

原 著

温泉水中のストロンチウムの定量に 関する研究

千葉大学理学部化学教室

中 川 良 三

(昭和54年10月24日受理)

Study on the Determination of Strontium in Spring Hot Waters

Ryozo Nakagawa

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University

Abstract

The reliability for determination of strontium in hot spring waters was studied by using various analytical methods such as atomic absorption spectrometry and flame spectrophotometry, with acetylene-air flame and hydrogen-oxygen flame.

The atomic absorption spectrometry by using direct atomizing procedure or lanthanide addition procedure was interfered with measurement of strontium by silicate, aluminium, titanium, vanadium, calcium, magnesium and other elements coexisting. Therefore, it was impossible to apply to the analysis of hot spring waters.

The most suitable procedure is as follows: After strontium in hot spring waters was separated as an oxalate from coexisting elements, the oxalate was dissolved in the mixed solution of hydrochloric acid and alcohol. The sample solution thus prepared was sprayed into the acetylene-air flame of flame spectrophotometer. By this procedure, strontium in hot spring waters could be determined with a recovery of 95-100% for a range of 0.1-1 ppm level.

1. 緒 言

温泉水中のストロンチウム含有量は微量であり、しかも煩雑な分離操作を必要とするため、同じアルカリ土類元素のカルシウム、マグネシウムにくらべてデータに乏しい。

ストロンチウムの測定は従来主に水素—酸素炎による炎光法が用いられていたが、近年、原子吸光分析法が使用されるようになり、目的元素に対してマトリックスの影響が少ないということから、温泉水中のストロンチウムも、分離操作を省き、試料を直接噴霧して測定されている傾向がある。また、前処理として、共存成分との分離法は、厚生省編の衛生検査法指針¹⁾によるとシュウ酸塩分離法が用いられているが、実試料については、炭酸塩分離法が用いられる例^{2), 3)}が多い。しかし、これらの測定条件を詳しく比較検討した報告はない。

本報では、炎光法と原子吸光法との関係、沈殿分離法の沈殿剤の選択、沈殿分離法と直接噴霧

法による測定値の差異などについて詳細に検討した。

2. 装置及び試薬

2.1 装置

炎光および原子吸光分析装置は燃料ガスが水素—酸素炎の場合は全噴霧バーナーを備えた島津製 MAF-1 型マルチチャンネル原子吸光フレーム光度計を、アセチレン—空気炎の場合は10cm予混合形ラミナーバーナーを備えた第二精工舎製 SAS-721 型原子吸光/フレーム分光光度計を用いた。原子吸光用光源は Westinghouse 社製の Ba-Ca-Sr 複合元素中空陰極ランプを用いた。

2.2 試薬

試薬類はすべて市販特級品を使用した。
カルシウム塩試薬には一般にカルシウムの1/1000程度のストロンチウムが含まれる。実験には予めストロンチウム含量を求めた炭酸カルシウムを使用した。

3. 実験

3.1 測定条件

ストロンチウムの測定について、各装置の最適測定条件を種々検討した。その結果を表1に示した。なお、炎光法および原子吸光法とも燃料ガスは同じ流量、圧で行った。以下の実験はすべてこの測定条件で行った。

表 1 測定条件

1. 島津製MAF-1型装置	
光源	: Westinghouse Ba-Ca-Sr 複合元素中空陰極ランプ
ランプ電流値	: 8mA (以上原子吸光法の場合使用)
測定波長	: 460.7nm
バーナー	: 全噴霧バーナー
水素圧	: 0.16Kg/cm ² (一次圧2.0 Kg/cm ²)
酸素圧	: 0.80Kg/cm ² (一次圧2.0 Kg/cm ²)
バーナーの先端から光軸の中心までの間隔	: 34mm
2. 第二精工舎製SAS-721型装置	
光源	: Westinghouse Ba-Ca-Sr 複合元素中空陰極ランプ
ランプ電流値	: 8mA (以上原子吸光法の場合使用)
測定波長	: 460.7nm
バーナー	: 10cm予混合型ラミナーフローバーナー
アセチレン流量, 圧	: 2.2 l/min, 0.8 Kg/cm ²
空気流量, 圧	: 13 l/min, 2 Kg/cm ²
バーナーの先端から光軸の中心までの間隔	: 11mm

3.2 炎光法と原子吸光法との比較

3.2.1 燃焼ガスについて：ストロンチウムの標準溶液を用いて、水素—酸素炎，アセチレン—空気炎による炎光法ならびに原子吸光法の感度，再現性，安定性などについて検討した。

その結果，炎光法の場合は水素—酸素炎およびアセチレン—空気炎とも定量限界が $0.01\mu\text{g}/\text{ml}$ であったが，水素—酸素炎は再現性ならびに炎の安定性がアセチレン—空気炎よりも劣る。この原因は，予混合形ラミナーバーナーは水冷式であるが，全噴霧バーナーは非水冷式であるため，熱的平衡が保たれず，時間経過と共にバーナーの温度が上り，噴霧状態が変化するためである。

原子吸光法の場合は水素—酸素炎では十分な感度が得られず測定不可能であった。アセチレン—空気炎は炎光法の場合と同様に定量限界は $0.01\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。ストロンチウム 2ppm 溶液の5回くりかえし精度の標準偏差率は炎光法の 1.28% に対して 1.46% とほぼ同じであった。しかし，原子吸光法はホローカソードランプを使用しているため，コンプレッサーの断続的負加あるいは隣接する部屋での機器の電力使用によって，ランプの作動電流がふらつき，しばしば安定性を欠くことがあるので注意が必要である。

3.2.2 干渉について：共存成分の干渉は炎光法と原子吸光法ならびに水素—酸素炎とアセチレン—空気炎との間では，程度に差はあるが，すべて同じ傾向を示した。即ち， $0.1\sim 2\text{ppm}$ のストロンチウムが含まれる試水中にバナジウム，チタン，ケイ素がストロンチウムと同量以上，あるいはアルミニウム，鉄，モリブデン，リチウム，クロム，リン酸が 10 倍以上共存すると負に干渉した。カルシウムは水素—酸素炎の場合 100ppm の共存でも正に干渉するが，アセチレン—空気炎の場合は 1000ppm 以下の共存ならば干渉しない。マグネシウムは 1000ppm ，バリウムは 20ppm 以上共存すると正に干渉するが，実際の試料ではほとんど問題とならない。なお，原子吸光法の場合，塩化ナトリウムや塩化カリウムなどの塩類が%オーダー以上共存すると正に干渉した。また，塩酸ならびに硝酸濃度が 0.2N 以上の溶液では負に干渉した。

3.3 分離法の検討

本邦温泉水中の主な成分の平均量⁴⁾を含む人工試水を作り，これにストロンチウムを $0.1\sim 1.0\text{mg}/\text{l}$ の範囲で添加し，シュウ酸塩分離法ならびに炭酸塩分離法を用いて，ストロンチウムの回収率を求めた。即ち，シュウ酸塩法¹⁾は試水中のストロンチウムを，カルシウムイオンと共に，シ

表2 沈殿分離法によるストロンチウムの回収率(%)

ストロンチウムの 含有量 mg/l	回 収 率	
	シュウ酸塩分離法	炭酸塩分離法
0.1	99.8, 100.2, 100.4,	88.0, 87.5,
0.2	99.8	89.0
0.3	98.5	94.0
0.4	97.6	94.0
0.5	98.6, 97.6, 97.8,	92.8, 94.0,
0.6	97.3	96.0
0.7	97.0	97.0
0.8	96.0	97.0
0.9	96.0	99.0
1.0	95.8, 95.5, 95.0,	99.8, 99.5,

シュウ酸塩として、分離沈殿させ、この沈殿を灼熱して酸化物とし、これを塩酸—アルコール混液に溶かし、カルシウムを含むストロンチウム標準溶液を用いて、分析を行なう。炭酸塩法³⁾は試水を塩酸酸性下で蒸発乾固し、不溶性ケイ酸をろ別し、ろ液をアンモニア水で中和して鉄、アルミニウムを水酸化物として沈殿せしめ、これをろ別したあと、炭酸アンモニウムを加えて、ストロンチウムを炭酸カルシウムと共沈させ、ろ別する。この沈殿を塩酸に溶解したあとアルコールを加えて分析試料とする。

検討の結果、回収率は表2に示したようにシュウ酸塩法ではストロンチウム含量が0.5mg/l以下の場合98~100%であり、0.6mg/l~1.0mg/lの場合95~97%であった。炭酸塩法ではストロンチウム含量が0.5mg/l以下の場合88~94%であり、0.6mg/l~1.0mg/lの場合96~100%であった。したがって、ストロンチウム含有量が微量の場合はシュウ酸塩法が、また比較的多く含まれる場合は炭酸塩法が適当であった。

3.4 温泉水中のストロンチウムの定量

東北地方の温泉水について次の三通りの方法でストロンチウムを定量した。1)ストロンチウムをシュウ酸塩法で温泉水から分離したのち、アセチレン—空気フレームによる炎光法で分析した。2)採水した温泉水をそのまま噴霧する直接原子吸光法で分析した。3)温泉水および標準溶液に塩化ランタンをランタンとして5000ppm添加し、そのまま噴霧する干渉抑制剤添加原子吸光法で分析した。

結果を表3に示した。直接原子吸光法はシュウ酸塩分離法にくらべて総じて低値を示した。これは共存するケイ酸、アルミニウムなどが極端に干渉するためである。ランタンを干渉抑制剤として添加する原子吸光法では、シュウ酸塩分離法にくらべて、ほぼ同一の分析値を示す温泉水もあるが、一般に高値を示した。シュウ酸塩分離法の分析値が1mg/l以上の温泉水では、最高約40%の高値を示し、また1mg/l以下の温泉水ではさらに差は大きく、0.5mg/l以下では最高4.5倍量の分析値を示すものもあった。

アルカリ土類金属の干渉抑制剤として一般に使用されるランタンは⁵⁾、温泉水中のカルシウムの原子吸光分析⁶⁾では非常に有効である。しかし、温泉水のように多種多様の成分が幅広い濃度範囲に共存する試料では、ランタンはケイ酸、アルミニウム、チタン、バナジウムなどの干渉を一緒に抑制する作用があるほか、ストロンチウムより多量に共存するカルシウムやマグネシウムの吸光をも増感させる作用があるため、ストロンチウムの共鳴線に干渉し、一般に高い値として分析された。

4. 結 言

温泉水のように多種多様の成分が、幅広い濃度範囲に共存する試水中のストロンチウムの分析は、河川水などと同様に扱うことはできない。特に原子吸光法は、目的元素に対してマトリックスの影響が少ないことから、金属元素分析に用いられるが、ストロンチウムは微量のケイ酸、アルミニウム、チタン、バナジウムなどの干渉を極端に受けるので、直接噴霧原子吸光法は適用できない。また、ランタンは分析の対象になることが少ないので、アルカリ土類金属の干渉抑制剤として使用されるが、共存するカルシウムやマグネシウムの吸光を増感させるので、ストロンチウムの分析では正の干渉となってあらわれるため、ランタン添加法は適当ではない。したがって、温泉水中のストロンチウムの分析には、シュウ酸塩法で共存成分から分離したのち、アセチレン—空気炎を用いた炎光分析法が最も適当であった。

本研究は1977年7月第30回温泉科学会で発表した。

表3 温泉水中のストロンチウムの測定

試料 番号	試 料 名	Sr mg/l			Ca	SiO ₂
		1)シュウ酸 塩 分 離 法	2)直接噴霧 原子吸光法	3)ランタン添 加原子吸光法	mg/l	mg/l
1	青森県下風呂温泉1	1.55	0.82	1.80	231	96
2	下風呂温泉2	1.48	0.68	1.70	215	94
3	恐山温泉修羅王地獄	4.25	1.95	5.78	522	94
4	恐山温泉男風呂	0.29	0.00	0.79	37	150
5	恐山温泉和尚風呂1	0.69	0.15	1.09	117	186
6	恐山温泉和尚風呂2	0.90	0.18	0.85	112	178
7	酸ヶ湯温泉鹿ノ湯	0.25	0.00	0.28	165	156
8	酸ヶ湯温泉冷ノ湯	0.20	0.01	0.24	177	156
9	酸ヶ湯温泉四分六ノ湯	0.38	0.00	0.47	277	180
10	猿倉温泉	0.27	0.11	0.28	50	60
11	谷地温泉	0.20	0.13	0.17	112	26
12	蔦 温泉	0.50	0.06	0.46	58	118
13	岳 温泉自然湧水	0.45	0.06	0.58	240	100
14	岳 温泉1号泉	0.47	0.13	0.61	426	132
15	湯段温泉1	1.04	0.75	1.43	292	142
16	湯段温泉2	1.10	0.75	1.27	302	140
17	百沢温泉	0.98	0.34	1.12	149	132
18	碓ヶ関温泉	0.60	0.30	0.86	55	70
19	湯ノ沢温泉	8.60	8.07	8.65	481	82
20	相乗温泉	10.00	9.37	10.18	562	64
21	矢立温泉	17.60	13.80	19.70	868	68
22	日景温泉	8.60	6.22	8.20	595	100
23	玉川温泉大噴	0.22	0.00	0.64	161	270
24	玉川温泉小噴	0.36	0.00	0.64	169	302
25	玉川温泉ヒ素川	0.18	0.04	0.76	153	288
26	玉川温泉湯川床	0.17	0.04	0.66	149	292
27	蒸ノ湯温泉白熊ノ湯	0.04	0.00	0.18	7	44
28	蒸1湯温泉旅館源泉	0.06	0.03	0.13	24	246
29	トロコ温泉	0.13	0.00	0.17	16	100
30	湯本温泉	0.78	0.37	1.16	71	108
31	湯川温泉	0.13	0.07	0.22	38	106
32	夏油温泉亀ノ湯	2.78	1.54	3.82	426	140
33	夏油温泉露天風呂	3.48	3.35	4.63	479	80

文 献

- 1) 厚生省編：“衛生検査法指針VI 鉱泉分析法指針”，(1952) (協同医書出版)。
- 2) 太奏康光，那須義和，瀬尾淑子：日化，81，413(1960)。
- 3) 野口喜三雄，荒木匡，野村繚一：温泉科学，19，61(1968)。
- 4) 岩崎岩次：“火山化学”(1952)P. 27，(講談社)。
- 5) 下村滋，保田和雄，長谷川敬彦，須見泰子訳，W. Slavin：“原子吸光分析”(1970) P. 63(広川書店)
- 6) 中川良三，南部美樹，大八木義彦：日化会誌，1972，60(1972)。

Variation of the Chemical Composition of Water
Emitted from the Kibedani Geyser During its Eruption

KASHO AIKAWA* and KIMIO NOGUCHI**
* Department of Chemistry, Toho University
** Professor Emeritus of Tokyo Metropolitan University

Abstract

In Kibedani there is a bored well, 10 cm in diameter and 80 m in depth, from which mineral water showing 31°C in temperature were emitted as high as 1.5 m periodically by natural gas composed mainly of carbon dioxide. The composition of gas is: CO₂ 97.6, H₂ 0.6, N₂ and others 2.4 in vol. %.

An iron pipe with many holes in its entire surface was inserted into the well for collecting water. The duration of eruption is about 4 minutes and the time between eruptions is about 15 minutes.

During an eruption the water emitted from the orifice was collected in 12 or 13 polyethylene bottles at different time intervals and analyzed for Cl⁻, boric acid, Ca and evaporated residues.

The contents of chloride, boric acid, calcium and evaporated residues in water were found to be low at the beginning of the eruption and increased distinctly at 0.28 minutes after the eruption started, and then decreased gradually with time.

It can be explained as follows: At the beginning and ending stages of the eruption of the Kibedani Geyser the water rich in shallow ground water was emitted from the orifice of the geyser.

要 旨

間欠泉は通常蒸気圧で沸騰する程度に加熱される。この泉の間欠泉の化学組成は変化が少なく、天然ガスは主に二酸化炭素からなり、その組成はCO₂ 97.6%、H₂ 0.6%、N₂ および他 2.4% (体積%) である。この泉の間欠泉は、鉄製の管を井戸に挿入して、定期的に噴出する。噴出の持続時間は約4分であり、噴出の間隔は約15分である。噴出の際、井戸の開口部から水が噴出する。この水を12または13個のポリエチレン製のビンに異なる時間間隔で採取し、Cl⁻、ホウ酸、Ca、および蒸留残渣を分析した。

噴出の開始時、水中の塩化物、ホウ酸、Ca、および蒸留残渣の含量は低く、噴出が始まって0.28分後、顕著に増加し、その後徐々に減少した。これは、噴出の開始と終了の段階で、浅層地下水が豊富な水が噴出の開口部から噴出するからであると説明できる。