固相抽出/微分パルス陽極溶出ボルタンメトリーによる 都市河川水の銅(II) 錯化容量の解析

一色 健 司*

(1994 年 6 月 21 日受理)

都市河川の感潮域水について、オクタデシル基表面修飾シリカゲルカラムを通過させたものと未通過のものについて、金属イオン添加/微分パルス陽極溶出ボルタンメトリー (DPASV) 法を用いて、銅(II) イオンに対する錯化容量を測定したところ、ほとんどの試料水について以下の傾向が見られた。滴定時に DPASV の前電解電位を -1.0 V vs. SCE としたときには、カラム通過前の試料では滴定の終点が明りように現れたが、カラム通過後の試料では明りような終点は見られなかった。一方、DPASV の前電解電位を -0.3 V vs. SCE としたときには、カラム通過前後のいずれにおいても滴定の終点は見られたが、滴定曲線から求めた錯化容量はカラムを通過させることによって減少した。以上のことから、この河川では、錯化容量のうち電気化学的に不活性な特性を持つ部分は、主として疎水性の大きな有機配位子が担っていると推定された。

1 緒 言

微量元素の環境水中での様々な影響や作用を考える場合には、微量元素の総濃度だけでなく、その化学形を知り、また予測することが必要である。微量元素が環境水中でどのような化学形で存在しているかを調べたり、金属が環境水に付加されたときの化学形を予測するための指標の一つとして、環境水の微量元素に対する錯化容量があり、これは環境水の水質の新しい指標としても注目されている¹⁾。

環境水中の溶存成分による錯形成能力を測定するための方法としては、逆抽出法²⁾³⁾、配位子滴定法⁴⁾、金属イオン滴定法が用いられてきた。この中で最も広く用いられている金属イオン滴定法には、錯形成した金属イオンを固体吸着剤で抽出して測定することによって滴定曲線を得る方法⁵⁾⁶⁾と、錯形成していない金属イオンをイオン選択性電極⁷⁾、陽極溶出ボルタンメトリー (ASV)⁸⁾、吸着ボルタンメトリー⁹⁾、無機イオン交換体への吸着¹⁰⁾、定電位アンペロメトリー¹¹⁾、バイオアッセイ¹¹⁾などを用いて測定することによって滴定曲線を得る方法がある。以上の中で ASV を用いた金属イオン滴定法は、微分パルス法を適用することにより高い感度を得られること、濃縮時間を適切に設定することによって低濃度域から高濃度域までの幅広い濃度領域において測定が

可能であること、電解電位を制御することによって錯形成の強さに関しても選択性を持たせることができることなどの利点を有しているため、最も広く用いられている。本研究では、電気化学的活性の異なる錯体を前電解電位を変えることによって分別することを目的として、微分パルス陽極溶出ボルタンメトリー (DPASV) を用いた金属イオン滴定法を錯化容量の測定法として用い、金属イオンには銅(II) イオンを用いることとした。

一方、環境水中で錯形成を担う物質がどのような化学的特性を持ったものなのかについては、フミン物質と重金属が強く結合する性質を持つことから、環境水中のフミン物質と錯化容量の関係が注目されている¹⁾⁶⁾、都市河川においては、人間の生活活動²⁾あるいはアミノ酸やタンパク質³⁾との相関が大きいことも見いだされている。本研究では、錯化容量を担う物質を分別する方法として疎水性有機物の濃縮分離に広く用いられている固体抽出剤であるオクタデシル基で表面修飾したシリカゲル (ODS) を用いることとし、DPASV 滴定法と ODS 固相抽出処理を組み合わせることによって、環境水中で錯形成を担っている物質の化学的性質と錯形成特性との関係を明らかにすることを目的とした。

2 実 験

2・1 試 薬

水溶液の調製には、イオン交換蒸留水を日本ミリポア・リミテッド製超純水製造装置 Milli-Q Labo によっ

* 高知女子大学家政学部生活理学科: 780 高知県高知市永国寺町 5-15

て精製したもの (MQW) を用いた。滴定に使用する銅 (II) イオン標準溶液は、和光純薬製原子吸光分析用銅標準溶液 (1000 mg l^{-1}) を使用した。つり下げ水銀滴電極用の水銀は、試薬特級品水銀に十分な時間通気した後、希硝酸によって洗浄したものをを用いた。試料水前処理用 ODS カラムには、Analytichem International 製 BondElute C-18 カラム (吸着剤体積 3 ml) をアセトン、メタノール及び MQW でよく洗浄した後に使用した。試料水の汙過には、野村マイクロサイエンス製スクレポアフィルター (直径 45 mm , 孔径 $0.4 \mu\text{m}$) をフッ化水素酸-硝酸-過塩素酸希釈混合溶液で加熱洗浄し、よく水洗いしたものをを用いた。その他の試薬は市販の試薬特級品をそのまま使用した。

2.2 装置及び器具

微分パルスポーラログラフには、扶桑製作所製 HECS-312B 型に自作のタイミングコントローラーを接続したものをを用いた。溶出電流信号の記録には、グラフテック製 WX 1000 型 XY レコーダーを用いた。電解セルには、硬質ガラス製円筒型容器 (直径 4.8 cm , 容量 90 ml) を用い、作用電極には Metrohm 製 E-410 型つり下げ水銀滴電極 (HMDE), 対極には白金線 (直径 0.7 mm , 長さ 150 mm , コイル状), 参照電極には柳本製飽和カロメル電極 MR-P2 (SCE) を用いた。以下、すべての電位は、SCE に対する値で記載する。電解液の除酸素には、希硫酸を通じて洗浄した窒素ガスを用いた。すべての実験器具及び容器は、アルカリ性界面活性剤 (日本ケミコート化成製 MARK Clean L) 5% 希釈溶液, 4 M 塩酸, MQW の順で洗浄し乾燥させた後に用いた。

2.3 DPASV パラメーターの設定及び測定手順

試料水 40 ml を電解セルに採り、窒素ガスを 10 分間通気した後、HMDE に水銀滴 (直径: 0.4 mm) を付けて、試料溶液をかき混ぜ機でかき混ぜながら一定時間電解濃縮を行った。その後、かき混ぜ機を止めて 30 秒間静止させたのち、 -0.5 V から 0.1 V まで 10 mV s^{-1} で電位を掃引して微分溶出信号を記録した。微分パルスパラメーターについては、パルス反復時間を 300 ms , パルス幅を 80 ms , パルス印加電圧を 50 mV , 電解電流検出タイミングをパルス印加後 $60 \sim 80 \text{ ms}$ とした。なお、これらのパラメーターは、 0.1 M 塩化ナトリウム及び 10^{-3} M 酢酸-酢酸ナトリウムを含む水溶液 (pH 6.0) 中の銅 (II) イオン ($10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$) に対して最適化したものである。

2.4 実験手順

2.4.1 溶出ピーク電流値と前電解電位の関係の測定

試料水を除酸素した後、作用電極電位を -1.5 V として 5 分間電解した後、 30 秒静置してから電位を -0.5 V とし、直ちに正の方向に 10 mV s^{-1} で電位走査し電流-電位曲線を記録させて、溶出ピーク電流を測定した。この操作を、前電解電位を -1.5 V から 0.0 V まで 0.1 V きざみで変えて繰り返した。こうして得られたデータから、ピーク電流値と前電解電位の関係 (疑似ポーラログラム) を得た。

2.4.2 銅 (II) イオン滴定

銅 (II) イオン添加法による DPASV 滴定は、試料水を除酸素した後、以下の手順で行った。まず、作用電極電位を -1.0 V として 5 分間電解した後、 30 秒静置してから正方向に 10 mV s^{-1} で電位走査し電流-電位曲線を記録し、次に、作用電極電位を -0.3 V として 5 分間電解した後、 30 秒静置してから電位を -0.5 V とし正方向に 10 mV s^{-1} で電位走査して電流-電位曲線を記録した。その後、一定濃度の銅 (II) イオンを添加し、 10 分間放置した後、上記の操作を繰り返した。

2.4.3 試料水の前処理及び滴定

測定に用いた試料については、高知市内の中心部を流れる鏡川の表面水、土佐湾沿岸表面水及び仁淀川河口表面水を 1989 年 3 月 27 日に採取した。採水地点を Fig. 1 に示す。これらの採水地点のうち、採水地点 A, B, C は満潮時には海水が遡上して混合する感潮域であり、採水地点 B 及び C は高知市の都市中心部にある。試料水は、採水後すぐにスクレポアフィルターで汙過した後、試料の一部はそのままポリエチレン製容器に入れ、另一部は ODS

Fig. 1 Location of sampling stations

カラムを通過させた後にポリエチレン製容器に入れて研究室に持ち帰った。この試料水の一定量 (40 ml) を電解セルに採り、除酸素を 20 分間行った後、前電解電位を -0.3 V, -1.0 V として、銅(II) イオン添加法による滴定を行った。なお、採水地点 A 及び B で採取した試料中の塩分を測定したところ海水がごくわずかしこ混入していなかったため、これらの試料には支持電解質として塩化ナトリウム濃度が 0.1 M となるように塩化ナトリウムを滴定操作の直前に加えた。

3 結果及び考察

3・1 疑似ポーラログラムによる前電解電位の検討

ASV 法では遊離イオンまたは比較的安定度定数が小さい錯体の金属イオンしか前電解濃縮されないため、試料水に金属イオンの標準溶液を添加した場合、生成した錯体が電気化学的に不活性であれば溶出ピークを生じない。そこで、電気化学的活性により配位子を分別するのに適切な前電解電位の決定を行うために、まず、既知の配位子を用いて疑似ポーラログラムを測定した。銅(II) イオンを含む水溶液に、配位子を添加しないもの、イミノ二酢酸 (IDA)、ニトリロ三酢酸 (NTA)、EDTA、トランス-1,2-シクロヘキサジアン四酢酸 (CyDTA) を加えたものの疑似ポーラログラムを Fig. 2 に示す。Fig. 2 には示していないが、グリシン (Gly) を添加した場合の疑似ポーラログラムは配位子を添加しない場合のものと一致した。この結果は、前電解電位が

Fig. 2 Relationship between pre-electrolysis potential and stripping peak current for copper(II) in a solution containing various ligands

Medium: 0.1 M NaCl, 10^{-3} M acetate buffer (pH 6.0); Concentration of Cu(II): 1×10^{-6} M; Concentration of ligand: 1×10^{-6} M; Ligand: none (▲), IDA (○), NTA (●), EDTA (■), CyDTA (□)

-1.0 V よりも低電位の場合には、これらの配位子が溶液中に存在しても ASV 法では錯化容量として検出することはできないことを示している。又、pH 6.0 における水素イオンの副反応のみを考慮した銅(II) に対する Gly, IDA, NTA, EDTA, CyDTA 錯体の条件安定度定数の対数 ($\log K'$) はそれぞれ 4.5, 7.1, 9.0, 14.2, $15.9^{12)}$ である。一般に疑似ポーラログラムの波形は、単に錯体の安定度定数のみでなく、錯体の解離や拡散などを含む動的な過程と関係しているが、ここに示した結果からは、配位子の条件安定度定数が大きいほど、 -1.0 V より正側の電位で前電解濃縮したときに電解濃縮されない、すなわち ASV 活性が低い銅(II) 錯体を生成するという傾向が見られた。以上のことから、適当な前電解濃縮電位を設定することによって、ASV 活性の異なる配位子による錯化容量を測定することが可能であることが分かった。

3・2 EDTAの銅(II)イオンによる滴定

モデル配位子として EDTA 及び NTA を用いて、ASV 測定時の前電解電位を変えて滴定を行い、ASV 活性の違いによる分別が可能であることを確認した。EDTA 濃度 10^{-6} M の溶液に銅(II) イオンを順次添加しながら、前電解電位を -1.5 , -1.0 , -0.3 V として滴定を行ったときの滴定曲線を Fig. 3 に示す。前電解電位 -1.5 V では、錯化容量を示す滴定曲線の折れ曲が

Fig. 3 Typical titration curves for EDTA

Medium: 0.1 M NaCl, 10^{-3} M acetate buffer (pH 6.0); Concentration of EDTA (C_L): 1×10^{-6} M; Pre-electrolysis potential (vs. SCE): -0.3 V (●), -1.0 V (▲), -1.5 V (■). The symbols (○) indicate the peak currents with no ligand at the pre-electrolysis potential of -1.0 V vs. SCE. C_M means the concentration of added Cu(II).

りが現れなかった。しかし、前電解電位 -0.3 V では、錯化容量を示す滴定曲線の折れ曲がりが見えようになり認められ、 -1.0 V においてもやや不明りようではあるが錯化容量を示す滴定曲線の折れ曲がりが見えられた。図には示していないが、配位子として NTA を用いた場合には、前電解電位 -1.5 、 -1.0 、 -0.3 V のいずれの場合においても、錯化容量を示す滴定曲線の折れ曲がりが見えなかった。以上のことから、前電解電位を低くすれば、ASV 活性が極めて小さい錯体を生成する配位子のみを滴定することが可能であり、前電解電位を高くすれば、低電位では電解濃縮されてしまうが高電位では電解濃縮されない、すなわち、ASV 活性がやや大きい錯体を生成する配位子も含めて滴定することが可能である。本研究では、以下の実験においては、前者の配位子を滴定するための前電解電位として -1.0 V 、後者の配位子を滴定するための前電解電位として -0.3 V を採用した。なお、銅(II)イオンの測定方法として銅(II)イオン選択性電極を用いて滴定を行った結果⁷⁾によれば、NTA を滴定したときの滴定曲線には明りような終点が見えているが、ASV 滴定では前電解電位 -0.3 V においても NTA は滴定されないため、ASV 滴定では銅(II)イオン電極滴定よりも電気化学的活性がさらに小さい錯体を形成する配位子のみを選択的に滴定していることになる。

3.3 河川水データの解析

ODS は疎水性有機物質全般に対する吸着捕集能力が高いので、試料水を ODS を充てんしたカラムに通過さ

せることによって、主として疎水性の高い有機物を除去することができる。ここでは、都市河川及び沿岸域から採取した試料水を用いて、前電解電位を変えることによって測定した、ASV 活性の異なる錯体を生成する配位子による錯化容量が、ODS カラムを通すことによってどのように変化するかを検討した。

各地点で採取した試料の滴定曲線を Fig. 4(A)~(F)に示す。又、滴定曲線の折れ曲がり部分を滴定曲線から直接読みとることによって求めた錯化容量を Table 1 に示す。Table 1 では、 -1.0 V による錯化容量は ASV 活性の小さい錯体を生成する配位子による錯化容量であり、 -0.3 V による錯化容量はこれに加えて ASV 活性が比較的大きい錯体を生成する配位子をも含めた錯化容量であると解釈できる。

まず、前電解電位 -1.0 V における未処理の試料水の滴定結果に注目する。採水地点の中で最も上流に近い採水地点 A、外洋隣接海域である採水地点 E、及び都市活動の影響をほとんど受けていない河川の河口域である採水地点 F では、滴定の終点を示す滴定曲線の折れ曲がりが見られなかった。一方、市街地中心部である採水地点 B、C 及び都市域流下河川水が流入する湾の湾口に当たる採水地点 D では滴定の終点が見えられた。一方、滴定曲線の終点が見えようになり認められた B、C、D の試料を ODS カラムに通じると、これらの滴定曲線の終点はいずれの試料についても消失した。以上のことから、採水地点 B、C、D の試料については、錯化容量のうち電気化学的に不活性な特性を持つ部分は、主として疎水性の大きな有機配位子が担っているものと考

Table 1 Complexing capacity for copper(II)

Station	Salinity	Treatment	Complexing capacity/ μM	
			$E = -0.3\text{ V}$	$E = -1.0\text{ V}$
A (Shintukibashi Bridge)	0.007	untreated	0.2	N.D.
		ODS treated	0.2	N.D.
B (Tenjinbashi Bridge)	0.90	untreated	0.2	0.1
		ODS treated	0.2	N.D.
C (Kagamigawaohashi Bridge)	4.48	untreated	0.9	0.5
		ODS treated	0.6	N.D.
D (Katsurahama Shore)	31.8	untreated	0.9	0.5
		ODS treated	0.6	N.D.
E (Nagahama Shore)	33.4	untreated	0.5	N.D.
		ODS treated	N.D.	—
F (Niyodogawa River Estuary)	2.91	untreated	0.3	N.D.
		ODS treated	0.3	N.D.

N.D.: not detected

Fig. 4 Titration curves for river and estuarine water samples from stations A~F
Treatment/pre-electrolysis potentials (*vs.* SCE): none/ -0.3 V (○), none/ -1.0 V (□), ODS treated/ -0.3 V (●), ODS treated/ -0.3 V (■). Dashed lines indicate the titration curves without ligand.

えられる。箕浦ら⁷⁾は本研究と同様の目的で、疎水性有機物を強く吸着する性質を持つ XAD-2 樹脂通過前後で河川水の銅錯化容量の変化を銅(II) イオン電極を用い

た銅(II) イオン滴定法で測定し、安定度定数の大きな配位子のほうがより XAD-2 樹脂に吸着されやすい傾向があることを見いだしており、生成した錯体の安定度定

数が大きいことと ASV 不活性であることが対応しているとするれば、本研究で得られた結果は箕浦らの結果と同じ傾向を示しているといえることができる。フミン物質は疎水性の大きい構造と重金属イオンを強く結合する特性を持っているので、この錯化容量を担う物質はフミン物質である可能性がまず第一に挙げられる。又、採水地点 B, C, D は都市排水の排出に伴って種々の有機物質の付加を受けると同時に、都市排水による富栄養化によって植物プランクトン存在量も多くなっている（クロロフィル *a* 濃度で $2\sim 10\ \mu\text{g l}^{-1}$ ）。植物プランクトンの活動によって放出される物質の中には、銅と強く錯形成する能力と ODS に吸着される性質を持つものが含まれているので⁵⁾、銅錯化容量を担う物質としては、フミン物質以外に人間活動起源物質や植物プランクトンの活動に伴って放出される物質等も考えられる。

次に前電解電位 $-0.3\ \text{V}$ における試料水の滴定曲線に注目する。採水地点 E の ODS 処理水を除くすべての試料に共通した特徴として、未処理、ODS のいずれの場合についても、滴定曲線に明りょうな終点が認められた。一方、 $-1.0\ \text{V}$ で減少した試料については、 $-0.3\ \text{V}$ における錯化容量も減少するという傾向を見ることができ、計算上からは、 $-0.3\ \text{V}$ におけるカラム通過前の錯化容量とカラム通過後の錯化容量の差は、 $-1.0\ \text{V}$ においてカラム通過による減少分と一致するはずであるが、滴定精度の悪さから一致していない。二つの前電解電位での滴定結果の差に対応する錯化容量を担う物質が何であるかについては、ここにあげた結果だけでは特定はできないが、採水地点 B, C の錯化容量が他の地点に比べてやや大きいことから、人間活動起源のものがかなりの割合を占めているものと考えられる。

以上をまとめると、都市河川において錯化容量を担っている物質のうち、ASV 不活性な錯体を生成する配位子は疎水性の大きな物質であることが分かった。又、そのような配位子は、錯化容量全体の一部であり、疎水性

が小さく ASV 活性が比較的大きい錯体を生成する配位子も一定量存在することが分かった。錯化容量をどのような配位子が担っているかということの評価する際に、配位子を化学的特性によって分画する方法と、ASV 活性のような微量元素と配位子の相互作用の強さを分別する手法とを組み合わせることによって、環境水中で錯形成能力を担う物質の解明がさらに進むことが期待される。

本研究は文部省科学研究費補助金（課題番号 63740322）の援助を受けて行われたものであり、記して謝意を表する。

（1989 年 10 月、日本分析化学会）
第 38 年会上において一部発表）

文 献

- 1) T. M. Florence, G. E. Batley: *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **9**, 219 (1980).
- 2) 内山征洋, 川本 博, 板橋英之, 赤岩英夫: 日化, **1989**, 309.
- 3) 内山征洋, 川本 博, 河合秀樹, 赤岩英夫: 日化, **1989**, 1140.
- 4) H. Hirose, Y. Dokiya, Y. Sugimura: *Mar. Chem.*, **11**, 343 (1982).
- 5) X. Zhou, P. J. Wangersky: *Mar. Chem.*, **26**, 21 (1989).
- 6) M. Taga, S. Tanaka, M. Fukushima: *Anal. Sci.*, **5**, 597 (1989).
- 7) 箕浦加穂, 福島和夫: 地球化学, **22**, 47 (1988).
- 8) M. S. Shuman, J. G. P. Woodward: *Environmental Sci. Technol.*, **11**, 809 (1977).
- 9) C. M. G. van den Berg: *Mar. Chem.*, **15**, 1 (1984).
- 10) C. M. G. van den Berg, J. R. Kramer: *Anal. Chim. Acta*, **106**, 113 (1979).
- 11) J. G. Hering, W. G. Sunda, R. L. Ferguson, F. M. M. Morel: *Mar. Chem.*, **20**, 299 (1987).
- 12) L. G. Sillen, A. E. Martell: “*Stability Constants of metal-ion complexes*”, 2nd Ed., (1964), (The Chemical Society, London).

Determination of copper(II) complexing capacity in river waters of an urban area using solid phase extraction/differential pulse anodic stripping voltammetry.

Kenji ISSHIKI (Department of Applied Sciences, Kochi Women's University, 5-15, Eiko-kuji-cho, Kochi-shi, Kochi 780)

The complexing capacity for copper(II) (CuCC) in river waters in the estuarine region of the Kochi urban area was determined by metal ion addition-differential pulse anodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode. The pre-electrolysis

potential chosen to estimate the electrochemical lability of the ligands was -0.3 V and -1.0 V *vs.* SCE. To estimate the chemical properties of the ligands, the CuCC of samples pre-treated with an octadecylsilylated silica gel(ODS) column was compared to that of non-treated samples. The samples without the ODS treatment indicated an apparent endpoint of the titration for the pre-electrolysis potential of -1.0 V *vs.* SCE, while the pre-treated samples did not indicate an endpoint. At a pre-electrolysis potential of -0.3 V *vs.* SCE, CuCC was decreased by the ODS column treatment. These results suggest that the CuCC, which is subject to ligands that form electrochemically inert complexes, should be attributed to relatively hydrophobic ligands.

(Received June 21, 1994)

Keyword phrases

anodic stripping voltammetry; copper(II) ion; complexing capacity; solid phase extraction; river water sample.