地下水水質化学の基礎

5. 地下水水質のための分析化学

綿抜邦彦*

5. Groundwater Chemistry from the View Point of Analytical Methods

Kunihiko WATANUKI

1. はじめに

分析機器の進歩はめざましく、試料が水溶液であれば分析マニュアルに従って処理すれば、種々の化学種が計測可能である。しかし、地下水の場合、試料のサンプリングが正しくないと、得られたデータの信頼性は低い。ここでは分析法に対する化学的バックグラウンドを記述するのではなく、どのようにサンプリングし、どのような注意をすれば正しいデータが得られるのかを化学の立場から解説することにしたい。

2. 試料のサンプリング

地下水をサンプリングするとき、現場において最も良い試料、すなわち、目的を達成するための場所選定が重要なことは勿論である。地下水の流れを乱したときには、定常状態になってからサンプリングすることが大切であり、湧出口にできるだけ近い所で試料を採取せねばならない。

試料は地下水では還元的雰囲気にあるか、酸化的雰囲気にあるかにより、金属イオンの溶存状態が異なり、加圧されているか否かで溶存する気体の分圧が異なることにも注意せねばならない。ここではサンプリングについてその準備段階から解説する。

2.1 ビンの洗浄

試料はビンに採取され輸送される。最近ではポリエチレン製のビンがよく用いられるが、一般採水の場合は次の順序で洗浄する。

まず水道水で洗い機械的洗浄をする。次におよそ2 Mの水酸化ナトリウム水溶液をビンの3分の1位入れ内部をよく洗う。洗液を捨て、次におよそ2 Mの塩酸で同様に洗う、洗液を捨ててから次に純水で洗う。純水洗浄はビンの3分の1以上3回洗浄が望ましい、特別の場合を除き、ビンの乾燥は不要である。現地で地下水の採取するとき、地下水で共洗いしてから、地下水を採取する。原則としてこの洗い方の順序を変えてはならな

*立正大学

い。その理由はアルカリの方が酸よりも洗浄しにくいからである。ただし、精密な分析でない場合は、最近のポリエチレンビンには新品なら現場で試料水で3回ゆすぐ程度で十分である。

ppm(～mg/l)程度の主成分の分析では、上述の試料ビンに採取すれば十分であるが、ppb ないし ppt といった微量化学成分を定量する場合や ICP など微量成分検出用の分析装置で分析する場合はテフロンビンを用いたり、特殊ガラスビンを用い高純度の塩酸による洗浄、高純度純水で洗浄するなどの方法が必要になってくる

2.2 前処理(その1)

ビンに採取された地下水試料は目的に応じて前処理をする必要がある。化学分析全てが現地で行える訳ではないから、輸送中に変化する化学成分を固定したり、変化しないようにあらかじめ処理するのが前処理である。ポリエチレンビンは酸素を通すので特に酸化、還元が問題になる場合は、現地で酸化還元電位を測定しておくことも必要な場合がある。また、ガラスボンベに採水し密封することもある。同位体測定(δD 、 $\delta^{18}O$)をする場合には水溶液中のバクテリアなどの微生物の活動をおさえるために塩化水銀(Ⅱ)($HgCl_2$)の小片を添加し、更に大気中の酸素との交換のないように、アンプルづめにすることもある。

一般分析用と重金属分析用とは通常別々に採取する。重金属分析用は高純度塩酸を加え pH を 1 以下にして重金属の加水分解を防ぐことが必要である。ポリエチレンビンではカルシウム、マグネシウムのイオンでさえ pH を 4 より小さくしておかないと壁に吸着する可能性があるといわれてい

る。

図 1、図 2 に天然河川水で Cu^{2+} で 0.064ppm Zn^{2+} で 0.068ppm 含有の場合、pH よりどのような溶存状態であるかを計算した例をあげておこ¹⁾。

この図は、あくまでも平衡状態での計算値のプロットであり、天然水では化学平衡が完全に成り立っていることは少ない。しかし、一応の目安としては有効である。

この河川水は pH が 7.2 ないし 7.5 であるので、そこに線が引いてある。pH 7.5 では銅は 60% 程度が $Cu(OH)_2$ と固相で存在し、亜鉛の場合 10% 程度が $ZnOH^+$ で固相はないとみてよい。両者とも pH 5 ～ 6 になれば、この濃度ではほとんどが 2 価のイオンとして存在していることになる。多くの重金属イオンが存在する場合、通常 pH 1 より酸性にしておけばまずイオンとして存在するので、器壁に対する吸着や沈殿として系から除去されてしまうことはない。亜鉛、銅のこのような差異は $Zn(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ の溶解度の差によるものである。

最近は化学便覧などでは難溶性の物質についても飽和溶液 1 dm³ の無水物の質量/g で表わす場合が多いが、溶解度積で示されている方がわかりやすいと思われるので、以後溶解度積で示すことにする。溶解度積は

$Cu(OH)_2$ は 2.2×10^{-20} 、 $Zn(OH)_2$ は 2×10^{-15} である。

2.3 前処理(その2)

銅イオン(Cu^{2+})や亜鉛イオン(Zn^{2+})を含む地下水は鉱山排水など特殊なものであるから、鉄を

図1 銅の分布図

図2 亜鉛の分布図

含む場合について解説することにしよう。

鉄は還元雰囲気では Fe^{2+} であり、酸化雰囲気では Fe^{3+} となる。水溶液中での加水分解反応は次の式で示される。

水素化鉄(Ⅱ)： $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度積は 1.5×10^{-16} 、水酸化鉄(Ⅲ)： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積は 2.5×10^{-39} 、である。

溶解度積は次の様な意味をもっている。

(1)式が平衡にあるとき、熱力学的に次の様に示すことができる。

$$\frac{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = K \quad (2)$$

K はこの平衡反応の平衡定数である。熱力学では固相の活動度(activity)は1であるから

$$(2)\text{式は } a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 = K \quad (3)$$

いま簡単のため活量係数を1とすると、

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = [\text{Fe}^{2+}]$$

$$a_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-]$$

ここで $[]$ はモル濃度とする。そこで

$$[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K \quad (4)$$

この K の値が溶解度積であって、 $[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$ が K に到達するまでは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は溶解するが、溶解度積を越えると沈殿してしまうということである。今簡単のためは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積を夫々 1×10^{-16} 、 1×10^{-39} とする。またpHが7の地下水があったとする。このとき Fe^{2+} や Fe^{3+} がどの位溶存可能なのかを計算してみよう。

水溶液中では水のイオン積は 1×10^{-14} であるから

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

pHが7であると、 $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ と置くと、

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

となる。

$$[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 10^{-16}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 10^{-39}$$

として $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ を代入すると

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-16} / 10^{-14} = 10^{-2}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-39} / 10^{-21} = 10^{-18}$$

化学では一般に 10^{-4} モル/lを溶ける、溶けないの限界とするので、鉄は2価の状態では 10^{-2} モル/lとけるが3価では 10^{-18} モル/lしか溶存できないことになる。勿論この場合、鉄が有機物などと錯体を形成していない場合のことである。参考までに表1に主な金属の水酸化物の溶解度積を示す²⁾。

従って、地下の還元的雰囲気鉄が2価で溶存していたものが、湧出し、大気と接触すると鉄は3価になるから溶存できなくなってしまう。

このような場合には、現地で0-フェナントロリンと2価の鉄を反応させ、赤色の錯体にして持ち帰るようにしなければならない。鉄の0-フェナントロリン錯体はpH3～8の間で3ヶ月以上安定である。このように酸を加えて加水分解をおさえたり、現地で固定しないと輸送中に変化してしまう化学成分のあることに注意すべきである。亜硝酸イオン NO_2^- についても酸化による硝酸イオン NO_3^- への変化を妨げるため、現地で処理する必要がある。

表1 主な金属水酸化物の溶解度積(K_{sp})²⁾

化 合 物	K_{sp}
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1.1×10^{-33}
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5.5×10^{-6}
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	3.9×10^{-15}
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	2.2×10^{-20}
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1.5×10^{-15}
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2.5×10^{-39}
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1.8×10^{-13}
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	2.9×10^{-13}
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	6.5×10^{-18}
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	8×10^{-29}
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	1.8×10^{-13}

また、フミン酸鉄のように有機態鉄については別の方法で定量する必要がある。

3. pH その測定方法の意味³⁾

地下水の特性を示す重要な性質のひとつに pH がある。pH は比色法による測定もあるが、現在では簡易型の pH メーターもあり簡単に測定値が得られる。しかし、pH とは何であり、どのようにして測定しているのか。また、測定方法の意味を理解していない場合もある。ここでは、溶液の性質として何を意味し、何を測定しているのかを解説することにした。pH と共によく測定されるのが水溶液の電気伝導度であるが、この両者共に、測定した温度と明示することが望ましい。最近ではこの両者ともコンピュータにより温度補正が行われることが多いが、本質を理解しておくべきである。電気伝導度は溶存物質(電解質)のおよその量を示すので便利であるが、温度によりイオンの移動度(mobility)が異なること、温度補正は通常塩化カリウム(KCl)の溶液としてのものである。

水の解離(電離)は(5)式で示される。

溶液化学的には H_3O^+ (オキソニウムイオン) の生成を考えるべきであるが H_3O^+ は H^+ が水和したものと考えてもよいので多くの場合(5)式で代用する。(5)式の逆の反応が中和反応である。

(7)式は発熱反応であるから、(7)式の逆の(5)式が温度により平衡移動することは容易に理解できよう。従って、水のイオン積、すなわち、水の解離の平衡定数は温度によって変わる。

水の解離定数 K_w (水のイオン積) を用いて(7)式の反応系のギブスエネルギーの差 ΔG は次式で示される。

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_w \quad (8)$$

(8)式で ΔG^0 は標準ギブスエネルギーの差であ

表2 中性の水が示す pH と温度

温度 °C	pH
25	7.0
60	6.5
100	4.7
200	4.1

り R は気体定数 T は絶対温度である。平衡状態では $\Delta G = 0$ であるから(9)式が得られる。

$$-\ln K_w = \frac{\Delta G^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

(9)式を用い、25°C から 200°C まで ΔG^0 が変わらないと仮定し、中性の水では $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ であるとして、種々の温度における水の pH を求めると表2となる。

60°C で中性は pH 6.5 100°C では 4.7 となることがわかる。従って温度の概念が重要なのである。

pH をこれまで $[\text{H}^+]$ として表わしてきたが、本当は何を示しているかを次に解説する。

pH を定義したのはゼーレンセン(Sørensen)で 1909年のことである。

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (10)$$

ここで $[\text{H}^+]$ は水素イオンのモル濃度である。その後、彼は水素電極を用いた実験を行い pH は次の式で表わす方がよいとした。

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (11)$$

(11)式の a_{H^+} は水素イオンの活量で、

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+} \quad (12)$$

(12)式で定義される。ここで C_{H^+} はいわゆる分析濃度である。 f_{H^+} は活量係数で通常 $f_{\text{H}^+} < 1$ である。 C_{H^+} は分析濃度で a_{H^+} は水溶液中の H^+ の実力であると考えると理解しやすいかもしれない。無限希釈のとき、イオン間の相互作用はなくなるので $f_{\text{H}^+} = 1$ となる。

すなわち、無限希釈では $a_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+}$ となる。いま、次の様な電池をつくる。

$$\text{H}_2(1\text{atm})/\text{H}^+(a=1)//\text{H}^+(a=c)/\text{H}_2(1\text{atm}) \quad (13)$$

このとき、1気圧の水素ガスと飽和した水素電極(実際には白金に白金をメッキしたものに1気圧の水素ガスを吹き込む)が水素イオンの活量1の水溶液に入っているとき、この電位を0と定義する。(13)式で示した電池の電位差は

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (14)$$

(14)式で、Rは気体定数、Tは絶対温度、Fはファラデー定数である。

歴史的には事実水素電極を用いていたが、水素ガスを用いて危険であるので電位0の基準電極の代わりにカロメル電極や銀・塩化銀電極が用いられる。以前は水銀とカロメル(HgCl_2)を用いた電極が用いられていたが、水銀の毒性が問題になってからは銀・塩化銀電極が用いられるようになった。このような基準電極を(参照電極、比較電極 reference electrode)という。

測定用にはガラス電極が用いられているが、これは水素イオンの半透膜に対応する。(イオン電極と同じ)以前は半透性が悪くうすいがガラスが用いられていたが最近ではリチウムガラスを用いることにより厚い丈夫なものが使用できるようになった。但し温度には弱く、高温用でも80℃程度が限度である。

図3にpH測定概念図を示す。測定は水素イオンのイオン電極と比較電極の電位差を測定していることになる。

この電池の電位差は(15)式で示される。

図3 pH測定概念図²⁾

$$E = E_{\text{ref}} + E_g + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}_B^+]}{[\text{H}_A^+]} \quad (15)$$

この図では比較電極にカロメル電極を入れてあるが銀・塩化銀電極でも同じである。水素電極との差は、銀・塩化銀電極で+0.197Vであり、飽和カロメル電極では+0.2415Vである。 E_g はガラス膜の不整のため生ずる電位差である。25℃で自然対数lnを常用対数logにすると、

$$E = E_{\text{ref}} + E_g + 0.591(\text{pH}_A - \text{pH}_B)$$

となる。

ガラスは過冷却の液体であるから E_g は常に変化している。標準溶液で $E_{\text{ref}} + E_g$ を補正しておけばEを測定することによりpHが計測できることになる。pH 6.86の標準溶液で補正を行ない $[E_{\text{ref}} + E_g]$ を確かめpH 4.01を用いて補正するのは0.591の傾きを確かめるものである。したがって通常はpH 6.86でチェックし次に4.01でチェックしなければならない。

電池による電位差の測定により $\log a_{\text{H}^+}$ が求まるかに見える。しかし、 $a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+}$ であり、 f_{H^+} はDebye-Hückelの式で与えられると思われがちであるが、実は水溶液では陽イオンが単独に存在する訳ではなく、相手が塩化物イオン(Cl^-)であったり、硝酸イオン(NO_3^-)や硫酸イオン(SO_4^{2-})であったりする。そこで水溶液中で求められるのは平均活量係数であって例えば塩酸の中では H^+ と Cl^- の平均活量係数 $f_{\pm\text{HCl}}$ であって f_{H^+} は求めることができない。

そこでpH測定は方法論的に約束することとなり、NBSの一次標準溶液を用いて操作的に規定することになった。勿論、われわれが測定している a_{H^+} は真の値に非常に近いものであるが本当の a_{H^+} は求まらないのである。

具体的には、雨水、河川水、湖沼水のように希薄な水溶液のpHは少数点以下1桁までが限度であり、大気中では二酸化炭素の影響もあり、pHは変化してしまう。また金属イオンが存在すると加水分解によりpHは変化する。フィールドでは、地下水の湧出、採水直後3分程度で見かけ上安定したpHをもって、水のpHとする。蒸留水に大気中の二酸化炭素(CO_2)が飽和するとpHはおよ

そ5.6になる。

海水ではpHは8.02などのように少数点以下2桁まで計測しないと水の同定に困る場合がある。緩衝作用のない水溶液のpHは桁を多く出しても無意味である。

表3にNBSの標準溶液の温度によるpH変化を示した。ここに示されたような標準溶液を高純度の水を用いて作り、窒素気流中でpHを測定すると少数以下3桁まで再現性はある。

表3 NBS^{*1}による標準溶液の温度変化⁴⁾

温度℃	フタル酸標準溶液 ^{*2}	リン酸塩標準溶液 ^{*3}
5	3.999	6.951
10	3.998	6.923
15	3.998	6.900
20	4.002	6.881
25	4.008	6.865
30	4.015	6.853
35	4.042	6.844
40	4.035	6.838
45	4.047	6.834
50	4.060	6.833

^{*1} National Bureau of Standard の一次標準

^{*2} フタル酸水素カリウム0.05molを水1kgに溶解

^{*3} リン酸に水素カリウム0.025molとリン酸水素＝ナトリウム0.025molを水1kgに溶解する

4. その他

地下水を分析する場合に気をつけるべき事を2、3追記することにしよう。

4.1 溶存成分

水溶液系において溶存成分とは何かと定義することは大変むづかしい。そこで操作的に0.45 μ mあるいは0.22 μ mのポアサイズのフィルターで濾過できた分を溶存成分とし、フィルターに捕捉された部分を不溶成分とする。しかし、フィルターのサイズはそろっていても分子集団が通過する時にたてであるか横であるかにより異なるし、目づまりにより本来溶存すべきものが捕捉されることもある。

また、金属イオンなどは、高濃度の水溶液ではイオン間相互作用もあり、錯体を形成することも

あり溶存状態は極めて複雑である。詳細な分析も行うためには化学種 (Chemical Species) のスペシエーション (Speciation) を行う必要があり、高度な技術が必要となる。

4.2 カラムガード、脱気

イオンクロマトグラフによる分析を行うような場合、カラムガードでフィルターにより水溶液を濾過することがある。これは固体物質の混入をさけるために行うものであって、クロマトグラフ系の目づまりや分配を効率よく行うための方法である。

クロマトグラフによる陰イオンの分析は、最近一般的になってきたので、溶液の脱ガス (脱気) が必要な場合がある。これもクロマトグラフ系のベーパーロック (vapour lock) により溶液の流れの劣化を妨げ、分配、吸着の効率をよくするために必要な操作である。

金属の溶存状態を知るには文献5)、高温の熱水中のpHについては文献6)、電気化学的な内容は文献7)、8)、分析方法については9)が参考になる。

参考文献

- 1) 木羽敏泰、綿抜邦彦他(1977): 環境分析における分析値の精度に関する研究、分析化学 26 11~16.
- 2) 綿抜邦彦、務台 潔、矢野良子、塚田秀行(1991): 化学実験の基礎 217. 91~99 (培風館)
- 3) 益子 安(1985): pHの理論と測定、分析ライブラリー(1) (東京化学同人)
- 4) 日本化学会(1993): 化学便覧基礎編II 改訂4版 339 (丸善)
- 5) G.シャルロ、(曾根興三、田中元治訳)(1974): 定性分析化学I、II (共立出版)
- 6) 綿抜邦彦(1984): 水圏化学より見た温泉、温泉科学 34 144-150 (1984)
- 7) S. Glasstone (1946): An Introduction to Electrochemistry 348~369 (von Nostrand)
- 8) J. Lingane (1953): Electro analytical chemistry 49~59 (Interscience)
- 9) 木羽敏泰、長島弘三、山県 登、綿抜邦彦(1980): 環境分析の手法と評価(丸善)
(受付: 1997年4月14日、受理: 1997年10月6日)