The Japan Society for Analytical Chemistry

BUNSEKI KAGAKU Vol. 55, No. 10, pp. 773–779 (2006)
© 2006 The Japan Society for Analytical Chemistry

技術論文

紫外線照射による金属シアノ錯体分解後気液分離及び定量テープを用いる水中シアン化物の測定

半澤 貴和[1], 長島 珍男®[1], 釜谷 美則[1], 石黒 学[2], 中野 信夫[2]

毎分3 mlの流量で試料液を紫外線（UV）照射分解装置に送液した．UV照射分解装置は，透明テフロン管（3×2 mm径，170 cm長）を低圧水銀灯（棒状，4 W，17 mm径，145 mm長，λ = 254 nm）の外側に巻き付け，更にその上にアルミホイルで覆ったものである．試料液中の金属シアノ錯体｛ヘキサシアノ鉄(III)カリウム｝はUV照射によりシアン化物イオンに100%の率で転換された（1 molから6 molのCN^-）．Zn(II)，Cu(II)のシアノ錯体も本法により100%の率でCN^-に転換された．生成したCN^-を，硫酸（0.05 M）と混合後，気液分離管へ送液した．気液分離管は，多孔性テフロン管（孔径1 μm，3 mm径，900 mm長）1本を入れたガラス管から成っている．そこに空気を700 ml min^{-1}の流量で流し，発生したHCNガスをHCN用定量テープが装着してあるガスモニターに送った．HCNガスはその濃度に応じた定量テープの呈色度から測定した．テープへの1回の通気（有効送液）時間は5分であった．試料液中のシアン化物イオン（0.1 mg dm^{-3}）を，変動係数2.1%で定量できた．標準添加法により化学実験廃液の処理水に適用できることが分かった．

1 緒　　言

シアン化合物は毒性が強いことは知られているが，めっき，写真用薬剤，食品添加物，分析用試薬等の幅広い分野で使用されている[1]．日本の工場排水に対する総シアンの規制値は1 mgCN^- dm^{-3}以下とされている．シアン化物イオン定量のJIS等の公定法としてピリジン-ピラゾロン吸光光度法，4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法，イオン電極法[2)~6)]が採用されている．しかし，これらの方法は試料中に共存する妨害物質除去のために蒸留による前処理が必要であり，操作が煩雑という欠点がある．

水中の$Fe(CN)_6^{3-}$は254 nmの光を連続照射することにより，励起され，$[Fe(CN)_5H_2O]^{2-}$に変換されることが報告[7)8)]されている．分子中のCN^-は，順次H_2Oと置換してすべてのCN^-はFe(III)から遊離すると考えられた．

本研究では，紫外線照射を用いることにより，金属シアノ化合物の前処理操作の簡便化を試みた．

生成したシアン化物イオンの定量は次に示す既報に従った．すなわち，シアン化物イオンは酸性下でシアン化水素ガスとなって気化する性質を持つことから，シアン化物イオン試料液に硫酸を混合させてシアン化水素ガスを発生させた．その後，多孔性のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）チューブを用いて，生成したシアン化水素ガスを試料液から気液分離[9)]した．*N*,*N*-diethyl-*p*-phenylenediamine（DPD）[10)]硫酸塩と酢酸銅(II)の混合溶液に浸透させて作製したセルロースステープは，シアン化水素と反応して定量的に呈色することが報告[11)]されている．気液分離[11)]したシアン化水素ガスは，この定量テープを用いたテープ光電光度法[12)]により測定した．

テープ光電光度法：テープ光電光度法は，試料ガスとテープ上の試薬との発色反応を利用する測定法で，適当な試薬を染み込ませた多孔性のテープに試料ガスを通気して，試薬と試料ガスを反応させ，その際生じるテープ上の着色度合いを光電光度法により測定する方法である．1回の測定ごとにテープの測定点が更新されるので，前の測定の影響を受けない長所がある．

テープ光電光度法では，テープにガスを通気してテープ上に発色したスポット部に光を当て，ガス導入前後での反射光強度の変化（反射吸光度）をホトダイオードを用いて求めることにより，ガス濃度をかなり精度よく定量することができる．しかし，この場合，入射光はテープの内部で幾つかの異なる経路を経て反射光として外部に放出されるため，スポット上での濃度と吸光度の関係は，直線とはならずに一般に曲線である．試料ガスを一定流量で，一定時間，テープに通気すると，着色に伴い反射光の強度が減少するので，式（1）で示される反射吸光度を試料ガスの濃度に対する応答値とする．

[1] 工学院大学工学部応用化学科：192-0015　東京都八王子市中野町2665-1
[2] 理研計器株式会社：184-8744　東京都板橋区小豆沢2-7-6

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

$$応答値 = -\log\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (1)$$

ただし，V_0: ガス導入前の電圧，V: ガス導入後の電圧．

ここにおける V_0，V はホトダイオードが光量に応じて発生した電流を読み取ったレコーダーの電圧である．このとき，あらかじめ既知の濃度のガスを用いて，濃度と応答値の関係線を測定し，検量線を求めておけば，対象とするガスの応答値から濃度を決定することができる．

求めた応答値は，シアン化水素が含まれていないにもかかわらず空試験の値が高く現れた．これは，送られた空気がDPDを酸化するためであると考えられた．

2 実　　験

2・1 テープ光電光度装置

作製したHCNガス検出用定量テープをセットし，その呈色度を測定する装置として理研計器製ガスモニター（FP-270）を使用した．

2・2 紫外線照射装置

低圧水銀灯（フナコシ: Compact Lamp，100 V，4 W，UVGL-25，254/365 nm，長さ 145 mm，外径 17 mmϕ）の外側に透明テフロンチューブ｛テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）チューブ｝（フロン工業: F-8011，外径 3 mm，内径 2 mm，長さ 170 cm）を巻き，その外側にアルミホイルを巻きチューブを固定し，更にひもで巻き付けた．ペリスタポンプで試料液をチューブに流し，紫外線を照射した．試料液の流量が 3 ml min^{-1} のときで照射時間は 107 秒間となった．紫外線照射した試料液は硫酸と混合後，気液分離管に送った．これにより，前処理から測定まで一連の流れで行うことが可能となった．

2・3 気液分離管

試料を酸性にして，生成させたシアン化水素を分離するために用いた気液分離管は，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 の内管である気液分離用チューブ｛PTFE チューブ（フロン工業: F-3015，外径 20 mm，内径 18 mm，孔径 1 μm，多孔率 50%）｝1 本から成っている．

TenaxGR（ジーエルサイエンス製: 0.5 μm のグラファイトカーボンを Tenax 重合時に 23% 配合したもの）を 3 g 詰めた管を通して精製した空気を空気ポンプを用いて，700 ml min^{-1} の流量で気液分離管に通気した．気液分離されたシアン化水素をこの空気でテープ光電光度装置へ送った．本研究の気液分離条件を用いたときは，供給した KCN の物質量に対し，気化した（HCN となった）CN^- の物質量の割合は約 3% であった．この値は分離後の液相を再度測定することにより求めた．また，気液分離効率を上げるために多孔性 PTFE チューブを 2 本平行にして 2 倍の表面積として行ったところ，ほぼ 2 倍の値を得た．しかし，水蒸気の発生量の影響が無視できなくなってきたので，本実験では 1 本を使用した．分離後の液相は 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液の入っているビーカーに廃棄した．

2・4 発色機構[13]

テープ上の発色機構を以下に示した．

$$Cu(AcO)_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2AcO^- \quad (2)$$

$$2Cu^{2+} + DPD_{RE} \rightleftharpoons 2Cu^{+} + DPD_{OX} \quad (3)$$

（無色）　（赤色）

$$Cu^+ + CN^- \longrightarrow CuCN \quad (4)$$

式（2）から Cu^{2+} が解離する．この Cu^{2+} は DPD 還元体から電子を奪い，Cu^+ と DPD 酸化体が生成する．Cu^+ と CN^- は結合力が強く CuCN を形成する（$K_{sp} = 3.2 \times 10^{-29}$）．この反応により，$Cu^+$ が減少するので式（3）が右に進む．このとき，DPD 酸化体量と CN^- 量は比例関係がある．

2・5 HCN ガス用定量テープの作製[11]

100 ml メスフラスコに DPD 硫酸塩｛$(C_2H_5)_2NC_6H_4NH_2 \cdot H_2SO_4 = 262.33$｝0.50 g，酢酸銅(II)（無水）0.16 g，グリセリン 15 ml を混合後，メタノールで全量 100 ml にメスアップした．グリセリンは定量テープでの呈色反応を定量的に進めるための保湿剤及び定量テープの表面の乱反射を防ぐために用いた．この溶液に約 2 m の長さに切った多孔性セルローステープ（Whatman: CHROMATOGRAHPY PAPER，幅 20 mm，厚さ 0.18 mm，長さ 2 m，孔径 4 μm）を 3 分間浸し，暗所・室温で 1 時間乾燥させた．

2・6 定量操作

5.0 mgCN^- dm^{-3} シアン化カリウム標準溶液を適宜水で希釈し，0～0.50 mgCN^- dm^{-3} に調整した．酸性にするために 0.054 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気液分離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気液分離管中に 700 ml min^{-1} の流量で送って HCN ガス用キャリヤーガスとした．シアン化カリウム標準液の代わりに純水を用いたとき得られた値を空試験値とした．分離されたシアン化水素ガスをテープ光電光度

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

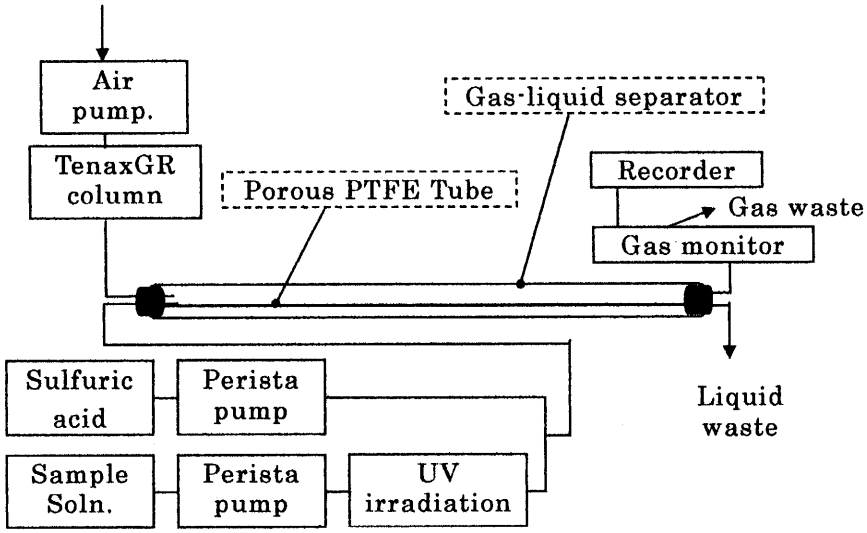

Fig. 1　Schematic diagram of flow system

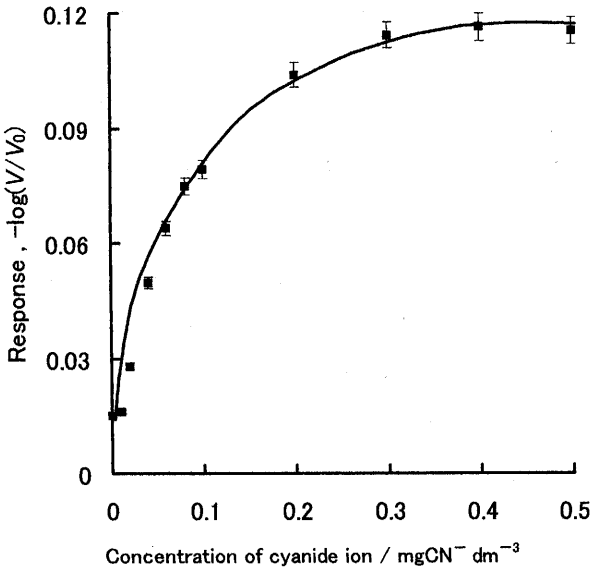

Fig. 2　Calibration curve of cyanide ion
Sulfuric acid flow rate: 2 ml min^{-1}; Sample (KCN) flow rate: 3 ml min^{-1}; Air flow rate: 700 ml min^{-1}; Measurement time: 5 min

装置に送り，レコーダーに記録した．レコーダーに記録された V_0 及び V を測り，式(1)に代入し応答値を算出した．応答値は3回以上測定しその平均値から求めた．テープに通気する1回の時間は5分とした．前の試料液との入れ替えも含め1時間当たりの測定可能な回数は4回であった．装置図をFig. 1に示す．

2・7　実験廃水処理水の測定

廃水は沪紙 No.5C：保留粒子径 1 μm（桐山製作所製）を用いて吸引沪過した．沪過した廃水 50 ml にシアン化カリウム溶液を標準添加して水で 100 ml に希釈した．紫外線照射の有無の違い及び添加したシアン化物イオン濃度と応答値の関係を調べた．

3　結果及び考察

3・1　シアン化カリウムの測定

2・6で示した条件を用いて，シアン化カリウム水溶液の濃度との関係を検討し，その結果をFig. 2に示す．シアン化物イオン濃度が 0.20 $mgCN^-\ dm^{-3}$ 以上で応答値の増加が緩やかになったことから，定量上限は 0.20 $mgCN^-\ dm^{-3}$ であった．検出下限（空試験値の 3 σ）は 0.01 $mgCN^-\ dm^{-3}$ であったが，0.1 $mgCN^-\ dm^{-3}$ における変動係数は 2.1% であった．

3・2　紫外線の波長

フェリシアン化カリウム[14]は金属シアノ錯体の中でもシアン化物イオンとの結合が強い部類にあたる．$K_3Fe(CN)_6$ の生成定数は 1.0×10^{44} である．

$$1\ \text{mol の}\ K_3Fe(CN)_6\ \text{フェリシアン化カリウム} \xrightarrow{UV} 6\ \text{mol の}\ CN^-$$

そこで，フェリシアン化カリウム溶液に紫外線を照射し，その応答値から金属シアノ錯体がシアン化物イオンへの分解の可能性について調べた．紫外線照射装置は 254 nm と 365 nm の波長の紫外線を使用できるので，2つの波長のどちらが最適であるか検討した．その結果をFig. 3に示す．

波長 365 nm は 0～0.5 $mgCN^-\ dm^{-3}$ の範囲でほぼ一定

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

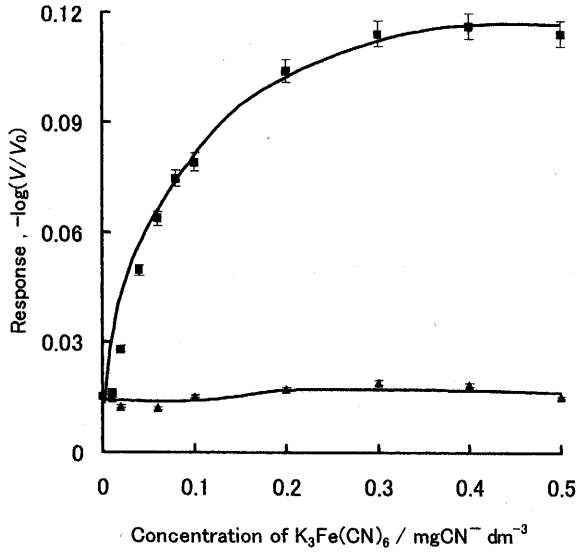

Fig. 3 Decomposition of $K_3Fe(CN)_6$ by UV irradiation

■: 254 nm; ▲: 365 nm; Sulfuric acid flow rate: 2 ml min^{-1}; Sample {$K_3Fe(CN)_6$} flow rate: 3 ml min^{-1}; Air flow rate: 700 ml min^{-1}; Measurement time: 5 min; Teflon PFA tube: 3 × 2 mm, 170 cm

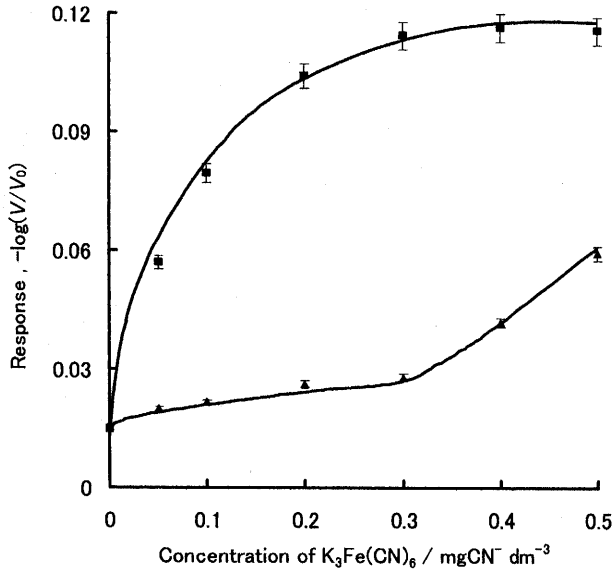

Fig. 4 Effect of diameter of Teflon PFA tube on response

■: 3 × 2 mm Teflon PFA tube; ▲: 2 × 1 mm Teflon PFA tube; Sample {$K_3Fe(CN)_6$} flow rate: 3 ml min^{-1}; Wavelength of UV irradiation: λ = 254 nm

の応答値であったので，分解が行われていないといえた．波長 254 nm は，シアン化カリウムとほぼ同じ応答値（Fig. 2）を得ることができた．水中のフェリシアン化カリウムは 254 nm の光を吸収し，励起され，分子中の CN^- が水分子と置き換わることにより分解されると考えられている．よって，結果から一分子中の CN^- はすべて Fe(III) と解離していると判断し，以後は波長 254 nm を使用することにした．

3・3 テフロン PFA チューブの太さと長さの検討

低圧水銀灯に巻き付けるチューブの太さ及び長さを変えることにより，試料液への紫外線の照射され方や照射時間に違いがでる．使用するテフロン PFA チューブの長さを 170 cm として，低圧水銀灯に巻き付けるチューブの太さ及び長さの検討を行った．3 × 2 mm より太いテフロン PFA チューブは固くて低圧水銀灯に巻き付けられなかったために検討できなかった．結果を Fig. 4 に示す．

2 × 1 mm は 0～0.30 $mgCN^-$ dm^{-3} まで応答値がほぼ一定であり，0.40～0.50 $mgCN^-$ dm^{-3} から上昇した．対して，3 × 2 mm はシアン化カリウムとほぼ同等の応答値（Fig. 2）を得ることができた．テフロン PFA チューブの長さは共に 170 cm であり，チューブが太くなると紫外線の照射時間は長くなる．紫外線の照射時間が 2 × 1 mm は 27 秒，3 × 2 mm は 107 秒と増えたため，フェリシアン化カリウムのシアン化物イオンへの解離が促進され，100% になったと考えられた．以後は，3 × 2 mm のテフロン PFA チューブを使用することにした．

低圧水銀灯に巻き付けるテフロン PFA チューブの長さを 170，120，80 cm の 3 種類について検討した．テフロン PFA チューブの太さは 3 × 2 mm を使用し，その応答値を Fig. 5 に示す．

80 cm と 120 cm は濃度が上がるにつれて応答値の上昇が見られたが，その上昇の幅が小さかった．170 cm はシアン化カリウムの結果と同様の応答値（Fig. 2）を得られた．以後は，テフロン PFA チューブは太さ 3 × 2 mm，長さ 170 cm を使用した．

3・4 紫外線照射による銅(II) 及び亜鉛(II) シアノ錯体の分解

254 nm の低圧水銀灯に巻き付けるテフロン PFA チューブは太さが 3 × 2 mm，長さは 170 cm のものを用いた．

シアン化カリウムを用いて，シアン化物イオン濃度が 0.1 $mgCN^-$ dm^{-3} となるように調製後，この液に硫酸亜鉛又は硫酸銅の溶液を添加して金属シアノ錯体溶液を調製した．亜鉛シアノ錯体の応答値の結果を Fig. 6，銅シアノ錯体の応答値の結果を Fig. 7 に示す．

実試料を考えると，銅，亜鉛の排水基準値（水質汚濁防止法）は，それぞれ 3 mg dm^{-3} 及び 5 mg dm^{-3} なので，その範囲内では紫外線照射分解は有効であることが分かった．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

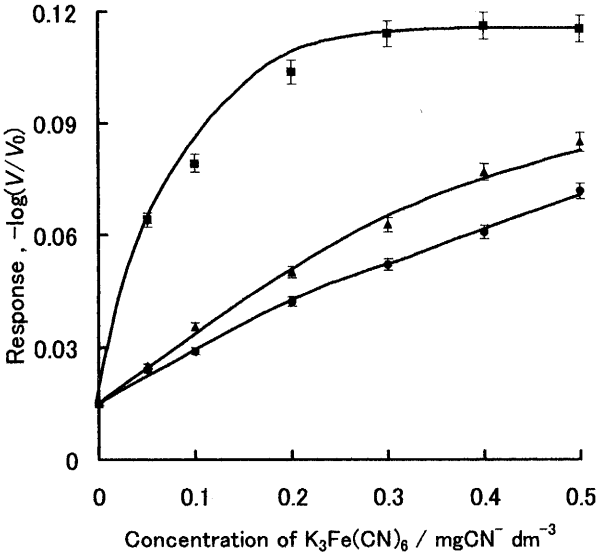

Fig. 5 Effect of irradiation time on response
■: 107 s (170 cm); ▲: 75 s (120 cm); ●: 50 s (80 cm); Sample $\{K_3Fe(CN)_6\}$ flow rate: 3 ml min^{-1}; Teflon PFA tube: 3 × 2 mm

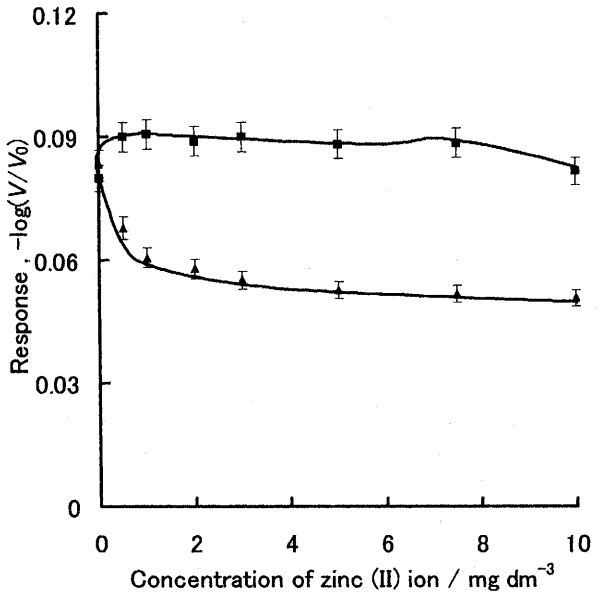

Fig. 6 Effect of UV irradiation on decomposition of zinc(II) cyanide
■: with UV; ▲: without UV; Sample ($KCN + Zn^{2+}$) flow rate: 3 ml min^{-1}; Concentration of cyanide ion: 0.1 $mgCN^-$ dm^{-3}; Teflon PFA tube: 3 × 2 mm, 170 cm; Time of UV irradiation: 107 s

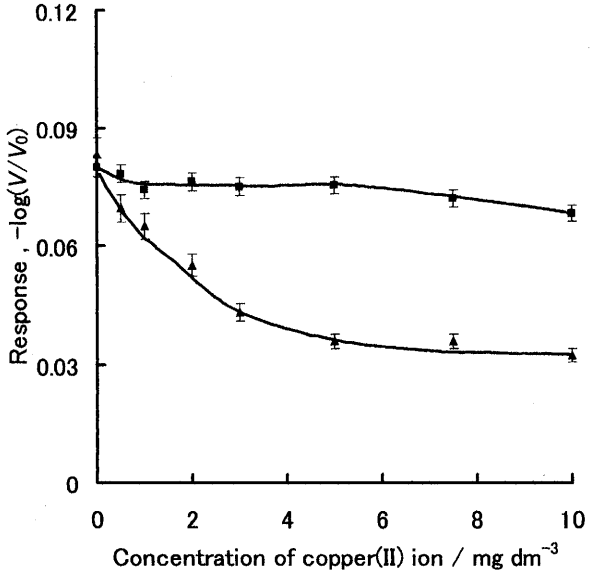

Fig. 7 Effect of UV irradiation on decomposition of copper(II) cyanide
■: with UV; ▲: without UV; Sample ($KCN + Cu^{2+}$) flow rate: 3 ml min^{-1}; Concentration of cyanide ion: 0.1 $mgCN^-$ dm^{-3}; Teflon PFA tube: 3 × 2 mm, 170 cm; Time of UV irradiation: 107 s

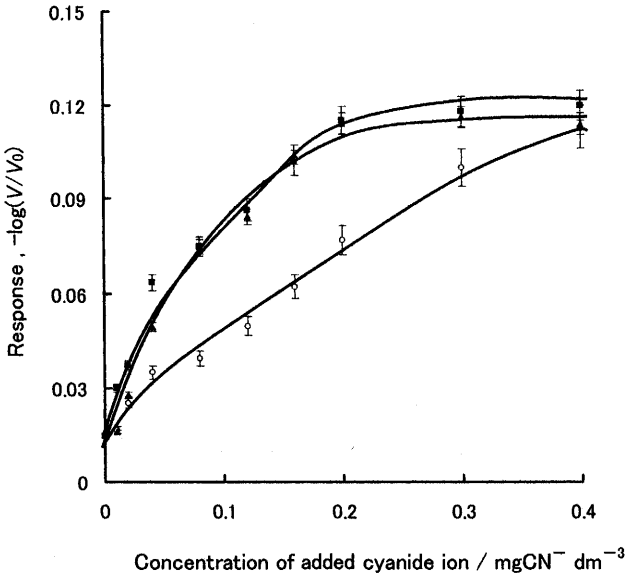

Fig. 8 Effect of UV irradiation on waste water
■: Waste water + KCN, With UV; ○: Waste water + KCN, Without UV; ▲: KCN, With/without UV; Sample flow rate: 3 ml min^{-1}; Teflon PFA tube: 3 × 2 mm, 170 cm; Time of UV irradiation: 107 s

3・5　実験廃水処理水の測定結果

本法を実試料に適用した．実試料として，工学院大学の八王子校舎実験廃水処理施設で処理された実験廃水を使用した．廃水処理水に添加したシアン化物イオン濃度と応答値の関係を調べその結果を Fig. 8 に示した．

紫外線照射を行わなかった廃液は応答値に減少が見られた．それに対し，紫外線照射を行った廃水の応答値はシアン化カリウム標準液（Fig. 2）とほぼ同じであった．この結果より，廃水の成分が分からないために何が作用したの

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

かは不明であるが，紫外線を照射することにより金属シアノ錯体等をシアン化物イオンに解離できたと考えた．

4 結　　言

金属シアノ錯体の紫外線照射分解法の基礎条件を確立した．紫外線照射装置は低圧水銀灯にテフロン PFA（透明）チューブを巻き付けたものを使用した．紫外線の波長は254 nm，テフロン PFA チューブは3×2 mm 径，170 cm，107秒間が最適であった．最適条件でフェリシアン化カリウムを測定したところ，ほぼ100% シアン化物イオンに変換が可能であった．工学院大学八王子校舎の化学実験廃水処理施設の処理水を実試料として，シアン化カリウムを標準添加して，紫外線照射して測定したところ，処理水の影響を除去できた．ゆえに，化学実験廃水への適用の可能性が示された．

（2005年3月，日本工業用水協会第40回研究発表会及び2005年9月，日本分析化学会第54年会において一部発表）

文　　献

1) 野々村 誠: ぶんせき (*Bunseki*), **1994**, 54.
2) JISK0102, 工場排水試験法 (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) 坂倉省吾: “JIS ハンドブック 53 環境測定 II (水質)”, 第1版, p. 467 (2002), (日本規格協会).
5) 中村栄子, 八木美千子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 55 (2003).
6) 野々村 誠: 工業用水, **1992**, 12.
7) M. W. Fullen, K. M. F. L. Brocq, E. Leslie, I. R. Wilson: *Aust. J. Chem.*, **39**, 1411 (1986).
8) M. Shiron, G. Stein: *J. Chem. Phys.*, **55**, 3379 (1971).
9) 星野充慶, 長島珍男, 釜谷美則, 中野信夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1315 (2004).
10) R. C. Baetzold, L. K. Tong: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1347 (1971).
11) N. Nakano, A. Yamamoto, Y. Kobayashi, K. Nagashima: *Anal. Chim. Acta*, **398**, 305 (1999).
12) 中野信夫, 長島珍男: ぶんせき (*Bunseki*), **2001**, 7.
13) 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).
14) 村井幸男, 鈴木俊策, 箕田芳幸, 小泉四郎: 環境と測定技術, **33** (1), 29 (2006).

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Tape Monitoring of Cyanide in Water Coupled with Metalcyanide Decomposition by UV Irradiation and Gas-Liquid Separation

Takakazu HANZAWA[1], Kunio NAGASHIMA[1], Minori KAMAYA[1], Gaku ISHIGURO[2] and Nobuo NAKANO[2]

[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 16 March 2006, Accepted 13 June 2006)

A sample solution was pumped at a flow rate of 3 ml min^{-1} to a transparent PTFE tube (3 × 2 mm, 170 cm length), which was wound around an UV lump (rod shape, 17 mmϕ, 145 mm length, λ = 254 nm, 4 W). A metal cyano complex {potassium hexacyanoferrate(III) (0～0.2 mgCN dm^{-3})} was converted to CN^- by UV (254 nm) irradiation of a sample solution at an efficiency of 100% (1 mol to 6 mol of CN^-). Zn(II) and Cu(II)cyano complexes were successfully converted to CN^- by the UV irradiation. The CN^- produced was determined as follows. The sample solution was pumped to the mixing joint, where 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 μ; microporous Teflon tube of 2 mm i.d., 3 mm o.d., 900 mm length). Hydrogen cyanide that evolved from the gas-liquid separation tube was purged by purified air (700 ml min^{-1}) onto HCN monitoring tape. The efficiency {$CN^- \rightarrow$ HCN(gas)} obtained by using the gas liquid separator was about 3%. When the monitoring tape was exposed to HCN gas, the tape became homogeneously colored. 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 mgCN^- dm^{-3} was 2.1%. The method has detection limits of 0.02 mgCN dm^{-3} with a sampling time of 5 minutes. Standard addition method showed that this method could detect cyanide in a treated waste liquid of a chemical laboratory.

Keywords : determination of cyanide; decomposition by UV irradiation; transparent Teflon PFA tube; HCN gas monitoring tape; *N*,*N*-diethyl-*p*-phenylenediamine.

NII-Electronic Library Service