

ノート

## 現場における水質簡易迅速測定手法の開発 —シアン測定手法の検討—

大原 俊彦, 橋本 敏子, 砂田 和博, 岡本 拓, 井澤 博文

### Development of Rapid and Simple On-Site Detection Method for the Determination of Cyanide in Environment Water

TOSHIHIKO OOHARA, TOSHIKO HASHIMOTO, KAZUHIRO SUNADA, TAKU OKAMOTO and HIROFUMI IZAWA

(Received Oct. 30, 2009)

A new indicator tube cartridge that can measure cyanide in river water has been developed; it is possible to measure cyanide concentration only by soaking the cartridge in water within three minutes.

Cartridge has been reaction port with dye retaining and the detection limit 0.1mg/l has been achieved.

Everyone can operate it as handling is easy and it will be possible to apply to on site survey for water accidental spill.

Key words : Water accidental spills, Cyanide, On site detection

#### 緒 言

広島県における水質事故の発生件数は、年度ごとの変動は見られるものの、年間 200 件程度で推移しており、主なものとしては油流出、魚のへい死などがある [1]。魚のへい死については酸欠によるものが多いとされているが、毒性物質の流入によるものもあることから、事故現場において簡易測定器具を用いて迅速に原因を特定し、給水停止などの行政的措置をとる必要がある [2] [3]。このような場合には、現場で簡易に測定できる器具が有効な手段である。

このような簡易測定の技術は、浦野ら [4] [5] の報告にもあるように、水質事故発生時の判定だけでなく、飲料水、工業用水の管理、排水処理施設の運転管理、途上国における環境管理の促進、環境教育など広い範囲への応用が可能なものである。市販されている現場用簡易測定器具の多くは、発色反応を利用したもので、試験紙タイプ、チューブタイプなど様々な種類のものがある [4] [5]。

今回開発の対象としたシアンの測定には、通常 JIS K 0102 に規定されている 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光度法（以下、JIS 法という）が用いられている [6]。この方法は、定量の安定性、信頼性、感度等の点で優れているものの、水質事故現場に適用するのは現実的でないため、これに対応できる簡易測定法が既に市販されている。この簡易測定法では採取した試料水に試

薬を添加した後に、吸引、発色させてシアンを測定するものであり [7]、試薬添加操作を伴うなど現場での即応性等を考慮すると、より一層の操作性、簡便性の向上が望まれる。

このため、試料水に浸すだけで迅速にシアンを測定できる手法の開発を行ったので報告する。

#### 実験方法

予め、反応に必要な試薬を充てんしたガラス管を試料水に浸すことで、下端部から試料水が浸透してくる過程で順次、充てんされた試薬と反応し、最終的に試薬上端部の発色によりシアンの測定を行う手法を検討した。反応は JIS 法に準拠し、図 1 に示す反応がガラス管等の反応管内に進むよう検討した。

##### 1 充てんに必要な賦形剤の種類

反応管への試薬の充てんにあたって、試薬濃度の調整を要することから、試薬に混和するための賦形剤の種類について検討した。

##### 2 試薬と賦形剤の混和、配置及び発色の安定性

反応が円滑に進むよう、試薬類と賦形剤との混和割合や、反応管内の配置について検討するとともに、発色の安定性、迅速化について検討した。

反応管内に充てんする充てん剤の作成方法は表 1 に示した。pH 緩衝剤は、JIS 法の添加割合で予めリン酸

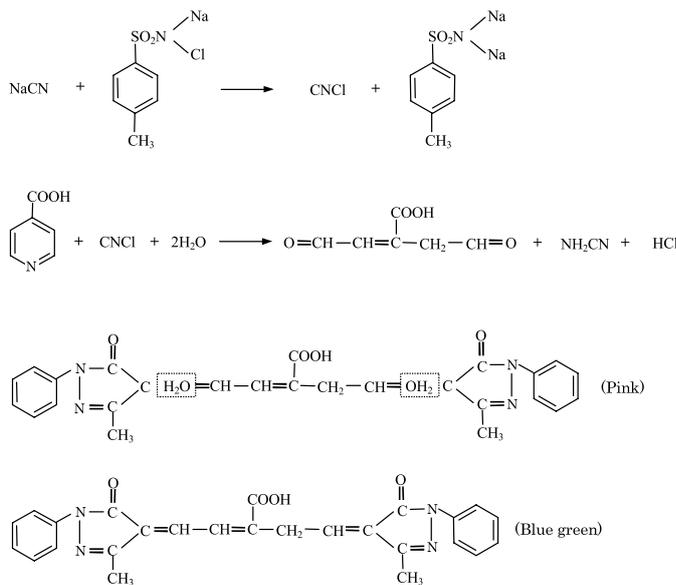


Fig.1 4-Pyridine carboxylic acid - Pyrazolone spectrophotometry reaction mechanism

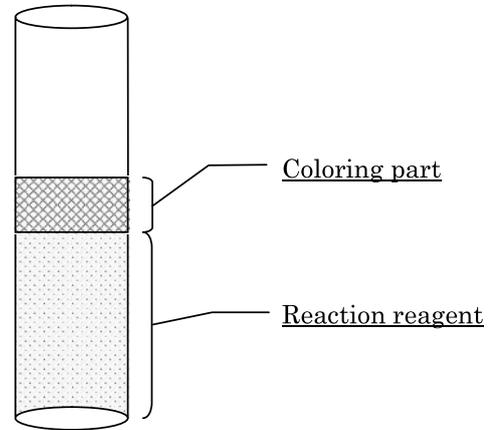


Fig.2 Overview of cyanide measurement tube

Table 1 Composition of reagent and excipient

Reagent	Preparation
Excipient	Silicon dioxide
Phosphate buffer	1.9g of Disodium hydrogen phosphate and 1.8g of Sodium dihydrogen phosphate dissolved in distilled water. This buffer solution mixed to 20g of silicon dioxide, and dried it.
Chloramine T	0.5g of Chloramine T mixed to 5 g of silicon dioxide.
Color reagent	1.5g of 4-Pyridine carboxylic acid mixed to 3 g of silicon dioxide. 0.3g of 1-Phenyl- 3-methyl- 5-pyrazolone mixed to 3 g of silicon dioxide. These two reagents mixed equal amounts.

緩衝液を作成し賦形剤と添加した後、時々攪拌しながら乾燥させることで pH 緩衝剤を作成した。クロラミン T は固形のまま賦形剤と混合し、乳鉢で混和して作成した 4-ピジンカルボン酸と 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンを混合した発色試薬の作成は JIS 法に準拠し、前者は 1.5g を後者は 0.3g をそれぞれ 3g の賦形剤と混ぜ乳鉢で混和した後、同量混和して発色剤とした。これらを充てんした反応管の概略を図 2 に示す。

### 3 検出感度

シアンを検出感度の目標は 0.1mg/L (排水基準の 1/10) とし [8], 発色時の視認性と反応管の大きさとの関係を検討した。検討に用いた反応管の大きさは、内径 2mm, 5.5mm, 10mm とした。

反応管への試薬類の充てんは、内径 2mm では直接ガラス管を試薬類に押し当て、5.5mm 以上の直径のものではスパチュラを用いてそれぞれ必要量を充てんした。

## 結果及び考察

### 1 賦形剤の検討

賦形剤の条件としては、試薬との反応性、不溶性、試薬との混合性、有害性等の点から、天然由来の鉱物質を中心に、粒状二酸化ケイ素、カオリン、ゼオライトについて比較を行った。このうち、ゼオライトはアンモニア性窒素の吸着にも使われており、水の吸引に影響を与える可能性があること、カオリンは粒径によってはガラス管への充てん性、操作性に課題があることから、化学組成が単純で化学的安定性に優れていることや入手の容易さ等の点で、二酸化ケイ素を賦形剤として選択した。

### 2 試薬と賦形剤の混和割合及び配置

#### 2-1 pH の調整

シアン化物イオンの塩素化及び発色のための pH 条件は pH 7 ~ 8 の領域にあり、JIS 法では pH7.2 と定められている [7]。この値はリン酸緩衝液の緩衝能力が最も強いリン酸 1 水素塩とリン酸 2 水素塩を等モル比で得ら

れる pH6.8 にできるだけ近い値として設定されており、この pH 緩衝剤で得られる pH は 7.1 であった。反応管内では試料水に対する緩衝剤の量が JIS 法に比べて多いことから、緩衝能力は高いものと考えられ、シアン測定条件を満たしていると考えられる。この pH 緩衝剤は塩素化、発色の全ての反応に関係することから反応管の下端部に配置することとした。

## 2-2 シアン化物イオンの塩素化

シアン化物イオンの塩素化剤であるクロラミン T について賦形剤 5 g に対する混合割合を 0.5g, 1 g 及び 2 g としたものについて発色への影響を比較検討した結果を表 2 に示す。これによるとクロラミン T を 0.5g 添加したものが最も発色がよく、濃度が高いほど発色が進まなかった。

また、クロラミン T と 4-ピジンカルボン酸と 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンを混合した発色剤との配置間隔について、JIS 法ではクロラミン T 溶液添加後 25℃ で 5 分間放置とされているように、一定の間隔が必要と考えられ、相互を隔てず直接クロラミン T と発色剤を接して配置した場合は発色に至らなかった。このためクロラミン T と発色剤の間に賦形剤として用い

ている二酸化ケイ素を配置し、その距離を長く取るほど発色が強くなることが分かった。これは塩素化に必要な時間の確保が必要であることを示しており、配置間隔と試薬量及び現実的な現場測定の操作性等からクロラミン T と発色剤との間に高さ 3.2mm の二酸化ケイ素を配置することとし、pH 緩衝剤に隣接してクロラミン T を、次いで二酸化ケイ素、発色剤の順に配置することとした。

## 2-3 発色試薬及び色素保持剤

発色剤の反応管への充てん量を変えると同時に、他の充てん剤の添加量との比較も併せて表 3 に示した。発色剤は他の充てん剤との関係があるものの、全体的に発色剤の量が多いほど発色がよくなる傾向にあったことから、発色剤は 3.2mm の高さに充てんすることとした。

一方、発色の評価、判定のためには、発色能力と同時に色素の保持、安定性等が課題となる。発色後の色素を保持させるための色素保持剤がない場合は、試料水の反応管内への吸い上げが発色剤部分で止まるため発色の確認又は色の判定が困難であった。そこで、粒子状の酢酸セルロース、でんぶん、カンテン、シリカゲル、ポリビニルアルコール、二酸化ケイ素をそれぞれ反応管の発色剤後段に配置して、色素の保持能力、吸水性等について

Table 2 Study of Chloramine T and excipient mixing ratio

	Chloramine T	Silicon dioxide	Decision
Study 1	0.5	5	○
Study 2	1	5	△
Study 3	2	5	×

Unit: g

Table 3 Study of amount of reagent

	Color reagent	Silicon dioxide	Chloramine T	Buffer	Decision
Study 1	3.2	3.2	1.6	3.2	◎
Study 2	3.2	1.6	1.6	1.6	○
Study 3	1.6	1.6	1.6	3.2	○
Study 4	3.2	3.2	3.2	3.2	△
Study 5	3.2	1.6	3.2	1.6	△
Study 6	1.6	3.2	1.6	1.6	△
Study 7	3.2	1.6	1.6	3.2	△
Study 8	1.6	1.6	3.2	1.6	×
Study 9	1.6	1.6	1.6	1.6	×

Unit: mm

Table 4 Evaluation of dye retaining agents

Dye retaining agent	Decision	Comment
Acetyl cellulose	◎	
Starch	○	
Cellulose	○	
Agar	△	
Silica gel	×	No color
Poly vinyl alcohol	×	No color
Silicon dioxide	×	No color

検討した結果を表4に示した。シリカゲル、ポリビニルアルコール、二酸化ケイ素は色素が保持されず試料水とともに拡散するため色の判定が困難であった。また、でんぶん、カンテンは色素保持能が高かったが、でんぶんは微生物分解等、長期保存性に、カンテンはそれ自体に着色があり、吸水速度が遅いため迅速性に難点があった。酢酸セルロースは最も色素保持能力が高く、色素が一部に濃縮されるため視認性も高く、色素保持剤として適していると考えられた。

### 3 検出感度、安定性及び再現性

反応管をシアン化物イオンを含む試料水に浸漬すると、濃度によって桃色から青緑色を呈し、低濃度になるに従い視認性が低下した。特に、0.1mg/Lにおいては内径2mmの反応管では発色の識別が困難であった。一方、内径5.5mmものは3分程度で鮮明な淡紅色の発色が、内径10mmのものではやや遅れて弱い淡紅色が見られた。このことは反応管が大きくなると吸水の偏りにより試薬と同一様な反応が制限されるため色の判定に支障を来たしたと考えられる。このため、反応管の大きさは内径5.5mmにすることとした。

また、反応後の色の変化と安定性を見るため、試料水に反応管を浸漬した後の放置時間と色の変化について検討した結果を表5に示した。これによると、シアン濃度が濃くなるにつれて桃色から青緑色への酸化が早くおこること、シアン濃度が低いほど、桃色への着色に時間がかかることがわかり、放置時間が2～4分の範囲であれば安定して判定できることから、最適な放置時間を3分とした。

以上の検討結果から、反応管は内径5.5mmとし、試薬類の充てん仕様及び操作方法を図3に示した。

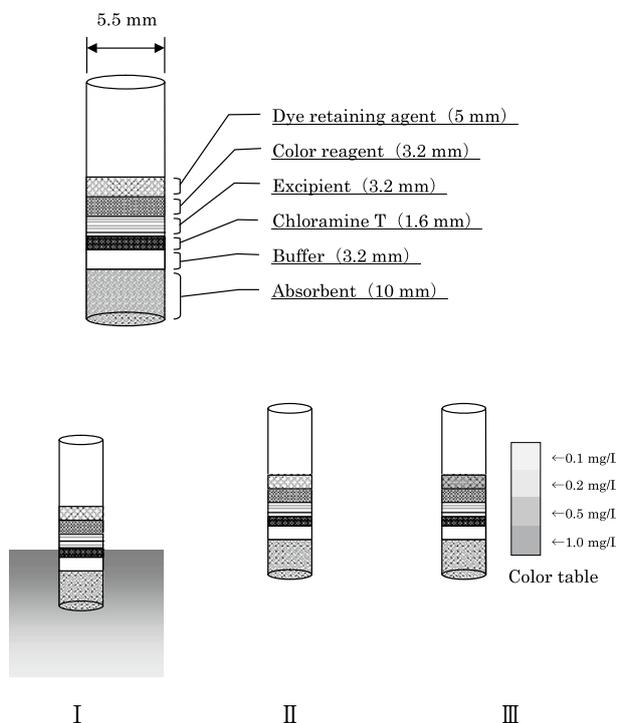
## 結 語

水質事故等の現場において、誰にでも迅速簡易にシアンの測定を行うことができる測定器具の開発を行った。

今回開発を行った簡易測定器具について、最終的には商品化に向け企業等への技術移転を目標として、細部の改良等を行っていく予定であり、試薬、材料の詳細な改良等で更に操作性、迅速性を高めることが可能と思われる。

## 文 献

- [1] 広島県環境情報サイト／水質／水質汚染事故発生状況について, <http://www.pref.hiroshima.lg.jp/eco/e/index.html#mizu>.
- [2] 小池順一, 水質事故時の研究所の分析対応について, 第28回環境・公害研究合同発表会講演要旨(2004), 神奈川県市環境・公害研究機関協議会.
- [3] 水質事故対策技術[2001年版], 国土交通省水質連絡会編, 技報堂出版(株).
- [4] 浦野紘平, 環境試料の簡易測定法の活用効果と現状及び今後, ぶんせき, 6, 255-259, 2006
- [5] 浦野紘平, 石井誠治, 水質簡易測定技術の現状と発展の方向, 水環境学会誌, 21, 258-263, 1998
- [6] JIS K 0102:2008 工場排水試験方法, (財)日本規格協会.
- [7] (株)共立理化学研究所, パックテスト®使用方法, 遊離シアン(型式, WAK-CN, KR-CN)
- [8] 排水基準を定める省令, 昭和46年6月21日総理府令第35号.



- I : Reaction tube put in the water and holds about 10second.  
 II : Reaction tube out of the water and wait at 3 minute.  
 III : Compared to determine the concentration of the color tone table.

Fig.3 Specification of the cyanide measurement tube and operating procedures