

グリオキサールによる大気中の硫化水素の固定法

椎 名 康 夫*

(1986 年 10 月 20 日受理)

硫化水素の長期間安定な固定法について検討した。従来法では硫化物イオンは固定後数時間以内に分析しなければならない。そこで硫化水素の安定な固定法の確立が期待される。カルボニル化合物と硫化水素は比較的安定な付加物を形成し、硫化物イオンの酸化防止にホルムアルデヒドの使用が試みられたが、その効果は満足できるものではなかった。著者は硫化物イオンとホルムアルデヒド、グリオキサール及びグリオキシル酸の各付加物について、緩衝溶液中で pH、温度などの条件を変えて安定性を検討したところ、グリオキサールが最も優れていた。又、グリオキサール吸収液を用いて標準硫化水素を通気後、定量した硫化物イオン量から硫化水素の濃度を計算した結果は標準ガス濃度とほぼ一致し、本試薬は捕集能力もかなり優れていることが分かった。

1 緒 言

都市部における下水施設あるいは中、小工場から排出される低～中濃度の硫化水素による悪臭問題の実態を把握し、対策を講じるため、豊島区では分子拡散を利用した長期暴露簡易測定装置¹⁾による硫化水素の分析法を検討しているが、その過程で必要となる硫化水素の固定について有効な方法を考案したので報告する。

硫化水素は溶液として固定後、空気酸化、光、熱に対して極めて不安定であるので、ng/ml レベルの定量法^{2)~4)}も考案されている一方、従来のようにアルカリ、亜鉛アンミン塩あるいはカドミウム塩による固定法を用いても、採取及び保存時間を含めて数時間以内に分析しなければ、正確な値が得られない。又、分析の際、窒素置換水を使用しなければならないことも分析操作を煩雑にしている。

Campaigne⁵⁾は有機硫黄化合物の総説の中で、クロラール、ホルムアルデヒド及びキノン類が硫化水素と反応して安定な付加物を形成すると報告している。実際、Wroński⁶⁾はホルムアルデヒドと硫化物イオン及びメルカプタン(RSH)が反応して RSCH_2OH あるいは $\text{HOCH}_2\text{SCH}_2\text{OH}$ を形成すると述べ、硫化物の酸化防止剤としてホルムアルデヒドを提案した。しかしGrünert⁷⁾は硫化物イオンの微量分析において、この酸化防止法を試みたが、満足な効果を得ていない。著者はこの硫化物イオン-ホルムアルデヒド付加物の放置テストを行

ったところ、強酸性溶液中ばかりでなく、簡易測定器の取り扱いに適した弱酸性溶液においても、同付加物が安定であることが分かった。更に、ホルムアルデヒドは沸点が低いため蒸発損失があり、簡易測定器の長期暴露には適さないと考えられるため、不揮発水溶性アルデヒドであるグリオキサール及びグリオキシル酸についても検討した結果、グリオキサールの硫化水素固定能が非常に優れていることを確認した。

2 実 験

2.1 試 薬

ホルムアルデヒド：37% ホルマリン（試薬特級、和光純薬工業製）、ヨウ素滴定法により有効ホルムアルデヒドは37.1%であった。

グリオキサール：40% グリオキサール水溶液（化学用、和光純薬工業製）、カニッツァロ反応を利用した中和滴定法により有効成分は39.5%；比重1.24（25℃）であった。

グリオキシル酸：グリオキシル酸一水和物（試薬1級、和光純薬工業製）。

硫化ナトリウム標準溶液：硫化ナトリウム($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 8gを窒素置換水に溶解し100 mlとし、ヨウ素滴定法により標定した。

緩衝液：溶液のpHは0.1 M 酒石酸-0.1 M 酒石酸ナトリウム系(3.0)、0.2 M フタル酸水素ナトリウム-0.2 M 水酸化ナトリウム系(4.0, 5.0, 6.0)及び0.2 M マレイン酸-0.2 M 水酸化ナトリウム系(7.0)でそれぞれ調製した。各緩衝液のpHはpHメーターで測定しながら調節した。

吸収液：40% グリオキサール水溶液 37.5 ml に pH 4.0 緩衝液を加えて 500 ml の定容とした。

* 東京都豊島区役所公害対策課：170 東京都豊島区東池袋 1-18-1

標準硫化水素：106 ppm，窒素バランス（高千穂化学工業製）。

アミノ試薬：*N,N'*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン二塩酸塩 0.8 g を 6 M 硫酸に溶解し 500 ml とした。

塩化鉄(III) 溶液：塩化鉄(III) 六水和物 10 g を水に溶解し，25 ml の 1 M 硫酸を加え，水で 500 ml 溶液とした。

リン酸水素二アンモニウム溶液：リン酸水素二アンモニウム 150 g を水に溶かして 500 ml とした。

2.2 装 置

分光光度計：紫外可視分光光度計 UV-160（島津製作所）

恒温水槽：クールニクス CTE-310（小松エレクトロニクス）

pH 計：デジタル pH メーター HM-20B（東亜電波工業）

2.3 実験方法

2.3.1 硫化物イオンの定量法 硫化物イオンの測定は後に記す理由から，メチレンブルー法に変更を加えて行った。試料 1 ml を共栓付き試験管に取り，溶液の pH が約 12~13 になるようにあらかじめ調整した濃度（試料として吸収液を用いる場合は 0.05 M）の水酸化ナトリウム溶液 17 ml を加え，2 分間放置して硫化物イオンを遊離させる。この溶液 3 ml をホールピペットで採取し，前もって 10 °C に冷却したアミノ液 0.5 ml の入っている共栓付き試験管に，ピペットの先端を液の中に入れ急激に添加する。直ちに塩化鉄(III) 溶液 0.5 ml を加え 30 秒間振り混ぜ，30 秒間放置後，リン酸水素二アンモニウム溶液 0.5 ml を添加して試験管を数回上下してかき混ぜる。15 分間放置した後 665 nm の波長で吸光度を測定し，検量線より硫化物イオン量を求める。

2.3.2 放置実験 硫化物イオンと 3 種類のアルデヒドとの付加物についての放置実験は次の方法で行った。既知濃度の硫化物イオンとホルムアルデヒド，グリオキサールあるいはグリオキシル酸を，pH，温度あるいはアルデヒドの濃度を変えて水溶液中で反応させ，暗水槽中に一定期間放置して，その間試料中の硫化物イオン量を 2.3.1 に従って定量した。放置時の試料は共栓付き試験管に取り，遮光のため不透明の塩化ビニル板製のケースで水槽を覆った。

2.3.3 通気実験 既知濃度の硫化物イオンを pH 4.0 緩衝液中でグリオキサールと反応させて付加物を調製し，その溶液を 2.3.2 で述べた暗水槽中に設置したスクラバーに入れて，清浄空気を送り込み，空気酸化に対する付加物の安定性を検討した。清浄空気は実験室内空気を直径 6 cm，長さ 40 cm の活性炭カラムで処理する

ことによって調製した。

2.3.4 捕集実験 (1) 硫酸酸性ホルムアルデヒド吸収液を使用して，清浄空気希釈した標準硫化水素による捕集実験を行った。(2) 緩衝グリオキサール吸収液を用い，標準硫化水素ガスボンベ，スクラバー，シリカゲルカラム及び積算流量計を直列に配し，標準硫化水素を通気して，捕集した硫化物イオンの量と通気体積からガス濃度を計算して標準濃度と比較した。

3 結果と考察

3.1 硫化物イオンの定量

2.3.1 に従って検量線を作成したところ，吸光度 0.65 以下で直線性を保ち，試料中の硫化物イオンの測定限界は約 0.5 µg/ml となり，これは通常のメチレンブルー法の感度の 10 分の 1 弱であった。しかし本法は簡易分析法のために試薬の濃度及び液量を適合させたものであり，液量を自由に選べる場合には，約 10 倍感度を上げることができた。なお，試料中の硫化物イオン濃度が 4~16 µg/ml の範囲では，相対標準偏差は 3% 以内であった。

硫化水素の固定法を検討する際問題となるのは，その効果の判定法（硫化物イオンの分析法）である。ここでは感度が比較的良好で，妨害の少ないメチレンブルー法を選択した。ところが硫化物イオン-アルデヒド付加物に直接同法を適用しても発色反応が起こらなかった。これはメチレンブルー法の反応系内の pH（約 1）においては，硫化物イオン-アルデヒド付加物が安定なため，遊離の硫化物イオンが存在せず発色物質が生成しないためと思われた。Wroński の報告⁶⁾によるとアルカリ性の溶液中で付加物から硫化物イオンが遊離することが分かり，アルカリ添加後にメチレンブルー法を実施したが，測定値は著しくばらついた（相対標準偏差：10~40%）。これはアルカリ添加により遊離した硫化物イオンが発色反応の過程で，メチレンブルーの生成とアルデヒドとの再結合を競合的にを行い，アルカリ溶液とアミノ試薬の混合速度により，両反応の起こる割合が異なるためと考えられた。そこで関与する物質の濃度を短時間のうちに一定にするために，硫化物イオンを含んだアルカリ溶液を急激にこの試薬に添加すると，結果のばらつきが若干減少した。しかしアルカリ溶液中の硫化物イオンを急に強酸性のアミノ試薬中に添加するため，硫化水素が逃散し，結果のばらつきが残った。しかし Gustafsson⁸⁾ に従って低温で試料と試薬を混合し振り混ぜると硫化水素が再溶解し吸光度値は安定するようになった。又，発色反応中のアルデヒドのレベルが上がると発色が阻害され

ることも判明し、アルデヒドの濃度も一定にして測定する必要があることが分かった。これらの障害を取り除くと分析法のばらつきは非常に小さくなった。本法は遊離の硫化物イオンを数分以内に反応させてしまうので、水溶液中での同イオンの酸化がほとんど起こらず、使用する水の脱酸素処理は不必要であった。

大気中の硫化水素レベルは通常 0.1~10 ppb 程度と考えられる⁷⁾⁸⁾。そこで吸収液を用いて 100 ml/min で 24 時間採気する場合、1~100 ng/ml の濃度の硫化物イオンが得られるが、これは本法の測定限界以下である。そこで Axelrod ら³⁾、田中ら⁴⁾ の 4,5-ビス(アセトキシメルクリオ)フルオレセイン、あるいは合田ら⁹⁾ の 2,7-ジブromo-4-ヒドロキシメルクリオフルオレセインを用いた蛍光光度法を採用すれば、大気レベルの硫化水素濃度の測定は可能と思われる。

3.2 放置実験

3.2.1 硫化物イオン-ホルムアルデヒド付加化合物の安定性 これまでの報告では硫化水素とカルボニル化合物の反応は塩酸あるいは硫酸存在下で行われているものが多い⁵⁾¹⁰⁾。そこで 10% ホルムアルデヒド溶液 (塩酸濃度: 0.005, 0.01, 0.06 及び 1.0 M), 5% ホルムアルデヒド溶液 (塩酸濃度: 0.06 M) 及び 10% ホルムアルデヒド溶液 (pH 3.0 緩衝液) を調製し、各溶液に 14.3 ppm の硫化物イオンを添加して、その 20 ml を共栓付き試験管に取り、これらの試験管を 25 °C の水槽に入れ、2.3.2 に従って 9 日間放置した。試料調製 1 時間以内、放置終了後、各試料から 1 ml の検液を採取して、2.3.1 に従って硫化物イオン濃度を測定し残留硫化物イオンの比率を求めた (Table 1)。ホルムアルデヒドは 9 日間、25 °C、遮光条件下でほぼ 90% 以上の硫化物イオンを固定することが分かった。固定能の最も優れたものは緩衝ホルムアルデヒド溶液 (pH 3.0) であった。又、ホルムアルデヒド濃度を 10% から 5% に下げると安定性が低下することも分かった。

Table 1 Stability of S²⁻-HCHO adduct in the acidic solution: storage for 9 days at 25 °C

HCHO, %	HCl/M	S ²⁻ -%, remained
10	0.005	86.6
10	0.01	93.3
10	0.06	96.2
10	1.0	91.0
5	0.06	81.7
10	pH 3.0 buffer	97.3

S²⁻ concentration: 14.3 ppm

3.2.2 硫化物イオン-グリオキサル及び硫化物イオン-グリオキシル酸付加物の安定性 硫化水素の固定剤として高沸点水溶性アルデヒドであるグリオキサルとグリオキシル酸を選んだ。これらのアルデヒドは水溶液中で安定で高沸点の gem-diol を形成するため、通気時あるいは溶液薄膜状態での大気暴露時に蒸発消失することはほとんどないと考えられる。

pH 3.0, 5.0, 7.0 の緩衝液にグリオキサールを 1.2, 3.7% あるいはグリオキシル酸を 3.0, 6.0% 溶解し、この溶液に硫化物イオン標準溶液を添加して硫化物イオン濃度 20 ppm の試料を調製して、この 20 ml を共栓付き試験管に取った。又、0.05 M 水酸化ナトリウムに同量の硫化物イオンを添加して対照とした。これらの試料を 1 日 1 回 30 秒間振り混ぜ、10 日間 25 °C で 2.3.2 の方法で放置した。この間、試料調製 1 時間以内、1, 2, 4, 6, 8 及び 10 日に 1 度、各試料を 1 ml 採取して 2.3.1 に従って吸光度を測定した。pH 7.0 緩衝グリオキシル酸溶液の吸光度は試料調製 1 時間以内に急激に低下したため、放置テストを行わなかった。なお、両アルデヒドの添加量は硫化物イオン添加後に硫化水素臭が感じられなくなることを目安として決定した。各 pH における両アルデヒド付加物の安定性を吸光度によって Fig. 1 に示した。グリオキサール付加物は pH 3.0, 5.0 において、グリオキシル酸は pH 5.0 において、いずれも対照に比較して吸光度の低下が少なかった。特にグリオ

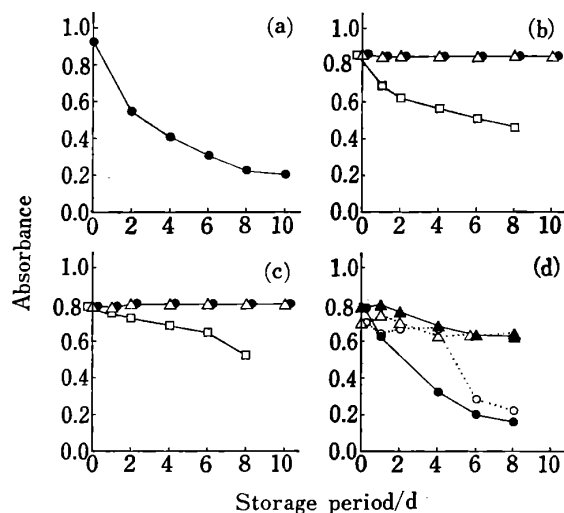


Fig. 1 Stability of S²⁻-glyoxal and S²⁻-glyoxylic acid

S²⁻ concentration: 20 ppm. (a) reference; (b) 1.2% glyoxal, ● pH 3, △ pH 5, □ pH 7; (c) 3.7% glyoxal, ● pH 3, △ pH 5, □ pH 7; (d) ▲ 3.0% glyoxylic acid, △ 6.0% glyoxylic acid, ●○ pH 3, ▲△ pH 5

キサール付加物は pH 3.0 及び 5.0 において 10 日間吸光度の値がほぼ一定であった。これに対してグリオキシル酸付加物はどの pH 範囲においても吸光度の低下を示した。pH 7.0 における両付加物の吸光度値は対照と同様に低下した。これはいずれの付加物の場合も pH 7.0 においてはかなりの量の硫化物イオンが遊離していることを示唆している。

3.2.3 40 °C における硫化物イオン-グリオキサル付加物の安定性 硫化水素は捕集時、熱に対しても不安定である。そこで夏期採取時を想定して、40 °C の水槽中で、pH 4.0, 5.0, 6.0 の3種の緩衝液にグリオキサールを 3.7% になるように溶解し、次いで硫化物イオンを添加して濃度を 12.3 ppm とした後、その 10 ml を共栓付き試験管に取り、2.3.2 の方法で 65 時間放置した。この間試料調製 1 時間以内、17, 41 及び 65 時間目に試料 1 ml を採取し、2.3.1 に従って硫化物イオンの定量を行い、残留硫化物イオン (%) を計算した。結果は Fig. 2 のとおりである。付加物の安定性は pH 6.0, 5.0, 4.0 の順でよくなり、pH 4.0 における付加物は Fig. 3 から推定すると、放置 24 時間：約 96%，48 時間：約 94%，65 時間：約 93% の残存率を示した。

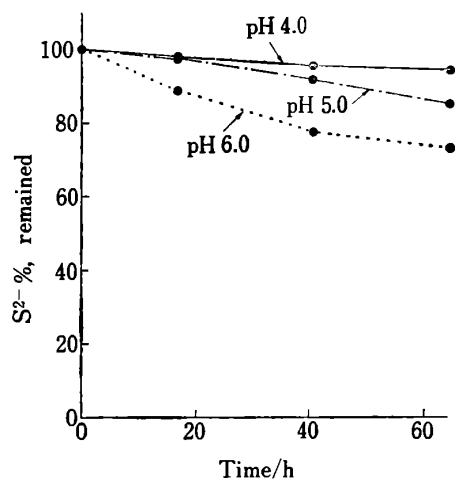


Fig. 2 Stability of S^{2-} in buffered glyoxal (3.7%) at 40 °C

3.2.4 硫化物イオンの固定に要するグリオキサール濃度の検討 pH 4.0 緩衝液にグリオキサールを 0.2, 0.6, 1.2, 2.5, 3.7, 6.2 及び 24.0% になるように溶解し、この溶液中に硫化ナトリウム標準溶液を硫化物イオン濃度として 818 ppm になるように添加した。これらの試料 10 ml の入った共栓付き試験管を 2.3.2 に従って 40 °C で 44 時間放置した。この間、試料調製 1 時間

以内、20 及び 44 時間ごとに一定量の試料を取採して pH 4.0 緩衝グリオキサール溶液で硫化物イオン濃度が 16 ppm 以下になるように希釈後、残留硫化物イオン (%) を測定し、硫化物イオンが安定に固定されるのに必要なグリオキサール濃度を求め、結果を Fig. 3 に示した。実験データから正確な濃度を決定することはできなかったが、硫化物イオン約 800 ppm に対しては 20% 程度のグリオキサールの pH 4.0 緩衝液で十分であると思われる。

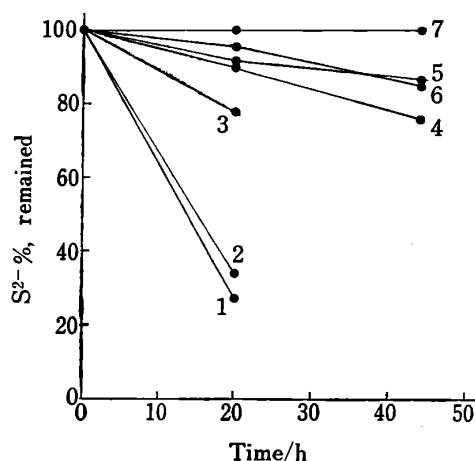


Fig. 3 Glyoxal concentration required for the fixation of 818 ppm S^{2-}

Glyoxal concentration (%) : 1=0.2, 2=0.6, 3=1.2, 4=2.5, 5=3.7, 6=6.2, 7=24.0

3.3 通気実験

13.7, 14.5, 17.0 ppm の硫化物イオンを含んだ pH 4.0 緩衝グリオキサール溶液 15 ml をスクラバーに取り、2.3.3 に従って 200 あるいは 300 ml/min の流量で清浄空気を 24 時間通気させた後、残留硫化物イオンを定量した。対照には 12.3 ppm の硫化物イオンを含んだ 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液 15 ml を使用した。暴露温度は 25, 30 及び 40 °C の3段階としたが、対照は 25 °C のみで実験した。各通気条件に対応する残留硫化物イオン (%) の結果を Table 2 に示した。水酸化ナトリウム溶液中の硫化物イオンがほぼ完全に消失してしまったのに対して、付加物の場合通気温度が 30 °C 以下であるなら、24 時間の通気によっても 94% 以上は残存することが分かった。

3.4 硫化水素の捕集

3.4.1 ホルムアルデヒド酸性水溶液による捕集 ホルムアルデヒドを 10% になるように 0.03 M 硫酸に加

Table 2 Aeration test of S^{2-} -glyoxal adduct and S^{2-} ion

	Flow rate/ml min ⁻¹	Temp./°C	S ²⁻ concentration, ppm		S ²⁻ -%, remained
			Before aeration	After aeration	
0.1 M NaOH	200	25	12.3	<0.1	<1
pH 4.0 buffered	200	25	13.7	13.0	94.9
glyoxal	300	30	14.5	13.6	93.8
	300	40	17.0	10.5	61.8

え、この 15 ml を 2 本のスクラバーに取り、直列に連結して、2・3・4(1) に従って、清浄空気で希釈した標準硫化水素 (約 160 ppb) を流量 : 300 ml/min, 通気温度 : 25 °C, 通気時間 : 24 時間、暗所の条件で通気した。通気後吸収液中の硫化物イオンを 2・3・1 に従って分析したところ、両吸収液の吸光度とも定量限界 (0.015) 以下であり、硫化水素が本吸収液にはほとんど溶解しないことが示唆された。

3・4・2 緩衝グリオキサル吸収液による捕集

3・4・1 で硫化水素の吸収が起らなかったのは、主として吸収液の pH が低すぎること及びホルムアルデヒドの蒸発損失が原因と考えられた。そこで pH 4.0 の緩衝液にグリオキサルを 3.7% になるように加えた吸収液を調製して、2・3・4 (2) に従い、2 本直列のスクラバーを用いて、標準硫化水素 (106 ppm) を通気して捕集実験を行った。通気条件と捕集濃度の関係を Table 3 に示した。水酸化ナトリウム溶液によって得られた測定値は 106.4 ppm で標準硫化水素濃度値に一致した。グリオキサル吸収液の場合、2 連のスクラバーの値は合計して 105.0 ppm であり、標準ガス濃度値より低かったが、Table 3 の† による補正を行うと標準濃度値には

Table 3 Recovery of standard hydrogen sulfide (106 ppm) by 0.1 M sodium hydroxide and buffered glyoxal scrubbers

Flow rate/ml min ⁻¹	Flow volume/ l	Temp./ °C	H ₂ S, ppm		
			1st scrubber	2nd scrubber	Total
Absorber : 0.1 M NaOH					
53	2.10	25	105.6	0.8	106.4
Absorber : buffered glyoxal					
55	2.10	25	92.5	12.5	105.0(106.7)†

† Corrected value obtained by $105.0 + 12.5/92.5 \times 12.5$

ば一致した。従ってグリオキサル吸収液は水酸化ナトリウム吸収液に比較して吸収効率が悪いが、補正すれば硫化水素の捕集に使用できることが分かった。

本研究を行うに当たり貴重な助言をいただいた東京都環境科学研究所青木一幸研究員に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 青木一幸 : 大気汚染学会誌, **20**, 394 (1985).
- 2) 日本環境測定分析協会編 : “環境測定分析法註解”, 第2巻, p. 43 (1984), (丸善).
- 3) H. D. Axelrod, J. H. Cary, J. E. Bonelli, J. P. Lodge : *Anal. Chem.*, **41**, 1856 (1969).
- 4) 田中 茂, 橋本芳一, 中村圭吾 : 分析化学, **26**, 241 (1977).
- 5) E. Campaigne : *Organic Sulfur Compounds*, Vol. 1, p. 134 (1961), (Pergamon Press, New York).
- 6) M. Wroński : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **180**, 185 (1961).
- 7) A. Grünert, K. Ballschmiter, G. Tölg : *Talanta*, **15**, 451 (1968).
- 8) L. Gustafsson : *Talanta*, **4**, 227 (1960).
- 9) 合田四郎, 森重清利, 山田延正, 岡竹 充, 西川泰治 : 分析化学, **35**, 80 (1986).
- 10) L. F. Fieser, M. Fieser : “*Advanced Organic Chemistry*”, p. 444 (1961), (Reinhold Pub., New York).

☆

Fixation of atmospheric hydrogen sulfide with glyoxal. Yasuo SHIINA (Toshima Ward Office, 1-18-1, Higashi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 170)

Determination of atmospheric H_2S should be accomplished within several hours after sampling because of its instability. A method for fixing H_2S for 24 h or longer has been expected. Since the addition compound of S^{2-} with $HCHO$ showed excellent stability, other non-volatile, water-miscible aldehydes such as glyoxal and glyoxylic acid, which were less volatile in field sampling, were tested to know the most stable adduct with S^{2-} in buffered solution. Glyoxal adduct was the best in pH 4 buffer solution under the conditions described. In 24 h-aeration or 10 days storage in the dark place, more than 94% of S^{2-} in the adduct was recovered. The compound split off S^{2-} in alkaline solution and the ion was determined by a modified Methylene Blue method. Both concentrations of H_2S fixed in the 3.7% glyoxal buffer solution and in 0.1 M NaOH solution (reference) were in good agreement with that of standard H_2S gas used.

(Received October 20, 1986)

Keyword phrases

fixation of hydrogen sulfide; buffered glyoxal absorber; modified Methylene Blue method.