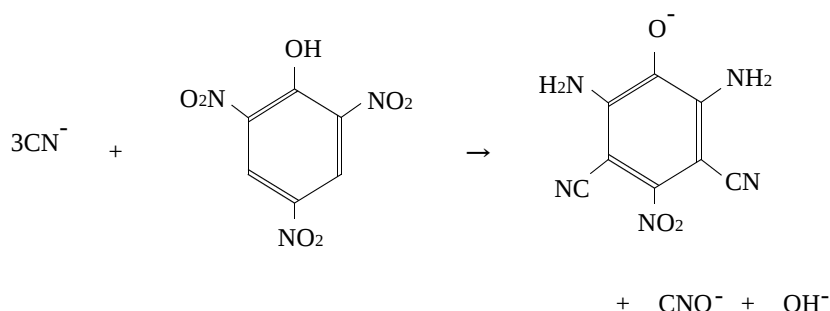


全シアン検定器技術資料

(蒸留とピクリン酸法による)

簡単な操作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る全シアン検定器を、より精度よく御利用いただくために、実排水測定データ・共存物質の影響等についてまとめてあります。

反応原理 : アルカリ性でピクリン酸とシアンにより形成する濃赤褐色の化合物を目視、または光電光度計で読み取ります。
反応機構の詳細は明らかになっていませんが、化学反応式は次のように考えられています。



参考文献 : Colorimetric Determination of Nonmetals; BOLTZ & HOWELL 1978

なお、測定手順については別紙の全シアン検定器使用法を参照してください。



株式会社

共立理化学研究所

KYORITSU CHEMICAL-CHECK Lab., Corp.

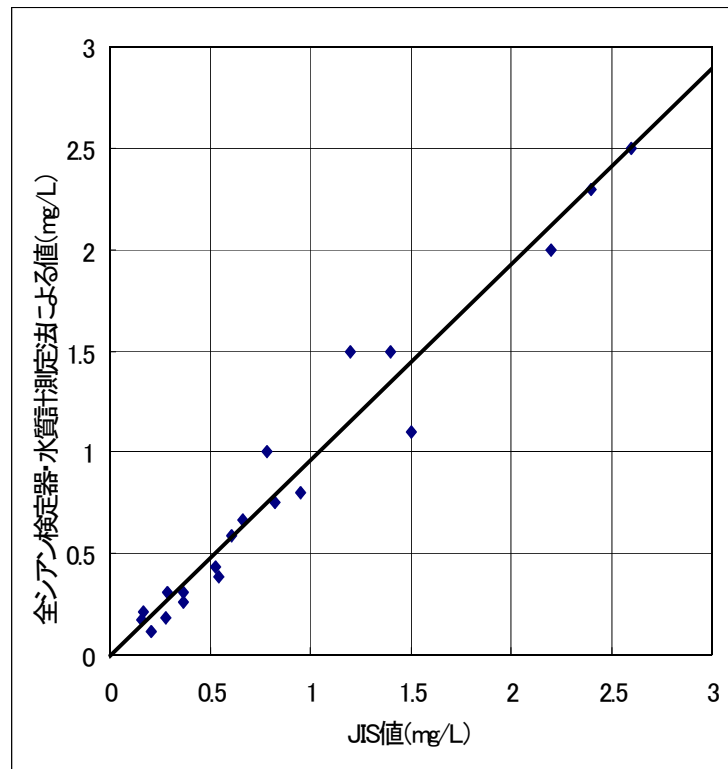
〒145-0071 東京都大田区田園調布 5-37-11

TEL: 03-3721-9207 FAX: 03-3721-0666

<http://kyoritsu-lab.co.jp>

1. 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・ピラゾロン吸光光度法」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：『工業用水No. 429 1994/6』 社団法人 日本工業用水協会

pp:67～77

2. 共存物質の影響及び対策

ここでは各種産業用水、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。

2.1 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、正または負の妨害、両方の可能性がある。

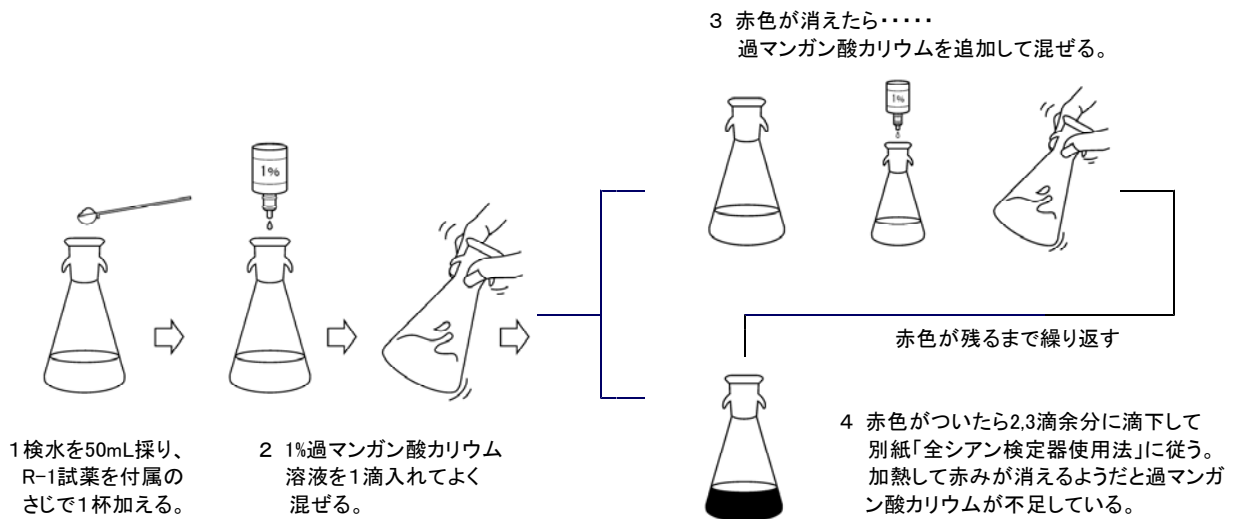
($\text{CN}^- = 1\text{mg/L}$ は、亜硫酸 $100 \sim 1000\text{mg/L}$ の共存でマイナス妨害であるが、 $\text{CN}^- = 0.5\text{mg/L}$ は、 100mg/L でマイナス、 1000mg/L でプラス妨害となる。)

混入経路 : 一般に表面処理業などでシアン系のみ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後、シアン系排水と合流する場合、混入の可能性がある。

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 :

▽約1%の過マンガン酸カリウム溶液を用意する。



注意 :

フラスコに検水 50 mL を採り、R-1 試薬をさじで1杯入れ、1%過マンガン酸カリウム溶液を1滴入れてみたとき……

◇過マンガン酸カリウムの赤みがそのまま残っていれば亜硫酸を含め、他の還元性物質は少ないとみてよい。同系列の廃水ならば、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。

◇もし、過マンガン酸カリウムの赤みが消えたら、赤みが残るまで滴下し、さらに2～3滴余分に滴下する (加えすぎても影響はない)。この場合、検水はすでに酸性になっているため、遊離のシアンが空气中に放出されているので手早く処理をする。

◇加熱して赤味が消えてしまう場合には過マンガン酸カリウムが不足しているので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ほとんど無視できる。なお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。

◇一度、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。

2.2 残留塩素(次亜塩素酸ナトリウム)

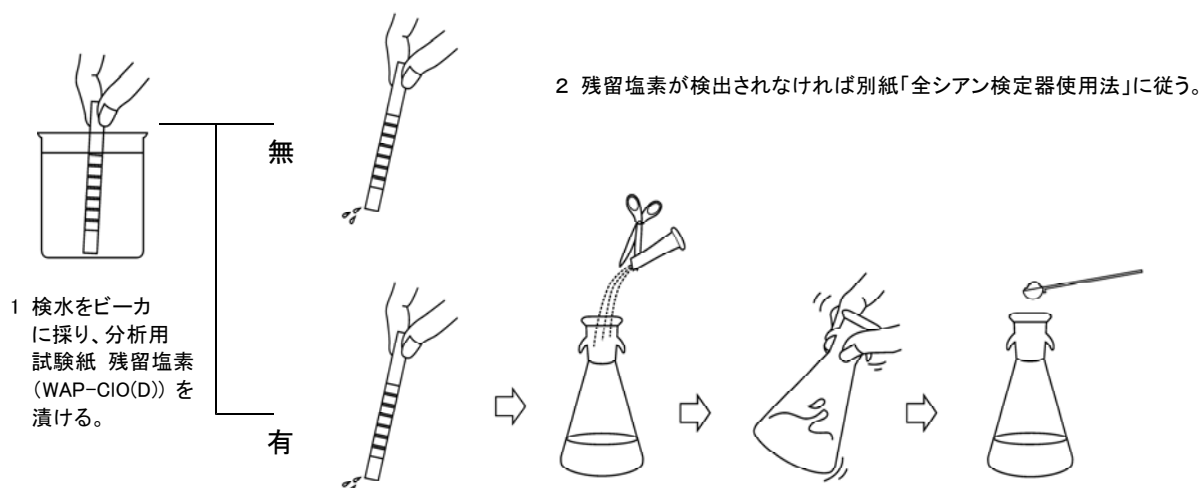
影響：シアン濃度と残留塩素濃度のバランスによりその影響の度合いに差があるが、残留塩素が 10mg/L 以上になると負の妨害を与える。

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添加することによる。

判定方法：分析用試験紙 残留塩素（型式：WAP-C10(D)）を用いれば、10秒でその濃度が判定できる。残留塩素が 5 mg/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-C10-RA）で残留塩素を除去する。

前処理法：

▽残留塩素除去剤（型式：LR-C10-RA）を用意する。



その後、別紙「全シアン検定器使用法」に従う。

注意：

◇残留塩素除去剤 1 個で検水 50 mL中の 約500 mg/Lまでの残留塩素を除去できる。アスコルビン酸、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、亜ひ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少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分析用試験紙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。但し、3個以上入れて 長時間（30分以上）蒸留すると、プラスに妨害する場合があるので、必要以上には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。

2.3 硫化水素(硫化ナトリウムなど)

影響 : 極めてわずかでも正の妨害をする。

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その装飾性を高めるために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 : パックテスト硫化物(硫化水素) (型式 : WAK-S) を使い、3分で 0.1 mg/L以上の硫化水素が確認でき、ラムダー8000シリーズ, ラムダー9000、UV-1240では、水質測定用試薬 No. 53硫化物(硫化水素)を使い、3分で0.05mg/L以上の硫化水素が確認できるので、混在の可能性の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、2.1 亜硫酸・重亜硫酸 の項と同様に酸化処理をする。

2.4 チオシアン

影響 : 酸化性物質 (過マンガン酸カリウム等) と共存するとプラス妨害をする。

(チオシアン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(次亜塩素酸ナトリウム等)を含んでいる場合には、亜硫酸の影響はないはずなので、残留塩素除去剤 (型式 : LR-C10-RA) で処理した後、別紙「全シアン検定器使用法」に従う。

注意 :

◇亜硫酸とチオシアンが混在した場合には1度で両方をマスク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が分解してシアンを出してしまう。
- ・チオシアン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回蒸留法を行う。

①レシーバーにpH12～13のアルカリ性緩衝液 (NaOH等) を 5 mL程度入れ、一方、検水をpH 2以下にして1度、蒸留を行う。

亜硫酸はシアン化水素とともに留出液に移るがチオシアンはそのままフラスコの中の残液に残る。

②このアルカリ性の留出液を純水で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法」に従う。

2.5 重金属捕集剤

影響：一部の重金属捕集剤は正の妨害を与える。（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：2.1 亜硫酸・重亜硫酸 の項と同様に酸化処理をする。

2.6 その他の妨害物質

（１）アセトン

影響：正の妨害を与える。

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pH 2 以下にして別紙「全シアン検定器使用法」に従う。

（２）ホルムアルデヒド

影響：負の妨害を与える。

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ある場合

影響：シアン錯塩の分解が遅い（結果として値が低くなる）。

混入経路：排水処理前、フィルタープレスの不調など。

（この全シアン検定器は放流直前の排水を測定対象としたものである。従って排水処理前、及び排水処理中の水の使用についてはそれぞれに前処理を必要とする場合がある）

前処理法：EDTA（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。但し、亜硝酸塩が混入している場合には、EDTA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、蒸留後に留出液を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。

3. 遊離シアン(シアン化物イオン)のみの測定方法

この方法では錯塩を含めた全シアンが測定されるが、pH5.5で酢酸亜鉛の存在下で発生するシアン化物イオンも測定することができる。(JIS K 0102-2008 に準拠)

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。(手早く行う必要がある)

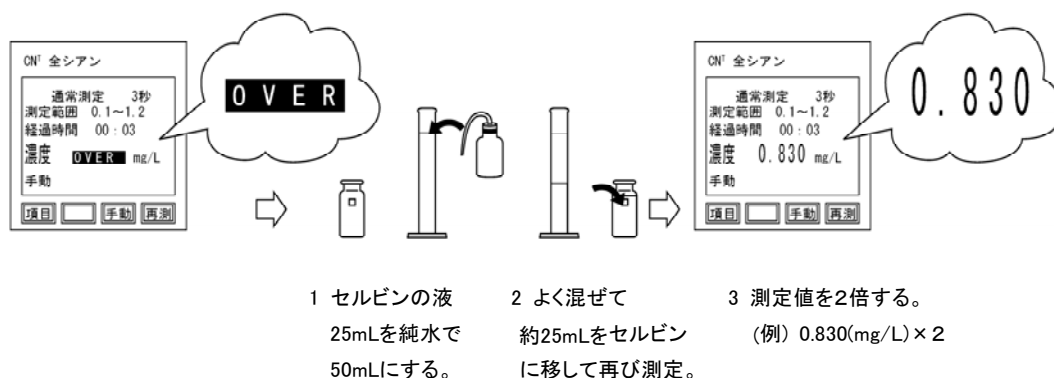
②これに沸騰石を入れ、蒸留を行なう。

R-1 試薬は加えないこと、電熱調整器のスイッチ[ON2]にしてからの蒸留時間(沸騰している時間)を15分にする。

4. その他

- (1) 水質計を使用し、発色させたものが測定範囲以上になった場合、蒸留発色した液を 50 mL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。
下記は、ラムダ8000シリーズ水質計の一例である。

測定範囲以上だった場合



(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2～3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R-2試薬が付着したまま組み立てて収納すると、外れなくなる事があるので注意する。

(4) 蒸留反応器は熱い！

蒸留反応器は全体が大変熱くなっているので、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。

5. 試薬と器具類の補充

5.1 試薬………型式 No.46 LR-CN^T R-1試薬, R-2試薬 各 40回分

LR-C10-RA 残留塩素除去剤 50回分

5.2 器具類……すべて別個に販売しておりますので下記の名称で御注文ください。

全シアン検定器の蒸留反応器セット

