

地下水中の金属有機錯体に関わる 分析手法の検討及び分析

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2004年3月

石川島播磨重工業株式会社

本資料の全部または一部を複写、複製、転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319 - 1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 - 49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話 : 029-282-1122(代表)

ファックス : 029-282-7980

電子メール : jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4 - 49 Muramatsu, Tokai - mura, Naka - gun, Ibaraki - 319 - 1184,

Japan

© 核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2004

地下水中の金属有機錯体に関わる分析手法の検討及び分析

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

栃木 善克* 菅野 毅*

上野 俊一朗** 久保田 伸彦** 西野 順也** 福永 栄**

要旨

本研究は、還元環境における金属元素と有機物の錯体形成に関して、錯体形成係数を求めるための試験方法に関する情報収集・検討を行うとともに、試験システム（地下水中の有機物濃縮及び地下水の化学環境模擬）を構築すること及びその性能（装置運転・分析）評価を目的として実施する。

地下水に微量存在する有機物は、同様に地下水中に存在する金属元素と錯体を形成することで、金属元素の移行挙動に影響することが知られている。しかし、還元的な地下環境下における影響は明らかになっていないことからこれを評価する必要がある。このため、地下深部の化学環境を模擬する試験装置を製作し、有機物・金属元素・有機錯体の挙動を、各種の化学環境を想定した試験条件下で分析、解析することで、有機物の金属元素の挙動に対する影響の評価を試みた。

地下水中の金属イオン・有機錯体の存在比に係る錯体形成係数を求めることを目的として、分析手法を調査・検討すると共に、試験に供する地下水の濃縮装置及び地下環境を模擬する試験系を構築し、同装置を使用した試験・分析を行った結果、同試験系が低い酸化還元電位を実現可能な性能を有することを確認すると共に、有機酸として酢酸・シデロフォア・フルボ酸を使用した試験により、錯体形成係数を評価できることが分かった。

本報告書は、石川島播磨重工業株式会社が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した業務成果に関するものである。

サイクル機構担当部課室：東濃地科学センター 地質環境研究グループ

* 石川島播磨重工業株式会社 原子力事業部 原燃プロジェクト部

** 石川島播磨重工業株式会社 技術開発本部 環境・化学システム開発部

March, 2004

Study of analytical technique concerned with metal organic complexes in groundwater

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

Yoshikatsu Tochigi*, Takeshi Kanno*

Shunichiro Ueno**, Nobuhiko Kubota**, Junya Nishino**, Sakae Fukunaga**

Abstract

This study is aimed to research about experiment procedure to estimate complex stability constant between metal element and organics by construction of experiment system. It is known that trace quantity of organic material and metal element dissolved in groundwater form complex. The complex influences migration behavior of metal element. However, the influence of the complexes in reducing groundwater of deep geological environment is not clear, so it is necessary to evaluate that. For this purpose, experimental device should be constructed for simulating chemical environment of groundwater and behavior of organic material / metal element / organic complexes in sample solution. Then, influences of organic matter for migration behavior of metal elements will be clarified sequentially. The analytical procedure is investigated and examined with the aim of considering complex stability constant concerned with abundance ratio of metal ion / organic complexes dissolved in groundwater. The condenser of organic material in groundwater and experimental system for simulating subsurface environment are constructed and the experiment. As a result, the system can achieve low redox potential and complex stability constant can be evaluated by experiments with acetic acid / siderophore / fulvic acid as organic acid.

This work was performed by Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. under contract with Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Tono Geoscience Center, Geoscientific research group

* Nuclear Fuel Cycle Project Dept., Energy System Division, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

** Environmental & Chemical Process Dept, Research & Development Division, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

目次

1	はじめに.....	1
2	実施内容.....	1
2.1	金属有機錯体形成に関わる情報収集および試験方法の検討.....	1
2.2	試験システムの構築・性能確認.....	1
2.3	原位置地下水の濃縮.....	1
2.4	錯体形成係数の評価.....	1
3	結果と考察.....	2
3.1	金属有機錯体形成に関わる情報収集および試験方法の検討.....	2
3.1.1	錯体形成係数測定に関わる情報収集.....	2
3.1.2	鉄の化学種の分析方法の検討.....	6
3.1.3	試験システムの概念検討.....	7
3.1.4	錯体形成係数算出に必要な課題の検討と得られるデータ品質の検討....	8
3.2	試験システムの構築・性能確認.....	10
3.2.1	グローブボックス内の装置設置および雰囲気制御.....	10
3.2.2	試験システムの性能確認試験.....	10
3.3	原位置地下水の濃縮.....	17
3.3.1	各膜での操作検討.....	17
3.3.2	濃縮装置の構築と濃縮.....	20
3.4	錯体形成係数の評価.....	28
3.4.1	模擬物質を用いた試験方法および条件の設定.....	28
4	まとめ.....	40

図目次

図 3.2-1	全体フロー概要図.....	14
図 3.2-2	反応システムおよび分析用サンプル前処理システム配置図	14
図 3.3-1	限外ろ過装置.....	18
図 3.3-2	限外ろ過による地下水濃縮検討結果.....	18
図 3.3-3	RO 膜による地下水濃縮検討結果.....	20
図 3.3-4	濃縮装置概略図	21
図 3.3-5	濃縮時間と濃縮水 TOC,濃縮度の関係	26
図 3.4-1	樹脂量 g/処理液 g 比に対する Fe 測定強度.....	31
図 3.4-2	攪拌時間に対する Fe 測定強度.....	31
図 3.4-3	試験方法の詳細フロー.....	34
図 3.4-4	Na 濃度に対する Fe の分配係数 (Fe の価数判定)	35
図 3.4-5	有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (酢酸, pH=5)	36
図 3.4-6	有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (酢酸, pH=9)	36
図 3.4-7	有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (DFB, pH=5)	37
図 3.4-8	有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (DFB, pH=9)	37
図 3.4-9	有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (フルボ酸, pH=5)	38
図 3.4-10	有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (フルボ酸, pH=9)	38

表目次

表 3.1-1	錯体形成係数算出に必要と考えられる課題.....	8
表 3.1-2	データ品質に影響を与える要因の予察.....	9
表 3.2-1	測定対象とその測定範囲・精度.....	10
表 3.2-2	性能評価対象とその維持範囲	13
表 3.2-3	反応システムの操作に伴う各機器の稼動状況	16
表 3.3-1	濃縮結果.....	26
表 3.3-2	原水, 濃縮水中の元素分析 (定性分析結果)	27

表 3.4-1	試験条件と測定結果	35
表 3.4-2	試験条件と結果の品質の関係	39

写真目次

写真 3.2-1	試料溶液抜き出し用ポンプと試料調整槽	15
写真 3.2-2	制御盤の外観	15
写真 3.2-3	装置全体の外観	15
写真 3.3-1	原位置地下水濃縮装置 外観	22
写真 3.3-2	サイドボックスを通じた濃縮装置のグローブボックス内への移動 ..	23
写真 3.3-3	濃縮装置のグローブボックス内操作時の外観	23
写真 3.3-4	濃縮装置からの試料用濃縮地下水の分取	24
写真 3.3-5	RO 膜の交換操作	24
写真 3.3-6	濃縮地下水試料採取時に取り外す箇所	25

1 はじめに

地下水中の有機物は金属元素と有機錯体を形成することで、金属元素の移動状態に影響することが知られている。しかしながら、還元的な地下環境下において、その影響の程度は明らかになっていない。本研究は、還元環境における金属元素と有機物の錯体形成に関して、錯体形成係数を求めるために、試験方法に関する情報収集・検討を行うとともに、試験システム（地下水濃縮・地下環境模擬）を構築すること及びその性能（装置運転・分析）の評価を目的として実施するものである。

2 実施内容

2.1 金属有機錯体形成に関わる情報収集および試験方法の検討

金属有機錯体形成係数取得に必要な試験手法について情報収集し、試験手法、試験システムの概念を構築することを目的として、地下水中に存在する金属有機錯体に関する従来研究を、主として分析手法の観点から調査する。

2.2 試験システムの構築・性能確認

原位置の有機物濃度の低い地下水の濃縮システムおよび錯体形成反応試験を行うための原位置の地下水環境を模擬した試験システムを構築する。

2.3 原位置地下水の濃縮

原位置地下水中の金属元素と有機物の相関を把握するため、逆浸透膜（以後 RO (Reverse Osmosis) 膜と称する）を使用した原位置地下水濃縮システムを構築し、原位置で地下水を試験用に濃縮する。

2.4 錯体形成係数の評価

地下水環境模擬システムを用い、予備試験として NaClO_4 溶液に鉄(II)イオン ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液) および有機物（分子量 100 程度の「酢酸」、分子量 1000 程度の「シデロフォア(desferrioxamine-B (DFBO))」、または分子量 10000 程度の「フルボ酸」）を反応させる。反応条件は、所定の温度（25～45 °C）、pH（5～9）、Eh（0～-200mV）に制御する。また、予察的に各条件での有機物の錯体形成係数を推定する。

3 結果と考察

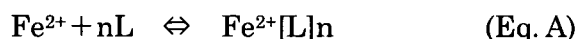
3.1 金属有機錯体形成に関わる情報収集および試験方法の検討

錯体形成係数取得に係る試験手法に係る調査・検討内容と、試験システムの概念検討について述べる。グローブボックス内における作業を考慮し、錯体形成係数測定および $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 測定について、簡便な方法を調査・検討した。

3.1.1 錯体形成係数推定に関わる情報収集

東北大学環境科学研究科星野教授との議論および文献調査により、有機金属錯体との反応式 (Eq.A) に関連して、鉄と有機物質との錯体形成係数を求める際に必要となる有機錯体と鉄イオンとの分離・分析方法、錯体形成係数の算出方法について以下の情報を得た。文献調査に使用した文献は Appendix に示す。

有機金属錯体の反応式



L: 有機配位子

(1) 有機錯体と鉄イオンとの分離分析方法

(i) 有機物質としてフミン酸、シデロフォアを対象とした場合

-膜の利用、電気化学的手法、イオン交換樹脂の利用などにより、遊離鉄イオンと有機鉄錯体とを分離できる可能性がある。

-この場合の鉄有機錯体は有色であると予想されるため分離せずに直接吸光度計にて定量できる可能性がある。

・ $\text{Fe}^{2+}[\text{L}]_n$ が安定なため A 式における左へ進む反応の速度は小さい。そこで、 Fe^{2+} と $\text{Fe}^{2+}[\text{L}]_n$ を分離する方法として次の方法が考えられる。

- ① 試料溶液中にある種の膜を入れ、その膜に Fe^{2+} を捕捉させ分離する。
- ② 試料中に $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ となる電位を付加し、 Fe^{2+} を Fe として分離する。
- ③ 陽イオン交換樹脂を用いて分離する。
- ④ 吸光度計にて $\text{Fe}^{2+}[\text{L}]_n$ を測定する ($\text{Fe}^{2+}[\text{L}]_n$ が有色であることによる)。

(ii) 有機物質として酢酸を用いた場合

-酢酸を利用する場合、 $\text{Fe}^{2+}[\text{L}]_n$ が不安定であると予想されるため、A 式左辺の Fe^{2+} が系内で少なくなれば、反応は直ちに左へ進む。従って、(i) で示した手法は適用不可である。

錯体と同程度の分子サイズの代換物質を利用可能であれば (i) と同じ方法が適用できる可能性はある。例えば、酢酸と同程度の分子サイズであり、かつ Fe と安定的な錯体を形成するであろう物質 (S, N を含む物質: ex. CH₃CSOH, C₂H₅NH₂, CH₃OCSSH など) を用いる方法が挙げられる。

(2) 錯体形成係数の算出方法

(i) 起電力測定法

金属の有無による溶液中の有機酸由来のプロトン数の変化により有機酸と金属の錯体形成係数を算出する。錯形成反応は、有機酸の配位子に対するプロトンと金属イオンとの競合反応と考えられるため、有機酸の酸解離定数が必要となる。以下に二価の金属を例として具体的な方法を記す。

(a) 有機酸の酸解離定数の測定

有機酸の溶液中での反応を Eq.1 のとおりとする。



有機酸を NaOH_{aq} にて所定の pH まで調整した時、溶液内では以下の式が成立する。

$$C_H = C_L - [NaOH]_{\text{add}} = [HL] + [H^+] - [OH^-] \quad (\text{Eq. 2})$$

$$C_L = [L^-] + [HL] \quad (\text{Eq. 3})$$

C_H: 解離するプロトンの総濃度

C_L: 有機物の総濃度

pH 調整後溶液中の [NaOH]_{add}: 加えられた NaOH の溶液中での濃度

[HL]: プロトンを解離していない有機酸濃度

[L⁻]: プロトンと遊離した有機酸濃度

溶液中で有機酸 1 分子あたりに結合する平均プロトン数を N_H とすると、

$$N_H = (C_L - [NaOH]_{\text{add}} - [H^+] + [OH^-]) / C_L \quad (\text{Eq. 4})$$

$$= [HL] / ([L^-] + [HL])$$

$$= (K_{HL}^H [H^+]) / (1 + K_{HL}^H [H^+]) \quad (\text{Eq. 5})$$

Eq.5 を変形すると Eq.6 となる。

$$N_H / (1 - N_H) = K_{HL}^H [H^+] \quad (\text{Eq. 6})$$

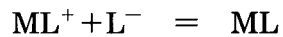
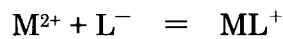
Eq.6 の両辺対数をとると Eq.7 となる。

$$\text{Log} \{N_H / (1 - N_H)\} = \text{Log} K_{HL}^H + \text{Log}[H^+] \quad (\text{Eq. 7})$$

有機酸溶液に NaOH を加え pH を調整し、調整した各 pH において Eq.2, 3, 4 より N_H を求め、Eq.7 に従い、 $\text{Log} \{N_H / (1 - N_H)\}$ を $\text{Log}[H^+]$ に対してプロットすると、切片より K_{HL}^H を算出できる。

(b) 金属と有機酸との錯体形成係数の測定

2 価の金属と有機酸との反応を次式とする。



金属と有機酸の混合溶液内では以下の式が成立つ。

$$C_H = [H^+] + [HL] - [OH^-] = [H^+] + K_{HL}^H [H^+] [L^-] - [OH^-]$$

$$C_L = [L^-] + [HL] + [ML^+] + [ML_2]$$

$$C_M = [M^{2+}] + [ML^+] + [ML_2]$$

以上の 3 式より次の式が成立つ。

$$\begin{aligned} [L^-] &= (C_H - [H^+] + [OH^-]) / K_{HL}^H [H^+] \\ &= (C_L - [NaOH]_{\text{add}} - [H^+] + [OH^-]) / K_{HL}^H [H^+] \end{aligned} \quad (\text{Eq. 8})$$

C_H : 解離しうるプロトンの総濃度

C_L : 有機物の総濃度

C_M : 金属イオンの総濃度

$\{[NaOH]_{\text{add}}\}$: 加えられた NaOH の溶液中での濃度

$[HL]$: プロトンを解離していない有機酸濃度

$[L^-]$: プロトンと遊離した有機酸濃度

金属に配位している有機酸の配位子の平均数を N_L とすると、 N_L は次式となる。

$$\begin{aligned} N_L &= ([ML^+] + [ML_2]) / ([M^{2+}] + [ML^+] + [ML_2]) \\ &= (C_L - ([L^-] + [HL])) / C_M \\ &= \{C_L - [L^-] (1 + K_{HL}^H [H^+])\} / C_M \end{aligned} \quad (\text{Eq. 9})$$

K_{HL}^H 、Eq.8 より求まる $[L^-]$ を Eq.9 へ代入し N_L を求める。

次に Eq.9 を変形すると Eq.10 となる。

$$N_L = (\beta_{ML+}[L^-] + 2\beta_{ML_2}[L^-]^2) / (1 + \beta_{ML+}[L^-] + \beta_{ML_2}[L^-]^2) \quad (\text{Eq. 10})$$

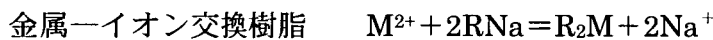
上式を変形して Eq.11 を得る。

$$N_L / (1 - N_L) [L^-] = \beta_{ML+} + (2 - N_L) [L^-] \beta_{ML_2} / (1 - N_L) \quad (\text{Eq. 11})$$

Eq.11 より縦軸に $N_L / (1 - N_L) [L^-]$ 、横軸に $(2 - N_L) [L^-] / (1 - N_L)$ をとることで得られる直線の切片が β_{ML+} 、傾きが β_{ML_2} となる。

(ii) イオン交換樹脂による方法

金属とイオン交換樹脂との平衡状態を、有機酸が共存した場合の平衡状態と比較して錯体形成係数を算出する。ここでは、二価の金属を例として方法を記す。金属 (M)、有機酸 (HL)、イオン交換樹脂 (RNa) が混合された溶液中では次の反応がなされていると考えられる。



ここで金属と有機酸との錯体形成係数は Eq.12、金属、有機酸、イオン交換樹脂の混合状態における金属の分配係数は Eq.13 となる。

$$\beta = [ML_2] / ([M^{2+}][L^-]^2) \quad (\text{Eq. 12})$$

$$K_d = [M_R] / ([M^{2+}] + [ML_2]) \quad (\text{Eq. 13})$$

金属とイオン交換樹脂のみが存在した場合の金属の分配係数は Eq.14 となる。

$$K_d^0 = [M_R] / [M^{2+}] \quad (\text{Eq. 14})$$

Eq.12,14 を Eq.13 へ代入すると Eq.15 となり、その逆数が Eq.16 となる。

$$K_d = K_d^0 / (1 + \beta [L^-]) \quad (\text{Eq. 15})$$

$$1/K_d = 1/K_d^0 + \beta [L^-] / K_d^0 \quad (\text{Eq. 16})$$

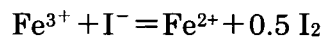
$$[L^-] = \alpha C_R \quad (\text{Eq. 17})$$

従って、有機酸の濃度を横軸、分配係数の逆数を縦軸としてプロットすることで、切片、傾きより K_d^0 、 β が得られる。なお、有機酸の濃度 $[L^-]$ は、Eq.17 にて算出される。Eq.17 中の α は有機酸のプロトン分離度、 C_R は有機酸におけるプロトン交換可能な基の濃度であり、各々滴定によって得られる。

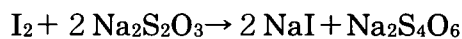
3.1.2 鉄の化学種の分析方法の検討

(1) チオ硫酸ナトリウムを用いて Fe³⁺を定量する方法

Fe²⁺、Fe³⁺の共存する溶液へ、ヨウ素イオン（ヨウ化カリウムとして）を混合すると、酸化還元電位の関係より、次式の様にヨウ素が生成する。Fe²⁺は安定であるため反応しない。



遊離したヨウ素 (I₂) を、チオ硫酸ナトリウムにて滴定すると次式の反応が生じ、ヨウ素が消費される。



チオ硫酸ナトリウムによる滴定の終点付近で予めデンプン溶液を加えておくことで、終点を迎えると溶液の青色が無色となる。それまでに滴定したチオ硫酸ナトリウム量より I₂ を算出し、その I₂ 量より Fe³⁺ を求める。

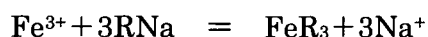
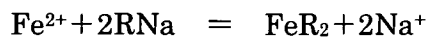
本方法では、Fe³⁺が 100ppm 以上存在しないとデンプン溶液と I₂ との反応による発色（青色）が生じない。今回の試験では Fe を全 Fe として 200ppb しか混入しないため、本方法による Fe³⁺の測定は見送ることとした。

(2) オルトフェナントロリンを利用して Fe²⁺を定量する方法

Fe²⁺、Fe³⁺の共存する溶液へ、1,10-フェナントロリンを加え、赤色の鉄（II）錯体を形成させる。その溶液の赤外線吸光度（波長 510nm 付近）を測定することで、Fe²⁺を定量する方法である。

(3) イオン交換樹脂を利用して Fe の価数を測定する方法

イオン交換樹脂と Fe²⁺及び Fe³⁺との反応は次式に従うと考えられる。



各々の式における平衡定数は次式に従う。

$$K_{\text{ex}^{2+}} = [\text{FeR}_2][\text{Na}^+]^2 / [\text{Fe}^{2+}][\text{RNa}]^2$$

$$K_{\text{ex}^{3+}} = [\text{FeR}_3][\text{Na}^+]^3 / [\text{Fe}^{3+}][\text{RNa}]^3$$

また、分配係数を平衡定数で変形すると下式となる。

$$K_d^{2+} = [\text{FeR}_2] / [\text{Fe}^{2+}] = K_{\text{ex}}^{2+} ([\text{NaR}] / [\text{Na}^+])^2$$

$$K_d^{3+} = [\text{FeR}_3] / [\text{Fe}^{3+}] = K_{\text{ex}}^{3+} ([\text{NaR}] / [\text{Na}^+])^3$$

上記の分配係数の対数をとると下式となる。

$$\text{Log}K_d^{2+} = \text{Log}K_{\text{ex}}^{2+} + 2\text{Log}[\text{NaR}] - 2\text{Log}[\text{Na}^+]$$

$$\text{Log}K_d^{3+} = \text{Log}K_{\text{ex}}^{3+} + 3\text{Log}[\text{NaR}] - 3\text{Log}[\text{Na}^+]$$

上式は、 $\text{Log}[\text{Na}^+]$ を横軸、 $\text{Log}K_d^{2+}$ または $\text{Log}K_d^{3+}$ を縦軸としたプロットにおいて、 -2 の直線を得ることができれば、樹脂中の2配位子がFeを捕らえていることを示している。その場合、溶液中のFeが殆ど Fe^{2+} で存在していることを表す。傾きが $-2 \sim -3$ の場合には Fe^{3+} も共存していることを示す。

3.1.3 試験システムの概念検討

ここでは、試験システムに要求される機能を基に、システムの概念を検討する。

(1) 試験システムに要求される機能

(i) 地下水濃縮システム

試料溶液となる地下水には、各種のイオン・有機物・有機酸などが溶解しているが、それらの濃度は極めて低いことから、濃度や組成分析が困難であることが課題となる。

この解決に必要な手法として、地下水の濃縮が挙げられる。濃縮には、地下水の置かれる温度・その他の環境を変化させることを避けるため、膜分離を採用する。また、使用する分離膜には、分子量が100未満の低分子量の有機物・有機酸などを通過させずに濃縮するため、限外ろ過膜あるいはRO膜を使用する。

(ii) 地下水環境を模擬するシステム

試験システムには、地下環境における各種の物理化学的環境を再現すると共に、特定のパラメータを変動・制御するための制御系・測定系が要求される。制御・測定の対象となるパラメータには、試験溶液中のpH、酸化還元電位、溶存酸素濃度、電気伝導度、温度などが挙げられる。

上記のパラメータのうち、地下環境における酸化還元電位は極めて低い値を示すことから、これを再現するためのシステムには、大気の導入を可能な限り

抑制するため、外部に嫌気性グローブボックスを設ける必要がある。

(2) 試験システムを構築するための装置類

前項の検討から、試験システムには以下のシステムの構築が必要である。

(a) 地下水濃縮システム

RO 膜を用いて濃縮を行う。濃縮中は、マグネティックスターラを連続稼働させる。気相置換用に嫌気性ガス(Ar など)を用いる。嫌気条件で運搬するため、濃縮地下水を採取位置近くにある嫌気性グローブボックス内に入れ、外気から内部の溶液を隔離して嫌気性を維持できる容器に移せるようにする。

(b) 地下水環境模擬システム

システムは以下の5つの部分から構成する。

- ・ 反応槽類
- ・ ガス供給ライン
- ・ モニター、制御システム
- ・ 分析装置
- ・ 嫌気性グローブボックス

3.1.4 錯体形成係数算出に必要な課題の検討と得られるデータ品質の検討

(1) 錯体形成係数算出に必要な課題の検討

錯体形成係数算出に必要と考えられる課題を表3.1-1 に整理する。

表3.1-1 錯体形成係数算出に必要と考えられる課題

必要な課題	課題の詳細
安定的な還元状態の維持	・ ORP の定値制御 ・ 地下環境を模擬する低 ORP 状態の実現
安定的な pH の維持	・ pH の定値制御 ・ pH と ORP の同時制御の可否確認
金属の分離／分析	・ 還元状態下での Cu-金属と錯体形成金属の分離 ・ 還元状態下での Cu-金属と錯体形成金属の分析

(2) 得られるデータ品質の予察

システムの運転で得られるデータの品質を左右する要因について、品質の向上につながる要因について表3.1-2に整理する。

表3.1-2 データ品質に影響を与える要因の予察

データ品質に影響する要因	内容
ORP	固有のしきい値を境に金属の存在形態が異なるため、定値制御により品質が向上する。
温度	温度により活量が異なるため、データ解析時の補正値が異なる。全条件同温度とすることで補正による誤差が生じず、品質が向上する。
pH	pHにより有機酸の官能基状態が大きく異なる。従って、定値制御により品質が向上する。
反応槽内の攪拌	分析用採取液が局所濃度となることで品質が低下する。完全混合を実現することで品質が向上する。

3.2 試験システムの構築・性能確認

試験システムのフロー概要を図3.2-1、配置図を図3.2-2、外観写真を写真3.2-1 から写真3.2-3 に示す。

3.2.1 グローブボックス内の装置設置および雰囲気制御

試験装置を設置したグローブボックスの内部を還元性雰囲気とするために雰囲気制御を実施する際の操作手順を以下に記す（試験装置は全てグローブボックス内に設置して雰囲気制御が可能な環境とする）。

- ① グローブボックス（美和製作所製 MDB-1 バキューム型グローブボックス）に、電解質溶液槽以外をすべてセットする。排液槽など、その他必要な器具も入れる。試料調整槽および計測用溶液槽には超純水を入れておき電極の乾燥を防止する。pH 調整液槽には、0.1M HCl または 0.1M NaOH を封入する。
- ② グローブボックス内を真空排気し、Ar で置換する。
- ③ 真空排気、Ar 置換を繰り返し、露点計が -20°C 以下になることを確認する。
- ④ 酸素濃度計により酸素濃度 500ppm 以下になることを確認する。
- ⑤ インキュベータのスイッチを入れる。
- ⑥ 試料調整槽、計測用溶液槽および各試料容器はすべて Ar で置換した状態としておく。

3.2.2 試験システムの性能確認試験

試験溶液の物理化学パラメータ測定を目的として準備する測定器類について、その測定対象と各々の測定可能範囲・精度を表3.2-1 にまとめて示す

表3.2-1 測定対象とその測定範囲・精度

測定対象	測定範囲	精度
pH	0~14	± 0.05 pH
酸化還元電位	$-2000 \sim +2000$ mV	± 3 mV
溶存酸素濃度	0~20.00 mg/L	± 0.1 mg/L
電気伝導度	0~10.0 S/m	± 0.5 %
温度	0~50 $^{\circ}\text{C}$	± 1 $^{\circ}\text{C}$

(1) 試験システムの操作方法

(i) 電解質溶液の調整（測定に用いた電解質溶液は 0.1mol/L）

- 電解質溶液原液は 1mol/L NaClO₄ とする。
- 電解質溶液原液を 10 倍に希釈した溶液 1000mL を作成する。
- この 0.1mol/L 電解質溶液 1000mL を電解質溶液槽に入れてサイドボックス経由でグローブボックスに入れる。

(ii) 超純水の抽出

- 三方弁と定量ポンプを操作して超純水を抜き出す。計測槽内の液は定量ポンプを逆転すれば抜き出すことが可能である。

(iii) 反応システムの電解質溶液の調整

- 電解質溶液槽に定量ポンプの吸入口を入れ、三方弁を操作してこれを吸引し、反応システムの計測用溶液槽および試料調整槽にポンプで流入させる。
- 300mL 程度で槽内を洗浄・排出ののち、700mL を槽に入れる。
- 流入完了後、定量ポンプの吸入口が試料調整槽側になるよう三方弁を操作し、試料調整槽と計測用溶液槽の間を循環する流れとする。
- 試料調整槽のスターラのスイッチを入れ溶液を攪拌する。

(iv) 温度および電気伝導度の確認

- 試料溶液温度を温度モニターで確認する。
- 試料溶液温度が安定したことを確認し、電気伝導度を計測する。

(v) 酸化還元電位の測定・調整

- ORP 計を用いて酸化還元電位を計測する。
- Ar + H₂ ガスを通気する。
- ORP 自動調整装置（ガス流量調整部）を作動させ、試料調整槽の ORP を自動調整する。
- 所定の ORP 値に安定したところで調整を終了する。
- ORP が安定でいられる時間を確認する。
- ORP 調整の終了した溶液約 100mL を三方弁と定量ポンプを操作して採取し、グローブボックス内に保管する。

(vi) Fe 溶液の流入

- Fe には $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使用する。Ar を送気している水 500mL に、Fe として 0.1g の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を溶解させ Fe 溶液原液 (Fe 200ppm) とする。これを直ちに、サイドボックス経由でグローブボックスに入れる。
- 試料調整槽のセンサー挿入口の一つを開け、この Fe 溶液(Fe 200ppm)をシリンジで調整槽に所定量入れる (0.7mL で 200ppb)。
- 所定の ORP になるように試料調整槽の ORP を自動調整する。

(vii) pH の調整

- pH 調整装置を作動させ、pH と ORP が所定の値になるように調整する。
- pH と ORP が安定でいられる時間を確認する。

(viii) 有機物分散液の流入

- 試験に使用する有機物を所定量(10mg)量り取り、サイドボックスからグローブボックス内に入れる
- 前述の酸化還元電位の調整で採取した試料溶液 100mL に、この有機物を 100mg/L の濃度になるように添加し、よく分散させる。分散にはマグネティックスターラを使用する。
- 分散させた有機物分散原液をグローブボックス内に保管する。
- 地下水濃縮液も有機物分散原液と同様にグローブボックス内に保管する。
- メスシリンダーで有機物分散原液を所定量計量する。
- pH と ORP の自動調整を行いながら、有機物分散原液を定量ポンプで少量ずつ計測用溶液槽に入れる。

(ix) 温度、電気伝導度、酸化還元電位、pH、溶存酸素濃度の確認

- これらの数値が安定していることを確認する。酸化還元状態が安定しない場合はガスバブリングをする。恒温器は試料調整槽と計測用溶液槽を含むシステム全体を保温するように調整する。

(x) 試験終了後の処置

反応システムの各機器は停止し、試料調整槽および計測用溶液槽は超純水で洗浄して、新しい超純水を充填しておく。機器はグローブボックス内に置いたまま停止する。次の試験をすぐに行わない場合にはグローブボックスも停止する。

(2) 機器性能の評価結果

以上に示した手法で、試験溶液を用いた前処理・分析を実施して化学条件の保持能力と試料前処理能力の性能を評価した。その結果、製作したシステムは、表3.2-2に示す所期の性能を持つことを確認した。一連の操作について表3.2-3に示す。

表3.2-2 性能評価対象とその維持範囲

測定対象	保持能力（連続制御）	保持能力（制御停止後）
pH	維持値：5 ～ 9	維持値：5 ～ 9
	±0.05 で連続的に維持可能	約 1 時間維持可能
ORP	維持値：0 ～ -200mv	維持値：0 ～ -200mv
	±20mv で連続的に維持可能	約 10 分間維持可能
温度	維持値：30℃	維持値：30℃
	±1.5℃で連続的に維持可能	約 1 時間維持可能
滴定設備の滴定精度 (pH 調整能力)	pH の項と同義	pH の項と同義
		pH の項と同義

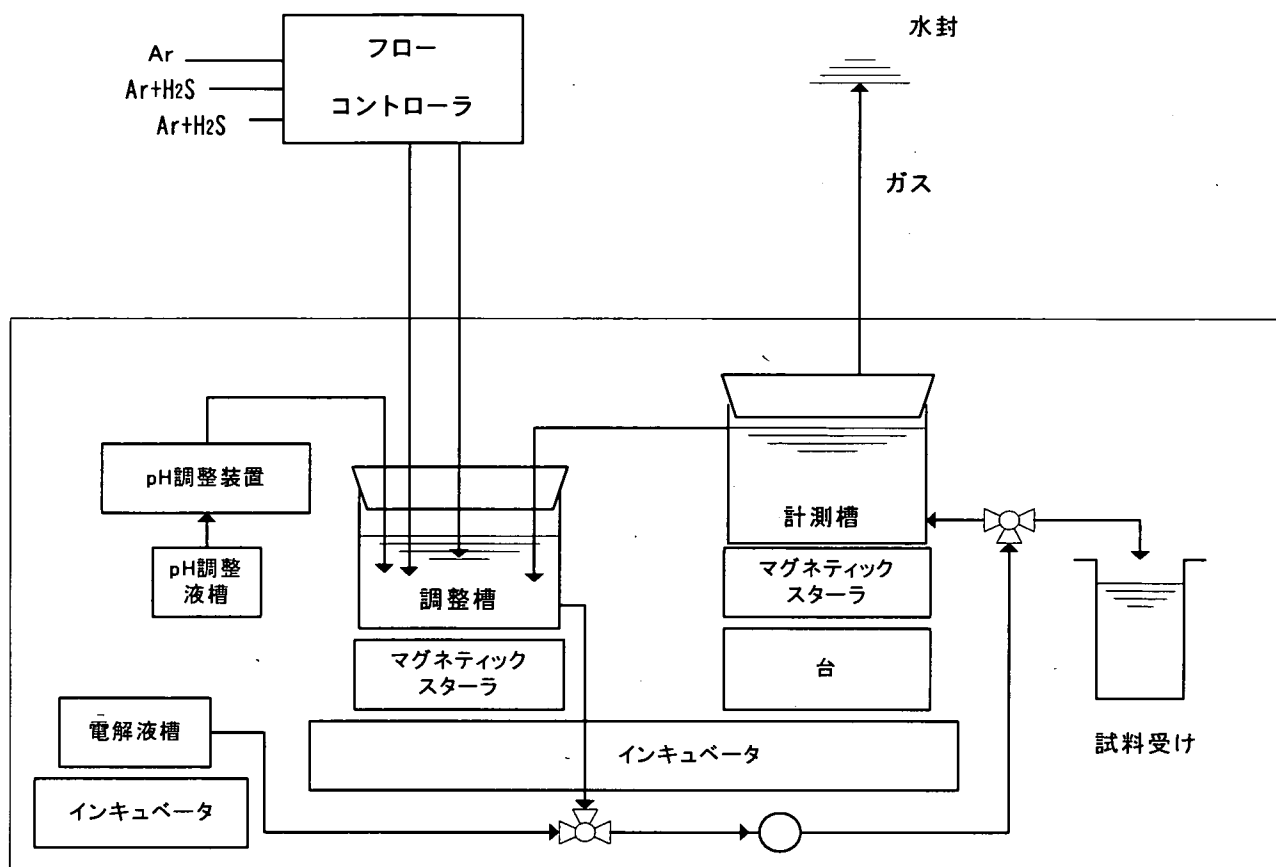


図3.2-1 全体フロー概要図

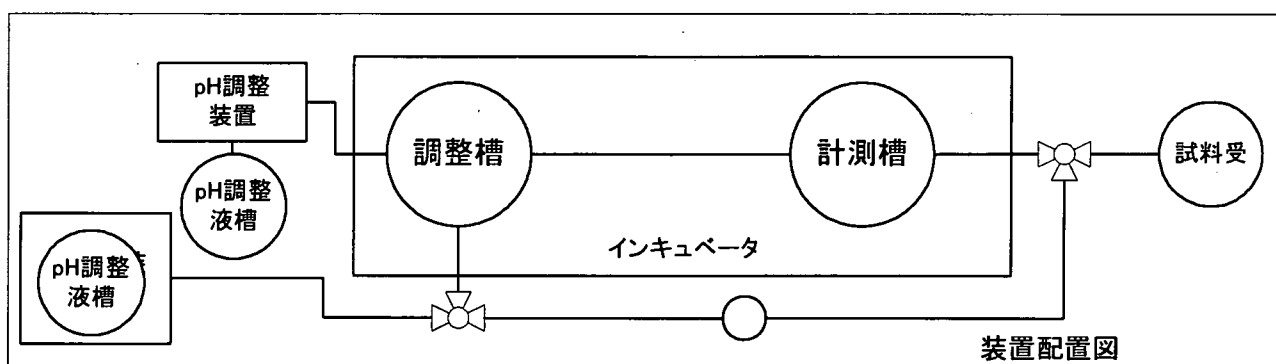


図3.2-2 反応システムおよび分析用サンプル前処理システム配置図

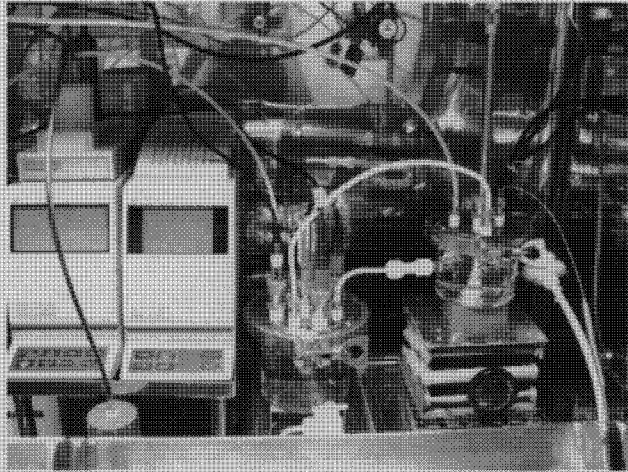


写真3.2-1 試料溶液抜き出し用ポンプと試料調整槽

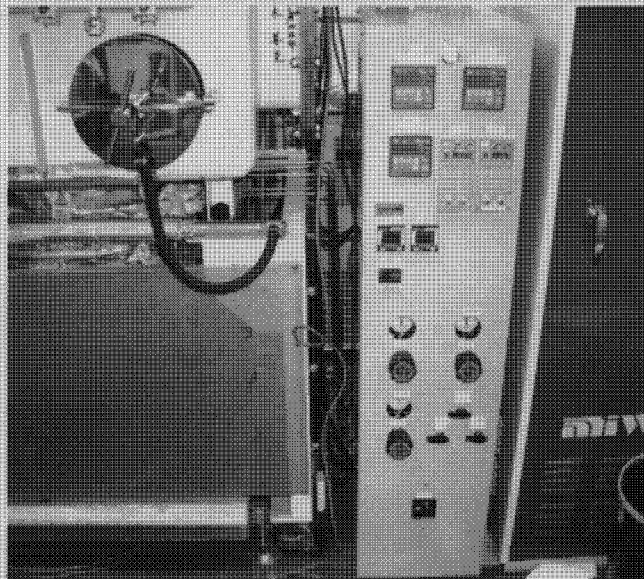


写真3.2-2 制御盤の外観

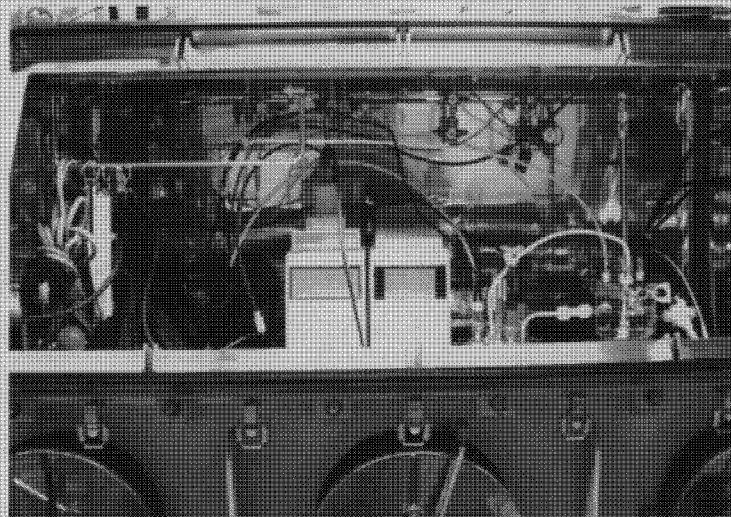


写真3.2-3 装置全体の外観

表3.2-3 反応システムの操作に伴う各機器の稼動状況

機器稼動 操作	グローブ ボックス	恒温器	定量ポン プ(循環)	定量ポン プ(特殊 使用)	電気伝 導度計	ORP計	ガス流量 調整部	pH計	溶存酸 素計
セッティング	○	○		○					
電解質溶液の流入	○	○		○					
温度の調整	○	○	○						
電気伝導度の確認	○	○	○		○				
酸化還元電位の調整	○	○	○		○	○	○		
Fe溶液の流入	○	○	○		○	○	○		
pHの調整	○	○	○		○	○	○	○	
有機物分散液の流入	○	○	○	○	○	○	○	○	
溶存酸素の確認	○	○	○		○	○	○	○	○

○:稼動させる。

3.3 原位置地下水の濃縮

地下水の濃縮にあたっては、限外ろ過膜と RO 膜を用いた濃縮装置の検討を行った。

3.3.1 各膜での操作検討

(1) 限外ろ過膜を用いた濃縮検討

(i) 装置構成

図3.3-1 に示す装置にて、原位置地下水の濃縮操作条件の検討を行った。装置の構成は以下のとおりである。

限外ろ過器：アミコン攪拌式セル Model8400 容量:400mL

限外ろ過膜：アミコン YC 限外ろ過ディスク 分画分子量:500 NMWL

ろ過用加圧ガス：窒素ガス

なお、検討項目は次のとおりである。

- ・ 濃縮速度とろ過圧力の関係
- ・ 濃縮回数と膜目詰まりの関係

(ii) 検討試験

- ・ ろ過器には地下水 400mL を入れろ過を開始する。
- ・ ガス圧を 1.0kgf/cm²、3.3kgf/cm² として濃縮速度を検討（メーカー推奨圧は約 3.5kgf/cm²。但し、低圧の方が分画性能は良い）
- ・ ガス圧 1.0kgf/cm² にて 400mL の地下水を膜交換せず 8 回連続ろ過し、膜目詰まりを確認

(iii) 検討結果

検討結果を図3.3-2 に示す。

- ・ 圧力 3.3kgf/cm² の方がろ過速度が大きい。
- ・ 400mL を連続 8 回ろ過したにも拘わらず、ろ過速度に差異は無く目詰まりは生じていない。

従って、圧力 3.3kgf/cm² の地下水の水圧で、4L の地下水を昼夜連続通水し、3.6L のろ過液を回収することで 400mL の 10 倍濃縮水が 60 時間で得られると推定される。

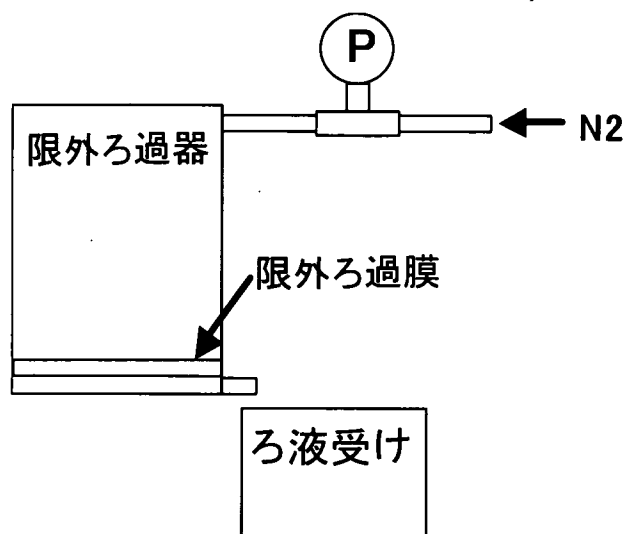


図3.3-1 限外ろ過装置

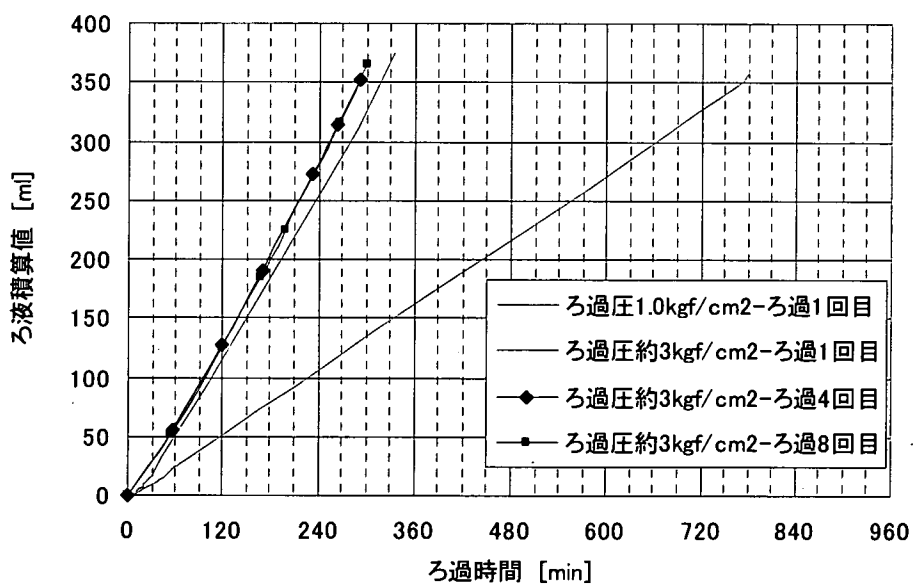


図3.3-2 限外ろ過による地下水濃縮検討結果

(2) RO 膜を用いた濃縮検討

上述の装置の限外ろ過膜を RO 膜に置き換えて使用した。装置の仕様を以下に示す。

限外ろ過器：アミコン攪拌式セル Model8400 容量:400mL

RO 膜：日東電工 逆浸透複合膜 ES20 NaCl 阻止率>99.7%

ろ過用加圧ガス：窒素ガス

検討項目は次のとおりである。

- ・ろ過速度評価と膜の目詰まりの有無を確認

(i) 検討試験

- ・ろ過器には 400mL の地下水を入れろ過を開始する。
- ・ガス圧を 4.5kgf/cm^2 として濃縮速度を検討（メーカー推奨圧は約 $5\sim 10\text{kgf/cm}^2$ であり、高圧になるに従い分離性能向上する。しかし、限外ろ過器の耐圧が 5.3kg/cm^2 であるため安全を見て 4.5kg/cm^2 に設定）
- ・濃縮時のろ過速度評価を基に、目詰まりを予測する。

(ii) 検討結果

検討結果を図3.3-3に示す。

- ・180mL 程度のろ過ではあるが、ろ過速度の減少は見られず、目詰まりは生じていないと予想される。
- ・別のユニット（水を循環するユニット）で同一膜を使用し 4000mL の地下水を 10 倍濃縮した結果、ろ過性能に変化はなく、問題がないことを確認した。

以上から、限外ろ過器へ RO 膜をセットした本装置でも濃縮は可能であることが分かった。同評価により、圧力 4.5kgf/cm^2 の地下水の水圧で、4L の地下水を昼夜連続通水し、3.6L のろ過液を回収することで、400mL の 10 倍濃縮水が 70 時間で得られる。

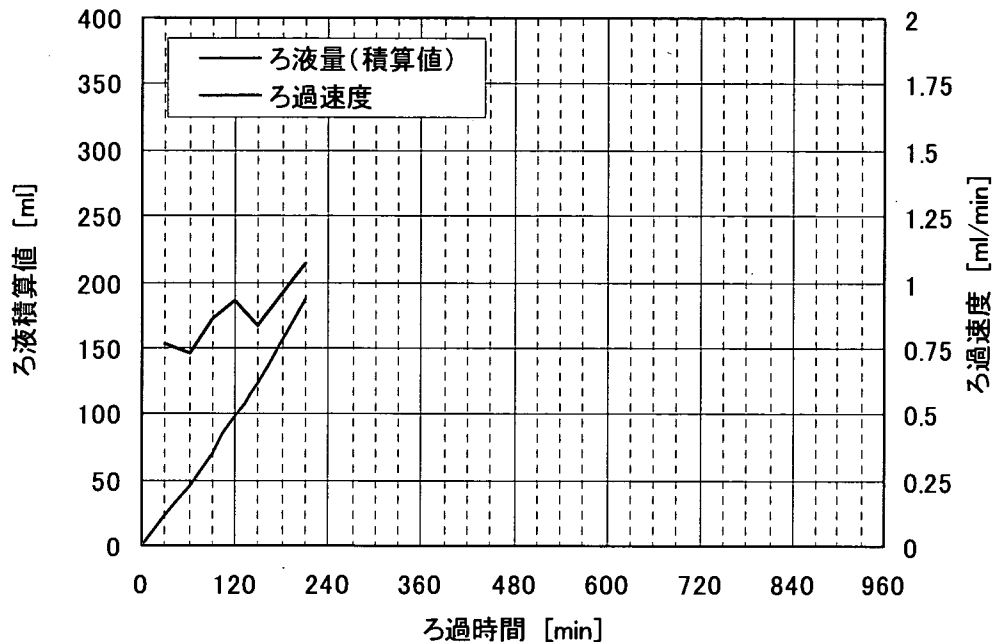


図3.3-3 RO膜による地下水濃縮検討結果

(3) まとめ

以上、限外ろ過膜および RO 膜を利用した濃縮装置の予備検討を実施したが、膜の分画性能が高く、低分子量の有機物も濃縮可能な、RO 膜を利用した濃縮装置を採用することとした (RO 膜に分画性能の表記は無いが、NaCl 阻止率から RO 膜の方が優れていることは明らかである)。

3.3.2 濃縮装置の構築と濃縮

(1) RO 膜を用いた濃縮装置

濃縮装置の概略を図3.3-4 に示す。装置は地下水の元圧 (5~10kgf/cm²) を調圧弁により約 4.5kgf/cm² として濃縮槽へ通水するものである。濃縮程度が判断できるようにドレインポットには 200mL おきに目盛りを表記してある。

なお、装置の主な構成は次のとおりである。

濃縮槽：限外ろ過器 アミコン攪拌式セル Model8400 容量:400mL

RO 膜：日東電工 逆浸透複合膜 ES20 NaCl 阻止率>99.7%

調圧弁：エスロン定圧弁 PVC 製

配管：チューブ、バルブ全てテフロン製

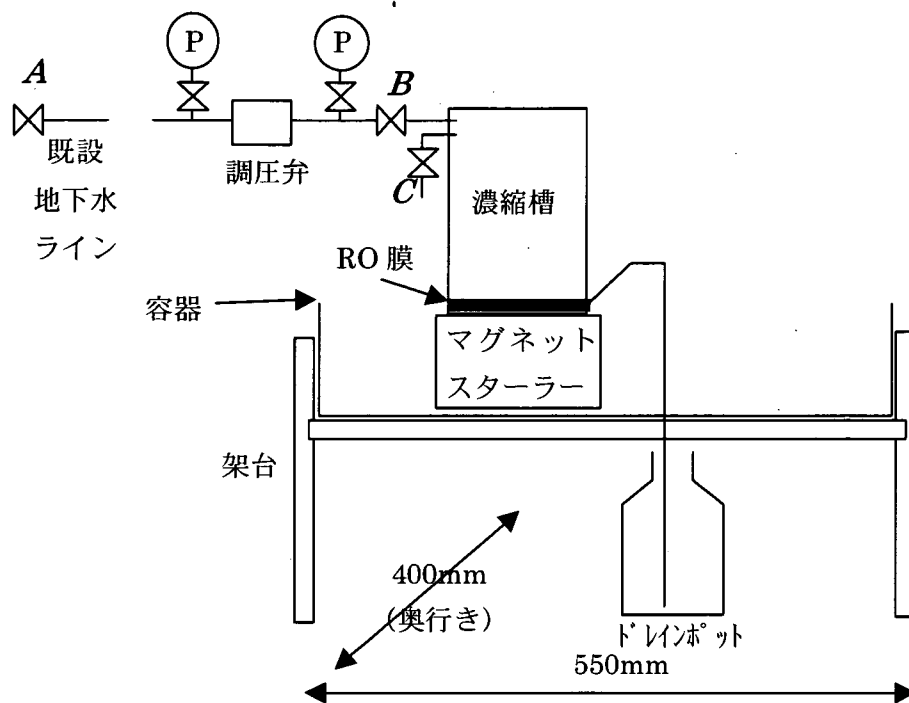


図3.3-4 濃縮装置概略図

(2) 操作手順

(i) 装置設置時

- ① 装置を組み立てる。
- ② 装置を既設の地下水吐出口へ接続する。
- ③ 圧力計前のバルブ（2箇所）全開、バルブ C 全開、バルブ B 1/4 開とし、バルブ A を徐々に開けていく。
- ④ 流量を目視にて確認しながら適当な時点でバルブ A を固定する。この時、圧力計の値も確認し、調圧弁出口側の圧力が 5.0kgf/cm^2 以下であることを確認する。
- ⑤ 装置内に地下水が行き渡ったことを確認した後、圧力計前のバルブを閉じ、一時間程度装置内に通水し、内部を還元性にするための置換を行う。
- ⑥ 一時間後、バルブ C を閉じ濃縮を開始する。

(ii) 濃縮終了時

- ① ろ液量（手書き目盛値）、圧力計（元圧値、減圧値）、液のろ過速度を確認し、「ろ液量が濃縮開始時のろ過速度より算出した液量より多い」、「ろ過速度が濃縮開始時より大きい」場合には、装置に異常が生じている可能性があるため、各バルブの確認をする。
- ② 濃縮装置より排出されるろ過液を 10mL 程度 50mL ポリビンへ回収する。
- ③ 写真3.3-1 に示すバルブ A を閉じ、B 地点にてチューブを外す。ろ過液排出チューブをピンチコックにて止める。

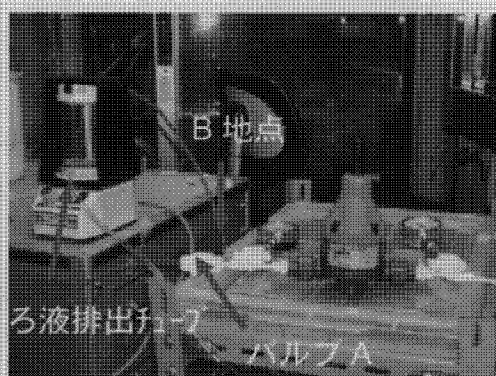


写真3.3-1 原位置地下水濃縮装置 外観

④ 濃縮器のグローブボックス内への移動

濃縮器、濃縮液回収ビン（500mL）、濃縮液回収容器（15mL:TOC測定用）をグローブボックス内へ移す。この際、濃縮液回収ビン、濃縮液回収容器はガス置換のためフタを開けておく（写真3.3-2 には回収ビン、回収容器は映っていない。一回目の濃縮液回収時は、回収ビン、回収容器をグローブボックス本体へ最初に入れ、それから Ar 置換を実施する）。



写真3.3-2 サイドボックスを通じた濃縮装置のグローブボックス内への移動

⑤ 濃縮液の回収

濃縮器のC地点にてチューブを外す。コックDを開け(コックが水平で開。写真3.3-3では閉じている状態)、C地点より濃縮液を濃縮液回収容器、濃縮液回収ビンへ各々移す(写真3.3-4)。濃縮液回収容器へは約10mL移す。濃縮液回収ビン、濃縮液回収容器のフタを閉める。濃縮器、濃縮液回収ビン、濃縮液回収容器をグローブボックスより取り出す。



写真3.3-3 濃縮装置のグローブボックス内操作時の外観

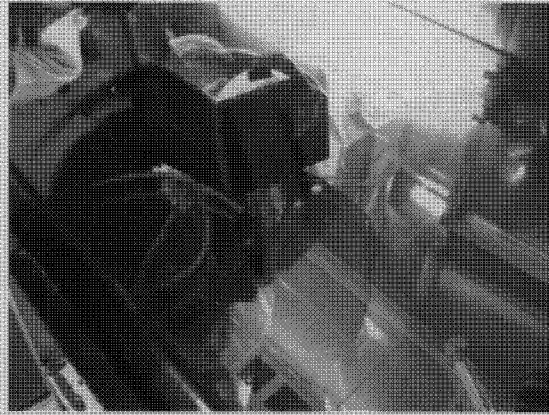


写真3.3-4 濃縮装置からの試料用濃縮地下水の分取

⑥ RO 膜の交換

濃縮容器の底部（ねじ込み式）を取り外す。次いで膜の乗った盤を外す。盤よりO-リング、RO膜を取り外す。（写真3.3-5）

新しいRO膜を容器より取り出す（保管された複数のRO膜は、一枚一枚の間にビニール製の保護シートが入っているため使用時には注意が必要）。RO膜の光沢面をろ過側として盤へ設置する。盤内はφ76であるが、RO膜はφ75であるため、盤とRO膜とのクリアランスが均等となるように膜を設置する。RO膜取扱時に触れられる箇所はRO膜の最外側のみとする。RO膜の上に、O-リングを設置する。

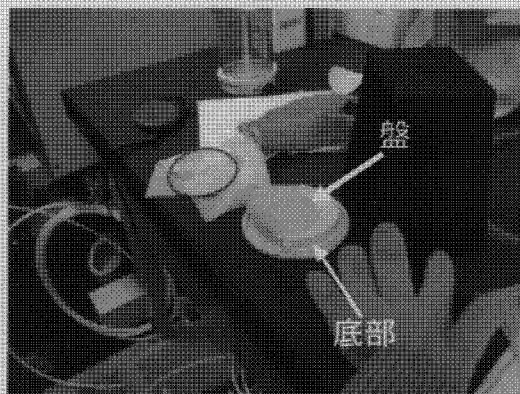


写真3.3-5 RO膜の交換操作

盤、底部を濃縮器へ取りつける。底部のねじ込みは十分に実施。

⑦ 原水の採取

地下水原水を 10mL 程度ポリビンに回収する。一回目濃縮操作終了時の地下水原水回収は、D 地点（写真3.3-6 参照）の接続を外して実施したため、二回目以後も同じ場所から回収することとする。

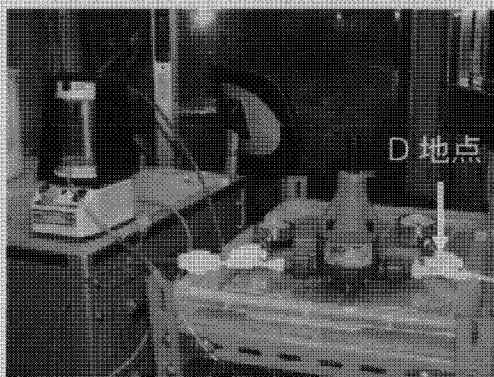


写真3.3-6 濃縮地下水試料採取時に取り外す箇所

⑧ 濃縮器の設置

コック D（写真3.3-3 参照）が開（コックが水平）であることを確認し、濃縮器へチューブを接続する。20～30分そのまま通水する。

⑨ 濃縮の開始

ろ過水受け容器（10L）を空にし、コック D を閉として濃縮を開始する。濃縮器をマグネティックスターラに乗せ、攪拌を開始する。濃縮開始後、圧力計（元圧値、減圧値）、液のろ過速度のチェックを行い、濃縮開始時の値として記録しておく。

(3) 濃縮結果

岐阜県東濃地域の堆積岩中の地下水（KNA-6号孔堆積岩部）を対象に、本濃縮装置を用いて得た濃縮結果を表3.3-1、図3.3-5 に示す。濃縮操作は3回行った。TOC分析には島津製作所製 TOC-50001-1を用いた。

TOC、濃縮度が濃縮時間に比例しており、良好な地下水濃縮が実現できていることが分かった。2回目の濃縮水と原水中の元素分析を島津製作所製 ICPM-8500 の定性分析にて行った結果を表3.3-2 に示す。今回の濃縮装置では TOC のみならず無機元素も濃縮されていることが明らかである。鉄については濃縮がなされて

いない結果となっているが、超純水に対する定性分析結果でも同程度の鉄濃度の結果が得られており、本定性分析では鉄濃度の評価が困難であることが分かった。

表3.3-1 濃縮結果

	濃縮時間 [Hour]	TOC [ppm]		濃縮度 [-]
		原水	濃縮水	
1回目	71.2	1.6	10.3	6.3
2回目	144.6	2.4	33.4	14.1
3回目	187.8	2.7	51.1	18.8

$$\text{濃縮度} = \text{濃縮水 TOC} / \text{原水 TOC}$$

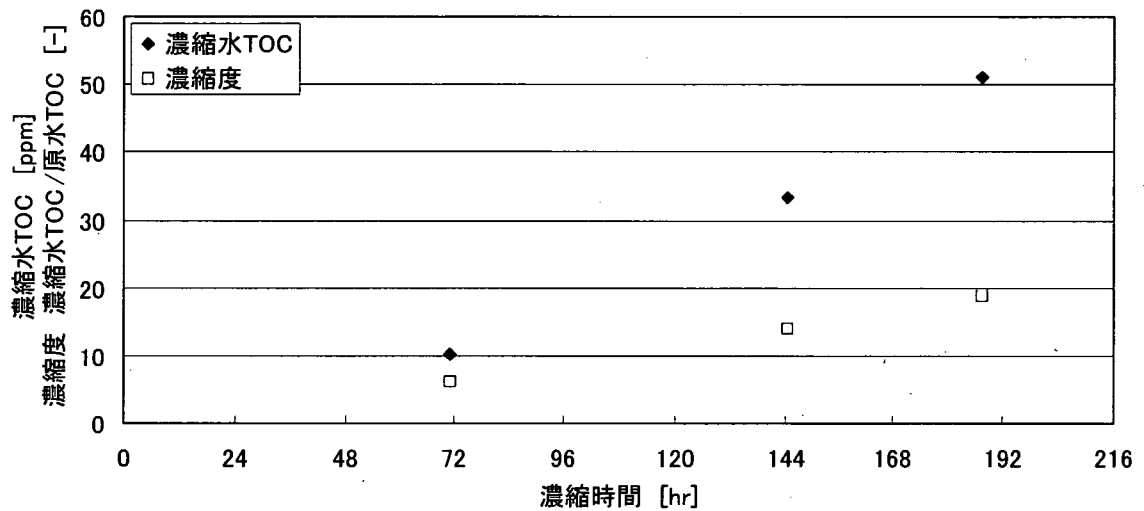


図3.3-5 濃縮時間と濃縮水 TOC,濃縮度の関係

表3.3-2 原水, 濃縮水中の元素分析 (定性分析結果)

unit : [ppb]

	原水	濃縮水	超純水
Si	280	4600	3.9
Ti	2.4	12	0.73
Al	17	270	0.17
Fe	34	49	33
Mg	17	310	0.25
Ca	1700	1600	4.6
K	440	1600	190
Na	13000	120000	5.8
Br	11	21	10
Hg	0.53	5.7	0.22
U	0.22	0.65	< 0.001

3.4 錯体形成係数の評価

3.4.1 模擬物質を用いた試験方法および条件の設定

(1) 試験装置

試験は、「3.2 試験システムの構築・性能確認」で構築・性能評価した試験システムを使用して実施する。

(i) 試料調製部

試料調製槽：柴田科学製 セパラブルフラスコ 1000ml

試料採取機：EYELA マイクロチューブポンプ MP-3

(ii) 計測機器類

pH 調整用滴定装置：京都電子工業製 AT-400

pH 調整剤自動注入装置：京都電子工業製 APB-410-20B

ORP メーター：東亜電波工業製 RM-12P

DO メーター：東亜電波工業製 DO-14P

EC メーター：堀場製作所製 DS-12

(iii) 使用する試薬

NaClO₄：和光純薬 特級

FeCl₂·4H₂O：昭和化学 特級

0.1M NaOH：昭和化学

0.1M HCl：昭和化学

酢酸：和光純薬 精密分析用

デスフェラールバイアル（メシル酸デフェロキサミン：DFBO）

フルボ酸：IHSS 配布 Swanee River Fulvic Acid Reference

(2) 試験方法

(i) グローブボックス内の雰囲気調整

- ① 試験装置をボックス内に設置する。
- ② グローブボックス内のガス置換を置換方法にて置換する。
- ③ 所定の水分、酸素濃度となったところで置換を終了する。

(ii) 計器類の調整

- ① pH 電極をシリコン栓より抜き取り pH 校正をする。
- ② EC、ORP も値を毎朝確認する。

(iii) 試料の調整

超純水に所定量の NaClO_4 を溶解させた液 (A 液) 2L をグローブボックス内にて ORP が -220mV 以下となるまで調整し、調整後ボックス内にて保管する。

(iv) 試料の雰囲気調整～その 1

- ① 電極類を地下水原水でリンスする。
- ② 所定の Fe、TOC 濃度となるように、地下水の濃縮水、A 液、Fe 液を容器へ移す。
- ③ ブランク測定用に約 3mL の液を採取する。
- ④ イオン交換樹脂も混合し、電極類を浸し、 $\text{Ar}+\text{H}_2$ ガスを流し所定の ORP 値とする。
- ⑤ 所定の ORP 値となったところで、pH を 5 へするための滴定を開始する。
- ⑥ pH=5 となった時点より 3hr 攪拌する。
- ⑦ ORP、EC、DO、pH、温度 (EC 計、pH 計、インキュベータ) を 10~15 分毎に記録する。

(v) 分析試料の採取

- ① 攪拌を停止し、容器内試料をペレスターポンプにて抜き取る。最初の 20g は捨てる。
- ② 秤の上で約 10g/本採取する (3本)。
- ③ ペレスターポンプを逆回転にして試料を戻す。

(vi) 試料の雰囲気調整～その 2

- ① ORP が -210 以下であることを確認し、pH を 9 へするための滴定を開始する。
- ② pH=9 となった時点より 3hr 攪拌する。
- ③ ORP、EC、DO、pH、温度 (EC 計、pH 計、インキュベータ) を 10~15 分毎に記録する。

(vii) 分析試料の採取

- ① 攪拌を停止し、容器内試料をペレスターポンプにて抜き取る。最初の 20g

は捨てる。

② 秤の上で約 10g/本採取する（3本）。

(viii) 試料の廃棄

ガスを停止し、シリコン栓を抜き取る。超純水にて電極類を洗浄する。容器を次の試験液用に洗浄し、4.2.3 の(3)(iii)から再度実施する。

(3) 添加樹脂量および反応時間の決定

添加樹脂量および反応時間の決定を目的として、基本的な試験条件を決定するための予備試験を実施した。

(i) 使用するイオン交換樹脂量の評価

(a) 試験方法

超純水へ Fe が初濃度 200ppb となるように調整し、その液へ樹脂を加えマグネティックスターラを用いて攪拌反応させ、反応後の液中の Fe 強度を評価した。

(b) 試験条件

- ・樹脂 g/液 g : 1.8×10^{-3} 、 9.1×10^{-3} 、 1.9×10^{-2} 、 3.7×10^{-2} 、 9.4×10^{-2}
- ・反応時間 : 150 分
- ・pH : 約 6.8

(c) 試験結果

樹脂 g/液 g が約 1.0×10^{-2} 以上で平衡に達している。平衡時の Fe 濃度は 10ppb 未満であった。試験では樹脂によって除去される鉄量をなるべく少量にし、有機物の影響を見ることを考え、樹脂 g/液 g を 1.0×10^{-2} よりも小さい、 2.0×10^{-3} に設定する。

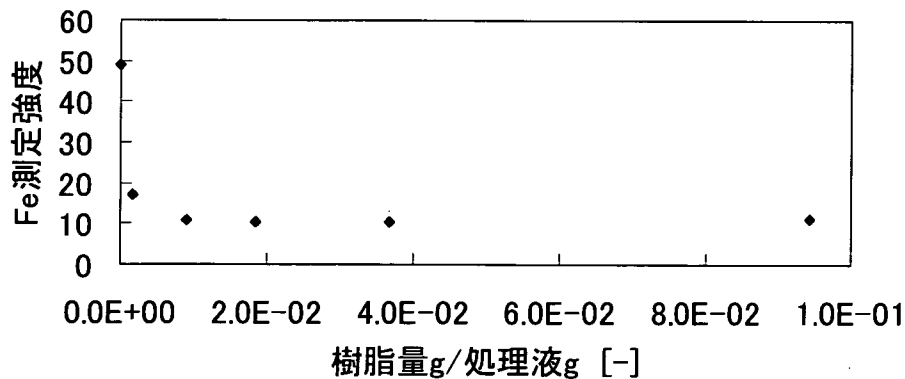


図3.4-1 樹脂量 g/処理液 g 比に対する Fe 測定強度

(ii) イオン交換樹脂の反応が平衡に達するまでの時間検討

(a) 試験方法

超純水へ Fe が初濃度 200ppb となるように調整し、その液へ樹脂を加えマグネティックスターラを用いて攪拌反応させ、反応後の液中の Fe 強度を調べた。

(b) 試験条件

- ・ 樹脂 g/液 g : 3.7×10^{-3}
- ・ 反応時間 (分) : 30、60、90、120、150、180、300
- ・ pH : 約 6.8

(c) 試験結果

攪拌時間が 150 分以降で反応が平衡に達していることを確認した。以降の試験では安全を見て 180 分の反応時間とする。

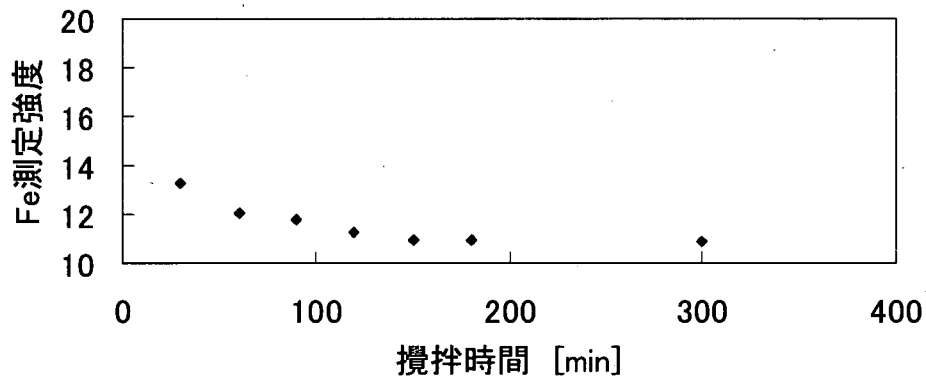


図3.4-2 攪拌時間に対する Fe 測定強度

(4) 模擬物質を用いた有機物の錯体形成係数の測定

(i) 試験条件および方法

本試験で与える試験条件を以下に示す。

有機物濃度 (～10 ppm ; 3点)

Fe 濃度 (200 ppb)

pH = 5, 9

$$Eh = -20 \sim -100 \text{ mV}$$

試験方法の詳細フローは図3.4-3に示す。

(ii) 分析方法

試料溶液に含まれる Fe 濃度の定量分析は、その濃度が極めて低いことから ICP-MS により実施する。分析実施上のポイントは以下の2点である。

- ・ イオン交換樹脂の投入により濃度が低下する前の、Fe 濃度が高い試料溶液は、超純水によって10倍に希釈して分析に供する。
- ・ 全ての分析試料に対して分析誤差低減のために内部標準物質(Co)を規定濃度、硝酸とともに添加する。

(iii) 結果

(a) 装置性能に関する試験実施前の確認

0.1M NaClO₄ 溶液について以下を確認した。

pH 設定 : pH ± 0.05

ORP : ~ -460 mV

温度 : 30 ± 1.5°C に保持

(b) 鉄の価数の測定

樹脂を用いた鉄の価数測定を実施した。

① 試験方法

NaClO₄ 濃度を変えた3種類の液に対する樹脂の鉄分配係数を算出し、その結果から鉄の存在価数を決定。

② 試験条件

試験液量 : 1000 mL

Fe 濃度 : 200 ppb

NaClO₄ 濃度 : 0.1M、0.4M、1.0M

樹脂 g/液 g : 2.0×10^{-3} (2.0g)

反応時間 : 180 分

pH : 5 ± 0.5

ORP : -340 ± 10mV

③ その他計器類の試験中における指示値

電気伝導度 : 9.5 μS/cm

DO : 約 0.13 mg/L

④ 試験結果

直線の傾きがほぼ-2.0 であることと、試験中の ORP 値を考慮すると、溶液中で鉄がほとんど 2 価で存在していることが明らかである。従って、今後の試験結果は鉄の 2 価に対する錯体形成係数と考える。

(c) 有機酸による錯体形成係数の測定

① 試験条件と試験結果

ベース液を 0.1M NaClO₄ 液として、表3.4-1 に示す試験条件で試験を実施し、同表に示す結果を得た。なお、結果の K_d^0 及び錯形成係数は 3.1.1(2)(ii)に示す Eq.16 に拠った。試験結果を、図3.4-5 から図3.4-10 に示す。

② 有機酸による錯体形成係数の測定に関する考察

- ・ 3 種類の有機酸（酢酸、DFBO(シデロフォア)、フルボ酸) の錯体形成係数を求めることができた。
- ・ 取得したデータを評価した結果、一定の傾向を見出すことができた。ただし、実験結果から、実験条件についていくつかの改善すべき点が明らかになった。今後、有機物濃度範囲、ORP の制御方法などの検討が必要である。

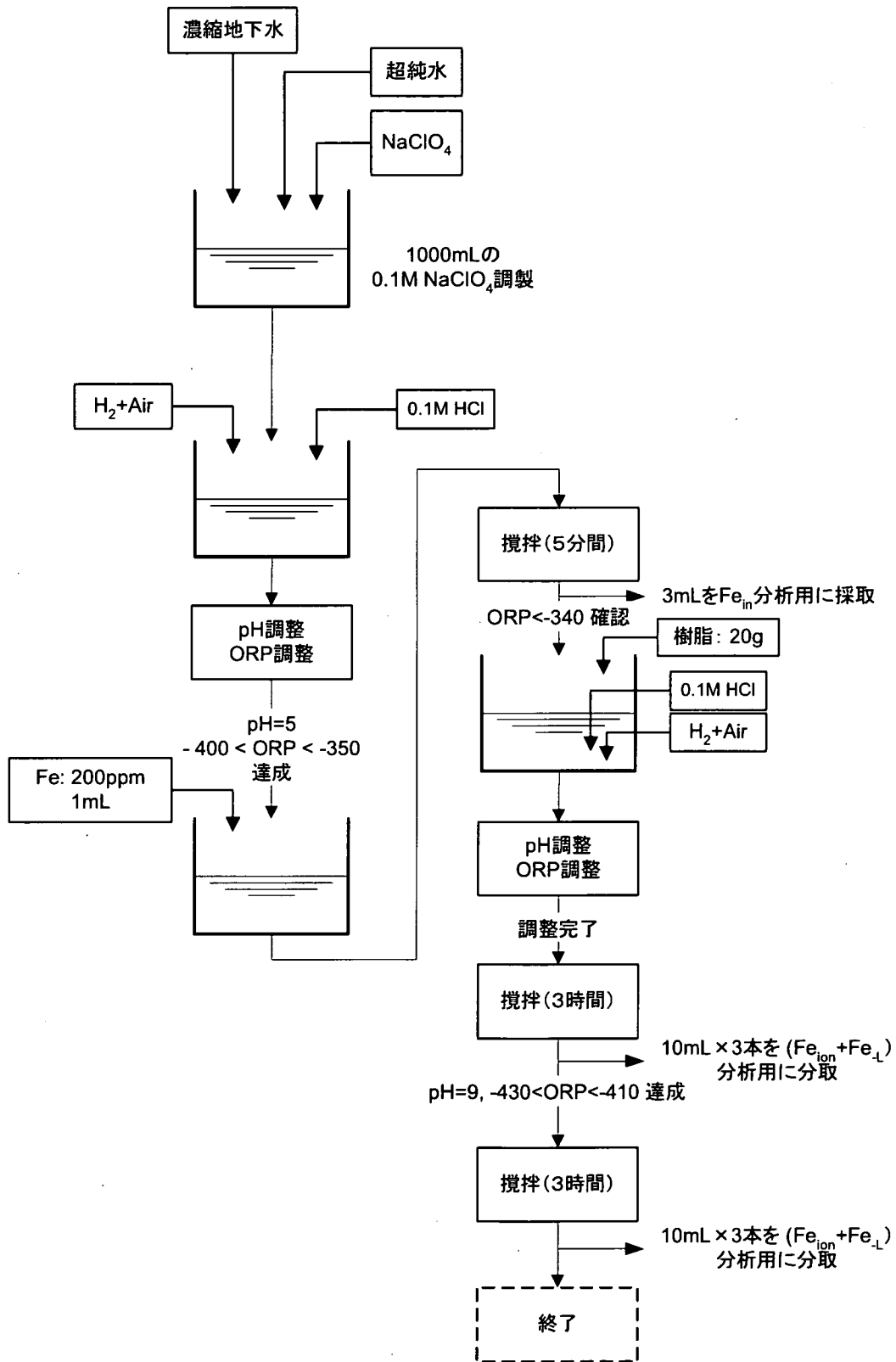


図3.4-3 試験方法の詳細フロー

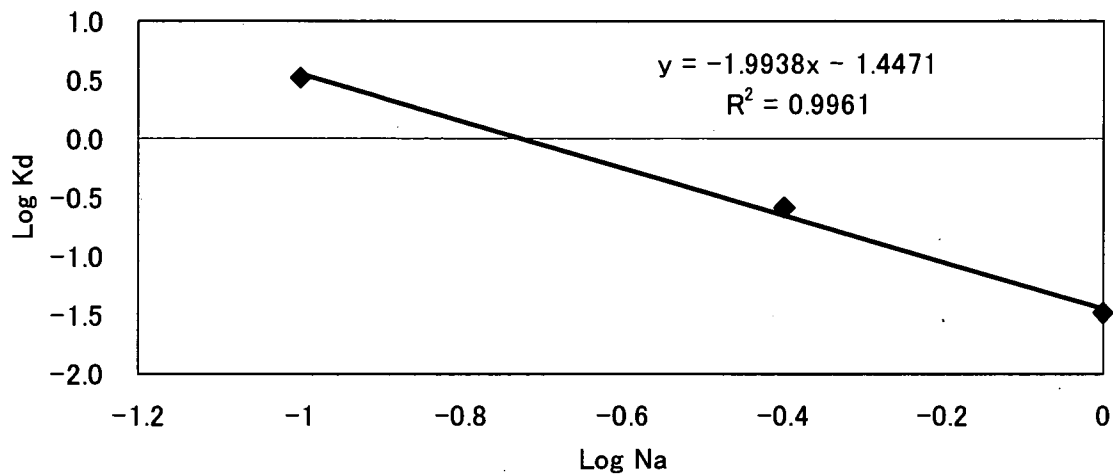


図3.4-4 Na 濃度に対する Fe の分配係数 (Fe の価数判定)

表3.4-1 試験条件と測定結果

		酢酸		シデロフォア		フルボ酸	
濃度 (mol/L)	(1)	5.00×10^{-5} (3ppm)		5.63×10^{-6} (3ppm)		1.60×10^{-5} (3ppm)	
	(2)	1.17×10^{-4} (7ppm)		1.31×10^{-5} (7ppm)		3.80×10^{-5} (7ppm)	
	(3)	1.67×10^{-4} (10ppm)		1.88×10^{-5} (10ppm)		5.40×10^{-5} (10ppm)	
温度 (°C)		30±1.5		30±1.5		30±1.5	
Fe 濃度(ppb)		200		200		200	
pH		5.0	9.0	5.0	9.0	5.0	9.0
α		0.61	1.0	0.08	1.0	0.69	1.0
K_d^0		3.28	7.22	3.47	8.24	2.58	0.83
錯体形成係数 β		3.35	4.22	8.13	7.04	4.32	4.49 or 3.38*

* 4.49 はフルボ酸 0,3,7,10ppm の結果、3.38 はフルボ酸 3,7,10ppm の結果による

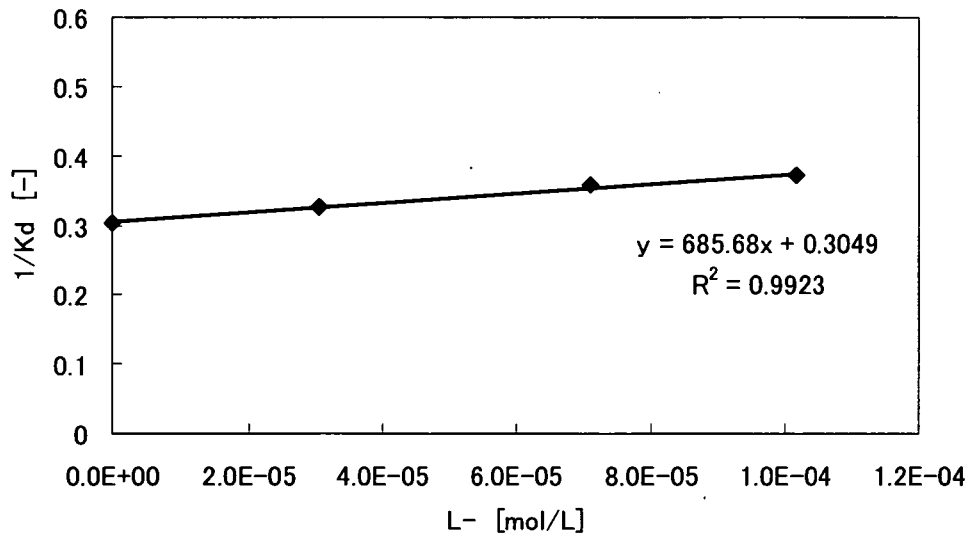


図3.4-5 有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (酢酸, pH=5)

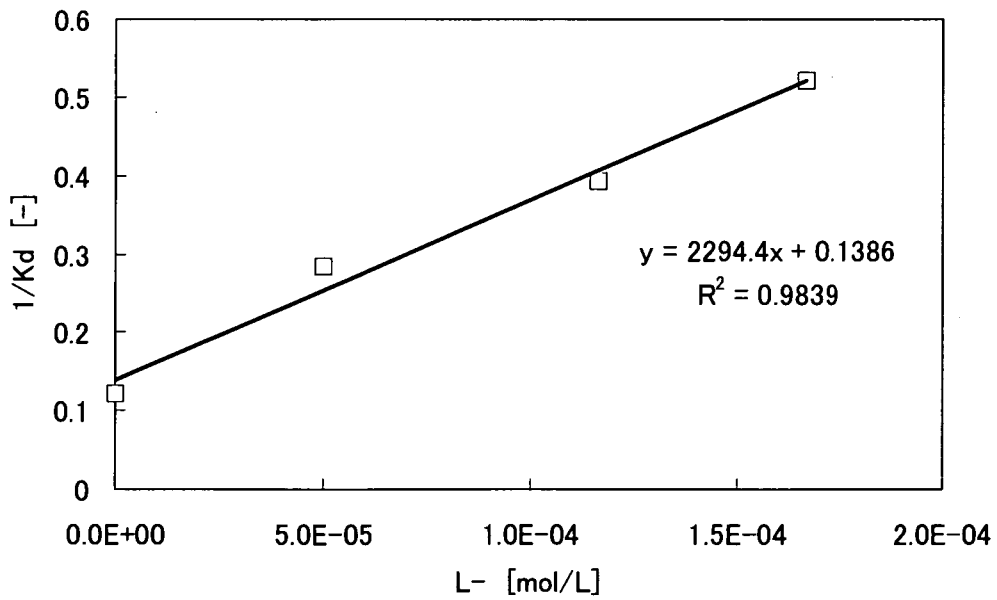


図3.4-6 有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (酢酸, pH=9)

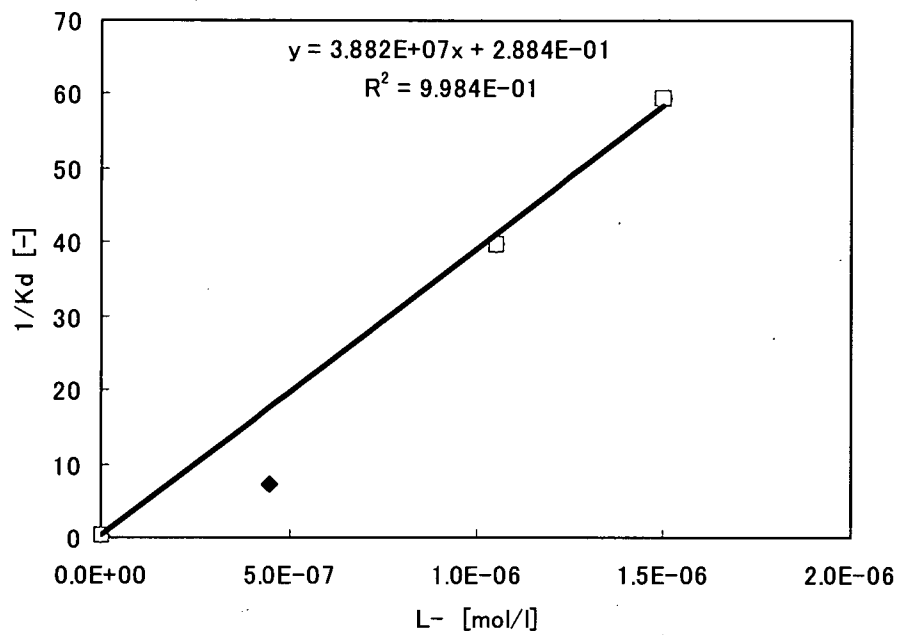


図3.4-7 有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (DFB, pH=5)

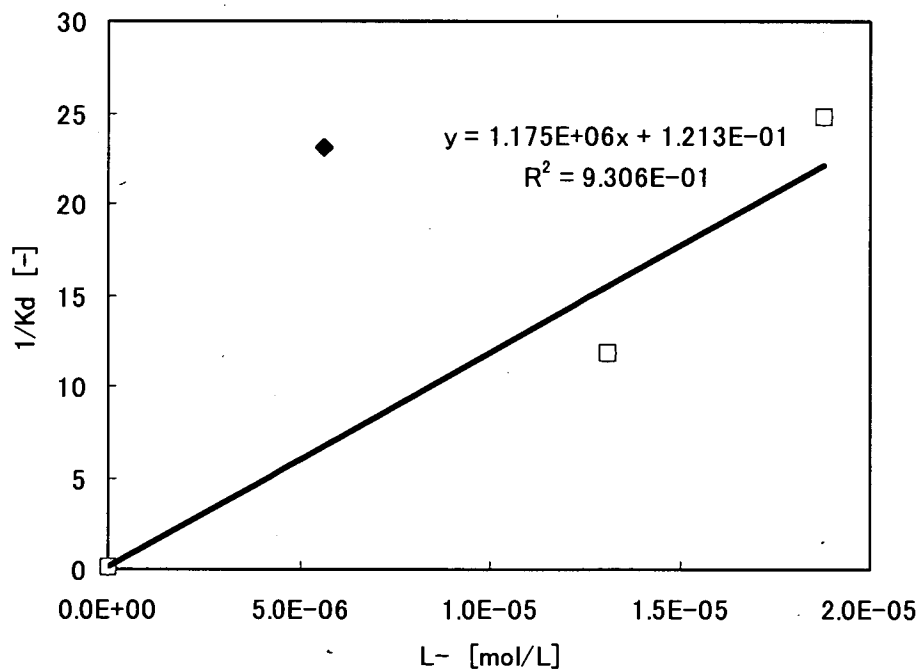


図3.4-8 有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (DFB, pH=9)

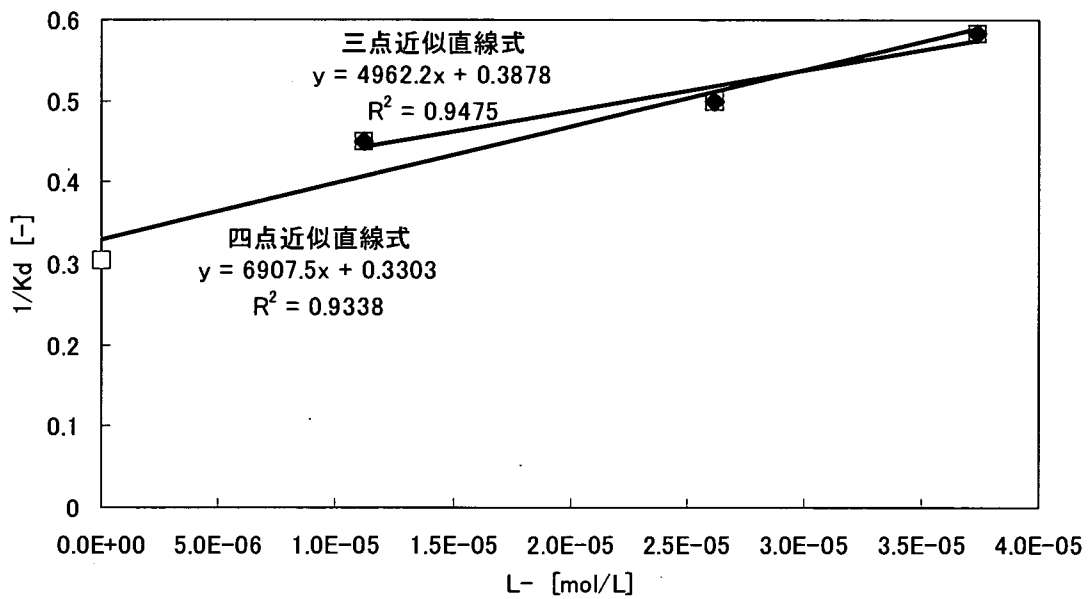


図3.4-9 有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (フルボ酸, pH=5)

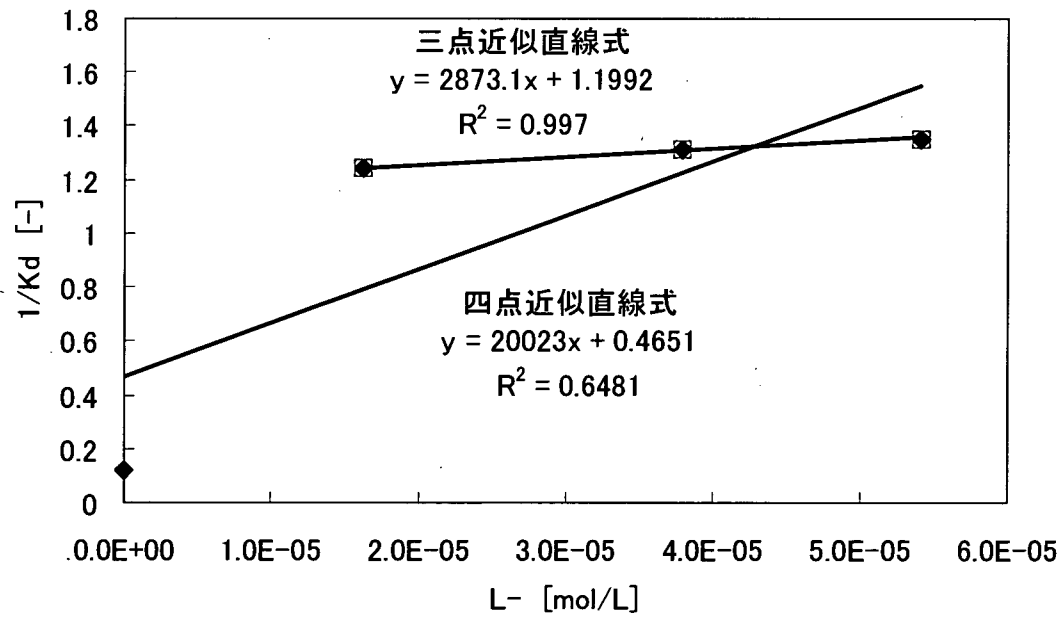


図3.4-10 有機物濃度と $1/K_d$ の関係 (フルボ酸, pH=9)

(5) 試験条件と結果の品質の関係に関する検討

試験・分析と錯体形成係数の検討結果から、試験条件と試験結果の品質の関係について検討した。検討結果を、表3.4-2に整理する。

表3.4-2 試験条件と結果の品質の関係

試験の与条件	結果の品質に与えた影響
有機物質濃度	<p>同 pH における K_d^0 の値は、全有機物質に対して同値となるべきである。しかし、試験結果では有機物の種類によって異なっている。この結果は、以下に示す通り、設定した有機物質濃度が原因と思われる。</p> <ul style="list-style-type: none">・ DFBO では、全濃度条件において樹脂へ捕捉された Fe が概ね 0%であった。さらに低濃度でのデータを取得することで、データの品質が向上すると予想される。・ フルボ酸ではモル濃度として条件幅が小さいため $1/K_d$ に差が生じず、K_d^0 との精度良い一致が得られなかったと予想される。従って、より広範囲（濃度高・低）での試験を実施することでデータの品質が向上すると予想される。

4 まとめ

原位置の有機物濃度の低い地下水について、有機物の濃縮方法および金属元素に対する金属有機錯体形成係数の推定方法について手法を整理した。様々な実験条件や測定方法について検討を行った結果、鉄イオンを対象とする試験条件や方法について模擬有機物質を使用した試験によって、有効な実験手法を明らかにすることができた。

本研究では、有機酸として酢酸・シデロフォア・フルボ酸を使用した試験により、錯体形成係数の評価を行ったが、実際の地下水には様々な有機酸が存在していると予想され、今後、今回検討した試験手法を用いて、各有機酸と様々な金属元素の錯体形成係数を評価することにより、金属元素の挙動に対する有機物の影響を明らかにすることができるものと考えられる。

Appendix:

(1) イオン交換樹脂による錯体形成係数算出およびイオン交換樹脂による鉄の価数決定に関する参考文献

- (a) ブディセティアワ, 田中紘一, 新堀雄一, 朽山修 “フミン酸およびポリアクリル酸による鉄(II)の錯生成”, 原子力バックエンド研究, vol.9, No.1, pp21-28 (2002)
- (b) O.Tochiyama, H.Yoshino, T.Kubota, M.Sato, K.Tanaka, Y.Niibori and T.Mitsugashira “Complex formation of Np(V) with humic acid and polyacrylic acid”, Radiochim. Acta, 88, 547-552 (2000)
- (c) T.Kubota, O.Tochiyama, H.Yoshino, K.Tanaka and Y.Niibori “A Study of the Interaction of Neptunium(V) with Polyacrylic Acid by Solvent Extraction”, Radiochim. Acta, 83, 15-20 (1998)

(2) その他、分析手法に関わる参考論文

- (a) O.Tochiyama, C.Siregar and Y.Inoue “Complex Formation of Np(V) with Nitrogen-Containing Carboxylates”, Radiochim.Acta, 66/67, 103-108 (1994)
- (b) Stefan Lis, Zheming Wang and Gregory R. Choppin “Spectroscopic study of ion binding in synthetic polyelectrolytes using lanthanide ions”, Inorganica Chimica Acta, 239,139-143 (1995)
- (c) L.Ciavatta and G.Nunziata “Valutazione della costante di equilibrio per $Fe^{2+} + Ac \rightleftharpoons FeAc^+$ a 25°C e in mezzo ionico 3M $NaClO_4$ ”, Scienze Chimiche, 38,109-115 (1968)
- (d) G.S.Manku, A.N.Bhat and B.D.Jain “Solvent extraction studies of complexes of oximidobenzotetronic acid with iron(II), Nickel(II) and Copper(II)”, J.inorg.nucl.Chem., 31,2533-2543 (1969)
- (e) L.Ciavatta, G.Nunziata and L.G.Sillen “Iron(III) Acetate Complexes in Aqueous 3M (Na^+) ClO_4^- Medium”, Acta Chemica Scandinavica, 23,1637-1652 (1969)
- (f) Donald A. Palmer and S.E.Drummond “Potentiometric Determination of the Molal Formation Constants of Ferrous Acetate Complexes in Aqueous Solutions to High Temperatures”, J.Phys.Chem., 92,6795-6800 (1988)
- (g) Donald A. Palmer and K.E.Hyde “An experimental determination of ferrous chloride and acetate complexation in aqueous solutions to 300°C”, Geochimica et Cosmochimica Acta, 57,1393-1408 (1993)
- (h) 斎藤拓巳, 長崎晋也, 田中知 “限外ろ過法による UO_2^{2+} - フミン酸錯体形成の評価: 分子量・構造不均質性の効果”, 原子力バックエンド研究会, vol.9, No.1, 5-14 (2002)
- (i) Brit Aster, Peter Burba and Jose A. C. Broekaert “Analytical fractionation of aquatic humic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration”, Fresenius J Anal Chem, 354, 722-728 (1996)
- (j) M.Rassler, B.Michalke, P.Schramel, S.Schulte-Hostede and A.Kettrup “The capability of ultrafiltration and ETV-ICP-MS for size fractionation studies of

arsenic and selenium species in ground water samples with high concentrations of iron, manganese and sulfur", 362, 281-284 (1998)