

メチレンブルー吸光光度法を用いた 温泉水中硫化水素の定量

矢野美穂*

はじめに

鉱泉分析法指針には、硫化水素イオンおよび遊離硫化水素の総量を得る硫化水素 (H_2S) の分析法として水蒸気蒸留法、酢酸カドミウム法、炭酸カドミウム法の3法が収載されている¹⁾。当センターでは、従来から酢酸カドミウム法により H_2S の定量分析を行っており、全国的な調査においても、温泉水中の H_2S の分析を行っている指定分析機関のうち36機関中24機関が酢酸カドミウム法を採用していることが報告されている²⁾。しかし、この方法では%オーダーの高濃度のカドミウム溶液が廃液として生じ、昨今に求められている環境への負荷を考慮した分析法とは言えない。これに加えて、県内には硫化水素イオン、チオ硫酸イオン、遊離硫化水素の総硫黄量が1mg/kg以上を超えることで鉱泉と判定される源泉はほとんどないため、簡便で低濃度まで定量可能な総硫黄量の分析法の開発が望まれている。そこで、パックテスト等水質の簡易分析に利用され、分析機関のいくつかで採用されているメチレンブルー吸光光度法³⁾を用いた H_2S の定量分析法について、測定法に影響を与える要因や温泉水に適用するに当たっての問題点、注意点等について検討したので報告する。なお、本報告ではいくつか報告されている H_2S の固定法^{4,5)}のうち空気試験法で用いられているグリセリン・EDTA法³⁾を採用した。

方 法

1. メチレンブルー吸光光度法による H_2S の測定方法

1) 試薬

希釈液：水酸化ナトリウム 4g に精製水約 500 mL を加えて溶解し、これにグリセリン 50mL を

を加え、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.4 g を加えて 1000mL とする (pH 12.5)。

固定液(希釈液の10倍濃度溶液)：水酸化ナトリウム 10g に精製水約 200mL を加えて溶解し、これにグリセリン 125mL を加え、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 1.0g を加えて 250mL とする。

p-アミノジメチルアニリン溶液：p-アミノジメチルアニリン塩酸塩 0.2g を 10N 硫酸に溶解して 100mL とする (冷暗所保存)。

FeCl_3 溶液：塩化鉄(Ⅲ)六水和物 0.55g を 1%硫酸に溶解して 100mL とする。

H_2S 標準液：硫化ナトリウム九水和物を約 375mg 秤り取り、精製水で溶解して 50mL とする (S^{2-} として約 1000mg/L)。この 5.0mL を正確にとり、0.1N 亜硫酸溶液 10.0mL および塩酸 1mL を加え、密栓して 10 分間放置した後、指示薬としてでんぷん溶液を用い 0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。同様に空試験を行い、標準液の規定度を決定した。本溶液は用時調製して用いた。

2) 測定機器

HITACHI U-1100 Spectrophotometer

3) 採水現地での試料の処理方法

温泉水 10.0mL を共栓試験管に採取し、これに p-アミノジメチルアニリン溶液 1.0mL を加え、栓をして静かに一回転倒して混合し、直ちに FeCl_3 溶液 0.5mL を加え、再び栓をして静かに転倒して混合する。また、試験室用試料として、予め固定液 25.0mL を入れた採水容器に温泉水を採水して 250mL とし、静かに転倒して混和する。両方の試料を、保冷容器に入れて持ち帰った。

4) 試験方法

H_2S 標準液を段階的にとり、希釈液を用いて希釈し 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, および 1.0mg/L の標準溶液を調製した。標準溶液および採水現地での固定した溶液 10.0mL を共栓試験管に採取し、p-アミノジメチルアニリン溶液 1mL および FeCl_3 溶液 0.5mL を添加し、常

温で 15 分間放置する。採水現地で発色させた試料とともに波長 668nm の吸光度を測定する。

2. 温泉水中 H₂S 定量のためのメチレンブルー吸光光度法の適用

1) 試料

添加回収実験には、2001 年 5 月から 2002 年 7 月の間に採水した試料の中から沈澱等の性状に変化を生じていない岩屋温泉、しあわせの村、相生ペーロン城、南淡路口イールホテル（南淡路 RH）の 4 温泉水と、海水（浜坂海岸）および精製水の計 6 試料を用いた。なお、これらの温泉水 4 試料は採水後十分な時間が経過していたことから、本検討時には、いずれの試料からも H₂S が検出されないことを確認した。

また、実試料への適用例としては、岩屋温泉、しあわせの村、神戸プレジデントカントリー倶楽部（神戸 PCC）、村岡温泉、神戸市北区内の個人井戸（北区内井戸）、フルーツフラワーパーク（FFP）、平野アサヒビール泉（平野アサヒ泉）、石道温泉、健康の郷、籠坊の 10 試料を対象とした。なお、北区内井戸、平野アサヒ泉、石道温泉、健康の郷、籠坊の 5 試料については採水現地での発色操作ができなかったため、固定液で固定した溶液から得られた定量結果を示す。

2) 温泉水中の主成分の定量分析

主成分である陽イオン（Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺）、金属類（Al³⁺、Mn²⁺、Fe²⁺）、B、Si は誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES 法）、陰イオン（Cl⁻、SO₄²⁻）はイオンクロマトグラフ法、炭酸水素イオン（HCO₃⁻）、二酸化炭素（CO₂）は鉱泉分析法指針に基づく総二酸化炭素の重量法を用いて定量分析を行った。

結果および考察

1. 定量下限値と発色の安定性

1.0mg/L の H₂S 溶液を用いて本方法により発色させ 660～680nm の吸光度を測定した結果、668nm において極大吸収を示した。したがって、以降の検討には測定波長として 668nm を用いた。

また、本法では H₂S 濃度 0～1.0mg/L の範囲で良好な直線性が得られ（図 1）、変動係数が CV10%以下を示す H₂S 濃度を定量下限とすると、図 2 から共存物質が存在しない標準溶液における本法での H₂S の定量下限値は

0.003mg/L であった（n=3）。

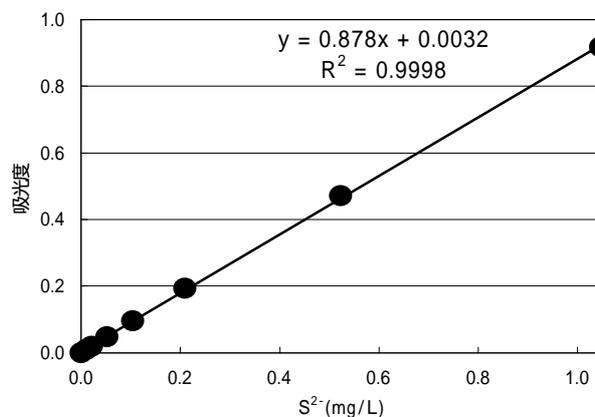


図 1 S²⁻ の検量線

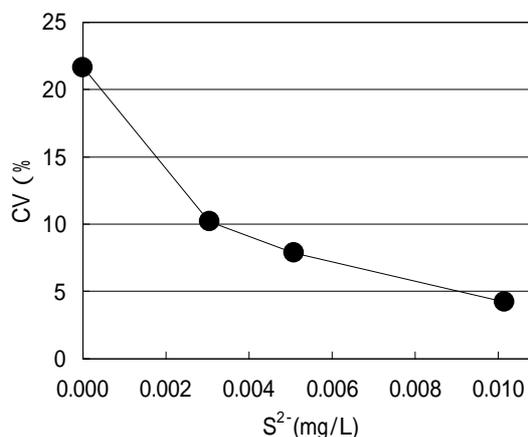


図 2 S²⁻濃度と CV の関係

また、発色の安定性については、発色剤添加後の 15 分後と 24 時間後の試験溶液の吸光度に違いは認められず、メチレンブルーの発色反応は 15 分で完了し、その後 24 時間放置しても吸光度は変化しなかった。

2. 定量に及ぼす NaCl および Fe²⁺の影響

1) NaCl の影響

0～1.0mg/L の H₂S 溶液を用いて、NaCl 無添加 H₂S 溶液に対する NaCl 添加 H₂S 溶液の吸光度の比を求めた。表 1 に示すように NaCl 濃度の増加にともない吸光度比は低下し、NaCl 無添加 H₂S 溶液と 1000mg Na⁺/L 以上の NaCl 添加 H₂S 溶液との吸光度の平均値の差は、t 検定によって 1%以下の危険率で有意な差

が確認できた。

表1 H₂S の定量に及ぼす NaCl 濃度の影響
(NaCl 無添加試料に対する NaCl 添加試料の吸光度の比)

S ²⁻ (mg/L)	NaCl (Na ⁺ としての mg/L)				
	0	500	1000	5000	10000
0.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.6
0.1	1.00	0.962	0.942	0.933	0.913
0.3	1.00	0.969	0.969	0.953	0.939
0.5	1.00	0.988	0.998	0.977	0.947
1.0	1.00	0.981	0.968	0.951	0.939

また, NaCl の添加濃度が一定であれば, H₂S 濃度が低いほど吸光度比は小さく, NaCl の影響が大きいという結果が得られた。この NaCl 共存によるメチレンブルーの吸光度の減少の理由として, NaCl 共存により本反応条件下でのメチレンブルー生成速度の低下, 極大吸収波長のずれ, メチレンブルーの生成反応の抑制等が考えられたため, 以下のような検討を行った。

発色剤を添加した試料を 24 時間放置した後吸光度を測定したが, 発色直後の吸光度との違いは認められず, 理由が原因とは考えられなかった。また, 0.5 および 1.0mg/L の H₂S 溶液に, NaCl が 0, 5000, 10000mg Na⁺/L になるように添加して発色させ, 650 ~ 675nm の吸光度を測定したが極大吸収波長に変化は認められず (図 3), 理由が原因とも考えられなかった。次に, 酸化剤である FeCl₃ の添加量を 2 倍, 3 倍に増加させ反応を促進させたが, いずれの添加量についても NaCl 共存による吸光度の減少が観察され (表 2), 理由も原因とは考えられなかった。したがって, NaCl 共存時の吸光度の減少は波長のずれや反応系に起因するものではなく, NaCl の存在により生じる他の現象が原因であることが推測された。

表2 NaCl 共存による吸光度の負の影響に対する FeCl₃ の効果 (値: 吸光度)

S ²⁻ (mg/L)	FeCl ₃ 濃度 2 倍			FeCl ₃ 濃度 3 倍		
	NaCl (Na ⁺ としての mg/L)			NaCl (Na ⁺ としての mg/L)		
	0	5000	10000	0	5000	10000
0.0	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003
0.1	0.108	0.102	0.100	0.105	0.100	0.105
0.5	0.507	0.482	0.478	0.486	0.480	0.475
1.0	0.973	0.927	0.916	0.960	0.924	0.909

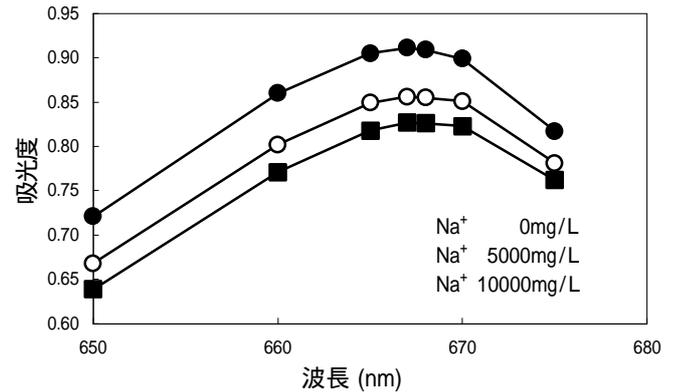


図3 NaCl 濃度と吸光度の関係

しかし 本法を用いた定量においても 表 1 から NaCl の共存濃度が 1000mg Na⁺/L, 1500mg Cl⁻/L 以下では回収率 95%以上, 10000mg Na⁺/L, 15000mg Cl⁻/L 以下では 92%以上の回収率が得られており, 本法に及ぼす NaCl の影響は定量上問題なく, 本法は大多数の温泉水に対して適用可能であることが考えられた。

2) Fe²⁺の影響

0 ~ 1.0mg/L の H₂S 溶液を用いて, Fe²⁺無添加 H₂S 溶液に対する Fe²⁺添加 H₂S 溶液の吸光度の比を求めた (表 3)。この結果について t 検定を行ったところ, 有意水準 10%以上の確率で Fe²⁺濃度の影響は確認されなかった。

表3 H₂S 濃度の定量に及ぼす Fe²⁺の影響
(Fe²⁺無添加試料に対する Fe²⁺添加試料の吸光度の比)

S ²⁻ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)			
	0	0.1	1.0	10
0.0	1.0	1.0	1.0	1.3
0.1	1.00	0.990	0.990	0.990
0.3	1.00	0.998	0.998	0.991
0.5	1.00	0.999	0.999	0.990
1.0	1.00	0.999	0.994	0.989

溶液の pH が酸性あるいは中性の場合, H₂S は Fe 等の重金属との相互作用を生じやすく H₂S の消失が起こるが³⁾, 本法では pH 12.5 の希釈液を用いてアルカリ性条件下で H₂S 溶液を調製したことにより, H₂S の溶存形態が比較的安定な Na₂S となり H₂S の消失は生じないこと^{6,7)}, および H₂S と Fe²⁺の接触時間が 15 分以内であれば両者の相互作用は起こらず Fe²⁺の共存は定量に影響しないことを確認した。

表 4 添加回収実験に供した温泉水の成分分析結果

試料名		海水 ^{b)}	岩屋温泉	しあわせの村	南淡路 RH	相生ペーロン城
採水年月		2001.5	2002.7	2002.7	2001.8	2001.8
pH		7.99	8.62	8.14	7.26	7.15
溶存物質(g/kg) ^{a)}		34.3	0.773	0.244	4.79	6.98
陽イオン (mg/kg)	Na ⁺	11000	158	21.5	755	1410
	K ⁺	430	6.71	0.27	6.44	9.7
	Mg ²⁺	1250	6.36	2.48	1.49	72.3
	Ca ²⁺	417	11.5	23.5	1060	1120
	Mn ²⁺	0.006	0.026	0.15	0.179	0.98
	Fe ²⁺	0.05	0.54	0.21	0.55	1.27
陰イオン (mg/kg)	Cl ⁻	18400	26.4	6.2	2700	3810
	SO ₄ ²⁻	2510	17.7	2.97	127	411
	HCO ₃ ⁻	227	465	157	93.4	72.5
ガス成分 (mg/kg)	CO ₂	2.15	10.5	6.76	10.4	0.9
非解離成分 (mg/kg)	H ₂ SiO ₃	-	67.3	24.2	25.7	24.2
	HBO ₂	21.3	7.66	0.65	0.57	12.9

- a) ガス成分を除く溶存物質質量
b) 浜坂海岸で採取

表 5 各種温泉水中の H₂S ならびに温泉成分の定量分析結果

試料名		神戸 PCC	村岡温泉	北区内井戸	FFP	平野北泉	石道温泉	健康の郷	籠坊
採水年月		2002.5	2002.6	2002.7	2002.7	2002.5	2002.5	2002.5	2002.5
色		無色	無色	無色	無色	茶褐色	無色	茶褐色	無色
清濁		白濁	澄明	白濁	澄明	茶褐色濁	澄明	茶褐色濁	澄明
硫化水素臭の有無		有(弱)	有(弱)	有(微弱)	無	無	有(弱)	無	無
pH		8.87	8.16	7.41	5.91	6.22	6.03	5.61	5.98
溶存物質(g/kg) ^{a)}		0.362	0.694	0.338	19.7	6.26	5.39	1.45	2.35
陽イオン (mg/kg)	Na ⁺	84.4	167	59.5	5130	1590	1480	372	442
	K ⁺	2.79	1.09	0.68	198	63.8	62.6	22.8	26.3
	Mg ²⁺	0.24	0.3	0.32	112	92.8	32.8	7.37	28.2
	Ca ²⁺	1.74	45.7	3.93	1790	325	188	71.9	225
	Mn ²⁺	0.024	0.006	0.041	1.46	0.71	0.61	0.72	1.2
	Fe ²⁺	0.06	0.04	0.86	45.6	3.94	5.35	6.39	23.8
陰イオン (mg/kg)	Cl ⁻	34.8	189	6.8	11700	2150	2010	463	479
	SO ₄ ²⁻	5.39	152	5.43	<0.05	1.59	1.85	3.08	0.47
	HCO ₃ ⁻	146	101	204	464	1660	1340	370	947
	HS ⁻	0.421	0.13	0.027	<0.003	<0.003	0.036	<0.003	<0.003
ガス成分 (mg/kg)	CO ₂	0.33	1.17	13.3	957	1680	2090	1520	1660
	H ₂ S	0.006	0.008	0.012	<0.003	<0.003	0.381	<0.003	0.029
非解離成分 (mg/kg)	H ₂ SiO ₃	63	28.7	54.2	33.8	191	124	96.9	142
	HBO ₂	9.3	4.58	0.65	164	159	141	25.3	21.2

- a) ガス成分を除く溶存物質質量

3. 温泉水中 H₂S 定量のためのメチレンブルー吸光光度法の適用

1) 添加回収実験

添加回収実験に供した温泉水の成分を表 4 に、その回収率について検討した結果を図 4 に示した。それぞれの回収率は、精製水、岩屋温泉、しあわせの村が 99~102%、南淡路 RH が 96~97%、相生ペーロン城が 92

~94%、海水が 89~90%であった。これらの結果は、先の NaCl の影響に関する検討で得られた結果と同様に、共存する塩濃度の増加にともなって回収率が低下する傾向を示したが、海水以上の塩濃度を有する温泉水は少ないことから、一般的な泉質の温泉水については本法は十分適用可能であることが考えられた。

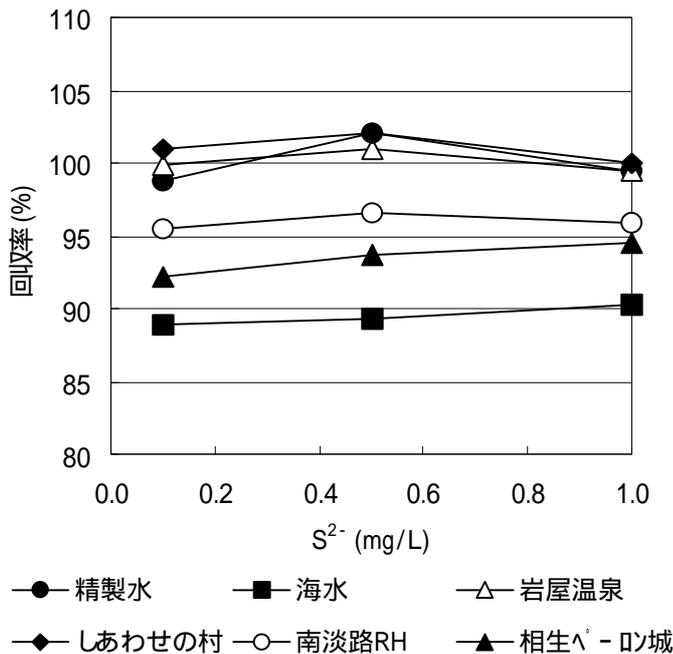


図4 各種温泉水を用いた H₂S の添加回収率

また、いずれの温泉水についても H₂S 濃度に関係なく回収率はほぼ一定であることから (図4)、試料毎の回収率の違いは標準添加法により解決できることが考えられた。

2) 本法による実試料中の H₂S の定量

本法による各種温泉水中の H₂S ならびに温泉成分の分析結果を表5 (岩屋温泉, しあわせの村については表4) に示した。硫化水素臭を有した神戸PCC, 村岡温泉, 北区内井戸, 石道温泉ならびに無臭と判定した籠坊の5試料から H₂S もしくは HS⁻ が検出された。その他の5試料については定量下限値以下であった。

3) 固定液中の H₂S の安定性

現地で p-アミノジメチルアニリン溶液および FeCl₃ 溶液を添加して発色させ持ち帰った溶液と、採水現地で固定液に H₂S を固定して持ち帰り実験室で直ちに発色させた溶液の両溶液から H₂S の定量結果が得られた実試料について定量値を比較した結果、いずれの試料についても定量値に違いは認められなかった。しかし、固定した試料を冷蔵保存した場合の H₂S の残存率は、村岡温泉では7日後に78%、石道温泉では2日後に64%、籠坊では2日後に13%であった。これらの結果に示されるように、グリセリン・EDTA 法は H₂S を硫化ナトリウムとして一時的には安定化させているが、空気あるいは Fe, Mn 等の酸化性物質による酸化、試料中の重金属 (Fe, Cu, Zn 等) との硫化金属の形成等により長時間の H₂S 保持は望めない固定方法である³⁾。したがって、H₂S の固定可能な時間は試料中の

H₂S 濃度、共存する元素等によって異なるため、現地で固定した試料についても持ち帰った後直ちに定量しなければならないことが明らかとなった。

4) 濁度成分の影響

神戸PCCの試料は湧出時から粘土物質が原因と考えられる白濁が強く、発色試薬を添加すると、懸濁物にメチレンブルーが吸着した青色の凝集塊ができ徐々に沈降した。しかし、この試料についても10倍希釈により定量可能となり、このように濁りを有する試料については希釈操作が有効であった。同様に、北区内井戸の試料も濁りを有したが、これについては濁りの程度が少なく H₂S 濃度も低かったために、生成するメチレンブルー量が少なく原液での定量が可能であった。

結 論

クリーンアナリシスで、かつ簡便な H₂S の微量定量分析法の開発を目的として、H₂S の固定法としてグリセリン・EDTA 法を用いたメチレンブルー吸光度法の温泉水への適用について検討した。

1. 本分析法を用いた H₂S の定量限界は、CV10%の変動係数を定量下限とすると 0.003mg/L であった。
2. 本法において NaCl の共存はメチレンブルーの吸光度を減少させるが、10000mg Na⁺/L, 15000mg Cl⁻/L の共存下で 92% の回収率が得られたため、ほとんどの温泉水に対して適用可能であると考えられた。
3. 本法における 10mg/L 程度の Fe²⁺ の共存は、アルカリ性 (pH 12.5) にすることにより H₂S との相互作用はなく定量にも影響しないことが明らかとなった。
4. 温泉水を用いた H₂S の添加回収実験では、回収率が 92% 以上と良好であった。
5. 本法を温泉水に適用した結果、10 試料中 5 試料から H₂S が検出され、一般的な温泉水中の H₂S の定量分析に対して本法は適用可能であることが明らかとなった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、試料採取の協力ならびに貴重なご助言を賜りました当部主幹畑中久勝氏、主任研究員山本淳氏、主任研究員巻幡希子氏、主任研究員川元達彦氏、健康科学部長寺西清氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 鉱泉分析法指針(改訂), p. 57-59, 環境省自然環境局(2002)
- 2) 深澤嘉延:「鉱泉分析法指針」と温泉分析. 温泉科学, **49**, 65-75(1999)
- 3) 福井昭三: 空気試験法. 日本薬学会, 衛生試験法・注解 1990 付. 追補(1995), p. 1392-1393, 金原出版, 東京(1995)
- 4) 長谷川敏子, 黒崎裕人, 丸山美奈子, 白井文雄: 温泉のサンプリング方法に関する調査研究 - 第1報
メチレンブルー法を用いる硫化水素測定のための現地固定法の検討 - . 新潟県衛生公害研究所年報, **6**, 93-96(1990)
- 5) 本島公司, 益子 安, 甘露寺泰雄: 地下水・温泉の分析, p. 182-183, 講談社, 東京(1973)
- 6) 森田弘昭: 下水道における硫化水素の生成と腐食のメカニズム. 下水道協会誌, **39**, 10-13(2002)
- 7) 粟屋 徹, 平野富雄, 久保寺公正: 箱根の造成温泉等の硫化水素. 神奈川県温泉研究所報告, **6**, 11-30(1974)

(受理 2002 年 12 月 5 日)