

# 流入下水中のイオウ化合物の測定

水質管理課

○米本 豊

下水中には多くの種類のイオウ化合物が含まれており、施設の腐食の原因となったり、また、ある種のものは、硝化細菌の活動を抑制することが知られている。一方、イオウ化合物の測定法としては、重量分析となるエシユカ法と硫化水素として発生させ捕集させるよう素滴定法やメチレンブルー吸光光度法があるが、収率や操作の簡便性、また、化合物別の定量ができないという問題がある。そこで、ICPやガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ法によるイオウ化合物の測定法を検討し、若干の知見を得たので報告する。

## 1. ICPによる測定

### (1) 測定波長

測定波長として、180.734, 182.036, 182.623 nmがある。この中で一番発光強度が高いのは 180.734 nm であるが、カルシウムの発光スペクトルの影響を受ける。また、182.624 nmは、ホウ素の発光スペクトルに近いことから、第二波長の 182.036 nmを測定波長とした。

### (2) 検出限界と定量限界

測光高さを変えて検出限界とRSDを比較した結果(表-1)、最適な測光高さは 15mm であり、検出限界は、0.0413 mg/l、定量限界は  $10\rho/3\rho$  から  $0.137=0.2$  mg/lとなった。

### (3) 他の共存物質からの影響

イオウ 1 mg/l でケイ素、ナトリウム、鉄、カルシウム 10,000 mg/l 共存時の影響を調べたが、これらの元素の場合には影響の無いことが確認された。

表-1 測光高さと検出限界・RSDの関係

| 測光高さ(mm)   | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30   |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 検出限界(mg/l) | 0.085 | 0.044 | 0.041 | 0.073 | 0.096 | 0.32 |
| RSD(%)     | 2.6   | 2.1   | 2.2   | 3.4   | 3.2   | 4.8  |

### (4) 検量線の直線範囲

0.1, 10 mg/l の検量線を作成して、0 ~ 100, 0 ~ 1,000 mg/l までの濃度を測定して検量線を比較したところ、いずれも相関係数が高く、1,000 mg/l まで十分な直線性が認められた。

### (5) 分解方法

分解方法は一般にアルカリ分解が考えられるが、ICPで測定する場合通常酸性側で行うため、逆王水分解(硝酸3:塩酸1)を試みた。逆王水分解は、硝酸過剰の酸化性の雰囲気中で分解するため、イオウ化合物の揮散が少ないと考えられる。各イオウ化合物のイオウ 10 mg/l の分解測定結果を表-2に示した。

標準液は、硫酸カリウムとした。この結果から酸添加なしの場合で硫化ナトリウムや亜硫酸ナトリウムなどについて明らかに異常に高い値が測定される場合があった。これは、硫化水素等の分子スペクトルが関与している可能性がある。しかし、分解してしまえば問題なく、硫化鉄を除いて十分な回収率が得られた。硫化水素は水酸化ナトリウム溶液で捕集をし、同様に逆王水分解で測定可能である。

表-2 各イオウ化合物の10mg/lの測定値

|                                                     | 酸添加なし | 酸分解後 |
|-----------------------------------------------------|-------|------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | 9.85  | 9.56 |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | 9.93  | 9.49 |
| Na <sub>2</sub> S                                   | 422   | 9.21 |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | 9.95  | 9.63 |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 94.7  | 9.16 |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                     | 373   | 9.01 |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S(ATU) | 9.88  | 10.1 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NS(チオアセトアミド)          | 37.9  | 10.8 |
| CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S(チオ尿素)              | 9.28  | 9.86 |
| FeS                                                 | 11.4  | 6.50 |

### (6) 測定結果

分解法が決定したので実際の処理場流入下水等の

FeSは水に溶けないため、アルカリ性で溶出した濃度

イオウの全量を測定し、結果を表-3に示した。

表-3より、イオウの全濃度は10～50 mg/lの範囲である。T1が高いのは海水の影響を受けているためである。K2とK4が若干高いのは、同様に海水並びに汚泥返流水の影響と考えられる。

このことから、通常の下水のイオウ濃度は、処理場により特徴のあることが分かり、また、流入下水と処理水の濃度は、概ね近いことが分かった。

## 2. ガスクロマトグラフでの測定

A TUやチオ尿素、硫化ナトリウム、硫化水素などの同定を行うため、ガスクロマトグラフでの測定を検討した。一般に各物質をクロマト分離の後、燃焼させ二酸化イオウとして定量する方法があるが、燃焼装置等を使わずにできるか検討した。検出器をFPDとし、キャピラリーカラムを使用して、ヘッドスペース法や昇温法などで僅かなイオウ化合物の気化を試みたが、硫化水素以外は気化せず、硫化水素しか測定できなかった。なお、硫化水素はどのガス化の方法でも良く、1 mg/lでも感度良く測定できた。

## 3. イオンクロマトグラフ

イオウ化合物のうち、無機イオンとなる化合物の測定を検討した。溶離液流量1.5 ml/min, カラム温度40℃とし溶離液を三種類検討した結果を表-4に示した。この結果8.0 mM P-トリート安息香酸と3.2 mM Bis トリスが総合すると良い結果が得られた。

表-4 溶離液の違いによるチオ硫酸ナトリウム測定結果

| 溶 離 液                          | ピーク面積 | RT(min) | 備考          |
|--------------------------------|-------|---------|-------------|
| 8.0mM P-トリート安息香酸・3.2mM Bis トリス | 3759  | 16.53   |             |
| 2.5mM フタル酸・2.4mM Bis トリス       | 13653 | 14.55   | システムピークと重なる |
| 1.2mM フタル酸水素カリウム               | 7828  | 30.78   |             |

合流式処理場の流入下水にチオ硫酸ナトリウム1 mg/lを添加した結果、感度は低いが添加確認は、十分可能であった。定量限界として、硫酸0.5 mg/l, チオ硫酸ナトリウム0.9 mg/lが得られた。

## 4. 液体クロマトグラフ

イオウ化合物のうち有機物として、チオ尿素・A TU, 無機物として、硫化水素・硫化ナトリウムについて検討した。

### (1) 測定条件

検出方法をUVとした場合、カラムはODSを使用し、移動相は超純水で十分な結果が得られた。

移送液量1.0 ml/min, カラム温度40℃とし240nmを測定波長とした場合、バックグラウンドでのピークは少なく十分に分離できた。しかし、硫化水素はリテンションタイムが保存時間により変動し、飛散も激しくて定性・定量が不可能であった。そこで、硫化水素を他の形に変えて固定する方法を検討した。固定方法として、ホルムアルデヒド、グリオキサル溶液、N, Nジメチルホルムアミドを検討した結果、ホルムアルデヒド以外は測定波長で吸収があり、測定不能であった。ホルムアルデヒドを使用した結果を図-1に示した。保存時間2日後までリテンションタイムの変化も少なく、濃度の変化もかなり抑えることができた。これは、ホルムアルデヒドを添加してチオアルデヒド化様の付加物とすることで、安定した結果

表-3 各処理場のイオウ濃度

| 流入下水 (Smg/l) |         | 処理水 (Smg/l) |        |
|--------------|---------|-------------|--------|
| 処理場名         | イオウ濃度   | 処理場名        | イオウ濃度  |
| K1           | 15.7    | K1          | 15.4   |
| R1           | 14.7    | K2          | 41.7   |
| K2           | 38.1    | K3          | 15.1   |
| K3           | 18.2    | T1          | A 46.2 |
| T1           | R1 56.7 | B 45.9      |        |
| R2           | 12.6    | N           | 21.1   |
| N            | 21.3    | K4          | 36.2   |
| K4           | 33.5    | K5          | 12.6   |
| K5           | 11.8    | T2          | 14.1   |
| T2           | 14.8    | S1          | 15.8   |
| S1           | 15.5    | S2          | 17.5   |
| S2           | R1 15.7 | S3          | 14.8   |
| R2           | 24.7    |             |        |
| S3           | 22.3    |             |        |

が得られたものと考えられる。ホルムアルデヒドの添加は、検討条件時では2%程度でよく、他の物質の測定に若干の影響を与えたが、測定には支障がなかった。

## (2) 測定結果

図-2に合流式処理場の流入下水にイオウ化合物としてチオ尿素 0.5 mg/l, ATU 1 mg/l, 硫化ナトリウム, 硫化水素それぞれ約 5 mg/l (いずれもイオウとして) を添加した場合のクロマトグラムを示した。低濃度でもピークは明確に分離し、十分に測定できることが示された。

定量限界として5回繰り返して、チオ尿素 0.04 mg/l, ATU 0.03 mg/l, 硫化水素 0.26 mg/l が得られたが、硫化ナトリウムは、今後も検討が必要である。

なお、調整汚泥上澄の硫化水素濃度を比較測定すると、FPDガスクロ 1.8 mg/l, 液体クロマトグラフ 2.0 mg/l であり、このときICPによる全イオウは 13.9 mg/l であった。

## 5. まとめ

### ① ICP

逆王水で分解を行い、イオウ全量の測定が可能となった。定量限界として 0.2 mg/l が得られた。

### ② イオンクロマトグラフ

溶離液に 8.0 mM P-ヒドロキシ安息香酸, 3.2 mM Bis トリス を使用して、チオ硫酸ナトリウムの定性・定量が可能となった。定量限界として 0.9 mg/l が得られた。

### ③ 液体クロマトグラフ

移送液に超純水を使用し、チオ尿素, ATU, 硫化水素の定性・定量が可能となった。硫化水素はチオアルデヒド化を採用することで、安定した結果が得られた。定量限界として、チオ尿素 0.04 mg/l, ATU 0.03 mg/l, 硫化水素 0.26 mg/l が得られたが、硫化ナトリウムは再現性が悪く、今後も検討が必要である。

(参考文献)

- 1) 小山 純一 その他, 分析化学, Vol.137,142, (1988)
- 2) 早川 和一 その他, ぶんせき, 358, (1991)
- 3) GC / LC 総合カタログ, 信和化工株式会社, (1995)
- 4) David . Mocurdy, Anal Chem, 58, (1986)

問い合わせ先: 横浜下水道局水質管理課 横浜市中区本牧十二天 1-1 ☎ 045 (621) 4343

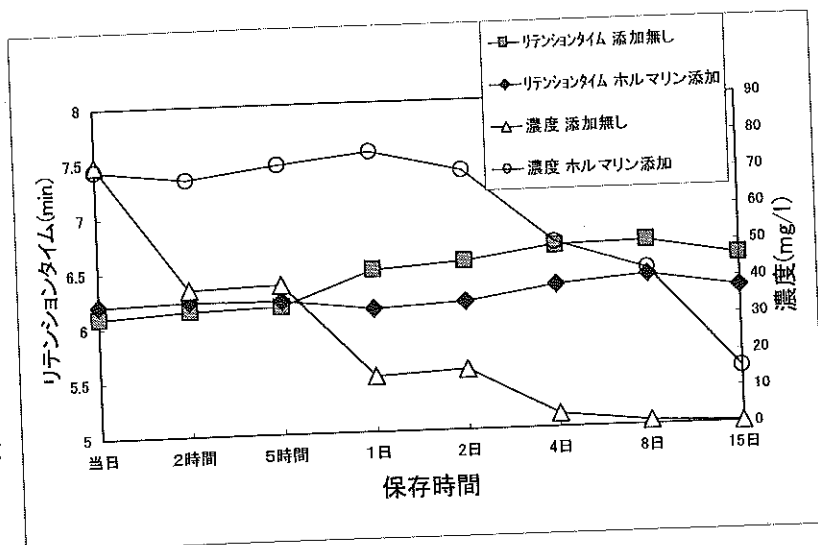


図-1 ホルマリンの効果

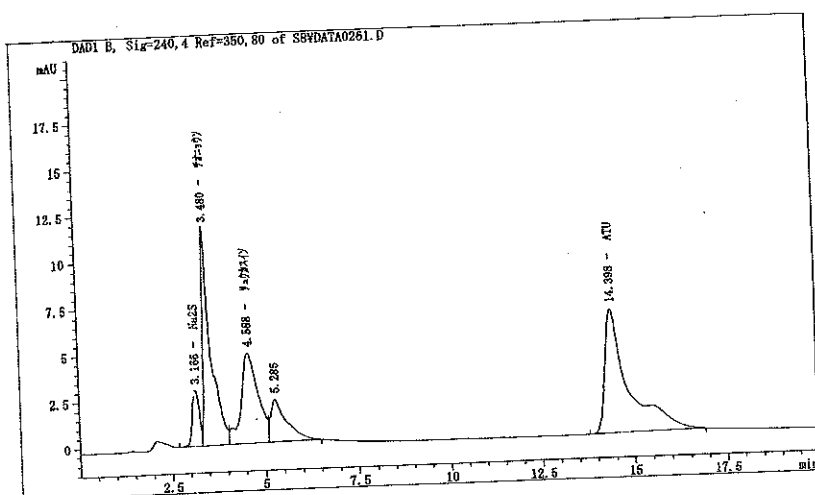


図-2 流入下水に標準物質を添加した場合

| RT [min] | タイプ | 面積 [mAU*s] | アバウト/面積    | アバウト [mg/l] | Grp | 化合物名  |
|----------|-----|------------|------------|-------------|-----|-------|
| 3.166    | BV  | 41.91747   | 1.22200e-1 | 5.12231     |     | Na2S  |
| 3.480    | VV  | 176.67015  | 2.87899e-3 | 5.08631e-1  |     | チオキソウ |
| 4.588    | VV  | 155.64542  | 4.41000e-2 | 6.86396     |     | チオカス  |
| 5.285    | VB  | 68.80332   | 0.00000    | 0.00000     |     |       |
| 14.398   | BB  | 296.33484  | 3.42727e-3 | 1.01562     |     | ATU   |