

ノ ー ト

写真処理廃液からのシアンの誤検出における
発色現像主薬の影響

野々村 誠*・小林裕幸**・水澤伸也**

(昭和63年12月20日受理, 平成元年3月6日審査終了)

Effects of Color Developing Agents on the False Detection of
Cyanide in Photographic Processing Waste Solution

Makoto NONOMURA, Hiroyuki KOBAYASHI and Shinya MIZUSAWA

Abstract

False detection of cyanide ion is often encountered during the determination of total cyanide in photographic processing solutions.

This paper describes the effects of color developing agents on the false detection of cyanide ion.

Hydrogen cyanide was formed by the reaction of color developing agents with nitrite ion and potassium permanganate. In addition, pseudo coloration of cyanide ion occurred by the reaction with color developing agents and pyridine-pyrazolone reagent.

1. 緒 言

著者はシアン化合物を使用していない事業所の廃水や廃棄物からシアンが検出される原因を検討しており^{1),2)}, 各種の有機化合物と窒素化合物の共存下で全シアンを分離するための蒸留操作を行うとシアン化水素が生成することを報告した^{3),4)}。カラーペーパー及びネガの写真処理液では現在シアン化合物を使用していないけれども, 全シアンの定量を行うとシアンが誤検出される。著者らはこれらの写真処理液中に含まれている各種の有機化合物と硫酸ヒドロキシルアンモニウム, 亜硝酸ナトリウムなどの窒素化合物, あるいは過マンガン酸カリウムとの反応でシアン化水素が生成することを明らかにし, その生成機構を報告した^{5),6)}。本研究では, 写真処理廃液からのシアンの誤検出における発色現像主薬の影響につい

て検討した。

2. 実 験

2.1 装置及び試薬

装置及び試薬は次のものを除いて先に報告したものと同じである^{3),6)}。

分光吸収の測定は10mmの石英セルを用い, 日立製作所製の124型の分光光度計で行った。

発色現像主薬は, 次のEastman Kodak社のものを用いた。

- 1) CD-2 (2-amino-5-diethylaminotoluene hydrochloride)
- 2) CD-3 (N-[2-(4-amino-N-ethyl-m-toluidino)ethyl]-methane-sulfoamide sesquisulfate hydrate)
- 3) CD-4 (2-[(4-amino-m-tolyl)ethylamino]ethanol sulfate)

これらの一定量を採取し, イオン交換水に溶かし使用の都度調製した。

2.2 方 法

- 1) 全シアンの蒸留と定量

全シアンの蒸留による分離はJIS法⁷⁾に基づいて行った。留出液中のシアン化物イオンはピリジノーピラゾロン法⁷⁾あるいはイオンクロマトグラフィー⁸⁾で定量した。

* 東京都立工業技術センター, 無機化学部
東京都北区西が丘三丁目13番10号
Department of Chemistry, The Tokyo Metropolitan
Industrial Technology Center, 13-10, Nishigaoka 3-
chome, Kita-ku, Tokyo, 115

** 千葉大学工学部画像工学科
千葉県千葉市弥生町1-33
Department of Image Science and Engineering, Faculty
of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho,
Chiba, 260

2) 発色現像主薬の影響

シアンの生成における発色現像主薬の影響を調べる場合は、その 1 mmol と硫酸ヒドロキシルアンモニウムあるいは亜硝酸ナトリウムの 1 mmol 及びりん酸 10 ml を加え、水で全量を約 250 ml にしたのを蒸留した。同様に、発色現像主薬 1 mmol と過マンガン酸カリウム 0.2 mmol 及びりん酸 10 ml を加え、水で全量を約 250 ml にして蒸留した。留出液は、2% 水酸化ナトリウム溶液に吸収させ 100 ml とした。

3) 分光吸収の測定

蒸留後の留出液、発色現像主薬溶液あるいは発色現像主薬と亜硝酸ナトリウムとの混合液にピリジン-ピラゾロン試薬を加えた時の分光吸収を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 発色現像主薬と硫酸ヒドロキシルアンモニウムとの反応

カラーペーパー及びネガの写真処理液中には硫酸ヒドロキシルアンモニウムが含まれている⁹⁾。著者は先に塩化ヒドロキシルアンモニウムとベルオキソ二硫酸カリウムの共存下で蒸留すると各種の有機化合物からシアン化水素が生成することを報告した⁹⁾。そこで、一般的な発色現像主薬 (CD-2, CD-3, CD-4) と硫酸ヒドロキシルアンモニウム及びりん酸を加えて蒸留し、シアン化水素の生成量を調べた。その結果を Table 1 に示す。

発色現像主薬と硫酸ヒドロキシルアンモニウムからはシアン化水素を生成しなかった。また、発色現像主薬の骨格成分である p-フェニレンジアミンなどの芳香族アミンからもシアン化水素を生成しなかったことから^{5), 6)}、発色現像主薬と硫酸ヒドロキシルアンモニウムとの反応ではシアン化水素を生成しないと考えられる。

Table 1 Amounts of hydrogen cyanide formed by the reaction of color developing agents with hydroxylammonium sulfate, sodium nitrite and potassium permanganate during distillation

Developing Agents ^a	HCN formed (μg)			
	(NH ₂ OH) ₂ SO ₄ ^a	NaNO ₂ ^a	NaNO ₂ ^a KMnO ₄ ^{b, c}	KMnO ₄ ^b
CD-2	<0.5	6.0 ^d	12.0	74.4
CD-3	<0.5	3.2 ^d	4.7	17.4
CD-4	<0.5	13.5 ^d	28.7	34.3

a: 1 mmol, b: 0.2 mmol, c: redistillation after KMnO₄ added, d: brown color in distillate, detection limit: 0.5 μg as HCN

3.2 発色現像主薬と亜硝酸ナトリウムとの反応

亜硝酸イオンと各種のアミン類は酸性下で蒸留すると

シアン化水素を生成することが知られている^{10), 11)}。著者らは硫酸ヒドロキシルアンモニウムのアルカリ性溶液を空気酸化すると亜硝酸イオンが生成することを報告した⁶⁾。そこで、発色現像主薬 (1 mmol) と亜硝酸ナトリウム (1 mmol) 及びりん酸を加えて蒸留したときのシアン化水素の生成量を調べた。その結果を同様に Table 1 に示す。

発色現像主薬と亜硝酸ナトリウムの反応で生じた留出液は茶褐色をしており、このままでは測定を妨害するがピリジン-ピラゾロン試薬を加えると青紫色となった。この分光吸収を調べると 620 nm に小さなピークがあり、600 nm 以下では分光吸収は高くなる傾向を示した。また留出液は茶褐色をしているため吸光度測定時に正の誤差を示すと考えられる。留出液が茶褐色になるのは、発色現像主薬と亜硝酸イオンとの反応生成物が蒸留の際に留出するためと考えられる。なお、亜硝酸ナトリウムを加えず、発色現像主薬とりん酸を蒸留した場合の留出液は透明で、ピリジン-ピラゾロン試薬を加えてもシアンによる発色は認められなかった。

次に、発色現像主薬 (20 mg/l) に直接ピリジン-ピラゾロン試薬を加えた時の分光吸収を Fig. 1 に、発色現像主薬 (20 mg/l) と亜硝酸イオン (20 mg/l) の混合溶液にピリジン-ピラゾロン試薬を加えた時の分光吸収を Fig. 2 に示す。同時に、シアン化物イオン (0.5 mg/l) にピリジン-ピラゾロン試薬を加えた時の分光吸収 (最大吸収波長, 620 nm) を図中に示した。Fig. 1 では、赤紫色-青紫色を呈し、560 nm 付近で最大吸収となるが 620 nm にも分光吸収を示す。Fig. 2 も全く同様で、赤紫色-青紫色を呈し、530~560 nm 付近で最大吸収とな

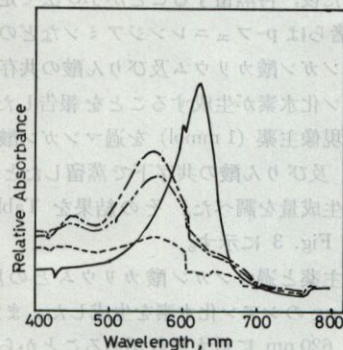


Fig. 1 Absorption spectrum of color developing agents after addition of pyridine-pyrazolone reagent

- CN⁻ (0.5 mg/l) Standard
- - - - CD-2 (20 mg/l)
- · · · CD-3 (20 mg/l)
- · - · CD-4 (20 mg/l)

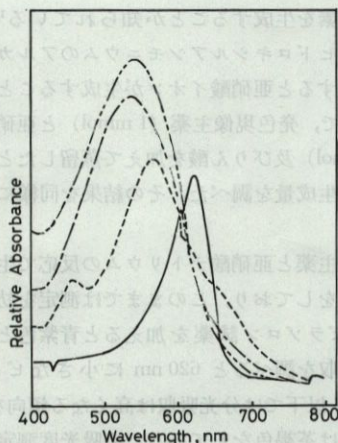


Fig. 2 Absorption spectrum of mixed solution of color developing agents and sodium nitrite after addition of pyridine-pyrazolone reagent

- CN⁻ (0.5 mg/l) Standard
- CD-2 (20 mg/l)+NO₂⁻ (20 mg/l)
- · - · - CD-3 (20 mg/l)+NO₂⁻ (20 mg/l)
- CD-4 (20 mg/l)+NO₂⁻ (20 mg/l)

るが 620 nm にも分光吸収を示す。したがって、発色現象主薬あるいは発色現象主薬と亜硝酸イオンとの混合液はピリジン-ピラゾロン試薬と反応してシアンの擬似発色を示し、一部シアン化物イオンとして定量されると考えられる。

3.3 発色現象主薬と過マンガン酸カリウムとの反応

写真処理液中には亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどの還元剤が含まれており、全シアンの蒸留時に亜硫酸ガスが発生し、留出液中に吸収される。留出液中に還元性物質が含まれる場合は、過マンガン酸カリウムで酸化した後、再蒸留することが JIS 法で定められている⁷⁾。著者らは p-フェニレンジアミンなどの芳香族アミンを過マンガン酸カリウム及びりん酸の共存下で蒸留するとシアン化水素が生成することを報告した^{5), 6)}。ここでは発色現象主薬 (1 mmol) を過マンガン酸カリウム (0.2 mmol) 及びりん酸の共存下で蒸留したときのシアン化水素の生成量を調べた。その結果を Table 1 に、分光吸収を Fig. 3 に示す。

発色現象主薬と過マンガン酸カリウムとの反応では 17.4~74.4 μg のシアン化水素を生成した。また、Fig. 3 の結果から 620 nm に最大吸収があることから、シアン化物イオンであることを確認した。同様に、イオンクロマトグラフィーでもシアン化物イオンであることを再確認した⁸⁾。

次に、3.2 で述べた発色現象主薬と亜硝酸ナトリウムによる茶褐色の留出液に 0.2 mmol の過マンガン酸カリ

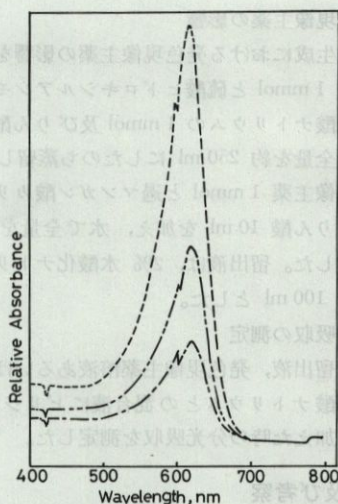


Fig. 3 Absorption spectrum of distillate after addition of pyridine-pyrazolone reagent

- CD-2 (1 mmol)+KMnO₄ (0.2 mmol)
- · - · - CD-3 (1 mmol)+KMnO₄ (0.2 mmol)
- CD-4 (1 mmol)+KMnO₄ (0.2 mmol)

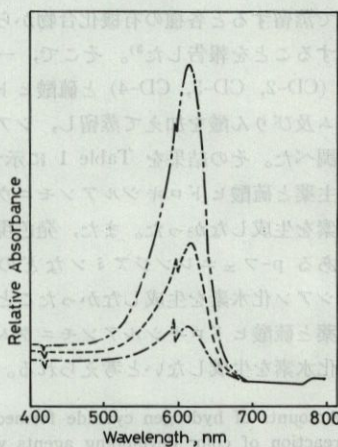


Fig. 4 Absorption spectrum of redistillate after addition of pyridine-pyrazolone reagent

- (CD-2 (1 mmol)+NaNO₂ (1 mmol)) +KMnO₄ (0.2 mmol)
- · - · - (CD-3 (1 mmol)+NaNO₂ (1 mmol)) +KMnO₄ (0.2 mmol)
- (CD-4 (1 mmol)+NaNO₂ (1 mmol)) +KMnO₄ (0.2 mmol)

ウムを加えて再蒸留すると多量のシアン化水素が生成した (Table 1)。この再蒸留した留出液にピリジン-ピラゾロン試薬を加えて分光吸収を調べると (Fig. 4)、620 nm に最大吸収があることからシアン化物イオンであることを確認した。発色現象主薬と亜硝酸ナトリウム

からのシアン化水素の生成量は少量 (3.2~13.5 μg) であるが、この留出液に過マンガン酸カリウムを加えて再蒸留するとシアン化水素の生成量は増加する (4.7~28.7 μg) と考えられる。

発色現像主薬の沸点は 200°C 以上であるから単独では留出しないが、亜硝酸塩が共存するとシアゾンニウム化合物あるいは共沸混合物として留出すると考えられる。したがって、留出液中の還元性物質は過マンガン酸カリウムで酸化することが JIS 法で定められていることから、再蒸留の際に過剰の過マンガン酸カリウムとシアゾンニウム化合物あるいは共沸混合物が反応してシアン化水素を生成するものと考えられる。

4. 結 論

- 1) 発色現像主薬と硫酸ヒドロキシルアンモニウムとの反応ではシアン化水素を生成しない。
- 2) 発色現像主薬と亜硝酸ナトリウムからは少量のシアン化水素を生成する。しかし、蒸留時に茶褐色の反応生成物が留出し、これがピリジン-ピラゾロン試薬を加えた時にシアンの擬似発色を示し、これによる正の誤差も加わる。

- 3) 発色現像主薬あるいは蒸留時に生じた茶褐色の反応生成物は過マンガン酸カリウムを加えて蒸留するとシアン化水素を生成する。

参 考 文 献

- 1) 野々村 誠: 実務表面技術, 32 (1), 11 (1985)
- 2) M. Nonomura, H. Ogino, T. Hobo: *Aluminium*, in press.
- 3) M. Nonomura: *Toxicol. & Environ. Chem.*, 17 (1), 47 (1988)
- 4) M. Nonomura: *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, in press.
- 5) 野々村 誠, 水澤伸也, 大野隆司, 小林裕幸: 昭和 63 年度日本写真学会年次大会講演要旨集, p. 46 (1988)
- 6) M. Nonomura, F. Nakagawa, S. Mizusawa, T. Ohno, H. Kobayashi and T. Hobo: 投稿中
- 7) JIS K0102: 工場排水試験方法, p. 107 (1986)
- 8) M. Nonomura: *Anal. Chem.*, 59, 2073 (1987)
- 9) G. M. Haist: "Modern Photographic Processing", Vol. 2, p. 539, John Wiley & Sons Inc., New York (1979)
- 10) 興水敏子, 高松和幸, 金子幹宏, 福井昭三, 菅野三郎: 衛生化学, 20, 332 (1978)
- 11) S. Kanno, K. Nojima, T. Ohya: *Chemosphere*, 7, 657 (1978)