

環境中のシアン化合物の分析方法



野々村 誠

1 はじめに

シアン化合物（以下シアンという）は、古くから知られている毒物であり、我が国では、毒物・劇物取締法、水質汚濁防止法、水道法、食品衛生法など各種の法律で規制され、その試験方法も規定されている。これらの法律の整備と担当者の努力により、最近ではシアンによる事故や環境汚染の事例は減少しているが、時々シアンの流出によって魚がへい死したり、シアンが検出されたために浄水場で取水を停止するなどの事故が発生し、社会的な不安や混乱を招いている場合もある。そのため、シアンの分析法の開発は古くから行われ、吸光光度法をはじめ各種の方法が検討されており、その進歩も著しい。又、最近ではシアンを使用していない工場や事業所の排水や廃棄物からシアンが検出される事例も多数報告されている。

本進歩総説では、1988年から1994年前半までに報告されたシアンに関する文献を中心に紹介するが、必要に応じて1988年以前のものも一部記載した。

2 公定分析法及び総説など

我が国における水中のシアン化合物の公定分析法は、その用途に応じて上水試験方法、衛生試験法、工業用水試験方法、工場排水試験方法、下水試験方法等がある。このうち、衛生試験法¹⁾は1990年、工業用水試験方法²⁾は1991年、工場排水試験方法³⁾及び上水試験方法⁴⁾は1993年に改正され、シアンの試験方法も一部改められた。国際的には、ISO (International Organization for Standard), SM (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater), ANSI (American National

Standard Institute), EPA (Environmental Protection Agency)などでシアンの試験方法が定められている。

Anal. Chem. 誌⁵⁾に隔年ごとに編集されている *Fundamental Review* には“Water Analysis”があり、その中の“Nitrogen Anions”でシアンの分析法がまとめられている。本誌の最近の進歩総説では、イオンクロマトグラフィーによるシアンの分析方法が述べられている⁶⁾。シアンの分析方法に関する最近の総説及び解説としては、野々村^{7)~9)}及び小倉¹⁰⁾のものがある。

3 シアンの分析方法

シアンの分析手法と特徴を表1に示す。

3.1 吸光光度法

吸光光度法は、低濃度（1 mg/l 以下）のシアン化合物イオンを定量する場合に最適で、高感度な分析方法として一般的に用いられており、上記の公定分析法でも採用されている。この原理は、シアン化物イオンとピリジン誘導体との発色（König：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、その他などがある⁸⁾。

オートアナライザーを用いた水中シアンの自動分析法が報告されている¹¹⁾。検水に硫酸を加えてシアン化水素（HCN）を発生させた後、ガス分離管でHCNを分離し、ピリジン-ピラゾロン法で定量する。一般に浄水処理過程で塩素消毒を行うため、水道源水中にシアンが存在していても塩化シアンとなり、全シアンを分離するための蒸留操作を行うと塩化シアンは分解し、検出されない。そこで水道水については蒸留しないで直接ピリジン-ピラゾロン法でシアンと塩化シアンを定量している¹²⁾。排水やスラッジ中の分解性シアン、全シアン及びチオシアンを蒸留し、紫外線照射法でシアンを分離し、ピリジン-バルビツール酸法で自動測定する方法が報告されて

Analytical Methods of Cyanide Compound in Environment.
Makoto NONOMURA 東京都立工業技術センター無機化学部

表1 シアン化合物の分析手法と特徴

試料	シアンの形態	反応又は試薬, 特徴	測定法, 波長, 指示薬	定量範囲 (定量下限)	文献
吸光光度法 (ABS)					
水, 水道水	CN ⁻	(König 反応) ビリジンをピラゾロン, 膜分離, 自動	$\lambda = 620 \text{ nm}$	0.002~0.1 mg/l	11
水道水	CN ⁻ , CNCl	ビリジンをピラゾロン	$\lambda = 620 \text{ nm}$		12
廃水, スラッジ	T-CN, SCN ⁻	ビリジン-バルビツール酸, UV 照射, 蒸留	$\lambda = 578 \text{ nm}$		13
廃水	CN ⁻	陽イオン性ポルフィリン/Ag ⁺ (3種)	$\lambda = 423\sim 431 \text{ nm}$	0.126~0.234 ng/ml	14
飲料水, 河川	CN ⁻	3-OHBAA/K ₂ S ₂ O ₈ /Cu ²⁺	$\lambda = 465 \text{ nm}$	150~600 ng/ml	15
シアンヒドリン	CN ⁻	4-ビリジンカルボン酸-ピラゾロン	$\lambda = 638 \text{ nm}$		16
廃水	T-CN, CN ⁻	ビリジン-バルビツール酸, 妨害物質	$\lambda = 578 \text{ nm}$		17
蛍光光度法 (FL)					
河川水	CN ⁻	NDA, グリシン	$\lambda = 420, 490$	0.2~20 ppb	18
河川水	CN ⁻	OPA, NDA, アミノ酸	OPA: $\lambda = 330, 400$ NDA: $\lambda = 420, 490$	0.5~2000 ppb	19
河川水	CN ⁻	OPA, グリシン		<10 ppb	20
—	C ₂ N ₂	ヘキサメチレンテトラミン	$\lambda = 365, 450$	—	21
原子吸光法 (AAS)					
水	T-CN, CN ⁻	Ag/CN ⁻ , 光解離	Ag(CN) ₂ ⁻ 測定	数 ppb	22
工場排水	CN ⁻	銅/BPTC 添加	Cu(BPTC)CN	(4.8 ng/ml)	23
生体液	SCN ⁻	銅/BPTC 添加	Cu(BPTC)SCN	(4 ng/ml)	24
電気化学分析法					
廃水	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	シアンイオン電極(グラッシーカーボン/AgI)	POT		25
水	CN ⁻	シアンエアギャップ電極	AMP	数 $\mu\text{g/l}$	26
	HCN	ポリアニリン/Hg/リン酸塩	POT	0.13~20 ppm	27
	SCN ⁻	Al/Al ₂ O ₃ /Au センサー	350 cm ⁻¹	10 ⁻⁷ ~10 ⁻² M	28
ガスクロマトグラフ法 (GC)					
飲料水	CNCl, CNBr	ヘッドスペース分離	ECD*	(CNCl: 0.04 $\mu\text{g/l}$) (CNBr: 0.2 $\mu\text{g/l}$)	29
飲料水	CNBr	液-液抽出	ECD*	(CNBr: 0.5 $\mu\text{g/l}$)	30
高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)					
環境水	CN ⁻	ポストカラム LC, OPA, アンモニウム塩	FL	0.0025~1.00 ppm	31
金鉱山排水	CN ⁻	逆相 HPLC, 誘導体化	UV: $\lambda = 225$	(数 ng)	32
イオンクロマトグラフ法 (IC)					
飲料水	CN ⁻ , CNCl	イオン排除, ポストカラム IC	ABS: $\lambda = 638$	(CN ⁻ : 2.5×10 ⁻⁴ mg/l) (CNCl: 2.9×10 ⁻⁴ mg/l)	33
飲料水	CN ⁻ , CNCl	イオン排除, ポストカラム IC	ABS: $\lambda = 620$	(CN ⁻ : 2.5×10 ⁻⁴ mg/l) (CNCl: 2.9×10 ⁻⁴ mg/l)	34
めっき排水	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	次亜塩素酸で CN ⁻ →CNO ⁻	CD	CN ⁻ : 0.05~1.0 mg/l	35
飲料水, 河川水	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	クロラミン T で CN ⁻ →CNO ⁻	CD	CN ⁻ : 0.05~1.0 mg/l	36
	CN ⁻	多硫化物添加(シングルカラム)	CD, UV	CD: 0.25~2.5 ppm UV: 0.05~2.5 ppm	37
湖沼水	SCN ⁻	イオン対 IC, TBAOH	AMP	0~60 $\mu\text{g/ml}$	38
温泉水	SCN ⁻	サブレッサー IC, フタル酸塩 (pH 5.7)	CD		39
温泉水	SCN ⁻	サブレッサー IC, 炭酸塩 (含 BTC)	CD		40
金めっき液	Au(CN) ₂ ⁻	陰イオン分離カラム, HPIC-AS 5	UV: $\lambda = 215$	(5 $\mu\text{g/ml}$)	41
金鉱山浸出液	M(CN) _x ⁿ⁻				42
	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	ポストカラム IC	UV: $\lambda = 215$ ABS: $\lambda = 500$		
水	Co(CN) _x ⁿ⁻	イオン対カラム	CD	—	43
水, 工場排水	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻	光解離, ガス拡散	ECD, AMP	—	44
フローインジェクション法 (FIA)					
廃水	CN ⁻	膜分離, イソニコチン酸-ピラゾロン	ABS: $\lambda = 544$	CN ⁻ : 数 100 $\mu\text{g/l}$	45
硫化水素	HCN	膜分離, イソニコチン酸-ピラゾロン	ABS: $\lambda = 544$	(HCN: 35 ppbv)	46
環境水, 廃水	CN ⁻	ビリジン-バルビツール酸	ABS: $\lambda = 494$	CN ⁻ : 0~4 $\mu\text{g/l}$	47
水	CN ⁻ , SCN ⁻	膜分離, ビリジン-バルビツール酸	ABS: $\lambda = 580$	(CN ⁻ : 0.3 μM)	48

水	CN ⁻ , SCN ⁻	イソニコチン酸-バルビツール酸	FL: λ=605, 620	(SCN ⁻ : 0.2 μM) CN ⁻ : 0~50 μM	49
めっき排水	CN ⁻	p-ニトロベンズアルデヒド, o-ジニトロベンゼン	ABS: λ=555	(CN ⁻ : 数 ppb)	50
廃水	CN ⁻	Cu(II)/CN ⁻ /ウラニン	CL	(5 pg)	51
水	CN ⁻	ガス拡散膜, 銀電極	AMP	10 ng/ml~100 μg/ml	52
鋼の熱処理水	CN ⁻	銀電極	AMP	(0.1 μmol/l)	53
	CN ⁻	直接測定, イオン電極	POT	10 ⁻⁶ ~10 ⁻³ M	54
	M(CN) _x ⁿ⁻	銀電極	POT	0.01~10 mM	55
その他					
水	CN ⁻ , M(CN) _x ⁿ⁻		赤外分光法	10~100 mg/l	56
			滴定法		
水	CN ⁻	亜ヒ酸ナトリウム	でんぶん指示薬	0.01 μg/l	57
めっき液	M(CN) _x ⁿ⁻	微量拡散法, スクリーニング	ISE, VIS		61
めっき廃水	M(CN) _x ⁿ⁻	微量拡散法, スクリーニング	ISE, VIS		62

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, ABS: 吸光度法, UV: 紫外線吸収検出器, FL: 蛍光検出器, ECD*: 電子捕獲検出器, ECD: 電気化学検出器, CD: 電気伝導度検出器, POT: 電位差検出器, AMP: 電流検出器, CL: 化学発光検出器, ISE: イオン電極, NDA: ナフタレンジカルボアルデヒド, OPA: o-フタルアルデヒド

いる¹³⁾。ポルフィリンと銀の錯体の吸光度はシアン濃度に比例して減少することを利用し、廃水中のシアンを間接的に定量している¹⁴⁾。Cd, Cu, Hg, Zn, ヨウ素, 硫化物はシアンの定量を妨害する。ペルオキシ二硫酸カリウム, 3-ヒドロキシベンズアルデヒドアジン (3-OHBAA) と銅(II)の触媒酸化でシアンをシアン酸に酸化したときの3-OHBAAの酸化生成物の吸光度を測定して、飲料水や河川水中の ng/ml のシアンを定量している¹⁵⁾。

試料中にホルムアルデヒドが共存するとシアンはホルムアルデヒドと反応してシアンヒドリンとなり、全シアンの蒸留時に分解し測定を妨害する。試料をアルカリ性でテトラヒドロホウ酸ナトリウムを添加し、ホルムアルデヒドを還元してから蒸留するとシアンは完全に留出し、4-ピリジンカルボン酸-ピラズロン法で定量できる¹⁶⁾。又、廃水中のシアンをピリジン-バルビツール酸法あるいはシアンイオン電極法で測定する場合、ニトリル及びイソニトリルの妨害についての報告がある¹⁷⁾。

3.2 蛍光光度法

シアンが各種のキノン化合物, o-フタルアルデヒド (OPA) とケーニヒ反応で蛍光物質を作ることを利用してシアンの微量分析が行われている⁸⁾。

シアンはナフタレンジカルボアルデヒド (NDA) とグリシンの存在下で1-シアノ-2-カルボキシメチルインドールの蛍光物質を作り、10 ppb 以下のシアンを定量できる¹⁸⁾。更に、HPLC と併用し、0.2 ppb のシアンを定量している。又、OPA, NDA とシアンの反応を利用し、HPLC の蛍光検出器を用いて河川水や環境水中の微量のシアンを定量している¹⁹⁾。同様に、OPA とグリシンの反応で生じた蛍光物質を測定し、河川水中のシ

アンを定量している²⁰⁾。ジシアン (C₂N₂) は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が、遷移金属及び重金属は妨害する²¹⁾。

3.3 原子吸光法

シアンは銀フィルターを通してシアン化銀 (Ag(CN)₂⁻) とし、原子吸光法 (AAS) で測定する²²⁾。全シアンは、紫外線照射でシアンを解離させ、銀フィルターを通した後、AAS で測定する²²⁾。2-ベンゾイルピリジンチオセミカルバゾン (BPTC) の銅錯体 (Cu(BPTC)⁺) がチオシアン及びシアンと錯体を作る反応を利用し、これを酢酸イソアミルで抽出し、工場排水中のシアン²³⁾ 及び生体液中のチオシアン²⁴⁾ を AAS で測定している。

3.4 電気化学分析法

電気化学的にシアンを定量する方法としては、イオン電極法、電位差滴定法、電流滴定法、ポーラログラフ法、クーロメトリーなどがあるが⁸⁾、イオン電極や化学センサー以外の報告は減少している。

ガラス状炭素にヨウ化銀を溶融コーティングして作製したシアンイオン電極で、排水中のシアンと金属シアノ錯体を測定している²⁵⁾。試料に酒石酸を加えてシアン化水素を遊離させ、簡便なエアギャップセルで CN⁻ を定量²⁶⁾、ポリアニリン、水銀、リン酸塩からなる薄膜センサーでガス状シアン化水素を定量している²⁷⁾。チオシアン化カリウム (KSCN) をドーピングした Al/Al₂O₃/Au の固体化学センサーは、SCN⁻ に対して非弾性電子トンネルスペクトルが観察され、SCN⁻ を測定できる²⁸⁾。

3.5 クロマトグラフ法

クロマトグラフ法によるシアンの定量法としては、ガスクロマトグラフ法 (GC), 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC), イオンクロマトグラフ法 (IC) などがあり, 検出器としては, 電子捕獲検出器 (ECD*), 電気化学検出器 (ECD), 紫外可視吸光検出器 (UV/VIS), 蛍光検出器 (FL), 電気伝導度検出器 (CD), 電流検出器 (AMP) などが用いられている。

(1) GC

飲料水の消毒副生物である CNCl, CNBr をヘッドスペース法で GC へ導入し, ECD* で定量している²⁹⁾。同様に, CNBr をイソブチルメチルエーテルで抽出して濃縮し, ECD* で高感度に定量している³⁰⁾。

(2) HPLC

シアンはアミノ酸の存在下で 2,3-NDA あるいは OPA と反応して強い蛍光物質を生成する。この反応を利用し, 蛍光検出器で ppb レベルのシアンを定量している¹⁸⁾¹⁹⁾。アミンの代わりにアンモニウム塩を用いてポストカラム LC でシアンと OPA を反応させ, 生成した蛍光物質を FL 検出器で測定している³¹⁾。アミンの代わりにアンモニウム塩を用いることにより, 反応試薬送液系が 2 試薬系から 1 試薬系になり, ノイズレベルが減少し, 感度が向上する。逆相 LC で分離したシアンはキノリン, 塩化ベンゾイルと反応させ, その生成物を UV 検出器で測定している³²⁾。

(3) IC

飲料水中の CN^- と CNCl をイオン排除クロマトグラフ法で分離し, クロラミン T 溶液を加えた後, 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン法³³⁾ 又はピリジン-ピラゾロン法³⁴⁾ で定量している。1993 年に改正された上水試験方法では蒸留を行う全シアン試験方法を廃止し, この方法が新たに採用された⁴⁾。 CN^- ($\text{p}K_{\text{a}}=9.2$) は IC で分離した際に HCN となり, CD 検出器では測定できないが, 次亜塩素酸ナトリウム溶液³⁵⁾ あるいはクロラミン T 溶液³⁶⁾ で CN^- をシアン酸イオン (CNO^- : $\text{p}K_{\text{a}}=3.66$) に酸化することにより, CN^- 及び比較的生成定数の小さい亜鉛, カドミウム, 銅, ニッケルなどの金属シアノ錯体を CD 検出器で測定できる。多硫化物でシアンをチオシアンとし, シングルカラム IC により CD 及び UV 検出器で測定している³⁷⁾。又, イオン対型 IC でシアン化カリウム, テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAOH) の混合溶液を用いて湖沼水中のチオシアンを AMP 検出器で測定している³⁸⁾。フタル酸塩 ($\text{pH} 5.7$)³⁹⁾ 又は 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸塩 (BTC) を含んだ炭酸塩溶離液⁴⁰⁾ で温泉水中のチオシア

ンを分離し, CD 検出器で定量している。金及び他の金属シアノ錯体を陰イオン分離カラム (HPIC-AS5) を用い, 50 mM 過塩素酸ナトリウム, 15 mM シアン化ナトリウム, 20 mM 水酸化ナトリウムの混合溶液で分離し, UV 検出器で測定している⁴¹⁾。金鉱山浸出液中の遊離シアン及び金属シアノ錯体を IC で分離し, UV 検出器及びイソニコチン酸-バルビツール酸によるポストカラム反応後, VIS 検出器で測定している⁴²⁾。イオン対型 IC で各種コバルト錯体を分離し, CD 検出器で測定している⁴³⁾。

水中の遊離シアンと金属シアノ錯体を IC で自動測定するシステムが開発されている。金属シアノ錯体は水銀ランプを照射して HCN を遊離させ, 多孔性膜で分離した後, IC の AMP 検出器で定量している⁴⁴⁾。

3.6 フローインジェクション法

流れ分析系の中で試料中のシアンと各種発色剤を反応させて発色させ, 吸光度法, 蛍光光度法, 化学発光法あるいはイオン電極法で測定するフローインジェクション法 (FIA) が多数報告されている。試料中のシアンを膜分離した後, イソニコチン酸-ピラゾロン試薬で発色した中間生成物の吸光度を測定し, 廃水⁴⁵⁾ 及び硫化水素⁴⁶⁾ 中のシアンを定量している。同様に CN^- とピリジン-バルビツール酸試薬の反応で生じた中間生成物の吸光度を測定し, 環境水及び廃水中のシアンを定量している⁴⁷⁾。管状の多孔性 PTFE 膜を用いて水中の CN^- と SCN^- を分離し, ピリジン-バルビツール酸試薬を用いた吸光度法⁴⁸⁾ 及びイソニコチン酸-バルビツール酸試薬を用いた蛍光光度法⁴⁹⁾ で CN^- と SCN^- を定量している。*p*-ニトロベンズアルデヒドと *o*-ジニトロベンゼンの酸化還元反応をシアン化物イオンが触媒として作用することを利用し, 排水中の CN^- を微量拡散分離法で分離した後, 吸光度法で定量した⁵⁰⁾。シアン, 銅, ウラニンによる増感化学発光を利用してシアンを定量している⁵¹⁾。試料中の CN^- を拡散膜で分離した後, AMP 検出器で測定したり⁵²⁾、試料中の CN^- を改良銀電極⁵³⁾ やイオン電極⁵⁴⁾ を用いて測定している。金属銀電極による電位差検出器 (POT) で金属シアノ錯体の生成反応を報告している⁵⁵⁾。

3.7 その他の方法

赤外分光法で $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ を定量している⁵⁶⁾。定量範囲は, 10~100 mg/l で, 低濃度の金属シアノ錯体へは適用できないが, 化学種の同定には使用できる。

水中のシアニ化物イオンにテトラチオン酸とヨウ素溶液を加えてチオシアンとチオ硫酸イオンに変え、でんぷんを指示薬として未反応のヨウ素を亜硝酸ナトリウム溶液で逆滴定し、 CN^- を定量している⁵⁷⁾。シアンの定性分析や滴定分析の報告は最近では少ないが、輸入ブドウに混入されたシアンの迅速な検査法として、5種類の定性試験法の比較を行っている⁵⁸⁾。又、ブドウ中の天然シアンの含量をECD付きICで定量し、更にブドウに添加したシアンの減衰量を調べている⁵⁹⁾。

毒物及び劇物取締法により行われているめっき廃水中のシアン測定の現状を述べ、検知管法、イオン電極法及び公定法によるめっき廃水中のシアンの分析方法を比較している⁶⁰⁾。更に、微量拡散-ピリジン-ピラゾロン法と微量拡散-イオン電極法でめっき液⁶¹⁾及びめっき廃水⁶²⁾中のシアンの定量を行っている。

廃水中の低濃度のシアンを定量するためのAAS、FIA、ポーラログラフィー、ポテンシオメトリー、吸光度法について比較検討を行っている⁶³⁾。

4 全シアンの試験方法

シアニ化物イオン(CN^-)は生物に対する毒性が強いが、金属シアン錯体も毒性があること、これが環境中で紫外線によって分解すると CN^- を遊離することから、工場排水のシアンは全シアンで規制されている。

4.1 全シアンの前処理方法

全シアンを分離するための前処理方法は古くから行われている。Williams⁶⁴⁾は、塩化銅(I)と酸を添加して蒸留する方法を提案し、ISOではこの方法に準拠し、硫酸銅、塩化スズ(II)及び塩酸を添加して蒸留する。Serfass⁶⁵⁾は、塩化マグネシウム、塩化水銀(II)及び硫酸を使った還流法を報告し、SMなどの米国の公定分析法では、塩化マグネシウムと硫酸を添加して蒸留する。Kruse⁶⁶⁾は、EDTAとクエン酸にリン酸を加えて蒸留する方法を報告し、我が国のJISではこの方法に準拠してEDTAとリン酸を加えて蒸留する方法が採用されている。これらの公定分析法での全シアンの分離方法は、試料中の金属シアン錯体からシアン化水素を分離させるために、それぞれの公定分析法で定められた添加剤と酸を加えて蒸留する。

JIS、ISO、SMなどで定められた全シアンを分離するための蒸留操作を行った際に、試料中に含まれる各種有機化合物と窒素化合物の反応あるいは含窒素有機化合物の酸化・分解によってシアンが生成する場合がある⁹⁾¹⁰⁾。そのため、1993年に改正されたJISの工場排水試験方法

では、亜硝酸イオンが含まれる試料はあらかじめアミド硫酸アンモニウムで分解してからリン酸とEDTAを加えて全シアンの蒸留操作を行うが、特殊な試料では、亜硝酸イオン以外にもEDTAと反応してシアンを生成し、あらかじめアミド硫酸アンモニウムを添加してもシアンの生成を防げない場合のあることが明記された⁹⁾。こうした現象を明らかにするために、全シアンを分離するために用いる蒸留試薬の検討⁶⁷⁾⁶⁸⁾、及びJIS法での添加剤であるEDTAの添加効果についての報告がある⁶⁹⁾。

4.2 新しい全シアンの分離・定量方法

最近の全シアンの分離方法としては、紫外線照射法(UV)、UVと蒸留法、UVと膜分離法を組み合わせた方式が報告されている。Ohnoは、フェロシアン化ナトリウムのUV照射法を検討し、水中の全シアンをピリジン-バルビツール酸法で定量している⁷⁰⁾。UVとクエン酸を添加した蒸留法を組み合わせた連続流れ系で全シアン、遊離シアン及びチオシアンを吸光度法で定量している⁷¹⁾。又、銅(II)を含んだクエン酸緩衝液(pH4)、あるいは可視光照射で全シアンを分離し、吸光度法で定量している⁷²⁾。土壌液中の鉄シアン錯体の化学的安定性と分解速度についての報告がある⁷³⁾。同様に、UVと蒸留法を組み合わせたテクニコンの連続モニター装置で工場排水中の全シアンを測定している⁷⁴⁾。

5 シアンの生成事例

シアンの分析は、飲料水、環境水、工場排水、鉱山排水、大気、煙道排ガス、生体、食物などいろいろな試料に対して行われているが、これらの試料中のシアンを定量する際に十分に注意しておかなければならないことがある。それは、シアンを使用していないことが明らかな工場や事業所の排水や廃棄物からシアンが生成・検出される事例があることである。すなわち、シアン(CN)は炭素と窒素からなる化合物であり、有機化合物と亜硝酸塩、ヒドロキシルアンモニウムなどの窒素化合物との反応、あるいは含窒素有機化合物の酸化分解によって容易にシアンを生成することがある。これらの事例は、次のように分類することができる。

① 事業所の製造工程、あるいは排水や廃棄物の処理工程でシアンを生成する。② 排水中に含まれる各種化学混合薬剤が全シアンを分離するための蒸留中に反応あるいは熱分解してシアンを生成する。③ 排水中に含まれる薬剤と全シアンの分離のために添加するEDTAが蒸留中に反応してシアンを生成する。

このようなシアンの生成事例については多くの報告が

あるが⁸⁹⁾¹⁰⁾、ここでは、1988年以降に報告された事例について紹介する。

シアン化合物を使用していないプリント基板めっき工場⁷⁵⁾、写真処理廃液⁷⁶⁾⁷⁷⁾、映画用フィルム現像所排水⁷⁸⁾、電着塗装排水⁷⁹⁾などからシアンが検出されている。この原因は、ペルオキシ二硫酸塩、塩化ヒドロキシルアンモニウムとEDTAとの反応、パラフェニレンジアミン系発色現像主薬の酸化分解、オキシム系ブロックイソシアネートの分解、ヒドロキシルアンモニウムの酸化生成物である窒素酸化物と有機化合物との反応などが考えられている。ペルオキシ二硫酸塩、塩化ヒドロキシルアンモニウムとEDTAからのシアンの異常生成と各種窒素酸化物の影響についての報告がある⁸⁰⁾⁸¹⁾。又、写真廃液からのシアンの生成を防ぐために、加熱温度を低下させ、濃厚廃液を希釈してから分析する方法が提案されている⁸²⁾。更に、オキシム系ブロックイソシアネートからのシアンの生成反応が報告されている⁸³⁾。ノーシアン亜鉛めっき工場⁸⁴⁾⁸⁵⁾、大学⁸⁶⁾⁸⁷⁾や付属病院⁸⁸⁾、アルミニウム溶融廃棄物⁸⁹⁾⁹⁰⁾、し尿処理施設⁹¹⁾、魚市場関連排水⁹²⁾、含窒素有機化合物の燃焼排ガス⁹³⁾、三元触媒を装着した自動車排ガス⁹⁴⁾、などからもシアンが検出されると報告されている。更にアンモニウムイオン存在下で次亜塩素酸とアミノ酸⁹⁵⁾、あるいはペプチド、タンパク質⁹⁶⁾との反応による塩化シアンの生成、亜硝酸⁹⁷⁾あるいは塩素⁹⁸⁾による芳香族環の開環反応によるシアンあるいは塩化シアンの生成が報告されている。

6 おわりに

シアン分析の手法としては、ケーニヒ反応に基づく吸光光度法によるものが多い。この反応は、蛍光を生じることから最近では、蛍光光度法として更に高感度な分析法として利用されている。シアン分析の最近の傾向としては、各種の検出器を用いてICあるいはFIAで測定し、自動化している報告が多い。測定対象としては、飲料水、環境水、めっき液、工場排水、鉱山排水、温泉水、生体液など多岐にわたる。

全シアンの前処理法としては、蒸留分離する方法の報告は少なく、UV照射、UV照射・蒸留、UV照射・膜分離法などの報告が多い。約40年前(ISOの元になった蒸留法は約80年前)に開発された全シアンの蒸留分離法は、金属シアン錯体からシアン化水素を分離する手段としては効果的であり、ISO、SM、JISなど各種の公定分析法で採用されてきた。しかし、近年、これらの蒸留法で全シアンを分離した際に、シアンが含まれていない試料からシアンが生成し、検出される事例が明らかに

なってきた。これらの蒸留法の問題点を改良していくことも重要であるが、それ以上にシアンの生成や誤検出をしない全シアンの分離法や、蒸留分離せずに全シアンを定量できる新しい分析方法の開発が望まれる。

シアンの正確、迅速かつ簡便な分析方法の開発に本誌が役立てば幸いである。

文 献

- 1) 日本薬学会編：“衛生試験法・注解”，p.973(1990)，(金原出版)。
- 2) JIS K 0101，工業用水試験方法，p.129(1991)。
- 3) JIS K 0102，工場排水試験方法，p.127(1993)。
- 4) 厚生省生活衛生局監修：“上水試験方法”，p.234(1993)，(日本水道協会)。
- 5) 例えば，*Anal. Chem.*，**63**，301 R(1991)；**65**，244 R(1993)。
- 6) 及川紀久雄，今泉範子，野々村 誠：ぶんせき，**1994**，111。
- 7) 野々村 誠：環境と測定技術，**17**(1)，30(1990)；**17**(2)，15(1990)；**17**(3)，36(1990)；**20**(2)，36(1993)；**20**(3)，20(1993)。
- 8) 野々村 誠：工業用水，**401**，12(1992)。
- 9) 野々村 誠：鳥津科学計測ジャーナル，**4**(1)，11(1992)。
- 10) 小倉久子：全国公害研究会誌，**17**(1)，7(1992)。
- 11) 田中栄次，大原佐紀子，足立伸一，布浦雅子：水道協会雑誌，**61**(3)，21(1992)。
- 12) 広瀬義文，森本 功，興津知明，前田範子，菅野三郎：衛生化学，**34**(1)，65(1988)。
- 13) N. P. Kelada：J. Water Pollut. Contr. Fed.，**61**(3)，350(1989)。
- 14) H. Ishii，K. Kohata：Talanta，**38**，511(1991)。
- 15) A. Velasco，M. Valcarcel：Talanta，**38**，303(1991)。
- 16) 中村栄子，国保実穂，並木 博：分析化学，**41**，T 131(1992)。
- 17) R. Rubio，M. T. Galceran，G. Rauret：Analyst (London)，**115**，959(1990)。
- 18) K. Gamoh，H. Sawamoto：Anal. Sci.，**4**，665(1988)。
- 19) K. Gamoh，S. Imamichi：Anal. Chim. Acta，**251**，255(1991)。
- 20) 森重清利：近畿大学環境科学研究所研究報告，**20**，239(1992)。
- 21) R. A. Day，S. J. Mothersole：Anal. Lett.，**22**，1981(1989)。
- 22) J. J. Rosentreter，R. K. Skogerboe：Water Sci. Tech.，**26**(1/2)，255(1992)。
- 23) S. Chattaraj，A. K. Das：Analyst (London)，**116**，739(1991)。
- 24) S. Chattaraj，A. K. Das：Spectrochim. Acta，**47B**，675(1992)。
- 25) S. M. Stankovic，M. S. Jovanovic，V. M. Jovanovic：Electroanalysis，**5**，703(1993)。
- 26) A. Nagy，G. Nagy：Anal. Chim. Acta，**283**，795(1993)。
- 27) J. Langmaier，J. Janata：Anal. Chem.，**64**，523(1992)。
- 28) K. W. Hipps，U. Mazur：J. Phys. Chem.，**96**，1160(1992)。
- 29) Y. Xie，D. A. Reckhow：Water Res.，**27**，507(1993)。
- 30) M. J. West，T. K. Lieu，S. W. Krasner：Proc. AWWA. Water Qual. Technol. Conf.，No.1991，Part. 2，957(1991)。
- 31) 住吉孝一，八木孝夫，中村 洋：工業用水，**421**，39(1993)。
- 32) L. Madungwe，M. F. Zaranyika，R. C. Gurira：Anal. Chim.

- Acta*, 251, 109(1991).
- 33) 井上嘉則, 鈴木義仁, 安藤正典: 分析化学, 42, 617 (1993).
 - 34) 熊谷浩樹, 酒井徹志, 伊達由紀子, 井上嘉則: 工業用水, 421, 45(1993).
 - 35) 野々村 誠: 東京都立工業技術センター研究報告, 17, 69 (1988); M. Nonomura: *Anal. Chem.*, 59, 2073(1987).
 - 36) M. Nonomura, T. Hobo: *J. Chromatogr.*, 465, 395(1989).
 - 37) 佐竹 弘, 背川浩明, 池田早苗: 日化, 1988, 1587.
 - 38) J. Xu, M. Xin: *Anal. Chim. Acta*, 276, 261(1993).
 - 39) 三浦恭之, 米村康信, 康智三: 日化, 1991, 1083.
 - 40) Y. Miura, T. Koh: *Anal. Sci.*, 9, 719(1993).
 - 41) E. O. Otu, C. W. Robinson, J. J. Byerley: *Analyst* (London), 117, 1145(1992).
 - 42) P. A. Fagan, P. R. Haddad: *J. Chromatogr.*, 550, 559(1991).
 - 43) J. C. Thompsen, A. B. Carel: *Analyst* (London), 114, 1197 (1989).
 - 44) Y. Liu, R. D. Rocklin, R. J. Joyce, M. J. Doyle: *Anal. Chem.*, 62, 766(1990).
 - 45) V. Kubáň: *Anal. Chim. Acta*, 259, 45(1992).
 - 46) V. Kubáň, P. K. Dasgupta: *Anal. Chem.*, 64, 1106(1992).
 - 47) H. Ma, J. Liu: *Anal. Chim. Acta*, 261, 247(1992).
 - 48) A. Tanaka, K. Mashiba, T. Deguchi: *Anal. Chim. Acta*, 214, 259(1988).
 - 49) A. Tanaka, K. Deguchi, T. Deguchi: *Anal. Chim. Acta*, 261, 281(1992).
 - 50) 櫻川昭雄, 木下康弘, 奥谷忠雄: 分析化学, 40, T41 (1991).
 - 51) X-Z. Wu, M. Yamada, T. Hobo, S. Suzuki: *Anal. Chem.*, 61, 1505(1989).
 - 52) D. Utley: *Analyst* (London), 115, 1239 (1990).
 - 53) S. D. Nikolic, E. B. Milosavljevic, J. L. Hendrix, J. H. Nelson: *Analyst* (London), 117, 47(1992).
 - 54) O. Elsholz, W. Frenzel, Cheng-Yu Liu, J. Moller: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 338, 159(1990).
 - 55) D. Root, D. Wijesuriya, P. Alexander: *Anal. Chim. Acta*, 225, 105(1989).
 - 56) A. D. Stuart, R. Van Den Heuvel: *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 49, 171(1991).
 - 57) J. Kurzawa, K. Janowicz, Z. Kurzawa: *Anal. Chim. Acta*, 263, 155(1992).
 - 58) 河村葉子, 内山貞夫, 斎藤行生: 食品衛生学雑誌, 31, 189 (1990).
 - 59) 河村葉子, 内山貞夫, 斎藤行生: 食品衛生学雑誌, 31, 277 (1990).
 - 60) 奥本千代美: 工業用水, 410, 41(1992).
 - 61) 奥本千代美, 岩崎由美子, 西島基弘: 工業用水, 421, 31 (1993).
 - 62) 奥本千代美, 高橋利恵子, 岩崎由美子, 渡辺四男也: 東京都衛生研究所年報, 42, 38(1991).
 - 63) P. C. do Nascimento, G. Schwedt: *Anal. Chim. Acta*, 283, 755(1993).
 - 64) H. E. Williams: *Soc. Chem. Ind. J.*, 31, 468 (1912); L. S. Bark, H. G. Higson: *Analyst* (London), 88, 751(1963).
 - 65) E. J. Serfass, R. B. Freeman, B. F. Dodge, W. Zabban: *Plating*, 39, 267(1952).
 - 66) J. M. Kruse, M. G. Mellon: *Anal. Chem.*, 25, 446(1953).
 - 67) M. Nonomura: *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 35, 253(1989).
 - 68) 小倉久子: 千葉県水質保全研究所年報, p.113(1991).
 - 69) 小倉久子: 千葉県水質保全研究所年報, p.101(1991).
 - 70) T. Ohno: *Analyst* (London), 114, 857(1989).
 - 71) J. C. L. Meeussen, E. J. M. Temminghoff, M. G. Keizer, I. Novozamsky: *Analyst* (London), 114, 959(1989).
 - 72) J. C. L. Meeussen, M. G. Keizer, W. DLukassen: *Analyst* (London), 117, 1009(1992).
 - 73) J. C. L. Meeussen, M. G. Keizer, F. A. M. Haan: *Environ. Sci. Technol.*, 26, 511(1992).
 - 74) R. B. Roy: *Int. Lab.*, 1988, (Sep/Oct) 47.
 - 75) M. Nonomura: *Toxicol. Environ. Chem.*, 17(1), 47(1988).
 - 76) M. Nonomura, F. Nakagawa, S. Mizusawa, T. Ohno, H. Kobayashi, T. Hobo: *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 39, 371 (1990).
 - 77) 野々村 誠, 小林裕幸, 水澤伸也: 日本写真学会誌, 52, 140(1989).
 - 78) 野々村 誠: 工業用水, 410, 28(1992).
 - 79) M. Nonomura, M. Suzuki, T. Hobo, K. Dejima, H. Hotta: *Toxicol. Environ. Chem.*, 39, 65(1993).
 - 80) 中村栄子, 西田千壽, 小宮聡, 並木 博: 日本分析化学会第40年会講演要旨集, p.171(1991).
 - 81) 中村栄子, 大沢健一, 並木 博: 日本分析化学会第42年会講演要旨集, p.445(1993).
 - 82) 飯浜直樹, 高橋信雄, 高橋紀子: 環境と測定技術, 19(6), 59(1992).
 - 83) H. H. Modler, 野々村 誠: 日本分析化学会第42年会講演要旨集, p.621(1993).
 - 84) 三好康彦, 嶋津暉之, 木村賢史: 東京都環境科学研究所年報, 1990, 126.
 - 85) M. Nonomura: *Metal Fin.*, 92(6), 21(1994).
 - 86) 山田 悦, 長岡健二, 竹内豊英, 井勝久喜, 中川千枝, 田中雅邦, 藤原 勇, 原由美子, 小島英子, 坂元隼雄, 後藤正志, 伊永隆史: 分析化学, 41, T103(1992).
 - 87) 大学等廃棄物処理施設協議会: 分析計測部会研究成果集第2巻; 複雑組成廃水中のシアンの分析に関する研究, 1994年4月.
 - 88) 立本英機, 相川正美: 工業用水, 410, 37(1992).
 - 89) M. Nonomura, H. Ogino, T. Hobo: *Aluminium*, 65, 628 (1989).
 - 90) 杉山俊行: 日経マテリアル&テクノロジー, 137, 69 (1994).
 - 91) 富田伴一, 茶谷邦男, 浜村憲克, 小瀬洋喜: 水処理技術, 32, 235(1991).
 - 92) Y. Hirose, I. Morimoto, T. Okitsu, N. Maeda, S. Kanno: *Eisei Kagaku*, 36, 30(1990).
 - 93) N. Sistovaris, J. Asshauer, V. Jeske, F. Schuster: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 334, 221(1989).
 - 94) 堀 重雄, 阿部次雄, 佐藤辰二: 交通安全公害研究所報告, 12, 41(1990).
 - 95) Y. Hirose, N. Maeda, T. Ohya, K. Nojima, S. Kanno: *Chemosphere*, 17, 865(1988).
 - 96) Y. Hirose, N. Maeda, T. Ohya, K. Nojima, S. Kanno: *Chemosphere*, 18, 2101(1989).
 - 97) T. Ohya, S. Kanno: *Chemosphere*, 19, 1835(1989).
 - 98) T. Ohya, S. Kanno: *Chemosphere*, 22, 265(1991).