

水質調査全分析法詳説

多摩川水質調査の概要

(1) 現地での作業

1. 水の採取...専用のバケツ（現地での測定用）とポリ容器（クーラーボックスに入れて持ち帰る）に水をとる。
2. 気温・水温...電子温度計を用いる。
3. pH 比色管...あらかじめ PR 指示薬の入っている試験管に試料水を入れ、標準比色液と比較する。（詳細は後述）
4. パックテスト... 1 回分の試薬の入ったチューブにピンで穴をあけ、試料水を半分以上吸い込む。そして、定められた時間の後に、その呈色を標準色と比色する。
5. 電気伝導率・DO（溶存酸素）...後述。

(2) 実験室での作業（詳細は後述）

1. ユニメーター（簡易比色計）を用いる項目...アンモニウムイオン・亜硝酸イオン・リン酸イオン
2. 滴定法を用いる項目...塩化物イオン・COD・DO

学校水質調査の概要

(1) 現地での作業

1. 水の採取... 1 分ほど水を流した後、専用のバケツに水をとる。
2. 気温・水温...電子温度計を用いる。

(2) 実験室での作業（詳細は後述）

1. ユニメーターを用いる項目...アンモニウムイオン・亜硝酸イオン・リン酸イオン
2. 滴定法を用いる項目...COD
3. 比色管を用いる項目...pH・残留塩素・鉄
4. 電気伝導率
5. パックテスト

個々の項目の分析法

(1) pH

原理

既知の pH 溶液を作り、pH 指示薬を加えて比色管を作る。試料水についても同じ指示薬を加えて、比色管と比較する。空気中の二酸化炭素などで変化するので、現地で測定する。

定量範囲 pH6.8~8.4

操作

試料水 20ml に PR 指示薬 1ml を加えて、比色管と比較し pH を求める。

試薬の調整

0.2M 水酸化ナトリウム溶液...水酸化ナトリウム 4.00g を水に溶かして 500ml とする。

0.2M リン酸二水素カリウム溶液...リン酸二水素カリウム 13.62g を水に溶かして 500ml とする。

0.2M ホウ酸・塩化カリウム溶液...ホウ酸 6.18g と塩化カリウム 7.46g を水に溶かして 500ml とする。

PR 指示薬...フェノールレッド 0.1g に 0.2M 水酸化ナトリウム溶液 1.5ml と水少量を加えて溶解し、500ml の水を加える。

比色管

pH	6.8	7.0	7.2	7.4	7.6	7.8	8.0
(1) ml	2.4	3.0	3.5	3.9	4.3	4.5	4.7
(2) ml	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水 ml	12.6	12.0	11.5	11.1	10.7	10.5	10.3

pH	8.2	8.4
(1) ml	0.6	0.9
(3) ml	5.0	5.0
水 ml	14.4	14.1

- (1) 0.2M 水酸化ナトリウム溶液
- (2) 0.2M リン酸二水素カリウム溶液
- (3) 0.2M ホウ酸・塩化カリウム溶液

(2) アンモニウムイオン

原理

アンモニアが次亜塩素酸イオンの共存下で、フェノールと反応してできるインドフェノール青の吸光度を測定する。

定量範囲 0.1 ~ 0.8mg/l

操作

- 1) 多量にアンモニウムイオンを含むときは、精製水で適当に薄めて定量範囲内にする。
- 2) 試料水 10ml にフェノール・ニトロプルシドナトリウム溶液 4ml を加えて静

かに混ぜる。

3) 直ちに次亜塩素酸ナトリウム溶液 6ml を加えて同様に混ぜる。

4) 45 分間放置した後にユニメーターの赤色で測定する。

5) 検量線からアンモニウムイオンの濃度を読み取る。

試薬の調整

フェノールニトロプルシド溶液...フェノール 15g を pH12.0 緩衝溶液に溶かした後に、ニトロプルシドナトリウム 2 水化物 50mg を加えて溶かし、緩衝溶液で 250ml とする。冷暗所に保存。

pH12.0 緩衝溶液...リン酸ナトリウム 12 水和物 30g、クエン酸ナトリウム 2 水和物 30g、EDTA2 ナトリウム 2 水和物 3g を水に溶かして 1l とする。

次亜塩素酸ナトリウム溶液...有効塩素量が 0.08 ~ 0.11w/l になるように市販のアンチホルミンをとり、1M 水酸化ナトリウム溶液 80ml に溶かし、水で薄めて 200ml とする。着色瓶・冷暗所に保存。

1M 水酸化ナトリウム溶液...水酸化ナトリウム 20g を水に溶かして 500ml とする。

アンモニウムイオン標準溶液 (1mg/l) ...塩化アンモニウム 1.49g を水に溶かし 500ml とする。次に、それ 10ml を水で薄めて 200ml とする。さらに、それ 10ml を水で薄めて 500ml とする。

(3) 亜硝酸イオン

原理

亜硝酸イオンとスルファニルアミドとでできるジアゾニウム塩に、N-1 ナフチルエチレンジアミンをカップリングさせてできるアゾ色素の吸光度を調べる。

定量範囲 0.06 ~ 0.6mg/l

操作

1) 多量に亜硝酸イオンを含むときは、精製水で適当に薄めて定量範囲内にする。

2) 試料水 10ml にスルファニルアミド溶液 1ml を加えて混ぜる。

3) 約 5 分放置してから、N-1 ナフチルエチレンジアミン 2 塩酸塩溶液 1ml を加える。

4) 20 分放置後、ユニメーターの緑色で測定する。

5) 検量線から亜硝酸イオンの濃度を読み取る。

試薬の調整

スルファニルアミド溶液...スルファニルアミド 2g を塩酸 60ml でとかし、水を加えて 200ml とする。

N-1 ナフチルエチレンジアミン 2 塩素塩溶液...N-1 ナフチルエチレンジアミン 2 塩酸塩 0.1g を水で溶かして 100ml とする。着色瓶に保存し、調整から 1 週間以上経過したものは使用しない。

亜硝酸イオン標準溶液(1mg/l)...亜硝酸ナトリウム 1.50g を水で溶かして 500ml とする。次に、それ 10ml を水で薄めて 200ml とする。さらに、それ 5ml を水で薄めて 500ml とする。

(4) 硝酸イオン

パックテストを用いた。

(5) リン酸イオン

原理

リン酸イオンとモリブデン酸アンモニウムが反応してできる化合物を、塩化スズ()で還元し、できたモリブデン青の吸光度を測定する。

定量範囲 0.1 ~ 3.0mg/l

操作

- 1) 多量にリン酸イオンを含むときは、精製水で適当に薄めて定量範囲内にする。
- 2) 試料水 20ml にモリブデン酸アンモニウム溶液 2ml を加えてまぜる。
- 3) さらに塩化スズ()溶液 0.1ml を加える。
- 4) 15 分放置後、ユニメーターの赤色で測定する。
- 5) 検量線からリン酸イオンの濃度を読み取る。

試薬の調整

モリブデン酸アンモニウム溶液...モリブデン酸アンモニウム 4 水和物 7.5g を水に溶かし、これを硫酸(水 300ml+濃硫酸 91ml)に加え、アミド硫酸アンモニウム 5g を加えて溶かした後、水で 500ml とする。

塩化スズ()溶液...塩化スズ() 2 水和物 1g を塩酸 5ml にとかし、水を加えて 50ml とする。暗所に一晩放置後、その上澄みを着色ガラス瓶に保存し、スズ粒を加えておく。冷暗所に保存。

リン酸イオン標準溶液(4mg/l) ...リン酸二水素カリウム 1.43g を水に溶かして 500ml とする。次に、それ 10ml を水で薄めて 200ml とする。さらに、それ 10ml を水で薄めて 250ml とする。

(6) 塩化物イオン

原理

クロム酸銀のほうが、塩化銀よりも溶解度積が大きいことを利用する。

操作

- 1) 試料水 100ml にクロム酸カリウム溶液 1ml を加える。
- 2) 硝酸銀溶液で適定し、溶液の色がかすかに黄褐色になった点を終点とする。
- 3) 適定の結果を下の式に代入して塩化物イオンの濃度を求める。

$$C [\text{mg Cl}^-/\text{l}] = a \times \frac{1000}{V}$$

よって、試料水量が 100ml のとき、

$$C = a \times 10$$

(適定に要した硝酸銀溶液が 3.6ml ならば、36mgCl⁻/l)

a : 適定に要した硝酸銀溶液の量 (ml)

V：試料水の量（ml）

試薬の調整

クロム酸カリウム溶液...クロム酸カリウム 25g を水に溶かして 500ml とする。

硝酸銀溶液...硝酸銀 2.40g を水に溶かして 500ml とする。着色瓶に保存。

(7) COD（化学的酸素消費量）

原理

試料水を一定の量の過マンガン酸カリウムで酸化し、その後、一定過剰量のシュウ酸ナトリウムを加え、あまった過マンガン酸イオンを分解する。そこから試料水中の被酸化物と反応した過マンガン酸イオンの量を求め、酸素量に換算する。このとき、塩化物イオンは妨害物としてはたらくので、硝酸銀を用いて、塩化銀として沈澱させる。

定量範囲 0.6～11mgO/l

操作

- 1) 試料水をまぜ均一にした後に、すばやく試料水の適量を 300ml 三角フラスコにとり、蒸留水で薄めて約 100ml とする。
- 2) 振りまぜながら硝酸銀 1g を加え、塩化銀の沈澱を確認した後に硫酸（1+2）を 10ml 加える。
- 3) 過マンガン酸カリウム溶液 10ml を加えたら直ちに沸騰水浴中で 30 分間加熱する。
- 4) 水浴から出したら、直ちにシュウ酸ナトリウム溶液 10ml を加え、過マンガン酸カリウム溶液で適定する。
- 5) 適定の結果を下の式に代入して COD の値を求める。

$$COD_{Mn} (mgO/l) = (a - b) \times f \times 0.2 \times \frac{1000}{V}$$

a：適定に要した過マンガン酸カリウム溶液の量（ml）

b：空試験（1）に要した過マンガン酸カリウム溶液の量（ml）

f：過マンガン酸カリウム溶液のファクター（2）

0.2：過マンガン酸カリウム溶液 1ml の酸素相当量（g）

V：試料水の量（ml）

（1）空試験...蒸留水 100ml で同様の操作をすること。

（2）過マンガン酸カリウム溶液のファクター

以下の手順で過マンガン酸カリウム溶液の標定を行い、ファクターを求める。

- 1) 水 100ml を 300ml 三角フラスコにとり、硫酸（1+2）を 10ml 加える。
- 2) シュウ酸ナトリウム溶液を 10ml 加え、沸騰水浴中で約 80 まで加熱する。
- 3) 取り出して直ちに過マンガン酸カリウム溶液で適定する。
- 4) 適定の結果を次の式に代入してファクターを求める。

$$f = 10/a$$

a：適定に要した過マンガン酸カリウム溶液の量（ml）

f：過マンガン酸カリウム溶液のファクター

試料水の適量

$$V = 4.5 \text{ (または } 3.5 \sim 5.5) \times \frac{1000 \times 0.2}{\text{CODの予想値}}$$

試薬の調整

硝酸銀...市販のものをを用いる。

硫酸(1+2)...水2に対して硫酸1を加える。(水200mlなら硫酸100ml)

過マンガン酸カリウム溶液...過マンガン酸カリウム 0.8g を 1050 ~ 1100ml の水に溶かす。これを沸騰水浴中で 2 時間以上加熱し、一晚放置後上澄みをろ過して褐色瓶に保存する。

シュウ酸ナトリウム溶液...シュウ酸ナトリウム 1.68g を水に溶かして 1l とする。

(8) DO (溶存酸素)

原理

硫酸マンガン()と水酸化ナトリウムとが反応してできる水酸化マンガンが溶存酸素と反応して、溶存酸素の量だけ酸化されることを利用する。

定量範囲 0.5mg/l 以上

操作

- 1) 現地で試料水を酸素瓶に満たし、硫酸マンガン()溶液 1ml を加える。
- 2) アルカリ性ヨウ化カリウム・アジ化ナトリウム溶液を 1ml 加えて酸素瓶に空気が入らないように密栓する。
- 3) 転倒をくり返し、十分に混ぜ合わせる。
- 4) 実験室で沈澱を沈降させたら、硫酸 1ml を加え、再び密栓して沈澱を溶かす。
- 5) この溶液を 300ml 三角フラスコに移し、チオ硫酸ナトリウム溶液で適定する(溶液の黄色が薄くなってきたら、指示薬としてでんぷん溶液 1ml を加え、青色が消えるまで適定する)。
- 6) 適定の結果を次の式に代入して、DO を求める。

$$DO \text{ (mg O/l)} = a \times \frac{1000}{V-2} \times 0.2 \times f$$

a: 適定に要したチオ硫酸ナトリウム溶液の量 (ml)

V: 酸素瓶の容量 (ml)

2: 硫酸マンガン()溶液 + アルカリ性ヨウ化カリウム・アジ化ナトリウム溶液の合計量分 (ml)

f: チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター (1)

(1) チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

以下の手順でチオ硫酸ナトリウム溶液の標定を行い、ファクターを求める。

- 1) ヨウ素酸カリウム溶液 (ヨウ素酸カリウム 1.78g を水に溶かして 500ml とする) 5ml を 300ml 三角フラスコにとり、水を加えて約 50ml とする。
- 2) ヨウ化カリウム 1g と硫酸(1+2)を 2ml を加え、チオ硫酸ナトリウム溶液で適定する(溶液の黄色が薄くなってから指示薬としてでんぷん溶液 1ml

を加え、青色が消えるまで適定する)。

3) 適定の結果を次の式に代入してファクターを求める。

$$f = 20/a$$

a: 適定に要したチオ硫酸ナトリウム溶液の量 (ml)

f: チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

飽和度 (飽和溶存酸素量の表は最後にあります。)

$$\text{飽和度}(\%) = \frac{\text{溶存酸素量}}{\text{その温度における飽和溶存酸素量}} \times 100$$

試薬の調整

硫酸マンガン()溶液...硫酸マンガン 4~5 水和物 96g を水に溶かして 200ml とする。

アルカリ性ヨウ化カリウム・アジ化ナトリウム溶液...水酸化ナトリウム 100g とヨウ化カリウム 30g を水で溶かして 200ml とする。別にアジ化ナトリウム 5g を 20ml の水に溶かした溶液を 4ml 加える。

硫酸...市販の濃硫酸を用いる。

チオ硫酸ナトリウム溶液...チオ硫酸ナトリウム 5 水和物 6.2g を水に溶かして 1l とする。安定剤として無水炭酸ナトリウム 0.5g を加える。

でんぷん溶液...でんぷん 5g を熱水に溶かして煮沸する。防腐剤としてサリチル酸 0.5g を加える。

(9) 残留塩素

原理

N,N'-ジエチル-p-フェニレンジアミン硫酸塩 (DPD) と残留塩素が反応してできる桃色を標準比色液と比較して定量する。結合残留塩素はヨウ化カリウムで分解してから測定する。

定量範囲 0.05 ~ 2.0mg/l

操作

1) <遊離残留塩素>

リン酸緩衝溶液 (pH6.5) 1ml を試験管にとり、これに DPD 希釈粉末 0.2g を加える。次に、試料水 20ml を加え、混和後直ちに標準比色液と比較し定量する。

2) <残留塩素>

1) で発色させた溶液にヨウ化カリウム 0.5g を加えて溶かし、2 分後、標準比色液と比較し定量する。

3) <結合残留塩素>

$$2) \text{ <残留塩素> } - 1) \text{ <遊離残留塩素> } = 3) \text{ <結合残留塩素> }$$

試薬の調整

リン酸緩衝溶液 (pH6.5) ...0.2M リン酸二水素カリウム溶液 100ml と 0.2M 水酸化ナトリウム溶液 35.4ml を混合し、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸 0.13g を加えて溶かす。

DPD 希釈粉末...N,N'-ジエチル-p-フェニレンジアミン硫酸塩 1.0g に無水硫酸ナトリウム 24g を加え、よく混和する。

ヨウ化カリウム...市販のヨウ化カリウムを用いる。

C.I.Acid Red265 標準溶液...C.I.Acid Red265 を 0.33g とって、水に溶かして 500ml とする。さらに、それ 10ml を水で薄めて 500ml とする。

比色管 (1) C.I.Acid Red265 標準溶液

残留塩素	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
(1) ml	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
水 ml	19.5	19.0	18.0	17.0	16.0	15.0	14.0	13.0
残留塩素	0.8	0.9	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
(1) ml	8.0	9.0	10.0	12.0	14.0	16.0	18.0	20.0
水 ml	12.0	11.0	10.0	8.0	6.0	4.0	2.0	0.0

(10) 鉄

原理

鉄 () イオンが 1,10-フェナントロリンと反応してできる橙色の呈色を、比色管と比較して定量する (鉄 () イオンは塩酸ヒドロキシルアンモニウムで鉄 () イオンの還元してから測定する)。

操作

- 1) 試料水 20ml に塩酸ヒドロキシルアンモニウム溶液 1ml を加えて振り混ぜる。
- 2) 続いて 1,10-フェナントロリン溶液 1ml を加えて振り混ぜる。
- 3) さらに酢酸アンモニウム溶液 2ml を加えて振り混ぜる。
- 4) 20 分後、標準比色液と比較し定量する。

試薬の調整

塩酸ヒドロキシルアンモニウム溶液...塩酸ヒドロキシルアンモニウム 2g を水 100ml に溶かす。

1,10-フェナントロリン溶液...1,10-フェナントロリン塩酸塩 0.26g を 200ml の水に溶かす。

酢酸アンモニウム溶液...酢酸アンモニウム 50g を水に溶かして 100ml とする。

鉄 () イオン標準溶液...硫酸アンモニウム鉄 () 六水和物 3.51g を塩酸 5ml に溶かし、水を加えて 500ml とする。それ 10ml を水で薄めて 200ml とし、さらにそれ 10ml を水で薄めて 250ml とする。

比色管 (1) 鉄 () イオン標準溶液

鉄(mg/l)	0.1	0.2	0.4	1.0	2.0
(1) ml	1.0	2.0	4.0	10.0	20.0
水 ml	19.0	18.0	16.0	10.0	0.0

(11) 電気伝導率

操作

- 1) 電気伝導率計を試料水中に入れ、数値が安定したら値を読む。
- 2) 通常 25 での値を求めるため、値を次の式に代入する。

$$\lambda_t = \lambda_{25} \{1 + 0.022(t - 25)\}$$

t : 計測時の水温

t : t における電気伝導率

25 : 25 における電気伝導率

資料：飽和溶存酸素量の表

表 7.1 純水中の飽和溶存酸素量(O₂ mg/l)と塩化物イオン量による補正
(気圧 760 mm Hg, 酸素 20.9%, 水蒸気飽和大気中)

t℃	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	塩化物イオン 100 mg/l ごとに減すべき 溶存酸素量
0	14.16	14.12	14.08	14.04	14.00	13.97	13.93	13.89	13.85	13.81	0.0153
1	13.77	13.74	13.70	13.66	13.63	13.59	13.55	13.51	13.48	13.44	0.0148
2	13.40	13.37	13.33	13.30	13.26	13.22	13.19	13.15	13.12	13.08	0.0144
3	13.05	13.01	12.98	12.94	12.91	12.87	12.84	12.81	12.77	12.74	0.0140
4	12.70	12.67	12.64	12.60	12.57	12.54	12.51	12.47	12.44	12.41	0.0135
5	12.37	12.34	12.31	12.28	12.25	12.22	12.18	12.15	12.12	12.09	0.0131
6	12.06	12.03	12.00	11.97	11.94	11.91	11.88	11.85	11.82	11.79	0.0128
7	11.76	11.73	11.70	11.67	11.64	11.61	11.58	11.55	11.52	11.50	0.0124
8	11.47	11.44	11.41	11.38	11.36	11.33	11.30	11.27	11.25	11.22	0.0120
9	11.19	11.16	11.14	11.11	11.08	11.06	11.03	11.00	10.98	10.95	0.0117
10	10.92	10.90	10.87	10.85	10.82	10.80	10.77	10.75	10.72	10.70	0.0113
11	10.67	10.65	10.62	10.60	10.57	10.55	10.53	10.50	10.48	10.45	0.0110
12	10.43	10.40	10.38	10.36	10.34	10.31	10.29	10.27	10.24	10.22	0.0107
13	10.20	10.17	10.15	10.13	10.11	10.09	10.06	10.04	10.02	10.00	0.0104
14	9.98	9.95	9.93	9.91	9.89	9.87	9.85	9.83	9.81	9.78	0.0101
15	9.76	9.74	9.72	9.70	9.68	9.66	9.64	9.62	9.60	9.58	0.0099
16	9.56	9.54	9.52	9.50	9.48	9.46	9.45	9.43	9.41	9.39	0.0096
17	9.37	9.35	9.33	9.31	9.30	9.28	9.26	9.24	9.22	9.20	0.0094
18	9.18	9.17	9.15	9.13	9.12	9.10	9.08	9.06	9.04	9.03	0.0091
19	9.01	8.99	8.98	8.96	8.94	8.93	8.91	8.89	8.88	8.86	0.0089
20	8.84	8.83	8.81	8.79	8.78	8.76	8.75	8.73	8.71	8.70	0.0087
21	8.68	8.67	8.65	8.64	8.62	8.61	8.59	8.58	8.56	8.55	0.0086
22	8.53	8.52	8.50	8.49	8.47	8.46	8.44	8.43	8.41	8.40	0.0084
23	8.38	8.37	8.36	8.34	8.33	8.32	8.30	8.29	8.27	8.26	0.0082
24	8.25	8.23	8.22	8.21	8.19	8.18	8.17	8.15	8.14	8.13	0.0081
25	8.11	8.10	8.09	8.07	8.06	8.05	8.04	8.02	8.01	8.00	0.0079
26	7.99	7.97	7.96	7.95	7.94	7.92	7.91	7.90	7.89	7.88	0.0078
27	7.86	7.85	7.84	7.83	7.82	7.81	7.79	7.78	7.77	7.76	0.0077
28	7.75	7.74	7.72	7.71	7.70	7.69	7.68	7.67	7.66	7.65	0.0076
29	7.64	7.62	7.61	7.60	7.59	7.58	7.57	7.56	7.55	7.54	0.0076
30	7.53	7.52	7.51	7.50	7.48	7.47	7.46	7.45	7.44	7.43	0.0075
31	7.42	7.41	7.40	7.39	7.38	7.37	7.36	7.35	7.34	7.33	0.0075
32	7.32	7.31	7.30	7.29	7.28	7.27	7.26	7.25	7.24	7.23	0.0074
33	7.22	7.21	7.20	7.20	7.19	7.18	7.17	7.16	7.15	7.14	0.0074
34	7.13	7.12	7.11	7.10	7.09	7.08	7.07	7.06	7.05	7.05	0.0074
35	7.04	7.03	7.02	7.01	7.00	6.99	6.98	6.97	6.96	6.95	0.0074
36	6.94	6.94	6.93	6.92	6.91	6.90	6.89	6.88	6.87	6.86	—
37	6.86	6.85	6.84	6.83	6.82	6.81	6.80	6.79	6.78	6.77	—
38	6.76	6.76	6.75	6.74	6.73	6.72	6.71	6.70	6.70	6.69	—
39	6.68	6.67	6.66	6.65	6.64	6.63	6.63	6.62	6.61	6.60	—
40	6.59	6.58	6.57	6.56	6.56	6.55	6.54	6.53	6.52	6.51	—