

技術報告

岡山大学周辺の河川水の長期定量データの解析

岡山大学理学部

濱崎佳代子・大島光子

1. はじめに

理学部化学科では物質化学講座（旧分析化学講座）担当の2年生の学生実験の応用テーマとして、1987年から大学周辺の旭川及び座主川、併せて同じ日に実験室の水道から採水し、これらに含まれる各種成分の定量を行ってきた。講義の一環として行い、毎年ほぼ同時刻、同じ場所で採水しており、得られた結果は10年間以上にわたる水質の貴重なデータである。1999年の全学的なカリキュラム再編成に伴って、われわれの学科でも2年生の担当実験期間が秋に変更になったため、採水時期は、これ以前は7月上旬～中旬、これ以降は11月上旬となっている。データが保存されていない年や分析対象、計測法が異なる年もあるが、現在データとして残っているものを集約し、その解析を行った。これらは長年の連続した蓄積データであり、経時変化が把握できる貴重なデータである。

定量した項目と測定方法は、その時々分析研究室で開発された最新の方法を用いたものが多く、それらの中でも2年生でも信頼のおけるデータが得られる方法を選んでいる。したがって測定項目は同じでも、測定方法が異なる場合もある。また実験は研究室の4年生、院生の指導の下に行っており、機器分析が初めての学生が行った実験でも信頼度は高いと思われる。なお、この応用実験を行うまでに、化学天秤を用いる計量器具の検定、重量分析、酸塩基滴定、キレート滴定は実習済みである。以下に、それぞれの定量項目と定量法ならびに定量結果について述べる。

2. 採水時刻、場所

1989～1999年は、毎年、7月第1週の14～15時頃に採水している。旭川の水は、岡山市水道局の三野浄水場近くから採水しており、木陰で地上から約1 m離して測定した気温は30℃～35℃、水の温度は25℃前後、pHは約8付近である。座主川の水は、旭川で採水後、理学部から東キャンパスに渡る橋のあたりで採水しており、気温、水温、pHはほぼ旭川と同じであった。水道水はその後理学部化学科の学生実験室で数分流水後、蛇口から採水した。採水時に硫酸を約 10^{-3} Mになるように加えたものと、酸を加えないものをそれぞれ1 l程度採水した。高速液体クロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動法、イオンクロマトグラフィーなどで測定する場合は、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過した試料水を用いた。1999年以降は11月上旬、14～15時頃に旭川から順に採水し、気温13℃、水温11℃前後、pHは約8付近であった。

3. カルシウム、マグネシウムイオンの定量／キャピラリー電気泳動法、自動滴定法

＜原理と方法＞

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度は水の硬度の指標である。キャピラリー電気泳動法では、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} をEDTAと反応さ

せてキレート陰イオンを形成させ、分離、定量した。溶融シリカでできているキャピラリーの内壁は、アルカリ性の泳動液で満たすと、負に帯電し、泳動液中の陽イオンが引きつけられて、電気二重層を形成する。両端に電圧をかけると、陰極側へ液全体の流れ（電気浸透流）が生じる。ここに試料イオンを注入するとマイナスの電荷を有するイオンは陽極側へ、プラスの電荷を有するイオンは陰極側へと移動する。これを電気泳動という。アルカリ性では電気浸透流の方が速いため、負の試料イオンも陰極側へ移動する。各イオンの電荷数と式量により電気泳動移動度が異なるので、この差を利用して試料イオンを分離し、EDTAの光吸収強度を検出することにより各成分を定量した。

自動滴定法は、EDTAを滴定剤とし、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量はpH 10でユニバーサルBT指示薬を用い630 nmで、 Ca^{2+} はpH 13でNN指示薬を用いて555 nmで、呈色変色を自動検出した。

<結果>

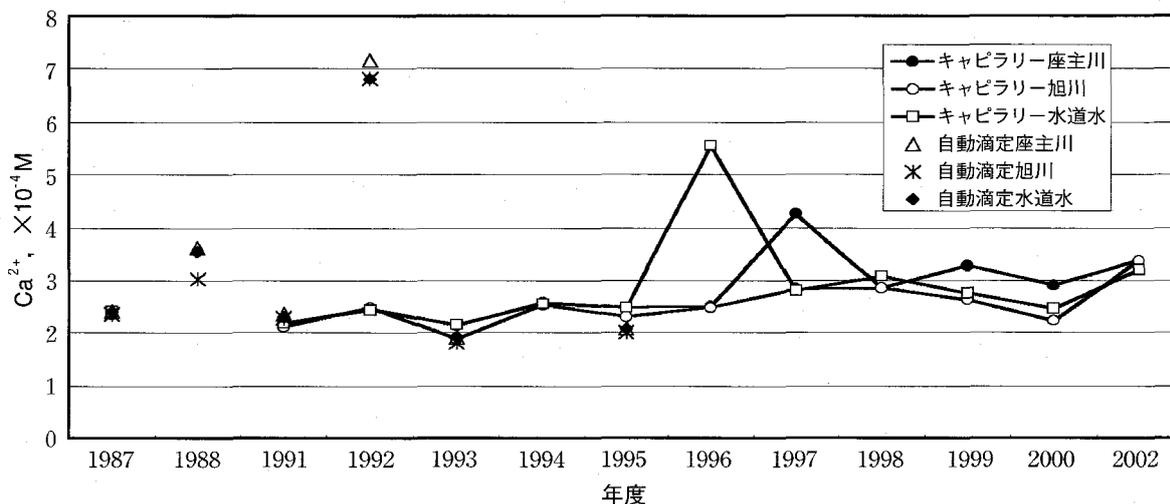


図1 Ca^{2+} /キャピラリー電気泳動法・自動滴定法

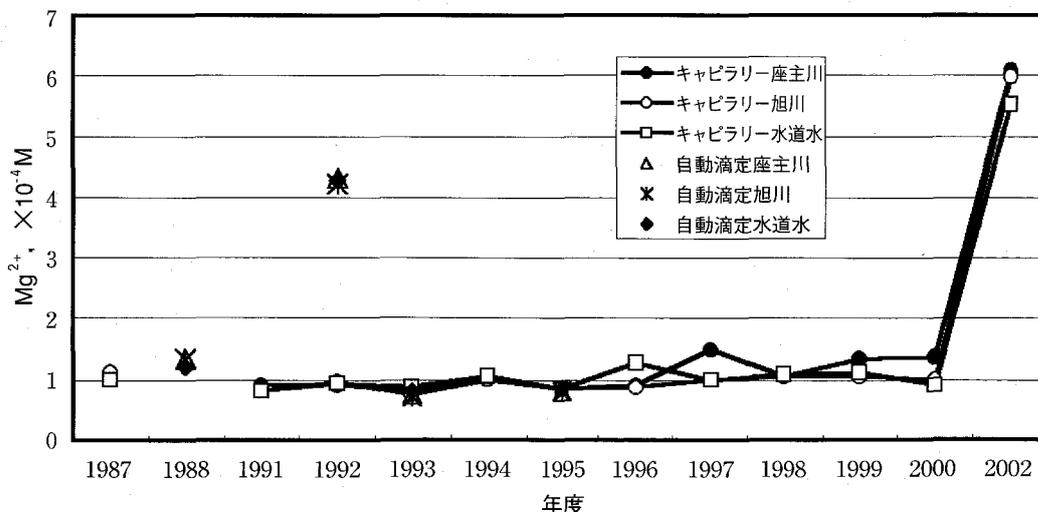


図2 Mg^{2+} /キャピラリー電気泳動法・自動滴定法

Ca^{2+} は自動滴定で1992年度に3つの試料水とも、キャピラリー電気泳動法で1996年度水道水に少し高い値が見られるが、誤差であると考えている。存在量は $(2 \sim 3) \times 10^{-4}$ Mの範囲で、非常に変動が少ない

が、最近5年間でわずかに増加の傾向が見える。

Mg²⁺はキャピラリー電気泳動法で2002年度の定量値が急に増加している。計算違いの可能性が大きい
が、原因は特定できない。Mg²⁺の存在量も1×10⁻⁴M程度で非常に変動が少ないが、やはり最近5年間で
座主川水にわずかに増加の傾向が見える。平成14年度の岡山市水道局測定の子野浄水場での硬度（硬度：
Ca²⁺、Mg²⁺の含量をCaCO₃としてmg/lで表示、1.0×10⁻⁴M = 10 mg/l）は33.5 mg/lであり、2002年度の
Mg²⁺は異常値と考えると、ほぼ一致している（約40 mg/l）。

4. 硝酸、亜硝酸イオン／銅カドミウム還元カラムーフローインジェクション分析法、イオンクロマトグ ラフィー（硝酸イオン）

<原理と方法>

環境水中の硝酸イオン、亜硝酸イオン濃度は、酸性雨や赤潮の目安となる。亜硝酸イオンは、スルファ
ニルアミドと塩酸酸性溶液中でジアゾニウム塩を生成し、N-(1-ナフチル)エチレンジアミンとカップリ
ングさせると赤色のアゾ化合物（λ_{max} = 540 nm）を生成する（ザルツマン反応）。硝酸イオンはCu/Cdカ
ラムにより亜硝酸イオンに還元して同じ方法を利用する。この反応を流れ系に組み込んで、フローインジ
ェクション分析法により硝酸イオン、亜硝酸イオンを定量した。

イオンクロマトグラフィーによる定量法では、陰イオン交換カラム（IC-Anion PW、東ソー製）を用い、
1,5-ナフタレンジスルホン酸を溶離液とし、300 nmで吸光度を測定した。

<結果>

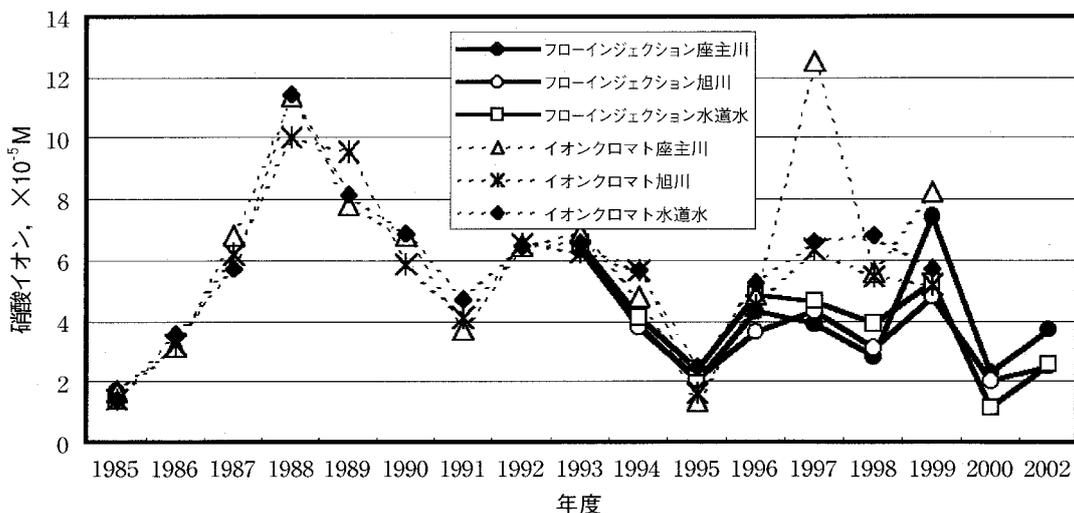


図3 硝酸イオン／フローインジェクション分析法・イオンクロマトグラフィー

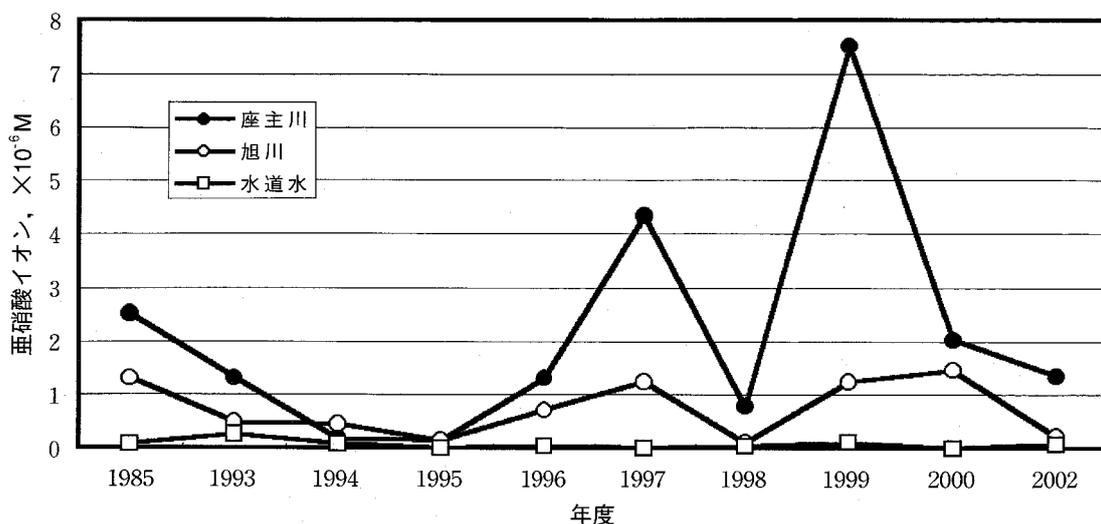


図4 亜硝酸イオン／フローインジェクション分析法

NO₃⁻, NO₂⁻ は、硝酸イオンは年により多少のばらつきが見られるが、(4～6) × 10⁻⁶ Mではほぼ一定と見なしてよい。1999年度あたりから生活排水が流入する座主川で、増加の傾向が見える。亜硝酸イオンは硝酸イオンの1/10程度存在し、検出感度ぎりぎりの濃度である。旭川では水道水より若干高く、座主川においては明らかに増加している。平成14年度の岡山市水道局による硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の三野浄水場での分析値は、0.53 mg/l (3.8 × 10⁻⁵ M) となっており、本報告の値とほぼ一致している。

5. ホウ酸イオン／フローインジェクション分析法

<原理と方法>

近年、ホウ素は水質環境基準の要監視項目に指定され、濃度計測が必要とされている。ホウ素（ホウ酸）は水溶液中でクロモトロープ酸と反応し、錯体を生成する。クロモトロープ酸は蛍光を発するが、ホウ素錯体は蛍光を減少させるので、この消蛍光を定量に利用する。クロモトロープ酸自身の蛍光は、錯体生成後にアルカリを加えて減少させた。測定はフローインジェクション分析法により行い、励起及び蛍光波長にはそれぞれ313 nm, 360 nmを用いた。

<結果>

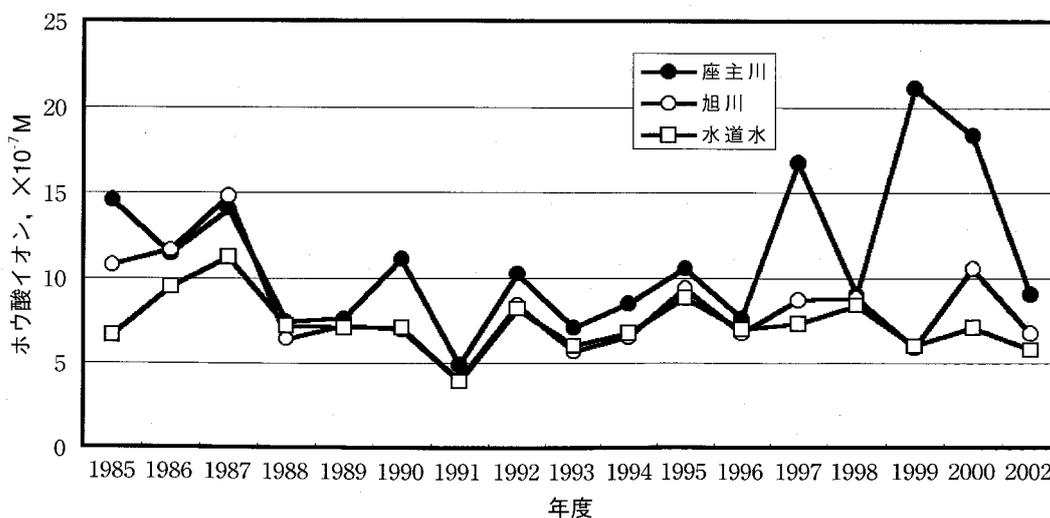


図5 ホウ酸イオン／フローインジェクション分析法

ホウ酸イオンは水道水、旭川では濃度の変動はほとんどない。座主川においてはどの年度も若干高く、近年は増加の傾向にある（岡山市水道局のデータは無し）。

6. リン酸イオン／水溶液一吸光度法

<原理と方法>

環境水中には、農薬、生活排水、工場排水などに起因するリン化合物が含まれており、河川水、海水、湖沼水などの富栄養化原因物質の一つとなっている。正リン酸 (H_3PO_4) は酸性水溶液中でモリブデン酸と反応して、モリブドリン酸を形成する。これにマラカイトグリーンを加えるとイオン会合体を生成する。試料溶液 20 ml を用い、650 nm の吸光度を測定した。

<結果>

リン酸イオンは水道水ではほとんど濃度の変動はなく、 5×10^{-6} M 程度と低濃度である。旭川では濃度の変動はほとんどないが、水道水中の濃度の約 2 倍存在する。座主川には旭川の 2 倍かそれ以上存在し、増加の傾向にある。

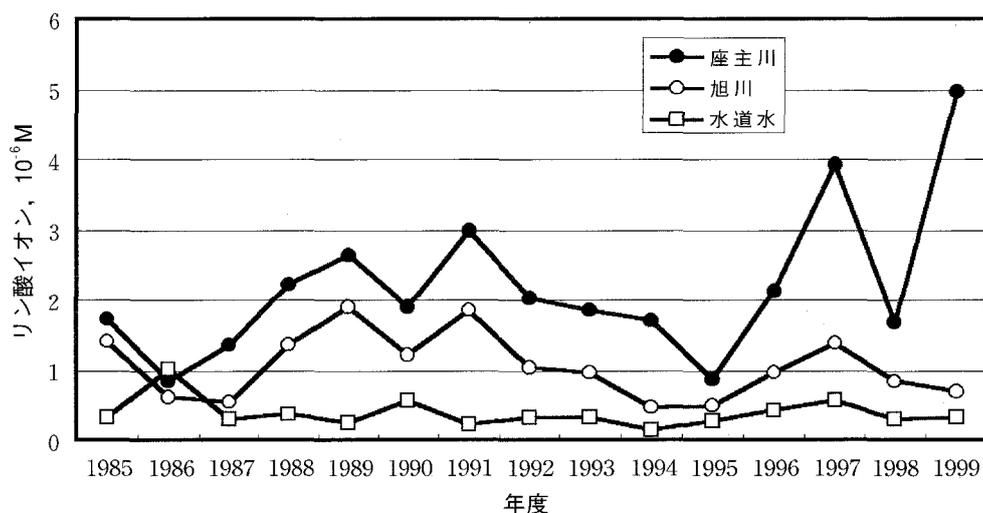


図6 リン酸イオン／水溶液一吸光度法

7. 陰イオン界面活性剤／溶媒抽出法

<原理と方法>

陰イオン界面活性剤は合成洗剤などに含まれており、一般家庭でも多量に使用されている。これらの陰イオン界面活性剤は、陽イオン染料とイオン会合体を形成して有機溶媒に抽出、濃縮される。JISでも、メチレンブルー・クロロホルム抽出系が用いられているが、操作が非常に煩雑であり、クロロホルムなどの含ハロゲン系溶媒は使用禁止となってきている。これらの欠点を改良したエチルバイオレット (EV⁺)・トルエン抽出系 JIS (K0101-1992) により定量した。分液ロートに試料水100 ml をとり、酢酸緩衝液、EV⁺水溶液、トルエン5 ml を加えて10分間振り混ぜた後、610 nm でトルエン相の吸光度を測定した。

<結果>

陰イオン界面活性剤の1992年度のデータは1桁計算間違いの恐れが強く、長年にわたってほとんど変動はない。平成14年の岡山市水道局のデータは0.02 mg/l 未満となっており、ドデシル硫酸ナトリウムに換算すると、水道水、旭川 (0.027 mg/l) に比べ座主川 (0.054 mg/l) で若干濃度が高いが安定している。

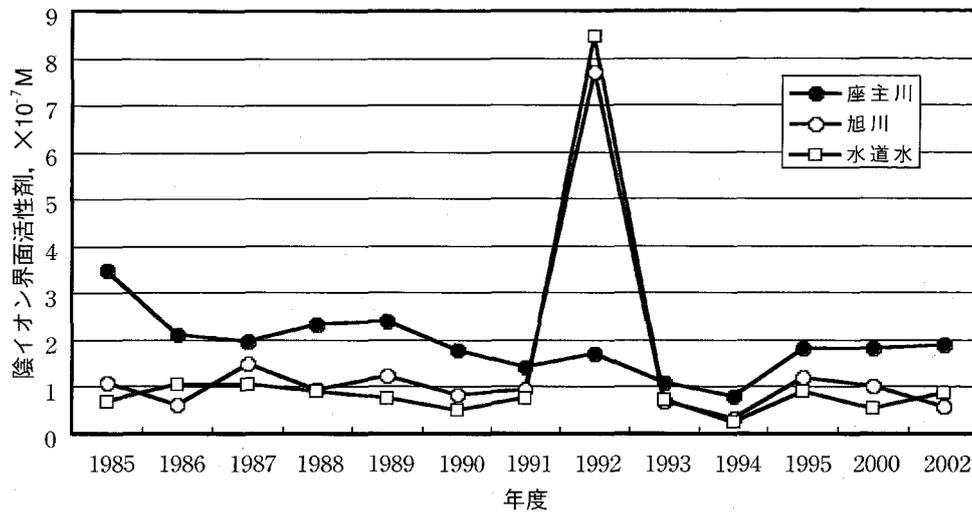


図7 陰イオン界面活性剤/溶媒抽出法

8. おわりに

分析データを見ると、定量した項目にはここ10年間余りでは急速な濃度変化を示したものはなく、座主川で亜硝酸イオン、ホウ酸イオン、リン酸の増加傾向が見られるが、十分水質基準を満たしている。

2年生にも最新の定量法を体験させる意図で、1999年度からは、電気加熱原子吸光法、誘導結合プラズマ質量分析法、誘導結合プラズマ原子発光法を用いる重金属元素の定量も項目に加えている。今のところ、これらの元素濃度はかなり低く、装置の検出下限かそれ以下程度であり、データがばらついている。授業時間の関係で難しいが、固相抽出濃縮などの前処理を組み合わせると正確な分析値が得られるものと思っている。終わりに、これらのデータを掲載する許可をいただきました分析研究室の本水昌二教授に感謝します。

参考文献

- 1) S. Motomizu, M. Oshima, S. Matsuda, Y. Obata, H. Tanaka : Anal. Sci., 8(10), 619(1992)
- 2) 馬 蘭, 大島光子, 本水昌二, 服部隆康 : 分析化学, 47(6), 375(1998)
- 3) 本水昌二, 大島光子, 桐榮恭二 : 分析化学, 32(8), 458(1983)
- 4) S. Motomizu, M. Oshima, Z. Jun : Anal. Chim. Acta, 251, 269(1991)
- 5) 桐榮恭二, 大島光子, 桑木亨 : 分析化学, 34, 769(1985)
- 6) 本水昌二, 安田祐子, 大島光子 : 日化, 1991(12), 1624.
- 7) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Toei : Analyst, 108, 361-367(1983)
- 8) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, K. Toei : Anal. Chem., 54, 392(1982)