

全シアン自動計測器における測定法の紹介

大西 広次

(株)アナテック・ヤナコ 技術開発本部

1. はじめに

シアン化合物（全シアン）は水中のシアン化物イオン、シアノ錯体などを総称し、形態により毒性は著しく異なり、シアン化物イオンは毒性が強く、シアノ錯体には毒性は極めて低いものもある。しかし、環境条件によりシアン化合物が分解されシアン化水素を発生する危険性を考慮したうえで全シアンとして規制を行い、水質汚濁防止法では排水基準を1 mg/Lと定め、環境基本法に基づいた環境基準は“検出されないこと”(0.1mg/L)となっている。主にメッキ工業、金属精錬業、コークスガス製造業、生物滅菌処理業、有機合成（ニトリル関係）製造業からの排水に含まれる。

工場排水における全シアンの測定は指定計測法がJIS K 0102に定められており、操作法を簡単に述べると、試料の測定妨害成分を処理後 pH2 以下で加熱蒸留を行い、発生するシアン化水素を吸収し、比色法にて測定する方式である。しかし、指定計測法の操作においては準備、測定時間、熟練を要する問題がある。ここでは全シアン自動計測器を例にとり、加熱蒸留に伴う試料の前処理方法を踏まえ、シアン化物イオン電極による測定法について紹介する。

2. 全シアン自動計測器の測定原理

全シアン自動計測器には蒸留方式、シアン化物イオンの吸収方法など各々測定方式に特徴があり、いくつかの例を以下に示す。

① バッチ連続測定方式 1

一定量の試料を前処理後、加熱蒸留を行い、発生するシアン化水素を吸収後、シアン化物イオン電極による測定

② バッチ連続測定方式 2

一定量の試料を前処理後、加熱蒸留を行い、発生するシアン化水素を吸収後、比色測定

③ 連続測定方式 1

一定流量の試料を前処理後、連続的に二段で加熱蒸留を行い、発生するシアン化水素を吸収後、シアン化物イオン電極による測定

④ 連続測定方式 2

一定流量の試料を前処理後、連続的に紫外線で分解し、ガス透過チューブを通してシアン化水素を吸収後、シアン化物イオン電極による測定

ここでは①の方式による測定原理について技術的な面から説明を行う。測定フローは図1のとおり、加熱通気蒸留によるイオン電極測定法で、蒸留系を ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) より採用し、シアン化物イオン電極の特長を含めた内容で自動化されている。測定動作は、一定量の試料に塩化第一銅溶液、りん酸溶液を各々加え、加熱通気蒸留により発生するシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に吸収後、イオン電極法の特徴である常時電極電位を測定し（シアン回収曲線を確認）シアン濃度を決定する。なお測定にあたっての留意点は、試料に含まれる共存物質がイオン電極による測定に影響がない事を確認する必要がある。

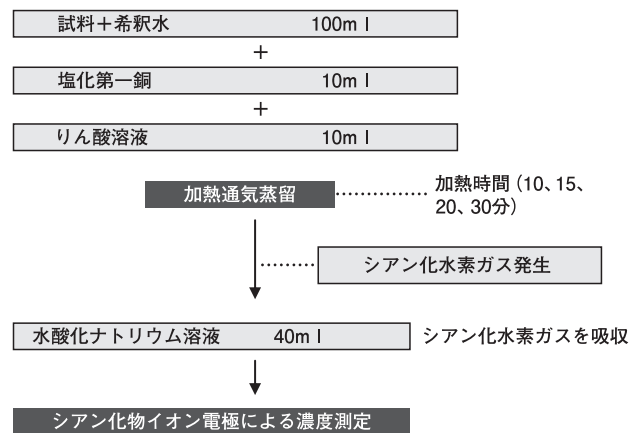


図 1

環境水は特殊な場合を除き共存物質の影響は少ないが、事業所排水においては、業種により硫化物イオン、チオグリコール酸、遊離塩素、塩素酸イオン、亜硫酸イオン等を含む場合が多く、各々に対応するマスキング剤にて処理を行わなければならない。特に遊離塩素のような酸化性物質を共存する場合は、蒸留中にもシアンの分解反応が起こり、正確な測定が出来ないので、蒸留前に完全に処理を行う必要がある。

また自動計測器の場合、添加するマスクング剤が過剰に存在しても測定に影響しない事が重要であり、今回測定動作で添加しているマスクング剤の塩化第一銅は能力的にいくつか兼ねている。具体的に塩化第一銅の性能を示す。

- ・塩化第一銅は硫化物イオンとの反応により硫化銅としてマスクングを行う
- ・遊離塩素、塩素酸イオンを共存物質に含む試料の場合、塩化第一銅は還元剤として酸化剤と反応する
- ・加熱通気蒸留におけるキャリヤ空気中の二酸化炭素を吸収して塩基性炭酸第一銅になり、吸収液の全イオン強度を一定に保つ
- ・シアノ錯体の分解を促進する

各種の共存物質による影響度は図2のとおりであるが、標準試料（シアン化合物）の違い、蒸留方式により異なる。

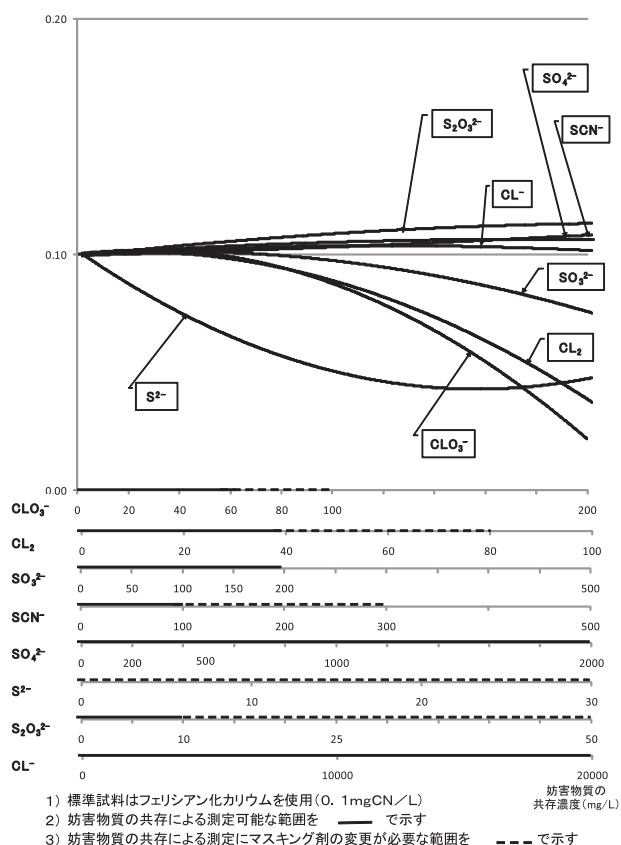


図2 シアン測定に及ぼす妨害物質の影響

またメッキ工業におけるシアン化合物の工程水、排水において、アルカリ塩素法によるシアン処理を行っている場合、遊離塩素が高濃度に含まれることがあり、特に加温酸化工程を含む場合は安定な塩素酸イオンも高濃度に含む。塩化第一銅では処理能力が充分でなく、還元力の高い硫酸第一鉄を使用することにより、塩素酸イオンのような蒸留中に安定で酸化力のある物質においても効果的に処理が可能である。

その他注意すべき点は、硫化物イオンのマスクングに

おいて、硫化銅の沈殿物が加熱セル内に付着し、長期的な条件下で測定に影響をきたすので、自動測定の場合は必ず工程上で塩酸等による洗浄を行う必要がある。

3. 全シアン自動計測器の構成例

図3に全シアンの自動計測器の構成例を示す。試料、希釈水、試薬の各種計量管、導入用集合管、加熱槽、冷却管、測定槽、恒温槽、通気用ポンプ、シアン化物イオン電極、比較電極等から構成される。負圧条件下での加熱通気蒸留により蒸留槽の沸点は90～95℃で、発生したシアン化水素を、迅速に冷却管にて水蒸気を分離後、測定槽にて吸収し、吸収液をイオン電極により測定する。

イオン電極による測定の場合、吸収液、電極の温度管理が重要な要素で、負圧条件下において1℃の温度変化で約1.4mVの電圧差が生じる。よって吸収液及び比較電極の内部液を含む測定環境を一定の温度にコントロールする必要がある。また保守面では定期的にシアン化物イオン電極の研磨、比較電極の内部液補充等があり、イオン電極の性能面から自動校正機能も必要と考える。

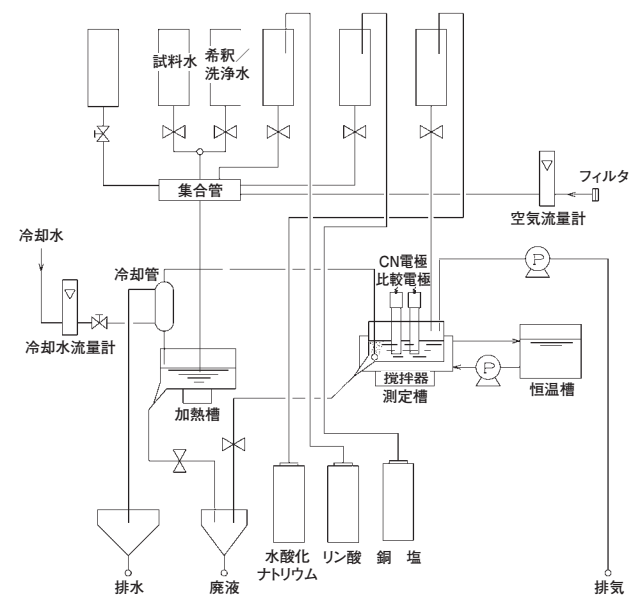


図3

4. おわりに

自動計測器による全シアン測定は一般的に使用試薬の種類、測定までの応答時間を考慮してシアン化物イオン電極による測定方式を採用しているが、保守面において電極研磨、内部液補充、電極交換等で費用と作業時間を要す。比色法による測定は安定で保守面にも優れている。今後において発色時間及び安定性、試薬の種類、保存性、使用量等が改善出来れば導入は充分可能と考える。