

## 硼酸の新比色定量法と鳥取県温泉の硼酸 及弗素含有量について

岡山大學温泉研究所化學部

芦 沢 峻

### 緒 言

温泉中の硼酸の分析法として現在実際に用いられているものは直接滴定法と比色法である。<sup>1)</sup> 滴定法の原理は弱酸である硼酸が多価アルコールの存在で錯イオンを形成して比較的強い酸となるので、これをアルカリで滴定するにある。この方法による時は0.05 N-NaOH 1ccは約3.1mgH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>に相当するので、試水の硼酸含有量は1リ中数mg以上が好ましい。従つて硼酸含有量が微量の際はメチルアルコールを加えて蒸溜する必要がある。比色法はクルクミン法又はキノリザリン等のアリザリン系色素による方法が用いられている。これらの方法はいづれも一度試水を蒸発乾涸する必要があり、又濃硫酸を使用したり、標準色列を作る必要がある。東北地方の温泉の様に硼酸含有量の多い際は滴定法は優れているが、鳥取県下の温泉の様に微量の際は大量の試水を必要とする。筆者は今迄直接滴定法を専ら用い比色法は適宜に応用して来たが、より以上簡単に少量の試水で、常に同一条件で測定する分析法の必要にせまれて、マンニツト添加によるPHのずれを利用する方法を試みて筆者の目的には満足な限度で成功した。この方法の原理はF. Hahn<sup>2)</sup>がプロモチモール青を用いて定性分析に使用した。本邦では香山勲氏がPH試験紙にマンニツトを附着させて鉱泉中の硼酸の検出に用いた。筆者はこの原理に基き、妨害物の重炭酸イオンの除去をイオン交換樹脂を用いて可能として定

量分析に応用した。

### 新比色定量法

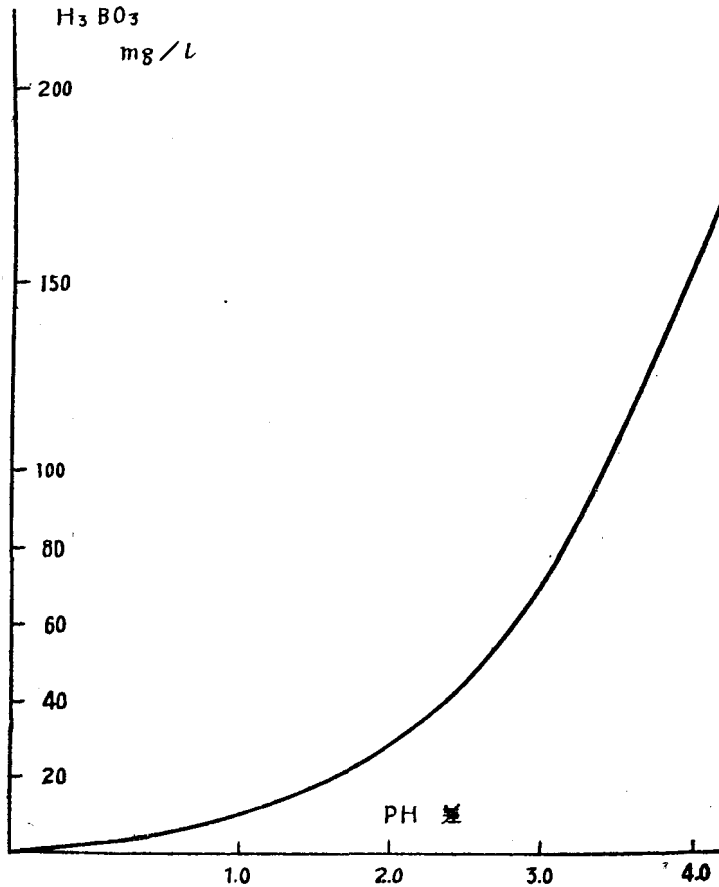
試水約15ccを試験管にとり、約2N塩酸を1滴加えてアルコールランプで加熱し、煮沸する。この際スプレー又は駒込ビベットを用いて空気を送り込み、炭酸ガスを空気と共に追出す。約30秒後冷却する。これをカルボン酸ソーダ型イオン交換樹脂の濾過円柱を通して過剰の塩酸を除去する。樹脂は2ccの注射器に填める。その方法は注射器の下部に少量の脱脂綿を置き、水を口元迄充たし、空気を入れない様に少量づつ樹脂を詰め脱脂綿で空気泡が樹脂柱に入らない様に押える。この様にすれば樹脂柱の表面に水が切れても空気が樹脂柱に浸入する事はない。樹脂を通つた最初の2~3ccは棄てる。濾液10ccをとり、その5.0ccでプロモチモール青でPHを比色する。その時のPHは試水の共存イオンや合成樹脂の能力によつて異なるが、最大範囲でもPH6.2から7.7で、普通は殆ど中性である。濾液のPHを比色後、その液にマンニツトを約0.1g加える。若し完全に黄色にならないならば猶0.1g追加してPHを比色する。完全に黄色になるならばより酸性が強いのであるから、別に残りの5ccをとり、メチル赤とマンニツト0.2gを加えてPHを比色する。若し電氣的なPH測定器を使用するなら試水は5ccですむ。最初の濾液とマンニツト添加後のPHの差は硼酸含有量の函数である。その関係は第1表及び第1図に示した。

第 1 表

H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> mg/l	P H 差
200	4.0
100	3.7
80	3.5
60	3.3
40	2.8
30	2.5
20	2.0
10	1.3
5	1.0
2	0.5

プロモチモール青ではPH 5.8乃至7.4, メチル赤では4.2乃至6.3の範囲が測定される。硼酸が1l中100mg以上の時はプロモフェノール青で比色する。5ccで比色する際200mg以上なら試水を稀釈して用いる。若し試水が少量の時は濾液をメスシリンダーに受け樹脂柱を約0.1N-NaClで洗滌して濾液を10ccに調節し、その5ccずつでPHを比色する。試水の含塩量が1l中100mg以下の時は、イオン交換樹脂を濾過するとアルカリ性になるので、煮沸して炭酸ガスを追出した試水に1N-NaCl 0.5cc加

第 1 図



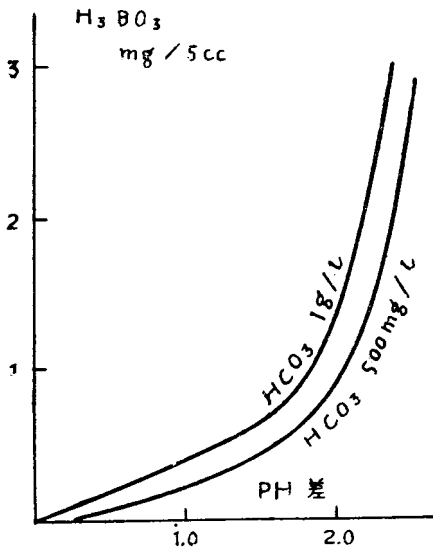
えてから濾過する。又樹脂を洗滌する必要のある時は0.1N-NaClを用いる。炭酸ガスを駆出する際の酸度は厳密にはPH 4位に調節すべきであるが、この分析法の簡易迅速性と少

量の試水という目的からしてこの操作による硼酸の揮発は考慮に値する量ではない。又空気を通じて炭酸ガスを追出す事による炭酸ガスの残留もこの分析には影響してこない。

イオン交換樹脂としてはアンバライト IRC-50を用いた。この樹脂2ccを用いて20ヶの試料の分析が出来る。樹脂は使用后苛性ソーダで処理して再び使用する。スルホン酸型樹脂と陰イオン交換樹脂を組合せて全イオンを除去して硼酸を測定したが実用的で無かつた。イオン交換樹脂による硼酸の吸着法は見出されていながつた。筆者はその吸着に成功したので別に報告する予定である。

以上の分析法によると1ℓ中  $H_3BO_3$  200mg 迄測定されるが、100mg 以下が最適である。この方法によると5ccで1ℓ中  $H_3BO_3$  1mg が測定される。PHの測定に注意すれば微量 ( $B_2O_3$  0.17mg) の際は滴定法より正確である。10mg 以下なら誤差を±1mg 以下に留める事も出来る。試水の重炭酸イオン含有量が測定されている時は第2図から測定される。そ

第 2 図



の方法は普通にPHを測定後、直接マンニツトを添加した時のものであるから重炭酸イオンに影響されている。従つてこれは硼酸が多い温泉の調査にしか用いられない。硼酸の標準溶液は七時雨鉍泉から採取された硼酸カリ

$K_2O$ ,  $5B_2O_3$ ,  $8H_2O$ を用いた。このものは安定なために硼酸及び硼砂より優れている。滴定法と比色法の比較は第2表に示した。

第 2 表

泉 名	mg/l $H_3BO_3$		係 数
	滴定法	比色法	
山 田	6.0	6	$H_3BO_3$ 1.000
三朝館	5.2	5	$HBO_2$ 0.710
河 原	5.1	5	$B_2O_3$ 0.565
岩 崎	2.6	3	B 0.170
関 金	2.1	3	
武 田	9.4	10	

#### 鳥取県温泉の硼酸及び弗素含有量

硼酸は前記の比色法によつた。弗素はジルコウムアリザリン法<sup>3)</sup>によつた。この際弗素標準液としては螢石を塩酸に溶解して用いた。標準弗素溶液の標定は不正確で困難である。一般には純粋と称する弗化アルカリの一定量を標定する事なく使用しているが、現在の目的には充分であつた。筆者は天然に産する螢石が弗化カルシウムとして極めて純粋に産する鉍物なる事からして、これを標準物質とした。結晶螢石を瑪瑙乳鉢で粉末にして100°Cに乾燥し、その0.103gを水200ccと6NHCl 0.5~1ccと水浴上に30分間加温して溶解後、500ccに稀釈した。この1ccは弗素0.1mgを含む。この液は15ヶ月放置しても變化しなかつた。又對照に海水を使用すると便利であつた。それは1ℓ中弗素を1.5mg含有する。分析結果は第3表に示した。

其他に氣高郡大郷村及松原の地下水にて弗素5mg/lを見出した。

#### 結 論

(1) イオン交換樹脂、マンニツト及びPH比色計を使用して、硼酸の新比色定量法を考

案した。

(2) 新比色法によれば従来の温泉調査携帯品にマンニツト1オンスと樹脂10ccを加えるだけで硼酸の測定が可能である。

(3) 本法は試水が少量で硼酸含有の微量の際に適當である。

(4) 鳥取県温泉には弗素が平均4mg/l, メタ硼酸が平均10mg/l含有せられている。

(本研究は昭和26年7月 日本化学会地球化学討論会及び昭和25年4月温泉料学会にて報告した)

第 3 表

三 朝 温 泉	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> mg/l±1mg	F mg/l±0.2mg	浜 村 温 泉 勝 見	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	F
1) 国 療 前	5	15	1) 煙 草 屋	19	5.0
2) 遞 信 寮	4	6.5	2) 東 屋	18	3.5
3) 涌 屋	19	5.0	3) 奥 村	25	5.0
4) 大橋 和泉	18	6.0	4) 加 工 所	20	4.0
5) 全上中の湯	19	5.0	5) 駅 使 湯	28	6.0
6) 全上 靈泉	25	3.0	6) 駅 風 呂	20	6.0
7) 武 田 館	10	3.0	7) 田 圃	25	5.0
8) 田 の 中	9	4.5	8) 全 上	25	5.0
9) 石 湯	25	3.5	9) 木 下	19	3.5
10) 万 翠	4	3.0	10) 小 澤 屋	25	3.5
11) 月 見	6	6.5	11) 中 田 屋	25	3.0
12) 三 朝 館	5	5.5	12) 共 同 (A)	28	4.0
13) 岩 崎	3	3.0	13) 公 社	20	3.5
14) 河 原	5	4.0	14) 診 療 所	25	5.0
15) 山 田	6	4.0	15) 小 谷	13	4.0
16) 煙 草 屋	3	2.0	16) 共 同 (B)	25	3.5
17) 桶 屋	4	6.0	17) 大 社	27	3.0
18) 研究 分 室	19	6.5	18) 共 同 (C)	19	3.5
19) 花 屋	12	4.5	19) 灘 屋	19	3.5
20) 御 茶 屋	17	5.0	20) 共 同 (D)	20	3.5
21) 永 桑 庵	12	4.0	21) 鶴 乃 屋	25	3.5
22) 西 藤 館	19	4.5	22) 共 同 (E)	20	4.0
23) 岩 湯	17	5.5	23) 浜 乃 屋	20	4.5
24) 齊 木 屋	17	5.5	24) 浜 屋	20	3.5
25) 木 屋	17	5.5	25) 河 野	25	6.0
26) ヒ ス イ	4	3.5			
27) 橋 津 屋	15	4.0			
28) 厚 生 寮	20	3.5			
29) 中 湯	17	4.0			
30) 株 湯	18	5.0			
31) 研 究 所	25	5.5			
平 均	13mg	5.1mg	平 均	22mg	4.2mg

関金温泉	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	F
鳥飼 亀	4	5.0
全上 鶴	3	5.5
温清楼 男	3	4.5
全上 女	3	5.5
全上 家族	3	5.5
新湯	4	5.0
平均	3mg	5.1mg
浅津温泉		
山崎 館	5	3.0
東郷 館	3	3.5
日進本 館	19	3.0
全上別 館	19	3.5
東郷温泉		
養生 館	10	4.5
松崎温泉		
谷水 館(A)	7	4.0
全上 (B)	7	3.5
鶴の湯	3	1.5
平均	9mg	3.3mg

岩井温泉	H <sub>3</sub> B O <sub>3</sub>	F
町住宅前	19	3.0
共同湯	20	3.5
井上製材	19	3.5
平均	19	3.3

平均含有量 mg/l

泉名	F			H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>			試料数
	平均	最高	最低	平均	最高	最低	
三朝	5.1	15	2.0	13	25	3	31
勝見 浜村	4.2	6.0	3.0	22	28	13	25
岩井	3.3	3.5	3.0	19	20	19	3
関金	5.1	5.5	4.5	3	4	3	6
東郷 松崎	3.3	4.5	1.5	9	19	3	8
吉岡	5.0	—	—	8	—	—	1
皆生	—	—	—	6	—	—	1
平均	4.3			11			

## 文 献

- 1) 三宅泰雄, 松居秀夫: 水の化学分析法 (地人書館)  
W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis, W. W. Scott: Standard Methods of Chemical Analysis.
- 2) Tables of Reagents for Inorganic Analysis.
- 3) 三宅泰雄: Bull. Chem. Soc. Japan, 14, 471. (1939),  
T. G. Thompson, H. J. Taylor: Ind. Eng. chem. Anal. Ed, 5, 87 (1933).

## A NEW COLORIMETRIC DETERMINATION OF BORIC ACID, BORIC ACID AND FLUORINE CONTENTS OF THERMAL WATERS IN TOTTORI PREFECTURE.

Takashi ASHIZAWA.

A new colorimetric method of determination of boric acid was devised, using ion-exchange resin, mannit and bromthymolblue.

With this method detrimination of boric acid becomes capable by adding one ounce of mannit and ten cc. of resin to an ordinary set for the investigation of mineral waters.

This method is suitable for the waters containing little amount of boric acid and for the samples of small amount.

Thermal waters in Tottori Prefecture contain four mg of fluorine and ten mg of metaboric acid per liter in average.