報 文

鉛担持キレート樹脂カラムを用いる環境水中の溶存硫化物の現場簡易定量法

奥村 稔^{®*}, 清家 泰^{*}, 藤永 薫^{*}, 矢野 尚明^{*}

A simple field determination of dissolved sulfide in environmental water samples using a lead-loaded chelating resin column

Minoru OKUMURA, Yasushi SEIKE, Kaoru FUJINAGA, Naoaki YANO^{*}

^{*}Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, 1060, Nishikawatsu-cho, Matsue-shi, Shimane 690

(Received 2 December 1996, Accepted 24 January 1997)

A lead-loaded chelating resin (PbR) column is proposed for a simple field determination of dissolved sulfide (total of H_2S , HS^- , S^{2-}) in environmental water samples. The PbR was prepared as follows. A chelating resin (100~200 mesh, Bio Rad Chelex 100 chelating ion-exchange resin, 50 g) was mixed with 500 ml of a 0.001 M lead nitrate solution for 2 hours, filtered off, and mixed with 500 ml of artificial seawater for 10 min. A 0.7 ml (0.15 g) portion of the thus-prepared PbR was put into a glass column of 4.0 mm ϕ ×80 mm (length of PbR layer, 55 mm). Ten milliliters of a water sample were taken into a graduated syringe and 0.5 ml of a buffer solution (pH 6.8) added. For the determination, after the solution in the syringe was passed through the PbR column at a flow rate of 4 ml min⁻¹ the length of a black-colored layer appearing in the column was measured. The length of the colored layer was proportional to the concentration of dissolved sulfide in the water. Up to 200 μg sulfide-S can be determined with a relative standard deviation of 4.0% ($n=10$). The PbR column method is applicable to field determinations of dissolved sulfide in seawater and brackish water as well as fresh water.

Keywords : determination of dissolved sulfide; analysis in field; lead-loaded chelating resin; environmental water.

1 緒 言

著者らは、閉鎖性汽水域の水質及びその影響因子について調査研究してきた。特に、環境水中で生物活動と密接に関連したリン酸イオン¹⁾、アンモニア²⁾などの栄養塩類や、水域の酸化還元雰囲気の影響を直接に受けやすい鉄(II)³⁾、溶存酸素⁴⁾については、試料水の採取時や

その保存中に濃度変化が起こりやすいために、試料水採取後直ちに現場で迅速、簡便に行える定量法を開発して、環境水に適用してきた。今回、鉛担持キレート樹脂(PbR)をガラスカラムに充てんし、これに溶存硫化物(溶存化学種 H_2S , HS^- , S^{2-} のすべてを含むものとする)を含有する水を通したときにできる硫化鉛の黒色着色層の長さから、水中の溶存硫化物濃度を求める迅速・簡便な現場定量法を確立した。

環境水中の溶存硫化物は水質汚濁と密接に関係する。

^{*} 島根大学総合理工学部: 690 島根県松江市西川津町 1060

特に、夏季、水が停滞して汚濁が更に進むような閉鎖性水域、湖沼や海洋沿岸域の低層水では、溶存酸素が欠乏して還元的雰囲気になるとともに微生物の活動により硫化水素が発生する。硫化水素は水域の汚濁状況、酸化還元雰囲気の程度を示す重要な指標と考えられ⁵⁾、採水現場で迅速にその濃度が測定できると水質の現状が推測できることから採水地点・深度の選定に有用である。

水中の溶存硫化物は吸光光度法や滴定法によって定量できるが、環境水中の微量量に対してはメチレンブルー法による吸光光度定量法がよく知られている^{6)~8)}。試料水中の溶存硫化物は、気体として散逸したり、空気酸化されるので採水後直ちに定量しなければならない。このため現場で濃度を測定するためには、分光光度計を採水地点まで運搬する必要がある。現場用の簡易分析法としては、発色強度から濃度を求める酢酸鉛試験紙法⁹⁾や着色層の長さから濃度を求める酢酸鉛検知管法¹⁰⁾がある。しかしいずれの方法も水中から追い出した硫化水素ガスを測定するために、特殊な装置や煩雑な操作を必要とした。本研究で確立した現場定量法では、空気との接触を防ぐために注射器に試料水を採取し、緩衝溶液でpHを調節後カラムに通水した。注射器とPbRカラムを用いて行う一連の定量操作は迅速簡易であり、又現場に特殊な装置を携帯する必要がないので実用上非常に好都合である。水中の溶存硫化物を定量する条件を検討し、確立した定量法を環境水の分析に適用した。

2 実 験

2・1 試薬及び装置

2・1・1 試薬 溶存硫化物標準溶液 ($1 \text{ mg ml}^{-1} \text{ S}^{2-}$): 硫化ナトリウム九水和物 7.6 g を、あらかじめ窒素を通して溶存酸素を除去した水に溶かして 1000 ml とした。使用時による素滴定で標定した後、適宜溶存酸素除去水で希釈して用いた。リン酸系緩衝液 (pH 6.8): 0.2 M リン酸二水素カリウム 100 ml と 0.1 M リン酸水素二ナトリウム 100 ml とを混合して調製した。人工海水: Lyman らの方法¹¹⁾により調製した。塩化ナトリウム 23.487 g, 塩化マグネシウム 4.981 g, 硫酸ナトリウム 3.917 g, 塩化カルシウム 1.102 g, 塩化カリウム 0.664 g, 炭酸水素ナトリウム 0.192 g, 臭化カリウム 0.096 g, ホウ酸 0.026 g, 塩化ストロンチウム 0.024 g, フッ化ナトリウム 0.003 g を水 1 kg に溶かした。試薬類は、すべて市販特級品を用いた。キレート樹脂: Chelex 100 chelating ion exchange resin, 100~200 メッシュ (Bio Rad 製) を用いた。

2・1・2 装置 pH メーター: 堀場製作所 F-23 型

pH メーター, 分光光度計: 島津製作所 UV-160 型分光光度計

2・2 鉛担持キレート樹脂の調製とカラムの作製

乾燥したキレート樹脂 50 g を 0.01 mM 硝酸鉛水溶液 500 ml に懸濁して 2 時間かき混ぜた。汚別後、更に人工海水 500 ml に懸濁して 10 分間かき混ぜた。できた PbR は水で洗浄した後、水中に保存した。この PbR 0.7 ml (乾燥重量 0.15 g) をガラス製カラムに詰め (カラム内径 4.0 mm, カラム長 80 mm, 層高 55 mm), 両端を粉末汚紙で固定した。

2・3 標準定量操作

試料液 10 ml をガラス製 10 ml 注射器 (溶液を混合するために、あらかじめ内側に 4 mm 径ガラスビーズを入れておく) に採り、注射器先端にゴムキャップをはめた。リン酸系緩衝液 0.5 ml を針付き 3 ml 注射器に採り、10 ml 注射器の試料液にゴムキャップを介して注入した。10 ml 注射器を振り、溶液を混ぜ合わせた。この注射器のゴムキャップを取り除き、注射器先端をビニールチューブで PbR カラムの上部に接続した後、試料液を 2.5 分でカラムに通した (通水速度 4 ml min^{-1})。樹脂の黒色に着色した部分 (着色層) の長さを測定し、あらかじめ作成した検量線から溶存硫化物濃度 (sulfide-S 濃度として示す) を求めた。

3 結果と考察

3・1 鉛担持キレート樹脂調製の検討

3・1・1 キレート樹脂の鉛担持 キレート樹脂 50 g を濃度の異なる 3 種類の硝酸鉛水溶液 (0.1, 0.01, 0.001 M) 500 ml にそれぞれ懸濁し、2・2 の方法に従って PbR を調製した。鉛はいずれの濃度においても樹脂に定量的に担持された。鉛担持量は、水溶液の鉛濃度の高い順に樹脂 1.0 g 当たり 1.0, 0.1, 0.01 であった。これらの PbR を用いて、2・3 の標準定量操作に従って溶存硫化物濃度と着色層との関係を調べた結果を Fig. 1 に示す。鉛担持量 0.01 mmol g^{-1} の樹脂は良い直線性を示した。しかし、これより鉛担持量の多い樹脂では着色層が短くなり、又直線性も悪くなった。以後、鉛担持量 0.01 mmol g^{-1} の PbR を用いることにした。

3・1・2 人工海水による処理 2・2 の PbR の調製で人工海水処理をしていない PbR を充てんしたカラムでは、海水 (塩分 35‰) のように塩類を含む水溶液を通すと樹脂の層高が短くなった。人工海水に一度懸濁して調製した PbR カラムでは、塩分 0~35‰ の水溶液を

Fig. 1 Relation between dissolved sulfide concentration and the length of colored layer appearing in PbR column

a: 1.0 mmol Pb/g-resin; b: 0.10 mmol Pb/g-resin; c: 0.010 mmol Pb/g-resin

通しても層高の長さは一定であった。又、この処理で PbR がきれいな白色になった。この結果、黒色の着色層と未着色層の境界が鮮明になり、より判別しやすくなった。この人工海水処理による PbR の白色化の要因を明らかにするために、人工海水の各成分を含むそれぞれの水溶液を人工海水未処理の PbR カラムに通水することにより検討した。PbR の白色化は塩化物イオンを通したときに起こり、樹脂表面での塩化鉛の形成に起因するものと考えられる。

3・1・3 カラムの内径と充てん量 PbR を内径 2.0, 4.0, 6.5 mm のカラムに充てんし、通水性、現場での使いやすさなどを比較した。2.0 mm 径カラムでは通水に時間がかかり、又注射器から試料水を押し出すのに相当の力を要した。6.5 mm 径カラムでは着色層が短くなり、着色層の先端が乱れるために誤差が大きくなった。試料水の通水速度、着色層の長さ、着色層先端の鮮明さから、4.0 mm 径カラムが最適であった。PbR の充てん量は、溶存硫化物濃度 $20 \mu\text{g ml}^{-1}$ の試料水 10 ml に対して、0.7 ml で十分であった。

3・1・4 鉛担持樹脂カラムの安定性 PbR カラムの樹脂が乾燥しないようにカラムの両端を栓で閉じ、室温で保存した。この状態で、カラムは少なくとも 2 週間は安定であった。

Fig. 2 Effect of pH

Sample volume: 10 ml; Dissolved sulfide concentration (sulfide-S): 10 mg l^{-1}

Fig. 3 Effect of flow rate

Sample volume: 10 ml; Dissolved sulfide concentration (sulfide-S): 10 mg l^{-1}

3・2 溶存硫化物の定量に及ぼす諸条件の検討

3・2・1 pH の影響 0.2 M リン酸二水素カリウム溶液と 0.1 M リン酸水素二ナトリウム溶液の混合比を変えた緩衝液を試料液に添加して、pH 6.1~10.2 の範囲で pH の影響を調べた。Fig. 2 に示すように、着色層は pH 6.1~7.5 の範囲で同じ長さになった。試料液を緩衝液で pH 6.8 に調節後、カラムに通すことにした。

3・2・2 通水速度 試料液の通水速度の影響を調べ

Fig. 4 Effect of temperature

Sample volume: 10 ml; Dissolved sulfide concentration (sulfide-S): 10 mg l^{-1}

Fig. 5 Calibration curve

Flow rate: 4 ml min^{-1}

た結果を Fig. 3 に示す。通水速度が大きくなると着色層は長くなり、 3.3 ml min^{-1} 以上ではほぼ一定となった。 5.0 ml min^{-1} 以上になると注射器から試料液を押し出すのに相当の圧力を必要とする。このため、現場での操作の容易さから通水速度を 4 ml min^{-1} とした。

3・2・3 温度の影響 試料液の温度 $5\sim 35^\circ\text{C}$ の範囲で、温度の影響を調べた。水温と着色層の長さの関係を Fig. 4 に示す。着色層の長さは $10\sim 30^\circ\text{C}$ ではほぼ一定であった。しかし 10°C 以下で着色層は短くなり、又 30°C 以上でも短くなる傾向が見られた。環境水（河川・湖沼水、汽水、海水）における硫化水素の発生は、一般に硫酸還元細菌の活動による硫酸イオンの還元起因する。水温が 20°C 程度になると細菌の活動が活発になり、硫化水素発生量は増大する。従って、本法の測定最適温度 $10\sim 30^\circ\text{C}$ は環境水の現場測定に十分対応できる温度である。

3・3 検量線、精度

試料液量 10 ml を通水したときの溶存硫化物量と着色層の長さの関係を Fig. 5 に示す。試料液量を 2~20 ml の間で変化させて、この検量線が適用できる液量を調べた。その結果、この検量線は試料液量 5~20 ml の範囲で用いることができた。液量が 5 ml より少ないときには、着色層は短くなる傾向が見られた。試料液量 10 ml（溶存硫化物量 0.1 mg S ）に対して 10 回の繰り返し実験を行ったところ、相対標準偏差は 4.0% であっ

た。

3・4 共存塩類の影響

本法を海水あるいは汽水にも適用できるように、人工海水とその希釈溶液を用いて塩分の影響を調べた。本法は海水相当の塩分（35‰）でも妨害を受けず、淡水から海水までの種々の塩分を持つ環境試料水に適用可能であることが分かった。このように塩分による妨害がないのは、2・2 の PbR の調製過程で人工海水処理を行ったことにより塩分の影響が抑制された結果と考えられる。一般に硫化水素が発生する還元的雰囲気の水域では富栄養化が進み、栄養塩類のアンモニアやリン酸イオンが溶存する。このため本法へのアンモニア及びリン酸イオンの影響についても検討した。アンモニア態窒素は $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ でも、又リン酸態リンは $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ でも妨害しなかった。

3・5 汽水試料の分析

1996 年 7 月、島根県中海の汽水に本研究で確立した簡易現場定量法とメチレンブルー吸光度法⁶⁾を適用し、簡便性、定量値について比較検討した。本法による定量は、採水後直ちに採水現場の小型船の上で行った。メチレンブルー法による定量では、現場で試料水を発色した後その発色液を直ちに研究室に持ち帰り、吸光度（670 nm）を測定した。採水した水域はしゅんせつのために掘られて周囲より深く、水深約 16 m の窪地になっている（周囲の平坦な湖底は水深約 6 m）。このため、

Table 1 Comparison of the proposed method and a conventional spectrophotometric method for analysis of brackish^{a)}

Water depth/ m	Salinity ^{b)} , ‰	Dissolved ^{b)} oxygen/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	Sulfide-S found/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	
			this method	Conventional method ^{c)}
5	28.1	<0.1	<0.5	<0.02
11	31.4	<0.1	1.0	0.8
13	31.3	<0.1	8.0	7.6
14	31.3	<0.1	9.0	8.3
15	31.3	<0.1	10.5	10.1

a) The water samples were taken from Lake Nakaumi. b) Salinity and dissolved oxygen concentration were measured with a Water Quality Logger Model 3800 (Yellow Spring Instrument). c) Spectrophotometric determination of sulfide by Methylene Blue method⁶⁾.

この水域では毎年初夏から晩秋にかけて底水層が還元的雰囲気になる。種々の水深から採取した湖水の分析結果を Table 1 に示す。本法の定量結果はメチレンブルー法による結果とよく一致している。本法は、迅速、簡便に行える現場分析法として有効であると考えられる。

文 献

- 1) H. Hashitani, M. Okumura: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **328**, 251 (1987).
- 2) 橋谷 博, 奥村 稔, 福田敬志: 第 50 回分析化学討論会講演要旨集, p. 315 (1989).
- 3) M. Okumura, Y. Seike, K. Fujinaga, K. Hirao: *Anal. Sci.*, **13**, 231 (1997).
- 4) 奥村 稔, 橋谷 博: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 1059 (1994).
- 5) W. Stumm, J. J. Morgan: "*Aquatic Chemistry*", (1981), (Wiley-Interscience, New York).
- 6) J. D. Cline: *Limnol. Oceanogr.*, **14**, 454 (1969).
- 7) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1993).
- 8) A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg (Ed.): "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*", 19th Edition (1995), (American Public Health Association, Washington, D. C.).
- 9) 高井 雄, 嶋田和夫: 用水と排水, **13**, 71 (1971).
- 10) 小林義隆, 生田道子, 北川徹三: 工業用水, **88**, 63 (1966).
- 11) J. P. Riley, G. Skirrows: "*Chemical Oceanography I*", p. 648 (1965), (Academic Press, New York).

要 旨

環境水中の溶存硫化物濃度 (H_2S , HS^- , S^{2-} の含量とする) を測定するために、鉛担持キレート樹脂 (PbR) を充てんカラムの着色層の長さから濃度を求める方法を検討し、それに基づいた迅速、簡便な現場定量法を開発した。PbR は、キレート樹脂を硝酸鉛水溶液に浸し、汙別後更に人工海水に浸して調製した。この海水処理により、塩類溶液と接触したときの PbR の容量の減少が抑制され、又 PbR が白色になるので測定時の着色層 (黒色) と未着色層の境界が鮮明になった。PbR 0.7 ml をガラス製カラム (内径 4.0 mm, カラム長 80 mm, 層高 55 mm) に充てんし、定量用カラムとした。試料の採取及び定量用カラムへの注入は、空気による影響を防ぐためにガラス製注射器を用いた。試料水 10 ml にリン酸系緩衝液 0.5 ml を加えて pH 6.8 に調節した後、定量用カラムに通した。着色層の長さで溶存硫化物濃度との間には良い直線関係が見られた。本法は海水の塩分の影響を受けず、又汽水に応用したところ良好な結果が得られた。