

シアン分析法の比較検討とめっき廃水への応用

奥本 千代美*, 上村 尚*, 大西 和夫*, 西島 基弘**

New Method for Determination of Cyanide in Waste Water from Plating Process

CHIYOMI OKUMOTO*, HISASHI KAMIMURA*, KAZUO ONISHI* and MOTOHIRO NISHIZIMA**

Keywords : シアン化物イオン cyanide ion, めっき廃水 waste water from plating process, 電気化学検出器 electro chemical detector, イオンクロマトグラフィ ionchromatography

緒 言

電気めっき及び金属熱処理の工程では、シアン化ナトリウムやシアン化カリウムなど「毒物及び劇物取締法（以下法と略す）」により毒物に指定されている各種の無機シアン化合物を多く使用する。これらの事業所はシアンを含有した廃水を適切な方法で処理して、1 L 当り 1 mg 以下として排出するよう法で定められている。

東京都衛生局では昭和45年より、都内の電気めっき業者及び金属熱処理業者を対象とした「シアン廃水指導取締事業」を行っており、医薬品研究科はこの事業の試験部門を担当し、廃水中の遊離シアンの含有量を測定している。廃水中のシアン含有量の定量方法は厚生省令¹⁾により詳細に定められている（以下公定法）が、公定法は手分析による複雑な操作を必要とし作業効率も低いことから結果が出るまでに長時間を要する。そのため効率の良い試験方法の開発を試み種々検討した結果、簡便で操作性に優れた実用的なシアン測定法を開発したので報告する。また事業発足後30年を経過したのでこの間の行政試験結果を集約し併せて報告する。

実 験

1. 試料

都内の電気めっき業及び金属熱処理業のシアン廃水

2. 試薬

溶離液：20mM炭酸ナトリウム + 10mM水酸化ナトリウム溶液 + 4 mMエチレンジアミン, pH調整液：公定法に準じて調整したリン酸塩緩衝液を水で2倍に希釈, 洗浄液及び希釈液：精製水, その他の試薬は市販の試薬特級を用いた。

3. 装置

1) 前処理装置：市販の固相抽出装置AspecXL (GILSON社製) について、固相の代わりにろ過用フィルター - を取り付け、めっき廃水の検体びん12本が装着できるように改良したもの, 2) イオンクロマトグラフ装置：ポンプ CCPS, 電気化学検出器 EC-8020, 電極 銀電極, オートサンプラ - AS-8020, カラムオ - プン CO-8020, デガッサ - SD-8022, ソフトウエア：LC8020 (以上東ソー社製)。

4. 分析操作

- 1) 前処理装置のサンプルラックにめっき廃水の検体びんを12本セットする。
- 2) サンプル量及びpH調整用リン酸緩衝液注入量は、各々500 μ lに設定しておく。
- 3) 前処理装置において、不純物の分離、希釈及びpH調整を行った後、自動的にイオンクロマトグラフ装置に注入する。
- 4) イオンクロマトグラフィーの分析条件は表1に示した。

結果及び考察

シアンの濃度規制は種々の法令によって定められており、pH5において遊離するシアン化水素を対象としたいわゆる「遊離シアン」と、より過酷な条件でなければ解離しない、安定なシアン錯体を含めたいわゆる「全シアン」に分けて行われてきた。我々のシアン廃水指導取締事業はpH5で発生する遊離シアンが対象となっている。公定法は1検体の試験に約5時間を要し、多数検体処理の場合には結果が出るまでに長期間かかり、この間に検体

* 東京都立衛生研究所理化学部医薬品研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3 - 24 - 1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3 - 24 - 1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

** 同生活科学部

表1. シアン分析条件

カラム	TSKgel DEAE - 5pw
カラム温度	40
溶離液	20mM 炭酸ナトリウム + 10mM水酸化ナトリウム + 4mMエチレンジアミン
溶離液流速	1.0ml/min
検出器	電気化学検出器, 銀電極, 印可電圧 - 30mV
注入量	20 μ l

中のシアン化合物の一部がシアン化水素となって気化するおそれがある。またシアン流出事故にはすばやい行政対応が必要であり、試験結果の報告は迅速さを要求されることから、多数の検体を能率良く処理する分析法の検討を行った。

能率良く分析する手段として、多数の検体を同時に処理する方法と分析操作を自動化する方法の2つの方向を検討した。これらの検討結果はすでに学会及び雑誌にその詳細を報告した²⁻¹¹⁾ので本報では表2に概要をまとめて示した。表2に示した電気化学検出イオンクロマトグラフ法は簡便で精度の良い方法であった。しかし、実際の行政試験に応用したところ、多数検体の連続分析中にベースラインが上昇し、感度が低下してくる現象が見つ

かった。原因を調査したところ、銀電極の表面に茶色の付着物があり、研磨するとベースラインが元に戻り感度も回復することが分かった。この現象は、めっき廃水の共存物質が多種多様で、かつそれらの濃度がシアン濃度より大きいことが一因していると思われた。そこで、前処理装置として固相抽出装置を接続し、共存する不純物を除去した後、電気化学検出イオンクロマトグラフ法を行うめっき廃水中のシアン測定システムを開発した。

1. シアン測定システム

1.1 本システムの特徴

前処理装置は市販の固相抽出装置を改良して、めっき廃水12本の同時処理が可能ないように設計を変更した。サンプルラックに廃水びんをセットし分析を開始すると、前処理装置で不溶成分などが除去されかつ必要な希釈及びpH調整が行われる。続いてイオンクロマトグラフ装置に注入され、電気化学検出器によりシアンが検出される。サンプリングから結果の算出までを1検体につき約30分で行うことができる。

1.2 本システムの再現性

シアン化物イオン標準液(CN:1 μ g/ml)について本システムを用いて繰り返し測定を行い、本システムの再現性を調べた。同一日に測定した場合のCV値は1%(n=5)、同様に測定日を変えて5日にわたり測定を

表2. 各種試験法の比較検討結果

試験法	検討結果	検出限界 μ g/ml	行政試験への応用
1 微量拡散 - イオン電極法	試薬は水酸化ナトリウム吸収液のみで検討したうちで最も簡便な方法であったが分析感度及び精度は最も劣った。	0.1	スクリーニング試験として採用した。
2 酢酸緩衝液使用微量拡散法	公定法との相関は1法より高いが検討した中で分析時間が最もかかった。	0.05	1の改良法 スクリーニング試験として採用した。
3 フローインジェクション - イオン電極法	試薬は水酸化ナトリウム吸収液とpH調整用硫酸溶液のみの簡便な方法であったがテフロン製ガス透過膜の張り替えが煩雑	0.1	スクリーニング試験として採用した。
4 フローインジェクション - 化学発光法	感度の良い分析方法であったが複雑な組成の試薬の調整が繁雑。また実際のめっき廃水では再現性のある結果が得られなかった。	0.001	不適
5 蛍光誘導体化HPLC法	感度の良い分析方法であったが複雑な組成の試薬の調整が繁雑。また実際のめっき廃水では再現性のある結果が得られなかった。	0.001	不適
6 電気伝導度検出イオンクロマトグラフ法	普及した装置を用いることができたがあらかじめシアン化物を電気伝導度の大きな塩化シアンや他の化合物に変える必要があった。また実際のめっき廃水では再現性のある結果が得られなかった。	0.01	不適
7 電気化学検出イオンクロマトグラフ法	試薬は溶離液とpH調整用りん酸溶液のみの簡便な方法であったが連続分析中にベースラインが上昇し感度が低下した。	0.01	スクリーニング試験として採用した。 改良法を今回検討

行った場合のCV値は5.1%と良好な再現性が得られた。

1.3 検量線及び検出限界

本システムによる検量線は0.01～10 µg/mlの間で得られた。また検出限界は0.005 µg/mlであった。

1.4 添加回収実験

本システムによる添加回収試験を行った。めっき廃水実試料5種を任意に選び、それぞれ2本ずつとり1本は0.1 µg/ml、他の1本は1 µg/mlとなるようにシアン化物イオン標準液を添加して調製した10種の溶液を試料液とした。いずれの試料液からも93%以上の回収率を得た。このことから開発したシアン測定システムはめっき廃水に十分適応できることが判明した。

1.5 公定法との比較

平成10年度及び11年度の行政検体について本システム及び公定法により試験を行い比較検討を行った。

1.5.1 シアン見逃しと誤検出

本システムにより測定した結果、シアンを検出しなかった検体の中から公定法によりシアンを検出する「見逃し」例はみられなかった。また反対に本システムにより測定した結果、シアンを検出したにもかかわらず公定法によりシアンを検出しなかった「誤検出」の例は25件であった。この原因として本システムによる検出限界は0.005 µg/mlであるのに対し、公定法による検出限界は0.05 µg/mlと感度のちがいによるものと思われた。そこで、公定法は通気過程で10倍に希釈されるが、希釈をせずに公定法の操作を行ったところ、これら25件のすべてからシアンを検出した。

以上のように平成10年及び11年度の検体についてはシアン見逃し及び誤検出の例は認められなかった。

1.5.2 本システムと公定法の相関

平成10年度の行政試験のうち、シアンを検出した廃水195本について本システム及び公定法による測定値を比較した結果を図1に示した。2法による測定値の間には高い相関関係 ($r=0.996$) が認められた。

以上の結果から本システムはめっき廃水のシアン定量試験に適応可能なことが分かった。しかし、行政指導は公定法の結果に基づいて行われるため、本システムでシアンを検出した廃水は引き続き公定法による試験を行うことにした。本システムを採用することにより処理能率は向上し、すべてを公定法に従って処理した場合に比べ所要日数は1/2に短縮された。

2. 行政試験結果の推移

電気めっき及び金属熱処理業を対象としたシアン廃水指導取締事業は、昭和45年に発足して30年を経過した。

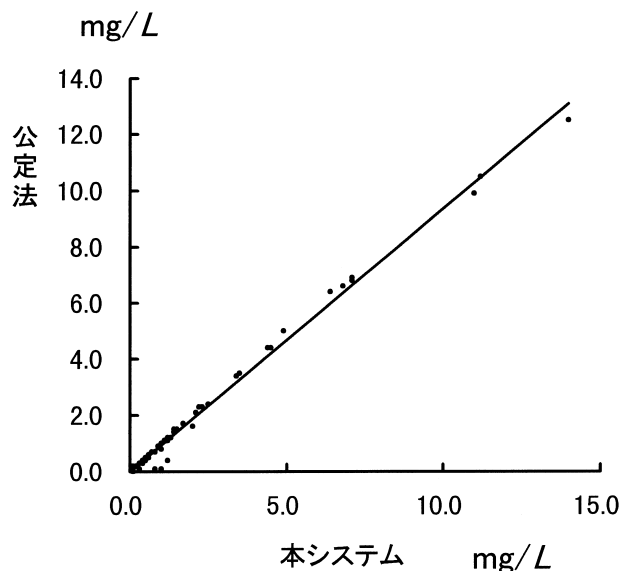


図1. 本システムによる測定値と公定法による測定値の相関

この間の行政試験の結果を当研究科の実験記録を基に集約した。また事業発足前の昭和41年から44年にかけて実施していた先行調査の結果を衛生局事業概要を参考に併せて集約した。

2.1 事業所数

指導対象事業所数の年次変化を図2に示した。昭和44年度末に都内に1,736件あった事業所は徐々に減少し、平成11年度には611件となった。これは当初の38%に当たると。

2.2 シアン検出率及び違反率

検査年度毎のシアン検出率及び違反率について調べ

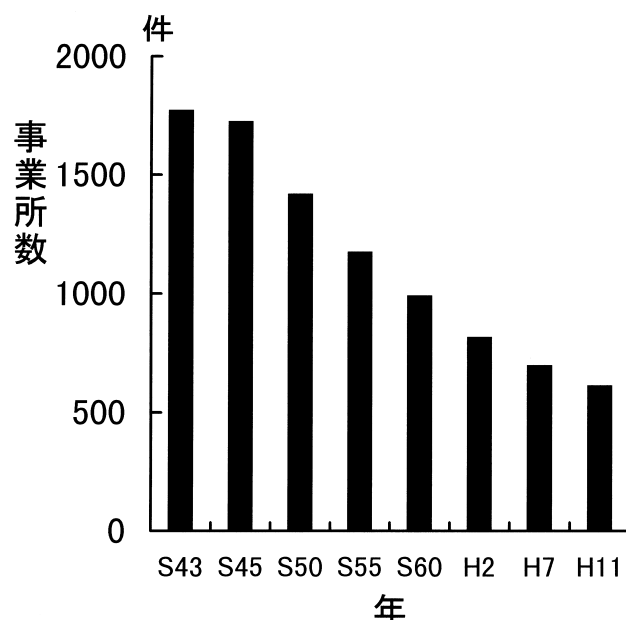


図2. 都内の電気めっき業及び金属熱処理業事業所数の年次変化

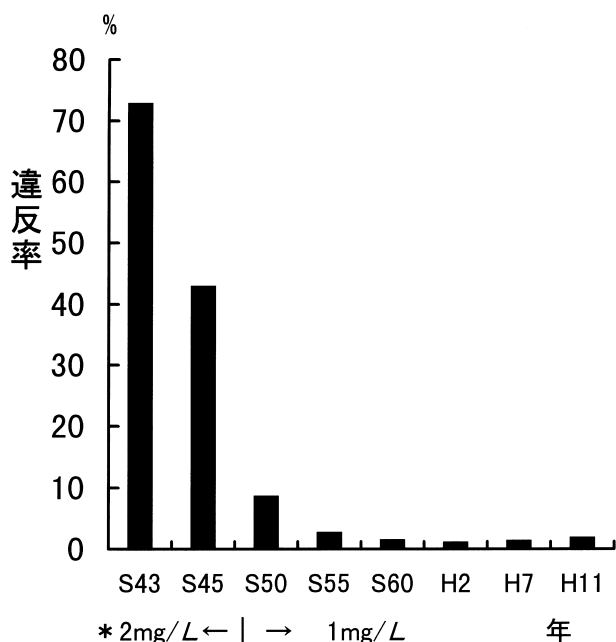


図3. 違反率の年次変化

*: 規制値

た．検出率は0.1mg/L以上のシアンが検出された廃水の数を検査しためっき廃水数に対する%で示した．違反率は規制値（1mg/L）を越えてシアンが検出された違反廃水の数を検査しためっき廃水数に対する%で示した．事業開始の昭和45年度から5年ごとの違反率の年次変化を図3に示した．

シアン検出率は事業開始の昭和45年度には65.3%であったが，事業開始と共に急減し，5年後の昭和50年度には13.1%となった．その後徐々に低下して最近では10%前後となっている．

同様に違反率についてみると，図3に示したように先行調査期間の昭和43年度の違反率は72%，事業初年度の昭和45年は42.9%と高い違反率を示したが，事業開始と共に違反率は急速に低下し，5年後の昭和50年度には8.7%となった．それ以降は緩やかに減少し，昭和57年度には2%にまで低下した．その後現在まで1～2%の

表3. 違反廃水のシアン濃度分布

行政試験年 度	シアン濃度区分(mg/L)					計
	1 < 2	2 < 5	5 < 50	50 < 100	100 <	
平成11年*	42.1	36.8	21.1	0.0	0.0	100
平成2年*	84.0	8.0	6.7	1.3	0.0	100
昭和55年*	55.6	14.6	24.2	4.5	1.1	100
昭和45年**		32.3	40.8	20.2	6.7	100
昭和43年**		26.0	31.4	31.8	10.8	100

単位：%

*: 規制値=1mg/L, **: 規制値=2mg/L

違反率となっている．なおシアンの規制値は昭和46年5月31日までは1Lにつき2mgであったが，シアン流出事故が相次いだことから，取締を強化するように法が改正され，同年6月1日以降は現在の1Lにつき1mgとなった．

2.3 違反廃水の濃度分布

事業開始の昭和45年度から10年ごとの年度別の違反廃水の濃度分布を表3に示した．100mg/L以上の高濃度のシアンを含有する廃水は昭和45年度には6.7%と多く見られたが，4年後の昭和49年度には1.1%と減少し，昭和59年度に2件検出されたのを最後に最近ではみられなくなった．同様に50～100mg/Lおよび5～50mg/Lのシアン含有廃水も事業開始と同時に急減し，現在はシアン1～2mg/Lを含有する違反例がほとんどである．

以上のように事業開始後シアン違反率は急減し，昭和57年度以降2%以下の違反率にまで低下し，高濃度にシアンを含有する検体はほとんどみられなくなった．これは行政の援助によるシアン除害設備の普及，業者の自主管理の励行および毎月1回の検査による適切できめ細かい毒物劇物監視指導が相乗的に効果を上げたものと思われる．しかし現在もまれではあるがやや高濃度の廃水が検出される例がある．例えば平成12年度にすでに78μg/mlのシアン含有廃水があった．このような例があるので，違反率0%を目指して関係者の一層の努力が必要と考えている．

ま と め

- 1) 各種のシアン分析法を比較検討した結果，めっき廃水中のシアン試験法として，固相抽出装置とイオンクロマトグラフ装置を接続したシアン測定システムを開発した．本システムを行政試験に応用した結果，処理能率は向上し，結果がでるまでの日数は1/2に短縮された．
- 2) シアン廃水指導取締事業発足後30年間の試験結果を集約した．昭和43年度には72%であったシアン違反率は事業発足後急激に減少し現在は2%以下の値となっている．違反率の急減は行政の適切な指導取締が効果を上げたものと思われるが，違反率0%を目指して関係者の一層の努力が必要と考えている．

謝辞 試料の採取を担当され，多くのご助言を賜った東京都衛生局薬務部薬事衛生課毒劇物指導係及び薬事監視員の皆様に深謝いたします．

(本研究は平成9年度当所奨励研究の成果をまとめたものである．一部を平成10年度終了研究発表会で報告した．)

文 献

- 1) 毒物又は劇物を含有する物の定量方法を定める省令
(昭和41年1月8日厚生省令第1号)
- 2) C.Okumoto, M.Nagashima and S.Kazama :Eisei Kagaku, **30**, 7-13, 1984
- 3) 奥本千代美, 高橋利恵子, 岩崎由美子 :東京衛研年報, **40**, 90-95, 1989
- 4) 奥本千代美, 高橋利恵子, 岩崎由美子 :東京衛研年報, **42**, 38-43, 1991
- 5) 奥本千代美 :工業用水, **450**, 41-44, 1992
- 6) 奥本千代美, 西島基弘 :工業用水, **421**, 31-38, 1993
- 7) 奥本千代美, 吉田勲, 西島基弘 :工業用水, **433**, 30-38, 1994
- 8) 岩崎由美子, 奥本千代美, 西島基弘 :工業用水, **442**, 21-28, 1995
- 9) 奥本千代美, 西島基弘 :工業用水, **445**, 15-19, 1995
- 10) 徳田俊夫, 望月富士子, 奥本千代美 :工業用水, **445**, 24-27, 1995
- 11) 奥本千代美, 大西和夫, 西島基弘, 工業用水, **457**, 52-59, 1996