〈論 文〉

 **^{17}O -NMR 分光法による電解質水溶液および
浄・整水器通水水道水の水評価について**

大河内 正 一* 石 原 義 正* 上 平 恒*

 **^{17}O -NMR of Electrolyte Aqueous Solutions and Tap Water Processed
by Commercial Purifiers and Reformers**

Shoichi OKOUCHI*, Yoshimasa ISHIHARA* and Hisashi UEDAIRA*

* Department of Materials Chemistry, College of Engineering, Hosei University, 3-7-2, Kajino, Koganei-shi,
Tokyo 184 Japan**Abstract**

The line width (half width) of ^{17}O magnetic resonance and spin-lattice relaxation time, T_1 , of ^{17}O nucleus were measured for the electrolyte aqueous solution at 298 K by NMR spectroscopy. The values of T_1 were independent of pH, but the line width broadened depending on pH as did that of pure water. These half width including the broadening were well estimated from T_1 which reflects the rotational mobility of water molecule and the exchange rates of protons depended on pH. The half widths of tap water passed through the commercial purifiers and reformers with the functions such as magnetic field, far infrared radiation by the ceramics, electrolysis, etc. were also calculated from T_1 and the exchange rate constants of protons in pure water. Therefore, the half width of water in ^{17}O -NMR suggested by Matsushita can not apply as the factor for a size of water clusters.

Key words: ^{17}O -line width, spin-lattice relaxation, proton exchange rate, electrolyte aqueous solution, tap water

1. 緒 言

現在, “おいしい水”, “健康によい水”, さらに “機能水” 等¹⁾の水ブームを反映して, 水を正しく評価する方法が求められている。水の評価法としては橋本ら^{2), 3)}の水のミネラル成分指標, 松下ら^{4)~6)}の水のクラスターに基づく ^{17}O -NMR 半値幅指標, および真下⁷⁾の誘電緩和時間の分布関数による方法がこれまでに提案されている。著者らは前報⁸⁾において, 松下らの ^{17}O -NMR 半値幅指標について検討し, ミネラル成分が約 1,000ppm ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) 以下の水の半値幅はプロトンの交換速度と ^{17}O とプロトンのカップリングの影響で説明できることを示した。それゆえ, ミネラル成分が

1,000ppm 以下の通常の飲料水に対して, 半値幅の主要変動原因は pH に由来し, 松下らが提案している半値幅が水の水素結合に基づくクラスターの大小を表すものではないことを明らかにした。

しかしながら, 浄・整水器などを含めた水関連商品において, いまだに ^{17}O -NMR 半値幅指標を用いての評価が行われており, 水の半値幅をできるだけ小さくする努力がなされている。半値幅を小さくする原因の解らぬままの商品開発で, 未知の溶解成分さらには材料によりそれら商品がつくられ, もし有害である場合は大きな社会問題になりうる。さらに, 不確かな商品開発および情報により, 水関連産業の発展の妨げとなる可能性もある。そこで今回, 半値幅の持っている意

* 法政大学工学部物質化学科 〒184 東京都小金井市梶野町 3-7-2

味をより明確にするため1,000ppm以上の高濃度のミネラル成分(電解質)を含む水溶液について、 ^{17}O -NMR 半値幅はどのように変動するのかを検討した。

その際、電解質水溶液でのプロトンの交換速度が必要となることから、Diratsaoglu ら⁹⁾が最近 ^1H -NMR で測定したデータを採用し、特に水和数を越えた電解質

Table 1 The effects of exchange rate constants of proton, k_1 and k_2 , and T_1 on the kinds of electrolytes and the concentration, m, at 298 K

	m [mol/kg]	k_1 [dm ³ /mol·s]	k_2 [dm ³ /mol·s]	T_1 [ms]	Hw(r) (cal.) [Hz]	pH	$\tau(\text{ox})_{\text{max}}$ [ms]
LiCl	2.10	4.40×10^9	8.76×10^9	5.61	56.7 (58.0)	6.76	0.79
	3.84	1.19×10^9	1.56×10^{10}	4.88	65.2 (65.1)	6.35	1.42
	6.10*	1.89×10^9	2.56×10^{10}	3.94	80.8 (74.4)	5.84	2.78
	10.96*	4.93×10^9	6.96×10^{10}	2.57	123.9 (94.3)	4.84	10.45
NaCl	2.00	2.29×10^{10}	1.82×10^9	6.35	50.1 (56.9)	7.46	0.95
	4.05*	3.36×10^9	2.88×10^9	5.08	62.7 (64.5)	6.94	1.97
	5.70*	1.96×10^9	1.96×10^9	4.20	75.3 (70.7)	6.91	3.12
KCl	1.99	6.63×10^9	4.22×10^9	7.18	44.3 (46.9)	7.01	1.16
	4.01*	4.93×10^9	1.82×10^9	6.95	45.8 (44.4)	7.13	2.04
RbCl	2.07	1.50×10^{10}	1.82×10^9	6.97	45.7 (42.4)	7.34	1.17
	3.99*	9.83×10^9	2.28×10^9	7.28	43.7 (35.9)	7.23	1.29
	5.99*	3.94×10^9	1.82×10^9	6.83	46.6 (29.1)	7.08	2.29
CsCl	2.02	1.33×10^{10}	1.96×10^9	7.03	45.3 (41.1)	7.33	1.20
	3.98*	1.39×10^{10}	9.82×10^9	7.08	45.0 (33.1)	7.49	1.66
	6.03*	8.42×10^9	5.82×10^9	7.11	44.8 (24.7)	7.49	2.77
	10.95*	2.88×10^9	2.10×10^9	—	— (4.6)	7.48	14.18
MgCl ₂	1.95	1.47×10^9	1.24×10^{11}	4.08	78.0 (91.1)	5.95	0.45
	3.90*	3.92×10^7	2.04×10^{12}	2.46	129.4 (132.7)	4.55	0.68
	5.54*	4.74×10^6	4.74×10^{12}	1.50	212.2 (167.7)	3.91	1.29
CaCl ₂	1.99	4.32×10^9	1.44×10^{10}	5.23	60.9 (73.8)	6.65	0.78
	4.00*	8.76×10^7	5.32×10^{10}	3.72	85.6 (98.5)	5.52	2.84
	5.90*	4.74×10^6	2.29×10^{11}	2.45	128.4 (121.9)	4.57	5.88
KF	0.56	9.08×10^{10}	1.82×10^9	6.50	49.0 (52.9)	7.76	0.48
	1.16	2.66×10^{11}	1.24×10^9	6.18	51.5 (56.6)	7.58	0.20
	1.96	9.46×10^{11}	4.56×10^9	5.69	55.9 (61.6)	8.57	0.30
	4.06*	5.78×10^{12}	2.86×10^9	4.46	71.4 (74.7)	9.06	0.15
	8.57*	3.36×10^{13}	6.70×10^7	2.67	119.2 (102.8)	9.76	0.13
	14.80*	9.46×10^{13}	1.06×10^7	—	— (141.6)	10.39	0.19
KCl	1.99	6.63×10^9	4.22×10^9	7.18	44.3 (46.9)	7.01	1.16
	4.01*	4.93×10^9	1.82×10^9	6.82	46.7 (44.4)	7.13	2.04
KBr	2.01	8.42×10^9	1.96×10^9	7.31	43.5 (43.7)	7.23	1.51
	4.03*	1.06×10^{10}	2.28×10^9	7.35	43.3 (37.9)	7.24	1.25
	5.50*	3.36×10^9	1.34×10^9	7.30	43.6 (33.7)	7.11	2.89
KI	1.99	1.19×10^{10}	1.96×10^9	7.64	41.7 (40.5)	7.30	1.27
	3.93	2.04×10^9	3.22×10^9	7.91	40.2 (31.9)	6.81	2.39
	6.01*	1.28×10^9	1.62×10^9	7.66	41.6 (22.7)	6.86	4.25
	8.02*	6.69×10^9	1.06×10^9	7.16	44.5 (13.7)	6.81	7.27
(CH ₃) ₄ NBr	1.99	2.20×10^{10}	5.74×10^9	5.12	62.2 (55.8)	7.70	3.11
	4.04*	1.50×10^{10}	1.68×10^9	3.78	84.2 (62.3)	7.89	3.86
	5.93*	1.39×10^{10}	7.80×10^7	2.99	106.5 (68.4)	8.04	5.88
(C ₂ H ₅) ₄ NBr	1.97	1.33×10^{10}	3.62×10^9	3.60	88.4 (74.1)	7.69	2.79
	4.10*	1.26×10^{10}	9.12×10^7	1.88	169.3 (100.9)	7.98	5.71
(C ₃ H ₇) ₄ NBr	2.03	1.44×10^{10}	3.10×10^9	2.31	137.8 (121.0)	7.74	2.90
	4.08*	1.44×10^{10}	3.10×10^7	1.16	274.4 (193.2)	8.24	9.16
(C ₄ H ₉) ₄ NBr	0.99	1.68×10^{10}	7.52×10^9	3.21	99.2 (89.1)	7.58	1.72
	2.05*	1.68×10^{10}	3.92×10^9	2.10	151.6 (131.7)	7.73	2.39
	3.92*	1.39×10^{10}	1.19×10^9	1.32	241.1 (206.8)	7.94	4.76
	5.90*	2.29×10^{10}	1.56×10^7	0.87	365.9 (286.2)	8.49	10.24
H ₂ O**		9.30×10^9	4.50×10^9	7.10	49.4 (44.8)	7.07	0.95

*) larger than the concentration, Cm, corresponded to the hydration number.

**) from literature in 8).

水溶液濃度でのスピン-格子緩和時間 T_1 については、これまでに報告された水和数および回転相関時間比から外挿できないため、実測値を用いた。これらの値から半値幅を計算し、電解質水溶液に対する半値幅の実測値と比較した。さらに、前報⁸⁾では市販のミネラル水について報告したが、今回は各種市販の浄・整水器を用いて、浄・整水前後での水の NMR 評価を検討した。このことにより浄・整水器の主要機能である活性炭、中空糸膜、磁気、遠赤外線、電解などが¹⁷O-NMR 半値幅および T_1 にどのように影響するかを併せて検討した。

2. 実験

Table 1 に Diratsaoglu ら⁹⁾がプロトンの交換速度を決定するために用いた電解質の種類と濃度を示す。本実験ではこれら電解質水溶液について、pH を変化させて¹⁷O 核での半値幅 Hw およびスピン-格子緩和時間 T_1 を NMR (JNM-EX270) を用い測定した。共鳴周波数は36.63MHz、測定温度は25°Cである。電解質水溶液は特級試薬を用い Table 1 に示す濃度に調製し、pH については前報⁸⁾と同様にして塩酸および水酸化ナトリウム水溶液を用いて調整した。

また、Table 3 に示す機能を単独および組み合わせた市販の浄・整水器 (13機種) について、水道水 (大学の研究室) の通水前後での水の¹⁷O-NMR 半値幅 Hw , T_1 , および pH を測定した。

3. ¹⁷O-NMR 半値幅の計算法

3.1 ¹⁷O-NMR 吸収曲線および半値幅

半値幅を正確に求めるためには、一般に Bloch 方程式を解く必要がある。しかし、条件により簡便な解析が可能になる場合がある。(1)式は Halle¹¹⁾らが水について解いた式⁹⁾で、Bloch 方程式を解くより容易であるが、後に述べるプロトンの交換速度が速い場合の(2)式と比較するとかなり複雑である。

$$M = i\omega_1 M_{eq} \tau_{(ex)} \{ (8S^2 + 5S + 4K^2) / 2S(4S^2 + 4K^2 - 1) \} \quad (1)$$

なお、 $S = \tau_{(ex)} / T_1 + 1/2 + i(\omega - \omega_0) \tau_{(ex)}$, $K = 2\pi J_{OH} \tau_{(ex)}$ ここで、 M : 全複素磁化, ω_1 : 磁気回転比 γ とラジオ周波数磁場 H_1 との積, M_{eq} : 平衡磁化, ω : 角周波数, ω_0 : 共鳴角周波数, $\tau_{(ex)}$: プロトンの交換時間, T_1 : スピン-格子緩和時間, J_{OH} : プロトンと¹⁷O のカップリング定数。

半値幅 Hw は(1)式的全複素磁化 M の虚数部が¹⁷O-NMR の吸収曲線を表すことから、(1)式を展開して得た虚数部の関数を解くことより求められる。なお、計算では6次式を解く必要から条件により、特に T_1 が大きく交換速度が速い場合に解が求まらない傾向にある。しかし、吸収曲線を描き直接半値幅として計測することは可能である。逆に、プロトンの交換速度が遅い場合、¹⁷O 核の吸収曲線は3つに分裂 (吸収強度は1:2:1) して観察¹⁹⁾され、次第に交換速度が速くなるにつれて吸収曲線は1つになり、ローレンツ型の曲線に近づく。

3.2 プロトンの交換速度が速い電解質水溶液の半値幅

水の¹⁷O 半値幅 Hw と pH の関係は、一般に Fig. 1 に模式的に示す山形の曲線で表すことができる。この関係を Meiboom¹⁰⁾, Halle ら¹¹⁾, および最近では我々⁸⁾が確認している。一方、プロトンでは¹⁷O 核と異なり一般的に2つの極大値を有する2つの山形の曲線になることを Meiboom¹⁰⁾および Diratsaoglu ら⁹⁾が明らかにしている。Fig. 1 に示す¹⁷O 半値幅 Hw -pH 曲線に対して、Halle ら¹¹⁾はプロトンの交換速度が速い場合、(2)式で表すことができると報告している。

$$Hw = Hw_{(ex)} + Hw_{(r)} \quad (2)$$

$$Hw_{(ex)} = 4\pi J_{OH}^2 \tau_{(ex)}$$

$$Hw_{(r)} = 1/\pi T_1$$

すなわち、水の半値幅 Hw は(2)式の右辺第一項のプロトンの交換速度 (Fig. 2) が寄与する半値幅 $Hw_{(ex)}$ と第2項のスピン-格子緩和時間 T_1 または Fig. 3 に示す水の回転相関時間、すなわち水の回転速度が寄与する半値幅 $Hw_{(r)}$ の和として表すことができる。また、プロトンの交換時間 $\tau_{(ex)}$ は¹⁷O 核では(3)式¹⁰⁾で与えられる。

Fig. 1 Scheme of the relationship between ¹⁷O-half width, Hw , and pH

脚注*) : Halle ら¹¹⁾の原本の式では、
 $M = i\omega_1 M_{eq} \tau_{(ex)} \{ 2(2S^2 + S + K^2) / (4S^2 - S + 4SK^2) \}$
 となっているが、誤りで(1)式が正しい。

Fig. 2 Scheme of the proton transfers in water.
 k_1 and k_2 : exchange rate constant of proton

Fig. 3 Scheme of the rotational correlation time, τ_c , of water in the hydration sphere of ions and in bulk water

$$\tau_{(ex)} = \{2k_1[H^+]/3 + k_2K_w/[H^+]\}^{-1} \quad (3)$$

ここで, k_1 , k_2 : Fig. 2 に示すプロトンの交換速度定数, K_w : 水のイオン積。(2)式のそれぞれの項は Fig. 1 に示す Hw -pH 曲線のピークの部分と pH に依存しない水平なベースラインの部分に対応する半値幅として表すことができる。なお, 水平なベースラインの部分では, プロトンの交換速度が速く, $Hw_{(ex)} \ll Hw_{(r)}$ の関係が成立していることを意味している。前報⁸⁾では, 精製水および市販のミネラル水22種の半値幅 Hw が(2)式(後に述べる(8)式)で説明できることを明らかにした。

3.2.1 水の回転運動に対応する半値幅 $Hw_{(r)}$ の計算

Fig. 1 のベースラインの高さに対応する半値幅 $Hw_{(r)}$ は Fig. 3 に示す電解質水溶液中でのカチオン, アニオンの回りの水, およびバルク水中での水自身の回転運動の平均的な速さに関係¹²⁾している。Fig. 3 の τ_c は水の回転相関時間を示し, 上付文字+, -, o はそれぞれカチオン, アニオンおよびバルク水(または純水)を示す。回転相関時間 τ_c とスピン-格子緩和時間 T_1 の関係は(4)式で与えられることから, 実験的には T_1 を測定することにより τ_c が決定できる。

Table 2 The hydration number, $n^{\pm}$, and the ratio, $\tau_c^{\pm}/\tau_c^0$, of rotational correlation time of water molecule in the hydration sphere of ions to that in pure water

i o n	$n^{\pm}$	$\tau_c^{\pm}/\tau_c^0$
Li ⁺	4	2.3
Na ⁺	8	1.6
K ⁺	8	0.9
Rb ⁺	8	0.6
Cs ⁺	8	0.5
Mg ²⁺	6	5.2
Ca ²⁺	6	3.5
(CH ₃) ₄ N ⁺	10	1.6
(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	15	2.1
(C ₃ H ₇) ₄ N ⁺	20	3.1
(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	25	2.9
F ⁻	6	2.3
Cl ⁻	6	0.9
Br ⁻	6	0.6
I ⁻	6	0.3

$$T_1^0/T_1 = \tau_c/\tau_c^0 = 1 + n_{\text{DHN}} \cdot m/55.5 \quad (4)$$

ここで, m : 水 1 kg 当りに溶解した電解質のモル数, n_{DHN} : 動的水和数で, 回転相関時間比 τ_c/τ_c^0 と(5)式の関係で表される。

$$n_{\text{DHN}} = \nu^+ n^+ (\tau_c^+/\tau_c^0 - 1) + \nu^- n^- (\tau_c^-/\tau_c^0 - 1) \quad (5)$$

ここで, ν : 電解質 1 モルが水に溶解したときのイオンのモル数, n : 水和数。それゆえ, (4)式より, Fig. 1 のベースラインに対応する半値幅 $Hw_{(r)}$ は(6)式で与えられる。

$$Hw_{(r)} = 1/\pi T_1 = (1/\pi T_1^0) (1 + n_{\text{DHN}} \cdot m/55.5) \quad (6)$$

(5)式に示す $\tau_c^{\pm}/\tau_c^0$ の値が 1 より大きい場合を正の水和(構造形成), 小さい場合を負の水和(構造破壊)とし

Fig. 4 The effect of the electrolyte concentration, m , on the half width, $Hw(r)$, at 298 K.
dashed line: larger than the concentration, C_m , corresponded to the hydration number,
Me: CH_3 , Et: C_2H_5 , Pr: C_3H_7 , Bu: C_4H_9

でも知られている。 τ_c^+/τ_c° の値により、(6)式の n_{DHN} は正または負の値をとる。したがって、電解質水溶液ではFig. 1のベースラインに対応する半値幅は純水と比較して大きくなる場合と小さくなる場合がある。それゆえ、溶解している電解質の種類と濃度により、Fig. 1に示すベースラインは上下する。濃度が1,000ppm以下の低濃度の場合には前報⁹⁾で報告したように、ベースラインの高さはほとんど変化しない。Table 2に、これまでに報告¹³⁾されている各種イオンの τ_c^+/τ_c° および水和数 n^+ を示す。Table 2で明らかなように、アルカリ金属イオンでは Na^+ より大きいイオン径を有する K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ が負の水和を示し、またハロゲンアニオンとしては F^- 以外のアニオンはすべて負の水和を示す。また、水和数ではテトラアルキルアンモニウム塩でみられるように疎水基の大きさが大きくなるにつれて水和数も大きくなるのが分かる。

Fig. 4にはTable 2の値を用いて、Table 1の電解質について(6)式より計算した $Hw(r)$ と濃度 m の関係を示す。Fig. 4から明らかなように、半値幅が水の場合より大きくなる電解質と、小さくなる電解質があることが分かる。図中で実線の末端はすべての水がイオンに水和してパルク水がなくなる濃度 C_m に対応する。破線は C_m 以上に外挿した半値幅を示す。それは C_m 以上の濃度では、(4)式が成立しなくなるためである。その場合、実測した T 値から $Hw(r)$ を求める必要がある。

3.2.2 プロトンの交換速度に対応する半値幅 $Hw_{(\text{ex})}$ の計算

Fig. 1のピークの部分に対応する半値幅はFig. 2に示すプロトンの交換速度に基づくことを先に述べた。それゆえ、プロトンの交換速度定数 k_1 および k_2 が求まれば水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を指定することにより、(3)式よりプロトンの交換時間 $\tau_{(\text{ex})}$ が計算できる。プロトンの交換速度定数 k_1 および k_2 について、これまで純水での測定^{8)~11),14)~17)}は比較的多く行われてきたが、電解質水溶液での測定はあまりみられない。しかし最近、Diratsaogluら⁹⁾がTable 2に示す電解質水溶液を用い、温度34°Cで測定を試みている。したがって、これらの k_1 および k_2 、さらに ^{17}O とプロトンのカップリング定数 J_{OH} を用いることにより、プロトンの交換速度に対応するFig. 1のピークの部分の半値幅 $Hw_{(\text{ex})}$ が求められる。

4. 結果および考察

4.1 電解質水溶液の半値幅

プロトンの交換時間の最大値、 $\tau_{(\text{ex})\text{max}}$ 、すなわち一番遅いプロトンの交換速度はFig. 1における半値幅の極大値、 Hw_{max} 、に対応する。したがって、 $\tau_{(\text{ex})\text{max}}$ は Hw_{max} におけるpH値を(3)式に代入することにより求められる。そのpH値は(3)式を微分($d\tau_{(\text{ex})}/d[\text{H}^+] = 0$)することにより得た(7)式から算出できる。

$$\text{pH} = \log(2k_1/3k_2Kw)^{0.5} \quad (7)$$

Fig. 5 The effects of pH on the ^{17}O -half width, H_w , and the spin-lattice relaxation time, T_1 , of ^{17}O in the electrolyte aqueous solution at 298 K. curve: estimated from Eq. 2, horizontal line: average value of T_1 .

Table 1 に(3)および(7)式より求めた $\tau_{(ex)max}$ および pH 値を示す。 $\tau_{(ex)max}$ は Table 1 の電解質水溶液では 25°C で約 0.1–14ms の範囲にあり、水では約 1 ms となる。

Fig. 5 および 6 に、 $\tau_{(ex)max}$ が 1 ms 以下 (ただし、 $m=1.99$ の KI では $\tau_{(ex)max}=1.27\text{ms}$) のプロトンの交換速度が速い電解質水溶液について pH を変えて ^{17}O -NMR 半値幅 H_w および T_1 を測定した結果を示す。 T_1 の実験値は pH により変化しないが、半値幅 H_w の実験結果は曲線で示す(2)式よりの計算結果とよく一致した。それゆえ、(2)式は $\tau_{(ex)max}$ が約 1 ms 以下の場合、モル濃度オーダーの電解質水溶液についても有効となる。 Fig. 5 および 6 で、 NaCl, MgCl_2 , CaCl_2 , および KF 水溶液のベースラインの高さ $H_{w(r)}$ は純水に比べて高いことから、これらの水溶液では水分子の回転運動が抑制されていることが分かる。一方、 KI 水溶液では低くなっていることから水分子の運動は活発化している。同様に、 H_w -pH 曲線のピークの部分の高さ $H_{w(ex)}$ では、純水と比較して NaCl, KI 水溶液は高くなりプロトンの交換速度が遅くなる。一方 MgCl_2

Fig. 6 The effects of pH on the ^{17}O -half width, H_w , and the spin-lattice relaxation time, T_1 , of ^{17}O in the electrolyte aqueous solution at 298 K. curve: estimated from Eq. 2, horizontal line: average value of T_1 .

($m=3.90$ 以下), CaCl_2 ($m=1.99$) および KF (すべての濃度) 水溶液では逆に小さくなり、プロトンの交換速度は速くなっている。これらの結果は Mg^{2+} , Ca^{2+} では、水分子を強く配位する傾向にあり、 F^- ではフッ素自身が水の水素結合を協同して強化するためであると考えられる。また、 Hertz ら¹⁸⁾の種々の電解質水溶液に対するプロトンのケミカルシフトの測定結果によると、 KF および MgCl_2 は低磁場側にシフトすることが知られている。低磁場側へのシフトは、電解質の溶解により電子遮閉効果が小さくなり水素結合を促進することを意味する。水素結合の促進および強化はプロトンの交換を容易にし、交換速度を速めるため、交換速度が寄与する半値幅 $H_{w(ex)}$ を小さくする。一方、高磁場側へのシフトはその逆となり、水素結合を破壊し、半値幅を大きくする。したがって、 Fig. 5 および 6 の結果はプロトンのケミカルシフトからも説明できる。

すなわちプロトンの交換速度が速い場合、 Fig. 5 および 6 から明らかなように、ベースラインの高低は正の水和、負の水和に関係し、ピークの高さは k_1 , k_2 の大きさに依存している。 k_1 , k_2 の値が大きい場合、す

なわちプロトンの交換速度が速い時、ピークの高さは小さくなり、その逆の場合は大きくなる。半値幅が極大値でのpH値は、 k_1 と k_2 値の相対的大きさにより決まる。すなわち、(3)式の k_1 が k_2 の項に比較して大きくなる場合は極大半値幅 $Hw_{\max}$ のpHはアルカリ側に移行し、その逆の場合では酸性側に移行する。それらの項の値がバランスされている場合、極大半値幅は中性付近となる。これらの結果は、(3)および(7)式によっても推察できる。

なお、これまでの計算は25°Cでの実測 T_1 値 (Table 1) および Diratsaoglu ら⁹⁾の34°Cでのプロトンの交換速度定数を25°Cに換算した k_1 、 k_2 を用いた。換算は純水の k_1 および k_2 に対する活性化エネルギー $^{17})\Delta E_1=10.04$ および $\Delta E_2=8.79\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ をそれぞれ用いて計算した。Table 1の $Hw_{(r)}$ は実測した各種電解質水溶液の T_1 値から求め、カッコ内の値は(6)式よりの計算値を示す。特に C_m 以上では、実測 $Hw_{(r)}$ 値は外挿した計算値と異なることが分かる。それゆえ、 C_m 以上の濃度では実測値を用いる必要がある。また、 ^{17}O とプロトンのカップリング定数 J_{OH} は83.0Hz⁸⁾を用いた。

Fig. 7に $\tau_{(ex)\max}$ が1 ms以上のプロトンの交換速度が遅い電解質水溶液について Hw -pHの結果を示す。図中の実線は(1)式の吸収曲線から算出した計算値を、破線は(2)式よりの計算結果をそれぞれ示す。明らかにように、実験結果は(1)式とよく一致し、一方プロトンの交換速度が遅い場合を仮定した(2)式は実験値を大きく上回る結果となった。Fig. 7のKI ($m=1.99$)では(1)式と(2)式の結果は類似しているが、(1)式の方がより実験結果を説明している。それゆえ、(2)式の適用はFig. 5, 6および7から $\tau_{(ex)}$ が1 ms以下について有効と思われる。また、濃度 $m=8.02$ のKI水溶液のように $\tau_{(ex)\max}$ が7.27msとプロトンの交換速度が非常に遅くなると、吸収曲線は3つに分裂する傾向が観察できた。

Fig. 8に、各種電解質水溶液について(1)および(2)式より計算した Hw -pH曲線を示す。Fig. 8の(a)-(g)にはカチオンの相違によるアルカリ金属およびアルカリ土類金属、(h)-(i)および(c)にはアニオンの相違によるハロゲン化合物、(k)および(i)には疎水基の大きさの違いによるテトラアルキルアンモニウム塩をそれぞれ分類して示す。破線は比較のため純水を示す。一般に、溶解成分の濃度が増加するにつれて、プロトンの交換を溶解成分が妨害するため、プロトンの交換速度は遅くなり、半値幅も大きくなることが予想できる。しかし、Fig. 8からプロトンの交換速度が遅い場合、交換速度が寄与するピークの高さ部分の半値幅 $Hw_{(ex)}$ は交換速度が遅くなるにつれて必ずしも大きくならず、小さくなるものもある。すなわち、 $\tau_{(ex)\max}$ が1 ms以下の

Fig. 7 The effects of pH on the ^{17}O -half width, Hw , in the electrolyte aqueous solution at 298 K.
solid curve: estimated from Eq. 1
dashed curve: estimated from Eq. 2

場合、交換速度が遅くなるにつれて(2)式に示すように半値幅は $\tau_{(ex)}$ に比例して大きくなるが、さらに遅くなると逆に小さくなる傾向がある。これは Diratsaoglu ら⁹⁾の電解質水溶液でのプロトンの半値幅での結果とも一致する。

プロトンの交換速度が速い($\tau_{(ex)}$ が1 ms以下)場合、Table 1の電解質は純水と比較してプロトンの交換速度の大小と動的水和数 n_{DHV} の正または負という観点からの分類が可能となる。Fig. 9に電解質をI-IVに分類した結果を示す。Fig. 9で分類IVのプロトンの交換速度および水分子の回転運動を同時に速める電解質はみられなかった。これは、プロトンの交換速度と水分子の運動速度とは拮抗関係にあることを示している。それゆえ、Fig. 1に示す曲線の水の動きに関するベースラインおよびプロトンの交換速度に関するピークの高さの両半値幅($Hw_{(r)}$ および $Hw_{(ex)}$)を、純水と比較して同時に下げる電解質を見いだすことは難しいように思われる。有機化合物についても同様と考えられる。一方、プロトンの交換速度が遅い場合は、Fig. 9および(2)式に示す簡単なモデルで半値幅を説明

Fig. 8 The relationship between H_w estimated from Eq. 1 and Eq. 2, and pH in the electrolyte aqueous solution at 298 K.

dashed line: pure water, Me: CH_3 , Et: C_2H_5 , Pr: C_3H_7 , Bu: C_4H_9

できないが、半値幅はプロトンの交換速度定数および T_1 より計算可能である。それゆえ、半値幅は電解質の種類、濃度および pH を変えることにより任意に選択でき、半値幅を自由にコントロールした水を作ることである。

以上の結果から、半値幅 H_w そのものの値はクラスターの大きさを表すわけではない。クラスターについては、理論的には種々検討されてきているが、実験的には確認されていないのが現状である。

4.2 浄・整水器の半値幅による水評価

Table 3 に示す機能の単独および組み合わせを有する市販の浄・整水器13機種を用い、浄・整水前後での水道水の半値幅 H_w および T_1 と pH の関係を測定した。それらの結果を Fig. 10 に示す。 T_1 は pH により変化しないが、半値幅 H_w は pH の変動にともなって、(2)式に基づいて前報⁹⁾で得られた精製水の半値幅 H_w -pH 曲線((8)式)に沿って変化することが分かる。

$$H_w = 8.66[6.20 \times 10^{5-pH} + 4.50 \times 10^{pH-9}]^{-1} + 49.0 \quad (8)$$

なお、水道原水の水質分析結果を Table 4 に示す。Fig. 10 の結果は、用いた水道水は溶解成分が少ないことから、前報でのミネラル水と同様に、実験結果を

(8)式でよく説明できることを示している。水道水のように溶解成分が少なく、緩衝作用の小さい水では空気中の二酸化炭素により、pH に影響を受け易く、特に中性付近では Fig. 10 および(8)式に示すように僅かな pH 変動でも半値幅は大きく変化する。したがって、pH に大きく影響を与える電解型の整水器を除いた浄・整水器での半値幅の変動は、主に二酸化炭素および装置材質・材料による pH 変動の影響と思われる。Fig. 10 の pH が 9 以上および 5 以下のデータは電解型の整水器によるアルカリ水と酸性水を示す。Fig. 11 はこのアルカリ水に二酸化炭素ガスを吹き込み酸性側に pH を移動させ、半値幅 H_w と T_1 を測定した結果である。 T_1 値は変動しないが、半値幅は(8)式の曲線に沿って変化する。これらの結果から明らかのように、アルカリ水の半値幅が小さくなるのは pH の影響であって、水分子のクラスターが小さくなることを示していない。半値幅は Table 3 に示す浄・整水器を構成している主要機能による影響よりも pH の影響で決まる。これらの結果から、 ^{17}O -NMR 半値幅は松下ら⁴¹⁾⁻⁶⁾が提案している水のクラスターの大きさを表すものではないことは明らかであろう。松下らの誤りは、pH によって影響を受けるプロトンの交換速度を見落とし、

$$X = Hw(r) - Hw(r) (H_2O), \quad Y = Hw(e,x) - Hw(e,x) (H_2O)$$

Fig. 9 The classification of electrolyte aqueous solution according to the ¹⁷O-half width, *Hw*, *T₁*, and proton transfer rate.

Me: CH₃, Et: C₂H₅, Pr: C₃H₇, Bu: C₄H₉

Table 3 The functions of commercial purifiers and reformers for tap water

activated carbon
hollow-fiber filtration
magnetic field
far infrared radiation by ceramics
electrolysis
ozonization
etc.

水の違いによる半値幅の変動をそのまま水の回転運動の変化を表すものと錯誤したことによると思われる。

5. ま と め

水の評価法として松下らが提案している¹⁷O-NMR半値幅について、前報では純水および市販のミネラル水を用いたが、今回電解質水溶液および市販の各種浄・整水器を用いて、半値幅の意味を明確にした。そ

Fig. 10 The relationship between *Hw*, *T₁* and pH for tap water passed through 13 kinds of commercial purifiers and reformers at 298 K.
curve: from Eq. 8,
horizontal line: average value of *T₁*.

Table 4 The analytical values of tap water in the laboratory (Koganei, Tokyo)

[ppm]		[ppm]	
Ca ²⁺	16.6	Cl ⁻	11.7
Mg ²⁺	4.1	SO ₄ ²⁻	20.0
Na ⁺	5.1	NO ₃ ⁻	5.5
K ⁺	0.2		
hardness ^{*)}	58.4		

*) as CaCO₃

の結果は以下の通りである。

1) 電解質水溶液および磁気、遠赤外線などの機能

Fig. 11 The effect of pH on H_w and T_1 for alkaline tap water absorbed carbon dioxide gas at 298 K.

alkaline tap water: produced by the electrolysis of tap water, initial pH: 10.5, curve: estimated from Eq. 8, horizontal line: average value of T_1 .

を有する浄・整水器への通水による水道水の ^{17}O -NMR 半値幅は水分子の回転運動に係る T_1 およびpHに依存するプロトンの交換速度で説明でき、(1)式で計算できることを明らかにした。

2) モル濃度オーダーの電解質水溶液においても、その半値幅 H_w -pH 曲線は水の場合と同様の曲線となり、その形は電解質の種類と濃度によって決まる。

3) 希薄またはプロトンの交換時間 $\tau_{(ex)}$ が約1 ms以下のプロトンの交換速度が速い水溶液での半値幅 H_w は(2)または(8)式で近似できる。

4) プロトンの交換速度が遅い水溶液では、 ^{17}O -NMR 吸収曲線は3つに分裂する傾向にあり、分裂した場合、半値幅測定はできない。

5) ^{17}O -NMR 半値幅そのものの値はクラスターの大きさを表さない。それゆえ、水のクラスターの大小を表すとした水評価法に問題がある。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり貴重なご指摘をいただいた(株)日本電子応用研究センター所長、今成司氏ならびに研究助成をいただいた(株)N・G・M 吉村泰氏、また浄・整水器の収集にご尽力いただいたアーストレンド

の佐藤康夫氏に謝意を表します。

(原稿受付 1993年10月5日)

(原稿受理 1994年6月10日)

引用文献

- 1) 岩元睦夫 (1993) ニューフォーカスセミナー：機能水の科学的評価と産業利用への期待, 1 pp., 流通システム研究センター, 東京.
- 2) 橋本奨, 藤田正憲, 古川憲治, 南純一 (1988) ミネラルバランスからみた飲料水の水質評価に関する研究, 水処理技術, 29, 13-28.
- 3) 橋本奨 (1989) 健康な飲料水とおいしい水の水質評価とその応用に関する研究, 空気調和・衛生工学, 63, 463-468.
- 4) 松下和弘, 山本嘉代子 (1990) ^{17}O -NMR 分光法による水の状態分析, 日化第59春季年会講演要旨集(1), 895.
- 5) 松下和弘 (1990) NMR 分光法による水の状態解明, 90年代の食品加工技術, 196pp., シーエムシー, 東京.
- 6) 松下和弘 (1992) おいしい水と健康によい水, 水環境学会誌, 15, 98-102.
- 7) 真下悟 (1992) ニューフォーカスセミナー：アコサイエンスと食品, 3 pp., 流通システム研究センター, 東京.
- 8) 大河内正一, 石原義正, 荒井強, 上平恒 (1993) NMR 分光法による水評価, 水環境学会誌, 16, 409-415.
- 9) Diratsaoglu, J., Hauber, S., Hertz, H.G. and Muller, K.J. (1990) Water proton exchange rates in solutions of strong electrolytes effected by H^+ and OH^- additions, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 168, 13-42.
- 10) Meiboom, S. (1961) Nuclear magnetic resonance study of the proton transfer in water, *J. Chem. Phys.*, 34, 375-388.
- 11) Halle, B. and Karlstrom, G. (1983) Prototropic charge migration in water, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 79, 1031-1046.
- 12) 上平恒, 逢坂昭 (1989) 生体系の水, 41pp., 講談社, 東京.
- 13) 上平恒 (1991) 生物物理工学 (須貝新太郎編), 8 pp., アイピーシー, 東京.
- 14) Lowenstein, A. and Szoke, A. (1962) The activation energies of proton transfer reactions in water, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1151-1154.
- 15) Glick, R.E. and Tewari, K.C. (1966) Proton nuclear magnetic relaxation studies on water, *J. Chem. Phys.*, 44, 546-547.
- 16) Rabideau, S.W. and Hecht, H. (1967) Oxygen-17 NMR linewidths as influenced by proton exchange in water, *J. Chem. Phys.*, 47, 544-546.
- 17) Luz, Z. and Meiboom, S. (1964) The activation energies of proton transfer reactions in water, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4768-4769.
- 18) Hertz, H.G. and Spalthoff, W. (1959) Über die chemische Verschiebung der Protonenresonanzen des Wassers in Elektrolytlosungen, *Z. Electrochem.*, 63, 1096-1110.
- 19) Hertz, H.G., Versmold, H. and Yoon, C. (1983) The effect of added salts on proton exchange rate of water as studied by ^{17}O NMR, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87, 577-582.