

ピクリン酸を用いたシアンの簡易分析法における硫黄化合物共存の影響と改善手法の検討

鹿島建設 正会員 ○河野 麻衣子
 鹿島建設 正会員 河合 達司
 鹿島建設 正会員 川端 淳一

1. 目的

法に基づいた汚染調査や原位置浄化での除去確認などでは公定法による分析が定められているが、浄化の進捗評価や絞込調査などでは、経済性と迅速性の観点から簡易分析法を適用する事例が多い。簡易分析法は公定法と同等の結果が得られることが求められているが、測定原理や前処理法の違いにより、共存物質による妨害を受け、必ずしも公定法と同等の結果が得られない場合がある。ピクリン酸を発色試薬に用いた吸光光度法による地下水中のシアン濃度の簡易分析法に関しても、公定法と同等の結果が得られない場合がある。筆者らはこの原因として硫黄化合物による妨害の可能性に着目し、シアンの簡易分析法に対する妨害特性を評価し、妨害の改善手法を検討した。

2. 硫化鉄(Ⅱ)による簡易分析法への影響と改善手法の検討

吸光度によるシアン分析では、硫化物などの還元性物質や残留塩素などの酸化性物質、アセトンなどの有機物により発色が妨害されることが知られている¹⁾。これらの妨害物質のうち、地盤に含まれている可能性高い物質として硫化鉄(Ⅱ)に着目し、従来の簡易分析に対する妨害を評価した。また、共存する硫化鉄(Ⅱ)によりシアン発色が妨害される場合、他の薬剤を添加(マスキング)することにより、硫化鉄(Ⅱ)による妨害を改善する可能性を検討した。フェロシアン化カリウムを用いシアン濃度が 1.5 mg/L となるよう

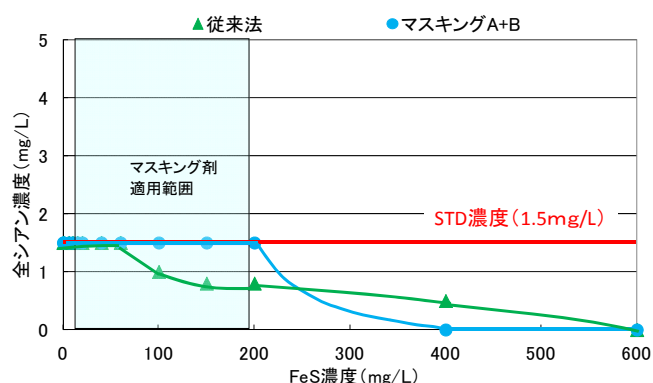


図-1 硫化鉄(Ⅱ)による簡易測定への妨害

に調整し、硫化鉄(Ⅱ)濃度を 0~600 mg/L の範囲で段階的に設定した。また、マスキング剤による改善効果を評価するため、マスキング剤を添加しない試験ケース(従来法)とマスキング剤 A、B を混合し添加したケース(マスキング A+B)を設けた。各々の検液は、室温で 24 時間振盪後、0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過し、シアンの簡易分析を行った。分析には、共立理化学製の全シアン検定器(WA-CN)を用い、強酸性下でシアンを蒸留し、得られたシアンをピクリン酸で濃赤褐色に発色させ、カラースケールを用いた目視もしくは光電光度計の測定値からシアン濃度を算出した。図-1 より、マスキング剤を添加しない従来法の試験ケースでは、硫化鉄(Ⅱ)濃度が 80 mg/L 以下では、妨害は認められなかったが、120 mg/L 以上で負の妨害が生じ、硫化鉄(Ⅱ)濃度の増加と共に負の妨害の程度は大きくなった。一方、マスキング剤を添加したマスキング A+B の試験ケースでは、硫化鉄(Ⅱ)濃度が 400 mg/L 以上では負の妨害が認められたが、200 mg/L 以下では妨害は認められず、この濃度範囲ではマスキング剤 A、B の添加による改善効果が得られた。

3. 硫化ナトリウムによる簡易分析法への影響と改善手法の検討

硫化鉄(Ⅱ)は地盤中では固体として存在し、地下水中では硫化物イオン等が溶解していると考えられる。地下水中に溶解した硫化物イオンなどによる影響を評価するため硫化ナトリウム(Na_2S)を用い、硫化鉄(Ⅱ)と同様の検討を行った。図-2 より、マスキング剤を添加しない従来法の試験ケースでは、硫化ナトリウム濃度が 60 mg/L 以下では、妨害は認められなかったが、80 mg/L 以上で正の妨害が生じ、硫化ナトリウム濃度の増加と共に正の妨害の程度は大きくなった。一方、マスキング剤を添加したマスキング A+B の

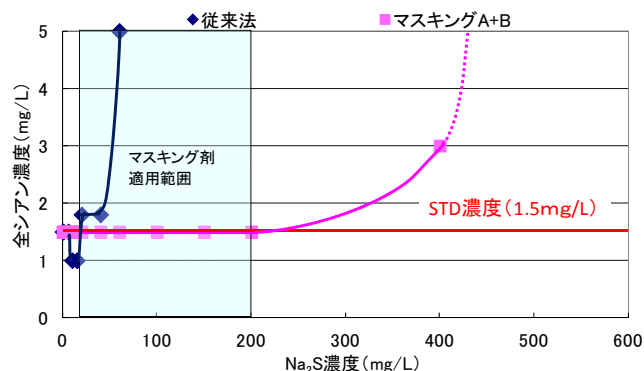


図-2 硫化ナトリウムによる簡易測定への妨害

キーワード 迅速測定器, 全シアン, 妨害物質, マスキング剤

連絡先 〒182-0036 東京都調布市飛田給 2 丁目 19 番地 1 号 鹿島建設株式会社 TEL 042-489-6671

試験ケースでは、硫化ナトリウム濃度が 400 mg/L 以上では正の妨害が認められたが、200 mg/L 以下では妨害は認められず、この濃度範囲ではマスキング剤 A、B の添加による改善効果が得られた。

4. 過硫酸ナトリウムによる簡易分析法への影響と改善手法の検討

シアン汚染の原位置分解技術の一つに過硫酸ナトリウムを用いた酸化分解法²⁾がある。過硫酸ナトリウムによる簡易分析法への影響を評価するため、フェロシアン化カリウムを用いシアン濃度が 1.5 mg/L となるように調整し、過硫酸ナトリウム濃度を 0～2% の範囲で段階的に設定した。また、マスキング剤による改善効果を評価するため、マスキング剤を添加しない試験ケース（従来法）とマスキング剤 A、B を混合し添加したケース（マスキング A+B）に加えて還元性のマスキング剤 C を添加した試験ケース（マスキング C）を設けた。なお、過硫酸ナトリウムの添加によりシアンの分解が生じるため、各試験ケース毎に公定分析を行い、簡易分析法との差から過硫酸ナトリウムによる影響を評価した。図-3 より、従来法では過硫酸ナトリウムを添加したすべての濃度で公定法との乖離が認められ、著しい正の妨害が生じた。図-4 より、マスキング A+B の試験ケースでは、過硫酸ナトリウム 0.02～2.0% の濃度範囲ではマスキングによる改善効果が認められたが、0.5% 以上の濃度では大きな正の妨害が生じた。図-5 よりマスキング C の試験ケースでは、従来法やマスキング法と比べ、正の妨害は大きく改善された。表-1 のように、それぞれの簡易分析法と公定法との相関係数（ r ）を比較した結果、マスキング C は $r=0.9799$ と非常に高い。

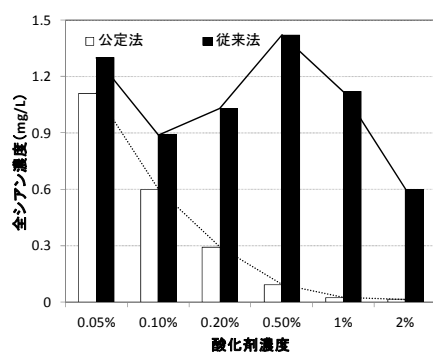


図-3 従来法の結果

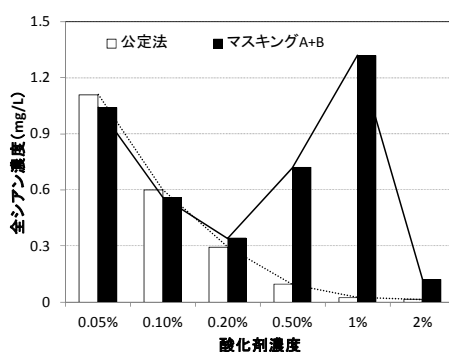


図-4 マスキング A+B による改善効果

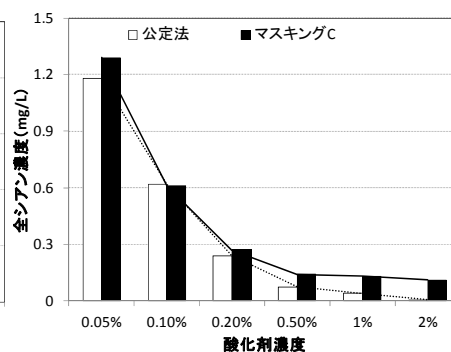


図-5 マスキング C による改善効果

表-1 各簡易法と公定法との相関係数（ r ）

従来法	0.0071
マスキング A+B	0.0034
マスキング C	0.9799

5. 考察

一般に、ピクリン酸を用いたシアンの簡易分析法では、硫化物イオンが前処理での加熱蒸留操作により検液中に溶解した場合、濃赤褐色に発色し、正の誤差を生じる³⁾。一方、硫化鉄（Ⅱ）は硫化物にもかかわらず、負の妨害が認められた。この理由として、硫化鉄（Ⅱ）より生じた 2 価の鉄イオンがフェロシアン化イオンと反応し、紺青の沈殿が生じ、また硫化鉄（Ⅱ）より生じた硫化物イオンがシアン化物イオンと反応してチオシアン酸イオンが生じたため、加熱蒸留操作でのシアンの回収率が低下した可能性が考えられる。一般に、残留塩素などの酸化剤が混入する場合、シアンが酸化分解され負の妨害を受ける。一方、過硫酸ナトリウムは酸化剤にもかかわらず、正の妨害が認められた。二酸化硫黄は、シアンとの濃度バランスにより正の妨害もしくは負の妨害を生じる。加熱蒸留操作により過硫酸イオンから二酸化硫黄が生成し、正の妨害を生じた可能性が考えられる。

6. まとめ

ピクリン酸発色試薬を使ったシアンの迅速測定法は、硫化鉄（Ⅱ）により負の妨害を、硫化ナトリウムにより正の妨害を生じた。この場合、硫化物の濃度が約 200mg/L 以下の濃度であれば、マスキング剤 A、B の添加により妨害を低減できた。また、酸化剤である過硫酸ナトリウムによっても大きな正の妨害が生じた。この場合は、還元性のマスキング剤 C を添加することにより、正の妨害に対する改善効果が得られ、公定法と高い相関を得た。

7. 参考文献

- 1) 日本規格協会、JIS ハンドブック 2009 53 環境測定Ⅱ水質 p854
- 2) 川端 淳一他、第 66 回年次学術講演会後援概要集、Ⅲ-284
- 3) 共立理化学研究所、全シアン検定器技術資料