氣 象 集 誌

第 二 輯 第 十 四 卷 第 十 二 號

論 文

水 の 化 學 分 析 法 檢 討 (第 七 報)*

硫酸鹽の定量法 (其の二)

三 宅 泰 雄

著者は第四報⁽¹⁾に於いて、硫酸鹽定量法の一部に就き既に詳細な検討を終へてゐる。その結果によれば、硫酸イオンをクロム酸イオンに置換し、後者を分析することによつて、前者を間接に定量する方法の中、クロム酸イオンの黄色を直接に比色する所謂直接比色法のみが實用に適し、他の沃度滴定法、間接比色法等は實用上價值無き事が明らかとされたのである。然し乍ら、直接比色法によつて好結果を期待し得るのは、硫酸イオンが 1L 中に約 20 mg 以上を含有せらるゝ場合であつて、 SO_4^{2-} 20 mg より以下となると、大きい誤を免れ得ないのである。實際の水分析に於いては、20 mg SO_4^{2-} 以上を含む場合よりも、それ以下の場合の方がはるかに多いのであるから、クロム酸イオンの直接比色法のみでは、硫酸鹽の水分析法としては不充分たるを免れない。かゝる微量の硫酸イオンを簡便に定量するには、比濁法が考へ得られるのみである。即ち硫酸イオンを含有する試水に、鹽化バリウムを投ずると、硫酸バリウムの白色沈澱を生ずるが、微量の硫酸バリウムは屢々疎水ゾルとなつて水中に懸濁する。従つて此の白濁の程度を、比濁計によつて定量し、硫酸イオン量を定めるのである。

實 驗 之 部

試 薬

種々の文獻を参照した結果、著者は次の如き處法により鹽化バリウム試薬を調製することとした。

(1) 食鹽 59 g 及び鹽化バリウム 10 g を 400 cc 位の水に溶かし、別に極く良質のゲラチン 20 g を細かく切つてこの液に加へ、湯煎鍋上で 30 分位時々攪拌し乍らあたゝめて、完全に溶解せしめる。此の時不純物として混じてゐた硫酸鹽は鹽化バリウムと化合して、硫酸バリウムを作つて沈澱するから、これをその他の残渣と共にとり除かねばならない。そこで一旦液を室溫に冷し、一個分の卵白を投入攪拌して一様に混和し、再び湯煎鍋にかけて、卵白が大きい塊となつて凝固しない様

* Y. Miyake: A Critical Study on the Methods of Water Analysis. (VII). Determination of Sulphate. 2. 中央氣象臺彙報. (1) 氣象集誌. II, 14 (1936), 414.

に、よく攪拌しつゝ 30 分間以上あたゝめる。微量の硫酸バリウム及び残渣は卵白と共に沈澱するから、冷後濾紙上に上澄を傾瀉し、最後に固まつた卵白を濾す。濾液には水を加へて 500 cc にうすめ、再び湯煎鍋で 60-70° に 20 分位あたゝめ、熱湯中で殺菌した試薬瓶に移す。この試薬は密栓して貯へる。この試薬に於いて食鹽は、硫酸バリウム沈澱の生成を促進するためであり、ゲラチンは保護膠質の役目を果すものである。

(2) 0.6 N 鹽酸。化學分析用濃鹽酸を 20 倍にうすめる。豫じめ鹽化バリウム液を加へて硫酸イオンの存在しないことを確めて置く。これは、硫酸バリウム以外のバリウム鹽を溶解するために用ひる。

標準液

硫酸加里 0.5437 g を 1L とする。この溶液 1 cc は 0.1 mg S (又は 0.3 mg SO_4^{2-}) に當る。これを原液として、1L 中に最高 15 mg S 最低 0.5 mg S に至る種々の標準液を作る。

操 作

試水 50 cc を三角瓶にとり、先づ 1 cc の 0.6 N 鹽酸を加へ、次に 4 cc の鹽化バリウム試薬(試薬 1)を加へてよく混和する。5-10 分位放置すると、白濁はマキシマムに達するから、これを比濁計(ネフエロメーター⁽¹⁾)の液槽に移し、常法に従つて、標準液を同様に處理したものと比濁定量すればよいのである。

實 驗 結 果

次表に示す様に、S として、1L 中に 1 mg 乃至 8-9 mg 迄溶在してゐる場合には、甚だよい結果を納め得たけれども、10 mg 以上に亘る場合(即ち SO_4^{2-} として 30 mg/L) 及び 1 mg 以下の場合には、よい結果を得ることが出来ない。10 mg S 以上の場合には、分析値は過少となり、1 mg 以下では却つて過大となる。これは、 BaSO_4 の濃度によつて、疎水ゾル粒子の大きさが變るために、散亂光の強さと、濃度との間に簡単な直線的關係が成立しなくなるためである。この比濁法と、前報で研究した比色法とを併用すれば、水中の硫酸鹽定量は充分之を行ふことが出来よう。即ち 20 mg SO_4^{2-} (S として 7-8 mg) 以上はクロム酸イオンの比色により、それ以下は比濁法を用ふればよいのである。次表に於いては、夫々濃度既知の硫酸鹽溶液につき、二液宛互に濃度近きものを撰んで比濁を行つた結果を示してある。第一行には各液中に含まれる S の mg 數、第二行にはネフエロメ

mgS/L	0.5 1	1 2	1.4 2	2 3	3 5	4 5	5 7	5 8	5 9	5 10	5 12	5 15
讀みの比 (實測)	1.33	2.00	1.41	1.36	1.61	1.23	1.40	1.62	1.78	1.69	1.92	1.82
讀みの比 (計算)	2.00	2.00	1.43	1.50	1.66	1.25	1.40	1.60	1.80	2.00	2.40	3.00

(1) エルマ比色計の比濁計兼用の器具を用ふ。

ーターの讀みの實測値の比, 第三行には同じく讀みの計算値を示す.

他物質の及ぼす影響について

硫酸バリウムのゾルに及ぼす他物質の影響について考へて見る. 實際の水分析で問題になるのは, 鹽化物, 炭酸鹽, 珪酸鹽, 磷酸鹽等であるが, この中鹽化物は, 沃澱劑 (試藥 1) の中に既に多量を加へてあるから, 淡水の場合には問題とならない. 然し著しく多量の鹽化物を含む水の場合には, 豫じめこれを定量して, 標準液もこれと等しい鹽化物濃度にして置く方がよい. 炭酸鹽は少量の場合は, 試水を酸性とするから, 炭酸バリウムは沈澱しない筈である. 勿論大量の炭酸鹽の存する場合には, 分解するか沃澱除去す可きであらう. 珪酸鹽も, 著者の實驗結果で大した影響はない. 磷酸鹽も實際上には, 極く少量しか存在しないから問題とならない.

撮 要

1. 水中の微量硫酸鹽を比濁法により定量する方法に就いて調べた.
2. 試藥として, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ につき 2%, NaCl につき 2 N, ゲラチンにつき 4% の一溶液をつくり, 此の試藥 4 cc を沃澱劑として 50 cc の試水に添加する. 試水には豫じめ, 50 cc につき 1 cc の 0.6 N 鹽酸を加へて酸性として置く.
3. 實驗の結果は, S について 1 L 中 1 mg 乃至 8-9 mg 迄の硫酸鹽を含む水の分析に用ひ得る事を知つた. 従つて前報 (第四報) に述べた硫酸鹽の比色定量法 (7 mg S/1 L 以上に適す) と併用すれば, 水中の硫酸鹽の分析は都合よく施行し得る譯である.

諏訪湖結氷期日の遅速の解析*

藤原 咲 平, 關 口 領

高橋氏の「振動體の不規則なる運動よりその週期並に減衰率を求める方法」⁽¹⁾の應用の一例として諏訪湖の結氷期日の週期性を調べて見た. 結氷期日の調査材料は A.C. 1443 年より 1930 年まであるが, その間 A.C. 1682 年より 1890 年までの觀測は失はれて只報告期日のみがあり正確な報告は數箇所あるのみなのでこの區間を取除き 260 餘年間にわたつてこの方法を試みる事にした. この間を數拾年宛に區切つて次に述べる如き方法により各區間について週期を求めつぎに全期間を通じ

* S. Fujiwhara and Ryo Sekiguti: On the Analysis of the Data for the Freezing of Lake Suwa. 中央氣象臺彙報.

(1) 高橋浩一郎: 「振動體の不規則なる運動よりその週期並に減衰率を求める方法」理研彙報. 第十四輯, 第四號 (昭和十年四月).

伏見康治, 高橋浩一郎: 「Vibrating Systems exposed to Irregular Forces」中央氣象臺歐文彙報. 第九卷 (昭和六年) 29 頁.