特集・酸性雨調査における pH 測定の意義と課題

模擬酸性雨試料の pH 測定結果

押 尾 敏 夫 *・佐々木 淳 **

1. は じ め に

酸性雨調査において pH 測定は、酸性雨の影響を考えたとき重要な項目の一つであり、市民団体の調査を含め必須項目になっている。最近の酸性雨調査は 1 降水あるいはある期間の降水を採取する場合が多く、周辺の大気汚染を反映する降雨初期の試料に比べ希薄な状態にある。このような試料は緩衝能が小さく、また測定環境の影響等を受け、その pH 値が安定しにくいことが指摘されている^{1), 2)}。

そこで、測定者が規定の希釈操作をしたとき、日本の降水の平均的な濃度³⁾となるような模擬酸性雨試料(以下、試料という)を試薬から作成し、酸性雨調査における pH 測定の精度を検討した。

2. 方 法

2. 1 模擬酸性雨濃厚液の調製及び配布

模擬酸性雨濃厚液は表 1 に示す組成に調製し、この酸性雨濃厚液を 10ml づつプラスチック容器にとり、環境庁(委託先: 財団法人環境衛生センター)が各測定機関に郵送で配布した。

2. 2 参加機関

参加機関は、都道府県及び政令指定市の酸性雨調査担当機関(66機関)とした。

2. 3 模擬酸性雨試料の調製

各測定機関は配布された模擬酸性雨濃厚液の全量を精製水で 1 ℓ とし、試料とした。

表 1 模擬酸性雨濃厚液の組成

NaCl KNO ₃ CaSO ₄ Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O (NH ₄) ₂ SO ₄ HNO ₃ HCl					
塩mg/精製水 g					
mol/ℓ					
0.5	0.1	0.5	0.3	0.5	0.005 0.003

* 千葉県環境研究所 Toshio OSHIO

** 環境庁大気保全局大気規制課 Jun SASAKI

2. 4 pH の測定等

試料の測定はガラス電極法とし、基本的には各機関が日常実施している操作方法により行った。

測定項目は、機器校正後の pH 9 標準液(pH 9 標準液)の指示値、試料の 3 分後および安定後の pH 値、測定温度である。

3. 結 果

3. 1 pH 計の指示値の直線性について

本調査では、pH 計の指示値の直線性をみるために pH 9 標準液の測定を行った。この標準液の測定を行った機関数は 62 機関であった。その結果を表 2 に示す。この標準液の pH 値の平均値は 9.17、標準偏差は 0.09、範囲は 9.38～8.88 であった。この標準液の測定値が、平均値±標準偏差の範囲を超える測定値を示した機関数は 12 機関あり、pH 計の指示値の直線性が確保出来ているとはいえない機関の比率は 19.4% であった。このうち、高い方にずれた機関数は 7 機関(11.3%)、低い方にずれた機関数は 5 機関(8.1%) であった。

3. 2 模擬酸性雨試料の実測 pH 値

表 2 に示したように試料の実測 pH 値の平均値は 4.15、標準偏差は 0.11、範囲は 4.77～3.89 であった。この試料の測定値が、平均値±標準偏差の範囲を超える測定値を示した機関数は 7 機関(10.6%) であった。このうち、高い方にずれた機関数は 3 機関(4.5%)

表 2 模擬酸性雨試料, pH 9 標準液の pH 測定結果及び成分濃度から計算した pH

	模擬酸性雨試料 3 分後 安定後		pH 9 標準液	計算値
平均値	4.15	4.14	9.17	4.18
標準偏差	0.11	0.05	0.09	0.11
最高値	4.77	4.29	9.38	4.62
最低値	3.89	3.96	8.88	3.99
機関数	66	47	62	65

あり、このうち2機関は3分間では安定した値が得られなかったが、安定後の測定値はこの範囲に入った。また、低い方にずれた機関数は4機関(6.1%)あり、このうち1機関は3分間では安定した値が得られなかったが、安定後の測定値はこの範囲に入り、1機関は安定後の測定値を測定していない。

4. 考 察

4. 1 pH 計の指示値の直線性について

pH 値はJ I S Z 8802⁻¹⁹⁸⁴の規定ではpH 標準液のpH 値を基準とし、比較電極(基準とする電極)とガラス電極とによって測定される起電力から求める値である。そのためこの測定においては機器の校正、校正用pH 標準液の規格、校正温度の変動、指示値の直線性などが一定の範囲内であることが必要である。

機器の校正については、その繰り返し性についてJ I S Z 8802では表3に示すようにpH 計の性能により $\pm 0.05\text{pH}$ から $\pm 0.1\text{pH}$ と規定しているので、この範囲に入るまで校正操作を繰り返す必要があるが、現在の測定器は自動校正でありこの範囲を超えると校正不能になるので今回の調査では回答を求めなかった。

校正用pH 標準液については、6種類のpH 基準液がJ I S K 0018⁻¹⁹⁸⁵ からK 0023⁻¹⁹⁸³ によって規定され、トレーサビリティのあるpH 標準液の供給体制が確立された。それぞれのpH 標準液には規格標準液と調製標準液とがあり、前者はそのpH 値が国によって保証されている。今回調査では、使用した標準液が規格標準液であるか調製標準液であるかの回答を求めなかった。

校正温度の変動については、J I S Z 8802ではpH 標準液の温度の測定精度はpH 計の性能により $\pm 0.1^\circ\text{C}$ から $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 及び校正中のpH 標準液の温度の安定性を $\pm 0.2^\circ\text{C}$ から $\pm 1^\circ\text{C}$ と規定している。今回の調査では測定試料数が1つであり変動が小さいことが想定されたので、これに関する回答を求めなかった。

指示値の直線性については、J I S Z 8802では表3に示すようにpH 計の性能によって $\pm 0.03\text{pH}$ 以

内から $\pm 0.1\text{pH}$ 以内と規定しているのでこれを確認する必要がある。今回の調査ではpH 9の標準液の測定値の回答を求めた。その結果は調査機関全体を評価すると、表2に示したように $\pm \sigma$ でみればJ I S Z 8802に規定する形式Ⅲに相当する性能であった。また、最高値・最低値の範囲でみれば ± 0.2 ありJ I S Z 8802に規定する範囲外であった。

直線性が確保できない大きな要因は、ガラス電極及び増幅・表示部には検定制度が確立されているが比較電極にはこの検定制度がないことから、比較電極の劣化が考えられる。その理由として、最近の比較電極は内部液に飽和KCl溶液を用いる形ではなく、0.33N KCl溶液を用いるのが一般的であり、これを純水中に漬けて保存した場合、内部液が純水側に溶出し規定の濃度(0.33N)と異なる状態になっていることが考えられる。前述のようにpH 値はpH 標準液のpH 値を基準とし、比較電極とガラス電極とによって測定される起電力から求める値であるから、内部液の変質を含め比較電極が劣化すると測定値に影響を与える。多くの場合、この内部液を規定濃度のものに交換することによって、直線性が確保できるようになる。

この直線性の確認については市販のpH 計のマニュアルには記載がなく、何が原因であるかのチェック方法も提示されていないので、今後このチェックおよび改善法等の確立が必要である。

4. 2 模擬酸性雨試料の実測pH 値

試料は表1に示した模擬酸性雨濃厚液に加えた試薬の量を100倍希釈した濃度であり、その期待されるpH 値は4.10である。今回の測定値の平均値はこの値に近く、全体でみれば産業公害防止協会¹⁾やKochら⁴⁾の結果と同程度に精度よく測定されていた。しかし、3分後の測定値では標準偏差が0.11及び平均値に対して最高値が+0.62、最低値が-0.26であり、安定後の測定値では平均値でみれば3分後と差がないが、標準偏差が0.05と小さくなり、平均値に対する最高値が+0.15、最低値が-0.18となり、3分後に比べ両者とも小さくなった。Brennanらの検討によればpH 4～5の試料については攪拌せずに2～3分で安定するとの報告がある⁵⁾が、本調査では、3分間では試料と電極が充分なじんでいなかったと推定され、今後この改善も必要である。試料を攪拌することは、試料と電極をなじませるのには効果があるが、同時に周辺環境の影響をも受けるので、試料量とも関係するが試料を入れ換えて2ないし3回測定するような形がよいのではないか

表3 pH 計の形式と繰り返し性及び直線性

形式	繰り返し性	直線性	使用するpH 標準液
0	± 0.005	± 0.03 以内	規格pH 標準液1種
I	± 0.02	± 0.03 以内	規格pH 標準液2種 又は調製pH 標準液
II	± 0.05	± 0.06 以内	〃
III	± 0.1	± 0.1 以内	〃

と考えられる。

4. 3 成分濃度から計算した pH との比較

溶液は電気的中性が保たれている。また、今回の試料は希薄溶液であることから添加した成分は完全解離しているものと考えられる。そこで、測定されたイオン種濃度から計算した pH をみると表 2 に示したように、平均値は試料の 3 分後の値よりやや高く、標準偏差は 3 分後と同じであった。しかし、平均値に対する最高値は +0.34、最低値は -0.18 と 3 分後と安定後の中間的な結果となり、イオン種の分析がイオンクロマトグラフ法の普及により精度よく分析できる体制が整った⁶⁾ ことから、希薄溶液の pH 値はイオン種濃度から計算することも有効であると考えられる。少なくとも、計算 pH は測定された試料の実測 pH 値の妥当性の検討には使用できるものと考えられる。

5. ま と め

日本の降水の平均的な濃度となるような模擬酸性雨試料を試薬から作成し、pH 測定の精度を検討した結果次のことがわかった。

1) pH 9 標準液で pH 計の指示値の直線性をみたところ、直線性の確保 (± 0.1 pH) が出来ているとはいえない機関の比率は 19.4% であった。このうち、高い方にずれた機関は 11.3%、低い方にずれた機関は 8.1% であり、今後このチェックおよび改善方法等の確立が必要である。

2) 試料の実測 pH 値は加えた試薬の濃度から期待される pH 値に近い値であったが、測定時間が 3 分間では不足の事例があり、試料と電極とをなじませる操作が必要であると考えられた。

3) イオン種濃度分析値から計算した pH 値は試料の実測 pH 値と一致し、計算 pH 値は試料の実測 pH 値の妥当性の検討に使用できる。

お わ り に

本調査は環境庁大気保全局大気規制課の酸性雨統一精度管理調査結果のうち、pH 測定に関して取りまとめたものである。

参 考 文 献

- 1) 産業界公害防止協会：「酸性降下物等二次粒子汚染予測手法開発研究調査報告書—捕集及び分析法の検討—」，179 (1987)
- 2) 沢田稔之佑，磯松幸貞：pH 測定における問題点について，福井県公害センター年報，12 (1982)，175—185 (1983)
- 3) 酸性雨調査法研究会：「酸性雨調査法」，ぎょうせい，401 (1993)
- 4) Koch W F, G Marinenko, R Paule : pH measurements in rainwater. An interlaboratory test of pH measurements in rainwater. J Res Natl Bur Stand, 91(1), 23—32 (1986)
- 5) Brennan C J, M E Peden : Theory and practice in electrochemical determination of pH in precipitation. Atmos Environ, 21(4) 901—907 (1987)
- 6) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成 3 年度環境測定分析統一精度管理調査結果，243—279 (1992)

新 刊 案 内

食品衛生検査指針・追補 I

〈微生物編・理化学編・食品中の食品添加物分析法〉

厚生省生活衛生局監修

B 5 判 350 頁 定価 7,500 円 (税込) 送料 380 円

発行・申込み先 (株) 日本食品衛生協会 (03-3403-2114)

— 概 要 —

既刊本の食品衛生検査指針「微生物編」「理化学編」「食品中の食品添加物分析法」の三編について、社会的及び行政的ニーズに対応する最新の試験法を追加収載しています。