

生産と技術

る。過剰の $TiCl_3$ を10% KCNS を指示薬として $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液で滴定する。

B. Butanone 法 還元法と比べて精度は稍々劣るが測定が迅速である。通気器は径0.9cmの管に長さ10cmにわたりガラス丸を充填し、その底に内径1mmの細管を附したもの、この通気管に硝酸混酸2mlを入れ管底の細管から20~30ml/minの速度で通気する。

或いは通気管を用いず空気の一定容量を分溜漏斗にとり混酸2mlと振り反応せしめる。

反応液は水25mlで薄め、冷却後25mlのエーテルで抽出、抽出液をエタノールで100mlとなし10mlにブタノン1mlと40% NaOH 2滴を加え、振盪10分間放置、更に氷錠5滴を加え攪拌、10分放置後比色する。

11. ハロゲン化炭化水素

Sulfur-Lamp 法 本法は第1に有機溶媒中に捕集することと、次にその溶剤を燃焼すると同時に塩素化合物を分解させる、そこに生成される塩化水素を稀アルカリに吸収し次にこれを定量する。

Lamp burner は25mlのマイエルフラスコの中に3inch. dia. ガラス管をとほしたコルクをそなえたもの空気40lを錯アミルの75mlを入れた吸收管中にとほす。空気速度1l/min

Sulfur-lamp. で2時間内に一定量の錯酸アミルを燃焼させ、その燃焼ガスを吸収して0.01N NaOH の25mlを

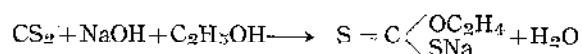
入れた吸収管内に通じる。反応後内容物をとり出し0.03N HNO₃ でM.Rを指示薬として中和し、ついで3~4mlに蒸発濃縮した後クロム酸カリを指示薬として0.01N AgNO₃ で滴定する。

12. CS₂

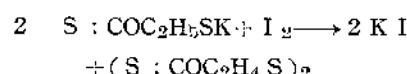
A. ジエチルアミン法 ジエチルアミン錯酸鋼との作用により有色化合物銅 diethyl dithiocarbamate の生成することを利用して比色する。

H₂S はこの試薬で発色するので pbacetate paper で濾過してとるか先にアルカリ水溶液をとほして捕捉する。

B. Xanthate 法



生成したキサンテートは銅キサンテートとするが沃度法を行ふ。



エタノール性のアルカリ5%溶液中に吸収し、N錯酸で、エタノールフタレンで酸性、リトマス紙でアルカリ性まで中和し、澱粉を加えて0.0068N沃度溶液で滴定する。

以上主なる廃ガス成分に就ての分析法を述べたが、別項廃水分析法をも参照せられ度い。

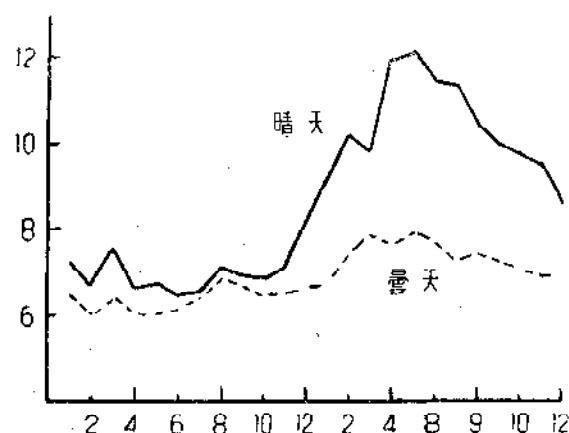
廃水の分析法

大塚大学教授 新良宏一郎

水は天然資源の中で最も重要なものの一つで河川湖沼等は古から飲用水、家庭用水、灌漑用水及び家畜の飲用水、魚介繁殖のために利用されてきた。所が鉱業工業が発達するにつれてそれ等工場の廃水が過度に河川湖沼に放流されその汚染が著しくなり、飲用水に適しなくなり、溶存酸素量の不足と毒物等の投入により水中生物を死滅させ或いは又耕地に灌漑される水が腐敗することから作物を枯死させる等の問題が起るようになった。

元来河川等は自己清浄作用 (Self-purification) を有しているが、河川に廃水が放流されると溶存酸素が減少する。硫化水素等は直接酸素と作用する、この反応は放流点よりわづかの地点で完結する。懸濁物は河床に沈降して汚泥床を作る原因となり又コロイド物質の多くは微生物の作用のため沈降し汚泥層に加わる。之等溶性物

質、沈殿物は共に酸素を消費して分解を起し、有機物は微生物の作用で酸化還元を起し溶性物質又はガスとなる。所がこの分解を起すためには十分な酸素の供給が必要であつて、河川等は青緑色の藻或は葉緑素を有する微生物等が酸素を放出し、大気との接触による酸素供給と相俟つて汚物等を酸化して自己の力による自然の状態に近づける、之等酸素供給植物、微生物の生長は河川等の清浄さの指針となる位である。所がこのような植物等は日光、温度により影響を受ける。日光により作用が活発となり酸素放出量が増大する。米国の Illinois River に於ける酸素含有量の光による影響を第1図に示す。温度が高いと微生物の作用が活発で酸化が促進される。又流速が早い場合とか、非常に稀釈された場合は酸化が進み、早く清浄になる。



第 1 図

以上の如く河川等には自己清浄作用があるがそれも程度問題であつて、一度甚しく汚染されると回復不能となる。河川は大きな腐敗槽となる。これを解決するには廃水の分析を行い、工場側に於ては廃水より有用な物質を回収し河川自己清浄作用の負担を軽減し、河川湖沼利用者側では一定限度以上に汚濁しないように常に管理しなければならない、以下廃水各成分の分析操作に就て簡単に述べる。

分析方法

1. pH

水素イオン濃度をその逆数の対数で示したものである。測定はガラス電極、水素電極、アンチモン電極（対極として例へば飽和甘汞電極）を用いて起電力より測定する方法、指示薬を用いて既知 pH の緩衝液との比色、試験紙による方法等がある。

2. 蒸発残渣

検水50ccを前以て秤量した白金皿か他の適当な蒸発皿にとり、湯浴上で蒸発乾固した後100~105°Cで1~2時間乾燥してデシケーター中に放冷した後秤量する。

3. 浮遊物質

石綿をしいたグーチ培塙を予め105°Cに1時間乾燥し秤量しておき、それで検水50~200ccを吸引濾過105°Cで1時間乾燥後デシケーターに放冷して秤量する。

4. 溶存酸素

溶存酸素の量は気圧や水温に影響されるが、汚染された水中では消費される量が多いのでその含量が少く、水が清純である程その温度に於ける飽和量に近く含有される。

試料の採取 溶存酸素の試験用試料採取に際しては

出来るだけ試料と空気を接触させないようにすべきである、このことは汚濁した水程然りである。

分析操作 250cc 容量の試料壠中に正確に250ccの検水をとり、硫酸マンガン溶液 ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 480g/L) 1cc とアルカリ性ヨードカリ溶液 ($NaOH$ 500g と KI 150g を蒸溜水 1l にとかしたもの) 1cc をピペットで検水の中央迄入れる。次に試料壠を数回傾斜して十分に混和し生成した沈澱が壠全体に及ぶ様にする。40~50分振れば溶存酸素は完全に吸収される。次に試料壠の壁に沿つて濃硫酸 1cc 加えて数回振盪する。試料壠より 200cc をとり濁粉溶液を指示薬として 0.025M $Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定する。

その他酒石酸カリソーダの存在するアルカリ性溶液にて示す第1鉄塩の強い還元性を利用して測定する方法もある。又水銀滴下電極を用いて、飽和甘汞電極に対して -1.6V の電圧の拡散電流を測定するポーラログラフ的測定法もある。

5. B. O. D. (生物化学的酸素要求量)

B. O. D. とは水中の汚染原となり得る物質が生物化学的に酸化されるために消費する酸素量を P. P. M. で表したものである。従つて B. O. D. の数値が大であればその水中には腐敗性物質の多いことを意味し、河川湖沼海水等に放流された場合それ等の水中の溶存酸素を消費し危害の因をなすと考えてよい。

この測定法には一定量の検水に溶存酸素飽和の水を加えて一定量にうすめ、稀釈した検水の溶存酸素を 7~8 P. P. M. とした後 20°C の孵卵器に 5 日間貯蔵しその間に於ける酸素消費量をはかりこれを P. P. M. に換算するこの値を 5 日間の B. O. D. という。B. O. D. は第1段の B. O. D. と第2段の B. O. D. に区別される。第1段は主として炭素化合物の素化に消費される酸素量であり、第2は主として窒素の酸化に消費される酸素量である。単に B. O. D. という場合は第1段の B. O. D. を指す。

6. アンモニヤ性窒素

試薬マグネシヤ乳：マグネシヤ 50g を水約 1.5 l 中に加えて乳状となし、加熱濃縮して NH_3 を除去し全量 1 l とする。

操作 レトルトに粒状浮石数個及びマグネシヤ乳 2cc を入れ検水 500cc を加えて蒸溜し、溜液を飽和剝酸 10cc を入れたエルレンマイヤーフラスコに受け溜液 200cc を得てこれをメチルオレンジを指示薬として硫酸標準液で滴定する。

7. アルブミノイド窒素

アンモニヤ蒸溜のすんだままの蒸溜フラスコに過マンガン酸カリ試薬 (NH_3) を追ひ出した蒸溜水約 1.2l に KMnO_4 1.6g をとかし 9 N NaOH 800cc を加えて蒸溜水にて 2.5 l にしたもの) 50cc を加えて蒸溜を行う。溜出液 200cc をとり前述の如く標準の硫酸溶液で滴定するか又はネスラー試薬で比色する。

8. 亜硝酸性窒素

検水 0.1~10cc を比色管にとりこれに蒸溜水を加えて 50cc にする。それにスルファニール酸溶液 (スルファニール酸 8g を 5 N 錫酸 1l にとかす) 1cc 錫酸 α -ナフチルアミン溶液 (α -ナフチルアミン 5g を 5 N 錫酸 1l にとかす) を加えて 10 分間放置後比色する。

9. 硝酸窒素

硝酸イオンを金属亜鉛により NH_3 に還元して蒸溜し先のアンニヤ性窒素と同様の操作により求める。

10. 過マンガン酸カリ消費量 (酸素消費量)

検水 50cc を内容 300cc のエルレンマイヤーフラスコにとり 20% NaOH 1cc 加えてアルカリ性とし、 KMnO_4 溶液 (1cc が 0.5mg の O_2 に相当する如く作る) を加熱後紫紅色になる位加え 10 分間加熱し静かに煮沸した後 1 : 2 稀硫酸 5cc 加え、次で亜硫酸溶液を加えて脱色させた後 KMnO_4 溶液で逆滴定する。

11. 残溜塩素

残溜塩素とは水中に溶存している遊離塩素及び容易に分離し得る有効塩素 (例えば漂白粉) をいう。

試薬 オルトリジン溶液: 1g の純 O-トリジンを濃塩酸 180cc を用いて乳鉢中ですりつぶしながら溶解した上で蒸溜水で 1l にする。

操作 検水 100cc をとり之に O-トリジン溶液 5cc を加えて混和し発色した淡黄色乃至黄褐色を比色する。鉄 (0. P. P. M. 以上) 第 2 マンガン (0.01 P. P. M. 以上) 亜硝酸 (0.1 P. P. M 以上) が存在すると同様の色を呈する。

12. 塩化物

検水をエルレンマイヤーフラスコにとり酸性又はアルカリ性ならば中和し、クロム酸カリ溶液を指示薬として標準硝酸銀溶液で滴定する。

又は検水に過剰の硝酸銀溶液を加え次にニトロベンゾール 2cc 加え KCNS 標準液で硝酸性鉄明礬を指示薬として滴定する。

溶液が着色している場合等は検水を硝酸で微酸性とし銀電極及び甘汞電極を用いて電位差滴定を行う。両極間に NH_4NO_3 橋にて液絡する。

13. 弗化物

試薬 ジルコニウム-アリザリン試薬: 0.05g の $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ に 50cc の水を加え 10cc の濃塩酸を加え振盪溶解せしめた溶液に、0.05g のアリザリン S を 50cc の蒸溜水にとかしたものをおろしに搅拌しつつ添加混合し 30 分間放置後使用する。

操作 試料に P-ニトロフェノール数滴を加え 6 N NH_3 を黄色になるまで滴下し、次に 1 N H_2SO_4 でこの黄色を消失させた後 3 N H_2SO_4 , 3 N HCl 混合液 2cc を加え定容とし上記試薬を加えて赤色の褪色度を求める。

妨害イオン共存の場合は試料をノラスコにとり HClO_4 及び硫酸銀、ガラス玉料個加えて水蒸気蒸溜する。液温 135°C 滴出液を前記の如く比色するか又はアリザリン S を指示薬として硝酸トリウム標準液滴定する。

比色法として最も鋭敏なのはアルミニウム-ヘマトキシリン法であるがやはり弗化物錯塩のため金属レーキの褪色を測定して求める方法である。(廃ガス分析法参照)

14. 硫酸根

試料に数 cc の 6 N HCl を加えて微酸性とし煮沸し搅拌しつつ 10% BaCl_2 を滴下、 BaSO_4 を沈殿せしめて重量分析を行う。

又試料に酸性でクロム酸バリウム懸濁液を加え加熱すると



なる反応が起る。次で液を NH_3 で中和すると過剰のクロム酸バリウムは沈殿し SrO_4^{2-} に相当した CrO_4^{2-} を遊離する。この液を一定容積とし濾過、濾液の一定量に K I を加えて酸性とし遊離した I₂ を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定するか CrO_4^{2-} そのものを比色する。又は CrO_4^{2-} を微酸性としてジフェニルカルバジットで発色させて赤色を比色する。著者は CrO_4^{2-} そのものを紫外部用濾光光度計にて 366m μ と 405m μ で吸光度測定を行つた。

15. 硫化水素、硫化物

ヨード法 N/100 ヨード溶液 10CC 入れた 1l 共栓フラスコに検水 500cc をおろしに加えて栓をし、よく振盪し 2~3 分間静置した後過剰のヨードを濾粉溶液指示薬として N/100 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液で滴定する。

メチレン青法 P-アミノジメチルアエリンが硫化水素と作用してメチレン青を生成することに基づく。

試薬 アミン硫酸溶液：500cc の濃硫酸を蒸溜水に加えて980ccにする。冷却した後アミン塩酸塩溶液（20g/100ccHCl）20ccを加える。

塩化第2鉄溶液： $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 7.5\text{g/L}$

磷酸アンモニウム溶液： $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 400\text{g/L}$

操作 試料7.4ccを試験管にとりアミン硫酸溶液の0.5ccを加え、次で FeCl_3 溶液の2滴を加え内容物をよく混和する。硫化物が存在しない場合は最初に鮮紅色が現れるが間もなく消失する。1分後磷酸アンモニウム溶液を1ccづつ2回に加えるとメチレン青を生じそれを比色する。 HgS をかなり多量含む試料では試薬溶液を増加しないと青色が発現し難いことがある。

16. シヤン化物

試薬 アセトン硫黄混合液：250ccアセトンに10gの純黄色硫黄を加える。硫黄は直ちに沈澱するが使用の時はよく振つて再び沈澱しない間に直ぐに用いる。

硝酸第二鉄 5gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を蒸溜100ccにとかす。

操作 検水100ccをビーカーにとりアセトン硫黄混合の2ccを加える。混合液は充分振つた上で急いで加える。それを熱して沸騰し雲が消えるまで続ける。冷却して再び雲りが現ればそれが永久に消えるまで再び煮沸する。それを冷却して濃硝酸の1ccと硝酸第二鉄溶液の3ccを加え、これを沸過、水で一定量とし生成したチオミヤン鉄の赤色を比色する。

17. アンチモン

ヨード法 酸性溶液で過剰のヨードイオンの存在の時アンチモンは亜ヨードアンチモン酸イオンとなり強い黄色を呈す。

操作 数ccのアンチモン試料溶液（50～100r）をとり硫酸を加える。（稀釀後3Nになる如く加える）それに5ccのKI溶液（112gのKIと20gの結晶アスコルビン酸を水にとかして1lにしたもの）を加えて水で薄め、5分後425m μ で測定する。

メチルバイオレット法

アンチモニ一定量をとり6N HClを加えた後2%硫酸第二セリウム溶液約0.3ccを加えアンチモンを酸化し、次に硫酸ヒドロジン溶液約5ccを加えて過剰の $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ を還元し、これに0.2%メチルバイオレット溶液と30%クエン酸ソーダ溶液とを加えて全量2.5cccにする。錯酸アミル5ccを加えて振盪、静置し二層が分離した後抽出液をとり比色する。

18. 硒 素

25ccの試料溶液（Asとして15r以下）を50ccエルレン

マイヤーフラスコにとり濃塩酸、KI溶液塩化第一錫溶液を加え15～30分放置してAsVをAsIIIにする。湯浴上で90°Cに5分間保ち室温まで冷却する。フラスコに亜鉛を加えて生じたガスを昇汞溶液1cc 6% NH_4SO_4 0.2cc KMnO_4 溶液0.15ccの混合液に通して吸収させる。吸収が終ると吸収液にセリブデン酸アンモニウム、硫酸ヒドロジン溶液を加えてよく混合する。15分間浴上で90～100°Cに保ち冷却して25ccメスフラスコに移し、水で標線までうすめ濾過し青色を比色する。分光光度計では700m μ で測定する。

Gutzzeit 法

アルコールに HgBr_2 をとかした液に濾紙を1時間ひたし乾燥したものをせまいガラス管中に置き、その中を上記の如く発生させたガス（AsH₃）を通し、試験紙の色の変化を標準のものと比較して定量する。

19. 亜 鉛

検水50ccに10%クエン酸ソーダの5ccを加えもしアルカリ性でなければ弱アンモニヤ性とする。四塩化炭素中の0.01%のジチゾン溶液の少量を加えてジチゾン溶液が黒又は青みからないで緑が残るまで振盪する。水の数ccを洗ひ0.02 NHClで水相に亜鉛が移るまで振盪する。他の分液漏斗に CCl_4 を移し新しい0.02 NHClの5～10ccで亜鉛が完全に除かれたと確信するまで振盪する。この酸抽出液をメスフラスコに移し水で一定容積として試料とする。

この微酸性溶液の10cc（Znの5r）を小さい分液漏斗に移し5ccの緩衝溶液（pH 4.75）1ccのNa₂S₂O₃を加える。これを混合し0.001%ジチゾン四塩化炭素溶液の5ccを加えて2分間烈しく振盪する濾紙で漏斗の頸部を乾燥し、蓋附のセルの中に四塩化炭素の相を入れ520～540m μ の波長で比色する。

20. 鉄

小さいフラスコに試料30ccをとり20ccの4N HClを加え湯浴上で20分間加熱する。室温に冷却し0.51% KMnO_4 を赤色がしばらく消えなくなるまで加える。次にKCNS溶液（30g/100cc）の5ccを加え比色する。

α, α' ジビリジルによる比色

試料30ccをとりヒドロキシルアミン塩酸塩の10%水溶液2ccを加えてFlIをFlIIに還元し、錯酸錯酸ソーダ緩衝液2cc、 α, α' ジビリジル溶液（1gを0.1 NHCl 100ccにとかす）1ccを加えて30分後比色する。この発色した赤色は非常に安定である。pHは3～9内では発色状況に影響を与えない。

その他鉄の量が多い時は2N硫酸酸性にしてCO₂気流

生産と技術

中で液状アマルガムで還元して滴定するか、常法のNH₃でFeOII₃としては沈澱させ灼熱して Fe₂O₃としては秤量してもよい。

21. 銅

試料 5～10ccを蒸発皿にとり KNO₃ 約10mg加え湯浴上で蒸発乾固した後弱く赤熱し、冷後残渣に HCl 少量加えてしめらせ再び湯浴上で乾固した後これを蒸溜水でとかして比色管に移し蒸溜水を加えてクエン酸アンモン溶液(10g/l) 5cc及びエチルキサントゲン酸カリ水溶液(1g/l) 10cc 加えて蒸溜水で全量100ccとし黄色を比色する。

22. フエノール

ジブロムキノンクロルイミド法、フエノールを含む水にジブロムキノンクロルイミドを加えると約4時間後に青色を呈する。

試薬 ジブロムキノンクロルイミド溶液：2,6ジブロムキノンクロルイミド0.1gをアルコール2.5ccにとかし、その5ccを蒸溜水で100ccにうすめる。

アルカリ性硼酸ソーダ溶液：無水四硼酸ソーダ、(Na₂B₄O₇)粉末15gを水900cc中にガラス棒で烈しくかきまぜながら少量づつとかし、これに苛性ソーダ溶液(30%)11ccを加え冷後蒸溜水で1lにする。本溶液5ccを蒸溜水100ccに加えた時そのpHは9.6とならなければいけない。もし0.1以上の開きを示す場合はpH9.6とするのに必要な使用量を検定しておく。

硫酸銅溶液：CuSO₄, 5H₂Oの0.05gを蒸溜水にとかして1lとする。

操作 検水1～2lをビーカーにとり NaOH 溶液を加

えてアルカリ性とし蒸発して約750ccとする。次に磷酸を加えてpH6.0～6.5とし蒸溜し正確に400cc溜取しその100ccとり、それに硫酸銅1cc次にアルカリ性硼酸ソーダ溶液を加えてpH 9.6としジムロムキノンクロルイミド溶液1.5cc加え、4時間以上放置後比色する。

23. カルシウム

カルシウムを微アルカリ性にて亜酸アンモンにて沈澱せしめ、濾過し亜酸カルシウムをHClにとかして過マンガン酸カリで滴定してカルシウムを沈澱せしめるに要する亜酸量を求めて測定する。

エチレンジアミンテトラ錯酸(E.T.A.)による方法 塩化アンモニウム緩衝液(NH₄Cl 67.5g 28% NH₃ 570ccを水にとかして1lとする)

指示薬 エリオクロムブルックT 0.5g塩酸ヒドロキシルアミン4.5gをメチルアルコール100ccにとかす E.T.A. 約4gを水1lにとかす。(HgCl₂にて標準)

試料に緩衝液を加え指示薬数滴を加えて、E.T.A.にて滴定する。Mg²⁺は同様の反応をする。Co²⁺は1P.P.M.でも妨害する。

又上記指示薬を使はないでビーカーにE.T.A.及び亜酸アンモン溶液を入れ試料にて滴定。終点は亜酸カルシウムの白濁を生じた所。

以上1部項目に就て簡単に述べたが記載のもの全部が必要なわけではなく水の種類により使用目的により試験項目を選ばなければならない。要は始めに述べた如く工場側では常に検査して廃水の有害成分を出さるだけ取除き各種の障害の起らない様にし、河川等の利用者と共に汚濁防止につとめなければならない。

サイクロンスクランバーの微粒子 捕集機構とその設計

大阪市立大学*教授 吉田哲夫

A 緒言

従来微粒子の捕集のためには乾式サイクロンが一般によく使用されているが、この種のサイクロンは大概10μ以上の粒子に対しては有位の性能を持つものであるがこれ以下の粒子を持つ微粒子に対しては適当な設備とはな

* 大阪市北区野崎町

らない。そこでこの様な微粒子の捕集装置としては電気收塵器、超音波收塵器がその優秀な性能を発揮する事になるが、これらは設備費や運転費として大きな出資が必要となるので小中企業体には容易に推奨出来ないものである。ここに述べようとする湿式サイクロンはこの分野において相当の性能を発揮するものであるが、ことに2～10μの間の粒子や0.1μ以下の極粒子に対して95%以上の