

# 1. 河川水中の重金属の電気分析法に関する研究

澤 本 博 道・矢 野 利 明

(教育学部)

## 1 はじめに

生物にとって水は不可欠のものであるので、天然水の中に溶解している物質が、生物に大きな影響を与える。その物質の中でも重金属はごく微量でも種々の影響があるので、天然水中の重金属の分析は重要である。

天然水中の重金属の分析は現在主として原子吸光分析法により行われているが、一元素ずつしか測定できないこと、またなんらかの前濃縮を併用する必要がある場合が多いことなど欠点もある。電気分析の一つであるアノディックストリッピングボルタンメトリーは、感度は各種金属ともほぼ ppb に近い高感度であり、酸化-還元電位に差があれば、二種以上の元素の同時定量が可能である<sup>1)</sup>。また吸着ストリッピングボルタンメトリーを用いれば、アマルガムを作りにくいニッケル等の分析も可能である<sup>2-5)</sup>。本研究ではこれらのストリッピングボルタンメトリー分析法を開発し、天然水中の重金属の定量を行うことを目的とする。

## 2 実 験

用いた微分パルスポーラログラフは Princeton Applied Research 製 174A 型及び扶桑製作所製 312 型であった。吊下水銀滴電極には表面積がそれぞれ  $1.85 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ ,  $1.49 \times 10^{-2} \text{cm}^2$  のメトローム社製 E410 型及び EA410 型電極を用いた。試薬は原則として特級製品をそのまま使用した。ただし金属イオンは原子吸光分析用の標準溶液を用いた。前濃縮のために、住友化学工業株式会社製エクスパピール F-2 (金属イオン捕捉用ろ紙) を用いた。

ストリッピング分析の電解濃縮および吸着濃縮はマグネチックスターラーにより溶液をかくはんして行った。ポーラログラフィー測定はすべて静止溶液中で行った。

採水は図 1 に示すように高知市を流れる鏡川に 1 ヶ所 (朝倉堰)、その支流である大節川に 3 ヶ所 (上流左の谷, 上流右の谷, 中流, 下流)、江ノ口川上流に 1 ヶ所の採水点を決めて行った。試料水は採水後、ただちに 6 M 塩酸を試料水 1 ℓ 当り 2 ml 加えたものと、試料水そのままのものとをそれぞれポリエチレン試薬ビン中に入れ、冷蔵庫中で保存した。

## 3 結果および考察

### 3-1 アノディックストリッピングボルタンメトリーの基礎的検討

通常の特級試薬はある程度の量の重金属を含むことが多い。アノディックボルタンメトリーは高感度であるので、特級試薬を支持電解質として用いると、その試薬中の重金属が測定される可能性がある。そのためにもまず支持電解質として何が一番よいかという検討を行った。まず特級塩化カリウムについて検討した。これには鉛に換算して重金属が最大 0.005% 含まれていると表示されて

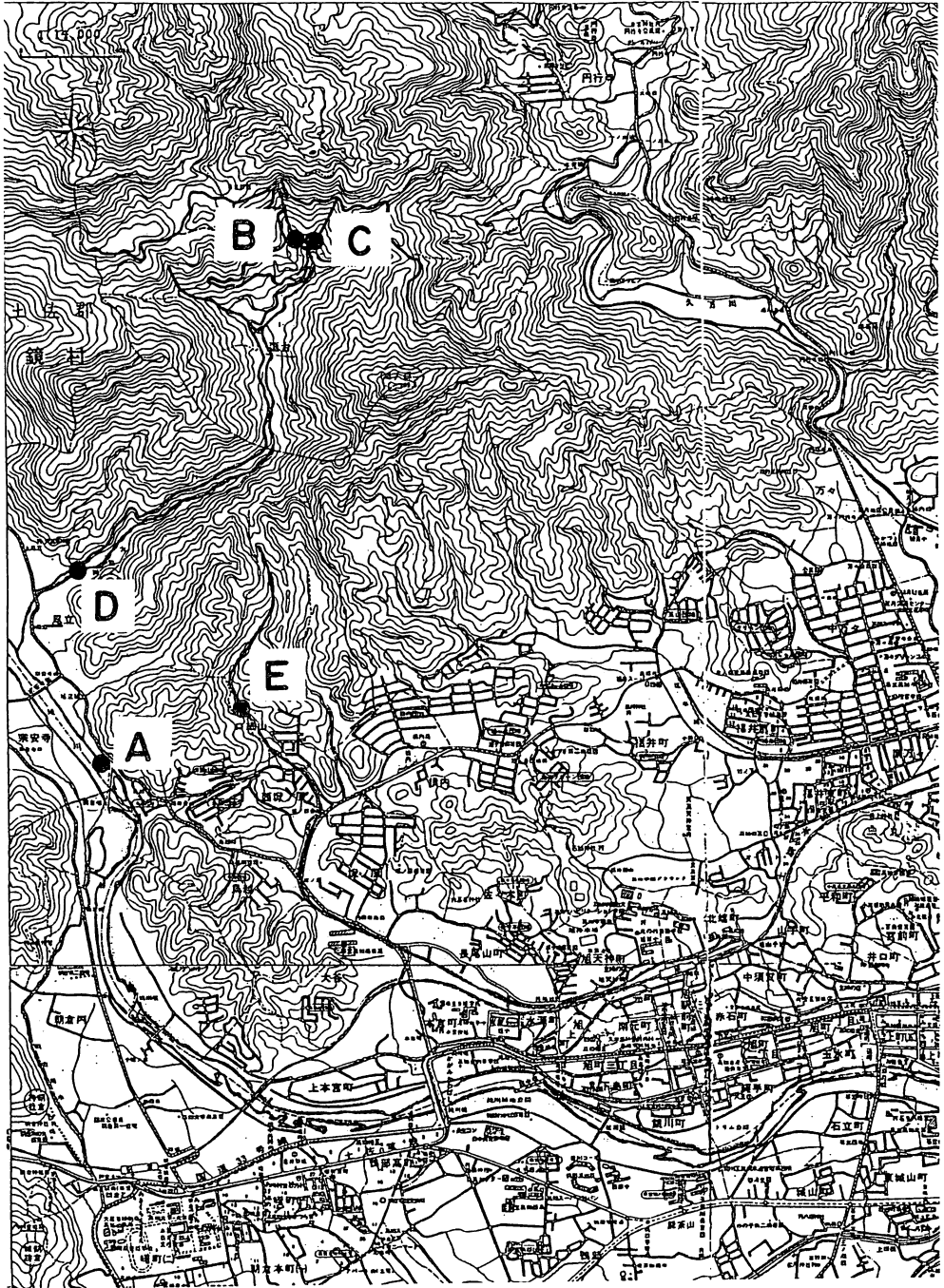


図1 採水地点

A：鏡川朝倉堰，B：大節川上流左の谷，C：大節川上流右の谷，  
D：大節川下流，E：江ノ口川上流

## 重 金 属 の 電 気 分 析 法

いる。これは0.01M KCl 溶液に $10^{-6}$ M 程度の重金属が含まれていることになる。0.01M KCl 溶液中で-1.3V において5分間濃縮した後、アノード strippingボルタモグラムを測定すると、鉛、銅が十分測定可能ぐらい含まれていることが明らかになった。従ってこの特級製品をそのまま使用することは、適当ではない。

支持電解質として、重金属の溶存量が比較的少ないといわれている有害金属測定用塩酸を試みた。これにもトレース量の亜鉛、カドミウム、鉛が含まれていることが明らかになったが、塩化カリウムと比較すると、その量は少なかった。他の支持電解質も検討したが、それらの中では、有害金属

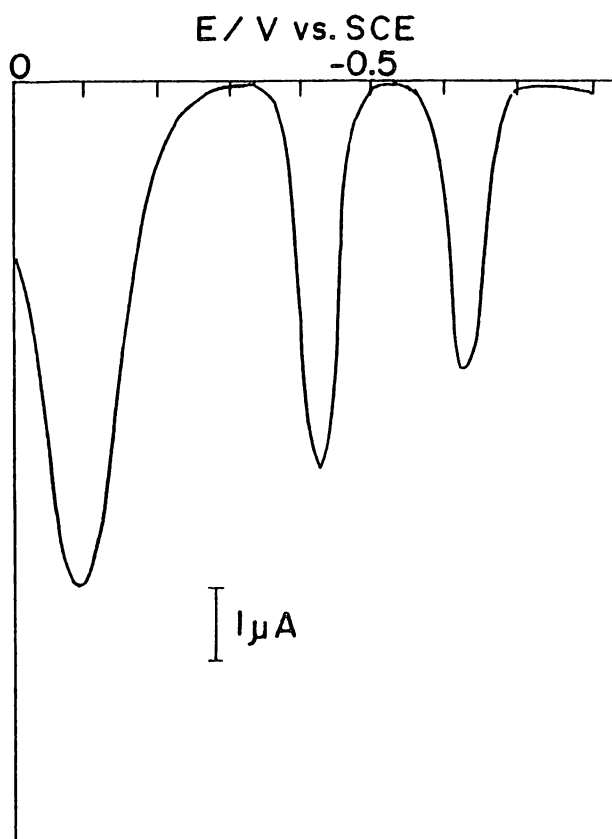


図2 微分パルスポーラログラフィーによる銅イオン、鉛イオン、カドミウムイオンのアノード strippingボルタモグラム。  $10^{-7}$ M  $\text{Cu}^{2+} + 10^{-7}$ M  $\text{Pb}^{2+} + 10^{-7}$ M  $\text{Cd}^{2+} + 0.05$ M HCl。 濃縮時間：5 min, 濃縮電位：-0.8V。

用塩酸が一番優れていたもので、支持電解質としてはこれを用いることにした。その濃度は0.05M が適当であった。塩酸を支持電解質として用い、銅、鉛、カドミウムが三つ共存する場合のアノード strippingボルタモグラムの例を図2に示す。三元素同時に定量することが可能なことは明らかである。以下種々の測定条件を変化させて、それらの最適条件を求めた。

濃縮電位を検討した結果、あまり負電位では、水素ガスが発生してそれが吊下水銀滴電極内に溜まり、測定を妨害する。そのため-0.8Vを最適濃縮電位とした。

濃縮時間を0から10分まで増加させると、ピーク電流は、5分までは直線的に増加するが、5分を過ぎると直線性が悪くなり、濃縮時間を長くしてもそれ程の効果が上がらない。そのために5分を最適濃縮時間とした。

微分パルスポーラログラフの最適測定条件は、電位掃引速度2mV/s、パルス電圧50mV、繰り返し測定時間0.5sであった。

以上の最適条件（支持電解質0.05M HCl、濃縮電位-0.8V、濃縮時間5分、電位掃引速度2mV/s、パルス電圧50mV、繰り返し測定時間0.5s）で検量線を作ると、銅、鉛、カドミウムともに $5 \times 10^{-9}$ Mから $10^{-7}$ Mまで直線であった。 $5 \times 10^{-8}$ M Pb<sup>2+</sup>、 $5 \times 10^{-8}$ M Cd<sup>2+</sup>溶液における測定値の相対標準偏差は、4.74%、3.35%、2.88%であった。検出限界は銅は $5 \times 10^{-10}$ M、鉛は $1.5 \times 10^{-9}$ M、カドミウムは $5 \times 10^{-10}$ Mであった。このままでも河川水の分析は不可能ではないが、予想される河川水中の存在量は、検出限界に近いので、信頼性も含めて、エクスパピールによる濃縮の併用を検討することにした。

### 3-2 エクスパピールによる金属イオンの濃縮

エクスパピールは、ろ紙状のイオン交換樹脂である。これをディレクション通り前処理をした後、次のような実験によりその効果を確認した。試料A ( $10^{-8}$ M Cu<sup>2+</sup>、 $10^{-8}$ M Pb<sup>2+</sup>、 $10^{-8}$ M Cd<sup>2+</sup>を含む)の溶液を500mlを作りエクスパピールで濃縮して、溶離液の最後の体積を50mlにする。そして、ストリッピング分析を行った。エクスパピールにより10倍に濃縮された試料Aと、試料B ( $10^{-7}$ M Cu<sup>2+</sup>、 $10^{-7}$ M Pb<sup>2+</sup>、 $10^{-7}$ M Cd<sup>2+</sup>を含む)とを比較した結果、両者のピーク波高は3元素ともほぼ等しく、エクスパピールによる前濃縮が可能であることが明らかである。

### 3-3 アノディックストリッピングボルタンメトリーによる河川水中の銅、鉛、カドミウムの分析

今まで行ってきた検討により、金属イオンのアノディックストリッピング分析を直接またはエクスパピールによる金属イオンの濃縮後、 $10^{-9}$ M程度の金属イオンの定量分析法が確立され、多元素同時定量ができることが明らかになった。河川水を採取する地点は、実験のところで述べたように5ヶ所を選定した。またこの5ヶ所は乱流により代表的濃度値を得ることのできないような合流地点を避けて決定した。河川水は分析する前にミリポアフィルター(0.45μm)でろ過した。試料水をエクスパピールで10倍に濃縮した後、窒素通気後、溶液をかくはんしながら濃縮し、ストリッピングボルタモグラムを測定した。

表1. 河川水中の銅、鉛、カドミウムの分析結果

	Cu	Pb	Cd
鏡川朝倉堰	2.6ppb ( $4.1 \times 10^{-8}$ M)	1.3ppb ( $0.6 \times 10^{-8}$ M)	—
大節川上流 左の谷	2.2ppb ( $3.5 \times 10^{-8}$ M)	2.6ppb ( $1.3 \times 10^{-8}$ M)	—
大節川上流 右の谷	1.7ppb ( $2.6 \times 10^{-8}$ M)	1.8ppb ( $0.9 \times 10^{-8}$ M)	—
大節川下流	1.2ppb ( $1.9 \times 10^{-8}$ M)	1.7ppb ( $0.8 \times 10^{-8}$ M)	—
江ノ口川 上流	4.7ppb ( $7.5 \times 10^{-8}$ M)	1.2ppb ( $0.6 \times 10^{-8}$ M)	—

鏡川朝倉堰の水を直接定量により分析すると、銅は1.65ppb という結果が、相対標準偏差8.00% で居られたが、鉛はごく少量で定量しにくく、カドミウムは検出できなかった。そのためエキスパールの濃縮を併用した結果を表1に示す。これらの値は高知県内の河川水の分析結果<sup>6)</sup>と比較して妥当な値であると考えられ、本法が有用であることは明らかである。

### 3-4 吸着ストリッピングボルタンメトリーの基礎的検討

ニッケル-2,2'-ビピリジンの吸着を利用するニッケルの吸着ストリッピングボルタンメトリー<sup>3-5)</sup>について、微分パルスポーラログラフを用いて実験条件を検討した。支持電解質、2,2'-ビピリジンの濃度、吸着濃縮時間、吸着濃縮電位、微分パルスポーラログラフ測定条件を検討した結

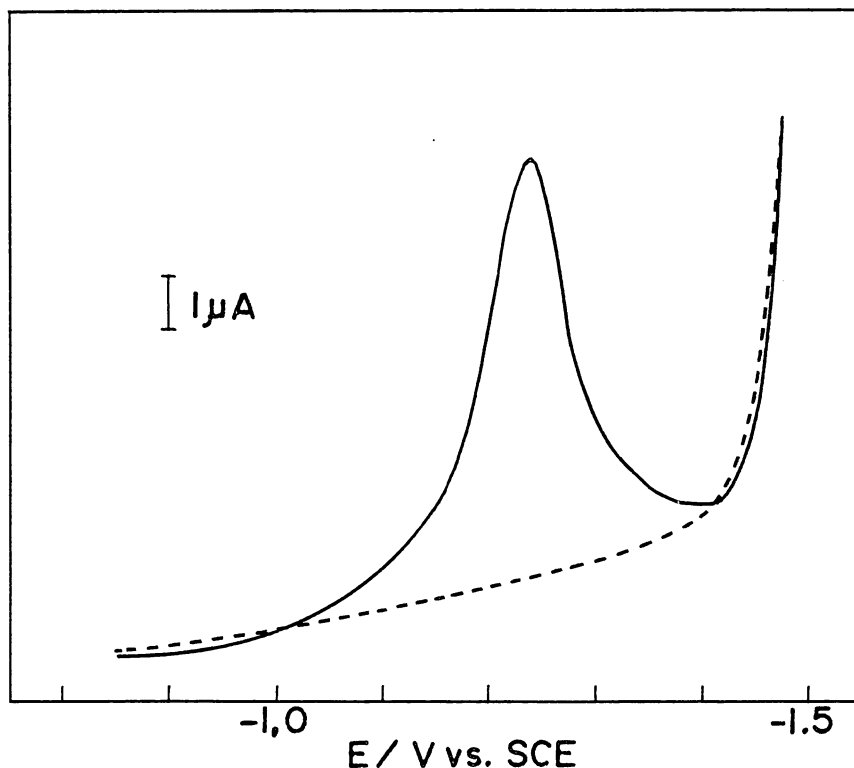


図3 ニッケルの吸着ストリッピングボルタモグラム。  $5 \times 10^{-8} \text{M Ni}^{2+} + 10^{-4} \text{M bpy} + 0.05 \text{M KCl} + 0.01 \text{M KOH}$ 。濃縮時間：10 min，濃縮電位：-0.75 V。

果、支持電解質と2,2'-ビピリジン (bpy) の濃度は0.05M KCl+0.01M KOH+0.1mM bpy, 前濃縮は-0.75Vで10分間が適当であることがわかった。また電位掃引速度2 mV/s, パルス電圧50mV, 繰り返し測定時間が0.5sが適当であることが分かった。図3に吸着ストリッピングボルタモグラムの例を示す。

以上の最適条件により検量線を作成すると、 $10^{-7} \text{M}$ 程度まで原点を通る直線であり、検出限界は $5 \times 10^{-9} \text{M}$ であった。相対標準偏差は $5 \times 10^{-8} \text{M Ni}$ で5.5%であった。

## 3.5 吸着ストリッピングボルタンメトリーによる河川水中のニッケルの定量

河川水の分析は、試料水をミリポアフィルター (0.45  $\mu\text{m}$ ) で濾過後、メスフラスコに支持電解質と bpy を加えて溶液を調製、30分間窒素通気後、かき混ぜ機でかき混ぜながら、 $-0.75\text{V}$  で10分間濃縮後30秒の休止期間をとり、微分パルスポーラログラムに測定した。河川水の分析結果を表2に示す。鏡川よりもその支流の大節川での値がかなり高いのは、大節川の流域に Ni を多量に含む蛇紋岩地帯がある<sup>7)</sup>ためであると考えられる。以上前処理を行わず、短時間で良好な分析を行うことができることが明らかになった。

## 4 まとめ

アノディックストリッピングボルタンメトリーでは、エクスパニールでの濃縮後、河川水中の銅と鉛は定量することができたが、カドミウムは検出できなかった。吸着ストリッピングボルタンメトリーでは、前濃縮なしに河川水中のニッケルを定量することができた。蛇紋岩を流域にもつ大節川のニッケルの存在量が多いことが明らかになった。

表2. 河川水中のニッケルの分析結果

実験番号	鏡川朝倉堰	大節川下流
1	1.8ppb ( $3.8 \times 10^{-8}\text{M}$ )	4.4ppb ( $7.6 \times 10^{-8}\text{M}$ )
2	1.8ppb ( $3.8 \times 10^{-8}\text{M}$ )	4.4ppb ( $7.6 \times 10^{-8}\text{M}$ )
3	1.9ppb ( $3.2 \times 10^{-8}\text{M}$ )	4.5ppb ( $7.8 \times 10^{-8}\text{M}$ )
4	2.0ppb ( $3.5 \times 10^{-8}\text{M}$ )	4.8ppb ( $8.2 \times 10^{-8}\text{M}$ )
5	2.1ppb ( $3.5 \times 10^{-8}\text{M}$ )	4.8ppb ( $8.2 \times 10^{-8}\text{M}$ )
平均	1.9ppb ( $3.3 \times 10^{-8}\text{M}$ )	4.6ppb ( $7.9 \times 10^{-8}\text{M}$ )

## 謝 辞

採水方法、採水地点の選択等で、高知大学理学部の今井嘉彦教授にご指導をお願いした。ここに感謝の意を表します。

## 引用文献

- 1) F. Vydra, K. Stulik and E. Jálková, 1976. "Electrochemical Stripping Analysis", Halsted Press, New York.
- 2) H. Sawamoto, 1980. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 113 : 301.
- 3) H. Sawamoto, 1983. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 147 : 279.
- 4) 沢本博道, 1983. 日化会誌, 1035.
- 5) H. Sawamoto, 1985. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 186 : 257.
- 6) 今井嘉彦, 北條正司, 1987. 高知大学黒潮研究所所報 特別号, 61.
- 7) 今井嘉彦, 森本倫代, 梅原淳子, 1976. 高知大学教育学部研究報告, 第3部, 28 : 7.