

## 臺灣温泉の化学的研究(第一報)

## 關子嶺温泉(其一)

(昭和十八年十二月一日受領)

潘 貫

關子嶺温泉について總分析を行ひ、食鹽アルカリ泉として $[Ca^{++}] \leq [Mg^{++}]$ 及び $[Cl^-] < [HCO_3^-]$ なる特長ある關係を認め、多量の鹽素イオンと共存する少量の臭素及び沃素イオンの定量法について検討を加へた。

## 緒 言

關子嶺温泉は臺南州新營郡白河庄の東南、嘉義の南方七里の山間、850mの高地に位し、數個所の泉源があるといはれてゐるが、本研究に使用した試料は公共浴場に導入する泉源より採水したものである。

本温泉は食鹽アルカリ泉にして少量の $Br^-$ 及び $I^-$ を含有することを特長とする。本温泉に關する分析は國府氏<sup>1)</sup>の發表があつたが、本研究は分析法に充分の検討を加へると共に物理化学的分析法\*を併用して微量成分をも研究せんとするにある。

## 實 験 法

(1) **アルカリ金屬** 常法によつて水酸化バリウム炭酸アムモニウムの順で處理し、アムモニウム鹽を逐ひ出した後、鹽酸酸性にして鹽素水を加へて濃縮し、少量の臭素沃素及び過剰の鹽素を除去した。更に鹽化水素で飽和したメチルアルコールによつて碳酸を逐ひ出した後、混合鹽化物から $Li$ を濃鹽酸で抽出し、抽出液を蒸發乾涸して得た殘滓をアミルアルコールで抽出し、硫酸鹽として $Li$ を定量した。鹽酸抽出殘滓及びアミルアルコール抽出殘滓を水に溶解し、之を合併して蒸發乾涸し、加熱後 $NaCl + KCl$ として秤量した。次に過鹽素酸鹽法によつて $K$ を定量し、混合鹽化物との差より $Na$ の量を求めた。

(2) **鐵及びアルミニウム** 混合水酸化物として分離した後、之を稀鹽酸に溶解し、酒石酸、醋酸アムモニウム溶液<sup>2)</sup>に於て $Fe$ 及び $Al$ を夫々オキシニ鹽として分離した沈澱を夫々鹽酸アルコール混液に溶解し、容量法によつて $Fe$ 及び $Al$ を定量した。鐵のオキシニ鹽は磷酸の存在に於て直接滴定した。

(3) **マグネシウム及びカルシウム** アムモニウム性醋酸アムモニウム溶液に於て $Mg$ をオキシニ鹽として再沈澱せしめ、容量法によつて定量した。濾液を鹽酸酸性にして蒸發乾涸し、オキシニ及びアムモニウム鹽を除去した後 $1N$ 醋酸 $1cc$ 及び水 $10cc$ に溶解し、 $0.25\%$ ピクロロン酸溶液 $100cc$ を加へて一夜放置した後、ピクロロン酸鹽<sup>3)</sup>として $Ca$ を定量した。

(4) **ハロゲンイオン** 試料 $100cc$ に $2N$ 硫酸 $100cc$ を加へ全容量 $2cc$ のマイクロビュレットを用ひて $0.01N$ 硝酸銀で $I^-$ を電壓滴定した。平面螺旋狀銀線を電極とし、硝酸アムモニウム溶液を中間

1) 國府：臺灣總督府中央研究所工業部彙報，6(昭和5)，25。

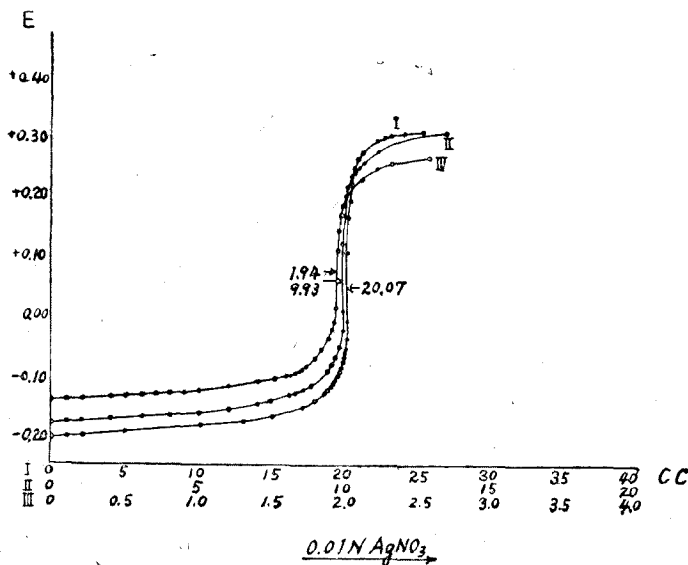
\*) ポーラログラフ及び分光分析による微量成分の研究結果は次報に報告する。

2) R. Berg: "Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin und seiner Derivate," 81 (1938)

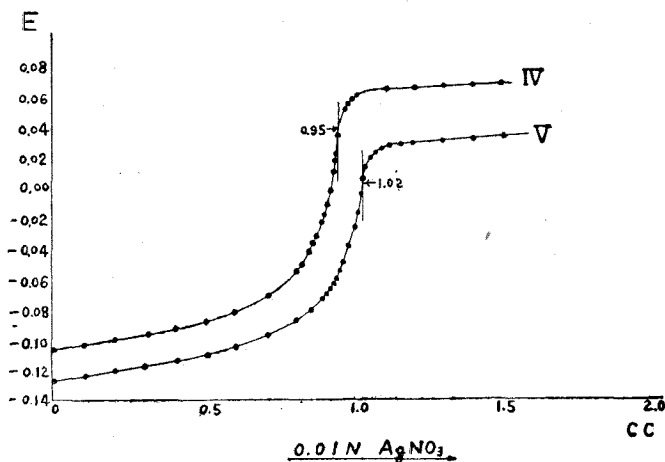
3) R. Dwarzak, W. Reich-Rohrwig: Z. anal. Chem., 36(1931), 98; 木羽, 池田: 本誌, 60(昭和14), 911

液として飽和甘汞電極と組合せて島津製 3P 型直流電位差計を用ひて空气中攪拌式で滴定した。濃度による精密度の變化を確める爲に 0.001 N, 0.0005 N 及び 0.0001 N 沃化カリを含む標準溶液について同様に電壓滴定をなし、又鹽類の影響を確める爲に、0.0001 N 沃化カリを含む人工鑛泉について同様な實驗を行つた。

第 1 圖 I, II 及び III は夫夫 0.01 N 硝酸銀による 0.001 N, 0.0005 N 及び 0.0001 N 沃化カリを含む溶液の電壓滴定曲線を示し、第 2 圖 IV は 0.0001 N 沃化カリを含む人工鑛泉, V は關子嶺温泉の電壓滴定曲線を示す。それらの溶液の濃度及び滴定結果は總括して第 1 表に示す。次に別に試料 20 cc を取り、0.1 N 硝酸銀溶液によつて混合ハロゲンイオンの總量を滴定した。然し電壓滴定法では Br' による電位差の急變部を發見し得なかつたから次の方法によつて Br' を定量した<sup>4)</sup>。試料 100 cc を稀硫酸酸性にして 5 % 亞硝酸ナトリウム溶液 2 cc を加へて遊離した沃素を



第 1 圖



第 2 圖 人工鑛泉及び關子嶺温泉中の沃素イオンの電壓滴定

第 1 表 沃素イオンの電壓滴定

曲 線	試 料 溶 液		2N 硫酸 (cc)	全 容 量 (cc)	濃 度 (N)	0.01 N AgNO <sub>3</sub> (cc)		誤 差 (%)
	種 類	(cc)				計算値	實驗値	
I	0.01 N KI 溶液	20	100	200	0.001	20.00	20.07	+0.4
II	0.001 N "	100	"	"	0.0005	10.00	9.93	-0.7
III	0.0001 N "	20	"	"	0.0001	2.00	1.94	-3.0
IV	人 工 鑛 泉	100	"	"	0.00098	0.98	0.95	-3.0
V	關 子 嶺 温 泉	100	"	"			1.02	

4) I. Bellucci: Chem. Zentr., II, 1940, 2653

四鹽化炭素で抽出し、母液を加熱した後苛性曹達溶液で中和した。更に 1N 苛性曹達溶液 5 cc、鹽素水 30 cc 及び硼酸 1 g を加へて湯浴上で 10 分間加熱した後、10% 碳酸曹達溶液 2 cc を加へて小さい焙で約 20 cc に濃縮した。冷却後 5% 沃化カリ溶液 1 cc、5% モリブデン酸アムモニウム 1 滴及び澱粉溶液を加へた後、2N 鹽酸 5 cc を加へて 5 分間後に  $\frac{N}{200}$  チオ硫酸曹達溶液で滴定した。かくて電壓滴定法によつて定量したハロゲンイオンの總當量より上記の方法によつて定量した Br<sup>-</sup> 及び I<sup>-</sup> の當量を差引いた量を Cl<sup>-</sup> の當量とす。

(5) 重碳酸イオン 試料に鹽酸を加へて煮沸し、發生する炭酸ガスを水酸化バリウム溶液に吸収せしめ、鹽酸で逆滴定して全炭酸量を求めた<sup>5)</sup>。別に試料 50 cc を取り、メチルオレンジインジゴカーミン混合溶液を指示薬として 0.1N 鹽酸で滴定した。

(6) 硫酸イオン 試料 200 cc を鹽酸酸性にして約 100 cc に濃縮し、クロム酸バリウム懸濁液 2 cc を加へて煮沸した後、アムモニウム水で中和し、濾過後濾液を沃素滴定することによつて SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> を定量した。

(7) 硼酸 試料 50 cc を鹽酸酸性にして加熱し、炭酸を分解した後、パラエトロフェノールを指示薬として 0.1N 水酸化バリウム溶液で中和し、次にマンニットを加へてフェノールフタレンを指示薬として水酸化バリウム溶液で滴定した。

上記實驗法の精確度を確める爲に關子嶺温泉と略々同じ組成の人工鑛泉を作り、同じ分析法を用ひて之を定量した。其組成及び分析結果を第 2 表及び第 3 表に示す。

第 2 表 人工鑛泉の組成

鹽 類	濃度 (ミリモル/l)	鹽 類	濃度 (ミリモル/l)
鹽 化 ナ ト リ ウ ム	75.44	鹽 化 マ グ ネ シ ウ ム	0.19
鹽 化 カ リ ウ ム	2.99	硫 酸 第 一 鐵 ム	0.02
臭 化 カ リ ウ ム	0.20	硫 酸 アル ミ ニ ウ ム	0.01
沃 化 カ リ ウ ム	0.10	硼 酸	18.02
硫 酸 リ チ ウ ム	0.39	珪 酸 ナ ト リ ウ ム	1.01
重 炭 酸 ナ ト リ ウ ム	81.34	{ 0.2N 鹽酸 10 cc	2.08
鹽 化 カ ル シ ウ ム	0.09		

第 3 表 人工鑛泉の分析結果

イオン	計 算 値		實 験 値	
	g/l	m. val/l	g/l	m. val/l
Na <sup>+</sup>	3.6524	158.80	3.6315	157.89
K <sup>+</sup>	0.1286	3.29	0.1271	3.25
Li <sup>+</sup>	0.0054	0.78	0.0057	0.82
Ca <sup>2+</sup>	0.0036	0.18	0.0034	0.17
Mg <sup>2+</sup>	0.0046	0.38	0.0047	0.39
Fe <sup>2+</sup>	0.0011	0.04	0.0012	0.04
Al <sup>3+</sup>	0.0005	0.06	0.0004	0.05
Cl <sup>-</sup>	2.8747	81.07	2.8677	80.87
Br <sup>-</sup>	0.0160	0.20	0.0152	0.19
I <sup>-</sup>	0.0127	0.10	0.0125	0.10
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0422	0.88	0.0429	0.89
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.9617	81.34	4.9324	80.86
HBO <sub>2</sub>	0.7896		0.7931	
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.0788		0.0798	

5) 菅原：本誌，61(昭和 15)，1017

第4表 關子嶺温泉の分析結果

採水時日	昭和 18 年 4 月 3 日午後 2 時	泉 温	77°C
天 候		pH	8.31(28°C)
氣 温		蒸發殘滓	10.18 g/l (120°C 乾燥)

	g/l	m. val/l		g/l	m. val/l
Na <sup>+</sup>	3.7317	162.25	Cl <sup>-</sup>	2.7602	77.84
K <sup>+</sup>	0.1506	3.85	Br <sup>-</sup>	0.0136	0.17
Li <sup>+</sup>	0.0077	1.11	I <sup>-</sup>	0.0130	0.10
Ca <sup>++</sup>	0.0042	0.21	SO <sub>4</sub> <sup>==</sup>	0.0370	0.77
Mg <sup>++</sup>	0.0039	0.32	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.4107	88.70
Fe <sup>++</sup>	0.0005	0.02			
Al <sup>+++</sup>	痕跡	—	HPO <sub>2</sub>	0.8105	
			H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.0897	

## 實驗結果に對する考察

關子嶺温泉中に Li 及び硼酸の存在することは國府氏<sup>1)</sup>の文獻に現れなかつたが、何れも相當に注目する量である。この温泉中に Ca, Mg, Fe 及び Al の含量の微少なることは本温泉の pH 8.3 なる點から見て當然なるべきであらうが、食鹽アルカリ泉として  $[Ca^{++}] \leq [Mg^{++}]$  及び  $[Cl^-] < [HCO_3^-]$  なることは本温泉の特長の一つであるやうに思はれる。次に本温泉中のハロゲンイオンの含有量は  $Cl^-:Br^-:I^- = 778:1.5:1$  の割合である。かゝる多量の  $Cl^-$  と共存する少量の  $Br^-$  及び  $I^-$  の定量は普通の分析法では殆ど定量誤差の範囲内に入るが、電壓滴定で簡単に 0.0001N 程度の  $I^-$  を定量することが出来た。但しこの場合には共存する少量の  $Br^-$  による電位差の急變部を發見することが出来なかつた。Zintl, Betz<sup>2)</sup>は  $Br^-:Cl^- = 1:10$  までは電壓滴定することが出来るが、これ以下になると  $Br^-$  による電位差の飛躍を示さないと報告してゐるが、本温泉中に於ける  $Br^-:Cl^-$  の割合は更に小くして約 1:500 であるから硝酸銀による電壓滴定法を適用することが出来なかつた。Tomicek, Tansky<sup>3)</sup>は電壓滴定法によつて多量の  $Cl^-$  と共存する 1mg 程度の  $I^-$  を定量した。その場合に 1mg 程度の  $Br^-$  を加へた方が良好なる結果が得られると報告してゐる。本研究の試料も稀釋度は異なるが、それと同程度の  $I^-$  を含んでゐる。その上に多量の他のイオンと共存してゐるからその影響を確める爲に同程度の  $I^-$  を含む人工鑛泉についてその誤差を求めた。その結果 1N 硫酸の共存に於て殆ど他の共存イオンの影響を受けることなしに直接に滴定し得ることを確めた。Zintl, Betz は 0.0001N 硝酸銀を用ひて 0.0001N 沃化カリ溶液を電壓滴定した結果、その誤差は  $\pm 4\%$  と報告してゐるが、本實驗には全容量 2cc のマイクロピペットを用ひ、0.01N 硝酸銀で滴定した。その結果 0.0001N 沃化カリ溶液及び本温泉と同程度の人工鑛泉中の  $I^-$  の滴定についてその誤差は何れも約  $-3\%$  であるから本温泉中の  $I^-$  の滴定誤差も同じ範囲内にあるものと推定される。

終りに臨み、本研究に對し常に御厚意及び御鞭撻を賜はつた當校長佐久間巖博士及び御懇篤なる御指導を賜はつた臺北帝國大學教授中塚佑一博士に對して深甚なる謝意を表す。

(臺南高等工業學校電氣化學科)

6) E. Zintl, K. Betz: *Z. anal. Chem.*, 74(1928), 330.

7) O. Tomicek, A. Tansky: *Collection Czechoslov. Chem. Communications*, 1(1929), 686