

総説

原子吸光分析と温泉分析

生活学園短期大学教授 佐藤 彰
前岩手県衛生研究所・化学部長Atomic Absorption Spectrometry
and Hot Spring Analysis

Akira SATO

SEIKATSU GAKUEN Junior College

1. はじめに

昭和30年代より化学分析の領域における機器分析の導入が盛んになり、痕跡元素の定量が容易となった。日本薬学会の鉱泉検査法も現在まで日本の温泉を科学的に解明する糸口を見つける上で重要な役目を果たして来たが、昭和53年5月環境庁より鉱泉分析法指針(改訂)¹⁾が公示され、現場分析法として活用されている。指針に新設された分析方法の一つである原子吸光分析法の作成を分担した改訂委員の一人として、鉱泉分析法の歴史的背景と現状および将来について私見をのべてみたいと思う。一般論としてはすでに1, 2の小論文^{2), 3)}を発表しているので参考にしていただきたいが、今回はとくに高温炉原子吸光分析と温泉分析を中心にのべてみたい。

2. 歴史的背景

日本の温泉分析の濫しうは Handbuch der Lebensmittelchemie の流れを汲んでいるが、遠く明治の初年東京衛生試験所が当時東京司薬場時代すでに飛騨国益田郡之内小坂鉱泉の分析を行った記事が見られる⁴⁾。以来1世紀にわたり主に薬学系衛生技術者によって築き上げられて来た鉱泉分析法は歴史の重みを感じず、その間筆者が直接指導を賜った方々、小幡利勝⁵⁾、服部安蔵⁶⁾両博士の印象が強い。温泉の成分は1kg中g単位のものからmg~ngのものまでその含有量の中が大きく、また化学組成も複雑で分析学上最も厄介な地球化学試料の一つであるが、また極めて興味深いものでもある。筆者の昭和20年代から現在に至る温泉分析の歴史を眺めても一般化学分析の急激な進歩に追随しながら試行錯誤をくり返しているとも言えよう。これも法律の前提としての行政分析であればやむを得ない面もあろうが、各研究者による現在までの業績は他の化学分野におとらないものである。文献的に若干その経過をたどってみよう。

3. 温泉分析の現状

南英一ら⁷⁾は希アルカリ元素を分光分析法により定量。石館ら⁸⁾はLiをカチオン樹脂を用い分離後蛍光分析法で定量。川上弘泰⁹⁾は別府温泉の蒸気残渣を用いて交流弧光定性分析で微量元素

を測定した。また佐藤¹⁰⁾は玉川温泉中のPb, Cu, Znをイオン交換樹脂で分離後ポーラログラフ法で定量。御船政明¹¹⁾は鳥取、島根の温泉のAl, Asはじめ多くの元素をスペクトラスパン分光分析法で分析。また世取山ら¹²⁾はアルカリ・アルカリ土類金属およびCl⁻, F⁻, SO₄²⁻などをイオンクロマトグラフィにより定量。板倉淳¹³⁾は石川県下の温泉および温泉沈殿物中U, Asについてd-スペクトロメトリーおよび放射化分析を適用。小田政之¹⁴⁾は別府温泉の希土類(Nd, Tb, Ha, Lu)を蛍光X線分光分析法で分析するなど、それぞれの時代の新しい技術をもって研究を行っている。つぎに有炎原子吸光分析関係では宮永徳一¹⁵⁾は飯坂温泉中Cu, SrについてDDDC-MIBK抽出法やSr添加直接法で分析。山本淳ら¹⁶⁾は温泉重金属類の系統的分析に溶媒抽出時の諸条件を検討し、本浄高治ら¹⁷⁾は石川県内温泉のCu, Mn, Zn, PbについてDDDC-CCl₄抽出による検討を行っている。佐藤彰¹⁸⁾は玉川温泉などの酸性泉につきLi, Zn, Mn, Fe, Si, Alを直接法で、Cu, Pb, CdをADDTC-MIBK抽出法で、またAsをFe(OH)₃共沈法でそれぞれ定量を行った。さらに最近急激に発展してきた高温炉原子吸光分析関係についての報文は温泉に関する限り余り認められない。佐藤彰¹⁹⁾は酸性泉のAs, Sb, Seの同時分析、夏油温泉²⁰⁾の微量元素18種につき水酸化ジルコニウム共沈法を併用する一斉分析を行った。また岩手県内140ヵ所について同様一斉分析を実施し、微量元素の飲泉許容量算定の基礎資料とした²¹⁾⁻²⁴⁾。今後さらに機器分析技術の発展に即応して、温泉分析研究の成果を期待したい。

4. 鉱泉分析法指針(原子吸光)について

指針に採用された試験項目と分析条件を参考までに示す。

表1

イオン名	分析条件
Mg, Ca	塩化ストロンチウム添加直接法
Sr	修酸塩共沈法
Al	水酸化ジルコニウム共沈法
Mn	水酸化鉄共沈法
Zn	MIBK抽出法
Pb, Cu, Fe, Mn	DDTC-Na, MIBK抽出法
As	AsH ₃ 環元気化法
Hg	SnCl ₂ 還元気化法

従来の滴定法、比色法に比すれば、かなり分析感度も改善され優れた方法であるがPb~Mnを除く外はいづれも各個分析の域を脱しない。近い将来飲泉許容量の該当元素が拡大されることを予想すれば、とくに酸性泉に多いCd, Cr, Ni, Sb, Seなどの有害金属²⁵⁾や一方生理学的にみても有益元素と思われるAg, Au, Co, Ge, Vなどの分析法の開発も今後検討しなければならないものと思料される。

5. 高温炉原子吸光分析法²⁶⁾

結論より言ってこの方法は正に温泉分析のため開発されたものと思う。何故ならば①選択性(共存元素の影響が少ない)、②高感度(ppbオーダーの分析が容易)、③微量化(分析試料の少量化)

に優れているからである。しかし、どの温泉も片っぱしから注入して分析が出来るわけではない。泉質によって化学組成、含有量もマチマチなので、当然前処理が必要となる。そこで筆者は次のようなことを前提として前処理を考えた。①数種類または10数種の元素を一斉分析する。②試料量を微量化する。③噴霧時の検液の化学組成を単純同一化する。④クリーンアナリシスを指向する。結論としてジルコニウム溶液を添加しpHを9付近とした場合に目的元素の殆んどが定量的に共沈吸着される事実に着目し、幾多の基礎実験を重ねることにより有炎原子吸光にも利用し得る前処理法を見出した。また4つの目的をも果せたことも大きな成果と考えられる。数ppmまたは数ppbの分析値を得るために多数の劇毒物、有機試薬、溶媒を消費する経済的負担と実験者の健康を守るためにも安全な省力化を進めることが可能と思われる。参考までに温泉水を対象とした分析方法の概略をのべてみよう。

1. 現地処理：温泉水100~500mlをポリエチレン試薬瓶に採取し、超特級塩酸を添加してpHを1付近としたのち実験室に送致する。炭酸泉、硫化水素泉は加温してガス発生を終るのを待って放冷する。

2. 実験室処理：鉄などが多い場合は分析用過酸化水素水を1ml加え加温し発泡が終るのを待って放冷。

3. 共沈操作：目的元素濃度を考慮し検液を採取し、ジルコニウム液1~2mlを加えたのち、アンモニア水でpHを9付近とする。生成した水酸化ジルコニウムの沈殿が沈降するのを待つ。pHの調整はメタクレゾールパープル指示薬（黄→紅→紫）を使ってもよい。夕方メスシリンダーを用いて共沈させ一夜放置し翌朝上澄液を捨て濾過すれば操作がかなり簡易化できる。濾紙上の沈殿を熱2N塩酸か硝酸を加えて溶かし定容とする。これで試験溶液の調整は完了。有炎法でややもすれば目的元素定量の際妨害の恐れのあるNa, K, Ca, Mgのアルカリ・アルカリ土類元素とアニオンのSO₄²⁻などから完全に分離される。

4. 原子化操作：原子化の場合当然目的元素濃度を考えて注入量を決定しなければならないが、水酸化ジルコニウムの沈殿が黄色の場合は鉄、淡褐色はマンガン、淡緑色は銅、ニッケルなどが多いことが予想されるので、この場合は有炎法によって分析する。つぎに各元素毎の原子化条件の概要を掲げるが測定する機器により当然異なるので十分基礎実験を行って最適条件を決定することが肝要である。AgからZnまで20元素を記したが、今後の研究によって対象金属元素をふやすことも困難でない。(表2)

表 2

元 素 条 件	Ag	Al	As	Au	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu
測定波長 (nm)	328.1	309.2	197.2	242.8	234.9	223.1	228.8	240.7	357.9	324.8
灰化温度 (°C)	800	1200	650	1000	1200	600	600	1200	1200	1000
原子化温度 (°C)	2400	2600	2400	2300	2600	2000	2200	2600	2600	2500
検量線濃度 (ppb)	1, 3, 5	20, 40, 60	25, 50, 75	10, 20, 30	0, 5, 1, 1.5	20, 40, 60	1, 2, 3	10, 20, 30	5, 10, 15	5, 10, 15

元 素 条 件	Fe	Ge	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V	Zn
測定波長 (nm)	248.3	265.2	279.5	232.0	283.3	217.6	196.0	286.3	318.4	213.9
灰化温度 (°C)	1200	1100	1100	1100	650	800	800	700	1200	500
原子化温度 (°C)	2500	2600	2500	2500	2000	2200	2400	2650	2700	2000
検量線濃度 (ppb)	5, 10, 15	50, 100, 150	2, 4, 6	20, 40, 60	10, 20, 30	20, 40, 60	25, 50, 75	25, 50, 75	100, 200, 300	5, 10, 15

注入試料の目的元素濃度が高い場合は測定波長は定量性のある低濃度 nm をえらぶこと。

6. 目的元素と他元素の干渉性

参考までに概略をのべてみると、

- Ag : ほとんど認められず、分析感度がよいので試料を希釈する場合もある。
- Al, Co, Cr, Fe, Ge : とくに問題はない。
- As : 共存する鉄濃度が多い場合は標準添加内挿法によること。
- Au : マンガンが多い場合は As と同じ。
- Be : 灰化温度が高いので問題はない。
- Bi : アルミの多い場合は内挿法による。
- Cd : 鉄が多い場合は内挿法による。
- Cu : 鉄、クロムが多いと (-) の誤差になるので内挿法による。
- Mn : 鉄、銅、コバルトが多いと (+) の誤差あり、内挿法による。
- Ni : 鉄の多い場合は内挿法による。
- Pb : 鉄の多い場合は内挿法による。
- Sb, Se : バックグラウンド補正が必要などときがある。
- V : 鉄が多い場合は内挿法による。炭化タンタル処理のチューブを用いるとよい。
- Zn : 鉄、マンガンが多い場合は内挿法による。

以上で温泉水分析についての要点を概説したが、源源地や付近の湯川に沈殿している硫黄沈殿物、および温泉地内で生産され、薬用にも使われる硫黄華（湯花）の分析も若干解説してみたい。

7. 硫黄沈殿物

- (1). 現地処理：沈殿物は土砂の混入を避けてポリエチレン広口びんにとり、湯華はポリエチレン小袋に採取する。
- (2). 実験室処理：いずれも適量を取り60℃で風乾。
- (3). 前処理：各乾燥物 1g 位を磁製ルツボにとり、砒素などの損失を防ぐ目的で20%硝酸マグネシウム溶液でうるほしたのち赤外線照射燈で水分をとり電気炉で450℃付近で灰化する。希硝酸でうるおして灰化物をとかしたのち濾紙で濾過する。濾液を約100~300ml としたのちジルコニウム共沈法で他元素を分離し定量が可能である。温泉水試料より各成分の濃度が高いので試験溶液の希釈について留意すること。

8. 実験例

以上一般温泉とその沈殿物について高温炉原子吸光分析と前処理としてのジルコニウム共沈法の説明を行ったが、参考としてこの方法で得られた実験結果を掲げる。

1. 岩手県主要温泉の特殊成分。
2. 東北地方酸泉泉の特殊成分。
3. 東北地方温泉沈殿物（硫黄華）の特殊成分。

1) 岩手県主要温泉の特殊成分 (単位: PPb)

温泉名	元素名	N	Ag	As	Au	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ge	Mn	Ni	Pb	Sn	V	泉質
夏油	臺	13	0.06	18.3	7.30	0.45	5.1	0.44	10.06	1.75	1.75	10.5	4050.0	10.06	0.97	7.7	10.60	含H ₂ S 食塩硝泉
		11	0.16	10.4	0.60	0.13	0.0	0.66	0.80	0.92	0.91	2.5	2.7	0.40	0.08	7.4	3.03	単純H ₂ S 泉
		13	0.12	8.8	0.80	0.34	0.0	0.06	0.69	1.12	2.41	2.7	11.2	0.68	0.08	6.0	4.15	含芝硝H ₂ S 泉
花	大	5	0.31	13.1	0.92	0.22	0.0	0.07	0.68	2.10	2.64	4.3	13.8	1.17	0.30	7.4	4.32	単純H ₂ S 泉
		4	0.18	17.8	1.06	0.09	0.0	0.04	0.53	1.23	2.63	1.9	3.0	0.48	0.09	5.3	4.03	"
志	戸	3	0.30	128.3	0.69	0.11	0.0	1.02	0.51	1.28	11.13	1.7	12.6	0.62	4.52	6.9	2.50	"
		2	0.33	98.5	0.41	0.04	0.0	1.39	0.33	1.17	3.55	1.7	5.3	0.83	0.54	1.0	2.00	"
松	鉛	4	0.21	41.1	0.54	0.08	0.0	0.95	0.60	0.94	11.03	1.9	6.0	0.57	3.91	5.4	3.08	単純泉
		1	0.36	117.9	0.52	0.05	0.0	0.85	0.60	1.11	3.40	2.0	4.4	0.45	0.34	3.7	3.10	含芝硝H ₂ S 泉
新	鷲	11	0.03	7.5	0.30	0.10	0.0	0.01	1.30	0.31	0.77	3.5	6.0	1.30	0.46	2.2	0.00	単純H ₂ S 泉
		2	0.05	5.0	2.60	0.11	45.8	0.02	4.59	0.72	1.06	7.6	76.0	2.12	0.82	20.1	40.80	含H ₂ S 食塩芝硝泉
国	網	1	0.05	5.0	0.58	0.08	12.3	0.03	3.65	1.00	1.08	25.6	7.0	1.67	1.60	9.3	0.00	含H ₂ S 食塩芝硝泉
		2	0.06	22.5	0.00	0.03	0.0	0.02	1.26	0.68	2.02	6.3	18.0	0.00	1.91	4.3	0.00	単純泉
滝	の	5	0.09	32.9	0.00	0.02	0.0	0.03	1.74	0.32	2.00	6.2	60.0	0.70	1.31	1.4	0.92	含H ₂ S 食塩芝硝泉
		3	0.09	18.4	0.00	0.03	0.0	0.02	1.59	0.28	2.35	5.3	18.0	0.52	2.51	0.0	0.00	"
湯	湯	1	0.06	12.5	0.11	0.11	0.0	0.01	1.85	0.06	0.29	6.6	3.0	0.00	0.44	0.0	0.00	"
		2	0.07	28.5	0.00	0.02	0.0	0.01	2.34	0.64	1.00	4.5	8.0	0.00	0.41	7.3	0.00	単純H ₂ S 泉
瀬	美	6	0.09	2.6	0.46	0.04	0.0	0.02	0.18	0.17	0.97	2.2	10.0	0.49	1.34	5.3	4.16	単純泉
		2	0.17	4.8	0.34	0.02	0.02	0.0	0.06	2.99	2.30	1.37	14.9	1020.0	1.00	0.6	3.30	単純H ₂ S 泉
藤	川	7	0.24	4.0	0.96	0.13	0.0	0.39	1.32	1.45	2.43	7.2	117.1	1.14	3.70	12.0	8.07	"
		1	0.10	3.7	0.74	0.01	0.0	0.18	0.61	0.27	0.24	0.0	0.0	0.00	0.20	0.11	0.00	単純泉
真	松	1	0.32	19.0	13.33	0.15	1.3	0.07	1.88	0.11	0.30	1.2	10.0	0.11	7.00	0.00	2.50	含H ₂ S 芝硝食塩泉
		1	0.04	0.2	0.82	0.01	0.0	0.11	1.00	0.22	0.33	0.0	10.0	0.05	0.02	0.00	0.00	単純温泉
鳴	沢	1	0.94	7.3	0.26	0.18	0.0	0.78	0.26	5.88	2.68	309.5	60.0	14.58	3.82	0.00	10.40	含炭酸重曹食塩泉
		1	0.12	3.9	0.32	0.04	0.0	0.02	0.00	0.51	2.23	1.3	9.4	0.66	0.77	0.00	0.40	純食塩泉
浄	石	1	0.04	2.7	0.74	0.02	0.0	0.12	0.02	1.25	1.29	0.8	7.7	0.44	1.57	0.00	0.00	弱食塩泉
		1	0.28	63.7	0.38	0.06	0.2	0.18	0.12	0.22	1.08	4.9	2.0	0.00	2.07	0.02	1.67	単純温泉

濃度順位: Mn > As > Ge > Sn > V > Bi > Cu > Co > Pb > Au > Ni > Cr > Ag > Be

2) 東北地方の酸性泉の特殊成分 (単位: PPb)

No.	温泉地名	県名	Ag	Au	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ge	Ni	Sn	Pb	V	pH	残留物 (ppm)	Fe (ppm)	As (ppm)
1	酸ヶ湯	青森	26.82	27.60	7.43	143.8	5.36	25.60	173.60	40.60	3083.4	60.00	178.46	575.8	714.3	1.1	10965	153.9	7.31
2	恐山	"	1.91	3.18	0.66	31.8	0.37	12.45	3.93	11.64	116.7	9.69	8.31	230.3	6.2	2.3	5396	10.7	11.29
3	玉川	秋田	6.23	19.00	2.98	74.2	7.60	20.00	95.51	17.06	875.0	42.31	60.92	1636.4	182.9	1.2	4643	110.8	2.50
4	須川	岩手	0.67	4.82	1.90	24.9	0.29	8.06	19.10	4.71	283.4	8.31	23.69	15.8	38.1	2.2	1975	24.6	0.32
5	鳴子	宮城	0.22	2.94	1.35	23.5	0.35	9.35	4.21	5.41	187.4	5.77	15.38	303.0	20.5	2.8	1350	14.2	0.35
6	蔵王	山形	5.33	8.24	4.13	52.9	0.40	13.22	98.31	19.38	73.4	21.46	61.54	113.3	142.9	1.8	5379	49.5	0.40
7	岳	福島	0.73	1.76	0.51	17.8	0.37	3.68	1.57	14.24	45.4	4.85	15.38	9.7	0.0	2.7	678	0.7	0.02

濃度順位: Mn > As > Ge > Sn > V > Bi > Cu > Co > Pb > Au > Ni > Cr > Cd > Ag > Be

3) 東北地方硫黄沈殿物 (硫黄華) の特殊成分 (単位: ppm)

No.	温泉地名	県名	Al	As	Au	Be	Bi	Cd	CO	Cr	Cu	Fe	Ge	Mn	Ni	Pb	Sn	V	Zn
1	玉川 I	秋田	70.96	55.36	0.44	3.08	0.52	5.28	1.82	0.24	15.20	956.6	15.36	24.40	1.38	2.96	6.34	6.26	14.30
2	" II	"	82.26	45.00	0.46	0.92	1.18	0.00	2.86	0.40	8.08	1056.6	22.50	26.12	1.44	1.52	5.56	10.50	6.10
3	" III	"	56.30	517.50	0.20	0.36	0.52	12.88	1.48	0.20	11.54	480.2	3.78	19.44	0.96	0.40	2.34	7.00	1.36
4	須川	岩手	87.40	17.32	0.62	0.72	0.00	3.83	0.74	0.16	2.50	103.0	46.44	1.94	1.38	0.54	1.12	4.50	3.20
5	草津	群馬	56.46	5.62	0.26	0.20	0.00	1.03	0.30	0.08	0.78	219.0	2.16	0.74	0.62	0.26	0.34	3.76	4.26

外観: 玉川 I (黄色), II (淡黄緑色), III (褐黄色), 須川 (黄色), 草津 (黄色)

濃度順位: Fe > As > Al > Ge > Mn > Cu > V > Zn > Cd > Sn > CO > Pb > Ni > Be > Bi > Au > Cr

1) 岩手県玉川温泉の特殊成分 (単位: ppm)

9. おわりに

以上筆者の過去30年にわたる温泉分析の変遷と将来の指向について論じたが、いづれも私見の域を脱しない。日本の全源泉が温泉化学者の組織化によって早急に分析が進み、その成果を基礎として医療的にも産業的にも活用できる日を楽しみにしたい。今後益々の斯学の発展を祈念して筆をおく。

参 考 文 献

- 1) 環境庁：鉱泉分析法指針（改訂），昭和53年5月
- 2) 佐藤 彰：衛生化学領域における原子吸光分析法の応用ファルマシア，6，7，490，1971
- 3) 佐藤 彰：原子吸光分析の無炭化と衛生化学領域の応用ファルマシア，11，11，900，1975
- 4) 国立衛生試験所：国立衛生試験所百年史，21，昭50.3.1
- 5) 小幡利勝：温泉の開発と設計，地人書館，昭49.10.25
- 6) 服部安蔵：温泉の指針，広川書店，昭34.10.15
- 7) 南 英一，日本化学会誌，66，665，1941
- 8) 石館守三，益子 安，甘露寺泰雄，佐藤幸二：温泉科学，8，104，1957
- 9) 川上弘泰：温泉科学，9，112，1958
- 10) 佐藤 彰：玉川温泉の総合研究，7，93，1958
- 11) 世取山守，福富 清，岡田幸治：温泉工学会誌，13，139，1979
- 13) 板倉 淳：温泉工学会誌，5，41，1968
- 14) 小田敏之：温泉科学，21，1，1970
- 15) 宮永徳一：温泉工学会誌，7，1，1969
- 16) 山本 淳，近平雅嗣，橋本清澄，金田吉男，大路正雄：温泉工学会誌，13，129，1979
- 17) 本浄高治，安念 誠：温泉工学会，15，1，1980
- 18) 佐藤 彰：温泉工学会誌，7，129，1970
- 19) 全 上：温泉工学会誌，10，89，1975
- 20) 全 上：温泉科学，30，65，1978
- 21) 全 上：岩手県衛生研究所年報，19，51，1976
- 22) 全 上：温泉科学，20，94，1977
- 23) 全 上：温泉科学，21，62，1978
- 24) 全 上：温泉科学，22，14，1979
- 25) 全 上：温泉，49，18，1981
- 26) 全 上：高温炉原子吸光分析の実際，講談社サイエンティフィク，1981