

フローインジェクション法による霧水、雨水 の酸度の分析

須崎 弘, 大河内 博, 井川 学^{®*}

(1993 年 5 月 11 日受理)

酸性雨の環境影響を見積もるには、水素イオン濃度だけではなくアルカリ消費量を表す酸度を測定する必要がある。酸度は滴定により求められるが、複雑な操作を必要とする。本研究では、FIA による簡便な酸度の測定法の検討を行った。詳細な条件検討によって確立した FIA による酸度の定量値は、滴定法による酸度の定量値とよく一致し、簡便な酸度の測定が可能となった。本法により霧水、雨水の分析を行ったところ、水素イオン濃度に比して数倍量の酸度を示し、酸度測定的重要性が明らかになった。

1 緒 言

酸性雨や酸性霧などの酸性降下物は、湖沼水の酸性化、森林生態系や屋外彫刻、建造物の破壊をもたらし、世界的に大きな問題となっている。酸性雨などの酸性度は一般に pH で表されている。しかし、降下物中の酸性成分には、硫酸、硝酸、塩酸のような強酸の他に、様々な種類の弱酸が多量に存在していることから、酸性降下物の環境影響を正確に予測するうえでは、酸度の分析が重要である。

酸度はアルカリ消費量とも言い、試料水中に含まれる水素イオン、有機酸、重金属イオンなど、アルカリを消費する成分の濃度の表示法である^{1)~3)}。酸度の表示法としては次の二つの方法がある。

pH 4.8 酸度: 主として硫酸、塩酸などの強酸としての水素イオン量を表す。鉄(III) イオン、アルミニウムイオンなど、pH 4.8 で水酸化物をつくるものも測定値に加算され、鉍酸酸度ともいわれる。

pH 8.3 酸度: pH 4.8 酸度の他に、主として炭酸の量を表す。この他に、鉄(II) イオン、有機酸の一部が測定に加算され、総酸度ともいわれる。

酸度はアルカリ標準溶液を用いて試料水のある一定の pH (この場合 pH 4.8 及び pH 8.3) まで中和し、その際に要した標準溶液量から求められる。しかし多数の環境試料を測定するときは、操作に時間を要し複雑となるので実用的ではない。そこで本研究では、FIA による

簡便な酸度の測定法を検討した。

滴定を FIA により行う FIA 滴定法は、一般の FIA のようにピーク高さによって定量するのではなく、ピーク幅を測定する。このピーク幅は Ruzicka らにより、分析種濃度の対数との間に次のような直線関係があることが示されている⁴⁾。

$$\Delta t_{eq} = k_1 \ln \frac{C_a^0}{C_t^0} + k_2 \quad (1)$$

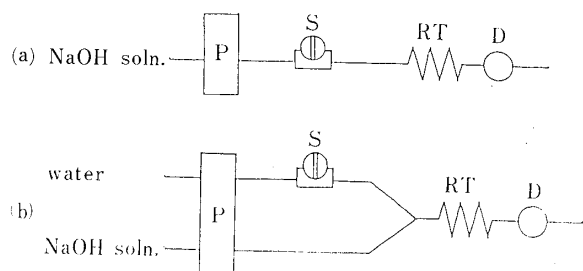
ここで Δt_{eq} は FIA におけるピーク幅、 C_a^0 は分析種濃度、 C_t^0 は滴定剤濃度、 k_1 , k_2 は使われた FIA システムの定数である。この原理に基づき、Koupparis らは FIA 滴定法による酸塩基滴定、酸化還元滴定、錯滴定を報告している⁵⁾。本研究でもこの原理に基づく酸度測定法について検討し、実際の霧水、雨水の酸度の測定を行った。

2 実験方法

2.1 FIA による酸度の測定

pH 8.3 酸度と pH 4.8 酸度の定量を検討したが、pH 8.3 酸度の測定は Fig. 1(a) に示すシングルラインマニホールドを用いた。一方、pH 4.8 酸度の測定は、ピーク幅が小さく試料溶媒として用いている水によるピークとの差が小さくなるので、水によるピークが現れないように Fig. 1(b) に示すダブルラインマニホールドを用いた。キャリアーとしては (a) では 1×10^{-3} M NaOH 溶液 (5×10^{-3} % ブロムチモールブルーを含む) を、(b) では 1×10^{-3} M NaOH 溶液 (5×10^{-3} % ブロムフ

* 神奈川大学工学部: 221 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27

**Fig. 1** FIA manifolds

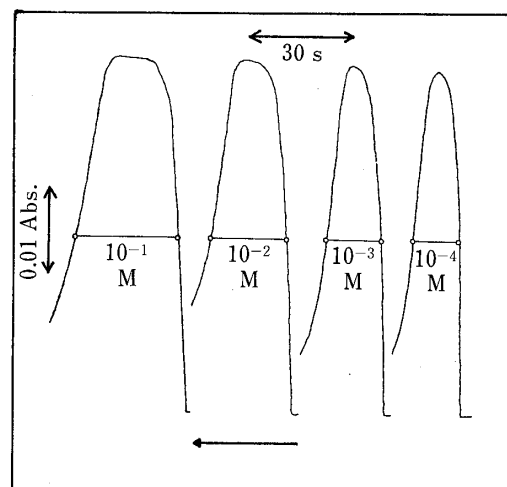
P: pump; S: sample injector; D: detector; RT: reaction tubing

ェノールブルーを含む)と超純水を用い、ペリスタルティック定量ポンプ (Ismatic, MS-4/6-8 型) を用いて 0.45 ml/min の流量で送液した。試料は 100 μ l のサンプルループを用いて注入し、(a) では S-D 間に、(b) では 2 液の混合後 D までの間に、反応チューブ (内径 0.33 mm, 5 cm) を挿入し、これを経て吸光光度計 (島津製作所, SPD-6AV) に導き、(a) では 618 nm, (b) では 590 nm で定量した。なお、キャリアの NaOH 溶液は炭酸塩を含まないように調製し³⁾、標定して用いたが、分析中も二酸化炭素の吸収を避けるため、溶液槽の上部にソーダ石灰を詰めたチューブを取り付けた。又、記録計のチャートスピードは、いずれの場合も 10 cm/min とした。得られたピークの一例を Fig. 2 に示すが、あらかじめ標定した各種濃度の HCl 溶液を標準溶液とし、ピークの半値幅から検量線を作り、試料の半値幅をこの検量線と比較することによって酸度の定量を行った。

2・2 中和滴定及び Gran's plot

中和滴定では、試料 20 ml をビーカーに取り、pH メーター (東亜電波工業, HM-60S) で pH を測定しながらビュレットに入れた 1×10^{-3} M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、滴下量と pH を記録した。得られた滴定曲線から、pH 8.3 酸度と pH 4.8 酸度を求めた²⁾。なお、NaOH 標準溶液は FIA キャリヤー溶液と同様に調製し、滴定中も二酸化炭素の吸収を避けるため、ビュレット上部にソーダ石灰を詰めたチューブを取り付けた。

酸度を求める手法としては他に、Gran's plot による全酸度 (total acidity) の測定が行われており⁶⁾、環境試料 (降水物、地表水) についての測定例は多い⁷⁾⁻¹²⁾。本研究においては、pH 8.3 酸度、pH 4.8 酸度と比較す

**Fig. 2** FIA profiles for HCl

る目的でこの Gran's plot による全酸度の測定も行った。この測定においては中和滴定の結果に基づき、横軸に滴下量、縦軸に次の F_1 , F_2 の計算値をプロットする。

$$F_1 = (V_0 + V) \times 10^{-\text{pH}} \quad (2)$$

$$F_2 = (V_0 + V) \times 10^{\text{pH}} \quad (3)$$

ここで、 V_0 は滴定前の試料液量、 V はアルカリ溶液滴下液量であり、プロットした点から得られる二つの直線を外挿し、横軸との交点から遊離の酸度 (free acidity) と全酸度 (total acidity) が求められる。

2・3 試薬

分析に用いた試薬は、特に断らないかぎり特級試薬であり、水は Millipore 製 Milli-QII 超純水製造装置で得たものを用いた。又、フミン酸溶液は、フミン酸 (Aldrich 製) 5 g を 1 l の純水に分散させた後、0.45 μ m メンブランフィルターで濾過し、これを希釈したものである。

2・4 雨水及び霧水試料の採取

霧水の採取は、丹沢山塊の東端、大山阿夫利神社下社 (標高 700 m) の境内で、自動霧水採取装置¹³⁾を用いて行った。採取した試料は孔径 0.45 μ m のメンブランフィルターで濾過した後、冷蔵庫内で分析直前まで保存した。

雨水は、大山の霧採取地点で、メンブランフィルターホルダー (Sartorius, SM16511) に直径 47 mm, 孔径 1.2 μ m のメンブランフィルターを装着した 2 l ポリ瓶を

用いて採取した。採取した試料は霧水試料と同様に汙過し, 冷蔵庫内で分析直前まで保存した。

2・5 試料の成分分析

試料成分の分析には, 次の分析装置を用いた。水素イオン: pH メーター (東亜電波工業, HM-60S); アンモニウムイオン: イオンクロマトグラフ (DIONEX, QIC); 全有機炭素: TOC 計 (島津製作所, TOC-5000)。

3 結果と考察

3・1 FIA 測定条件の検討

3・1・1 指示薬の検討 FIA 滴定では, アルカリキャリアー中に酸溶液を注入することで試料ゾーンが形成され, その試料ゾーンの両端から徐々にアルカリとの中和反応が起こっていく。キャリアー中に指示薬が含まれていると, 指示薬の変色 pH 域に依存して異なる幅のピークが得られる。従って, 指示薬の選定は本法においては最も重要である。そこで, 次の指示薬を用い, ギ酸, 酢酸, 塩化アンモニウム, フタル酸水素カリウム, リン酸二水素カリウムなどの水溶液を試料として, FIA により塩酸の標準溶液で得られた検量線と比較することによって得られた値と滴定値とを比較した。このとき, FIA の検出波長は各指示薬のアルカリ溶液における極大吸収波長に設定した。なお, 指示薬名の後の () の中はその指示薬の変色 pH 域を示す。ブロムフェノールブルー (3.0~4.6), メチルオレンジ (3.1~4.4), ブロムクレゾールグリーン (3.8~5.4), メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン (5.0), ブロムクレゾールパープル (5.2~6.8), ブロムチモールブルー (6.0~7.6), フェノールフタレイン (8.3~10.0), チモールフタレイ

ン (9.3~10.5)。この系ではアルカリ溶液をキャリアーとして流しているのので, 指示薬の変色 pH 域が高いほど, 大きな酸度の値を示す。滴定による酸度の測定では, pH 4.8 酸度ではメチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合指示薬, pH 8.3 酸度ではフェノールフタレインが指示薬として用いられているが, 検討の結果, FIA 滴定では, これよりも変色 pH 域の低い指示薬が適当であり, pH 8.3 酸度の測定においてはブロムチモールブルー, pH 4.8 酸度の測定においてはブロムフェノールブルーを用いたときに, FIA 値と滴定値とのよい一致が見られた。このような違いは, 一般の滴定では溶液全体で均一に中和反応が起こっているが, FIA 滴定では上述のように反応チューブ内の試料ゾーンの両端で弱酸と強塩基との中和反応が生じていることによると思われる。以上のことから本法においては, pH 8.3 酸度の測定にはブロムチモールブルー, pH 4.8 酸度の測定にはブロムフェノールブルーを指示薬として用いた。

Table 1 にはその結果を示している。この表にはフミン酸を除いて, それぞれの理論値も示しているが, pH 8.3 酸度と pH 4.8 酸度の理論値は弱酸の濃度と各 pH における解離度との積として, 又, total acidity は弱酸の全濃度として示しており, 混合溶液の場合は各酸についてのそれぞれの値の和を示している。なお, 弱酸 HA の解離度 α は次のように表される。

$$\alpha = [A^-] / ([HA] + [A^-]) = K_a / (K_a + [H^+]) \quad (4)$$

これらの理論値は滴定値とほぼ一致する。FIA によって得られた値は滴定値とよく一致するが, FIA の分析値はいずれも 3 回の分析値の平均値であり, 3 回の分析値のばらつきは小さかった ($\pm 1.5\%$ 以内)。なお, こ

Table 1 Determination of standard samples (meq/l)

Sample	pH 4.8 acidity		pH 8.3 acidity		Free acidity [†]	Total acidity [†]
	Titration	FIA	Titration	FIA		
10 ppm NH ₄ ⁺ in 1 mM HCl	0.85	0.81 (1.00)	0.98	0.87 (1.06)	0.89	1.62 (1.56)
5 ppm Al ³⁺ in 1 mM HCl	1.00	1.27 (1.00)	1.70	1.66 (—)	0.97	1.75 (1.56)
1 mM HCOOH	0.87	0.93 (0.92)	1.15	1.04 (1.00)	0.88	1.14 (1.00)
1 mM CH ₃ COOH	0.51	0.55 (0.52)	1.26	1.15 (1.00)	0.46	1.24 (1.00)
25 ppmC humic acid	0.13	0.14	0.72	0.76	—	1.52

The theoretical values are shown in parentheses. [†] Obtained by the Gran's plots

ここでフミン酸溶液は pH 4.8 酸度が小さく F_1 の直線性が悪いいため、遊離の酸度は求めている。

3・1・2 その他の分析条件の検討 一般に FIA 測定においては、キャリアー濃度が低いほど検出感度が高く測定濃度範囲も広くなることが知られている¹⁴⁾。従って、キャリアー濃度は低いことが望ましい。しかし、低濃度キャリアーを用いると pK_a の大きい弱酸では塩酸の検量線から外れる傾向を示した。Fig. 3(a) に pH 8.3 酸度測定において、キャリアーを 10^{-4} M 水酸化ナトリウム溶液としたときのフタル酸水素カリウム (pK_a 5.51) の半値幅を示しているが、塩酸よりも半値幅が増加している。このような傾向は、安息香酸 (pK_a 4.19) やリン酸二水素カリウム (pK_a 7.21) のような、他の pK_a の大きい弱酸でも同様であった。キャリアー濃度を高くすると、Fig. 3(b), (c) に示すように検量線の傾きが減少するものの、強酸、弱酸のピーク幅の差が小さくなった。従って、試料濃度よりも極端に低濃度のキャリアーは分析値に大きな誤差を与え、測定には適さないと言える。これらのことから、霧水、雨水の酸度の上限値がほぼ 1 meq/l であることと、キャリアー濃度を高くすると検量線の傾きが小さくなることから、本実験におけるキャリアー濃度は 1 mM とした。なお、本法において試料濃度が一定値以下になるとピーク幅は濃度依存性を示さない。そこで、純水と同じピーク幅になる濃度を本法の検出下限とし、その値を求めたところ、pH 8.3 酸度では 7×10^{-5} eq/l, pH 4.8 酸度では 3×10^{-4} eq/l であった。

指示薬はそれ自身弱酸、又は弱塩基であるため、緩衝能の弱い液では指示薬添加のために pH が変化することがある。そこで指示薬濃度の影響についても検討したが、本法では定量値への影響は見られなかった。又、分析条件の検討のために、試料注入量を 100 μ l と 200 μ l, キャリヤー流量を 0.25 ml/分 から 0.75 ml/分まで、反応チューブ長さを 5 cm から 1 m まで変え、それ

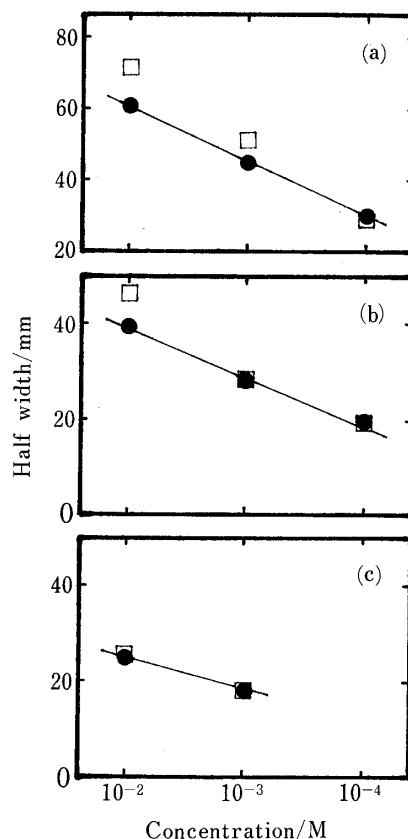


Fig. 3 Effect of the carrier concentration on the half width of signal peaks

Carrier: (a) 10^{-4} M NaOH, (b) 10^{-3} M NaOH, (c) 10^{-2} M NaOH; (●) HCl; (□) potassium hydrogen phthalate

その影響について検討したが、分析値の変化は小さく誤差範囲内であった。

3・2 FIA による霧水、雨水の酸度分析

以上のような検討に基づき、実験の項で述べたような条件によって実際の霧水、雨水の酸度分析を行った。代

Table 2 Determination of fog- and rain-water samples (meq/l)

Sample	Sampling date	pH 8.3 acidity		Total acidity	Concentration		
		Titration	FIA		[H ⁺]	[NH ₄ ⁺]	[H ⁺] + [NH ₄ ⁺]
Fogwater	'89 6/28	0.66	0.68	0.99	0.37	0.27	0.64
	'92 8/15	0.71	0.78	1.47	0.29	0.69	0.98
	'92 8/20	0.64	0.70	1.27	0.23	0.73	0.96
	'92 9/21	0.20	0.14	1.01	0.01	0.67	0.68
Rainwater	'92 9/14	0.19	0.21	0.62	0.04	0.08	0.12
	'92 9/28	0.09	0.10	0.31	0.02	0.01	0.03

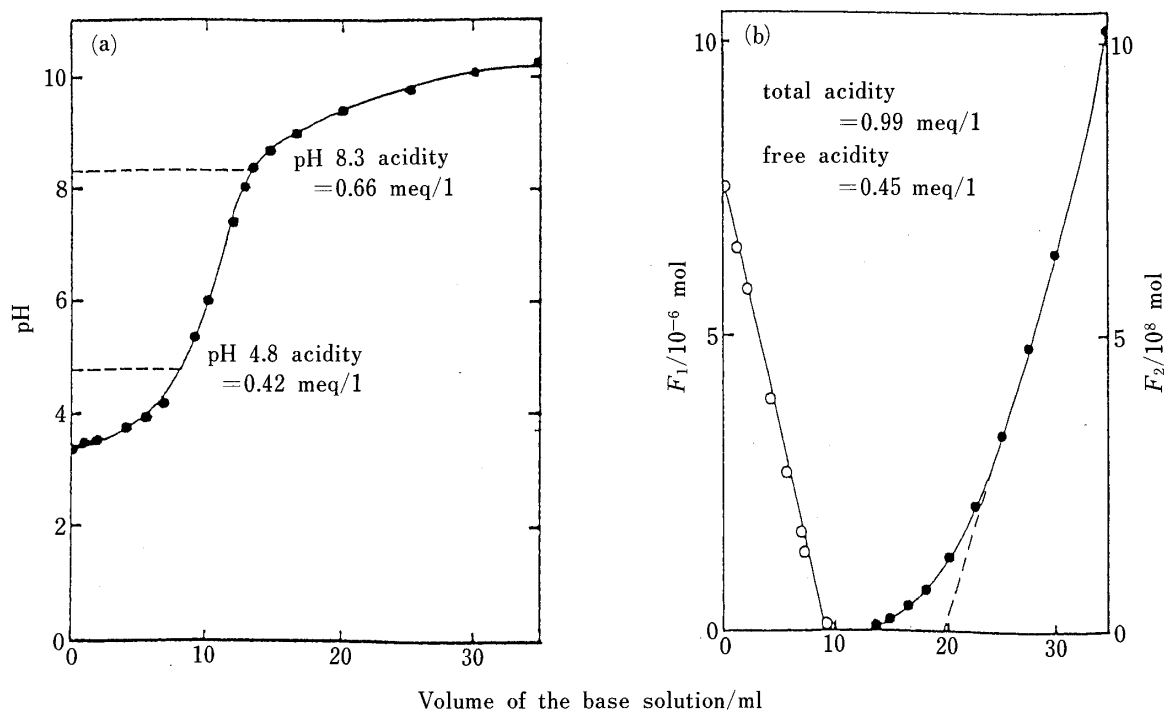


Fig. 4 Titration curve (a) and Gran's plot (b) of a fog-water sample

$F_1 = (V_0 + V) \times 10^{-\text{pH}}$; $F_2 = (V_0 + V) \times 10^{\text{pH}}$; Titrant: $10^{-3} \text{ mol/l NaOH}$; $V_0 = 20 \text{ ml}$

表的な霧水の滴定曲線と Gran's plot を Fig. 4 に示し, pH 8.3 酸度の測定結果を Table 2 に示す. なお, 本法による pH 4.8 酸度の検出下限は高いので pH 4.8 酸度の測定が可能な試料は限られていることと, pH 4.8 酸度は試料の水素イオン濃度とほとんど一致していることから, ここでは pH 8.3 酸度測定のみを行った.

この表に示すように, FIA により得られた値は滴定値の 111%~70% であり, 酸度の値が小さくなると不一致性が高くなる傾向が見られるもののほぼ一致し, 本法による酸度の測定は有効な手段であると言える. 又, pH 8.3 酸度は水素イオン濃度に比してかなり大きな値であることから, 環境への酸の負荷は pH 8.3 酸度で見積もることが望ましいと考えられる. 又, Gran's plot より求めた total acidity は, 実試料において常に pH 8.3 酸度よりも高い値を示した.

酸度の定義でも記したように, pH 8.3 酸度には水素イオン以外にアンモニウムイオンの一部, 重金属イオン, 有機酸, 炭酸が寄与する. 実際の霧水, 雨水においては重金属イオン濃度は非常に低く, 又炭酸水素イオン濃度もこれらの pH 範囲では無視できる. しかし, 試料によっては pH 8.3 酸度の測定値は水素イオンとアンモニウムイオンの濃度の和よりも更に大きな値を示した. 従って, pH 8.3 酸度には有機酸の寄与がかなり大

きいと思われる. ここではアンモニウムイオン量のすべてを含む全酸度を用い, Fig. 4 に示した霧水 (1989 年 6 月 28 日採取) 中の有機酸の濃度を推測した. 霧水, 雨水の場合, total acidity として考慮に入れる成分は次式に示されるものだけである.

$$\text{Total acidity} = [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + \sum n [\text{H}_{n\text{org}}] \quad (5)$$

この式に実測した成分濃度を代入すると, 有機酸の全濃度 ($\sum n [\text{H}_{n\text{org}}]$) は 0.35 meq/l となり, 水素イオンやアンモニウムイオン濃度に匹敵する. この試料の全有機炭素濃度は 4.87 ppm であり, この値を霧水中に検出される代表的な有機酸であるギ酸に換算すると 0.4 meq/l となる. しかし, これらの値は霧水中のギ酸や酢酸の濃度として報告されている 30~20 μM という値¹⁵⁾よりもかなり高いことから, 霧水や雨水の酸度には pK_a の大きな有機酸の寄与があるものと考えられる.

文 献

- 1) 吉田仁志, 梶目清一郎: “水の分析”, 日本分析化学会北海道支部編, p. 183 (1981), (化学同人).
- 2) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1986).
- 3) 広井 功: “塩の分析と物性測定”, 日本海水学会, ソルトサイエンス研究財団共編, p. 278 (1992), (日本海水学会).

- 4) J. Ruzicka, E. H. Hansen: *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975).
- 5) M. A. Koupparis, P. Anagnostopoulou, H. V. Malmstadt: *Talanta*, **32**, 411 (1985).
- 6) G. Gran: *Analyst* (London), **77**, 661 (1952).
- 7) C. A. Johnson, L. Sigg: *Chimia*, **39**, 59 (1985).
- 8) N. R. McQuaker, P. D. Kluckner, D. K. Sandberg: *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 431 (1983).
- 9) N. R. McQuaker, D. K. Sandberg: *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 590 (1988).
- 10) S. Y. Tyree Jr.: *Atmos. Environ.*, **5**, 57 (1981).
- 11) K. Molværsmyr, W. Lund: *Water Res.*, **17**, 303 (1983).
- 12) D. Hongve: *Water Res.*, **24**, 1305 (1990).
- 13) 井川 学, 補伽栄一, 細野哲也, 岩瀬光司, 長嶋律: 日化, **1991**, 698.
- 14) H. L. Pardue, B. Fields: *Anal. Chim. Acta*, **124**, 39 (1981).
- 15) 村野健太郎, 関口恭一, 松本光弘, ソニア サラザール, 泉 克幸, 福山 力: 国立公害研究所報告, **112**, 63 (1988).



FIA of fog- and rain-water acidity. Hiroshi SUZAKI, Hiroshi OKOCHI and Manabu IGAWA (Faculty of Engineering, Kanagawa University, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221)

Both pH 4.8 and 8.3 acidities were determined by FIA. The carrier solution was a carbonate-free 1×10^{-3} mol/l sodium hydroxide solution. For the pH 8.3 acidity measurement, the indicator was Bromothymol Blue; for pH 4.8, however, Bromophenol Blue was used. The half-width of the signal peak was used for the calibration. The values obtained by the FIA method agree with those obtained by the corresponding titration method, except for one case, in which the carrier sodium hydroxide concentration was much lower than those of the solutes in the sample solution. For all fog- and rain-water samples, both the pH 8.3 acidity obtained by FIA and the total acidity obtained by Gran's plots in the titration method were much larger than the hydrogen-ion concentrations because of the presence not only of ammonium ions, but also organic acids.

(Received May 11, 1993)

Keyword phrases

FIA; acidity; acid rain; acid fog.