

総 説

鉱泉分析法指針の改訂の要点について

中央温泉研究所

甘露寺 泰 雄

まえがき

温泉の衛生化学的な目的の化学分析法については、昭和27年に、厚生省編纂、衛生検査法指針VI、鉱泉分析法指針が公表され、昭和33年に改訂版が出版された。以来温泉分析法の検討作業は、日本薬学会、衛生化学調査会、鉱泉試験法部に引きつがれ、山根靖弘博士を中心として改良、追加が行われ、その成果は、日本薬学会編、衛生試験法、鉱泉試験法として公表されてきた。

このたび環境庁が中心となつて、昭和49年50年度の両年度にわたつて、鉱泉分析法改訂委員会を開催し、「鉱泉中分析法」改訂試案が作製された。ひきつづき、昭和51年度に、この改訂試案を中心として、前記「鉱泉分析法指針、日本薬学会編衛生試験法—鉱泉試験法、および Handbuch der Lebensmittelchemie, VIII/2, Wasser und Luft, 4. Untersuchung der Mineral und Heilwasser, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. New York (1969)を参照して、多数の研究者の参加を得て追試検討が行なわれた。昭和52年度にも委員会活動が継続され(委員長益子 安)、4ヶ年にわたる検討を終えて、鉱泉分析法指針(改訂)が昭和53年5月に公表された。

旧指針では、分析法としては主として重量法、容量法、及び比色法が中心であったが、その後の分析技術の進歩や分析機器の開発によって従来の指針の方法では妥当でなくなったものもあり、特に旧法が鉛や重金属(Pb, Zn, Hg等)及び温泉法で規定するLi, Sr, Ba, Ra, F等いわゆる微量成分の分析法を欠いていたのも問題であった。

そこで、今回の改訂ではこれらの点を改め、炎光法、原子吸光法、イオン電極法、イオン交換法、液体シンチレーションカウンター法、比濁法といった最新の分析技術の成果を大幅にとり入れ、さらに分析対象成分を、Li, Na, K, NH₄, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cr(総Cr), Mn, Fe(II, III), Cu, Zn, Hg(総Hg), F, Cl, Br, I, H₂S, S₂O₃, SO₄, S(総S), リン酸, As(総As), CO₂, HCO₃, CO₃, H₂SiO₃, H₂BO₃, 遊離鉱酸, Rn, Ra, 蒸発残留物の34項目に拡大した。

以上述べたこと以外の主な改正点はつぎの通りである。

- 1) 従来の中分析の呼称をやめて鉱泉分析試験法としたこと。
- 2) 療養泉の泉質の分類及び泉質名に大改訂を加えた。
- 3) 必須試験項目、現地試験及び現地処理を必要とする成分を明確にしたこと。したがって必須項目以外は技術者の選択にまかされている。

以下、新法の構成、および改訂された分析法の要点について述べる。

1. 新分析法の構成

旧鉱泉分析法指針では、分析法を鉱泉小分析法と鉱泉中分析法に分け、それぞれ試験法が記載されているが、新法では鉱泉中分析法の名称を廃止し、これに相当するものとして鉱泉分析試験

法をあげ、また鉱泉小分析法は調査試験項目、成績の記載法のみを記し、操作法を鉱泉分析試験法と共通にした。

鉱泉小分析法は、検水が温泉法に規定する温泉であるか否かの推定、療養泉の泉質の推定などを目的とし、必須試験項目は、

- ① 知覚的試験, ② PH値, ③ 蒸発残留物, ④ Cl^- , ⑤ SO_4^{2-} , ⑥ HCO_3^- , ⑦ CO_2 , ⑧ Na^+ , ⑨ Ca^{2+} ,

とし、その他必要な場合は、Fe, H_2S , I をどを追加して行なうことにしてある。また、多くの場合分析機関に持参された試料について試験するが、現地試験は適宜行ってもよい。

鉱泉分析試験では、現地調査が必要で、現地における調査及び試験項目と作業をくわしく規定してある。

現地調査項目としては、源泉の名称、所在地、源泉所有者氏名住所、源泉標高、調査試験の日時、気象(天候、気温、気圧)、源泉周囲の状況、源泉の状況(自然湧出掘さくの別、口径、深度、ケーシング管、揚湯管、エア管の口径、材料、深度)、動力採取の状況、水位、利用状況(利用施設)の概要など。

現地試験項目としては、① 湧出量, ② 泉温及び気温, ③ 利用時の温度, ④ 知覚試験, ⑤ ガス発生の有無, ⑥ PH値, ⑦ H_2S , ⑧ 遊離鉱酸, ⑨ CO_2 , ⑩ Fe(II), (III)の定性と定量, ⑪ Rn (IM 泉効計)。

なお成分(不安定成分)は現地で化学的な処理を行なって試験室で分析を行なう必要がある。現地処理の必要のあるものとして、

- ① 液体シンチレーションカウンターによるラドンの定量。
② NH_4 , Ba, Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Pb, リン酸,
③ 総Hg, ④ H_2S , ⑤ 全S, ⑥ S_2O_3 , ⑦ SO_4 , ⑧ As, ⑨ CO_2 , HCO_3 及び CO_3 ,
⑩ Ra

新らしい鉱泉分析試験法では、従来の中分析法にくらべて調査、試験項目が大変多いのが特色である。しかしながら、これらすべてを行うのではなくて、現地あるいは試験室で必ず行わなければならない項目を指定し、目的や対象の性質によって適宜次の如き項目を追加するように指示されている。

浴用の利用に先立って、現地あるいは試験室において必ず行わなければならない試験項目は次のとおりである。

① 知覚的試験 現地での試料採取直後および 検水が試験室に到着したときの2回行う。 できうるならば採水後約8時間後に行う。	現地および試験室
② 湧出量の試験 現地	⑫ マンガンイオンの定性と定量 試験室
③ 泉温の測定 //	⑬ アルミニウムイオンの定性と定量 //
④ 密度の測定 試験室	⑭ 塩素イオンの定量 //
⑤ pH値の測定 現地および試験室	⑮ 硫酸イオンの定量 //
⑥ 蒸発残留物の定量 試験室	⑯ 遊離二酸化炭素、炭酸水素イオンおよび炭 酸イオンの定量 現地および試験室
⑦ カリウムイオンの定量 //	⑰ ホウ酸の定性と定量 試験室
⑧ ナトリウムイオンの定量 //	⑱ メタケイ酸の定量 //
⑨ マグネシウムイオンの定量 //	⑲ 硫化水素およびチオ硫酸の定量および適定 可能な硫黄の定量 現地および試験室
⑩ カルシウムイオンの定量 //	⑳ ヒ素の定量 試験室
⑪ 鉄(II・III)イオンの定性と定量	

飲用の目的のためには次の項目を更に追加する。

(1) 銅イオンの定量	試験室	(3) 鉛イオンの定量	試験室
(2) フッ素イオンの定量	〃	(4) 総水銀の定量	〃

濃厚な塩化物泉について、ヨウ素および臭素の定性と定量を追加し、放射能が期待しうるとき、ラドン、ラジウムの定量を追加するなど、分析試験項目の追加にあたっては、泉質、性状、近隣の源泉の既存資料、分析試験の目的に応じて、分析者が判断するものとする。源泉の状況、利用の目的に従い、衛生化学的判断に資するため、必要な場合、細菌学的試験、アンモニウムイオン、硝酸イオン、あるいは亜硝酸イオンの定量などを追加する。

療養泉の泉質の新分類

これについては、旧指針と最も著しく変わった点である。すなわち、療養泉の泉質をまず溶存物質総量及び特殊成分によって分類し、

- (1) 塩類泉
- (2) 単純温泉
- (3) 特殊成分を含む療養泉
- (4) 特殊成分を2種以上含む療養泉
- (5) 泉温による塩類泉の分類
- (6) 副成分による塩類泉の細分類

とした。また泉質名をあらため、たとえば食塩泉→ナトリウム・塩化物泉のようにし、なお誤解をさけるため、新泉質名と旧泉質名を併記するようにした。これらの詳細は指針(改訂)及び文献を参照されたい。

2. 分析法について

旧鉱泉分析法では分析の手段として、主として重量分析、容量分析及び比色分析が用いられていた。今回改訂された分析法では新しく次の方法がとり入れられた。

- | | |
|------------|-----------------|
| (1) 炎光法 | (5) 比濁法 |
| (2) 原子吸光法 | (6) クロノメトリー |
| (3) イオン電極法 | (7) 液体シンチレーション法 |
| (4) イオン交換法 | |

しかしながら、これらの機器分析法が分析法の手段のすべてではなく、たとえば、K, Na, Ca, Mg, Fe, Cl, SO₄など温泉の主要成分を構成するものについては、重量法、容量法、炎光法、原子吸光法などが併記されていて、技術者の選別にまかされている。すなわち、対象とする成分の含量や要求精度によって、これらの分析法が選ばれることとなる。

(1) 炎光法

Li, Na, K, Sr, Baの分析法に導入された。この中Li, Sr, Baは一般的に言えば微量成分であるので炎光法が適しているが、NaやKなど主要成分を構成する元素については、精度の高い分析が要求される場合は炎光法より重量法(塩化アルカリ総量から求める)がすぐれている。

Li: 試料を直接炎光分析にかけても定量分析は可能であるが、共存物質の干渉があるので、改訂法では試料を陽イオン交換樹脂に通して陽イオンを吸着させたのち、HCl・アルコール混液で溶出し、はじめの留分をとって炎光分析にかける。使用波長670.8nm

第1表 新旧泉質名対照表

- ・温泉と冷鉱泉の区別は省略し「泉」と記す。
- ・鉄は鉄(II), 鉄(III)があるが, 鉄(II), Fe(II)で代表した。
- ・略記は新泉質の略記法を示す。

旧 泉 質 名	新 泉 質 名	略 記 泉 質 名
1. 単 純 温 泉	単純温泉・アルカリ性単純温泉	
2. 単 純 炭 酸 泉	単純二酸化炭素泉	単純CO ₂ 泉
3. 重 炭 酸 土 類 泉	カルシウム(・マグネシウム)―炭酸水素塩泉	Ca(・Mg)-HCO ₃ 泉
(a) 純重炭酸土類泉	カルシウム(・マグネシウム)―炭酸水素塩泉	Ca(・Mg)-HCO ₃ 泉
(b) 含炭酸―土類泉	含二酸化炭素―カルシウム(・マグネシウム)―炭酸水素塩泉	含CO ₂ -Ca(・Mg)-HCO ₃ 泉
(c) 含食塩―重炭酸土類泉	カルシウム(・マグネシウム)・ナトリウム―炭酸水素塩・塩化物泉	Ca(・Mg)・Na-HCO ₃ ・Cl泉
(d) 含芒硝―重炭酸土類泉	カルシウム(・マグネシウム)・ナトリウム―炭酸水素塩・硫酸塩泉	Ca(・Mg)・Na-HCO ₃ ・SO ₄ 泉
4. 重 曹 泉	ナトリウム―炭酸水素塩泉	Na-HCO ₃ 泉
(a) 純 重 曹 泉	ナトリウム―炭酸水素塩泉	Na-HCO ₃ 泉
(b) 含炭酸―重曹泉	含二酸化炭素―ナトリウム―炭酸水素塩泉	含CO ₂ -Na-HCO ₃ 泉
(c) 含食塩―重曹泉	ナトリウム―炭酸水素塩・塩化物泉	Na-HCO ₃ ・Cl泉
(d) 含芒硝―重曹泉	ナトリウム―炭酸水素塩・硫酸塩泉	Na-HCO ₃ ・SO ₄ 泉
(e) 含食塩・芒硝―重曹泉	ナトリウム―炭酸水素塩・塩化物・硫酸塩泉	Na-HCO ₃ ・Cl・SO ₄ 泉
(f) 含土類―重曹泉	ナトリウム・カルシウム(・マグネシウム)―炭酸水素塩泉	Na・Ca(・Mg)-HCO ₃ 泉
5. 食 塩 泉	ナトリウム―塩化物泉	Na-Cl泉
(a) 純 食 塩 泉	ナトリウム―塩化物泉	Na-Cl泉
(b) 含炭酸―食塩泉	含二酸化炭素―ナトリウム―塩化物泉	含CO ₂ -Na-Cl泉
(c) 強 食 塩 泉	ナトリウム―塩化物強塩泉	Na-Cl強塩泉
(d) 弱 食 塩 泉	ナトリウム―塩化物泉	Na-Cl泉
(e) 含重曹―食塩泉	ナトリウム―塩化物・炭酸水素塩泉	Na-Cl・HCO ₃ 泉
(f) 含芒硝―食塩泉	ナトリウム―塩化物・硫酸塩泉	Na-Cl・SO ₄ 泉
(g) 含芒硝・重曹―食塩泉	ナトリウム―塩化物・硫酸塩・炭酸水素塩泉	Na-Cl・SO ₄ ・HCO ₃ 泉
(h) 含塩化土類―食塩泉	ナトリウム・マグネシウム(・カルシウム)―塩化物泉	Na・Mg(・Ca)-Cl泉
(i) 含土類―食塩泉	ナトリウム・カルシウム(・マグネシウム)―塩化物・炭酸水素塩泉	Na・Ca(・Mg)-Cl・HCO ₃ 泉
(j) 含土類・石膏―食塩泉	ナトリウム・カルシウム―塩化物・炭酸水素塩・硫酸塩泉	Na・Ca-Cl・HCO ₃ ・SO ₄ 泉
(k) 含臭素―食塩泉	小分類を廃止。ナトリウム―塩化物泉	Na-Cl泉
(l) 含ヨウ素―食塩泉	含ヨウ素―ナトリウム―塩化物泉	含I-Na-Cl泉
(m) 含臭素・ヨウ素―食塩泉	含ヨウ素―ナトリウム―塩化物泉	含I-Na-Cl泉
(n) 含ホウ酸―食塩泉	小分類を廃止。ナトリウム―塩化物泉	Na-Cl泉
6. 硫 酸 塩 泉	硫酸塩泉	SO ₄ 泉
(a) 純 硫 酸 塩 泉	硫酸塩泉	SO ₄ 泉
(b) 正 苦 味 泉	マグネシウム―硫酸塩泉	Mg-SO ₄ 泉
(c) 芒 硝 泉	ナトリウム―硫酸塩泉	Na-SO ₄ 泉
(d) 石 膏 泉	カルシウム―硫酸塩泉	Ca-SO ₄ 泉
(e) 含食塩―芒硝泉	ナトリウム―硫酸塩・塩化物泉	Na-SO ₄ ・Cl泉

旧 泉 質 名	新 泉 質 名	略 記 泉 質 名
(f) 含食塩—石膏泉	カルシウム・ナトリウム—硫酸塩・塩化物泉	Ca·Na-SO ₄ ·Cl 泉
(g) 含食塩—正苦味泉	マグネシウム・ナトリウム—硫酸塩・塩化物泉	Mg·Na-SO ₄ ·Cl 泉
7. 鉄 泉		
(1) 炭 酸 鉄 泉	(鉄(II)—炭酸水素塩泉)	(Fe(II)-HCO ₃ 泉)
(a) 単 純 炭 酸 鉄 泉	単純鉄(II)泉(炭酸水素塩型)	単純 Fe(II) 泉(HCO ₃ 型)
(b) 含 炭 酸 ・ 鉄 泉	含鉄—二酸化炭素—カルシウム・炭酸水素塩泉	含 Fe(II)·CO ₂ -Ca-HCO ₃ 泉
(c) 土 類 炭 酸 鉄 泉	カルシウム(・マグネシウム)・鉄(II)—炭酸水素塩泉または含鉄(II)—カルシウム(・マグネシウム)—炭酸水素塩泉	Ca(・Mg)·Fe(II)-HCO ₃ 泉 含 Fe(II)-Ca(・Mg)-HCO ₃ 泉
① 純土類炭酸鉄泉	カルシウム(・マグネシウム)・鉄(II)—炭酸水素塩泉または含鉄(II)—カルシウム(・マグネシウム)—炭酸水素塩泉	Ca(・Mg)·Fe(II)-HCO ₃ 泉 含 Fe(II)-Ca(・Mg)-HCO ₃ 泉
② 含食塩—土類炭酸鉄泉	カルシウム(・マグネシウム)・ナトリウム・鉄(II)—炭酸水素塩・塩化物泉または含鉄(II)—カルシウム(・マグネシウム)・ナトリウム—炭酸水素塩・塩化物泉	Ca(・Mg)·Na·Fe(II)-HCO ₃ ·Cl 泉 含 Fe(II)-Ca(・Mg)·Na-HCO ₃ ·Cl 泉
③ 含芒硝—土類炭酸鉄泉	カルシウム(・マグネシウム)・ナトリウム・鉄(II)—炭酸水素塩・硫酸塩泉または含鉄(II)—カルシウム(・マグネシウム)・ナトリウム—炭酸水素塩・硫酸塩泉	Ca(・Mg)·Na·Fe(II)-HCO ₂ ·SO ₄ 泉 含 Fe(II)-Ca(・Mg)·Na-HCO ₃ ·SO ₄ 泉
(d) 重 曹 炭 酸 鉄 泉	ナトリウム・鉄(II)—炭酸水素塩泉または含鉄(II)—ナトリウム—炭酸水素塩泉	Na·Fe(II)·HCO ₃ 泉 含 Fe(II)-Na-HCO ₃ 泉
① 純重曹・炭酸鉄泉	ナトリウム・鉄(II)—炭酸水素塩泉または含鉄(II)—ナトリウム—炭酸水素塩泉	Na·Fe(II)-HCO ₃ 泉 含 Fe(II)-Na-HCO ₃ 泉
② 含食塩—重曹炭酸鉄泉	ナトリウム—鉄(II)—炭酸水素塩・塩化物泉または含鉄(II)—ナトリウム—炭酸水素塩・塩化物泉	Na·Fe(II)-HCO ₃ ·Cl 泉 含 Fe(II)-Na-HCO ₃ ·Cl 泉
③ 含芒硝—重曹炭酸鉄泉	ナトリウム・鉄(II)—炭酸水素塩・硫酸塩泉または含鉄(II)—ナトリウム—炭酸水素塩・硫酸塩泉	Na·Fe(II)-HCO ₃ ·SO ₄ 泉 含 Fe(II)-Na-HCO ₃ ·SO ₄ 泉
④ 含食塩・芒硝—重曹炭酸鉄泉	ナトリウム・鉄(II)—炭酸水素塩・塩化物・硫酸塩泉または含鉄(II)—ナトリウム—炭酸水素塩・塩化物・硫酸塩泉	Na·Fe(II)-HCO ₃ ·Cl·SO ₄ 泉 含 Fe(II)-Na-HCO ₃ ·Cl·SO ₄ 泉
⑤ 含土類—重曹炭酸鉄泉	ナトリウム・カルシウム(・マグネシウム)・鉄(II)—炭酸水素塩泉または含鉄(II)—ナトリウム・カルシウム(・マグネシウム)—炭酸水素塩泉	Na·Ca(・Mg)·Fe(II)·HCO ₃ 泉 含 Fe(II)-Na·Ca(・Mg)-HCO ₃ 泉
(e) 含食塩—炭酸鉄泉	ナトリウム・鉄(II)—塩化物・炭酸水素塩泉または含鉄(II)—ナトリウム—塩化物(・炭酸水素塩)泉	Na·Fe(II)-Cl·HCO ₃ 泉 含 Fe(II)-Na-Cl(·HCO ₃) 泉
(f) 含硫酸塩—炭酸鉄泉	ナトリウム・鉄(II)—硫酸塩・炭酸水素塩泉または含鉄(II)—ナトリウム—硫酸塩(・炭酸水素塩)泉	Na·Fe(II)-SO ₄ ·HCO ₃ 泉 含 Fe(II)-Na-SO ₄ (·HCO ₃) 泉
8. 緑 礬 泉	(鉄(II)—硫酸塩泉)	(Fe(II)-SO ₄ 泉)
(a) 単 純 緑 礬 泉	単純鉄泉(硫酸塩型)	単純 Fe(II) 泉(SO ₄ 型)
(b) 酸 性 緑 礬 泉	酸性—鉄(II)—硫酸塩泉	酸性-Fe(II)-SO ₄ 泉
(c) 含 砒 素 緑 礬 泉	含砒素—鉄(II)—硫酸塩泉	含 As-Fe(II)-SO ₄ 泉

旧 泉 質 名	新 泉 質 名	略 記 泉 質 名
(d) 含明礬・緑礬泉	アルミニウム・鉄(II)―硫酸塩泉または含鉄(II)―アルミニウム―硫酸塩泉	Al・Fe(II)―SO ₄ 泉 含 Fe(II)―Al―SO ₄ 泉
9. 硫 黄 泉		
(1) 硫黄泉(狭義の)		
(a) 単 純 硫 黄 泉	単純硫黄泉	
(b) 含食塩―硫黄泉	含硫黄―ナトリウム・塩化物泉	含 S-Na・Cl 泉
(c) 含食塩重曹―硫黄泉	含硫黄―ナトリウム・塩化物・炭酸水素塩泉	含 S-Na・Cl・HCO ₃ 泉
(2) 硫化水素泉		
(a) 単純硫化水素泉	単純硫黄泉(硫化水素型)	単純 S 泉(H ₂ S 型)
(b) 酸性硫化水素泉	酸性―含硫黄・(ナトリウム)―硫酸塩泉・(硫化水素型)	酸性・含 S・(Na)―SO ₄ 泉(H ₂ S 型)
(c) 土類硫化水素泉	含硫黄―カルシウム(・マグネシウム)―炭酸水素塩泉(硫化水素型)	含 S-Ca(・Mg)-HCO ₃ 泉(H ₂ S 型)
① 含食塩―土類硫化水素泉	含硫黄―カルシウム(・マグネシウム)・ナトリウム―炭酸水素塩・塩化物泉(硫化水素型)	含 S-Ca(・Mg)・Na-HCO ₃ ・Cl 泉(H ₂ S 型)
② 含石膏―土類硫化水素泉	含硫黄―カルシウム(・マグネシウム)―炭酸水素塩・硫酸塩泉(硫化水素型)	含 S-Ca(・Mg)-HCO ₃ ・SO ₄ 泉(H ₂ S 型)
(d) 重曹硫化水素泉	含硫黄―ナトリウム―炭酸水素塩泉(硫化水素型)	含 S-Na-HCO ₃ 泉(H ₂ S 型)
① 重曹硫化水素泉	含硫黄―ナトリウム―炭酸水素塩泉(硫化水素型)	含 S-Na-HCO ₃ 泉(H ₂ S 型)
② 含芒硝―重曹硫化水素泉	含硫黄―ナトリウム―炭酸水素塩・硫酸塩泉(硫化水素型)	含 S-Na-HCO ₃ ・SO ₄ 泉(H ₂ S 型)
(e) 塩化物硫化水素泉		
① 食塩硫化水素泉	含硫黄―ナトリウム―塩化物泉(硫化水素型)	含 S-Na-Cl 泉(H ₂ S 型)
② 塩化土類硫化水素泉	含硫黄―カルシウム(・マグネシウム)―塩化物泉(硫化水素型)	含 S-Ca(・Mg)-Cl 泉(H ₂ S 型)
③ 含重曹―食塩硫化水素泉	含硫黄―ナトリウム―塩化物・炭酸水素塩泉(硫化水素型)	含 S-Na-Cl・HCO ₃ 泉(H ₂ S 型)
④ 含石膏―食塩硫化水素泉	含硫黄―ナトリウム・カルシウム―塩化物・硫酸塩泉(硫化水素型)	含 S-Na・Ca-Cl・SO ₄ 泉(H ₂ S 型)
(f) 硫酸塩硫化水素泉		
① 石膏硫化水素泉	含硫黄―カルシウム―硫酸塩泉(硫化水素型)	含 S-Ca-SO ₄ 泉(H ₂ S 型)
② 含食塩―芒硝硫化水素泉	含硫黄―ナトリウム―硫酸塩・塩化物泉(硫化水素型)	含 S-Na-SO ₄ ・Cl 泉(H ₂ S 型)
③ 含食塩―石膏硫化水素泉	含硫黄―カルシウム・ナトリウム―硫酸塩・塩化物泉(硫化水素型)	含 S-Ca・Na-SO ₄ ・Cl 泉(H ₂ S 型)
10. 酸 性 泉		
(a) 単 純 酸 性 泉	単 純 酸 性 泉	単 純 酸 性 泉
11. 放 射 能 泉		
	単純弱放射能泉	単純弱 Rn 泉
	単純放射能泉	単 純 Rn 泉
	含弱放射能―〇〇泉	含弱 Rn-〇-〇泉
	または含放射能―〇〇泉	含 Rn-〇-〇泉

Na：試料を直接炎光分析にかけると誤差があるので、HClで中和後、Cl型イオン交換樹脂を通して陰イオンをCl型にしたのち炎光分析を行なう。酸性泉や鉄、アルミニウムを含む試料で、Na含量の少ない場合は、イオン交換樹脂による分離(後出)を行なうか、あるいは従来通りの方法で調製した塩化アルカリ総量を水にとかして炎光分析にかけるとよい。使用波長589nm。

K：試料を直接炎光分析にかけると誤差が大きいので、Naと同様試料をCl型イオン交換樹脂を通して陰イオンをClに置換したのち、NaCl溶液を添加し、K標準溶液(KCl+NaCl溶液)とNa濃度が同じになるように調製し、炎光分析にかけるとよい。酸性泉や鉄、アルミニウム含量が多く、K含量が少ない試料では、Naと同様イオン交換分離を行なうか、塩化アルカリ総量を水にとかして炎光分析にかけるとよい。使用波長768nm。

Sr：試料中のSrをCaと共に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HCl-アルコール混液に溶かし、Caを含むSr標準溶液を用いて炎光分析を行なう。使用波長461nm。

Ba：試料中のBaをクロム酸溶液を加えてクロム酸バリウムとして分離沈殿させ、この沈殿を希HNO₃に溶かし、Ba標準溶液を用いて炎光分析を行なう。なお試料の採取にあたっては、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの粉末を加えて試験室に持参する。使用波長は554nm。

(2) 原子吸光法

Mg, Ca, Al, Mn, Cu, Zn, Pb, Fe, 総Hg, Asなどの分析に導入された。

Mg：285.2nmの原子吸光度を測定する方法である。原子吸光法は極めて感度が高いので、多くの場合試料を希釈して分析することができるため共存物の干渉を少なくすることができる。分析法としては干渉抑制剤としてSr塩を添加する方法がとられている、ただしMg含量が数十ないし数百mg/l程度含まれる試料を希釈して原子吸光法を適用することは、精度の点からみてさけるべきで、たとえば容量法や重量法で分析を行なうことがのぞましい。

Ca：試料を直接原子吸光にかけると、共存するけい酸やAl、リン酸などが妨害するので、これを抑制するためSrまたはLaを添加する方法がとられている。Caも主要成分であるので、微量の場合は原子吸光法でもよいが、一般的には容量法(EDTA法)がよいとされている。使用波長422.7nm。

Al：Alは熱解離し難く、アセチレン-空気炎での原子吸光度の測定は困難であるので、亜酸化窒素-アセチレン炎を用いる。この場合、試料中のAlをアルカリ性で水酸化ジルコニウムと共沈させ、これをHClに溶解して原子吸光にかけるとよい。使用波長は309.3nm。

Mn：Mnをアルカリ性で水酸化鉄と共沈させ、これをHClに溶解して原子吸光にかけるとよい。使用波長279.5nm。

Zn：Znがジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)と反応して生ずるキレート化合物をメチルイソブチルケトン(MIBK)を用いて抽出し、原子吸光にかけるとよい。使用波長213.9nm。

Pb, Cu, Fe, 及びMnの一斉分析：重金属イオンを一斉に分析する目的で新しく取り入れられた方法である。これには、DDTC・MIBK抽出法*とジルコニウム共沈法の2つがある。前者は重金属類をDDTC・MIBKで抽出し原子吸光にかけるとよい方法、後者は重金属を水酸化ジルコニウムと共沈させ、これをHClに溶かして原子吸光**にかけるとよい。何れも微量の重金属イオンの定量に適している。

As：試料中のAsをZnカラム内で還元し、生じたAsH₃を原子吸光法で測定する方法で、フレームレス方式及びフレーム方式の2種類がある。フレームレス方式は、N₂またはAr気流中で吸

* DDTC：ジエチルジチオカルバミン酸；MIBK：メチルイソブチルケトン

** 使用波長、Pb：283.3, Fe：248.3, Cu：324.7, Mn：279.5nm。

収セルの温度を約700℃以上としてAsH₃を原子化する方法、フレイム方式はN₂-H₂またはAr-H₂炎で燃焼させる方法である。使用波長193.7または197.2nm。

総Hg：還元気化法と還元気化・金アマルガム法の2種類がとり入れられている。

還元気化法：試料にH₂SO₄酸性でKMnO₄を加え（硫化物、有機物が含まれる場合は酸化分解し）、これにSnCl₂溶液を加えて還元する。発生するHg蒸気を原子吸光用の吸収管中を循環させ、吸光度を測定する方法である。

還元気化・金アマルガム法：試料を酸素気流中で燃焼させて気化したHgをH₂SO₄-KMnO₄溶液に吸収させる。これにSnCl₂を加えて還元再気化し、気化したHgを金線の上にアマルガムとして捕集する。これを高温に加熱してアマルガムを分解し、気化したHgを吸収セル中へ送って原子吸光にかける。

Hgの分析には、現地処理(H₂SO₄酸性としてKMnO₄を加える)が必要である。使用波長は253.7nm。

(3) イオン電極法

対象とする試料中の成分の濃度範囲が広く、かつ多数の試料を迅速に分析するような場合イオン電極法は大変便利である。フッ素及び塩素イオンの分析に導入された方法である。

F：フッ化ランタン等を用いたフッ素イオン指示電極を用いて、クエン酸塩を主体とする緩衝液(TISAB)の添加のもとに、指示電極の電位を飽和甘汞電極等の照合電極を用いて電位差計により測定する方法である。本法は、Fe³⁺、Al³⁺、ケイ酸、特にAl³⁺の影響を受けるが、クエン酸の濃度差を利用してAl³⁺の妨害を受けているか否かをチェックして行なう点に特徴がある。クエン酸の濃度を高くすれば、Al³⁺が数十ppm程度共存しても定量が可能である。

Cl：塩化銀あるいは塩化銀-硫化銀を用いた塩素イオン電極を用いて定量する方法である。本法はH₂Sが妨害するので、酢酸鉛を少量加えてH₂Sを除いたのち操作を行う。

イオン電極法で定量を行う場合は精度に問題があり、F⁻のように比較的微量成分の場合には問題が少ないが、Cl⁻のように主要成分を構成する成分では、たとえばAgNO₃滴定法に比較すれば精度が劣るので注意を必要とする。

(4) イオン交換法

主としてアルカリ元素の分離、あるいは炎光分析法の前処理法としてとり入れられた。

前者の場合は、試料を陽イオン交換樹脂に通して陽イオンを一旦吸着させたのち、0.1N、ついで0.4NHClで逐次溶出すると、0.1NHClでLi、0.4NHClでNaとKが溶出してくるので、それぞれの部分について、たとえば炎光分析で定量を行なうことができる。

(5) 比濁法

SO₄²⁻の定量にとり入れられた。SO₄²⁻は重量法による定量が一般的であるが、たとえば30mg/l以下のように含量が少い場合で、かつ試料数が多く分析に迅速性を要する場合には、比濁法が適している。本法はNaCl・HCl酸性とした試料にBaCl₂結晶を加えて生ずる濁りを標準溶液のそれと比較する。

(6) クロノメトリー

あまり聞きなれない分析法であるが、S₂O₃²⁻の定量法として導入された。

原理は、HS⁻はジメチルP-フェニレンジアミンと反応して直ちに青色となるが、このときS₂O₃²⁻が存在すると発色がおくれる。このおくれ、つまり青色に着色するまでの時間がS₂O₃²⁻濃度に比例することを利用してS₂O₃²⁻を定量する方法である。

(7) 液体シンチレーションカウンター(LSC)による定量

Rn及びRaの定量に新しくとり入れられた。

Rn: Rnがトルエンによくとけることを利用し、試料にトルエンを加えてRnを抽出し、蛍光剤を加えてLSCにより計数して、Rnとその崩解生成物による放射能を積分計数法により測定する。従来のIM泉効計にくらべて、迅速性、鋭敏度の点ですぐれている。定量限界は 5×10^{-13} Ci/lである。

Ra: RaをBaSO₄と共沈させて分離後、30日以上密閉系で放置すると、Rnは放射平衡に達する。これをトルエンで抽出、蛍光剤を加えてLSCで測定、Rnと平衡する²²⁶Raの量を算出する方法である。

液体シンチレーションを用いる分析法は、数年目ざましい発展をみせているので、後述の文献を参照されることをおすすめする。

以上、主として新しくとり入れられた機器分析法を中心にその要点をのべたが、比色法、滴定法などでも新しい方法が追加されているので、そのいくつかを次に紹介する。

(1) インドフェノール法によるNH₄⁺の比色法: NH₄⁺の定量は従来ネスラー法と蒸溜一滴定法の2つがあったが、前者は水銀塩を使うために敬遠され、またNH₄⁺は一般的には微量成分であるところから、本法が新しく登場した。これには直接法と間接法とがあり、後者は試料が懸濁し、または着色しているときに用いる。本法の原理は、アルカリ性で、NH₃、Cl₂、及びフェノールが反応して青色のインドフェノールを生ずるのを利用する。

(2) クロムアズロールSによるAlの比色法: 従来Alの比色法にはアルミニウム法が用いられていたが、Feが共存する場合の分離が煩雑であるところから、Feの共存下でも比色できる本法が採用された。本法はブランクがかなり着色するのが欠点である。

(3) ジフェニールカルバジド法によるCr⁶⁺の比色法: ジフェニールカルバジドがCr⁶⁺とH₂SO₄溶液中で反応する赤紫色を比色する。

(4) ランタン・アリザリンコンプレクソン法によるF⁻の比色法: F⁻の分析法としてはイオン電極法の他に本法が採用された。本法はAlによって著しく障害されるが、Al以外には障害物質が少ないのでとり入れられた。F⁻がアリザリンコンプレクソン及びLa³⁺と青色の化合物を生ずるのを利用する。

(5) メチレンブルー法によるS₂O₃²⁻の比色法: 従来は滴定法のみが記載されていたが、微量の場合問題があるので本法が採用された。原理は、HCl酸性でS₂O₃²⁻がメチレンブルーを脱色する反応を利用したものである。

(6) モリブデンブルー法によるリン酸の比色法: 従来はモリブデン酸アンモンによる重量法のみが記載されていたが、リン酸は微量成分であるので比色法がとり入れられた。リン酸イオンにモリブデン酸アンモニウムを加えて生ずるヘテロポリ化合物をSnCl₂で還元し、生成するモリブデンブルーを比色する。

(7) ジエチルジチオカルバミン酸銀法によるAsの比色法: 従来はグートツアイト法が採用されていたが、水銀剤を使用していることや、定量値にばらつきが多いことから、より微量の場合に適し、かつ安定性のある本法がとり入れられた。原理はHCl酸性でKI及びSnCl₂を加えて還元状態とし、これにZnを加えて生ずるAsH₃をジエチルカルバミン酸銀のピリジンまたはクロロホルム溶液中に吸収、発色させる。

(8) H₂Sの滴定法による定量: 従来は現地で酢酸カドミウム処理を行ってCdSを分離し、これにヨウ素を加えHCl酸性としてチオ硫酸ナトリウムで滴定していた。しかしCdSが案外不安定であるため、これに代ってH₂Sを亜鉛アンミン錯塩として固定したのち、試験室で水蒸気蒸溜し、亜鉛アンミン溶液に吸収させ、ヨウ素で滴定する方法が追加された。

(9) 滴定法による CO_2 , HCO_3^- 及び CO_3^{2-} の定量：従来は CO_2 を現地で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ あるいは $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液で固定したのち酸を加えて発生する CO_2 をアルカリに吸収させ、その重量の増加より総炭酸を求め、これを PH と解離定数で 3 成分に配分する方式がとられていた。しかしこの方法は必ずしも実用的でないところから、現地で CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} を滴定によって求める方法が追加された。

CO_2 の場合は、あらかじめクエン酸-酒石酸塩を加えた水酸化ナトリウム標準溶液に試料を加え、塩酸で過剰のアルカリを滴定して求める方法が採用された。また HCO_3^- と CO_3^{2-} はフェノールフタレン及びメチルレッド-プロムクレゾールグリーン混合指示薬を用いて定量する方法が加わった。

(10) ヨウ素及び臭素イオンの滴定法：従来から次亜塩素酸塩法が用いられていたが、酸化条件や過剰試薬(酸化剤)の分解条件に問題があったので、その点を改良した方法が採用された。方法の原理としては、 I^- 及び Br^- を NaClO で IO_3^- 及び BrO_3^- に酸化する点には変りがないが、 I^- は PH 1~9 で定量的に IO_3^- になるが、 Br^- は PH 2.2 以下では BrO_3^- にならない。すなわち PH 2.2 以下では I^- のみ IO_3^- になる。また過剰の NaClO は PH が 3~7 の範囲でギ酸により分解されるが、この条件では IO_3^- や BrO_3^- が分解しない。これらの条件をはっきりさせて操作するように改訂された。なお本法は Fe, Mn, As, H_2S , 有機物などにより障害を受けるので前処理方法を明記した。

(11) その他：分析表のまとめが改訂された。従来はすべての弱酸類を PH と解離定数で各成分に分けていたが、改訂法では、リン酸、メタ亜ひ酸、メタけい酸、メタほう酸については、現地の PH 値を基準にイオン種をきめる方法がとられた。たとえば、メタほう酸では PH 値が 9.2 未満のとき HBO_2 , 9.2 以上のときは BO_2^- として溶存するときめる。9.2 は pK の値である。

なお、 H_2SO_4 と H_2S については従来通り、PH 値と解離定数による計算を行い、 CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} については、たとえばアルカリ性では CO_2 の方を、酸性では CO_3^{2-} の方—つまり炭酸物質の中で少ないイオン種の方—を計算で求めるように指示されている。

3. あ と が き

温泉分析法のいわゆる公定法として、新らしく昭和53年5月、環境庁から鉱泉分析法指針(改訂)が公表された。

本総説は上記改訂法の概要を説明したものである。

本指針(改訂)の目的とすることは、温泉を公共の浴用、または飲用に供する際に必要とされる化学分析の標準法を示すことにある。温泉の化学組成は千差万別であって、ここに示された方法ですべての対象の化学分析が可能であるわけではない。したがって技術者は必要な操作、処理を補って分析をすることが望ましい。また今後の分析技術の進歩によって本指針を改訂する必要も当然あり得る。

最後に温泉分析の参考書及び指針を改訂するに際して参照された文献をあげる。

A 分析法の参考書と総説

- 1) Hand buch der Lebensmittelchemie, VIII/2, Wasser und Luft, 4. Untersuchung der Mineral und Heilwasser, Springer-Verlerlag, Berlin, Heidelberg, New York (1969).
- 2) 衛生試験法注解, 日本薬学会編, 金原出版(1973), 東京
- 3) 厚生省編纂, 衛生検査指針IV, 鉱泉分析法指針(改訂), (昭和32年)
- 4) 本島, 益子, 甘露寺, 地下水・温泉の分析, 講談社フィールドワークシリーズ, 昭48年
- 5) 地質調査所化学分析法, 地球科学的試料の化学分析法 2, ③ 温泉鉱泉の分析法, 昭53年2

月.

6) 綿拔邦彦, 温泉分析「ぶんせき」No.2, 102 (1979)

B. 療養泉の分類に関するもの

1) 益子安, 療養泉の命名法について, 温泉科学, **28**, 105 (1977)

2) 益子安, 療養泉の分類と適応症, 1. 泉質の分類と命名法, 日本温泉気候物理医学会誌, **41**, 75 (1978)

3) 小嶋碩夫, 療養泉の分類と適応症, 2. 同誌, **41**, 80 (1978)

C. 分析法 各論

(炎光法及び原子吸光法)

Li: 益子, 甘露寺, 薬誌, **76**, 689 (1956); 衛生化学, **13**, 99 (1969)

Na: 石館, 益子, 甘露寺, 薬誌, **75**, 1492 (1955), 鈴木, 衛試報, **79**, 43 (1961)

K: 益子, 甘露寺, 同誌, **76**, 689 (1956).

アルカリ金属のイオン交換分離: 益子, 薬誌, **76**, 1272 (1956); 神奈川県温研報, No.1, 14 (1963).

Str: 中川, 荒木, 温泉科学, **28**, 143 (1977); 衛生化学, **13**, 100 (1967); 宮永, 温泉工学会誌, **7**, 1 (1969), 福島衛研報, **15**, 15 (1969).

Ba: 中川, 荒木, 温泉科学, 同上.

Ca, Mg: 宮永, 衛生化学, **13**, 46 (1967); 福島衛研報, **75**, 123 (1966); 衛生化学, **20**, 153 (1974).

Al: 宮永, 福島衛研報, **15**, 111 (1969); 衛生化学, **20**, 154 (1974).

Mn: 衛生化学, **21**, 159 (1975).

重金属の一斉分析:(Zr井沈法)佐藤, 分化, **26**, 747 (1977).

(MIBK抽出法)前掲衛生試験法注解 293p

As: 黒川, 金子, 西川, 福井, 菅野, 衛生化学, **21**, 77 (1975); 衛化, **21**, 162 (1975).

Hg: 中川, 日化, **1**, 71 (1974)

(イオン電極法)

F⁻: 興水, 高橋, 関口, 金子, 福井, 菅野, 安全工学, **12**, 187 (1973); 衛生化学, **21**, 159 (1975)

Cl⁻: 高松, 高橋, 斉藤, 菅野, 衛生化学, **22**, 286 (1976)

(クロノメトリ)

前掲Lebensmittel Chemie, 985p 参照.

(比濁法)

硫酸イオンの分析, 鉱泉分析法改訂資料, 群馬県, 昭52年

(液体シンチレーションカウンターによるRn及びRaの分析)

本間, 村上, J. Radioanal. Chemie, **36**, 173 (1977); 矢野倉, 堀内, 中原, 村上, Chemistry Letter, **4**, 34 (1978); 堀内, 村上, 温泉科学, **28**, 39 (1977), 同誌, **26/27**, 23 (1976);

本間, 村上, 分析機器, **15**, 277 (1977); 堀内, 温泉工学会誌, **13**, 95 (1978); 衛化, **20**, 156 (1974)

NH₄(インドフェノール法): 吉村, 分化, **22**, 1346 (1973); 佐藤, 斉藤, 同誌, **25**, 663 (1976); 同誌, **26**, 747 (1977)

Al³⁺(クロムアズロールS): P. Pakalms, Anal. Chim. Acta, **32**, 57 (1965)

Cr (ジフェニルカルバジド法): 前掲衛生試験法注解, 229p.

F⁻(ランタンアリザリンコンプレクソン) : 衛生, 16, 212 (1970)

S₂O₃²⁻(メチレンブルー法) : 前掲 *Lebensmittel Chemie*, 985p.

リン酸 : 衛生, 15, 168 (1969)

As (DDTC-Ag法) : 衛生試験法注解, 319p.

H₂S (滴定法) : 前掲 *Lebensmittel Chemie*, 988p.

H₂S 蒸溜法 : 衛生化学, 22, 168 (1976)

CO₂ 滴定法 : 前掲 *Lebensmittel Chemie*, 1006, 1020p.

Br·I : 衛生化学, 12, 280 (1966)

この他, 昭和52年度環境庁委託研究「鉱泉中分析法改訂に関する調査報告書」及び同資料集「鉱泉中分析法」改訂試案による現地試験及び試験室試験の試行」中央温泉研究所(昭和52年), 未公表がある.