

連続水素化物生成原子吸光法による温泉水・熱水中のひ素の定量

阿部喜久男* 寺島 滋*

ABE, K. and TERASHIMA, S. (1986) Determination of arsenic in hot spring waters and thermal waters by automated hydride generation and atomic absorption spectrometry. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 37 (6), p. 335-345.

Abstract : A simple and precise method for the determination of arsenic in hot spring waters and thermal waters with hydride generation and atomic absorption spectrometry using either a heated quartz cell atomizer or an argon-hydrogen flame was investigated. The interference from iron (III), chromium (VI), nickel (II) and other several elements in the generation of arsenic hydride had been eliminated by the addition of potassium iodide and ascorbic acid. Recommended analytical procedure is as follows.

Transfer 2 to 10 ml of a sample solution containing less than 250 μg of arsenic into a Teflon beaker. Add 5 ml of 6 N hydrochloric acid, 1 ml of 20% potassium iodide solution, and mix.

After letting stand for about 60 minutes, transfer the solution to a 25 ml polypropylene volumetric flask. Add 1 ml of 10% ascorbic acid, and make exactly up to 25 ml with water, and mix. If the sample solution is known in advance to contain refractory arsenic-bearing precipitates, digest them with 1 ml of perchloric acid and 1 ml of nitric acid, and evaporate the solution to dryness. Dissolve the sample by heating with 5 ml of 6 N hydrochloric acid, and proceeding as described above.

Feed the solution to an automated hydride generator with 1% sodium tetrahydroborate solution and 2 N hydrochloric acid. Introduce arsenic hydride to a quartz cell atomizer or argon-hydrogen flame with argon carrier gas. Measure the absorbance at 193.7 or 197.2 nm, then determine arsenic concentration using a calibration graph.

When the high concentration mode of the instrument was used, reasonable linearity was obtained for the calibration graphs up to 0.1 mg/kg at the quartz cell atomizer, and up to 10 mg/kg at the argon-hydrogen flame. The limit of detection was 0.0005 mg/kg arsenic for 10 ml of the given samples. The relative standard deviation was smaller than 7% for a content larger than 0.014 mg/kg, and recovery was 97-101%. The method can be satisfactorily applied to the analyses of a variety of hot spring water and thermal water samples.

1. はじめに

温泉の浴用及び飲用による医療効果は良く知られており、特に治療の目的に供し得るものは療養泉と呼ばれる。療養泉の定義によれば、ひ素 0.7 mg/kg 以上を含有する湧水は水温や他成分の含有量の多少にかかわらず療養泉として扱うことが可能である。一方、ひ素化合物は強い毒性を有しており、環境汚染の防止を目的とした「排水基準を定める総理府令」(昭和 46 年)によれば、排水中のひ素及びその化合物の濃度は As として 0.5 mg/l 以下と定められている。このため、地熱発電等に利用さ

れる熱水中のひ素についてはその除去方法や、熱水の地下還元等が検討されているのが現状であり、温泉水や熱水中のひ素含有量を正確かつ迅速に定量することは極めて重要と思われる。

従来温泉中のひ素は、主としてジエチルジチオカルバミン酸銀を用いる吸光光度法によって定量されてきた(酒井ら, 1975; 飯島ら, 1980)が、この方法では 0.01 mg/kg 以下のひ素を正確に定量することは困難である。水素化物生成反応を利用する原子吸光法によれば、以前から行なわれているバッチ法によっても河川水や海水中の 0.001 mg/kg 又はこれ以下のひ素が定量可能であり(山本ら, 1973; 柳, 1980), 最近 YAMAMOTO *et al.* (1985) は海水中の As (III), As (V) 及び有機態ひ素の

* 技術部

定量法を発表している。また、近年改訂された「鉱泉分析法指針」(温泉工学会, 1978)には試料溶液を亜鉛粒のカラム中を通過させてひ化水素を発生させ、これを原子吸光法で測定する方法が記載されている。

最近開発された連続水素化物発生装置と加熱石英セルアトマイザーを用いる原子吸光法は、従来法に比べてひ化水素の発生操作が簡単で、分析精度もすぐれており、各種岩石中のビスマス (TERASHIMA, 1984), セレン (今井ら, 1984, IMAI *et al.*, 1984), ひ素, アンチモン (寺島, 1984), スズ (TERASHIMA, 1985), の定量に適用されて良好な結果が得られている。今回、温泉水中のひ素の正確かつ迅速な定量法の確立を目的として上記の連続水素化物発生装置と加熱石英セルアトマイザー (又はアルゴン-水素フレーム)を用いる方法を検討し、事前の濃縮操作を行なうことなく 0.0005 mg/kg までのひ素が良好な精度で定量できたので報告する。

本研究を行なうに当たり、日本重化学工業株式会社、三菱金属株式会社には熱水試料の採取に当り便宜をいただいた。地質調査所地殻熱部比留川貴主任研究官からは、有益な助言と貴重な資料の提供を受けた。厚く御礼申し上げる。

2. 試薬及び装置

2.1 試薬

ひ素標準原液：和光純薬工業製の原子吸光用試薬 (As 1000 mg/kg) を希塩酸 (約 1・2 N) で希釈して用いた。

テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液 (1%)：和光純薬工業製の化学用試薬 10 g を水酸化ナトリウム 5 g を含む水に溶解して 1 l とした。

ヨウ化カリウム溶液 (20%)：特級ヨウ化カリウム 20 g を水に溶かして 100 ml とした。

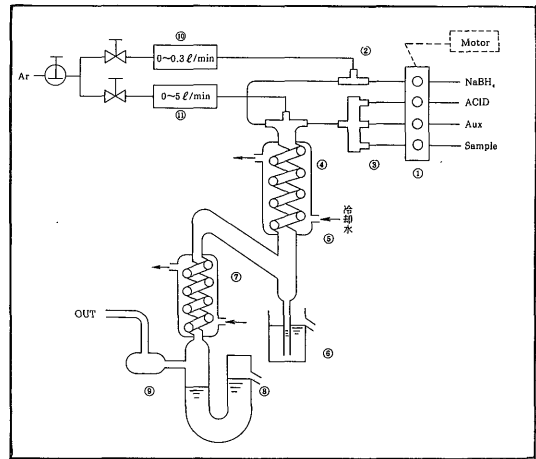
アスコルビン酸溶液 (10%)：特級 L-アスコルビン酸 10 g を水に溶かして 100 ml とした。本溶液及びヨウ化カリウム溶液は原則として毎日新しく調製した。

そのほか用いた試薬はいずれも市販特級品であり、水は蒸留水をイオン交換樹脂で精製したものをを使用した。

2.2 装置

日本ジャーレルアッシュ社製の AA-781 型原子吸光分析装置と同社製の連続水素化物発生装置 (HYD-1 型) 及び水素化物加熱原子化装置 (石英セルアトマイザー, HYD-2 型) を使用し、光源としては、浜松ホトニクス製のひ素中空陰極ランプを用いた。

連続水素化物発生装置のブロックダイアグラムを第 1 図に示した。試料をはじめとする各種溶液はマイクロバ



第 1 図 連続水素化物発生装置の構成図

Schematic diagram of the hydride generator (Nippon Jarrell-Ash, Model HYD-1). ① Peristaltic pump and controller ② Gas-liquid joint ③ Manifold ④ Water-cooled reaction coil ⑤ First gas-liquid separator ⑥ Waste water bottle ⑦ Condenser ⑧ Second gas-liquid separator ⑨ Buffer tank ⑩ Flow meter for carrier I ⑪ Flow meter for carrier II.

ンプによって装置内に導入される。まず予混合器で試料と酸が混合され、ミキシングコイルに送られる。ここで還元剤であるテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液と混合され、反応してひ化水素が発生する。発生したひ化水素はキャリアーガスのアルゴンによって第 1 気液分離管、コンデンサー、第 2 気液分離管、バッファタンクを通過した後、石英セルアトマイザーへ送られる。なお、溶液導入のための補助流路からは、必要に応じて各種の試薬溶液を導入するが、本研究では必要がなかったので純水を導入した。

石英セルアトマイザーは、電気炉 (水冷式) と石英製の吸収セルから成る。電気炉の最大温度は 1200°C、温度の設定精度は ± 20°C であり、吸収セルの長さは 140 mm、内径は 11 mm である。本アトマイザーによる測定では、最も感度の低い測定条件を選定しても 0.2 mg/kg 以上の高濃度のひ素の定量は困難であった。そこで高濃度のひ素の定量法として、石英セルアトマイザーの代わりにアルゴン-水素フレームを用いる原子化法も検討した。用いたバーナーは 0.5 × 100 mm の水冷式スロットバーナーであり、この方法によれば 10 mg/kg 程度までのひ素は希釈することなく定量可能であった。

3. 実験及び結果と考察

3.1 測定条件の選定

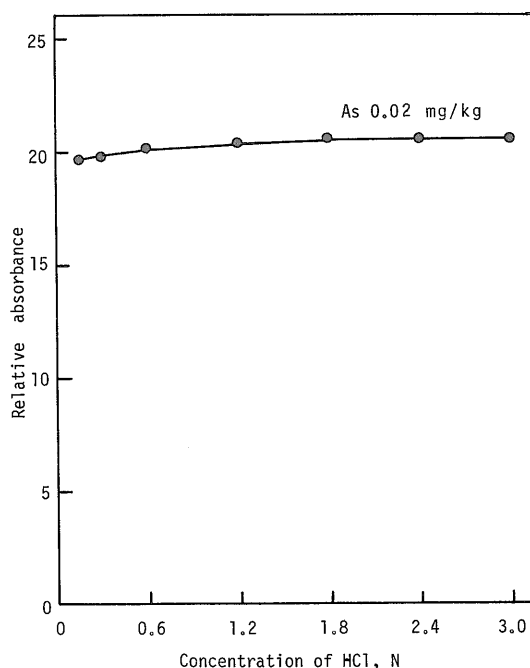
本研究で用いた各種測定条件を第 1 表に示した。ひ素

の定量に使用できる分析線には 193.7 nm と 197.2 nm があり、感度は前者の方が約 2 倍高い。通常の実験は 197.2 nm で行ない、特に高感度を必要とする場合 193.7 nm を用いた。

水素化物発生装置への試料等各種溶液の導入量は 10 ~ 20 ml/分に変化させることができ、溶液の導入量と分析感度はほぼ正比例の関係にあった。原則として試料溶液導入量が 15 ml/分の条件を選定した。試料溶液と共に本装置へ導入する塩酸濃度を 0.6 ~ 6 N に変化させて測定した。その結果 1.2 ~ 6 N の範囲ではほぼ一定の吸収値が得られたので、塩酸濃度は 2 N とした。テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の濃度は 1% 及び 2% について検討した。吸収値は 1% 溶液の方が高く、2% の溶液を用いても他成分の干渉が小さくなる等の利点はなかったため 1% 溶液を用いた。

石英セルアトマイザーの温度と吸収値の関係について、池田ら (1981) は温度の増加と共に吸収値も高くなると報告している。しかし、本研究の結果では 950 ~ 1100°C の範囲では有意差は認められなかったため 1000°C で測定することにした。

アルゴン-水素フレームを用いる原子化法では、アルゴン流量を一定とした場合水素流量を増加させると吸収値が増加した。しかし、水素流量が多過ぎるとフレーム

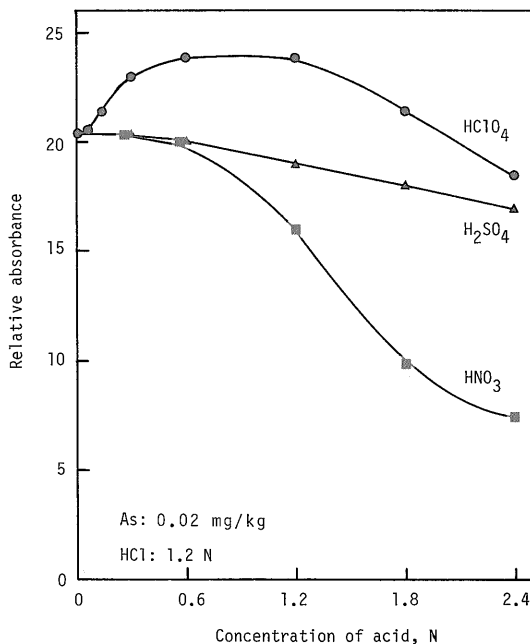


第 2 図 試料溶液中の塩酸濃度の影響
The diagram showing effect of HCl concentration of the sample solution on the arsenic absorbance.

第 1 表 測定条件
Operating conditions for arsenic determination.

Wavelength	193.7 or 197.2 nm
Lamp current	10 mA
(Hydride generator, HYD-1)	
Sample solution, feed rate	10~20 ml/min
NaBH ₄ solution, feed rate	6~12 ml/min
concentration	1% in 0.5% NaOH
HCl solution, feed rate	6~12 ml/min
concentration	2N
Argon flow, carrier I	0.1 l/min
carrier II	1.0 l/min
(Hydride atomizer, HYD-2)	
Temperature	1000 ± 20°C
(Argon-Hydrogen flame)	
Argon flow	6* l/min
Hydrogen flow	5** l/min
Height of light beam over the burner	5 mm

* Air flow meter. ** Acetylene flow meter.



第 3 図 試料溶液中の過塩素酸、硫酸、硝酸濃度の影響
The diagram showing effect of HClO₄, H₂SO₄ and HNO₃ concentration on the arsenic absorbance.

第2表 共存成分の影響
Effect of various elements on the absorbance for arsenic.

Element	Compound	Amount as element (mg)	Absorbance change, %	
			Without KI nor ascorbic acid	With KI and ascorbic acid
Na	NaCl	100	0	0
K	KCl	100	0	0
Mg	MgCl ₂	100	0	0
Ca	CaCl ₂	100	0	0
Mn	MnCl ₂	100	0	0
Ti	TiCl ₃	10	0	0
Si	Na ₄ SiO ₄	10	0	0
Co	CoCl ₂	1	0	0
Cd	CdCl ₂	1	0	0
Pb	Pb(NO ₃) ₂	1	0	0
V	NH ₄ VO ₃	1	0	0
Zn	ZnCl ₂	1	0	0
Fe	FeCl ₃	10	-49	0
Fe	FeCl ₃	100	-64	0
Bi	Bi(NO ₃) ₃	1	-16	-9
Cr	K ₂ CrO ₄	1	-81	0
Cu	CuCl ₂	1	-3	-2
Ni	NiCl ₂	1	-4	0
Ag	AgNO ₃	0.2	-3	-3*
Au	HAuCl ₄	0.2	-84	-25*
Pt	H ₂ PtCl ₆	0.2	-40	-38*
Se	SeO ₂	0.2	-98	-3
Sn	SnCl ₂	0.1	-2	-2
Sb	SbCl ₃	0.01	-12	-12
Al	AlCl ₃	1	0	0
Al	AlCl ₃	100	+14	+10

As: 1 µg/50 ml * Interference were completely eliminated by the addition of 0.2g thiourea, KI and ascorbic acid.

が不安定となったので第1表の流量を選定した。パーナー上の光束高さを変化させても吸収値の変動は小さかった。しかし、光束高さを高くする(フレームの上部に光束を通過させる)と指針の安定性が悪くなる傾向があったので、光束高さはパーナー上5mmとした。

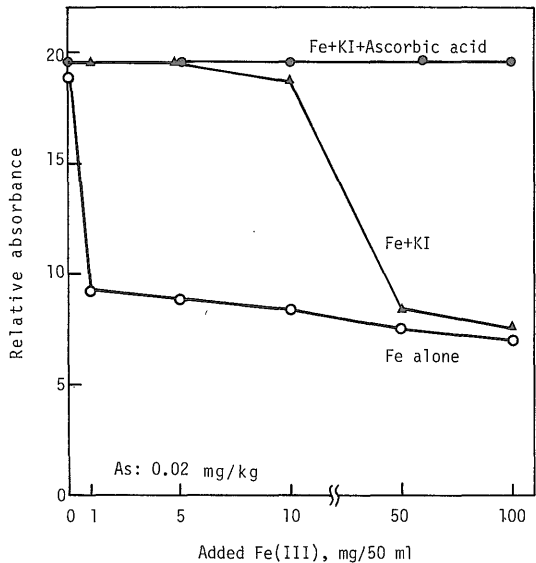
3.2 無機酸の影響

試料溶液中の塩酸濃度の影響を知るため、ひ素1µgをメスフラスコ(50ml)に分取し、一定量の塩酸を加え

て測定した。その結果、塩酸濃度0.6~3Nの範囲ではほぼ一定の吸収値が得られた(第2図)、つぎに、塩酸濃度はいずれも1.2Nとなるようにし、これに他の酸の種類と濃度を変えて添加し、測定した(第3図)。硫酸及び硝酸の0.6N以上は負の誤差を、過塩素酸の0.06~2Nは正の誤差を与えた。温泉水や熱水中にこれらの酸が多量に含有されることはないので特に問題はないが、試料の前処理にこれらの酸を使用する分析では蒸発除去する等の注意が必要である。また、硝酸による負の誤差は、試料溶液を調整した後長時間放置すると増加する傾向があった。

3.3 共存成分の影響と干渉の抑制

ひ素1µg、濃塩酸5mlをメスフラスコ(50ml)に分取し、これに他の成分をそれぞれ個別に添加し、その影響を調べた。その結果、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、ほう酸は100mg、チタン、けい素は10mg、コバルト、カドミウム、鉛、バナジウム、亜鉛は1mgが共存しても影響しなかった。しかし、鉄(III)、クロム(VI)、セレン(IV)、アンチモン(III)等幾つかの元素は負の誤差を与えた(第2表)。これらの干渉を抑制するため、まずチオ尿素を添加する方法(PEACOCK and SINGH, 1981)を検討した。その結果、多量の鉄(III)が共存するとバックグラウンド吸収が生じ、好ましくなかった。あらかじめアスコルビン酸を添加し

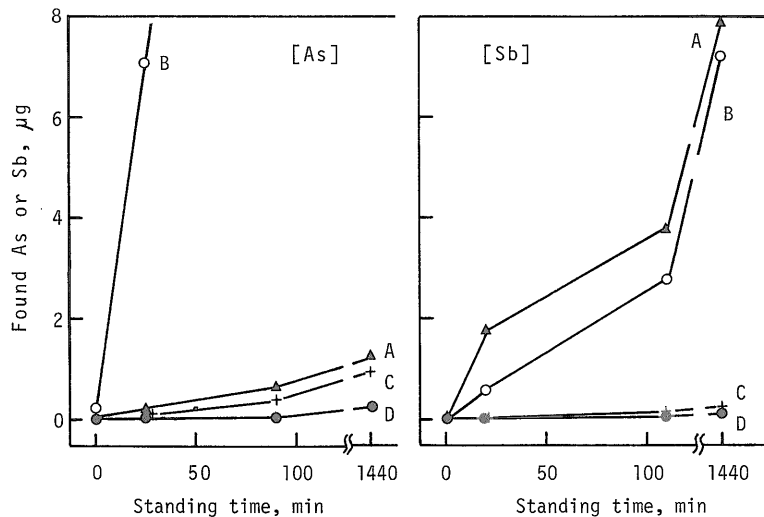


第4図 鉄(III)の干渉とヨウ化カリウム及びアスコルビン酸による干渉の抑制

The diagram showing interference of iron (III) and their elimination by the addition of KI and ascorbic acid on the arsenic absorbance.

第3表 実試料におけるヨウ化カリウムとアスコルビン酸添加の効果
Influence of potassium iodide and ascorbic acid on the determination of arsenic in selected not water samples (As, mg/kg).

Sample No.	Added KI and ascorbic acid				Without KI nor ascorbic acid			$\frac{[B]}{[A]}$
	1.	2.	3.	Av. [A]	1.	2.	Av. [B]	
SG- 1	0.0020	0.0018	—	0.0019	0.0004	0.0005	0.0045	0.24
SG- 13	5.60	5.57	5.63	5.60	5.62	5.59	5.61	1.00
SG- 16	5.08	5.30	5.16	5.18	4.78	4.60	4.69	0.91
SG-105	5.43	5.50	5.56	5.50	1.70	1.60	1.65	0.30
SG-119	0.52	0.52	0.50	0.513	0.19	—	0.19	0.37
KB- 3	0.068	0.070	0.068	0.069	0.068	0.069	0.0685	0.99
KB- 23	0.0038	—	—	0.038	0.0036	—	0.0036	0.95



第5図 ガラス製メスフラスコからのひ素とアンチモンの溶出
Relation between standing time and dissolved arsenic and antimony. A, B, C and D are different volumetric glass flask of 50 ml containing 4000 mg/kg of fluorine in 1.2N HCl.

て鉄(III)を鉄(II)に還元してからチオ尿素を加える方法(TERASIMA, 1984)ではバックグラウンド吸収は生じなかったが、クロム(VI)の干渉が抑制できなかった。これに対してヨウ化カリウムとアスコルビン酸を用いる干渉抑制法(山重ほか, 1981)は、連続水素化物発生法においても極めて有効であり、鉄(III)、クロム(VI)をはじめ多くの干渉が抑制できた(第4図, 第2表)。

上記の方法によっても幾つかの元素は干渉するが、これらのうち金、銀、白金の干渉は、ヨウ化カリウム、アスコルビン酸と共にチオ尿素を加えることにより抑制できる(第2表)。ひ素量の10倍又はそれ以上のビスマス、アンチモン等水素化物を生成しやすすい元素が共存する場合の干渉を完全に抑制する試薬は見当らなかった。しか

しこれらの元素の地殻存在量はひ素量と同程度か、これより少ないため特に問題にならないと思われる。

一般の温泉や熱水試料中に含有される成分で、最もひ素の定量を妨害するのは鉄(III)と考えられる。しかし、硫化水素等の還元性物質が含有される場合は鉄(II)として存在し、干渉を示さないことも予測された。そこで実際の温泉水試料7種について、ヨウ化カリウムとアスコルビン酸を添加する4.1の方法と、これらの試薬を添加しない方法でひ素を定量し、結果を第3表に示した。この表からわかるように、4種の試料についてはヨウ化カリウムとアスコルビン酸を添加しなくても9割以上のひ素が定量されるが、全含有量の3割程度の値しか得られない試料もある。この結果から、ヨウ化カリウムとアス

コルビン酸を添加しない方法の実用性は小さいと判断した。

3.4 ひ素の汚染に関する検討

微量ひ素の定量においては、試薬類からのひ素の混入、実験器具からのひ素の溶出等による汚染をできるだけ小さくする必要がある。連続水素化物生成一原子吸光法では、常に一定量が装置内に導入されるテトラヒドロホウ酸ナトリウム中のひ素は問題にならない。4.1で述べる操作では、試料に加える塩酸、ヨウ化カリウム、アスコルビン酸中のひ素が定量されるがこれらを合せても0.0001 mg/kg程度かこれ以下であり、一般の温泉水、熱水試料の分析では全く問題にならなかった。

山重(1982)によれば、市販のガラスビーカー(50 ml)中のひ素含有量は1~1200 mg/kgであり、これに水酸化ナトリウム溶液(1 M)を入れて24時間放置すると最大0.25 µgのひ素が溶出する。温泉水や熱水には多量のふっ素を含有するものがあり、ガラス中のひ素の溶出が考えられる。そこで、市販のガラスメスフラスコ(50 ml)にふっ素200 mg(ふっ化ナトリウムを水に溶かしたもの)と濃塩酸5 mlを分取し、水で50 mlとして溶出するひ素を定量した。その結果、メーカーや製造年月によって異なるものの、25分間の静置で最大7 µgのひ素が溶出した(第5図)。同じ方法でアンチモンも測定したが、24時間後には最大8 µg程度が検出された。従って、多量のふっ素を含有する試料のひ素の定量では一般に市販されているガラス器具の使用はさけるべきであろう。なお、水素化物発生装置のガラス部分はパイレックス製であり、ひ素は全く溶出しなかった。

3.5 試料処理に関する検討

4.1の定量操作で、検水に塩酸とヨウ化カリウム溶液を加えてから約1時間静置する理由は主としてAs(V)をAs(III)に還元するためである。NADKARNI(1982)によれば、岩石中のひ素の定量では塩酸酸性の試料溶液にヨウ化カリウムを加えてから室温では1時間、50°Cでは4分間静置する必要がある。本研究で検討した温泉試料(SG-105, 119, 第5表)では約30分間の静置でも良好な値が得られたが、安全のため1時間とした。

温泉水や熱水試料では採水後に沈殿物が生ずる場合が多い。沈殿物中にひ素が含有されるかどうかを調べるため、今回扱った試料のうちでは沈殿量の最も多い3種の試料(第5表のSG-17, 18, 27, いずれも採水直後に試料100 ml当り塩酸(1+1)1 mlを加えたもの)を選び、下記の検討を行なった。

各試料について上澄み液のみを10 ml分取したものと、沈殿物をよく懸濁させ、これを含めて10 mlを分取した

ものをテフロンビーカーに入れ、過塩素酸1 mlと硝酸1 mlを加えて蒸発乾固した。これに塩酸(1+1)5 mlを加えて加温溶解し、以下4.1の操作を行なってひ素を定量した。その結果、試料SG-17の場合両者の分析値に有意差はなかったが、SG-18及び27については上澄み液のみを分取したものが約10%低い値を示した。つぎに、沈殿物を含めて10 mlを分取した試料について、過塩素酸と硝酸によって処理を行なうことなく4.1の操作でひ素を定量した。その結果、過塩素酸と硝酸による処理を行なった場合とほとんど同じ分析値が得られた。これは、これら試料中の沈殿物は主としてケイ酸と硫酸塩であり、塩酸とヨウ化カリウム溶液を加えて放置することでひ素が溶出した結果と思われる。

池田(1955 a, b)は那須温泉の温泉沈殿物中のひ素について詳細な研究を行ない、その化学組成はAs₂S₂であると述べている。この他ひ素の硫化物には鶏冠石(AsS)、雄黄(As₂S₃)等各種のものが知れており、一般に希塩酸には難溶である。従って硫化物沈殿が存在する場合は過塩素酸と硝酸による処理が必要と思われる。黄鉄鉱や各種堆積物、土じょう等の試料を過塩素酸と硝酸で分解し、ひ素を定量する方法はすでに報告されている(TERASHIMA, 1976)。この方法によれば、分解操作中におけるひ素の揮散もなく、試料をふっ化水素酸、過塩素酸、硝酸、過マンガン酸カリウムによって完全に分解した場合とほとんど同じ分析値が得られる。

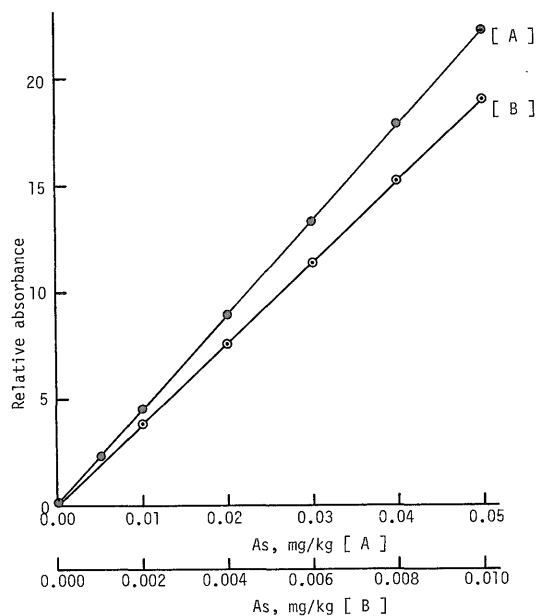
4. 定量方法と定量結果

4.1 温泉水・熱水中のひ素の定量方法

試料溶液の調整：現地で検水試料をポリエチレン容器に採取したら、その100 mlについて塩酸(1+1)1 mlを加えておく。試料をよく混合し、沈殿物のある場合はこれを懸濁させ、2~10 mlをテフロンビーカー(50~100 ml)に分取する。塩酸(1+1)5 mlとヨウ化カリウム溶液(20%)1 mlを加え、約1時間静置する。ポリプロピレン又はプラスチック製のメスフラスコ(25 ml)に移し入れ、アスコルビン酸溶液(10%)1 mlを加えた後水で正しく25 mlとし、試料溶液とする。

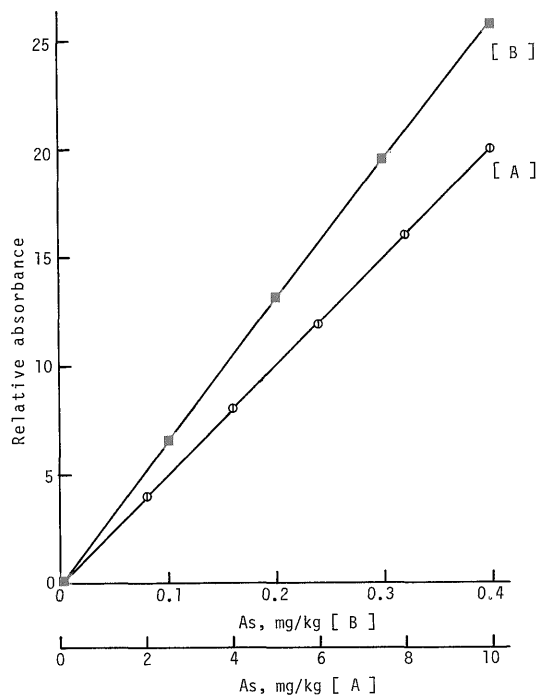
もし沈殿物中のひ素が上記操作で溶出していないと判断できる場合は、分取した試料に過塩素酸1 ml、硝酸1 mlを加え約200°Cの熱板上で蒸発乾固する。塩酸(1+1)5 mlを加え、加温して溶解した後、ヨウ化カリウム溶液を加え、以下上記と同様に操作して試料溶液を調整する。

標準溶液系列：ひ素標準原液を段階的に希釈し、0.00, 0.04, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50, 100,



第6図 加熱石英セルアトマイザーを用いた場合の検量線

Calibration curves for arsenic determination by the heated quartz cell atomizer.



第7図 アルゴン-水素フレイムを用いた場合の検量線

Calibration curves for arsenic determination by the argon-hydrogen flame method.

200, 400, 600, 1000 μg のひ素をメスフラスコ (100 ml) に分取する. それぞれに濃塩酸 10 ml, ヨウ化カリウム溶液 (20%) 4 ml, アスコルビン酸溶液 (10%) 4 ml を加えた後, 水で定容とする.

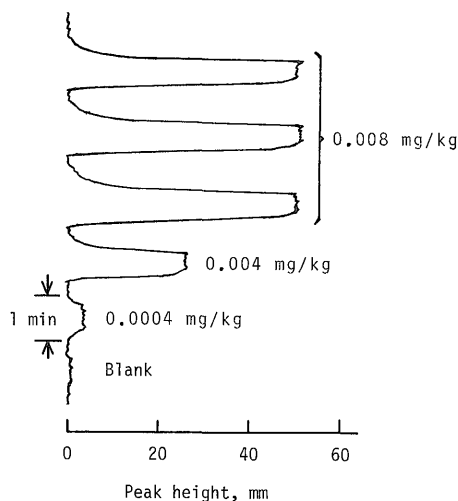
測定操作: 試料溶液をテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液 (1%), 塩酸 (2 N), 純水(補助流路)と共に連続水素化物発生装置に導入する. 第1表の条件により, ひ素濃度が 0.1 mg/kg 以下の場合には石英セルアトマイザー, これ以上はアルゴン-水素フレイムを用いて測定し, 検量線より試料溶液中のひ素濃度を求める. 試料の分取量に応じて希釈率を補正し, 検水中のひ素濃度を求める.

4.2 検量線

加熱石英セルアトマイザーを用いた場合の検量線の一例を第6図に, アルゴン-水素フレイムのそれを第7図に示した. いずれの図においても [A] の検量線はできるだけ広い濃度範囲をカバーすることを目的としており, [B] は低濃度のひ素の定量を目的としたものである. 第8図には, 加熱石英セルアトマイザーを用い, 分析波長 193.7 nm で装置の目盛拡大を2倍にして測定した場合の記録紙を示した. この図からわかるように, 0.0002 mg/kg のひ素は十分に読み取ることができると, 希釈率を考慮すると試料中の 0.0005 mg/kg までのひ素が定量可能である.

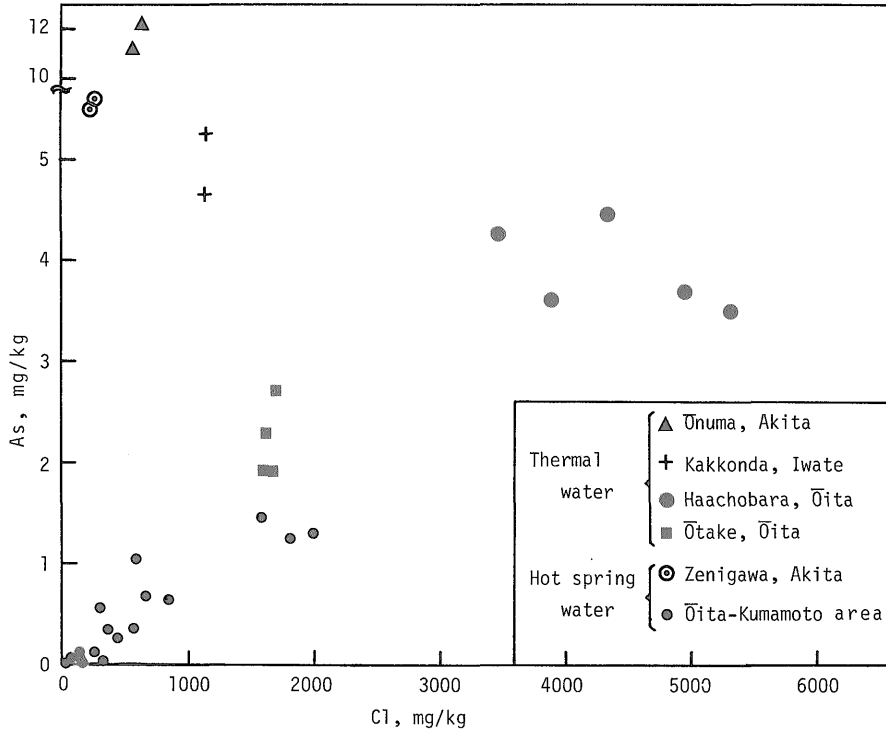
4.3 分析精度と回収率

本法の分析精度と正確度を検討するため, 6種の実試料についてひ素を全く添加しない場合及び 1 μg 又は 20



第8図 加熱石英セルアトマイザーを用いた場合の記録紙の一例

The recorder tracing showing reproducibility on the determination of arsenic by the heated quartz cell atomizer.



第9図 温泉水・熱水中のひ素と塩素濃度の関係
Relation between arsenic and chlorine contents in some hot spring waters and thermal waters.

第4表 分析精度と回収率
Precision and recovery of the present method.

Sample No.	Taken (ml)	Added As (μg)	Found As* (μg)	R.S.D. (%)	Recovery (%)
SG-101	10	0.0	<0.005	—	—
SG-101	10	1.0	0.98 \pm 0.02	2	98
SG-127	10	0.0	<0.005	—	—
SG-127	10	1.0	1.00 \pm 0.03	3	100
SG-18	10	0.0	0.14 \pm 0.01	7	—
SG-18	10	1.0	1.15 \pm 0.02	2	101
SG-27	10	0.0	0.88 \pm 0.02	2	—
SG-27	10	20.0	20.7 \pm 0.6**	3	99
SG-119	10	0.0	5.13 \pm 0.12	2	—
SG-119	10	20.0	24.6 \pm 0.4**	2	97
SG-34	2	0.0	9.34 \pm 0.24**	3	—
SG-34	2	20.0	28.9 \pm 0.6**	2	98

* Average value of three determinations with standard deviation.

** Determined by argon-hydrogen flame after hydride generation.

R.S.D.: Relative standard deviation.

μg のひ素を添加した場合について3回の試料処理と定量操作を行ない、平均値、標準偏差、変動係数、回収率を求めた(第4表)。検水 10 ml 中にひ素 0.14 μg 以上が含有される試料の分析における変動係数は7%以下であり、また回収率も97~101%の範囲内にあり、精度及び正確度のいずれにおいても良好な結果を得た。

4.4 温泉水、熱水中のひ素の定量結果

東北地方を中心としたいくつかの地域の温泉水、熱水中のひ素を定量した結果を第5表に示した。これらのうち大沼地熱発電所の熱水中のひ素量については10~13 mg/kg の値が報告されており(吉田・宮崎, 1985)、本法の結果(SG-8; 12.17, SG-9; 11.30 mg/kg)もほとんど同じである。この他、秋田県下の銭川温泉、玉川温泉、岩手県下の葛根田地熱発電所の熱水で5 mg/kg 前後の値が得られた。

川上ほか(1956)は、別府温泉中のひ素を研究し、硫黄泉からはひ素は検出されないと報告した。本研究結果においても硫化水素濃度が123 mg/kg の国見温泉(SC-127)の試料中のひ素濃度は0.0005 mg/kg 以下であった。しかし、硫化水素1~23 mg/kg を含む他の温泉水、熱水からは最高4.67 mg/kg のひ素が検出された(第5

第5表 温泉水・熱水中のヒ素の定量結果
Analytical results of arsenic in some hot spring waters and thermal waters.

Sample No.	温泉名	採取場所	採水年月日	泉温 (°C)	PH	蒸発残渣 (mg/kg)	As (mg/kg)	Cl (mg/kg)	F (mg/kg)	H ₂ S (mg/kg)
SG- 1	藤七温泉	岩手県岩手郡松尾村	1980. S. 55. 9. 2	90.1	2.75	230.0	0.0019	—	0.13	6.82
17	叫沢源泉	" " "	" " 9. 6	90.7	1.97	1,905.0	0.0079	76.23	0.13	2.56
18	蒸の湯温泉(ボーリング井)	" " "	" " 9. 7	96.9	4.23	1,006.0	0.014	41.66	0.13	0.00
27	乳頭温泉小釜	" 仙北郡田沢湖町	" " 9. 8	75.0	2.65	694.0	0.088	70.03	0.63	1.72
SG- 8	大沼地熱発電所(0-8 R 熱水)	秋田県鹿角市八幡平熊沢	" " 9. 4	96.2	7.68	2,450.0	12.17	638.23	3.78	0.00
9	" (0-5 R ")	" " "	" " 9. 4	96.4	7.68	2,168.0	11.30	585.04	3.80	0.00
13	銭川温泉	" 鹿角市八幡平	" " 9. 5	96.9	8.39	1,103.0	5.60	265.93	5.13	0.00
105	"	" " "	1981. S. 56. 9. 4	91.1	8.35	1,104.0	5.50	257.42	4.73	0.00
127	国見温泉(ボーリング井)	岩手県岩手郡雫石町橋場	" " 9.10	54.8	7.08	3,175.0	<0.0005	326.20	0.18	123.46
SG-16	玉川温泉	秋田県仙北郡田沢湖町	1980. S. 55. 9. 6	99.1	1.15	3,785.0	5.10	3,279.77	73.75	2.56
34	葛根田地熱発電所(B-3号井熱水)	岩手県岩手郡雫石町	" " 9.11	99.9	8.42	2,710.0	4.67	1,134.62	5.13	3.41
35	" (A-2号井 ")	" " "	" " 9.11	100.2	8.52	2,730.0	5.28	1,152.25	5.50	0.00
119	打当温泉	秋田県北秋田郡阿仁町	1981. S. 56. 9. 8	52.6	7.16	5,720.0	0.513	2,602.54	2.10	0.00
101	浄法寺海上温泉	岩手県二戸郡浄法寺町浄法寺	" " 9. 3	12.9	6.45	17,260.0	<0.0005	6,169.52	0.43	0.00
120	玉川(河川水)	秋田県仙北郡	" " 9. 8	14.3	3.37	138.0	0.0057	34.57	1.21	0.00
KB- 1	中房温泉(大弾正)	長野県南安曇郡穂高町	1985. S. 60. 8. 26	94.6	8.95	780.0	0.144	91.28	—	2.62
3	"	" " "	" " 8.26	63.7	8.05	574.0	0.069	56.17	—	0.00
9	湯の股温泉(噴湯井)	" 大町市	" " 8.27	87.2	6.80	1,290.0	0.044	315.95	—	33.21
16	祖母谷温泉(地獄)	富山県下新川郡宇奈月町国有林	" " 8.29	92.4	7.05	809.0	0.028	177.29	—	1.75
17	" (")	" " " "	" " 8.29	76.3	9.06	1,211.0	0.099	300.16	—	2.62
23	蓮華温泉(薬師湯)	新潟県糸魚川市大字大所	" " 9. 1	55.8	2.13	717.0	0.0038	0.35	—	0.00
24	" (仙気の湯)	" " "	" " 9. 1	56.5	2.54	620.0	0.0020	1.39	—	0.00

連続水素化物生成原子吸光法による温泉水・熱水中のヒ素の定量(阿部喜久男・寺島 滋)

第6表 水素化物分離—アルゴン水素フレイム法と空気—アセチレンフレイムによる直接定量法の比較

Comparison of results for arsenic in selected five samples by different analytical methods (As, mg/kg).

Sample No.	Hydride generation and argon-hydrogen flame				Direct atomization by air-acetylene flame			
	1.	2.	3.	Av.	1.	2.	3.	Av.
SG-8	12.0	12.3	12.2	12.17	12.4	12.1		12.25
SG-9	11.2	11.4	11.3	11.30	11.0	11.2		11.10
SG-13	5.60	5.57	5.63	5.60	5.4	5.2	5.5	5.37
SG-34	4.56	4.80	4.65	4.67	4.8	4.6		4.70
SG-35	5.25	5.30		5.28	5.2	5.0		5.10

表). このことは硫黄泉であっても泉源の地質や他の条件の相違によってかなりのひ素が含有されることを意味すると思われる。

温泉水や熱水中のひ素濃度は、一般に塩素濃度と正の相関を示すと言われている。第9図には、大分、熊本県下の温泉及び熱水試料26種についてひ素と塩素の関係を示したが、ほぼ良好な正相関を示している。しかしながら、この図に第5表に示した大沼及び葛根田地熱発電所の熱水や銭川温泉のデータをプロットするとひ素量に比べて塩素が極めて乏しいことがわかる。このことは、ひ素と塩素の相関についても泉温や泉源の地質環境の影響が大きく、今後の検討を必要とする問題と思われる。

4.5 空気—アセチレンフレイムによるひ素の直接定量法と定量結果

水素化物生成反応を利用する原子吸光法は極めて感度が高く、分析操作も従来法に比べて簡単であるが、他成分の干渉を抑制するための操作を必要とする。通常の原子吸光分析に用いられる空気—アセチレンフレイムによるひ素の定量では感度は低いもの他成分の干渉は小さく、鉱山廃水等に含有される高濃度のひ素は直接定量されている(池田ほか, 1978)。そこで、第5表の試料のうち、ひ素含有量4 mg/kg以上の5試料を選び、ひ素4~14 mg/kg(塩酸濃度0.06 N)の標準溶液系列を用いて空気—アセチレンフレイムによる直接定量を行なった。その結果、4.1で述べた水素化物分離—アルゴン—水素フレイムによる分析値と良く一致した値が得られ(第6表)、高濃度のひ素は空気—アセチレンフレイムによる直接定量が可能であることがわかった。なお、アルゴン—水素フレイムによる直接定量法も検討したが、感度は空気—アセチレンフレイムに比べて約10倍高いものの、

共存成分の影響が大きく、正確な分析値を得ることは困難であった。

5. おわりに

連続水素化物生成原子吸光法による温泉水、熱水中のひ素の定量法を研究し、次の結論を得た。

1) 連続水素化物生成装置と加熱石英セルアトマイザーを用いる原子吸光法は極めて高感度であり、0.0005 mg/kgまでのひ素が事前の濃縮等の操作を行なうことなく定量できた。連続水素化物生成装置とアルゴン—水素フレイムを用いる方法は、高濃度のひ素の定量に便利であり、10 mg/kg程度までのひ素が希釈することなく定量できた。

2) 鉄(III)、クロム(VI)等いくつかの成分は、ひ素の発生を妨害する。このため、分取した検水に塩酸とヨウ化カリウムを添加して約1時間静置し、アスコルビン酸溶液を加えて試料溶液とする。もし沈殿物中にひ素が含有される場合は、検水中に沈殿物を懸濁させて分取し、過塩素酸と硝酸による処理を行なった後、希塩酸に溶解する。

3) 一般に市販されているガラス容器からは、条件によっては μg レベルのひ素が溶出する。このため微量ひ素の定量では、テフロンビーカーやポリプロピレン製のメスフラスコを用いることが望ましい。

4) 本法により、0.014 mg/kg以上のひ素を定量する場合の変動係数は7%以下で、回収率は97~101%であった。各種温泉水、熱水試料中のひ素を定量し、良好な結果を得た。

文 献

- 飯島南海夫・川本 博・松沢克典・阿部修治(1980) フォッサ・マグナ北部における温泉水の地質学的・地球化学的研究(その3)—マンガン・砒素量と先第三系基盤岩との関係—温泉工学会誌, vol. 15, p. 7-27.
- 池田長生(1955a) 那須温泉の化学的研究(第14報) 湯本温泉元湯の温泉沈殿物について。日本化学会誌, vol. 76, p. 1195-1198.
- (1955b) 那須温泉の化学的研究(第15報) 天然産硫化ヒ素の新種化合物について。日本化学会誌, vol. 76, p. 1198-1201.
- 池田喜代治・後藤準次・加藤甲壬(1978) 鉱山廃水の分析方法。地質調査所化学分析法, no 51, 地球科学的試料の化学分析法2, p. 563-606.
- 池田昌彦・西部次郎・中原武利(1981) ヒ素, 鉛,

- テルルの連続水素化物生成—原子吸光分析の基礎的条件の検討. 分析化学, vol. 30, p. 368-374.
- 今井 登・寺島 滋・安藤 厚 (1984) 連続水素化物生成—原子吸光法による地質試料中微量セレンの定量. 分析化学, vol. 33, p. 288-290.
- IMAI, N., TERASHIMA, S. and ANDO, A. (1984) Determination of selenium in twenty-eight geological reference materials by atomic absorption spectrometry. *Geostandards Newsletter*, vol. 8, p. 39-41.
- 川上弘泰・野崎秀俊・古賀昭人 (1956) 別府温泉の化学的研究(第2報)—別府温泉の微量成分(その2)ヒ素の分布—. 日本化学会誌, vol. 77, p. 1785-1789.
- NADKARNI, R. A. (1982) Application of hydride generation-atomic absorption spectrometry to coal analysis. *Anal. Chim. Acta*, vol. 135, p. 363-368.
- 温泉工業会 (1978) 鉱泉分析法指針(改訂). 温泉工学会誌, vol. 13, p. 1-75.
- PEACOCK, C. J. and SINGH, S. C. (1981) Inexpensive, simple hydride generation system with minimum interferences for the atomic-absorption spectrophotometry of arsenic. *Analyst (London)*, vol. 106, p. 931-938.
- 酒井幸子・滝島常雄 (1975) 群馬県下の温泉水中のヒ素含量. 温泉科学, vol. 26, p. 13-25.
- TERASHIMA, S. (1976) The determination of arsenic in rocks, sediments and minerals by arsine generation and atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 86, p. 43-51.
- (1984) Determination of bismuth in geological materials by automated hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 156, p. 301-305.
- 寺島 滋 (1984) 連続水素化物生成—原子吸光法による地質試料中のヒ素とアンチモン定量. 分析化学, vol. 33, p. 561-563.
- TERASHIMA, S. (1985) Determination of tin in geological materials by atomic absorption spectrometry. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 36, p. 375-383.
- 柳 勝美 (1980) 天然水中微量ヒ素の原子吸光分析法—ヒ化水素への還元気化と液体窒素トラップによるその補集とを組み合わせた方法—. 分析化学, vol. 29, p. 194-199.
- YAMAMOTO, M., FUJISHIGE, K., TSUBOTA, H. and YAMAMOTO, Y. (1985) Characterization of arsenic in sea water by hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Analytical Sciences*, vol. 1, p. 47-50.
- 山本勇麓・熊丸尚宏・林 康久・鎌田俊彦 (1973) 亜鉛末錠剤, ヨウ化カリウム, 塩化第一スズ混合還元剤を用い, ヒ化水素—アルゴン・水素フレーム系による水中 ppb レベルのヒ素の原子吸光分析法. 分析化学, vol. 22, p. 876-881.
- 山重 隆・山本 学・山本勇麓 (1981) アルシン—加熱石英セル原子吸光法による大気粉じん中ヒ素の高感度定量, 分析化学, vol. 30, p. 324-328.
- (1982) 大気粉じん中のヒ素測定における諸問題. 公害と対策, vol. 18, p. 761-765.
- 吉田義昭・宮崎 明 (1985) 大沼地熱発電所の機器の現況について. 地熱, vol. 22, p. 24-31.

(受付: 1986年1月21日; 受理: 1986年3月14日)