
クーロポテンシオグラフによる海水中トレース金属の自動計測に関する研究

Studies on the automatic analysis of trace metals in sea water by the coulopotentiometric method

代表研究者	東京大学海洋研究所教授 Prof., Oceanographic Res. Inst., Univ. of Tokyo Yoshio HORIBE	堀部純男
協同研究者	京都大学理学部助手 Instructor, Faculty of Sci., Kyoto Univ. Satoshi OKAZAKI	岡崎敏
	京都大学理学部助手 Instructor, Faculty of Sci., Kyoto Univ. Eiichiro NAKAYAMA	中山英一郎
	京都大学教養部助教授 Assoc. Prof., College of Liberal Arts, Kyoto Univ. Toshitaka HORI	堀智孝
	京都大学理学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Sci., Kyoto Univ. Tooru KUWAMOTO	桑本融
	東京大学海洋研究所助教授 Assoc. Prof., Oceanographic Res. Inst., Univ. of Tokyo Yoshiyuki NOZAKI	野崎義行
	広島大学総合科学部教授 Prof., Faculty of Integrated Arts and Sci., Hiroshima Univ. Hiroyuki TSUBOTA	坪田博行

An automatic coulopotentiometric analyser system has been developed for the purpose to explore and clarify the chemical behavior of trace metals in the ocean, by means of the analysis of their concentration levels, chemical species and distributions. It was confirmed that the newly developed analyser equipped in a light van has a great advantage of being an absolute method of analysis and is suitable for the field survey of trace copper and lead at sub-ppb levels in sea water. Furthermore the method may be used in an unmanned system.

The surface waters in or off shore Shirahama were analyzed with or without pretreatment by acids. The amounts of copper and lead determined depended upon the pH of the pretreatment. This effect of pH seemed to be attributable to the distribution of the chemical species of these metals. The analytical results obtained by this method were compared with those obtained by an atomic absorption spectrometry.

研究目的

人間活動によって環境に放出される重金属元素は、地球上を循環する重金属類と同様に、河川や大気を通して海洋に流入する。これらの大部分は沿岸域で海底に沈降し、海底堆積物となるが、ある種のもは再び化学反応によって海水中に溶出する。これら重金属元素の海洋中での挙動を明らかにし、環境中に放出される重金属元素の行方を知るためには、海洋中における重金属元素の分布と時間的変化を把握することが必要であって、多くの研究者によって正確な分析法の研究や分布の観測・測定が行なわれている。しかし対象となっている重金属の濃度が著しく小さいことや、海洋中における存在状態が明確でないなどの理由で、正確な分布とその時間的変化が明らかにされている例は少ない。

本研究の協同研究者らによって開発されたクロポテンシオグラフ法は、海水中のトレース量の重金属元素の定量を複雑な化学的分離操作を行わずに連続的に絶対定量できるという特長を持っている。本研究はこのクロポテンシオグラフ法を用いて、鉛、銅など環境化学的に重要な金属元素を連続的に定量するための全自動計測システムを開発し、観測地点における連続自動測定あるいは観測船上における連続測定を行ない、海水中の重金属元素の正確な分布とその時間変化を明らかにすることを目的としている。

研究経過

クロポテンシオグラフ法については、すでに基礎的な試験研究の段階を終え、トレース量銅、鉛についても研究室レベルでの定量法は一応確立されていた。しかし本研究の目的とする海水試料の現地における自動計測装置の開発に際しては、本研究において検討を要するいくつかの問題点があった。第1年度はケーススタディ的実験をもとにして、問題点の把握とその解決について検討したうえで、自動車積載型自動計測装置の設計を行なうとともに、新たに開発を必要とする部分から設計製作を開始した。第2年度にはコンピュータシステムの開発を中心に行ない、本自動計測装置の一応の完成をみた。第3年度は本システムの最

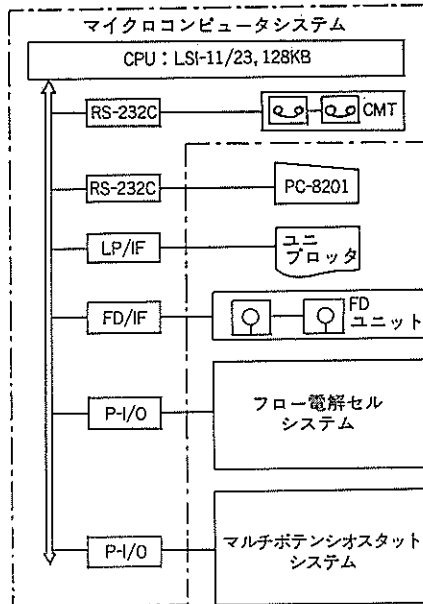


図 1. クロポテンシオグラフ機器構成図

終的改良を行なうとともに、海水試料の分析を行ない、同時に原子吸光分析法とのクロスチェックを行なった。また、陽極溶出法を用いて鉛イオンの還元電位に及ぼす有機、無機錯形成剤の影響およびその pH による変化について検討を行ない、定量最適条件の考察を行なうとともに海水中における鉛イオンの存在状態について考察を行なった。

研究成果

1. 自動車積載型高感度クロポテンシオグラフの開発

海水中のトレース量重金属元素の自動計測のためには従来の研究用クロポテンシオグラフをさらに高感度、高速化する必要があった。そこで本計測システムの開発を図1のシステム構成図に従って、(1) フロー電解セル部 (2) 電気化学計測部 (マルチポテンシオスタットシステム) および (3) コンピュータ制御部に分けて、それぞれプロジェクトごとに検討の上、新しいフィールドワーク用自動計測システムの開発を行なった。

1.1 フロー電解セルシステム

フロークロメトリー検出において、電解が100%の電流効率で迅速に遂行する条件下では、

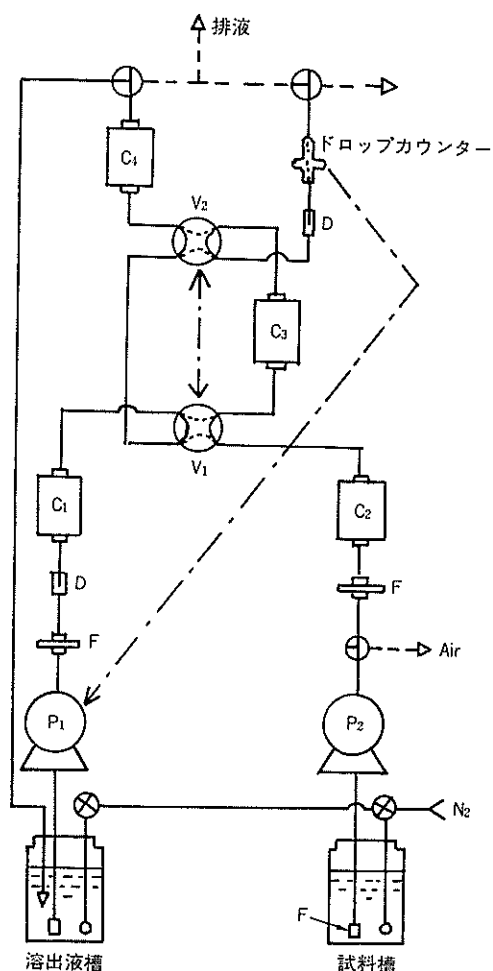


図 2. フロー電解セルシステム系統図

C₁: 溶出液精製セル, C₂: 分離セル, C₃: 濃縮セル, C₄: 検出セル, P₁: 自動流量制御式定量ポンプ, P₂: 定量ポンプ, V₁, V₂: 2連4方流路切換バルブ, D: エアーダンパー, F: フィルター

電解電流 i (A) は式 (1) で表される。

$$i = 1.608 n \cdot f \cdot C \quad (1)$$

ここで n は電解に参与する電子数, f は流速 (ml/min), C は金属イオン濃度 ($M = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) である。したがって原理的には溶出液の流速を大きくすると検出感度は向上することになるが、溶出液量も多くなるため陽極溶出速度が遅いと、金属イオン濃度の低下が生じる。そのためポテンシャルステップ陽極溶出法や、高速電位走査溶出法による検出感度の向上について検討した。

一方、本法がクーロメトリーによる絶対定量法であるため、定量感度および精度は溶出曲線のピーク面積の測定精度に大きく依存する。すなわち、検出器に流れるベースカレントをできるだけ小さくし、安定に保つことが重要課題となる。検出器におけるベースカレント変動の要因としては、特に酸性溶出液の場合に生じやすい電極表面での水素発生その他、濃縮セルでの電位走査の影響として溶出液中の溶存酸素レベルの変動などが挙げられる。このような問題点を解決するために、図2のフローチャートに示す高感度フロー電解セルシステムを採用した。主な改良点は、酢酸-酢酸ナトリウム (pH 5.4) 専用溶出液を使用し、検出セル (C₄) には常時この溶出液が流れているように、2連四方流路切換バルブ (V_{1,2}) を操作してベースカレントを安定させた。また、溶出液をあらかじめ溶出液電解精製用セル (C₁) を通して重金属不純物とともに溶存酸素濃度を減少させることによりベースカレント値を低くした。フローラインで使用する接液部の材質には、白金、炭素電極を除いては、テフロン、ダイフロン、アクリル樹脂およびガラス製を用い、またシステム全体をステンレス製クリーンケースに収納した。

1.1.1 フロー電解セルの改良

フロー電解セルは図3の構成のものを、溶出液精製用 (C₁)、試料中の前放電物質除去用 (C₂)、目的成分濃縮用 (C₃) およびクーロメトリー検出用 (C₄) の計4個を使用した。フロー電解セルの核となる作用電極には多孔質ガラス管 (外径 9 mm × 内径 7 mm × 長さ 20 mm, 孔径 40 Å) の上下にグラッシーカーボン (GC) 管を接続し、その中に球形のグラッシーカーボン粒 (東海カーボン GC 20, 80~200 メッシュ) を充てんして用いた。作用電極の電氣的接点には GC 管の外部に接した白金リード線を用いた。GC 粒を完全球体にしたことで、カラム充てん時の電気抵抗を乾燥時で 1 Ω に規格化できたうえに、液抵抗も減少した結果、電位規制精度が良くなり、また高流速下 (5~10 ml/min) での電解効率が向上し、電解濃縮時間を従来の 1/2~1/3 に短縮できた。検出用セルには基底電流の安定化の目的で炭素織 (維呉

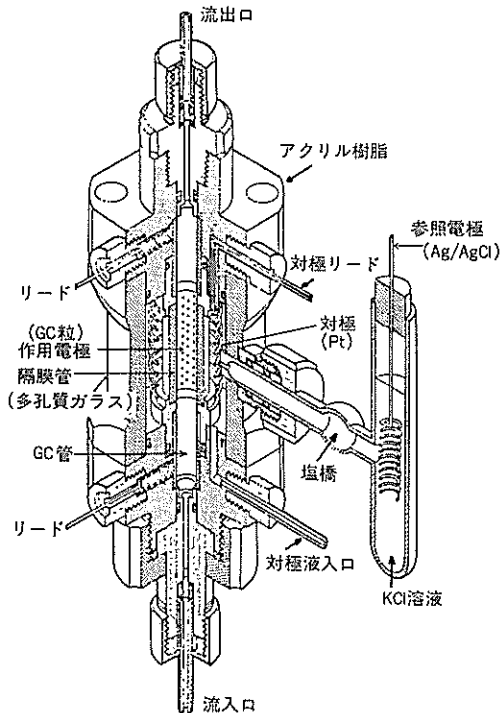


図 3. フロー電解セル断面図

羽化学工業（株）製）を使用した。本フロー電解セル使用時における金属汚染源としては、電極リード線と参照電極に用いている銀が考えられるため、前者には白金線を用い、後者の液絡部には多孔質ガラスチップ付寒天塩橋を用いて内部液の

流出を防止した。

1.1.2 自動流量制御式送液システムの開発

本法が絶対定量法に基礎を置くために、試料採取量をできるだけ正確に計量することが重要であり、そのため図4に示す自動流量制御型定量ポンプを開発した。基本的にはバルブレスピストン式定量ポンプ (FMI, RP-ICSC 型) を採用したが、このポンプは小型軽量のうえ構造も簡単で気泡の影響を受け難く、フィールドでの使用に特に適している。ポンプヘッドの接液部をテフロンとセラミック製に改良し、モータをパルスモータに変更した。流量自動制御の原理は、濃縮カラム (C₃) の流出口に設置した光電式ドロップカウンターで30秒間ごとの滴下数を計測し、その実測値と流速設定値との差をコンパレータで検出して、ポンプのパルスモータの回転数を制御することによりポンプ流量を補正するもので、全く新しい制御方式を開発した。測定結果は図5に示すように、ポンプ始動より3分間以内に±2%の精度で安定した流量が得られた。さらに濃縮期間中の流量を積算して試料採取量の補正をも合わせて行なった。

図4の自動サンプル切換器により、標準試料溶液、ライン洗浄液 (0.1 N HCl) および3~6個の試料溶液の連続供試ができる。試料溶液は、1 l テフロン広口ビンに保存、必要に応じて酸添加などの前処理を行なう。金属イオン標準溶液は精製

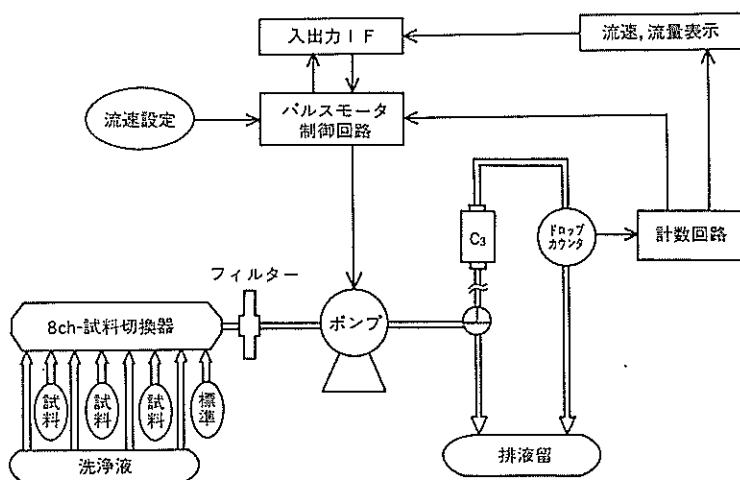


図 4. 自動流量制御送液システム構成図

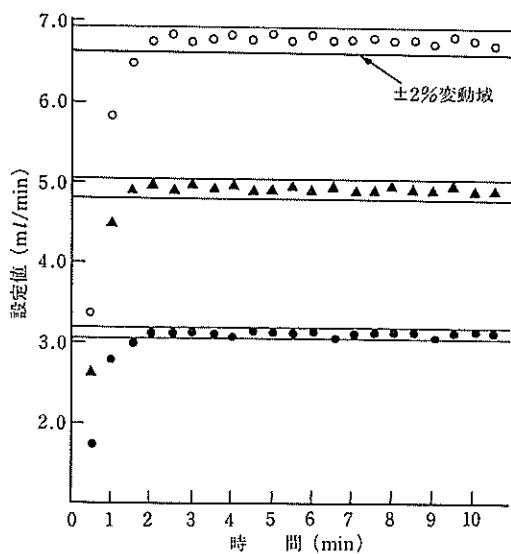


図 5. 流速の時間変動

海水に $5 \times 10^{-9} M$ 金属イオンを添加し、これを $0.1 M$ 酢酸酸性にしてテフロンビンに保存した。溶出液は $0.1 M$ 酢酸+ $0.4 M$ 酢酸ナトリウム溶液を $5 l$ ポリエチレンタンクに保存した。各溶液は窒素ガスを洗浄ビンを通した後プラスチック製ボールフィルターの先端よりパージして除酸素を行なった。また、個々のタンク中に投込式テフロンフィルターを備えて汜過を行なった。用いた試薬はすべて最上級市販品を特別に精製し、またミリポア超純水を用いた。

1.2 マルチポテンシオスタットシステム

オンライン電気化学計測用に新しく開発した 4 連ポテンシオスタットシステム (東方技研 (株) 製 2090 型) は図 6 の構成図に従って設計され、全システムが小型筐体に収納されている。独立した 4 台のポテンシオスタットは 4 個のフロー電解セル (C_{1-4}) の各機能に対応してそれぞれの電極電位をプログラムコントロールする。たとえば、検出セル (C_4) 用のポテンシオスタット (P_4) は、 I/V コンバータ、ベースカレントサプレッサー、ノイズフィルターおよび電解電流表示用デジタルパネルメータなどを備え、これはまた積分形 A/D コンバータとして機能する。

1.3 マイクロコンピュータシステム

フィールドでのデータロガーシステムとして、

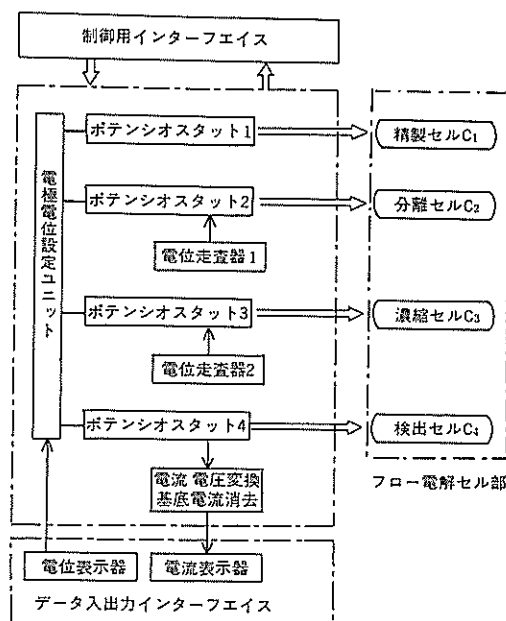


図 6. マルチポテンシオスタットシステム構成図

LSI-11/23, TU-58 デジタルカセットテープ ($256 KB \times 2$ 台) および各種インターフェイス類を JIS 規格筐体に収納 (図 1 の破線内) した小型軽量分析データ処理システム (大阪コア (株) 製 APD-C 型) を新しく開発した。本システムは性能的にはミニコンピュータに匹敵するもので、研究室レベルではフロッピーディスク (DSD 470 型, $IMB \times 2$ 台) ベースで稼動し、大型計算機によるデータ解析、さらに大学間ネットワークを通して、他大学へのデータ転送などが容易である。端末機として NEC PC-8201 ハンドヘルドコンピュータを使用、また溶出曲線の記録やレポート作成にプロッタープリンタ (日本電子科学 (株) 製 UP-250 型) を使用した。なお、プログラム言語には FORTRAN IV を採用した。

1.4 計測器積載用自動車

バン型自動車 (ニッサンキャラバンハイルーフ) の荷台にレール移動式除震台 ($600 mm \times 1150 mm \times 280 mm$) を設置してこれに計測器を固定した。通常の走行の場合には、機器を設置した状態で移動した。現地での測定時には、荷台後部開口部まで移動させて固定し、車外からの操作を容易にした。(図 7 参照)

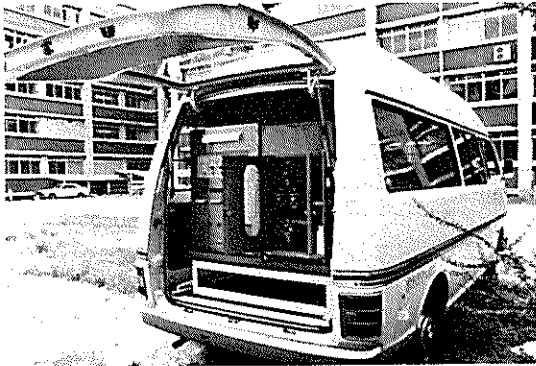


図 7. 車載型自動計測システム外観

2. クーロポテンシオグラフィによる金属イオンの定量に関する基礎検討

2.1 グラッシーカーボン・フロースルー電極の使用可能電位範囲と各種金属イオンの酸化還元電位の測定

図 8 は各種基礎液中における GC 粒電極の使用可能電位範囲 (—) および各種金属イオンの還元半波電位 (↑) と酸化溶出ピーク電位 (↓) を示している。

表 1. 鉛標準溶液の分析結果

試料: $5.0 \times 10^{-8} M Pb^{2+}$, $0.1 M$ 酢酸 + $0.7 M NaCl$,
 溶出液: $0.1 M$ 酢酸 + $0.7 M NaCl$

シリーズ番号	試料数	鉛量 ($10^{-8} M$)		分離セル電位 (V vs. SSE)
		Mean	σ	
1	12	6.9 ₈	0.2 ₇	-0.45
2	25	4.9 ₇	0.2 ₂	-0.85
3	24	5.0 ₇	0.2 ₁	-0.85
4	11	5.0 ₈	0.1 ₈	-0.85
2~4	60	5.0 ₃ ^{a)}	0.2 ₁ ^{a)}	-0.85

a) 合計 60 回の測定値の平均値

2.2 トレース量鉛標準試料の分析における定量精度と確度

$0.1 M$ 酢酸- $0.7 M$ 塩化ナトリウム基礎液中における $5.0 \times 10^{-8} M$ 鉛標準試料のオンライン分析において、4 回の分析シリーズの定量結果を表 1 に示す。シリーズ 2~4 における合計 60 回の定量結果の平均値として $5.0_3 \times 10^{-8} M$ (相対標準偏差 5%) が得られた。特に定量確度の高いことは、トレース分析における絶対定量法の優位性を示唆す

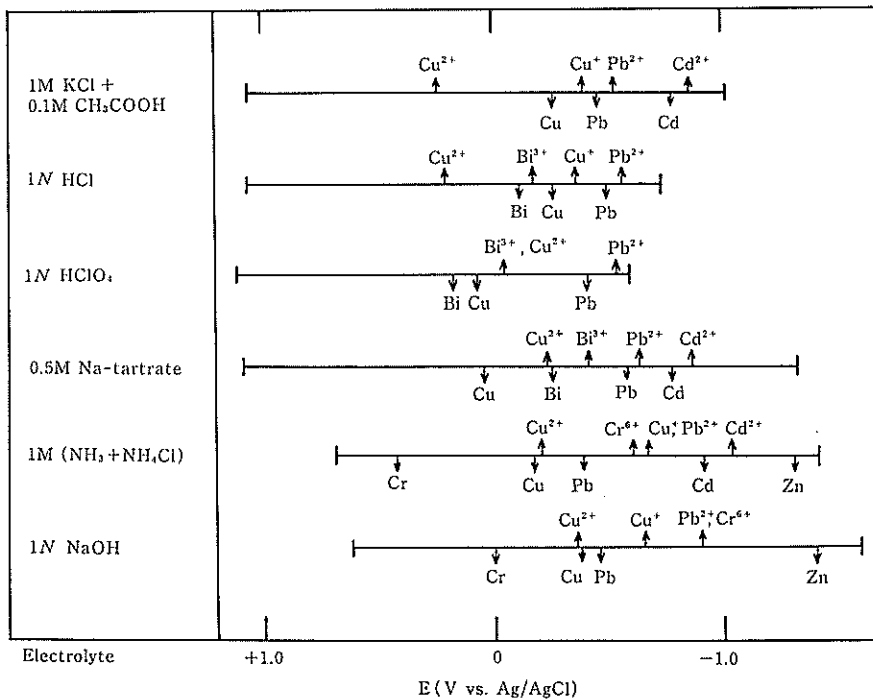


図 8. 金属イオンの還元半波電位 (↑) と溶出ピーク電位 (↓)

表 2. 鉛の定量における共存銅の影響
試料: $6.0 \times 10^{-8} M$, $0.1 M$ 酢酸 + $0.7 M$ NaCl

銅共存量 ($10^{-8} M$)	鉛定量値 ($10^{-8} M$)	
	Mean ^{a)}	σ
0	6.0 ₂	0.4 ₁
5.0	5.9 ₄	0.1 ₀
15.0	5.9 ₀	0.2 ₇
50.0	5.1 ₇	0.2 ₁

^{a)} 5 回の測定値の平均値

るものといえる。シリーズ 1 と他の 3 回との分析値の比較により分離セル (C_2) の効果が明らかである。すなわち、後者ではセル 2 の電位を $-0.85 V$ vs. Ag/AgCl (SSE) に規制することにより、基礎液中の不純物としての鉛が完全に除去されていることがわかる。

2.2 トレース量鉛の定量における共存銅の妨害除去

同基礎液中における $10^{-4} M$ 銅 (I) イオンおよび鉛 (II) イオンの還元半波電位は、それぞれ $-0.32 V$ と $-0.55 V$ vs. SSE であり、同様に $10^{-8} M$ の銅および鉛の酸化溶出ピーク電位はそれぞれ $-0.26 V$ および $-0.54 V$ vs. SSE である。したがって両者が同レベルで共存するような場合には十分同時定量が可能であるが、銅イオン濃度が高くなると負誤差を生じる傾向がある。本法ではこのような場合に、分離セル (C_2) により前放電物質である銅イオンを電解除去した上で鉛イオンの定量を行なうことができる。表 2 は分離セルの電位を $-0.45 V$ vs. SSE に保ち、銅の分離除去を行なった後定量した結果を示す。銅イオン濃度が $5 \times 10^{-7} M$ 以上になると銅の電析量が過剰となり負誤差を与えるが、海水濃度レベルでは銅イオンの共存は妨害しないことがわかった。

2.3 海水中のトレース量銅、鉛のクーロポテンシオグラム

和歌山県白浜沖海水を採水後ただちに逕過して $0.1 M$ 酢酸酸性にした試料の分析結果を図 9 に示す。同図で (A) は銅、鉛を同時分析した場合の溶出クーロポテンシオグラムと濃縮セル (C_3) の電極電位変化を示している。(B) は銅を分離除去した後の鉛の溶出曲線を示している。分析結果は

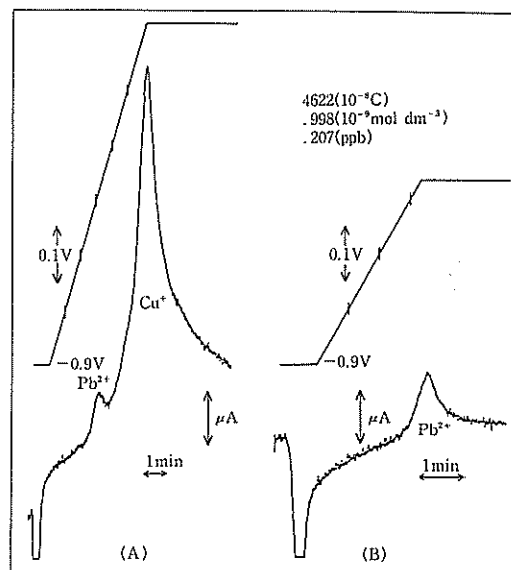


図 9. 海水中の銅、鉛の溶出曲線
(A) 銅、鉛の同時測定、(B) 銅を分離後鉛を測定

上段より鉛のピーク面積値に対応する電気量 ($46.2 \mu C$) および鉛量をモル濃度 ($1.0 \times 10^{-9} M$) と ppb (0.21 ppb) 単位の順に記録している。

2.4 海水における逕過可能な銅および鉛の存在量と試料酸処理との関係

海洋におけるトレース量金属の化学的挙動を明らかにするためには、全溶存量だけでなく各化学種の存在量を区別して定量することが重要である。一般にこのような状態分析のためには何らかの前処理が必要となるが、本法では自動分析、また汚染防止の立場からできる限り簡便な前処理が望ましい。そこでまず海水中の銅、鉛の自動分析における定量値に対する試料の酸処理の影響について検討した。その結果、図 10 に見られるように銅、鉛ともに酸性で処理した試料ほど逕過可能な量が増加することがわかった。すなわち、鉛では 0.3 ppb 相当の酢酸可溶性鉛、 0.5 ppb 相当の塩酸可溶性鉛がそれぞれ別々に存在することを示している。海水をそのまま逕過した場合の定量値 0.2 ppb は、Nürnberg らが陽極溶出ポルタンメトリー法 (ASV) により測定した、 $0.45 \mu m$ のフィルターで逕過後 pH 2 の塩酸酸性で定量した海

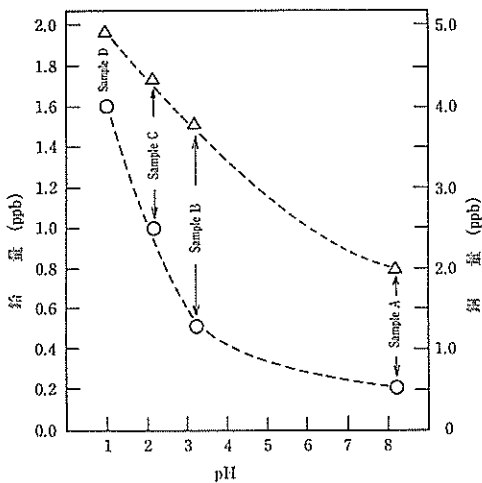


図 10. 海水中の銅，鉛の定量値と酸処理との関係
 ○：鉛，△：銅
 Sample A: pH 8.2, 酸添加せずに濾過
 Sample B: pH 3.2, 酢酸酸性で濾過
 Sample C: pH 2.0, 塩酸酸性で濾過
 Sample D: pH 1.0, 塩酸酸性で濾過

水中の鉛量とほぼ対応している。pH 1 の塩酸酸性では全量の銅，鉛が検出されていると考えられる。

3. 海水試料による原子吸光分析法とのクロスチェック

和歌山県田辺湾周辺および瀬戸沖 3 km で採水した海水試料について，前処理条件を同一にしたうえで，チタン酸共同沈殿濃縮-原子吸光分析法(図 11 操作法参照)による結果とのクロスチェックを行なった。その結果，表 3 にみられるように，瀬戸沖海水については銅，鉛ともに両法の結果はよく一致したが，湾内海水については大きな差異が見られる場合があった。後者のように汚染域での海水試料については共存有機物質や塩分濃度などの影響が両方で異なるためと考えられる。特に赤潮発生が見られる古賀浦試料では，異常な溶出曲線を示し定量ができなかった。内湾での重金属量が比較的低いのは，今回の採水が台風による大雨の直後であり，多量の懸濁質による浄化作用とも考えられる。

分析法による定量値の比較検討を行なう場合には，測定条件以外にも方法論の違いによる化学情

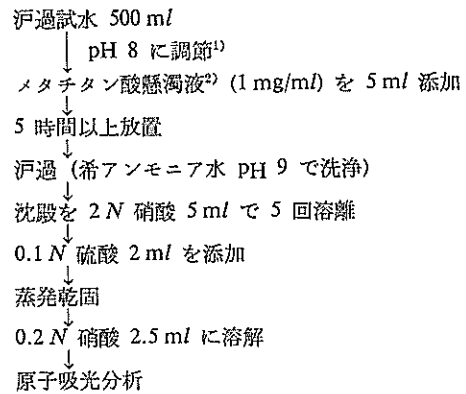


図 11. チタン酸共同沈殿法操作図

注 1) 通常は海水そのままの pH

注 2) 塩化チタン(IV)水溶液を pH 1 にし，オルトチタン酸を沈殿させる。数時間煮沸後 3 N 硝酸で 3 回，さらに蒸留水で 3 回逆洗洗浄する。アンモニア水で中和し，pH 7 とする。

表 3. 本法と原子吸光分析法による海水試料の相互検定

	鉛 ($10^{-9} M$)		銅 ($10^{-8} M$)	
	本法	原子吸光法	本法	原子吸光法
瀬戸沖 3 km	1.5	1.6	1.4	1.3
湾口	1.3	—	1.2	0.90
湾中央 ^{a)}	—	1.4	0.19	0.80
島島 ^{a)}	0.31	0.44	0.23	0.75
古賀浦 ^{a)}	—	0.41	—	0.94
文里港 ^{b)}	2.1	2.1	8.3	3.6

^{a)} 赤潮発生，^{b)} Salinity 10‰

報の質的あるいは量的な差異についても議論する必要がある。

4. 懸濁質中の重金属量と試料の酸処理の影響
 表 4 は瀬戸沖および文里港海水について，試料を pH 1 の塩酸で処理した場合の影響について， $0.4 \mu m$ ナクロポアメンブランフィルターで濾過した海水とフィルター上の残渣を濃縮後フレームレス原子吸光法により分析した結果を示している。懸濁質については試料量がきわめて少なく，本法とのクロスチェックは出来なかった。銅，鉛ともに濾過海水中量と懸濁質中の量との間には良い対応関係がみられる。

図 12 は懸濁質中のこれら元素量の分布曲線を示したもので，酸処理による濾過可能な金属量が

表 4. 汚過時における酸処理の効果

試料	処理	鉛 ($\times 10^{-9} M$)	銅 ($\times 10^{-8} M$)
瀬戸沖海水	A	1.37	1.28
	B	1.64	1.33
	B-A	0.27	0.05
同上懸濁質	A	0.3	0.14
	B	0.03	0.02
	A-B	0.27	0.12
文理港海水	A	0.3	2.7
	B	2.1	3.6
	B-A	1.8	0.9
同上懸濁質	A	2.0	1.3
	B	0.3	0.4
	A-B	1.7	0.9

A: そのまま汚過, B: HCl 添加後 (pH 1) 汚過

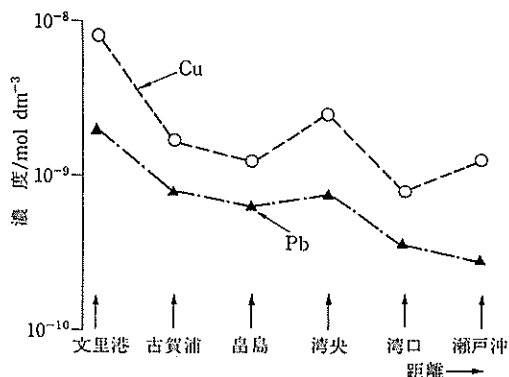


図 12. 懸濁質中の銅, 鉛量の分布図

内湾ほど増加し、懸濁質中に多く取り込まれていることがわかる。

5. 海水中のトレース量鉛の錯形成に関する考察

5.1 疑似ポーラログラムによる還元半波電位の測定と pH の影響

海水中のトレース量金属元素の化学的挙動はその溶存状態にも大きく依存するため、従来のような全溶存量の定量だけでなく、各化学種に対応した存在量を区別して定量することが必要である。そこでこれら金属元素の pH による溶存種の変化についての知見を得るべく、トレースレベルでの鉛イオンの還元半波電位に及ぼす各種錯形成アニオンや有機リガンドの影響、およびその pH 依存性について検討した。

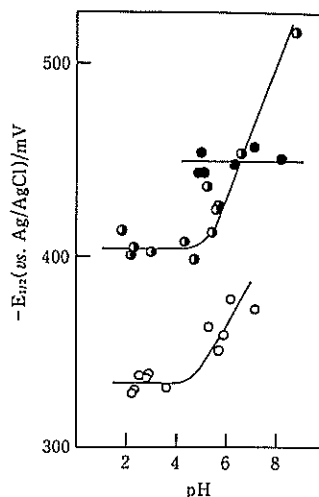


図 13. モデル支持電解質中の鉛イオンの半波電位と pH の影響

○: NaClO_4 , ○●: NaCl , ●: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ 鉛イオン濃度: $5 \times 10^{-8} M$, イオン強度 0.7

トレースレベルでの金属イオンの半波電位を測定する方法として吊下水銀滴電極 (HMDE) を用いる陽極溶出ディファレンシャルパルス法により疑似ポーラログラム (pseudo-polarogram) を作成し、その半波電位 ($E_{1/2}$) を求めた。すなわち通常の ASV 法のように、まず HMDE の電位をある前電解電位に設定して試料溶液をかくはんしながら 5 分間電解する。次に電極電位を正側に掃引 (5 mV/s) してディファレンシャルパルスモード ($\Delta E = 50 \text{ mV}$ $\tau = 0.5 \text{ s}$) で溶出ピーク電流を記録する。この前電解電位を $5 \sim 20 \text{ mV}$ ずつ変化させて順次測定を繰り返す。その結果得られた各溶出ピーク電流値を前電解電位に対してプロットすると通常の直流ポーラログラムに対応した疑似ポーラログラムが得られ、作図により半波電位を求める。図 13 は各種支持電解質溶液 (イオン強度 0.7) 中における $5 \times 10^{-8} M$ の鉛イオンの半波電位の pH 依存性を示している。過塩素酸イオン支持塩中での pH による半波電位の負電位移行は、鉛フリーイオンから水酸化錯体生成への過程を示していると考えられる。一方、塩化物イオン支持塩中での $E_{1/2}$ は、pH 5 近傍まではほぼ一定であ

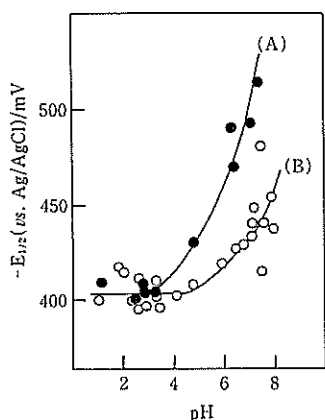


図 14. 海水中の鉛イオンの半波電位と pH および有機リガンドの影響
○: 海水, ●: 海水+ $5 \times 10^{-5} M$ NTA
鉛イオン濃度: $5 \times 10^{-8} M$

り、このような pH 領域では塩化物錯体が優先することを示している。しかし、pH がさらに高くなると同様に大きく負電位に移行する。酢酸イオン支持塩中での $E_{1/2}$ は、塩化物イオン支持塩中よりもさらに約 50 mV 負電位で一定値を示し、より安定な酢酸錯体を形成していることを示している。この両溶液中における $E_{1/2}$ の差は、鉛の塩化物錯体と酢酸錯体の生成定数から定量的に説明される。重炭酸塩中では、 $E_{1/2}$ はさらに負電位に移行するとともに、非可逆な溶出ピークとなり精密な測定ができなかった。

図 14(A) は、海水中での同濃度鉛イオンの挙動を示している。すなわち、 $E_{1/2}$ は pH 5 付近までは一定値を示し、塩化物イオン支持塩中の値とよく一致する。pH が高くなるにつれて $E_{1/2}$ は負電位に移行するが、その変化は塩化物イオン溶液中よりも小さく、海水中に共存する他のリガンドとの複雑な錯生成を考慮する必要があると思われる。ここで、pH 1 の酸性海水中においても、鉛イオンはフリーイオンとしてではなくて塩化物錯体として還元されることや、0.1 M 酢酸酸性に処理した場合でも、図 13 の酢酸塩単独支持塩中とは異なり、やはり塩化物錯体の還元電位を示すなど興味深い結果が得られた。結局、海水中のトレース量鉛を電解濃縮定量する場合には、pH 4 以下では塩化物錯体の還元電位を基礎に考えれば

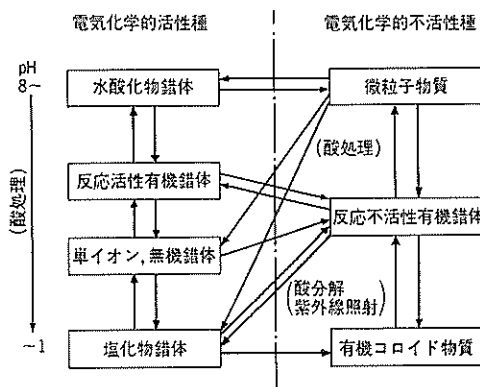


図 15. 海水中トレース鉛の循環と化学的前処理

良いが、中性から弱アルカリ性では水酸化物錯体の生成などを考慮して電解条件を選ぶ必要がある。

図 14(B) は海水中の溶存有機配位子のモデルとして、ニトリロ三酢酸 (NTA) を $5 \times 10^{-5} M$ 共存させた場合の酸処理効果の例を示している。pH 4 付近から錯生成の影響がみられるが、より強い錯形成能をもつエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) の場合には、さらに pH 2 近傍から影響が現われることがわかった。結論として、海水の酸処理の効果を図 15 に示して見ると、0.1 M 塩酸酸性 (pH 1) に処理した場合には、EDTA 類の有機錯体を含むほとんどすべての溶存鉛が、また 0.1 M 酢酸酸性 (pH 3) では、弱い有機錯体とすべての無機錯体が電気化学的に活性な塩化物錯体として定量されるものと考えられる。さらに海水中に存在するフミン酸やフルボ酸のような複雑な構造をもつ有機物の影響については、ASV 法では測定が困難であり今後の課題と考える。

5.2 疑似クーロポテンシオグラムによる還元電位の測定

本計測システムの応用として、陽極溶出クーロメトリー (ASC) によるトレース金属の還元電位を疑似的に求めることができる。まずフロー電解セルの電位を設定した後、鉛標準溶液の一定量を流して電解濃縮する。次に溶出液を流しながら、電析鉛を陽極溶出させて、その際フローセルに流れる電気量を記録する。電極電位を少しずつ変化

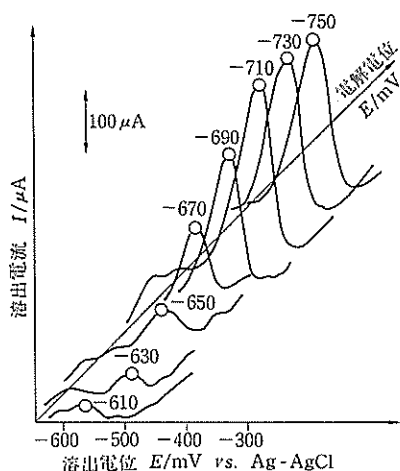


図 16. 鉛イオンの電解電位と陽極溶出ピークとの関係
 電解液: $1 \times 10^{-7} M Pb^{2+}$ in $0.7 M NaCl$ (pH 3.7)
 溶出液: $0.1 M$ 酢酸-酢酸ナトリウム (pH 7.0)

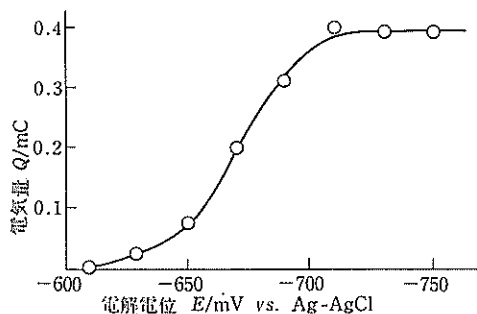


図 17 鉛イオンの疑似クーロポテンシオグラム
 $1 \times 10^{-7} M Pb^{2+}$ in $0.7 M NaCl$ (pH 3.5)

させて同様の測定を繰り返すと図 16 のように電解電位に対する陽極溶出ピークが 3 次的に記録される。この図をもとに図 17 の疑似電解電位-電量曲線 (pseudo-coulopotentiogram) を作成してその還元電位を求めることができる。ASV 法では陽極溶出をも同じ基礎液中で行なうため、陽極過程での可逆度が測定に影響を与える場合がある。これに対して ASC 法では溶出条件を常に最適の一定条件に設定できる特色を持っている。

5.3 海水中の鉛イオンの溶存化学種のシミュレーション

図 18 は人工海水における鉛イオンの溶存化

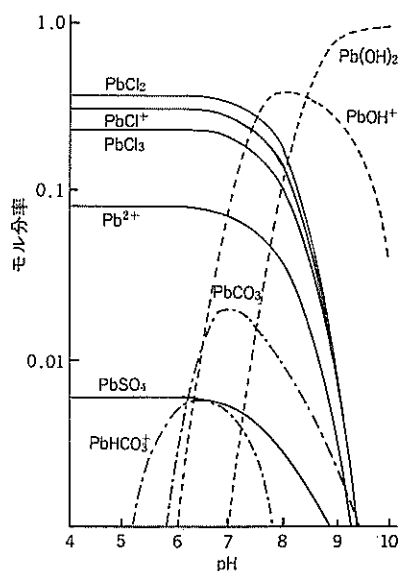


図 18. 人工海水中の鉛の化学種の分布図

学種の計算機によるシミュレーションの結果を示している。pH 8.2 の海水では鉛イオンの化学種としては塩化物錯体が約 10% であり、図 10 の測定結果とはほぼ対応している。しかし、実際にはさらに海水中に微量存在する有機物質の影響なども加わって図 10, 14 に見られるように複雑な挙動を示しているものと考えられる。

おわりに

本研究において開発した高感度クーロポテンシオグラフは、海水中のトレース金属の定量に十分高感度であり、また複雑な前処理や標準試料による検定の必要もなく、フィールドでの自動計測に適している。特にトレース分析における絶対定量法の優位性が実証されたといえる。さらにトレースレベルでの状態分析が可能なことも、海洋中におけるトレース金属の溶存状態の研究において今後大きく貢献していくものと考ええる。

以上のように海水中トレース金属の自動計測システムの完成と海水中トレース金属に関する基礎的研究の面では当初の目的を十分達成できたものと考ええる。しかし一方において、本法のフィールドでの実際的な応用研究が不十分であったことも否めない。この点に関しては海洋化学研究の現状と強い関連があるといえる。すなわち本研究の進

行とほぼ併行して、海水中の極微量金属元素の分析における試料採水器や試料容器からの汚染の問題がクローズアップされ、クリーン採水器やクリーンボトルの開発プロジェクトが発足した。現在のところ、自動計測用に利用できるクリーン採水器は開発されておらずそのため大がかりな観測調査を行なう機会に恵まれなかった。また、観測定点における時間変化の観測についても適当な観測ステーションを得ることができなかった点でフィールドワークのむずかしさを痛感した。今後いろいろな海洋観測チームに参加する機会をとらえ、本法による海洋化学研究を発展させて行きたいと考える。

最後に本研究に助成いただいた日産科学振興財団に対して謝意を表するとともに、同財団のますますのご発展を祈る。

関連発表論文

- 1) 中田隆二, 岡崎 敏, 藤永太一郎: グラッシーカーボン・カラム電極をセンサーとするクロポテンシオグラフィ, 日本化学会誌, 1615 (1980).
- 2) 中田隆二, 今北 毅, 岡崎 敏, 藤永太一郎: アルカリ性溶液中における金属イオンのクロポテンシオグラフィ的挙動, 日本化学会誌, 779 (1982).
- 3) R. Nakata, S. Okazaki, T. Fujinaga: Studies on the Lead Complex Formation in Sea Water by Anodic Stripping Methods, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 2283 (1982).
- 4) R. Nakata, S. Okazaki, T. Hori, T. Fujinaga: Collection of Trace Metals from Sea Water by Column Electrolysis for Neutron Activation- γ -Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 149, 67 (1983).

- 5) E. Nakayama, T. Kimoto, S. Okazaki: Automatic Determination of Iodine Species in Natural Waters by a New Flow-through Electrode System, *Anal. Chem.* Vol. 57, No. 5 (1985) 印刷中
- 6) S. Okazaki, T. Nagaoka, K. Nozaki, R. Nakata, E. Nakayama: Automatic Trace Analyzer System of Sub-ppb Level Metals in Sea-water, *Anal. Chem.*, 投稿準備中.

口答発表論文

- 1) 岡崎 敏: 固体電極の分析化学への応用—自然水中のトレース量重金属の定量と溶存状態, 第26回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会ブレンジウム特別講演 (1980年10月, 福岡).
- 2) 藤永太一郎, 岡崎 敏, 堀 智孝, 中田隆二: クロポテンシオグラフィによる海水中重金属のトレースアナリシス, 第41回分析化学討論会 (1980年6月, 高知).
- 3) 藤永太一郎, 岡崎 敏, 中田隆二: アノードックストリッピング法による海水中重金属の溶存種の検討, 第42回分析化学討論会 (1981年5月, 三ヶ根).
- 4) 中田隆二, 岡崎 敏, 藤永太一郎: ストリッピング分析法による海水中重金属の定量とその溶存状態の検討, 日本分析化学会創立30周年記念大会 (1981年10月, 京都).
- 5) 岡崎 敏, 長岡 勉, 沢 尚志, 藤永太一郎, 中山英一郎, 中田隆二: 陽極溶出フロークロメトリー法による海水中のトレース量重金属の自動モニタリングシステムの開発とその溶存状態の検討, 日本化学会 第47春季年会 (1983年4月, 京都).
- 6) 岡崎 敏: 海水中のトレース量重金属の自動モニタリングシステムの開発とその溶存状態の解析, 海洋化学研究の現状と将来に関するシンポジウム (1983年5月, 東京).