

# 懸濁地下水中の鉄・マンガン濃度の現地計測

株式会社 日さく ○VO PHI SON, 高橋 直人

株式会社 バイオシーズ(北陸先端科学技術大学) Manish Biyani

## 1. はじめに

さく井工事において、地下水中の鉄・マンガン濃度が高いことはしばしばあり、鉄細菌によるスケールが井戸内に形成されて井戸の寿命を縮める要因になる。地下水の水質は、井戸の長期的な利用を検討するためには必要不可欠で重要な情報である。

しかし、井戸掘削後、井戸仕上げ～揚水試験を行い、採水し公定法で地下水の水質分析を行う場合は、通常 1～2 週間を必要とする。現地において迅速に鉄・マンガン濃度を知る簡易な方法として、パックテストによる濃度判定があるが、定性的で数値化が難しいことや懸濁水の場合に精度の高い測定ができないなどの課題があった。

本稿では、電気化学的な手法を用いて、掘削時の懸濁水の中の鉄・マンガン濃度の現地計測方法を開発した事例を紹介し、本手法の可能性について検討した。



写真-1 さく井工事(ダウンザホールハンマ工法)の懸濁水発生状況



図-1 パックテストによる鉄濃度判定例

## 2. 計測の原理

今回検討中の計測システムは、サンプル中の複数の重金属を電気化学的に検出する手法である。この手法は、使い捨ての電極と検出器、制御のための PC ソフトウェアから構成される。図-2(a)に分析装置の測定原理を示す。採取された試料水と特定の試薬を混合させて、電極に浸

している。電極に対して徐々に電圧を加えることで、試料水中の重金属はイオン化され、このときに電極を流れる電流値が変化する。測定対象となる重金属と試薬の成分により、重金属がイオン化されるために必要な印加電圧はおおむね固有の値を取るが、電流値の変化量は重金属の濃度に比例するため、印加電圧値と電流値の関係をグラフ化することにより、試料水中の重金属濃度を計測することができる<sup>1)</sup>。

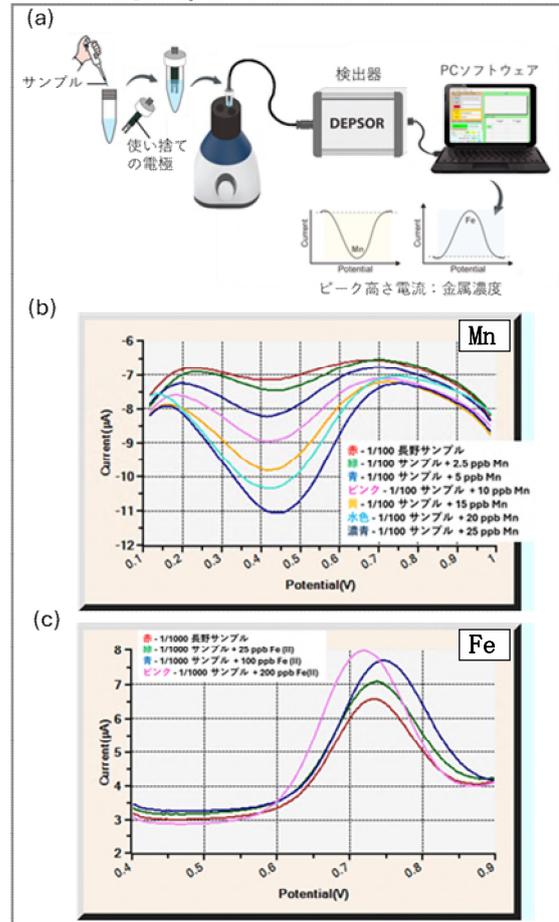


図-2 試料水中の重金属濃度を計測するポータブル型 DEPSOR 装置。装置の概略図 (a)、マンガン (b) と鉄 (c) の電極に印加した電圧と電流値の変化の関係<sup>1)</sup>

実際の計測にあたっては、懸濁物質と分析対象重金属の干渉があるため、試験水と複数の標準物質を混合させて測定を行い(図-2(b & c)),検量線を作成して定量化を行った。この手法は、これまで Pb, Cd, Zn, Cu, As, Hg, Se, Au, Ag, Bi などの重金属濃度を ppb レベルで定量できることが知られていた。しかしながら、鉄・マンガンに対しては適切な電極および試薬の組み合わせは確立されていなかった。ここでは、地下水中に多くの頻度で検出され、井戸の維持管理上重要な要素である鉄・マンガン計測できる電極と試薬の開発を試みた。

### 3. 検討対象現場

本試験では、長野県御代田町のダウンザホールハンマ工法によるさく井工事現場及び茨城県結城市の井戸改修工事現場にて採取した地下水の濁水サンプルを用い、鉄及びマンガン濃度の定量を試みた。2023年の実証試験ではマンガンの定量に成功した。一方、鉄は測定前にサンプルをフェナントロリン緩衝液で保温し、任意のFe(III)-フェナントロリン錯体が時間の経過とともにFe(II)-フェナントロリン錯体に変換されるようにして、総鉄を定量した<sup>2)</sup>。しかし、地下水中の鉄はFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>の両方が不安定に存在するため、フェナントロリン緩衝液のみで正確に定量することが困難であった。

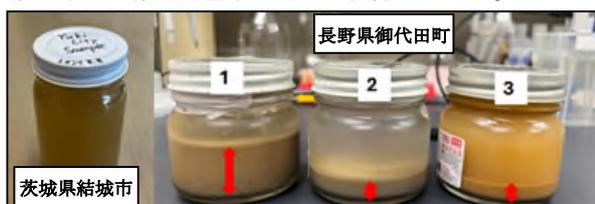


写真-2 各現場から採取された懸濁サンプル

### 4. 検討結果

マンガン濃度の測定結果は良好であり、ICP法による結果と高い一致性を示した(表-1)。低濁度サンプルは、前処理なしでも適切に測定可能であり、高濁度サンプルでは、1M塩酸による酸前処理を行うことで安定して測定できた。これにより、濁水サンプルの特性に応じた適切な前処理で、高精度な定量が可能となった。

鉄の濃度測定については粒子状および溶存態の両方の形で存在することで定量が課題であったが、試料水に塩酸を添加することで、粒子状の鉄を溶存鉄へ変換し、電極による測定が可能となる状態へと整えた(図-3)。

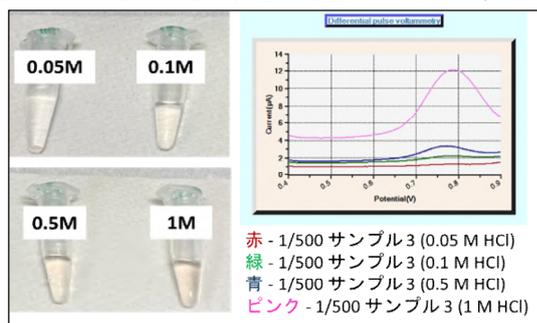


図-3 塩酸処理状況・酸濃度と電流値の関係

これにより、2つの形態が共存することによって生じていた測定の不正確さが改善され、鉄をより高精度で定量することが可能となった。さらに、測定時間の短縮にも成功した。2023年度では、Fe(III)-フェナントロリン錯体をFe(II)-フェナントロリン錯体に完全に変換するために、サンプルをフェナントロリンバッファーで1日間保温していたが、今回は、ほぼ完全な変換が2時間で得られることが確認され、処理時間が大幅に短縮された(図4)。この短縮により、現場での迅速な測定が可能となり、実用性が大幅に向上した。掘削現場や井戸の維持管理作業

において、リアルタイムで水質変化を確認できるメリットが期待される。

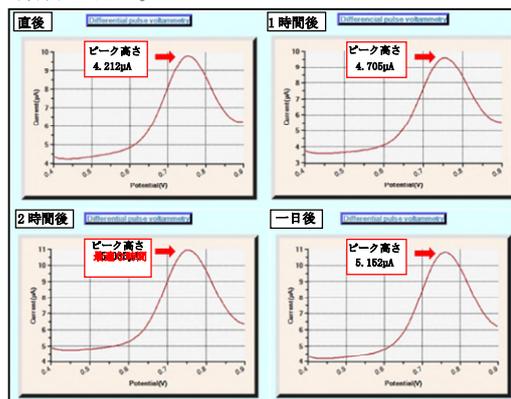


図-4 鉄濃度分析における時間と電流値の関係

表-1 本手法とICP法の結果の比較表

サンプル名	成分	サンプリング条件	本手法	従来の手法 (原子吸光度計)
茨城県 結城市	Mn	添加なし	0.21 mg/L	0.27 mg/L
	Fe	添加なし	0.1 mg/L	1.6 mg/L
		0.05M HCl 添加	2 mg/L	
長野県③	Mn	添加なし	0.096 mg/L	2.7 mg/L
		1M HCl 添加	4.1 mg/L	
	Fe	添加なし	9.39 mg/L	680 mg/L
		0.05M HCl 添加	23.5 mg/L	
	1M HCl 添加	409.3 mg/L		
		2M HCl 添加	667.4 mg/L	
長野県②	Mn	添加なし	0.115 mg/L	6.9 mg/L
	Fe	1M HCl 添加	5.9 mg/L	
		2M HCl 添加	1495.3 mg/L	1400 mg/L

### 5. おわりに

懸濁水中の地下水成分を現場で定量化することは、井戸掘削作業において長年の課題であった。本試験では、濁水サンプルに粒子状および溶解状態の鉄が混在することによる鉄定量の課題を、塩酸の添加および測定前にサンプルをフェナントロリン緩衝液で2時間保温することで解決した。特に、濁水サンプルにおいても鉄とマンガンを正確に定量化する方法が確立できれば、今後の現場での利用において高い実用性が期待される。

### 《引用・参考文献》

- Madhu Biyani (2017) ; DEP-On-Go for Simultaneous Sensing of Multiple Heavy Metals Pollutants in Environmental Samples. Sensors 2017: 17(1), 45.
- Gábor Bellér (2010) ; Central Role of Phenanthroline Mono-N-oxide in the Decomposition Reactions of Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) and -iron(III) Complexes. Inorganic Chemistry 2010: 49(9), 3968-3970.