

# コロイドのサンプリング調査法について

金井 豊<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

野外において実際に地下水中のコロイド調査を行う際、まず試料採取法を検討しなければならない。採取した試料は、その場で直ちに分析することが望ましいが、それが困難な場合には容器に採取して実験室に持ち帰り、そこで分析することとなる。試料状態が安定ならばよいが、地下水の場合には、水圧や温度が変わることにより液の状態が変わってしまう危険性が高いので、それなりの検討を要する。実際の状態と変わってしまったら、分析しても何の意味も無くなってしまふからである。特に地下水の場合には、地下水採取の方法(自噴かポンプによる揚水か)や流速、パーキング、採取管の材質などを井戸の掘削前に検討しておかなければならない。さらに、地下水は無酸素・富二酸化炭素状態であることが多いので、酸素の付加(酸化)や二酸化炭素の脱ガス、pHやEhなどが変化しないように留意する必要がある。ここで

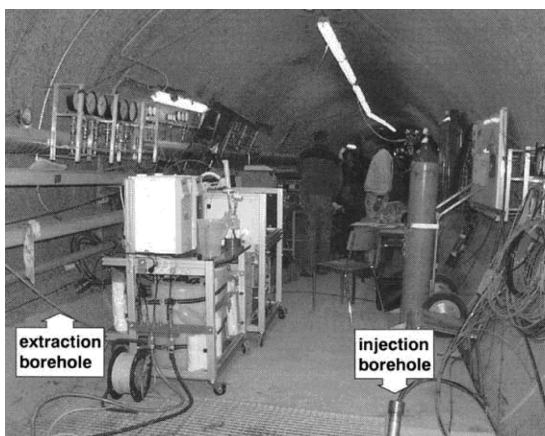
は、試料採取の研究例や注意点などを報告し、分析法については別のところで述べる。

## 2. その場分析

まず、現場で直接分析する「その場分析」の例を示す。そのためには、可搬型の装置を現場に持ち込むか、現場に装置が設置されている必要がある。このためHauser *et al.* (2002)は移動可能なレーザー誘起ブレイクダウン検出法(LIBD)システム(第1図参照)を開発し、グリムゼルテストサイト(スイス)における天然花崗岩中のコロイド研究に利用した(第2図参照)。試料溶液を現場で取り出して装置に直結するフロースルー型として、測定用装置に導入している。Degueldre *et al.* (1989)もその場において、限外濾過膜で濾過処理をしたり、もしくはプラスチックまたはステンレス容器に採取して実験室に運んでから濾過処理を行っている。



第1図 可搬型のレーザー誘起ブレイクダウン検出法(LIBD)システムの外観(Hauser *et al.*, 2002; Elsevier社の許可を得て転載)。



第2図 花崗岩からなるグリムゼルテストサイト(スイス)におけるLIBDシステムによるその場分析(Hauser *et al.*, 2002; Elsevier社の許可を得て転載)。

1) 産総研 深部地質環境研究センター

キーワード: コロイド, 分析法, 特性把握, 観察法, 分離法

Ledin *et al.* (1994)はOskarshamn (スウェーデン)のAspo地下HardRock Lab.において、オンライン、その場分析を試みている。そこの地下水は無酸素状態でFe(II)を含んでいるため、大気と接触させることはできない。仮に、密閉した測定キュベットに空気を拡散しただけでも6時間以内にコロイド状態をかなり変えてしまう。空気1.5mlをバブリングすると1分以内に水酸化鉄と炭酸カルシウムの混合物沈殿を生じてしまうが、拡散させているだけでは45分以内なら測定が可能であった。一般に濾過法は操作が簡便であるが、本来の分布状態を保つよう注意が必要で、開放系ではなく窒素雰囲気下において本来の温度で行うならば、オンライン濾過は信頼性が高いとしている。このように、現場において空気に触れないような状態ですばやく処理や分析を行うことが、分析上必要な要件となっている。

### 3. 容器採取法

一方、容器に採取する場合には、採取の仕方や保存、実験室での扱い方において、損失や汚染についても注意を払う必要がある。Perpet *et al.* (1994)は、Rhine Riverの微粒子を採取する際、1L/sの高速ポンプを用い、さらに汚染を防ぐためクラス100のクリーンベンチで実験を行っている。低濃度である場合には、このように空気中の浮遊塵の混入を避けることも必要である。使用する容器は1M HNO<sub>3</sub>に浸した後にミリQ水(超純水)、エタノールで洗浄している。保存のため非凝集剤等を添加するよりは、4日以内に前処理をしてしまう方がよい。6時間以内に光子相関分析法(PCS)や透過電顕(TEM)の分析を行い、ICP分析を行う場合には4°Cで保存することを勧めている。

試料採取後のバクテリア増殖にも注意を払う必要がある。Eyrolle and Chamasson (2000)はバクテリア予防にアジ化ナトリウム(NaN<sub>3</sub>)を添加したところ、12時間で一部増加が見られたがコロイド有機物の損失は定量誤差以下であったという。また、Perpet *et al.* (1994)は、0.4-4×10<sup>-4</sup>Mの塩化水銀(HgCl<sub>2</sub>)と10<sup>-4</sup>-1.5×10<sup>-2</sup>のNaN<sub>3</sub>でバクテリアの増殖を検討した。どちらもバクテリアの成長を抑えることができなかったが、容器をエタノールで洗浄しておく4日間は4°C冷所保存において明らかな変化が認められなかったという。

濾過法では、濾過装置への吸着による損失、操作中のコンタミネーション等による増減などのため注意深い洗浄やコンディショニングが必要である。また、濾過操作において、量が多すぎたり速い流速で行ったり攪拌をしないと、メンブランフィルターの表面に凝集させる可能性があるため、そうした操作は避けるべきである。実際にはPerpet *et al.* (1994)は、凝集を減らすため濾過の最後の残液に対し少量ずつ追加していき、流速を10<sup>-4</sup>cm/s以下とし、4°CHe圧でかき混ぜないで濾過した。

フィルター類に関しては、前処理の洗浄を考慮する必要がある。Karlsson *et al.* (1994)は10% HNO<sub>3</sub>、ミリQ水での洗浄を勧めている。また、フィルター類は1% HClに浸しミリQ水で洗浄して洗浄水中で保存している。一方、Eyrolle and Chamasson (2000)はZartoriusの限外濾過用のフィルターから未使用のみならず使用済みのフィルターからも有機物が溶出する事を指摘している。無機元素は中性では溶出がなかったが、酸性溶液ではコンタミネーションが起こる可能性がある。高イオン強度では吸着サイトが飽和しているために損失は見られないが、低イオン強度では状態により見られるので、系を試料でコンディショニングしておくことがよいとしている。更にマスバランスの計算をして分別がうまくいっているかチェックする必要を指摘している。彼らは、新品では100リットルの純水で、使用済みは10リットルの水、10リットルのKCl-KNO<sub>3</sub> (9 g/L)、10リットルの指示された洗浄液、100リットルの純水で順次洗浄し、最後に25リットル(18L/m<sup>2</sup>)でコンディショニングすることを勧めている。Salbu *et al.* (1985)は、濾過においてフィルターを0.1N HNO<sub>3</sub>に1日、蒸留水に3日浸し、使用時に試料水50mlで3回濾過してコンディショニングを行っている。遠心分離では、0.1M HNO<sub>3</sub>に3日浸したポリスチレン管を分離容器に用いている。限外濾過では、pH2の希硝酸に浸し数リットルの水で洗浄した後、初めに1リットルの水を流し、次に試料を流した。Degueldre *et al.* (1989)も、pulsed diaultrafiltration (PDUF)で濾過処理をするアミコンのメンブランフィルターを、ミリQ水に浸してから使用している。

### 4. 終わりに

これまで述べてきたように、試料は大気圧下の実

験室のような通常的环境下にはないため、その採取において様々な注意が必要である。すなわち、水圧や温度が変わることにより液の状態が変わってしまう危険性があること、並びに試料の保存や前処理において、変質・汚染・損失の可能性を除去すること、などに細心の注意を払って作業をしなければならない。

試料採取は、研究の1歩目のスタートである。現場を正しく理解・把握するには、次の研究ステップである分析段階に現場の状況を変えずにそのままバトンタッチしなければならない。このことは、コロイド試料に限ったことではなく、ボーリングコアや地下水についても同様である。試料採取法を軽んじてはならないと声を大にして言いたい思いである。

#### 文 献

- Degueldre, C., Baeyens, B. and Goerlich, W. (1989) : Colloids in water from a subsurface fracture in granitic rock, Grimsel Test Site, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 603-610.
- Eyrolle, F. and Chamasson, S. (2000) : Ultrafiltration large volumes for the determination of colloiddally bound artificial radionuclides in natural waters. *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 927-936.
- Hausser, W., Geckeis, H., Kim, J.I. and Fierz, Th (2002) : A mobile laser induced breakdown detection systems and its application for the in site-monitoring of colloid migrations. *Coll Surf A*, 203, 37-45.
- Karlsson, S., Peterson, A., Hakansson, K. and Ledin, A. (1994) : Fractionation of trace metals in surface water with screen filters. *The Science of the Total Environment*, 149, 215-223.
- Ledin, A., Karlsson, S., Håkansson, K., Sandén, P. and Düker, A. (1994) : Measurements in situ of concentration and size distribution of colloidal matter in deep groundwaters by photon correlation spectroscopy. *Water Res.*, 28, 1539-1545.
- Perpet, D., Newman, M.E., Nègre, J.-C., Chen, Y. and Buffle, J. (1994) : Submicron particles in the Rhine River I Physico-chemical characterization. *Wat. Res.*, 28, 91-106.
- Salbu, B., Bjornstad, H. E., Lindstrom, N. S. and Lydersen, E. (1985) : Size fractionation techniques in the determination of elements associated with particulate or colloidal material in fresh waters. *Talanta*, 32, 907-913.
- KANAI Yutaka (2007) : Review of analytical methods (observation, separation) of colloidal materials.

<受付：2006年11月30日>