

廃棄物等の分析におけるシアン化合物の検出事例について

公益財団法人鳥取県保健事業団 高野 剛

1 はじめに

産業廃棄物中のシアン化合物の検定方法は環境庁告示第 13 号により定められており、JIS K0102 38 に定める方法（ただし、38.1.1 に定める方法を除く）と規定されています。

当事業団では全シアンを定量するために、JIS K0102 38.1.2 (Fig.1) の前処理に従ってリン酸を加えて pH を 2 以下とし、加熱蒸留して発生した HCN を捕集した後、定量しています。

全シアン分析の前処理についてはいくつかの問題が知られており、①亜硝酸イオンが EDTA と反応して HCN を生成すること、②アミド硫酸アンモニウム溶液を用いる亜硝酸イオンの分解により HCN の生成を防止できるが、加熱蒸留中に窒素化合物が生成する場合には、HCN が生成してしまうこと、③加熱蒸留中に HCN が生成する 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が明らかでないこと等が挙げられます。

そこで、以前分析を行った産業廃棄物の溶出液から報告下限値 (0.1mg/L) 以上のシアンが検出された事例がありましたので、今回、亜硝酸イオンと EDTA の反応の影響、EDTA の添加の有無による影響等を検証しました。

2 試験方法と結果

産業廃棄物の分析手順としましては、環境庁告示第 13 号に従い溶出した液を試料液とし、上記に述べたとおり JIS K 0102 38.1.2 の前処理に従い加熱蒸留を行い、その留出液を JIS K 0102 38.3 の方法で定量分析しました。以前に報告下限値以上のシアンが検出された事例の分析データは Table.1 になります。

Table.1 シアン検出事例データ

前処理方法	試料名	測定濃度 (mg/L)	ブランク測定値 (mg/L)	試料量 (mL)	試料濃度 (mg/L)	報告値 (mg/L)	報告下限値 (mg/L)
JIS K0102 38.1.2	産業廃棄物	0.0306	0.0005	100	0.151	0.15	0.1

この試料には窒素化合物が多く含まれていたことから、結果の再確認、及び亜硝酸イオンと EDTA の影響の確認のために、再度同試料で別々に溶出操作を行い 3 つの溶出液を作り、JIS K0102 38.1.2 による方法と 1985 年 (16 版) の米国の Standard Methods (SM 法) を参考にした方法 (Fig.2) で前処理を行い定量し、その結果を比較しました。SM 法を参考にした理由は、EDTA 溶液の代わりに塩化マグネシウム溶液を添加することにより EDTA と亜硝酸イオンの反応によって起こる HCN の生成を防止でき、また、難溶性金属シアノ錯体が存在しても十分な回収率を得ることができるという報告があるからです。その分析結果が Table.2 になります。

試料：蒸留フラスコに入れる

純水で 250ml に定容

← アミド硫酸アンモニウム溶液 1ml

← リン酸 10ml

← EDTA 溶液 10ml

蒸留：100ml 共栓メスシリンダーに水酸化
ナトリウム溶液(20g/L)20ml 入れ流出
液を受ける

液量が約 90ml になったら蒸留を止め純水で
100ml に定容

Fig.1:JIS K0102 38.1.2

試料：蒸留フラスコに入れる

純水で 250ml に定容

← 硫酸(1+1)25ml

← 塩化マグネシウム(510g/L)10ml

蒸留：100ml 共栓メスシリンダーに水酸化
ナトリウム溶液(20g/L)20ml 入れ留出
液を受ける

液量が約 90ml になったら蒸留を止め純水で
100ml に定容

Fig.2: 1985 年(16 版)Standard Methods 参考

Table.2:前処理を SM 法参考方法と JIS K0102 38.1.2 でおこなった比較データ

前処理方法	試料名	測定濃度 (mg/L)	ブランク 測定値 (mg/L)	試料量 (mL)	試料濃度 (mg/L)
SM 法参考	Sample 1	0.0109	0.0002	50	0.107
	Sample 2	0.0076	0.0002	50	0.074
	Sample 3	0.0093	0.0002	50	0.091
JIS K0102.38.1.2	Sample 1	0.0099	0.0002	50	0.097
	Sample 2	0.0100	0.0002	50	0.098
	Sample 3	0.0101	0.0002	50	0.099

上記の分析結果より 2 つの分析方法による差はほとんど無く、この試料での亜硝酸イオンと EDTA の反応による HCN の生成の影響は見られませんでした。

EDTA を添加する目的は、金属シアン錯体から CN^- を解離させることですが、逆にその EDTA が亜硝酸イオンと反応して HCN を生成するという問題が生じています。このことは、本来試料中に存在していないシアン化物イオンが誤って検出されるという事態を招き、分析依頼者と分析者の双方に大きな誤解を及ぼすこととなります。

従って今後の分析のためにも、それがどの程度影響を及ぼすのか確認する必要があるため、純水にシアン標準液、亜硝酸性窒素標準液を添加し、シアン 0.2mg/L、亜硝酸イオン 32.8mg/L の模擬試料を調製し、以下の方法で加熱蒸留を行い、その後定量分析を行いました。

- ① EDTA、アミド硫酸アンモニウム添加
- ② EDTA、アミド硫酸アンモニウム無添加
- ③ EDTA のみ添加
- ④ アミド硫酸アンモニウムのみ添加
- ⑤ SM 法参考法によるアミド硫酸アンモニウム無添加
- ⑥ SM 法参考法によるアミド硫酸アンモニウム添加

分析結果は Table.3 のようになりました。

Table.3:模擬試料を用いた比較データ

前処理方法	試料名	試料濃度 (mg/L)	回収率 (%)
①	模擬試料	0.187	93.5
②	模擬試料	0.184	92.0
③	模擬試料	0.242	121.0
④	模擬試料	0.189	94.5
⑤	模擬試料	0.183	91.5
⑥	模擬試料	0.192	96.0

上記の結果より、EDTA のみ添加で加熱蒸留を行った試料の全シアン回収率が 120%を超えることとなりました。他の試料に比べ濃度が高いことより、この結果は EDTA とアミド硫酸アンモニウムによる HCN の生成が影響していると考えました。

3 考察

今回は純水にシアン化物イオン標準液と亜硝酸性窒素標準液を添加したのみで、金属類や酸化剤、還元剤など他の妨害物質が含まれていないために、前処理方法③以外の分析結果には差が無く、想定通りの結果を得ることができました。このことから分析試料に明らかに金属シアン錯体が入っていない場合には EDTA を添加することなくシアンを十分に回収することができることが確認されました。JIS K0102 38.1.2 注(8)に記載のある「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)~7)の操作を行う」ということを考慮に入れると、金属シアン錯体が含まれてなく、EDTA と反応して HCN を生成してしまう物質が含まれるような試料では、リン酸で pH2 以下にするのみで、EDTA 溶液を添加せずに前処理を行うのが望ましいと考えられます。

4 まとめ

シアンは有毒物質であり、その濃度を正しく分析することが必要ではありますが、実際の現場では工場排水や廃液等における HCN の生成により、シアンを使用していない事業所排水や産業廃棄物からシアン化物イオンが検出される事例が多くあります。冒頭で加熱蒸留中に HCN が生成する EDTA 以外の有機化合物や亜硝酸イオン以外の窒素化合物の影響が明白でないという全シアン分析の前処理の問題点を挙げましたが、多くの有機化合物を含んでいる試料では加熱蒸留中もしくは保存中に反応が起こり HCN を生成していると考えられます。分析機関としては、定められた方法により分析を行いその結果を報告していますが、上記のような事例があることをより多く把握し、分析に役立てる必要があると考えています。また、EDTA 以外の有機物の影響、酸化剤及び還元剤などの影響の検証を今後の研究課題としていきたいと考えています。