

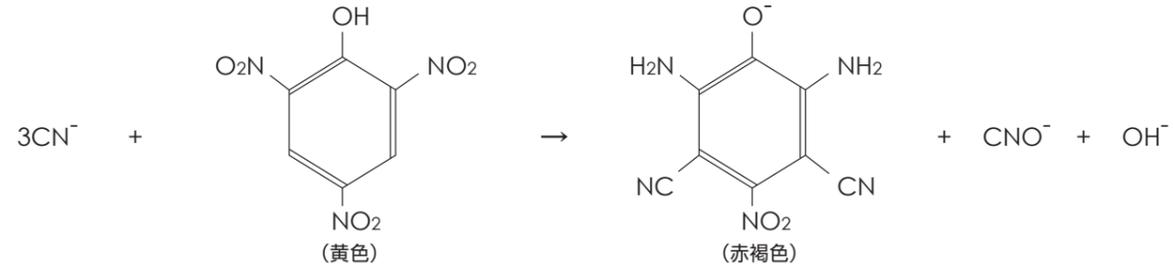
技術資料 全シアン検定器

型式 WA-CNT-2

全シアン検定器は、簡易蒸留器とピクリン酸法を組み合わせた方法でシアン化物からフェロシアン、フェリシアンまでの全シアンが測定できます。より精度よく御利用いただくために、この技術資料では実排水測定データ・共存物質の影響等についてまとめています。

1. 反応原理

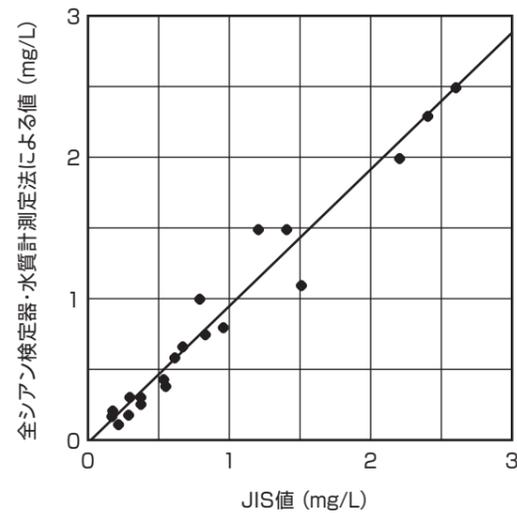
アルカリ性でピクリン酸カリウムとシアンにより形成する赤褐色の化合物を目視、または、水質計で読み取る。反応機構の詳細は明らかになっていないが、化学反応式は、次のように考えられている。



参考文献: D.F.Boltz, J.A.Howell: "Colorimetric Determination of Nonmetals", Wiley (1978)

2. 工場排水の測定データ

このグラフは、表面処理業の工場排水の測定で、全シアン検定器の水質計測定法と、JIS法との測定値の比較である。



JIS値は、JIS K 0102「38.2[ピリジン・ピラゾン吸光度法]」での測定値である。Y軸(全シアン検定器の水質計測定法値)とX軸(JIS値)とは以下のような相関が成り立つ。

$$Y = 0.960X - 0.010 \quad (n=20) \quad (R^2=0.9613)$$

共存物質の多い表面処理業の工場排水の測定であるが、良好な結果となっている。

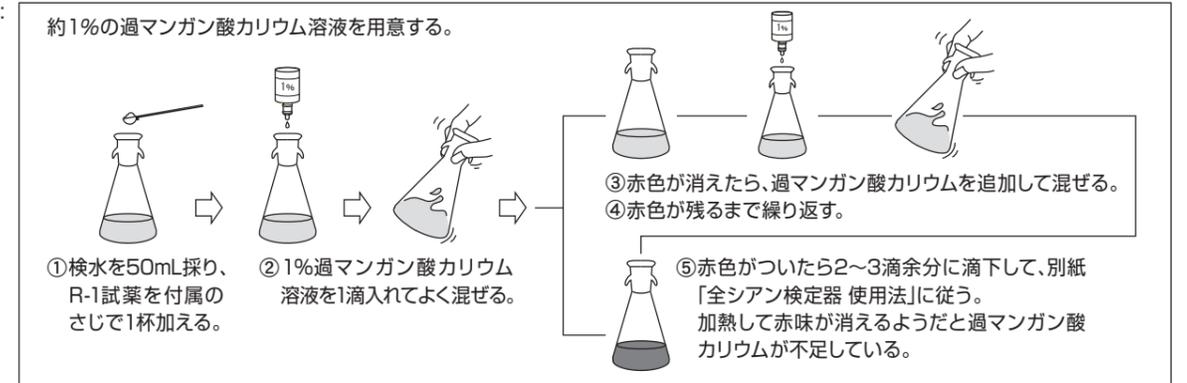
この測定は、環境計量証明事業所である東京都鍍金工業組合環境科学研究所で行なった。
参考文献: 山本, 福間, 瓦林: "簡易水質分析計(UV-1200水質分析システム)" 工業用水, 429, 67~77(1994)

3. 共存物質の影響及び対策

ここでは各種工業用水や排水中の代表的な共存物質の影響とその除去対策について記述する。

3.1 亜硫酸・重亜硫酸

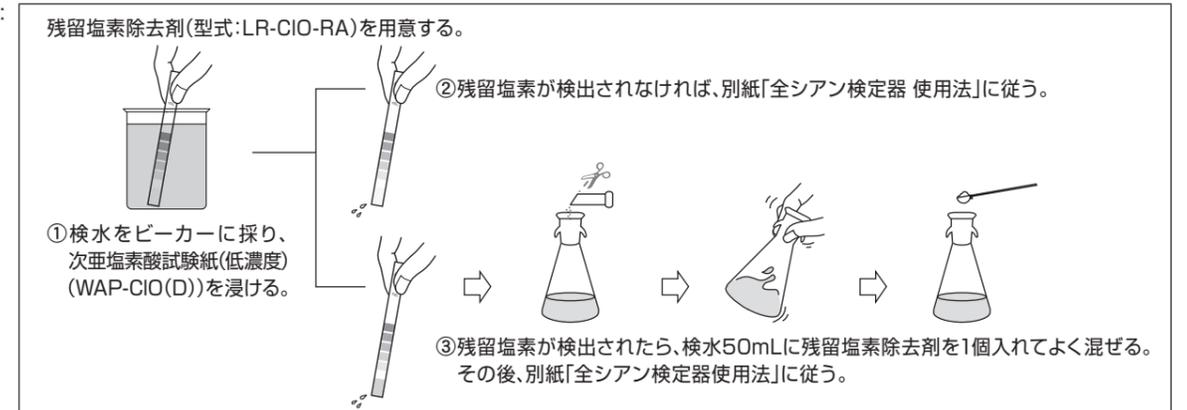
- 影響: シアンの濃度と亜硫酸、重亜硫酸の濃度とのバランスにより、プラスまたはマイナスの妨害、両方の可能性がある。
($\text{CN}^- = 1\text{mg/L}$ は、亜硫酸 $100 \sim 1000\text{mg/L}$ の共存でマイナス妨害であるが、 $\text{CN}^- = 0.5\text{mg/L}$ は、 100mg/L でマイナス、 1000mg/L でプラス妨害となる。)
- 混入経路: 一般に表面処理業などでシアン系みの排水では混入しないが、6価クロム処理の還元剤として投入、シアン系排水と合流する場合、混入の可能性はある。
- 判定方法: パックテスト亜硫酸(高濃度)(型式:WAK-SO₃(C))で亜硫酸、重亜硫酸の混入を判定できる。 100mg/L 以上の混入が確認された場合は、過マンガン酸カリウムによる酸化処理をする。
- 前処理法:



- 注意:
- ◆前処理法②の過マンガン酸カリウムを1滴添加した後、
◇過マンガン酸カリウムの赤みがそのまま残っている。…亜硫酸を含め、他の還元性物質は少ないとみてよい。同系列の排水ならば、次回より過マンガン酸カリウムの添加を考慮する必要はないと思われる。
 - ◇過マンガン酸カリウムの赤みが消える。…赤みが残るまですばやく滴下し、さらに2~3滴余分に滴下する。(加えすぎても影響はない) R-1試薬を添加した時点からシアン化水素が空气中に揮散しているため、手早く処理をすること。
 - ◇加熱途中で赤味が消えてしまう。…過マンガン酸カリウムが不足しているため、過剰に加えて再度やり直す。
 - ◆過マンガン酸カリウムによるシアンの分解は、この程度の濃度および加熱では少ないが、できるだけ素早く操作を行なう方がよい。
 - ◆過マンガン酸カリウムは亜硫酸のみではなく、他の還元性物質とも反応するので、予想以上に消費する場合もある。
 - ◆亜硫酸の濃度が不明の検水では、過マンガン酸カリウムで酸化処理した場合の値と、酸化処理せずに測った値とを比較し、その差がない場合は省略しても良いと思われる。

3.2 残留塩素(次亜塩素酸ナトリウム)

- 影響: シアンの濃度と残留塩素の濃度のバランスによりその影響の度合いに差があるが、検水中の残留塩素が 10mg/L 以上になるとマイナス妨害となる。
- 混入経路: 排水処理の際に、シアンの分解剤として次亜塩素酸ナトリウムを用いた場合による。
- 判定方法: 次亜塩素酸試験紙(低濃度)(型式:WAP-CIO(D))を用いれば、10秒でその濃度が判定できる。残留塩素が 5mg/L 以上の混入が確認された場合は、残留塩素除去剤(型式:LR-CIO-RA)またはアスコルビン酸で残留塩素を除去する。
- 前処理法:



- 注意:
- ◆残留塩素除去剤1個で検水50mL中の約500mg/Lまでの残留塩素を除去できる。チオ硫酸ナトリウム、塩酸ヒドロキシルアミン、亜硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムでも残留塩素は除去できるが、過剰に加えると発色の妨害となるので注意を要する。
 - ◆残留塩素除去剤は多く添加しても測定に影響はないので、検水中に残留塩素の混入の可能性がある場合は次亜塩素酸試験紙(低濃度)で検出しなくても原則的に投入しておくことが望ましい。ただし、大過剰に加えないこと。
 - ◆検水の保存: 高アルカリ性(pH12以上)で検水を保存した場合、検水中に残留塩素が含まれていると保存中にシアンが分解され、分析結果が下限値以下になったり低い値を示すことがある。もし、後日分析をするために検水を保存する場合には、アルカリ固定時に必ず残留塩素除去剤を入れる。

3.3 硫化物(硫化ナトリウムなど)

影 響：極めてわずかでもプラス妨害となる。

発色はシアンに比べ赤みの強い色だが、混在すれば区別がつかないので、混在が確認されたら必ず前処理をする。

混入経路：一般的にはまず混在しないが、表面処理工程中で古美処理などで硫化物を使用するところでは、排水中に混入する。

判定方法：バックテスト硫化物(硫化水素)(型式:WAK-S)で硫化物濃度が確認できるので、混在の可能性がある場合にはあらかじめ測定する。

前処理法：混在が確認されたら、「3.1 亜硫酸・重亜硫酸」の項と同様に酸化処理をする。

3.4 チオシアン酸

影 響：チオシアン酸のみでは影響しないが、酸化性物質(過マンガン酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウム等)と共存するとプラス妨害をする。(チオシアン酸が分解されシアンを発生する。)

混入経路：表面処理業では黒ニッケルめっき液で用いる場合がある。

前処理法：検水が過剰の酸化性物質を含んでいる場合には、残留塩素除去剤(型式:LR-CIO-RA)で処理した後、別紙「全シアン検定器 使用方法」に従う。

注 意：◆亜硫酸とチオシアン酸が混在した場合には1度で両方をマスキングする方法はない。
◇亜硫酸を過マンガン酸カリウムで処理するとチオシアン酸が分解してシアンを出してしまう。
◇チオシアン酸を分解させないためには過マンガン酸カリウムを添加できないので亜硫酸の妨害が出てしまう。
◆どうしても、という時には…2回蒸留法を行なう。
①レシーバーにpH12～13のアルカリ性緩衝液(NaOH等)を5mL程度入れ、一方、検水をpH2以下にして一度、蒸留を行なう。
亜硫酸はシアン化水素とともに捕集液に移るがチオシアン酸はそのままフラスコの中の残液に残る。
②このアルカリ性の捕集液を純水で50mLとし、pHを2以下にしてから過マンガン酸カリウムを加えて亜硫酸を除去した後、別紙「全シアン検定器 使用方法」に従う。

3.5 重金属捕集剤

影 響：一部の重金属捕集剤はプラス妨害となる。(おそらく硫化物であろう。)

添加量及び蒸留時間に比例して測定値が高くなる。

混入経路：重金属類の排水処理の際に添加される。

前処理法：「3.1 亜硫酸・重亜硫酸」の項と同様に酸化処理をする。

3.6 その他の妨害物質

(1)アセトン

影 響：プラス妨害となる。

混入経路：塗装で用いる有機溶剤や、溶剤脱脂作業からの混入による。

前処理法：検水をpH13付近に保ち、レシーバーをつけずに10～20分間煮沸して有機溶剤を飛散させる。その後、検水をpH2以下にして、別紙「全シアン検定器 使用方法」に従う。

(2)ホルムアルデヒド

影 響：マイナス妨害となる。

ホルムアルデヒドが10mg/Lあると、CN⁻1mg/Lが0.5mg/Lの発色になる。

混入経路：一部の工程、排水処理剤等に含まれている。

(3)金属イオンが多量に共存する場合

影 響：シアン錯塩の分解が遅い。(結果として測定値が低くなる。)

混入経路：排水処理前、フィルタープレスの不調など。(本製品は放流直前の排水を測定対象としたものであり、排水処理前、および排水処理中の検水の測定は、別途前処理を必要とする場合がある。)

前処理法：EDTA・2Na(エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム)を検水50mLに対して0.1g程度添加してから蒸留する。ただし、亜硝酸塩が混入している場合には、EDTA・2Naと反応してシアン化合物を生成してしまう可能性がある。このときには必ずR-1試薬を先に投入してからEDTA・2Naを加えなければならない。

(4)試薬をぬらす純水について

レシーバーに入れた試薬をぬらす水、蒸留後に捕集液を15mL又は25mLにする水は、純水を使用する。水道水等ではそれに含まれるCa、Mg等によって濁りを生じ、結果として測定値が高くなることもある。

4.遊離シアンの測定方法

本製品では、pH5.5で酢酸亜鉛の存在下で発生するシアン化水素(遊離シアン)も測定できる。(JIS K 0102 38.1.1.2)

① 中性付近の検水50mLに酢酸亜鉛溶液(100g/L)2mLを加え、酢酸(1+49)を加えてpH5.5に調整する。(手早く行なう必要がある。)

② これに沸騰石を入れ、別紙「全シアン検定器 使用方法」の「測り方」④以降に従い、蒸留を行なう。R-1試薬は加えないこと。

この前処理では、シアン化物イオン、亜鉛・カドミウムのシアン錯体のほぼ全量、ニッケル・銅のシアン錯体の一部が測定値に反映される。鉄(Ⅱ,Ⅲ)のシアン錯体は反応しない。

5.その他

(1)水質計を使用し、発色させたものが上限値以上になった場合、蒸留発色した液を50mLに薄めて(通常の2倍にする)測り、測定値を2倍すると概略値が得られる。正確に求めるには、検水を希釈して再度、蒸留発色させる必要がある。

(2)突沸防止

R-1試薬には、突沸防止のために沸騰石が入っている。

R-1試薬を10%希硫酸で代用する場合には、沸騰石を4～5個入れてから加熱する。

(3)蒸留反応器の手入れ

蒸留反応器の温度が常温になったらすぐに水洗いする。特にガラスすり合わせ部に試薬や水が付着したまま組み立てて収納すると、外れなくなる場合があるので注意する。

(4)やけどに注意

蒸留反応器は全体が大変熱くなっているため、取扱いには十分な注意をする。

加熱中は静かでも、蒸留反応器を動かしたりすると急に沸騰することがあるので、蒸留中は動かさないようにする。

6.試薬と器具類の補充

以下の試薬および器具は、それぞれ別売でも販売しております。(価格等は弊社までお問い合わせください。)

試薬	型式	製品名	用途	入数
	LR-CNT ⁺	水質測定用試薬セット No.46 全シアン	蒸留用 + 発色試薬	40回分
	LR-CIO-RA	残留塩素除去剤	残留塩素共存時に必要	50回分
	PHG-PLS	pH試験紙 PLS	pH2以下の確認	200枚

器具	型式	製品名(内容)
	WA-CNT ⁺ -D	蒸留反応器セット(レシーバー、棒付内管、フラスコ、スプリング、キャップ)
	WA-CNT ⁺ -H	電熱器
	WA-CNT ⁺ -HR2	電熱調整器(プログラム制御付)
	WA-CNT ⁺ -F	風防セット(本体、風防固定具、電熱器固定台)
	WA-CNT ⁺ -DR	レシーバー
	WA-CNT ⁺ -DB	棒付内管
	WA-CNT ⁺ -DF	フラスコ
	WA-CNT ⁺ -DS	スプリング(2本1組)
	WA-CNT ⁺ -DC	キャップ