

岡山大學放射能泉研究所報告

第 4 號

昭和 26 年 3 月 發行

三朝温泉の化學的研究 (9-15)

岡山大學放射能泉研究所

芦 澤 峻

(9) 硫化水素, 亞硫酸, チオ硫酸について

三朝温泉の 25 の泉水について, その硫化水素含量を測定し, 3ヶについてチオ硫酸, 亞硫酸イオンを測定した. 三朝温泉は花崗岩地帯故に硫化水素は微量である. その中で岩湯, 中湯, 山田區共同湯のみは外見と臭氣より硫化水素を含む事が認められる.

實驗方法: 數ミリグラムリットル以下の硫化水素を測定する際はメチレン青比色法によつた. 即ち氷と鹽酸を入れた瓶に試水をと, 直ちに鹽酸ヂメチルアミノパラフェニレンジアミンと鹽化鐵を加へ, 數時間以上放置後標準硫化水素色列と比色した. 數ミリグラムリットル以上の場合は過剰沃素に試水を加へ, チオ硫酸ソーダで逆滴定した. チオ硫酸, 亞硫酸イオンはホルマリン, グリセリンを使用する Kurtenaeker-Wollak 法によつた.

實驗成績: 泉水は午前と午後で白濁の強さが異なる事がある. それらは入浴による空氣酸化で硫黄が遊離する結果と思われるのでどの程度變化を生ずるものかを測定した. 三朝區にある岩湯においては平日の正後[†]は 10.6 mg/l であつたが休日は白濁強く 8.3 mg/l であつた. 岩湯は同一場所に二つの源泉あり, "硫黄泉" と "炭酸泉" と呼稱されてゐる. 前

者は白濁強く後者は殆ど透明の事が多く兩者ともに浴槽壁は三朝の他のものと異り黒くなつてゐる. 後者は重炭酸の意の誤りであらう. (濱村温泉にも同一場所に隣あつて左右で異なる性状の源泉がある.) 組成は "硫黄泉" も "炭酸泉" も殆ど同一である. 前者が硫化水素 10.6 mg/l の時後者は 6.8 mg/l であつた. 同じく三朝區の共同湯である中湯は午前 11 時に 4 mg/l であつたのが午後 6 時には 3.5 mg/l であつた. 山田區共同湯は測定結果は中湯と[†]全く同一であつた. 白濁は明かに硫黄析出の結果と考へられる. 以上 3 個所の泉水でチオ硫酸, 亞硫酸を測定したが極めて少く, 最大量としてもチオ硫酸イオン 0.5 mg/l, 亞硫酸イオン 0.2 mg/l である. しかし 3 源泉ともにチオ硫酸, 亞硫酸イオンが存在する事は證明された. 以下硫化水素の 1 リットル中のミリグラム數を記す. 測定月日は昭和 25 年 5 月 7 日から 11 日の間である.

三 朝 區

岩 湯	A 10.6
	B 6.8
中 湯	4.
御 茶 屋	0.6
永 樂 庵	0.05

花屋	0.05	岩崎	0.00
役場	0.05	万翠	0.00
西藤館	0.05	湯谷	0.00
齋木	0.05	株湯	1.4
山田區			
醫大	0.00		
厚生省	0.00		
共同湯	+		
郡是	0.01		
武田	0.01		
煙草屋	0.01		
三朝館	0.15		
遷信省	0.1		
桶屋	0.1		
大橋			
O. T. R.	0.00		
下の湯	0.00		
周邊區			

結 言：

1) 三朝温泉の25源泉につき硫化水素含有量を測定した。最高は岩湯の10.6 mg/lで、他の源泉は一般に極めて含有量が少く山田共同湯、中湯、を除くと3 mg/l以下であつた。放射能及び他の成分と硫化水素含有量との間に特別な關係は認められなかつた。

2) 岩湯、中湯、山田區共同湯の3ヶ所に於てチオ硫酸イオン及び亜硫酸イオンを證明した。前者は最高0.5 mg/l 後者は最高0.2 mg/l で何れも極めて微量に過ぎなかつた。

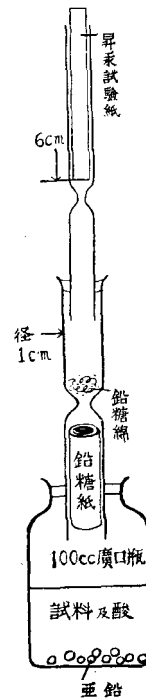
(10) 砒 素 含 有 量

温泉の砒素は主に酸性泉、綠礬泉、明礬泉で測定されている。三朝温泉の様な單純泉、弱食鹽泉については餘り測定されていない。筆者は三朝温泉の厚生寮の湯10^lから、放射性元素を水酸化鐵に吸着させ濃縮する實驗を行つた際に、水酸化鐵を酸化鐵に變じる時に砒素らしき微かな臭氣を認めたので、三朝温泉の30源泉に就いて、砒素の含有量を測定した。

分析方法：

Gutzzeit 砒素微量分析法の原理にもとづき行つた。装置は圖の如し。實驗操作は、温泉水1又は2^lをとり、鹽酸性の第二鐵イオン20 mgを加え、アンモニアで僅かにアルカリ性とする。加温後濾過し、砒素を共沈させる。水酸化鐵は稀鹽酸に溶解し、水で稀釋し、鹽化第一錫で鐵を還元後、6 N 硫酸5 ccと硫酸第一鐵0.1 gを加えて、50 ccに稀釋し、装置内に注加する試験紙は濾紙を飽和昇汞水に浸し、60°Cで1時間乾燥後、上下兩端1 cmづつ切捨てた後2.5 mm × 60 mmに切り用いた。標準色は亞砒酸にて作り、同様に實驗後橙褐色の著色部の長さを測定した。1乃至

100 γまで測定される 分析法の詳細は、無機化學全書砒素篇及びTreadwell分析書を參考とした。



三朝群	As (γ/l)	Cl (mg/l)
花屋	45	321
齋木	35	418
中湯	30	328
木屋	20	418
御茶屋	10	320
永樂庵	10	250
河原の湯	4	348
醫六分室	4	285
赤崎屋	8	385
岩湯	10	330
西藤館	3	339
平均	16.3	331
山田群		
厚生寮	80	605
桶屋	70	800
共同湯	42	250
武田	48	445
三朝館田の中	70	872
三朝館	31	765
郡是	35	637
タバコヤ	30	452
大橋下の湯	23	482
O・T・R	13	375

遷信寮	30	608
研究所	22	408
厚生省	9	178
學校前田中	3	285
奥村の湯	10	285
湧島	12	755
平均	33	511
周邊群		
岩崎	2	178
万翠	12	198
株湯	20	214

即ち最高含有量は厚生寮の 80 ガンマーであつた。山田群温泉は三朝群より、砒素を多量に含有している。砒素含有量は温泉中の鐵と關聯していると考えられる。三朝から 1 里程離れた花崗岩中に硫砒鐵礦が産出している事は沸素と共に温泉が岩漿性の成因を有すると考える際に好都合である。

結言：三朝の 30 源泉水に就いてその砒素含有量を測定し、2～80 ガンマーリットル（平均 24.7）の値を得た。

（11）浴槽泉水の亞硝酸イオン含有量

泉水の亞硝酸イオン含有量はその汚染度を示す目安の一として使われている。

著者は三朝温泉の 20 源泉水に就き豫めその亞硝酸イオン含有量を測定し、大部分に於て亞硝酸檢出ができない状態にあることを確めた後、浴槽泉水の汚染が最も甚だしいと考えられる日曜の夜に採水して再度亞硝酸イオン含有量の測定を行つた。之等の浴泉の大部分は温泉が浴槽底から自然に湧出している状態にある。

猶温泉中に含まれる硫化水素が亞硝酸定量の妨害をすることがわかつたので妨害除去法を工夫し、満足な結果を得たから、あわせてその方法を記載する。

〔試薬〕

α-ナフチルアミン 1g. スルフェニール酸

10g, 酒石酸 89g よりなる混合粉末である G. R. 試薬を使用した。

試水 20 cc に對し上記試薬約 0.2g を加え、標準液と比色した。

〔硫化水素の影響〕

三朝温泉中數ヶ所の源泉水に 1—10 mg の硫化水素が 1 l 中に含まれている。亞硝酸 N 0.5 mg/l の定量を行う際に硫化水素の共存が檢出を妨害する程度は第 1 表の如くである

第 1 表

H ₂ S mg/l	10	5	1
亞硝酸 N 檢出量 mg/l	0.20	0.30	0.45
誤差 %	— 60	— 40	— 10

即ち硫化水素 1 mg/l 以上の存在は亞硝酸の定量を明かに妨害する。

〔硫化水素の妨害除去法〕

結晶醋酸亞鉛0.6gを水に溶解し、フェノールフタレンを加え、此の溶液に炭酸ソーダ約1gを溶解した液を滴下して紅色になるまで加える。

試水の硫化水素含有量が100mg/l以下の時は、試水20ccに對し上記炭酸亞鉛懸濁液1ccを加え、暫時放置後、比色管に濾過する。0.50mg/lの亞硝酸Nを測定する際の本法の成績を第2表に示す。

第2表

H ₂ S mg/l	20	50
NO ₂ 検出量	0.53, 0.51, 0.49	0.50, 0.53
誤差 %	+6, +2, -2	±0, +6

標準液を互に比色しても±5%程度の讀みの動搖は認められるから上記の成績は妨害除去法として十分満足できる方法であると思われる。

〔三朝温泉源泉水並に浴槽泉水の亞硝酸含有量〕

三朝温泉20源泉水の亞硝酸を上記の方法で分析した所、西藤館の0.02mg/lを除いては總て陰性の結果を得た。

次に日曜の夜採水した浴槽内泉水の亞硝酸N含有量mg/lは第3表に示す如くであつた。

()内は汚染度の少い時期の成績である。

第3表

西藤館	1.3 (0.3)	大橋中湯	0.02
三朝館	0.8	放研分室	0.01
木屋	0.45	齋木	0.01
花屋	0.3	岩湯	0.01
放泉研患者浴槽	0.15(0.02)	遙信寮	0.005
厚生寮	0.1	放研職員浴槽	0.005
お茶屋	0.07	山田	0.002
株湯	0.05	中湯	0.000
湧島	0.05		
河原	0.05		
永樂	0.02		

即ち最高は1.3mg/lであつた。浴水の汚染度の強い時に亞硝酸含有量が増加すると考えられるから、浴者の單位時間内の人數、入浴方法、換水量(湧出量)等が關係するであらう。浴水の濁濁度と亞硝酸イオン含有量との間に特別の關係は認められなかつた。

山田湯、中湯は株湯と共に共同浴場であつて夜入浴者の數が増すと相當浴水の汚染があるものと想像せられるが、その亞硝酸N濃度は案外に低かつた。第3表中1mg/l以上の硫化水素を最近證明した源泉は岩湯、中湯及び山田湯である。

(12) ラジウムEについて

温泉中のRaEの研究は現在知られていない。併しポロウムの存在が確證せられているからその母體のRaEの存在も當然考えられるので三朝温泉に於てその測定を試みた。

分析法の原理

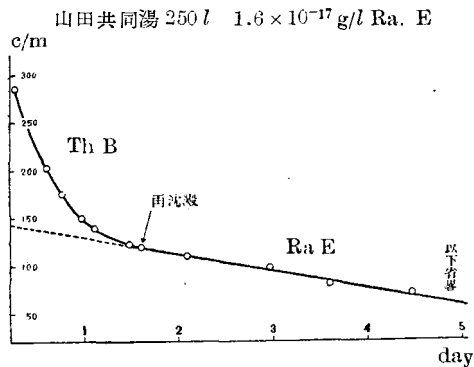
温泉水より適當な操作により、RaEを抽出し、ガイガーミューラー計數器でベータ線を測定する。別にRaEを標準液から抽出しその計測値を用いて試料のRaEを求める。

分析法及び結果

ラドンを常に150マツヘ以上含有する三朝温泉山田區共同湯の泉水2lに臭素水を加え、硫化水素を分解後、過剰を亞硫酸ソーダで脱色し、10%クエン酸ソーダ2ccとビスマス0.1mgを加え、分液ロートにとり、ヂチゾンの四鹽化炭素溶液で抽出した、抽出液を3×4cm²の濾紙片上で蒸發し、硫酸紙にて包み、セルロイド管で計數管にとりつけて測定した。採水後最初の20分後には約300c/mであるが5時間後には完全に消失し、その半減期は約60分で、主にラジウムB、C等

にもとづくものと思われる。ラジウム E とと思われるものは測定されなかつた。研究所分室の湯からはトロン及びラドンの約 60 マツヘが検出されている。浴槽水 300 l をとり、50 l につき鐵 100 mg を加え、カ性ソーダで水酸化鐵を沈澱させて、Ra E の濃縮を試みた。この中には多量の珪酸及び炭酸カルシウムが含まれた。沈澱物を溶解し、ビスマスを 5 mg 加え、硫化物を沈澱させて測定するに、Ra B, Ra C を検出したのみで Ra E も Th B も検出されなかつた。山田區共同湯 250 l を使用して同様に操作し、ビスマス 3 mg を加え、硫化物を沈澱させて、3 回再沈澱後、灰化し、 $3 \times 4 \text{ cm}^2$ に硫酸紙上に糊着けし乾燥後、セルロイド管で計數管にとりつけ測定するに、第 1 圖の様な減衰曲線を示した。この際には Ra E が比較的他より長壽命である

第 1 圖 Ra E の測定曲線



ので普通の目盛のグラフ用紙を用いた。試水 250 l を處理するに、6 時間を要した。第 1 回の計數値は 1 分間に 300 であつたが、24 時間後には約 140 になり、Th B による減衰曲

線は殆ど消失した、其後は Ra E の 5 日の半減期をもつて正しく減少した。自然計數値は 1 分間に 15 ~ 18 であつた。念のため 30 時間後に、再沈澱して、Ra. の混入の恐れを除いたが、この影響は認められなかつた。この曲線を外挿すると、1 分間に 140 ケの計數値を與える。Ra E の標準には、福島縣石川郡(通稱石川山)野木澤井戸上にて採集せる、モナズ石を用いた。このモナズ石は $2 \times 10^{-9} \text{ g/g}$ の Ra を含有する。Ra 1 に対する Ra E の平衡量は、 7.9×10^{-6} である。モナズ石 0.25 g を濃硫酸 5 cc と熱し、溶解濾過後、ビスマス 3 mg を加え、硫化物を沈澱させ、3 回沈澱後標準試料とした。はじめの計數値はトリウム系元素によるので、3 日後よりの値を求めた。3 日後は 100 c/m であり、それからは正しく 5 日の半減期で減少するので、外挿によつて、最初の計數値を求めると、 $4 \times 10^{-16} \text{ g Ra E}$ は 1 分間に 15 ケの計數値を與える。この値より温泉中の Ra E の値を求めると $1.6 \times 10^{-17} \text{ g/l}$ ($2 \times 10^{-12} \text{ Curie units/l}$) Ra E となる。又トリウム B を概算すると、約 10^{-18} g/l の桁で存在する事になる、この泉水からは黒田博士等はトロンを検出出来なかつた。

結 言：三朝温泉山田區共同湯 250 l を使用し、ガイガーマニューラー計數器によつて Ra E を検出した。その含有量は 1 l 中 $1.6 \times 10^{-17} \text{ g/l}$ ($2 \times 10^{-12} \text{ Curie/l}$) に相當した。

同源泉水のトリウム B 含有量を同時に推定し凡そ 10^{-18} g/l ($10^{-12} \text{ Curie unit/l}$) の桁にあることを認めた。

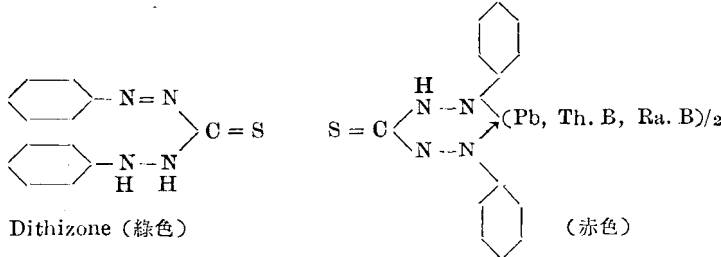
(13) トリウム B 及びラジウム B について

温泉中のトリウム B については黒田博士、横山學士が増富鑛泉について測定されている。即ち Th B の壞變生成物の α 放射能をローリツェン驗電器を使用して測定し、標準としては同鑛泉の或る泉水を用いて、Th X を

Th B の平衡に迄放置して用いている。筆者は Th B をヂチゾンの四鹽化炭素溶液で抽出後、ガイガーマニューラー計數器をもつて、Th B より生じる壞變物の β 線で測定し、その標準にはモナズ石からの Th B を使用し

た。京大木村博士等は之等と獨立に池田鑛泉の沈澱物に於てトリウム系元素の放射能がラヂウム系元素の放射能よりもはるかに強いこ

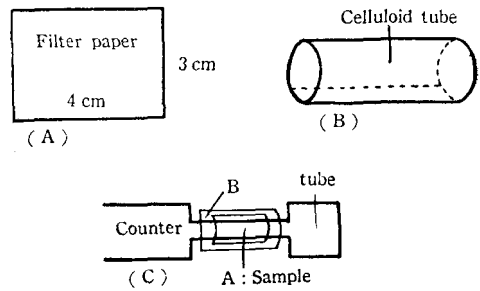
とを認め、トロンの醫學的の意義について言及している。Th B の半減期は 10.6 時間、Ra B は 26.8 分、Ra C は 19.7 分である。



Ra B については、増富、池田兩鑛泉及び三朝温泉について、黒田、横山兩氏の報告がある。その測定法は試水を注射器に一定時間密閉保存し、ラドンの壊變生成物を生成させ、適當な時間を隔てて、測定皿で蒸發し、残渣薄膜の放射能をローリッセン驗電器で測定し、壊變曲線より Ra B を求めている。この際試水は少量しか使用されず約 5 cc 程度であり、従つて弱い放射能泉には不適當であつた。筆者は Th B の際と同様に、Ra B をヂチゾンで抽出して、ガイガー計數管で検出を試みた。本法はローリッセン驗電器によるよりも感度がよく、又計數値は正確に曲線を作圖せしめる。又測定も容易である。

及び鉛 50 γ を加え、約 0.01 % のヂチゾンの四鹽化炭素溶液を 5 cc づつ加えて、振盪抽出する。綠色のヂチゾンは鉛と反應して赤色になる。この方法によつて容易に鉛の 85 % 以上が抽出される。出来るだけ完全に抽出後、抽出液を合し、第 1 圖 A の如き長方形の濾紙片を電熱板上で熱しつつ抽出液を滴下し、送風し迅速に四鹽化炭素を蒸發せしめる。又は抽出液が 20 cc を越える際は、アルカリ性のクロマトグラフ用アルミナを 0.2 g 硝子管につめたものに吸引しつつ、抽出液を濾過す

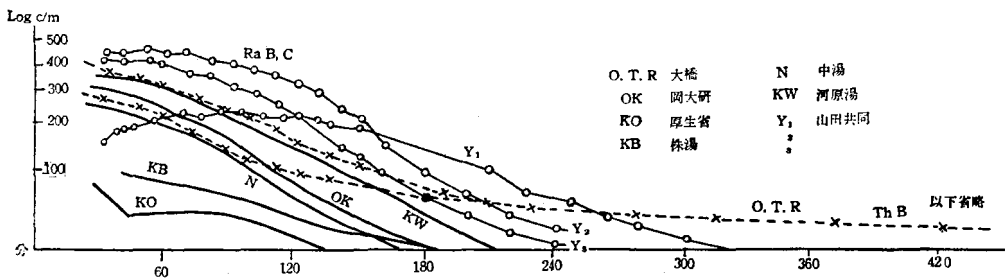
第 1 圖



測定法及び結果

試水 1 又は 2 l を、分液ロートにとり、硫化水素を酸化するために、臭素水を 5 cc 加え、後亞硫酸ソーダ溶液で過剰を脱色し、迅速に 30°C 以下に冷却する。次いで 10 % クエン酸ソーダ 5 cc と、5 % シアンカリ液 5 cc

第 2 圖



る。約0.1g以下のアルミナに放射性部分は全部吸着される。これを乾燥し、硫酸紙で糊着けし $3 \times 4 \text{ cm}^2$ に展げて、Aの濾紙片の際と同様になし、第1圖Bの如きセルロイド管を用いて、計數管にC圖の様にまきつける。アルミナの量は0.2gになつても β 線の計數値は變動しない、採水後測定迄に要する時間は15分乃至20分間である。

この様にして行つた測定値は第2圖の曲線である。Th Bは大橋旅館、略稱O. T. R. 泉からのみ検出された。この泉は泉温 $37 \sim 40^\circ \text{C}$ でトロンの世界最高含有量の數百マツヘが黒田和夫博士によつて報ぜられ又最近筆者及び齋藤信房博士等によつて、ラジウムの日本最高含有量の $1.18 \times 10^{-8} \text{ g/g}$ の沈澱物が發見された。このTh Bの計數値を外挿すると1分間に60である。

標準としてのTh Bは次の様にして作製した。福島縣石川山産のモナズ石粉末0.25gを濃硫酸5ccで處理後、濾過し、殘渣は10%醋酸アンモン酸性液で抽出洗滌し、濾液に10%醋酸アンモン20cc加え、鉛1mgを加

えて、硫化鉛を沈澱させ、3回再沈澱した。このモナズ石はトリウム8.8%含有する。これより平衡しているとして、計算し、Th Bを求めると、1gのモナズ石は $7 \times 10^{-15} \text{ g}$ のTh Bを含有する事になる。これよりガイガーミューラー計數器による計數値を測定するに、1分間に4個の計數値は $3 \times 10^{-18} \text{ g Th B}$ に相當する。従つてO. T. R. 泉の60 c/mは $4.5 \times 10^{-17} \text{ g/l Th B}$ に相當する。

Ra B分割については、Ra Cとの分離は殆ど完全に行われているはずであるが、半減期は殆ど全部が60分でRa B固有の半減期27分を示していない。これらについての検討とRa Bの絶對量其他は續報に報告する豫定であるが、ラドンの多い泉程、Ra B分割の含有量も多い様な傾向が見える。

結言：

温泉水からデチゾンの四鹽化炭素溶液でTh B及びRa Bを抽出し、ガイガーミューラー計數器を用いて、 β 放射能を測定した。一つの泉ではTh B $4.5 \times 10^{-17} \text{ g/l}$ ($6.3 \times 10^{-11} \text{ Curie u/l}$)を示した。

(14) トロンの皮膚からの吸収及び浴室內空氣のトロンについて

トロンの皮膚からの吸収については大島良雄博士がトロン泉の入浴に關して生物學的に間接に證明した。筆者及び齋藤信房博士は現在世界最強と稱されるトロン泉から、最近モナズ石と殆ど同じ放射能の強さを持つ沈澱物を發見した。この沈澱物の放射能の約半分はトリウム系による。筆者は先きの大島博士の間接的な證明の裏付けをする目的をもつて、モナズ石粉末を用いて、直接トリウム系元素の放射能を追跡してみた。

トロンの皮膚からの吸収

トロンが皮膚から吸収されるとすれば、トロンの半減期は54.5秒であり、次のTh Aも0.14秒であるので、Th Bが皮下に生成證

明されるであらうと想像される。そしてTh Bは10.6時間の半減期を持つているので、測定には極めて好都合である。これを利用して實驗した。ハツカネズミを固定器で固定し、背部に約10gのモナズ石殘渣粉末を塗布し、3日間放置後、出来るだけのモナズ石粉末を落した後、充分水洗し、皮を剥ぎ、肉臓は捨てて、筋肉と骨を皮膚の薄皮と共に、ルツボ中で焼化した。炭化した灰を磨碎し、約 12 cm^2 に展げ、硫酸紙に糊着けし、乾燥後、圓筒狀に巻いてセルロイド管を用いて、ガイガーミューラー計數管にとりつけて測定した。

モナズ石末1日處理したものには全く放射能が認められなかつた。3日處理した後のも

のは、放射性源（モノズ石）分離後、自然計測値をさし引して2時間で1分間に10、3時間後に7、12時間後に1計數値を得た。自然計數値は15～17であつたが、その動搖は大きくないので、上述の計測値は小さいが、偶然の動搖とは考えがたい。又測定値が時と共に減少した事からして放射性源の混入による値でない事もわかる。即ちこれは大體 Th B の壊變によるものと考えられるのでトロンが皮膚から吸収された事が推定される。

浴室内空氣のトロンについて

三朝温泉の浴室内空氣のラドン含有量の測定は報告されているが、トロンの存在については報告されていない。筆者は、ラドンが強くトロンの測定が困難で、從來トロンが検出されていない山田區共同湯の浴室内空氣の放射能が、どの程度にあるものかを確かめるために、豫備的な實驗を行つたので報告する。浴槽より1米以上離れて、約20米の亞鉛曳き鐵線をはり廻らし、蓄電池で50 V. の電壓を加えて、3時間放置した。後とりはづして、電線を硝酸で洗滌後、鉛を5 mg 加え、硫化物として沈澱させて、とりはづしてから、1時間後にガイガーミューラー計數管

を用いて測定した。その値は第1表の如し。

第1表

時間(分)	c/m
60	58
95	50
115	38
180	35
315	25
330	21
940	10

この表から、最初は Ra 系が認められ、3時間後は Ra 系は壊變しつくして、Th 系のみとなつている。これからして、浴室内空氣にトロンが存在したことは確實であると思われる。併しトロンは短壽命な故に、實際には Th B を含む水滴及びトロンが浴室内空氣に存在するのであらう。

結 言：

1) Th B を追跡することによつて、トロンの皮膚からの吸収を證明した。2) 純粹のラドン泉と考えられていた温泉の浴室内空氣からトリウム系の放射能を證明した。

(15) 温泉中の放射性元素の應用及び ラジオトリウムについて

温泉中の放射性同位元素で、トレーサーとして利用され得る可能性あるものは、鉛及びビスマスの同位元素である Ra B, Ra C, Ra E, Th B であらう。筆者は三朝温泉について、これらが分析化學の研究に、トレーサーとして實用的な價値があるかを試みたので報告する。使用したものは Ra B 及び Th B であつた。

1) Ra B によるヂチゾンクロマトグラフ法の検討

微量の亞鉛をヂチゾンで抽出し、アルミナでクロマトグラフ分析を行う時に、鉛が共存

しても、たとえばそれが數十ガンマー共存でも、亞鉛の數ガンマーの定量に際して妨害を與えず、又鉛がアルミナに吸着される爲か、濾液に現われない現象がある、併し實際上は亞鉛の定量に鉛は妨害しなかつたが、鉛の舉動は不明であつた。其故に亞鉛と鉛の行動を確かめる目的で、次の様な實驗を試みた。

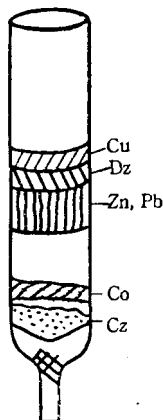
温泉水としては當研究所の泉水を使用した。泉水 1 l に、臭素水 20 cc, 10% 亞硫酸ソーダ 10 cc, 10% 酒石酸ソーダ 5 cc, 鉛 50 γ, 10% KCN 2 cc を加えて、0.2% ヂチゾン四塩化炭素溶液で抽出した。抽出せる四塩

化炭素液には Ra C が含まれてないはずである。別に亞鉛のヂチゾン錯鹽を調製しておいて、上記の Ra B を含む液を混合して、直ちに pH 9 のアルミナで吸着し、クロロホルムで展開し、クロマトグラムを作らせる。適當に展開したら、切断、分離し、アルミナを展げて、ガイガーミューラー計數器で測定した。その結果は第 1 表及び第 1 圖の如し。温泉水のヂチゾン四鹽化炭素抽出液の減衰は、第 2 表の如し。Ra C については今少し考慮すべきであるが、本目的には差支えない。0.1g のアルミナに、四鹽化炭素抽出液を吸着せしめると、四鹽化炭素のみなら完全に吸着し、濾液及び酸化生成物、コバルト、ニツケルの部分には放射能は現はれない。以上の

第 1 表

		c/m
Cu, Dz 銅及び過剰のヂチゾン部分 褐色及び橙褐色	アルコール溶離部	40
	残渣のアルミナの部分	50
Zn, Pb 亞鉛, 鉛, 部分赤色	アルコール溶離部	0
	残渣のアルミナの部分	40
Co, Cz コバルト, カルボヂチゾン部分 紫, 黄色	四鹽化炭素 クロロホルム濾液	0

第 1 圖



第 2 表

抽出後 25 分後、温泉水 1 l

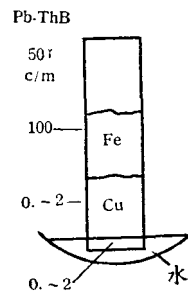
分	c/m
25	330
35	310
45	280
60	240
90	150
150	35

實驗から筆者のヂチゾンクロマトグラフ分析法の亞鉛定量に際して、鉛は妨害しない事が裏書きされる。

2) Th B によるペーパークロマトグラフの検討

(A) Th B を含む温泉水 2 l に、鉛を 50 γ 加えて、Ra B の際と同様に、ヂチゾンで抽出し、濾紙上で蒸發後、灰化し、硝酸に溶解した。數時間後に、鐵及び銅を、約 0.1 ~ 0.5 mg 加え、溶液の酸度及び容積を調節し、濾紙片の下端に滴下し、水のみで第 2 圖の様な方法で展開した。數回上昇後黄血

第 2 圖



鹽で顯色した。鐵と銅の二つの部分に分離する。それぞれを切取つて、ガイガーミューラー計數器で測定した。計數値は試水 1 l で 1 分間に約 50 である。鉛がこの程度に微量の際は鐵の部分に 90 % 以上含まれる事が確認された。

(B) 鐵と鉛とについて上記同様に處理して水で展開した。黄血鹽で顯色し、肉眼的には鐵のみと試められる青色の部分と、白色の鉛の部分とに分離して、測定するに、鉛の 40 % は鐵の部分に含まれた。又同様にしてブ

タノール 50 cc, 氷醋酸 15 cc, 水 35 cc の展開溶媒で行つた時は, 30% の鉛が鐵の部分に見出された。これらに使用した定性濾紙は, 100 平方糎につき 68 γ の鐵を含有した。

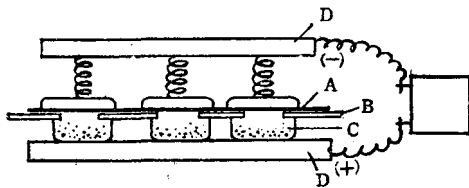
3) 吸着用アルミナによる Ra B, C の吸着

クロマトグラフ用 pH 8 のアルミナ 0.2 g を, 温泉水 1 l に 40°C で加えて, 5 分間時々攪拌しつつ放置後, 濾過し, アルミナの部分と濾液の放射能を, β 線について測定した。計數値は濾液 100, アルミナ 280 で泉水中の β 放射性元素の約 70% はこの處理で吸着される事になる。これは Ra B, Ra C と考えられる。パーマチットでは吸着が確認出来なかつた。

4) ラジオトリウムの檢出法

黒田, 横山兩氏は増富鑛泉のラジオトリウムの測定に際して, 水酸化鐵で共沈後, 硫酸バリウム, 硫化物處理を行つて, 第三族のみとして後, その放射能の増大をローリッエン驗電器で測定している。筆者は温泉沈澱物中のラジオトリウムの測定を, ガイガーミュラー計數器で行つてみた。

第 3 圖



- A : Al 箔と銅皿
- B : セルロイド
- C : 試料皿
- D : 電 極

試料粉末の一定量を秤取し, アルミニウムの皿に一樣に展げ, 銅板の電極上に置き, 第 3 圖の様に, 試料皿の上に孔のあいた絶縁用のセルロイト板を置き, その上にアルミニウム箔を置く。ローリッエン驗電器で測定する際には, 直徑 2.5 cm の銅の平皿を置いた。パネを置き, 銅極と結ぶ。電壓は 50 V. 又は 100 V. を使用した。放置時間は 10 時間乃至 2 日間であつた。同一試料を位置の異なる皿に入れて電壓の不等な分布による差を見たが, 差は得られなかつた。試料をアルコールで處理して平滑な表面にした際は, 全試料を同一處理しなければならない。試料の採取量とアルミニウム箔えの放射性沈澱物の量は, 大體比例している。測定方法は, 沈澱したアルミニウム箔を切り取り, 硫酸紙に包み, 計數管に巻きつけて測定した, 最初の部分の強いラジウム系の放射能は, ローリッエン驗電器で α 線で檢出された, この方法によつて, 三朝温泉・O. T. R. のマンガン沈澱物のラジオトリウムを測定した結果を第 3 表に示す。これに使用した對照のモナズ石はトリウム 8.8% を含むので, 平衡量から計算すると, O. T. R. の沈澱物中には $Rd\ Th : 2 \times 10^{-13} g/g$, $Th\ X : 1 \times 10^{-13} g/g$ を含有する事になる。又この沈澱物の放射能の約半分は Th 系である。池田鑛泉 4 號泉, 湯抱温泉 4 號泉, 有馬新温泉, 三朝温泉松原の湯等の沈澱物には, この方法によつて Rd Th を檢出しなかつた。但しこれに使用した試料は全て 6 ヶ月以上放置されたものである。

第 3 表

c/m	30 分	60 分	4 時	6 時	10 時	20 時	0 分	
							Th B	Ra B
O. T. R.	120	80	50	50	40	20	80	30
モナズ石	100	100	80	45	30	15	60	80

CHEMICAL STUDIES ON MISASA HOT SPRING. (9 - 15)

By

TAKASHI ASHIZAWA.

(9) ON THE HYDROGEN SULFIDE, SULFITE AND THIOSULFATE CONTENTS.

Hydrogen sulfide content in 25 thermal waters in Misasa was examined. The maximal content was 10.6 mg per liter. The hydrogen sulfide content seemed to be smaller when the thermal water looked white and turbid than when it looked transparent.

In three spring waters sulfite and thiosulfate ion content was determined. The maximal content of the former was 0.5 mg per liter, that of the latter 0.2 mg per liter.

(10) ARSENIC CONTENT.

Arsenic content of 30 thermal waters in Misasa was investigated. The result ranges from 0.002 to 0.080 mg per liter.

(11) NITRITE ION CONTENT OF THE THERMAL BATH WATERS.

As hydrogen sulfide in mineral waters inhibits the colorimetric determination of nitrite ion the author devised a method to remove its disturbance, using zinc carbonate suspension. *interference*

Nitrite ion content of 20 spring waters were measured with G-R-reagent. And in only one sample 0.02 mg nitrite N per liter was determined. Next, 19 thermal bath waters were investigated with above mentioned method.

Samples were taken on the Sunday evening, when maximal pollution of water was expected. All the bath examined does not belong to the one for individual use. Three of them were public bath. Thermal waters *issue* ~~spring~~ out from the bottom of most of the above mentioned baths. And maximum 1.3 mg per liter nitrite N was detected. The nitrite ion content of the public baths were low contrary to expectation.

(12) ON THE RADIUM E CONTENT.

Radium E was extracted with carbon tetrachloride solution of dithizone from 250 liters of thermal water of "YAMADA-KU-KYODO-YU" and the radioactivity of its evaporated residue was measured with Geiger-MÜLLER counter.

It was equivalent to 1.6×10^{-17} g/l. (2×10^{-12} Curie units/l.)

In the same procedure Thorium B content was estimated to be about the order of 10^{-18} g/l. (1×10^{-12} Curie units/l.)

(13) ON THORIUM B AND RADIUM B CONTENT.

Radium B and Thorium B were investigated in ten thermal springs using dithizone chromatograph and Geiger-MÜLLER counter.

In "Ohashi's Spring" 4.5×10^{-17} g/l Th. B was determined.

(14) RESORPTION OF THORON THROUGH THE SKIN AND THE THORON CONTENT OF THE AIR OF BATH ROOM.

A thermal sinter deposit with a radioactivity equivalent to monazite was found in Misasa. Then using monazite as radioactive source the author proved chemically that thoron passes through the skin, Th B was ~~permeated~~^{resorbed} on this occasion.

The decay products of thoron were detected in the air of a bath room with strongly radioactive spring.

(15) APPLICATION OF RADIOACTIVE ELEMENTS IN THERMAL WATERS AS TRACER IN CHEMICAL RESEARCH AND RADIOTHORIUM CONTENT OF A SINTER DEPOSIT.

Natural radioactive elements, such as Radium B and Thorium B in thermal waters of Misasa, were applied as tracer. With this method the author investigated the behavior of ~~Plumbum~~^{Lead} in the dithizone chromatographic determination of zinc and in the paper chromatography of iron and copper with several developing solvents.

He also studied the absorption of Radium B and Radium C in thermal water by the adsorbent alumina.

Radiothorium in a sinter deposit of Misasa was measured with Geiger-Müller counter. It contained 2×10^{-11} g/g Radiothorium and 1×10^{-13} g/g Thorium X
