

重量法/モリブデン黄法による温泉水中のケイ酸の定量

小林 浩 鷹野茂夫 深澤喜延

Determination of Silica in Hot Springs by Weight Method and Molybdosilicic Acid Yellow Spectrophotometry

Hiroshi KOBAYASHI, Shigeo TAKANO and Yoshinobu FUKASAWA

温泉法においてケイ酸（ここでは「SiO₂」として表す）は鉱泉に該当するか否かを決定する成分のひとつである。

水中のケイ酸の溶存形態は、濃度、pH、共存塩、温度等の条件により複雑に変化することが知られている¹⁾。とりわけpHが高く、高温、蒸発残留物、ケイ酸濃度の高い温泉水では急速に変化する²⁾。

すでに、1960年代にケイ酸の比色法による定量が十分に検討されていたにもかかわらず、鉱泉分析法指針³⁾（以下「指針」と略す）では重量法が採用されている。

指針による方法では、検水量は500ml以上を必要とし、濃縮から灰化、定量まで操作は複雑で長時間を必要とする。

他方、簡便で迅速なケイ酸分析方法として、上水試験方法などにも収載されているモリブデン黄法⁴⁾（以下「比色法」と略す）は、水中の溶存ケイ酸分析に広く用いられる方法の一つであるが、共存塩や鉄、リン酸などが定量値に影響を与えることが指摘されている⁵⁾。

今回我々は、県内の温泉水に対し比色法適用の可否を探るため、重量法と比色法とを比較検討したので報告する。

試験内容

1. 検水の概要

検水は93年9月から94年2月までに当研究所で中分析を行なった温泉水、及び、本県を代表する6つの温泉水のあわせて16検体とし、その概要を表1に示した。

1983年から1990年に当研究所で分析した療養泉⁶⁾の特徴をみると、pHについては総数99件に対し弱アルカリ性又はアルカリ性の温泉が89件（90%）を占め、pHのもっとも低いものは6.0であった。また溶存成分

2g以下の温泉が96件（97%）と多く、高張性の源泉はわずかに3件にすぎない。今回試験に用いた温泉水は、これら温泉の特徴をほぼ包括するものである。

2. 試料の前処理及び試験方法について

(1) 重量法

重量法に用いた試料は、指針にもとづき検水1lあたり塩酸10mlを加え、ポリエチレン製容器にとり試験試料とした。試験のフローチャートを図1に示した。

(2) 比色法

比色法のフローチャートを図2に示した。

検水は懸濁状ケイ酸の影響の有無を調べるため、採水後すみやかに孔径0.45μmのミリポアフィルターでろ過した試料と、ろ過をまったく行なわない試料の2種類を試験試料とした。また各試料には1lあたり10mlの塩酸を加え、ポリエチレン製容器にとり保存した。

ケイ酸の比色法にはモリブデン黄法及びモリブデン青法があるが、ここではモリブデン黄法を採用した。この理由として、モリブデン青法は感度的には優れているが、定量範囲が狭く、温泉水のように高濃度にケイ酸を含有する場合には希釈操作が必要となること、またモリブデン黄法は、温泉水などに含まれるリン酸の影響を少なくすることが可能なことによる。測定波長や定量範囲、試薬等の諸条件は上水試験方法に準拠した。

結果及び考察

重量法及び比色法によるケイ酸の定量値及び概要を表2に示した。

表1 源泉泉質の概要

No.	泉質分類	所在地	導電率 mS/cm	pH値	蒸発残留物 g/kg
1	アルカリ性単純温泉	三富村	0.833	9.07	0.5705
2	"	塩山市	0.948	9.60	0.5504
3	"	牧丘町	0.696	9.55	0.3918
4	単純温泉	甲府市	1.24	8.33	0.7622
5	単純硫黄冷鉱泉	早川町	0.876	7.42	0.6182
6	Na-HCO ₃ ・Cl泉	大泉村	12.7	7.32	8.377
7	"	竜王町	1.52	8.04	0.9088
8	"	田富町	1.45	7.17	0.8742
9	"	竜王町	2.02	7.87	1.179
10	Na-Cl泉	須玉町	10.7	6.20	6.641
11	"	須玉町	14.2	6.44	9.115
12	Na・Ca-Cl泉	甲府市	4.08	8.27	2.302
13	"	甲府市	3.69	8.53	2.315
14	Na・Ca-Cl・SO ₄ 泉	甲府市	1.87	8.53	1.157
15	"	甲府市	2.92	8.63	1.853
16	Ca・Na-SO ₄ 泉	富士吉田市	1.72	9.80	1.344

1. 懸濁状ケイ酸の影響の有無について

ろ過を行なった試料と行なわなかった試料の比色法による測定値の相関を図3に示した。この間の相関は0.99と高く、また有意差検定(t検定)による有意差はみられなかった。

このことから、これら温泉水はすべてイオン状または分子状ケイ酸であり、懸濁状態の比色法に反応しないケイ酸は存在しないと考えられた。

2. 重量法と比色法との比較

重量法と比色法との相関を図4及び図5に示した。

各試験間の相関は0.99以上と高く、有意差検定(t検定)においても有意差はみられなかった。

泉質別にみると、単純温泉(No.1~4)ではいずれも分析値が5%以内の良好な結果を得ることができた。

硫黄泉(No.5)では比色法による定量値がやや高い結果となった。この源泉は、ケイ酸含有量が15.6mg/kgと本試料中最も少なかった。指針にもとづき500mlの検水量を用いた場合、ケイ酸秤量値は10mg以下となる。

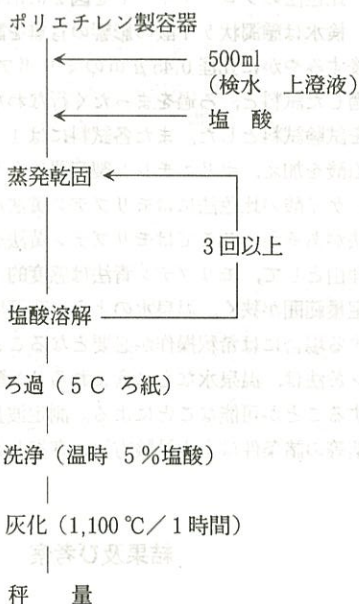


図1 重量法フローチャート

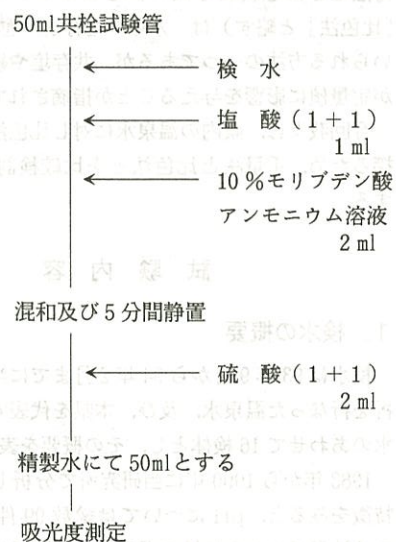


図2 比色法フローチャート

上水試験方法の蒸発残留物試験など重量法による定量では、残留重量が10 mg以上秤量される検水採取量が必要である⁴⁾と指摘されている。このことから、残留重量が10 mg以上になるように採取量を増やす必要があると考えられた。

また、硫黄などの還元性物質は、モリブデン青法での誤差が指摘されており²⁾、モリブデン黄法への影響については、現在検討中である。

フミン質を含む温泉(No.7~9)では、比色法において、量や種類によりわずかに正の誤差を生じるとの報告がある⁷⁾。我々の用いた試料でも比色法がやや高かったが、測定値は5%程度の差にとどまった。

塩類泉(No.6~16)の場合、塩濃度が高いと発色に負の誤差が生ずると報告⁸⁾されているが、今回の我々の試験ではCaSO₄塩泉(No.16)で比色法での測定値が小さかった。

この理由は2つ推定される。1つは指針中にも指摘されているように、濃縮過程で生じたCaSO₄が、洗浄する際に温時塩酸で溶解せず、ろ紙上に残り重量法に正の誤差を与えた場合と、もう1つの理由は比色法において、硫酸塩が負の誤差を与えた場合である。しかし後者理由による負の誤差は、溶存量がNaClで33 g/kg以上、Na₂SO₄で8.5 g/kg以上の場合に3%程度生じると指摘されている²⁾。ここで用いた検水は、蒸発残留物量が1.344 g/kgと少ないため後者の要因は考えにくい。

今回の試験では、CaSO₄を主成分とした温泉を除き定量値はよく一致していた。

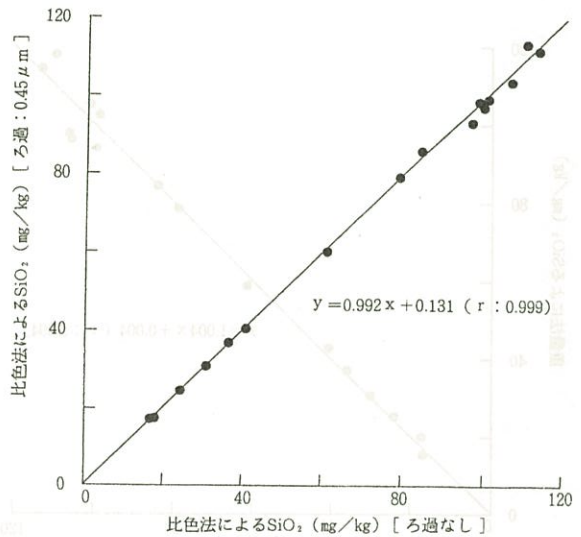


図3 比色法(ろ過水)と比色法によるSiO₂測定値の相関

鉄を含有する検水において、Fe(II)はモリブデン青法で、また、Fe(III)はモリブデン黄法で正の誤差が指摘されている⁷⁾。この誤差を防ぐため、岩崎²⁾や樽谷⁸⁾はNaFやEDTAなどのマスキング剤を用い分析を行なっている。

しかし我々の試験ではマスキング剤なしで大きな誤差はみられなかった。これは試験に用いた検水の鉄の含有量が少なく、この程度では定量値に影響しないためと推定された。

表2 重量法、比色法によるケイ酸の定量値及び概要

No.	SiO ₂ 測定値 (mg/kg)			備考 (mg/kg)
	重量法	比色法(ろ過)	比色法(未ろ過)	
1	25.4	24.7	24.5	
2	30.3	31.2	30.7	Fe*: 0.03
3	37.1	36.9	36.7	
4	114	111	113	
5	15.6	17.4	17.3	S: 6.6
6	43.1	40.2	40.7	
7	58.4	59.9	61.4	Fe: 0.4
8	97.8	104	106	Fe: 1.4
9	94.1	97.3	99.6	Fe: 0.4
10	102	98.7	98.7	Fe: 6.8
11	118	113	109	Fe: 10.6
12	96.7	92.6	96.7	
13	105	99.4	100	
14	78.5	79.2	79.1	Fe: 0.03
15	84.4	85.7	84.2	Fe: 0.06
16	20.1	17.3	17.8	

*: Fe = Fe(II) + Fe(III)

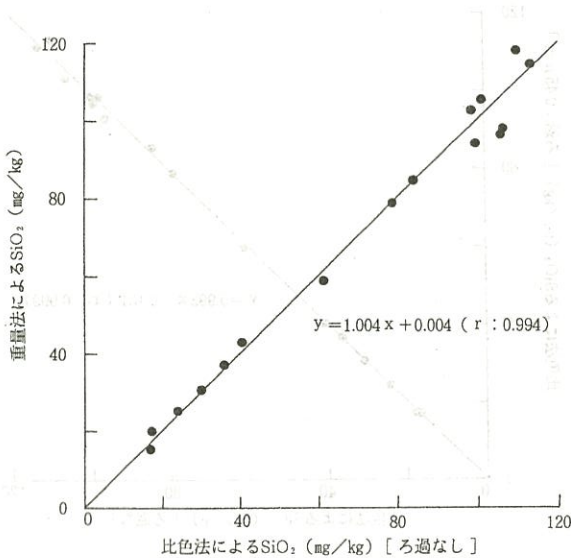


図4 重量法と比色法(未ろ過)によるSiO₂測定値の相関

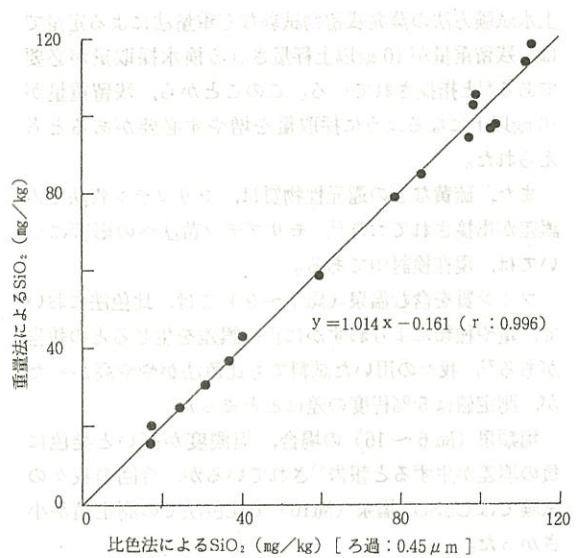


図5 重量法と比色法(ろ過)によるSiO₂測定値の相関

ま と め

以上の実験結果から

- 1) 重量法によりケイ酸を定量する場合には、指針にも指摘されているように、CaSO₄を主成分とする温泉水での正の誤差に注意が必要である。
- 2) 比色法では硫黄、フミン質、塩類、鉄が誤差因子となり、これら温泉水では必要に応じて誤差因子を除去する必要がある。

比色法は分析時間や簡便性にも優れ、重量法との分析値はよく一致していた。

山梨県内の温泉水においても、比色法による分析が充分適用できるものと考えられた。

なお本試験は「環境庁依託 平成5年度鉱泉分析法改定試案に関する調査研究」の一部として実施した。

文 献

- 1) 樽谷俊和：日化，77(11)，1721～1727(1956)
- 2) 岩崎岩次：Japan Analyst，9，184～196(1960)
- 3) 環境庁自然保護局監修：鉱泉分析法指針(改訂) 温泉工学会誌(1988)
- 4) 日本水道協会：「上水試験方法」(1993)
- 5) 樽谷俊和：日化，77(5)，743～746(1956)
- 6) 深澤喜延，小林 浩：山梨衛公研年報，35，5～9(1991)
- 7) 樽谷俊和：日化，82(7)，856～859(1961)
- 8) 樽谷俊和：日化，82(7)，847～851(1961)
- 9) 樽谷俊和：日化，82(7)，851～855(1961)