

# 化学教育 徒然草

## 実験は学びの場



NAKAMURA Eiko

中村 栄子

横浜国立大学 名誉教授

巻頭言

大学を定年退職して大分つつが、環境省等の水質分析関連の委員会での仕事の関係から、今でも水質分析の実験を行っており、最近行った実験で経験したこと等を紹介する。

環境省規定の排水基準にホウ素及びその化合物があり、その測定法（公定法）としてメチレンブルー吸光光度法（MB法）、アゾメチンH吸光光度法（AzH法）、高周波誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-OES）、高周波誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）がある。MB法では、試料に硫酸とフッ酸を加えてホウ素化合物をテトラフルオロホウ酸イオン（ $\text{BF}_4^-$ ）とし、これを陽イオン性色素の $\text{MB}^+$ とのイオン会合体として1,2-ジクロロエタンに抽出し、その呈色の強さを測定する。AzH法では、試料水中のホウ酸イオンをpH5.9でアゾメチンH[8-N-(2-ヒドロキシベンジリデン)-アミノ-1-ヒドロキシ-3,6-ナフタレンジルスルホン酸]と反応させ、生成した黄色錯体の呈色の強さを測定する。AzH法は発色時間が2時間と長く、測定感度もMB法より低いが、溶媒抽出や危険なフッ酸が不要という利点がある。

AzH法の未経験者であった筆者は、公定法に従ってAzH法を行った。緩衝液（pH5.9）の調製法の記載「酢酸アンモニウム 250 g、濃硫酸 15 mL、濃リン酸 5 mL、クエン酸一水和物 1 g、エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム（EDTA2Na）二水和物 1 g を水 250 mL 中に加え、加熱しながら溶かす。」を基に、水 250 mL に酸以外の三物質の規定量を加えて溶解した後、濃硫酸を加えたところ大量の白い沈殿が生じた。これは長時間の加熱攪拌によって溶解できたが、白い沈殿はなぜ生じたのだろうか。

酢酸アンモニウム、クエン酸一水和物、EDTA2Na 二水和物の溶解度（g/100 mL）は、それぞれ 148（4℃）、59.2（20℃）、11.1（21℃）であり、三物質とも溶解度未満の量である。酢酸アンモニウムの高濃度（50%）での溶解でアンモニウムイオン等への水和が増え、フリーの水（水和等に関与しない）が減少し、濃硫酸の添加によりそれがさらに減少したことに一因があるとも考えられるが、何が原因だろうか。

緩衝液の調製は、水 250 mL に規定の濃硫酸と濃リン酸を加えた後、酢酸アンモニウム等を加えることによって良好に行うことができたが、記載通りに行っても異なる現象が起こる今回の実験で、改めて実験は多くのことを学び直す場であると実感した。

皆さんも目薬等を試料としてAzH法を試みてみませんか。この方法では、AzH溶液（水 100 mL に AzH1 g、アスコルビン酸 3 g を溶解）と緩衝液とを体積で等量混合した発色溶液 10 mL をプラスチックビーカーにとった試料 25 mL に加えて室温で2時間放置後、波長 410 nm の吸光度を測定し、B標準液での吸光度と比較することによってBとして5~25  $\mu\text{g}/25\text{ mL}$  が測定できる。

[連絡先]

240-0067 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 53-8（自宅）