気-液クロマトグラフィーによる陰イオンの定量 II*

——シアン化物イオンの間接定量——

木 藤 晃^{®**}， 小 松 宏二^{***}

(1982 年 9 月 24 日受理)

気-液クロマトグラフィー (GLC) を利用して金属キレートの分析を行い，間接的にシアン化物イオンを定量する方法を検討した。シアン化物イオンを含む試料溶液に，一定過剰量の銅 (II)，1 M 酢酸-1 M 酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 6.0)，1, 1, 1-トリフルオロ-4-シクロプロピル-2, 4-ブタンジオン {(TFCPBD)H} 及びドコサン (内部基準物質，Ref.) のベンゼン溶液を加えて 20 分間振り混ぜ，シアン化物イオンを $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ に変えた後，未反応の銅 (II) をビス (1, 1, 1-トリフルオロ-4-シクロプロピル-2, 4-ブタンジオナト) 銅 (II) $\{\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2\}$ に誘導する。この金属キレートを GLC 分析して間接的にシアン化物イオンを定量することができた。シアン化物イオン濃度 0~0.5 mg/ml (0~500 ppm) の試料溶液 1.00 ml について FID を用いて分析した結果，(100~500) ppm のシアン化物イオンを定量することができた。15 回の繰り返しによる変動係数は 3% 以内であった。又，共存イオンの影響を検討した結果，ヨウ化物イオン，硫化物イオン，チオ硫酸イオン，銀 (I)，ニッケル (II)，亜鉛 (II) は本法を著しく妨害することが分かった。

1 緒 言

著者らは気-液クロマトグラフィー (GLC) を利用して金属キレートの分析を行い，間接的に陰イオンを定量する方法を検討している。すなわち，陰イオンに対して一定過剰量の金属イオンを加えて金属錯体又は沈殿とした後，未反応の金属イオンを適当な β -ジケトン型配位子により揮発性金属キレートに誘導する。このキレートを溶媒抽出後，GLC により分析を行い，間接的に陰イオンを定量する方法である¹⁾。

GLC によるシアン化物イオンの定量法としては，シアン化物イオンに臭素を反応させて生成する臭化シアンを定量する方法²⁾，及びサンドマイヤーの方法によるシアン化物イオンにフェニルジアゾニウム塩を反応させて生成するベンゾニトリルを分析する方法³⁾ が報告されている。

* 金属キレートのガスクロマトグラフィーに関する研究 (第 11 報)。前報は木藤 晃，小松宏二：分化，**31**，438 (1982)。

** 工業技術院大阪工業技術試験所：大阪府池田市緑ヶ丘 1-8-13

*** 現在 新コスモス電機株式会社：大阪府大阪市淀川区三津屋中 2-5-4

一般に陰イオンの定量には，種々の試薬により陰イオンを揮発性誘導体に変えて GLC 分析を応用する方法が行われているが，著者らの方法では陰イオンと金属イオンとの選択的反応を利用して金属キレートの GLC 分析により目的陰イオンが間接的に分析できる。

本報では，現在天然水中の環境汚染物質として規制の対象とされている陰イオンのうちシアン化物イオンについて検討した結果を述べる。

2 実 験

2.1 試 薬

シアン化物イオン標準溶液は JIS K 0101 に従い調製した。すなわち，シアン化カリウム 2.61 g を純水に溶かして 1 l とした。次に，指示薬に *p*-ジメチルアミノベンジリデンロダニンアセトン溶液を用いて N/10 硝酸銀溶液で滴定して溶液の濃度を標定した。f=0.986。使用の都度この溶液を適宜目的濃度に希釈して用いた。

銅 (II) 標準溶液は JIS K 0101 に従い調製した。硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 7.86 g を精ひょうし，純水に溶かしこれに硫酸 (1+2) 4 滴を加えた後に純水で 1 l とした。この溶液を原液として，使用の際目的濃度に希釈して用いた。

キレート配位子としての 1, 1, 1-トリフルオロ-4-シクロプロピル-2, 4-ブタンジオン {(TFCPBD)H} は既報⁴⁾ で述べた方法により合成し，b. p. (85~87) °C/67 mmHg

の留分を用いた。

内部基準物質のドコサンは市販1級品を用いた。

抽出溶媒のベンゼンは試薬特級品を特に精製することなくそのまま使用した。

2.2 装置

ガスクロマトグラフは柳本製作所製 Yanaco G8 型を使用した。

ピーク面積の測定にはベースライン補正のある SIC 製 7000A 型積分計を使用した。

pH メーターは東亜電波製 HM-5A 型を使用した。

振り混ぜ器は大洋科学工業製 SR-II 型レシプロシェーカーを振とう速度 300 回/min, 振幅 40 mm で使用した。

2.3 定量操作

15 ml の試料採取瓶 (73.5 mm×20.5 mm o.d.) にシアン化物イオン濃度 (0.1~0.5) mg/ml {(100~500) ppm} の試料溶液を 1.00 ml 採り, これに銅(II) 濃度 1.2 mg/ml の溶液 1.00 ml {シアン化物イオン 0.5 mg とほぼ等モル比の銅(II)} を加える。次に pH 6.0 の緩衝溶液 3.00 ml を加え, 最後に (TFCPBD)H 27.2 mg 及びドコサン 1.8 mg を含むベンゼン溶液 1.00 ml を加え 20 分間振り混ぜる。5 分間静置後, 上層のベンゼン溶液について Table 1 に示す条件で GLC 分析を行い, ビス (1, 1, 1-トリフルオロ-4-シクロプロピル-2, 4-ブタンジオナト)銅(II) {Cu(TFCPBD)₂} 及びドコサンのピーク面積を測定して, 内部基準法により Cu(TFCPBD)₂ の生成量を求める。

3 結果と考察

本法はシアン化物イオンに対して過剰に加えた銅(II) を Cu(TFCPBD)₂ に誘導して GLC 分析を行い間接的にシアン化物イオンを定量する方法であるから, Cu(TFCPBD)₂ が生成する最適条件を見いだす必要があり, 以下, 2.3 に基づいて操作条件の検討を行った結果と考察を述べる。

3.1 シアン化物イオンに添加する金属イオンの選択とその添加量の検討

シアン化物イオンの定量に用いる金属イオンは (1) シアン化物イオンと安定な錯イオンを形成すること, (2) GLC 分析に十分な揮発性と熱安定性のある金属キレートに誘導できること, の二つの条件を満たす必要がある。

(1) の条件を満たすものとして, 銀(I), カドミウム(II), 銅(II), 水銀(II), ニッケル(II), 亜鉛(II) が考

えられ, (2) の条件を満たすものとして, 銅(II) が考えられるので, 本法においては銅(II) を用いて検討することにした。

本実験においては 0~0.5 mg (0~1.92×10⁻⁵ mol) のシアン化物イオンを定量的対象にしているため, Cu(TFCPBD)₂ の分析感度及び検量線の直線範囲を考慮してシアン化物イオンの最大値 (0.5 mg) の4倍当量に相当する銅(II) 1.2 mg (1.89×10⁻⁵ mol) を加えることにした。

3.2 キレート配位子の検討

既報⁴⁾において (TFCPBD)H を含む種々の β-ジケトン型配位子の銅(II) キレートの熱安定性, 揮発性及び GLC 的挙動の比較検討を行った。その際 Cu(TFCPBD)₂ にトリフルオロメチル基が導入されているために揮発性が增大していること, 更に明りょうなガスクロマトグラムピークを示し GLC 分析に適していることが分かった。これらの結果から本分析法においては (TFCPBD)H を用いることにした。

3.3 Cu(TFCPBD)₂ の抽出溶媒とその添加量

減圧昇華精製した Cu(TFCPBD)₂ の 250 mg はベンゼン 1 ml に完全に溶解し, 本実験で生成する Cu(TFCPBD)₂ は最大 8.0 mg であるため前報¹⁾ と同じように抽出溶媒としてベンゼン 1 ml を用いた。

3.4 Cu(TFCPBD)₂ の GLC 操作条件

カラム液相は既報⁴⁾ で用いたシリコン油 F-50 を用いた。他の条件は Table 1 に示したものをを用いた。

Table 1 Gas-liquid chromatographic conditions

Column	1.5 m×3 mm i.d., stainless steel tube, packed with 0.5 % Silicone F-50 on silanized glass microbeads (60/80 mesh)
Column temperature	Programmed from 160 °C to 220 °C at 6 °C/min
Injection port temperature	320 °C
Helium flow rate	25 ml/min
Detector	Flame ionization detector
Injection volume	2 µl
Sensitivity	1/10
Attenuator	1/64

3.5 内部基準物質の選択とその添加量の検討

内部基準物質には直鎖飽和炭化水素系列の化合物を選び, Table 1 に示した操作条件下に GLC 溶出挙動を検討した。その結果, ドコサンが最適であることが分か

った。

その添加量については試料物質と基準物質の検出感度を考慮に入れて 1.8 mg とした。Fig. 1 に $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$ 及びドコサンのガスクロマトグラムを示す。

Fig. 1 Gas-liquid chromatogram of $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$ and docosane

(a) Benzene and $(\text{TFCPBD})\text{H}$; (b) $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$;
(c) Docosane

3.6 キレート生成に及ぼす最適 pH の検討

シアン化物イオンを定量する際の最適 pH を調べる目的で、シアン化物イオンを全く含まない溶液及び 0.5 mg を含む溶液に緩衝溶液を加えて pH を調整し、2.3 で設定した定量操作条件に従い各 pH における $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$ の生成量を調べた。

Fig. 2 に示すように、いずれの場合においても pH 6 付近で $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$ の生成量が最も多い。各 pH における 2 点を結ぶ直線は検量線に相当し、そのこう配すなわち感度はいずれの pH においてもほぼ等しいことから分析時の最適 pH として 6.0 に調整することにした。

3.7 配位子の添加量の検討

$(\text{TFCPBD})\text{H}$ の添加量を検討する目的で、シアン化

Fig. 2 Effect of pH on yield of $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$

$\text{Cu}(\text{II})$: 1.2 mg; $(\text{TFCPBD})\text{H}$: 27.2 mg; Shaking time: 20 min; Ref. (internal standard): 1.8 mg

物イオンがない場合、銅(II)の 1.2 mg (1.89×10^{-5} mol) に $(\text{TFCPBD})\text{H}$ の添加量を変えて、2.3 で述べた定量操作に従い、錯体生成を検討した。

その結果、Fig. 3 に示すように、銅(II)に対してモル比として 8 倍以上の $(\text{TFCPBD})\text{H}$ を加える必要があることが分かった。従って定量条件としては銅(II) 1.2 mg に対して $(\text{TFCPBD})\text{H}$ 27.2 mg (1.51×10^{-4} mol) を加えることにした。

3.8 振り混ぜ時間の検討

錯生成が平衡に到達する時間を調べる目的で、(a) シ

Fig. 3 Effect of concentration of $(\text{TFCPBD})\text{H}$ on yield of $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$

$\text{Cu}(\text{II})$: 1.2 mg (1.89×10^{-5} mol); pH: 6.0; Shaking time: 20 min; Ref. (internal standard): 1.8 mg

アン化物イオンが全くない溶液中での反応, (b) シアン化物イオン 0.5 mg を含む溶液中での反応, について振り混ぜ時間を変えて, 2・3 の定量操作を行った。

Fig. 4 から明らかなように, (a), (b) いずれも 20 分間振り混ぜると十分平衡に到達することが分かった。従って操作条件としては 20 分間振り混ぜることにした。

Fig. 4 Effect of shaking time on yield of $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$

$\text{Cu}(\text{II})$: 1.2 mg; $(\text{TFCPBD})\text{H}$: 27.2 mg; pH: 6.0; Ref. (internal standard): 1.8 mg; (a) CN^- : none; (b) CN^- : 0.5 mg

3.9 検量線の検討

以上の検討結果に基づいて, シアン化物イオン濃度 0 ~ 0.5 mg/ml の試料溶液 1.00 ml の定量操作を 2・3 のように定め 検量線を作成した。Fig. 5 に示すように (0.1~0.5) mg の範囲で近似的に直線関係が得られた。検量線がシアン化物イオン濃度の低い範囲で直線からずれているのは, シアン化物イオン, 銅(II) 及び $(\text{TFCPBD})\text{H}$ の共存系での競争反応によるものと思われる。シアン化物イオン濃度 0.3 mg/ml の試料溶液 1.00 ml について, 2・3 で述べた定量操作に従って 15 回の繰り返し精度を求めた。変動係数は 2.88 % であった。

3.10 共存イオンの検討

シアン化物イオン 0.3 mg に, Table 2 に示したイオンをそれぞれ単独に 1/10 倍, 1 倍, 10 倍, 50 倍, 100 倍量添加して, 2・3 の定量操作を行い, これら他種イオンの影響を調べた。

その結果を Table 2 に示す。ヨウ化物イオン, 硫化物イオン及びチオ硫酸イオンが共存する場合は, シアン化物イオンを定量することはできない。これはヨウ化

Fig. 5 Calibration curve for cyanide ion

$\text{Cu}(\text{II})$: 1.2 mg; $(\text{TFCPBD})\text{H}$: 27.2 mg; pH: 6.0; Shaking time: 20 min; Ref. (internal standard): 1.8 mg

Table 2 Effect of diverse ions on determination of cyanide ion

Foreign ion	Added as	Amount added (mg)	Determined CN^- (mg)	Error (%)
Cl^-	NaCl	30.0	0.29	- 3.3
Br^-	KBr	30.0	0.30	0
I^-	KI	30.0	0.39	+30.0
		0.3	0.38	+26.7
NO_3^-	KNO_3	30.0	0.30	0
NO_2^-	NaNO_2	30.0	0.28	- 6.7
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	30.0	0.30	0
HSO_3^-	Na_2SO_3	30.0	0.33	+10.0
		3.0	0.31	+ 3.3
SCN^-	NH_4SCN	3.0	0.35	+16.7
		0.3	0.30	0
HCO_3^-	Na_2CO_3	15.0	0.28	- 6.7
		3.0	0.30	0
S^{2-}	Na_2S	3.0	not determined	
		0.3	0.46	+53.3
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	30.0	not determined	
		0.3	0.36	+20.0
$\text{Ag}(\text{I})$	AgNO_3	3.0	0.08	-73.3
		0.3	0.17	-43.3
$\text{Ca}(\text{II})$	CaCl_2	30.0	0.30	0
$\text{Cd}(\text{II})$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	30.0	0.29	- 3.3
$\text{Ni}(\text{II})$	NiCl_2	0.3	0.03	-90.0
		0.03	0.26	-13.3
$\text{Zn}(\text{II})$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	3.0	0.14	-53.3
		0.3	0.27	-10.0
$\text{Fe}(\text{III})$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	3.0	0.26	-13.3
		0.3	0.29	- 3.3

CN^- : 0.3 mg; $\text{Cu}(\text{II})$: 1.2 mg; $(\text{TFCPBD})\text{H}$: 27.2 mg; Ref. (internal standard): 1.8 mg; pH: 6.0; Shaking time: 20 min

銅, 硫化銅及びチオ硫酸銅の生成に銅(II) が消費されるため, $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$ の生成量が減少する。その結果, シアン化物イオンを定量することはできないと思われる。又, 銀(I), ニッケル(II), 亜鉛(II) が共存する

場合は、負の誤差を生じている。これは $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ の錯イオンの生成にシアン化物イオンが使用され、その結果 $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$ の生成量が増大して負の誤差を生じるものと思われる。他のイオンが共存する場合は著しい誤差は認められなかった。

4 結 語

GLC を利用して金属キレート分析を行い、間接的にシアン化物イオンを定量する方法を検討した。

シアン化物イオン濃度 (0.1~0.5)mg/ml {(100~500)ppm} の試料溶液 1.00 ml に、一定過剰量の銅(II), pH 6.0 の緩衝溶液, (TFCPBD)H 及びドコサンベンゼン溶液を加えて 20 分間振り混ぜ、未反応の銅(II)から生成した $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$ をドコサンを内部基準として GLC により定量し、これからシアン化物イオンを定量することができた。シアン化物イオンの分析値の変動係数は 3% 以内であった。ヨウ化物イオン、硫化物イオン、チオ硫酸イオン、銀(I)、ニッケル(II)、亜鉛(II)はこの定量法を著しく妨害する。

終わりに、本研究を行うに当たり終始御指導、御助言をいただいた九州大学工学部合成化学教室上野景平教授、九州大学生産科学研究所小林 宏教授及び当所日色和夫、田中 孝、中根正典の諸氏に深謝します。

文 献

- 1) 木藤 晃, 小松宏二: 分化, **31**, 438 (1982).
- 2) G. Nota, R. Palombari: *J. Chromatogr.*, **84**, 37 (1973).
- 3) K. Funazo, K. Kusano, M. Tanaka, T. Shono: *Anal. Lett.*, **13**, 751 (1980).
- 4) 木藤 晃, 中根正典, 三宅義造: 分化, **27**, 7

(1978).

☆

Determination of anion by gas-liquid chromatography II; Indirect determination of cyanide ion. Akira KIRRO* and Koji KOMATSU** (*Government Industrial Research Institute, Osaka, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka; **Present address: New Cosmos Electric Co., Ltd., 2-5-4, Mitsuyanaka, Yodogawa-ku, Osaka-shi, Osaka)

Gas-liquid chromatography of metal chelates was applied to the indirect determination of the cyanide ion. The standard procedure was as follows. One ml of a sample solution containing (0.1~0.5)mg/ml {(100~500)ppm} of the cyanide ion was taken into a 15-ml vial (73.5 mm×20.5 mm o.d.). To the solution, 1.00 ml of an aqueous copper(II) sulfate solution {1.2 mg/ml as Cu(II)}, 3.00 ml of a buffer solution of 1 M acetic acid-1 M sodium acetate (pH 6.0), and 1.00 ml of a benzene solution containing 27.2 mg of 1,1,1-trifluoro-4-cyclopropyl-2,4-butanedione {(TFCPBD)H} and 1.8 mg of docosane as an internal standard were added. The mixture was shaken for 20 min and then allowed to stand for 5 min. The resulting $\text{Cu}(\text{TFCPBD})_2$ extracted in benzene was analyzed by gas-liquid chromatography. The coefficient of variation of 2.88% was obtained in fifteen repeated determinations of the cyanide ion in a solution of 0.3 mg/ml concentration. Interference of iodide-, sulfide-, and thiosulfate anions, and silver(I), nickel(II), and zinc(II) cations was significant but those of other ions negligible.

(Received Sept. 24, 1982)

Keyword phrases

indirect determination of cyanide ion; application of GLC analysis of the metal chelate; copper tetracyanide complex; bis(1,1,1-trifluoro-4-cyclopropyl-2,4-butanedionato)-copper(II).