

報 文

水酸化鉄共沈分離/鉄抽出除去/誘導結合プラズマ発光
分析法による有馬温泉水中の微量元素の定量辻 治雄^{®*}, 栗野 則男^{*}, 玉利 祐三^{*}
茶山 健二^{*}, 寺 西 清^{**}, 磯村 公郎^{**}

(1995 年 2 月 14 日受付)

(1995 年 3 月 27 日審査終了)

ICP-AES による, 有馬温泉水中の微量元素群 (Al, Co, Cr, Cu, La, Mn, Ni, Ti, V, Y, Zn 及び Zr) の定量を目的とし, 温泉水中の溶存鉄を担体とする共沈法により, 主成分と目的微量元素群を分離する方法を確立した. 本分離濃縮法は, 水酸化鉄共沈濃縮法と塩酸性抽出分離法を組み合わせたものであり, 温泉水中に含まれる鉄を共沈担体として利用するため添加担体による汚染を除外できる. 共沈分離後担体鉄は, 6 M HCl 酸性で 4-メチル-2-ペンタノンにより抽出除去できるため, 分光干渉なしに 12 種の微量元素群を ICP-AES で定量することが可能となった. この方法により, 試料 1 dm³ 中に ppb レベルで溶存する微量元素群を 100 倍濃縮することができ, 相対標準偏差 10% 以下で分析することができた.

1 緒 言

天然水, 特に温泉水の中には数%以上の塩分及び数十 ppm にも及ぶ Fe を溶存するものがある. このような水質は含鉄強塩泉とランクされており, 有馬温泉水はその代表とされる. 神戸市北東部に位置するこの温泉は, 狭い地域に多種多数の泉源を持ち, 有馬型水質と称されることから古くから研究対象とされている. しかしいまだにその起源については解明されていない. 一方, 全国における温泉分析は盛んであり, 温泉水の湧出機構の解明や地下の環境についての知見を得るため数多くの研究が行われている¹⁾²⁾. しかし, このような水質を示す温泉水の分析は, 主溶存成分に関するものが大部分であり³⁾⁴⁾, 微量溶存成分についてはほとんど報告例がない. 有馬温泉水中の微量元素群を分析しようとするとき, 試水中には 5% 以上の NaCl, 0.3% 以上の K 及び Ca, 50 ppm 以上の Fe が溶存しており, 十分希釈した試料を ICP 発光分析を行っても, 主溶存成分や, Fe による様々な干渉作用により定量は困難である. 本研究では, このような有馬温泉水中の微量溶存成分を ICP 発光分

析により多元素同時分析するための前処理法について検討を行った. このような分離-濃縮のための前処理法として数多くの分離法があるが⁵⁾, 用いる試薬や器具が少なく操作の簡便な共沈法が採用されることが多い. 原子吸光法などの前処理にも用いられる Fe 共沈法⁶⁾⁷⁾は, 分光干渉の上から発光分析には適した方法とはいえない. 又, Fe を溶存成分として数十 ppm 以上含む試水について他の共沈担体を用いても, 共存する Fe が共沈してくることになり妨害となる. しかし, 試水中に溶存する Fe を担体として利用し, 共沈分離後, Fe を除去する方法によれば, 共沈担体を添加する必要がなく, これによる汚染を減少できる上, 操作の迅速, 簡便化を行える.

本報では, 試水中に溶存する Fe を担体とする共沈分離法により, 微量溶存成分を共沈濃縮後, 共存する担体 Fe を 6 M HCl 酸性で 4-メチル-2-ペンタノンにより抽出除去する方法を確立した. この方法を有馬温泉水 (3 グループ, 6 泉源) に適用して微量溶存元素群を分析し, 同時に分析した主溶存成分と共に相互に比較した. これらの分析結果によれば, 主成分濃度に基づいて区分されている泉質グループは, 微量溶存成分についてもそれぞれ特色ある濃度分布プロフィールを示すことが明らかとなった.

* 甲南大学理学部: 658 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1

** 兵庫県立衛生研究所: 652 兵庫県神戸市兵庫区荒田町 2-1

Table 1 Instrumental conditions for ICP-AES

Instrument	Perkin Elmer, Plasma 1000			
Plasma power	1.0 kW, 27.12 MHz			
Observation height	15 mm above load coil			
Argon gas flow rate	Plasma: 15 l/min Nebulizer: 1.0 l/min Auxiliary: 1.0 l/min			
Analytical wavelength (nm)				
Al : 396.152,	Co : 228.616,	Cr : 267.716,	Cu : 324.754,	
La : 412.323,	Mn : 257.610,	Ni : 231.604,	Ti : 334.941,	
V : 290.882,	Y : 371.030,	Zn : 213.856,	Zr : 343.823,	
Cd [†] : 226.502				

† Internal standard: Cd (20 ppm)

2 実 験

2・1 装 置

ICP 発光分光分析装置は Perkin Elmer 製 Plasma 1000 を、pH メーターは堀場製作所製 M-8 型を、遠心分離機は久保田製作所製 KN-70 型を用いた。

なお、ICP-AES の測定条件を Table 1 に示した。ICP-AES の測定は Cd を内標準として用いる計測モードで測定し、分析線強度と内標準線強度の比率を求めた。いずれのスペクトル線強度もバックグラウンドが自動補正されるシステムを用いた。各分析線は干渉の少ないものを選択した。

2・2 試薬及び試料

鉄(III) 担体溶液 (10000 ppm): 金属 (和光純薬工業製 99.99%) 1.000 g を HCl 約 10 cm³ に加熱溶解した後、硝酸で酸化処理したものを水で希釈して 100 cm³ とした。

金属標準溶液 (1000 ppm): 純度 99.9% 以上の金属又はその塩類を必要量ひょう取し、HCl, HNO₃ 等で溶解し、水で希釈して定容とした。

水は、Barnstead 製 NANOpure II 超純水製造装置で得た水を用いた。

HCl, HNO₃, NH₃ 水, NaOH 及びその他の試薬は、精密分析用又は試薬特級をそのまま用いた。

合成試水: 単位体積 (10 cm³ 又は 1 dm³) につき、Al: 6, Co: 10, Cr: 6, Cu: 1.2, La: 2.4, Mn: 0.8, Ni: 20, Ti: 0.8, V: 4, Y: 0.4, Zn: 6 及び Zr: 1.2 (単位: µg) を含む 0.1 M HCl 性溶液を調製した。これらは、ICP-AES 測定時にほぼ同程度の発光強度を与える。なお、各微量元素濃度は、ICP-AES 測定溶液 10 cm³ 中

で、Al: 0.6, Co: 1, Cr: 0.6, Cu: 0.12, La: 0.24, Mn: 0.08, Ni: 2, Ti: 0.08, V: 0.4, Y: 0.04, Zn: 0.6 及び Zr: 0.12 (単位: ppm), 共沈法検討用溶液 1 dm³ 中で、Al: 6, Co: 10, Cr: 6, Cu: 1.2, La: 2.4, Mn: 0.8, Ni: 20, Ti: 0.8, V: 4, Y: 0.4, Zn: 6 及び Zr: 1.2 (単位: ppb) である。

温泉水試料: 有馬温泉泉源のうち高温強塩泉, 中低温強塩泉, 中低温弱塩泉に分類される泉源群から数泉源を選んで採取し、採取直後に 0.1 M HCl 性として保存した。なお、主溶存成分群は鉱泉分析法指針⁸⁾に従って分析したが、Fe は原子吸光法で、Li はフレイム法で分析した。

2・3 実験操作

試水の適量 (1 dm³ 以内, Fe 30 ppm 以上含むもの) を採り、HNO₃ 10 cm³ を加えて煮沸して溶存鉄を酸化した。但し、溶存 Fe 量が 30 ppm 以下の試料についてのみ担体 Fe を必要量加え、酸化処理後、溶存 Fe 濃度が 30 ppm になるように試料を水で希釈した。6 M NaOH を加え pH 8.5 とし 80°C の水浴中で 45 分間加熱熟成する。沈殿を遠心分離し、HCl に溶解して 6 M HCl 酸性溶液 30 cm³ とし、4-メチル-2-ペンタノン 40 cm³ で Fe を抽出除去する。水相を加熱濃縮し、内標準元素とする Cd を 0.2 mg 加えて 10 cm³ として測定用溶液とした。

3 結果及び考察

3・1 ICP-AES測定時における主成分 (Na, K, Ca) の干渉

温泉水試料中に多量に溶存する Na, K 及び Ca による、微量元素群分析時の干渉作用について検討した。合

成試水 (10 cm³) に Na を 0~10000 ppm, K 及び Ca を 0~2000 ppm の濃度範囲で共存させ, 発光分析を行ったところ, 液性変化による試料噴霧量の減少並びに発光温度の低下により負の干渉を示した. Na の 10000 ppm, K 及び Ca の 2000 ppm が共存すると各元素の発光強度は約 50% に減少し, これに伴い分析精度も著しく低下した. Cd 内標準法を適用した場合には, Na が 4000 ppm, K 及び Ca が 800 ppm 共存しても相対標準偏差 10% 以下で分析値を補正することができた. しかし, それ以上の共存濃度では, Cd 内標準法によっても補正できなかった. 従って, 温泉水中の微量元素群を ICP 発光分析を行う際, 分析に先立って目的微量元素と主成分を分離することは必要不可欠であり, 測定時の Na と K, Ca 濃度をそれぞれ 4000 ppm 及び 800 ppm 以下にする必要がある.

3・2 ICP-AES 測定時における Fe の干渉

3・1 と同様, 合成試水 (10 cm³) に Fe を 0~100 ppm の濃度範囲で共存させ発光分析を行った. Fe が多量共存するとき, 前記した主成分による干渉とは異なり, Fe スペクトルとの重複による分光干渉を生ずるため, 内標準法を用いても補正できない. この干渉を与え始める Fe の濃度はそれぞれ, Cu, Mn には 10 ppm, Al, Co, V, Zn, Zr には 100 ppm, Cr, Ni, Ti, Y, La では 1000 ppm を超える濃度であった. 分光干渉を受けずに多元素同時分析するには, 測定溶液中の Fe 濃度を 5 ppm 以下にする必要がある.

3・3 共沈時の pH の影響

Fe 共沈法において, pH 調整試薬として NH₃ 水又は NaOH 溶液を使用し, 沈殿生成時の pH と微量元素群の回収率との関係を調べた. 合成試水 (1 dm³) に, Fe 30 mg を加え, pH 6~10 の範囲で共沈操作を行った. Fig. 1A に示すように NH₃ 水を用いた場合, 定量的回収値を得る共沈 pH は各元素ごとに様々であり, なおかつアンミン錯体を形成する Cu, Ni 及び Zn は定量的に回収されなかった. 一方, Fig. 1B に示すように, NaOH 溶液を使用するときは, いずれの元素も pH 8~9 の範囲で 90% 以上の回収率を得た. よって, 本法では共沈時の pH 調整試薬として NaOH を採用し, 共沈時の pH を 8.5 とした. 但し NH₃ 水を用いるのに比べ NaOH を用いた場合, 試薬汚染は増加する. 試水 1 dm³ につき 6 M NaOH を 40 cm³ 用いた場合, 試薬からの汚染量は, Al 0.6, Cr 0.8, Cu 0.2, Mn 0.5, Ni 1.2, Ti 0.36, Zn 1.4 µg であった.

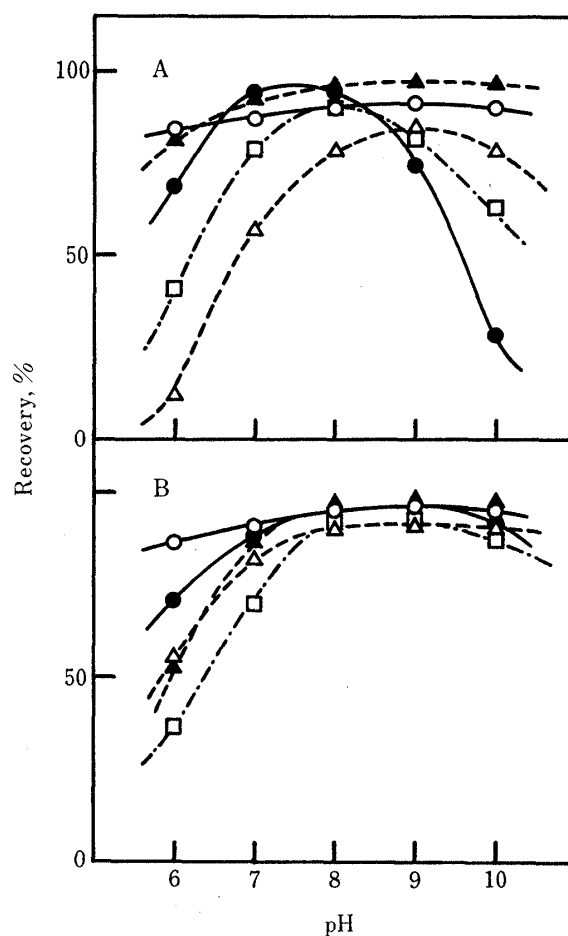


Fig. 1 Effect of pH on the coprecipitation of trace elements

A: coprecipitation with aqueous ammonia; B: coprecipitation with sodium hydroxide; Fe(III) added: 30 mg; Volume of solution: 1 dm³; ○: Cr (6.0 µg); ●: Cu (1.2 µg); △: Ni (20 µg); ▲: Y (0.40 µg); □: Zn (6.0 µg)

3・4 沈殿の加熱熟成効果

合成試水 (1 dm³) に Na を 20000 mg, K 及び Ca を 4000 mg 添加し, 共沈時に 80°C の水浴中で加熱熟成したときの各元素の回収率を Fig. 2 に示す. 熟成時間 30~60 分の範囲で良好な結果を得た. 加熱熟成により回収率はより定量的になり, 95% 以上となった. 更に Fe 沈殿への主成分混入率は, この熟成時間で最も低くなり, 添加量の 0.2% 以下となった. この結果, 測定溶液中では, Na が 4000 ppm, K 及び Ca が 800 ppm 以下の濃度となるので, これらによる干渉は, 内標準法により補正できる. しかし, 60 分以上の加熱熟成は, 微量元素の回収率を低下させるとともに主成分の混入率を増加させることになるので, 加熱熟成時間は 45 分とし

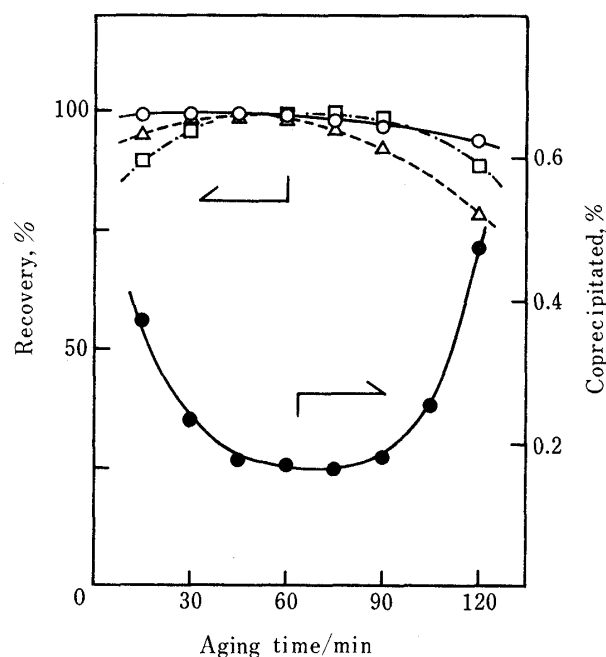


Fig. 2 Effect of aging time on coprecipitation of trace elements and major components

Fe(III) added: 30 mg; Volume of solution: 1 dm³;
○: Mn (0.8 μg); △: Y (0.4 μg); □: Zn (6 μg);
●: Na (20 g)

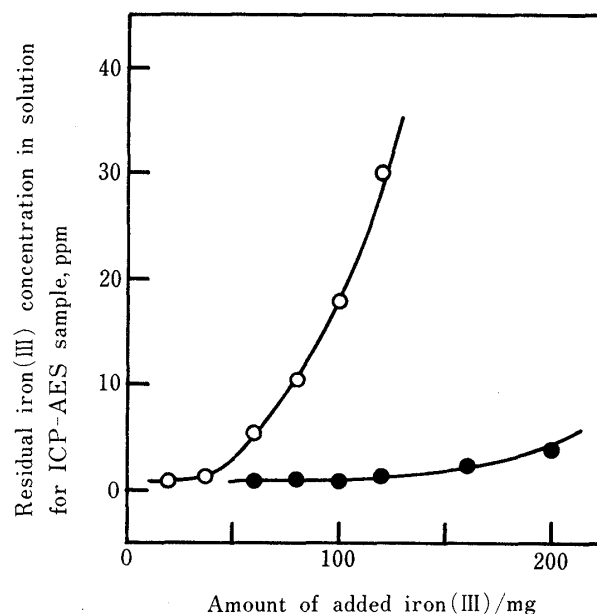


Fig. 3 Residual iron(III) concentration in aqueous phase after extraction with 4-methyl-2-pentanone
The number of extraction stages: (○) one, (●) two; Volume of 6 M HCl acidic aqueous phase: 30 cm³; Volume of 4-methyl-2-pentanone: 40 cm³; Shaking time: 1 min

た。

3・5 共沈担体量

本研究では、試水中に溶存する Fe を共沈担体とすることを目的としているが、試水中に溶存する Fe 濃度は源泉ごとに異なる。Fe 濃度が著しく高い場合、生じる鉄沈殿量の増加とともに主成分混入量も増加すると考えられる。そのため、適正な Fe 担体量を定める必要がある。そこで 3・4 と同様 Na, K 及び Ca を含む合成試水を用い、ここに Fe を 30~100 mg の範囲で添加し、この Fe 量に対する主成分の共沈量を測定した。この結果主成分の捕集量は、鉄添加量の増加に伴って 0.18% から 1.5% にまで増大した。そこで共沈操作するとき、Fe の濃度を 1 dm³ に 30 mg とすることとし、Fe 濃度がこの濃度を超える試水は水で希釈処理することとした。Fe 量に欠ける試水については、Fe をこの濃度まで添加した。

3・6 濃縮物からの Fe の抽出分離

ICP-AES 測定用溶液中の Fe の濃度は 5 ppm 以下とすることが必要。共沈分離後の Fe の除去のための抽出

分離条件について検討した。Fe(III) を 20~200 mg 含む 6 M HCl 酸性溶液 30 cm³ を用い、4-メチル-2-ペンタノン 40 cm³ で 1 分間振り混ぜて Fe を抽出した。この結果、水相中に残存する Fe について、ICP-AES 測定溶液中での濃度を調べた。Fig. 3 に示すように Fe の添加量が 60 mg 以上のとき測定溶液中の Fe 濃度は 5 ppm 以上となるので、Fe 残存量を 5 ppm 以下にするには、4-メチル-2-ペンタノン 40 cm³ で再び抽出する必要があった。なお合成試水中の微量元素群は抽出分離によっては影響をうけず、定量的に水相中にとどまる。この Fe 抽出条件により Mo は Fe と共に有機相に移るため、本法の分析元素から除外している。

3・7 微量元素群の回収率

Na を 20000 mg, K 及び Ca を 4000 mg 含む合成試水 (1 dm³) を用い、最適条件下で本法を適用し、ICP 発光分析を行って微量元素群の回収率を測定した。Table 2 に示すように、いずれの元素においても 96% 以上の回収率を得ることができ、相対標準偏差も 7% 以下であった。

Table 2 Recovery of trace elements in the synthetic solution by the coprecipitation method with iron(III) hydroxide

Element	Added/ μg	Found/ μg	Recovery, %	RSD, %
Al	6.00	5.90	98.4	4.7
Co	10.0	9.72	97.2	5.0
Cr	6.00	5.90	98.3	6.1
Cu	1.20	1.18	98.1	3.8
La	2.40	2.36	98.2	3.9
Mn	0.800	0.792	99.0	2.3
Ni	20.0	19.3	96.7	5.9
Ti	0.800	0.774	96.8	4.2
V	4.00	3.89	97.3	5.1
Y	0.400	0.395	98.7	3.0
Zn	6.00	5.87	97.9	5.8
Zr	1.20	1.15	96.2	6.6

Concentration of major components in the synthetic solution; Na: 20000 ppm; K: 4000 ppm; Ca: 4000 ppm

3・8 有馬温泉への適用

有馬温泉のうち, 3 種の温泉群, すなわち高温強塩泉 (A 群), 中低温強塩泉 (B 群) 及び中低温弱塩泉 (C 群) で採取した計 6 種の温泉水に本法を適用し, 微量溶存成分群を分析した. この結果を同一試料について測定した主成分群の分析結果と共に一括して Table 3 に示した. 有馬温泉水のうち有馬型水質とされるものは, 主溶存成分濃度に基づいて上記のように 3 群に分類されている. これまで, 微量溶存成分については主溶存成分に妨害されるため, ほとんど分析されることがない. 今回の測定値では, これら温泉群の微量成分群の濃度は主成分と同様, 群ごとに特徴ある濃度分布パターンを示した. A 群は特に高濃度の Fe を含むが微量元素群濃度については最も低値を示す. B 群は, 炭酸ガスの多い泉質であり, Y 及び La が高濃度であり, C 群は弱塩泉であるが, Al, Cr, Cu, Ni, Y 及び La が高濃度であった. このように主成分に加えて微量元素群の濃度が明らかに

Table 3 Analytical results of Arima spring water (ppm)

Method		Classification of spring water type on major components					
		A		B		C	
		Ariake No.2	Tenjin	Ginsuiso	Onsen hospital No. 1	Arima Grand Hotel	Gekkoen
		(pH) (6.16) (Temp.) (96.0)	(6.10) (94.7)	(6.02) (32.1)	(6.20) (42.0)	(6.14) (14.5)	(6.27) (31.6)
I	Na	1.46×10^4	1.59×10^4	2.16×10^4	1.92×10^4	2.19×10^3	1.85×10^3
	K	2.82×10^3	3.17×10^3	2.03×10^3	1.96×10^3	3.15×10^2	2.32×10^2
	Ca	2.52×10^3	2.82×10^3	3.05×10^3	3.57×10^3	4.37×10^2	2.91×10^2
	Mg	1.58×10	1.58×10	9.42×10	1.66×10^2	8.71	8.61
	Cl	2.91×10^4	3.50×10^4	4.27×10^4	3.97×10^4	2.69×10^3	3.40×10^3
	HCO ₃	5.20×10	3.89×10	7.60×10^2	1.17×10^3	7.06×10^2	5.88×10^2
II	Fe	1.4×10^2	1.5×10^2	4.5×10	5.5×10	7.1×10	1.8×10
	Li	4.0×10	4.7×10	5.1×10	5.2×10	1.1×10	5.6
III	Al	6.1×10^{-2}	4.7×10^{-2}	1.0×10^{-1}	1.9×10^{-1}	6.1×10^{-1}	7.8×10^{-2}
	Co	1.0×10^{-3}	n. d.	n. d.	1.4×10^{-3}	7.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}
	Cr	4.0×10^{-3}	4.8×10^{-3}	3.2×10^{-3}	2.1×10^{-3}	2.0×10^{-2}	1.1×10^{-2}
	Cu	5.8×10^{-4}	1.1×10^{-3}	5.4×10^{-4}	3.9×10^{-4}	1.6×10^{-1}	2.3×10^{-2}
	La	3.2×10^{-4}	4.0×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.0×10^{-3}	4.9×10^{-4}
	Mn	2.9×10	3.3×10	7.6×10	9.5×10	3.2	1.6
	Ni	1.2×10^{-2}	1.1×10^{-2}	5.7×10^{-3}	5.4×10^{-3}	3.7×10^{-2}	1.5×10^{-2}
	Ti	9.6×10^{-4}	9.1×10^{-4}	4.0×10^{-4}	6.7×10^{-4}	2.0×10^{-3}	7.8×10^{-4}
	V	3.6×10^{-3}	4.2×10^{-3}	1.7×10^{-3}	1.8×10^{-3}	1.2×10^{-3}	6.2×10^{-4}
	Y	1.5×10^{-4}	1.4×10^{-4}	1.0×10^{-2}	1.2×10^{-2}	5.6×10^{-3}	1.8×10^{-3}
	Zn	2.1×10^{-1}	1.6	2.3×10^{-1}	8.3×10^{-1}	3.6×10^{-1}	4.1×10^{-2}
	Zr	5.6×10^{-4}	3.8×10^{-4}	8.7×10^{-3}	6.5×10^{-3}	6.2×10^{-4}	2.8×10^{-4}

Method of analysis: (I) traditional method; (II) AAS and flame photometry; (III) proposed method. A: Na-Cl-Fe type springs; B: Na-Cl-HCO₃ type springs; C: HCO₃ type springs with low salinity; n.d.: not detected

なることは温泉水の水質の成因、湧出機構を考察するための有力な知見を与えることになる。

本報で確立した分離濃縮法は、試水中に溶存する Fe を共沈担体として利用することにより、ICP-AES 測定時に干渉しない濃度にまで主溶存成分を分離することができる。更に微量溶存成分を 100 倍濃縮することができ、相対標準偏差 10% 以下で有馬温泉水中に溶存する 12 種の微量元素群を定量できた。

文 献

- 1) 酒井 均: 科学, **48**, 41 (1978).

- 2) K. Nicholson: "Geothermal Fluids • chemistry and exploration techniques", (1993), (Springer, Berlin).
- 3) 寺西 清, 磯村公郎, 山本研三: 温泉科学, **38**, 141 (1988).
- 4) 鶴巻道二: 地熱エネルギー, **18**, 146 (1993).
- 5) Yu. A. Zolotov, N. M. Kuz'min: "Preconcentration of trace elements", p. 81 (1990), (Elsevier Sci. Pub., Amsterdam).
- 6) 山崎秀夫, 合田四郎, 西川泰治: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **29**, 58 (1980).
- 7) 大道寺英弘, 田村正平, 松原道夫: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **34**, 340 (1985).
- 8) 環境庁自然保護局: "鉱泉分析法指針", (1979), (温泉工学会).



Determination of trace elements in Arima spring water by ICP-AES after coprecipitation with iron(III) hydroxide. Haruo TSUJI, Norio AWANO, Yuzo TAMARI, Kenji CHAYAMA*, Kiyoshi TERANISHI and Kimio ISOMURA** (* Konan University, 8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658; ** The Hyogo Prefectural Institute of Public Health, 2-1, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652)

ICP-AES was applied to the determination of trace elements (Al, Co, Cr, Cu, La, Mn, Ni, Ti, V, Y, Zn and Zr) dissolved in Arima spring water after the preconcentration of those elements by coprecipitation with iron(III) hydroxide. Arima spa is located in Hyogo prefecture and has a salinity twice that of sea water. The spa waters also contains a high concentration of iron with a wide concentration range of 10~150 ppm as Fe. Accordingly, for the coprecipitation treatment the high amount of iron dissolved in the spring water sample itself were used. The analytical procedure proposed is as follows. The dissolved iron was first oxidized by HNO₃ treatment and was diluted to around 30 ppm as Fe. The pH of the solution was adjusted to 8.5 with 6 M sodium hydroxide solution before warming for 45 min at 80°C for aging. The iron precipitate was dissolved with 6 M hydrochloric acid after separation of the precipitate by centrifuging. Almost all the iron was extracted into 4-methyl-2-pentanone to remove the iron interference on the ICP-AES measurement. Ten milliliters of the remaining solution was used to determine the trace elements by ICP-AES after adding Cd ion as an internal standard element. Each recovery of the trace elements was more than 96% and its relative standard deviation was less than 7%. Based on the analytical results, the water quality of Arima spring has been divided into three groups specified by the determined trace elements as well as major components; group 1 of Na-Cl-Fe type containing little trace elements, group 2 of Na-Cl-HCO₃ type containing a high concentration of Y and La and group 3 of HCO₃ type with low salinity showing a high concentration of Y, La, Al, Cr, Cu and Ni.

(Received February 14, 1995)

(Accepted March 27, 1995)

Keyword phrases

ICP-AES; trace elements in Arima spring water; coprecipitation with iron(III) hydroxide.