工場排水中の青酸イオンの現場試験法

浜 村 憲 克 (岡山県衛生研究所*)

Rapid Determination of Cyanide Ion in Industrial Wastes.

Norikatsu Hamamura

(Institute of Hygiene, Okayama Prefecture*)

1) An apparatus for the field test of cyanide in industrial wastes was prepared by electric percolator for warmer and air pump for aeration.

2) Twenty ml. of sample is warmed to 65°C., and 10 ml. of 5 % H_3PO_4 is added. After aeration for 15 min., cyanide gas is absorbed in 10 ml. of 1/30 N NaOH. Eighty to hundred per cent of cyanide is recovered by this procedure.

3) Adequate amounts of diphenylcarbazone-Hg (DC-Hg) reagent are added to CN absorbed alkaline solution. After 5 minutes, a little excess of DC-Hg reagent is filtered off, and developed colour intensity is determined. For the field test, artificial pigment is used for standard colour solutions which is made of auramine-*p*-rosaniline mixture. In the case of quantitative determination in laboratory, 18.46 $\mu g/ml$. of diphenylcarbazone in 1/30 N NaOH is used for standard colour solution, which corresponds to 2.0 ppm. of CN, and the developed colour is determined spectrophotometrically at 490 $m\mu$.

(Received February 6, 1967)

緒 言

最近メッキ廃水中の青酸イオン (CN^-) はもとより石油化学工業においてもソハイオ法による acrylnitril 製造に際し、廃水中に含まれる CN^- が公害問題としてクローズアップしてきた。本県でも昭和40年7月海域中に大量の青酸が流出し、4 km にわたって大量の魚が斃死する事件が起り、今後このような事件が起らないよう常時監視の態勢が必要になってきた。しかし排水中の青酸イオンに対する現場試験法は現在ではわずかに検知管を応用したものがあるだけであるが、これでは検出量数ppmの所では値に再現性が少ない。とくに種々の法律、条例の排水基準濃度のような微量の CN^- が定量できる現場試験法はなかった。

青酸の分析法はフェノールフタレイン法、滴定法、ピリジン・ピラズロン法が一般に用いられている。その他には thiocyanide 法, Prussian blue 法, cupperacetate-benzidin 法, picric acid 法など種々あるが、筆者は Diphenylcarbazide-Hg 法の原理を応用し、Diphenylcarbazone-Hg 法を研究した。Diphenylcarbazide-Hg 法の原理は Feigl の Spot Test, 上水, 下水試験法の定性分析に採用されているが、筆者はこの原理を応用し Diphenyl-

* 岡山市いずみ町3番30: 30, 3-ban, Izumichō, Okayama.

carbazone 法を定量法化するために試薬の作成法、反応液のアルカリ条件、妨害物質など各種の条件につき検討した結果、満足な方法を得ることができた。

この比色定量値は 4~0.1 ppm の CN^- が Beer の法則にしたがうので排水中の青酸イオンの基準である毒物劇物取締法による 2 ppm, 水質保全法(大和川)の 1 ppm, 神奈川県条例の 0.2 ppm など至適濃度として測定可能である。分析法の前処理に J I S の爆気法の原理を採用したが、現場試験法であるため 60°C 15 分間爆気条件で行なった。この前処理で抽出される排水中の CN^- は J I S 法のそれと較べて 80~100% の範囲である。爆気に用いる器具は熱帯魚飼育用エアーポンプと市販パーコレーターを用いて現場用に試作した。

試薬および実験条件

I 試薬

1) TB 指示薬

Thymol blue 0.1 g を $N/30$ NaOH 7 ml に溶かし水を加えて 250 ml とする。

2) Diphenylcarbazone-Hg 塩 (DC-Hg 塩)

i) Diphenylcarbazone acetone 液: Diphenylcarbazone 0.5g を acetone 100 ml に溶かす。

ii) $Hg(NO_3)_2$ 液: $Hg(NO_3)_2$ 0.5g を 1 N HNO_3

2ml に溶かし、水を加えて全量を 100ml とする。

iii) Hg 塩: i) 液 ii) 液を混合して生じた沈澱を、遠心分離 (3000rpm 10分) する。

沈澱を pH 7.0 Sørensen's buffer で 2 回洗淨。

後、同 Buffer 200ml に suspend する。

3) 比色用標準液

i) 比色定量用標準液: Diphenylcarbazone 92.3mg を acetone 100ml に溶かす。これは CN^- 100ppm に相当する。検体を呈色させる直前に上記 acetone 溶液から 1/30 N NaOH に希釈して 2 ppm CN^- 相当濃度の液を作り標準液とする (Fig. 1)。

Fig. 1 Calibration curve of CN^-

9.23 $\mu\text{g./ml}$. of Diphenylcarbazone in 1/30 N NaOH corresponds to 1 $\mu\text{g./ml}$. of CN^- ion.

ii) 現場試験用標準系列

0.1% auramine (和光純薬特級) と 0.1% *p*-rosaniline (東京化成特級) を 3:2 の割合で混合し原液とする。

この原液を 10ml, 3ml, 2.5ml, 1ml とりそれらを水で希釈し全量を 50ml にする。また原液を 100 倍に希釈したものを 50ml, 10ml, 5ml, 2.5ml とり水で全量を 50ml とする。

これらは CN^- として 40ppm, 20ppm, 10ppm, 4ppm, 2ppm, 1ppm, 0.4ppm, 0.2ppm, 0.1ppm に相当する。しかし前処理の条件では始めの sample が 2 倍に濃縮されたことになるので上の値の $1/2$ の値を試験管に記入して標準系列とする。

II 操作

1) 現場試験法の場合

吸引管(A)に $1/30$ N NaOH を割線 (10ml) まで入れ銅製ホルダー(F)に挟む。吸引管(A)にさしこまれ

た導入管(試料管(C)より発生した青酸ガスを導くためのガラス管)の先端が丁度浸るぐらいにする。目盛付滴下ロート(B)に試料を上割線 (20ml) まで入れ、TB 指示薬 1~2 滴滴下する。通常青色ないし淡黄色を示す。試料を試料管(C)に流下しパーコレーターのスイッチを入れ、水温を約 60°C まで高める。目盛付滴下ロート(B)に 5% H_3PO_4 を下の割線 (10ml) まで入れ試料管(C)に流下する。吸引管(A)を導入管が底につくまで上げた後、エアーポンプのスイッチを入れ空気を送る。パーコレーターのスイッチは切る。つぎに 15 分間通気した後吸引管(A)をはずし DC-Hg 試薬を滴下する。3~5 分後あらかじめ作っておいた現場試験用標準系列と目視により比色定量する。DC-Hg 試薬を加えすぎて比色しにくいとき、および CN^- の濃度が薄いときは 5 分後ろ過して比色定量する (Fig. 2)。

Fig. 2 Apparatus for CN^- Determination

- (A) 10ml. graduated test tube
- (B) 20ml. & 10ml. graduated cylinder
- (C) Sample tube
- (D) Air pump
- (E) Electric percholator
- (F) Test tube holder
- (G) Thermometer

2) DC-Hg 試薬による呈色反応を実験室内で定量分析法として用いる場合

sample を JISK 0102 の法により前処理を行ない

$1/80$ N NaOH で CN^- を捕集したのち適量の DC-Hg 試薬を加え室温で5分間放置後ろ紙でろ過する。加える DC-Hg 試薬の量は予試験で試料に必要な滴数 (ml 数) を概略定めておく。

標準液は試薬 3) i) のように 2 ppm CN^- 相当の Diphenylcabazone 液を定量試験と同時に調製する。ろ紙でろ過後光电比色計を用い、490m μ で比色定量する。定量範囲は 0.1ppm~4.0ppm である。

実験結果

I NaOH 濃度と呈色安定度

TABLE I のように N, $1/2$ N, $1/4$ N, $1/10$ N, $1/20$ N, $1/40$ N, $1/80$ N の NaOH 溶液に 5ppm の CN^- を溶解して DC-Hg 試薬を加え、発色後の安定度を調べた。酸性および蒸留水では呈色しない。 $1/80$ N NaOH では5分後呈色がピークになるが、その後は徐々に褪色する。 $1/20$ N~ $1/40$ N の濃度が最も適当で、しばらく安定である。 $1/10$ N になると呈色褪色の時間が早くなり5分後にはすでに褪色し始める。 $1/4$ N 以上では十分呈色しないうちに褪色してしまう。

TABLE I Stability of Colour Intensity of DC-Hg-CN Reaction Product in Various Conc. of NaOH Solution at Room Temperature

Conc. of NaOH (N)	Colour Intensity (%)							
	3 min.	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.
1	< 1	< 1	< 1	< 1	0	0	0	0
1/2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	0	0	0
1/4	5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	0	0
1/10	100	75	25	25	8	< 1	< 1	0
1/20	100	100(*)	75	75	25	10	< 1	0
1/40	100	100	75	75	38	15	5	< 1
1/80	75	100	75	63	38	15	5	< 1
H ₂ O	< 1	< 1	< 1	< 1	0	0	0	0

Five ppm of CN^- in various concentration of NaOH solution are prepared and adequate amounts of DC-Hg reagent were added into these solutions. Colour intensities developed are compared with standard colour solutions which are made of auramine-*p*-rosaniline mixture. The value obtained in condition of(*) in this table was represented as 100 per cent.

II 呈色妨害物質

本法では TABLE II のように 500ppm の濃度でも陰イオン、有機酸および Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} 以外の陽イオンは全く呈色に影響ない。ガス体でも O_3 , NO_2 , SO_2 , NH_3 はともに 500ppm の濃度でも全く呈色に影響ない。しかし Ca^{2+} は 50ppm くらいで呈色に影響

を与える。 Co^{2+} , Cu^{2+} , HCHO , Cl_2 は 10ppm で呈色を阻止する。しかし Cl_2 は CN^- がアルカリ液中ですみやかに分解されるため呈色しないものと思われる。 H_2S , Sn^{4+} はプラスの妨害があり青酸を含まない液でも呈色する。10ppm の濃度でそれぞれ明るい赤色および赤紫色を与える。 CN 錯塩などに関しては $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, KSCN は 500ppm の濃度でも影響ないが $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ は 10ppm でも呈色を阻止する。Acrylonitrile は 500ppm の濃度でも呈色に影響を与えない (TABLE II)。

TABLE II Effect of Various Compounds on the Colour Reaction

Substances		Effect*	reference
Anion	Cl^- SO_4^{2-} NO_3^- PO_4^{3-} I^-	no	
Organic acid	Citric acid EDTA Tartaric acid	no	
Cation	Na^+ K^+ NH^+ Ba^{2+} Pb^{2+} Mn^{2+} Cd^{2+} Zn^{2+} Ni^{2+} Sn^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Sb^{3+} Cr^{3+} Cr^{6+}	no	
	Sn^{4+}	+	Red violet
	Ca^{2+} Cu^{2+} Co^{2+}	-	
Gas	$\text{O}_3(\text{H}_2\text{O}_2)$ $\text{NO}_2(\text{NaNO}_2)$ $\text{SO}_2(\text{NaHSO}_3)$ $\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{OH})$	no	
	$\text{H}_2\text{S}(\text{Na}_2\text{S})$	+	Light red
	$\text{Cl}(\text{NaOCl})$ HCHO	-	
CN-complex nitrile	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ KSCN acrylonitrile	no	
	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	-	

* no=no effect on the colour reaction of 2ppm CN by a conc. of 500ppm.

- =Inhibition of the colour reaction of 2ppm CN by a conc. of 10ppm.

+ =Colour developed by a conc. of 10ppm without CN

III 通気条件

試料温度は40℃~90℃の間では15分間の通気で80~100%回収される。そのうちでも 60℃ が若干よい。酸性にする条件では 10% H_3PO_4 , 5% H_3PO_4 , 10% クエン酸, 5% クエン酸いずれも好収率であったが、そのうちでも 5% H_3PO_4 が若干よい。吸収管を2個継

いで1管目に捕集された CN^- 量に対して2管目に捕集された CN^- 量はいずれも1%以下であり1管のみで捕集は十分であった。

IV DC-Hg 試薬

Diphenylcarbazone-Hg は前述のように懸濁液として保存するのが最もよい。乾燥状態にすると発色能が著しく低下し、凍結保存させたのも同様である。アセトンなどの有機溶媒に溶かした場合はそれ自身の発色のために定量できなくなる。

DC-Hg 塩の pH 7.0 Buffer 懸濁液は冷蔵庫に保存すれば6ヵ月以上安定である。室温では2ヵ月間有効に使用できる。この液を三角フラスコに入れ直射日光下に2ヵ月間さらした場合も室内のそれと同じ安定度であったので光に対してとくに不安定と思われない。

DC-Hg 塩は酸性下では不安定で微酸性で1日後には呈色能力を失う。pH 6.8 の Buffer の懸濁液でも室温1ヵ月くらいでその呈色能力を失う。

これらの場合その外見はほとんど変らないが時としては一部金属水銀が析出するのが認められる場合もある。

Diphenylcarbazone の代りに Diphenylcarbazide を用いた場合、呈色能は前者に比して後者の方が悪い。

V 実測例

M社のメッキ廃水について測定した。

JISK 0102-29.1.1 (1946) 通気法(ピリジンピラゾン法)により排水中の CN^- を測定した。これと同じ sample を本現場試験器により前処理を行ない DC-Hg 試薬により発色し比色定量した。

JIS 法に較べ80~100%の定量値が得られた。この誤差は現場試験のため爆気時間を短縮したための誤差であろう (TABLE III)。

TABLE III Comparison Between JIS Method and DC-Hg Method.

Samples of Industrial waste	JIS Method (A)	DC-Hg Method (B)	Ratio (B)/(A)
1	12.9 ppm	13.0 ppm	1.01
2	11.7 ppm	9.3 ppm	.80
		11.2 ppm	.96
		11.4 ppm	.98
3	6.0 ppm	5.5 ppm	.93

考 察

現場試験において3割程度の誤差を無視できる場合は10分間の爆気で十分である。しかし、本法は80~100%の回収率を期待して爆気時間15分と設定した。妨害物質に関しては爆気法を前処理としたため金属塩の影響は全然問題にならない。

ガス体のうち H_2S は試料を alkali にして過剰の錯酸鉛を加えて除きろ液につき CN^- を定量することができる。しかし排水が一般下水と混合している場合でも CN^- の微量測定の場合はともかく、明らかに H_2S 臭がする sample 以外は上記の操作は不要である。

排水に Cl_2 臭がする場合はチオ硫酸ナトリウムを加えて爆気して Cl_2 の影響を除くことができるが、この場合一般に CN^- は Cl_2 と共存していない。

要 約

1. 試料を加温するのにパーコレーターを用い爆気用に熱帯魚飼育用エアーポンプを用い青酸の現場試験器を試作した。
2. 試料 20 ml を約60℃に加温し、エアーポンプで15分間爆気し、 $\frac{1}{30}N$ NaOH 10 ml に捕集し、Diphenylcarbazone Hg 試薬を滴下、数分後表はれてくる赤色を比色定量した。回収率は JIS のそれと較べて80~100%であった。
3. 検体感度は 0.05 ppm であった。現場試験の場合は auramine-p-rosaniline の混合液を用い類似色を作り比色定量した。光電比色計を用いて定量する場合は Diphenylcarbazone を標準液とし、波長 490 m μ で比色定量した。
4. 毒劇法 (2 ppm), 水質保全法-大和川 (1 ppm), 神奈川県条例 (0.2 ppm) による基準値はいずれも本法で至適濃度として測定することができた。

文 献

- 1) 日本水道協会編: “上水試験法” p 203 (1960).
- 2) 日本水道協会編: “下水試験法” p 178 (1964).
- 3) 日本工業標準調査会: “JISK0102”-1964 工場排水試験法, p 54 (1964).
- 4) F. Feigl: “Spot Tests in Inorganic Analysis” p 64 (1958).
- 5) L. S. Bark, HG. Higson: Analyst, **88**, 751-60 (1963).