

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{[\text{H}^+] \cdot K_1 \cdot \Sigma \text{SO}_4^{2-}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \dots\dots\dots ⑦$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot \Sigma \text{SO}_4^{2-}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \dots\dots\dots ⑧$$

水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  は  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$  として現地の pH 測定値から算出する。また、酸性泉の場合、7-33 の滴定値から  $[\text{H}^+]$  を計算してもよい。また、 $K_1 = 4 \times 10^{-7}$ ,  $K_1 \cdot K_2 = 1.2 \times 10^{-14}$  とする。上記計算結果は mol 濃度単位であるから、1,000 倍し、化学当量および密度で除して mval 値を求めなければならない。計算の結果 0.1 mg/kg 未満の成分値となった場合には、その値を近縁の浴存化学種に加算するか、あるいは無視する。

計算例

試料中の総硫酸イオンの定量値 = 125.3 mg/l

pH 値 (現地) = 2.5

のとき、 $K_1 = 4 \times 10^{-7}$ ,  $K_1 \cdot K_2 = 1.2 \times 10^{-14}$

$$[\text{H}^+] = 3.162 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\Sigma \text{SO}_4^{2-} = 1.3044 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

⑥式より

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{SO}_4] &= \frac{(3.162 \times 10^{-3})^2}{(3.162 \times 10^{-3})^2 + 3.162} \\ &\quad \cdot \frac{1.3044 \times 10^{-3}}{\times 10^{-3} \times 4 \times 10^{-7} + 1.2 \times 10^{-14}} \\ &= 9.824 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \\ &= 0.0964 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

同様にして⑦式および⑧式より

$$\begin{aligned} [\text{HSO}_4^-] &= 1.244 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \\ &= 12.08 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^{2-}] &= 1.180 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \\ &= 113.35 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

となる。この試料の密度を仮りに 1.0020 とすれば、試料 1 kg 中の各成分の含有量は、

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \dots 0.0962 \text{ mg/kg} = 9.809 \times 10^{-7} \text{ mol/kg}$$

$$\text{HSO}_4^- \dots 12.06 \text{ mg/kg} = 1.242 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$$

$$\text{SO}_4^{2-} \dots 113.12 \text{ mg/kg} = 1.178 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$$

となる。従って、遊離の硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) の存在は無視され、イオン表には、

$$\text{HSO}_4^- \dots\dots 12.1 \text{ mg/kg}, 0.12 \text{ mval}$$

$$\text{SO}_4^{2-} \dots\dots 113.1 \text{ mg/kg}, 2.35 \text{ mval}$$

と記入される。

### (3) 遊離二酸化炭素、炭酸水素イオンおよび炭酸イオン

総炭酸の定量を行ったときは、次の化学平衡式から、浴存二酸化炭素濃度  $[\text{CO}_2]$ 、炭酸水素イオン濃度

$[\text{HCO}_3^-]$  および炭酸イオン濃度  $[\text{CO}_3^{2-}]$  を求める。総炭酸の定量値  $\Sigma \text{CO}_2$  (mol/l) が

$$\Sigma \text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \dots\dots\dots ①$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = K_1 \dots\dots\dots ②$$

$K_1$  は炭酸の第一解離定数で  $4.3 \times 10^{-7}$  である

$$\text{また} \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 \dots\dots\dots ③$$

$K_2$  は炭酸の第二解離定数で  $7.7 \times 10^{-11}$  である。 $[\text{H}^+]$  は現地における pH の測定値から  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$  として求める。①②および③より

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot \Sigma \text{CO}_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \text{ (mol/l)} \dots\dots\dots ④$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+] \cdot K_1 \cdot \Sigma \text{CO}_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \text{ (mol/l)} \dots\dots\dots ⑤$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot \Sigma \text{CO}_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \text{ (mol/l)} \dots\dots\dots ⑥$$

このようにして計算された値から、遊離二酸化炭素については、mg/kg, mmol/kg, 炭酸水素イオン、炭酸イオンについては mg/kg, mval をそれぞれ計算し、イオン表に記入する。0.1 mg/kg 未満の成分については、その値を近縁の化学種に加算するか、あるいは無視することは硫酸イオンの場合と同様である。

試料が、フェノールフタレイン指示薬に対して酸性で、遊離二酸化炭素および炭酸水素イオンを現地で滴定した場合には、次の式から、炭酸イオン濃度 (mol/l) を計算する。

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \dots\dots\dots ⑦$$

この結果、0.1 mg/kg 未満の値を得た場合にはその値を近縁の化学種に加算するか、あるいは無視する。

試料がフェノールフタレイン指示薬に対してアルカリ性であって、炭酸イオン、炭酸水素イオンを滴定法により現地で定量した場合は遊離二酸化炭素について次式によりその濃度を計算する。

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1} \dots\dots\dots ⑧$$

その結果、0.1 mg/kg 未満の計算値を得た場合には、その値を近縁の浴存化学種に加算するか、あるいは無視する。遊離二酸化炭素、炭酸水素イオン、炭酸イオンを滴定法により分離定量した場合は、その定量値を用いてもよい。メチルオレンジ酸性の試料については、遊離鉍酸について注意しなければならない。

#### (4) 遊離硫化水素, 硫化水素イオンおよび硫化物イオン

総硫化水素  $\Sigma H_2S$  の定量値 (mol/l) は, 次の解離平衡式より, 遊離硫化水素濃度  $[H_2S]$ , 硫化水素イオン濃度  $[HS^-]$  および硫化物イオン濃度  $[S^{2-}]$  を計算する。

$$\Sigma H_2S = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \dots\dots\dots ①$$

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \dots\dots\dots ②$$

$$\frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = K_1 \dots\dots\dots ③$$

$K_1$  は硫化水素の第一解離定数であって  $9.1 \times 10^{-8}$  である。

$[H^+]$  は現地における pH の測定値から  $pH = -\log [H^+]$  として求めるか, 酸性泉の場合には 7-33 の定量値から計算する。

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \dots\dots\dots ④$$

$$\frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = K_2 \dots\dots\dots ⑤$$

$K_2$  は硫化水素の第二解離定数であって,  $1.2 \times 10^{-15}$  である。

①, ②, ③, ④および⑤から

$$[H_2S] = \frac{[H^+]^2 \cdot \Sigma H_2S}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \dots\dots\dots ⑦$$

$$[HS^-] = \frac{[H^+] \cdot K_1 \cdot \Sigma H_2S}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \dots\dots\dots ⑧$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot \Sigma H_2S}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2} \dots\dots\dots ⑨$$

上式から求めた mol/l 単位の成分濃度について, 遊離硫化水素については, mg/kg, mol/kg の値を求め, 硫化水素イオンおよび硫化物イオンについてはそれぞれ mg/kg, mval 値を計算し, イオン表に記入する。平衡式から分配された計算値が 0.1 mg/kg 未満となった場合には, その値を近縁の溶存化学種に加算するか, あるいは無視する。

#### 8-5 微量成分表

分析の結果, 0.1 mg/kg に満たない成分についての成績は, 微量成分欄に記入される。

濃度は原則として試料 1 kg 中の重量で表示する。成分の表現は必ずしも分子またはイオンなどの化学式であることを要しない。すなわち, 総ヒ素, 総水銀などと記載してよい。

#### 8-6 分析成績のまとめ

成分表への各成分の記載の順序は, 次のとおりとする。

陽イオン

アルカリ金属イオン, ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ……), アンモニウムイオン ( $NH_4^+$ ), アルカリ土類金属イオン ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ), アルミニウムイオン ( $Al^{3+}$ ), 遷移元素金属イオン ( $Cr^{6+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ……)

陰イオン

ハロゲン化物イオン ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), 水酸化物イオン ( $OH^-$ ), 硫黄の陰イオンおよび硫黄の酸素酸イオン ( $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ), 亜硝酸イオン ( $NO_2^-$ ), 硝酸イオン ( $NO_3^-$ ), リン酸のイオン ( $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ), メタ亜ヒ酸イオン ( $AsO_2^-$ ), 炭酸のイオン ( $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ), メタケイ酸のイオン ( $HSiO_3^-$ ,  $SiO_3^{2-}$ ), メタホウ酸のイオン ( $BO_2^-$ )

#### 《例 示》

##### 温泉分析書

(鉱泉分析試験による分析成績)

1. 申請者: ××県××市××町××番地  
山田太郎
2. 源泉名および湧出地: ○○温泉○号泉,  
○○県○○市○○町○○番地湧出
3. 湧出地における調査および試験成績
  - (イ) 調査および試験者:  
○○衛生研究所 山田二郎
  - (ロ) 調査および試験年月日: 昭和 52 年 5 月 5 日
  - (ハ) 泉温: 58.2°C (気温: 17°C)
  - (ニ) 湧出量: 204 l/min (自噴・動力)
  - (ホ) 知覚的試験: ほとんど無色澄明, 強いカン味で硫化水素臭を有し, 2 時間放置すれば淡黄褐色に着色する。
  - (ヘ) pH 値: 7.6
  - (ト) ラドン(Rn):  $2.0 \times 10^{-10}$  Ci/kg (0.55 M・E/kg)
4. 試験室における試験成績
  - (イ) 試験者: ○○衛生研究所 山田三郎
  - (ロ) 分析終了の年月日: 昭和 52 年 8 月 10 日
  - (ハ) 知覚的試験: 淡黄褐色澄明であり, 強いカン味を有しほとんど無臭である。(採水後 82 時間)
  - (ニ) 密度: 1.0067 (20°C)

(ホ) pH 値：6.57

(ヘ) 蒸発残留物：12.28 g/kg (130°C)

5. 試料 1 kg 中の成分：分量および組成

(イ) 陽イオン

成分	ミリグラム (mg)	ミリバル (mval)	ミリバル% (mval%)
ナトリウムイオン (Na <sup>+</sup> )	3692.	160.6	71.82
カリウムイオン (K <sup>+</sup> )	201.5	5.15	2.30
マグネシウムイオン (Mg <sup>2+</sup> )	62.7	5.16	2.31
カルシウムイオン (Ca <sup>2+</sup> )	1056.	52.69	23.56
鉄(II)イオン (フェロイオン) (Fe <sup>2+</sup> )	0.7	0.03	0.01
陽イオン 計	5013.	223.6	100.

(ロ) 陰イオン

成分	ミリグラム (mg)	ミリバル (mval)	ミリバル% (mval%)
フッ素イオン (F <sup>-</sup> ) (フッ化物イオン)	1.9	0.10	0.05
塩素イオン (Cl <sup>-</sup> ) (塩化物イオン)	7634.	215.3	98.99
臭素イオン (Br <sup>-</sup> ) (臭化物イオン)	8.4	0.11	0.05
ヨウ素イオン (I <sup>-</sup> ) (ヨウ化物イオン)	8.8	0.07	0.03
硫化水素イオン (HS <sup>-</sup> )	7.7	0.23	0.11
硫酸イオン (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	18.0	0.37	0.17
炭酸水素イオン (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	80.1	1.31	0.60
炭酸イオン (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	0.2	0.01	0.00
陽イオン 計	7759.	217.5	100.

(ハ) 遊離成分

非解離成分

成分	ミリグラム (mg)	ミリモル (mmol)
メタケイ酸 (H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	72.3	0.93
メタホウ酸 (HBO <sub>2</sub> )	67.0	1.53
非解離成分 計	139.3	2.46

溶存物質 (ガス性のものを除く)：12.91 g/kg

溶存ガス成分

成分	ミリグラム (mg)	ミリモル (mmol)
遊離二酸化炭素 (CO <sub>2</sub> ) (遊離炭酸)	4.8	0.11
遊離硫化水素 (H <sub>2</sub> S)	2.2	0.06
溶存ガス成分 計	7.0	0.17

成分総計 12.92 g/kg

(ニ) その他微量成分

総ヒ素	0.043 mg/kg
銅イオン	0.05 mg/kg
鉛イオンおよび総水銀	検出せず

6. 泉 質：含硫黄—ナトリウ・カルシウム—塩化物温泉 (弱アルカリ性高張性高温泉)

7. 禁忌症、適応症は別表による

昭和 52 年 8 月 20 日

〇〇県〇〇市〇〇町〇〇番地

〇〇衛生研究所 所長 山田四郎 職印

《附 表》

成 分	原子量または 分 子 量	当 量	成 分	原子量または 分 子 量	当 量
H <sup>+</sup>	1.0079	1.0079	HS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	113.1261	113.1261
Li <sup>+</sup>	6.941	6.941	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	112.1182	56.0591
Na <sup>+</sup>	22.98977	22.98977	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	46.006	46.006
K <sup>+</sup>	39.0983	39.0983	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	62.005	62.005
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18.0383	18.0383	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	96.98716	96.98716
Mg <sup>2+</sup>	24.305	12.153	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	95.97926	47.98963
Ca <sup>2+</sup>	40.08	20.04	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	94.97136	31.65712
Sr <sup>2+</sup>	87.62	43.81	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	106.9204	106.9204
Ba <sup>2+</sup>	137.33	68.665	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61.0171	61.0171
Mn <sup>2+</sup>	54.938	27.469	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	60.0092	30.0046
Fe <sup>2+</sup>	55.847	27.924	HS <sup>-</sup>	33.0679	33.0679
Cu <sup>2+</sup>	63.546	31.773	S <sup>2-</sup>	32.06	16.03
Zn <sup>2+</sup>	65.38	32.69	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	77.0916	77.0916
Cd <sup>2+</sup>	112.41	56.205	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	76.0837	38.0419
Pb <sup>2+</sup>	207.2	103.6	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	42.8088	42.8088
Al <sup>3+</sup>	26.98154	8.993847	OH <sup>-</sup>	17.0073	17.0073
Fe <sup>3+</sup>	55.847	18.616	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.0734	
F <sup>-</sup>	18.998403	18.998403	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	97.99506	
Cl <sup>-</sup>	35.453	35.453	HAsO <sub>2</sub>	107.9283	
Br <sup>-</sup>	79.904	79.904	CO <sub>2</sub>	44.0098	
I <sup>-</sup>	126.9045	126.9045	H <sub>2</sub> S	34.0758	
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	97.0655	97.0655	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	78.0995	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96.0576	48.0288	HBO <sub>2</sub>	43.8167	