- 9) W. Satoh, S. Takahashi, F. Sassa, J. Fukuda, and H. Suzuki, *Lab Chip*, **9**, 35 (2009).
- 10) F. Mugele and J.-C. Baret, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, R705 (2005).
- 11) W. Satoh, H. Yokomaku, H. Hosono, N. Ohnishi, and H. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **103**, 034903 (2008).
- 12) K. Morimoto, M. Toya, J. Fukuda, and H. Suzuki, *Anal. Chem.*, **80**, 905 (2008).
- 13) S. Yamaguchi, K. Morimoto, J. Fukuda, and H. Suzuki, *Biosens. Bioelectron.*, **24**, 2171 (2009).
- 14) K. Morimoto, S. Yamaguchi, J. Fukuda, and H. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **105**, 102013 (2009).
- 15) N. Ohnishi, W. Satoh, K. Morimoto, J. Fukuda, and H. Suzuki, *Sens. Actuators, B*, **144**, 146 (2010).
- 16) P. Siribunbandal, S. Yamaguchi, K. Kojima, J. Fukuda, and H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 204105 (2009).
- 17) K. Kojima, P. Siribunbandal, J. Fukuda, and H. Suzuki, *The 23rd IEEE Conference on Micro Electro Mechanical Systems MEMS 2010, Technical digest*, p.79 (2010).

●著者プロフィール

氏名：鈴木 博章 Hiroaki SUZUKI
所属：筑波大学大学院数理物質科学研究科
役職：教授
趣味：水泳

氏名：福田 淳二 Junji FUKUDA
所属：筑波大学大学院数理物質科学研究科
役職：講師
趣味：スノボ、魚釣り

5 電位測定による 酸性雨 pH 測定の最前線

小川 信明, 工藤 陽太

1 はじめに

酸性雨は1872年にイギリスのR. A. Smithが「大気および雨」の中で問題提起を行って以降、ヨーロッパや北米での森林被害や湖沼の酸性化の要因として注目されるようになっていく。わが国においても、1973年の人体への影響などの背景から、環境省（庁）は、昭和58年度に第1次酸性雨対策調査を開始し、平成12年度まで第4次にわたる酸性雨モニタリングを行ってきた。さらに、平成13年度からは、これまでの調査結果や東アジア地域において国際協調に基づく酸性雨対策を推進していくため、酸性雨長期モニタリング計画を策定し、平成15年度から同計画に基づいた酸性雨モニタリング（湿性沈着、乾性沈着、土壌・植生、陸水）を行っている。このような国の動きに加え、酸性雨のpH値は文字通り雨の酸性度を示す指標であり、科学を専門としない一般市民に対しても、酸性・アルカリ性という理解しやすい科学用語で環境汚染の深刻さを示すものである。そのような観点から、学校教育や生涯教育の側面でも、酸性雨のpH測定が注目されている。

一方、酸性雨のpH測定は、pH測定法として最も簡便かつ正確とされ、最も普及しているガラス電極を用いた電位差測定が環境省（庁）のモニタリングにも採用されている。しかしながら、酸性雨のような緩衝能や電気伝導率が低い試料の正確なpH測定には、電位差測定法の原理や限界を十分に理解した上で、最適な測定手順を踏む必要がある。本稿では、環境負荷の側面から酸性雨のpH測定の必要性について解説し、そのpHを測定する手段として広く普及している電位測

定を行う上での課題と、その課題解決のために行われてきた研究成果について紹介する。

2 降水のpH測定と環境への影響

酸性雨のpH測定は、大気環境の指標を知るためのみならず、酸性雨にさらされる河川水、海水、土壌、そして、そこに生育する動植物への影響を知るために、各国で体系的に測定されるようになっていく。酸性雨は、その原因物質の発生源から数千km離れた地域にも被害を及ぼすことが知られており、国を超えた地球規模の環境問題の1つである。このため、酸性雨問題の解決には各国が協調して取り組む必要がある。ヨーロッパでは、1979年に長距離越境大気汚染条約が締結され、酸性雨の状況の監視・評価、酸性雨原因物質の排出対策などが着実に進められている。アジアでは、日本の主導で、2001年から「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク（EANET）¹⁾」が稼働し、東アジア56か所で、24時間ごとまたは1降水毎に降水がサンプリングされ、降水のpH、電気伝導率、硫酸イオン、硝酸イオン、それら以外の陽・陰イオン濃度が測定されている。また、大気中の二酸化硫黄、二酸化窒素、オゾン等のガス状物質及び粒子状物質（PM）の濃度が毎日、1または2時間ごとに測定されている。

過去の日本での酸性雨の人体への影響として知られているのは、1973年6月に静岡県駿河湾沿岸、山梨県上野原町で霧雨により441人が目やのどの痛みなどの症状を示し、1974年7月には、北関東及び東京の1都6県にまたがる一帯で約32000人が、同様の異常を訴えた。その翌日には、東京都の

周辺で730人が目への異常を訴え、この時の降水のpHは2.85であったと報告されている。目に刺激を与える物質として、酸性降水中の無機酸やプロトンだけでなく、ホルムアルデヒドや、ギ酸などの有機物もかかわっていたとされている。酸性降水は、土壌にしみこんだりまたは直接河川・湖水に酸性降水が流れ込むわけで、そこに生息する魚類などの生物に影響を及ぼすことが考えられる。一般に、ヒメマス、ニジマス、イワナなどのLD₅₀は、pH3.5-4にあり²⁾、降水のpHがこのレベルであれば、生態系にかなりの影響があることが分かり、降水・環境水のpHモニタリング・測定が重要であることが分かる。

3 酸性雨のpHと電位測定における課題

清浄な雨水のpHは理論上は5.6となり、それ以下のpHの雨水を酸性雨と呼んでいる。この5.6というpH値の根拠は、二酸化炭素平衡にある純水のpH値が次のように5.6と計算されることによる。すなわち、水の中では、式(1)の平衡が成り立ち、この時、水素イオン濃度と水酸化物イオン濃度の積(水のイオン積) K_w は式(2)となる。

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (2)$$

一方で、大気中の二酸化炭素の一部が水に溶解、炭酸水素イオン HCO_3^- と水素イオンを生じるが、大気中の二酸化炭素濃度 P_{CO_2} と溶液中の $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ の間には、二酸化炭素の溶解平衡定数を κ とすると式(3)の溶解平衡が成り立つ。

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \kappa P_{\text{CO}_2} \quad (3)$$

さらに、水溶液中の溶存炭素の解離反応は、式(4)で表せる。

$$K_c = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (4)$$

水溶液中のイオンの電気的中性を考慮すると、式(5)(6)が導出される。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w + K_c \kappa P_{\text{CO}_2}} \quad (5)$$

$$\text{pH} = -1/2 \log (K_w + K_c \kappa P_{\text{CO}_2}) \quad (6)$$

10℃における平衡定数の値($\kappa = 10^{-1.27}$, $K_c = 10^{-6.47}$)を使い、現在の大気中の二酸化炭素濃度(380 ppm)を用いると、式(6)から二酸化炭素と平衡にある清浄な雨水のpHが5.6と計算される。

雨水は電位測定法では、最も測定の難易度の高い試料として知られている。その理由として、雨水のような電気伝導度が非常に低い試料においては、電位測定に用いる比較電極の液絡部で生じる液間電位差の問題が挙げられる。すなわち、電気伝導度が非常に低い試料においては、液絡から流出する K^+ イオンと Cl^- イオンの僅かな移動度の差が、無視できないレベルの液間電位差を生じ、測定誤差の要因となる。例えば、希薄溶液と種々の塩溶液が接触した時の液間電位差の値をTable 1に示すが³⁾、雨水のイオン強度に近い 10^{-6} Mの溶液

Table 1 飽和KClと希薄水溶液間の液間電位差の推定値(mV)。

Conc. mol dm ⁻³	Solution			
	KH Phthalate	HCl	KOH	KCl
10^{-2}	3.5	2.9	1.9	2.8
10^{-3}	4.1	4.0	3.2	3.9
10^{-4}	4.9	4.8	4.5	5.0
10^{-5}	5.8	5.7	5.7	6.1
10^{-6}	6.7	6.7	6.9	7.1

R. G. Picknett, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1059 (1968).

Fig. 1 フタル酸緩衝液と降水の測定における電位変動(セラミック型液絡)。

と濃厚KCl溶液との間には、6 mVの液間が生じ、pHに換算すると0.1ΔpHのレベルでの測定誤差を生じることになる。加えて、このような試料測定においては、液間電位差が一定になるまでに、10分あるいは、場合によっては30分などのレベルの時間を要し、実用的なpH測定が阻害されている。もちろんこの安定までの時間を待たずに、電位を読み取ってしまうと、測定値としての誤差を生じる。

Fig. 1にガラス電極を用いてpH標準液(一例としてフタル酸水溶液)と降水試料を測定した時の電極応答を示す。pH標準液は十分な導電率と緩衝能を有しており、最も電位測定を行い易い試料であるが故に、測定開始後に30秒を待たず安定な電位を示している。一方、降水試料の場合は、電位の変動が15分以上続き、応答が安定した最終電位を読み取ることが非常に難しい。

上述の K^+ イオンと Cl^- イオンの僅かな移動度の差は、液絡部に付着物があるとさらに増大するため、使用履歴が多く、かつ液絡部の洗浄が不十分な電極では、このような現象がますます大きくなる。さらには、液間電位差の安定を待つ間に、液絡から高濃度のKClが流出することにより、試料そのもののイオン強度が変化し、水素イオンの活量変動し、試料そのもののpHが変動するという悪循環を生じる。

4 電位差測定でのより正確な酸性雨pH測定のための研究

上述の問題点について、定量的に検討されてきた研究として、1990年にMetcalfらによって報告された希薄硫酸溶液で

のpH測定についての研究が挙げられる⁴⁾。この研究は、pH4.00とpH7.00の標準液で2点校正されたガラス電極により、50 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ 硫酸のpHを測定したもので、485回の測定で 4.06 ± 0.05 のpHを標準偏差で得たという結果が報告されている。Metcalfらによると、Debye-Huckel式を用いてこの硫酸溶液のpHを計算した場合、4.008となるため、ガラス電極法では、実測値としても0.05以上の誤差が生じていることがわかる。

一方で、1994年にはIUPACより酸性雨のpH測定についての勧告⁵⁾が出されている。この勧告では、基本的な測定手順は、通常のpHメーターでのpH測定に準ずるものの、酸性雨がpH測定において誤差を生じやすい試料であるがゆえに遵守すべき手順を詳細に述べている。まず、基本的な操作として、試料自体の導電率や緩衝能の低さゆえに、測定前の電極の洗浄法を詳細に指定し、クロスコンタミネーションの発生を防ぐことが求められている。また、試料が電極性能の影響を受けやすいという観点から、2つの校正液での校正後、改めて最初用いた校正液のpH値を再度測定し、校正液pHと0.01以上の差異があれば、再度、校正を行うことも求められている。このような基本的な操作への注意点に加え、この勧告では、Metcalfらの検討にも用いられた、濃度既知の希薄酸溶液を、Quality Control Sample（以下QCSと述べる）として用いることが述べられている。最初の校正液での校正後にQCSを測定するとともに、以後、実試料10サンプルごとにQCSを測定し、最初に得られたQCSの値と0.03pH以上ずれていれば、測定バッチは最初からやり直すことがもめられている。また、測定バッチの最後にもQCSの測定を行い、やはり最初の値と0.03pH以上ずれていれば、そのバッチをやり直すこととされている。

わが国においても、上述の環境省(庁)の酸性雨対策を実施するための手順書として、湿性沈着モニタリング手引き書⁶⁾が制定されている。ここでは、IUPACの勧告で述べられているQCSに相当するものとして、模擬雨水として調製されたワーキングスタンダードを用いることを求めている。この場合、ワーキングスタンダードの測定は、校正後ならびに試料測定20回ごとに行い、 ± 0.05 pH以内で一致しなければ、その原因を取り除き、再度そのバッチの試料を再測定するように求めている。加えて、本手法でも、希薄酸溶液を用いた既知pH試料でのpH値測定を、適宜行うことの重要性は、注釈として付け加えられている。

IUPACや環境省のガイドラインでは、酸性雨pH測定手順が詳細に記載されているものの、測定に用いる電極タイプや、測定時の攪拌影響、さらには、測定値の妥当性判断の方法には、定量的には踏み込まれていない。実際、pH電極の参照電極部がFig. 2に示す、スリーブタイプのものとセラミックタイプでは、降水試料の応答はFig. 3に示すように大きく異なる。著者らは、これらの点に踏み込んだ検討をおこなってきた。まず、 $10^{-4.5}$ Nの希薄硫酸について、溶液のイオン強度が測定値にどのように影響するかを、比較電極の液絡タイプ別に検討した⁷⁾。また、測定時の攪拌の有無の影響についても、同じように比較電極の液絡タイプ別に評価した。評価した参照電極としては、スリーブタイプのものとセラミックタイプのものを用い、後者については、新品のものと、使用履歴が長く、液絡からの内部液の流出量が不十分でない状態のもの双方を用いた。また、電極イオン強度の影響について

Fig. 2 参照電極の液絡部の差異。

Fig. 3 降水の測定におけるセラミック型、スリーブ型液絡での応答速度の差異。

は、 $10^{-4.5}$ Nの希薄硫酸に塩化カリウムを添加し、イオン濃度が 10^{-1} Mから 10^{-5} Mに変動した場合の測定値の変動を調べた。

まず、液絡部がスリーブタイプの電極では、pH値の理論値 4.5 ± 0.02 に対し、イオン濃度にかかわらず、pH値はほぼ4.6の値となった。一方で、比較電極液絡部がセラミックタイプの電極では、イオン濃度によってpH値に差異が生じた。また、攪拌の影響については、スリーブタイプの電極ではほとんど見られなかったのに対し、セラミックタイプの電極では攪拌の有無で差異が見られ、特にイオン濃度が 10^{-4} M以下の時には0.5 pHを超える差異となった。加えて、使用履歴の多いセラミックタイプの電極では、その差異は著しく、 10^{-2} Mの時にも1 pH程度、さらに 10^{-4} Mでは、0.5 pHに近い差異が見られることがわかった。以上の結果から、酸性雨pH測定には、先に述べた勧告やガイドラインに基づきつつ、実際に用いる電極として、比較電極液絡部がスリーブ型のものを用いることが推奨される。

このような電極タイプの選択に加え、著者らは酸性雨の導電率とpHの関係についても詳細に検討し、ある導電率の酸性雨に対して、理論的に予想されるpH値の上限と下限を計算し、曲線として表した⁸⁾。実際の降水のpHとECの関係をプロットすると、このカーブの内側にプロットが存在するはずである。このことから、酸性雨測定においては、ECの測定と併用し、このカーブの外へはずれた結果については、

pH測定に何らかの誤差が含まれていたと考え、データの除外や再測定を行う判断を下せることになる。

5 革新的原理による実用的かつ正確な酸性雨pH測定

これまで述べてきた、酸性雨pH測定についての問題点は、基本的には従来の電位差測定が、比較電極において高濃度のKClを流出させる原理に基づくものゆえに生じていた問題である。一方、近年、イオン液体を塩橋として用いることにより、高濃度のKClの流出を伴わない比較電極が実現した^{9,10}。この比較電極との塩橋を従来のガラス複合電極に採用した電極を用いると、希薄酸溶液や酸性雨において、従来原理の塩橋を搭載したガラス複合電極に比べ、圧倒的な電位応答の速さを実現できることが確認できた。加えて、濃度既知の希薄硫酸測定においても、従来原理の塩橋を搭載したガラス電極にくらべ、より理論値に近い値を得られる可能性が期待される。今後は、このタイプの電極での基礎検討や実試料での特性把握が十分に行われれば、より正確かつ簡便に酸性雨pHを測定できる電極として、広く活用されることが期待できる。

文 献

- 1) 東アジア酸性雨モニタリングネットワーク (EANET)
<http://www.eanet.cc/jpn/profile/back.html>
- 2) 佐竹研一編, 生田一成ほか著「酸性環境の生態学：酸汚染と自然生態系を科学する」, 愛智出版, 第2章, p.18 (1999).
- 3) R. G. Picknett, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1059 (1968).
- 4) R. C. Metcalf, *Analyst*, **112**, 573 (1987).

- 5) R. A. Durst, W. Davison, and W. F. Koch, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 649, (1994).
- 6) 湿性沈着モニタリング手引き書 環境省.
- 7) T. Ozeki, Y. Tsubosaka, S. Nakayama, N. Ogawa, and T. Kimoto, *Anal. Sci.*, **14**, 749, (1998).
- 8) T. Ozeki, Y. Tanaka, M. Fukamizu, and N. Ogawa, *Anal. Sci.*, **15**, 1159 (1999).
- 9) T. Kakiuchi, N. Tsujioka, S. Kurita, and Y. Iwami, *Electrochem. Commun.*, **5**, 159 (2003).
- 10) T. Kakiuchi and T. Yoshimatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1017 (2006).

●著者プロフィール

氏名：小川 信明 Nobuaki OGAWA
所属：秋田大学大学院工学資源学研究科
役職：教授
趣味：ワインを飲みながらスポーツ観戦

氏名：工藤 陽太 Yota KUDO
所属：秋田大学大学院工学資源学研究科
役職：学生
趣味：釣り