

# スペクトラスパン・プラズマ発光分光光度計 による温泉中のホウ素の定量

御船政明\*・青木宏子\*・鉄本潤子\*\*・古野勝志\*\*・森永 寛\*\*

\* 岡山大学医学部附属病院三朝分院

\*\* 岡山大学温泉研究所温泉内科学部門

(1979年1月18日受付)

## 1 緒 言

温泉水中のホウ素の定量法としてマンニットを使用する滴定法(本島ら, 1975), (相川, 1977), メチレンブラウを使用する比色法(内海ら, 1965), クルクミンを使用する比色法(本島ら, 1975), (環境庁, 1978)などが用いられている。マンニットを使用する滴定法の場合, pHメーターを使用すれば精度は良好であると言われているが(三宅, 北野, 1976), 試料水中に溶存する炭酸ガスを除く前処理が必要であるのでかなりの分析所要時間を必要とする。メチレンブラウを使用する比色法の場合, 精度は良好であるが反応が鋭敏すぎるため比色定量に適した濃度範囲がせまく, 温泉水中のホウ素を分析するとき, かなり希釈して試料溶液とせねばならずすぐれた方法とは言えない。クルクミンを使用する比色法は, 温泉水を蒸発乾固後塩酸性でクルクミンを反応させるので, 分析所要時間は短くない。

さて近年機器分析法の進歩が著しくホウ素の分析もその例外ではない。ホウ素の検出限界は, 保田, 長谷川(1972)によれば, 1mg/l, Skogerboe(1976)によれば6mg/lであるが, 保田, 広川(1976)によれば蛍光発光法で30mg/l, スパーク法で0.5mg/l, 高周波プラズマ法

で0.08mg/l, プラズマジェット法で0.05mg/lであると述べており, 原子吸光法によるホウ素の検出限界は発光分析法にくらべて劣る。

本報で述べるスペクトラスパン・プラズマ発光分光光度計は小電流型のプラズマジェットの一つで, ホウ素についての検出限界は, Vallenteら(1970)は, 0.4mg/l, 大八木(1972)は, 0.03mg/l, Chapman(1973)は, 0.05mg/lと報告している。著者らは本分析装置を用いてホウ素の分析条件について検討し, 山陰地方の温泉水中のホウ素の定量を行なったので報告する。

## 2 試薬および装置

**2.1 試薬:** ホウ素の標準液は, 和光純薬原子吸光用標準液(1000ppm)および脱イオン再蒸留水を使用して調製した。その他の試薬はすべて市販の特級試薬を用いた。

**2.2 試料水の前処理:** 試料水は採水直後濃硝酸を添加して約pH1にしもち帰り分析に供した。

**2.3 分析装置は Spectrametrics 社のスペクトラスパン・プラズマ発光分光光度計II型(以下スペクトラスパンと略称する)を用い, 高純度アルゴン(99.99%)を使用した。**

Table 1 Working conditions

|                  |               |                      |      |
|------------------|---------------|----------------------|------|
| Date             | S.53.5.19     |                      |      |
| Sample           | Thermal water | Sample flow(ml/min.) | 0.6  |
| Element          | B             | Plasma current(A)    | 7.5  |
| Wavelength(nm)   | 249.5         | PML voltage(V)       | 900  |
| Slit(μ)          | Width High    | Amplifier range      | 10%  |
| Entrance         | 200 X 200     | Digital meter range  | 25%  |
| Exit             | 100 X 200     | Full scale adjust    | 25%  |
| Argon flow(SCFH) |               | Time constant        | 10   |
| Nebulizer        | 8.0           | Recorder range       | 20mV |
| Electrodes       | 4.0           |                      |      |

### 3 分析条件の検討

**3.1 分析条件:** ホウ素 $5.0\mu\text{g/ml}$ の水溶液を用いて、アルゴンガス流量、試料水の流量、光電子増倍管の電圧などを変えて最適分析条件を検討した。その結果を Table 1 に示す。以後の実験はすべて Table 1 の条件で行なった。

**3.2 酸の影響:** 試料水が強酸性のことがあり、また試料水中の重金属が沈殿するのを防ぐため、採水直後酸を加えて実験室にもち帰り分析に供する場合があるので、酸による発光強度の変動について検討を行なった結果は、Fig. 1 の如くで、塩酸あるいは硝酸の濃度が $0\sim 0.5\text{ N}$ の範囲内では影響が認められない。硫酸の場合には $0.1\text{ N}$ 以上の濃度では少し影響が認められる。

**3.3 共存金属イオンの影響:** 温泉水中に相当量含まれている $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ の濃度、 $0\sim 500\mu\text{g/ml}$  (塩化物として使用) による発光強度への影響は Fig. 2 の如くで、 $\text{Na}^+$ および $\text{K}^+$ による影響は顕著であるが、 $\text{Ca}^{2+}$ および $\text{Mg}^{2+}$ の影響は著しくない。

**3.4 検量線:** Table 1 の分析条件によって分析して得られたホウ素の濃度と発光強度との関係は、Fig. 3 の如く $0\sim 500\mu\text{g/ml}$ の範囲で直線関係が成立する。

**3.5 回収実験および精度:** 岡大飲泉水に一定量のホウ素を添加し、スペクトラスパンを用いて分析したときの回収率は、Table 2 の如く $95\sim 102\%$ 、変動係数は $2.02\%$ であった。なおこの場合検量線法を用いて分析したの

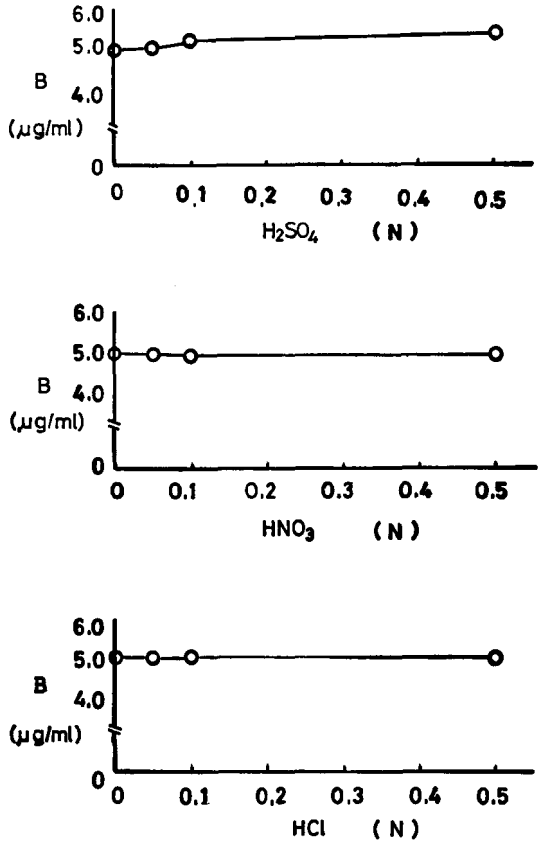


Fig. 1 Effects of acids

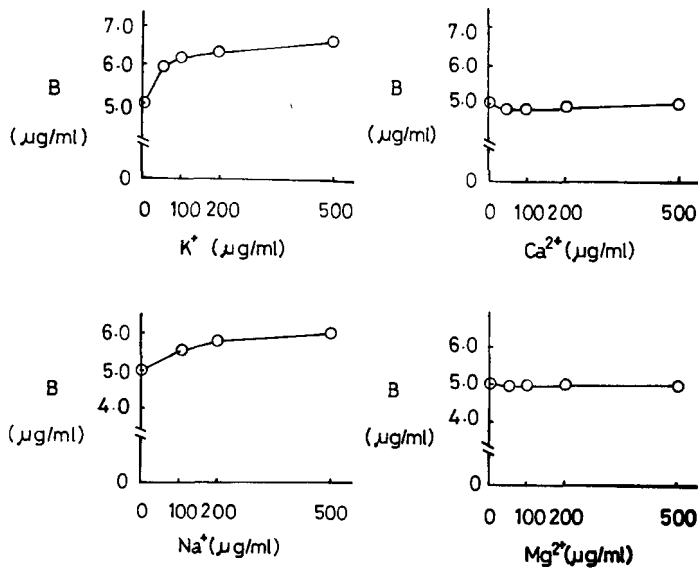


Fig. 2 Effects of several metallic ions

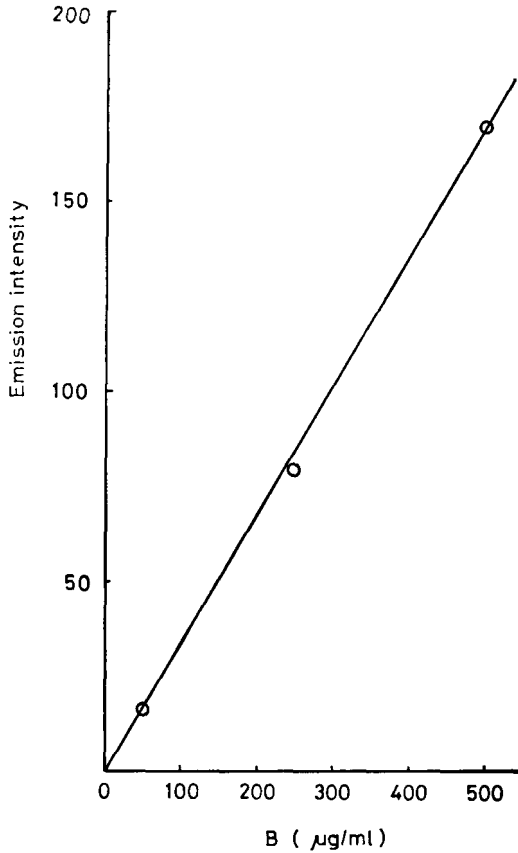


Fig. 3 Calibration curve for boron

Table 2 Precision, coefficient of variance and recoveries of known amount of boron added to the sample for 11 replicate

| Taken<br>( $\mu\text{g/ml}$ ) | Added<br>( $\mu\text{g/ml}$ ) | Found<br>( $\mu\text{g/ml}$ ) | Diff.<br>( $\mu\text{g/ml}$ ) | Recovery<br>(%) |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 1.0                           | 5.0                           | 5.9                           | -0.1                          | 98.3            |
| 1.0                           | 5.0                           | 5.8                           | -0.2                          | 96.7            |
| 1.0                           | 5.0                           | 5.7                           | -0.3                          | 95.0            |
| 1.0                           | 5.0                           | 6.0                           | 0                             | 100.0           |
| 1.0                           | 5.0                           | 6.0                           | 0                             | 100.0           |
| 1.0                           | 5.0                           | 6.1                           | +0.1                          | 101.7           |
| 1.0                           | 5.0                           | 6.0                           | 0                             | 100.0           |
| 1.0                           | 5.0                           | 6.0                           | 0                             | 100.0           |
| 1.0                           | 5.0                           | 6.0                           | 0                             | 100.0           |
| 1.0                           | 5.0                           | 6.0                           | 0                             | 100.0           |
| 1.0                           | 5.0                           | 6.0                           | 0                             | 100.0           |
| Mean                          |                               | 5.96 $\mu\text{g/ml}$         |                               |                 |
| Std. dev.                     |                               | 0.12 $\mu\text{g/ml}$         |                               |                 |
| CV                            |                               | 2.02 %                        |                               |                 |

で、共存する  $\text{Na}^+$  による影響について補正を行った\*1。  
 なお分析に際して、1) スペクトラスパンは低電流型であるが直流プラズマであるためアノード電極がかなり消耗し、このため分析中に発光強度の変化が起こる。従って標準添加法によって分析するか、数検体ごとに標準液を入れて分析を行なう必要がある。2) 測定波長の設定を厳密に行わないと、著しい感度と精度の低下を招く。3) 光電子増倍管の使用電圧を900Vにすると、700Vで使用時の数倍感度が上昇する。

**3.6 温泉水中のホウ素の分析:** Fig. 4 に示す山陰地方の温泉水27試料、および日本海水（兵庫県浜坂町居組北方約30kmの海域で採水）中のホウ素を Table 1 の条件に従い標準添加法を用いて分析した。温泉水、海水中のホウ素の濃度、水温、pH 値、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  濃度および野口ら (1967) によるこれらの測定値を Table 3 に示す。なお  $\text{Li}^+$  と  $\text{Na}^+$  とはスペクトラスパンを使用し標準添

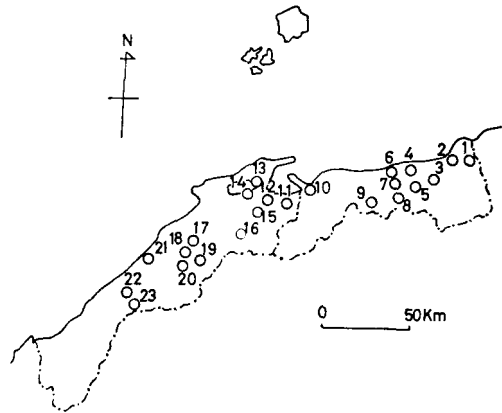


Fig. 4 Distribution map of the thermal springs in San-in district

○ : the thermal springs studied

加法で分析した\*2。日本海水中のホウ素の濃度は本表中の B. メースン (1976) による海水中のホウ素の濃度とよく一致する。

\* 1. この試料溶液中の  $\text{K}^+$  の濃度は低いため、 $\text{K}^+$  による影響を考慮する必要はなかった。

\* 2. 御船 (1978) 参照

Table 3 Boron contents of the thermal waters in San-in district

|                              | Locality                     | Temp.<br>(°C)             | pH   | B<br>(mg/l) | Li<br>(mg/l) | Na<br>(mg/l) | Sampling<br>Date |          |
|------------------------------|------------------------------|---------------------------|------|-------------|--------------|--------------|------------------|----------|
| Tottori.                     | 1. Iwai(Iwaiya)              | 44.0                      | 7.4  | 2.0         | 0.52         | 265          | 3.21'75          |          |
|                              | 2 Tottori(Kojeniya)          | 45.0                      | 7.1  | 8.8         | 1.28         | 110X10       | 5.01'75          |          |
|                              | 2 Tottori(Hakutoso-)         | 38.5                      | 6.9  | 8.7         | 1.26         | 116X10       | 5.01'75          |          |
|                              | 3 Yoshioka(Uenoyu)           | 43.2                      | 7.1  | 0.6         | 0.10         | 105          | 5.01'75          |          |
|                              |                              | 55.8                      | 8.0  | 0.37        | 0.13         | 110          | 7.19'66*         |          |
|                              | 4 Hamamura(Hamanoya)         | 54.0                      | 7.8  | 1.2         | 0.14         | 215          | 3.28'75          |          |
|                              |                              | 65.5                      | 7.4  | 1.63        | 0.22         | 305          | 7.19'66*         |          |
|                              | 5 Shikano(Kyo-do-yu)         | 53.5                      | 7.8  | 3.2         | 0.64         | 240          | 3.28'75          |          |
|                              |                              | 62.0                      | 7.6  | 3.33        | 0.50         | 263          | 7.19'66*         |          |
|                              | 6 Asozu(Kojoyo-noyu)         | 52.0                      | 7.2  | 1.7         | 0.72         | 437          | 3.19'75          |          |
|                              |                              | 48.0                      | 7.5  | 1.28        | 0.70         | 505          | 7.17'66*         |          |
|                              | 7 To-go-(Suimeiso-)          | 50.0                      | 7.2  | 1.3         | 0.74         | 463          | 3.14'75          |          |
|                              | 7 To-go-(Yo-joyo-kan)        | 60.0                      | 7.3  | 1.4         | 0.72         | 486          | 3.14'75          |          |
|                              | 8 Misasa(Okadai insen)       | 50.2                      | 6.8  | 1.4         | 1.52         | 425          | 2.06'76          |          |
|                              | 9 Sekigane(Torikai Kamenoyu) | 45.5                      | 8.2  | 0.7         | 0.32         | 170          | 3.26'75          |          |
|                              | 10 Kaike( No. 18)            | 86.0                      | 7.2  | 1.7         | 0.84         | 166X10       | 5.06'75          |          |
|                              | Shimane                      | 11 Saginoyu( No. 6)       | 49.0 | 7.7         | 1.9          | 0.40         | 267              | 12.03'75 |
|                              |                              | 12 Yunokawa(Yumoto)       | 25.0 | 7.2         | 1.1          | 0.04         | 120              | 9.04'75  |
|                              |                              | 13 Matsue                 | 71.3 | 8.2         | 3.5          | 0.50         | 470              | 12.04'75 |
|                              |                              | 14 Tamatsukuri(Chiyonoyu) | 63.8 | 8.4         | 1.1          | 0.19         | 393              | 12.04'75 |
|                              |                              |                           | 65.2 | 8.0         | 1.31         | 0.27         | 366              | 7'16'66* |
|                              |                              | 15 Ushio(Kajikaso-)       | 48.6 | 8.3         | 1.2          | 0.22         | 265              | 12.03'75 |
|                              |                              | 16 Yumura(Seiranso-)      | 40.6 | 8.3         | 0.8          | 0.03         | 98               | 12.04'75 |
| 17 Koyabara(Koyabara ryokan) |                              | 38.0                      | 6.3  | 15.6        | 3.6          | 184X10       | 9.04'75          |          |
|                              |                              | 38.2                      | 6.0  | 11.95       | 2.25         | 165X10       | 7.15'66*         |          |
| 18 Ikeda( No.3)              |                              | 20.0                      | 6.3  | 25.0        | 4.6          | 260X10       | 9.04'75          |          |
|                              |                              | 18.4                      | 5.9  | 18.40       | 3.25         | 222X10       | 7.15'66*         |          |
| 18 Ikeda(No.8)               |                              | 18.0                      | 6.3  | 14.6        | 2.8          | 172X10       | 9.04'75          |          |
|                              |                              | 16.0                      | 7.0  | 8.96        | 1.61         | 109X10       | 7.15'66*         |          |
| 19 Shigaku(Gensen)           |                              | 39.0                      | 6.3  | 4.6         | 0.6          | 560          | 9.05'75          |          |
| 20 Yugakae(Yamazaki)         |                              | 33.0                      | 6.7  | 24.4        | 5.2          | 325X10       | 9.04'75          |          |
|                              |                              | 35.1                      | 6.5  | 21.38       | 5.36         | 385X10       | 7.15'66*         |          |
| 21 Yunotsu(Fujinoyu)         |                              | 46.5                      | 6.2  | 13.8        | 2.2          | 226X10       | 9.05'75          |          |
|                              |                              | 47.7                      | 6.1  | 10.25       | 2.15         | 191X10       | 7.13'66*         |          |
| 21 Yunotsu(Motoyu)           |                              | 50.0                      | 6.3  | 13.0        | 2.6          | 224X10       | 9.05'75          |          |
|                              |                              | 51.0                      | 6.2  | 10.62       | 2.17         | 199X10       | 7.14'66*         |          |
| 22 Arifuku(Gozenyu)          |                              | 46.6                      | 8.6  | 0.5         | 0.08         | 85           | 9.05'75          |          |
|                              |                              | 49.0                      | 8.9  | 0.05        | 0.045        | 75.0         | 7.14'66*         |          |
| 23 Mimata(Gensen)            |                              | 40.0                      | 9.7  | 0.6         |              |              | 6.12'77          |          |
|                              | The Japan sea                |                           |      | 4.6         | 0.22         | 980X10       | 3.20'75          |          |
|                              | Sea water(B.Maison,1975)     |                           |      | 4.6         | 0.17         | 1050X10      |                  |          |
|                              | *Noguchi etc.(1967)          |                           |      |             |              |              |                  |          |

4 考 察

ホウ素を最も多量に含有する温泉は鳥取県下では、鳥取温泉8.7~8.8mg/l、島根県では、池田鉱泉25.0mg/l (3号泉)、14.6mg/l (8号泉)、湯抱温泉24.4mg/l、小屋原温泉15.6mg/l、温泉津温泉13.8mg/l、13.0mg/lがあげられる。これらの温泉水のpHは6.2~6.7で西村(1955)の提唱するホウ酸含量の多い温泉のpH(6.0~7.9)群に該当する。島根県下でホウ素の含量の多い温泉は温泉津以外すべて三瓶山山麓で湧出しており、西村(1955)のホウ酸の多い温泉のタイプ IIb)で火山活動に密接な関係があつて、比較的濃厚な食塩泉でホウ酸の含量が大である一群に相当する。

今回調査した温泉水中のホウ酸含量と水温との間には Fig. 5 に示す如く相関関係は認められない。次に温泉水中のホウ素含量と pH 値の間にも相関関係は認められない (Fig. 6)。次に温泉水中のホウ素含量と Li<sup>+</sup> 含量の間には Fig. 7 に示す如く正の相関関係が認められる (n=26, r=0.943)。これはマグマの結晶作用における残液中にホウ素、リチウム、ウラニウムなどが濃縮され、これに山陰地方の温泉地の地質学的な条件が加わつて成立したものと思われる。

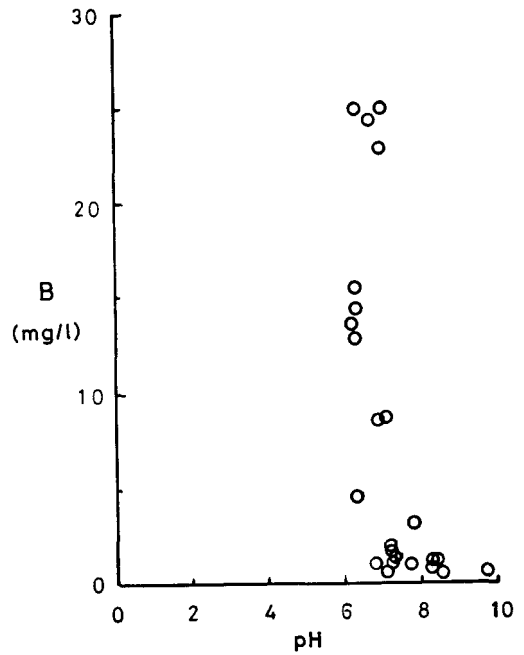


Fig. 6. Relation between pH value and boron contents in the thermal waters

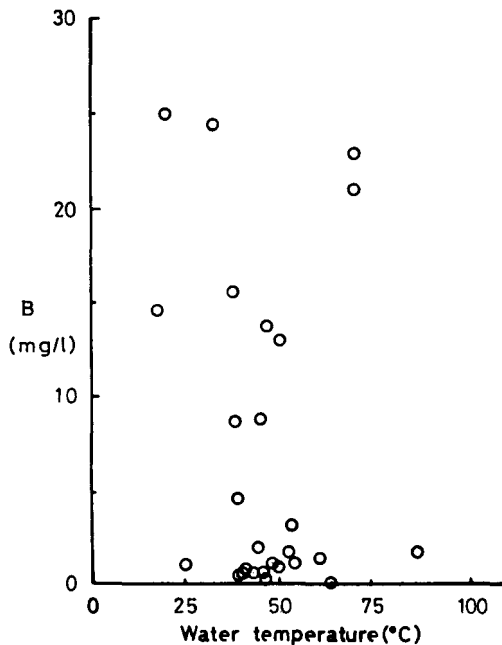


Fig. 5 Relation between water temperature and boron contents in the thermal waters

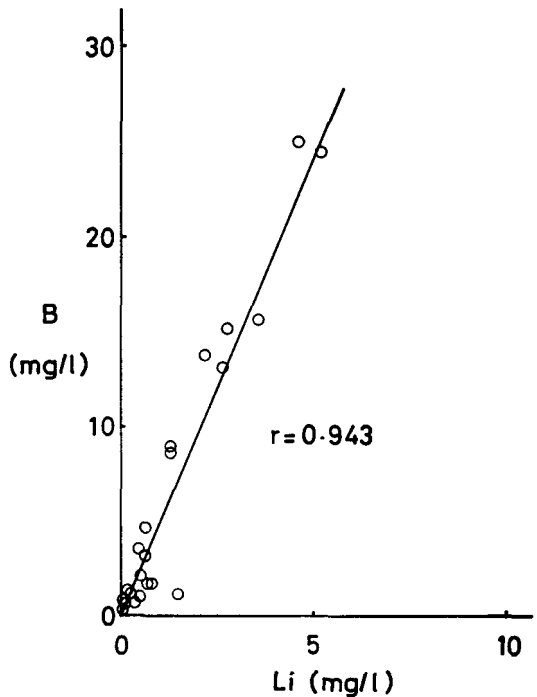


Fig. 7 Relation between lithium and boron contents in the thermal waters

## 5 結 語

スペクトラスパン・プラズマ発光分光光度計による温泉水中のホウ素 (B) の定量を試みた。

酸 (塩酸, 硝酸, 硫酸) および  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  などによる発光強度への影響について検討した。

B 濃度と発光強度との関係は 0~500 mg/l にわたって直線関係を示し, 検出限界は 0.05  $\mu\text{g}/\text{ml}$  であり, 標準添加法により温泉水中の B は容易に定量されることを知った。

温泉水に一定量のホウ素を添加し反覆分析した際の標準偏差: 0.12  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 変動係数: 2.02%, 回収率 95.0~101.7%であった。

本分析法による鳥取県下 (10温泉地) 12源泉, 島根県下 (13温泉地) 15源泉中の B 含有量はそれぞれ 0.6~8.8 mg/l, 0.5~25.0 mg/l で, 前者では鳥取温泉, 後者では三瓶山山麓の温泉と温泉津温泉が高値を示した。

B 含有量と泉温, pH との間には相関関係は認められなかった。なお B 含量と,  $\text{Li}^+$  含量との間には正の相関関係が認められた。

## 追 記

J. W. Ball ら (1978) は, スペクトラスパン・プラズマ発光分光光度計を用いて種々の元素の発光強度への影響について検討し, 主として河川水中の B の定量を行ない比色法 (Carmin 法) と比較して発光分析法が卓越していると記している。

## 文 献

相川嘉正 (1977) 箱根火山大涌谷における温泉及び河水のホウ酸含有量について. 温泉科学, 27, 143-153.

BALL, J. W., THOMPSON, J. M. and TENNE E. A. (1978) Determination of dissolved boron in fresh, estuarine and geothermal waters by d.c. argon-plasma emission, *Analytica Chimica Acta*, 98, 67-75.

CHAPMAN, J. F., DALE, L. S. and WHITTEN, R. N. (1973) An improved plasma jet system for spectrochemical analysis, *Analyst*, 98, 529-534.

環境庁自然保護局監修 (1978) 鉱泉分析法指針 (改訂), 温泉工学会, 東京, 69-70.

Mason, B., 松井義人, 一国雅己訳 (1976) 一般地球化学, 岩波書店, 東京, 69-70.

御船政明 (1978) スペクトラスパン・プラズマ発光分光光度計の温泉化学領域への応用. 温泉工学, 12, 105-118.

三宅泰雄, 北野 康 (1976) 新水質化学分析法, 地人書館, 東京, 175-180.

本島公司, 益子安, 甘露寺泰雄 (1975) 地下水・温泉の分析, 講談社, 東京, 233-234.

西村雅吉 (1955) 温泉のホウ素含量について. 日化, 76, 584-586.

野口喜三雄, 上野精一, 野口 暁, 中川良三, 高野穆一郎, 今橋正征 (1967) 山陰地方及びその周辺の温泉の地球化学的研究. 温泉科学, 18, 8-21.

大八木義彦 (1972) 最新の発光分析装置. フェルマシア, 8, 483-486.

SKOGERBOE, R. K., URASA, I. T., and COLEMAN, G. N. (1976) Characterization of a dc plasma as an excitation source for multielement analysis, *Applied spectroscopy*, 30, 500-504

内海 喻, 伊藤舜介, 磯崎昭徳 (1965) 極微量のホウ素の抽出光度定量法. 日化 86, 921-925.

VALLENTÉ, S. E. and SHRENK, W. G. (1970) The design and some emission characteristics of an economical dc arc plasmajet excitation source for solution analysis, *Appl. Spectry*, 24, 197-209.

保田和雄, 長谷川敬彦 (1972) 原子吸光分析, 講談社, 東京, 154-155.

保田和雄, 広川吉之助 (1976) 高感度原子吸光・発光分析, 講談社, 101-102.

#### DETERMINATION OF BORON IN THERMAL WATERS BY EMISSION SPECTROPHOTOMETRY USING "SPECTRASPAN"

Masaaki MIFUNE\*, Hiroko AOKI\*, Junko TETSUMOTO\*\*, Katsushi FURUNO\*\*, Hiroshi MORINAGA\*\*

\*Okayama University Hospital Misasa Branch,  
\*\*Division of Medicine, Institute for Thermal Spring Research, Okayama University

**Abstract:** A plasma emission spectrophotometer "Spectraspan" (low power d.c. plasma arc, operating on argon) was evaluated for boron determination in thermal waters. The influence of acids (hydrochloric, nitric and sulfuric acids) and

several metallic ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) on emission intensity was studied. There was a linear relationship between emission intensity and boron content from 0 to 500 mg/l. Boron in thermal waters was easily determined by standard addition method. Precision, coefficient of variance and recoveries of known amount of boron added to the sample for 11 replicate analyses were 0.12  $\mu\text{g/ml}$ , 2.02 %, 95.0-101.7%, respectively.

Boron content of 27 thermal waters in the San-

in district was determined, and the highest B content in the sample waters were 8.8 mg/l (Tottori spa) in Tottori Prefecture and 14.6-25.0 mg/l (the thermal springs at the foot of Mt. Sanbe, a non-active quaternary volcano) in Shimane Prefecture. The relationships between B content and water temperature, B content and pH value were not recognized. Significantly positive correlation was observed between B and Li contents.