

微小電極の底泥における物質濃度測定への適用に関する検討

— アンモニア及び硝酸電極 —

九州大学工学部 学生員○今村正裕 学生員 徳永英人
同 上 正 員 大石京子 正 員 楠田哲也

1. はじめに

著者らは感潮河川の底泥において、物質濃度・酸化還元電位をマクロに測定し、底泥表層部における酸化還元電位の異なる微小な領域（マイクロサイト）について検討を加えてきた。しかし、マイクロサイトの平均径は500 μm 以下が70%以上を示す結果を得ている¹⁾ことから、このような微小な領域での物質濃度測定には微小な電極が必要と考えられる。そこで、本研究では、先端が100 μm 以下の微小電極（ $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NO}_3^-$ 電極）を作製し、底泥における物質濃度測定に適用した場合の妨害イオン中での選択性及び感潮河川底泥への適用限界を求め、さらに実際の底泥中で測定を行い、マイクロサイトとしての物質濃度分布について検討を加えた。

2. 電極の原理及び作製

アンモニア電極・硝酸電極ともにイオン選択性膜電極である。上述のように微小化のために先端の外径が約100 μm 以下になるように細工した。イオン感応膜にはPVC（ポリ塩化ビニル）をベースに、NPOE（ニトロフェニル オクチルエーテル）を混入した液膜を備え、内側に内部電極（ Ag/AgCl ）及びそれぞれの内部液を保持した電極である。アンモニア電極には交換体としてポリナクテン、内部液には 10^{-2}M の NH_4Cl 溶液を用いた。又、硝酸電極には交換体としてカプリコート、内部液には 10^{-2}M の $\text{KCl}:\text{KNO}_3 = 1:1$ 混合液を用いた。電極の概略図を図-1に示す。

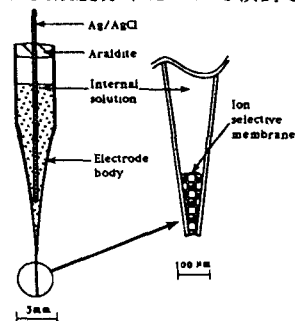


図-1 電極の概略図

3. 妨害イオンの検討（膜の選択性）

イオン選択性電極を使用する上で、各種妨害イオンが存在する場合の選択性を評価する必要がある。次式によって定義される選択係数

$$E = E_0 + \log \left[a_i + \sum_{j=1}^{n} K_{ij}^{pot} (a_j)^{z_i/z_j} \right]$$

E_0 : 標準起電力 z_i, z_j : 荷電 a_i, a_j : 活量
 K_{ij}^{pot} : 選択係数 R : ガス定数 T : 絶対温度
 F : ファラデー定数

$$S = 2.303RT/z_iF$$

$K_{ij}^{pot(2)}$ を混合溶液法により算定した。

a) アンモニア電極

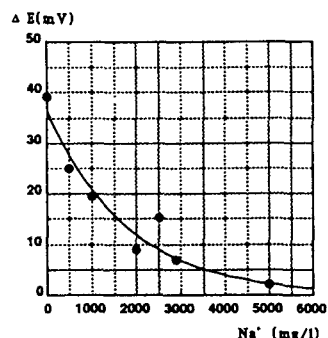
一般に妨害イオン中での選択性の順位は $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+}$ である。感潮区間の底泥では、他の妨害イオンに比べ $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+$ の濃度が高い傾向にあり無視できない。単位測定濃度当りの電位変化量を ΔE とし、 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+$ と ΔE の関係をそれぞれ図-2a)b)に示す。 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+$ が高くなるにつれて ΔE は減少しているのがわかる。この ΔE が小さい場合は応答時間が長く、膜の感度も悪くなり、膜の劣化を早めることになる。妨害イオン中（ $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+$ ）での選択係数が-100倍近くあることから、 Na^+ に対しては1500mg/l、 K^+ に対しては700mg/l程度が NH_4^+ を検出できる限界であると考えられる。

b) 硝酸電極

硝酸電極の場合、妨害イオン中での選択性の順位は $\text{Cl}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_4^-$ である。感潮区間の底泥では Cl^- 濃度が海水由来により高くなっているの、このことを考慮しなければならない。 $\text{I}^- \cdot \text{Br}^-$ 等は選択係数が10～20と高いが、底泥中では活量が小さく無視できる。 Cl^- と ΔE の関係を図-2c)に示す。 Cl^- が2000mg/l近くまでは ΔE があるが10000mg/l近くになると検出できない状態になる。妨害イオン中（ Cl^- ）での選択係数が-100倍近くあり、 ΔE が検出できる濃度の最小値と妨害イオン濃度の関係からみても2000mg/l程度が限界であると考えられる。

3 底泥への適用

佐賀県六角川における底泥（12月）の間隙水中妨害イオン濃度を表-1に示す。河口部（河口より約4km）及び六角橋付近（河口より約11km）では $\text{Cl}^- \cdot \text{Na}^+$ 濃度が高いことがわかる。特に河口部における Cl^- は10

図-2.a) Na^+ と ΔE の関係

g/l弱あり NO_3^- に対する Cl^- の選択性が $\Delta E(\text{mV})$

100程度であることから河口部での NO_3^- の検出は難しい。しかし六角橋より上流では妨害イオンも減少する傾向にある。特に馬田橋付近（河口部から約18km）では $\text{Cl}^- \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Na}^+$ とともにそれほど高くなく $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NO}_3^-$ が検出できる範囲内である。そこで、12月5日に採取した馬田橋付近の泥においてアンモニア電極及び硝酸電極を用い測定を行った。底泥は表層から4.0cm（ NO_3^- は3.0cm）までを深さ方向に0.5cm間隔で

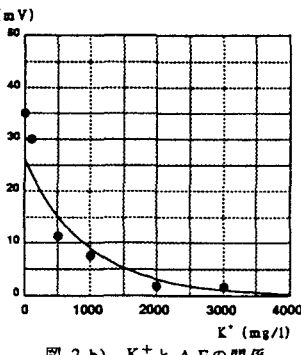


図-2.b) K^+ と ΔE の関係

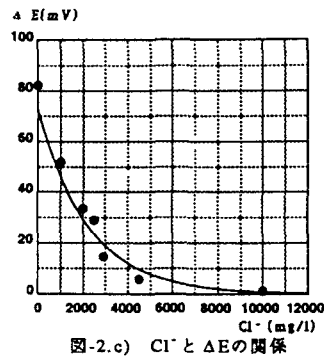


図-2.c) Cl^- と ΔE の関係

（2.0cm以深は1.0cm間隔）、各層約2cm四方

の領域をランダムに約20～40カ所、各0.5cm挿入し測定を行った。コロジオン膜を電極の先端に被覆し、泥に挿入した場合の電極の劣化を防いだ。濃度算定にともなう ΔE の勾配はアンモニア電極では0.16～10.0mg/l、硝酸電極では0.2～10.7mg/lの範囲でとった。又、電極による測定と比較するため、各層における間隙水中の $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{NO}_3^- \cdot \text{N} \cdot \text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 濃度測定も行った。

4. 結果及び考察

電極及び間隙水中の $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N} \cdot \text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 濃度測定結果を図-3a)

b) に示す。 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ の場合、深くなるほど分布が広範囲に広がっている。間隙水中の濃度は表層より0.75cmで減少し、それ以深ではそれほど増加してない。下層方向への分布の平均値の変化は、間隙水中の濃度と同じ傾向にある。しかし、2.0cm以深では0.4～5.0mg/lに分布が存在し、マイクロサイトによる酸素消費速度の差または有機物分布の差による物質変換機能の違いによるものと考えられる。 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ の場合表層から0.5cmの所での分布の幅が0.1～2.5mg/lと広い。しかし、1cm付近では1.5mg/l付近の値も存在するが0.3mg/l付近に多く集積していることがわかる。表層から1.0cmまでのこのような分布は $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ のピークからみても硝化・脱窒の両反応が同時に起こっていると思われる。分布の平均値は、間隙水中濃度に近い値を示す。しかし、表層から1.5cm以深では0.5mg/l以下と低い値に集積しているが、1.0mg/lに近い値も存在し、各層とも分布に幅がある。これらは、マイクロサイトの存在により $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ の消費速度の異なる場が存在するためと考えられる。このように表層から深い所まで物質濃度は一様でなく微小な領域でも分布をもっている。これは、マイクロサイトによる多様な物質変換が存在するためと思われる。

5. おわりに

妨害イオンが存在してもそれほど高い濃度でなければ、複雑な構造をもつ底泥においても微小電極での測定が可能であることがわかった。微小領域での水平方向における濃度分布を測定することで、マイクロサイトによる消費速度の差と思われる濃度分布が水平方向に存在することがわかった。底泥の窒素変換機能強化においてもマイクロサイトレベルでの物質変換の検討が今後の課題である。

<参考文献>1) 大石ら：底泥表層部におけるマイクロサイトの形成とその分布に関する実験的研究、土木学会第46回学術講演概要集、pp.1128～1129、1991

2) G. J. A-ディ/J. D. R. ト-75: イオン選択性電極、共立出版、1977

表-1 間隙水中の妨害イオン濃度

層(1部 (cm))	Cl^- (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)
0～1.0	13571	7298	580
1.0～2.0	12618	6864	1352
2.0～3.0	11334	5977	740
穴内側 (cm)			
0～1.0	3652	1906	108
1.0～2.0	2678	1521	208
2.0～3.0	2702	1648	228
馬田橋 (cm)			
0～1.0	1000	209	28
1.0～2.0	770	218	30
2.0～3.0	751	315	70

Concentration (mg/l)

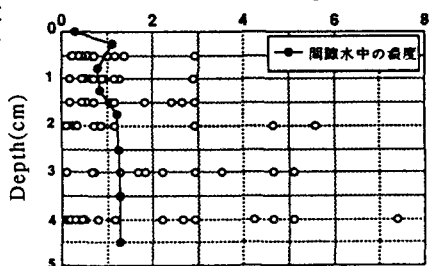


図-3 a). $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 水平分布と間隙水中の濃度

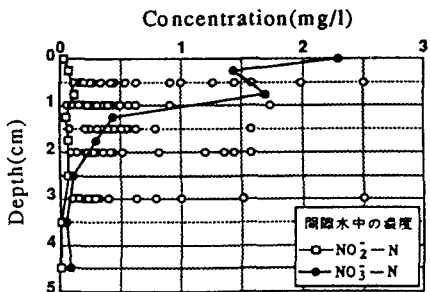


図-3 b). $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 水平分布と間隙水中の濃度 ($\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ を含む)