



真空紫外波長域を利用した誘導結合プラズマ発光分析法 による火山性熱水の Cl, Br, I の定量

陳 怡帆^{1)*}, 木川田喜一²⁾

(令和 7 年 4 月 14 日受付, 令和 7 年 5 月 27 日受理)

Determination of Cl, Br, and I in Volcanic Hydrothermal Water with ICP-OES by Spectra in Vacuum Ultraviolet Wavelength Region

Yifan CHEN^{1)*} and Yoshikazu KIKAWADA²⁾

Abstract

Among the halogens, F, Cl, Br, and I are dissolved components related to the definition of hot springs under the Japanese Hot Springs Law, and they are essential analytes in hot spring analysis. Moreover, these elements are closely related to magmatic volatiles, and are essential targets in the chemical monitoring of volcanic activity. However, while many reports have focused on Cl in chemical volcanic observations, there are few systematic reports on F, Br, and I, probably due to the low concentrations of these elements in volcanic hydrothermal water, making analysis difficult, and the complicated analytical methods. In this study, we verified the applicability of inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) with a vacuum ultraviolet spectrometer to hot spring water and volcanic hydrothermal water samples as a simple and rapid direct analytical method for Cl, Br, and I. Consequently, it was indicated that the ICP-OES method applies to the analysis of Cl, Br, and I in hot spring water and volcanic hydrothermal water with sufficient analytical sensitivity and accuracy. The Limit of Quantitation (LOQ) was less than 1 mg/L for Cl and less than 0.1 mg/L for Br and I. By using a sequential ICP-OES installed with a vacuum ultraviolet spectrometer, it is simple to perform simultaneous multi-elemental sequential analysis, including Cl, Br, and I.

Key words : Halogens, Quantitative Analysis, Geothermal Fluid, ICP-OES

¹⁾ 上智大学大学院理工学研究科理工学専攻化学領域 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1. ¹⁾ Chemistry Division, Graduate School of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 102-8554, Japan. *Corresponding author : E-mail y-chen-4n5@eagle.sophia.ac.jp

²⁾ 上智大学理工学部物質生命理工学科 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1. ²⁾ Department of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 102-8554, Japan.

要 旨

ハロゲンのうち F, Cl, Br, I は、「温泉法」における温泉の定義に関連する溶存成分であり、温泉分析においてきわめて重要な分析対象成分である。また、マグマ揮発性物質に深く関連する元素でもあり、化学的火山観測において着目すべき元素である。しかし、化学的火山観測において、多くの Cl に関する研究報告がある一方で、F, Br, I について系統的にまとめられた報告は少ない。これは、火山性熱水においてこれらの元素の含有量が低く、分析困難であることや、分析手法が煩雑であることが原因だと考えられる。本研究では、試料水の希釈操作のみで分析できる簡便、迅速な Cl, Br, I の直接定量法として、真空紫外波長に対応する分光器を用いた誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-OES) の温泉水ならびに火山性熱水試料への適用可能性を検証した。結果として、ICP-OES 法は分析感度および定量正確性の点から温泉水や火山性熱水の Cl, Br, I 分析に十分適用可能であると判断された。なお、その定量下限 (LOQ) は Cl で 1 mg/L 未満、Br と I で 0.1 mg/L 未満であった。真空紫外波長域に対応したシーケンシャル型の ICP-OES 装置を用いれば、容易に Cl, Br, I を含めた多元素一括分析 (多元素逐次分析) が可能である。

キーワード：ハロゲン、定量分析、地熱流体、ICP-OES

1. はじめに

ハロゲン (元素周期表第 17 族元素) のうち、安定同位体をもたない At を除く F, Cl, Br, I は海水、温泉水をはじめ、自然界に広く存在している。F, Cl, Br, I は、日本の「温泉法」の別表に記載される「温泉」の定義に関連する溶存成分であり、その含有量が鉱泉を常水と区別し、温泉成分分析においてきわめて重要な分析対象成分である (環境省, 2014)。火山熱水系では、それら元素はマグマから脱ガスされた火山性揮発性物質として火山性流体に含まれ、流体の上昇に伴い地表に到達する (大場, 2022)。そのため、ハロゲンの地球化学的挙動は火山の根源的なマグマ活動に関連しており、ハロゲンは火山活動モニタリングにおいて着目すべき有用な元素群である。

ハロゲンは類似の化学的性質を示すが、地球化学的にはその起源および挙動には元素間で差異があるのも認識されている。F は自然界中最も反応性が高い元素であり、火山ガスや温泉水に多く含まれ、安定な化合物を形成し存在する (細川, 1967)。Cl は火山や温泉から多量に放出され、火山性熱水中の Cl 濃度変化は火山活動と深く関連している (岩崎ら, 1957; 小坂ら, 1997)。I は海水や火山岩中には微量に存在するが、藻類などの生体内には多量に含まれ、海底に蓄積した I を含む生物の遺骸はプレートの沈み込みを経てマグマと共に温泉中に入ると考えられている (福田, 1971)。Br は海水、温泉水中に広く分布し、日本の温泉水中で Br/Cl と I/Cl 含量比は他の天然水と明瞭な差異がある (太秦・那須, 1960)。温泉水中のハロゲンは火山活動の活発化および海水の混入に関連し (吉川ら, 1965; Kikawada, *et al.*, 2017)、それらの挙動の異同や含有量の比率変化は火山熱水活動を理解する上でとても興味深いものと言える。しかし、Cl に関する研究観測データが多く報告されているのに対し、他のハロゲン、特に Br, I について系統的にまとめられた報告はきわめて限られている。これは、Br, I の含有量が低く、分析が困難であることや、その分析手法が煩雑であることが原因だと考えられる。「鉱泉分析法指針」では、臭化物イオンおよびヨウ化物イオンの定量において次亜塩素酸ナトリウム法が採用されている (環境省, 2014)。このような化学反応の当量関係を利用する湿式化学分析の手法は、操作が複雑で手間を要するとともに実験者の技量が求められる。一方で「鉱泉分析法指針」の平成 26 年改訂では、まえがきにおいて他の分析方法の準用について言及された。ここで言及されている「工業用水試験方法 (JIS K 0101)」、「工場排水試験方法 (JIS K 0102)」では臭化物イオンの定量において機器分析のイオンクロマトグラフィー (IC) 法が記載されており (環境省, 2014; 日本産業規格, 2017; 日本産業規格, 2019)、実際に温

泉水中の Br, I の定量に IC 法を応用された事例も多い (中山・小室, 1988, 1989; 山野ら, 1995; 大沼ら, 1999; 高野, 2021). IC 法は複雑な前処理なしに目的イオンを検出定量できるが, 共存成分組成, 装置状態, 分析条件等によっては目的成分のピークの分離検出が困難になることや, 共存成分の干渉によって大きな定量誤差が避けられない場合もある (奥谷・田中, 1987; 松本, 1988; 大沼ら, 1999). そこで, 温泉水や火山性熱水に, 次亜塩素酸ナトリウム法や IC 法よりも簡便かつ迅速で十分な定量正確性を有する F, Br, I 分析法を適用することができれば, 温泉水質の迅速な把握に役立つとともに, ハロゲンに関する研究観測データの充実が図られることが期待される.

そこで本研究では, Cl, Br, I の定量に対する誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-OES) の適用性を検証した. 温泉水や火山性熱水の分析において, ICP-OES は溶存金属イオンの定量に広く用いられるなじみ深いものである. ハロゲンについて見れば, アルゴンプラズマ下で Cl, Br, I は真空紫外波長領域に輝線スペクトルを有するため, 真空紫外波長に対応した分光器を用いれば, これら元素も ICP-OES にて検出・定量が可能であるはずだが, そのような実用例はほとんど知られていない. しかしながら, ICP-OES は湿式化学分析法や IC 法に比べて簡便で迅速な分析が可能であり, 共存元素組成や分析対象元素の化学形態が定量値へ与える影響も小さいと考えられることから, Cl, Br, I に対するきわめて効率的な分析手法であることが期待される. なお, F はその高い励起エネルギーのため, 一般的なアルゴンプラズマの ICP-OES では検出することはできないが, 我々は前報において, 火山性熱水を対象としたイオン選択性電極による F の簡便かつ迅速な定量法を報告している (Chen *et al.*, 2025).

2. 実 験

本研究では, ICP-OES によって得られる火山性熱水の Cl, Br, I の定量値の確からしさについて, 実際の火山性熱水サンプルと試薬から調製した模擬溶液とを用いて検証した. 具体的には, それぞれの元素濃度について検出限界および定量下限を求め, 添加回収実験により定量値の信頼性を確認した. 分析試料はろ過および希釈操作以外の特段の前処理をすることなく, 直接的に ICP-OES 装置へと導入した.

2.1 材料と方法

2.1.1 火山性熱水試料

火山性熱水の実試料としては, 群馬県の草津白根火山の火山性熱水サンプルを用いた. 草津白根火山は山頂には活動的火口湖「湯釜」を有し, 東麓には草津温泉がある. 本研究では, 草津温泉の「草津湯畑」の源泉水 (2024/9/17 採水), および火口湖「湯釜」の表面湖水 (2024/9/18 採水) である. 採水時にはろ過, 脱気などの処理をせずにポリプロピレン (PP) 瓶に保存して持ち帰っている. 化学組成の概要を Table 1 に示した. これらの試料は pH 1~2 の強酸性であり, 温泉水試

Table 1 Water quality of the volcanic hydrothermal samples in this study (Yugama and Kusatsu-Yubatake). All elements were determined by ICP-OES. (T-SO₄ was calculated from the sulfur content.)

Sampling Spot	Sampling Date	Water		dissolvable components concentration (mg L ⁻¹)									
		Temp. (°C)	pH	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Mn	Si	Cl	T-SO ₄
Yugama	Sep.18, 2024	28.2	1.14	40.5	18.4	128	27.3	93.1	311	1.27	85.3	4015	1128
Kusatsu-Yubatake	Sep.17, 2024	52.2	1.97	76.5	31.0	88.3	47.8	21.0	49.7	2.37	86.1	341.5	1102

料としてはやや特殊であるかもしれないが、火山化学的研究における火山性熱水としては代表的な試料と言えるものである。サンプルはそのまま超純水 (Milli-Q 水, Merck Millipore Simplicity UV system により製造され、電気抵抗 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ であるもの) で希釈し、分析に供した。ただし、希釈倍率が 1.25 倍以下の場合には、ICP-OES のネブライザーの目詰まりを避けるため、分析前に孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過をした。

2.1.2 試薬と分析装置

Cl, Br, I の標準溶液は、JIS 特級試薬の富士フイルム和光純薬製 KCl, KBr, および関東化学株式会社製 KI を分析天秤およびメスフラスコを用い、超純水に溶かし正確な濃度に調製することで得た。

本研究で用いた ICP-OES 分析装置は、真空紫外波長測定用の分光システムを有する、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社の SPS3520UVDD 型である。使用前に分光器を真空ポンプにより十分に減圧し、トーチボックス内プラズマ部にアルゴンガスをパージした状態で測定を行った。測定波長として Cl は 134.724 nm , Br は 154.065 nm , I は 178.276 nm を用いた。これらの波長は装置付属のオペレーションソフトウェアに収納されている波長データ (SII・ナノテクノロジー株式会社, 2011) を参考に、予備測定において測定感度が高く、SB 比の良好な波長として選択された。また、これらの波長は既報 (Wu *et al.*, 2009) にも報告されている。全ての分析において検量線法を用いた定量を行った。

2.2 分析実験

2.2.1 検出限界 (LOD) および定量下限 (LOQ) の算出

分析手法の評価において、その適用性や信頼性を理解する上で目的対象物に対する検出限界および定量下限は重要な評価値である (Uhrovčík, 2014)。検出限界 (Limit of Detection, LOD) と定量下限 (Limit of Quantitation, LOQ) にはいくつかの考え方があがあるが、ここでは IUPAC (1978) および MacDougall, *et al.* (1980) に倣い、LOD と LOQ の算出にそれぞれ 3σ 法, 10σ 法を適用した。1.50, 3.00, 4.50, 6.00 mg/L の Cl, Br, I 標準溶液を用いた検量線法でブランク (超純水) の濃度測定を行うことを 10 回繰り返し、得られた濃度値に対する標準偏差 σ を求め、LOD と LOQ を算出した。

2.2.2 添加回収実験

ICP-OES 測定による Cl, Br, I の定量値の確からしさを確認するため、添加回収実験を実施した。既知濃度の Cl, Br, I 標準溶液を試料溶液に添加し、ICP-OES 測定による定量値から添加された標準物質の回収率を計算した。本研究の対象試料である湯釜湖水と草津湯畑源泉水とでは 3 つの元素の含有量が大きく異なるため、添加量はサンプルごと異なっている。また、湯釜湖水の Cl, Br, I 濃度を想定した Cl, Br, I 標準溶液を模擬試料水として用意し、同様に添加回収実験に供した。

Cl の添加回収実験では、標準系列 0, 30.00, 60.00, 90.00, 120.0, 150.0 mg/L の Cl 標準溶液を用いて検量線を作成した。湯釜湖水については、50 mL のメスフラスコに 1 mL のサンプルと、それぞれ 0, 1, 2, 3, 4 mL の 500.0 mg/L Cl 標準溶液を入れ超純水で定容とすることで、50 倍希釈された、湖水試料に対して添加量 +0, +500.0, +1000, +1500, +2000 mg/L の溶液を調製した (測定時濃度としては +0, +10.00, +20.00, +30.00, +40.00 mg/L)。草津湯畑源泉水については同様に、源泉水と 50.0 mg/L Cl 標準溶液とから、50 倍希釈された、源泉水試料に対して添加量 +0, +50.0, +100, +150, +200 mg/L の溶液を調製した (測定濃度としては +1.00, +2.00, +3.00, +4.00 mg/L)。模擬試料水 (4000 mg/L Cl 標準溶液) については湯釜湖水と同様に 50 倍希釈された、添加量 +0, +500.0, +1000, +1500, +2000 mg/L の溶液を調製した (測定時濃度としては +0, +10.00, +20.00, +30.00, +40.00 mg/L)。

Br と I の添加回収実験では、標準系列 0, 1.50, 3.00, 4.50, 6.00 mg/L の Br・I 混合標準溶液を用い

て検量線を作成した。Cl の場合と同様にして、湯釜湖水と模擬試料水 (12.0 mg/L Br, 12.0 mg/L I の混合溶液) については、50 mL メスフラスコで 10 mL 試料水に添加液 (24 mg/L Br・I 混合標準溶液) を 1, 2, 3, 4 mL 入れ、5 倍希釈された添加量 +2.40, 4.80, 7.20, 9.60 mg/L (測定時濃度としては +0, +0.480, 0.960, 1.44, 1.92 mg/L) の溶液を用意した。草津湯畑源泉水については、25 mL メスフラスコで 20 mL 試料水に添加液 (12 mg/L Br・I 混合標準溶液) を 1, 2, 3, 4 mL 入れ、1.25 倍希釈された、源泉水に対して添加量 +0, +0.600, 1.20, 1.80, 2.40 mg/L の溶液を調製した (測定時濃度としては +0, +0.480, 0.960, 1.44, 1.92 mg/L)。

以上のサンプル溶液中の Cl, Br, I 濃度は全て ICP-OES 直接測定で一サンプルごと三回併行測定を実行し、濃度の増加量を回収量とし、添加量に対する回収率を計算した。各元素の回収結果から分析値の確からしさと分析手法の実用性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 検量線および LOD と LOQ の測定結果

Figure 1 に Cl, Br, I の検量線の例を示した。1.50~6.00 mg/L 濃度範囲の Cl, Br, I 検量線 (Fig. 1A, B, C) および 0.30~1.50 mg/L 濃度範囲の Br, I 検量線 (Fig. 1E, F) は良好な直線性を示している。Cl の 0.30~1.50 mg/L 検量線 (Fig. 1D) では 0.60 mg/L 以下で直線性を失っており、これは後述する LOQ の値と整合的である。

Table 2 は 1.50~6.00 mg/L 濃度範囲の検量線 (Fig. 1A, B, C) によりブランクの濃度を 10 回繰り返し測定した結果である。3 σ , 10 σ 法により、三元素の LOD と LOQ は Table 2 のように得られた。Br, I は 0.1 mg/L 濃度レベルでも定量できるが、Cl の LOD と LOQ は Br, I よりも一桁大きい。これは Cl の発光測定感度が低いことに起因する (Fig. 1A)。草津地域の主要源泉における Cl 濃度は 147~794 mg/L, Br 濃度は 0.59~4.12 mg/L, I 濃度は 0.3~2.6 mg/L との報告がある (山野ら, 1995)。また、火山性熱水や温泉水において、多くの場合、Cl 濃度は 10²~10³ mg/L オーダーで、Br と I の濃度は概ね 10⁻¹~10¹ mg/L オーダーであると考えられる (Kikkawa and Shiga, 1966; 中山・小室,

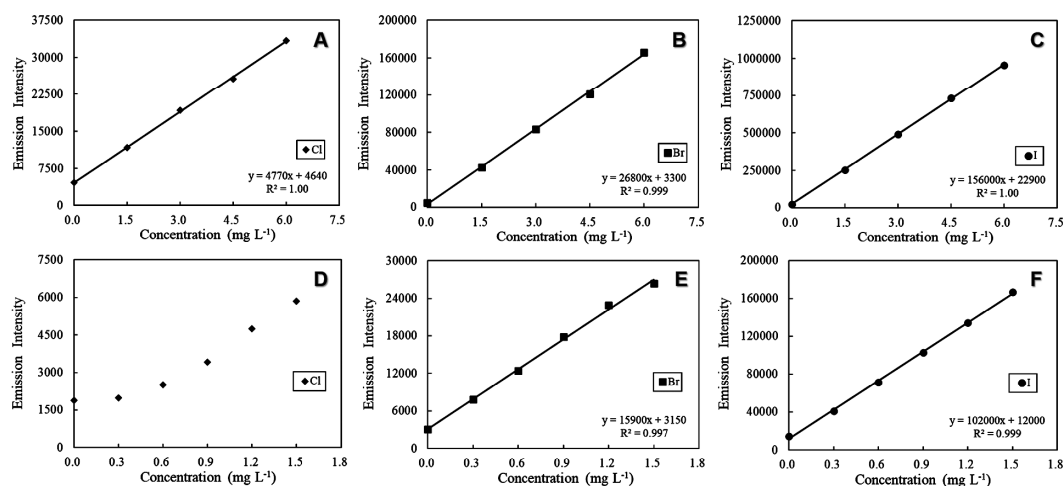


Fig. 1 Calibration curves for Cl, Br and I obtained by ICP-OES analysis. A : Cl in range of 1.50-6.00 mg/L; B : Br in range of 1.50-6.00 mg/L; C : I in range of 1.50-6.00 mg/L; D : Cl in range of 0.30-1.50 mg/L; E : Br in range of 0.30-1.50 mg/L; F : I in range of 0.30-1.50 mg/L.

Table 2 Estimated LOD and LOQ for Cl, Br and I by ICP-OES measurements. “Blank Avg. Con.” lists the average analytical concentration of the blank with the error at the 95% confidence limits. “ n ” shows the number of parallel experiments. “ σ ” represents the standard deviation, and “CV (%)” represents the coefficient of variation.

Element	Blank Avg. Con. (mg L ⁻¹)	n	σ	CV(%)	LOD(3 σ)	LOQ(10 σ)
Cl	-0.0422	10	0.0588	139	0.176	0.588
Br	0.0492	10	0.00960	19.5	0.0288	0.0960
I	0.0999	10	0.00492	4.93	0.0148	0.0492

1989 ; Hurwitz, *et al.*, 2005 ; Zharkov, 2019). 従って, この測定により得られた LOD と LOQ からすれば, 本法はほとんどの温泉水の Cl, Br, I 定量に適用可能である. なお, 実際に試料分析を行う際には, 検量線の直線範囲と LOQ を踏まえた合理的な試料希釈操作が必要であることは言うまでもない.

3.2 添加回収実験結果

Table 3 と Fig. 2 に添加回収実験結果を示した. 何れの試料においても平均回収率がほぼ 100% となり, Fig. 2 が示すように回収直線の傾きはほぼ 1 であることから, Cl, Br, I の何れの定量も十分な正確性で行えていると判断される. また, 湯釜湖水に対する添加回収実験の結果と模擬溶液 (標準溶液) に対する添加回収実験の結果とに差異はなく, 湯釜湖水中のような高塩濃度の試料水であっても共存成分の影響を受けることなく, 信頼できる定量が行えることが示された. したがって, Cl, Br, I を対象とした真空紫外波長を利用する ICP-OES 直接測定は, 十分に火山性熱水に適用可能である. しかし, Sample A および C の Cl の 500 mg/L 添加においては 20% を超える大きな変動係数 (CV) となった (Table 3). 食品分析における分析法評価のガイドラインに準ずるならば (安井, 2008), この濃度レベル (測定濃度として 80~100 mg/L) における分析精度の目安と回収率の許容範囲は, CV として 4~6% 程度, 回収率として 80~115% とされることから, 回収率的には十分許容範囲内であるが, 精度的には改善が望まれる. 20% を超える大きな CV は, おそらく Cl の低い測定感度に起因するものと考えられる. 一方, 測定濃度として mg/L オーダーの Br と I については, 先のガイドラインに照らし合わせれば CV は 6~8% 程度内であることが望ましいが, やはりそれよりやや大きい CV 値が散見される. 一応実際に本法を適用する際には, 検量線を高めの適切な濃度範囲に調整して低濃度領域での測定を考慮するとともに, 繰り返し測定を行ってその平均値を採用することが好ましい.

3.3 Cl, Br, I の分析に ICP-OES 測定を適用することの利点と考慮すべき点

シーケンシャル型の ICP-OES は多元素逐次分析が可能であり, 複数元素の定量結果を一括して得ることができる. 一元素の測定に要する時間は数秒程度であり, 本研究における Cl, Br, I の三元素同時分析の場合は一検体あたり 15 秒ほどで測定を終えることが可能である. これは, 同様の Cl, Br, I の分析を行う場合, 通常一検体に十数分を要する IC 法よりもきわめて迅速に分析結果を得ることができる. また, 金属陽イオンと同時に Cl, Br, I を一括で逐次分析することが可能である点において高い利便性を有するといえる. 多くの分析機関に普及されているマルチ型 ICP-OES は, 特定波長での測定感度はシーケンシャル型よりやや低い可能性があるが, 一度の測定で複数の元素を同時分析できるため, 測定時間をさらに削減できるかもしれない. 一方で, ICP-OES は元

Table 3 Results of spike and recovery tests obtained by ICP-OES measurements for Sample A (Yugama), Sample B (Kusatsu-Yubatake) and Sample C (Standard Solutions). Rec. 1-3 represents the recovery (mg/L) results of each test. "SD" represents the standard deviation, and "CV (%)" represent the coefficient of variation.

Element	Sample	Spike (mg L ⁻¹)	Rec.1	Rec.2	Rec.3	Recovery (mg L ⁻¹)	Recovery (%)	SD	CV(%)
Cl	Sample A	0	0	0	0	0	-	-	-
	Yugama	500.0	371.6	628.0	463.4	487.7	97.5	130	26.6
	Sep.18, 2024	1000	935.7	1048	1077	1020	102	74.6	7.31
		1500	1433	1643	1585	1554	104	108	6.98
		2000	2018	1945	2054	2006	100	55.5	2.77
		2000	2018	1945	2054	2006	100	55.5	2.77
	Sample B	0	0	0	0	0	-	-	-
	Kusatsu-	50.0	52.4	51.8	54.6	52.9	106	1.47	2.78
	Yubatake	100	110	95.6	87.6	97.8	97.8	11.5	11.8
	Sep.17, 2024	150	142	173	147	154	103	16.7	10.9
		200	225	200	200	209	104	14.3	6.85
	Sample C	0	0	0	0	0	-	-	-
	4000 mg/L Std.	500.0	634	544	363	513.9	103	138	26.9
		1000	1020	894	973	962.4	96.2	63.9	6.64
		1500	1692	1488	1578	1586	106	102	6.45
		2000	2224	1929	2089	2081	104	148	7.10
Br	Sample A	0	0	0	0	0	-	-	-
	Yugama	2.40	3.00	2.78	2.19	2.66	111	0.420	15.8
	Sep.18, 2024	4.80	5.40	4.86	5.30	5.19	108	0.285	5.50
		7.20	7.49	7.40	7.66	7.52	104	0.134	1.78
		9.60	9.69	10.05	9.10	9.61	100	0.480	5.00
	Sample B	0	0	0	0	0	-	-	-
	Kusatsu-	0.600	0.496	0.552	0.463	0.503	83.9	0.0451	8.96
	Yubatake	1.20	1.21	1.05	1.18	1.15	95.6	0.0816	7.11
	Sep.17, 2024	1.80	1.75	1.72	1.66	1.71	95.0	0.0451	2.64
		2.40	2.38	2.31	2.73	2.47	103	0.229	9.26
	Sample C	0	0	0	0	0	-	-	-
	12.0 mg/L Std.	2.40	2.40	2.48	2.41	2.43	101	0.044	1.79
		4.80	4.50	5.98	5.10	5.19	108	0.743	14.3
		7.20	7.64	7.49	7.59	7.57	105	0.0749	0.989
		9.60	10.1	10.6	10.1	10.3	107	0.314	3.06
I	Sample A	0	0	0	0	0	-	-	-
	Yugama	2.40	2.13	2.77	2.53	2.48	103	0.323	13.0
	Sep.18, 2024	4.80	4.58	4.94	5.17	4.90	102	0.298	6.07
		7.20	6.96	6.97	7.60	7.18	100	0.368	5.13
		9.60	9.78	8.97	9.62	9.46	98.5	0.431	4.55
	Sample B	0	0	0	0	0	-	-	-
	Kusatsu-	0.600	0.545	0.582	0.675	0.601	100	0.0673	11.2
	Yubatake	1.20	1.10	1.24	1.01	1.12	92.9	0.115	10.3
	Sep.17, 2024	1.80	1.48	1.78	1.59	1.62	89.8	0.153	9.43
		2.40	1.98	2.83	2.45	2.42	101	0.425	17.6
	Sample C	0	0	0	0	0	-	-	-
	12.0 mg/L Std.	2.40	2.11	2.49	2.20	2.27	94.4	0.195	8.62
		4.80	4.88	4.93	4.59	4.80	100	0.182	3.78
		7.20	7.69	7.52	7.26	7.49	104	0.216	2.88
		9.60	9.79	10.0	9.63	9.81	102	0.192	1.96

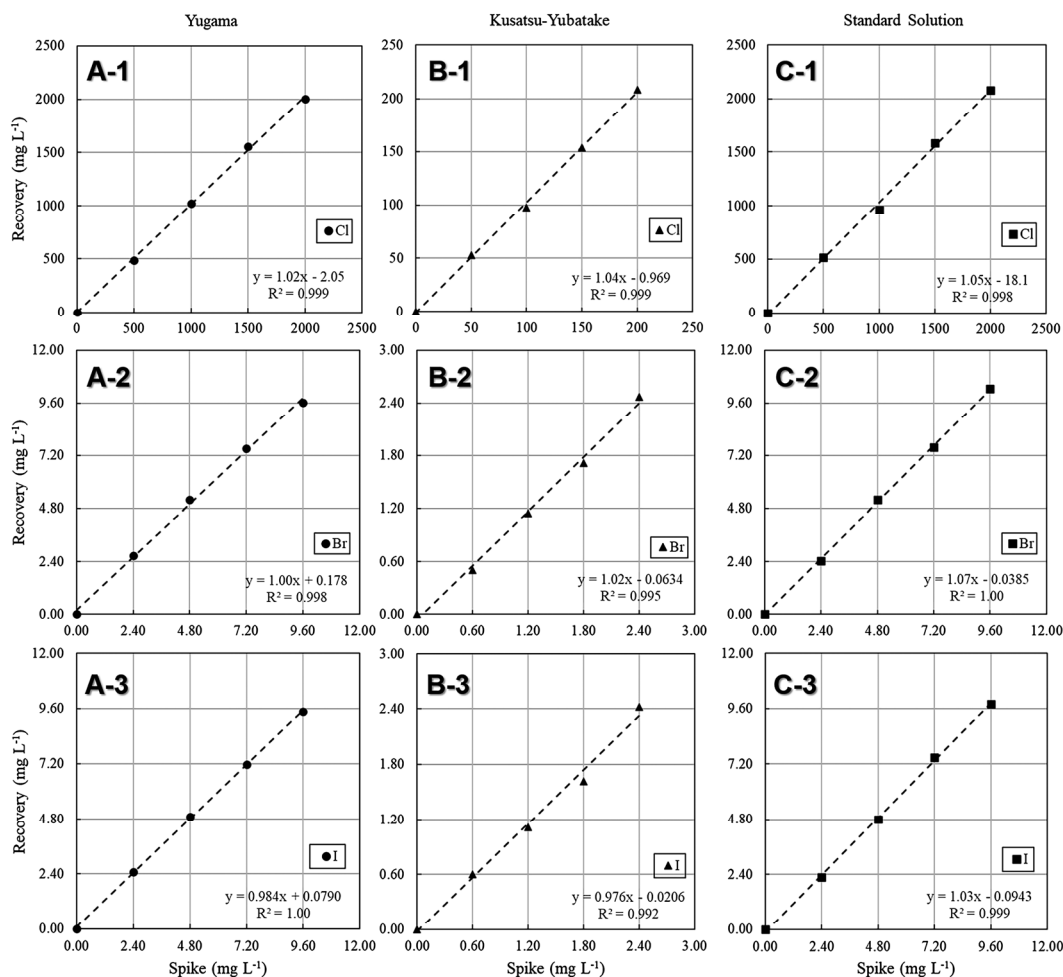


Fig. 2 Results of spike and recovery tests. A-1 to A-3, B-1 to B-3 and C-1 to C-3 show the results for the Yugama water, Kusatsu-Yubatake water and standard solution, respectively.

素分析であるため、化学種を判定することはできないことには留意する必要がある。

試料導入系にニューマチックネブライザーを用いる一般的な ICP-OES では、塩濃度の高い分析試料を導入するとネブライザーの噴霧口で塩が析出し目詰まりを生じさせることがある。たとえば、含有濃度の低い Br と I の定量の際に LOQ を下回ることを恐れて、無希釈あるいは低い希釈倍率の測定試料を ICP-OES に導入しようとする場合には注意が必要である。実際の分析時においては、定量目的元素の含有量と LOQ、および試料溶液の塩濃度を踏まえた適切な希釈倍率の分析試料を用意することが必要である。

3.4 ICP-OES 測定の普及状況および今後の課題

ICP-OES 装置はきわめて高い普及率で研究・分析機関に導入されていると考えられるが、森・高橋 (2023) の温泉成分分析法の全国調査では、よう化物イオンの分析方法として ICP-OES 法を使用している機関は全体の 2.1% であり、塩化物イオンおよび臭化物イオンの分析に ICP-OES 法を使用している機関は記録されていない。必ずしも市販されている全ての ICP-OES 装置が真空紫外

波長域に対応しているものではないが、本研究の成果により、ICP-OES 法による迅速な Cl, Br, I の多元素一斉分析が可能となり、広く用いられる IC 法よりも簡便で迅速に分析を実施することが可能である。本法の普及に伴い、ハロゲンの測定作業の省力化や高精度化が実現することと、研究観測データのさらなる充実が期待される。ただし、本研究は市販の ICP-OES 装置の一機種における結果であり、今後、他メーカー製を含む異なる機種における本法の再現性の確認が必要である。また、「鉱泉分析法指針」などの公定分析法へ本法の追加を推進すべく、より多くの実試料の分析結果を蓄積することが求められる。

4. ま と め

真空紫外波長を利用する ICP-OES 法は火山性熱水中の Cl, Br, I 定量に十分適用可能であることが示された。検量線は直線性良好で、LOQ は Cl では 0.588 mg/L で、Br では 0.0960 mg/L で、I では 0.0492 mg/L であった。添加回収実験の結果は、高塩濃度の試料水においても Cl, Br, I の正確な定量が可能であることを示した。試料水の希釈のみで適用できる ICP-OES 直接測定法は、従来の次亜塩素酸ナトリウム法に比べ実験操作が簡便であり、IC 法よりも分析を迅速に行うことが可能である。したがって、温泉分析においては公定分析法ではないものの、多量の検体から必要な分析対象試料を選別するためのスクリーニングなどには大きな利用価値があると考えられる。また、ICP-OES は一回の測定サイクルで多元素を逐次的にまたは同時に分析可能であるため、金属イオン濃度と同時併行的に Cl, Br, I 濃度を求めることも可能である。本法は、温泉化学や火山化学におけるハロゲンに関する研究観測データの充実に寄与するものであると考えられる。

謝 辞

柴野夏海氏には、ICP-OES による塩化物イオンの定量に関し、参考となる多くの知見を共有していただきました。また、(株)日立ハイテクアナリシスからは、本研究で使用した ICP-OES 装置 (SII, SPS3520UVDD) の装置仕様ならびにオペレーションソフトウェアに関する情報をご提供いただきました。ここに記して謝意を表します。また、二名の匿名査読者からは重要かつ建設的なご意見、ご指摘をいただき、本稿を適切に改善することができました。厚く御礼申し上げます。

引用文献

- Chen, Y., Akimoto, K. and Kikawada, Y. (2025) : Simple, quick, and precise determination of fluoride ions in high-aluminum volcanic hydrothermal water by ion selective electrode with complexing agent-added TISAB : A case study of Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano. *Journal of Hot Spring Sciences*, **75**, (accepted, in press)
- 福田 理 (1971) : わが国のヨード資源. *地質ニュース*, **199**, 1-23.
- 細川 巖 (1967) : 天然水中のフッ素の分析化学的考察. *分析化学*, **16**, 1259-1265.
- Hurwitz, S., Mariner, R.H., Fehn, U. and Snyder, G.T. (2005) : Systematics of halogen elements and their radioisotopes in thermal springs of the Cascade Range, Central Oregon, Western USA. *Earth and Planetary Science Letters*, **235** (3-4), 700-714.
- IUPAC (1978) : Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis—II. data interpretation Analytical chemistry division. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, **33** (6), 241-245.
- 岩崎岩次, 桂 敬, 坂戸直行, 平山光衛 (1957) : 本邦火山の地球化学的研究 (その 41) 火山岩中

- の塩素. 日本化学雑誌, **78** (1), 164-172.
- 環境省 (2014): 鉱泉分析法指針 (平成 26 年改訂).
- Kikawada, Y., Ono, T., Ogawa, K., Fukai, M. and Oi, T. (2017): Chemical geothermometry studies on a geothermal system in Manza Hot Springs near Kusatsu-Shirane Volcano, Japan. *Procedia Earth and Planetary Science*, **17**, 253-256.
- Kikkawa, K., Shiga, S. (1966): Relation between halogen contents of hot spring water [I]. *Special Contributions of the Geophysical Institute Kyoto University*, **6**, 173-185.
- MacDougall, D., Crummett, W.B., and *et al.* (1980): Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *Analytical Chemistry*, **52** (14), 2242-2249.
- 松本光弘 (1988): 雨水中の有機酸-カルボン酸-のイオンクロマトグラフィーによる測定と濃度. 大気汚染学会誌, **23** (1), 64-71.
- 森 康則, 高橋孝行 (2023): 温泉法登録分析機関を対象とした温泉成分分析法の全国調査. 温泉科学, **72**, 220-238.
- 中山和好, 小室芳洵 (1988): イオンクロマトグラフィーによる鉱泉水中の臭素イオン, ヨウ素イオンの定量 (I). 千葉県衛生研究所研究報告, **12**, 50-52.
- 中山和好, 小室芳洵 (1989): イオンクロマトグラフィーによる鉱泉水中の臭素イオン, ヨウ素イオンの定量 (II). 千葉県衛生研究所研究報告, **13**, 40-43.
- 日本産業規格 (2017): 工業用水試験方法 (JIS K 0101).
- 日本産業規格 (2019): 工場排水試験方法 (JIS K 0102).
- 大場 武 (2022): 火山性流体. 地球化学, **56**, 64-75.
- 大沼正行, 小林 浩, 深澤喜延 (1999): 山梨県内温泉水中の臭素及びヨウ素の定量. 山梨県衛生公害研究所年報, **43**, 1-4.
- 奥谷忠雄, 田中政尚 (1987): 拡散分離/イオンクロマトグラフィーによる水試料中の微量フッ化物イオンの定量. 分析化学, **36** (3), 169-173.
- 小坂丈予, 小坂知子, 平林順一, 大井隆夫, 大場 武, 野上健治, 木川田喜一, 山野真由美, 油井端明, 福原英城 (1997): 群馬県草津白根山火口湖 “湯釜” の水質変化と火山活動. 地球化学, **31** (2), 119-128.
- SII・ナノテクノロジー株式会社 (2011): ICP 発光分光分析装置 SPS3500DD 取扱説明書 0403-135-102 Ver. 2.0.
- 高野敬志 (2021): 北海道における低張性泉のヨウ化物イオン濃度. 北海道立衛生研究所報, **71**, 19-22.
- Uhrovčík, J. (2014): Strategy for determination of LOD and LOQ values—Some basic aspects. *Talanta*, **119**, 178-180.
- 太秦康光, 那須義和 (1960): 温泉の化学的研究 (第 51~54 報) (第 53 報) 温泉水中の塩素, 臭素, ヨウ素について. 日本化学雑誌, **81** (3), 405-413.
- Wu, P., Wu, X., Hou, X., Young, C.G. and Jones B.T. (2009): Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry in the Vacuum Ultraviolet Region, *Applied Spectroscopy Reviews*, **44** (6), 507-533.
- 山野真由美, 小坂知子, 大井隆夫, 小坂丈予 (1995): 草津白根山地域温泉水中のハロゲン化物イオンの濃度. 日本化学会誌 (化学と工業化学), **1995** (8), 656-659.
- 安井明美 (2008): 食品分析に求められていること. 食糧—その科学と技術—, **46**, 1-12.
- 吉川恭三, 志賀史光, 岩上寿子 (1965): 別府海岸部における温泉の化学組成 (その 3) 臭素とヨ

- ウ素. 大分県温泉調査研究会報告, **16**, 32-35.
- Zharkov, R.V. (2019) : Thermal springs of the Ushishir volcano (Russia). IOP Conf. Ser. : Earth Environ. Sci., **324**, 012021.