

鳥取県三朝温泉の温泉水中の二価鉄及び可還元鉄の密栓放置による濃度変化について

岡山大学温泉研究所 化学部

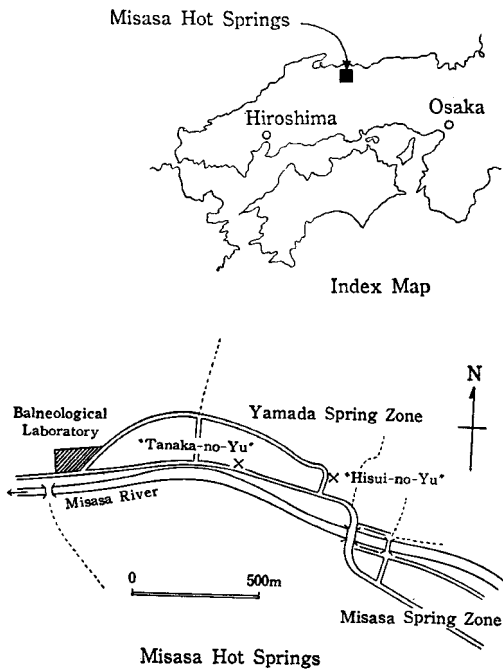
田 中 重 男

緒 言

温泉水の老化現象，温泉沈澱物の生成過程等の究明に關聯して，温泉水を放置しておく時に起る温泉水中の鉄の溶存状態の変化は重要な意義を持っている。

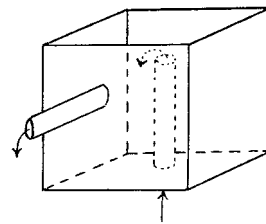
著者はさきに o-phenanthroline による

Fig. 1

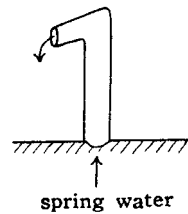


比色定量法を用いて，天然水特に温泉水中の鉄を 2 価鉄，可還元鉄及びコロイド状に分散している鉄の 3 種に分けて，夫々を区別して定量する試みについて，その精度その他に關する比較的詳細な検討結果を報告した¹⁾。

Fig. 2



Location of a Rn-containing weak muriated spring
Tanaka-no-Yu



Location of a Rn-containing weak muriated spring
Hisui-no-Yu

本報に於ては，その定量法を用いて，鳥取県三朝温泉の多くの源泉のうち，人為的に汚染されていない温泉水を，湧出口より直接に採取出来る状態にある 2 源泉「田中の湯」と「ヒスイの湯」とを選び，その温泉水を密栓放置した場合，2 価鉄及び可還元鉄が時間と共にどのような濃度変化をするかを観察した結果を報告する。(Fig. 1, Fig. 2 参照)

これは又，温泉治療の上にも何等かの示唆を与え得るかもしれない。

なお、天然水中の鉄の溶存状態 に関しては、大蔵²⁾・岡本³⁾・田中⁴⁾氏等の研究がある。

実験及び考察

1. 蒸留水に Fe⁺⁺ を溶かした場合

先づ比較の為に蒸留水にモール塩を溶かした場合について試みた。初濃度は「田中の湯」を規準にし Fe⁺⁺ として約 0.3mg/l にとり、pH が 5.4, 5.8 及び 6.4 の 3 種の場合について実験した。

最初所要濃度 (0.3mg/l) の 1000 倍濃度の酸性にしたモール塩水溶液を作り stock solution とする。その stock solution を 2 段階で 1000 倍にうすめ、NH₄OH で所要の pH に調節し、直ちにその一部分を採り o-phenanthroline によって発色させ初濃度

とする。残りも直ちに 7 個の試薬瓶に満たして密栓し、(こゝまでの操作に要した時間は 30 秒以内であった。) 夫々 15 分, 30 分, 45 分, 60 分, 90 分, 120 分, 180 分経った時に 1 つづつの試薬瓶より採水、o-phenanthroline 法で 2 価鉄, (2 価鉄 + 可還元鉄) 及び全鉄を定量した。

蒸留水は全実験にわたって再蒸留水を用い、試料水を入れる試薬瓶は何遍も試料水と接触させたものを用いた。又比較の為に泉温程度の温度で放置しなければならないが、今回は室温 (実験時 21 ± 2°C) に放置した。

Fig. 3 は pH = 5.4 の場合、Fig. 4 は pH = 5.8 の場合の結果を示す。2 価鉄についてみる

Fig. 3

The change in concentration of ferrous iron and reducible iron, dissolved in distilled water, during preservation of the water sample in a sealed bottle

Water temp. 20.5°C
Room temp. 21.0°C
pH 5.4

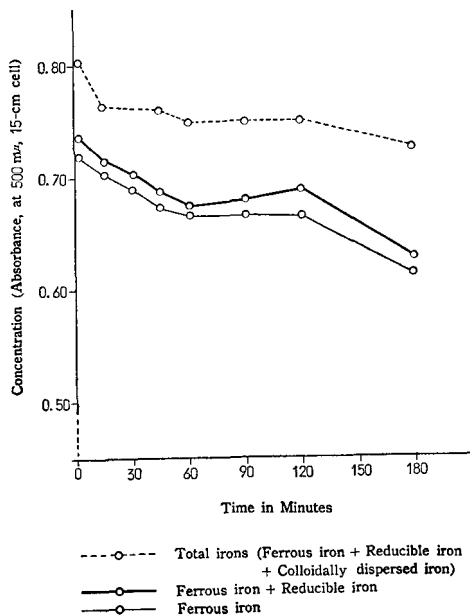
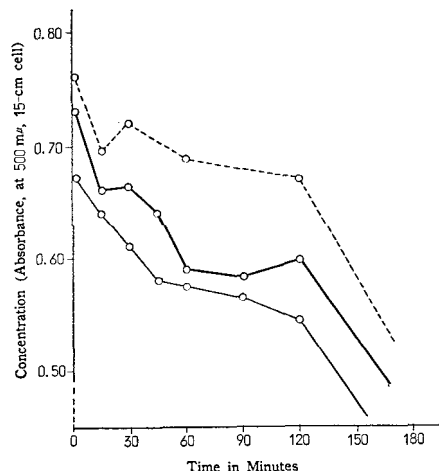


Fig. 4

The change in concentration of ferrous iron and reducible iron, dissolved in distilled water, during preservation of the water sample in a sealed bottle.

Water temp. 21.1°C
Room temp. 22.5°C
pH 5.8



と、いずれの場合も最初の約 1 時間の間は割合早く減少し、1 時間から 2 時間迄の間はほぼ一定に保たれ、それ以後は又減少し始める。此の傾向は (2 価鉄 + 可還元鉄) につい

Fig. 5

The change in concentration of ferrous iron and reducible iron, dissolved in SO_4^{--} containing distilled water, during preservation of the water sample in a sealed bottle.

Water temp. 20.6°C
Room temp. 21.0°C
pH 5.4
 SO_4^{--} present 0.25g/l

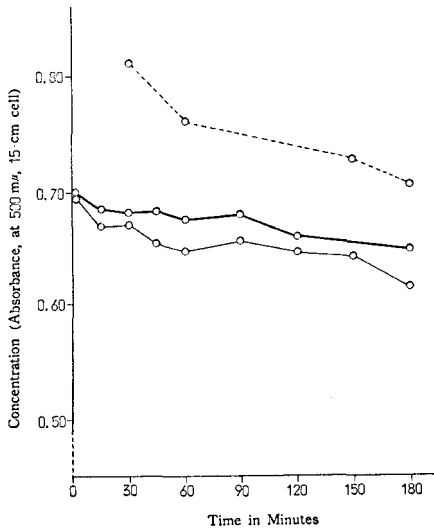
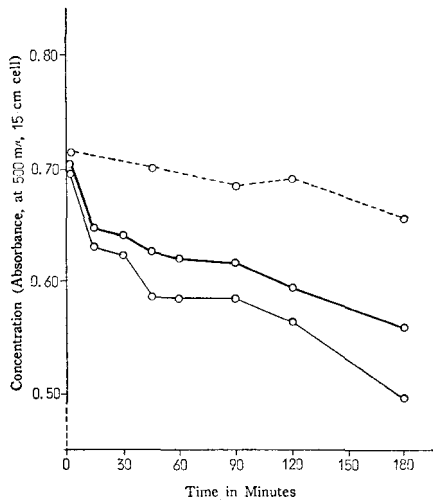


Fig. 6

The change in concentration of ferrous iron and reducible iron, dissolved in SO_4^{--} containing distilled water, during preservation of the water sample in a sealed bottle.

Water temp. 20.3°C
Room temp. 21.0°C
pH 5.8
 SO_4^{--} present 0.25g/l



でも、ほぼ平行して言える。全鉄も減少しているのは、多分コロイド状水酸化鉄が器壁に吸着される為であろう。

なお、 $\text{pH}=6.4$ の場合は5分間以内に2価鉄及び可還元鉄は消滅する。

次に陰イオンの影響をみる為に、 SO_4^{--} を三朝温泉に含まれている量よりもはるかに多く0.25g/l 加えて同様な実験を試みたが、変化の様・減少速度に著しい相違を認めず、唯幾分減少速度が遅くなったかと思われる程度である。(Fig. 5, Fig. 6参照)

2. “田中の湯” の場合

“田中の湯”は $\text{pH} 7.1$ の含ラドン弱食塩泉で、鉄の含量は約0.3mg/lであり、実験時の泉温は 57.7°C であった。

湧出口より直接にピペットで採水し、直ちに o-phenanthroline 法で発色させる。次に出来る限り同時に8個の試薬瓶に採水密栓し、Fig. 2に示してある貯槽に保温放置する。温泉水貯槽の温度は 56°C であった。5分、10分、15分、20分、30分、45分、60分、90分経った時に夫々1つずつ試薬瓶を取って採水し、直ちに o-phenanthroline 法で発色させる。全部現地で発色させたものを実験室に持ち帰り比色する。なおこの試薬による発色は数週間置いても全く褪色の心配はない。

以上の結果を Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9に示す。2価鉄についてみると、最初の約30分間は速やかに減少し、減少曲線の勾配は急で、ほぼ直線を示す。その後勾配はゆるやかになり、1時間より後では勾配が零に近づく。因みに、蒸留水に Fe^{++} を溶かした場合は、同一 $\text{pH} 7.1$ に於ては、2価鉄は略んど瞬間的に消失する。2価鉄+可還元鉄については、Fig. 7, Fig. 8の場合は2価鉄とほぼ平行し

Fig. 7

The change in concentration of ferrous iron and reducible iron, dissolved in the water of a spring "Tanaka-no-Yu", during preservation of the water sample in a sealed bottle.

Water temp. 57.7°C
 Reserving temp. 56.3°C
 pH 7.1
 Amount of flow 3.36 l/min.

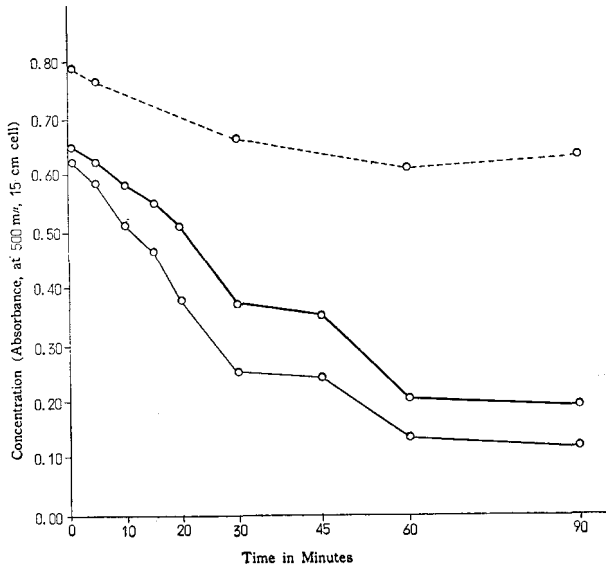


Fig. 8

The change in concentration of ferrous iron and reducible iron, dissolved in the water of a spring "Tanaka-no-Yu", during preservation of the water sample in a sealed bottle.

Water temp. 57.7°C
 Reserving temp. 56.1°C
 pH 7.1
 Amount of flow 3.33 l/min.

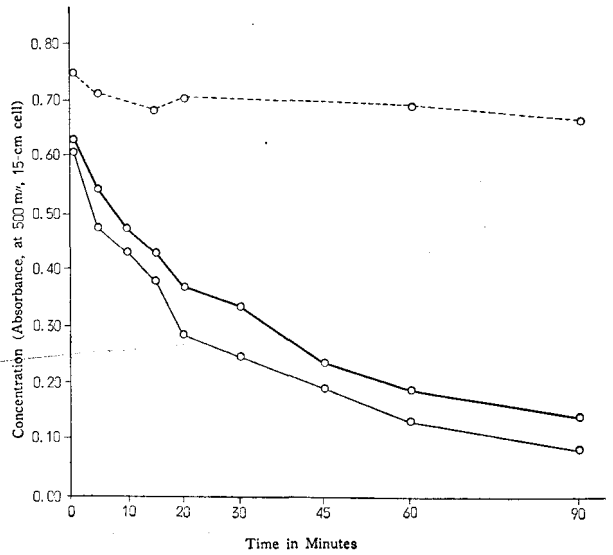


Fig. 9

The change in concentration of ferrous iron and reducible iron, dissolved in the water of a spring "Tanaka-no Yu", during preservation of the water sample in a sealed bottle.

Water temp. 57.7°C
 Reserving temp. 56.3°C
 pH 7.1
 Amount of flow 3.54 l/min.

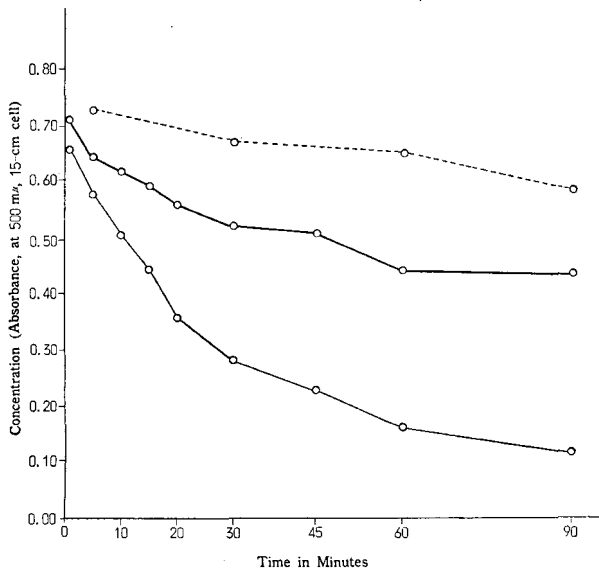


Fig. 10

The change in concentration of ferrous iron and reducible iron, dissolved in the water of a spring "Hisui-no-Yu", during preservation of the water sample in a sealed bottle.

Water temp. 60.4°C
 Reserving temp. Room temp.
 pH 6.4
 Amount of flow 1.37 l/min.

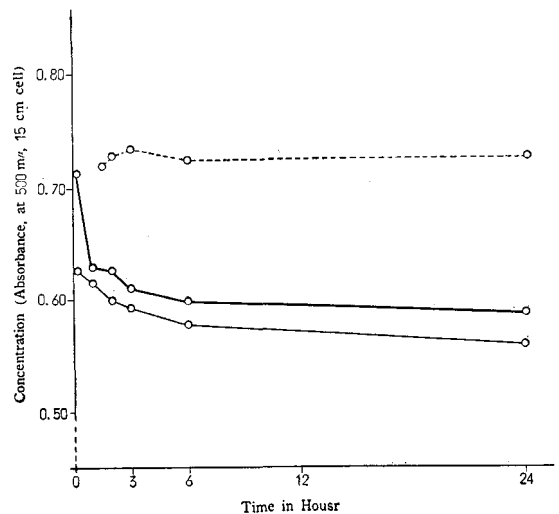


Fig. 11

The change in concentration of ferrous iron and reducible iron, dissolved in the water of a spring "Hisui-no-Yu", during preservation of the water sample in a sealed bottle.

Water temp. 60.5°C
Reserving temp. Room temp.
pH 6.4
Amount of flow 1.72 l/min.

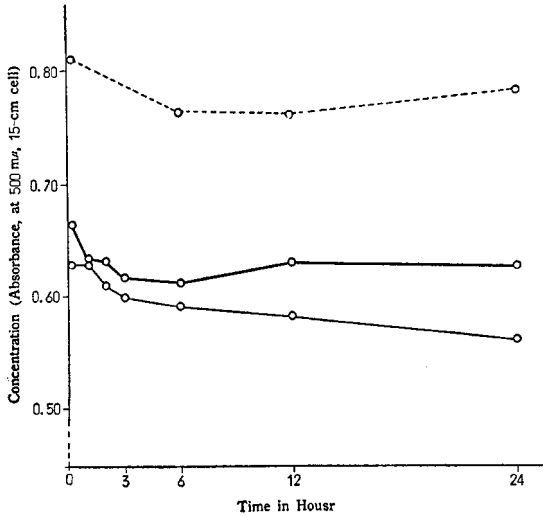
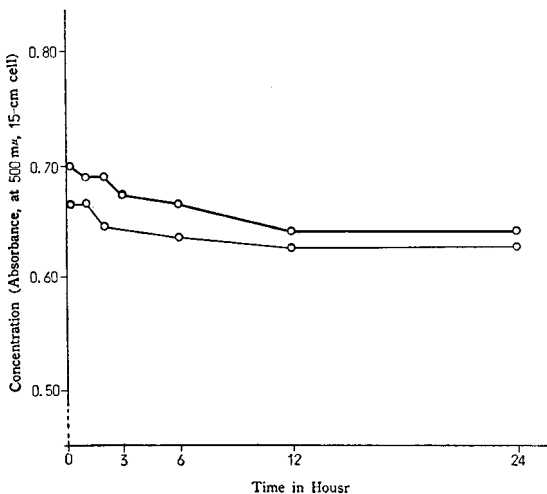


Fig. 12

The change in concentration of ferrous iron and reducible iron, dissolved in the water of a spring "Hisui-no-Yu", during preservation of the water sample in a sealed bottle.

Water temp. 60.0°C
Reserving temp. 41.3°C
pH 6.4
Amount of flow 1.26 l/min.



て減少するが、Fig. 9 の場合は平行せず、時間と共にコロイド状の分散鉄が増加することなく、可還元鉄が蓄積されている。

3. "Hisui-no-Yu" の場合 "Hisui-no-Yu" は pH 6.4 の含ラドン弱食塩泉で、鉄の含量は時間的変動が極めて顕著であるが約 1mg/l であり、実験時の泉温は 60.0~60.5°C であった。

"田中の湯" の場合と同様に、採水直後及び 1 時間、2 時間、3 時間、6 時間、12 時間、24 時間、48 時間後の 2 価鉄及び (2 価鉄 + 可還元鉄) を o-phenanthroline 法で定量した。但し、最初採水密栓後 41°C の浴槽に保温放置したが、あまり変化が遅いので室温で放置に変更したところ、殆んど放置温度による差が認められなかったので、すべて室温放置で実験を行った。

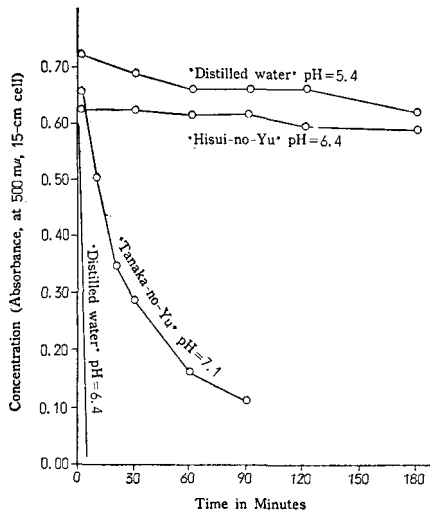
以上の結果を Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12 に示す。この "Hisui-no-Yu" の場合、2 価鉄の減少は極めて遅く 2 日間放置しても初濃度の 20% を減ずるのみである。一方蒸溜水に Fe⁺⁺ を溶かした場合は、同一 pH 6.4 に於て、2 価鉄の減少は極めて早く、5 分間以内に全く消失してしまう。2 価鉄 + 可還元鉄は 2

価鉄とはほぼ平行して減少する。

結 語

Fig. 13は、蒸留水の場合、^{*}「田中の湯」の場合、及び^{*}「ヒスイの湯」の場合の2価鉄の

Fig. 13



減少曲線を、同一図中に、横軸の放置時間の目盛を同一にして書き集めたものである。

これを見れば明らかなように、同一 pH に於て、蒸留水に Fe^{++} を溶かした場合よりも温泉水の場合の方が Fe^{++} の減少の速度がはるかに遅いことは注目に値する。この差異は多分、温泉水中の Fe^{++} が容易に酸化されない錯イオンの形で存在するか、或は温泉水中に或種の還元剤が存在するかの為に生ずるのであろう。

なお SO_4^{--} のような陰イオンは単独では Fe^{++} の減少速度に略んど影響を与えない。

又勿論 pH の値は Fe^{++} の減少速度に大いに関係し、pH の値が増せば急激に減少速度が増す。

本研究に関し、御校閲を賜った岡山大学温泉研究所長坪井誠太郎博士並びに御指導御鞭撻を賜った岡山大学温泉研究所梅本春次博士に深甚の謝意を表する。

文 献

1. 田中重男, 本誌, 17, 1~7 (1956)
2. 大蔵武, 地球化学討論会, 1951年7月
3. 岡本剛, 地球化学討論会, 1953年10月
4. 田中元治, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 89~92 (1954)

THE CHANGE IN CONCENTRATION OF FERROUS IRON AND REDUCIBLE IRON, DISSOLVED IN SPRING WATER AT MISASA HOT SPRINGS, JAPAN, DURING PRESERVATION OF THE WATER SAMPLE IN A SEALED BOTTLE.

Shigeo TANAKA

(Division of Chemistry, Balneological Laboratory, Okayama University)

The two sprigns called "Tanaka-no-Yu" and "Hisui-no-Yu" at Misasa Hot Springs, Japan (Fig.1), suitable for sampling the unpolluted water, the locations of which,

are shown in Fig. 2, were chosen for this study.

The o-phenanthroline method, details of which were discussed in the previous report by the author (Repts. Balneol. Lab. Okayama Univ., 17, 1, (1956)) was used for the determination of ferrous iron, ferrous iron + reducible iron, and ferrous iron + reducible iron + colloiddally dispersed iron (to be referred to as "total irons" in this report).

For comparison, the change in concentration of iron dissolved in distilled water during preservation in a sealed bottle was observed, and the results obtained for the solutions with the pH values of 5.4 and 5.8 are illustrated in Fig. 3 and Fig. 5, respectively. Both ferrous and reducible iron disappear within 5 minutes, when the pH of the solution is 6.4. The hydrogen ion concentration was thus seen to give a sensitive effects on the speed of diminution of ferrous and reducible iron dissolved in the distilled water. It should be noticed that no appreciable diminution was observed during the period from 60 min. to 120 min.. It is probable that the diminution of total iron is caused by the adsorption of colloidal iron hydroxides on the wall of glass bottle. The effects of charged anion (SO_4^{--}) on the change in concentration of iron during preservation was also investigated, but no appreciable effect was found. (Fig. 5 and Fig. 6).

Fig. 7, Fig. 8, and Fig. 9 show the change in concentration of iron during preservation of the spring water at "Tanaka-no-Yu". The content of iron in the spring water is about 0.3 mg/l, and its pH value is about 7.1. For the first 30 minutes, ferrous iron diminishes rapidly, the slope of the diminution curve being sharp and almost straight. Thereafter the slope becomes gentler, and, after an hour, the slope approaches nearly zero. On the other hand, ferrous iron dissolved in distilled water disappears in a moment at the same pH 7.1.

Fig. 10, Fig. 11, and Fig. 12 show the change in concentration of iron during preservation of the spring water at "Hisui-no-Yu". The content of iron in the spring water is about 1.0 mg/l, and its pH value is about 6.4. In this case, the diminution of ferrous iron is not remarkable, and only 20% of the initial quantity diminishes within 2 days. Whereas, in the case of distilled water, the diminution is very rapid at the same pH 6.4, and the ferrous iron disappears completely within 5 minutes.

In Fig. 13 the speed of diminution of iron in distilled water and that in spring water are compared.

The difference here seen may probably be due either to that the ferrous iron in spring water is in a certain complex form not easily oxidizable, or to that the spring water contains some reducing substances.