水の化學分析法檢討 (第十一報)*

硝 酸 鹽

松 居 秀 夫

從來提唱されてゐる水中硝酸鹽の各種定量法は、何れも試藥の製法や分析操作が煩雜で、短時間に數多くの試水を處理し得ないと云ふ缺點がある。殊に、これらの分析法の大部分は濃硫酸を多量に用ひるのであるが、筆者の経験によれば硝酸鹽を全く含有しない濃硫酸を選択するとなると相當の困難を感じる。筆者はこの點から考へて、操作が簡單で而も濃硫酸を用ひない三宅博士の方法⁽¹⁾を最も推奨すべきものとして試用して來た。

同法の大要を述べれば、先づ硝酸鹽を亞鉛末によつて亞硝酸鹽に還元し、之に Griess-Romijn の粉末試藥を作用せしめてピンク色を呈せしめ、之によつて比色定量をなすものである。

本法によれば、0.1 mg/L 迄の硝酸鹽 (N として) を測定し得るが、實際の降水、陸水及び海水中に含まれる硝酸鹽量は通例 N として 1 mg/L 以下であるから、その含有量の變動に就いての正しい知識を得るためには少くとも 0.01 mg/L 迄の精度を以て定量しなければならぬ。

筆者は實驗の結果、三宅博士の試藥中の酒石酸は、同試藥による發色を著しく困難ならしめ、且つ該試藥の耐久性を低下せしめてゐることを認めた。

こゝに報告する方法は同試藥中酒石酸を除いて、上述の要求を満足せしめんがために改良したものである。

試 藥 の 調 製 法

α -ナフチラミンとスルファニル酸を夫々 1 g 及び 10 g とり、亞鉛末 1~1.5 g を混じて丁寧に乳鉢で磨り合せる。出來上つたものは褐色廣口瓶に密栓して貯へる。

測 定

先づ試水中の亞硝酸鹽を硝酸鹽に迄完全に酸化して置くために、試水の一定體積 (30 cc) を三角フラスコにとり、臭素水 0.5 cc を加へ電熱により煮沸して臭素を完全に驅出する。放置冷却後、蒸留水で元の體積 (30 cc) に稀釋し、上の試藥を耳搔きで 1 匙 (約 20 mg) 加へる。30 min 乃至 1 h 放置すると、液の色は徐々にピンク色となるから、その間時々振盪して充分發色した時に、硝酸鹽標準液から發した色と比色するのである。こゝに、試水と標準液に同時に試藥を加へること、兩者の液温及び組成を成るべく等しくすることは云ふ迄もない。尙、比色は色の濃い場合は Duboseq

* H. Matui: A Critical Study on the Methods of Water Analysis (XI). Nitrate. 中央氣象臺彙報.

(1) 三宅泰雄: 水の化學分析法檢討 (第九報). 本誌, II, 16 (1938), 1 頁.

比色計により、淡い場合にはアムモニア比色管を用ひるのがよい。

かくして得た硝酸鹽の定量値から、別に測定した亞硝酸鹽の量を差引いて、試水中の硝酸鹽含量を算出するのである。

本法による測定値の精度

筆者は本方法の精度を決定するため、1 L が N の 100 mg を含有する硝酸鹽溶液を正確に稀釋して得た種々の濃度の溶液を夫々 3 箇宛とり、上述の測定法に従つて處理し試液中の硝酸鹽量を逆算して見た。その結果を次表に示す。何れも 1 mg N/L を標準として、夫々の分析値を記してある。勿論實際には最も近い濃度の二溶液間でその色を比べたのである。

N mg/L 理論値	N mg/L 實測値	N mg/L 理論値	N mg/L 實測値	N mg/L 理論値	N mg/L 實測値	N mg/L 理論値	N mg/L 實測値
10.00	10.35 10.40 10.25	0.40	0.390 0.390 0.405	0.05	0.053 0.053 0.051	0.01	0.01 0.01 0.01
1.00	1.00 1.00 1.00	0.30	0.292 0.313 0.286	0.04	0.045 0.043 0.043	0.005	0.005 0.005 0.005
0.75	0.745 0.745 0.755	0.20	0.195 0.195 0.185	0.03	0.033 0.028 0.028		
0.50	0.513 0.490 0.485	0.10	0.105 0.105 0.100	0.02	0.02 0.02 0.02		

各組の三通りの結果がよく一致し且つその値が理論値と全く一致するか、僅かの差を示すに止まることは、最初に條件とした 0.01 mg N/L 迄の精度を以て硝酸鹽を定量しようと云ふ目的が完全に達し得られることを示すものである。

尙、ブランク試験も行つたが、殆ど補正の必要を認めなかつた。

試薬の耐久性

本試薬は密封して置けば充分長期の保存に耐え得る様に思はれる。

m-フェニレンジアミン試薬

本試薬は筆者が前述の α -ナフチラミン試薬と併行して硝酸鹽の定量に試用したものである。その處法は次の如くである。

m-フェニレンジアミン・ハイドロクロライド	1 g
スルフェニル酸	10 g
亞鉛末	1~1.5 g

本試薬は硝酸鹽と反應して特有な黄色 (Bismarck brown の生成による) を發する。比色操作は α -ナフチラミン試薬の場合と同様にする。筆者の實驗によれば、本試薬による測定精度は α -ナ

フチラミン試薬を用いた場合と殆ど同一であるが、呈色が長時間持続する點が特徴である。

従つて、實際の分析に當つては上記兩試薬の中何れを用ひても充分の結果を得られる筈である。

他物質による影響

試水中に共存する他物質が本法による硝酸鹽の定量に與へる影響に就いて調べたが、その結果は曩に三宅博士が同氏の試薬を用ひて觀察せられた所と全く規を一にするものであつた。次にその概要を述べる。

1. 食鹽の影響

食鹽の濃度が増すと、硝酸鹽の還元は著しく阻害される。従つて海水の如く食鹽を多量に含む場合には、標準液は人工海水を作成したものゝ中に一定量の硝酸鹽を溶かして調製しなければならない。之に反して陸水の場合には NaCl に関する限り殆ど顧慮する必要はない。

2. 鐵の影響

鐵は $0.3 \text{ mg Fe}^{\text{III}}/\text{L}$ 以上になると、その妨害が無視出来なくなる。従つて多量の鐵を含む水は、次の方法により先づ之を除去しなければならない。即ち中性又は微アルカリ性試水に臭素水を加へ、煮沸して臭素を驅出すれば、鐵は Fe_2O_3 として分離するから之を硝子フィルターによつて濾別する。この操作は亞硝酸鹽除去の目的にもその儘流用し得るので便利である。

3. 酸及びアルカリの影響

強酸及び強アルカリによつて發色が阻害されるから、試薬を添加するに當つては豫め酸、アルカリを出来るだけ正確に中和して置く必要がある。筆者の實驗によれば、溶液の pH を 5~8 の間に調節して置けば、この影響は考慮しなくてもよい。

4. アムモニアの影響

アムモニア若しくはアムモニウム鹽の形態で存在する窒素は臭素水によつて亞硝酸鹽或は硝酸鹽を生成しないから、此の物質の共存は何等問題とならない。

最後に、三宅博士の御指導に對し感謝の意を表す。