

水泳用「プール」中の塩素の定量法の考察

——学生実験への教案——

那 須 高 之 助

1 緒 言

学校に設けられている水泳用プール中の遊離塩素の測定法はもっぱら市販されている二、三製作所の測定用具を用い、その器械に附属されている器具薬品を用いて簡単に行われている。

某製作所製の「プール水中の塩素測定法」によると次のような方法が記されている。

1. 密閉したアンプル（硝子管の封じたもの）に色の濃いものからだんだん淡いものになっている 10 本ばかりの標準管があって、その上に 0.2 ppm, 0.4 ppm……と塩素の濃度が記されている。

2. 器械箱に備え付けの太い試験管（平底で直径 25 cm, 長さ 10 cm 位）にプール水を一定目盛まで入れ、備え付けの試薬（商品名のみでその内容試薬の化学名は記していない）を附属の小ピペットで所定目盛のところまで吸い上げ、それを滴下する。

3. 1 分間たってその液の着色の度合を最初に記した標準着色管と比較して、同じ色の濃度の ppm が「プール」中の塩素の ppm とする。

他の一例：別の製作所の測定法によると簡易附属の比色計を用い、発色させたプール水の色を、器械に附属している透明色板の色と比較して、同一の着色のところに表われた目盛板上の塩素の ppm の目盛で、プール水中の塩素の ppm を知るようになっている。

これらの方法の考察と批判：

(1) 標準色が年月と共に変化することが考えられるが、それに対しては注意がない。また色の系列が破損したとき、新しいものをそのメーカーより購入して補給しない限り使用できないようである。

(2) 盲目的な測定であって、そこに存在するところの化学的論拠が明記されていない。

(3) その器具に設備される試薬がなくなったらその発売元より取り寄せ使用する以外に手の下しようがない。

(4) 至って簡単迅速に Cl 濃度（遊離）を知ることはできるのであるが、残念ながらこれを使用する学生に化学的知識、いわゆる科学する心をつちかうには何ら役に立っていない。

本研究の目的：微量の遊離塩素を含む水溶液にオルトトリジン (O-Tolidine: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$)¹⁾ の塩酸溶液の少量が作用するときには淡黄色を発生し、またこの着色の度合はオルトトリジンの量を一定に押えておけば遊離塩素の量の大小に比例する¹⁾。この原理を応用した塩素の比色定量法を学生に指導する教案の一例を記し、併せてこの標題に関係する諸氏の参考に資せんとしたものである。

1) O-Tolidine Dihydrochloride $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ 発癌物質につき取扱いに注意を要する。

2 教 案

プール水中の塩素の定量教案 (6人～8人を一組として1机に着席)

目的: プール水の一定量 (15 c.c.) に O-Tolidine 塩酸溶液 1 c.c. を作用させると淡黄色の色がつく。その着色の濃度を比較して塩素の量を判定することを学ぶ。

実験用具: 試験管 (15 c.c., 10 c.c., 5 c.c. に目盛をつけたもの) 10本, 試験管立。

(a) 各机毎に ……100 c.c., 300 c.c., 500 c.c. ビーカー1個ずつ, 1 c.c. 目盛付きスポイト1個, ゴム栓付き 1 l の平底フラスコ1個 (ビーカーがないときはビニール空き瓶など代用。試験管その他容器の目盛の付け方は117頁に記した方法で行う。)

(b) クラス全体用として教授台上, または適当な所に共通机を置き, そこに設置するもの。

- (1) 1/10 N チオ硫酸ナトリウム溶液, 1 l 刻度フラスコ入, 表面に濃度 f 記載
- (2) 2% 可溶性でんぷん水溶液 (沃度滴定用指示薬)
- (3) ヨード加里: 粒状または粗粉状 500 g 入1本 (一級品)
- (4) オルトトリディン塩酸溶液 (1 g オルトトリディンを 1 l 中にふくむ塩酸溶液)
- (5) 日曹ハイクロン錠 (プール水消毒用のものまたは漂白粉)
- (6) 25 c.c. または 50 c.c. ビューレット, ビューレット架台, 25 c.c., 10 c.c. ピペット
- (7) 1 l 刻度シリンダー (容積測定用)
- (8) 上皿天秤および分銅 (100 g 秤量), 薬品秤量用水牛製匙

実験順序:

[I] 1机の人数を2組に分け A組と B組とする。A組はハイクロンの溶液をつくる。(以下これを原液とよぶ)。この原液 10 c.c. 中の有離塩素の絶対量の定量を行う。…… A組の実験の通り行う。B組は原液を 100 倍, 1000 倍, 10000 倍に希釈した溶液をつくる。それにあらかじめ準備してあるオルトトリディン塩酸溶液を加えて着色する模様を観察し, 塩素の濃度 (ppm) とその着色の系列をつくる。…… B組の実験の通り行う。

A 組 の 実 験

原液 10 c.c. をピペットで 100 c.c. 入りビーカーに採り, 沃度カリ 2g を加える。(沃度が遊離されて赤茶色がつく) 1/10 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。沃度の色がだんだん消えてうす黄色になったとき可溶性でんぷん溶液 1~2 c.c. を加える。濃い紫青色になるので更にチオ硫酸ナトリウム液の滴下をつづけ, 無色になったとき滴下を止める。次式を用いて原液中の遊離塩素の量を算出する。

1/10 N チオ硫酸ナトリウム溶液使用量 t c.c.

同上溶液のファクター f .

原液 10 c.c. 中の遊離塩素量 = $3.55 ft$ mg

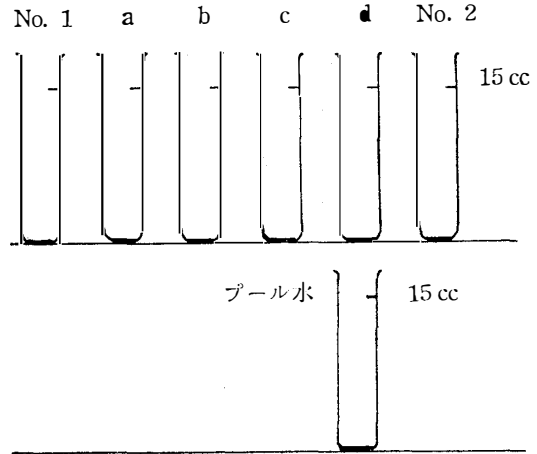
B 組 の 実 験

- (1) 100 c.c. のビーカーに水 99 c.c. を入れ, この中に原液 1 c.c. を加える。この溶液をよくかきまぜ試験管に 15 c.c. とる。これは原液の 100 分の 1 の濃度である。(No. 1)
- (2) No. 1 の溶液を 2 c.c. とってこれに水を加えて 20 c.c. とする。これは No. 1 溶液の 1/10 の濃度であって原液の 1000 分の 1 の濃度である。これを別の試験管にとる。(No. 2)
- (3) No. 2 の溶液を同様に希釈して原液の 1 万分の 1 の濃度のものをつくり 別の試験管に 15 c.c. とる。(No. 3)
- (4) 上の 3 本の試験管のおのおのに 1 c.c. のスポイトを用いオルトトリディン塩酸溶液 1 c.c. を加える。

1) T. W. Richards: Proc. Am. Acad. Arts. Sci. 30. 385 (1894); T. W. Richards u. R. C. Wells: Am. Chem. J. 31. 235~43 (1904); J. Am. Chem. Soc. 27. 483 (1905).

〔II〕 A・B 両組は合同してプール水を採取し、それを試験管に 15 c.c. ばかり採り、B組が行ったときと同様にオルトトリディン塩酸溶液 1 c.c. を加える。その着色が前に B 組のつくった色の系列のどこに位置するかを見定める。

〔III〕 プール水の 15 c.c. の着色状態が試験管 No. 1 と No. 2 との間にはさまれるときには、この間を次のように区切った 4 段階をつくり、その各段階の試験管に (a), (b), (c), (d) の印をつけ、この 15 c.c. を試験管に採り、おのおのにオルトトリディン塩酸溶液の 1 c.c. を滴下し着色させる。プール水 15 c.c. の着色したものが、ここにいま製作した No. 1, a, b, c, d, No. 2 の色の系列のどの色の試験管に相当するかを決定する。



第 1 図

第 1 表

| | a | b | c | d | |
|----------|--------------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| No. 1 だけ | No. 1 の容積……10 c.c. 水の容積………10 c.c. | 5 15 | 4 16 | 3 17 | No. 2 だけ |
| 計 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |

〔IV〕 ppm の計算

第 2 表

| 試 験 管 | ppm 計算式 | 概 数 | 試 験 管 | ppm 計算式 | 概 数 |
|-------|---------|----------|-------|----------|------------|
| No. 1 | 3.55 ft | 4 ft ppm | c | 0.355 ft | 0.8 ft ppm |
| a | | 2 " | d | | 0.6 " |
| b | | 1 " | No. 2 | | 0.4 " |

〔V〕 プール水 15 c.c. の着色状態が No. 2 と No. 3 との着色の間にあるときにはプール水中の遊離塩素の濃度は 0.355 ft ppm 以下である。この場合の遊離塩素の濃度は著しく小さいので次のように大体計算するので充分である。

第 3 表

| | a' | b' | c' | d' | |
|-----------|----------------------------------|---------|----------|----------|----------|
| No. 2 だけ | No. 2 容積 10 c.c. 水 容積 10 c.c. | 5 15 | 4 16 | 3 17 | No. 3 だけ |
| 計 20 c.c. | 20 c.c. | 20 | 20 | 20 | 20 |
| ppm | 0.2 ft ppm | 0.1 ppm | 0.08 ppm | 0.06 ppm | |

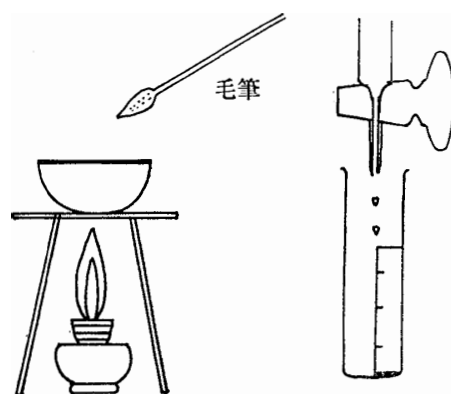
〔VI〕 試験管に刻度スケールを付ける方法

(1) 幅 1 cm, 長さ 15~20 cm の紙 (なるべく薄い丈夫な紙) を試験管の外側に糊ではりつける。

(2) ビューレットを用いこの中に水を 5 c.c., 10 c.c., 15 c.c., 20 c.c. 入れてその都度容積の目盛を紙に印をつける。

(3) 別に蒸発皿にパラフィン蠟を入れ (西洋ローソク) アルコールランプの遠火の焰の上に置き石綿付金網上で溶融させる。

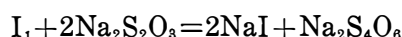
(4) 毛筆で溶融したパラフィン蠟を紙の上に手早くさっと塗る。



第 2 図

3 理論の説明

1/10 チオ硫酸ナトリウム溶液の調製: 次のような結果が研究され明らかにされている



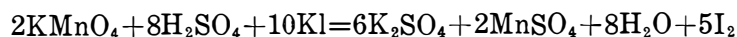
チオ硫酸ナトリウム 1 分子量は沃素 1 原子量と当量である。

約 1/10 N チオ硫酸ナトリウム溶液は $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (分子量 248.2) 25 g を秤量して 1 l の刻度に溶解して 1 l の標線まで水をみたとよい。このとき使用する蒸溜水は新たに沸騰させて溶解している空気のないものがのぞましい。丁寧にするときは調製後 1 週間位たって標定する。なお細菌が繁殖したり、硫黄が分解析出して、その濃度が変化するのを防ぐために、チオ硫酸ナトリウム溶液の中にアミルアルコールの 2~3 c.c. を加えたとよい。

標定: 正しく 1/10 N とならないでいるから 1/10 N を単位にとると、それにある係数をかけたものでその濃度を表わす。その数を factor (係数) と言い f を用いて表わす。この f を決定する方法を次に記す。

この factor を決定するには濃度が正確に分明している 1/10 過マンガン酸カリ溶液を用うる方法と、沃度酸カリを用うる方法とがある。

(1) 1/10 過マンガン酸カリ溶液を用いる方法



従って、過マンガン酸カリ 1 分子は沃素 5 原子に相当する。

いま 1 g の沃化カリをフラスコ中で 200 c.c. の蒸溜水に溶解し、これに $6NH_2SO_4$ の 5 c.c. を加え、次に 1/10 N $KMnO_4$ 溶液を正確に 10 c.c. を加えると定量的に沃素を遊離する。これに 100 c.c. の蒸溜水を加え、ビューレットから 1/10 N $Na_2S_2O_3$ 溶液を滴下して沃度の褐色が淡黄色に変じたとき、指示薬としてでん粉溶液 1~2 c.c. を加えてから更に $Na_2S_2O_3$ 溶液の滴加を続けて青色の消えるときを反応の終点とする。

1/10 $Na_2S_2O_3$ の溶液の使用量を v c.c.

求める 1/10 $Na_2S_2O_3$ 溶液の factor を f とし、

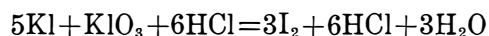
また 1/10 $KMnO_4$ の濃度係数を F とすると、

$$F \cdot 10 = v \cdot f$$

$$f = \frac{10 \cdot F}{v}$$

(2) 沃度酸カリを用いる方法

微酸性の沃度カリ溶液に沃度酸カリを加えると加えた沃度酸カリの量に比例して沃度が遊離される。



$\text{KIO}_3 = 21.401$ は沃度 6 原子量に相当する。

KIO_3 を 21.401 の 1/6 を秤量して水 1 l に溶解した溶液は充分な沃度カリが存在するときには微酸性溶液においては上の式に従って 1/10 N 溶液の沃度溶液の 1 l に相当する。

沃度酸カリ溶液 $21.401 \div 6 = 3.566$ g を秤量して水 1 l に溶解する。

ビーカーに沃度カリ 2 g (大凡) を秤量して水 20 c.c. に溶解する。これにごく薄い希塩酸 1 N 位のもの 2~3 c.c. を加え、この中に上に製した沃度酸カリ液 10 c.c. を加える。すると沃度が遊離して液の色は茶褐色を帯びる。この沃度溶液は 1/10 N の沃度溶液の 10 c.c. に正しく相当することになる。

この溶液に 1/10 N チオ硫酸ナトリウム溶液を滴下すると、沃度とチオ硫酸ナトリウム溶液とは反応して沃度が漸次消耗されて溶液の色は次第に淡黄色となる。このときでん粉溶液を加えて濃青色とし、更に滴定をつづけ濃青色の色が消えたときをもって滴定の終点とする。

沃度酸カリはこれを正確に秤量して正しく 3.566 g が水 1 l に溶解する溶液を作るときはこれの 10 c.c. は正しく 1/10 N 沃度溶液の 10 c.c. に相当する沃度を生成するので、チオ硫酸ソーダの滴定値を v c.c. とし、チオ硫酸ソーダの 1/10 N の沃度係数を f とすれば

$$vf = 10$$

$$f = \frac{10}{v}$$

もし正確に秤量できなかった沃度酸カリ液の factor を F とすれば

$$f = \frac{10 F}{v}$$

となる。

例 1.806 g を水 500 g に溶解した溶液ならば、この沃度酸カリの F は次の通りである。

$$1.806 \div \left(3.566 \times \frac{1}{2} \right) = 1.012.$$

上の化学方程式より明らかなように 1/10 N 沃度酸カリ溶液 1 c.c. は沃度カリの

$$\frac{5}{6} \text{KI} \times \frac{1}{1000} \times \frac{1}{10} = 138.3 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{1000} = 0.01383 \text{ g}$$

と反応する筈である。沃度酸カリの 10 c.c. と反応する理論的の KI は 0.1383 g である。実験において約 2 g の沃度カリを用いたのは充分な沃度カリを存在させたためである。

沃度カリは 2g は多すぎるのであるが、反応が完全に進行して沃度酸カリに対応するのに十分な量を存在させたためである。沃度カリのおおよその使用量は 2g でも 5g でもまたは 1.5g でもよいのであるが、あまり少量に過ぎると反応が十分に進行しないおそれがある。多量に過ぎるときは沃度カリの浪費となる。普通 2g ないし 5g を用いるのである。

最初に秤量して用いる沃度カリの量を変化させて、それに応ずるチオ硫酸ソーダの量の変化しない限度量を探求し、沃度カリの最小使用量を求める研究も、この観点からすると意義のあることになる。

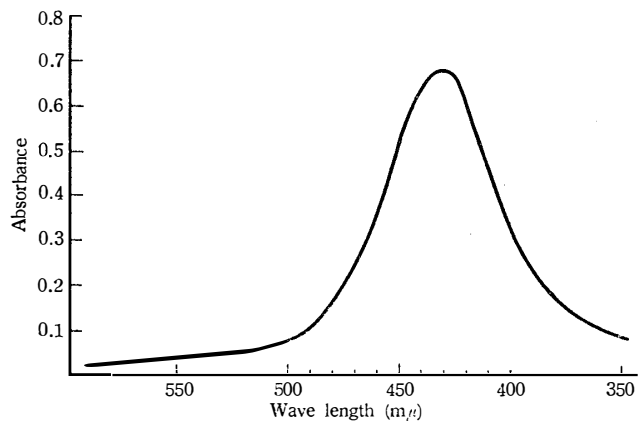
この沃度カリの使用量の大小はチオ硫酸ソーダ溶液標定方法の (1) の過マンガン酸カリの場合にも考えられるところである。

4 吸光度曲線

先に述べた原液 (ハイクロン 1g を水 1l に溶かしたものを) を 1000 倍に希釈したものが O-トリディン液で薄い黄色に着色したものの最大の吸光波長を探求するため次のような実験を行った。

淡黄色に着色した溶液: 上に記したような原液を 1000 倍に希釈した溶液 15 c.c. をとり先きに用いたと同様の O-Tolidine 1 c.c. を加えたものをつくる。この溶液は前に記したと同様うす黄色に着色している。

器械は島津製 *uv-200* ダブルビーム分光光度計を使用し、波長を種々に変じて、それに応ずる吸光度を測定した結果は第 3 図のようになり、波長 430 m μ が最もよく吸収されることを知った。この波長の光は紫色である。



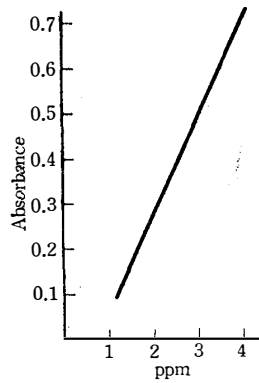
第 3 図 原液の 1000 倍に希釈した液 15 c.c. にオルトトリディン塩酸溶液 1 c.c. を加えた時

5 塩素濃度と吸光度との関係

この教案に示した通りに行って塩素濃度と吸光度の関係をプロットすると次のようになった。

勿論 この教案のように行ってできた試験管中の溶液を *uv-200* ダブルビーム分光光度計のセルに採取し波長 470 m μ について観察したものである。大体直線上に乗ることができた。(第 4 図)

それでこの教案の方法によって比色法により塩素の濃度が測定できる確信を得たのである。



第4図
波長 $475\text{ m}\mu$ を用いた場合の塩素濃度と吸光度との関係

6 結 論

学生が普通実験に使用する試験管および試験管立を用い、これにスケールをつけた自製目盛管をつくり、塩素濃度を順次異にする系列をつくり、それにオルトリデン塩素溶液の一定量を加えて淡黄色を発生させたところの濃度既知の色の系列をつくり、未知塩素濃度の「プール」水を同じように発色させて、これから「プール」水中の塩素の濃度を知る方法を検討し、精密なる吸光度法と比較した。

学生にこの方法を指導する一教案を提案し、併せて微量比色分析法教授の一助にしたい。実験に際し御協力下さった、清川誠一教授に感謝の意を表する。

以 上