湖水の滴定曲線の變化に就て

小久保清治・川村輝良

(東北帝國大學淺蟲臨海實驗所)

[挿圖 1-3]

(昭和 15 年 9 月 30 日受領)

On the Change of the Titration Curve of the pH of Lake Water

By Saiji KOKUBO and Teruyoshi KAWAMURA.

湖水の滴定曲線に就ては曩に津輕十二湖の落口池、越口池、玉池等の 3 湖に就て報じた如くであるが(小久保, 川村, 1940), 其の後更に同湖に就て觀測した結果, 此の曲線は時期によつて變化のある事がわかり, 且研究法としても 前回到滴定指示薬として使用した BCG の外に BTB を併用して見たところ前回よりも高い pH 範圍の曲線を描く事が出来, 幾分の新知見を加へたので茲に其の結果を報告する。

1) 研究法 研究法は前報の如く頗る簡単な事であるが, 始めての方の爲めに簡単に再述すると, 湖水の各層からの採水 20 cc を BODINE のフラスコ(第 1 圖)にとり 1 cc の BCG を加へ之を $\frac{n}{200}$ HCl (之にも豫め 10 cc/L の BCG が加へてある) でミクロビウレットを用ひて滴定する。十數滴目頃からは HCl の一滴毎に供試水の pH が變るから側に BCG の比色管を置き之をフラスコの側管に比色し pH をきめて記録する。斯くして加へた滴數(又は cc)と pH との關係をグラフに描き各層の又は異なる湖水の曲線を比較する。

第 1 圖

BCG を用ひると pH 3.8-5.8 の範圍の曲線が得られ, BTB を用ふると pH 5.8-7.6 の範圍の曲線が得られる。先づ BCG を用ひるがよいと思ふ。

滴定曲線で湖水の緩衝價が得られる。緩衝價は一般の場合の如く $\cotag \alpha$ で表はされる。之は湖水に BCG を用ひた場合は大體 pH 5.8 から 5.2 の緩衝範圍を直線と見て計算する。

1. 越 口 池

此の湖水の曲線は第 2 圖の如くで各層の曲線ははつきりわかれて各層の水の特徴を示してゐる。今 pH 5.2-5.8 の範圍で各層の緩衝價 ($\cotag \alpha$) を見

ると、0—5 m は深さと緩衝價との関係が不規則である事は前報（小久保，川村 1940）の如くであるが、10 m 以深では緩衝價は深度と共に規則正しく増加してゐる事を示す。此の點前回の所報とよく一致する。

前回の観測では水温躍層以上の曲線群と以下の曲線群とは互

第 2 圖. 越口池の水の滴定曲線、縦目盛：pH、横目盛： $n/200$ HCl の cc 数

に明かにはなれてゐたが、今回の結果では下記の如く 16 m 以深の緩衝價が減少した爲に兩曲線群は接近して來た。今後としてはこれ以上の變化も豫期し得ると思ふ。

今回の 6 月 16 日の観測では各層の緩衝價 (cotag α) は次の如くで、之を前回に比較すると各層大體に於て其の價を減少してゐる。特に 16 m 以深に於て其の減少の著しい事に氣付く。

深 度 (m)	0	2	5	10	16	20	22.5
Cotag α	0.95	0.92	1.06	1.00	1.09	1.55	1.87
前回の Cotag α	1.00	0.70	0.92	0.77	1.33	2.17	2.75

尙今回は BTB を用ひて pH 5.8—7.4 の範圍を滴定して見たのであるが、其の結果は下記の如く、此の範圍の緩衝價は BCG の範圍に比較して著しく大きい。しかし深さとの關係は BCG の範圍と大體一致する事がわかつた。即ち此の結果は pH の範圍の如何によつて緩衝の状態が殆ど違はない事を示すものであるから、BCG の滴定で滴定價及び其の垂直分布を知る事が出来るわけである。

深 度 (m)	0	2	5	10	16	20	22.5
Cotag α	2.86	2.33	2.18	2.50	2.00	3.00	3.50

！次に此の湖水に就ては 7 月 3 日にも BTB を用ひて上記観測と同様滴定を行つたが、其の結果は次の如く、緩衝價も垂直分布も大體に於て前回同様の状態を示してゐる。

深 度 (m)	0	2	5	10	16	18	22.5
Cotag α	2.44	1.78	2.00	2.75	3.00	2.75	3.27

2. 王 池

此の湖水の滴定曲線は第3圖の如くである。此の観測當時水温躍層は5m以上1m位にあつたが、滴定曲線は躍層の上のものとの下のものとは別々にあつまる傾向を示し、此の點前報に強調した所とよく一致してゐる。即ち0-3mの曲線群は6-20mの曲線群と明かに區別する事が出来る。而して躍層以下の曲線は大體に於て深さと共に緩衝價を増加する事を示してゐる。茲に稍はなれてゐるのは23.5mの曲線で、此の線は20m線と遠くはなれ緩衝價が20mから僅かに3.5mの所で著しく増加してゐる

第3圖 王池の水の滴定曲線、縦目盛: pH
横目盛: $n/200$ HCl の cc 数

事を示す。各層の緩衝價は次の如く、之を前回(5月16日)に比較すると各層とも著しく減少したが、ただ底層だけ著しく増加してゐる事がわかる。

深 度 (m)	0	1	3	6	10	14	20	23.5
Cotag α	0.33	0.40	0.42	0.75	0.66	0.80	1.04	4.08
前回の Cotag α	1.55	—	—	(2.12)	1.83	1.17	1.57	1.67

此の湖水に就ても BTB を用ひて滴定を行つて見ると、結果は次の如く越口池に於けると同様、緩衝價は著しく大きい、深さによる變化の傾向は大體 BCG と同様である事がわかる(第3圖)。

深 度 (m)	0	1	3	6	10	14	20	23.5
Cotag α	2.00	1.71	2.00	2.00	2.90	3.10	3.30	3.60

尙 7 月 3 日にも BTB を用ひて滴定を行つたのであるが、其の結果は次の如く緩衝價は各層を通じて前回よりもかなり減少してゐる事がわかる。

深 度 (m)	0	2	5	10	16	20	23.5
Cotag α	1.20	1.00	1.71	2.00	2.80	2.40	3.00

3. 總 括

前回の研究（小久保，川村 1940）では滴定には BCG のみを使用して曲線を描いたが，今回は BTB の併用を試みた。實際問題として見るに BCG は其の測定範囲の上限，つまり pH 5.8 までもち來すまでは反應の變化が見られないが，BTB は最初から變化が明かで pH 5.8 までの滴定は頗る具合がよい。しかし BTB では曲線が平たく密接平行するので比較の上にあまり便利でなく，且 BCG の様に滴定の終量から重炭酸としての炭酸量を計算する事も出来ない。結果としては，兩色素はよく平行した結果を出す，一種類の色素のみを用ひて簡単に實驗するには BCG の方がよい様である。しかし無論兩方用ひて廣範圍をはかればそれに越した事はない。或は更に PR，BPB 等を用ひて全範圍を測定し，曲線を化學的に研究すると言ふ事も興味のある事であらう。廣範圍を一度に便利に滴定する方法としては，MR との混合色素を用ふる方法がある。MR の解離曲線は BTB と全く反對であるから，pH 變化の読みも可なり正確になると思はれる。但し標準色の方が耐久性がないと言ふ缺點はある。

測定の結果は BTB での緩衝價は BCG のよりも著しく大きい。之は BTB では炭酸系の緩衝力の最も強い範圍即ち半中和點（pK）の附近をはかる事になるし，BCG では既に BHCO_3 が前に加へた HCl で消費されてからの範圍でつまり炭酸緩衝系の下限即ち滴定當量點の附近をはかつて居るからである。

次に今回の觀測結果に就て見るに，Cotag α の垂直分布の大體の傾向としてはよく前回の結果に一致し，湖水の上層つまり水温躍層の上方では深さとの關係は稍不規則であるが，躍層以下では Cotag α は深度と共に規則正しく減少すると言ふ傾向は，今回の越口池にも王池にもよくあらはれてゐる。ただ越口池では 10 m 以深の Cotag α が減少して來た爲に，躍層以淺の曲線群と躍層以深の曲線群とがよく分離しなくなつた。この様に深部の Cotag α が變ると言ふ事は，化學成層つまり此の場合 BHCO_3 の變化を示すものである。此の變化は季節的のものであるかも知れぬと思はれ，秋季循環の時どうなるかは興味ある問題である。

また Cotag α の價の前回との差違を見るに、兩湖の何れも其の價が前回に比して減少してゐる事は前述の如くである。Cotag α は BCG の場合 pH 3.8-5.8 の曲線の傾きであるが、此の傾きの減少は自然滴定終點 (pH 3.8) の HCl 消費量の減少を、從て BHCO_3 の減少を意味する。之を越口池に就て見るに、前回は最深部の最大消費量は 0.94 cc であつたが、今回は 0.84 cc である。此の關係は王池に於ても同様に著しく表はれてゐる。(但し底層のみはかへつて増加)。ただ此の點の變化として兩湖の異なる點は上層水の關係で、越口池では躍層以淺の HCl 消費量(從て Cotag α も)は、前回も今回も殆ど變化なく 0.60 cc が最少限であるが、王池の方では全體として著しく減少してゐる。

斯く兩池に於て Cotag α もまた從て HCl 消費量も減少したと言ふ事は、結局湖水の BHCO_3 の減少を意味し、化學成層の變化を示すものである。しかし、これが各層一様に減少若しくは増加するのではなく、層によつて異なる變化を示す事は更に之以上の研究の示唆になる様である。

4. 要 約

1. 湖水の滴定曲線を BTB を用ひて描くと、緩衝價 (Cotag α) は BCG を用ひた場合よりも大きく出る。これは緩衝作用の最も強い pH 範圍を滴定するからである。しかし兩色素の何れを用ひても變化の傾向は殆ど同一である。
2. BCG を用ひた方が各層の曲線がよく區別されるのみならず、其滴定鹽酸量はメチルオレンジを用ひた場合と殆ど一致するので實際研究には BCG の方がよい様である。しかし兩方用ひて廣い範圍を研究すれば一層よい。
3. 湖水の緩衝價は時期によつて變化し、今回の結果は前回の價に比して減少してゐる。緩衝價の垂直分布も亦變化し其の變化の模様は湖水によつて異なる。
4. 湖水の緩衝價 (BCG での) は本研究では最少 Cotag α 0.40 (王池 1m 層)、最大 Cotag α 4.08 (王池底層) の間に變化した。
5. 緩衝價の變化は全層に起るが深層の變化が特に著しい。しかし何故に然るかは未だ明かでない。

文 献

- 1) 小久保清治, 川村輝良 1940: 湖水の滴定曲線と pH 價の垂直分布に就て. 日本水産學會誌, 9: 71-78.