

水中のシアン化物の定量方法の進歩*

野々村 誠**

1. はじめに

シアン化合物は合成繊維，合成樹脂，医薬品，農薬，殺虫剤，くん蒸剤，肥料，香料，染料，冶金，めっき用薬剤などの重要な工業原料である^{1), 2)}。

シアン化合物には多種あるが，水中のシアン化合物とは，シアン化物イオンやシアノ錯体を含む化合物の総称で³⁾，シアン化水素，シアン化ナトリウム，シアン化カリウム，銅，亜鉛，鉄などの金属シアノ錯体，塩化シアン，チオシアン，シアン酸などがある。水中のシアン化合物の定量法として一般的に用いられている工業用水試験方法（JIS K 0101）³⁾，工場排水試験方法（JIS K 0102）⁴⁾では，シアン化物とシアン化合物に区分して規定している。この規定では，シアン化物は，試料を微酸性として通気または加熱したとき，シアン化水素として発生するものをいい，シアン化物イオン，生成定数の小さい亜鉛，カドミウムのシアノ錯体からはほぼ完全に，ニッケル，銅などのシアノ錯体からは一部シアン化水素を発生する。また，全シアンは，pH 2 以下のりん酸酸性，EDTAの共存下で加熱蒸留したとき，シアン化水素を発生するものをいい，非解離のシアン化水素，シアン化物イオン，金属シアノ錯体，有機シアン化合物などである。

シアン化合物のなかで，シアン化水素（HCN），シアン化物イオン（CN⁻）は動物に対して有毒であり，人間に対する致死量はHCNとして50~100 mg，NaCNとして150mgといわれている⁵⁾。生

体内でのシアン化物の作用は，細胞内のチトクロム酸化酵素に含まれる鉄と反応して細胞呼吸を阻害し，酸素の摂取ができなくなるため死に至るといわれている⁵⁾。

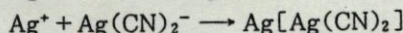
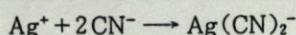
シアン化合物はその毒性の強さもあずかって，関心が高く，古くから定量法に関する多くの研究が行われてきた。これらについて多くの総説^{6), 7)}や成書⁸⁾もあるが，最近のものは見あたらない。本稿では，最近までのシアン化合物の定量法の文献を紹介するとともに，主な手法について概説する。

2. 分析法による分類

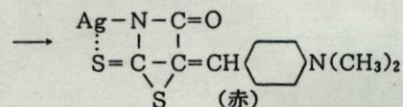
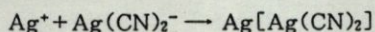
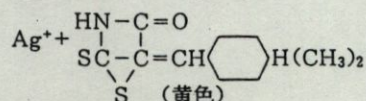
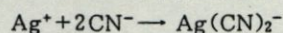
水中のシアン化物イオンを定量するために各種の分析法が報告されている。ここでは，これらの分析法を，分析手法，シアンの形態，反応または試薬，測定法，定量範囲にまとめ，表-1に示す。

2.1 滴定法

シアン化物イオンを定量するための最初の滴定法はLiebigによって報告された⁹⁾。これは，シアン化物イオンを硝酸銀で滴定した際に次式のように等量点で難溶性のシアン化銀を生成するので，この濁りを測定して判定する方法である。



また，指示薬として *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニンをを使う方法がある¹⁰⁾。



* Progress of cyanide determination procedure in water.

** Makoto Nonomura, 東京都立工業技術センター 無機化学部 (115 東京都北区西が丘 3-13-10)

表-1 シアン化合物の分析手法と特徴

分析手法	シアンの形態	反応又は試薬	測定法	定量範囲 (定量下限)	文献	
滴定法	CN ⁻	硝酸銀	濁度測定	3-100ppm	9	
	CN ⁻	硝酸銀	p-DAB指示薬			10
	CN ⁻	硝酸銀	DPC指示薬			13
吸光光度法		(König 反応)				
	CN ⁻	ピリジン-ベンジジン			15	
	CN ⁻	ピリジン-ピラゾロン	λ=620nm	0.05-0.5mg/l	16	
	CN ⁻	ピリジン-バルビツル酸	λ=570nm	0.05-1.0mg/l	17	
	CN ⁻	ピリジン-バルビツル酸			18	
	CN ⁻	4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン	λ=638nm	0.05-2.5mg/l	21	
	CN ⁻	4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン	λ=638nm	0.05-0.5mg/l	22	
	CN ⁻	4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン	λ=638nm	0.04-0.4mg/l	23	
	CN ⁻	4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン (カプリコート抽出)	λ=650nm	1.3-25μg/l	24	
	CN ⁻	4-メチルピリジン-バルビツル酸	λ=605nm	0-0.5mg/l	25	
	CN ⁻	4-ピリジンカルボン酸-バルビツル酸	λ=600nm	0.2-0.5mg/l	26	
	CN ⁻	p-フェニレンジアミン			27	
	CN ⁻ , SCN ⁻	p-フェニレンジアミン	λ=508nm	(CN ⁻ : 0.015mg/l) (SCN ⁻ : 0.015mg/l)	28	
	吸光光度法	HCN	フロログシノール (金属錯体生成反応)	λ=540nm	0.45-3.6mg/m ³	29
CN ⁻		ブルシアンブルー			30	
CN ⁻		フェノールフタレイン			31	
CN ⁻		フェノールフタレイン	λ=553nm	0.1-1.0mg/l	32	
吸光光度法	CN ⁻	o-クレゾールフタレイン (水銀錯体との反応)	λ=568nm	0.02-0.2mg/l	33	
	CN ⁻	チオシアン酸第二水銀	λ=460nm	0.5-10mg/l	34	
	CN ⁻	ジフェニルカルバジド	試験紙	(0.05μg)	35	
	CN ⁻	ビス(2-ヒドロキシエチル)ジチオカルバミン酸	λ=383nm	0.2-4mg/l	36	
	CN ⁻	p-ジメチルアミノベンジリデンローダニン	λ=470nm	0.05-3μg/ml	37	
	CN ⁻	p-ジメチルアミノベンジリデンローダニン	λ=452nm	0.1-1.0μg/ml	38	
	CN ⁻	メチルチモールブルー			39	
	CN ⁻	チオテノイルトリフルオロアセトン (その他)	λ=360nm	0.05-0.4μg/ml	40	
	CN ⁻	ピクリン酸	λ=500-530nm		41	
	CN ⁻	ピクリン酸	λ=520nm	(1mg/l)	42	
CN ⁻	メチレンブルー	λ=657nm	(1×10 ⁻⁵ M)	43		
	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	1, 10-フェナントリン	λ=510nm	42.4-162μg	44	
蛍光光度法	CN ⁻	p-ベンゾキノ	λ=400, 480nm	0.2-50μg	45	
	CN ⁻	o-フタルアルデヒド	λ=340, 370nm	0.1-20nmol/ml	47	
	CN ⁻	o-フタルアルデヒド	λ=420, 490nm	0.2-20ppb	48	
	CN ⁻	p-ベンゾキノ	λ=382, 451nm	(0.05μg/ml)	49	
	CN ⁻	pyridoxal-5-phosphate	λ=318, 455nm	0.05-3.0μg/ml	51	
	C ₂ N ₂	ヘキサメチレンテトラミン	λ=365, 450nm		52	
原子吸光 光度法	CN ⁻	鉄イオン添加	残存鉄測定	0.06-5.0mg/l	53	
	CN ⁻	硫化銅バックドカラム	シアン化銅測定	1-50mg/l	54	
	CN ⁻	チオ尿素-銅(I)錯体, MIBK抽出	銅測定	0.04-1.0μg/ml	55	
電気化学 分析法		(イオン電極)				
	CN ⁻	シアンイオン電極	電位差	(1mg/l)	57	
	CN ⁻	シアンイオン電極	電位差		58	
	CN ⁻	シアンイオン電極	電位差		59	
	CN ⁻	銀イオン電極	電位差	(0.025mg/l)	60	
	CN ⁻	シアンエアギャップ電極	電位差	10 ⁻³ -10 ⁻⁶ M	61	
	CN ⁻	気液分離-イオン電極 (電位差滴定)	電位差	10 ⁻³ -10 ⁻⁶ M	62	
	CN ⁻	硝酸銀	電位差	(20ppb)	63	
	CN ⁻	硝酸銀	電位差	0.4-4.8ng	64	
	CN ⁻ , Ag(CN) ₂ ⁻	硝酸銀 (電流滴定)	電位差	試薬(99%以上)	65	
	CN ⁻	硝酸銀			66	
	CN ⁻	硝酸銀	アンペロメトリー		67	
	CN ⁻	回転銀陽極, 白金陰極 (ポーラログラフィー)	アンペロメトリー	(1×10 ⁻⁸)	68	
	CN ⁻	滴下水銀電極			69	

	CN ⁻	滴水銀電極		1-6mM	70
	CN ⁻ , S ²⁻	滴水銀電極		(1.25mg/l)	71
	CN ⁻	滴水銀電極, 矩形波	-0.29V/SCE	(4×10 ⁻⁶ M)	72
	CNO ⁻	滴水銀電極 (クーロメトリー)		2×10 ⁻⁵ -1.4×10 ⁻⁴ M	73
	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	次亜臭素酸イオン		94.8-2020μg	74
	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	次亜臭素酸イオン		6.5-130μg	75
	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	次亜臭素酸イオン		10-5000μg	76
	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	よう素		(0.06mg/l)	77
クロマト グラフィー		(ガスクロマトグラフィー)			
	HCN	ドライアイスとアセトンで濃縮	抵抗検出器	10 ⁻⁶ -5×10 ⁻⁴ M	80
	HCN	水蒸気蒸留分離	FID	5-100μg/ml	81
	HCN	ヘッドスペース分離			82
	HCN	ヘッドスペース分離	アルカリ熱イオン検出器	0.1-5μg/ml	83
	HCN	CNBrに変換	ECD		84
	HCN	CNClに変換	ECD	0.025-100μg/ml	85
	HCN	CNBr, エチルエーテル抽出	ECD	(0.001ppm)	86
	T-CN	CNBr		0.01-0.08mg/l	87
	HCN	フェニルジアゾニウムで誘導体			88
	HCN	硫酸ジメチルで誘導体	FTD	0.05-1.0μg/ml	89
	HCN	揮発性金属キレート誘導体	FID	100-500ppm	90
	HCN	ベンジルとの反応	FIA	0.05-3ppm	91
	SCN ⁻	トリブチルスルホニウム誘導体 (高速クロマトグラフィー)	FTD	20-100μM	92
クロマト グラフィー	CN ⁻	p-ベンゾキノン	蛍光検出器	(0.05μg/ml)	49
	CN ⁻ , SCN ⁻	König反応	蛍光検出器	CN ⁻ :1-200pmol SCN ⁻ :2-300pmol	50
	CN ⁻	o-フタルアルデヒド (イオンクロマトグラフィー)	蛍光検出器	0.2-20ppb	48
クロマト グラフィー	CN ⁻ , F ⁻ , M ⁿ⁺		定電位クーロメトリー	CN ⁻ :10ppm	93
	CN ⁻ , S ²⁻		アンペロメトリー	CN ⁻ :0.2-0.8μg	94
	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻		アンペロメトリー	(CN ⁻ :2ppb)	95
	CN ⁻ , S ²⁻		イオン電極	10 ⁻² -10 ⁻⁶ M	96
	CN ⁻ , 弱酸		抵抗検出器	0.005-0.1ppm	97
	HCN	ギ酸ナトリウムに変換	伝導度検出器	14.6-58.7μg/ml	98
	CN ⁻	よう素と反応	伝導度検出器	0.4-10ppm	99
	CN ⁻		UV検出器	(0.5mg/l)	100
	CN ⁻	多硫化物(シングルカラム)	UV, 伝導度検出器	UV:0.05-2.5ppm CD:0.25-2.5ppm	101
	Co(CN) _x ⁿ⁻	イオン対カラム	伝導度検出器		102
	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	光分離, ガス拡散	アンペロメトリー		103
	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	次亜塩素酸でシアン酸へ酸化	伝導度検出器	CN ⁻ :0.05-1.0mg/l	104
	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	クロラミンTでシアン酸へ酸化	伝導度検出器	CN ⁻ :0.05-1.0mg/l	105
	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	シアン酸へ酸化, イオン対カラム	伝導度検出器		106
フローイン ジェクション	CN ⁻	直接測定	イオン電極	10-1000ppm	107
	CN ⁻	直接測定	イオン電極	10 ⁻³ -10 ⁻⁶ M	108
	CN ⁻	HCN分離	イオン電極	10 ⁻³ -10 ⁻⁶ M	62
	CN ⁻	HCN拡散セル	イオン電極		109
	T-CN	HCN拡散分離	吸光光度法	(0.006μg/l)	110
	CN ⁻ , SCN ⁻	PTFE膜分離	吸光光度法	(CN ⁻ :0.3μM) (SCN ⁻ :0.2μM)	111
	CN ⁻	硫化銅バックドカラム	原子吸光法	1-50ppm	54
	CN ⁻	陽イオン界面活性剤	化学発光法	2×10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵ M	112
	CN ⁻	陽イオン界面活性剤, ウラニン	化学発光法	5×10 ⁻⁸ -10 ⁻⁶ M	113
	CN ⁻	陽イオン界面活性剤, ウラニン	化学発光法	(0.5pg)	114
	CN ⁻ , Cu	ウラニン	化学発光法	(5pg)	115
	CN ⁻ , NH ₂ OH	ガス拡散膜	アンペロメトリー	10ng/ml-100μg/l	116
	M(CN) _x ⁿ⁻	酢酸, 銀電極	ポテンショメトリー	0.01-10mM	117
その他	CN ⁻	銀電極	水晶発振子		118
	CN ⁻	金電極	水晶発振子	2×10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶ M	119
分子発光	CN ⁻	亜硫酸-ホルムアルデヒド溶液	λ=384nm	0-100ng	120
自動分析 モニタリング	CN ⁻	膜拡散, 等温蒸留	吸光光度法	>1, 0.01-10mg/l	121
	CN ⁻	PTFE膜分離	吸光光度法	6×10 ⁻⁷ M	122

CN⁻:シアン化物イオン, T-CN:全シアン, M(CN)_xⁿ⁻:金属シアノ錯体

p-DAB:p-ジメチルアミノベンジリデンローダニン

DPC:ジフェニルカルバジド

この方法は、過剰の銀イオンが指示薬と錯体を作り、黄色から赤色に変色した点を終点とする。しかし、塩化物イオン、臭化物イオン、よう化物イオンなどは測定を妨害する。この方法は、比較的高濃度(0.1g/l以上)のシアン化物イオンの定量に適しており、ISO (International Organization for Standard)¹¹⁾及び米国標準法 (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater)¹²⁾で採用されている。また、工場排水試験方法 (JIS K 0102)では、シアン化物イオン標準液の標定にこの方法が用いられている。

この他、銀滴定における指示薬としては、ジフェニルカルバジド¹³⁾が使われている。また、指示薬を使わずに電位差滴定で終点を求める方法がある。

2.2 吸光光度法

低濃度(1 mg/l以下)

のシアン化物イオンを定

量する場合、吸光光度法が広く用いられている。これは、ケーニヒ反応に基づくもの、金属錯体の生成反応に基づくもの及びその他に分類できる。

(1) ケーニヒ反応に基づくもの¹⁴⁾

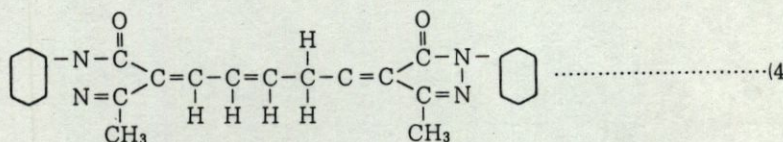
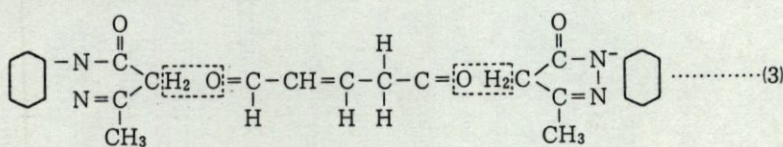
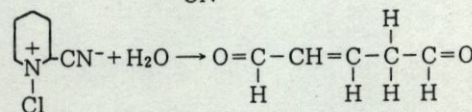
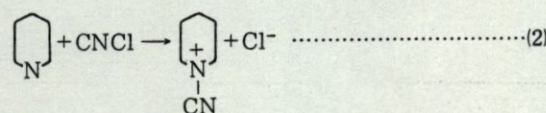
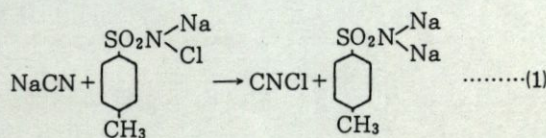
ケーニヒ (König) は、1904年から1906年にかけてシアン化物イオンとピリジン誘導体との発色反応について報告している¹⁴⁾。この反応は、ケーニヒ反応として知られ、この反応に基づく各種の吸光光度法が開発されてきた。

① ピリジン-ベンジジン法¹⁵⁾

ケーニヒ反応に基づき、シアン化物イオンを臭素あるいは塩素で臭化シアンあるいは塩化シアンとし、ピリジン-ベンジジン混合液を加えて赤色に発色させて測定する方法である。しかし、カップリング剤のベンジジンが発癌性物質であるとのことで現在公定分析法では用いられていない。

② ピリジン-ピラゾロン法¹⁶⁾

クロラミンT溶液を加えてシアン化物イオンを塩化シアンとし、これをピリジンと反応させてグルタコンアルデヒドとする。さらに3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンと反応させて青色に呈色させ620nm付近の吸光度を測定して定量する。



この方法は高感度であることからシアン化物イオンの微量分析に適しており、工場排水試験方法⁴⁾で採用されている他、日本の各種の公定分析法でも採用されている。

③ ピリジン-バルビツル酸法^{17), 18)}

ピリジン-ピラゾロン法と同じ原理を利用したもので、ピラゾロンの代わりにバルビツル酸を用い、580nm付近の吸光度を測定する。この方法もピリジン-ピラゾロン法と同様に高感度であり、ISO¹¹⁾、米国標準法¹²⁾、ANSI (American National Standard Institute)¹⁹⁾、EPA (Environmental Protection Agency)²⁰⁾などで採用されている。

④ 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン法²¹⁾⁻²⁴⁾

ピリジンは悪臭がするためピリジンの代わりに4-ピリジンカルボン酸を用いる4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン法が開発された。この方法は現在JISの工業用水試験方法³⁾及び工場排水試験方法⁴⁾で採用されている。さらに、ピラゾロンの代わりにバルビツル酸を使用した4-メチルピリジン-バルビツル酸²⁵⁾及び4-ピリジンカルボン酸-バルビツル酸²⁶⁾などがある。ピリジン誘導体と発色させたときの色との関係を表-2に示す²¹⁾。

表-2 ピリジン誘導体との発色反応²¹⁾

色	ピリジン誘導体
赤	β -ピコリン, γ -ピコリン, α -ピコリンアルデヒド
青	イソニコチン酸, α -ピコリン, ニコチンアミド, メチルイソニコチン酸塩, エチルイソニコチン酸塩, イソニコチンアミド
発色せず	ピリジン-4-アルデヒド, ニコチンアルデヒド, 2-アミノ-6-メチルピリジン, 2,6-ジアミノピリジン, 2-アミノピリジン

CN⁻: 1 μ g, ピリジン誘導体: 4.9 $\times 10^{-3}$ M,1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン: 6 $\times 10^{-3}$ M, 最終液量: 6.1ml

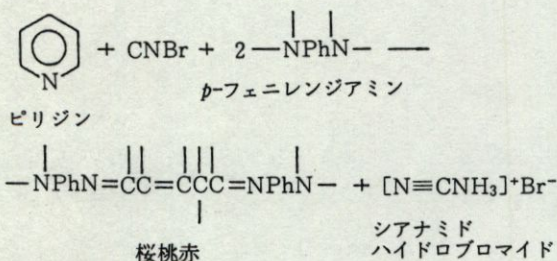
表-3 各種公定法での吸光度法によるシアン化物イオンの定量条件

	JIS		ISO	ANSI	Stand. Methods
	ピリジン- ピラゾロン法	4-ピリジンカルボン酸- ピラゾロン法	ピリジン- バルビツル酸法	ピリジン- バルビツル酸法	ピリジン- バルビツル酸法
試料採取量 CN ⁻ : μ g	1~20ml/50ml 0.5~9.0		10ml/25ml 2~25	1~10ml/50ml 0~10	20ml/50ml 0.2~6
緩衝液	pH6.8 10ml	pH7.2 10ml	pH5.4, 2ml 1M HCl, 4ml	1M NaH ₂ PO ₄ 10ml	1M NaH ₂ PO ₄ 4ml
クロラミン- T 溶液	1.25g/100ml		1g/100ml	1g/100ml	1g/100ml
	0.25ml	0.5ml	1ml	2ml	2ml
発色液	ピリジン- ピラゾロン 15ml	4-ピリジンカルボン酸- ピラゾロン 10ml	ピリジン- バルビツル酸 3ml	ピリジン- バルビツル酸 5ml	ピリジン- バルビツル酸 5ml
静置時間	30分	30分	20+5分	3分	8~15分
測定波長	620nm	638nm	578nm	584nm	578nm

各種の公定分析法で採用されているシアン化物イオンを吸光度法で定量する場合の条件を表-3に示す。

⑤ *p*-フェニレンジアミン法^{27), 28)}

塩化シアン及び臭化シアンは、ピリジン中の芳香族アミンと反応して発色する。Barkら²⁷⁾及びBottoら²⁸⁾はベンジジンの代わりに *p*-フェニレンジアミンを用いた *p*-フェニレンジアミン法を開発した。



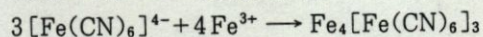
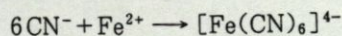
その他、シアン化物イオンがピリジンと反応してグルタコンアルデヒドになり、さらにフロログルシノール溶液と反応して赤紫色に発色すること

を利用し、大気中のシアン化水素を定量する方法も報告されている²⁹⁾。

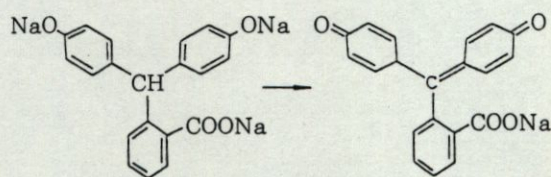
(2) 金属錯体生成反応に基づくもの

① プルシアンブルー法³⁰⁾

この方法は試料溶液に FeSO₄ 溶液と FeCl₃ 溶液を加えてから塩酸性にしたとき生じるプルシアンブルー (Fe₄[Fe(CN)₆]₃) の青色の生成反応を利用したものである。

② フェノールフタリン法³¹⁾

シアン化物イオンはフェノールフタリンと銅(II)イオンの存在下において、シアノ銅(I)



フェノールフタリン フェノールフタレイン(紅色)

錯イオンをつくる際にフェノールフタリンを酸化してフェノールフタレインとなる。これがアルカリ性で赤色に発色する反応を利用し、553nm付近の吸光度を測定してシアン化物イオンを定量する。

この反応は、次亜塩素酸塩や過酸化剤などの酸化性物質は、正の誤差となり、硫化物、亜硫酸塩などの還元性物質は負の誤差となる。

同様にフェノールフタリン³²⁾及び*o*-クレゾールフタリン³³⁾を用いてシアン化物イオンを定量する方法もある。

③ 水銀錯体との反応

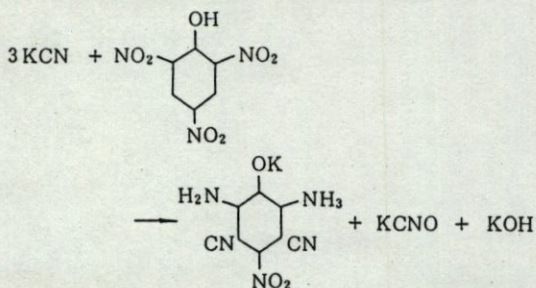
内海らは、シアン化物イオンにチオシアン酸水銀(Ⅱ)のアルコール溶液と鉄(Ⅲ)ミョウバン硝酸溶液を加えると、シアン化物イオンと置換したチオシアン酸イオンが鉄(Ⅲ)イオンと反応して橙赤のチオシアン酸鉄(Ⅲ)を生成し、これを460nm付近の波長で測定する方法を報告した³⁴⁾。本法は、1980年までJIS^{34a)}に採用されていた。

その他に水銀を使ったシアン化物イオンの定量法として次の方法がある。例えば、水銀-ジチゾン法^{34b)}、水銀-ジフェニルカルバジド法³⁵⁾、水銀-2-ヒドロキシエチルジチオカルバミン酸法³⁶⁾、水銀-*p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン法^{37), 38)}、水銀-メチルチモールブルー法³⁹⁾、水銀-チオテノイルトリフルオロアセトン法⁴⁰⁾などである。しかし、金属錯体生成反応に基づくシアン化物イオンの定量方法は、ケーニヒ反応よりも感度が低く、有害な水銀を使用することから現在公定分析法では採用されていない。

(3) その他の方法

① ピクリン酸法^{41), 42)}

検水にピクリン酸エタノール溶液を加え、7~8分間水浴中で温めた後、500~530nmの波長で測定する。この方法は試薬の調製が簡単で、発色後の色が安定であるなどの特徴があるが、感度が低いために定性分析法として用いられている。



② メチレンブルー法⁴³⁾

シアン化物イオンとメチレンブルーの混合溶液に硫黄のジクロロエタン溶液を加えて振り混ぜると、チオシアン酸イオンが生成し、これがメチレンブルーとのイオン対としてジクロロエタンに抽出される。有機相を657nmで測定し、シアン化物イオンを定量する。

その他、余語らによって、1,10-フェナントロリンを発色試薬として用い、フェロシアン及びフェリシアン化物イオンを定量する方法が報告されている⁴⁴⁾。

2.3 蛍光光度法

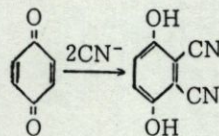
蛍光分析法は、感度がきわめて高く、無機物、有機物を問わず微量分析法として優れた方法であり、シアン化物イオンの分析にも利用されている。

Guilbaultらは、各種のキノン誘導体とシアン化物イオンとの反応を調べ、蛍光光度法での検出及び定量法について報告している。この反応に基づくシアン化物イオンの蛍光光度法が開発されている。シアン化物イオンと各種のキノン化合物との反応及び検出限界を表-4に示す。

① *p*-ベンゾキノン法^{45), 46)}

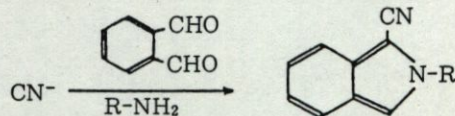
各種のキノン誘導体は、シアン化物イオンと反応して蛍光物質をつくり、*p*-ベンゾキノンはシアン化物イオンと反応して2,3-ジシアノヒドロキノンとなり、緑色の蛍光物質を作る。蛍光強度は、シアン化物イオンが0.2~50 μgの範囲で直線性を示す⁴⁵⁾。

各種溶媒中の2,3-ジシアノヒドロキノンの蛍光スペクトルを表-5に示す。



② *o*-フタルアルデヒド法^{47), 48)}

シアン化物イオンはタウリンと*o*-フタルアルデヒド(OPA)の存在下で蛍光物質を生成し、その蛍光強度を340nm及び370nmで測定する。



③ ケーニヒ法⁵⁰⁾

表-4 シアン化物イオンと各種キノン化合物との反応⁴⁵⁾


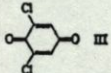
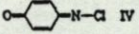
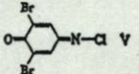

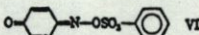
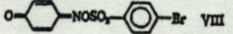
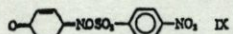
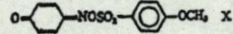
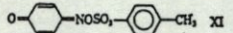
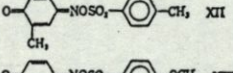
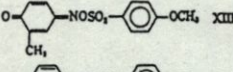
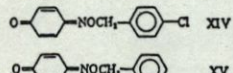
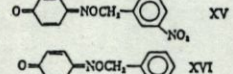
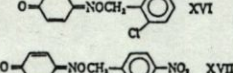
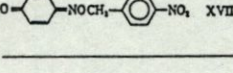
化合物	生成物の特性				検出限界 CN: $\mu\text{g/ml}$
	λ_{ex} $m\mu$	λ_{em} $m\mu$	F_{max}	$\Delta F/\text{min.F.U./min}$	
 I	400-420	480-490	90	88	0.2
 III	410-430	470	40	8.0	0.2
 IV	440	500	75	60	1.0
 V	420	500	10	0.3	2.5
	410-420	480	10	14	1.0
 VI	440	500	60	33.6	1.0
 VIII	430-440	500	50	33.5	1.0
 IX	450	500	30	37.8	1.0
 X	440	500	60	20	1.0
 XI	430-440	500	60	22.2	1.0
 XII	420	490	23	3.0	2.0
 XIII	410-420	490	60	10	1.0
 XIV	440	500	60	0.45	2.0
 XV	440	500	60	0.80	2.0
 XVI	440	500	60	0.51	2.0
 XVII	440	500	60	0.90	2.0

表-5 各種溶媒中の2,3-ジシアノヒドロキノンの
蛍光スペクトル⁴⁶⁾

溶媒	Ex/nm	Em/nm	強度
水	348	460	100
ジメチルスルホキシド(DMSO)	362	407	112
メタノール	382	451	108
りん酸塩緩衝液(pH7.5)	385	457	92

ケーニヒ(König)反応で生成した発色物質が
蛍光を発する現象を利用して低濃度のシアン化物
イオンを定量する。

さらに、鈴木⁴⁹⁾及びToidaら⁵⁰⁾は高速液体クロ
マトグラフィーの検出器として蛍光検出器を用い
てシアン化物イオンを定量している。Chenらは、

ピリオキサール-りん酸塩との反応で生成した蛍
光物質をフローインジェクション(FIA)法で
定量した⁵¹⁾。また、Dayらは、ジシアン(C_2N_2)
の分析法として、ジシアンがヘキサメチレンテ
トラミンと反応して蛍光物質を作り、シアン化物イ
オンの妨害を受けることなく定量できると報告し
ている⁵²⁾。

2.4 原子吸光光度法

原子吸光光度法でシアン化物イオンを定量する
方法として、シアン化物イオン溶液に一定量の銀
イオンを加えてシアン化銀の沈殿物を作り、残存
する銀イオンを原子吸光光度法で分析し、間接的
にシアン化物イオンを定量する方法がある⁵³⁾。ま

た、フローインジェクション分析法でシアン化物イオンを定量する際の検出器として原子吸光光度計を用いる方法がある⁵⁴⁾。これは、シアン化物イオンを硫化銅カラムに注入し、流出したシアン化銅錯体を原子吸光光度計で測定する。松枝⁵⁵⁾も同様に原子吸光光度計でシアン化物イオンを間接定量する方法を報告している。

2.5 電気化学分析法

Stara⁵⁶⁾は電気化学的にシアン化合物を定量する方法を総説している。

ここでは、電気化学的にシアン化物イオンを定量する方法としてイオン電極法、電位差滴定法、電流滴定法、ポーラログラフィー、クーロメトリーに分類する。

① イオン電極法

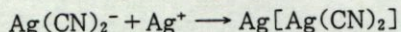
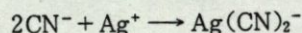
特定のイオンに選択的に感応する電極が1970年代に開発され、シアン化物イオンを測定するためによ化銀及び硫化銀を感応膜とする電極が用いられ、イオン電極でシアン化物イオンを測定した例は多い^{57)~60)}。

イオン選択性電極法は現在米国標準法¹²⁾、JISの工業用水試験方法³⁾及び工場排水試験方法⁴⁾で採用されている。

従来のイオン電極はシアン化物イオンに感応する固体膜であるが、簡便で安価なエアギャップシアンセンサーの開発、さらに銀、硫化銀、よう化銀及び硫化銀とよう化銀の混合物からなる4種類のシアンエアギャップ電極の開発の報告がある⁶¹⁾。気-液分離膜とイオン電極を用いて連続的に排水中のシアン化物イオンを定量する報告もある⁶²⁾。

② 電位差滴定法

硝酸銀溶液を用いた電位差滴定法でシアン化物イオンを定量する報告がある^{63), 64)}。江藤は硝酸銀を用いた電位差滴定法でシアン化物イオンとジシアノ銀酸イオンを定量した⁶⁵⁾。



③ 電流滴定法

硝酸銀を用いた電流滴定法でシアン化物イオンを定量する方法がある^{66), 67)}。また、回転銀陽極と静止白金陰極を用いて微量のシアン化物イオンを定量する報告もある⁶⁸⁾。

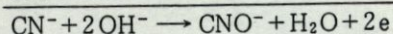
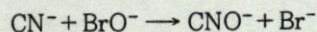
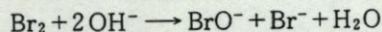
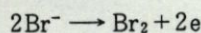
④ ポーラログラフィー

Kolthoff⁶⁹⁾及びJura⁷⁰⁾は滴下水銀電極で

アルカリ性溶液中のシアン化物イオンを定量し、Karchmer⁷¹⁾は硫化物イオンの共存下でシアン化物イオンを定量した。小松⁷²⁾は矩形波ポーラログラフィーで工業用水、排水中のシアン化物イオンを定量し、山崎⁷³⁾はシアン酸イオンを定量した。しかし、ポーラログラフィーでは水銀を使用するためにあまり用いられていない。

⑤ クーロメトリー (電量滴定法)

電氣的に発生させた次亜臭素酸イオン^{74), 75), 76)}あるいはよう素⁷⁷⁾でシアン化合物を定量する方法がある。次式の反応でBr₂の発生に消費した電流量を求め、ファラデーの法則からシアン化物イオン量を算出する。



本法は、排水中のシアン化合物を次亜塩素酸ナトリウム溶液で分解する方法(アルカリ塩素法)と原理的に同じで、不安定な試薬や標準液の調製及び検量線を必要としないなどの特徴がある。

その他、電氣的に水銀を発生させてシアン化物イオンを定量する方法⁷⁸⁾及び銀陽極を用いた電流測定法でシアン化物イオンを定量する方法⁷⁹⁾が報告されている。

2.6 クロマトグラフィー

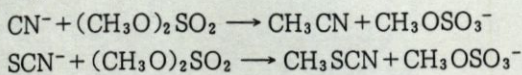
クロマトグラフィーによるシアン化物イオンの定量法としてはガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー及びイオンクロマトグラフィーなどがある。

① ガスクロマトグラフィー (GC法)

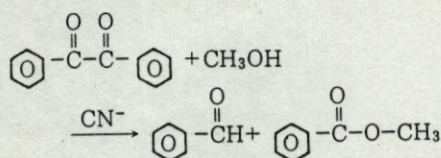
シアン化物イオンは不揮発性のためガスクロマトグラフィー (GC法)では直接測定することができない。そこで、シアン化物イオンをシアン化水素、ハロゲン化シアンあるいはその他の揮発性誘導体に変えて定量する。

Schneider⁸⁰⁾らはドライアイス-アセトン冷却により、シアン化水素を約2,000倍に濃縮し、GC法で定量した。近本⁸¹⁾は水蒸気蒸留でシアン化水素を分離し、FID付きのGC法で直接定量した。Okuno⁸²⁾及びDarr⁸³⁾はヘッドスペース-GC法でシアン化水素として定量した。Nota⁸⁴⁾及びValentour⁸⁵⁾はシアン化物イオンを臭化シアンあるいは塩化シアンに変え、ECD付きのGC法

で定量した。本間ら⁸⁶⁾は微量のシアン化物イオンを臭素と反応させた後、エチルエーテルで抽出し、ECD付きのGC法で測定した。Yoshidaら⁸⁷⁾も同様に、金属含有排水中の全シアンを臭化シアンとし、GC法で定量した。Funazoらは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ベンゾニトリルに誘導体化し⁸⁸⁾、また、硫酸ジメチルでメチル化し⁸⁹⁾、GC法で定量する方法を報告している。



木藤⁹⁰⁾はシアン化物イオンと反応後の金属イオンを揮発性金属キレートに誘導体化し、溶媒抽出後GC法で分析し、間接的にシアン化物イオンを定量した。Ditzlerら⁹¹⁾は、シアン化物イオンの触媒作用を利用しベンジルの反応生成物であるベンズアルデヒドと安息香酸メチルをGC法で分析し、間接的にシアン化物イオンを定量した。



Jacobら⁹²⁾は、チオシアン酸イオンをトリブチルスルホニウム塩として抽出した後、FTD付きのGC法で定量した。この反応は、注入口で熱分解が起こりチオシアン酸ブチルに誘導化されることを利用している。

② 高速液体クロマトグラフィー (HPLC法)
鈴木ら⁴⁹⁾は、シアン化物イオンを

-ベンゾキノ

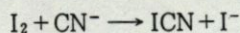
ンと反応させて蛍光性誘導体化し、HPLC法で定量した。Toidaら⁵⁰⁾は、ケーニヒ反応によるピリジン-バルビツル酸が蛍光を発することを利用し、人間の血しょう及び赤血球中のシアン化物イオン及びチオシアン酸イオンを蛍光検出器を持ったHPLC法で分離定量した。

③ イオンクロマトグラフィー (IC法)

シアン化水素は解離定数が小さい ($\text{pK}=9.2$) ためにサプレッサーを用いたIC法では直接電気伝導度検出器で測定することができず、電気化学検出器が用いられることが多い。Girard⁹³⁾は、定電位クーロメトリー検出器を用いてシアン化物イオンとふっ化物イオンを定量した。Bondら⁹⁴⁾及びRocklinら⁹⁵⁾はアンペロメトリック検出器を

用いてシアン化物イオン及び金属シアノ錯イオンを定量した。Rocklin⁹⁵⁾らの方法で各種金属シアノ錯体中の遊離シアンとして定量される割合を表-6に示す。カドミウム、亜鉛などの生成定数の小さい金属シアノ錯体はほぼ完全に遊離シアンとして定量され、比較的安定なニッケル、銅のシアノ錯体中の遊離シアンは38~81%、生成定数が大きく安定な金、鉄、コバルトのシアノ錯体中の遊離シアンは0%であった。Wangら⁹⁶⁾は、イオン電極を用いシアン化物と硫化物イオンを定量した。

電気化学検出器を用いないでシアン化物イオンをIC法で定量する方法も報告されている。Pinschmidt⁹⁷⁾は、シアン化物イオンを含む弱酸イオンの定量法を開発した。これは、除去カラム中でわずかに解離しているシアン化物イオンが溶離液のバックグラウンドよりも抵抗が増加し、負のピークが得られることを利用している。このピークは、シアン化物イオン濃度に比例する。Dolzineら⁹⁸⁾は、大気中のシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液中に吸収させ、110°Cで24時間加熱し、ギ酸ナトリウムに変えて定量する方法を報告した。DuValら⁹⁹⁾は、シアン化物イオンとよう素を反応させ、生成したよう化物イオンを測定することにより間接的にシアン化物イオンを定量した。



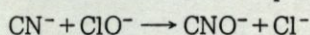
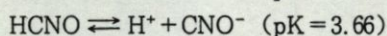
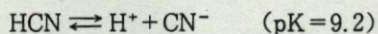
足立ら¹⁰⁰⁾は、シングルカラムとシングルカラム用の溶離液を用い、UV検出器でシアン化物イオンを定量する方法を報告している。佐竹ら¹⁰¹⁾は、シアン化物イオンを多硫化物でチオシアン酸イオンとした後、シングルカラムIC法により電気伝導度及びUV検出器で測定した。Thompsonら¹⁰²⁾は、イオン対カラムを用いて各種のシアノ

表-6 遊離シアンとして定量される金属錯体中の全シアンの百分率⁹⁵⁾

金属錯体	生成定数	%
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	18.8	102
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	16.7	102
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	31.3	81
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	30.3	52
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	28.6	42
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	24.0	38
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	38.3	0
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	42	0
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	64	0

コバルト錯体を分離し、電気伝導度検出器で測定した。Lieら¹⁰³⁾は、水銀ランプ照射でシアン化水素に分離し、IC法で水中の全シアン及び遊離シアンを定量するシステムを開発した。

Nonomura¹⁰⁴⁾は、シアン化物イオンの排水処理の原理を応用し、次亜塩素酸イオンでシアン化物イオン(CN⁻)をシアン酸イオン(CNO⁻)に変え、電気伝導度検出器で測定する方法を開発した。



さらに、分離カラムへの影響を小さくするために、次亜塩素酸ナトリウムの代わりにクロラミンTで酸化する方法を報告¹⁰⁵⁾し、金属シアノ錯体の定量にも適用した(表-7)。また、次亜塩素酸ナトリウムでシアン酸イオンに変え、電気伝導度検出器で測定する方法及びイオン対型のカラムを組み合わせるにより金属シアノ錯体を分析できることを明らかにし、めっき液中のシアン化合物の分析に適用した¹⁰⁶⁾。

2.7 フローインジェクション分析(FIA法)

Lynch¹⁰⁷⁾及びNagashimaら⁶²⁾は、イオン電極を用いたFIA法でシアン化物イオンを定量した。Okumotoら¹⁰⁸⁾は、イオン電極とテフロン膜のガス拡散セルを用いたFIA法でめっき排水中のシアン化物イオンを定量した。Zhuら¹¹⁰⁾は、ガス拡散分離法と吸光光度法によるFIA法で排水中のシアン化物イオンを定量した。Tanakaら¹¹¹⁾は、

PTFE膜でシアン化物イオンとチオシアン酸イオンを分離し、ピリジン-バルビツル酸吸光光度法を用いたFIA法で定量した。Haj-Husseinら⁵⁴⁾は、原子吸光光度計を用いたFIA法でシアン化物イオンを定量した。石井ら¹¹²⁾⁻¹¹⁴⁾及びWuら¹¹⁵⁾は、界面活性剤による増感化学発光を利用するFIA法でシアン化物イオンを定量した。

Utleyは、ガス拡散膜でシアン化水素を分離し、アンペロメトリック検出器を用いたFIA法でシアン化物イオンを定量した¹¹⁶⁾。Rootらは、ポテンショメトリック検出器を用い、FIA法で金属シアノ錯体の生成反応を調べた¹¹⁷⁾。

2.8 その他の方法

野村ら¹¹⁸⁾は銀電極を持った水晶発振子をシアン化物イオンの溶液に浸してシアノ銀錯体を作り、電極の重量を変化に基づく水晶発振子の振動変化を測定して微量のシアン化物イオンを定量した。しかし、この方法は共存イオンの影響が大きいので、さらに銀の代わりに金電極を用いる方法を改良した¹¹⁹⁾。

亜硫酸-ホルムアルデヒド溶液がシアン化物イオンと反応して亜硫酸を遊離する。Al-zamilらは、この亜硫酸を発光分光分析法で測定して間接的に微量のシアン化物イオンを定量した¹²⁰⁾。Hangos-Mahrらは、膜分離による半自動分析装置あるいは等温蒸留法で低濃度のシアン化物イオンを吸光光度法で定量した¹²¹⁾。Marionらは、テフロン膜でシアン化水素として分離し、吸光光度法で連続的にモニタリングする方法を開発した¹²²⁾。

3. 全シアンの定量方法

シアン化物イオンの毒性はもちろんのこと、金属シアノ錯塩にも毒性があること、また金属シアノ錯塩が紫外線で分解してシアン化物イオンを遊離することから全シアンの定量方法が定められている。全シアンの分離条件と定量方法を表-8に示す。

全シアンを分離するための前処理として、Williams¹²³⁾は塩化銅(I)の酸性溶液を添加した後、蒸留する方法を報告している。ISO¹¹⁾では、硫酸銅、塩化スズ(II)及び塩酸を使用している。Serfassら¹²⁴⁾及びElly¹²⁵⁾は塩化マグネシウム、塩化水銀及び硫酸を使った還流法を報告している。米国の公定分析法であるStandard Methods¹²⁾、

表-7 クロラミン-T及び次亜塩素酸ナトリウムによる金属シアノ錯体の酸化¹⁰⁵⁾

金属シアノ錯体	生成定数	クロラミン-T (5%)	NaClO (1%)
Zn(CN) ₄ ²⁻	16.7	88.0 ^a	86.5 ^a
Cd(CN) ₄ ²⁻	18.8	98.0	96.0
Cu(CN) ₄ ³⁻	30.3	91.0	94.0
Ag(CN) ₂ ⁻	21.2	36.0	95.0
Ni(CN) ₄ ²⁻	31.3	106	106
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	35	1.0	13.0
Fe(CN) ₆ ³⁻	42	0.0	0.0
Au(CN) ₂ ⁻	38.3	0.0	0.0
Au(CN) ₄ ⁻	—	21.0	20.0
Co(CN) ₆ ³⁻	64	0.0	0.0

a: 生成したCNO⁻によるイオンクロマトグラムのピーク高さ(mm)

表-8 全シアン分離条件と定量方法

分離方法	添加剤, 条件	酸	測定方法	文献
蒸留	塩化第一銅	塩酸		123
還流蒸留	塩化マグネシウム, 塩化水銀	硫酸	吸光光度法	124
還流蒸留	塩化マグネシウム, 塩化水銀	硫酸	吸光光度法	125
加熱蒸留	EDTA, クエン酸	りん酸	吸光光度法	127, 128
加熱蒸留	酒石酸	りん酸	吸光光度法	129
加熱蒸留	EDTA, 酢酸緩衝液	硫酸	吸光光度法	131
紫外線照射, 蒸留	手動, 連続式	りん酸, 次亜りん酸	吸光光度法	132
紫外線照射, 蒸留	UV: 185nm, 150~160°C	りん酸	吸光光度法	133
蒸留 or 紫外線照射		りん酸	アンペロメトリー	134
紫外線照射, 蒸留		りん酸, 次亜りん酸	吸光光度法	135
紫外線照射, 蒸留	クエン酸, 連続式	塩酸 (pH3.8)	吸光光度法	136
紫外線照射	照射10分		吸光光度法	137

表-9 各種公定法における全シアン分離条件

	JIS	ISO	ANSI	Stand. Methods
試料採取量	50 ml	100 ml	40~1000 ml	500 ml
フラスコの容量	500 ml	500 ml	2000 ml	1000 ml
添加剤	10% EDTA 10 ml	20% CuSO ₄ 10 ml 50% SnCl ₂ 2 ml	(510 g/l) MgCl ₂ 20 ml	(510 g/l) MgCl ₂ 20 ml
酸	H ₃ PO ₄ 10 ml	HCl 10 ml	(1+1)H ₂ SO ₄ 25 ml	(1+1)H ₂ SO ₄ 50 ml
吸収液	2% NaOH 20 ml	1M NaOH 10 ml	1M NaOH 50 ml	1M NaOH 10 ml

ANSI¹⁹⁾, ASTM¹²⁶⁾及びEPA法²⁰⁾では塩化マグネシウムと硫酸を使用している。Kruseら^{127), 128)}

はエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) とクエン酸にりん酸を加えて蒸留する方法を報告している。Ludzackら¹²⁹⁾はEDTAの代わりに酒石酸を用い、酸性溶液中で蒸留する方法を報告した。日本のJIS (工業用水試験方法³⁾, 工場排水試験方法⁴⁾)では、EDTAとりん酸を加えて蒸留する方法が定められている。

各種公定法で全シアンを分離するための条件を表-9に示す¹³⁰⁾。

この他、Csikaiらは、チオシアン酸塩含有排水中の全シアンの定量法を報告した¹³¹⁾。これは、pH4でEDTAを加えて蒸留する方法である。

また、最近では、紫外線照射と蒸留法を組み合わせる全シアンを分離する方法が報告されている¹³²⁾⁻¹³⁷⁾。酸としては、りん酸^{133), 134)}, りん酸と次亜りん酸^{132), 135)}あるいは塩酸 (pH3.8)¹³⁶⁾を使用し、吸光光度法やアンペロメトリーで測定する。

4. おわりに

約140年前にLiebig⁹⁾によって始められたシアン化合物の分析は、その後多くの研究者により各種の分析法が開発されてきた。特に1904年、König¹⁴⁾が開発したシアン化物イオンとピリジン誘導体との発色反応は、1940~1950年代にEpstein¹⁶⁾, Asmus¹⁷⁾らによって改良され、シアン化物イオンの吸光光度法として確立し、公定法としても広く用いられている。さらに最近では、ケニヒ反応で生成した物質が蛍光を発することから吸光光度法よりも微量のシアン化物イオンを定量することができ、生体中のシアン化物イオンの定量に利用されている。このように、Königが開発した反応は、約85年を経た今日でもいささかも色あせず、新たな展開さえもみせている。

シアン化合物に関する文献は、ここで紹介した数の数十~数百倍はあるのではないと思われる。これらの文献すべてを紹介することは難しいが、著者の手持ちの文献だけでも分類して紹介することにより、シアン化物イオンの定量法を研究して

いる方々の参考になるのではないかと考え、本稿をまとめた次第である。少しでもお役に立てれば幸いです。

最後に、シアン化合物の文献収集において、三菱マテリアル㈱中央研究所の横倉清治先生にお世話になりましたことに厚くお礼申し上げます。

文献及び著書

- 1) 岡田富男, 大塚要造: "シアン化合物の化学と工業", p.202 (1976, 幸書房).
- 2) 岡田富男: 化学と工業, 25, 804 (1972).
- 3) JIS K 0101, 工業用水試験方法, p.117 (1986), 日本規格協会
- 4) JIS K 0102, 工場排水試験方法, p.115 (1986), 日本規格協会
- 5) 日本化学会防災委員会: 化学と工業, 12, (12) 1069 (1959).
- 6) L.S.Bark and H.G.Higson: *Analyst*, 88, 751 (1963).
- 7) 石井 猛: 水処理技術, 15, No.8, 731 (1974)., 15, No.9, 835 (1974).
- 8) 山縣 登, 大喜多敏一編: 「環境汚染分析法5」, シアン・水銀 (1973, 大日本図書).
- 9) J.von Liebig: *J. Chem.Soc.* 4, 219 (1852).
- 10) J.A.Ryan and G.W.Culshaw: *Analyst*, 69, 370 (1944).
- 11) International Standard (Water quality-Determination of cyanide) International Standards for Organization, Part 1, ISO 6703/1 (1984).
- 12) APHA: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 16th Ed., American Public Health Association, Washington (1985).
- 13) A.Salka: *Metal Finishing*, 58 (5) 59 (1960).
- 14) W.König: *J. Prakt.Chem.*, 69, 105 (1904)., *Z. Angew. Chem.*, 1905, 115.
- 15) W.N.Aldridge: *Analyst* (London), 69, 262 (1944).
- 16) J.Epstein: *Anal. Chem.*, 19, 272 (1947).
- 17) E.Asmus and H.Garschagen: *Z.Anal. Chem.*, 138, 414 (1953).
- 18) G.V.L.N.Murty, and T.S.Viswanathan: *Anal. Chim. Acta*, 25, 293 (1961).
- 19) American National Standard (PH4.43-1982), (American National Standard Institute).
- 20) Environmental Protection Agency: "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", *Method 355*. 2 (1983).
- 21) 石井恵一郎, 岩本武治, 山西一彦: 分析化学, 22, 448 (1973).
- 22) 渡辺 章, 伊東一洋, 平古場朗: 分析化学, 26, 505 (1977).
- 23) 中村栄子, 三上智子, 並木 博: 工業用水, 238, 44 (1978).
- 24) 奥平忠雄, 林 孝行, 内海 喩: 分析化学, 30, 573 (1981).
- 25) S.Nagashima: *Anal. Chim. Acta*, 91, 303 (1977).
- 26) S.Nagashima: *Anal. Chim. Acta*, 99, 197 (1978).
- 27) L.S.Bark, H.G.Higson: *Talanta*, 11, 471 (1964).
- 28) R.I.Botto, J.H.Karchmer, and M.W.Eastwood: *Anal. Chem.*, 53, 2375 (1981).
- 29) S.Amlathe and V.K.Gupta: *Fresenius J. Anal. Chem.*, 338, 615 (1990).
- 30) A.O.Gettler and L.Goldbaum: *Anal. Chem.*, 19, 270 (1947).
- 31) I.M.Kolthoff: *Z. Anal. Chem.*, 57, 11 (1918).
- 32) 藤沼 弘, 斎加実彦, 平野四蔵: 分析化学, 23, 153 (1974).
- 33) 藤沼 弘, 斎加実彦: 分析化学, 25, 21 (1976).
- 34) 内海 喩, 他: 日化誌, 74, 32 (1953).
- 34a) JIS K 0102, 工場排水試験方法, p.95 (1971), 日本規格協会
- 34b) 岩崎岩次, 小沢竹二郎, 山谷和久, 大森禎子: 工業用水, 96, 40 (1966).
- 35) 田中善正, 山本セツ: 分析化学, 9, 8 (1960).
- 36) 轟目清一郎, 吉田仁志: 分析化学, 10, 832 (1961).
- 37) O.A.Ohlweiler and J.O.meditsch: *Anal. Chem.*, 30, 450 (1958).
- 38) 田中善正: 分析化学, 21, 767 (1972).
- 39) T.Nomura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1619 (1968).
- 40) 屋敷幹雄, 出口正一: 分析化学, 20, 1192(1971).
- 41) A.D.Waller: *J.Amer Chem. Soc.*, 35, 406 (1910).
- 42) F.B.Fisher and J.S.Brown: *Anal. Chem.*, 24, 1440 (1952).
- 43) 康 智三, 笠原葉子, 岡崎 勉, 三浦恭之: 分析化学, 34, 95 (1985).
- 44) 余語隆夫, 中川元吉, 小玉数信: 分析化学, 24, 677(1975).
- 45) G.G.Guilbault and D.N.Kramer: *Anal. Chem.*, 37, 1395 (1965).
- 46) S.Takahashi and Z.Tamura: *Chem. Pharm.*

- Bull.*, 18, 1633 (1970).
- 47) A.Sano and S.Takitani : *Anal. Sci.*, 2, 357 (1986)., 2, 491 (1986).
- 48) K.Gamoh and H.Sawamoto : *Anal. Sci.*, 4, 665 (1988).
- 49) 鈴木義仁, 井上利洋 : 分析化学, 33, 425(1984).
- 50) T.Toida, T.Togawa, S.Tanabe and T. Imanari : *J.Chromatography*, 308, 133 (1984).
- 51) D.Chen, M.D.L.de Castro and M.Valcarcel : *Talanta*, 37, No.11, 1049 (1990).
- 52) R.A.Day and S.J.Mothersole : *Anal. Lett.*, 22 (8) 1981 (1989).
- 53) R.S.Danchik and D.F.Boltz : *Anal. Chim. Acta*, 49, 567 (1970).
- 54) A.T.Haj-Hussein, G.D.Christian and J. Ruzicka : *Anal. Chem.*, 58, 38 (1986).
- 55) 松枝隆彦 : 分析化学, 32, 373 (1983).
- 56) V.Stara : *Chemicke Listy*, 77, 1 (1983).
- 57) H.Clysters, et al. : *Anal. Chim. Acta*, 83, 567 (1970).
- 58) M.Hofton : *Environ. Sci. Technol.*, 10, 277 (1976).
- 59) 輿水敏子ら : 安全工学, 12, p.179, p.187, p.250, p.254 (1973).
- 60) M.S.Frant, J.W.Ross and J.H.Riseman, *Anal. Chem.*, 44, 2227 (1972).
- 61) J.Fligier, P.Czichon and Z.Gregorowicz : *Anal. Chim. Acta*, 118, 145 (1980)., 134, 263 (1982).
- 62) K.Nagashima, H.Horie and S.Suzuki : *Anal. Sci.*, 2, 271 (1986).
- 63) J.F.Conrad : *Talanta*, 18, 952 (1971).
- 64) F.Opekar : *Anal. Chim. Acta*, 183, 293 (1986).
- 65) 江藤元則 : 分析化学, 34, T140 (1985).
- 66) H.A.Laitinen, et al. : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 574 (1946).
- 67) F.Shinozuka and J.T.Stock : *Anal. Chem.*, 34, 926 (1962).
- 68) McCloskey : *Anal. Chem.*, 33, 1842 (1961).
- 69) I.M.Kolthoff and C.S.Miller : *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1405 (1941).
- 70) W.H.Jura : *Anal. Chem.*, 26, 1121 (1954).
- 71) J.H.Karchmer and M.T.Walker : *Anal. Chem.*, 27, 37 (1955).
- 72) 小松将博, 恒山仁夫 : 分析化学, 21, 315(1972).
- 73) 山崎澄男, 他 : 分析化学, 23, 1489 (1974).
- 74) J.Mocak, D.I.Bustin and M.Ziakova : *Chem. Zvesti.*, 26, 126 (1972).
- 75) R.A.Gibbs and R.J.Palma Sr. : *Anal. Lett.*, 7 (3) 167 (1974).
- 76) 野々村 誠 : 工業用水, 315, 37 (1984).
- 77) T.J.Rohm and R.Davidson : *Anal. Lett.*, A11, (12) 1023 (1978).
- 78) E.P.Przybyloicz and L.B.Rogers : *Anal. Chem.*, 30, 65 (1958).
- 79) E.B.Baker and J.D.Morrison : *Anal. Chem.*, 27, 1306 (1955).
- 80) C.R.Schneider and H.Freund : *Anal. Chem.*, 34, 69 (1962).
- 81) 近本武次, 米谷武士 : 分析化学, 33, 325(1984).
- 82) I.Okuno, J.A.Whitehead, W.H.Higgins and P.J.Savarie : *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 22, 386 (1979).
- 83) R.W.Darr, T.L.Capsons and F.D. Hileman : *Anal. Chem.*, 52, 1379 (1980).
- 84) G.Nota, R.Palombari and C.Improta : *J. Chromatogr.*, 123, 411 (1976).
- 85) J.C.Valentour, V.Aggarwal and I.Sunshine : *Anal. Chem.*, 46, 924 (1974).
- 86) 本間春雄, 鈴木啓子, 吉田睦子, 築島久子 : 分析化学, 28, T56 (1979).
- 87) T.Yoshida, Y.Tamura and T.Katsura : *Environ. Sci. Technol.*, 17, 439 (1983).
- 88) K.Funazo, K.Kusano, M.Tanaka and T. Shono : *Anal. Lett.*, 13, 751 (1980).
- 89) K.Funazo, M.Tanaka and T.Shono : *Anal. Chem.*, 53, 1377 (1981).
- 90) 木藤 晃, 小松宏二 : 分析化学, 32, 201(1983).
- 91) M.D.Ditzler, F.L.Keohan and W.F.Gutknecht : *Anal. Chim. Acta*, 135, 69 (1982).
- 92) P.Jacob III et al. : *Anal. Chem.*, 56, 1692 (1984).
- 93) J.E.Girard : *Anal. Chem.*, 51, 836 (1979).
- 94) A.M.Bond, I.D.Heritage, G.G.Wallace and M.J.McCormick : *Anal. Chem.*, 54, 582 (1982).
- 95) R.D.Rocklin and E.L.Johnson : *Anal. Chem.*, 55, 4 (1983).
- 96) W.Wang-nang, C.Yeong-iji and W.Mou-tai : *Analyst* (London), 109, 281 (1984).
- 97) R.K.Pinschmidt : "Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants", E.Sawicki, J.D.Mulik and E.Witzenstein Eds., *Ann Arbor Science* Vol.2, p.41 (1978).
- 98) T.W.Dolzine, G.G.Esposito and D.S. Reinhart : *Anal. Chem.*, 54, 470 (1982).
- 99) D.L.DuVal, J.S.Fritz and D.T.Gjerde : *Anal. Chem.*, 54, 830 (1982).
- 100) 足立昌子, 小林 正 : 「環境汚染物質とそのトキ

- シコロジ-シンポジウムJ, p.65 (1988) (日本薬学会).
- 101) 佐竹 弘, 背川浩明, 池田早苗: 日化誌, 1988, No.9, 1587.
- 102) J.C.Thompson and A.B.Carel: *Analyst*, **114**, 1197 (1989).
- 103) Y.Liu, R.D.Rocklin, R.J.Joyce and M.J.Doyle: *Anal. Chem.*, **62**, 766 (1990).
- 104) M.Nonomura: *Anal. Chem.*, **59** (17), 2073 (1987).
- 105) M.Nonomura, T.Hobo: *J. Chromatogr.*, **465**, 395 (1989).
- 106) M.Nonomura: *Metal Fin.*, **85** (12) 15 (1987).
- 107) T.P.Lynch: *Analyst* (London), **109**, 421 (1984).
- 108) C.Okumoto, M.Nagashima, S.Mizoiri, M.Kazama and K.Akiyama: 衛生化学, **30**, 7 (1984).
- 109) O.Elsholz, W.Frenzel, Cheng-Yu Liu and J.Moller: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **338**, 159 (1990).
- 110) Z.Zhu and Z.Fang: *Anal. Chim. Acta*, **198**, 25 (1987).
- 111) A.Tanaka, K.Mashiba and T.Deguchi: *Anal. Chim. Acta*, **214**, 259 (1988).
- 112) 石井幹太, 山田正昭, 鈴木繁喬: 分析化学, **35**, 542 (1986).
- 113) 石井幹太, 山田正昭, 鈴木繁喬: 分析化学, **35**, 956 (1986).
- 114) 石井幹太, 山田正昭, 鈴木繁喬: 分析化学, **36**, 316 (1987).
- 115) X-Z Wu, M.Yamada, T.Hobo and S.Suzuki: *Anal. Chem.*, **61**, 1505 (1989).
- 116) D.Utley: *Analyst*, **115**, 1239 (1990).
- 117) D.Root, D.Wijesuriya and P.Alexander: *Anal. Chim. Acta*, **225**, 105 (1989).
- 118) T.Nomura and O.Hattori: *Anal. Chim. Acta*, **115**, 323 (1980).
- 119) 野村俊明, 服部 治: 分析化学, **30**, 179(1981).
- 120) Z.A.Al-Zamil, Y.A.Hassan and S.M.Saltan: *Anal. Chim. Acta*, **233**, 307 (1990).
- 121) M.Hangos-Mahr and E.Pungor: *Anal. Chim. Acta*, **178**, 289 (1985).
- 122) P.Marion, M.C.Rouillier, V.Blet and M.N.Pons: *Anal. Chim. Acta*, **238**, 117 (1990).
- 123) H.E.Williams: *Soc. Chem. Ind. Jour.*, **31**, 468 (1912); L.S.Bark and H.G.Higson, *Analyst*, **88**, 751 (1963).
- 124) E.J.Serfass, R.B.Freeman, B.F.Dodge and W.Zabban: *Plating*, **39**, 267 (1952).
- 125) C.T.Elly: *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, **40**, 848 (1968).
- 126) Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.02 Water (2) p.118 (1986). American Society for Testing and Materials.
- 127) J.M.Kruse and M.G.Mellon: *sewage and Ind. Waste*, **23**, 1402 (1951).
- 128) J.M.Kruse and M.G.Mellon: *Anal. Chem.*, **25**, 446 (1953).
- 129) F.J.Ludzack, W.A.Moore and C.C.Ruchhoft: *Anal. Chem.*, **26**, 1784 (1954).
- 130) 野々村 誠: 工業用水, **349**, 41 (1987).
- 131) N.J.Csikai and A.J.Barnard, Jr.: *Anal. Chem.*, **55**, 1677 (1983).
- 132) P.D.Goulden, B.K.Afghan and P.Brooks-bank: *Anal. Chem.*, **44**, 1845 (1972).
- 133) A.Conetta, J.Jansen and J.Salpeter: *Pollut. Engineer.*, 1975 (Jan) 36.
- 134) B.Pihlar and L.Kosta: *Anal. Chim. Acta*, **114**, 275 (1980).
- 135) R.B.Roy: *Intern. Lab.*, 1988, (Sep/Oct) 47.
- 136) J.C.L.Meeussen, E.J.M.Temminghoff, M.G.Keizer and I.Novozamsky: *Analyst*, **114**, 959 (1989).
- 137) T.Ohno: *Analyst*, **114**, 857 (1989).