

原著

最終処分場関連水の電気伝導度について (Davies式の係数最適化)

池浦太莊・志水信弘・鳥羽峰樹

Davies 式より求めた電気伝導度の計算値を、イオン組成分析の精度管理に利用するため、Davies 式中のイオン活動度係数 f_i を求める式 ($-\log f_i = \beta \times Z_i^2 \times I^{0.5} / (1 + I^{0.5}) - \alpha \times \beta \times Z_i^2 \times I$) [I: イオン強度、 Z_i : イオン i の荷電数] に用いられている係数 α と β の最適化を検討した。

その結果、 $\alpha = 0.3338 \times \exp(-7.5 \times I) - 0.2076$ 、 $\beta = 0.04401 \times \alpha + 0.3038$ と置くと、決定係数は 0.998 (n=665、標準誤差 = 57.5)、回帰直線の傾きは 1.002 であり、最終処分場関連水の実測値に計算値が良く対応し、イオン組成分析の精度管理に利用出来ることが分かった。

[キーワード: 電気伝導度、EC、最終処分場、イオン組成]

1 はじめに

イオン組成分析は、最終処分場内部の状態把握、事故時の原因特定、汚染範囲の確認などに有用であり、分析値の精度管理には試料水が電氣的に中性であることを利用した陰陽イオンバランスの計算法が広く利用されている。

しかし、この方法は陰イオンと陽イオンの量が同程度過不足している場合は、分析値の異常を見いだせないため、イオンの総量に関係している電気伝導度 (EC) の計算値 (EC_{cal}) と実測値 (EC_{obs}) の比較を、精度管理に併用することが望ましい。ところが、最終処分場関連水 (最終処分場の浸透水、浸出水、放流水、およびその周辺の井戸水、河川水など) のようにイオン成分が高濃度に含まれる場合には、各イオン当量と当量導電率との積の和が溶液全体の EC に等しいとする Kohlrausch の法則からのズレが大きく、 EC_{cal} は精度管理に殆ど利用されていない。著者らは、Davies 式の係数を非線型最小自乗法により最適化する式 (Davies-LSA 法) について検討し、Davies-LSA 法より求めた EC_{cal} が、最終処分場関連水の精度管理に適用可能である事を先に報告¹⁾した。

本報告では、Davies-LSA 法より得られた知見を元に、Davies 式の係数を求める新たな式 (Davies 改良法) を開発したので報告する。

2 方法

2・1 使用データ

本研究は、 EC_{cal} を分析結果の精度管理に利用可能か検討するのが目的であり、信頼性の高いデータセットを用いて議論を進めるため、2010 年 4 月～2012 年 6 月の期間に

EC、pH および主要イオンの分析を実施した試料について、下式で与えられるイオンバランス (R_1) により分析値の信頼性を評価し、 R_1 が $\pm 5\%$ 以内の 665 試料のデータを解析に用いた。

解析に用いた 665 の試料は、49 施設 (安定型処分場 33、管理型処分場 9、中間処理施設 2、その他 1、不法投棄 4) で採取され、内訳は、浸出水・浸透水・保有水 212、場内観測井戸水 185、放流水 26、河川水 137、周辺井戸水 98、池水 7 である。

$$R_1 = 100 \times (\sum C_{\text{Cation}} - \sum C_{\text{Anion}}) / (\sum C_{\text{Cation}} + \sum C_{\text{Anion}})$$

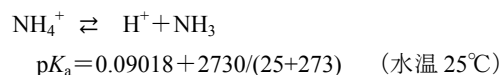
2・2 分析方法

pH は pH 計 (東亜ディケーター株式会社、HM-5S)、EC は電気伝導率計 (東亜ディケーター株式会社、CM-40S) を用いて測定した。

炭酸イオンおよび重炭酸イオン濃度は、フェノールフタレイン指示薬およびメチルレッド・ブロムクレゾールグリーン混合指示薬を用いた分離滴定法により測定した。

陽イオン Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} および陰イオン F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} については、イオンクロマトグラフ装置 (DIONEX ICS-1000、DIONEX ICS-1100) を用いて測定した。

H^+ 、 OH^- は pH 値から計算により求め、 NH_4^+ は下記の平衡式により補正した。



*福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 太宰府市大字向佐野 39)

2・3 計算方法

次の2式を用いてEC_{cal}を求めた。なお、計算に用いた各イオンの当量導電率を表1に示す。

1) Davies-LSA法

$$-\log f_i = \beta \times Z_i^2 \times I^{0.5} / (1 + I^{0.5}) - \alpha \times \beta \times Z_i^2 \times I$$

$$EC_{cal} = \sum \lambda_{0i} \times f_i \times C_i$$

α 、 β ：最小自乗法により求める係数

2) Davies改良法

$$-\log f_i = \beta \times Z_i^2 \times I^{0.5} / (1 + I^{0.5}) - \alpha \times \beta \times Z_i^2 \times I$$

$$EC_{cal} = \sum \lambda_{0i} \times f_i \times C_i$$

$$\alpha = 0.3338 \times \exp(-7.5 \times I) - 0.2076$$

$$\beta = 0.04401 \times \alpha + 0.3038$$

f_i ：イオンiの活動度係数

Z_i ：イオンiの荷電数

C_i ：イオン濃度

I ：イオン強度 ($I = 1/2 \sum C_i \times Z_i^2$)

λ_{0i} ：無限希釈における当量導電率

表1 当量導電率 ($10^{-4} \text{Sm}^2 \text{eq}^{-1}$, 25°C)

陽イオン	当量導電率	陰イオン	当量導電率
H ⁺	349.81	OH ⁻	198.3
Na ⁺	50.1	CO ₃ ²⁻	69.3
NH ₄ ⁺	73.56	HCO ₃ ⁻	44.5
K ⁺	73.5	F ⁻	55.4
Mg ²⁺	53.05	Cl ⁻	76.35
Ca ²⁺	59.5	NO ₂ ⁻	71.8
		Br ⁻	78.1
		NO ₃ ⁻	71.46
		SO ₄ ²⁻	80.02
		PO ₄ ³⁻	69

3 結果および考察

3・1 Davies-LSA法の係数 α と β について

イオン強度の範囲を変えてDavies-LSA法により係数 α 、 β を求めたところ、表2の結果を得た。使用したデータのイオン強度範囲が大きくなるに従って α 、 β ともに小さくなり、両者の数値の動きには図1に示すとおり相関関係が認められるので回帰分析を試みたところ、

$$\beta = 0.0440135 \times \alpha + 0.3037541 \quad (R^2 = 0.971, n = 20)$$

を得た。この結果より、 β は α の1次式に置き換える事が可能で、 α はイオン強度に応じて変化することが推測された。

3・2 イオン強度と係数 α の関係について

表2より、Davies-LSA法により求める係数 α の値は、解析に用いるデータセットのイオン強度が増加すると減少する様に見えるので、下記の5式について最小自乗法による計算を行い収束状況を検討した。

表2 イオン強度範囲による係数 α 、 β の変化

イオン強度範囲	n	α	β
$0.0 \leq I < 0.0025$	42	12.9370	0.9327
$0.0 \leq I < 0.0030$	57	9.2401	0.6638
$0.0 \leq I < 0.0035$	70	5.8876	0.5060
$0.0 \leq I < 0.004$	88	4.5199	0.4652
$0.0 \leq I < 0.0050$	110	3.1641	0.4145
$0.0 \leq I < 0.0075$	159	1.9407	0.3950
$0.0 \leq I < 0.01$	219	3.2482	0.4461
$0.0 \leq I < 0.02$	368	-0.2702	0.2995
$0.0 \leq I < 0.03$	483	0.4429	0.3304
$0.0 \leq I < 0.04$	556	-0.0938	0.3024
$0.0 \leq I < 0.05$	593	-0.0815	0.3029
$0.0 \leq I < 0.06$	635	0.2098	0.3208
$0.0 \leq I < 0.08$	652	0.0047	0.3067
$0.0 \leq I < 0.10$	658	-0.0687	0.3014
$0.0 \leq I < 0.3$	665	-0.1800	0.2906
$0.005 \leq I < 0.01$	109	4.5341	0.5522
$0.01 \leq I < 0.02$	149	-0.8147	0.2791
$0.02 \leq I < 0.03$	115	1.0406	0.3761
$0.03 \leq I < 0.05$	110	-0.0535	0.3059
$0.05 \leq I < 0.3$	72	-0.2412	0.2805

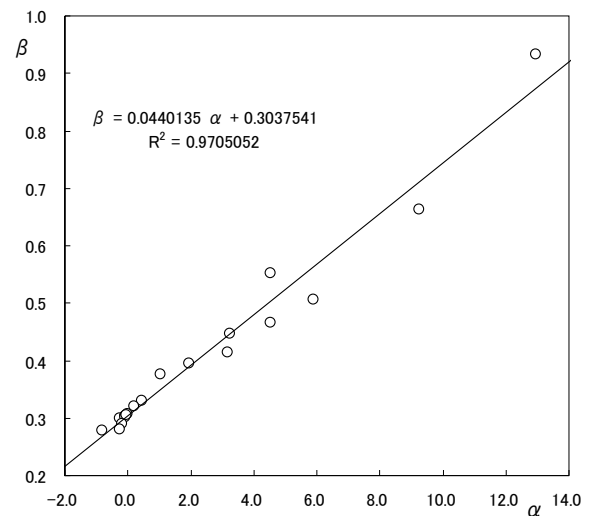


図1 α および β の散布図

- ① $\alpha = a/I + b$
- ② $\alpha = a \times I + b$
- ③ $\alpha = \exp(-a \times I) + b$
- ④ $\alpha = a \times \exp(-I) + c$
- ⑤ $\alpha = a \times \exp(-b \times I) + c$

その結果、①式57.69、②式57.61、③式57.59、④式57.58の標準誤差を得た。また、①～④式はいずれも数回の繰返計算で速やかに収束したが、⑤式については収束状況が良くなく、今回使用したデータセットでは、a、b、cの3変数を速やかに収束させるのに必要な情報が不足していると判断された。①～④式で得られた標準誤差にそれ程大きな差はないものの、③④式が①②式より若干良好な標準偏差を示しているため、⑤式の係数bを定数として最小自乗法の計算を実行し標準誤差の変化を検討したところ、係数bの値が7.5付近で標準誤差が最も小さくなる（図2）ことが分かった。なお、b=7.5における係数a、係数cの収束値は、a=0.3338、c=-0.2076であった。

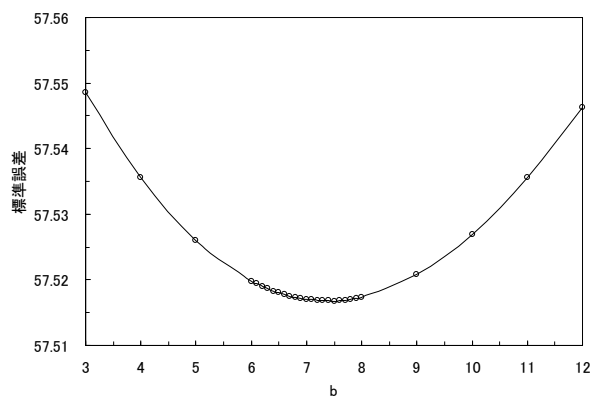


図2 係数bの値と標準誤差の関係

3・3 Davies改良法によるEC_{cal}とEC_{obs}の対応

Davies改良法より求めたEC_{cal}とEC_{obs}の散布図を図3に示す。EC_{cal}とEC_{obs}の決定係数は0.998（標準誤差=57.52）と良好であり、回帰直線の傾きも1.002と極めて1に近い結果を得た。

陸水モニタリング手引き書²⁾では、ECが30 μS/cm超の試料では、下式により求めたR²が±9%を超えた時、再分析や標準試料での確認、検量線の検討などの適切な対応が必要としている。そこで、Davies改良法により求めたEC_{cal}を用いてR₂による検定を試みた。

$$R_2 = 100 \times (EC_{cal} - EC_{obs}) / (EC_{cal} + EC_{obs})$$

その結果、図4の度数分布図に示す通り、2試料が-9%未満で2試料が9%を超えていた。

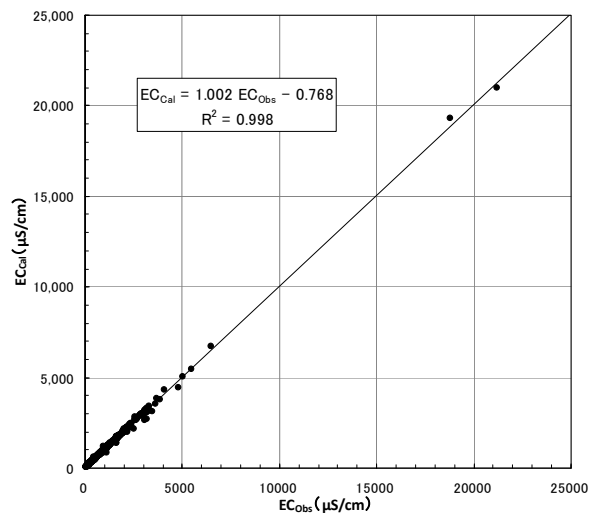


図3 Davies改良法による計算値と実測値の比較

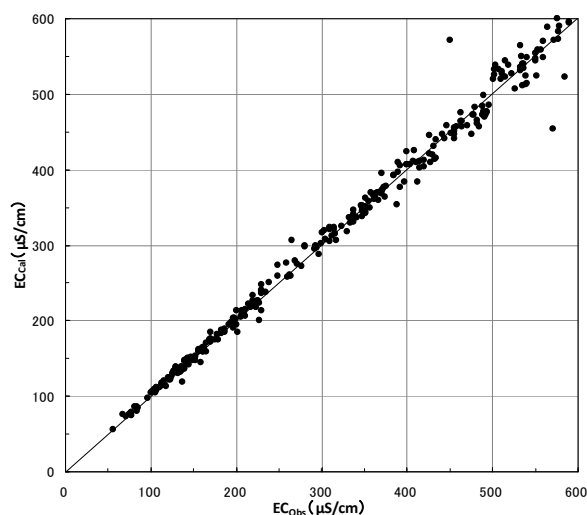


図3-1 ECが600 μS/cmまでの拡大図

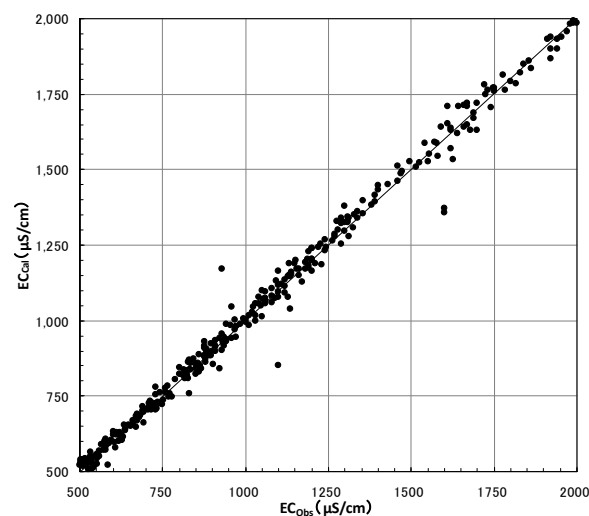


図3-2 EC範囲500～2000 μS/cmの拡大図

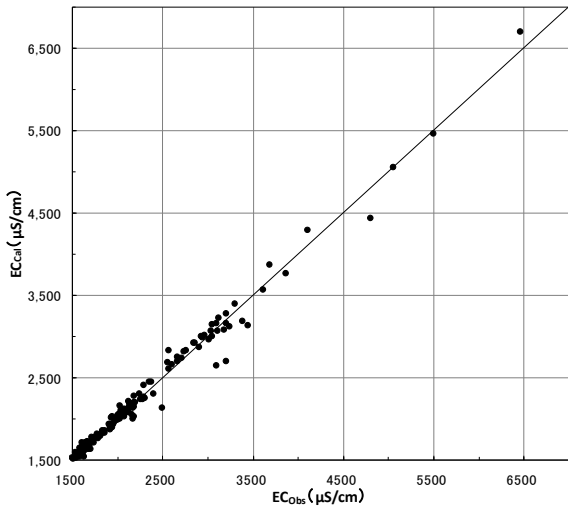


図3-3 EC範囲1500~7000μS/cmの拡大図

文献

- 1) 池浦太莊, 志水信弘: 最終処分場関連水の電気伝導度について, 全国環境研会誌, 37(2), 64-69, 2011.
- 2) (財)日本環境衛生センター 酸性雨研究センター, 環境省地球環境局: 陸水モニタリング手引き書 (初版), 67, 2005.

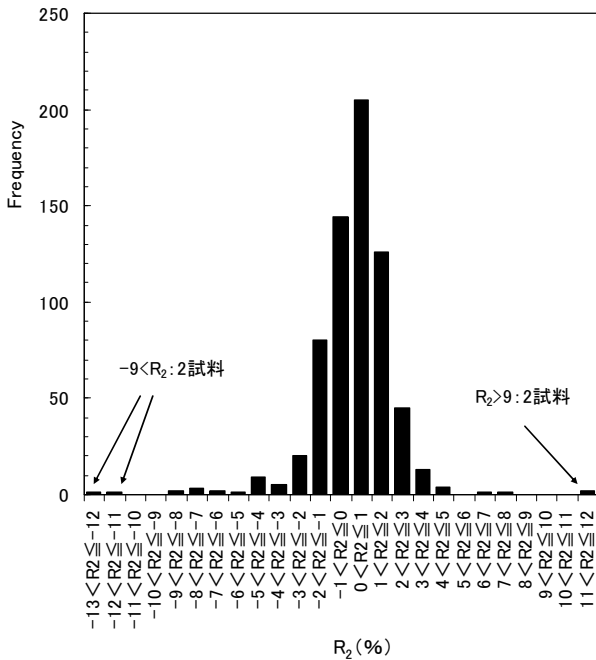


図4 R₂の度数分布図

4 まとめ

日常の分析で得られる主要イオン濃度から求めるEC計算値を、分析値の品質管理に使用できないか検討したところ、Davies式の係数を最適化したDavies改良法が、決定係数0.998 (n=665)、回帰直線の傾き1.002、標準誤差57.52と良好な結果を示し、最終処分場関連水の精度管理に利用可能であることが分かった。なお、Davies-LSA法の標準誤差は57.80であり、Davies改良法が若干ではあるが良好な結果を示した。

(英文要旨)

Electrical Conductivity of Water Related to Final Disposal Site (Coefficient Optimization of the Davies Equation)

Taso IKEURA, Nobuhiro SHIMIZU, and Mineki TOBA

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,

Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

To use the electrical conductivity calculated by the Davies equation to manage the accuracy of the results of ion composition analysis, optimization of the α and β coefficients was examined.

$$-\log f_i = \beta \times Z_i^2 \times I^{0.5} / (1 + I^{0.5}) - \alpha \times \beta \times Z_i^2 \times I \quad (I : \text{ionic strength, } Z_i : \text{charge number of ion species } i)$$

As a result, we obtained $\alpha = 0.3338 \times \exp(-7.5 \times I) - 0.2076$, and $\beta = 0.04401 \times \alpha + 0.3038$. In addition, the coefficient of determination was found to be 0.998 ($n = 665$, standard error = 57.5), and the slope of the regression line was 1.002. The calculated values corresponded well to the measured values of water-related final disposal sites, indicating that use of the calculated value of the electrical conductivity to manage the accuracy of the ionic composition is possible.

[Key words ; electrical conductivity, final disposal site, EC, ion]