

8. 悪臭物質に関する研究(第2報)

硫化水素の分析における妨害物質の影響等の検討

坪 内 彰 植 山 洋 一
山 口 慎 一 安 井 新

I. 緒 言

煙道排ガス中及び環境大気中の硫化水素の分析方法としてはガスクロマトグラフ法⁽¹⁾, 吸光光度法⁽²⁾ (メチレンブルー法, モリブデンブルー法など), けい光分析法⁽³⁾ (フルオレセイン酢酸第二水銀法など)などが知られている。

ガスクロマトグラフ法に関しては, 試料ガスの分取量, カラム充填剤, カラム長さなどを工夫することによりほとんどの妨害を除くことができるが, 吸光光度法, けい光分析法は硫黄酸化物などの影響を受けやすいと思われる。

しかしJISK-0108などには妨害物質についての詳しい記述がなされていない。

今回, モリブデンブルー法及びメチレンブルー法による硫化水素の分析に対する硫黄酸化物の影響等を検討したのでその概要を報告する。

II. モリブデンブルー法に関する検討

モリブデンブルー法による硫化水素の分析に関しては発色の安定性, 亜硫酸ガスの妨害等について検討した結果を以下に述べる。

1. 実験方法

(1) 試 薬

吸収液(亜鉛アンミン錯塩溶液): 特級硫酸亜鉛5gを純水約600mlに溶かし, これに水酸化ナトリウム6gを純水約300mlに溶かした液を加える。ついで硫酸アンモニウム70gを攪拌しながら加え, 水酸化亜鉛の沈澱が完全に溶けたのち, 純水を加え1000mlとする。

発色液(塩酸性モリブデン酸アンモニウム溶液): 特級モリブデン酸アンモニウム10gを純水500mlに溶かし, 塩酸50mlを攪拌しながら徐々に加え, 純水にて1000mlとする。

硫化水素標準液: 特級硫化ナトリウム1gを純水100mlに溶かし, ヨードメトリーにより硫化水素含有量を決定する。純水及び吸収液にて適宜希釈調製して硫化水素標準液とする。

亜硫酸ガス標準液: 特級亜硫酸水素ナトリウムを適宜純水に溶解し, 希釈して用いる。

(NaHSO_3 1mgは標準状態における SO_2 ガス0.2154mlに相当する)

(2) 装 置

分光光度計: 日立101型, 日立124型

(3) 実験操作

吸収液に硫化水素標準液(及び場合によっては亜硫酸ガス標準液)を加え, 吸収液にて全容を14mlとする。

ここに発色液10mlを添加し, 30秒間振りまぜる。空試験液を対照として吸光度を測定する。

また発色液を加えて約1分後から吸光度の測定を開始し経時変化を観察した。

2. 結果と考察

(1) 吸光度測定波長

本法における最大吸収波長は760nm付近にあるが、今回はある型式の自動測定機に関する検討を実施する意味を含めて、640nmをもって以下の検討をすすめることとする。

(2) 吸光度の経時変化

640nmにおける吸光度の経時変化を検討した結果を図-1に示す。

図からわかるように、低濃度の場合（たとえば $10\mu\text{l H}_2\text{S}/14\text{ml}$ ）では2時間後で安定するが、高濃度の場合（たとえば $37\mu\text{l H}_2\text{S}/14\text{ml}$ ）では4時間後においても吸光度は増加しつづける。

(3) 検量線について

前項において吸光度は経時的に増大することがわかったが、ここでは一定の経時時間ごとにおける検量線の直線性を検討した結果について述べる。

その結果は図-2に示すように、いずれの経時時間においても検量線にはよい直線性が認められた。

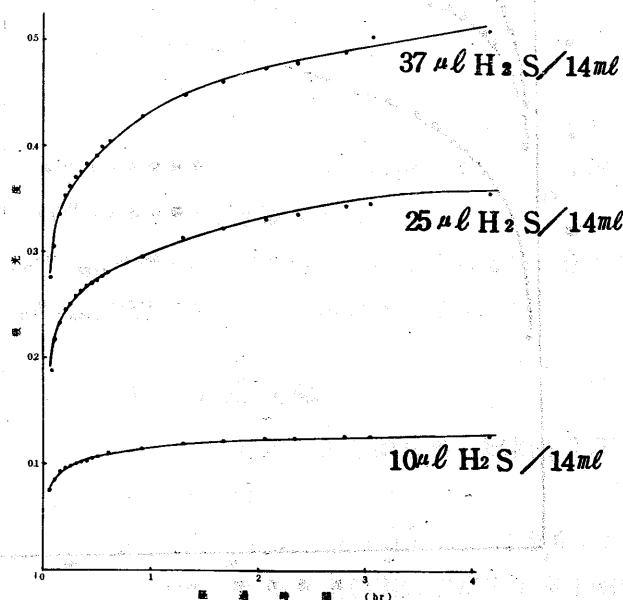


図-1 モリブデンブルー法における吸光度の経時変化

(4) 亜硫酸ガスの妨害の検討

亜硫酸ガスの妨害を検討するために吸収液に段階的に亜硫酸ガス標準液を添加して一定時間後における吸光度を測定した結果を図-3に示す。なお硫化水素添加量は 14ml 吸収液あたり、 $12.5\mu\text{l}$ （標準状態）である。

図-1の場合と同様に時間とともに吸光度は増大し、また亜硫酸ガスの存在は硫化水素との存在比に関係なく正の誤差を生じさせることがわかる。

たとえば、 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S} = 0.48$ の時、2分後において亜硫酸ガスを含まない場合の吸光度の約1.9倍となり、また $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S} = 1.60$ の時、2分後において約2.1倍となる。

このことは亜硫酸ガスを含む環境大気を測定する場合に補正の必要なことを意味する。

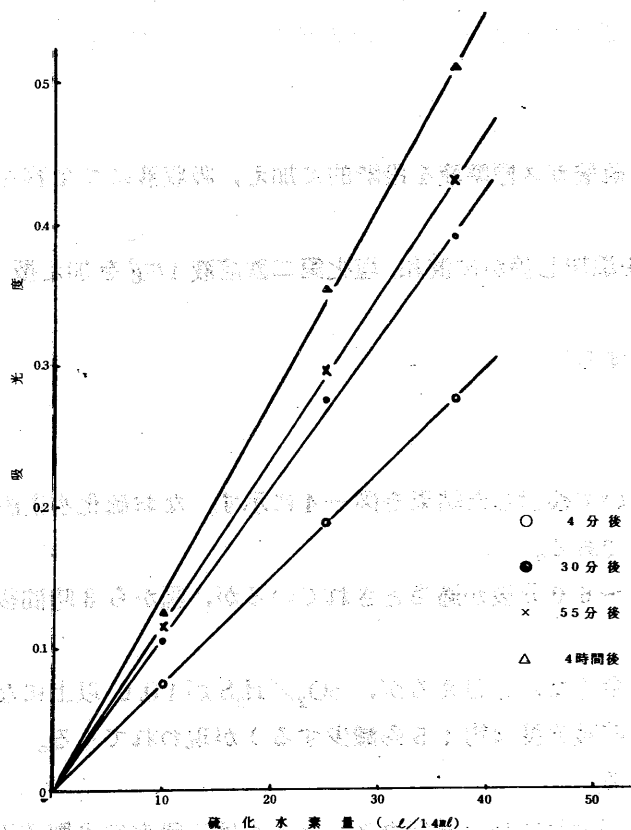


図-2 各経時時間における検量線

るが、その方法に関しては、亜硫酸ガスの吸収液に対する捕集率を含めて現在検討中である。

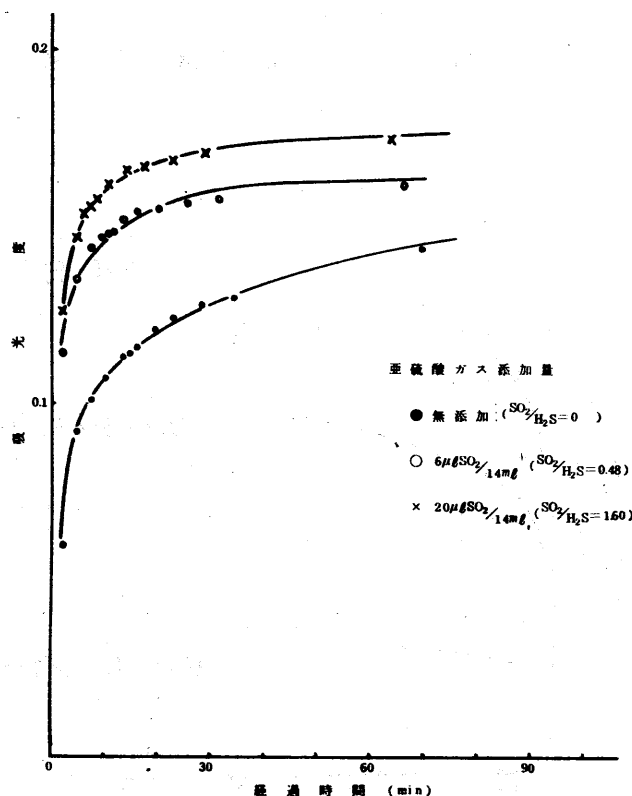


図-3 亜硫酸ガスのもリブデンブルー法に対する影響

硫化水素標準液，亜硫酸ガス標準液：もリブデンブルー法の場合と同様に調製する。

(2) 装置

分光光度計：日立101型

(3) 実験操作

吸収液に硫化水素標準液を一定量加え，さらに亜硫酸ガス標準液を段階的に加え，吸収液にて全容を20mℓとする。

その後，パラアミノジメチルアニリン溶液2mℓを添加し静かに混和，塩化第二鉄溶液1mℓを加え攪拌する。

一定時間放置後，670nmにおける吸光度を測定する。

2. 結果と考察

メチレンブルー法に対する亜硫酸ガスの影響について検討した結果を図-4に示す。なお硫化水素添加量は20mℓ吸収液あたり10.06mℓ（標準状態）である。

一般にメチレンブルー法の吸光度の測定は30分～60分後が適当とされているが，図から3時間後でも吸光度にはほとんど変化がないことがわかる。

また $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ が5.0までは亜硫酸ガスの影響は全くないと言えるが， $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ が10.0以上になると著しい負の妨害（たとえば $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ が15の時吸光度は約15%減少する）が現われてくる。

$\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ が5.0に達すると呈色は大部分消失する。

このことは硫化水素濃度に比して亜硫酸ガス濃度が非常に高い試料ガス，たとえば二硫化炭素製造工程により発生するガスを処理するクラウド炉排ガス⁽⁵⁾などにおけるメチレンブルー法による硫化水素濃度の測定の困難さを示していると考えられる。

Ⅲ. メチレンブルー法に関する検討

メチレンブルー法に対する亜硫酸ガスの影響について笠原ら⁽⁴⁾によって若干の検討が加えられている。

ここでは吸収液中に溶けこんだ亜硫酸ガスの影響について亜硫酸水素ナトリウムを用いて検討した結果について述べる。

1. 実験方法

(1) 試薬

吸収液：もリブデンブルー法の組成にグリセリン30mℓを添加攪拌する。

パラアミノジメチルアニリン溶液：パラアミノジメチルアニリン2塩酸塩0.1gを（1+3）硫酸100mℓに溶かす。

塩化第二鉄溶液：塩化第二鉄1gを（1+99）硫酸100mℓに溶かす。

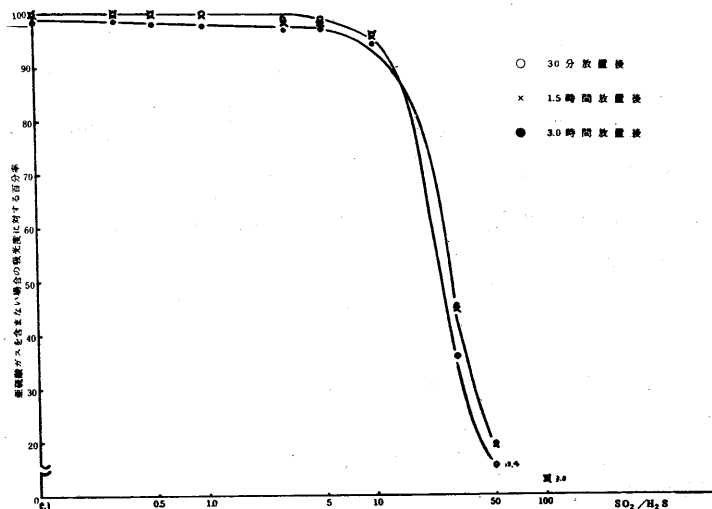


図-4 亜硫酸ガスのメチレンブルー法に対する影響

IV. 結 語

(1) モリブデンブルー法はその吸光度の経時変化が大きいが、一定時間後の吸光度に関しては検量線に直線性がある。

(2) モリブデンブルー法に対して亜硫酸ガスは正の妨害を及ぼす。

(3) メチレンブルー法に対して亜硫酸ガスは、その存在量が硫化水素量の5倍までは全く影響を及ぼさない。

しかし亜硫酸ガスが10倍量以上存在すると著しい負の妨害を及ぼす。

V. 引用文献

(1) 環境庁告示第9号(昭和47年5月30日)

(2) JIS K-0108(1967)

(3) 大気汚染物質測定指針(案)昭和

51年3月 環境庁大気保全局編

(4) 笠原三千世他, 日本分析化学会年会(1976)

(5) 昭和51年度有害物質追加設定調査報告書(昭和52年3月)