特集 化学実習を通して行なう高校での環境教育
—大気汚染を題材にした実験手法の確立—

酸性雨の測定実験

有瀬忠紀^{*}，宮本正彦[†]

1. はじめに

私達は毎日、新聞に目を通したり、TV を見たりしていると、地球の温暖化、オゾン層の破壊、酸性雨等々の環境問題が目につくようになってきた。このうち、特に酸性雨については、生態系への影響が出始め、この状態がさらに続くと、将来、湖沼、土壌、飲料水、植物の生育等々に間違いなく問題が発生してくると思われる。

また、平成 6 年度から新学習指導要領に環境問題が取り上げられる事になり、この実験の役割は大きいと思う。

ここでは、酸性雨を取り上げ pH の測定、電導率の測定、硝酸イオン、硫酸イオンの測定について考えてみた。硝酸イオンの測定も重要であるが窒素酸化物の測定と重複する点もあるので、今回は省略した。

2. 酸性雨の採取方法

雨水の採取は原則として降雨が始まった時、採取容器を外に出し（または覆いをはずす）、降雨が終わった時にこの容器を取り込むものとするが、それが不可能な場合は毎日決まった時間（例 AM9:00）に容器を取り替える方法でもよい。用いる容器は口径の大きいものが望ましい。例えばロートと瓶の組み合わせが便利である。採取容器の材質は、プラスチック類がよく、容器の洗浄は必ず蒸留水で行うこと。

<採取について>

この実験の雨水の取り方は、事前に精製水で洗ったポリバケツを古い机の上に置き野外に出して置いた。降った雨はペットボトルの容器に入れ冷暗所に保管した。そして、8 月 1 日～3 日の実験に使った。なお、この雨は 7 月 21 日～22 日に東京で降ったものである。

^{*}Arise TADANORI，東海大学附属高輪台高校 理科教諭

[†]Masahiko MIYAMOTO，光塩女子学院中等・高等科 理科教諭

3. 雨水の pH の測定実験

3.1 pH の測定意義

酸性雨調査における pH 測定は酸性雨現象を解明するための出発点であり、かつ基本要素の一つである。降水の汚染の程度は基本的にはその中に溶解している陰イオンと陽イオン成分濃度から総合的に判断されるべきである。しかし、社会的には降水の pH によって評価される場合が多い。燃焼過程で生成する SO_2 、 NO_x などの気体状物質あるいはその二次生成物質が酸性の性状を有することならびに生態系あるいは構造物に与える総合的な影響から考えて pH を指標の一つとして用いる事は妥当であろう。

3.2 装置と器具

pH 計，50ml ビーカー

3.3 試薬

pH4.01 標準液，pH6.86 標準液

3.4 雨水の pH 測定操作

- (1) 試料及び pH 標準液を一定温度 (25°C 付近) または室温にする。とくに冷蔵庫に保存した試料はそのまま測定しない。
- (2) pH 計をスタンバイさせる。電極が入るビーカーを用いる。
- (3) pH4 標準液により pH の感度確認をする (3 回)。標準液の pH 値と指示値の差が一定範囲を越えた場合は感度校正する。
- (4) pH7 標準液と pH4 標準液を用い pH 計を校正する (一定値になるまで)。
- (5) ほぼ一定量の試料を取り測定する。
- (6) 試料名と測定値を記録する (できれば水温も記録する)。

(注) 溶液を変える場合、電極を蒸留水で十分洗浄する。標準液から試料にかえる場合は、前の液が残らないよう、特に注意する。試料測定の際には、試料で電極表面を共洗いし電極を試料に馴染ませる。

4. 雨水の導電率の測定

4.1 雨水導電率の測定意義

雨水の導電率（電気伝導率，電気伝導度，EC）は雨水に溶け込んでいる可溶性成分全体の量の程度を示す指標となり、不可欠な測定項目である。雨水の導電率は、溶存イオン量が増すと増大する。溶存物質が比較的少量の場合は導電率はほぼ比例して変化すると考えられ、導電率を測定すれば全溶解物質のおおよその値が推定できる。

4.2 装置と器具

測定用セル，電導率測定装置（TOA MODEL CM7B＝現在はかなり古いタイプ），1ℓメスフラスコ，250mlビーカー，恒温槽

4.3 使用薬品

0.01mol/ℓ-KCl 標準溶液，雨水と同程度の電導率の値をもつ標準溶液でセル定数を決定するのが望ましい。それには 0.01mol/ℓKCl では濃すぎる場合が多いので，そのような場合には標準溶液を適当に希釈する。25℃における種々の濃度の KCl 溶液の電導率の値は次のようである。

濃度 (mol/ℓ)	電導率 (mS $\cdot$ m $^{-1}$)
0.0001	0.1494
0.0005	7.39
0.001	14.7
0.005	71.78

4.4 雨水の導電率の操作

1. 電源 AC100V で動作させるときは、背面「AC100V」に電源コードを挿入する。
2. 電導度セルのカバーを取り外して電極鉗に取りつける。
3. 温度計を電極鉗にとりつける。
4. 電極支柱を測定に便利な位置に置き電極鉗をとりつける。
5. 「セル」端子にセルのプラグを接続する。
6. CELLCONST. COMP. ダイアルをまわして、セルに表示されている電槽恒数（セルコンスタント）の値に合わせる。

7. 電導度セルを十分に洗浄し、水分を濾紙で吸い取る。この際極板には触れないようにする。なお、被検液と同じ液で洗浄すれば、より正確な測定が出来る。

8. 電導度セルは、極板を保持しているガラス筒の孔が完全に没するまで比検液に入れ、極板、その他に気泡が着いていないように攪拌する。なお、ガラス筒の上下をそれぞれ水面及び容器の底から 1cm 以上離れるようにする。

9. セルを比検液の中に入れた後、温度計で液温を測定し、温度補償ダイヤルを回して、その温度に併せて測定すれば、25℃換算された値が得られる。

10. レンジ切り替えスイッチは、 $\times 10\text{mS/cm}$ から押して最適レンジを選択すること。

11. 測定終わったらセルを純水で良く洗っておく。

5. 雨水に含まれている硫酸イオンの測定

5.1 硫酸イオンの測定意義

主に雨水の酸性度を強くしているのは大気中の硫酸と硝酸である。このうち硫酸は化石燃料の燃焼によって排出される二酸化イオウ（SO₂）から変化したものであり、雨水中では硫酸イオンとして検出される。

5.2 硫酸イオンの測定原理

硫酸イオンの測定法には、比濁法、重量法、吸光光度法、イオンクロマトグラフ法などがある。

それぞれの測定法には一長一短があって、検討した結果、現場で最も使用可能なクロム酸バリウム法で行うこととした。

<クロム酸バリウム吸光光度法の測定原理>

試料中にクロム酸バリウムの酸懸濁液を加えて硫酸バリウムを沈殿させ、次にカルシウムイオンを含むアンモニア水とエタノールを加え、過剰のクロム酸バリウムを沈殿させ遠心分離する。硫酸イオンと置換して生じたクロム酸イオンの黄色の吸光光度を測定して硫酸イオンを定量する。

5.3 装置と器具

遠心分離器，分光光度計，30ml 共栓付き遠沈管

5.4 試薬

- (1) 雨水測定用クロム酸バリウム酸懸濁液:クロム酸バリウム 2.5g を酢酸 (1+15)100ml と塩酸 (1+500)100ml の混合液に加え, 十分振とうして懸濁させ, ポリエチレン瓶に保存する。
- (2) カルシウムを含むアンモニア水:塩化カルシウム二水和物 1.85 g を, アンモニア水 (3+4)500ml に溶かし, ポリエチレン瓶に入れ, 空気の二酸化炭素が入らないよう密栓して保存する。
- (3) 硫酸イオン標準溶液 (500ml):特級硫酸カリウム (K_2SO_4) を約 70°C で約 30 分間加熱し, デシケータ中で放冷する (注)。それを 0.907g を測り水に溶かして 1ℓ とする。この溶液の 1ml は SO_4^{2-} として 0.5mg を含む。使用時には適宜希釈して用いる。
さらに硫酸イオンの 0.050mg/ml 溶液を作るためには, 上記の液を 10 倍に薄めてつくれば良い。

- (4) 95%エタノール

(注) 可能な限り水をしっかり飛ばせば 110°C 位でもよい。

5.5 硫酸イオンの測定操作

- (1) SO_4^{2-} として 0.05~0.5mg を含む様に試料水 10ml を遠沈管にとり, 20~30°C 保つ。これに同じ温度にしたクロム酸バリウムの酸懸濁液 4ml を加えて振り混ぜ 2~3 分間放置する。
- (2) カルシウムを含むアンモニア水の上澄み液 1ml を加えてまぜ, エタノール 10ml を加えて 1 分間振り混ぜたのち, 約 10 分間放置する。
- (3) 遠心分離して上澄み液を吸収セルにとり, 370nm での吸光度を測定する。
- (4) 水 10ml を用いて (1)~(3) の操作で空試験を行い, 試料についてえられた吸光度を補正する。
- (5) 標準溶液を用いて SO_4^{2-} 0.05~0.5mg の範囲の検量線を作成し, これから試料中の硫酸イオン濃度を求める。
硫酸イオン 20ppm の作り方は標準溶液 4ml を取り水で薄めて 100ml とする。同様にして 25ppm のときは 5ml 取り, 30ppm のときは 6ml, 40ppm のときは 8ml 取り水で薄めて 100ml とする。

以上の事柄をまとめて流れ図にしてみると次のようになる。

表 1 光電光度計を用いて測定した硫酸イオン溶液と吸光度

班	20ppm	25ppm	30ppm	40ppm	雨水
1	0.204	0.301		0.577	0.271
2	0.209	0.320		0.588	0.137
3	0.229		0.435	0.664	0.131
4	0.223		0.404	0.591	0.108
5	0.221		0.405	0.625	0.110
6	0.230		0.409	0.625	0.117
7	0.252		0.430	0.660	0.168
8	0.229		0.336	0.608	0.126
9	0.220		0.431	0.637	0.108
10	0.219		0.430	0.610	0.108
11	0.218		0.419	0.619	0.104
12	0.213		0.405	0.576	0.114
13	0.211		0.372	0.610	0.113
14	0.241		0.428	0.608	0.111
15	0.259		0.445	0.647	0.149
平均	0.225	0.311	0.411	0.618	0.132

表 1 は 1995 年 (平成 7 年)8 月 1 日~3 日, 近畿大学理工学部の化学実験室で講習会したときの実験データによる。班はそのときの班構成である。

さらに表 1 をもとにして, 縦軸に吸光度を, 横軸に濃度を取り, グラフを作ったのが, 図 1 である。

表 1 の測定結果を使ってグラフにしたもので, 実際の雨水は 4 倍に希釈してあるため, 硫酸イオン濃度はグラフから求めて, 4 倍しなければならぬ。13ppm × 4 = 52ppm である。

図1 吸光度と硫酸イオン濃度との関係

6. 実験の成果と注意点

酸性雨 (pH 測定, 電導率, 硫酸イオンの定量分析) の実験を通して下記のような有意義な点が学習出来た。

(1) pH の測定について

- 1) pH 計の取り扱いである。いつも使っている pH 計でも時々標準溶液 pH = 4.01, pH = 6.86 の二点校正はやる必要がある。実験終了後データをまとめる段階で気がついてはもう遅い。
- 2) 次に, pH メータの精度である。うかつにも測定精度が ± 0.5 pH という pH 計で測定したのでは誤差が大きすぎる。pH=7 近くの測定は真の値が分からない事があるので, 少なくとも ± 0.1 pH 位の精度の pH メータが欲しい。
- 3) pH 試験紙を用いる事は, 大体の目安にはなるがすぐ pH の色彩表と対比して見なければならないことと, pH 試験紙が刻々と変化して行くので判断に苦むことがあるので熟練を要するので好ましいとは言えない。
- 4) 測定した時は, 水温を測っておくと役に立つ事がある。
- 5) 目で読むと時々間違い安いので, 声を出してから書くと, 間違いが少なくなる。

(2) 導電率測定について

導電率測定は pH 測定が酸性に強く現れる時は電導度も大きく現れる。という相関関係がある。そして, 導電率は

水素イオン濃度以外にも雨水に含まれている可溶性成分の全体の量を示す指標でもある*。

- 1) 導電率は降水量にも関係し, 降水量が多ければ, 蒸留水の値に近づき, 逆に降水量が少ないと, 酸性側に近づく傾向がある。その理由としては, 降り始めの雨が空気中に浮遊している塵埃を雨の落下によって取り込んで行くためであると思う。
- 2) 季節によっても, 導電率が大きく変わる事があり, 地域によっても大きく変わるが, ここでは, 詳しい研究をしていないので考察は差し控える。
- 3) 電導度測定器は滅多に壊れる事がなく手入れさえきちんとしておけば何年でも使える。時々正常に働いているかどうかチェックが必要である。
- 4) 実験そのものは非常に簡単に電極が雨水に浸かる程度の水があれば結果は自動的に現れる。さらに温度校正も自動的にやってくれる。

(3) 硫酸イオンについて

クロム酸バリウム吸光度法は感度について低濃度にはやや悪いが, 高濃度には適正な値を示す。また, 簡便で測定範囲が $1 \sim 50 \mu\text{g}/\text{mL}$ と広いことから, 雨水に適していると思われるので, この測定法を選んだ。

この実験では薬品の調査と操作を間違わずに実行すれば順調に行きそうであるが, 二つの重要なポイントがある。

- 1) 遠心分離の回転数と時間で, 最低 3000rpm と 15 分以上かける事である。これ以下だとクロム酸カリウムが完全に沈澱しきれない事がある。
- 2) ランベルト・ベアの法則では濃度と ABS(吸光度) との関係は $y = A \times x$ の形になると思っていたが, 二次の式 $y = A \times x^2 + B \times x + C$ のグラフに一番良くフィットしていると思われる。これはさらにトライアンドエラーを繰り返してみる必要があるので検討中である。

謝辞:

この実験を行うに当たって, 兵庫県立公害研究所の玉置元則先生には貴重な御意見を頂きました。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 酸性雨調査法, 環境庁大気保全局大気規制課, きょうせい
- 2) 水の分析 第4版, 日本化学会, 北海道支部, 化学同人

*雨に含まれる可溶性成分とは, 硫酸イオン, 硝酸イオン, 炭酸イオン, カリウムイオン, 塩化物イオンが主で他にカルシウムイオン, ナトリウムイオン, マグネシウムイオン, アンモニウムイオン等である。