

シアン連続測定研究

矢部 禎昭 生田 慎二

1 目 的

近年における急激な産業発展と人口集中化のため、年々工場は三多摩地区に移転、産業排出物、生活排出物等が上流において増大し、河川自体の浄化能力を越え河川は悪化の一途を辿っている。東京都民の水道資源である多摩川上流部での毎年のごとく起こる魚の斃死事件は、その都民に与える影響も大きい。この原因としては、メッキ工場排水の不法投棄や、設備不良等によるものが多く、このような重要な事件に対処すべき方法としては早急に水質変動を感知し、原因を追求することにある。この事故原因として考えられることは、ほとんどシアン排水であり、このシアン排水を測定するシアン電極が最近になり開発されるにいたり、その精度、信頼性を早急に試みた。実験場所は、玉川浄水管理事務所内に設置してある東京都公害研究所水質部内の水質自動連続測定室において、主にシアン電極の精度とこれが長期的連続測定に、いかに耐え得るかの実験を行なった。シアン電極は2社の製品を使用して、比較実験も行なった。

2 イオン電極の測定方法

イオン活量電極とは耳新しい言葉のように思われるが、この歴史は古く、今日最も簡便であり、しかも広く使用されているのが、pH測定に用いられているガラス電極である。このpH測定用ガラス電極は、水素イオンに選択的に作用するガラス薄膜を感応素子とし、これを溶液に浸漬した時に溶液の水素イオン濃度に応じて起電力を生ずる。このガラス電極と比較電極とを組合せて、水素イオン活量を測定するものである。この原理と同じく、水素イオン以外のイオン、たとえば、ナトリウムイオン、カリウムイオン等を選択的に測定しうる電極を用いることにより、それらイオンの測定が可能となる。これは活量イオン電極とか、セクターイオン電極などと呼ばれている。一般に金属電極Mの単極電位は、次のごとくネルンストの式で示される。 $E = E_0M^+ + (2.3RT / ZM$

$tF) \log aM^+$ で与えられる(このタイプを一般に第1種電極と呼ぶ)。 $E_0M^+ : aM^+ = 1$ における EM^+ で標準電位、 R :ガス定数 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 ZM^+ :反応に関与する電子の数、 F :ファラデー定数 $86500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 aM^+ :金属イオン活量、以上の式をもう一步発展させて金属の難溶性塩を構成する陰イオンを含む溶液に浸漬すると、陰イオン活量に応じた電位を発生する。

3 基礎実験

最初に基礎実験として次の三とおりを重点に行なった。

①シアンイオンのpHによる影響

②光の影響

③水温の影響

(1) シアンイオンのpHによる影響

シアンイオンは天然水中には存在せず、鉱山排水、工場排水(鍍金、金属精錬、写真フィルム工場)等の混入により含まれることがあるが、シアンイオン自体は非常に不安定な状態で存在しているため、分析等のため保存するには、必ずpHを強アルカリ性にする必要がある。たとえば青化ソーダ(NaCN)は、アルカリ性において、ナトリウムイオン(Na^+)とシアンイオン(CN^-)に解離するがpHが中性から酸性側に変化することにより、シアンイオンは、 $\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCN} \uparrow$ という反応に基づき、シアン化水素ガスとして大気中に放出してしまい、シアンイオンは減少の傾向をたどる。このことからシアンイオンを測定する際の最良pH域を確認するためシアン標準液を作成し、pHを変化させて電位差を測定した。実験に用いたシアン電極は、国産製A社、外国製B社を用いた。なお外国製のシアン電極の比較電極、アンプ等は国産A社製のものを使用した。方法として、一定濃度のシアン溶液を調成し、pH値の変化により示す指示値の電位差を図1から図4に示す。この結果によるとシアン測定時のpHは濃度が稀薄な場合A社についてはpH12附近にすることにより、またB社

図1 CN' 0.05 ppm溶液のpHとシアンメーターの電位表

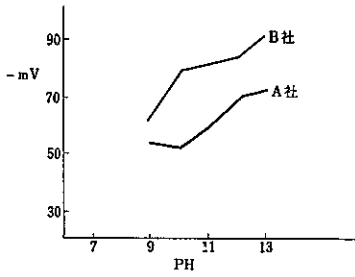


図2 CN' 0.5 ppm溶液のpHとシアンメーターの電位表

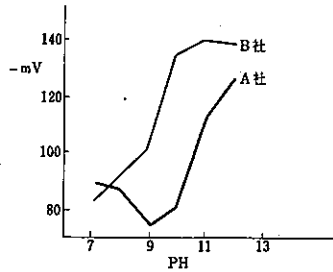


図3 CN' 1.0 ppm溶液のpHとシアンメーターの電位表

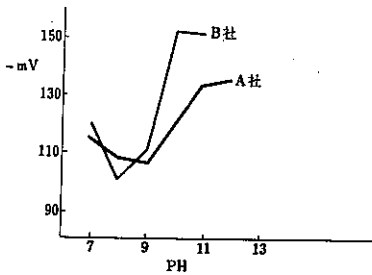


図4 CN' 10.0 ppm溶液のpHとシアンメーターの電位表

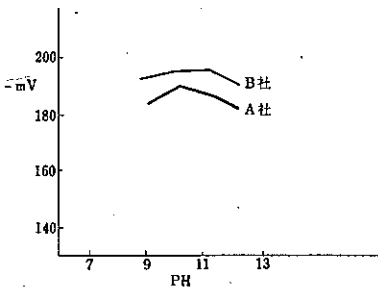
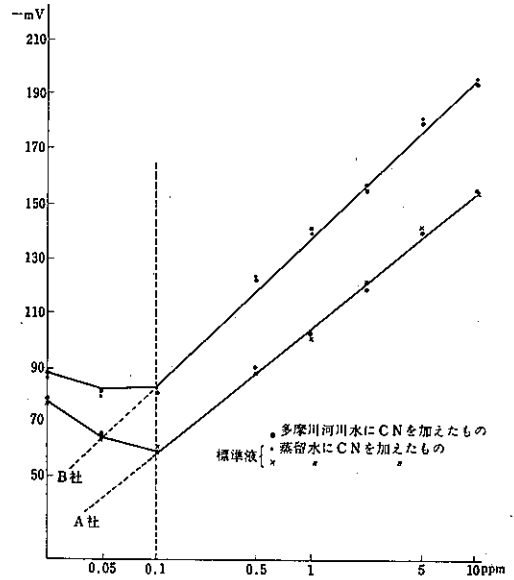


図5 2社の検量線



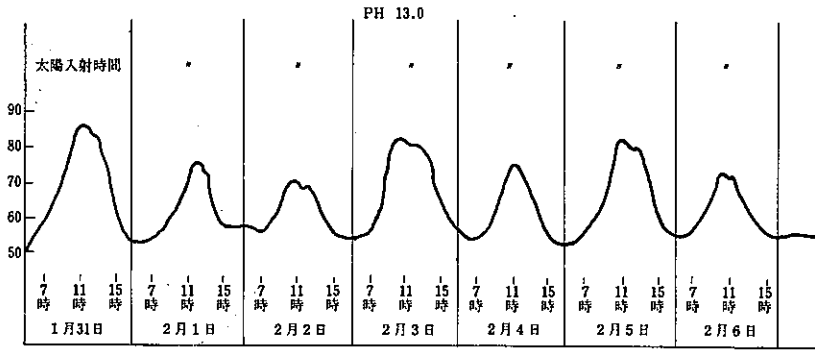
製についてはpH 10以上にすることにより、最大指示値を得る。河川水中の自動連続測定を行なう場合は次の条件が必要である。

- ① pHは12~13程度に高くして、そのpHは常に安定していなければならない。
- ② 上記の条件をチェックするため、シアン検出時のpHを測定し記録する必要がある。

以上の結果によりA、B両電極共蒸留水の標準液と河川水中にシアン標準液を入れて検量線を作って図5に示す。これによると、A、B両電極の特性はあるが、共に0.1 ppm以下になると検量線は直線性を失い、シアン濃度が稀薄になるにつれて、指示mVは負に増大し、シアンが存在しているかの指示をしている。このことからシアンメーターの指示値は、シアン濃度が零の場合よりも大きなマイナスmVを指示した場合でないと測定できない。またpHによる指示値の変動を考慮するとA社製電極の場合-103mV以上、B社製電極の場合-90mV以上が検出範囲と考えられる。この指示値は、シアン濃度としてA社が0.5 ppm、B社が0.25 ppmであり、これが検出限界値として考えられる。

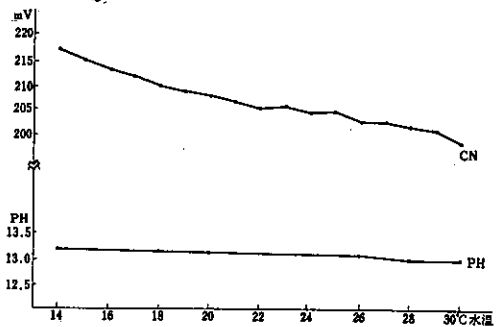
(2) 光の影響

図 6 光によるシアンメーターの指示値



シアン測定の際は、直射日光をさけることで、メーカーの仕様書にも注意書がされているものもある。本実験は玉川測定室において開始し、記録計に記録を始めると毎日朝7時頃より指示値が増加し、9時から10時にかけてピークを示し、13時頃には平常に復する。この現象が連日変化なく繰り返される。これは工場の午前の操業開始により、シアン排水が、いっせいに河川に流出するのではないかと種々考えさせられた。その記録値を図6に示す。このことは1社のみならず他社の電極を用いても、時間を同じくして同様のピークを描いたが、河川における魚類等に変化はみられず、水質変動があったとは考えられず、この原因追求のために次の実験を行なった。シアン自動計測器が増加し始めてから1時間間隔に試料を採取し、手分析を行なった。手分析は蒸留法(チオシアン酸第2水銀法)によるもの、およびその蒸留法の留出液をシアン電極で同時測定した。また採取した試料をアルカリ性に固定保存し、自動計測器が平常に復する午後に再び2種のイオンメーターで測定を行なった。この結果試料水には、蒸留法の総シアンとしても定量検出限界以下であり、自動計測値とは数倍の差があり、またその蒸留法のシアンメーターによる検出値や、アルカリ性にして保存した試料には、シアン検出器の検出限界値以下の濃度に相当する -1mV を示したに過ぎなかった。これは試料水中にシアンはほとんど存在しないにもかかわらず、一定時における自動計測値のみがシアンの濃度指示をしており、あきらかにシアンとは異質の測定値であると思われる。この原因としては、スリガラスに毎朝7時頃から照射する太陽光線しか考えられず、窓全体に青

図 7 シアン電極指示値と水温



藍色厚手ラシャ紙を張り外部からの光線を遮断した。以後毎日みられた午前中のピークは止まり一応紫外線の影響ということに判断した。その後、この事実について紫外線ランプを用いて実験を行なったが、この時にはその傾向は現われず原因不明である。

(3) 水温による影響

水温がシアン電極に与える影響について調査するため次の実験を行なった。シアン濃度 50ppm を対象とし、水温を 15°C より 30°C まで順次上昇しつつ連続的にシアン電極の電位差を測定し、図7に示す。この結果によると水温 15°C 上昇させることにより、 -217mV から -198mV に変化し、水温 1°C 上昇するたびに電位差は 1mV 程度変化することが認められた。このことは通常河川の1日の水温変化は $1\sim 5^\circ\text{C}$ 程度の差があると思われるため、この点の誤差は考慮しなければならない。

4 運転経過

本実験に用いたシアン計測器は、現在市販されている国産製の連続測定器であるが、長期的な測定にはまったく適さず、電極のみそのまま使用してあとのフローシートは組み直しほぼ長期的連続測定完全実施に至った。フローシートとしては、検出水槽を作りこれは開水路式とし、2箇所流壁を設置し第1槽をPH、ORP検出槽に、第2槽をNaOH注入混和槽、第3槽をシアン検出水槽とした。試供水及びNaOH注入は定量ポンプを使用してPHは常に13に調整した。これらの改良により、電極、水槽等の汚れに対して簡単に洗浄が可能になりこれより70日間連続測定を実施した結果、指示値、安定性、レスポンスタイム等による劣化は認められなかった。これは試供水のシアンが検出限界以下のためライフにも別に異常は認められず、シアン濃度が稀薄な場合には少なくとも3ヶ月以上は使用できるものと思われる。

5 結論

本実験に使用した多摩川原水を一回ストレイナーを通し、濁度20-40度に落としたにもかかわらず1週間連続運転を実施すると、送水ビニールパイプ、定量ポンプ弁、測定槽、電極等の汚濁はすさまじく、長期的連続測定を行なう場合洗浄装置は欠かせないものである。今後これ

らシアン電極を使用するにあたり、まず第1に検出器への光の遮断、第2にシアン測定時におけるpHを必ず測定し、そのPH値は常に一定値を保つ必要がある。第3にシアン検出器は、本河川水程度を測定する場合は、比較的妨害イオンは少なく、特にシアン電極の最大な敵であるイオウ、ヨウ素イオンがないため前記の実験例のとおり、試供水と標準シアン溶液の比較実験はほとんど一直線上に並んでいる。以上のことから多摩川の水質測定においては、シアン測定は可能であるが他での連続測定を行なう場合には、測定しようとする環境に応じてブロックタイプログラムを組む必要がある。今後もっと長期的に連続測定を実験し、いかなるトラブルにも対応でき更によりよい実用的な測定方法を研究したいと考える。

参 考 資 料

- 1 東京都公害研究所水質部 水質測定の自動機器化研究報告書
- 2 矢部・生田 水質汚濁の常時監視について 公害と対策 6-2, 21. (1970)
- 3 松尾・岩本他 イオン活量電極について 東亜ニュース No.193 - 2 (1970)