研究ノート

銀滴定による水中シアンの定量

金野 英隆*・西谷 望*・永山 政一*

Determination of Cyanide by Silver Titration Method

Hidetaka KONNO, Nozomi NISHITANI and Masaichi NAGAYAMA

1. 緒 言

よく知られているように、CN⁻イオンは有毒であり厳しい排水規制が行なわれている。規制値は多くの場合1 ppmを上限としているので、この値のフラクシオンを簡単に測定できる方法があれば、工場などの現場における排水管理に便利である。従来、水中の微量シアンの測定法にはJISに採用されているピリジン-ピラゾロン法¹⁾、チオシアン酸第2水銀法²⁾などの吸光光度法、ジエチルジチオカルバミン酸銅を指示薬とする抽出滴定法³⁾など多数の方法があるが、いずれも操作が煩雑であり現場分析法としては必ずしも適当でない。感度はやや劣るが簡便な方法としてDABR (p-ジメチルアミノベンジリデンローダニン) を指示薬とする銀滴定法⁴⁾があるが、この方法では終点における変色が黄→赤であるため識別誤差が大きく、一般には1 ppm以上の濃度の測定にしか用いられていない。しかし、銀滴法は操作が極めて単純であるという利点があるので、実用の定量限界を若干でも向上させることができれば有用な方法となるであろう。われわれは種々の検討を行なった結果、指示薬としてDABRとTPC (チモールフタレインコンプレキソン) を併用することにより十分満足しうる結果を得たのでここに報告する。

2. 分析方法

2-1 試薬および器具

DABR: 20mgを100mlのアセトンに溶解し、0.02%溶液として用いる。溶液の寿命は約3週間である⁵⁾。TPC: 100mgを10gのKNO₃と混合粉末し、100倍希釈粉末として用いる。0.001M AgNO₃標準液: 0.01M標準液を常法によって調製標定し、使用の都度10倍に希釈する。試薬はいずれも市販特級を用いる。

マイクロビュレット: 高価な市販品でなく、容量数ml (0.01~0.02ml きざみ) のメスピペットにガラスコ

ックを溶接し、先端を毛管状にしたもので十分間に合う。

2-2 方法の概要

CN⁻イオンを含む溶液にAg⁺を滴下すると、次式に従ってCN⁻イオンが定量的に消費され、無色の安定な錯イオンが形成される。

DABR (水中では黄色) を指示薬として添加しておく、当量点付近でAg⁺-DABRの赤色の錯イオンが形成され溶液は黄→赤に変色する。この赤色は、Ag⁺-DABR錯イオンの分子吸光係数がおよそ21,000 mole⁻¹・cm⁻¹であるため、十分強いが、一般に黄→赤の変色は鋭敏な識別がむずかしく、滴定の終点では当量よりも少し過剰のAg⁺が滴下されていることになる。この誤差は空滴定による補正を行なっても満足しうるほどには除けない。そこで、われわれは終点の識別を容易に行なう方法を検討の結果、銀イオンと青色の錯イオンを形成するTPC³⁾をDABRと併用すれば良いことがわかった。吸収スペクトルの測定および肉眼による滴定操作を繰返し行なった結果、pH≒11においてDABRを約0.1mM添加し、これにモル比で約3倍のTPCを共存させる^{注1)}と終点の変色が最も明瞭であることを見いだした。この場合の終点における変色は黄緑→紫である。

2-3 分析操作

水中の全シアンの分析は次の手順に従って行なう。まず検水x mlを正確にとり(500ml以内) JIS¹⁾に従って蒸留する。留出液約100mlに1M NaOH溶液または1M H₂SO₄溶液を滴下してpH≒11に調節し、0.02% DABR 0.3ml および1% TPC 50mgを加える(この時溶液は鮮明な黄緑色を示す)。これを0.001M AgNO₃溶液で滴定し黄緑色が消失してわずかに暗紫色になった時を終点とする。この後、空滴定を行なってブランクの補正をする。要した0.001M AgNO₃溶液をy mlとすると、

$$\text{CN}^- \text{イオン濃度 (ppm)} = 52.04y/x$$

指示薬の添加量および添加比率は、必ずしも上記のそれを厳密に守る必要はないが、各滴定毎の添加量は一定にしなければならない。

* 北海道大学工学部 (札幌市北区北13条西8丁目)
Fac. of Eng., Hokkaido Univ.
Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo

Table 1 Results for known samples.

CN ⁻ -added (ppm)	DABR		DABR+TPC	
	found (ppm)	error (%)	found (ppm)	error (%)
0.096	0.1208	+25.8	0.1029	+7.2
0.192	0.2196	+14.4	0.1962	+2.2
0.384	0.4038	+5.2	0.3862	+0.6
0.576	0.5890	+2.3	0.5772	+0.2
0.768	0.7702	+0.3	0.7680	0
0.960	0.9606	+0.1	0.9600	0

* Total volume is 50 ml.

* Values are averages of ten measurements.

3. 結果と考察

表1は蒸留水 50ml に既知量の KCN を添加した試料について従来法（指示薬 DABR のみ）および本法（DABR+TPC）による分析の結果を比較したもので、各10回の滴定の平均値を示してある。DABR のみの場合は 0.5ppm 以下では誤差が大きくて実用にならないが、DABR+TPC を用いた場合には 0.2ppm までを約 2% の誤差で定量できる。検水は蒸留によって 2~3 倍濃縮されるので、検水の CN⁻イオン濃度については、0.1ppm でも十分精度良く測定することができる。したがって、頭書の目的は達せられた。また、本法では表2に示したように、0.2ppm 程度まではバラツキも少なく多数回の滴定値の平均をとらなくても十分な精度で定量できる。DABR のみの場合には、これに比べると測定値のバラツキは大きい。

本法は従来法にくらべて精度、感度がともによいが、その理由は次のように考えられる。まず、当量点の前後における溶液の色調が互いに補色関係にあるので、当量点のごく近傍で一瞬色が消失する点があり、そのため終点を確認し得る精度が高い。滴定条件の検索にさいしてはこの点を十分に考慮した。すなわち、TPC は pH ≈ 11 近傍で薄青を呈し、Ag⁺ と錯イオンを形成すると深青色となる。したがって、これを適当な濃度比で DABR と併用し、当量点の前後の変色をちょうど補色の関係になるようにしたのである。また、滴定の最適条件^{注1)}において比較すると、空滴定によって補正される CN⁻イオン量は、本法では約 7.5μg（容量100ml の時 0.075ppm に相当）であるのに対し、従来法では約 13μg（同じく

Table 2 Reproducibility of present method.

added (ppm)	found (ppm)		
	Minimum	Maximum	Av.
0.096	0.100(+4.2%)	0.105 ₆ (+10.0%)	0.1029
0.192	0.194(+1.0%)	0.198(+3.1%)	0.1962
0.384	0.383(-0.3%)	0.388(+1.0%)	0.3862
0.576	0.574(-0.3%)	0.580(+0.7%)	0.5772
0.768	0.766(-0.3%)	0.772(+0.5%)	0.7680
0.960	0.956(-0.4%)	0.964(+0.4%)	0.9600

* Total volume is 50 ml.

* Ten titrations were carried out.

0.13ppm に相当) であり、低濃度の場合の誤差が軽減される^{注2)}。

妨害イオンについても調べたが、CN⁻ 1 ppm の場合、Cr³⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Pb²⁺ および Cd²⁺ は 10ppm までほとんど妨害とならず、前処理としての蒸留の有無にかかわらず表2の滴定誤差の範囲に納まる。これに対し、Ni²⁺、Cu²⁺（おそらく Cu⁺ も）および Hg²⁺ は蒸留を行わないと妨害する。とくに、検水中の Hg²⁺ が CN⁻ に対して10倍（ppm 単位）程度共存する場合には、JIS に従って検水を蒸留しても約20%の負の誤差を与えた。これは、Hg(CN)₄²⁻ 錯イオンがとくに安定 (log β₄ ≈ 41⁴⁾) であって、結合シアンを遊離しにくいとめと考えられる。Fe(CN)₆³⁻ として存在しているシアンについては、JIS 法による蒸留によって95%以上回収できることを確かめた。

北海道大学では実験室から排出された廃液を集め、処理施設において処理しているが、処理水について残留 CN⁻イオン濃度を測定した結果、3回の平均が 0.14 ppm（蒸留により約3倍濃縮）であり、これは別個に JIS 法（ピリジン-ピラゾロン法）によって測定した 0.134ppm という結果と良く一致していた。

（昭和51年1月、日本化学会北海道支部冬期研究発表会にて一部発表）（1976-5-31 受理）

文 献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験方法29
- 2) 田中善正, 山本セツ; ジエチルジチオカルバミン酸銅を指示薬とするシアニイオンの容量分析法, 分析化学, **9**, 6 (1960)
- 3) L. Meites (Ed.); Handbook of Analytical Chemistry, p. 3-228 (1963, McGraw-Hill)
- 4) Stability Constants of Metal-Ion Complexes, p. 110 (1964, The Chemical Society)
- 5) P. Klein and V. Skrivaneck; Complexometric Titration of Silver in Silver Nitrate, Chem. Prumysl, **12**, 359 (1962); Anal. Abstr., **10**, 543 (1963)

注1) 指示薬の最適添加濃度は、本法では全量約100ml に対し DABR ≈ 0.1mM, TPC ≈ 0.3mM であった。なお、DABR 単独の場合は 0.2mM 程度である。

注2) 補正量が少なくて済むことは、引算の際の誤差が少ないことを意味する。本法によって 1ppm 前後の CN⁻イオン濃度を測定する場合には、空滴定による補正をしなくても誤差は10%を越えることはない。