ノ ー ト

定量テープと気液分離管を用いる水溶液中のシアン化物イオンの測定

星野 充慶¹, 長島 珍男^{®1}, 釜谷 美則¹, 中野 信夫²

Determination of cyanide ion with gas-liquid separation tube and monitoring tape

Mitsuyoshi HOSHINO¹, Kunio NAGASHIMA¹, Minori KAMAYA¹ and Nobuo NAKANO²

¹ Department of applied chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University, 2665-1, Nakano-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015

² Riken Keiki Co., Ltd., 2-7-6, Azusawa, Itabashi-ku, Tokyo 174-8744

(Received 23 April 2004, Accepted 14 June 2004)

A sample solution was pumped at a flow rate of 3 ml min^{-1} to the mixing joint, where a sulfuric acid (0.05 M) was mixed at a rate of 2 ml min^{-1} . A mixture containing hydrogen cyanide was fed into a gas-liquid separation tube (pore size, $1 \mu\text{m}$; microporous Teflon tube of 2 mm i.d., 3 mm o.d., 900 mm length). Hydrogen cyanide evolved from the gas-liquid separation tube was purged by purified air (400 ml min^{-1}) onto HCN monitoring tape. The efficiency of the gas-liquid separator used was about 3%. The monitoring tape used was porous cellulose tape containing silica gel, *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and glycerin. When the tape was exposed to HCN gas, the tape became colored homogeneously. The degree of color intensity was proportional to the concentration of CN^- in the sample solution. The relative standard deviation of the response to $0.1 \text{ mgCN}^- \text{ dm}^{-3}$ was 1.2%. The calibration curve showed a rectilinear behavior in the range of $0.01 \sim 0.3 \text{ mgCN}^- \text{ dm}^{-3}$. The method has detection limits of $0.01 \text{ mgCN}^- \text{ dm}^{-3}$ for free cyanide ion with a sampling time of 5 min. This method could detect free cyanide ions, and indirectly Cu(II) and Cd(II) cyano complexes when the metal concentrations were below 10 mg dm^{-3} .

Keywords : determination of cyanide ion; gas-liquid separation tube; HCN gas monitoring tape; metal cyano complex; *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine.

1 緒 言

シアン化合物は毒性の有無にかかわらず鉱業、写真用薬剤、食品添加物、分析用試薬等幅広い分野で使用されている¹⁾。日本における工場排水中の全シアンの規制値は $1 \text{ mgCN}^- \text{ l}^{-1}$ 以下である。工場排水試験法²⁾³⁾ (JIS K 0102, 以下 JIS 法) で規定されているシアン化物イオンの定量法は、ピリジン-ピラゾロン吸光光度法³⁾⁴⁾, 4ピリジンカル

ボン酸-ピラゾロン吸光光度法^{3)~5)}, イオン電極法³⁾⁶⁾がある。しかし, JIS 法では試料中に存在する妨害物質除去のために蒸留などの前処理が行われている。そこで本研究では蒸留等の前処理を行わずに水中のシアン化物イオンを硫酸の添加によりシアン化水素に変換後, その液を多孔性チューブに通し, シアン化水素ガスを気液分離⁷⁾⁸⁾した。気液分離したシアン化水素ガス⁹⁾は *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD^{10)~12)} 硫酸塩を発色試薬に用いたテープ光電光度法 (試験紙光電光度法¹³⁾¹⁴⁾) を用いて測定した。排水中の遊離シアン化物イオンを簡便かつ連続的に測定できる分析方法を検討し, その結果を報告する。

¹ 工学院大学工学部: 192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1

² 理研計器株式会社研究部: 174-8744 東京都板橋区小豆沢 2-7-6

Fig. 1 Schematic diagram of flow system

2 理論及び実験操作

2.1 テープ光電光度法 (試験紙光電光度法)

テープ光電光度法は、試料ガスと試薬との発色反応を利用する測定法で、適当な試薬を浸み込ませて作製した多孔性のテープに試料ガスを通気 (400 ml min^{-1}) して、試薬と試料ガス中の定量成分とを反応させ、その際テープ上に形成する直径 10 mm の円型の着色度の変化 $-\log(V_i/V_0)$ (V_0 : ガス導入前の電圧, V_i : ガス導入後の電圧) を光源 (LED) からの照射光 ($\lambda = 555 \text{ nm}$) により測定する方法である。この方法の特徴は、発色反応が吸収液を用いた連続吸光検出法と比べ、装置が小型でかつ容易な操作で試料中の定量成分の捕集・濃縮ができる点にある。またこの方法は、テープ上の測定箇所が測定ごとに更新されるので、前の測定の影響が現れない特徴がある。したがって、本法は作業環境や自然環境に存在する微量有害ガスの測定に有用であり、特に適当な発色試薬を選ぶことにより、選択性に優れたガス検出が可能となる。本実験では理研計器製テープ光電光度装置 (FP-270) を使用した。

2.2 試薬

1) シアン化物イオン標準溶液 4 mgCN dm^{-3} (10^{-2} M-NaOH): シアン化カリウム 0.01 g を 0.40 g の水酸化ナトリウムとともに水で溶かし、全量を 1 dm^3 とした。

2) 硫酸溶液: 硫酸を水で希釈して 0.05 M 溶液を調製した。

3) コバルトイオン、亜鉛イオン、銅(II)イオン及びニッケル(II)イオン標準溶液は硫酸コバルト(II)七水和物、硫酸亜鉛七水和物、硫酸銅(II)五水和物、硫酸ニッケル(II)

六水和物を用いて調製した。

2.3 定量テープの作製方法⁹⁾¹²⁾

100 ml メスフラスコに発色試薬の DPD 硫酸塩 0.5 g、酸化剤の酢酸銅(II) (無水) 0.16 g、保湿剤としてグリセリン 15 ml を加えてかくはん後、メタノールで全量を 100 ml にした。この溶液に約 1.5 m の長さに切った多孔性セルローステープ (孔径 $4 \mu\text{m}$, 幅 20 mm, 厚さ 0.18 mm) を 3 分間含浸させ、その後このテープを室温で 1 時間風乾させ、これをガスモニターにセットして使用した。

2.4 気液分離管

試料を酸性にすることによって生成したシアン化水素を気相へ分離するために用いた分離管は外径 20 mm, 内径 18 mm, 長さ 900 mm の外管 (ガラス管) とその中に納めた外径 3 mm, 内径 2 mm, 長さ 900 mm の内管 (テフロン製 {100% ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)}, 孔径 $1 \mu\text{m}$, 気孔率 50%, フロン工業製 F-3015) からなっている。気液分離は室温で行った。

2.5 定量操作

シアン化物イオン標準溶液 ($4 \text{ mgCN}^{-} \text{ dm}^{-3}$ (10^{-2} M-NaOH)) を適宜水で希釈し、Fig. 1 に示した試料溶液とした。酸性にするために 0.05 M の硫酸溶液を使用した。試料溶液の流量を 3 ml min^{-1} , 硫酸の流量を 2 ml min^{-1} で共に流し、途中で 2 つの溶液を混合させて酸性にした後にガラス管中にある多孔性チューブに通し、発生したシアン化水素ガスを気液分離した。TenaxGR カラムに通して精製した空気を空気ポンプでガラス管中に 400 ml min^{-1}

Fig. 2 Calibration curves for cyanide ion

◆: One porous tube; ○: Two porous tubes; Sulfuric acid flow rate: 2 ml min^{-1} ; Sample flow rate: 3 ml min^{-1} ; Air flow rate: 400 ml min^{-1}

Fig. 3 Relation between air flow rate and response

Cyanide ion (0.01 M NaOH): 0.1 ppm , 3 ml min^{-1} ; Sulfuric acid (0.054 M): 2 ml min^{-1}

の流量で送ってキャリアガスとした。分離されたシアン化水素ガスをガスモニターに送り、テープ上で反応させた。テープの着色度合いを反射吸光度の測定により求め、レコーダーに記録した。1回の測定時間は5分であった。

2・6 発色機構

テープ上の発色機構を以下に示す。

式(1)に示すように、酢酸銅(II)は2価の銅イオンと酢酸イオンにわずかに解離している。2価の銅イオンはわずかに存在する1価の銅イオンと平衡関係を保っているが、1価の銅イオンは2価の銅イオンよりもシアン化物イオンと安定な錯体を形成しやすいため、シアン化物イオンが吸収されると、式(3)の反応が右に進み、シアン化銅(溶解度積: 3.5×10^{-20})を形成する。これにより1価の銅イオンがシアン化物イオンの濃度に比例して減少するため式(2)の反応が右に進む。このとき2価の銅イオンがDPDから電子を奪い、式(2)、(4)が更に右に進む。2

価の銅イオンは一時的に減少しても式(1)より再び供給され、ある一定の濃度を保っている。DPDは電子を放出して無色の還元体から赤色の酸化体(*N,N*-diethylsemi-quinonediimine)となるため、この着色度を測定することでシアン化物イオンの濃度が求められる。

3 結果及び考察

3・1 多孔性チューブの本数

ガラス管中にある多孔性チューブの本数の検討を行った結果をFig. 2に示した。チューブが1本の場合でも良好な検量線が得られた。2本並列にした場合は1本に比べ低濃度での応答が高くなったが、0.3 ppm以降はテープ上での発色が飽和状態となり、応答値が濃度に対応しないでは一定になってしまった。気液分離後の液を再びチューブに通して測定したところ、約97%が気液分離されずに流出していることが分かった。チューブの本数を多くすれば回収率が上昇し、低濃度まで測定可能となることが考えられるが、HCNガスとともに水分も発生して定量テープに影響を与えることから、チューブの本数を多くするには水分除去の必要もあることが分かった。この実験では水分の影響が全く見られない1本のチューブを用いて測定した。

3・2 キャリヤーガスの流量

キャリアガスの空気流量の検討を行った結果をFig. 3に示した。この結果、空気流量の増加とともに応答値も上昇したが、 400 ml min^{-1} より大きくするとガラス管中の空気が高圧となり、空気が多孔性チューブの中に入ってしまうため、チューブ内に空気が入らない 400 ml min^{-1} を最適空気流量とした。

Fig. 4 Effect of flow rate of sulfuric acid on response
Cyanide ion(0.01 M NaOH): 0.1 ppm, 5 ml min⁻¹; Air flow rate: 400 ml min⁻¹

3.3 硫酸の流量

硫酸流量の検討を行った結果を Fig. 4 に示した。試料溶液として 0.1 ppm シアン化物イオン溶液を 5 ml min⁻¹ で一定とし、硫酸の流量を変化させた。この結果、流量が増えるほど滞留時間が早くなり、更にシアンの濃度も薄められるため応答値が減少したと考えられた。試料はアルカリ性で保存されているので、それを中和して更に酸性にするため 2 ml min⁻¹ を最適硫酸流量とした。

3.4 試料溶液の流量

試料溶液流量の検討を行った結果を Fig. 5 に示した。硫酸の流量を 2 ml min⁻¹ で一定とし、シアン化物イオンの濃度を 0.1, 1 ppm で測定した。1 ppm の場合では流量が 2 ml min⁻¹ ほどでテープの呈色が飽和状態に達しそれ以上の流量で一定の応答値を示した。0.1 ppm では 3 ml min⁻¹ 以上で応答値が一定となった。3 ml min⁻¹ 以上の流量では、測定時間とシアン化物イオンの濃度が決まると気液分離されるシアン化水素の量は試料流量に依存しないことが分かった。よって、3 ml min⁻¹ を最適試料流量とした。

3.5 最適条件を用いたシアン化物イオンの検量線

最適条件(空気流量 400 ml min⁻¹, 硫酸流量 2 ml min⁻¹, 試料流量 3 ml min⁻¹) でシアン化物イオンの検量線を作成した結果を Fig. 2 に示した。この結果、0~0.3 ppm の範囲で良好な検量線が得られた。このときの検出限界(S/N=5)は 0.01 mgCN⁻ dm⁻³ であった。0.1 及び 0.3

Fig. 5 Relation between sample flow rate and response

◆: Cyanide ion, 1 ppm; ○: Cyanide ion, 0.1 ppm;
Sulfuric acid flow rate: 2 ml min⁻¹; Air flow rate: 400 ml min⁻¹

Table 1 Recovery of HCN in form of metal cyano complexes

Metal ion	Taken as	Taken metal/ mg dm ⁻³	Recovery of HCN, %
Cd(II)	CdCl ₂	10	100
		50	79
Cu(II)	CuSO ₄ ·5H ₂ O	10	100
		50	98
Co(II)	CoSO ₄ ·7H ₂ O	10	73
		50	37
Zn(II)	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	10	87
		50	65

Concentration of CN⁻ was 0.1 mgCN⁻ dm⁻³.

mgCN⁻ dm⁻³ における測定値の相対標準偏差 ($n=8$) は 1.2 及び 1.5% であった。以後の実験ではこの検量線の最適条件を基にした。

3.6 共存金属イオンの影響

シアン化物イオン標準溶液 (CN⁻ 4 mg dm⁻³, 0.01 M NaOH) を CN⁻ が 0.1 ppm となるように 5 ml 取り、更に亜鉛イオン溶液、コバルトイオン溶液、銅(II)イオン溶液、カドミウムイオン溶液を 0, 10, 50 ppm となるように各量加え、その後水で薄めて全量を 200 ml とし、20 分間静置した後試料溶液として使用した。この結果を Table 1 に示した。検討に用いた金属シアノ錯体は、すべて金属イオンの濃度が過剰となっているので、シアン化物イオンの配位数はすべて 1 と考えられる。また、試料液中の金

属イオンは大部分が水酸化物となっていることから, 酸と混合したときには金属シアノ錯体と形成しやすい金属イオンとなるため, シアノ錯体の生成定数及び生成速度も回収率に影響するものと考えられる。

銅(II) 及びカドミウム(II) は 10 mg dm^{-3} 以下であれば回収率が 100% であったが, コバルト(II), 亜鉛(II) では低値を示した。

4 結 言

最適条件を用いて作成したシアニ化物イオンと応答との間には, 濃度 0~0.3 ppm の範囲で良好な関係線が得られた。検出限界は $0.01 \text{ mg CN}^{-} \text{ dm}^{-3}$ であった。金属イオンの影響はあるが, 蒸留等の前処理を行わずに遊離シアンを測定できた。

(2003 年 9 月, 日本分析化学会)
(第 52 年会において一部発表)

文 献

- 1) 野々村 誠: ふんせき (*Bunseki*), **1994**, 61.
- 2) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (2000).
- 3) 並木 博: “工場排水試験方法”, 改訂 2 版, p. 168, 209 (1995), (日本規格協会).
- 4) P. D. Goulden, B. K. Afghan, P. Brooksbank: *Anal. Chem.*, **44**, 1845 (1972).
- 5) 中村栄子, 八木美千子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 55 (2000).
- 6) 野々村 誠: 工業用水, **1992**, 12.
- 7) K. Nagashima, H. Horie, S. Suzuki: *Anal. Sci.*, **2**, 271 (1986).
- 8) 長島珍男, 保母敏行: 日本化学会誌, **1991**, 786.
- 9) N. Nakano, A. Yamamoto, Y. Kobayashi, K. Nagashima: *Anal. Chim. Acta*, **398**, 305 (1999).
- 10) Baetzold, R. C, Tong, L. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1347 (1971).
- 11) 星野充慶, 長島珍男, 釜谷美則, 中野信夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 481 (2003).
- 12) S. Hirayama, K. Nagashima, N. Nakano: *J. Environ. Chem.*, **10**, 867 (2000).
- 13) 中野信夫, 長島珍男: ふんせき (*Bunseki*), **2002**, 480.
- 14) 中野信夫, 長島珍男: ふんせき (*Bunseki*), **2001**, 7.