

分光分析による別府温泉の微量金属成分の研究

第 1 報

別府温泉の蒸発残渣の分光分析

川 上 弘 泰

(九州大学温泉治療学研究所)

(昭和33年8月1日受理)

緒 言

温泉水中の微量金属成分の研究は、地球化学ならびに温泉治療学の見地から、最近著しく関心をもたれてきた。

別府温泉についての微量成分の研究としては、すでに銅¹⁾、亜鉛¹⁾、マンガン¹⁾、コバルト¹⁾、ヒ素²⁾、ゲルマニウム²⁾、チタン³⁾、銀⁴⁾、ホウ素⁵⁾、ケイ素⁶⁾、モリブデン⁶⁾、バナジン⁷⁾、ストロンチウム⁸⁾、バリウム⁸⁾、リチウム⁸⁾、などが定量されている。

木村は、わが国の温泉462試料、西村は北海道の温泉約130試料について分光分析によつて、温泉水中の微量金属成分の検出頻度を明らかにした。

著者は別府温泉42箇所の蒸発残渣を試料として、交流弧光定性分光分析を行い、木村、西村の研究と対比するとともに、各元素の検出頻度を調べた。

定性分光分析法

1) 各元素の検出限界濃度

各元素の検出限界濃度は、分光分析の発光法によつて異なるので、標準試料として塩化ナトリウムを基体物質として、これにヒ素、銀、アルミニウム、ホウ素、ベリリウム、カルシウム、カドミウム、コバルト、クロム、銅、鉄、カリウム、マグネシウム、マンガン、モリブデン、リン、鉛、アンチモン、ケイ素、スズ、チタン、バナジン、亜鉛、ナトリウム、ゲルマニウム、ニッケル、ビスマスなどの各元素を適当量(1~10⁻³%)加えたものを用い、直流弧光、交流弧光及び断続弧光などの発光法で、第1表のごとき発光電流、露出時間を定め、これらの撮影条件で検出感度を検討した。(ナトリウムの基体物質は塩化カリウム)

第1表 発 光 条 件

発 光 法	発 光 電 流 Amp	発 光 時 間 Sec	発 光 電 圧 Volt
直 流 弧 光	5 又は 7	6 0	DC, 100
交 流 弧 光	5 又は 7	6 0	AC, 220
断 続 弧 光	5 又は 7	5 min	AC, 220

分光器は島津製 QF 60型石英分光写真器を用い、中間結像法で撮影した。補助電極は炭素電極を用い、下極は径3.2mm、深さ約3.5mmの穴に試料をつまようじを用いて固くつめ、上極は直流弧光では平らに、交流及び断続弧光では円錐形に切落したものを用いた。電極間隔は3mm、スリット巾は0.025mmとした。乾板は富士プロセス薄手乾板、現像はモノールハイドロキノン現像液で20°C、3分間、ついで2%酢酸溶液に30秒ひたし現像停止後、酸性硬膜定着液に10分間、水洗20分間とした。

上記の撮影条件のスペクトルグラムについて、鉄の弧光波長標準線から試料の分析線の波長を決定した。分析線はおもに木村の選定したものを用い、これを第2表に示す。第3表に各元素の検出

限界濃度、最適撮影条件及び別府温泉の各元素の検出頻度を示す。

2) 別府温泉の蒸発残渣の分光分析法

試料は温泉蒸発残留物をメノウ乳鉢中で十分に粉碎混和したもので、撮影条件は交流弧光AC220 V、5A、60秒と定め、その他の条件は、前記(1)と同じである。

第2表 分光分析線

Ag	○ I 3280.69 Å	Ga	I 2943.64 Å	Sb	○ I 2598.06 Å
	I 3382.89	Ge	I 2651.18		○ I 2877.92
Al	I 3082.16		(I 2651.58)	Si	I 2516.12
	○ I 3092.71		I 2709.63		I 2881.58
As	○ I 2349.84		(I 2754.59)	Sn	I 2839.99
	I 2860.45		I 3039.06		I 3034.12
B	I 2496.78	K	I 4044.14		○ I 3175.02
	I 2497.73		I 4047.20	Sr	I 4607.33
Ba	II 4554.04	Li	I 3232.61	Ti	II 3234.52
Be	I 2348.61	Mg	II 2795.53		I 3341.88
	○ I 3321.34		II 2802.70		I 3371.45
Bi	I 2897.98	Mn	II 2576.10		II 3372.80
	I 3067.72		I 2798.27	V	(II 3102.30)
Ca	I 3158.87	Mo	I 3132.59		(II 3118.38)
	II 3179.33		I 3170.35		I 3183.98
Cd	I 3261.06		I 3193.97		I 3185.40
Co	I 3044.01	Na	I 3302.32	W	2944.40
	○ I 3453.51		I 3302.99		2946.98
	I 3502.28	Ni	I 3050.82	Zn	I 3072.06
Cr	II 2677.16		(I 3134.11)		I 3075.90
	II 2835.63		I 3414.77		○ I 3282.33
	II 2843.25	P	I 2534.01		○ I 3345.02
Cu	I 3247.54		(I 2535.65)		○ I 3345.57
	I 3273.96		I 2553.28	Zr	II 3391.98
Fe	II 2382.04		I 2554.93		II 3438.23
	I 2483.27	Pb	I 2614.18		
	○ II 2598.40		○ I 2833.07		
Ga	I 2874.24	Sb	I 2311.47		

○印：高感度の波長

第3表 分光分析による元素の検出頻度

元 素	著 者 (別府温泉)			木 村		西 村	
	検出頻度 %	検出限度 a) %	発光条件 b)	検出頻度 %	検出限界 a) %	検出頻度 %	検出限界 a) %
Na	100	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	5A, AC, DC	100	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	99	—
Ca	100	10^{-4}	5A, AC	100	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	100	$10^{-2} \sim 10^{-3}$
Mg	100	10^{-5}	5A, AC, DC	100	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	100	10^{-4}
Al	100	$10^{-4} \sim 10^{-5}$	5A, AC, DC	99	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	100	10^{-3}
B	100	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	>5A, AC, DC	98	$10^{-1} \sim 10^{-2}$	100	—
Si	100	10^{-3}	5A, 7A, AC, DC	99.8	10^{-2}	100	10^{-2}
Cu	100	$10^{-5} \sim 10^{-6}$	5A, 7A, AC, DC	98	3×10^{-5}	100	—
Ba	97.5	10^{-3}	5A, AC	96	3×10^{-4}	72	$10^{-3} \sim 10^{-4}$
Sr	97.5	10^{-3}	5A, AC	98	10^{-3}	—	—
Li	93.0	10^{-3}	5A, AC	71	10^{-2}	86	$10^{-2} \sim 10^{-3}$
Mn	92.8	10^{-4}	5A, 7A, AC, DC	99.6	10^{-2}	100	10^{-3}
Ti	88.2	10^{-3}	5A, 7A, AC, DC	99.6	2×10^{-2}	76	10^{-3}
K	85.6	10^{-1}	5A, Ab	70	1	—	—
V	73.8	10^{-3}	7A, AC	98	10^{-2}	69	10^{-3}
Fe	71.4	10^{-3}	5A, 7A, AC, DC	99	10^{-2}	100	10^{-3}
Cr	71.4	10^{-2}	5A, AC, DC	4	10^{-2}	19	10^{-2}
Mo	71.4	10^{-3}	5A, AC, DC	45	$10^{-4} \sim 10^{-5}$	33	$10^{-2} \sim 10^{-3}$
Ag	64.4	10^{-5}	5A, 7A, AC, DC	1	10^{-3}	41	$10^{-4} \sim 10^{-5}$
Zn	64.4	10^{-2}	5A, AC, DC	4	10^{-2}	0	10^{-1}
P	62.0	10^{-1}	5A, 7A, AC, DC	55	3×10^{-1}	14	3
As	45.2	10^{-2}	5A, AC, Ab	43	10^{-1}	7	10^{-1}
Ge	42.8	10^{-4}	5A, Ab	73	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	21	6×10^{-4}
pb	40.5	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	5A, 7A, AC, DC	29	2×10^{-2}	62	10^{-3}
Zr	40.5	—	—	0	—	4	$10^{-3} \sim 10^{-4}$
Ni	9.5	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	5A, 7A, AC, DC	4	10^{-3}	14	$10^{-3} \sim 10^{-4}$
Be	2.4	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	5A, Ab	6	3×10^{-4}	0	10^{-4}
Cd	2.4	10^{-2}	5A, 7A, AC, Ab	—	—	—	—
Sb	2.4	10^{-2}	5A, 7A, AC, DC	1	5×10^{-2}	5	10^{-2}
Sn	2.4	10^{-3}	5A, 7A, AC, DC	6	10^{-2}	0	10^{-2}
Co	0	10^{-3}	5A, DC	4	10^{-3}	0	10^{-4}
W	0	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	5A AC DC	0	—	5	$10^{-2} \sim 10^{-3}$
Ga	0	—	—	9	10^{-3}	12	10^{-3}
Bi	0	—	—	2	10^{-2}	0	10^{-2}

a) 濃度 Wt %

b) 5A, 7A : 発光電流 5Amp又は 7Amp, AC : 交流弧光, DC : 直流弧光, Ab : 断続弧光

定性分光分析結果

第2表の分析線表で○印のある波長は、第3表の最適発光条件で、その元素のスペクトルグラムが最高感度を示す波長である。この分析線表は共存他元素による一致線、妨害線、及び分析線の強度順位などを考慮して選定してある。第3表の各元素の検出限界濃度は発光法により異なるが、大多数の元素は直流又は交流弧光が好適であり、発光電流は7Aでは強すぎ5Aが適当なものが多い。また試料が温泉の蒸発残留物であるので、検出限界濃度は蒸発残留物に対する比濃度で与えられる。従つてある元素が温泉1^l中に同量入つていても、蒸発残留物が多いと検出されず、逆に蒸発残留物が少ないと検出される場合もある。

木村、西村、著者らの各元素の検出限界濃度及び検出頻度を比較すると、両者より検出感度の鋭敏なものは、カルシウム、マグネシウム、カリウム、アルミニウム、マンガン、ケイ素、ヒ素、スズなどで、これらにつきその検出頻度をみると、マンガン、スズを除き、その他は検出頻度が等しいか又は増大している。検出感度の鈍いものは、ベリリウム、コバルトなどで、その検出頻度は両者よりも小さい。その他の元素の検出限界はほとんど同じである。しかし亜鉛のように、検出感度が同程度でもその頻度に大きな差のあるものもある。一般に検出感度が鋭敏であれば、検出頻度は増大し、検出感度が鈍ければ、その頻度は小さいと考えられるが、以上の結果よりみてもこの考えの妥当なことが明らかである。

以上のごとく検出頻度からみれば、分光的には、リチウム、バリウム、ストロンチウム、バナジウム、チタン、銅などの元素は温泉水中に微量金属元素として広く分布している。

定性分光分析の発光法としては、検出限界濃度の結果より、交流弧光を採用し、この発光法で別府温泉42箇所の定性分光分析を行つた。その結果は第4表のごとく、29種の元素が検出されたが、コバルト、ビスマス、ガリウム、タンゲステンは検出されなかつた。またルビジウム、セシウムは可視部に高感度の線があるために検出されず、その他金、水銀及び稀土類も検出されなかつた。

ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄、ホウ素、リン、ケイ素などは、ほとんど100%検出され、温泉中分析法として定量されるので、微量成分元素より除いた。

カリウム

カリウムは微量成分ではないが、その分析線がシアン帯スペクトル中にあるので感度が鈍く、その検出頻度は85.6%となつている。しかしカリウムは発光法で定量すれば、温泉水中にはほとんど100%検出される元素である。

リチウム

リチウムの頻度は、木村71%、西村86%、別府温泉では93.0%といづれも高率を示し、アルカリ金属ではナトリウム、カリウムについて、ひろく温泉水中に検出される元素である。

バリウム、ストロンチウム

バリウムの頻度は、木村96%、西村72%、別府温泉97.5%、ストロンチウムの頻度は、木村98%別府温泉97.5%で両元素とも高率を示し、温泉水中にひろく分布しているが、別府温泉ではバリウムよりもストロンチウムの含有量が多いようである。

銅、亜鉛、マンガン、コバルト

この4元素は、その医療的効果により無機性ビタミンと呼ばれ、そのクラーク数は各々 $1.0 \times 10^{-2}\%$ 、 $5.7 \times 10^{-2}\%$ 、 $8.0 \times 10^{-2}\%$ 、 $1.8 \times 10^{-2}\%$ である。

銅の分光的感度は鋭敏であり、その検出頻度も別府温泉では、木村、西村の頻度と同じく100%検出され、泉温の高いほど多く、全国的にみればpHには関係せず、温泉水中には普遍的に存在する金属である。

第 4 表 別府温泉の分光分析結果

地区	No.	泉名	泉種	採水年月日	水温(°C)	pH	蒸発残物(mg/l)	Na	Ca	Mg	Al	B	Si	Cu	Ba	Sr	Li	Mn	Ti	K	V	Fe	Cr	Mo	Ag	Zn	P	As	Ge	Pb	Zr	Ni	Be	Cd	Sb	Sn	
明ばん	1	地蔵	弱酸性硫酸性水素泉	'58.2.3	49.0	2.4	418	卅	+	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	+	+	+	卅	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	
	2	薬師	"	"	64.8	2.0	615	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	-	卅	+	卅	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-		
	3	野天	—	"	—	—	1060	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	-	卅	+	卅	+	卅	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-		
	4	斎の湯	単純泉	"	54.0	7.4	446	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	
	5	山田	—	"	—	—	—	+	+	卅	卅	卅	卅	+	-	-	-	卅	-	卅	+	卅	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	
鉄輪地獄	6	海	含芒硝食塩酸性泉	'58.2.10	84.0	2.0	3681	卅	+	+	卅	卅	卅	+	+	+	卅	卅	+	卅	+	+	-	-	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-		
	7	十萬	弱食塩泉	"	83.0	3.7	5810	卅	+	+	+	卅	卅	+	+	+	卅	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-		
	8	雷園	含食塩酸性泉	"	94.0	2.9	4308	卅	+	+	卅	卅	卅	+	+	+	卅	卅	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	
	9	龍巻	含芒硝食塩酸性泉	"	98.0	2.4	3354	卅	+	+	+	卅	卅	+	+	+	卅	卅	+	卅	+	+	-	-	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	
	10	血の池	"	"	60.0	2.1	3388	卅	+	+	+	卅	卅	+	+	+	卅	卅	+	卅	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	
11	芝石	含食塩酸性泉	"	63.0	2.5	1904	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	卅	卅	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-		
亀川	12	御夢想	弱食塩泉	'58.2.17	42.5	7.2	1080	卅	卅	卅	+	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	卅	-	-	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-		
	13	筋湯	"	"	57.8	7.0	1138	卅	卅	卅	+	卅	卅	+	+	+	卅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-		
	14	浜田	含食塩酸性泉	"	58.0	7.0	1370	卅	卅	卅	+	卅	卅	+	+	+	卅	卅	+	卅	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	
	15	亀陽	弱食塩泉	"	54.0	7.6	1010	卅	卅	卅	+	卅	卅	+	+	+	卅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	+	
	16	四の湯	"	"	52.0	6.6	1116	卅	卅	卅	+	卅	卅	+	+	+	卅	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	
	17	望湖	単純泉	"	49.5	7.0	564	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	卅	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-
18	東亀陽	弱食塩泉	"	52.2	7.2	1046	卅	+	+	+	卅	卅	+	+	+	卅	+	-	-	+	-	-	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-		
堀田・観海寺	19	堀田	単純硫酸性水素泉	'58.2.25	58.5	6.2	336	卅	+	+	+	卅	卅	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	
	20	薬師	単純泉	"	57.0	7.1	424	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	卅	+	-	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	
	21	温研	"	"	53.0	7.3	328	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	卅	+	卅	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	
	22	堀田(温研)	"	"	43.5	7.0	406	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	
旧市	23	不老	単純泉	'58.3.3	52.0	6.9	826	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	卅	-	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-		
	24	砂湯	含食塩重曹泉	"	59.5	7.2	1314	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	卅	-	+	+	+	卅	卅	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	25	弓松	含土類食塩泉	"	64.5	7.4	1708	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	卅	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-		
	26	北町	"	"	59.0	6.6	1134	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	卅	卅	+	卅	-	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	
	27	的ヶ浜	含食塩重曹泉	"	51.0	7.8	1196	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	28	楠	単純泉	"	55.0	6.6	916	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	
	29	柳	"	"	45.5	6.4	858	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	卅	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	
	30	童見	単純泉	"	47.5	6.6	826	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	卅	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
	31	弓ヶ浜(海)	含土類重曹泉	'58.3.10	47.5	7.1	1608	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	卅	卅	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	
	32	竹瓦	含食塩重曹泉	"	60.0	7.1	1370	卅	+	+	+	卅	卅	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	卅	卅	-	-	+	-	-	-	-	-	
	33	海門寺	含土類食塩泉	"	58.5	6.9	1164	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
	34	弓ヶ浜	含食塩重曹泉	"	45.5	7.1	1633	卅	+	卅	+	卅	卅	+	+	+	+	卅	+	+	-	+	-	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	
	35	上のヶ浜	含土類食塩泉	"	50.0	6.9	1725	卅	卅	卅	卅	卅	卅	+	+	+	卅	卅	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	
36	松原	単純泉	"	54.2	7.3	914	卅	卅	卅	卅	卅	卅	+	+	+	卅	卅	+	卅	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-		
37	田の湯	単純泉	"	46.0	6.4	786	卅	卅	卅	卅	卅	卅	+	+	卅	卅	+	卅	+	卅	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-		
38	春日	含土類食塩泉	'58.3.17	54.0	6.7	1144	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	+	+	卅	卅	+	卅	+	卅	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	
39	鹽湖	含食塩重曹泉	"	60.5	6.9	1112	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	
40	永石	単純泉	"	48.0	7.1	850	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	卅	+	+	卅	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	
41	梅園	含食塩土類重曹泉	"	62.0	6.8	1174	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	卅	+	+	卅	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	
42	紙屋	単純泉	"	51.5	7.1	868	卅	+	卅	卅	卅	卅	+	+	+	卅	+	+	卅	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	

十は各元素の限界濃度程度、それより濃い順濃度を卅、卅とする。-は不検出。

亜鉛の頻度は、木村4%、西村0%に反し別府温泉では64.4%と高率を示し、酸性泉に多く別府温泉45箇所¹²⁾の平均含有量は307r/lであつた。

マンガンの頻度は、木村99.6%、西村100%、別府温泉では92.8%と小さいが、その比色法による頻度は98%と高率を示し、これも温泉水中には普遍的に存在する元素である。

コバルトの感度は比較的鋭敏であるが、その頻度は、木村4%、西村0%、別府温泉0%で分光的頻度は小さい。コバルトは鉄を多く含む酸性泉に多いとされ、定量にはニトロソレゾルシンモノメチルエーテルによる比色法¹²⁾を用いている。

チタンの頻度は、木村99.6%、西村76%、別府温泉では88.2%で温泉水中には広く存在するが、その定量値は少く別府温泉の平均含有量は87r/lであり、酸性泉に多いようである。

銀

銀の頻度は、木村1%、西村4%、別府温泉64.4%でその頻度は大きい。木村の検出感度は 10^{-3} %であるので比較はできないが、西村の北海道と比較して別府温泉は銀の含有量が多く、古賀の別府温泉31箇所の調査では酸性泉に多く、その平均含有量は11r/lであつた。

ヒ素、アンチモン

ヒ素は分光的感度は鈍いが、木村43%、西村7%、別府温泉45.2%と約半数に検出され、硫化水素の多い酸性泉に多いようである。

アンチモンはヒ素と地球化学的に類似の性質をもつが、別府温泉では1箇所しか検出されざ、分光的にはヒ素との相関はみいだされなかつた。

ゲルマニウム

ゲルマニウムの頻度は、木村73%、西村21%、別府温泉42.8%と分光的には全国平均よりも小さいが、濃縮法による調査では68%と、ほとんど全国平均と一致し、しかも含有量も多く、最高は十萬地獄の0.15mg/lであつた。

クロム、ニッケル

クロムの頻度は、木村4%、西村19%、別府温泉71.4%で、別府温泉は高率を示している。

ニッケルは、木村4%、西村14%、府府温泉9.5%で、ほぼ同率を示し酸性泉と重曹泉とより検出された。

モリブデン

モリブデンの頻度は、木村45%、西村33%、別府温泉71.4%で高率を示し、温泉水中には過半数含まれていることを示している。

鉛

鉛の頻度は、木村29%、西村62%、別府温泉40.5%で全国平均よりも大きい¹²⁾が、別府温泉では温泉の導管に鉛を含むものが多いので、実際の頻度は更に低いものと思われる。

ジルコニウム

ジルコニウムの頻度は、木村0%、西村4%、別府温泉は40.5%の高率を示している。ジルコニウム、タングステンなどは、蒸発残留物についての弧光分析では普通検出されず、濃縮試料ではじめて検出されるものであるが、別府温泉では蒸発残留物から直接検出され、しかも他に比して高率であつた。

バナジン

バナジンの頻度は木村98%、西村69%、別府温泉74.4%で全国平均よりも小さいが、北海道よりは大きい。

ベリリウム、スズ、カドミウム

この3元素は、いずれも1例しか検出されず、ベリリウムは酸性硫化水素泉（明ばん地蔵泉）、スズ及びカドミウムは弱食塩泉（亀川亀陽泉）より検出された。

別府温泉の含有成分数の最高は主成分も含めて23成分であり、最低は14成分であつた。平均含有成分の元素数は19.2であり、これを地区別にみると、明ばん19.4、鉄輪地獄19.5、亀川17.0、堀田観海寺20.2、旧市内19.6で、亀川地区がわづかにすくないが、別府温泉の微量成分元素は一様に分布していると考えられる。

結 論

別府温泉の蒸発残留物につき、交流弧光定性分光分析を行うと共に、各元素の検出感度を調べた。別府温泉の微量金属成分の特徴としては、亜鉛、銀、クロム、モリブデン、ジルコニウムなどの頻度が全国平均よりも大きく、また銀及びゲルマニウムの含有量では、全国最高値を示す温泉があつた。

擧筆するに当り、御懇切なる御校閲を賜つた、矢野所長並びに八田教授に厚く感謝する。

（本論文の要旨は、昭和33年9月九大温研集談会において発表した。）

文 献

- | | | |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1) 川上ら：日化77, 1327 (1956) | 2) 川上ら：日化77, 1785 (1956) | 3) 古賀 |
| ：日化78, 1713 (1957) | 4) 古賀：日化78, 1717 (1957) | 5) 古賀：日化78, |
| 1721 (1957) | 6) 古賀：未発表 | 7) 野崎：未発表 |
| 8) 川上：未発表 | 9) 木村：温泉35, (昭和18年) | 10) 西村：日化79, 172 (1958) |
| 11) 木村：化学実験学II, 12巻, 645, 河出書房(1941) | 12) 鳥居：日化76, 328 (1955) | |

Determination of Trace-Metals in Beppu Hotspring by Spectrochemical Analyses

1. Spectrochemical Analyses of Evaporation Residue of Beppu Hotspring Waters

Hiroyasu KAWAKAMI

(The Institute of Balneotherapy, Kyushu University)

Trace-metals in evaporation-residue of Beppu hotspring waters were determined by spectrochemical analyses, and simultaneously with these determinations, The detection-frequencies and-sensibilities were determined.

1) The detection frequencies of zinc, silver, chromium, molybdenum and zirconium etc in Beppu hotspring waters were larger than for those of all the other springs.

2) Germanium-and silver contents in Beppu were found largest among all Japanese hotsprings.