

論文

紫外線照射 - イオンクロマトグラフィーによる全シアンの定量

永嶋 茂* 小坂幸夫*

Determination of total-cyanide by UV radiation-ion chromatographic method

Shigeru NAGASHIMA and Yukio KOSAKA

Abstract An ultraviolet(UV) radiation-ion chromatography for the determination of total-cyanide in water was studied. Following results were obtained. (1) When a sample solution adjusted at pH of above 12 was radiated with the UV, metal cyanide complexes in the solution were decomposed, and the cyanides were oxidized to cyanate, which was determined by ion chromatograph as cyanide. (2) Almost all metal cyanide complexes were decomposed to form cyanate with the yield of above 90% except silver and copper cyanide complexes. (3) The silver and copper cyanide complexes in the presence of hydrogen peroxide were decomposed with the yield of 90% by 90 min's UV radiation. (4) Each metal cyanide complex in the presence of hydrogen peroxide were decomposed to form cyanate with the yield of 80-98% by 90-120min's UV radiation. (5) The application of the procedure to several wastewater sample solutions gave good results.

Key Words Determination, Total-cyanide, Ultraviolet radiation, Ion chromatography, Hydrogen peroxide

1. はじめに

工場排水や工業用水中の全シアンの定量は、試料をりん酸酸性にして加熱蒸留してシアン成分をシアン化水素として分離した後、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法で定量する方法¹⁾が広く用いられている。しかし、この方法は多くの薬剤を使用する上、操作が煩雑である。

金属シアノ錯体は環境中で太陽光中の紫外線により分解されてシアニオンを生成すると言われている。野々村らはアルカリ性にした試料に紫外線を照射して金属シアノ錯体からシアン酸を生成させ、これをイオンクロマトグラフィーで定量した。この中で銀や銅のシアノ錯体の分解率は低かったことを報告している²⁾。当研究では、試料中に過酸化水素を共存させて紫外線を照射し、これらの分解率の低い金属シアノ錯体の分解効果を促進させる方法を検討し、さらに検量線を作製して実際の試料の定量に適用した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

紫外線照射用には、主波長365nmのアリオン製高圧水銀ランプ AHH400S を使用した。反応槽は内筒管が石

英ガラス、外筒管が硬質ガラスで、容量が250mL の内部照射型であり、反応槽とランプの間を水で冷却した。ばっ気用流入空気は水を入れた吸収びんを通し、流出空気は2%水酸化ナトリウム溶液を入れた吸収びんを通し、排出されるシアンを捕捉した。装置の概要を図1に示す。シアン酸の定量にはダイオネクス社のイオンクロマトグラフ DX-500を使用した。分離カラムは ionpacAS12A, 検出器は電気伝導度検出器を用いた。

流出空気の吸収びん中のシアンの吸光光度法定量には島津製作所製分光光度計 UV-160A を使用した。

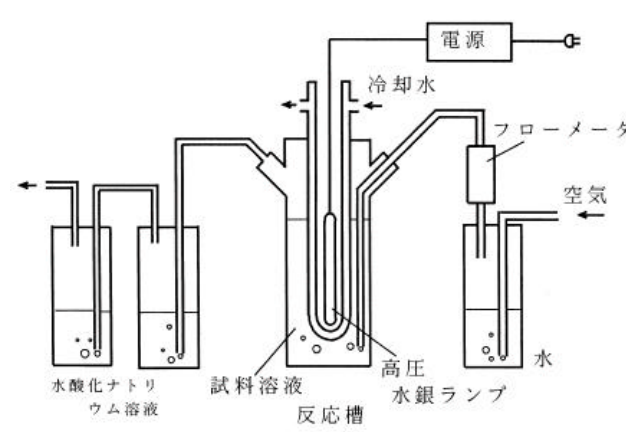


図1 実験装置

*資源環境技術グループ

2.2 試 薬

各種シアン化物を所定量取り、4g/L 水酸化ナトリウム溶液25mL 中に溶解し、水を加えて全量を250mL として、シアン濃度1000mg/L、水酸化ナトリウム濃度0.4%の標準溶液を調整した。実験に際してはこの標準溶液を希釈して使用した。各種シアン化物イオンに使用する試薬を下記に示す。

シアン化物イオン : シアン化カリウム
 ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオン: 再結晶して得たヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム三水和物
 ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸イオン: 再結晶して得たヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム三水和物
 ヘキサシアノコバルト(Ⅲ)イオン: 再結晶して得たヘキサシアノコバルト(Ⅲ)酸カリウム
 テトラシアノニッケル(Ⅱ) : 再結晶して得たテトラシアノニッケル酸カリウム
 ジシアノ銀 : 再結晶して得たジシアノ銀(Ⅰ)酸カリウム
 テトラシアノ亜鉛 : シアン化亜鉛とシアン化カリウムの混合物
 テトラシアノ銅 : シアン化銅とシアン化カリウムの混合物
 テトラシアノカドミウム : シアン化カドミウムとシアン化カリウムの混合物
 ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸鉄(Ⅲ)イオン: ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸鉄(Ⅲ)アンモニウム(紺青)
 その他の試薬はいずれも市販特級のものを使用した。

2.3 シアン化物の分解と定量法

図1の装置の反応槽にシアン化物を含有する試料溶液250mL を入れ、試料に過酸化水素を共存させる場合は所定量の過酸化水素水を添加し、ここに空気を流量140 ml/min で流して反応槽内に空気を送りながら紫外線を照射し、シアン化合物を分解した。所定の時間ごとに試料を空気流入口から採取し、これを、2.7mmol の炭酸ナトリウムと0.3mmol の炭酸水素ナトリウム混合液を溶離液として用いるイオンクロマトグラフィーでシアン酸イオンを定量した。なお、溶液 pH が酸性から中性では、シアンは吸収びん中にシアンとして補足されるが、pH12以上のアルカリ性では、分離したシアンは反応槽中でシアン酸に酸化される。

シアン酸の標準溶液は、50mL 比色管中に既知量のシアン化カリウム、4g/L 水酸化ナトリウム溶液4.5mL および1%クロラミンT溶液0.25mL を入れ、これに水を加えて50mL に希釈し、これを80 に調節した恒温水槽中に入れて10分間加温し、ただちに氷水中に入れて冷却し、このうちの20 μ l をイオンクロマトグラフィーに注

入した。また、吸収びん中のシアンイオンの定量は、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法によった。

3. 結果および考察

3.1 シアン酸のイオンクロマトグラフィーによる検量線の作製

2.3の操作にしたがって、シアン化カリウムからシアン酸の標準溶液を調製した。シアン化カリウムにクロラミンTが反応して塩化シアンが生成し、この塩化シアンは高アルカリ性の条件でただちにシアン酸になる。生成したシアン酸をイオンクロマトグラフィーで定量した。シアンとして1mg/L のシアン化カリウム溶液から作製したシアン酸標準溶液のイオンクロマトグラムを例を図2に示す。

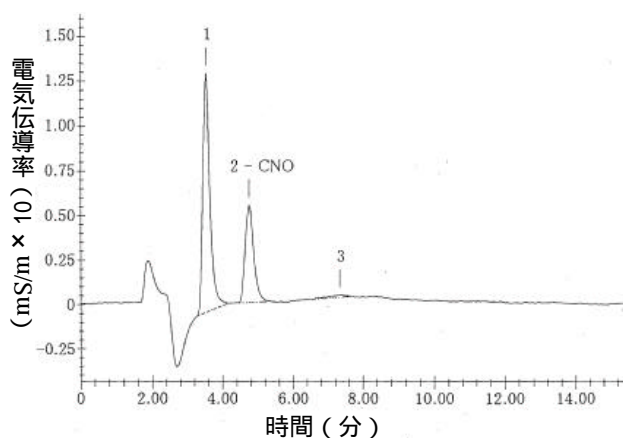


図2 シアン酸のイオンクロマトグラムの例

保持時間が4.5分付近にシアン酸のピークが検出された。同様にしてシアンとして2mg/L および3mg/L の標準溶液を調製して、イオンクロマトグラフィーに注入した。検量線の結果を図3に示す。1~3mg/L の範囲で、検量線はほぼ直線性を示した。なお、以下のシアン酸生成の検討では、この操作で作成した検量線を用いて定量した。

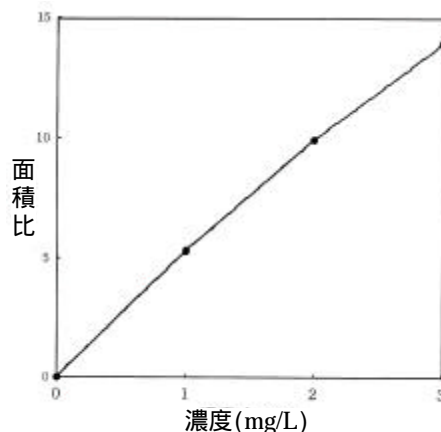


図3 シアン酸検量線

3.2 各種シアノ錯体からのシアン酸の生成

アルカリ性の水溶液に紫外線を照射すると、水分子からヒドロオキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)が生成して、金属イオンからシアンを分離するとともに、シアンをシアン酸にまで酸化すると考えられる。また、アルカリ性では、シアンからシアン酸への加水分解も作用していると考えられる。

シアン濃度として1mg/Lの銅、ニッケル、銀、鉄()の錯体溶液を pH12のアルカリ性にして反応槽に入れ、空気を吹き込みながら紫外線を照射し、所定の照射時間ごとに分析用試料を採取し、イオンクロマトグラフィーに注入し、反応槽内のシアン酸濃度を定量した。結果を図4に示す。

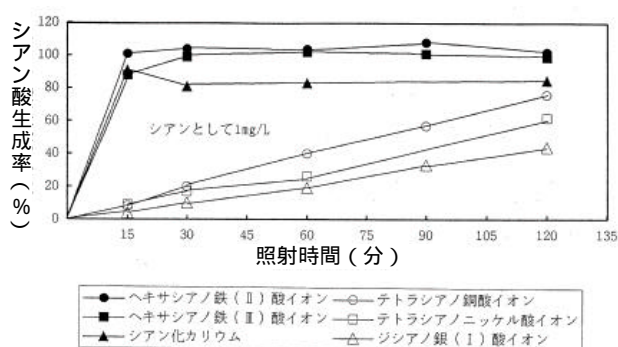


図4 紫外線によるシアン酸の生成

シアニ化カリウム、鉄()および鉄()のシアノ錯体は、15分~30分の紫外線照射で80~100%のシアン酸生成率を示した。一方、銀と銅のシアノ錯体の生成率は低く、銀の場合、120分の照射で44%の生成率であった。当シアン定量法を実試料に適用する場合、金属工業工程内では銅や銀のシアノ錯体はよく用いられることから、これらの錯体のシアン酸生成率を高めることが課題になる。

3.4 過酸化水素添加によるシアン酸生成の促進

銀や銅シアノ錯体からのシアン酸の生成を高めるために、酸化剤の添加が考えられる。酸化剤としては、環境への影響が少ないことや、シアン系排水処理³⁾を対象に、過酸化水素と紫外線の併用処理がすでに報告されていることから、過酸化水素を用いた。3.3の金属シアノ錯体からのシアン酸の生成の検討のなかで、生成率が低かったジシアノ銀を試料溶液として反応槽中に入れ、過酸化水素の量を変えて添加し、紫外線を照射してシアン酸の生成率を調べた。結果を図5に示す。

過酸化水素の添加により、ジシアノ銀からのシアン酸の生成率が上昇した。シアン酸の生成率は過酸化水素の添加量が1%までは過酸化水素濃度と共に上昇したが、1%を越えると逆に生成率が低下した。これは、過酸化

水素濃度が必要以上高くなると、シアン酸がさらに二酸化炭素や窒素などにまで分解されるためと思われる。過酸化水素0.5%の添加で紫外線を照射した場合、120分間の照射で90%のシアン酸生成率が得られた。また、シアニ化カリウムを対象に同様な検討を行った結果では、過酸化水素0.3%の共存が高いシアン酸の生成率を示し、これより添加量が多くなると生成率は減少した。

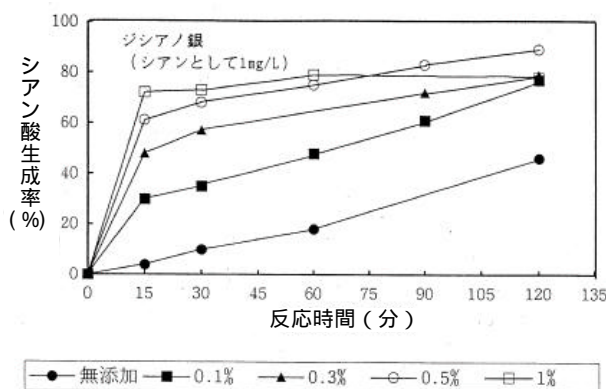


図5 過酸化水素添加量の影響

3.5 過酸化水素共存下での各種シアノ錯体からのシアン酸の生成

過酸化水素を0.3%共存させて紫外線を照射した場合の各種シアノ錯体からのシアン酸の生成率を検討した。結果を図6に示す。

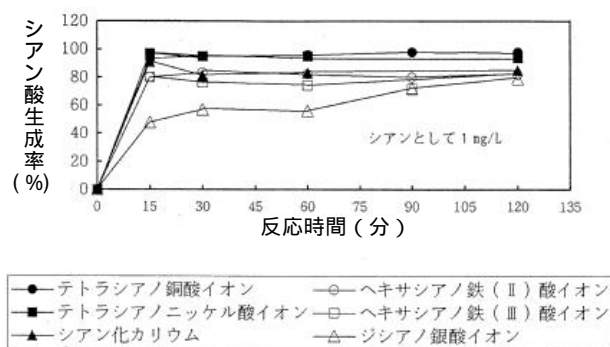


図6 過酸化水素共存下のシアン酸の生成

3.3の検討において、生成率の低かった銀と銅のシアノ錯体からのシアン酸の生成率は向上し、それぞれ80%、98%の生成率を示した。一方、鉄()、鉄()の生成率は10%程度減少した。過酸化水素の添加は、紫外線だけではシアン酸の生成率が低い錯体には、高い生成効果がある。しかし添加量が過剰になるとシアン酸の分解が進むと思われる。

3.6 実試料の定量

当研究の紫外線照射 - イオンクロマトグラフィーで排水と洗浄水の定量を行い、4-ピリジンカルボン酸-ピ

ラゾロン吸光光度法の結果と比較した。工場排水のシアン酸生成後のイオンクロマトグラムを図7に、定量結果の比較を表1に示す。

- および銅のシアノ錯体は分解が不十分であった。
- (3) 試料溶液に過酸化水素を共存させると、銀シアノ錯体からのシアン酸生成率は向上し、90分の紫外線照射で90%近い生成率が得られた。
- (4) 各種金属シアノ錯体を過酸化水素共存下で紫外線照射し、90～120分で80～98%のシアン酸の生成率が得られた。
- (5) この方法は、操作が簡単で、使用薬剤が少なく、比較的清浄な水の全シアンの定量に有効である。

5. 参考文献

- 1) JIS K 0102
- 2) 野々村誠：工業用水, 469, 16(1997)。
- 3) 和田洋六：日本化学会誌, 834, 9(1994)。

(原稿受付 平成11年8月9日)

図7 試料水のイオンクロマトグラムの例

表1 実試料定量例

	工場排水	洗浄水
当定量法	1.3	0.98
JIS法	1.4	1.1

紫外線照射 - イオンクロマトグラフィーの結果は、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法の結果とよい一致を示した。また、クロマトグラムのシアンのピーク付近に未知のピークが検出されているが、未知の共存物質がシアンの定量に影響することもあることから、今回検討した定量法は、比較的清浄な水を対象にした全シアンの定量に向いていると判断される。また、操作が従来法より簡便なことから、自動定量法への発展が考えられる。

4. まとめ

紫外線照射 - イオンクロマトグラフィー - による全シアンの定量法を検討し、以下のことが確認された。

- (1) 試料の pH を12以上にして紫外線を照射すると、金属シアノ錯体は分解し、シアンはシアン酸として反応槽中に残留した。このシアン酸をイオンクロマトグラフィーで定量できる事が分かった。
- (2) 各種の金属シアノ錯体は、60～90分の紫外線照射で90%以上のシアン酸の生成率が得られた。しかし、銀