



茨戸湖中の微量銅の分別定量

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2010-07-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 那須, 淑子, 星野, 孝英 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.32150/00004619

茨戸湖中の微量銅の分別定量

那須 淑子・星野 孝英

北海道教育大学札幌校化学教室

Determination of Trace Copper in Lake Barato by Selective Chemical Leaching Technique

Toshiko Nasu and Takahisa Hoshino

Chemical Laboratory, Sapporo Campus
Hokkaido University of Education, Sapporo 002

Abstract

In the experiment, the selective chemical leaching of copper from a water sample was examined. The selective chemical leaching technique was applied to water from Lake Barato. This lake consists of three parts connected by a narrow watercourse. Three rivers flow into the central region of the lake, and the lake water flows to the sea through two channels. Fourteen water samples were collected from 8 sampling stations on the lake.

Partitioning of trace copper of water samples from Lake Barato into four fractions (No-acid treatment, 0.1M HNO₃ soluble, 30% H₂O₂ soluble, HF-HClO₄-HNO₃ soluble) using various acids was determined by spectrophotometric method using polyvinyl chloride membrane containing bathocuproine. The total copper content was found to be in the range of 2.9~10.9 $\mu\text{g}/\ell$ in the 14 samples. Copper was distributed chiefly in 0.1M HNO₃ soluble fraction. Copper leached into 0.1M HNO₃ solution may have been mainly derived from absorption on precipitate and inorganic complexes. The content of copper leached into 30% H₂O₂ solution, may have been mainly derived from organic complexes, was approximately the same in all samples. Little copper was distributed in the two other fractions of no acid treatment and HF-HClO₄-HNO₃ soluble. The no-acid treatment fraction and HF soluble fraction may have been mainly derived from ions and clay minerals, respectively.

1. 緒 言

天然水中の種々の金属元素含有量については多くの報告があるが、元素の全量を求めたものがほとんどである。しかし金属元素はいろいろな形態で溶存していると推定され、その存在状態を明らかにすることは地球化学的見地からも興味のあるところであり、また水質汚濁についての適切な対策などを考えるときにも有効と考えられる。

天然水中の金属元素は溶存物あるいは懸濁物として存在しており、簡単にはろ過や遠心分離などの機械的作業によって分離し、それぞれの存在量を測定することができる。しかし、例えばろ過によって分離を行っ

た場合、懸濁物であっても、ろ紙を通り抜ければ、溶存物とみなす点や、それ自身は溶存物なのだが懸濁物表面に吸着しているために懸濁物とみなされる点など、ろ過法による溶存物を溶存態、懸濁物を懸濁態と表現すると、その測定値には矛盾する意味も含まれている¹⁾²⁾。また、このような懸濁物の粒径の違いによる分別では溶存物中、懸濁物中の構成成分に金属元素がどのように分配されているかを推定することは難しい。

天然水中の金属元素の存在状態を推定する場合、化学的分別溶解法^{3)~7)}を用いることが大変有効である。この方法は金属元素が分配されている構成成分を酸などの溶液を用いて、分別的に溶解、分解する方法である。この方法で分別的に溶出した金属を定量することによって、天然水中の金属の存在状態を推定することができる。

本研究では、銅を対象として主に酸を用いて独自の化学的分別溶解法を構築し、茨戸湖中の銅の存在状態を推定することを試み、二、三の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2-1 試薬および装置

銅標準溶：特級硫酸銅 5 水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (和光純薬製) を 0.3952g とり、0.1M 硝酸酸性溶液となるように、全量を 100ml とした。この溶液は Cu : 1000ppm 溶液で、これを適宜希釈して用いた。

$6.5 \times 10^{-2}\text{M}$ 硫酸ヒドロキシルアンモニウム溶液：特級硫酸ヒドロキシルアンモニウム ($(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{SO}_4$) (和光純薬製) を 1.067g とり、水で全量を 100ml とする。

0.13M 塩化カリウム溶液：特級塩化カリウム (KCl) (和光純薬製) を 0.969g とり、水で全量を 100ml とする。

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液：特級酢酸ナトリウム・3 水和物 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (和光純薬製) を 34.02g とり、水で全量を 250ml とする。この溶液の濃度は 1M で、これと 1M 酢酸を 16 : 1 の割合で混合し、pH を 5.9 に調節する。

膜作成用試薬：テトラヒドロフランは蒸留後 1 か月以内のもの、ポリ塩化ビニル ($n=1100$) および 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンは和光純薬製、オルト-ニトロフェニルオクチルエーテルはドータイト試薬 (同仁化学研究所製) を用いた。

化学的分別溶解法用試薬：硝酸 (比重：約 1.38)、過塩素酸 (約 60%)、アンモニア水 (25%) は有害金属測定用試薬 (和光純薬製) を、ふっ化水素酸、過酸化水素水 (30%) は特級試薬 (和光純薬製) を用いた。

その他の試薬：いずれも市販特級試薬を用いた。

吸収曲線の作成および吸光度の測定には、島津ダブルビーム分光光度計および島津分光光度計 UV-100-01 を用いた。また pH の測定には日立-堀場 pH メーター M-13 を用いた。また定量操作に使用する攪拌機は池田科学 HOTSTIRRER Is-36H を用いた。また試料水をろ過するために使用したニュークリポアフィルターは COSTAR 製、直径 47mm、孔径 $0.4 \mu\text{m}$ のものを用いた。また膜の厚さ測定にはミットヨ社製 MICROMETER を用いた。

2-2 定 量 法

銅の定量は、斎藤⁸⁾、小寺⁹⁾らによって開発された方法を応用した。すなわち、溶媒抽出法における有機相をポリ塩化ビニルによるフィルム状の固相に置き換え、銅に特異的に反応するキレート試薬 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンをこの固相に含有させ、銅イオンを錯体生成反応を利用し膜中に捕集する方法である。この反応で発色した膜を直接比色分析することによって検量線より定量することが可能である。この方法は従来の吸光光度法に比べて濃縮率が高く、ランニングコストの低い有効な定量法である。

2-2-1 発色原理

本法の原理は次のようである。

試料水中で還元された配位数4の1価の銅イオンは、膜界面で二座配位子である2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンと1対2のモル比で正四面体構造を持つ1価の陽イオン錯体を形成する。この錯イオンは塩化物イオンとイオン対を生じて中性錯体を形成し、膜中に抽出される。この錯体生成反応において銅イオン、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、塩化物イオンのモル比は1:2:1である。膜中で形成されたこの錯体はオレンジ色を呈し、その発色強度は1価の銅イオン濃度に依存する。従って錯体の極大吸収波長480nmで直接吸光度を測定することで、未知試料中の1価の銅イオン濃度を測定できる。膜中で、銅イオン、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンおよび陰イオンが錯体を形成し、発色するモデルをFig.1に示す。図中の内枠内は膜中をその外側は試料溶液中の反応をそれぞれ示している。

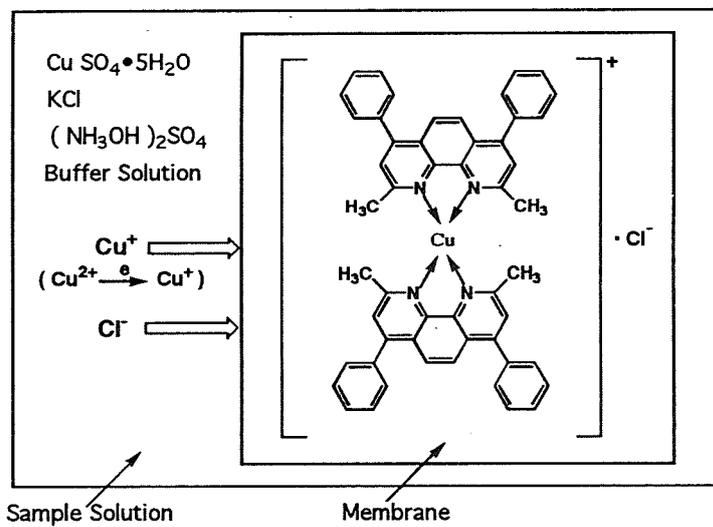


Fig. 1 Extraction mechanism of Cu ion into the membrane containing Bathocuproine

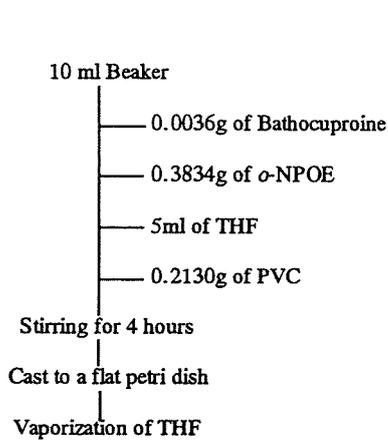
2-2-2 膜の作成

Scheme 1 に膜の作成方法を示す。銅 (I) イオンに対して選択性の高いキレート試薬である2,9-ジメチル4,7-ジフェニル-1,0-フェナントロリン (Bathocuproine) 0.0036g, 膜可塑剤, 膜溶媒であるオルト-ニトロフェニルオクチルエーテル(o-NPOE) 0.3834g, 膜成分であるポリ塩化ビニル (PVC) 0.2130gを精秤する。このときの Bathocuproine, o-NPOE, PVCの組成比は0.6 : 63.9 : 35.5wt%である。10mlのビーカー中で Bathocuproine, o-NPOE, 5mlのテトラヒドロフラン (THF) を混合した後、攪拌しながらPVCを少量ずつ加えて、約4時間溶解させる。溶解後、内容物を内径90mmの平底シャーレに気泡が人らぬように流し込み、低温暗所で一昼夜放置しTHFを揮発させる。このようにして得られたPVC膜は、黄色の透明な、柔軟性のある物理的性質を示す。これを25mm×6mmの大きさに裁断して実験に使用する。

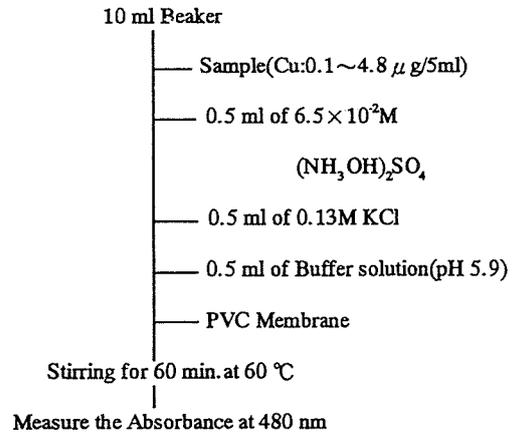
2-2-3 定量操作

本定量法の定量操作をScheme 2に示す。10mlビーカーに0.1~4.8μgまでの銅イオンを含む試料を5mlとる。これに銅 (II) イオンを銅 (I) イオンに還元する硫酸ヒドロキシルアンモニウム, 銅-Bathocuproine錯体にカウンターイオンとして塩化カリウム, pH5.9の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液をそれぞれ0.5ml加える。この溶液に先に作成したPVC膜を1枚浮かべ、60℃で攪拌しながら60分間反応させる。反応後膜を取

り出し、水洗後、セルの外壁に膜を貼り付け、波長480nmで吸光度を測定する。同様に純水5mlを用いて標準操作を行い、求めた膜ブランクの吸光度を差し引き、検量線より銅イオンの濃度を算出する。試料の定量には同様の操作を3回繰り返し測定し、その平均値を求めた。



Scheme 1 Preparation of membrane



Scheme 2 Procedure for determination of Cu

2-2-4 検量線

標準操作に従い、銅イオン濃度と吸光度との関係をFig. 2に示す。定量可能範囲は0.1~4.8 μ gまでである。銅:1 μ gについて10回繰り返し実験を行った結果、吸光度の標準偏差は0.02, 変動係数は9.57%であった。また銅イオンの濃度が定量範囲の上限を超えてから膜の吸光度は一定の値を示す。本定量法における一回の膜による抽出率は約97%であった。

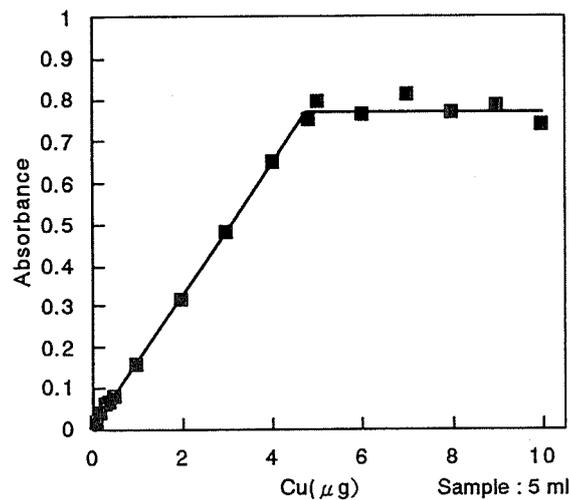
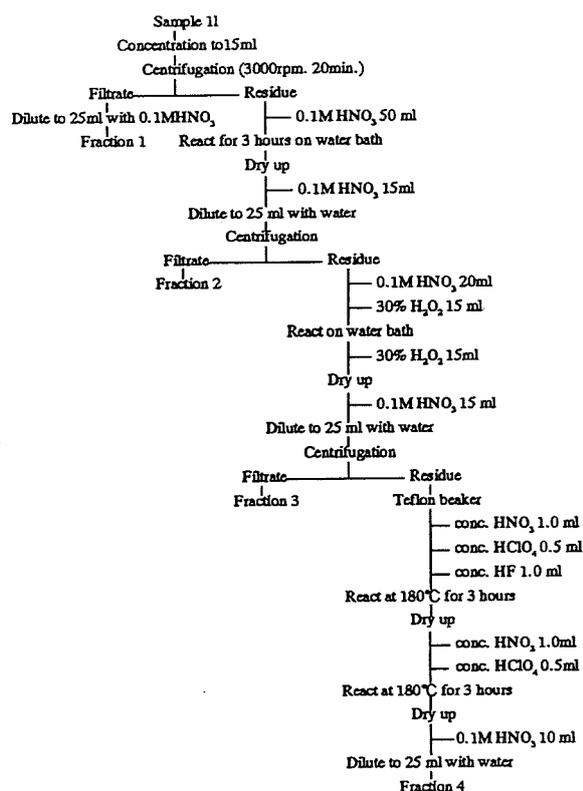


Fig. 2 Calibration curve

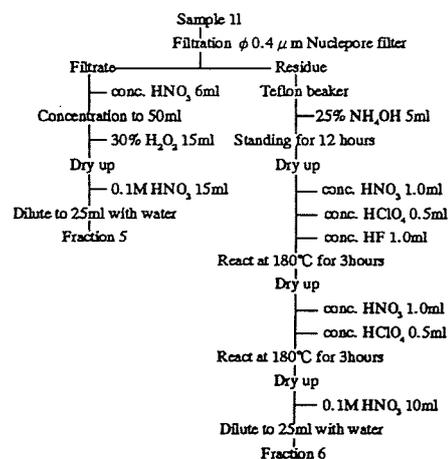
2-3 化学的分別溶解法

Scheme 3に化学的分別溶解法を示した。試料水1 ℓ を湯浴上で15mlまで濃縮した後、遠心分離する。上澄み液を0.1M硝酸溶液で25mlに調整したものをFraction 1とする。遠心分離による残留物に0.1M硝酸溶液50mlを加え湯浴上で3時間加熱分解する。分解後蒸発乾固し、再び0.1M硝酸溶液15mlを加え約1時間溶

解した後、蒸留水で25mlに調整する。これを遠心分離して得られた上澄み液を Fraction 2 とする。残留物に0.1M硝酸溶液20ml, 30%過酸化水素水15mlを加え湯浴上で加熱分解する。激しい反応が終わったら、さらに30%過酸化水素水15mlを加え、反応が終わったところで蒸発乾固する。この蒸発残留物に0.1M硝酸溶液15mlを加え約1時間溶解した後、蒸留水で25mlに調整する。これを遠心分離して得られた上澄み液を Fraction 3 とする。さらに遠心分離による残留物をテフロン製密封容器に移し、濃硝酸 1ml, 60% 過塩素酸0.5ml, フッ化水素水 1mlを加え、軽く密閉した状態で砂皿上180℃程度で3時間加熱分解する。分解後一度乾固した後、難溶性のフッ化物が生成している恐れがあるために、再度濃硝酸 1ml, 60% 過塩素酸0.5mlを加え3時間完全に分解する。蒸発乾固したものを0.1M硝酸溶液10mlで約1時間溶解し蒸留水で25mlに調整したものを Fraction 4 とする。



Scheme 3 Flow diagram of selective chemical leaching procedures



Scheme 4 Flow diagram of filtration technique procedures

またこの化学的分別溶解法とは別に、測定結果を比較、検討するために一般的なるろ過によって試料水を溶存態と懸濁態に分け、それぞれの銅量も測定した。方法を Scheme 4 に示す。試料水 1 l を採水後ただちにろ過する。ろ過には孔径0.4 μm のニュークリポアフィルターを使用した。フィルターは0.1M硝酸溶液20ml, 蒸留水60mlを用い、それぞれ3回づつに分け洗浄し使用した。ろ過後、ろ液に濃硝酸 6mlを加え pH1.0程度に調節し、湯浴上濃縮する。液量が50ml程度まで濃縮されたら30%過酸化水素水15mlを加え、蒸発乾固する。蒸発乾固したものに0.1M硝酸溶液を15ml加え約1時間溶解し蒸留水で25mlに調整したものを Fraction 5 とする。ニュークリポアフィルター上の残留物はフィルターごとテフロン製密封容器に移し、アンモニア水5mlを加え12時間放置する。フィルターはアンモニア水との加水分解によって溶解する。砂皿上180℃で蒸発乾固したのち Fraction 4 と同様の操作をする。こうして得られたものを Fraction 6 とする。以上の各 Fraction で試料水は40倍に濃縮されたことになる。

3. 結 果

採水対象とした茨戸湖は札幌市と石狩町の間位置し、昭和6年、石狩川の切り替え工事によって石狩川本流と隔離された。Fig. 3に示すように湖は上部、中部、下部の三湖盆に分かれており、それぞれ狭い水路で連結されている。水面積は4.4km²、流域面積は約610万km²、全貯水量は1400万m³であり、水深は平均3.2m、最深部でも8~9mと浅い湖で行政上河川として扱われている。流入河川には伏籠川、創成川、発寒川の三河川があり、生振運河および石狩放水路で海とつながっており海水の流入も見られる。伏古川下水処理場が昭和43年に、創成川下水処理場が昭和42年に完成し、その下水処理水がそれぞれ伏籠川と創成川に流入している。

茨戸湖と石狩川で囲まれた一帯および中部湖盆北側は農地で、上部湖盆南側および下部湖盆西側には住宅地が広がっている。中部湖盆東側にはゴルフ場があり、下部湖盆西側に茨戸川下水処理場がある。これらの下水処理水や周辺農家からの排水などによる汚染とともに、最近は上部湖盆以南の住宅地化が進み、比較的影響の少なかった上部湖盆でも汚染が進んでいるようである¹³⁾。図に茨戸湖の概要を示す。試料水は1995年の9月から11月までの任意の日を選び、茨戸湖のStn. C, D, E, G, Iおよび流入三河川の伏籠川Rf, 創成川Rs, 発寒川Rhの8地点から表面水を採取し、銅の測定を行った。

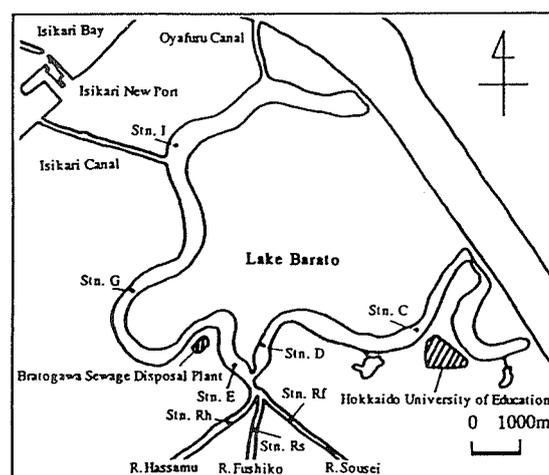


Fig. 3 Location of sampling station in Barato lake

3-1 化学的分別溶解法による測定結果

Table 1に化学的分別溶解法を用い、茨戸湖中の銅を測定した結果を示す。

Table 1 Results of selective chemical leaching of Cu in water samples

Samples	Fraction($\mu\text{g/l}$)							
	1	2	3	4	1+2+3+4	5	6	5+6
950906 Stn.E**	0.6	2.0	0.3	-*	2.9	1.3	1.7	3.0
951002 Stn.E	-	1.9	0.7	2.5	5.1	1.5	3.3	4.8
951017 Stn.E	1.5	7.3	1.5	0.6	10.9	6.6	4.5	11.1
951017 Stn.C	0.9	2.5	1.1	-	4.5	2.7	1.8	4.5
951026 Stn.E	1.0	2.0	1.1	-	4.1	1.8	2.4	4.2
951026 Stn.I	1.0	1.8	1.1	-	3.9	1.9	1.8	3.7
951106 Stn.Rf	1.5	5.1	1.1	-	7.7	6.6	1.1	7.7
951106 Stn.Rs	-	2.1	1.7	0.9	4.7	3.3	1.4	4.7
951106 Stn.Rh	0.8	2.2	1.9	-	4.9	4.1	0.9	5.0
951106 Stn.E	0.6	5.0	0.7	-	6.3	5.4	1.0	6.4
951116 Stn.E	0.7	1.9	0.7	0.6	3.9	3.0	0.9	3.9
951116 Stn.D	1.1	1.7	0.7	1.0	4.5	3.5	1.0	4.5
951130 Stn.E	1.0	4.3	1.9	1.1	8.3	5.0	3.0	8.0
951130 Stn.G	0.8	2.7	1.5	1.1	6.1	3.5	2.5	6.0

* [-] : N.D. ** [950906 Stn.E] : Mean of sampling in station E on 6th september in 1995.

3-2 水質分析結果

Table 2 に1995年4月から1995年11月までの定期採水における観測結果と化学的分別溶解法による銅の測定を行った試料水の観測結果をそれぞれ示す。測定方法は既存の方法を用いた^{10) 11)}。

Table 2 Major components in the Barato water

Components	Station							
	Rf	Rs	Rh	C	D	E	G	I
pH	6.1-7.8 (8)	5.8-7.5 (8)	5.7-7.7 (8)	7.3 (1)	6.0-7.8 (7)	4.8-7.9 (13)	6.2-8.5 (8)	6.6-8.7 (8)
E ($\mu\text{S/cm}$)	0.17-0.47 (8)	0.23-0.44 (8)	0.28-0.92 (8)	0.4 (1)	0.31-0.75 (7)	0.19-0.99 (13)	0.30-0.78 (8)	0.13-1.07 (8)
Cl ⁻ (mg/l)	18.8-53.1 (7)	22.5-65.0 (7)	4.5-34.1 (7)	56.6 (1)	41.0-174 (6)	20.5-214 (7)	35.0-164 (7)	47.5-268 (7)
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	35.0 (1)	26.3 (1)	35.0 (1)	51.3 (1)	33.8 (1)	10.0-57.5 (7)	18.8 (1)	28.8 (1)
4.8Br (mcg/l)	1.47 (1)	1.05 (1)	1.43 (1)	1.37 (1)	1.32 (1)	0.41-1.53 (7)	1.16 (1)	1.16 (1)
SiO ₂ (mg/l)	19.8 (1)	18.3 (1)	37.6 (1)	3.50 (1)	14.0 (1)	4.75-33.9 (7)	31.3 (1)	8.80 (1)
NH ₄ ⁺ -N (mg/l)	0.76-3.60 (7)	0.27-3.14 (7)	0.16-3.08 (7)	0.01 (1)	0.72-1.01 (6)	0.91-1.89 (7)	0.60-3.25 (7)	0.18-1.82 (7)
NO ₂ ⁻ -N (mg/l)	0.04-0.63 (7)	0.03-0.84 (7)	0.09-0.23 (7)	0.24 (1)	0.02-0.46 (6)	0.06-0.61 (7)	0.09-0.52 (7)	0.06-0.51 (7)
NO ₃ ⁻ -N (mg/l)	1.50-4.89 (7)	0.53-3.02 (7)	0.63-5.49 (7)	1.75 (1)	1.05-2.94 (6)	1.44-2.96 (7)	1.40-3.94 (7)	1.19-2.68 (7)
PO ₄ ³⁻ -P ($\mu\text{g/l}$)	32.6-227 (7)	50.9-240 (7)	52.2-148 (7)	82.2 (1)	21.2-118 (6)	16.3-157 (7)	31.0-86.4 (7)	21.2-52.2 (7)
COD _{mn} (O ₂ mg/l)	9.70-139 (7)	6.50-155 (7)	6.10-94.6 (7)	14.7 (1)	9.03-66.9 (6)	7.90-57.1 (7)	8.50-42.4 (7)	9.00-109 (7)
DO (O ₂ mg/l)	4.64-7.77 (7)	2.59-7.63 (7)	3.55-10.1 (7)	11.2 (1)	4.87-9.98 (6)	3.25-8.73 (7)	4.73-10.9 (7)	5.62-12.67 (7)
Fe(II) (mg/l)	0.44 (1)	0.10 (1)	0.50 (1)	0.31 (1)	0.13 (1)	0.05-0.36 (7)	0.39 (1)	0.33 (1)
Fe(III) (mg/l)	1.69 (1)	0.14 (1)	0.34 (1)	0.39 (1)	0.43 (1)	0.07-0.55 (7)	0.42 (1)	0.01 (1)
Fe (mg/l)	3.75 (1)	0.47 (1)	2.18 (1)	2.20 (1)	0.63 (1)	0.80-3.60 (7)	2.85 (1)	1.38 (1)
Residue (g/l)	0.0165 (1)	0.0062 (1)	0.0211 (1)	0.0380 (1)	0.0150 (1)	0.0100-0.0552 (6)	0.0300 (1)	0.0157 (1)

(): The times of analysis

4. 考 察

4-1 共存物質の影響

茨戸湖中の各成分についての分析値を Table 3 に示す。天然水中の金属元素の定量を行う場合、これら共存イオンの影響を検討する必要がある。茨戸湖中の銅量を測定する場合、試料水を40倍に濃縮することを考慮し、各成分を過剰に添加し、銅 1 μg に対する膜の吸光度に与える影響を検討した。結果を Table 4 に示す。他の共存イオンが過剰に存在しても膜の発色には何らの影響も与えないことがわかった。また同時に多種類の物質が共存しても影響を与えない。

4-2 化学的分別溶解法の検討

天然水中の銅は溶存物、懸濁物として存在していることは緒言で説明した。しかし溶存物と言っても銅イオンが単一形態で存在しているのではなく、無機物あるいは有機物と錯イオンを形成しており、多くの錯イオンは懸濁物表面に吸着した状態で存在している可能性がある。また懸濁物も溶存物と同様に金属銅が単一

Table 3 Concentration of various foreign ions in Barato river

Components	Concentration range		Components	Concentration range	
	mg/l			mg/l	
Na ⁺	37.5~142.1		Pb ²⁺	0.0018~0.004****	
K ⁺	7.9~19.0		Cr ⁶⁺	0.001~0.0025****	
Ca ²⁺	20.0~44.6		Mn ²⁺	0~0.36***	
Mg ²⁺	5.5~22.7		Cl ⁻	7.9~556.0*	
NH ₄ ⁺	0~4.05*		HCO ₃ ⁻	76.9~101.3	
Fe ³⁺	0.12~0.72***		PO ₄ ³⁻	(5~1239)×10 ⁻³ *	
Zn ²⁺	0.013~0.099****		SO ₄ ²⁻	28.4~116.1	

No mark : Analyzed by T.shibata, J.Hotta, J.Hayashi, W.Onodera(1991.Jul.~1993.Jan.), *:(1993.Apr.~1994. Dec.), **:(1994.Mar.~1994.Dec.), ***: Analyzed by Hokkaido Kaihatsu-Kyoku(1992.Apr.~1994.Apr.), ****: Analyzed by H. Kuwahara, S.Tamura²⁾(1994.Dec~1995.Jan.).

Table 4 Recovery of Cu in the presence of various foreign ions

Components	Added	Recovery(%)	Components	Recovery(%)	
				Added	Recovery(%)
	mg/5 ml			mg/5 ml	
Na ⁺ (NaCl)	100	103	SO ₄ ²⁻ (K ₂ SO ₄)	20	103
K ⁺ (KCl)	100	98	PO ₄ ³⁻ (KH ₂ PO ₄)	10	102
Ca ²⁺ (CaCO ₃)	10	104	Fe ²⁺ (Mohr's salt)	0.5	102
Mg ²⁺ (MgO)	10	104	Zn ²⁺ (ZnCl ₂)	0.1	105
NH ₄ ⁺ (NH ₄ Cl)	1.0	97	Pb ²⁺ (Pb(NO ₃) ₂)	0.001	100
Cl ⁻ (KCl)	100	104	Cr ⁶⁺ (K ₂ Cr ₂ O ₇)	0.001	104

Cu: 1 μg/5ml

形態で存在しているのではなく、酸化物、水和酸化物などの無機錯体、フミン酸などとの有機錯体、鉄-マンガン酸化物などの安定な酸化物中に含まれているもの、粘土鉱物中に含まれているものとさまざまである。こういった銅は天然水中で常に平衡状態にあり、その平衡は水質の変化に支配されている。

R.J.Gibbs³⁾, S.Tsunogai⁴⁾, Y.Kitano⁵⁾⁻⁷⁾らの研究によれば、弱酸で処理すると無機物関連錯体および懸濁物へのイオン吸着態が、また過酸化水素のような強力な酸化剤で処理すると有機物関連錯体が、そして最後にフッ化水素溶液で処理すると安定な粘土などの鉱物中に含まれる銅が分別的に溶出してくることが報告されている。しかし、化学的分別溶解法を用いた場合、Fraction中に含まれている銅の形態を断定することはたいへん難しくなる。つまり、この操作は機械的な尺度がないために、期待される形態がほぼ溶出するのだが、その他の形態も溶出してくることがあるからである。そのために Fraction 1 は溶存状態の銅、Fraction 2 は0.1M硝酸可溶性銅、Fraction 3 は過酸化水素可溶性銅、Fraction 4 はフッ化水素可溶性銅と表現するのが最も適切なのだが、あえて茨戸湖中での銅の存在状態を推定するために各 Fraction の溶出する銅の形態を定義づけた。これを Table 5 に示す。

Table 5 Distribution of Cu between fractions

Fraction	Initialed	Meaned
1	No acid treatment	Ions
2	0.1M HNO ₃ soluble	Absorbed、Inorganically associated
3	30% H ₂ O ₂ soluble	Organically associated
4	HF soluble	Incorporated in residual structure
5	Dissolved	Passing ϕ 0.4 μ m filter
6	Particulate	Retained on ϕ 0.4 μ m filter

Fraction 1で溶出する銅は主に銅イオン、無機錯イオン、有機錯イオンなどの溶存状態の銅であると思われる。Fraction 2では懸濁物表面に吸着している銅と無機錯体を主とする酸可溶性錯体が溶出してくると思われる。Fraction 3ではフミン酸などの有機物と錯体を形成している銅が溶出してくると思われる。Fraction 4では粘土鉱物中に含まれる銅と、天然水中でかなり安定な状態で存在している鉄-マンガン酸化物などが存在していれば、これらに含まれる銅が溶出してくると思われる。Fraction 5, 6は古典的な方法であり、これは構成成分による違いよりも懸濁物の粒径の違いによる分別であるので、その測定される銅の内容についての説明は複雑かつ困難であるが、Fraction 5で測定される銅は溶存形の銅イオン、イオン吸着体の一部、酸可溶性錯体の一部、有機物態の一部と思われる。Fraction 6で測定される銅はFraction 5で検出されなかった各形態の銅の残りの部分と鉱物中に含まれる銅が測定されると思われる。

4-2-1 化学的分別溶解法における Blank の考慮

通常、酸試薬中には微量であるが銅イオンが含まれている。したがって化学的分別溶解法による酸処理を行った場合、酸試薬中の銅イオン量と試料水中の銅量の含量を定量している可能性がある。そこで、純水を用いて一連の化学的分別溶解法を行い Blank 中の銅量を測定し、同時に純水 1 l に対し銅 5 μ g を添加し化学的分別溶解法による銅イオンの回収率の測定も行った。この実験における結果を Table 6 に示す。この結果から操作における試薬や器具からの汚染は本定量法における定量範囲の下限を下回るので、考慮をしなくてもよいことがわかったが、器具の汚れ具合などによって Blank の値が変化することもあるので、定期的に Blank を測定し正しい銅量を得るために努めた。また純水 1 l における銅 5 μ g の添加実験を行った結果、ほぼ 100 % 近い回収率を得ることができ、純水においては化学的分別溶解法の信頼性を認めることができた。

Table 6 Recovery of Cu on the fractions at distilled water

Fraction	added(μ g)	Found(μ g/l)	Recovery(%)
1	0	-*	
	5.0	5.2	104
2	0	-	
	5.0	5.0	100
3	0	-	
	5.0	5.1	102
4	0	-	
	5.0	4.9	98
5	0	-	
	5.0	5.0	100
6	0	-	
	5.0	5.5	110

※ 「-」: N.D.

4-2-2 化学的分別溶解法における信頼性

天然水中の金属元素を測定する場合、どの定量法を使って測定するかによって定量される金属元素測定値が大きく変化することがある。本法のような複雑な化学的分別溶解法を用い、銅量を測定するような場合で

は他の定量法と比較することでは、その信頼性を認めることはできないと考えた。そこでニュークリポフィルターを用いたろ過によって溶存態および懸濁態にあたる Fraction 5, 6 の銅の測定を行い、その合計量と化学的分別溶解法による Fraction 1, 2, 3, 4 の銅の合計量とを比較した。また同時に試料水 1 l に銅 5 μg を添加し、銅の回収率も考慮しながら、慎重に化学的分別溶解法の構築を行った。試料水を用いて添加実験法で本操作の適合性を確かめた結果を Table 7 に示す。表から明らかなように Fraction 1, 2, 3, 4 で測定される銅の合計量 (950906E : 3.0 $\mu\text{g}/\text{l}$, 951002E : 4.8 $\mu\text{g}/\text{l}$) と、Fraction 5, 6 で測定される銅の合計量 (950906E : 2.9 $\mu\text{g}/\text{l}$ 951002E : 5.1 $\mu\text{g}/\text{l}$) は両試料ともよく一致している。また回収率については興味深い結果が得られた。Fraction 1, 2 以外はほぼ 100% の回収率を示しているが、Fraction 1, 2 は両 Fraction を合計してほぼ 200% の回収率を示す。これは茨戸湖の試料水における錯化容量²⁾を示す値ともいえる。錯化容量とは天然水が金属元素を溶存している状態から主として有機錯体を形成する作用を示すものである。つまり、Fraction 1 は酸などを添加しないで濃縮するので、銅と錯体を形成していない無機物、有機物が加えた銅を固定するため、Fraction 1 での回収率は低くなる。またそのようにして急速に固定された銅は Fraction 2 の 0.1M 硝酸溶液の分解でほとんどが溶出し定量されるので、Fraction 2 の回収率は 100% よりもかなり高い値を示すのである。このような結果から本法における化学的分別溶解法の操作条件を決定し、十分信頼のおける方法であると確信した。これを茨戸湖の水試料に応用した結果から銅の存在状態を推定した。

Table 7 Recovery of Cu on the fractions at samples

Samples	Fraction	added(μg)	Found($\mu\text{g}/\text{l}$)	Recovery(%)
950906 E	1	0	0.6	
		5.0	1.2	12
	2	0	2.0	
		5.0	12.5	210
	3	0	0.3	
		5.0	5.4	102
	4	0	0	
		5.0	4.9	(2.9)** 98
	5	0	1.3	
		5.0	5.0	74
	6	0	1.7	
		5.0	6.7	(3.0) 100
951002 E	1	0	-*	
		5.0	1.1	22
	2	0	1.9	
		5.0	10.2	166
	3	0	0.7	
		5.0	5.3	92
	4	0	2.5	
		5.0	7.6	(5.1) 102
	5	0	1.5	
		5.0	6.4	98
	6	0	3.3	
		5.0	7.8	(4.8) 90

* 「-」: N.D. ** (): Total amount of Cu($\mu\text{g}/\text{l}$)

4-3 茨戸湖中の銅の存在状態

Table 8 に化学的分別溶解法およびろ過法によって測定された各地点の銅全濃度と Table 1 に示した結果

から求めたそれぞれの各フラクションの割合を示す。茨戸湖から採水された試料の銅全濃度の範囲は2.9～10.9 $\mu\text{g}/\ell$ であり、流入三河川から採水された試料の銅全濃度は一回の測定ではあったが4.7～7.7 $\mu\text{g}/\ell$ であった。また茨戸湖の試料で各 Fraction が銅全濃度に対して占める割合は Fraction 1 : 0～25.6%, Fraction 2 : 37.3～79.4%, Fraction 3 : 10.3～28.2%, Fraction 4 : 0～49.0%, Fraction 5 : 31.3～84.4%, Fraction 6 : 15.6～68.7%であった。同様に流入三河川では Fraction 1 : 0～19.5%, Fraction 2 : 44.7～66.2%, Fraction 3 : 14.3～38.8%, Fraction 4 : 0～19.2%, Fraction 5 : 70.2～85.7%, Fraction 6 : 14.3～29.8%であった。

Table 8 The ratio of Cu in fractions

Samples	Cu(μg)	Fraction(%)				Cu(μg)	Fraction(%)	
		1	2	3	4		5	6
950906 Stn.E	2.9	20.7	69.0	10.3	0	3.0	43.3	56.7
951002 Stn.E	5.1	0	37.3	13.7	49.0	4.8	31.3	68.7
951017 Stn.E	10.9	13.8	67.0	13.8	5.4	11.1	59.5	40.5
951026 Stn.E	4.1	24.4	48.9	26.7	0	4.2	42.9	57.1
951106 Stn.E	6.3	9.5	79.4	11.1	0	6.4	84.4	15.6
951116 Stn.E	3.9	17.9	48.7	17.9	15.5	3.9	76.9	23.1
951130 Stn.E	8.3	12.0	51.8	22.9	13.3	8.0	62.5	37.5
951017 Stn.C	4.5	20.0	55.6	24.4	0	4.5	60.0	40.0
951116 Stn.D	4.5	24.4	37.8	15.6	22.2	4.5	77.8	22.2
951130 Stn.G	6.1	13.1	44.3	24.6	18.0	6.0	58.3	41.7
951026 Stn.I	3.9	25.6	46.2	28.2	0	3.7	51.4	48.6
951106 Stn.Rf	7.7	19.5	66.2	14.3	0	7.7	85.7	14.3
951106 Stn.Rs	4.7	0	44.7	36.2	19.2	4.7	70.2	29.8
951106 Stn.Rh	4.9	16.3	44.9	38.8	0	5.0	82.0	18.0

Table 1 に示してある各 Fraction で測定された銅の定量値を棒グラフとして表わしたものが Fig. 4 である。茨戸湖中に存在する銅は Fig. 4 に示すように、Fraction 2 で溶出する形態が一番多く検出されている。この Fraction では、一部有機物態の銅を含むが酸可溶性錯体に関連している銅が検出されるので、茨戸湖中の銅は主として無機錯体として水中に存在すると考えられる。また銅全濃度が大きく変化するのに比べ、Fraction 3 として測定される銅は各 Sample 間で大きな変動は見られない。このことから Fraction 3 として溶出する有機物態銅は茨戸湖水中であまり濃度が変わらず安定に存在していると考えられる。一方ろ過法で求めた溶存態 Fraction 5 と懸濁態 Fraction 6 は特徴的な動きを見せる。9月と10月の試料950906Eと951026Iでは、溶存態と懸濁態の銅の濃度はほぼ同じであるが、11月に採水した試料では溶存態の割合が懸濁態の割合を大きく上回ることが見いだされた。また試料951130G,Eでは懸濁物の割合が増えてきていることから、この期間では何らかの水質の変化があったと考えられる。

各 Fraction 間の全銅濃度に対する割合の変動を示したのが Fig. 5 である。Fraction 1 と Fraction 3 は各試料間で測定された銅濃度にあまり大きな変動が見られなかったことから、このグラフには示していない。まず注目すべき点は Fraction 2 と Fraction 5, Fraction 4 と Fraction 6 が各試料間の変動において、ほぼ同じ挙動を示すことである。Fraction 2 は主に酸可溶性錯体から、Fraction 5 は溶存態として、それぞれ銅が溶出してくることから、図に示すように両 Fraction ではほぼ近い形態の銅を測定していると推測される。また実際の定量値もほぼ近い値を示すが、Fraction 2 では懸濁物表面に吸着している銅も測定値中に含まれ、また Fraction 5 では微小な有機物態などの銅も測定値に含まれるために若干両 Fraction 間で

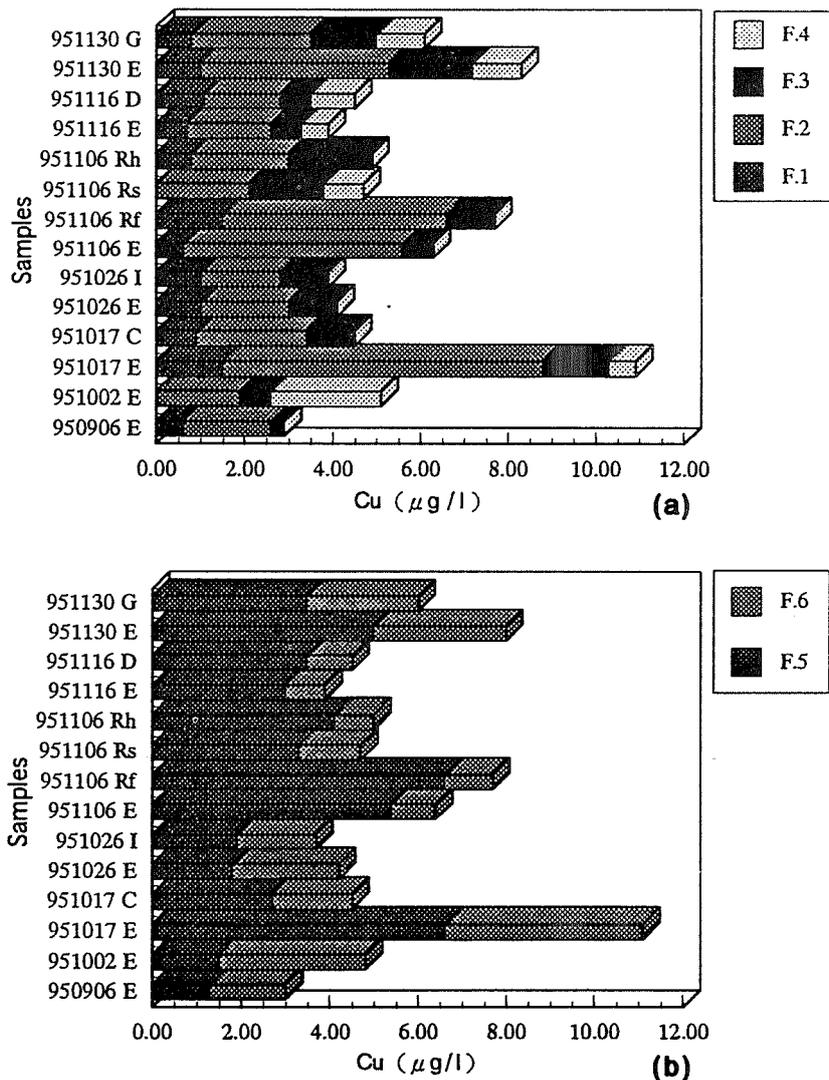


Fig. 4 Amounts of Cu from water in selective leaching treatment

差が生じている。

Fraction 4 と Fraction 6 は共にフッ化水素一過塩素酸による分解で懸濁物中から溶出してくる銅が測定されるために割合の変動が似ているのではないかと考えられる。また、この Fraction 2 および Fraction 5, Fraction 4 および Fraction 6 はお互いに逆の挙動を示すのもっとも注目すべきことである。すなわち Fraction 2 および 5 で測定される銅の割合が増加すれば Fraction 4 および 6 で測定銅の割合が減少し、またその逆の現象も見られるのである。

次に、Table 1 に示すように各試料での Fraction 1 として測定される銅の濃度は大きな変化がない。試料951002E, 951106Rs において Fraction 1 の銅は検出されなかった。また Fraction 4 としての銅は検出されないことが多い。試料によってはこの Fraction 中に銅が検出されることもあるので、Fraction 1 と Fraction 4 の濃度変化の様子を Fig. 6 に示し、比較した。試料951002E, 951106Rs では Fraction 1 と Fraction 4 はほぼ逆の挙動をすることが示されている。これは茨戸湖中の懸濁物質が増加した場合、水中で溶存物として存在している銅の錯化および吸着などが起こるため、Fraction 4 で検出される銅が多くなると Fraction 1 で銅が検出されなくなる現象が起こるのではないかと考えられる。

また今回の測定では、銅全濃度が他の試料に比べて急激に高くなっている試料がある。試料951017E, 951106E, 951130E である。これらの試料を採取したときの天候は悪く、湖は増水をしていて、湖水は大変濁っ

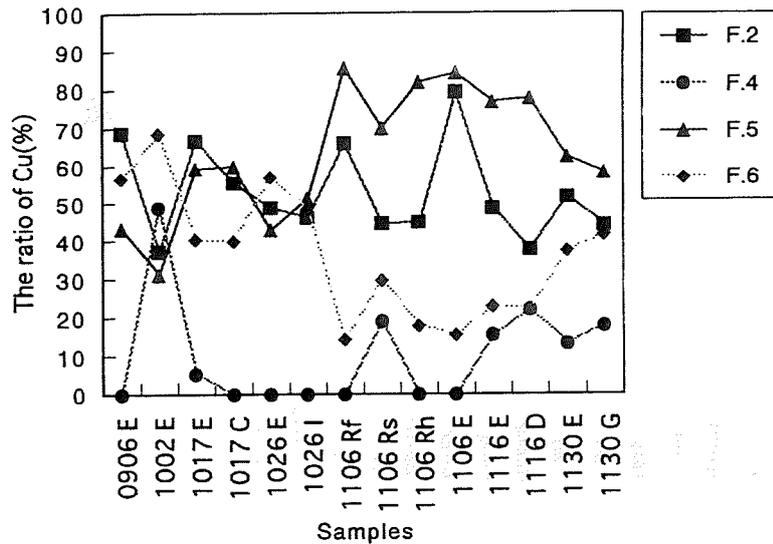


Fig. 5 The ratio of Cu in fractions

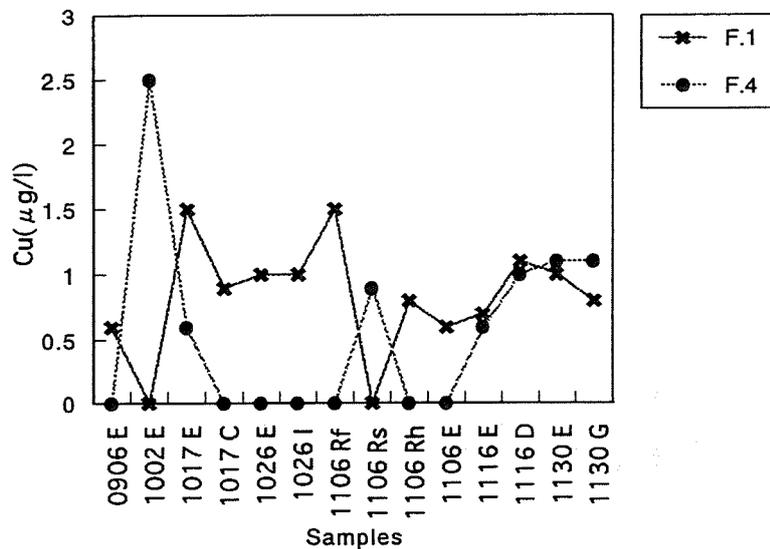


Fig. 6 The change of Cu in fraction 1 and 4

た状態であった。そこで銅全濃度が高い場合、湖水中の懸濁物量が多くなっているのではないかと考え、銅の全濃度と試料水1ℓ中の懸濁物重量を比較した図をFig. 7に示した。懸濁物重量は1ℓの試料水をろ過したときに得られるろ紙上の懸濁物の重さを測定したものである。この図に示されているようにある程度、銅全濃度と懸濁物重量は似たような挙動をすることがわかる。つまり懸濁物重量が多ければ銅全濃度も高いことが多く、またその逆も成り立つことが多い。また銅全濃度が高いときには、Table 1およびTable 8に示すようにFraction 2の割合が高く、Fraction 4の割合はそれほど高くはないことから、1) ここで測定される懸濁物は粘土鉱物などの分解されにくいものは少なく、無機錯体のような酸可溶性錯体が多い場合、2) あるいは粘土鉱物中に含まれている銅は少ないが、鉱物表面に吸着して存在している銅が多い場合などが考えられるであろう。

最後に茨戸湖中の銅全濃度と鉄濃度の関係を示したのがFig. 8である。茨戸湖中の鉄の存在量は銅に比べて約100倍から400倍と多く濃度範囲は0.47~3.75mg/ℓがであった。また濃度変化も鉄の方が大きい、銅と鉄は似た挙動を示すことから、明白な因果関係を見出すまでには至らないが、何らかの関係があるこ

とは十分推測できる。

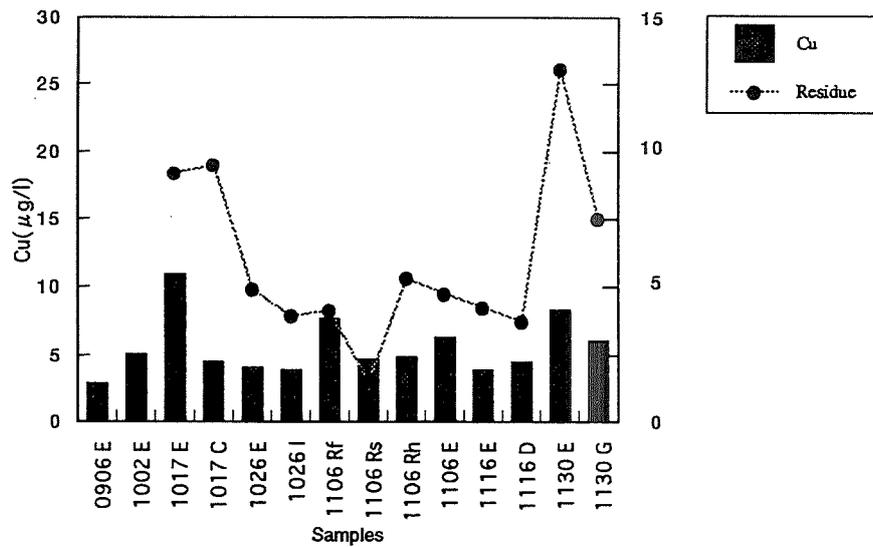


Fig. 7 Concentrations of Cu and Residue

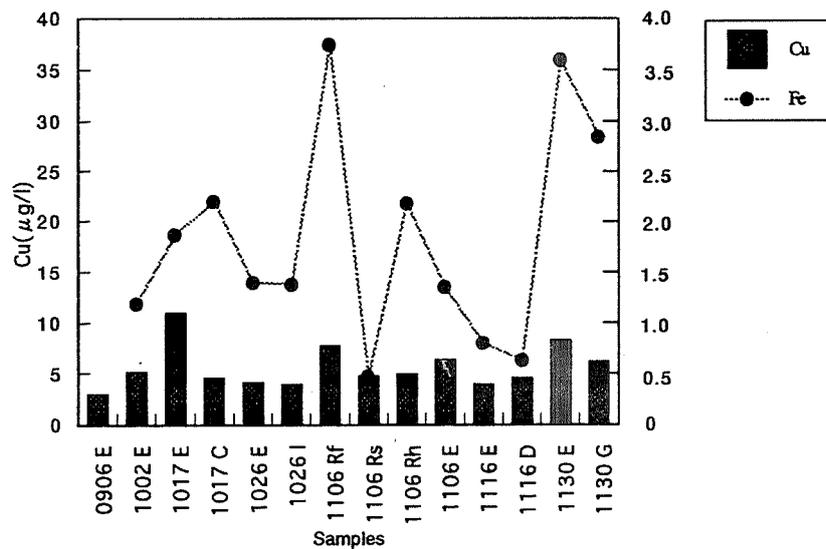


Fig. 8 Concentrations of Cu and Fe

5. 結 語

Bathocuproin を含有したPVC膜による銅の定量法を用い、化学的分別溶解法による茨戸湖中の銅の定量を行い、銅の存在状態について推測しようと試みた。今回の研究で明らかになったことを以下に述べる。

1. 測定方法について：小寺らによって、以前からキレート試薬を含有するPVC膜による金属の定量法は、溶媒抽出法に比べ高感度かつ低コストで行うことが報告されてきたが、検討の結果さらに操作の面において取り扱いやすさを向上することができ、また共存イオンの影響がほとんどないことから、天然水を測定する場合においてもまったく問題はなく、応用が可能なことが明らかになった。

2. 化学的分別溶解法について：硝酸、過塩素酸、過酸化水素、フッ化水素を用い、その組み合わせで天然水中の銅を状態別に4つの Fraction に分別溶解する方法を確立し、添加実験法によりその信頼性を確認した。その結果 Fraction 1 では溶存している銅錯イオンなど、Fraction 2 では銅の酸可溶性錯体およびイ

オン吸着体などが、Fraction 3では有機物態銅が、Fraction 4では粘土鉱物等に関連する銅が、それぞれ定量的に溶出し、茨戸湖中の銅の存在状態を推測するために十分応用できることが明らかになった。また試料をろ過し溶存態 Fraction 5、懸濁態 Fraction 6としての銅濃度を測定し、分別溶解法による結果と比較したところ、両者の全銅濃度はよく一致した。

3. 茨戸湖中の銅の存在状態について：茨戸湖中に存在する銅の濃度範囲は $2.9\sim 10.9\mu\text{g}/\text{l}$ であり、流入三河川の銅の濃度範囲は $4.7\sim 7.7\mu\text{g}/\text{l}$ であった。また茨戸湖中の銅は Fraction 2 に一番多く溶出することから、無機錯体などの酸可溶性錯体として存在している部分が多いこと、さらに銅の全濃度が大きく変化するのに比べ、Fraction 3で溶出する銅の濃度にあまり変化がないので、有機物態として存在する銅はあまり濃度が変わらず安定に存在していることが明らかになった。

このように化学的分別溶解法による茨戸湖中の銅の測定が可能となったが、さらに多くの検討課題も残している。まず化学的分別溶解法については、Fraction 2で溶出してくるイオン吸着態の銅を塩化マグネシウムなどで別の Fraction として溶出すること、また Fraction 4で溶出する鉄-マンガン酸化物に関連する銅を塩酸ヒドロキシルアミン溶液などで別の Fraction に溶出することが報告^{4)~7)}されているので、この方法を用いてさらに天然水中の銅の存在状態を細かく推定することができる。また天然水中の銅の存在状態を推定するためには定期的かつ長期的な観測が必要であり、また水質との関連で、銅の存在状態を推定することも重要である。他の金属についてもこの化学的分別溶解法を用い、それぞれ高感度な分析法と組み合わせることによって、各金属の存在状態を推定することも可能である。

6. 参考文献

- 1) 北野康：地球化学，**2**，18 (1984)。
- 2) 西村雅吉 (1991)：『環境化学』，46～52，裳華房。
- 3) R.J.Gibbs：Science，**180**，71 (1973)。
- 4) S.Tsunogai：Geochemical Journal，**13**，239～252 (1979)。
- 5) Y.Kitano：Geochemical Journal，**14**，289～301 (1980)。
- 6) Y.Kitano：Geochimica et Cosmochimica Acta，**44**，1279～1285 (1980)。
- 7) Y.Kitano：Geochemical Journal，**14**，113～122 (1980)。
- 8) 斎藤貴：分析化学，**40**，227 (1991)。
- 9) 那須淑子，小寺順子，桑原宏樹：日本分析化学会北海道支部1994年冬季研究発表会 (1994)。
- 10) 工業排水試験方法JIS K0102 (1993)：日本規格協会。
- 11) 日本分析化学会北海道支部編『水の分析』(1994)：化学同人。
- 12) 那須淑子，桑原宏樹，田村幸子：日本分析化学会北海道支部1995年冬季研究発表会 (1995)。
- 13) 那須淑子，堀田淳：北海道教育大学紀要 (第2部A)，第46巻，第1号11～26 (1995)。