

北見工業大学工学部 正会員 早川 博
北見工業大学工学部 正会員 内島邦秀

1. はじめに

核磁気共鳴 (NMR) は分光学の中で最も重要なものの一つで、化学の分野で分子構造の決定などの有力な手段として用いられている。水の ^{17}O NMR スペクトルの線幅は水の味を評価できる¹⁾、できない²⁾の議論があり、水の特性を示す指標になることが期待できる。本研究では、この水の ^{17}O NMR 線幅が流出成分の分離の水質トレーサーとして利用出来ないものか、基礎的な検討を行った。

2. ^{17}O NMR スペクトル線幅とは

ある種の原子の核は磁石としての性質を有し、磁場の中では磁場に平行、または逆平行に並ぶ。その状態でラジオ波を照射すると、核の種類や分子内でのその原子の位置に応じて一定周波数のラジオ波成分が吸収され、平行核は逆平行状態になる。この現象を核磁気共鳴 (NMR) といい、これを利用して原子の状態を調べることが出来る。本研究では図-1 に示す北海道の 37 河川 73 地点で採取した河川水を対象に、 ^{17}O NMR スペクトル線幅をパルス法により測定した。測定には日本電子 (製) FX-200 を用い、 ^{17}O 核が天然存在比 0.037% と小さいため、10,000 回の積算により図-2 に示すスペクトルを得た。ここで、 ^{17}O NMR スペクトル線幅 $\Delta\nu_{1/2}$ とはピーク値の 1/2 の所の線幅 (半値幅とも言う) を指している。

3. 測定結果と考察

図-3は37河川の内、図-1に記入された地点No.の測定結果である。なお、NMRの測定温度は23℃で、試料No.0は標準試料として用いた超純水である。図を見ると大半の試料は、130Hz付近に分布しているが、中には67Hz(No.8)と超純水(57Hz)に近いものもあり、線幅によって河川水の分類が出来そうである。同一の河川について上・中・下流と採水地点の違いによる線幅を見てみると、ほとんどが数Hz以内の変動で、明確な違

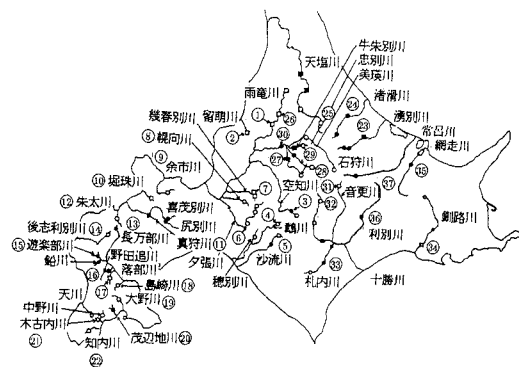


図-1 北海道の河川水の採水地点

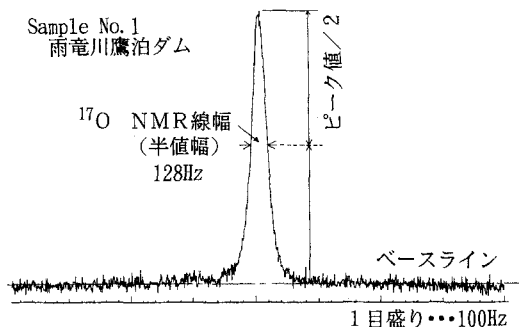


図-2 ^{17}O NMRスペクトル線

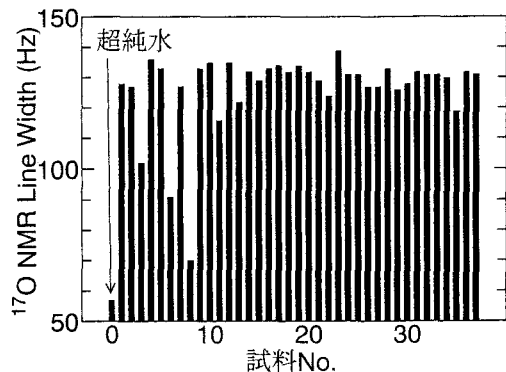


図-3 河川水の ^{17}O NMR線幅(23°C)

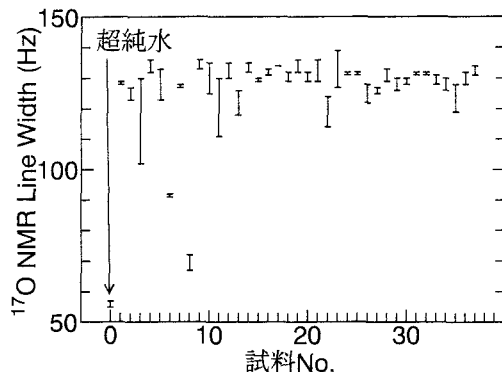


図-4 ^{17}O NMR線幅(23°C)の再現性

表-1 測定温度と ^{17}O NMR線幅の関係

SAMP-NO.	超純水 (Hz)	NO.14(Hz)	NO.28(Hz)
23°C	58	72	129
25°C	56		
28°C	54	60	115
31°C	51		
35°C	46	48	89

いは認められない。また、この採水後の経過日数によって線幅が変化するかについて、数日間隔で測定した結果が図-4である。大部分が数 Hz 程度の相違しか見られず、この程度の差はデータ処理上の誤差の範囲内にあり、線幅はほぼ再現性があると言える。また、表-1はNMRの測定温度による線幅の変化を調べた結果である。線幅は、測定温度の上昇につれて小さくなっており、測定に際しては試料温度を一定に保つことが重要で、同一温度で線幅を比較する必要がある。

次に、この線幅と普遍的な水質指標である電気伝導度と pH との関係について調べる。電気伝導度は、水の pH や溶解イオン濃度に関係しているが、図-5を見るとばらつきが大きく今回の結果からは、直接相関関係は認められなかった。一方、pH との関係は図-6 から pH が 7 付近で線幅が大きくなり、酸性あるいはアルカリ性が強くなるにつれて線幅が小さくなる傾向がみられた。水の ^{17}O 線幅は水分子の水素結合によるクラスター（水分子の集合体）の形成の効果（核四極子相互作用:QD）や水分子のプロトン交換 [$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_2\text{O}$] の効果（スカラー・スピン結合:SC）などを反映していることが知られている^{2,3)}。この水分子のプロトン交換速度がアルカリ性あるいは酸性になるほど大きくなると言われているので、プロトンデカップリング (PD) 法⁴⁾によってプロトン交換の影響を除いた。表-2に線幅に寄与する SC と QD の割合を示すが、QD はほぼ一定で、線幅の違いは主としてプロトン交換速度の相違に起因していることになり、図-6 の pH との相関が理解できる。

4. おわりに

水の ^{17}O 線幅は、今回検討した要因の他に、Mn, Co, Fe, Ni などの常磁性物質や反磁性金属イオンの影響を受けるとの指摘²⁾もあり、今後更に検討を加え、水質トレーサーとしての可能性を追求したい。

謝辞：本研究を行うに際し、NMR に関して貴重な助言、ご助力を頂いた北見工大工業化学科三浦宏一助教授に深謝の意を表するとともに、採水にご助力頂いた北大土木工学科防災工学講座の諸氏に感謝の意を表します。なお、本研究は（財）河川環境管理財団平成3年度河川整備基金助成（代表：早川博）の補助を受けた。併せて謝意を表します。

〈参考文献〉1) 松下和弘：食品と開発, 24, 82, 1989. 2) 日本電子（株）分析機器技術本部 NMR グループ：水の味と ^{17}O NMR の信号幅との関連性について、日本電子ニュース, Vol. 31, 1990. 3) 早水・柳沢： ^{17}O , ^1H -NMR による気体水和水の研究 (1) 代替フロン 141b を有する系, 第 31 回 NMR 討論会要旨集, 1992. 4) W. ケンズ著、山崎訳：やさしい最新の NMR 入門、培風館。

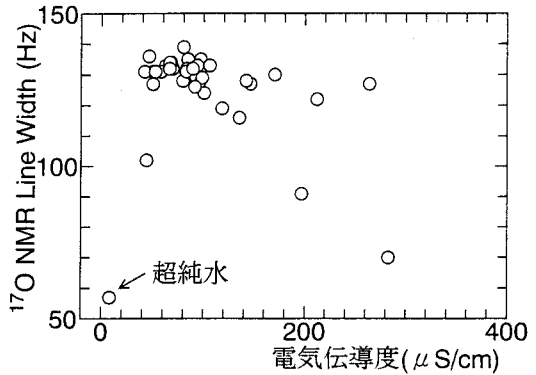


図-5 電気伝導度と線幅(23°C)の関係

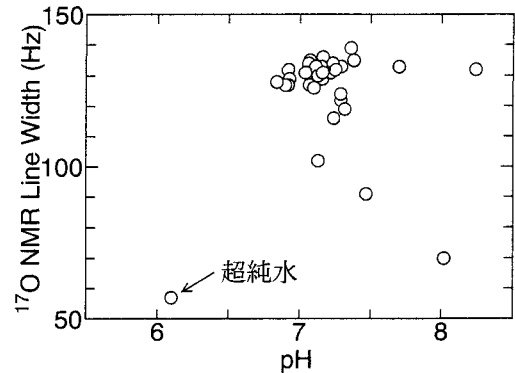


図-6 pHと線幅(23°C)の関係

表-2 ^{17}O NMR線幅(29°C)の成分

SAMP.	PD 無 QD+SC (Hz)	PD 有 QD (Hz)	PD 無- PD 有 SC (Hz)	pH (25°C)
超純水	57	41	16	6.10
長万部川	88	39	49	7.29
知内川	83	39	44	7.29
湧別川	92	39	53	7.36
夕張川	66	38	28	7.47
幌向川	52	39	13	8.02

PD:プロトンデカップリング