

## シアンイオン測定法の研究（その2）

梶山正三 伊東戡弘 志村真理

宮川正孝  
(環境保全局水質保全部)

## 1 はじめに

環境中あるいは発生源からの排水中に含まれる遊離のシアンイオンを常時監視するための自動測定機器は過去において多くのものが開発され市販されてきた。これらの測定器は室内におけるシアン標準液による連続運転テストではおおむね良好な結果を示すものであるが、実際に河川水や工場排水等で使用すると、シアンイオンが存在しないのにシアンイオンの測定値(0.02~1.0ppm以上)を示す、いわゆる異常値の発生がしばしば見られる。今までのシアンイオンモニターの検討や改良は、この異常値の原因の把握とその解消のために行われてきたのであるが、異常値解消のために試料に複雑な前処理を施す必要が生じ、そのために機器の作用機構が複雑となり、自動測定器としては使用に耐えない程にトラブルの発生が多くなる、という問題も生じたのである。

理想的な水質モニターの条件は、まず第一にできるだけシンプルな機構を有し、第二に異常値の発生がなく、第三に測定値に信頼性があり、第四にトラブルの発生がなく、保守管理が容易(第四の条件を満たすには第一の条件を満たすことが経験的に必要である)ということである。これはシアンモニターについてもそのままあてはまるのであるが、従来、使用されてきた、棒状電極法や比色法を改良していく方法では上記の理想の条件に近づくには一定の限界があり、新たなアイデアの注入が必要とされていたのである。

そのような理由から、当部でも52年度からシアンイオン測定法の改良のための研究を進めており、そのうち前報<sup>1)</sup>ではピリジン・ピラゾロン法による比色法にかわるものとしてイソニコチン酸ピラゾロン法による比色法、また、棒状シアン電極にかわるものとして隔膜式シアン電極(水中浸漬型)およびMS型シアン電極(直接型)について、その水質モニターとしての

可能性を検討したものを報告した。しかしその方法では必ずしも満足できる結果は得られなかった<sup>2)</sup>。

その後、隔膜式電極には非浸漬型のもものが開発され、保守管理やトラブル発生の上で大きな改善がなされたし、また、MS型電極についてはテフロン隔膜の採用によりこれも大きな進歩があった。このうち非浸漬型の隔膜式電極は遊離シアンモニターとしては、ある意味では画期的なものといえるが、異常値発生についての対策がまだ充分検討されていないので、これについては、これらの検討を経た上で報告したい。本稿ではMS型電極について、そのモニターとしての適合性について検討した結果を報告する。

## 2 MS型シアン電極について

## (1) 構造および原理

MS型シアン電極のMSはマグネチックスターラーの頭文字によるものであり、マグネチックスターラーとカーボランダムをコーティングした回転子により測定中の電極表面を常に研磨する点に構造上の特徴がある。図1はMS電極(松下電器無線研究所の製作による)測定部分の構造を示したものである。図のように棒状電極と異なり上向きになった電極面の上で回転子が常に回転して電極面の自動洗浄を行い、そこを試料液が通過する、という構造になっている。電極面は直径約3mmの硝化銀-ヨウ化銀焼結体であり、試料入口から出口までの内部容量は約1.5mlと少量である。この電極の特徴は以下のようである。

- ① 電極面の自動洗浄が常に行われているので電位の安定性がよい。
- ② 保守管理における電極の研磨作業と電位の校正作業とが軽減される(ただし、まったく不要になるわけではない)。
- ③ 測定部分の容量が小さく設計されているので、試

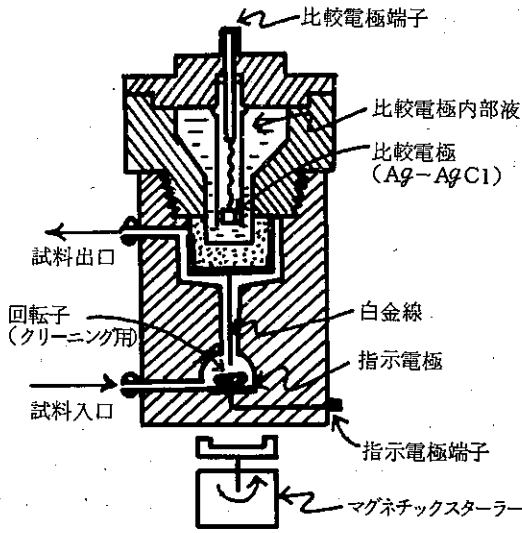


図1 MS電極の構造

料の流量が少なくても応答感度がよい。

MS電極は上記のような特徴を有するといっても、そのシアン検出原理は従来の棒状電極と何等変わりはない。従って、棒状電極の場合に見られた異常値の発生問題はやはり同様に存在するのであって、これについては更に別の工夫が必要である。

(2) シアンモニターへの応用

MS型シアン電極について、多摩川支川である野川においてシアンモニターとしてのフィールドテストを行った結果、次のようなことが明らかになった。

- ① MS電極は、前述のように測定部分の容量が小さく設計されている。これは応答速度をあげ、試料の流量を少なくし、それによって試料に常時添加される水酸化ナトリウムの消費量をできるだけ少なくするという目的のために必要なことであるが、そのために試料用の配管、測定部分の入口、出口および内部等に細い部分が生じ、その部分に試料中の浮遊物質や、添加された水酸化ナトリウムによって生じた水酸化物の沈殿が詰まり、試料送液の不能、配管接続部の脱落、液モレなどのトラブルが頻繁に生じた。
- ② 硫化物および有機物によると思われる異常値の発生は棒状電極の場合と同様に見られる。これらの影響を除去するために、過酸化鉛のカラムおよび活性炭のカラムを使用した。これらのカラムは異常値を除去す

る効果はある程度認められるが、カラムにつまりが生じやすく、①で述べたようなトラブルの頻度が更に増幅される。

③ ①、②で示した問題点は、試料取入口でのフィルターの使用、配管や測定部の自動洗浄機構などでは対処できない。

(3) 隔膜によるMS電極のシアンモニターへの応用

前述のようにMS電極を直接シアンモニターとして応用するには多くの問題がある。そこでテフロン隔膜を応用したMS電極が考案された。なお、ここでいう隔膜応用によるMS電極とは、前述の隔膜式シアン電極（浸漬型または非浸漬型）とは別個のものである。両者は全く、別々に開発されたが、両者ともテフロン隔膜の特性を利用する点では共通している。このテフロン隔膜を応用したMS電極のシアン測定フローシートを図2に示す。この測定法は次のような特徴を有している。

- ① 検水にはその吸込口の直後に硫酸を添加し、テフロン隔膜の外側を流通させる。
- ② テフロン隔膜の内側には水酸化ナトリウムの溶液が流れ、2つのカラム（活性炭カラムと過酸化鉛のカラム）を通過したのちMS電極の測定部へ送られる。
- ③ テフロン隔膜の内側と外側には①、②で述べたような2つのフローがあり、検水側のフローからは、硫酸酸性ではほぼ完全にガス化した遊離シアンや硫化物（ $H_2S$ ）やその他の常温でガス化し得る物質がテフロン膜を通過して内側のフローに入り、硫化物は過酸化鉛のカラムで有機物等は活性炭のカラムで除去されたのちMS電極の測定部へ入る。

このような測定法を採用することにより、前述のMS電極の欠点が下記の点において改善された。

- ① 検水吸込直後での硫酸の添加により検水フローの配管のつまりがほとんどなくなった。
- ② 検水吸込口におけるフィルターの使用が不要になり、かつ、フィルターの逆洗機構も不要になった。
- ③ 内側のフローには検水側からは極く一部の物質しか移動してこないで、ほとんど汚れがなく、従ってMS電極の汚れや、つまりも解消した。
- ④ ③で述べたこととともなって、内側フローにおける鉛カラムや活性炭カラムの使用が可能になり、カラムのつまりがなくなるとともに、カラムの寿命が大巾に延長され、妨害物質のカラムによる除去が可能にな

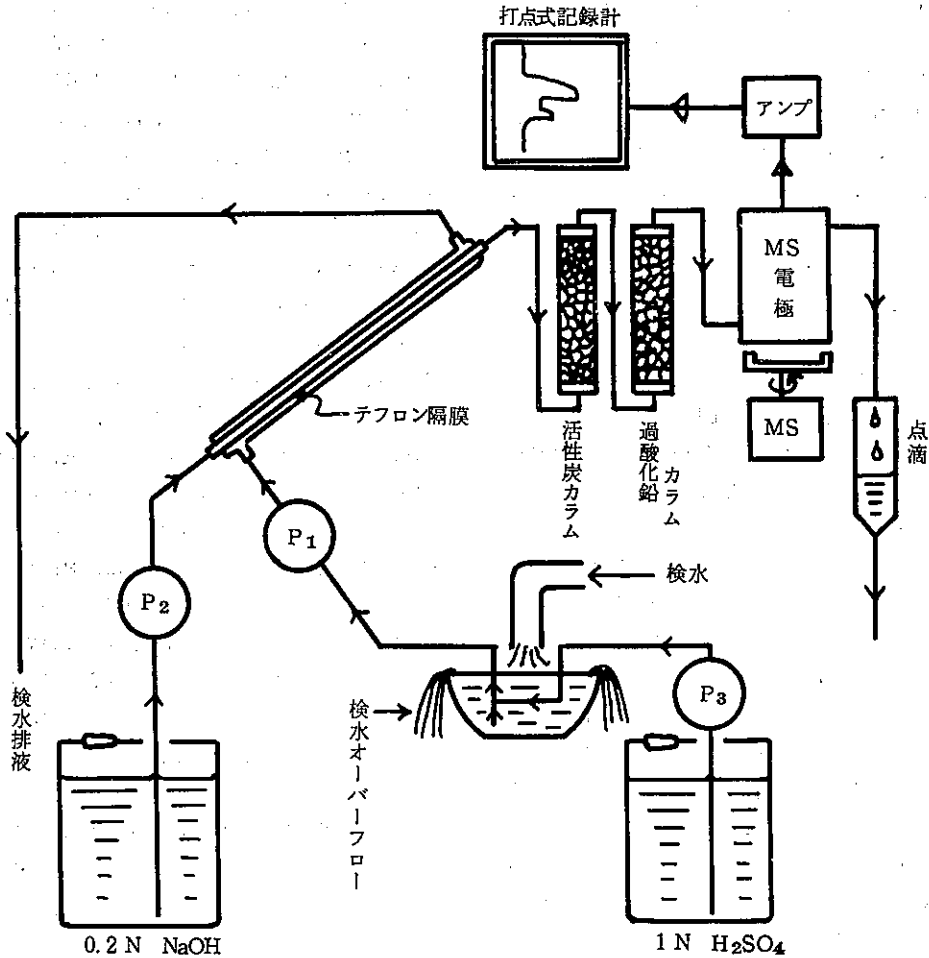


図2 隔膜法によるMSシアン電極フローシート

った。

このように隔膜法の採用はMS電極の問題点を大幅に改善するものとなったが、これでシアンモニターとしてのすべての問題が解決したわけでは決していない。これらの問題については次項以下に述べる。

### 3 野川におけるフィールドテスト

#### (1) 概要

野川は多摩川の主要な支川の1つであり、多摩川二子橋付近で多摩川に合流している。この河川には上流と下流に、2つの水質汚濁常時監視室があり、そこのシアンの測定値にはたびたび異常値が観測されていた。このため当公害研究所では、1976年からMS

電極等の新しいシアンモニターのフィールドテストを行ってきたが、1980年1月からは隔膜式のMS電極のテストを始めた。その経過を以下に記す。

- ① 1980年1月25日、隔膜法によるMS電極のテストを開始する。当初は、検水フローに硫酸を注入せず、検水用のフィルターを使用、過酸化鉛および活性炭のカラムも使用しなかった。
- ② 2月13日、検水フローに硫酸の注入を始める。
- ③ 3月6日、MS電極の測定部分を改良したものと交換する。
- ④ 3月19日、内側フローに過酸化鉛のカラムを入れる。
- ⑤ 4月18日、検水吸込口のフィルター除去。

⑥ 5月8日、MS電極の測定部分を更に改良したものと交換する。これによりゼロ・スパンの安定がよくなり、電極測定部のつまりが解消した。

⑦ 6月10日、活性炭カラムを導入、これにより、図2に示すものと同一のフローシートによるテストが始まり、以後、そのままで8月19日現在、フィールドテストを継続している。

(2) テスト結果および考察

ア 流量と応答時間の設定

テスト経過にも見られるように隔膜法によるMS電極にも、はじめは種々の問題があり、電極部分の改造やフローシートの変更を経て、図2に示すような最終的なフローシートを得た(6月10日)。この後8月19日現在の時点では、テスト結果は良好であり、このフローシートを変更したり、電極を改造したりする必要を認めない。したがって、ここでは、この最終的なフローシートに基づくテスト結果について報告する。

表1に上記フローシートにおける流量の設定値等を示す。まず問題なのはカラム2つを使用した時の応答時間が24分とかなり長いことである。これはP<sub>1</sub>流量とP<sub>3</sub>流量および配管部分のデッドボリュームによって決定されるが、このうちP<sub>1</sub>による応答時間への寄与は約1分であるので、主としてP<sub>3</sub>流量とテフロン隔膜とMS電極までのデッドボリューム(内部フロー)が問題になる。もっとも簡単な問題の解決法は、水酸化ナトリウムの流量(P<sub>3</sub>)をほぼ倍にすることである。そうすると応答時間は約12分になり、シアンのような毒物のモニターとしても、ほぼ許容しうる時間遅れとなる。しかし、この場合、水酸化ナトリウムの使用量は240g/月から480g/月になり、蒸留水の使用量は

は毎月30ℓから60ℓに倍増する。例えば、東京都で10ヶ所このシアンモニターを使用すると、この流量変更により水酸化ナトリウムは年51.6kg、蒸留水は年7,200ℓ必要になる。これは公害測定が新たな資源の消費と公害発生源になるという論理的な矛盾を犯すことであり、モニターのように連続使用を前提とする測定器では安易にとるべき方法ではない。従って、2本のカラムを含めて、テフロン隔膜からMS電極までのデッドボリュームを極限まで小さくするという方法がまず検討されるべきである。これは、シアン測定の目的からどの程度の時間遅れなら許容し得るかという問題も含めて今後の検討課題である。

次に測定感度の問題がある。測定感度は単位時間内に隔膜を通過するシアンの量と内部フローの流量によって定まる。従って、検水中に一定濃度のシアンがあるピークを持って入ってきた場合にはP<sub>1</sub>およびP<sub>3</sub>流量が小さく、かつテフロン隔膜の表面積が大きいほど測定感度は大となる。この測定感度については、表1に示す設定値でほぼ満足すべき感度を得ており、これ以上測定感度をあげるには応答速度を犠牲にしなければならないので、現在の設定値が大むね妥当であろう。

イ 標準溶液によるテスト

図3にシアン0.0、0.1、1.0 ppm溶液および野川の河川水、前記各濃度のシアンを添加した場合の測

表1 ポンプ流量と応答時間

検水流量(オーバーフロー)	約20~30ℓ/min
P <sub>1</sub> 流量(検水吸込量)	540 ml/hour
P <sub>2</sub> 流量(1N Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	14 ml/hour
P <sub>3</sub> 流量(0.2N NaOH)	40 ml/hour
応答時間(吸込から90%応答)	
① カラムなし	12分
② 過酸化鉛のみ	19分
③ 活性炭及び過酸化鉛	24分

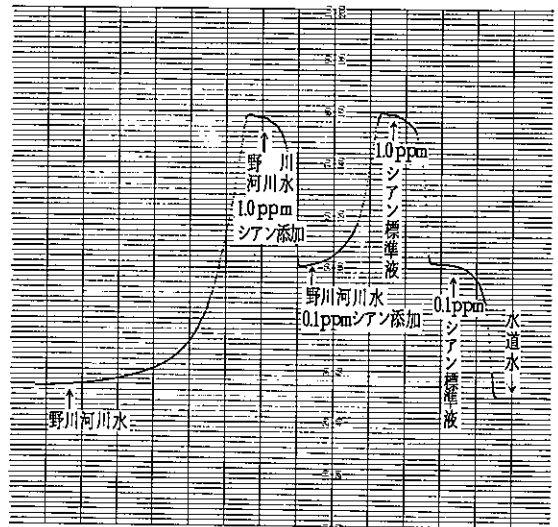


図3 標準液によるテスト

定チャートを示した。両者のパターンの一致は良好である。ただゼロベースラインへのもどりがかなり遅い点は若干問題であろう。

#### ウ 異常値の発生

テフロン隔膜の使用に加え、過酸化鉛および活性炭のカラムをMS電極の直前に使用することにより、従来、しばしば観察されたシアンの異常値はほとんど解消した。しかし、河川が増水し、河川水の濁度が、まる1日以上にわたって100ppmを越える時には、その濁度のピークに相当する数時間の時間帯にシアンとして0.04~0.05ppmに相当するピークが現われる。MS電極によるシアンの検出下限は0.02~0.03ppmと考えられるから、約0.02ppm程度のシアンピークが存在するということになる。これが、はたして真にシアンによるものなのか、あるいはシアンによらない異常値なのかはまだ確認していない。増水時には、砂礫の間に蓄積されているシアンがはがれて水中に出てくるといふ説もあるが、第一に遊離シアンは河川水中では不安定であり、分解されるかあるいはシアン錯体になりやすい。第二に増水時から次の増水時まで比較的短期間であっても同様のピークがあらわれる。第三に増水時の流量は平水時の4~5倍以上にも達するが、この時に常にシアンのピークが現われるためには、常時、相当量のシアンが上流から流下していなければならない。以上のような理由から、このピークは遊離シアンによるものではなく、いわゆる異常値によるものと考えるのが妥当であろう。この問題についてはまだ検討を要するが、原因を把握した上で対策を検討したい。異常値だとすれば、硝酸カリウム等の添加による内部フローの電気伝導度の上昇や、あるいは電気的処理による検出限界部分のカット等が考えられるであろう。

#### エ 保守管理

今まで述べてきたように、隔膜法によるMS電極は、図2に示すような最終的なフローシートを採用してからは、配管の汚れや、カラム、測定部のつまりがほとんどなくなり、これらの部分の点検や清掃も必要がなくなった。また、MS電極の安定性もよく、回転子によるセルフクリーニングもよく機能しているようであり、ゼロ・スパンの変動も少ない。従って今までのシアンモニターに比べると保守管理は相当に容易になったといいい得るであろう。隔膜法によるMS電極につい

て経験的に求めた保守管理の標準項目と頻度を示すと表2のようである。

表2 保守管理項目

保守項目	保守頻度
0.2N NaOH 溶液の調製	2週間に15ℓ
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液の調製	6週間に15ℓ
検水槽の洗浄	1週間に1度
P <sub>1</sub> ポンプチューブの交換	3ヶ月に1度
P <sub>2</sub> ポンプチューブの交換	3ヶ月に1度
P <sub>3</sub> ポンプチューブの交換	3ヶ月に1度
活性炭カラムの再生	2ヶ月以上継続使用可
過酸化鉛カラムの再生	2ヶ月以上継続使用可
MS電極の分解洗浄	2~3ヶ月に1度
テフロン隔膜の交換	膜が破損しない限り不要
配管の洗浄又は交換	2ヶ月に1度

#### 4 今後の課題

隔膜法によるMS型シアン電極は、フィールドテストの経過を経て、改良、改造が行われ、その結果、従来の遊離シアンモニターに比べると、ずっと完成度の高いシアンモニターを得ることができた。しかし、本文中でもふれたように問題点が皆無ではなく、今後検討すべき課題を残している。要約すると、

- ① 測定に要する応答時間の短縮
- ② 試薬消費量の削減
- ③ 増水時における異常値の解消
- ④ 全シアンモニターへの応用

このうち①~③については本文中でふれたので、④について述べる。

MSシアン電極を全シアンモニターに応用したモニターはすでに市販されている。その1は硫酸とともに蒸留した後、冷却し、水酸化ナトリウムを加え、過酸化鉛のカラムを通したのちMS型電極で測定するものである。この方法は隔膜を使用していない。第2の方法は紫外線の照射によりシアン錯体を分解し、テフロン隔膜を透過したものをMS電極に送るものである。第1の方法は蒸留、冷却の操作が加わっている点で、モニターに必要な単純性に欠け、更に隔膜を使用していない点で、MS電極によく見られる、沈澱物による

つまりが再現する恐れがある。第2の方法は紫外線照射によるシアン錯体の分解という点で、その簡易性はモニターとしては高く評価できる。しかし、環境や排水中に含まれるシアン錯体は、錯体として遊離して存在するよりも、むしろ、他の有機物や浮遊物の中に含まれて存在すると考えられ、その形態も多種多様であると考えられる。更に紫外線を吸収あるいは散乱する多くの物質が共存する。このような条件下ではたして紫外線照射のみで全シアンの測定ができるかは、極め

て疑問である。種々の排水を使用した入念なテストが必要であろう。

#### 参 考 文 献

- 1) 宮川正孝ほか：シアンイオン測定法の研究（その1）、公害研究報告書（水質編）、東京都公害研究所（1976）。
- 2) 水質自動測定研究報告書、P63~85、東京都公害研究所水質部（1978）。