The Japan Society for Analytical Chemistry

BUNSEKI KAGAKU Vol. 58, No. 2, pp. 57–71 (2009)
© 2009 The Japan Society for Analytical Chemistry

総合論文

全シアン及びシアン化物分析におけるシアン化水素の生成と全シアン分析前処理法の改良

野々村　誠[1,2]

シアン化合物は有毒物質であることから，環境及び排水中の全シアンは厳しく規制されている．環境及び排水中の全シアンの分析は，工場排水試験方法（JIS K 0102）に基づいて行われているが，この方法で分析したとき，シアン化合物を使用していない工場及び事業所の排水や廃棄物から全シアンが検出される事例が多数報告されている．本稿では，著者らが既に報告したプリント基板めっき工場，ノーシアン亜鉛めっき工場，カラー写真処理廃液，現像所排水，熱硬化性塗料，アルミニウム合金溶融廃棄物からのシアン化水素（HCN）生成事例と，最近明らかになったアルカリ固定による室温でのシアン化物イオン生成，重油燃焼排ガス洗浄液及び石炭火力発電所排水からのHCN生成事例を紹介し，その生成原因について述べた．また，JISの全シアン分析の前処理法の経緯と問題点について述べ，その改良とHCNを生成しないシアン化合物からのHCNの分離方法を提案した．

1　はじめに

昭和30年代～40年代にシアン化合物（シアン化物イオン及びシアノ錯体などの総称，以下，シアンという）が河川に流出した事故等により，魚のへい死や浄水場で取水を停止するなどの事件が多発した．そのため，昭和46年に施行された水質汚濁防止法では，工場からのシアンの排出は厳しく規制され，シアンの環境基準は全シアン（pH 2以下で発生するシアン化水素）として，「検出されないこと」，排出基準は「1 mg/L以下」と定められている[1]．これらの全シアンの分析は，工場排水試験方法（JIS K 0102，以下JISという）で行われている[2]．

水質汚濁防止法の制定後，多くの工場では，シアンの使用を止め，シアンを使用しない原料や製法への転換が行われた．例えば，めっき工場では，シアン化亜鉛めっき浴からシアンを使用しないジンケートめっき浴や酸性亜鉛アンモニウムめっき浴に，金属熱処理工場では，シアン窒化処理からアンモニア窒化処理へ転換されてきた．また，写真工業では，ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの使用を止め，*p*-フェニレンジアミン系化合物を主成分とするカラー写真用処理液が用いられるようになってきた．しかし，シアンを使用していない工場や事業所の排水及び廃棄物からシアンが検出されたり[3)~8)]，大学や研究所から排出される複雑な組成の廃水からもシアンが検出されている[9]．

シアンが検出される原因としては，工場の製造工程や廃棄物の処理工程で生成する場合と，公定分析法に定められたアルカリ固定や全シアンを分析するための前処理工程で生成する場合がある[6]．

本稿では，シアンを使用していない工場の排水や廃棄物からシアンが検出される原因と，JISで定められた全シアン分析方法の問題点を明かにし，分析法の改良を目的として著者らがこれまでに報告した事例を中心に報告する．更に，イオンクロマトグラフ法による新たなシアン化合物の分析方法についても紹介する．

2　全シアン分析の前処理法の経緯と問題点

環境中，特に水や排水中のシアンの分析方法に関しては，多くの報告がある[10)11)]．このうち，全シアンの分析方法は，各種の公定法で規定されており[2)12)13)]，また，その解説が報告されている[14)15)]．わが国では，環境基準や排水基準の全シアン分析の前処理は，JISの38.1.2で規定された方法で行われている[2]．ここでは，JISの全シアン分析の前処理法の経緯と問題点について述べる．

2・1　全シアン分析の前処理法の経緯

JIS法の全シアンの分析では，「試料にリン酸を加えてpH 2以下にし，エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム（EDTA）を加えて加熱蒸留し，発生したシアン化水素（HCN）を水酸化ナトリウム溶液に捕集する」という前処理が行われている．全シアン分析方法の前処理操作を

[1] 環境技術評価研究所：341-0044　埼玉県三郷市戸ヶ崎2954番地1クレストフォルム水元公園107号室
[2] 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター研究開発部第二部：115-8586　東京都北区西が丘3-13-10

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

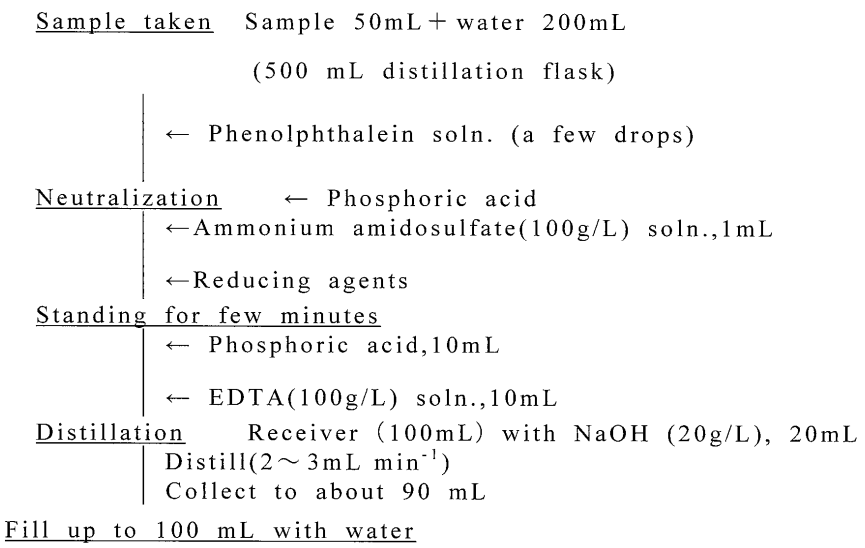

Fig. 1 Distillation procedure of total cyanide by JIS[22)]

Fig. 1 に示す[2)].

1964年に初めて制定されたJIS[16)]の全シアンの前処理は，リン酸とEDTAを添加して加熱蒸留する方法であり，基本的にFig. 1と同じである．また，この前処理は，Kruse及びMellonらの方法を採用したものである[17)].

JISの全シアンの分析にEDTAを添加した理由は明らかでないが，1970年までのシアンの規制は遊離シアンで2 mg/Lであったことから，金属イオンをマスキングするためにEDTAを添加したのではないかと考えられる．

1971年に改正されたJIS[18)]は，1964年とほとんど同じであるが，「重金属を含まない排水の場合は，EDTA溶液の添加を省略してもよい」という注（134）が記載されていた．

1981年に改正されたJIS[19)]では，この注（134）がなくなり，試料にEDTAを添加して全シアンの分析を行うようになった．これは，1971年に環境基準や排水基準が全シアンとして規制されたことによるためと考えられる．また，このJIS法では，前処理操作で，試料中の亜硝酸イオンを分解するためにアミド硫酸アンモニウム溶液を添加することが新たに規定された．

還元剤は，1964年[16)]，1971年[18)]のJIS法で規定されていた亜硫酸ナトリウム溶液が削除され，塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液又は亜ヒ酸ナトリウム溶液を使用するように変更された．

1986年に改正されたJIS[20)]は，1981年とほとんど同じであるが，還元剤は，塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液が削除され，アスコルビン酸溶液と亜ヒ酸ナトリウム溶液に変更された．

1993年に改正されたJIS[21)]は，1986年とほとんど同じであるが，「アミド硫酸アンモニウムは，亜硝酸イオンの妨害を除くためである．特殊な試料では，亜硝酸イオン以外にもEDTAとの反応でHCNを生成し，アミド硫酸アンモニウムを添加してもその妨害を除けないものもある．また，EDTA以外にも類似の反応をする有機物もある．」という注（9）が設けられた[21)].

1998年に改正されたJIS[22)]の内容は，1993年のJISと同じである．

2008年3月に改正されたJIS[2)]では，注（8）の中に，「添加したEDTAが関与すると考えられる場合は，EDTA溶液の添加を除いて1）から7）の操作を行う．」という文章が追加された．

2·2 全シアン分析の前処理法の問題点

JIS法による全シアン分析の前処理法の問題点は次のようにまとめることができる．

1）全シアンの前処理では，リン酸酸性（pH 2以下）でEDTAを添加するが，各種金属シアノ錯体の分解性及びEDTAの添加効果が明らかでない．

2）排水中に含まれる亜硝酸イオンがEDTAと反応してHCNを生成する事例がある．

3）試料中の亜硝酸イオンはアミド硫酸アンモニウム溶液を用いる分解によりEDTAとの反応によるHCNの生成を防止できるが，加熱蒸留中に窒素酸化物が生成する場合には，アミド硫酸アンモニウム溶液を加えてもHCNが生成する．

4）全シアンを分析する場合，酸化性物質の還元方法及び最適な還元剤が明らかでない．

5）全シアンの前処理で，加熱蒸留中にHCNを生成するEDTA以外の有機化合物及び亜硝酸イオン以外の窒素化合物の影響や種類が明らかでない．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 1　Effect of adding agents on the distillation of metal cyanocomplexes[28)]

Metal cyanocomplexes		Average recovery, % [a)]		
Species	CN^-/μg	EDTA [b)]	$MgCl_2$ [c)]	$CuSO_4+SnCl_2$ [d)]
$Ni(CN)_4^{2-}$	100.4	98.5	98.2	92.0
$Fe(CN)_6^{4-}$	100.1	97.9	98.5	96.8
$Fe(CN)_6^{3-}$	100.1	96.3	97.2	97.1
$Au(CN)_2^-$	100.2	11.1	53.2	55.7
$Au(CN)_4^-$	100.6	7.7	28.7	72.9
$Co(CN)_6^{3-}$	100.1	2.6	5.6	4.0

a) Three samples at each concentration.　b) Recommended amount in JIS method.
c) Recommended amount in Standard Methods.　d) Recommended amount in ISO method.

2・3　EDTA の添加効果

全シアンの前処理で添加する EDTA の効果について，既に報告されている結果をまとめてみる．

Kruse らは，一定濃度（1～50 mg/L）の CN^- 溶液に一定濃度（50～100 mg/L）の金属イオン（鉄，コバルト，ニッケル，カドミウム，クロムなど）を加え，試料溶液 135 mL に対し 85% リン酸 35 mL を加えてシロップ状になるまで加熱蒸留すると，銅とコバルト以外は，EDTA を添加しなくてもほぼ 100% CN^- が回収されたが，10% EDTA を 10 mL 添加すると，銅からはほぼ 100%，コバルトからは約 90% CN^- が回収されたと報告している[17)]．すなわち，Kruse らの報告は，金属シアノ錯体からの HCN の回収率を調べたものではなく，強酸性で加熱蒸留したときに CN^- 溶液から HCN を回収率するときの金属イオンの影響と，EDTA の添加効果について調べたものである．

中村らは，難分解性の金属シアノ錯体を JIS 法の条件で蒸留したときの CN^- の回収率を調べた結果，ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム，ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの場合は，EDTA を添加しなくてもほぼ 100% 回収されたと報告している．一方，ペンタシアノニトロシル鉄(III)酸ナトリウム，ヘキサシアノコバルト(III)酸カリウム，テトラシアノ金(III)酸カリウムの場合は，EDTA の添加の有無にかかわらず，低い回収率であったと報告している．EDTA は難分解性のコバルト(III)シアノ錯体などの分解に効果はなく，Kruse らの報告と同様に，この錯体の分解はリン酸がシロップ状に濃縮されたときに著しく進むと報告している[23)]．

氷上は，ヘキサシアノ鉄(II)酸塩及びヘキサシアノ鉄(III)酸塩を多量に含む試料の場合には，1971 年の JIS 法[18)]では全シアンは十分に回収されないが，EDTA の添加量を増やすと全シアンの回収率は増加したと報告している[24)]．また，これらの錯体を多量に含む試料の場合は，1971 年（13 版）の米国の Standard Methods（SM 法）の前処理条件を一部修正した方法を適用して 3 時間以上蒸留すると全シアンの回収率は増加したと報告している[24)]．

奥水らは，CN^- として 0.5 mg/L を含む各種金属シアノ錯体溶液に EDTA を加えずに硫酸酸性で JIS 法[18)]の加熱蒸留装置を用いて，全シアンの回収率を調べた結果，17 種類の試料の内，14 種類は定量的に回収され，回収率が十分でない試料は，ヘキサシアノ鉄(II)酸イオンに亜鉛イオン，銅イオンが共存した場合及びヘキサシアノ鉄(III)酸イオンに銅イオンが共存した場合の 3 種類であった．この結果，銅，ニッケル，カドミウム，亜鉛などのシアノ錯体は，EDTA を添加しなくても pH 2 以下の加熱蒸留で，全シアンは定量的に回収されたと報告している[25)]．全シアンの回収率が不十分であった上記の 3 種類については，EDTA を添加することにより全シアンが回収されたと報告している．そのため，これらの 3 種類が排水中に存在することはまれであるけれども，これらが共存することを想定して EDTA を添加しておくことが無難であると報告している[25)]．また，山田らは，難分解性シアンの場合には，EDTA の添加量を増加させると定量的に全シアンとして回収されると報告している[9)]．

小倉らは，難分解性金属シアノ錯体の全シアンの加熱蒸留における EDTA 添加の効果について詳細に報告している[26)27)]．

金属シアノ錯体から全シアンを回収するための EDTA の働きとしては，シアノ錯体から CN^- を解離させること，共存する金属イオンをマスキングしてヘキサシアノ鉄(II)酸亜鉛などの難溶性塩の生成を防ぐことであるとしている．しかし，ヘキサシアノ鉄(II)酸イオンやヘキサシアノ鉄(III)酸イオンまでの解離定数を持つシアノ錯体ならば酸を加えて蒸留するだけで CN^- が解離し，EDTA 添加の必要性は認められないとしている．また，EDTA の添加量を増やすと難溶性塩からの全シアンの回収率が増加するとの報告もあるが，EDTA が HCN 生成の炭素源となることから，EDTA の添加量を増やすことは好ましくないとしている[26)27)]．

著者らは，1981 年の JIS 法[19)]で定められているリン酸と EDTA を添加，1985 年（16 版）の SM 法で定められている塩化マグネシウムと硫酸を添加及び International Organization for Standardization（ISO 法）[13)]で定められている硫酸銅(II)溶液，塩化スズ(II)，塩酸を添加して，JIS 法の加熱蒸留装

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 2 Effect of reducing agents on the distillation of samples[28]

Samples		$NH_2SO_3NH_4$/g	Reducing agent		HCN formed[a]/μg
Species	Amounts/g		Species	Amount/g	
$NaNO_2$	0.1		$C_6H_8O_6$	0.1	16.4[b]
	0.5		$C_6H_8O_6$	0.1	54.4[b]
	0.1	0.3	$C_6H_8O_6$	0.1	6.8
	0.5	1.5	$C_6H_8O_6$	0.1	6.0
	0.1		$SnCl_2$	1.0	0.0[b]
	0.5		$SnCl_2$	1.0	0.0[b]
NH_3OHCl	0.1		$C_6H_8O_6$	0.1	79.0
	0.5		$C_6H_8O_6$	0.1	116.
	0.1		$SnCl_2$	1.0	0.0
	0.5		$SnCl_2$	1.0	0.0
N_2H_62Cl	0.1		$C_6H_8O_6$	0.1	0.0
	0.5		$C_6H_8O_6$	0.1	0.0
	0.1		$SnCl_2$	1.0	0.0
	0.5		$SnCl_2$	1.0	0.0

a) in 100 mL. Blank value was subtracted. b) NO_2^- was detected.

置を用いて難分解性の金属シアノ錯体6種類からのCN^-の回収率を調べた[28)29)]．その結果をTable 1に示す．

硫酸銅(II)溶液，塩化スズ(II)及び塩化マグネシウムを使用した時，$Ni(CN)_4^{2-}$，$Fe(CN)_6^{4-}$及び$Fe(CN)_6^{3-}$からのCN^-の回収率は，EDTAを用いたときとほとんど同じであった．$Au(CN)_2^-$，$Au(CN)_4^-$及び$Co(CN)_6^{3-}$からのCN^-の回収率は，EDTAを添加しても不十分であったが，塩化マグネシウムあるいは硫酸銅(II)溶液と塩化スズ(II)を用いるとCN^-の回収率は増加した[28)]．

2・4 アミド硫酸アンモニウムの添加効果

輿水らは，アミン類と亜硝酸イオン（NO_2^-）との反応でHCNが生成すること，NO_2^-をアミド硫酸アンモニウムで分解することにより，HCNの生成を防ぐことができることを報告している[30)31)]．これにより，1981年に改正されたJIS法から，蒸留前に10%アミド硫酸アンモニウム溶液を添加することが規定されている[19)]．

しかし，その後，加熱蒸留中にペルオキソ二硫酸イオンと塩化ヒドロキシルアンモニウムとの反応によって生成した窒素酸化物[32)~34)]及び室温で硝酸と亜鉛や鉄との反応によって生成した亜硝酸などの還元生成物[35)]の場合には，あらかじめアミド硫酸アンモニウム溶液を添加してもHCNの生成を防げないことが報告された．すなわち，アミド硫酸アンモニウムは，試料中に存在しているNO_2^-を分解できるが，上記のような化学反応で生じた窒素酸化物に対しては，効果がないことが明らかになってきた[32)~34)]．

2・5 還元剤の影響

排水中に酸化剤が共存すると，加熱蒸留中にシアンを酸化して負の誤差を生じること，あるいはチオシアン酸イオンを分解してHCNを生成し正の誤差を生じることから，あらかじめ酸化剤を還元処理することが定められている．還元剤は，亜硫酸ナトリウム（1964年[16)]，1971年[18)]），塩化ヒドロキシルアンモニウム（1981年[19)]），亜ヒ酸ナトリウム（1981年[19)]，1986年[20)]，1993年[21)]，1998年[22)]，2008年[2)]），アスコルビン酸（1986年[20)]，1993年[21)]，1998年[22)]，2008年[2)]）などに変わり，また，ISO法では塩化スズ(II)[13)]などが用いられてきた．しかし，全シアンの加熱蒸留はpH 2以下で行うために，亜硫酸ナトリウムで還元すると二酸化硫黄が発生し，吸収液中で亜硫酸イオンとなり，CN^-の発色を妨害する．塩化ヒドロキシルアンモニウムは，ペルオキソ二硫酸塩とEDTAが共存すると，加熱蒸留時にHCNを生成する[32)~34)]．また，亜ヒ酸は，有毒物質であるヒ素を含んだ廃液の処分が問題となる．

そこで，最適な還元剤を選定するために，全シアンの分析における還元剤の影響を調べた[28)36)37)]．結果をTable 2に示す．

この結果，JIS法[21)]や1975年（14版）のSM法で用いられているアスコルビン酸は，亜硝酸ナトリウムあるいは塩化ヒドロキシルアンモニウムが存在すると，全シアンの蒸留中にHCNを生成することが明らかになった[28)]．しかし，あらかじめアミド硫酸アンモニウムで亜硝酸イオンを分解すると，シアンの生成量は減少した．そこで，ISO法[13)]で用いられている塩化スズ(II)を用い，亜硝酸ナトリウムあるいは塩化ヒドロキシルアンモニウムを共存させ，pH 2以下で加熱蒸留するとHCNが生成しなかった[28)]．更に，二塩化ヒドラジニウムは，アスコルビン酸あるいは塩化スズ(II)を共存させて加熱蒸留してもほとんどHCNが生成しなかった．

以上の結果から，全シアンの前処理用の還元剤としては，塩化スズ(II)が推奨された[28)]．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 3　Analytical results of free cyanide in the plating solution and wastewater by JIS aeration method

No.	Sampling points	Main components	Without alkaline Fixation CN^-/mg L^{-1}	With alkaline Fixation CN^-/mg L^{-1}	Ni/mg L^{-1}
A	Chemical polishing bath	$Na_2S_2O_8$, H_2SO_4	ND	ND	0
B	Catalyst bath	N_2H_62Cl, EDTA, $PdCl_2$, HCl	ND	ND	0
C	Electroless nickel plating bath	$NiSO_4$, NaH_2PO_2, Aminocaboxylic acids, Chelating agents	ND	ND	7350
①	Cyanide reservoir tank	Cyanide compounds	11.8	28.5	0
②	After activated charcoal filtration		ND	ND	0
③	Acid reservoir tank	$Na_2S_2O_8$	ND	ND	3
④	After filter press	$Na_2S_2O_8$, EDTA, N_2H_62Cl	ND	0.02	0
⑤	Electroless nickel plating reservoir tank	Aminocaboxylic acids, Ni	0.03	0.05	2027
⑥	Neutralization tank	Aminocaboxylic acids, Ni	ND	0.04	1312
⑦	Mixing tank	Aminocaboxylic acids, Ni, $Na_2S_2O_8$	ND	1.02	353
⑧	Final discharge tank	Aminocaboxylic acids, Ni, $Na_2S_2O_8$	ND	0.81	304
⑨	Mixed solution of ④ and ⑥	Aminocaboxylic acids, Ni, $Na_2S_2O_8$	ND	1.94	589

ND：＜0.01 mg/L as CN^-；A-C：Plating solutions；①-⑨：Wastewater

3　シアンの生成事例

シアンを使用していない事業所の排水や産業廃棄物からシアンが検出される事例がある．これらは，シアンを含む排水を安定に保持するための前処理や，全シアンの加熱蒸留中にシアンが生成する事例であり，その生成原因について述べる．

3･1　アルカリ固定による無電解ニッケルめっき排水からのシアン化物イオンの生成[38]

排水中のシアンを分析する際に，すぐに分析できない場合には，排水中に水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを約12に調整して保存する．これをアルカリ固定という．しかし，無電解ニッケルめっき排水をアルカリ固定した後，衛生試験法[39]又はJIS法[22]の38.1.1.1（通気法）で前処理を行うと，シアン化物イオン（CN^-）が検出され，行政の検査機関とトラブルになった．

そこで，無電解ニッケルめっき排水からCN^-が検出された原因を明らかにするために，工場のめっき工程，排水処理工程を調査し，めっき液及び排水の分析を行い，その生成原因について検討した．

この工場では，プリント基板に無電解ニッケルと無電解金めっき（シアンを含む）を行っていた．めっき液及び排水をJIS法の38.1.1.1（通気法）で処理した後，4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン法でCN^-を分析した結果をTable 3に示す．この結果，めっき工程の化学研磨液（A），触媒液（B），無電解ニッケルめっき液（C）からは，水酸化ナトリウム溶液を添加あるいは添加しなくても（アルカリ固定をしても，しなくても）CN^-は検出されなかった．

この工場の排水は，シアン系，酸系及び無電解ニッケルめっき排水系の3系統に分かれており，Table 3に示すように8か所で排水を採水し，それぞれ排水①～⑧とした．また，排水④と排水⑥を混合したものを排水⑨とし，他の排水の結果と比較した．①，②はシアン系排水，③，④は酸系排水，⑤，⑥，⑦は無電解ニッケル系排水，⑧は最終放流槽の排水である．

シアン系排水は，アルカリ塩素法で処理した後，活性炭沪過を行っている．シアン系の貯槽①からは，CN^-（11.8及び28.5 mg/L）が検出されたが，活性炭沪過後の排水②からは，いずれもCN^-は検出されず，シアン排水は完全に分解処理されていた．

酸系の貯槽③及びフィルタープレス後の排水④からも，いずれもCN^-は検出されなかった．無電解ニッケルめっき排水貯槽⑤及び中和槽⑥では検出せず～0.05 mg/Lであった．

混合槽⑦と最終放流槽⑧の排水では，アルカリ固定をしなければCN^-は検出されなかったが，アルカリ固定をすると混合槽⑦と最終放流槽⑧の排水で，それぞれ，1.02及び0.81 mg/LのCN^-が検出された．なお，この工場の混合槽⑦と最終放流槽⑧の排水では，それぞれ353及び304 mg/Lのニッケルイオンが含まれていた．

そこで，酸系のフィルタープレス後の排水④と無電解ニッケルめっき系の中和槽⑥の排水を同体積で混合した溶液⑨について調べた結果，アルカリ固定しなければCN^-は検出されなかったが，アルカリ固定すると1.94 mg/LのCN^-が検出された．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 4 Analytical results of total cyanide in the each plating process solution and wastewater by JIS distillation method[3)]

Sampling points	Main components	Total cyanide/ mg L^{-1}
Conditioning bath	Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$	Not detected
Soft etching bath	$Na_2S_2O_8$	433
Soft etching rinse water bath	$Na_2S_2O_8$	105
Catalyst bath	$PdCl_2$, $SnCl_2$	Not detected
Electroless copper plating bath	$CuSO_4$, EDTA, HCHO, NaOH	Not detected
Wastewater tank	$Na_2S_2O_8$	46.3
Final effluent tank	$Na_2S_2O_8$	18.2

Sample : 50 mL ; NH_3OHCl 0.3 g and EDTA 1 g was added.

このめっき工場排水から CN^- が検出された原因は，次の1）～4）のように推定される．

1）工場の排水処理工程における混合槽及び最終放流槽の排水をアルカリ固定した際に CN^- が検出された．特に，酸系のフィルタープレス後の排水 ④ と無電解ニッケルめっき系の中和槽 ⑥ の排水の混合液に水酸化ナトリウム溶液を加えて pH 12 にすると CN^- を生成する．

2）排水 ④ 中には化学研磨液（A）からのペルオキソ二硫酸カリウムと触媒液（B）からの EDTA 及び二塩化ヒドラジニウムが含まれている．中和槽 ⑥ の排水中には，無電解ニッケルめっき液からの高濃度のニッケルイオンとアミノカルボン酸が含まれている．

3）④ と ⑥ の排水が混合し，水酸化ナトリウムでアルカリ固定（pH 12）した際に，ニッケルイオンの共存下でペルオキソ二硫酸イオンが室温で自己分解し，酸化ニッケルを生成する．

4）この酸化ニッケルが排水中に含まれるアミノカルボン酸，特にアミノ酢酸を分解して CN^- を生成する．

これらの反応は，以下のように考えられる．

$$Ni(OH)_2 + S_2O_8^{2-} + 2OH^- \longrightarrow NiO_2 + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$$

$$CH_2(NH_2)COOH + NiO_2 + 2OH^- \longrightarrow HCN + CO_2 + 2H_2O + Ni(OH)_2$$

3・2 プリント基板めっき工場排水からの HCN の生成[3)]

プリント基板のめっき工場では銅スルホールめっきを行っており，シアンを使用していないにもかかわらず，この工場排水から全シアンが検出された．

そこで，このめっき工場のめっき工程と排水処理工程を調査し，全シアンが検出された原因を検討した．

工場の銅スルホールめっき工程，排水処理工程及び使用している薬剤を調査した．工場のどの工程から全シアンが検出されるかを明らかにするために，前処理液，めっき液，水洗水及び排水中の全シアンを1981年のJIS法で定められた方法で定量した[19)]．結果を Table 4 に示す．

この工場ではシアンを使用していないが，ソフトエッチング液及び水洗水からはそれぞれ 433 mg/L 及び 105 mg/L と高濃度の全シアンが検出された．また，排水貯槽原液及び最終放流水からはそれぞれ 46.3 mg/L 及び 18.2 mg/L の全シアンが検出された．

そこで，工場で使用している薬剤及び全シアンの前処理で添加する薬剤の影響を調べた．すなわち，ソフトエッチング剤であるペルオキソ二硫酸ナトリウム，この酸化剤を還元するために1981年のJIS法[19)]で規定されていた塩化ヒドロキシルアンモニウム及び EDTA の影響を調べた．この結果，工場排水から全シアンが検出された原因は，排水中のペルオキソ二硫酸ナトリウムを塩化ヒドロキシルアンモニウムで還元し，EDTA を添加して pH 2 以下で加熱蒸留を行った際に，窒素酸化物が生成し，これが EDTA と反応して HCN を生成するためであることを明らかにした[32)33)]．この排水の場合，あらかじめアミド硫酸アンモニウムを添加しても，窒素酸化物は分解せず，HCN の生成を防げないことを報告した[33)]．

3・2・1 HCN 生成における有機化合物の影響[32)] ペルオキソ二硫酸カリウム（1 mmol），塩化ヒドロキシルアンモニウム（1 mmol）の共存下で各種の有機化合物（1 mmol）を加え，pH 2 以下で加熱蒸留を行い，HCN の生成量を調べた．結果を Table 5 及び Table 6 に示す．

この結果，カルボン酸，アミノカルボン酸，オキシカルボン酸，アルデヒド，ケトン，酸アミド類のようなカルボニル基を持つ化合物などから HCN が生成した．炭素数が増えると HCN の生成量は減少したが，二重結合のある化合物からは多量の HCN が生成した．また，アミノカルボン酸やオキシカルボン酸はカルボン酸よりも多量の HCN が生成した．更に，芳香族炭化水素，アルコール，アミン，ピリジン類のようなカルボニル基を持たない化合物からも，HCN が生成した．したがって，上記の混合系では，ほとんどの有機化合物が HCN 生成の炭素源になることが明らかになり，検討した有機化合物の中では，EDTA が最も多く（14.1%）HCN を生成した．

3・2・2 HCN 生成における窒素化合物の影響[32)] ペルオキソ二硫酸カリウム（1 mmol）及び EDTA（1 mmol）の共存下で，各種の窒素化合物（1 mmol）を加えて pH 2 以下で加熱蒸留を行い，HCN の生成量を調べた．その結果を Table 7 に示す．

ヒドロキシルアンモニウム塩及び亜硝酸ナトリウムからは多量の，塩化ヒドラジニウムからは少量の HCN が生成

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 5 Formation of HCN during the distillation of samples containing various organic compounds with carbonyl group by JIS method [a), 32)]

Compounds (1 mmol)	HCN/μmol [b)]	Compounds (1 mmol)	HCN/μmol [b)]
(Carboxylic acids)		(Oxycarboxylic acids)	
Sodium formate	0.0	Hydroxylacetic acid	25.7
Sodium acetate	4.1	Lactic acid	4.5
Propionic acid	1.9	Sodium gluconate	55.2
n-Hexanoic acid	0.0	Potassium sodium tartrate	39.0
Acrylic acid	5.5	Citric acid	13.2
Oxalic acid	0.3	Sodium salicylate	1.2
Succinic acid	6.5	Gallic acid	4.2
Adipic acid	0.3		
Maleic acid	16.2	(Aldehydes)	
Sodium benzoate	2.0	Acetaldehyde	16.3
Potassium hydrogen phthalate	2.1	Propionaldehyde	3.1
		Acrolein	17.5
(Aminocarboxylic acids)		Benzaldehyde	1.0
Aminoacetic acid	9.1		
6-Aminohexanoic acid	0.1	(Acetones)	
L-*α*-Alanine	1.6	Acetone	5.0
L-Aspartic acid	11.1	4-Methyl-2-pentanone	6.5
L-Glutamic acid	5.4	Acetylacetone	4.2
L-Lysine monohydrochloride	3.3		
L-Arginine monohydrochloride	5.0	(Acidamides)	
Iminodiacetic acid	13.2	Acetamide	4.6
Ethylendiaminediacetic acid	18.3	*N*,*N*-Dimethylfolmamide	3.1
Nitrilotriacetic acid	88.6	*N*,*N*-Dimethylacetamide	2.6
Ethylenediaminetetraacetic acid	141.0	Acetanilide	0.3
Glycoletherdiaminetetraacetic acid	33.1		
Diethlenetriaminepentaacetic acid	91.2		
Glycolhexanediaminetetraacetic acid	100.0		
Sodium anthranilate	0.6		

a) $K_2S_2O_8$ 1 mmol and NH_3OHCl 1 mmol are presented. b) in 100 mL. Blank value was subtracted.

Table 6 Formation of HCN during the distillation of samples containing various organic compounds without carbonyl group by JIS method [a), 32)]

Compounds (1 mmol)	HCN/μmol [b)]
(Aromatic hydrocarbons)	
Benzene	12.2
Toluene	0.9
Xylene	1.8
(Alcohls)	
Methanol	5.7
Ethanol	1.1
2-Propanol	3.7
(Amines)	
Methylamine [c)]	2.9
n-Buthylamine	0.4
Ethylenediamine	3.1
1,6-Hexanediamine	9.7
Triethanolamine	9.7
(Pyridines)	
Pyridine	7.8
2,2'-Bipyridyl	13.2
1,10-Phenanthroline	0.0

a) $K_2S_2O_8$ 1 mmol and NH_3OHCl 1 mmol are presented. b) in 100 mL. Blank value was subtracted. c) 40% solution, 0.1 mL

Table 7 Formation of HCN during the distillation of samples containing various nitrogen compounds by JIS method [a), 32)]

Compounds (1 mmol)	HCN/μmol [b)]
(Inorganic)	
Hydroxylammonium hydrochloride	141.0
Hydroxylammonium sulfate	130.0
Sodium nitrite	10.3
Hydrazinium dichloride	1.8
Ammonium chloride	0.0
Potassium nitrate	0.0
Amidosulfuric acid	0.0
Ammonium amidosulfate	0.0
Sodium azide	0.0
(Organic)	
Urea	0.0
Aminoacetic acid	0.0
Sulfanilamide	0.0

a) $K_2S_2O_8$ 1 mmol and EDTA 1 mmol are presented. b) in 100 mL. Blank value was subtracted.

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 8 Analytical results of total cyanide in the samples taken at the zincate bath shop by JIS method[40]

No.	Sampling points	pH	Total cyanide (HCN)/mg L^{-1}
(Plating process)			
1	Alkaline cleaning bath	—	Not detected
2	Water rinse bath	12.1	Not detected
3	Pickle bath	0.2	Not detected
4	Water rinse bath	0.9	Not detected
5	Neutralization bath	13.2	Not detected
6	Zincate bath	13.0	2.25
7	Water rinse bath	12.4	1.02
8	Nitric acid dip bath	1.0	0.94
9	Clear chromate bath	1.8	0.89
10	Water rinse bath	1.9	0.64
11	Color chromate bath	1.5	0.03
12	Water rinse bath	3.3	0.10
(Wastewater treatment process)			
A	Reservoir tank (Zincate)	12.4	2.18
B	Reservoir tank (Alkaline-Acid)	11.7	0.54
D	Sedimentation tank	11.1	0.86
G	Chromate reservoir tank	3.5	0.14
F	Final pH adjustment tank	7.6	0.07

したが，塩化アンモニウム，硝酸カリウム，アミド硫酸塩及びアジ化ナトリウムなどの無機窒素化合物からはほとんどHCNが生成しなかった．

尿素，アミノ酢酸，スルファニルアミドなどのような有機窒素化合物からは，ほとんどHCNが生成しなかった．したがって，上記の混合系では，HCNの生成に関与する窒素化合物は，ヒドロキシルアンモニウム塩，亜硝酸塩，塩化ヒドラジニウム塩などに限定されると考えられた．

3・3 ノーシアン亜鉛めっき排水からのHCNの生成[40]

近年，シアンを使用しないジンケート浴や酸性亜鉛めっき浴が普及している．しかし，これらのめっき排水から全シアンが検出された．そこで，ジンケートめっき工場排水からのHCNの生成原因について検討した．

この工場のめっき工程，排水処理工程を調査し，JIS法[20]に基づいて全シアン濃度を測定した．結果をTable 8に示す．

この結果，めっき工程の1（アルカリ洗浄浴）から5（中和浴）では全シアンが検出されなかったが，この後のジンケート浴，水洗浴，硝酸浸せき浴及びユニクロメート浴からは，0.89～2.25 mg/Lの全シアンが検出された．

排水処理工程では，ジンケート系廃液貯槽，沈殿槽でも0.86～2.18 mg/Lの全シアンが検出された．クロメート廃液槽及び最終pH調整槽の排水では，0.07～0.14 mg/Lの全シアンが検出された．

更に，5社のジンケートめっき工場の6種類のめっき液を調査した結果，液組成は，酸化亜鉛，水酸化ナトリウム及びイミダゾールとエピクロロヒドリンの光沢剤からなり，めっき液中の全シアン濃度は0.44～16.8 mg/Lであった．

そこで，模擬ジンケート液（ZnO：12 g/L，NaOH：110 g/L，光沢剤：1 mL/L）を調製して亜鉛めっきを行い，一定時間ごとにめっき液中の全シアン濃度を測定した．ジンケートめっき液中の全シアン濃度は，電解時間に伴って増加し，88時間後には1.45 mg/Lとなった．

ジンケートめっき工場でのHCNの生成原因は，次のように推定された．

1）ジンケートめっき液中の光沢剤はイミダゾールとエピクロロヒドリンからなり，亜鉛めっき中にイミダゾール化合物が陽極酸化によって分解しCN^-を生成したものと考えられる．なお，立本らは，病院排水中に含まれるイミダゾールやヒダントイン化合物が次亜塩素酸ナトリウム溶液と反応するとCN^-を生成すると報告している[41]．

2）亜鉛めっきはクロメート処理の前に硝酸浴に浸せきするが，このとき硝酸の一部が窒素酸化物に変わり，pH 2以下での加熱蒸留中にEDTAと反応してHCNを生成したものと考えられる．また，ジンケート浴以外の酸性亜鉛めっき排水からも全シアンが検出されたが[42)43]，この原因は，2）の反応によるものであると考えられる．

なお，排水中の亜硝酸イオンをアミド硫酸アンモニウムで分解すれば，HCNは生成しないとされているが[19]，硝酸イオンと亜鉛や鉄などが共存した場合には，アミド硫酸アンモニウムを加えてもHCNの生成を抑制できないと報告されている[35]．

3・4 カラー写真処理廃液からのHCNの生成[44)～46]

写真処理液中にはEDTA，ジエチレングリコール，ホルムアルデヒド，発色現像主薬などの有機化合物と硫酸ヒド

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

ロキシルアンモニウム，硝酸アンモニウムなどの窒素化合物が含まれている．この写真処理廃液から全シアンが検出されたので，これらの薬剤からのHCNの生成量を調べ，廃液からのHCNの生成原因を調査した．この結果，次のような原因が推定された．

1）ヒドロキシルアンモニウムとホルムアルデヒドが反応してホルムアルドキシムを生じ，これが加熱蒸留中に分解してHCNを生成する[47]．反応は，次のようであると考えられる．

$$NH_2OH + HCHO \longrightarrow HCH=NOH + H_2O$$
$$HCH=NOH \longrightarrow HCN + H_2O$$

2）写真処理液中のヒドロキシルアンモニウムが空気で酸化されて窒素酸化物を生成し，これが，写真処理液中のアミノカルボン酸及び芳香族アミン（発色現像主薬）と反応してHCNを生成する．

3）発色現像主薬である芳香族アミンが加熱蒸留中に過マンガン酸カリウムによって酸化されてHCNを生成する．

したがって，シアンを使用していない写真処理廃液から全シアンが検出された原因は，pH 2以下で加熱蒸留中に1）から3）の反応が複合的に起こりHCNを生成したためと考えられる．

3・5　現像所排水からのHCNの生成[48]

映画用フィルムの現像で使用する処理液では，現在シアンを使用していないが，この現像所の排水から全シアンが検出された．そこで，現像処理工程で使用している処理液及び排水を分析し，HCNの生成原因を調査した．

現像所の排水から全シアンが検出された原因は次のように推定される．

1）ポジフィルム用現像処理工程の前浴及び複製フィルム用現像処理工程の中和液中には，硫酸ヒドロキシルアンモニウムが含まれているために，これがpH 2以下で加熱蒸留した際に有機化合物（例えばEDTA）と反応してHCNを生成したものと考えられる．

2）硫酸ヒドロキシルアンモニウムが，パーサルブリーチ液中のペルオキソ二硫酸ナトリウム及び各種処理液中の有機化合物と反応してHCNを生成したものと考えられる．

3）硫酸ヒドロキシルアンモニウムが安定液中のホルムアルデヒドと反応してホルムアルドキシムを作り，加熱蒸留の際に分解してHCNを生成したものと考えられる．

この結果，現像所排水からのHCNの生成反応は，プリント基板めっき工場及び写真処理廃液からのHCNの生成反応と同じであると考えられる．

3・6　熱硬化型塗料及び原料からのHCNの生成[49)50]

ブロックイソシアネートの熱硬化型塗料には，従来アルコール系（ブチルアルコール：BA），アミン系（ジイソブチルアミン：DIBA）のブロック剤が使われてきたが，近年省エネルギーの塗料として，従来のものよりも低温で硬化するオキシム系のブロック剤が普及している．しかし，オキシム系ブロックイソシアネートの電着塗料の排水を分析した際に全シアンが検出された．そこで，その原因を明らかにするために，各種のブロックイソシアネートの塗料原料及びその混合物からのHCNの生成量を調べ，その生成原因を調査した．

塗料原料及びその混合物にリン酸を加えてpH 2以下で加熱蒸留した時のHCNの生成量をTable 9に示す[49]．

イソシアネート（ヘキサメチレンジイソシアネート：HMDI，イソフォロンジイソシアネート：IPDI，トルオールジイソシアネート：TDI）単独ではHCNをほとんど生成しない．ブロック剤のオキシム（メチルエチルケトオキシム：MEKO，アセトンオキシム：AO，シクロヘキサノンオキシム：CyHO）からは極微量のHCNが生成したが，ISO法で測定するとJIS法及びSM法よりも多量のシアン化水素が生成した．

イソシアネートとブロック剤を混合したオキシム系のブロックイソシアネート（HMDI-MEKO，IPDI-MEKO，IPDI-AO，IPDI-CyHO，TDI-MEKO）からは多量のHCNが生成した．このHCNは，0.1 mol/L硝酸銀溶液に吸収し，AgCNとしてX線回折法で確認した．一方，アルコール系（IPDI-BA）及びアミン系（IPDI-DIBA）のブロックイソシアネートからはHCNがほとんど生成しないか，生成しても極微量であった．

市販の塗料についてHCNの生成量を調べた結果，オキシム系のブロックイソシアネート（IPDI-MEKO，MDI-MEKO）からはHCNが生成したが，それ以外の塗料からはほとんど生成しなかった．

Table 9の結果から，オキシム系のブロックイソシアネートからHCNが生成した原因は，pH 2以下で加熱蒸留した際にオキシムがヒドロキシルアンモニウムとケトンに分解し，共存する他の薬剤と反応してHCNが生成したためと推定される．また，ヒドロキシルアンモニウムが加熱蒸留中に窒素酸化物を生成し，共存する他の薬剤と反応してHCNを生成することも考えられる[49]．

なお，著者らは，オキシムブロックイソシアネートと関連する有機化合物からのHCNの生成機構をついて検討し，ベックマン転移によって生成することを報告した[50]．

3・7　重油燃焼排ガス洗浄廃液からのHCNの生成[51]

重油は，ボイラー，火力発電等の燃料として使われているが，この燃焼排ガス中には窒素酸化物や硫黄酸化物が含

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 9 Formation of HCN during the distillation of paint materials and oxime blocked isocyanates by JIS method[49]

Samples		Taken/g	Total cyanide (HCN)/μg	X-Ray Diffraction
Isocyanate	Oxime		JIS[1]	
(Paint materials)				
HMDI		1.0	<0.5	
IPDI		1.0	0.9	
TDI		1.0	<0.5	
	MEKO	1.0[2]	0.6	
	AO	1.0[2]	0.9	
	CyHO	1.0[2]	1.0	
(Oxime blocked isocyanates)				
HMDI-MEKO		1.0[2]	301.	Detected
IPDI-MEKO		1.0[2]	294.	Detected
IPDI-AO		1.0[2]	124.	Detected
IPDI-CyHO		1.0[2]	129.	
TDI-MEKO		1.0[2]	78.3	
IPDI-BA		1.0[2]	1.1	Not Detected
IPDI-DIBA		1.0[2]	0.6	Not Detected

1) in 100 mL ; 2) Dissolved in methyl alcohol ; HMDI : Hexamethylenediisocyanate ; IPDI : Isophoronediisocyanate ; TDI : Toluoldiisocyanate ; MEKO : Methylethylketoneoxime ; AO : Acetoneoxime ; CyHO : Cyclohexanoneoxime ; BA : Buthylalcohol ; DIBA : Diisobutylamine

まれるため，アルカリ溶液で吸収して除外処理をしている．しかし，この廃液を1998年のJIS法[22]で分析すると全シアンが検出された．

この廃液から全シアンが検出された原因は，吸収液中に含まれる5価バナジウムとヒドロキシルアミドトリス硫酸イオン及び全シアンの前処理で添加するEDTAが，pH 2以下で加熱蒸留した際にHCNを生成するためであると報告している[51]．また，HCNの炭素源は添加したEDTAのメチレン基，窒素源はヒドロキシルアミドトリス硫酸イオンであると考察している．

3・8 石炭燃焼排ガス洗浄液からのHCNの生成[52]

石炭火力発電所の排水を1998年のJIS法で測定すると全シアンが検出されると報告している[52]．

石炭火力発電所の多くは，石灰-石膏法による湿式排煙脱硫法を採用し，排ガス中のSO_2とNO_2を石灰石スラリーに吸収させて除去している．これらの成分は，吸収液中では，SO_3^{2-}，NO_2^-，NO_3^-として存在し，SO_3^{2-}とNO_2^-が反応してヒドロキシルアミンジスルホン酸塩｛$N(OH)(SO_3)_2^{2-}$：HADSと略記｝を生成する．HADSは，更にSO_3^{2-}と反応してヒドロキシルアミントリスルホン酸（硫酸）塩｛$SO_3ON(OH)(SO_3)_2^{3-}$：HATSと略記｝を生成する[52]．したがって，脱硫吸収液及び脱硫排水には，HADSやHATS等のNS化合物（窒素と硫黄を含有する化合物の総称）が存在する．

そこで，火力発電所の実排水にHATSを0～2 mmol/Lの範囲で添加し，EDTAを添加あるいはEDTAを添加しないで全シアン濃度を測定した[52]．

この結果，EDTAを添加し，HATSを添加せずに測定したときの全シアン濃度は，0.3 mg/Lであったが，HATSの添加量を増加させると全シアン濃度も増加し，HATSを2 mmol/L添加したときの全シアン濃度は3.6 mg/Lであった．一方，EDTAを添加せず，HATSも添加しなければ全シアン濃度は定量下限以下であり，HATSを0.5～2 mmol/L添加すると0.05～0.07 mg/Lであった．

このことから，HATSあるいはHATSの分解生成物とEDTAが反応してHCNを生成することが示唆された．また，火力発電所排水中の全シアン分析において，EDTAを添加しなければHATS等のNS化合物からのHCNの生成を防ぐことができると報告している[52]．

なお，久保らは，軽質油燃焼排ガス洗浄液をイオンクロマトグラフ-質量分析計で分析した結果，この排水中にHADSが存在することを明らかにし，pH 2以下で加熱蒸留するとEDTAと反応してHCNが生成すると報告している[53]．

3・9 アルミニウム合金溶融廃棄物からのCN^-の検出[54,55]

アルミニウム合金の溶融時に，脱ガス，アルミニウムの酸化皮膜の除去，酸化や水素ガスの吸収を防止するためにフッ化物や塩化物を含むフラックスが使用されている．しかし，これらのフラックスは，作業中に塩素やフッ素ガスなどを発生し作業環境が悪いため，低公害用として窒素ガスを吹き込む処理法が普及している．また，アルミニウム合金溶融後の廃棄物（ドロス）は，廃棄する際に有害物質の溶出試験が行われるが，その際に，この溶出液からCN^-が検出された．そこで，この廃棄物中のCN^-の溶出量を調べ，その検出原因について調査した．

アルミニウム合金溶融廃棄物は5社の11種類について

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 10　Analytical results of total cyanide in the solution eluted from aluminum drosses with water[54)]

Sample No.	Aluminum alloy	Melted temp./℃	N_2 gas processing	CN^-/Dross/μg g^{-1}
1	Al-Si-Mg	710	Yes	0.4
2	Al-Si-Cu	650～670	Yes	2.3
3	Al-Si-Cu	780	Yes	2.0
4	Al-Cu-Si	700～720	None	0.4
5	Al-Cu-Si	700～720	Yes	2.1
6	Al-Si-Mg	700～720	None	0.7
7	Al-Si-Mg	700～720	Yes	0.3
8	Al-Mg	700～730	None	0.7
9	Al-Si-Mg	700～750	Yes	4.5
10	Al-Si-Cu-Mg	740～770	Yes	6.3
11	Al-Si-Cu-Mg	740～770	None	0.9

調べた．

廃棄物はふるい（メッシュ No14，1.19 mm）で分け，この試料 30 g を 500 mL の分液漏斗に採取し，水 300 mL を加えて振とう機で 1 時間振とうし，溶出した．これを沪過し，沪液中の CN^- をピリジン-ピラゾロン法で定量した．沪液中の CN^- 濃度から廃棄物（ドロス）中の CN^- の溶出量を求めた．アルミニウム合金溶融処理工場での原料，処理条件及び廃棄物中の CN^- の溶出量を Table 10 に示す．

この結果，廃棄物を水で溶出したすべての試料液から CN^- が検出され，その溶出量は 0.3～6.33 μg/g であった．CN^- の溶出量を比較すると，窒素ガスを使用している炉からの廃棄物中に CN^- 溶出量が多い傾向が認められた．

廃棄物からのシアンの検出原因は，次のように推定される[54)]．

アルミニウム合金溶融廃棄物中には，原料や添加物との反応によってカルシウムやアルミニウムのカーバイドが含まれていると考えられる．

また，アルミニウム合金の溶融中に窒素ガスを吹き込むと次の反応でカルシウムシアナミド及びアルミニウムシアナミドを生成する．

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow Ca(CN)_2 \longrightarrow CaCN_2 + C$$
$$Al_4C_3 + 6N_2 + 9C \longrightarrow 4Al(CN)_3$$

カルシウムシアナミド中の CN^- の溶出率を確認するために，カルシウムシアナミドの一定量（0.15～3.0 g）を採取し，イオン交換水 300 mL を加えて振とう機で 1 時間振とうし，溶出した．この溶出液を沪過した後，沪液中の CN^- を定量した結果，カルシウムシアナミド中の CN^- の溶出率は 0.017～0.022% であった．したがって，アルミニウム合金溶融廃棄物からの CN^- の検出原因は次のように推定される．

アルミニウム合金及びフラックス中の金属が黒鉛るつぼあるいは六塩化エタン中の炭素と反応して金属カーバイドを生成する．これが空気中の窒素あるいは脱ガス処理のための窒素と反応して金属シアナミドを生成し，加水分解によって CN^- が検出される．

4　全シアン分析方法の改正と前処理法の提案

4·1　JIS 法の全シアン分析の一部改正

2 章で述べたように，JIS 法の全シアンの前処理における EDTA の添加効果については，その評価が分かれている．

添加した EDTA は難分解性のシアノ錯体から HCN を回収する上で一定の効果はあるものの，EDTA を添加しなくても，亜鉛，銅，カドミウム，ニッケル，鉄のシアノ錯体までは酸だけで分解すること[27)]，コバルトシアノ錯体のような難分解性のシアノ錯体についてもリン酸を多量に加え，シロップ状まで蒸留することにより分解することが明らかになってきた[23)]．更に，ペルオキソ二硫酸イオンと塩化ヒドロキシルアンモニウムとの反応生成物[32)～34)]，硝酸と亜鉛や鉄との反応生成物[35)]及び重油[51)]，軽質油[53)]，石炭[52)]の燃焼排ガスの洗浄液中に含まれる NS 化合物が加熱蒸留中に EDTA と反応して HCN を生成する事例が明らかになってきたことから，EDTA を添加しなくてもよいのではないかとの報告が多くなってきた．

この結果，2008 年 3 月に改正された JIS 法の注（8）で，「EDTA が（HCN の生成に）関与すると考えられる場合には，EDTA 溶液の添加を除いて 1）から 7）の操作を行う．」という事項が追記された[2)]．

4·2　全シアン前処理法の提案[28)29)]

シアンを含む試料から HCN を分離する方法として，JIS 法以外には，SM 法[12)]と ISO 法[13)]が用いられている．SM 法では，塩化マグネシウムと硫酸を加えて加熱通気処理して HCN を水酸化ナトリウム（NaOH）溶液に捕集する．ISO 法では，硫酸銅(II) と塩化スズ(II)，塩酸を加えて加熱通気処理して HCN を NaOH 溶液に捕集する．SM 法と ISO 法では，EDTA を添加しないので窒素酸化物が共存しても HCN が生成せず，しかも JIS 法の EDTA よりも金属シアノ錯体からの全シアンの回収率は高い[28)]．一方，ISO 法の硫

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

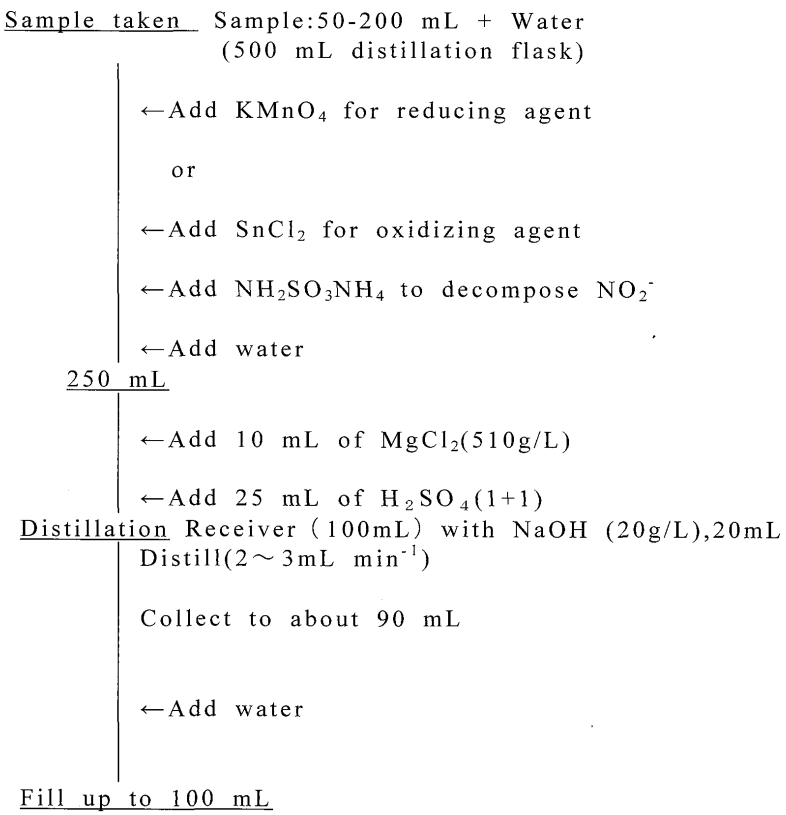

Fig. 2 Proposed distillation procedure of total cyanide[28)]

Table 11 Analytical results of total cyanide by the improved method[28)]

Samples	Interferents	Red/Ox agents	Additives/g		CN^- found/mg L^{-1}
A	NO_2^-		EDTA	1.0	1.8
	NO_2^-		$MgCl_2$	5.1	1.0
A[a)]	—		EDTA	1.0	1.0
	—		$MgCl_2$	5.1	0.6
B	$S_2O_8^{2-}$ + Organic comp.	NH_3OHCl	EDTA	1.0	4.0
			$MgCl_2$	5.1	0.1
B	$S_2O_8^{2-}$ + Organic comp.	$C_6H_8O_6$	EDTA	1.0	0.1
			$MgCl_2$	5.1	0.0

A : Wastewater of metal heat treatment ; B : Wastewater of printed circuit board plating ;
a) Addition of ammonium amidosulfate to decompose NO_2^-

酸銅と塩化スズ(II) を用いた場合は，高濃度の銅の廃液が出るので，添加剤としてはSM法で定められている塩化マグネシウムを用いることが推奨される．

シアンを含む試料からHCNを分離する操作を提案し，Fig. 2に示す．

試料溶液中に還元剤が存在するときは，過マンガン酸カリウムで酸化する．酸化剤が存在する場合は，塩化スズ(II) で還元する．試料溶液中に亜硝酸イオンが存在するときは，アミド硫酸アンモニウムを加えて分解する．次に，510 g/L塩化マグネシウム 10 mL及び硫酸（1 + 1）25 mLを加え，加熱蒸留でHCNを分離し，NaOH溶液に捕集する．仮に加熱蒸留中にアミド硫酸アンモニウムで分解できない窒素酸化物が生成してもEDTAを添加していないので，HCNの生成を防ぐことができる．

この方法で金属熱処理工場やプリント基板めっき工場などの実排水を分析した結果をTable 11に示す．この結果，金属熱処理工場の排水（A）には亜硝酸イオンが含まれているが，$MgCl_2$を使用するとEDTAの場合よりもHCNの生成量は減少した．この排水にアミド硫酸アンモニウムを加えて亜硝酸イオンを分解すると，HCNの生成量は更に減少した．また，プリント基板めっき工場排水（B）の場合は，塩化ヒドロキシルアンモニウムで還元し，EDTAを

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

添加して蒸留すると 4.0 mg/L の CN^- が検出されたが，$MgCl_2$ を添加して蒸留すると 0.1 mg/L に減少した．更に，塩化ヒドロキシルアンモニウムの代わりにアスコルビン酸で還元すると，EDTA 及び $MgCl_2$ の場合もほとんど HCN が生成せず，良好に分析することができた[28]．

また，この方法で重油燃焼排ガス洗浄液を分析した結果，HCN は生成しなかったと報告している[51]．更に，久保らは，軽質油燃焼排ガス洗浄液中の全シアンをこの方法で分析した結果，全シアンは検出されなかったと報告している[53]．

したがって，シアンを使用していない事業所等の排水から EDTA を添加することによって全シアンが検出された場合には，この方法で確認してみるとよい．

4·3　紫外線照射によるシアンから HCN の分離

各種公定法（JIS，SM，ISO）で用いられている全シアンの前処理は，添加剤と酸を加え，加熱蒸留して HCN を分離する方法であるが，先に述べたように，加熱蒸留中に HCN を生成することがある．また，試料に紫外線を照射して，金属シアノ錯体から HCN を分離する方法も報告されており[56)57)]，酸添加，加熱蒸留法に代わる新しい前処理法として期待されている．著者らは，各種の金属シアノ錯体を紫外線で分解してシアン酸イオン（CNO^-）にした後，イオンクロマトグラフ法で定量する方法を開発している[58]．

5　イオンクロマトグラフィーによるシアンの定量

一般に酸解離定数（pK_a）が 7 以上の陰イオンや CN^- は，サプレッサーと電気伝導度を用いたイオンクロマトグライフィー（IC 法）では，測定できない[59)~61)]．また，金属シアノ錯体も解離しないため測定できない．しかし，CNO^- の pK_a は 3.66 であるから，CN^- を CNO^- に酸化すれば，IC 法で測定することができる．そこで，CN^- 及び金属シアノ錯体を次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）溶液で酸化した後，IC 法で定量する方法を開発した[62)63)]．この結果，CN^- 及び亜鉛，カドミウム，銅，銀，ニッケルのシアノ錯体からは CNO^- が生成し，IC 法で定量できたが，鉄，金，コバルトのシアノ錯体からは CNO^- が生成せず，IC 法で定量できなかった．また，NaClO の代わりにクロラミン T 溶液で金属シアノ錯体を酸化した結果，同様に IC 法で定量できることを明らかにした[64]．この方法をめっき液中の金属シアノ錯体の分析[65]及び各種シアン化合物の分析に応用し[66]，また，環境水や水道水の低濃度のシアンの定量にも適用できることを報告した[67]．

シアンを使用していないにもかかわらずシアンが検出された場合には，全シアンの前処理で得られた留出液中の CN^- を，JIS 法と測定原理の異なるこの IC 法で分析して確認するとよい．

6　ま　と　め

シアンは有毒物質であり，その排出は厳しく規制されていることから，その濃度を正しく測定することが求められている．しかし，シアンを使用していない工場及び事業所の排水や廃棄物からシアンが検出される事例が多数報告され，行政機関とトラブルを生じている．

本稿では，全シアンを分析する時の問題点，シアンの生成事例と生成原因について述べたが，シアン生成原因として，排水中のシアンを安定に保つためのアルカリ固定や，全シアンの前処理で添加する EDTA が HCN の生成に関与することが明らかになった．

JIS 法で定められている全シアンの分析方法は，本来シアノ錯体や金属イオンを含む排水中の全シアンの測定を目的として定められた方法であるが，この JIS 法は，シアンを含まない排水にも多用されていることから，加熱蒸留時に排水中の亜硝酸イオンや窒素酸化物が添加した EDTA との反応，含窒素有機化合物の分解等によって，HCN を生成することが明らかになってきた．

そこで，シアノ錯体と金属イオンを含み難分解性のシアノ錯体を形成する排水の場合は，EDTA を添加して加熱蒸留を行い，シアンを含まない排水の場合は，EDTA を添加しないで加熱蒸留，あるいは，4·2 で提案した方法で HCN の分離を行うなど，測定試料によって前処理法を分けることも必要であると考える．

HCN は，加熱蒸留のみならず，室温においても化学反応で簡単に生成することから，この現象はまさに「化学（バケガク）」であるといえる．

なお，「シアン化合物の分析と処理方法」として，シアン化合物の特性と法規制[68]，公定分析法[15]，分析方法[11]，分離方法[69]，簡易分析法[70]，生成事例[6]，生成反応[7]，環境汚染と防止対策[71]，処理方法[72)73)]や最近のシアン分析[74]についての報告があるので参照されたい．

本研究において，現場での調査やシアンの測定にご協力いただいた多くの共同研究の皆様，また，この現象がまだあまり知られていなかった時に，いろいろなご教授を賜りました首都大学東京，保母敏行名誉教授に感謝いたします．

文　献

1) 水質汚濁防止法：「人の健康に係る環境基準，昭和 45 年 4 月」，「排水基準を定める総理府令，昭和 46 年 6 月」．
2) JIS K 0102, 工場排水試験方法，p. 129 (2008).
3) 野々村誠：実務表面技術，**32**, 11 (1984).
4) 野々村誠：環境と測定技術，**17**, 30 (1990).
5) 野々村誠：ぶんせき (*Bunseki*), **1994**, 917.
6) 野々村誠：工業用水，**494**, 50 (1999).
7) 野々村誠：工業用水，**495**, 39 (1999).
8) 小倉久子：全国公害研会誌，**17**, 7 (1992).

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

9) 山田 悦, 長岡健二, 竹内豊英, 井勝久喜, 中川千枝, 田中雅邦, 藤原 勇, 原由美子, 小島秀子, 坂本隼雄, 後藤正志, 伊永隆史: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, T103 (1992).
10) 野々村誠: 工業用水, **401**, 12 (1992).
11) 野々村誠: 工業用水, **490**, 39 (1999).
12) APHA: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th ed.", p. 4-23 (1995) (American Public Health Association, Washington).
13) International Standard (Part1, ISO 6703/1, 1984, Determination of Total Cyanide) International Organization for Standardization.
14) 野々村誠: 工業用水, **349**, 41 (1987).
15) 野々村誠: 工業用水, **489**, 35 (1999).
16) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1964).
17) J. M. Kruse, M. G. Mellon: *Anal. Chem.*, **25**, 446 (1953).
18) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1971).
19) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1981).
20) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1986).
21) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1993).
22) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1998).
23) 中村栄子, 石井 進: 工業用水, **457**, 33 (1996).
24) 氷上澄子: 工業用水, **174**, 41 (1973).
25) 輿水敏子, 高松和幸, 阿相敏明, 金子幹宏, 西山信一, 福井昭三, 菅野三郎: 衛生化学, **20**, 328 (1974).
26) 千葉県水質保全研究所資料 NO. 58 (環境庁委託業務報告書): シアン化合物分析方法の妨害物質等に関する検討 (1992).
27) 小倉久子, 小熊幸一: 水環境学会誌, **18**, 646 (1995).
28) M. Nonomura: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **35**, 253 (1989).
29) 野々村誠: 環境と測定技術, **17 (3)**, 36 (1990).
30) 輿水敏子, 高松和幸, 金子幹宏, 福井昭三, 菅野三郎: 衛生化学, **20**, 332 (1974).
31) 輿水敏子, 高松和幸, 金子幹宏, 福井昭三, 菅野三郎: 衛生化学, **21**, 1 (1975).
32) M. Nonomura: *Toxicol. Environ. Chem.*, **17 (1)**, 47 (1988).
33) 野々村誠: 工業用水, **305**, 26 (1984).
34) 並木 博, 中村栄子, 西田千寿, 小宮 聡, 大沢健一, 酒井 将: 工業用水, **445**, 9 (1995).
35) 小倉久子: 水環境学会誌, **17**, 390 (1994).
36) 野々村誠: 工業用水, **206**, 35 (1975).
37) 野々村誠: 工業用水, **311**, 26 (1984).
38) M. Nonomura, Y. Arakawa, K. Ootsuka, K. Kurita, H. Sugimori, Y. Kosaka: The 9th Asian Conference on Analytical Science, p. 362 (2007).
39) 日本薬学会編: "衛生試験法・注解", p. 886 (2005).
40) M. Nonomura: *Metal Fin.*, **92 (6)**, 21 (1994).
41) H. Tatsumoto, T. Hattori: *Environ. Technol. Lett.*, **9**, 1431 (1988).
42) 山本真理, 松崎淳三: 千葉県水質保全研究所年報 (昭和 60 年度), p. 37 (1981).
43) 三好康彦, 嶋津輝之, 木村賢史: 東京都環境科学研究所年報, 1990, p. 126.
44) 野々村誠, 小林裕幸, 水澤伸也: 日本写真学会誌, **52**, 140 (1989).
45) M. Nonomura, F. Nakagawa, S. Mizusawa, T. Ohno, H. Kobayashi, T. Hobo: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **39**, 371 (1990).
46) 野々村誠: 環境と測定技術, **20 (2)**, 36 (1993).
47) D. Owerbach: *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, **52**, 2647 (1980).
48) 野々村誠: 工業用水, **410**, 28 (1992).
49) M. Nonomura, M. Suzuki, T. Hobo, K. Dejima, H. Hotta: *Toxicol. Environ. Chem.*, **39**, 65 (1993).
50) H. Modler, M. Nonomura: *Toxicol. Environ. Chem.*, **48**, 155 (1995).
51) 井村英明, 山本鉄雄, 勝原 豊, 平島 佳: 工業用水, **565**, 54 (2005).
52) 大山聖一, 佐藤一男: 電力中央研究所報告, V06501, (2006).
53) 久保暁子, 戸田英二: 工業用水, **591**, 66 (2008).
54) M. Nonomura, H. Ogino, T. Hobo: *Aluminium*, **65**, 628 (1989).
55) 野々村誠: 環境と測定技術, **20 (3)**, 20 (1993).
56) P. D. Goulden, B. K. Afghan, P. Brooksbank: *Anal. Chem.*, **44**, 1845 (1972).
57) Y. Liu, R. D. Rocklin, J. Joyle, M. J. Doyle: *Anal. Chem.*, **62**, 766 (1990).
58) 野々村誠, 高鴨雅則: 工業用水, **469**, 16 (1997).
59) 及川紀久雄, 今泉範子, 野々村誠: ぶんせき (*Bunseki*), **1994**, 111.
60) 野々村誠: ぶんせき (*Bunseki*), **1998**, 856.
61) 野々村誠: ぶんせき (*Bunseki*), **2007**, 192.
62) M. Nonomura: *Anal. Chem.*, **59**, 2073 (1987).
63) 野々村誠: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 191 (2005).
64) M. Nonomura, T. Hobo: *J. Chromatogr.*, **465**, 395 (1989).
65) M. Nonomura: *Metal Fin.*, **85 (12)**, 15 (1987).
66) 野々村誠: 工業用水, **457**, 45 (1996).
67) 野々村誠, 李 卉: 日本分析化学会第 20 回イオンクロマトグラフィー討論会, p. 86 (2003).
68) 野々村誠: 工業用水, **488**, 8 (1999).
69) 野々村誠: 工業用水, **491**, 42 (1999).
70) 野々村誠: 工業用水, **492**, 51 (1999).
71) 野々村誠: 工業用水, **496**, 24 (2000).
72) 野々村誠: 工業用水, **497**, 22 (2000).
73) 野々村誠: 工業用水, **501**, 16 (2000).
74) 小池 満: 環境と測定技術, **34 (4)**, 87 (2008).

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Hydrogen Cyanide Formation on the Analysis of Total Cyanide and Free Cyanide and Improvements of Pretreatment Method of Total Cyanide

Makoto NONOMURA[1,2]

[1] Evaluation Research Institute of Environmental Technology, 2954-1-107, Togasaki, Misato-shi, Saitama 341-0044
[2] Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute Development & Research Department, 3-13-10, Nishigaoka, Kita-ku, Tokyo 115-8586

(Received 2 June 2008, Accepted 7 January 2009)

The total cyanide contents in the environment and wastewater are strictly regulated, because cyanide compounds are very toxic substances. Generally, total cyanide is determined by the JIS method in Japan. However, many reports have been issued that cyanide ion had been detected in wastewater and waste discharged from factories that do not handle any cyanide compounds. These examples included printed circuit board plating, non-cyanide zinc plating, photographic processing waste solutions, electro-deposited paints, aluminum processing waste, *etc.*. It was theorized that hydrogen cyanide was formed by the reaction of organic compounds, such as EDTA and nitrogen oxides, during the distillation process or under high-temperature conditions. Recently, free cyanide ion was detected in an electro-less nickel plating bath at room temperature by alkaline fixation. The total cyanide was detected in an absorbed solution of the heavy oil combustion gas and in the effluent of a coal-fired station. This paper describes the cause of cyanide formation based on these examples. In addition, a pretreatment method of total cyanide by JIS was improved, and a new separation procedure for the total cyanide was proposed.

Keywords : wastewater ; cyanide formation ; total cyanide ; free cyanide ; distillation ; alkaline fixation.

NII-Electronic Library Service