

蒸発残留物について

国立衛生試験所 鈴木 伸 二

(昭和38年10月1日受理)

On the Evaporated Residues of Mineral Spring Waters

Shinji SUZUKI

(National Institute of Hygienic Sciences, Tokyo)

On the analysis of mineral waters, it is desirable to determine the weight of evaporated residues dried at 180°C. If the total millival values for cation and anion are almost equal, that is, coincides with each other within $\pm 2\%$ error, the evaporated residue will be calculated by the following equation:

$$Re_{180^\circ} = Rt - \text{CHCO}_3 \times 0.508 - \text{CH}_2\text{SiO}_3 \times 0.231$$

here Rt: total dissolved substances except gaseous components

But this calculation is not right for mineral waters in which pH values are below 2 or above 10.

1. 序 言

温泉分析(公定試験法)において蒸発残留物は、検水 0.1~1 l をとり白金皿または硬質ガラス製蒸発皿に注ぎ水浴上で蒸発乾固し、130°C において乾燥後秤量して求める¹⁾(旧法においては 180°C が採用されていた)。

蒸発残留物は温泉分析においても単なる参考として取扱われ、温泉法における含有成分の限界基準にも蒸発残留物の代りに各成分の総計値である溶存物質総量(ガス成分を除く)が採用されている。しかし数値としての取扱いは溶存物質総量よりも蒸発残留物の方が遥かに精度の高いものであることはいう迄もない。そこには誤差の介入する余地は極めて少ない。従来蒸発残留物が軽視されていることは、ほとんどその乾燥温度が無視され、一般の温泉分析表にはもちろん、温泉の比重と蒸発残留物との関係²⁾においてもその乾燥温度について言及されていないことからでもわかる。

温泉分析に際し、分析終了後、陽イオンと陰イオンのミリバール合計値にあまり差がない場合にはそのまま分析を終了したものとして済まされて来た。公定試験法においても、この両者の差が著しく大きい場合には実験に誤りがあるとして分析をやり直す旨指摘されているが、その誤差範囲については何んら数的に明示されていない。

現行分析法の蒸発残留物の乾燥温度は 130°C であり、特に酸性泉のごとく恒量を得がたい場合には 180°C で乾燥するように規定されている。しかし実際に (pH 2 以下の) 強酸性の場合には、180°C の乾燥温度で恒量を得ることが極めて困難なことが多い。乾燥温度は、有機物の揮散、結晶水の放出、加熱分解、酸化、ガスの発生などに関与するので蒸発残留物の値は温度によつて大きく変化する。約 180°C においては、結晶水の大半がなくなり、有機物も完全とは行かなくとも可なり揮散し、ケイ酸も不完全ながら脱水される³⁾。ある種の重炭酸塩は分解し

て炭酸塩となる。

表 1. 蒸発残留物乾燥温度

鉱泉分析法指針 ¹⁾	130° (180°)
飲料水試験法 ⁴⁾	105°
常水試験法(局方) ⁵⁾	105°
JIS 工業用水試験法 ⁶⁾	105°
米国水質試験法 ³⁾	103°~105°, 179°~181°
イタリア水質試験法 ⁷⁾	110°, 180°
カナダ水質試験法 ⁸⁾	105°, 550°

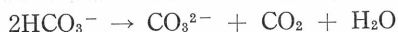
表 2. 塩類の温度による重量変化

	110°	130°	180°	110°~180° 減量 %
NaHCO ₃	0.1117 g	0.1117 g	0.1116 g	0
Na ₂ CO ₃	0.1125	0.1126	0.1122	0
Na ₂ S ₂ O ₃	0.2617	0.1702	0.1687	-35.5
Na ₂ HPO ₄	0.1800	0.1799	0.1799	0
Na ₂ S	0.1741	0.1866	0.1887	+ 8.4
KHCO ₃	0.2656	0.2432	0.2212	-20.1
KH ₂ PO ₄	0.2139	0.2132	0.2134	0
H ₃ BO ₃	0.1140	0.1057	0.0770	-32.5

乾燥は4時間以上行い、恒量を得るまで行う、恒量を得がたいものは5回の測定値の平均値をとつた。

温泉分析に際しこの乾燥温度によつて大きく影響を受けるものは、結合水、結晶水以外では主に HCO₃⁻ である (CaSO₄, CaCl₂, MgSO₄ などは 180°C においても若干の結晶水が残る)。

HCO₃⁻ の水溶液を加熱蒸発すればその一部は分解し、最終的には炭酸塩になるであろう。



すなわち 2 モルの HCO₃⁻ から 1 モルの CO₃²⁻ が残留する。しかしこの変化が実際の水溶液、特に温泉水のような極めて複雑多様な組成を有する溶液中においては、何度で定量的に分解が進行するかを知ることは極めて難しい。

しかし実際例についてその分析結果を検討する時、上記の分解が見かけ上 180°C 前後において定量的に進行することが見出される。すなわち、実際に 180°C における蒸発残留物を測定し、他方分析結果より 180°C 蒸発残留物相当量を計算すれば、両者は極めて近い値を示す。これは分析結果のコントロールに用いることができる。

2. 計算方法

温泉分析値のコントロールの方法としては次のような方法が考えられる。

- (1) 陽イオン、陰イオンの両ミリバール合計値の比較
- (2) 180°C 蒸発残留物と各成分分析値の総和との比較
- (3) 硫酸塩蒸発残留物と各成分分析値から求めた計算値との比較

- (4) 電気伝導度より計算した蒸発残留物と実測値との比較
- (5) イオン交換による比較検討
- (6) 浸透圧濃度による比較検討

(1) の場合、通例の温泉にあつてはほとんど一致することが普通であるが、その誤差の許容範囲については明示されておらず、それぞれの分析者の判断に依つてゐるのが現状である。しかし、強酸性または強アルカリ性の場合には、現在の陰イオン並びに弱電解質の配分計算においては極めて大きな影響を受ける。例えば pH が 1 と 2 とでは H^+ の濃度変化は極めてその影響が大であり、等比級数的に変化するので現地における pH の測定は重要なファクターとなる。

現在の pH による H^+ (または OH^-) の計算並びに各種弱電解質の配分方式では、水溶液が強酸性 (pH 2 以下) の場合には、一般的に

$$\sum \text{Cation millival} \geq \sum \text{Anion millival}$$

また強アルカリ性 (pH 10 以上) の場合には

$$\sum \text{Cation millival} \leq \sum \text{Anion millival}$$

となる傾向にある。特に強アルカリ性の場合には現在の配分方式では無理な場合がある。例えば“例 1”の温泉について——現在の温泉法では温泉にならない——旧法 (1952) による配分方式を新法 (1957) に計算し直したものである。現在の計算方法では陽イオンと陰イオンのミリバール合計値にかなりの開きが出る。このように pH の影響を大きく受けるのは酸性側よりむしろアルカリ性側に多く、今後の研究に待たねばならない。

一般に、全陽イオンミリバール数と全陰イオンミリバール数との差は次のような範囲内に入るとされている⁹⁾。

$$\sum \text{Anion millival} - \sum \text{Cation millival} \leq \pm (0.1065 + 0.0155 \sum \text{Anion millival})$$

(2) の方法は 180°C 蒸発残留物を理論的に計算するもので実際例から極めて理論値に近い値が得られる。すなわち分析結果より次のようにして蒸発残留物 (180°C 相当) を計算することが出来る。

- i) HCO_3^- に 0.492 を乗じてそれを CO_3^{2-} として加算する。 ($CO_3^{2-}/2HCO_3^- = 0.492$)
- ii) ケイ酸は無水ケイ酸 SiO_2 として計算する。
- iii) ガス成分は除外する。
- iv) ホウ酸およびアンモニウムイオンは原則としてそのままにする。
- v) H^+ がある場合には F^- または Cl^- と結合させて HF または HCl として除外する。
- vi) 硫黄化合物は便宜上そのままにて計算する。

厳密には亜ヒ酸、リン酸などの変動も考えられるが、通例の場合無視し得る程度である。これらのことから簡便に次の関係式が成立つ。

$$Ré_{180} = Ré_t - C_{HCO_3} \times 0.508 - C_{H_2SiO_3} \times 0.231$$

$$Ré_{180} \leq Ré_{130}$$

$$Ré_{180} = 180^\circ\text{C における蒸発残留物 (実測値)}$$

$$Ré_{130} = 130^\circ\text{C における蒸発残留物 (実測値)}$$

$$Ré_t = \text{溶存物質総量 (ガス成分を除く)}$$

強酸性泉、強アルカリ性泉の場合には上記二方法では不十分なことが多く、(3) の硫酸塩蒸

蒸発残留物によるコントロールの方法を用いることが出来る。すなわち蒸発残留物を硫酸々性として、二、三回硫酸添加をくり返し一定温度(350°C)にて過剰の硫酸を除去し更に恒量として秤量する。この実測値と陽イオンの硫酸塩計算値とを比較する。しかしこの方法は終局的には陽イオンの分析値のコントロールに外ならない。全然陰イオンに関与しない欠点がある。

(4) の電気伝導度より蒸発残留物の量を推定することが出来るが^{10,11)}、必ずしも直線関係とは限らない。単純な水質にあつては 0.8% 土の誤差範囲内で適用し得るが¹²⁾、pH の広範囲にわたる温泉水の場合には未だ検討不十分である。

通例の温泉水にあつては次の関係式が成り立つ。

$$\frac{180^{\circ}\text{C 蒸発残留物 (g/l)}}{\text{比電気伝導度 (18^{\circ}\text{C},) \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}}} = 720\sim 730$$

(5) のイオン交換による方法は、陽イオン交換樹脂により温泉水中の陽イオンを H^+ と交換し、滴定により強酸性陰イオン量を測定する方法⁹⁾ である。

(6) の浸透圧濃度による方法は分析値より総ミリモル値を計算し、その値と氷点降下度よりの計算値とを比較するもので、氷点降下度より浸透圧濃度は次のようにして計算される。

$$\frac{\text{氷点降下度}}{0.00184} = \text{浸透圧濃度 (m}\cdot\text{mol/l)}$$

この場合検水濃度が 1~2 g/l 以下の場合には 1~2% 前後の誤差範囲内で一致する。

理想的には常時これらの方法を用いて分析値をチェックすることが望ましい。

そのためにも、少なくとも検出率 50% 以上の元素を常にその分析対象とする必要がある。現在の中分析法の項目にも加えるべしと考える。特に Li^+ 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ra については温泉法にその限界濃度が明示されているにも拘らず分析が行われていないことは極めて不合理である。

3. 計 算 例

蒸発残留物と分析値との関係について前記 180°C 蒸発残留物を測定することにより極めて興味ある結果が得られた。

それぞれの代表的な分析値についてその比較検討を行った。その結果、弱酸性~弱アルカリ性領域の温泉水の場合にはほとんどの場合(99%以上)、±2%以下の誤差範囲内で充分比較、コントロール出来ることがわかった。次に例をあげる。この分析は国立衛生試験所温泉試験室において行われた。

例 1. 福井県若狭鉱泉 (1959年6月24日採取)

泉 温 13.0°C
pH 11.10
Ré₁₃₀ 182.8 mg/kg

(i) 旧法による計算配分

Cation	mg/kg	millival	Anion	mg/kg	millival
K ⁺	2.029	0.052	Cl ⁻	8.476	0.239
Na ⁺	14.95	0.650	SO ₄ ⁻⁻	13.88	0.289
Ca ⁺⁺	47.41	2.366	HCO ₃ ⁻	77.98	1.278

Mg ⁺⁺	2.597	0.214	CO ₃ ⁻⁻	52.65	1.754
Al ⁺⁺⁺	3.434	0.382	HSiO ₃ ⁻	0.539	8.007
計	70.420	3.664	OH ⁻	1.650	0.097
			計	155.175	3.664
			H ₂ SiO ₂	21.71	0.278
			総計	247.305	

(ii) 新法による計算配分

Cation	mg/kg	millival	Anion	mg/kg	millival
K ⁺	2.029	0.052	Cl ⁻	8.476	0.239
Na ⁺	14.95	0.650	SO ₄ ⁻⁻	13.88	0.289
Ca ⁺⁺	47.41	2.366	HCO ₃ ⁻	17.15	0.281
Mg ⁺⁺	2.597	0.214	CO ₃ ⁻⁻	112.3	3.746
Al ⁺⁺⁺	3.434	0.382	HSiO ₃ ⁻	17.03	0.221
計	70.420	3.664	SiO ₃ ⁻⁻	4.199	0.110
			OH ⁻	22.11	1.300
			計	195.245	6.186
			H ₂ SiO ₃	0.6871	0.009
			総計	266.3521	

例 2. 福島県裏磐梯温泉 (磐惣 2 号源泉) (1962 年 5 月 20 日採取)

泉温 57.2°C
 pH 8.40
 Ré₁₃₀ 2071.5 mg/kg
 Ré₁₈₀ 2059.0 mg/kg

Cation	mg/kg	millival	Anion	mg/kg	millival
K ⁺	38.60	0.9873	Cl ⁻	1071.	30.21
Na ⁺	709.8	30.86	SO ₅ ⁻⁻	5.794	0.1206
Ca ⁺⁺	26.06	1.300	S ₂ O ₄ ⁻⁻	1.177	0.0210
Mg ⁺⁺	1.849	0.1521	HCO ₃ ⁻	200.5	3.286
Fe ⁺⁺	0.009	0.0003	CO ₃ ⁻⁻	2.957	0.0986
Al ⁻⁻⁻	6.941	0.7721	HSiO ₃ ⁻	3.353	0.0435
計	783.3	34.07	OH ⁻	0.043	0.0025
			計	1284.8	33.78
			H ₂ SiO ₃	67.95	0.8703
			合計	2136.	
			CO ₂	1.928	0.0438
			総計	2138.	

a) Cation millival—Anion millival = 0.29 (-0.85%)

b) \sum cation = 783.2

\sum anion—C_{1CO₃} × 0.508 = 1181.7

SiO₃ = 52.25

計 = 2017.2 mg/kg

Ré₁₈₀ = 2059.0 mg/kg

d = 41.8 (-2.0%)

例 3. 東京都八丈温泉 (藍ヶ江1号泉) (1962年6月7日採取)

泉温 49.8°C
 pH 6.10
 Ré₁₃₀ 2275. mg/kg
 Ré₁₈₀ 1999. mg/kg

Cation	mg/kg	millival	Anion	mg/kg	millival
H ⁺	0.000 ₈	0.000 ₈	Cl ⁻	875.8	24.70
K ⁺	58.22	1.489	SO ₄ ⁻⁻	53.44	1.113
Na ⁺	463.7	20.16	HCO ₃ ⁻	439.3	7.200
Ca ⁺⁺	158.5	7.909	CO ₃ ⁻⁻	0.032	0.0005
Mg ⁺⁺	12.99	1.068	HSiO ₃ ⁻	0.053	0.0007
Fe ⁺⁺	1.94	0.0695	計	1368.6	33.01
Mn ⁺⁺	0.928	0.338	H ₂ SiO ₃	215.9	2.765
Al ⁺⁺⁺	22.93	2.551	合 計	2303.7	
計	719.2	33.58	CO ₂	844.9	19.20
			総 計	3148.6	

- a) Cation millival—Anion millival = 0.57 (-1.7%)
 b) Σ cation = 719.2
 Σ anion—CHCO₃ × 0.508 = 1145.5
 SiO₂ = 166.
 計 = 2030.7 mg/kg
 Ré₁₈₀ = 1999. mg/kg
 d = 31.7 (+1.6%)

例 4. 群馬県磯部温泉 (のみ湯混合泉) (1958年11月12日採取)

泉温 19.1°C
 pH 7.22
 Ré₁₃₀ 28824 mg/kg
 Ré₁₈₀ 27695 mg/kg

Cation	mg/kg	millival	Anion	mg/kg	millival
K ⁺	1243.	31.79	Cl ⁻	12861.	362.5
Na ⁺	9996.	434.7	Br ⁻	0.275	0.0034
NH ₄ ⁺	32.92	1.825	I ⁻	1.091	0.0086
Ca ⁺⁺	127.0	6.336	SO ₄ ⁻⁻	18.69	0.3891
Mg ⁺⁺	53.36	4.388	HCO ₃ ⁻	6596.	108.1
Fe ⁺⁺	4.172	0.1494	CO ₃ ⁻⁻	3.895	0.1298
Mn ⁺⁺	0.085	0.0031	HSiO ₃ ⁻	0.054	0.0007
Al ⁺⁺⁺	2.366	0.2632	BO ₂ ⁻	2.271	0.0764
合 計	11459.	479.5	計	19484.	471.4
			H ₂ SiO ₃	29.22	0.3742
			HBO ₂	557.9	12.73
			合 計	31530.	
			CO ₂	1587.	36.05
			総 計	33117.	

a) Cation millival—Anion millival	=	8.1 (-1.7%)
b) Σ cation	=	11459.
Σ anion— $C_{HCO_3} \times 0.508$	=	15133.
$SiO_2 + H_2O$	=	580.39
計	=	27172.4 mg/kg
Re_{180}	=	27695. mg/kg
d	=	522.6 (-1.9%)

例 5. 秋田県玉川温泉 (大噴) (1955 年 8 月 14 日採取)

泉 温 97.8°C

pH 1.15

Re_{180} 2636.5 mg/kg

Cation	mg/kg	millival	Anion	mg/kg	millival
H ⁺	71.62	71.50	Cl ⁻	2559.	72.171
K ⁺	54.87	1.403	F ⁻	65.49	3.447
Na ⁺	157.4	6.844	HSO ₄ ⁻	835.5	8.607
NH ₄ ⁺	0.169	0.009	SO ₄ ⁻⁻	284.6	5.926
Ca ⁺⁺	138.8	6.926	HS ₂ O ₃ ⁻	5.883	0.052
Mg ⁺⁺	44.24	2.638	S ₂ O ₃ ⁻⁻	1.716	0.031
Fe ⁻⁻	64.17	2.298	H ₂ PO ₄ ⁻	0.252	0.003
Mn ⁺⁺	2.722	0.099	計	3752.4	90.237
Al ⁺⁺⁺	26.11	2.904	HBO ₂	87.68	2.001
Pb ⁺⁺	0.407	0.039	H ₂ SiO ₃	358.0	4.585
計	560.5	95.660	H ₂ SO ₄	123.0	1.305
			H ₃ PO ₄	0.843	0.009
			HAsO ₂	1.634	0.015
			合 計	4884.1	
			H ₂ S	1.608	0.047
			総 計	4885.7	

a) Cation millival—Anion millival	=	5.423 (-5.7%)
b) Σ cation	=	71.62
Σ anion	=	3.447 × 19 - (71.5 - 3.447) × 35.457 = 1274.0
HBO ₂ + SiO ₂ + H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄ + HAsO ₂	=	488.5
計	=	2251.4
Re_{180}	=	2636.5 mg/kg
d	=	385.1 (-14.6%)

配分計算に用いる pH は原則として現地における測定値を用いなければならないが、例 5 のように pH 値が僅か 0.05 の差で H⁺ のミリバール値が 8.5 も変わるので、実験室における測定値 pH 1.20 を用いて計算すると次のようになる。

Cation	mg/kg	millival	Anion	mg/kg	millival
H ⁺	63.50	63.00	Cl ⁻	2559.	72.171
K ⁺	54.87	1.403	F ⁻	65.49	3.447
Na ⁺	157.4	6.844	HSO ₄ ⁻	693.5	7.144
Ca ⁺⁺	138.8	6.926	SO ₄ ⁻⁻	326.6	6.800

Cation	mg/kg	millival	Anion	mg/kg	millival
Mg ⁺⁺	44.24	3.638	HS ₂ O ₃ ⁻	6.562	0.058
NH ₄ ⁺	0.169	0.009	S ₂ O ₃ ⁻⁻	1.038	0.018
Fe ⁺⁺	64.17	2.298	H ₂ PO ₄ ⁻	0.194	0.002
Mn ⁺⁺	2.722	0.099	計	3652.384	89.640
Al ⁺⁺⁺	26.11	2.904	HBO ₂	87.68	2.001
Pb ⁺⁺	0.407	0.039	H ₂ SiO ₃	358.0	4.585
計	552.388	87.16	H ₂ SO ₄	110.5	1.127
			H ₃ PO ₄	0.882	0.009
			HAsO ₂	1.634	0.015
			合計	4763.5	
			H ₂ S	1.608	0.047
			総計	4765.1	

$$\text{Cation millival} - \text{Anion millival} = -2.48 \quad (+2.8\%)$$

このような強酸性の場合には極めて僅かの pH 値の変化により両イオンのミリバール合計値が大きく変わるのでコントロールの方法としてはあまり好ましくない。このような例では必ず実測値が計算された蒸発残留物量と比べてかなりのパーセントが余計となる。その原因は主として結合水に起因する。

4. 結 語

精密分析としての温泉分析において、蒸発残留物の占める意義は重要であり、180°C における蒸発残留物を以つて通常の場合、分析値のコントロールに利用出来る。蒸発残留物の実測値と計算値との差は、ミリバール間の差の場合と同様に、通常 ±2% 以下の誤差範囲内にもつて行くことが可能である。然し強酸性泉（または強アルカリ性泉）の場合にはなお検討を要する問題があり、特にアルカリ性側においては、OH⁻、CO₃⁻、CO₃²⁻、CO₂ の配分、弱電解質の配分といずれも陰イオンのミリバール値に pH が影響を与える。

通常、蒸発残留物と分析値との間には次のような関係がある。

$$Re_{180} \doteq [\text{ガス成分を除く溶存物質総量}] - C_{\text{HCO}_3} \times 0.508 - C_{\text{H}_2\text{SiO}_3} \times 0.231$$

文 献

- 1) 厚生省編纂：“鉱泉分析法指針” p. 53 協同医書 (1957)
- 2) 島 誠：温泉科学, 6, 9 (1957)
- 3) “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” p. 211. Amer. Public Health Assoc. (1960)
- 4) 日本薬学会：“衛生試験法註解 1956~7” p. 394 金原出版
- 5) 日本公定書協会：“第7改正日本薬局方第1部解説書 c-799” 広川書店 (1961)
- 6) JIS 工業用水試験法 (JIS K 0101) p. 19) 日本規格協会 (1960)
- 7) M. Talenti: “Trattato di Idrologia Chimica,” Roma (1947)
- 8) J. F. J. Thomas: I. M. Report No. 488, Canada Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa (1957)
- 9) A. E. Greenberg, R. Navone: J. A. W. W. A., 50, 1365 (1958)
- 10) J. R. Rossum: Anal. Chem., 21, 631 (1949)
- 11) S. M. Myakushima, V. P. Perfilova: Tr. Saratovsk. Avtomob. Dor. Inst. 2, 117 (1960), C. A., 56, 11372 (1962)
- 12) M. P. Beisova: Hidrokhim. Materialy 28, 209 (1959), C. A., 55, 7713 (1961)