

温泉水中の微量重金属(銅, 亜鉛, カドミウム, 鉛)の定量

著者	坂元 隼雄, 鎌田 政明
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	10
ページ	43-55
別言語のタイトル	Determination of a Trace Amount of Heavy Metals (Copper, Zine, Cadmium, Lead) in Hot Spring Waters
URL	http://hdl.handle.net/10232/00000494

温泉水中の微量重金属 (銅, 亜鉛, カドミウム, 鉛) の定量

坂元 隼雄*・鎌田 政明*

(1977年9月30日受理)

Determination of a Trace Amount of Heavy Metals (Copper, Zinc, Cadmium, Lead) in Hot Spring Waters

Hayao SAKAMOTO and Masaakira KAMADA

Abstract

A method for the determination of copper, zinc, cadmium and lead in hot spring waters by atomic absorption spectrometry combined with solvent extraction has been studied. The instrument used was Shimadzu Multichannel Atomic Absorption-Flame Spectrometer, Model MAF-II.

Dithizone-chloroform extraction system has several features as follows.

- (1) Excess and Deficiency of the reagent can be easily found from the coloration of organic phase.
- (2) Copper, Zinc, Cadmium and Lead are quantitatively and simultaneously extracted in pH range 7~9.5.
- (3) Consistent extraction yield are obtained for volume of 100~1,500 ml.

The method was applied to the analysis of hot spring waters. Copper, zinc, cadmium and lead contents in 45 samples were ranged 0.1₅~15.0 $\mu\text{g}/\text{l}$, 0.5~2,500 $\mu\text{g}/\text{l}$, 0.01₆~24 $\mu\text{g}/\text{l}$, 0.1₆~1,250 $\mu\text{g}/\text{l}$, respectively.

Among constituents of those waters (<pH 4), high correlation were observed between Zn and Cd (0.80), Zn and Pb (0.73), Cd and Pb (0.98), Cd and Cl (0.98), Pb and Cl (0.75), respectively.

1. 緒 言

最近環境問題に関連して、河川水、工場排水、海水、土壌、食品などの環境試料中の有害金属の定量法について数多くの報告がある^{13,17),41-43)}。温泉水中の微量重金属 (銅, 亜鉛, カドミウム, 鉛等) を正確、迅速に定量することは温泉の成因を知るために必要である。また一部では温泉水を飲用する医療行為も行なわれているので健康上の問題からも必要である。温泉水中の銅, 亜鉛, カドミウム, 鉛等の定量法としては、ジチゾン-四塩化炭素抽出比色法^{2,4,25,32)} が用いられている。しかし温泉水中には分析対象以外の共存塩が存在するためにイオン交換³⁰⁾ などの前処理が必要である。また最近、共存塩の影響の比較的少ない原子吸光度法が広く利用されるようになった。中川²⁷⁾ は電源電圧の安定、電子回路による記録計のスケール拡大などの装置の改良によって感度を向上させて、温泉水を直接フレイム中に噴霧して微量の亜鉛, 鉛, カドミウムを定量する方法を報告している。しかし市販の装置を用いて温泉水中の微量重金属の直接定量を行なうのは困難である。共存塩の干渉を除き、正確な定量を行なうには溶媒抽出

* 鹿児島大学理学部化学教室 (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kagoshima University)

を組み合わせた分離濃縮法が必要である。分離濃縮法としてはピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC)-メチルイソブチルケトン (以下 MIBK と略記する) 抽出⁹⁾, ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC)-MIBK 抽出¹⁸⁾, ヨウ化物-MIBK 抽出²¹⁾, ヨウ化物-メチルイソプロピルケトン (MIPK) 抽出¹⁾, ジチゾン-ニトロベンゼン抽出¹⁷⁾, ジチゾン-四塩化炭素抽出-塩酸逆抽出法⁴¹⁾, ジチゾン-四塩化炭素抽出-カーボンチューブ・フレイムレス法⁴²⁾などが報告されている。ここで用いたジチゾン-クロロホルム抽出法はジチゾンの呈色による定量的な判定が容易である。ジチゾン錯体として抽出した銅, 亜鉛, カドミウム, 鉛を塩酸で逆抽出し, 原子吸光度法により測定する方法について合成試料を作り検討を行なった。その結果は満足のいくものであった。本法は有機溶媒に抽出してフレイム中に噴霧する方法に比べて安定性がよいので, 記録計によるスケール拡大も可能である。著者らは銅, 亜鉛, カドミウム, 鉛等の重金属の分析には木羽ら¹⁹⁾, 菅原ら³⁶⁾のこれらの成分についての分析の相互比較研究のメンバーとして参加し, クロスチェックを行ない, ここで取り上げる分析法で満足すべき結果をうることを確かめ得た¹²⁾。

2. 実 験

2.1 試 薬

それぞれの金属イオンの標準溶液については下記の方法で 1,000 mg/l の溶液を調製し, 使用に際して水で適宜希釈して用いた。

銅標準溶液: 金属銅 (純度 99.99% 以上) 1.000 g を少量の硝酸 (1+1) に溶かし, 水浴上で蒸発乾固したのち, 硝酸 (1+1) 15 ml を加えて溶かし, 水 (以後ことわらない限り再蒸留水を表す) で正確に 1,000 ml にした。

亜鉛標準溶液: 金属亜鉛 (純度 99.99% 以上) 1.000 g を少量の塩酸 (1+1) に溶かし, 水浴上で蒸発乾固したのち, 塩酸 (1+1) 17 ml を加えて溶かし, 水で正確に 1,000 ml にした。

カドミウム標準溶液: 金属カドミウム (純度 99.99% 以上) 1.000 g を少量の塩酸 (1+1) に溶かし, 水浴上で蒸発乾固したのち, 塩酸 (1+1) 17 ml を加えて溶かし, 水で正確に 1,000 ml にした。

鉛標準溶液: 金属鉛 (純度 99.99% 以上) 1.000 g を少量の硝酸 (1+1) に溶かし, 水浴上で蒸発乾固したのち, 硝酸 (1+1) 15 ml を加えて溶かし, 水で正確に 1,000 ml にした。

0.2% ジチゾン-クロロホルム溶液: ジチゾン (市販特級) 2.0 g をクロロホルム 200 ml に溶かす。もし不溶物があればガラスフィルター 3G4 で吸引口過す。得られたジチゾン-クロロホルム溶液を分液ロートに移し, 塩酸 (6N) で 2~3 回洗浄したのち, クロロホルム相を水で 2 回洗浄する。この操作で精製されたジチゾン-クロロホルム溶液に蒸留したクロロホルムを加えて 1,000 ml にした。なおジチゾンの空気酸化を防止するため亜硫酸ナトリウムの溶液で表面を覆って褐色ビンに入れて冷暗所に保存した。

クロロホルム: クロロホルム中には微量の重金属が含まれるので 10% 水酸化ナトリウム溶液で 2 回洗浄した後, 水で 2 回洗浄してから蒸留して用いた。

飽和臭素水: 臭素を再蒸留水に飽和させた上澄液を用いた。

20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液: 塩酸ヒドロキシルアミン (市販特級) 100 g を水 400 ml に溶かして用いた。

50% クエン酸二アンモニウム溶液: クエン酸二アンモニウム 500 g をできるだけ少量の水とアンモニア水を加えて溶かして pH 8~8.5 に調節する。さらに分液ロートに移しジチゾン-

クロロホルム溶液を加えて振とうし，クロロホルム相を分離する操作をクロロホルム相がグリーンになるまで繰り返す。この操作で問題にしている金属が除去される。上記の操作を行なった水相に水を加えて 1,000 ml にした。

硝酸： 和光純薬工業製の精密分析用を使用した。

過塩素酸： 和光純薬工業製の精密分析用を使用した。

アンモニア水： 和光純薬工業製の有害金属分析用を使用した。

なお，試薬類は特にことわらない限り，すべて市販の特級品をそのまま使用し，水は錫でメッキした銅製の蒸留器によって得られた蒸留水をパイレックスガラス製の蒸留器で再蒸留したものを使用した。また，これらの試薬保存容器としてはジチゾン溶液と飽和臭素水を除いては，すべてポリエチレン製のものを使用した。

2.2 装 置

原子吸光分析装置： 島津製作所製マルチチャンネル原子吸光フレーム光度計 MAF-II 型を使用した。バーナーは 5 cm 予混合型のスロットバーナーを用い，空気-アセチレンフレームを使用した。光源は Westinghouse 社製，浜松テレビ製の中空陰極ランプを使用した。記録計は日本電子科学社製ユニコーダ U-100M 型を使用した。

pH メーター： 東亜電波製 model HM-5A を使用した。

振とう器：イワキ製 KM 式万能シェーカー V-D 型及び高林製 TS-Shaker を使用した。

ホットプレート： 松本製作所製のものを使用し，石英砂の 10~30 メッシュのものを敷いて温度の調節を行なった。

2.3 標準操作

2.3.1 抽出操作： 目的の重金属イオンを含む標準溶液の一定量 (Cu 10 μg , Zn 5 μg , Cd 5 μg , Pb 25 μg) をビーカーに取り，これに 50% クエン酸二アンモニウム 2 ml を加えてアンモニア水で pH 8.5 に調節し，分液ロートに移す。0.2% ジチゾン-クロロホルム溶液 10 ml を加えて，3~5 分間振とうする。クロロホルム相を別の分液ロートに分離し，さらに水相を 0.04% ジチゾン-クロロホルム溶液 10 ml で 3 分間，クロロホルム 5 ml で 2 分間振とうする。3 回の抽出で得られたクロロホルム相を一緒にした分液ロートを 1 N 塩酸 10 ml で 3 分間振とうし，抽出分離する操作を 2 回繰り返す。得られた水相，クロロホルム相を別々の 200 ml トールビーカーに入れて，濃硝酸，60% 過塩素酸各 0.5 ml を加えてサンドバス上で処理した後，蒸発乾固する。さらに室温に冷してから一定量の 0.1 N 過塩素酸を加えて溶かし，原子吸光光度法による分析に供する。原子吸光の測定は 0.1 N 過塩素酸溶液を対照として Table 1 に示す条件で行なった。

Table 1 Working conditions (by Shimazu-MAF, type II)

Element	Cu	Zn	Cd	Pb
Analytical line (nm)	324.8	213.9	228.8	217.0
Current of lamp (mA)	10	10	8	8
Slit width (mm)	0.15	0.15	0.15	0.20
Position of burner (mm)	13	13	13	13
Air flow rate (l/min)	6.5	6.5	6.5	6.5
C ₂ H ₂ flow rate (l/min)	1.8	1.8	1.8	1.8
Frequency of pass	2	2	2	2

3. 結果と考察

3.1 抽出におよぼす pH の影響

2.3.1 の標準操作に従って銅，亜鉛，カドミウム，鉛の標準試料溶液 100 ml を使用して，抽出時の水相の pH を種々変化させて銅，亜鉛，カドミウム，鉛イオンの抽出におよぼす pH の影響を検討した。pH の調節には塩酸，アンモニア水を用いた。それらの結果を Fig. 1 に示す。

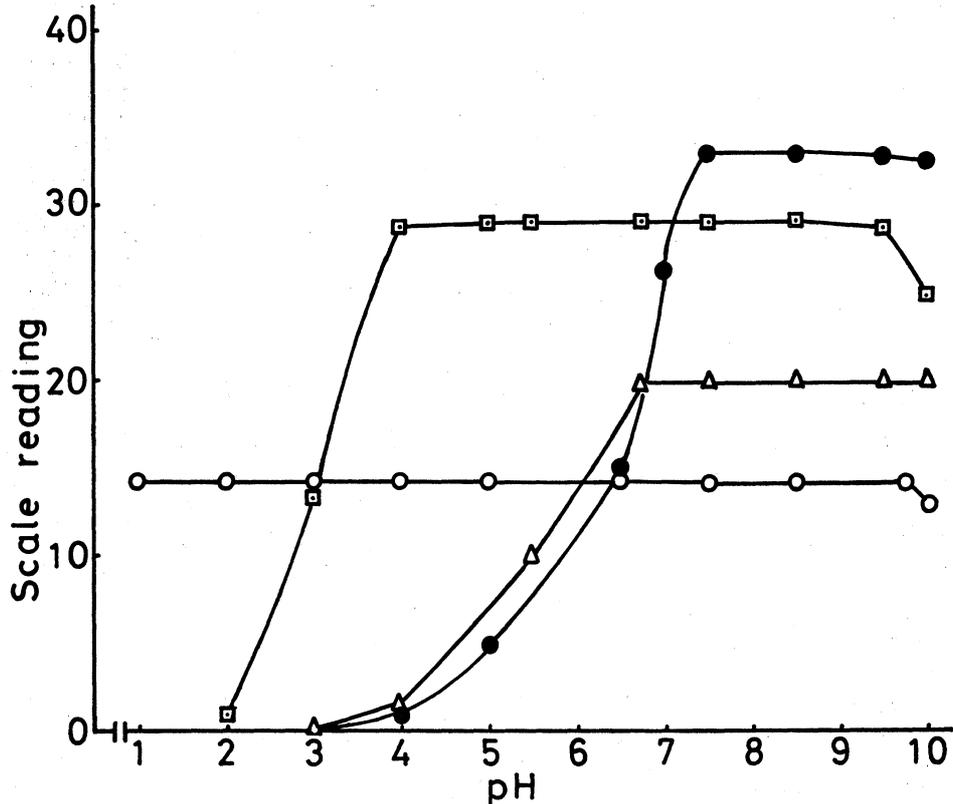


Fig. 1 Effect of pH on the extraction of copper, zinc, cadmium and lead
 ○ Cu (10 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$) ● Zn (5 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$) □ Cd (5 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$) △ Pb (25 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$)

銅は pH (1.0~9.5)，亜鉛は pH (7.0~10)，カドミウムは pH (5.0~9.5)，鉛は pH (7.0~10) の範囲で最大かつ一定の吸光値が得られた。そこでこれらの重金属を同時に抽出する pH は 7.0~9.5 の範囲にする必要がある。ここでは pH 8.0~8.5 の範囲を用いて以後の実験を行った。

3.2 逆抽出時の塩酸濃度の影響

ジチゾン-クロロホルム溶液に抽出された銅，亜鉛，カドミウム，鉛を塩酸で逆抽出する酸濃度について調べた。3回の繰り返し実験の結果を Table 2 に示す。

pH 8.0~8.5 の範囲で抽出すれば銅，亜鉛，カドミウム，鉛はジチゾン-クロロホルム相に定量的に抽出されることを 3.1 に示した。逆抽出の際の塩酸濃度は，銅以外の亜鉛，カドミウム，鉛は 1 N 塩酸 10 ml，1 回の抽出でもほぼ十分である。しかし銅は 6 N 塩酸 10 ml で 2 回

Table 2 Recoveries of copper, zinc, cadmium and lead with the dithizone extraction followed by the back-extraction with HCl

Element	Amount added (μg)	pH of dithizone-extraction	Concn. of HCl (N)	Recovery (%)	
				Single back extraction with HCl (10 ml)	Double back extraction with HCl (10 ml)
Cu	100	8.5	0.2	0.0	0.0
Zn	50	8.5	0.2	97.8 \pm 1.3	98.0 \pm 1.1
Cd	50	8.5	0.2	98.0 \pm 0.8	98.5 \pm 1.2
Pb	250	8.5	0.2	97.5 \pm 1.5	98.0 \pm 2.0
Cu	100	8.5	1.0	0.0	0.0
Zn	50	8.5	1.0	98.6 \pm 1.2	99.0 \pm 1.5
Cd	50	8.5	1.0	98.5 \pm 2.0	98.7 \pm 0.7
Pb	250	8.5	1.0	97.7 \pm 1.5	98.5 \pm 1.7
Cu	100	8.5	3.0	2.4 \pm 1.2	2.5 \pm 0.7
Zn	50	8.5	3.0	97.8 \pm 1.7	98.8 \pm 2.4
Cd	50	8.5	3.0	98.2 \pm 1.6	99.0 \pm 0.8
Pb	250	8.5	3.0	97.6 \pm 2.0	98.8 \pm 1.0
Cu	100	8.5	6.0	84.2 \pm 2.1	86.0 \pm 1.0
Zn	50	8.5	6.0	97.8 \pm 1.7	98.2 \pm 2.2
Cd	50	8.5	6.0	98.0 \pm 1.5	99.0 \pm 1.0
Pb	250	8.5	6.0	98.2 \pm 1.6	98.4 \pm 1.8

抽出しても 86.0 \pm 1.0% 程度しか抽出されない。また銅は 1 N 塩酸で振とうしても全く抽出されない。以上のことからジチゾン-クロロホルム相に抽出された銅，亜鉛，カドミウム，鉛を 1 N 塩酸で逆抽出すると銅はクロロホルム相に，亜鉛，カドミウム，鉛は水相に分離することができる。

3.3 抽出の際の水相と有機相の容積比の影響

100 ml 程度の水溶液から銅，亜鉛，カドミウム，鉛はジチゾン錯体として pH 7.0~9.5 の範囲で定量的に抽出されることを 3.1 に示した。しかし，微量しか含まれない場合，多量の試水が必要である。こうした場合について再蒸留水に一定量の銅，亜鉛，カドミウム，鉛を添加して 2.3.1 に従って分離濃縮して測定した結果を Table 3 に示す。

試水の増加に伴って得られるクロロホルム相の液量は当然少なくなってくる。しかしこの結果からは 100~1,500 ml の範囲内では銅，亜鉛，カドミウム，鉛はほぼ定量的にクロロホルム相に濃縮されていることを示している。

3.4 温泉水への添加実験

温泉水中には一般の河川水等に比べて鉄，アルミニウム，ケイ酸，アルカリ金属，アルカリ土類金属等の共存塩が多く含まれている。これらの中に含まれている微量の銅，亜鉛，カドミウム，鉛が正確に定量され得るかどうかなどを確かめるために添加実験を行なった。試料として日本における代表的な酸性泉の一つに数えられている秋田県の玉川温泉の大噴泉を用いた。3 回の繰り返し実験の結果を Table 4 に示す。

これらの結果から銅，亜鉛，カドミウム，鉛は，いずれもほぼ定量的に濃縮されていることが分かった。

Table 3 Recoveries of copper, zinc, cadmium and lead from spiked samples

Vol. of redistd. water (ml)	Cu (μg)		Zn (μg)		Cd (μg)		Pb (μg)	
	Added	Found	Added	Found	Added	Found	Added	Found
100	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0
100	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0
100	10	9.8	5.0	5.0	5.0	5.0	25	25.2
100	10	10.0	5.0	5.0	5.0	5.0	25	25.0
100	10	9.9	5.0	5.1	5.0	5.0	25	24.7
500	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0
500	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0
500	10	9.9	5.0	4.9	5.0	5.0	25	24.7
500	10	9.7	5.0	4.9	5.0	5.0	25	25.0
500	10	9.8	5.0	5.0	5.0	5.0	25	25.0
1,000	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0
1,000	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0
1,000	10	9.8	5.0	5.1	5.0	5.0	25	25.0
1,000	10	9.8	5.0	5.0	5.0	5.0	25	25.1
1,000	10	9.9	5.0	5.0	5.0	5.0	25	25.0
1,500	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0
1,500	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0
1,500	10	9.8	5.0	5.1	5.0	4.9	25	24.7
1,500	10	9.8	5.0	4.9	5.0	4.9	25	24.5
1,500	10	9.7	5.0	4.7	5.0	4.8	25	24.8

Table 4 Recoveries of copper, zinc, cadmium and lead from spiked samples (Tamagawa hot spring (Obuki))

Vol. of sample (ml)	Cu (μg)		Zn (μg)		Cd (μg)		Pb (μg)	
	Added	Found	Added	Found	Added	Found	Added	Found
500	0	0.4	0	982	0	12.4	0	445
500	0	0.4	0	988	0	12.6	0	440
500	0	0.5	0	986	0	12.5	0	448
500	10	10.5	100	1,088	10	22.2	100	550
500	10	10.5	100	1,090	10	22.3	100	550
500	10	10.4	100	1,080	10	22.4	100	545

3.5 酸の影響

原子吸光光度法による測定時の酸濃度の影響について検討した結果を Fig. 2 に示す。

過塩素酸濃度が 0.05~2.0 N の範囲では銅、亜鉛、カドミウム、鉛の吸光値にはなんら影響が認められない。しかし過塩素酸濃度が 6 N になると吸光値がかなり低くなる。今後の実験では、特にことわらないかぎり 0.1 N 過塩素酸溶液にして測定を行なった。

測定時に使用する酸として塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などについても検討を行なった。これらの酸の中では塩酸、硝酸、過塩素酸については優劣はつけ難いという結果を得た。

3.6 検量線

銅、亜鉛、カドミウム、鉛の 1,000 mg/l の標準溶液を調製し、使用に際して水で希釈し 0.1 N 過塩素酸溶液として用いた。

得られた検量線を Fig. 3 に示す。

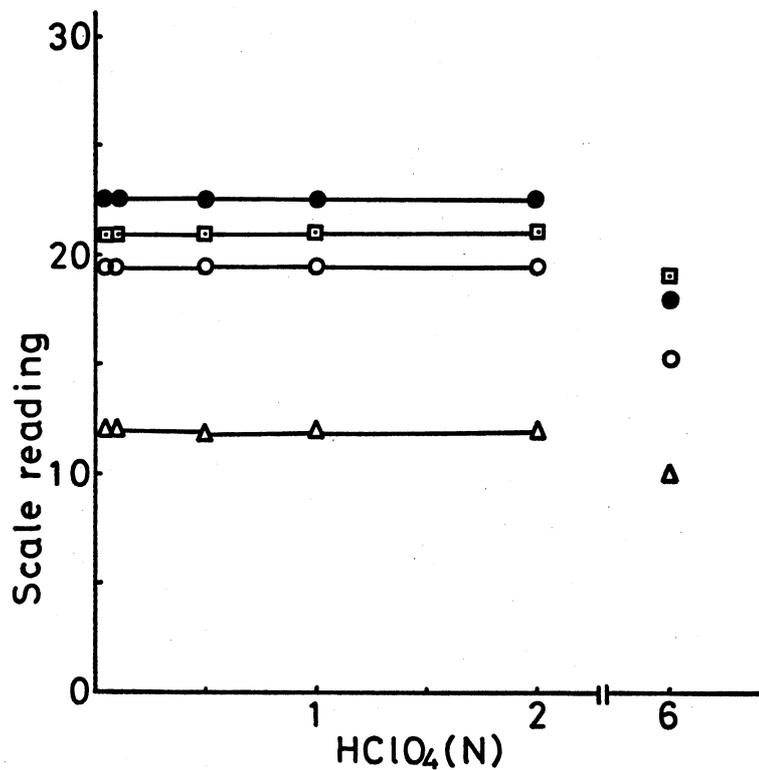


Fig. 2 Effect of HClO₄ concentration on the atomic absorption
 ○ Cu (0.5 mg/l) ● Zn (0.5 mg/l) □ Cd (0.5 mg/l) △ Pb (2.0 mg/l)

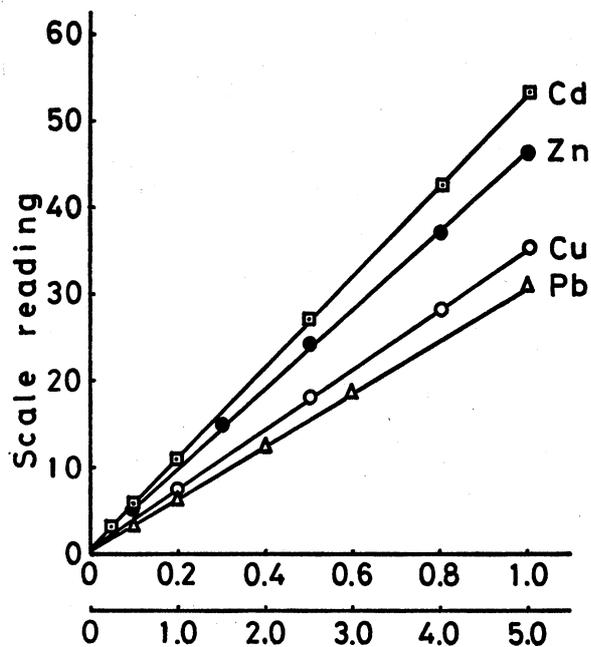


Fig. 3 Calibration curve for copper, zinc, cadmium and lead
 Upper: Copper, zinc and cadmium (mg/l) Lower: Lead (mg/l)

銅は 0.05~1.0 mg/l の濃度範囲で良好な直線性を示し、5 回の繰り返し精度の相対標準偏差は 0.3~3.6% の範囲であった。以下亜鉛、カドミウムは 0.05~1.0 mg/l、鉛 0.2~5.0 mg/l の濃度範囲で良好な直線性を示し、それぞれの 5 回の繰り返し精度の相対標準偏差は 0.5~4.8%、0.4~3.8%、0.5~5.8% の範囲であった。

4. 実試料中の銅、亜鉛、カドミウム、鉛の定量

4.1 試料の採取方法

温泉水を採取する容器としてはポリエチレン製のびんを使用し、1 l あたり濃硝酸 15 ml を加えて水でみだし、一週間以上放置した後、十分水洗したものをを用いた。さらに採水時には試水で 2~3 回洗浄して用いた。このように注意し洗浄を行なったポリエチレンびんは pH 1 の硝酸酸性では銅、亜鉛、カドミウム、鉛の溶出は無視できる程度であった。著者らは採水直後に分析を行なわない場合には器壁への吸着、沈殿生成による共沈を防ぐ目的で試料 1 l につき濃硝酸 10 ml を加えて保存し分析を行なった。ただし、硫化水素が含まれている温泉水試料は、試料採取後ただちに硝酸酸性にして保存しても、かなりの割合の銅が、また鉛も一部硫化物として沈殿することが分かった³¹⁾。したがって、このような試料では、採取後ただちに冷却して抽出するか、硫化水素を追い出す必要がある。あるいは飽和臭素水等を用いて酸化し硫黄の存在形態を変えて硝酸酸性にして保存し、できるだけ早く分析する必要がある。試水中に浮遊物が存在する場合、分離するためにミリポアフィルターなどを用いると口過材などからの溶出があるので使用しなかった。

4.2 定量操作

試料の一定量をビーカーにとり 2 価鉄等を含む試料は飽和臭素水で酸化した後、過剰の臭素を塩酸ヒドロキシルアミンで還元し、クエン酸二アンモニウムを加えて鉄、アルミニウムをマスクする。次にフェノールフタレイン指示薬を加えてアンモニア水で pH 8~8.5 の範囲に調節する。以下 Fig. 4 に従って操作する。

4.3 分析結果

温泉水中の銅、亜鉛、カドミウム、鉛の分析結果を Table 5 に示す。これらの温泉水における重金属含有量の最大値は銅 15.0 $\mu\text{g/l}$ 、亜鉛 2,500 $\mu\text{g/l}$ 、カドミウム 24 $\mu\text{g/l}$ 、鉛 1,250 $\mu\text{g/l}$ である。

本邦の温泉水中の重金属含有量については、北海道の登別温泉³⁷⁾、定山溪温泉³⁸⁾、秋田県の玉川温泉^{5,23,24,26,27,31,35)}、宮城県の鳴子温泉³⁹⁾、群馬県の草津温泉^{6,29,40)}、神奈川県湯本温泉⁷⁾、富山県の立山地獄谷温泉³⁰⁾、大分県の別府温泉^{14-16),22)}、鹿児島県の霧島一帯の温泉^{10,11,34)}、その他の報告がある^{8,20,28,33,39)}。

著者らが分析したものと同一泉源によると思われるものでも文献値とは採取した時期、処理法、測定法が異なるため銅、亜鉛、カドミウム、鉛の含有量には多少の差が見い出される。

著者らが分析を行なった温泉水を pH 4 以下のものと 4 以上のものに分けて考察することにする。pH 4 以下の試料 (13~19 個) (同一地点における測定回数が多いものは、それらの分析値の幾何平均値を計算し、その地点を代表する値とした) の算術平均値を \bar{x}_A 、幾何平均値を \bar{x}_G で表す。pH (\bar{x}_A 1.9₉, \bar{x}_G 1.9₂)、銅 (\bar{x}_A 2.7 $\mu\text{g/l}$, \bar{x}_G 1.5 $\mu\text{g/l}$)、亜鉛 (\bar{x}_A 550 $\mu\text{g/l}$, \bar{x}_G 231

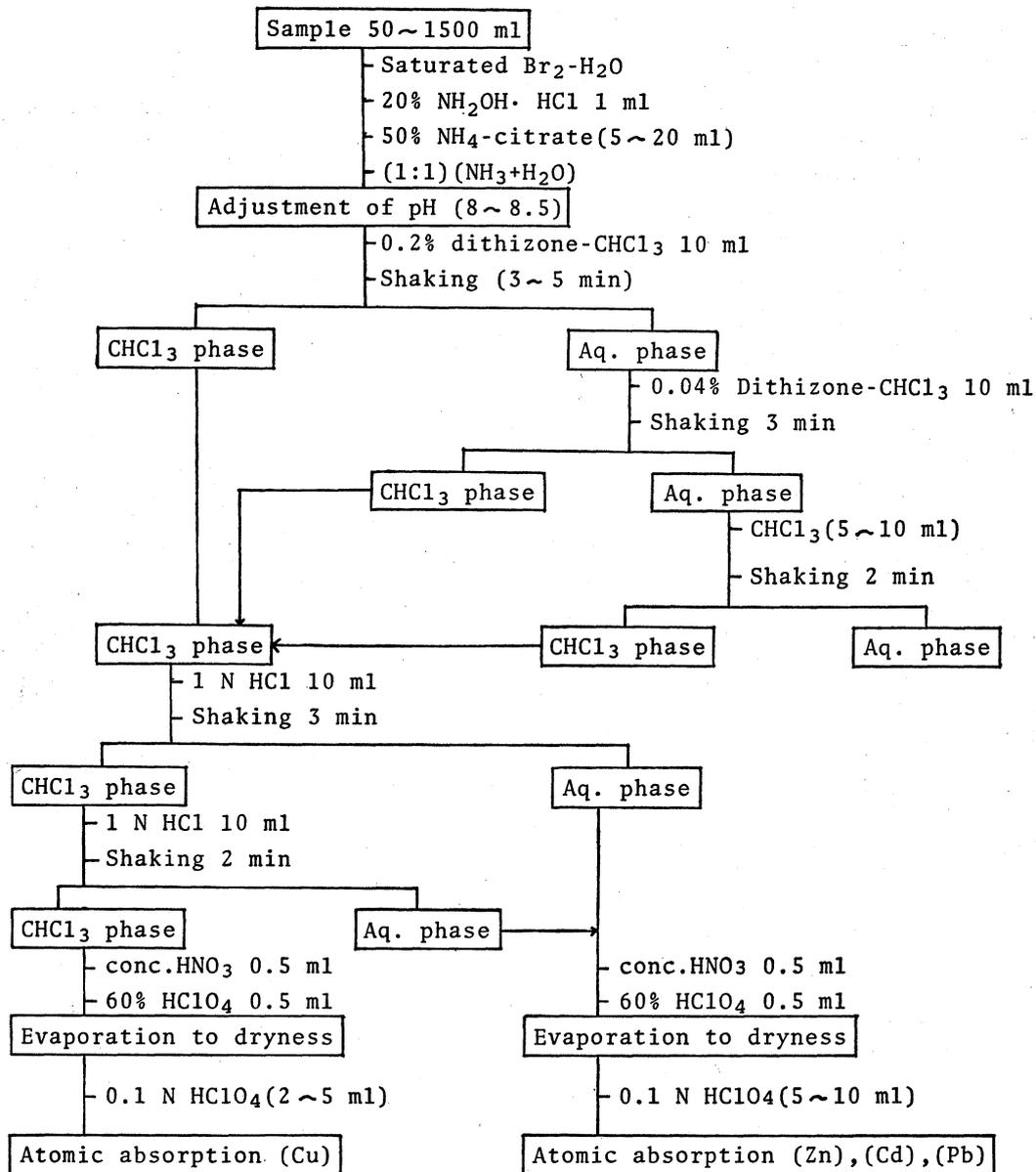


Fig. 4 Scheme for determination of copper, zinc, cadmium and lead in hot spring waters

$\mu\text{g/l}$), カドミウム (\bar{x}_A 4.3 $\mu\text{g/l}$, \bar{x}_G 0.8₆ $\mu\text{g/l}$), 鉛 (\bar{x}_A 177 $\mu\text{g/l}$, \bar{x}_G 14.7 $\mu\text{g/l}$), 塩素イオン (\bar{x}_A 719 mg/l, \bar{x}_G 102 mg/l), 硫酸イオン (\bar{x}_A 1,700 mg/l, \bar{x}_G 1,294 mg/l) であった。同様に pH 4 以上の試料 (12~19 個) について次に示す。pH (\bar{x}_A 7.5, \bar{x}_G 7.4), 銅 (\bar{x}_A 0.8₄, \bar{x}_G 0.4₀), 亜鉛 (\bar{x}_A 5.1, \bar{x}_G 3.2), カドミウム (\bar{x}_A 0.03₆, \bar{x}_G 0.02₉), 鉛 (\bar{x}_A 0.2₆, \bar{x}_G 0.2₂), 塩素イオン (\bar{x}_A 2,710, \bar{x}_G 1,390), 硫酸イオン (\bar{x}_A 348, \bar{x}_G 258) である。明らかに亜鉛, カドミウム, 鉛は pH 4 以下の温泉に多い。

次に各成分間の相関係数の大きいものを pH 4 以下の温泉水について上げると (pH, Zn)-0.63, (pH, Cd)-0.74, (Zn, Cd) 0.80, (Zn, Pb) 0.73, (Cd, Pb) 0.98, (Cd, Cl) 0.98, (Pb, Cl) 0.75 で, 銅との間には大きいものでも 0.50 以下である。pH 4 以上の温泉水について同様に計算した結果は (Zn, Cd) 0.57, (Pb, Cl) 0.78 が取り上げられるだけでほとんど高い相関は見

Table 5 Analytical results of copper, Zinc,

No.	Sample	Date	Tw °C
1	Tamagawa-Ōbuki, Akita	'72. Jun. 4	98.0
2	" " "	" Oct. 7	98.2
3	" " "	'73. Jul. 27	97.0
4	" -Satsusyōkubo, "	'72. Oct. 7	91.0
5	" " "	'73. Jul. 27	50.5
6	" -Yugawatonnerudeguchi, "	" " 29	60.5
7	Kusatsu-Kitagawafunkikō netsusui, Gunma	'72. Aug. 1	77.0
8	" -Dizōnoyu, "	" " 3	64.5
9	" -Yubatake, "	" " "	66.6
10	" -Oninotyagama, "	" " "	57.3
11	Manza -Yubatake, "	" " "	83.0
12	" -Karabuki, "	" " "	93.7
13	Onikōbe-No. 101, 103 netsusui, Miyagi	" Oct. 3	97.8
14	" -Arayu, "	" " 4	97.5
15	Narugo -Bentennoyu, "	" " "	95.5
16	" -Unagiyu, "	" " "	90.8
17	" -Takinoyu, "	" " "	67.5
18	Hatimantai-Fukenoyu, Akita	" " 6	90.5
19	" -Sumikawa onsen, "	" " "	74.0
20	" -Mitsubishikinzo 3RA netsusui, "	" " "	96.0
21	Hakone-Kamiyamashita, Kanagawa	" Dec. 25	63.5
22	" -Ōwakudani netsusui, "	" " 26	87.5
23	Miyanoshita-Diyakotsu gensen, "	" " "	95.0
24	Sukayu-Digokunuma, Aomori	" Oct. 8	31.3
25	" -gensen, "	" " "	62.2
26	Sukawa -gensen, Iwate	'73. Jul. 26	62.5
27	Hatonoyu, Akita	" " 27	59.5
28	Takinokami No. 205 netsusui, Iwate	" " 28	96.0
29	" No. 201 " "	" " "	95.8
30	Ibusuki-Ikedō, Kagoshima	'74. Apr. 26	44.4
31	" -Nourinsyō Kansyo-shikenjō, "	" " "	56.0
32	" -Tōgō onsen, "	" " "	56.0
33	" -Miyayashiki onsen, "	" " "	68.8
34	" -Surigahama sunamushi, "	" " "	74.0
35	" -Koranyu, "	" " "	70.5
36	" -Jōroku (Shimonagayoshi), "	" " "	92.5
37	Yamagawa-Masuda onsen, "	" " "	79.2
38	Sakurajima-Sakurajimasou, "	'75. Mar. 8	50.3
39	" " "	'76. Nov. 4	50.6
40	" -Sakurajima Kokusaihoteru, "	'75. Mar. 8	47.0
41	" " "	'76. Nov. 4	47.0
42	" " Gurandohoteru, "	'75. Mar. 8	47.0
43	" " "	'76. Nov. 4	46.3
44	" -Yunowansou, "	'75. Mar. 8	42.5
45	" " "	'76. Nov. 4	42.3

出せない。一國⁵⁾は玉川温泉水の亜鉛と塩素イオンの間に高い相関があることを指摘しているが、著者らの pH 4 以下の 19 個の試料の分析結果によると亜鉛と塩素イオンの相関係数は 0.52 でむしろカドミウムと鉛、鉛と塩素イオンとの間にはそれぞれ 0.98, 0.75 と高い正の相関がある。しかし、カドミウム、鉛と硫酸イオンの間には相関係数が -0.01, -0.08 とまったく相関がない。カドミウムは鉛との間には 0.98 という高い正の相関があり、原子吸光で測定される元素の中では感度の高いものの 1 つに上げられる。しかも実験室環境からの汚染も亜鉛などと比べると格段に低い。一方、鉛はフレイムを用いる原子吸光光度法では感度が悪い。そこでカド

cadmium and lead in hot spring waters

pH	Cu $\mu\text{g/l}$	Zn $\mu\text{g/l}$	Cd $\mu\text{g/l}$	Pb $\mu\text{g/l}$	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l
1.2	0.8	1,840	24	1,080	3,090	957
1.2	0.4	1,660	23	1,180	3,040	922
1.2	0.3	1,740	23	1,250	3,130	1,140
2.0	0.4	27	<0.1	<1.0	—	—
2.5	0.2	5.5	<0.1	<1.0	3.3	401
1.3	1.9	1,640	19	1,230	2,840	1,090
2.2	0.6	300	<0.1	2.0	1.1	660
1.8	2.2	470	1.2	25	465	—
1.8	2.0	470	1.2	14	481	1,190
1.9	7.0	500	1.4	50	440	—
2.4	1.0	750	0.1	2.0	166	813
1.4	1.7	2,500	10.0	360	1,020	4,516
3.8	1.3	12	<0.1	7.5	3,180	—
2.0	<0.2	310	1.9	4.1	217	1,278
8.7	0.4	0.5	<0.1	<1.0	398	—
9.4	0.2	1.5	<0.1	<1.0	57	—
2.6	1.7	58	0.1	2.5	113	1,432
2.1	6.1	34	0.1	5.7	1.7	—
2.2	0.7	83	0.1	<1.0	1.7	—
6.5	1.4	1.7	<0.1	<1.0	416	—
1.8	4.0	190	<0.1	12	1.7	—
2.4	2.6	95	0.1	1.0	6.1	671
7.9	0.4	20	<0.1	<1.0	1,080	—
1.3	15.0	610	4.0	120	803	4,041
1.6	0.4	560	1.6	2.0	601	3,802
2.3	0.2	100	0.1	1.6	238	1,210
9.6	0.1	10.0	<0.1	<1.0	65	282
9.2	0.2	2.5	<0.1	<1.0	626	70
9.1	0.3	1.0	<0.1	<1.0	633	72
7.0	0.20	4.2	0.020	0.16	2,790	314
6.6	0.25	0.7	0.016	0.16	1,980	200
6.8	0.15	4.3	0.024	0.10	2,260	98
7.6	0.63	2.7	0.030	0.10	4,430	491
6.9	0.60	7.0	0.076	0.54	7,280	491
6.1	0.12	10.7	0.12	0.10	2,880	281
8.1	0.15	10.2	0.016	0.66	10,850	277
7.9	<0.10	1.2	0.016	0.16	4,210	121
6.2	0.43	30	0.040	0.40	6,810	1,449
6.1	5.70	1.3	0.033	0.24	4,760	1,305
6.5	0.63	5.0	0.024	0.36	2,310	458
6.5	2.25	13.9	0.027	0.14	1,700	386
6.6	6.27	5.0	0.026	0.60	1,700	416
6.4	7.65	2.2	0.037	0.16	1,050	287
6.1	0.21	2.0	0.020	0.26	2,850	429
6.0	0.60	0.96	0.027	0.44	2,080	338

ミウムを正確に測定し、前もって求めた温泉水中のカドミウムと鉛の回帰直線から鉛を推定することが可能である。温泉水中の銅が亜鉛、カドミウム、鉛と行動を異にしている理由の一つに硫化水素が銅、亜鉛、カドミウム、鉛の溶解に大きな影響を与えていると思われる。野口ら³⁰⁾は Czamanske³⁾によって得られた熱力学的データにもとづく銅、亜鉛、鉛の硫化物の溶解度を用いて計算すると立山地獄谷温泉の亜鉛、鉛の含有量は溶解度以下であり、これに対し銅の含有量は計算された溶解度よりはるかに大きいと報告している。このことは銅は硫化物イオンによって著しく溶出が妨げられる。また銅を含む温泉水が硫化水素に接触すると、まず最初に銅

が沈殿する可能性がある。こうしたことによって、特に硫化水素を含有する温泉水中では亜鉛、カドミウム、鉛に比べて銅の含有量が小さくなるために行動を異にするものと考えられる。

5. 結 論

温泉水中の微量の銅、亜鉛、カドミウム、鉛をジチゾン-クロロホルム抽出分離濃縮法と原子吸光度法を組み合わせて定量する方法について検討を行なった。本法によれば温泉水を直接フレーム中に噴霧する場合にみられるマトリックスによる干渉を除くことができる。また低濃度の試料は多くの試料から抽出分離濃縮することができる。ジチゾン-クロロホルム抽出法は、抽出相の呈色によって試薬の過不足の判定が容易であり、水相の液量の変化に対しても、ほぼ一定の回収率が得られる。なお、温泉水中の微量の銅、亜鉛、カドミウム、鉛の定量には、標準添加法を用いる必要はなく、検量線法で精度よく ppb レベルの銅、亜鉛、カドミウム、鉛を定量することができる。

終りにのぞみ本研究の一部は著者の一人、坂元が文部省内地研究員として東京工業大学留学中に遂行した。御指導御教示を賜った桂敬教授、現埼玉大学小沢竹二郎教授に深謝する。

文 献

- 1) C.L. Chakrabarti, Appl. Spectry, **21**, 160 (1967).
- 2) E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience Publishers, New York (1950) 2nd. ed., p. 300.
- 3) G.K. Czamanske, Econ, Geol., **54**, 57 (1959).
- 4) H. Fischer, Angew. Chem., **50**, 919 (1937).
- 5) 一国雅巳, 日化, **80**, 720 (1959).
- 6) 一国雅巳, 日化, **80**, 1128 (1959).
- 7) 池田長生, 日化, **75**, 368 (1954).
- 8) 池田長生, 日化, **76**, 842 (1955).
- 9) John D. Kinrade and Jon C. Van Loon, Anal. Chem., **46**, 1894 (1974).
- 10) 鎌田政明, 坂元隼雄, 温泉科学, 日本温泉科学会講演要旨, **24**, No. 2, 102 (1973).
- 11) 鎌田政明, 坂元隼雄, 岩田治郎, 大西富雄, 日本火山学会春季大会講演要旨, 火山, 第2集, **18**, 111 (1973).
- 12) 鎌田政明, 文部省科学研究費, 特定研究「環境汚染の検知と制御」研究報告書, (1), 103 (1976).
- 13) 鎌田政明, 大西富雄, 坂元隼雄, 日化誌, 35 (1977).
- 14) 川上弘泰, 古賀昭人, 野崎秀俊, 日化, **77**, 1327 (1956).
- 15) 川上弘泰, 温泉科学, **9**, No. 4, 112 (1958).
- 16) 川上弘泰, 温泉科学, **17**, No. 2, 別府温泉特集号, 58 (1967).
- 17) 菅家 惇, 林 康久, 熊丸尚宏, 山本勇麗, 日化, **92**, 983 (1971).
- 18) 菅野三郎, 福井昭三, 節田節子, 内藤昭治, 金子幹宏, 松崎淳三, 衛生化学, **17**, 24 (1971).
- 19) 木羽敏泰 (文部省科学研究費特定研究 (1) 研究班, 代表) 分析化学討論会要旨集, p. 17 (1976).
- 20) 黒田和夫, 日化, **64**, 181 (1942).
- 21) 河野隆年, 分析化学, **19**, 1032 (1970).
- 22) 古賀昭人, 温泉科学, **10**, No. 2, 48 (1959).
- 23) 南 英一, 佐藤 弦, 綿拔邦彦, 日化, **78**, 1096 (1957).
- 24) 南 英一, 佐藤 弦, 綿拔邦彦, 日化, **79**, 860 (1958).
- 25) 森田良美, 日化, **69**, 174 (1948).
- 26) 中川良三, 大八木義彦, 地球化学討論会講演要旨集, 23 (1972).
- 27) 中川良三, 日化誌, 514 (1973).
- 28) 西村雅吉, 日化, **79**, 172 (1958).
- 29) 野口喜三雄, 一国雅巳, 荒木 匡, 西井戸敏夫, 野口 暁, 中川良三, 温泉科学, **17**, No.1, 9 (1966).
- 30) 野口喜三雄, 西井戸敏夫, 日化, **90**, 781 (1969).

- 31) 小沢竹二郎, 坂元隼雄, 鎌田政明, 日本温泉科学会講演要旨, 温泉科学, **24**, No.2, 101-102 (1973).
- 32) 斎藤 謙, 武内次夫, 分析化学, **10**, 152 (1961).
- 33) 坂元隼雄, 鎌田政明, 日本火山学会秋季大会講演要旨, 火山, 第2集, **20**, 188-189 (1975).
- 34) 坂元隼雄, 鎌田政明, 鹿児島大学理学部紀要 (数学, 物理学, 化学) No.8, 99-109 (1975).
- 35) 佐藤 彰, 高橋正直, 温泉工学会誌, **7**, No.3, 141 (1970).
- 36) 菅原 健, 安部美津子, 吉原仁夫, 清水貴知子, 分析化学討論会要旨集, 11 (1976).
- 37) 太秦康光, 赤岩英夫, 日化, **79**, 654 (1958).
- 38) 太秦康光, 赤岩英夫, 日化, **79**, 1021 (1958).
- 39) 太秦康光, 赤岩英夫, 日化, **82**, 834 (1961).
- 40) 綿拔邦彦, 高野穆一郎, 温泉工学会誌, **8**, No.1, 9 (1971).
- 41) 山本勇麗, 熊丸尚宏, 林 康久, 菅家 惇, 分析化学, **20**, 347 (1971).
- 42) 山本勇麗, 熊丸尚宏, 鎌田俊彦, 田中俊行, 川辺まゆみ, 日化誌, No.5, 836 (1975).
- 43) 山県 登, 分析化学, **20**, 515 (1971).