water. Internat. Rev. Hydrobiol. Hydvoget, 1926, 16, 130~133.
12, 13.	J. W. MELLER :	A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Vol X. Vol II. 1930
14.	酒井勝郎、曾我治	中海に於ける観測 (第2報) 島根大学論集 (自然科学) 第4号 昭和29年
15.	日本分析学会	機器による分析法 昭和29年