

複雑組成廃液の分析技術に関する研究

III. 全シアン分析法の検討

環境科学センター 山田 悦

1. はじめに

シアン化合物（以下シアンと略記）は毒性が高いため、シアンを含む廃液は次亜塩素酸ナトリウムなどにより酸化分解処理を行い、シアンが検出されないことを確認した後、排出しなければならない。しかしながら最近、処理中にシアンが生成するなどの問題が生じており、¹⁾²⁾ 微量のシアンを迅速かつ正しく分析する必要がある。廃液、排水中のシアンの分析法としては、蒸留によって前処理した後ピリジン-ピラズロン法あるいは4-ピリジンカルボン酸-ピラズロン法による比色法またはイオン電極法での分析が公定法(JIS K 0102)³⁾として定められている。しかしながら、カラーペーパー及びネガの写真処理液では現在有害なシアン化合物を全く使用していないにもかかわらず、JIS法で分析するとシアンが検出されることが報告されている。^{4)~6)}

このようにJIS法は、写真廃液あるいは大学、研究所、病院などから排出される廃液のように共存物質が多様かつ不明で、あらかじめ妨害を予想できないような複雑な系でのシアンの分析では問題が多い。そこでこの問題を検討するため、シアンを含む複雑組成廃液そのものから共通試料を調製し、大学等廃棄物処理施設協議会の分析計測部会のメンバー、7大学間でJIS法による共同分析を行うと共に他の分析法との比較も行った。⁷⁾

2. JIS法によるシアン分析の諸問題

2.1 前処理（蒸留）でのシアンの生成あるいは分解

JIS法による全シアン（pH 2以下で発生するシアン化水素）分析法のフローチャートを図1に示す。JIS法では、妨害物質を除去し、シアン錯体あるいは固定化したシアンをシアン化物イオンに変えるため前処理に蒸留を行うことが定められているが、各種の有機化合物と窒素化合物の共存下で蒸留を行うとシアン化水素が生成する。EDTA, CyDTA, あるいはn-ブチルアミンなどのような脂肪族アミンと亜硝酸は酸性下で蒸留するとシアン化水素を生成することが知られている。^{8)~10)} 芳香族アミンと亜硝酸の反応ではほとんどシアン化水素は生じない。またカラーペーパー及びネガの写真処理廃液では現在シアン化合物を全く使用していないにもかかわらず、JIS法ではシアンが検出されることが報告されている。^{4)~6)} これは写真廃液に含まれる硫酸ヒドロキシルアンモニウム、亜硝酸ナトリウムなどの窒素化合物がEDTA, NTAのような有機化合物と反応し

て蒸留中にシアン化水素を生成するためである。⁴⁾⁵⁾ また J I S 法では、還元性物質が含まれる場合、過マンガン酸カリウムで酸化後再蒸留することになっているが、p-フェニルジアミンなどのような芳香族アミン及びそれを骨格とするような発色現象主薬が共存する場合は多量のシアン化水素が発生する。⁶⁾ WC, TiC 等の炭化物を多量に含む超合金の電解加工液中には、タングステン酸、チタン酸塩の他に沈澱物の形で WC, TiC が多量に含まれ、このような炭化物は蒸留中に電解質液中の硝酸イオン、亜硝酸イオンと反応してシアン化水素を発生する。¹⁰⁾ また硝酸ナトリウム系電解液を用いた電解加工においては、被加工材中のクロムは

6価クロムの形で電解液中に溶出する。この6価クロムは蒸留中にシアンを酸化分解するだけでなく、EDTAと反応してホルムアルデヒドを生成する。このホルムアルデヒドが、比色法、イオン電極法のいずれのシアン定量においても負の妨害を示す。¹¹⁾ また検水中に有効塩素が共存すると、蒸留過程でEDTAと反応し、シアンが生成する。還元剤として塩酸ヒドロキシルアミンを添加すると、添加量が増すに従って生成シアンは逆に増加する。^{7) 12)}

2.2 比色法における妨害

チオシアンイオン及びシアン酸イオンは、クロラミンTと反応して塩化シアンを生成するため正の誤差を与える。また亜硝酸イオン、チオ硫酸イオンのような無機還元剤は、クロラミンTを消費するため塩化シアンの生成を妨害し、負の誤差を与える。これらのイオンは蒸留法によっても十分には除去できないが、過マンガン酸カリウム酸化により効果的に除去できる。ホルムアルデヒド、ヒドラジン、フェノールなどのような有機化合物も負に妨害する。

2.3 イオン電極法における妨害¹³⁾

イオン電極法は非常に簡便な方法であるが、実試料では妨害物質による異常電位の発生



図1. J I S 法による全シアン分析のフローチャート

が多く、その電位をシアン電位と見誤る危険性があり、また妨害物質が多量に電極膜に触れると、修復にかなり時間がかかるなどの問題がある。従って妨害物質は前処理によって除去する必要がある。強酸性で蒸留すると試料中に存在あるいは分解生成した低沸点の還元性有機物がシアン化水素とともに留分に入り、イオン電極法では異常電位の発生となり、ゼロドリフト、スパンドリフトの原因となる。また硫化物イオン、ヨウ化物イオンは正の誤差となる。

以上のようにJ I S法によるシアン分析では、蒸留を必要とするなど操作が煩雑で時間がかかる上、前処理中におけるシアンの分解及び生成または測定時の共存イオンの妨害など様々な問題がある。

3. 共通試料による大学間クロスチェック⁷⁾

シアン分析の問題を検討するため、シアンを含む複雑組成廃液そのものから共通試料を調製し、大学等廃棄物処理施設協議会の分析計測部会のメンバー、7大学間でJ I S法による共同分析を行うと共に他の分析法との比較も行った。

共同分析参加大学は、京都工芸繊維大学、筑波大学、神戸大学、信州大学、金沢大学、岡山大学及び名古屋大学である。

3.1 クロスチェック用共通試料調製

京都工芸繊維大学で下記の7種の共通試料を調製した。表1に共通試料の内容及び性状を示す。試料No. 4及びNo. 5は研究室から搬入された実験濃厚廃液を処理施設で中和凝集沈殿法により処理した処理水である。pH11以下の試料は水酸化ナトリウムでpH11以上とし、できるだけ均一とした試料各1ℓを内容を明らかにしないで未知試料として送付した。

表1. 全シアンのクロスチェック用共通試料

No.	内容	性状
1	ピリジン-ピラズロン比色定量を行ったシアン廃液	茶色, ピリジン臭
2	シアン化亜鉛カリウム($K_2Zn(CN)_4$)廃液	無色
3	次亜塩素酸ナトリウムでシアン処理後搬入された廃液	黄色, 塩素臭
4	廃液処理施設の処理水 (1) (シアンが検出されたもの)	無色
5	廃液処理施設の処理水 (2) (シアンが検出されたもの)	無色
6	洗煙廃水	少し黄色, H_2S 臭
7	水道水	無色

3.2 クロスチェック分析

クロスチェック分析は、各大学で試料を受け取り後できるだけ時間をおかずに迅速に行った。シアン分析は原則としてJ I S法に従って行い、さらに比較のためイオンクロマト

グラフィー，イオン電極法及び簡易法など I～V までの 5 種類の方法で行った。

方法 I (JIS 法) : 図 1 に示す方法に従って蒸留後，留出液を適宜分取してピリジン-ピラズロン法あるいは 4-ピリジナルボン酸-ピラズロン法で全シアンを定量した。蒸留時には，全ての大学が EDTA，リン酸及びアミド硫酸アンモニウム溶液を添加した。又シアン物の全回収率は，蒸留時に $20 \mu\text{g CN}^-$ を添加して求めた。発色のみでの回収率は，発色時に 2 あるいは $4 \mu\text{g CN}^-$ を添加して求めた。

方法 II : イオンクロマトグラフィーで蒸留せずに遊離シアンのみを測定した。試料は $50 \mu\text{l}$ とし溶離液としては 0.5 M NaOH ， $0.5 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ 及び 0.5% エチレンジアミンの混合溶液を用い，流量 1.0 ml/min とした。

方法 III : 杉山元医理器の電極法全シアン測定装置を用い，この装置で蒸留後シアンイオン電極で測定した。

方法 IV : 同仁化学研究所製のポナールキット CN-T-L，全シアン測定用を用いて分析した。

方法 V : 吉富製薬製ヨシテスト全シアン測定器具で，蒸留後のシアン分析を行った。

表 2. JIS 法による全シアンの回収率

Sample No.	Univ.	Sample volume/ml	CN^- found/ mg l^{-1}	Recovery, %		Demasking agent added ^{†††}
				total [†]	at color reaction ^{††}	
1	A	100	0.20	77	74	none
	A	25	0.33	96	100	aI
	B	25	0.28	98	96	aI
2	A	1	308	106	101	none
	B	1	246	100	98	aI
3	A	1	9.53	114	103	b
	A	1	0.02	38	79	aII 4ml
	A	1	0.03	13	75	aII 6ml
	A	1	0.02	12	79	aII 10ml
4	B	20	—	12	14	aI
	A	10	6.06	100	103	none
	B	5	4.56	96	100	aI
5	A	100	0.19	48	70	none
	A	100	0.26	98	98	aI
	B	100	0.22	92	102	aI
6	A	200	N.D.	0	0	none
	A	100	N.D.	79	78	c
	A	50	0.12	96	95	c
	B	50	0.14	95	101	aI
	B	50	0.12	92	105	aI+c
7	A	200	<0.02	100	100	none
	B	200	<0.02	98	102	aI

N.D. : not detected, — : impossible to determine. [†] $20 \mu\text{g CN}^-$ was added. ^{††} 2 or $4 \text{ CN}^- \mu\text{g}$ was added. ^{†††} At distillation. aI : ascorbic acid 0.1 ml; aII : 5% ascorbic acid; b : 10% hydroxylamine hydrochloride 2 ml; c : 1% zinc acetate 1ml

3.3 共同分析結果の比較

研究室から排出されるような廃液では内容物が明確でないものが多く、あらかじめ定量への妨害を予想することが困難である。A大学とB大学では、既知量のシアンを添加して回収率を求め、共存物質の妨害について検討した。これらの結果を表2に示す。共存物質の影響は、試料量及び蒸留時の試薬添加に大きく依存することが分かった。No. 1とNo. 5ではピリジンなどの有機化合物あるいは残留塩素による負の妨害、No. 6では硫化物による負の妨害が見られたが、いずれも蒸留時にアスコルビン酸又は酢酸亜鉛を添加することによって除去できた。酢酸亜鉛添加後ZnSは濾別した。しかしながら残留塩素濃度の高い試料No. 3では、還元剤としてアスコルビン酸を添加してもシアンの全回収率、発色時の回収率共低く、有意の分析値が得られなかった。A大学ではアスコルビン酸の他に塩酸ヒドロキシルアミンを還元剤として用いて、見かけの回収率は114%、103%であったが、シアン濃度は9.53 mg/lと異常に高い値を得た。この試料は、シアン廃液を過剰の次亜塩素酸ナトリウムで酸化分解した後の液なのでこのような高濃度のシアンが残っているとは考えにくく、蒸留時にEDTAと塩酸ヒドロキシルアミンと塩素の反応によりシアンが生成したのではないかと考えられる。

7大学共同分析の結果を表3に示す。JIS法による分析値の中で、蒸留時にアスコル

表3. JIS及びその他の方法による共通試料中の全シアン分析結果

Sample No.	CN ⁻ /mg l ⁻¹											
	A-I	B-I	C-I	D-I	E-I	F-I	Mean-I	RSD, %	G-II	D-III	C-IV	D-V
1	0.33	0.28	0.10 [†]	<0.01 [†]	<0.005 [†]	0.27 [†]	0.29	8.8 (n=3)	N.D.	0.2	0.15	N.D.
2	308	240	240	270	242	244	257	9.7 (n=6)	182	100	270	70
3	8.36	—	<0.05	<0.01	<0.005	0.07	—	—	N.D.	0.3	<0.05	N.D.
4	6.0	4.7	4.5	3.7	3.5	4.4	4.5	18.1 (n=6)	N.D.	2.0	4.5	N.D.
5	0.26	0.20	0.20	0.22	0.11	1.2 [†]	0.22	10.9 (n=4)	N.D.	0.1	0.20	N.D.
6	0.14	0.13	0.12	<0.01 [†]	<0.11 [†]	0.13	0.13	8.5 (n=5)	N.D.	9.0	<0.05	N.D.
7	<0.02	<0.02	<0.05	<0.01	<0.05	<0.01	N.D.	—	N.D.	0.1	<0.05	N.D.

N.D. : not detected, — : impossible to determine. A-G : universities; Analytical methods : I, JIS; II, ion chromatography; III, ISE; IV, V, simple tests. † These analytical values were eliminated from the calculation of Mean-I and RSD(%) because demasking agents were not added at distillation.

ビン酸あるいは酢酸亜鉛を添加しなかった大学の値は、明らかに共存物質の影響で低値を示している。そこでJIS法による平均値及びRSDはこれらの値を除去して求めた。大学間の分析値の範囲はNo. 4の試料で±18.1%とやや大きかったが、それ以外の試料では±10%前後と満足すべき結果を得た。ただしNo. 3は問題が多く値を求めることができなかった。イオンクロマトグラフィー（方法II）では蒸留を行っていないため、No. 2以外の試料ではシアンは全く検出されず、又No. 2の分析値もJISの値より低かった。イオンクロマトグラフィーでは遊離シアンのみが検出されるためと考えられる。次に蒸留後イオン電極でシアンを定量したもの（方法III）は、試料No. 1～No. 5の値はJISの

値と比較すると低く、イオン電極による測定の際に共存物質が負誤差を与えたものと推定される。方法Ⅲによる試料No.6の値はJ I Sの値と比べて異常に高い。この方法では硫化物イオンの正の妨害を除去するために酢酸鉛を添加しているが、これが十分でなかったか、あるいはヨウ化物イオンなどによる正の妨害とも考えられる。簡易分析法では、方法Vは良い結果が得られなかったが、方法Ⅳは、J I Sの値とかなり良い一致を得た。この方法は複雑組成廃液中の全シアンの簡便な分析法として有効な方法と考えられる。

4. 終わりに

以上の結果より、複雑組成試料中の全シアン分析では、試料に塩素、揮発性の有機物、硫黄等の妨害物質が含まれているかを調べ、蒸留時にアスコルビン酸あるいは酢酸亜鉛を添加する必要があることが明かとなった。さらに妨害なく全シアンを定量できているかを確認するためには試料に既知量のシアンを添加し、回収率を求める必要がある。またシアン廃液は通常、次亜塩素酸ナトリウムで酸化分解して処理するが、残留塩素濃度が高いと還元剤としてのアスコルビン酸の効果も十分でなく、アスコルビン酸にかわる還元剤について今後検討する必要がある。

文献

- 1) 立本英機, 鈴木伸, 黒田六郎, 橋本英久, 中川良三, 下田善也, 日本化学会第49春季年会講演要旨集, 2D41 (1984).
- 2) 足立昌子, 浅香庸子, 尾笹みどり, 澤井徳子, 小林正, 衛生化学, **33**, 445 (1987).
- 3) J I S K0102, 工場廃水試験方法 (1986).
- 4) 野々村誠, 水澤伸也, 大野隆司, 小林裕幸, 昭和63年度日本写真学会年会講演要旨集, p.46 (1988).
- 5) 野々村誠, 仲川二三男, 小林裕幸, 水澤伸也, 1989年度日本写真学会年会講演要旨集, p.138 (1989).
- 6) 野々村誠, 小林裕幸, 水澤伸也, 日本写真学会誌, **52**, 140 (1989).
- 7) 山田悦, 長岡健二, 竹内豊英, 井勝久喜, 中川千枝, 田中雅邦, 藤原勇, 原由美子, 小島秀子, 坂元隼雄, 後藤正志, 伊永隆史, 分析化学, **41**, T103 (1992).
- 8) 興水敏子, 高松和幸, 金子幹宏, 福井昭三, 菅野三郎, 衛生化学, **20**, 332 (1975).
- 9) 興水敏子, 高松和幸, 金子幹宏, 福井昭三, 菅野三郎, 衛生化学, **21**, 1 (1975).
- 10) 樋口育子, 会田朋子, 森田昌敏, 三村秀一, 東京衛研年報, **25**, 417 (1974).
- 11) 竹原裕子, 平塚豊, 第38回日本分析化学会討論会要旨集, p.267 (1977).
- 12) 高津正久, 常俊定彦, 日衛誌, **38**, 356 (1983).
- 13) 平田寛, 環境技術, **12**, 687 (1983).