

塩化銀濁度分析法を用いた天然水中塩化物イオンの簡易定量法

三品佳子*・加藤慎也**・村松 隆***

Simplified Quantitative Method of Chloride Ions in Natural Water
by Silver Chloride Turbidity Method

Yoshiko MISHINA, Shinya KATO and Takashi MURAMATSU

要旨：水中に存在する微量の塩化物イオンを定量する目的で、塩化銀濁度分析法を検討した。水中の塩化物イオンと銀イオンとの反応で生ずる塩化銀をデキストリンで均一な塩化銀コロイドとし、その濁度を測定することで塩化物イオン濃度を求めた。天然水中の塩化物イオンの濃度決定を短時間に行うことができ、また、採水地における測定も可能なことから、水環境の予備調査、採水地点の特性探索に活用できる実用的な分析法と考えられた。

キーワード：塩化物イオン、塩化銀コロイド、濁度分析、吸光光度法

1. はじめに

塩化物イオンは自然界に広く存在し、人の暮らしに深い関わりのある物質である。その濃度は、飲料水の衛生的な安全性を確かめる指標の一つになっている。¹⁾ 近海水中ではおよそ 20g/L の塩化物イオンが含まれるが、陸水（河川・湖沼）には数 mg/L から数 100mg/L まで場所によって異なる。海塩（海水が大気中に舞い上がり、風と共に陸水に運ばれてきたもの）の影響、温泉や火山の影響、河川周囲の岩石の風化による影響、産業排水等の人為的影響など、水域の環境を特徴づけている。

我々は、河川や湖沼における生物学的なアクティビティの把握を目的に、内陸域から汽水域まで化学的酸素要求量（COD、酸性過マンガン酸カリウム法）等の測定による有機汚濁の実態調査と、水中腐植物質の分画・同定による生物生産起源分析²⁾を行っている。COD測定においては、測定値に対して塩化物イオンの妨害を受けないよう、所定量の硝酸銀もしくは硫酸銀を添加し、共存する塩化物イオンのマスキングを行っている。特に、調査対象としている汽水域は、生物多様性のある水辺であり、潮の満ち引きにより水中の塩類濃度が異なることから、調査場所の特性を予想できる程

度に正確度をもった迅速な塩化物イオンの分析法を必要としている。

塩化物イオン濃度を決める方法には、工場排水試験法³⁾に定められている硝酸銀滴定法（35.1）、イオン電極法（35.2）、イオンクロマトグラフ法（35.3）等がある。硝酸銀滴定法⁴⁾では、以前は、塩化物イオンと銀イオンの反応（塩化銀生成）の終点を、クロム酸カリウムを使ってクロム酸銀の赤褐色出現で決定するモール（Mohr）法が用いられていたが、現在ではフルオレセインナトリウムを指示薬とする硝酸銀滴定法（ファヤンス法）が主に用いられている。本研究では、これらの分析法を参考に、より簡易で迅速な方法として、水溶液中の微量な塩化物イオンと銀イオン（硝酸銀）との反応で生ずる塩化銀にデキストリン（保護コロイドとして）を加え均一な塩化銀コロイドをつくり、その濁度を測定することで、塩化物イオン濃度を決定する方法を検討した。これは、視認性を重視したサイエンス教材の開発研究の一環として行われたものである。⁵⁾

* 宮城教育大学理科教育講座, ** 宮城教育大学教職大学院, *** 宮城教育大学環境教育実践研究センター

2. 塩化物イオンの定量

2-1. 天然水中における塩化銀の生成

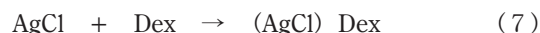
通常の自然水（河川や湖沼）中の塩化物イオン濃度は約 5mg/L から数 10mg/L である。この範囲では、硝酸銀との反応で塩化銀による薄い白濁が観測（視認）できるが、水中に少量の炭酸イオンやケイ酸イオン（鉱物由来）が含まれると、炭酸銀やケイ酸銀による濁りが生じ、塩化銀の白濁が妨害される。



しかし、(2) 式と (3) 式で生成する銀塩は、溶液を硝酸で酸性（pH ～ 3 付近）にすると、(5) 式と (6) 式に示すように溶解し、塩化銀のみの白濁が観測できるようになる。



水中での塩化銀生成では、塩化物イオン濃度が高くなるにつれて塩化銀の凝結が顕著になる。この凝結は白濁の不均一化の原因となるため、それを防止するために、ゼオライト、デキストリン（Dex）、ポリビニルアルコール（PVA）等を保護コロイドとして溶液に加え、親水性の塩コロイドをつくる方法が知られている（(7) 式）。⁶⁾

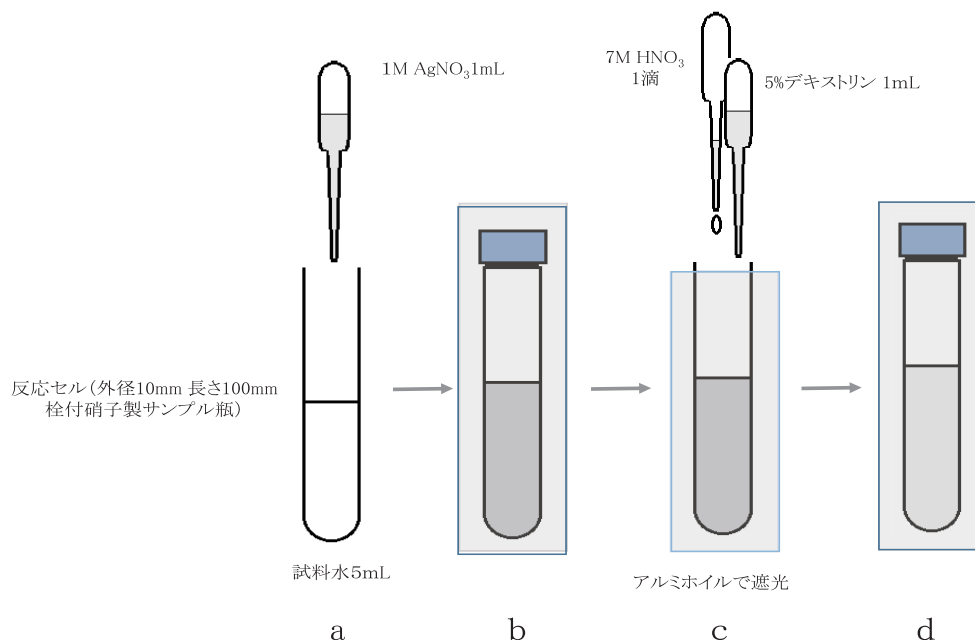


本研究では、無色で泡立ちの少ないデキストリンを保護コロイドとして使用し、生成する塩化銀コロイド（AgCl）Dex の濁度測定から塩化物イオンの定量を行うこととした。

2-2. デキストリンを用いた塩化銀濁度分析

1) 実験操作

一般的な濁度測定には視覚（透視比濁）法、透過光（吸光度）法、散乱光法が知られている。いずれも、カオリンやホルマジンなどの濁度標準物質と比較して濁度を求める。ホルマジンを標準物質に用いれば、濁度単



Scheme 1. 塩化銀濁度分析のための実験操作

実験（室温20℃）、a: 試料水を0.2 μ mメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を試料セルにいれる。これに1M硝酸銀水溶液1mLを加え、b: 栓をし、サンプル瓶をアルミホイル等で光を遮断して5分間振りまぜる。c: その後5分間静置（定期的に溶液を振りまぜる）後、7M硝酸（濃硝酸を2倍希釈した溶液）1滴を加える（2<pH<3）。次に、5%デキストリン水溶液（0.2 μ mメンブレンフィルターでろ過した溶液）1mLを加え、暗所で5分間静置する。その後、d: 吸光度（λ = 520nmの吸光度）もしくは光散乱強度（自作装置使用）を測定。測定値はホルマジン標準液を用いて濁度（ホルマジン濁度単位（度）、もしくは FTU）に換算する。

位は, “ホルマジン (度)” あるいは “FTU” (Formazin Turbidity Unit) となる. ホルマジン標準物質とし, 濁度測定のための簡易実験法を Scheme 1 に示す. この方法では, 含有塩化物イオン濃度として 5mg/L ~ 50mg/L の範囲で再現性のよい測定結果が得られるように試薬濃度や用いる器具等の実験スケールを検討した. その結果, 試料水 5 mL に対して 1 M 硝酸銀 1 mL を使用し, 試料水 (合計 6 mL) の液性を pH2 ~ 3 付近に調整するために, 濃硝酸を 2 倍希釈した硝酸溶液 1 滴加え, 保護コロイド剤として 5 %デキストリン水溶液 1 mL を用いることとした. 濁度は吸光度法により測定した.

2) 吸光度法による濁度測定

図 1 は Scheme 1 の実験過程で観測される紫外・可視吸収スペクトルである. 図 1 a は 5 %デキストリン水溶液の吸収スペクトルである. これは, 市販のデキストリンを熱水に溶かし, 室温に放冷後, ろ過 (Whatman GF/F 25mm ϕ circles シリンジ使用) により不純物を除いて調整したもので, 可視領域に吸収をもたない. b は 1 M 硝酸銀水溶液の吸収スペクトル (極大波長 $\lambda_{\max}$ = 302nm), c は塩化物イオン濃度 10mg/L に 1 M 硝酸銀 1 mL を加え白濁させた溶液の吸収スペクトルである. 濁りによる透過光強度が低

下し, 吸光度のバックグラウンドが高くなっているが, 短波長側に進むにつれて緩やかに吸収強度の増加が認められる. d はさらにデキストリンを加えて得られる塩化銀コロイドの吸収スペクトルである. 図 1 から, 波長 (λ) が 380nm 以上の長波長側は, 試薬による吸収が無く, 吸光度の読み取りによって塩化銀コロイドの濁度を求めることが可能である. 本研究では, λ = 520nm における吸光度測定から濁度を求めることとし, 散乱光法 (手作りの光散乱光度計^{2c)} を用いる方法) で求めた結果と比較した.

図 2 は, 塩化銀生成の時間変化を示したものである. 白濁化がゆっくり進行することが分かる. 塩化銀生成がゆっくりとなった段階で (10 分後), 溶液にデキストリンを加えると c に示す変化となる. このことから, 実験手順としては, Scheme 1 に示すように, 試料水 (5mL) に硝酸銀を加え約 10 分放置後, 保護コロイドを加えて 5 分間放置し濁度測定を行うこととした.

3) 濁度測定に及ぼす妨害

天然水には塩化物イオン以外に様々な物質が溶解している. これらのうち, 鉱物やプランクトンに由来した懸濁物質は適当な細孔のメンブレンフィルター (本研究では 0.2 μ m のメンブレンフィルター) で除

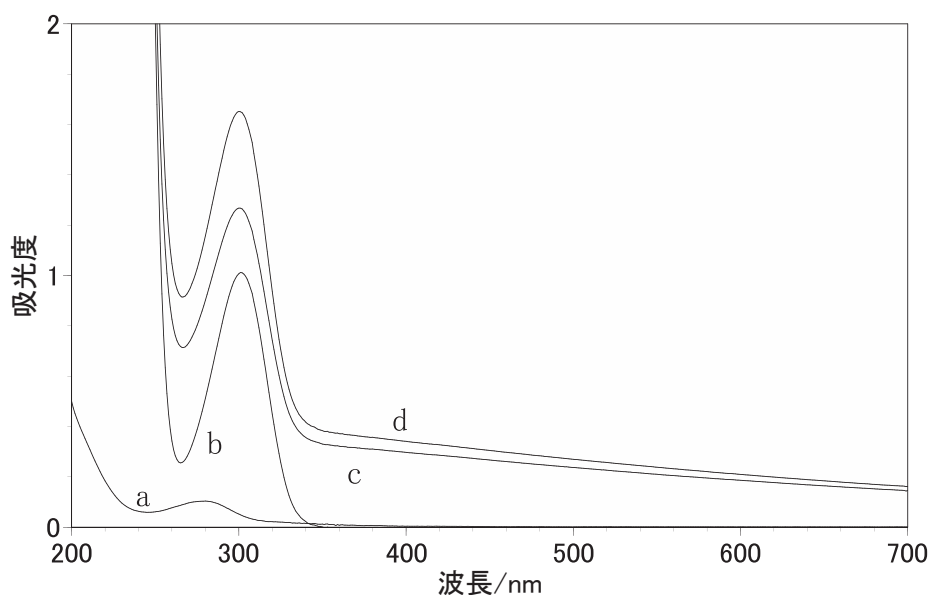


図 1. 塩化ナトリウム標準溶液 (10mg/L) の硝酸銀による白濁化

a: 蒸留水 5mL に 5%デキストリン (0.2 μ m メンブレンフィルターろ過) 1mL を加えた溶液, b: 蒸留水 5mL に 1M 硝酸銀水溶液 1mL を加えた溶液, c: 1 塩化ナトリウム標準溶液 (10mg/L) 5mL に 1M 硝酸銀水溶液 1mL 加え, 暗所室温で 10 分間放置後の溶液 d: c の 10 分間放置後の溶液に 5%デキストリン溶液 1mL を加え, 暗所室温において 5 分間放置後の溶液

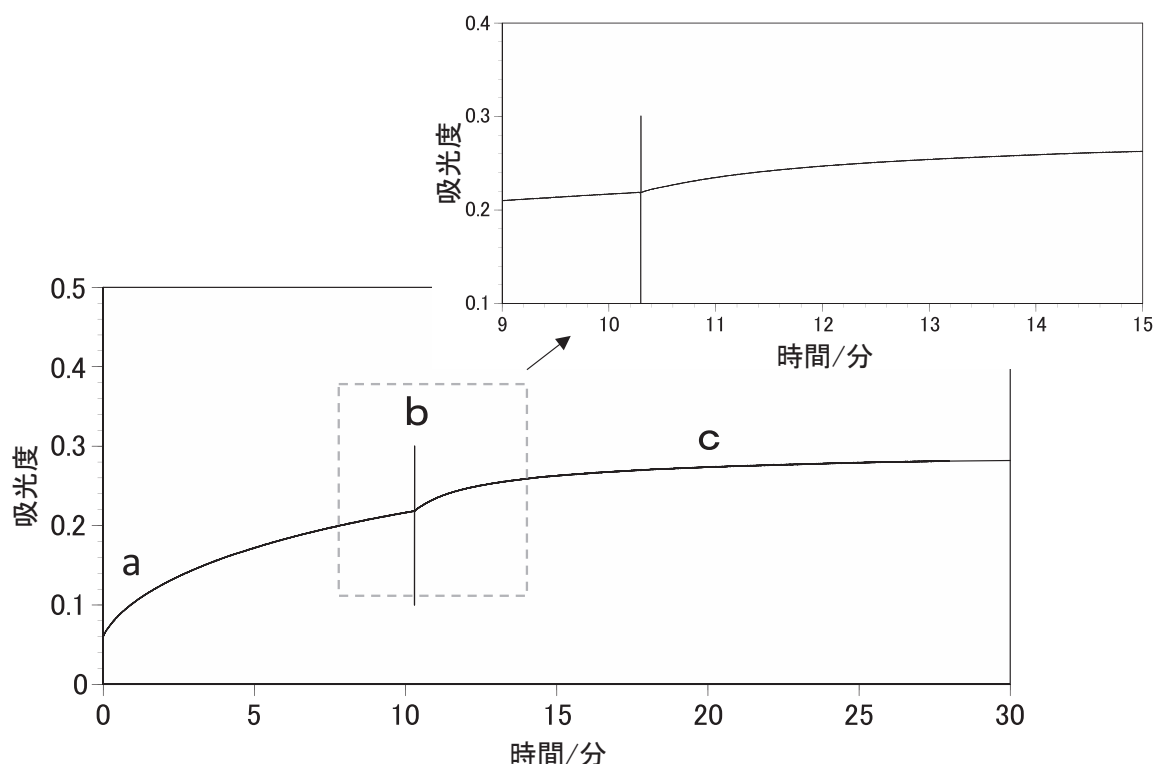


図2. 塩化銀コロイドの生成過程

a: 塩化ナトリウム標準液(10mg/L) 5mLに1M硝酸銀塩化1mLを加え、生ずる白濁の時間変化を追跡(10 分まで)。

b: この段階で、5%デキストリン1mLを加えた。c: その後の変化を追跡。

吸光度がゆっくりと増加し、反応後15分で安定した状態になる。この段階の濁度測定を行った。

去できる。一方、炭酸イオンやケイ酸イオンは、(2)式、(3)式に示すように難溶性の炭酸銀やケイ酸銀の生成により、塩化銀の濁度測定を妨害する。これを防ぐために、Scheme 1のcの段階で、硝酸を加えて酸性($\text{pH} < 3$)にし、炭酸銀、ケイ酸銀を溶解させる((5)式、(6)式)。溶液に残った塩化銀は硝酸酸性($\text{pH} 2 \sim 3$)では変化せず、デキストリン保護コロイドについても安定に存在する。

一例として、ナチュラルミネラルウォーター(微量の炭酸塩類を含む市販の天然飲料水を試料とし、イオンクロマトグラフィーで観測された塩化物イオン濃度は13mg/Lである)を用いた実験を取り上げると、図3 aに示すように、試料水に硝酸銀を加えると顕著な白濁を示し、光の透過率の大きな低下が認められた(吸光度が高くなる)。これに硝酸を加えて酸性にすると、図3 bに示すように、白濁の多くが消え塩化銀に起因する薄い白濁が残る。この薄い白濁溶液にデキストリンを加え塩化銀コロイドをつくと図3 cのよう

なスペクトルが観測される。図3 cのスペクトルで $\lambda = 520\text{nm}$ の吸光度から求めた塩化物イオン濃度(ホルマジン標準液との比較より算出)は15mg/Lで、イオンクロマトグラフィーの結果(13mg/L)とほぼ一致する結果を得た。

4) 濁度と塩化物イオン濃度との関係(検量線)

図4は、塩化ナトリウム標準物質を使い、塩化物イオン濃度が5mg/Lから50mg/Lまでの濁度変化を示したものである。この濃度範囲では、濁度と濃度の関係に直線性が認められた。濃度が5mg/L以下及び75mg/L以上では濁度と濃度の関係に直線性からのずれが認められるようになる。特に、塩化物イオン濃度が10mg/L以下の溶液では、測定値のばらつきが大きく、濁度の再現性は悪い。本研究の方法では、濁度測定に再現性のある塩化物イオンの濃度範囲はおよそ10mg/L $\sim$ 50mg/Lである。塩化物イオン濃度が高い試料については、塩化物イオン濃度が50mg/L以下になるように試行しつつ、およその希釈倍率を求めればよい。

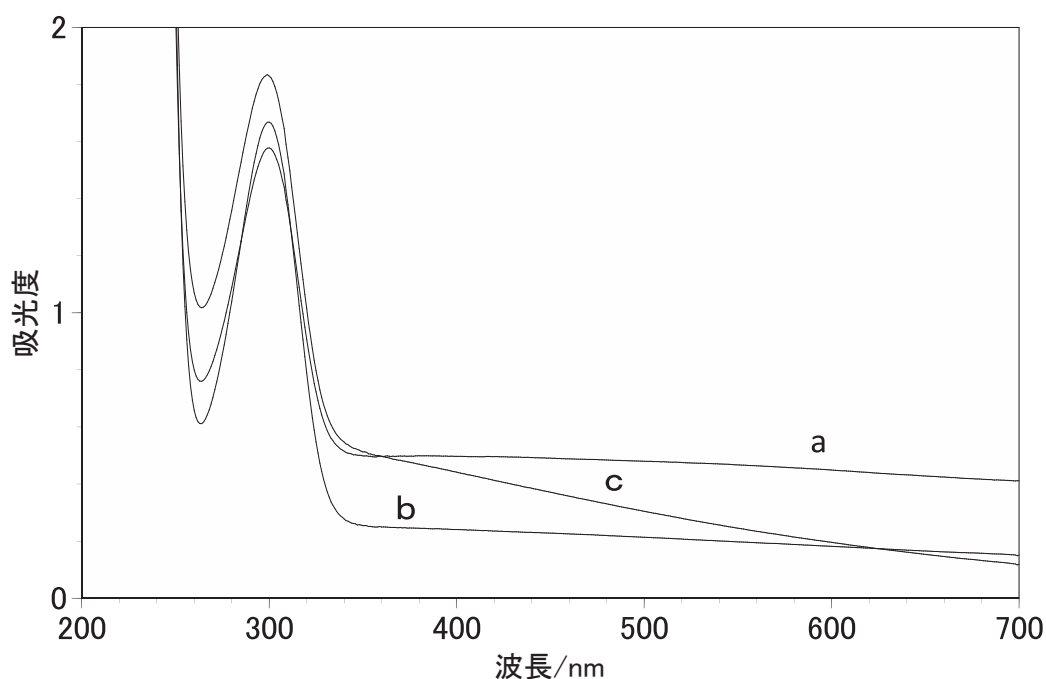


図3. ナチュラルミネラルウォーターの硝酸銀による白濁化

a: 市販のナチュラルミネラルウォーター5mLに1M硝酸1mLを加え、暗所室温で10分間振りまぜた後のスペクトル。ナチュラルミネラルウォーターは阿蘇山系天然水(深井戸水)、塩化物イオン濃度=13mg/L(イオンクロマトグラフィーより定量)
 b: a の溶液(6mL)に7M硝酸1滴を加えたスペクトル、c: bの溶液に5%デキストリン溶液1mLを加え、暗所室温において10分間振りまぜた後の溶液

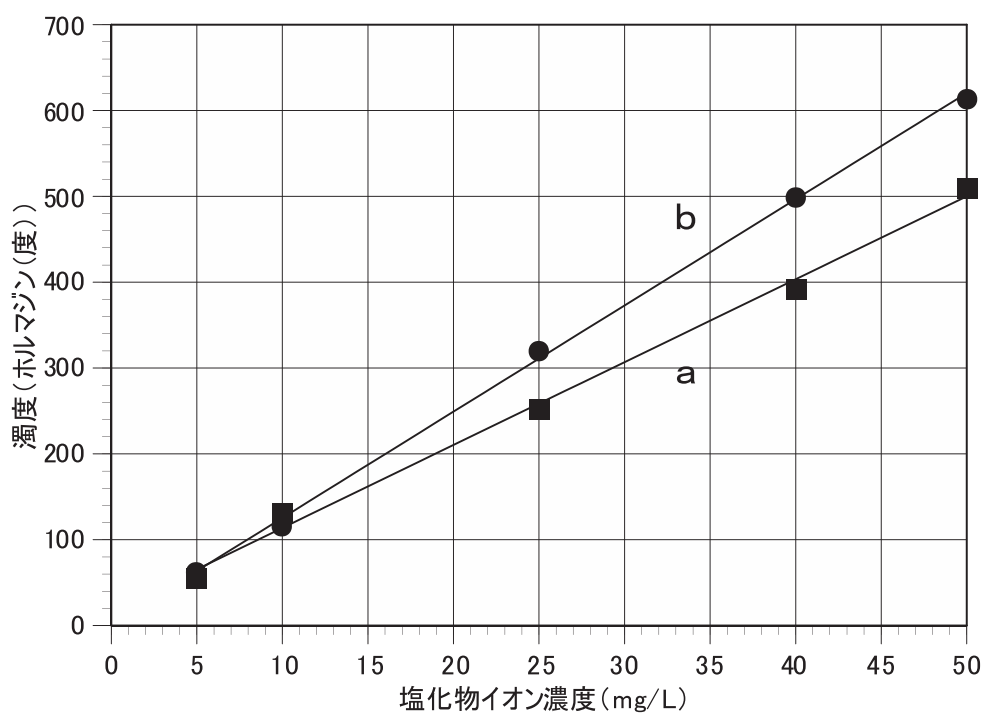


図4. 濁度と塩化物イオン濃度との関係

a: (HACH迅速水質分析計DR/800(東亜DKK))による濁度測定(λ 520nmの吸光度測定法)
 b: 自作した散乱光度計(試料セルの両側に紫外発光ダイオード(ピーク波長 395nm, 5Φ, SANDER SDL-5N3CUV-A型、加電圧3.5V、光検出: フォトランジスターSHARPT550F)を用いた濁度測定

表1. 試料水中の塩化物イオンの測定結果

試料	塩化銀コロイド 吸光度法	イオン電極法	イオンクロマトグラフ法
水道水	10	9	7.2
ため池(岩沼朝日山公園荒井堤)	8	8	6.3
ナチュラルミネラルウォーター	13	13	13.2
七北田川(山間源流域(七北田ダム部))	13	11	9.2
七北田川(上流・朴沢地区)	30	26	23.4
七北田川(中流・岩切地区)	51	40	42.1
七北田川(下流・高砂橋付近)	186	155	167.9

水道水水質調査:宮城教育大学水道水 H27年12月25日実施

ナチュラルミネラルウォーター:深井戸水(阿蘇山系天然水「なめらかしっとり天然水」(株サンコー))

岩沼朝日山公園池調査:H27年12月10日実施、七北田川調査:H27年12月16日実施

イオン電極法:塩化物イオン電極(銀-塩化銀電極、CL-2021、東亜DKK)

イオンクロマトグラフ法:イオンクロマトグラフ DX-120型(AS12A、4mmカラム、(ダイオネックス))

図4には、吸光度測定で求めた結果と散乱光法で求めた結果を示した。いずれの方法でも、この濃度範囲においてはよい直線性を示し、概ね同程度の確度の測定を行える。

表1は、種類の異なる試料水について得られた結果をまとめたものである。塩化銀濁度法は電極法と同様に短時間での測定が可能である。他の測定方法(表1)に比べても分かるように、定量結果に類似性が認められ、本研究で開発した分析法は水環境の実態把握を行う上で実用的である。

3. さいごに

塩化銀濁度法は、操作が簡単で短時間で塩化物イオン濃度を求めることができる。特に、採水地(現地)での測定が可能であり、水質調査の予備調査(採水地点での詳細な特性探索)に利用できる。微量に含まれる塩化物イオンを過剰量の硝酸銀を用いて塩化銀をつくり、デキストリン(保護コロイド)を加え、均一な塩化銀コロイドの濁度測定を行う。塩化銀生成が安定するまでの時間(反応開始から濁度測定までの時間)は15分程度である。天然水を対象とする場合は、水中に炭酸イオンやケイ酸イオンが含まれるために、硝酸を添加し液性をpH 2～3にすることで、妨害物を除き塩化銀コロイドのみによる濁度を測定することができる。本研究において、塩化物イオンの濃度を求める実用的な実験法を開発することができた。

引用文献及び脚注

- 1) 水道水の味覚の観点から水道法により水質基準(基準値 200mg/L 以下)が定められている。
- 2) a) 三品佳子・三好直哉・村松隆, 2013, ため池水中の溶存態有機物の分画と同定に関する実験法の開発, 環境教育研究紀要, 15, pp.49-55. b) 三品佳子・三好直哉・村松隆, 2014, ため池水中の溶存態有機物の分画と同定に関する実験法の開発(Ⅱ)ー腐植物質の物性評価に関する簡易実験法ー, 環境教育研究紀要, 16, pp.1-6. c) 三品佳子・三好直哉・村松隆, 2015, 閉鎖性ため池の有機汚濁バックグラウンド評価に関する実験法, 環境教育研究紀要, 18, pp. 63-71.
- 3) 工場排水試験法(JIS K0102:2013, 35. 塩化物イオン)
- 4) 硝酸銀滴定法:上水試験方法(2001) VI 2, 4
- 5) a) 三品佳子・加藤慎也・村松隆, 2015, 視認性を重視したサイエンス教材の開発(1)ー二酸化炭素の発生と性質に関する実験, 環境教育研究紀要, 17, pp.73-80. b) 三品佳子・加藤慎也・村松隆, 2016, 視認性を重視したサイエンス教材の開発(2)ーオゾンの発生と性質に関する実験, 環境教育研究紀要, 18, pp.19-24. c) 三品佳子・加藤慎也・村松隆, 2016, 有機汚濁と濁度の相関評価のための実験法の検討ー水の濁りを観測するための簡易装置づくりとその利用ー, 環境教育研究紀要, 18, pp. 25-28.
- 6) 財津剛久・前原雅子・桐栄恭二, 1984, フローインジェクション濁度分析法による河川水中の塩化物イオンの定量, pp.149-153.