塩素量測定法の分析化学的研究

II 塩素量測定法の滴定の補正值 κ の図式計算法*

興 水 直 文**

The Study of Chlorinity Determinations

II. The Graphical Method of finding the Correction " κ " in Chlorinity Determinations of Knudsen's Method

Naobumi KOSHIMIZU

Abstract: The values of the correction " κ " in chlorinity determinations in Knudsen's Hydrographical Tables are generally mixed number. Then, the calculation of the interpolation of the actual titration value for finding the correction " κ " is troublesome, and, according to the author's calculation, the error of the correction " κ " is 0.01 (‰) owing to the titration error and the drop error. The author has taken those errors of chemical analysis into account in the calculation of the value of κ , and calculated the values of the correction " κ " by introducing directly the titration values of α which are integer. Using those values of the correction " κ ", the author has devised a graphical method finding the values of κ when both α and a are given.

1. 結 論

M. Knudsen¹⁾ の Hydrographical Tables において述べている塩素量の測定の補正值 κ の算出法は、既知の塩素量の値 Cl と滴定補正值 κ との関係より滴定の読取值となるべき値 a を逆算しているために、補正表において a は一般に帯小数の値を示している。このために海洋観測において多数の試水の塩素量を測定する場合に実際の滴定の読取值 a について補正值 κ を求める場合の内挿法による計算が煩雑である。

著者は滴定の補正值 κ の算出法として滴定の読取值 a を直接導入して算出式を求め、これに滴定誤差及び滴誤差の分析誤差を補正して、滴定の読取值 a が $0 \leq a \leq 22$ の範囲において滴定補正值 κ の値を計算した。著者の算出法は a にすべて整数値を与えているので、実際の測定値 a は一般に帯小数値であって、これに対する補正值 κ を内挿法で求める場合に容易であると同時に 0.01‰ の精度をもつ値が得られる。これを更に図式計算法にすると一般海洋観測の塩素量の測定の場合に一つのグラフで簡単に滴定の

補正值 κ が求められる。

2. 補正值 κ の図式計算法

滴定補正值 κ について著者が我々の標準温度 15°C において、滴定誤差及び滴誤差の分析誤差を算入した κ の補正数値表を用いて、硝酸銀溶液の濃度を標準海水で標定した時に得られる α に対して試水の滴定の読取值 a が与えられた場合に、 a の補正值 κ を求める図式計算法を行った。すなわち我々の塩素量の測定の経験では、海水ビュレット、及び海水ピペットの両者の器差による組合せ器差に対する補正值を正確に滴定した場合には、調製硝酸銀溶液の濃度を標準海水で標定したときの α の値は一般に

$$-0.10 \leq \alpha \leq +0.10$$

の範囲内にある。 α の値を上記の範囲にとつてこれを X 軸にとり、一般の海洋観測の塩素量の測定に必要な 15.00~22.00 (‰) の範囲の滴定の読取值 a の整数が与えられた場合に、 α の値に対する測定の補正值 κ を Y 軸にとつて、Knudsen 方式による塩素量の測定の補正值 κ の図式計算を行った。

前報文において著者の算出した補正值 κ の算出式

$$\kappa = \kappa' \left\{ 1 - \frac{a \cdot N \cdot \rho'_{15} \times 1.39 \times 10^{-3}}{(N - \alpha) \cdot \rho^2_{15-a}} \right\}$$

* 1961年10月10日受理

** 舞鶴海洋気象台 Maizuru Marine Observatory

Fig 1 The graphical method of finding the correction of k , when the titration values of a is from 15 to 20. The values of k are those obtained by the calculation of author's method.

$$+E \cdot Acl \left\{ \frac{15+2(N-\alpha)}{15 \cdot \rho'_{15}} \cdot \frac{a}{N} - \frac{15+2a}{15 \cdot \rho_{15,a}} \right\} \\ + d \left(\frac{a}{N} - 1 \right)$$

$$\text{ここに } \kappa' = a \left\{ \frac{N \cdot \rho'_{15}}{(N-\alpha) \cdot \rho_{15,a}} - 1 \right\}$$

a : 試水の滴定の誤取值(%),

N : 標準海水の塩素量 (‰)

ρ'_{15} : 15°Cの標準海水の密度,

ρ_{15} : 15°Cの試水の密度

$\rho_{15,a}$: 試水の塩素量が滴定の読取值 a ‰に等しいとした場合の 15°C の密度,

α : 標準海水の塩素量 N と標準海水で硝酸銀溶液滴定した値 A との差,

E : クロム酸カリ指示薬の銀イオンに対する感度,

Acl : 塩素の原子量,

d : 滴定の終点過ぎた過剰量

上式において $a \leq 22$ の場合

$$\text{故に } \kappa \doteq a \left\{ \frac{N \cdot \rho'_{15}}{(N-\alpha) \cdot \rho_{15,a}} - 1 \right\} \text{ とすれば}$$

$$\frac{\Delta \kappa}{\Delta a} = \frac{a \cdot \rho'_{15}}{N \cdot \rho_{15,a}}$$

故に滴定の読取值 a の大きいもの程 $\frac{\Delta \kappa}{\Delta a}$ の値が大きくなって、図による内挿法は更に容易になる。塩素量が小さく、すなわち a の値が小さい場合は Δa の目盛りを適当に大きくすればよい。実際の図式計算の場合 Δa を 0.01 とし、その目盛間隔を 5 種の大きさに作図したものは使用に便利である。Fig. 1. にその縮小したグラフを示す。

3. 結 論

M. Knudsen の Hydrographical Tables による塩素量の測定の滴定補正值 κ の算出表は、滴定の読取值 a として帯小数を与えているので、実測値 a に対する補正值 κ を内挿法で求める場合に煩雑である。著者は直接滴定値 a を導入する算出式を得て、 a に整数値を与えて内挿法による補正值 κ の計算を容易にしたが、更に一般の海洋観測に便利のために一つのグラフによって補正值 κ を求める図式計算法を考案した。これによれば実際の塩素量の測定の滴定補正值 κ は 0.01‰ の正確度をもち、しかも多数の測定値の補正を迅速に行うことができる。

終りに御懇切なる御指導と御鞭達を賜った京都大学教授藤永太郎博士、京都大学名誉教授石橋雅義博士、および気象研究所地球化学部長・東京教育大学教授三宅泰雄博士に衷心より感謝し

す。また御教示をいただいた舞鶴海洋気象台長川瀬二郎氏, および塩素量の測定に関する質問に親切な御返答をいただいた Dr. James W. McGary (Chesapeake Bay Institute, The Johns Hopkins University) に深謝します。

文 献

1) KNUDSEN, MARTIN, CARL FORCH, AND S. P. L.

SORENSEN (1902):

Bericht über die chemische and phisikalische Untersuchung des Seewassers und die Aufstellung der neuen Hydrographischen Tabellen., Wiss. Meeresuntersuch., N. F. Bd. 6, Kiel, 62pp.

2) J. W. McGARY (1954):

Chlorinity Determinations. Journ. Mar. Res. **13** (3), 245-253.

McGary ²⁾は Knudsen 方式による補正值 κ の図式計算を一つの parameter を用いて行った。