硫酸銅による漁網防腐の研究—I.

硫酸銅の簡易迅速定量法について

右田正男・松本重一郎・里見至弘

(東海区水産研究所)

Studies on Fish Net Preservation by Copper Sulfate—I.

A Simple Determination of Copper Sulfate

Masao MUGITA, Juichiro MATSUMOTO and Yoshihiro SATOMI

A simple method for analysing Cu-sulfate concentration has much been needed among fishermen who use this solution to preserve their nets, a technique gaining prevalence in recent years. The authors devised two methods for this purpose based upon the principle of FEIGL'S drop reaction (Tüpfelreaktion) on the filter paper; (A) making use of Na-sulfide, and (B) using cupron, *benzoin-oxime*, as the reagent respectively. Tones of the colours developed on the filter paper which varied according to the amount of copper in the samples were compared with those developed out of the solutions of a series of known concentrations. In cases when the colour development corresponded to a certain range of the standard colour scale, the mean value between the upper and lower limits of the range was adopted for the sake of convenience.

Method A is capable to determine 0.1 to 4% copper salt, expressed as $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, allowing the error of 20% (Fig. 3), and method B, 0.01 to 0.2% concentrations with the error of 50%. (Figs. 4 and 5) Though these errors seem to be considerably large, they are tolerable for the practical purpose.

Since the copper salt dissolved in sea-water would often give forth a value higher than it really is (Fig. 1), owing to the presence of salts in the water (Fig. 2), about 4.7% Na-chloride is recommended to be added to the standard solution so as to adjust these deviations. (Fig. 3)

ま え が き

硫酸銅の水溶液に漁網を浸漬してこれを殺菌し、その防腐を図ることは、遠く明治年間に一時行われたことがあつたが、この大戦の間の漁網染料の不足から和歌山はじめ一二の地方で再び登場し、その後引きつゞき東海地方の漁業者間に流行し始め、現在では他の地方にまでも普及しようとしている。従来漁網染料として用いられて来たものは、殆どタンニン質其他の有機物を主体とするものであつて、無機物質のみに頼るものは文献上にも極めて稀である。(川合：1923)¹⁾ 現在行われている硫酸銅処理法は漁業者の勘と伝承によつて条件を定められているので、合理性に欠けて居り、且漁網に対する銅塩の薬害作用もあるため、使用の方法を誤つて網地の脆化を起し、不測の損害を生じた例も少くない。銅塩の薬害作用の防止と硫酸銅浴の

1952年6月17日受理 東海区水産研究所業続B第74号(印刷費負担)

昭和27年(1952)4月5日 日本水産学会大会にて発表。

適正濃度の決定とは硫酸銅法による漁網防蝕の先決問題である。この外に実際問題として現場に於て迅速且簡易に銅浴の濃度を決定し得る方法が、漁業者の間に強く要望されている。薬害作用と適正濃度についてはいま研究中であるが、簡易定量法についてはひとまず実用できる方法を得たのでここに報告する。

現場で行われている硫酸銅浴の濃度をみると、現在までに調べた僅かな資料によつても、0.006~1.5%（以下いずれの場合も銅の濃度は $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 即ち硫酸銅結晶の 百分比としてあらわす）に亘っている。また濃度の判定は色調と勘とのみに頼っているので、反復使用中の銅濃度の維持はすこぶる心もとない。私たちはこの銅濃度を漁業者自身が現場で簡易迅速に定量するために次のような方法を考案した。即ち**硫化ソーダ**又は銅試薬**キユプロン**、cupron (benzoin-oxime)^{2) 3) 4)} を用いて濾紙上で**滴色反応**^{*}を行わせ、生ずる沈澱の褐色又は緑色の強さを比較するのである。

実 験

I 硫化ソーダ法

(1) 定 量 法

(イ) 準 備

i) 検液、数 cc. 染色浴中の各所（上下中端等）から均等にとつて混ぜた液よりとる。

ii) 硫化ソーダ (Na_2S) 10% 水溶液、簡単にいうとこの液 1cc. は 20% 硫酸銅溶液 1cc. の中の銅を沈澱させる計算となる（即ち当量である）。2ヶ月を経た溶液は棄てて新しく作りなおす。

iii) 硫酸 5N、この液はその倍容の 10% Na_2S 溶液を中和し得る。

iv) 硫酸銅標準溶液、4, 2, 1, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.07, 0.05, 0.03, 0.02, 0.01, 0.005, 0.002, 0.001

%。

v) ビベット、容量 1~2 cc. ゴム乳首つき、先端の外径 1.5 mm. 程度、内径 0.5~0.6 mm. 程度として大きさを統一する。一滴の容積は ca 0.03 cc. となる。3本以上を用意し、1本は Na_2S 用、1本は硫酸用他は検液又は標準溶液用とする。

vi) 濾紙、東洋濾紙 No. 2, 径 9 cm.

vii) シャーレ、径 7~8 cm. (濾紙の径よりやや小さいもの)

(ロ) 実 施

シャーレを上向きに置き、濾紙をのせ、** Na_2S 溶液 1 滴を落す。数秒後に液滴がほぼ拡散し終つてから同じ位置に検液を 1 滴落し、同じようにして更に硫酸を 2 滴加える。*** 硫酸銅は濾紙上で、

の反応により、茶褐色乃至黒褐色の沈澱を生ずる。この色合と色の濃さは銅の量に応じて差がある。この濃淡から濃度の見当をつけて置き、その附近の標準液 3~4 種をえらんでそれぞれ濾紙上で上と同様な沈澱を作り水滴が拡散し終つてから（2~3 分）その濃さを比較しあつて検液中の硫酸銅濃度を判定する。

(2) 硫化ソーダ法の吟味

(イ) 測定精度

蒸溜水に最純硫酸銅結晶を溶かして正確に 4% 溶液をつくり、之を段階的に稀釈して得た標準水溶液により、同じような水溶液の濃度を判定した結果は Fig. 1-A のようになる。すべての図の中で縦軸にはこの方法で得られた判定値をとり、横軸には容量分析⁵⁾で求めるか、或いは稀釈の割合から算出した検液中の

* 滴色反応については F. FEIGL (1938),²⁾ 内藤 (1944),³⁾ 黒田 (1948),⁴⁾ を参考とした。

** 濾紙を平らな台にのせると毛細管現象によつて沈澱のつくる円形が乱れるからである。

*** 滴下する順序を変えてはならない。又前の滴が浸み拡がらぬ中に次の滴を加えると、色斑の円形が乱れるものとなる。

銅の濃度を硫酸銅結晶として表現した値をとつた。このとき検液による発色が濃度のことなる二種又は三種の標準溶液による発色のどれとも濃淡の区別をし難く、判定にある巾を生ずることがあるが、この際には巾の両端の濃度の平均値をとつた。時としてこの巾の間で区別はつけ難いが、なを幾分は両端の中の一方に近いと判断される場合には、平均値と、近い方の端の値との平均を採用することとした。

平均値を連ねた図上の実線は理論値を示す 45° の線には一一致するから、この方法はひとまず使用に耐えらるゝと考えた。沈殿は最初茶褐色で放置する間に黒味を増すが、数日間に次第に色があせて来る。硫酸銅濃度の 0.008% までは、辛うじて沈殿が認められるが、それ以下では識別出来ない。現地で漁業者が判定出来るのは 0.1~4% の間であらう。4% を超えると色調を区別し得ないが、検液を稀釈すれば判定出来る。

Fig. 1 硫酸銅の海水溶液への硫化ソーダ法の適用
(標準溶液：硫酸銅の清水溶液)

Application of Cu-sulfide method to Cu-sulfate in distilled water and in sea water. (Standard: Cu-sulfate in distilled water.)

- A: 清水, Distilled water;
B: 外洋水, An oceanic water, pH 8.4;
C: 汽水, A brackish water, pH 7.5;
T: 理論値, Theoretical value.

(ロ) 塩分の影響

海水を用いて溶した硫酸銅浴の定量にこの方法を適用出来るかどうかを知るために、外洋水、汽水及び一種の人工海水*に硫酸銅を種々の濃さに溶かし込み、既知の蒸留水溶液を基準として判定した。その結果は Fig. 1 に示す通りであるが、海水では真の銅量よりも高く判定される傾きのあることが判つた。

そこでこの誤差の原因を知るために NaCl, KCl 又は Na_2SO_4 を海水中の食塩と当量に、又は倍当量に加えた硫酸銅溶液をつくり、同じ様に比較した。この結果を Fig. 2 にまとめると、Fig. 1 と同様に真の銅量よりも高い方に偏りを生じ易いので、問題の誤差は塩類が共存**するためであることが判つた。(図には

* 三宅泰雄⁹⁾：“海洋化学”による処方に Na_2CO_3 を加え pH を 9.5 としたもの、図には省略。

** 即ち、 Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} 等の中の特定のイオン単独の影響ではなく、塩としての非特異的な妨害で、この強電解質の共存による影響（例えば酸の活性の増加等に由来する）と推定される。

Fig. 2 塩類を含む硫酸銅溶液への硫化ソーダ法の適用 (標準溶液: 硫酸銅の清水溶液)
Application of Cu-sulfide method to Cu-sulfate solutions containing salts.
(Standard: Cu-sulfate solutions in distilled water.)

D: 食塩溶液, NaCl solution (4.7%);
E: 硫酸ソーダ溶液, Na_2SO_4 solution (11.4%);
T: 理論値, Theoretical value.

Fig. 3 標準溶液に 4.7% の食塩を加えた場合 (Fig. 1 と Fig. 2 に見られるずれが除かれる)
Experiment with standard solutions containing 4.7% NaCl.
(Deviations in Fig. 1 and Fig. 2 are eliminated.)

B: 外洋水, An oceanic water, pH 8.4;
C: 汽水, A brackish water, pH 7.5;
T: 理論値, Theoretical value.

倍当量の結果だけを示す。)

(ハ) 海水中に含まれる硫酸銅の定量

海水の約倍の濃さの食塩 (4.7%) を含む蒸留水溶液中に硫酸銅を加えた液を標準溶液として、上の実験と同様に海水中の硫酸銅の濃度を定量した。結果は Fig. 3 の如く極めて良好で、誤差は $\pm 20\%$ 以下である。それ故海水に硫酸銅を溶した液の定量にはこの様に食塩を含む硫酸銅溶液を標準とすればよい。

II キュプロン (Cupron) 法

(1) 定量法

(イ) 準備

i) Cupron 溶液 cupron (benzoin-oxime)

1g. を 96% アルコール 20cc. に溶かす。

ii) 大ビベット 通常の 1~2cc. コマゴメビベ

(ロ) 実施

大ビベットに約 1cc. の cupron 溶液をとり、これをシャーレ上の濾紙になるべく均等にふりかけて濾紙の全面を潤す。30~60 分間放置してアルコールを蒸発させ乾燥試験紙をつくる。これに検液 1 滴を小ビベットで滴下すると、忽ち鮮かな緑色沈澱を生ずるから、この色を標準溶液の同様な発色と比較して判定する。

(2) キュプロン法の吟味

キュプロン法の精度をみるために、硫化ソーダ法と同じ要領で蒸留水に食塩又は KCl を海水と当量又は倍当量の濃さに加え、之に硫酸銅を溶いた液につき、硫酸銅の蒸留水溶液を標準として判定した。その結果は Fig. 4 に示す通りである。また外洋水、汽水及び人工海水を用いて硫酸銅を溶いた液を蒸留水中の硫酸

ット。

iii) 検液, 標準溶液, 濾紙, ビベット, シャーレ等は硫化ソーダ法に同じ。

Fig. 4 キュプロン法による定量 (標準溶液: 硫酸銅の清水溶液)

Determination by cupron method.

(Standard: Cu-sulfate in distilled water.)

A: 清水溶液, Distilled water;

D: 食塩溶液, NaCl solution (4.7%);

G: 塩化カリ溶液, KCl solution (6.3%);

T: 理論値, Theoretical value.

Fig. 5 硫酸銅の各種海水溶液へのキュブロン法の適用 (標準溶液：硫酸銅の清水溶液)

Application of cupron method to Cu-sulfate in sea water.

(Standard : Cu-sulfate in distilled water.)

B: 外洋水, An oceanic water, pH 8.4;

C: 汽水, A brackish water, pH 7.5;

H: 人工海水, An artificial sea water, pH 9.5;

T: 理論値, Theoretical value.

銅標準溶液に対して判定した結果は Fig.5 の如くなる。

両図を通じて、0.003~0.2% の濃度の範囲では $\pm 50\%$ 以内の誤差で判定が出来る、この際には塩の共存による妨害は見られない。実地の漁業者が判定出来るのは 0.01~0.2% の間であろう。

考 察

(1) 色斑は円形で、中央部ほど色が濃い。塩類が共存するとこの濃淡に環が出来、中央部の方が多少薄くなる。円形がくずれた時(前出)には、反応をやりなおすか、発色相全体として平均の濃さを比較するように心掛けた。

(2) 別の実験値から計算すると pH 8.4 の外洋水に 0.1% の硫酸銅を溶かしたとき、銅塩の一部分は海水で沈澱させられて濃度は 0.06% となる。この液 400 L. に 100 kg. の乾いた網地をつけ吸水後取出すと、浴中の液は約 150 L. となり、網の操業中に硫酸銅溶液が海水と置き換えられ、再び 150 L. の海水を含んで硫酸銅浴に戻ると、硫酸銅濃度は 0.03% となる。新しく入った海水により硫酸銅の一部は沈澱するため数時間後に海水と硫酸銅の間の反応が終った頃には 0.01% となる。かくして唯2回の網の浸漬で濃度は 1/10に下るほど濃度の変化がはげしいから $\pm 20\sim 50\%$ の測定の誤差でも充分に役に立つのである。

(3) 実験に用いた外洋水や汽水(隅田川川口のもの)には有機物が多量に含まれていると思われるから明らかにこの判定には海水中に普通にある有機物は特に妨害とならない。

(4) Cupron は乾燥試験紙の形で利用者に供給することを試みたが、これは乾燥した暗所に貯蔵して2ヶ月で既に著しく発色性が悪くなる。

(5) Na_2S 法及び cupron 法の沈澱を collodion で覆い着色沈澱の保存を試みたが徒勞に終わった。水彩絵具も褪色が著しいが、もし褪色しないような色刷りが出来るならば、これで色調表をつくつて標準とす

ることにより道具と操作をもつと簡便にすることが出来る。

(6) Cupron の他に銅の発色試薬⁴⁾として Na-anthranilate と o-tolidin を用いたが、いずれも試薬が不安定で cupron に劣ることが判つた。

(7) 実験には銅の硫酸塩のみを用いたが、これらの反応はいずれも銅イオンの反応であつて、陰イオンの種類には影響されない筈である。

(8) 海水中には銅以外にこれらの反応と同じような発色を行つて定量を妨げるような成分があろうとは今の所考えられない。

要 約

(1) 硫化ソーダ (A 法) 又はキュープロン (B 法) による銅の沈澱或は発色を濾紙上に於ける滴色反応に應用して、簡易迅速に漁網防汚浴中の銅の濃度を定量する方法を考案した。

(2) 漁業者が実地に行く際に、浴の濃度が 0.1~4% であるならば**硫化ソーダ法**で、0.01~0.2% の間であるならば**キュープロン法**で硫酸銅の濃度を定量出来る。誤差は夫々 $\pm 20\%$ 、 $\pm 50\%$ を超えない。これより濃い液も稀釈すれば定量することが出来るものであつて、キュープロン法の方が操作が簡単である。

(3) 硫化ソーダ法を実地に應用する際には標準溶液には各 4.7% 程度の食塩を含む硫酸銅水溶液を用いるべきである。清水溶液を標準とするときは真の値よりも高く判定されすぎる傾向があるからである。

(4) 実地に網を用いる場合には、硫酸銅浴の濃度の消耗はかなり急速で浴内の銅濃度に著しい変化があるから、この程度の精度の定量でも充分である。

終りに御助言を与えられた深井麟之助氏と、実験に協力された松本錦治氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 川合角也：“漁網論”4版，水産社，東京 p. 168 (昭 3)，(1928)。
- 2) F. FEIGL, “Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen”. s. 177, Akademische Verlag, Leipzig, (1938)。
- 3) 内藤多喜夫：“有機試薬による分析法”，p. 300，南江堂，東京 (昭 19，1944)。
- 4) 黒田和夫：“特殊試薬による化学分析”，p. 32，河出書房，東京 (昭 23，1948)。
- 5) 木村健二郎：“無機定量分析”，p. 120，共立社，東京 (昭 24，1949)。
- 6) 三宅 泰雄：“化学実験学”1部，12巻，p. 418，第3表，河出書房，東京 (昭 16，1941)。

追 記

この報告を書き上げてから、同じ目的のために静岡県水産試験場に於て、銅をアンモニア錯塩とし、その発色を比色定量する方法が研究されていることを知つた⁷⁾。

- 7) 下田雄四郎：静漁連水産情報 31 号，(昭 27. 7，1952)。