

解 説

シアン化合物の試験のための各種公定法の比較*

野々村 誠**

1. はじめに

水中のシアン化合物の試験方法は、各種の公定法で定められている。例えば、国際的には ISO¹⁾ (International Organization for Standard) でシアンの試験方法が定められている。アメリカ合衆国では、Standard Methods²⁾, ASTM (American Standard for Testing Materials), EPA (Environmental Protection Agency), ANSI³⁾ (American National Standard Institute) などでシアンの試験方法が定められている。Standard Methods, ASTM 及び EPA 法はその内容がほとんど同じであり、ANSI では写真排水中のシアン化合物の試験方法を定めている。わが国では水の用途に応じて、上水試験方法、衛生試験法、工業用水試験方法 (JIS K 0101), 工場排水試験方法⁴⁾ (JIS K 0102), 下水試験方法がある。しかし、これらの方法の内容はほとんど同じであり、JIS 法が準用されている。

ISO, Standard Methods, ANSI 及び JIS では各種のシアン化合物の分類、試験方法及び全シアンの前処理方法が定められている。そこで、これらの公定法の概要を紹介すると共にその相違点などについて解説する。

2. シアンの分析方法

ISO, Standard Methods, ANSI 及び JIS で定められているシアンの分析方法を表-1 に示す。

ISO では、ピリジン-バルビツール酸法 ($\lambda = 578$ nm), チンダル効果を使った硝酸銀滴定法及び 5-(4-ジメチルアミノベンジリデン) ローダニン指示薬を使った硝酸銀滴定法が定められている。

Standard Methods では 4-ジメチルアミノベンザルローダニン (ISO と同じ指示薬) を使った硝酸銀滴定法, あるいは銀電極を使った電位差滴定法, ピリジン-バルビツール酸法 ($\lambda = 578$ nm) 及びシアン選択性電極法が定められている。

* The Comparison of Various Official Methods for the Testing of Cyanide Compounds.

** 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 シアンの分析方法

公定法	ISO (1984 年)	Standard Methods (1985 年)
分析法	チンダル効果を使った滴定法 指示薬を使った滴定法 ピリジン-バルビツール酸法	硝酸銀滴定法 シアン選択性電極法 ピリジン-バルビツール酸法
公定法	ANSI (1982 年)	JIS (1986 年)
分析法	硝酸銀電位差滴定法 ピリジン-バルビツール酸法	イオン電極法 ピリジン-ピラズロン法 4-ピリジニカルボン酸-ピラズロン法

ANSI では、同様にピリジン-バルビツール酸法 ($\lambda = 584$ nm) 及び硝酸銀電位差滴定法が定められている。上記の三法はいずれもピリジン-バルビツール酸法を採用しているが、ANSI では測定波長が 584 nm で他の二法 ($\lambda = 578$ nm) と異なっている。

JIS では、ピリジン-ピラズロン法 ($\lambda = 620$ nm), 4-ピリジニカルボン酸-ピラズロン法 ($\lambda = 638$ nm) 及びイオン電極法が定められている。4-ピリジニカルボン酸は悪臭がなく、試薬が長持ちするなどの特徴がある。

3. シアン化合物の分類

ISO, Standard Methods, ANSI 及び JIS で定められている測定対象のシアン化合物の分類を表-2 に示す。

3.1 ISO の方法

ISO で定められているシアン化合物の種類は、全シアン、遊離しやすいシアン、塩化シアン及び pH 6 で拡散するシアンである。これらの定義と測定法の概略を述べる。

(1) 全シアン (6703/1, 1984 年)

全シアンとは、全シアンの測定条件下でシアン化水を生成するシアン基を持つ有機化合物を含めた単純なシアン及びシアン結合錯体をいう。シアンヒドリンは一部検出される。化合物のシアン基は水中で部分的あるいは完全にシアン化物イオンあるいはシアン化水を生じる

表-2 公定法で定められたシアン化合物の分類

公定法	ISO (1984 - 1985年)	Standard Methods (1985年)	JIS (1986年)	ANSI (1982 - 1984年)
種 類	全シアン 遊離性シアン	全シアン 遊離性シアン 塩素分解性シアン ^a 塩素分解性シアン ^b	全シアン 遊離シアン	全シアン
	塩化シアン	塩化シアン スポットテスト ^c シアン酸 チオシアン酸		
	拡散性シアン ^d			拡散性シアン ^d フェロ, フェリシアン

a : 蒸留後

b : 蒸留しない

c : サンプルスクリーニングのための

d : pH 6

ものをいう。モノニトリル (R-CN), シアン酸, チオシアン酸及び塩化シアンは含まれない。

全シアンの測定原理は, 銅 (I) イオンの存在下 (硫酸銅と塩化スズ (II) を共存させる) で塩酸を加え, 試料を加熱する。遊離したシアン化水素は空気流で水酸化ナトリウム吸収液に吸収させる。本法では, コバルトシアン錯体は 5~15% 程度しか分解しないために, 定量的には測定できないとしている。

なお, 全シアンの蒸留装置, 前処理方法など他の公定法との比較は 4. で述べる。

(2) 遊離しやすいシアン (6703 / 2, 1984年)

遊離しやすいシアンとは, シアン基を持つ物質及び pH 4, 室温で測定可能なシアン化水素酸の蒸気圧を持つ物質からのシアン化物である。

このような物質は塩素化されるすべてのシアン化物を含み, 特にシアン化水素酸, アルカリ, アルカリ土類のシアン化物及び亜鉛, カドミウム, 銀, 銅, ニッケルのシアン錯体である。鉄, コバルトのシアン錯体類, ニトリル類, チオシアン酸塩及び塩化シアンは含まれない。

遊離しやすいシアンの測定原理は, 金属亜鉛と EDTA を用い, pH 4 で処理し試料からシアン化水素を遊離させ, 空気流で水酸化ナトリウム吸収液に吸収させる。装置は全シアン測定用の装置を用い, 4 時間通気する。

(3) 塩化シアン (6703 / 3, 1984年)

塩化シアンはシアン化合物が塩素化されたときの最初の反応生成物である。塩化シアンは気体であり, 水にわずかに溶けるが低濃度でも高い毒性がある。

塩化シアンの測定原理は, 試料に塩化スズ (II) を加え, pH 5.4 で遊離した塩化シアンを室温で空気流によってピリジン-バルビツール酸の吸収液に吸収させる。次に,

吸光光度法で塩化シアン濃度を定量する。

(4) pH 6 での拡散によるシアン (6703 / 4, 1985年)
この方法の条件下で, 室温で pH 6 の溶液からシアン化水素として拡散する遊離性シアンをいい, 単純なシアン化合物及び容易に遊離する錯体を含む。シアン鉄やシアン金のような解離しにくい錯体は含まれないが, これらの化学種は, 加熱や放射エネルギーのような適当な条件下でシアンを生成する。

なお, この方法は写真排水及び廃水中の遊離シアンの定量に適用する。

pH 6 で拡散するシアンの測定原理は, 試験液を微量拡散セルに移し, カドミウムで処理しシアン鉄酸塩の沈殿を作る。緩衝液で pH 6 にし, 生成したシアン化水素を水酸化ナトリウム吸収液中に拡散させる。この溶液にクロラミン T を加え, 生成した塩化シアンとピリジン中のバルビツール酸の反応で着色した錯体を作り, 580 nm でこの錯体の吸光度を測定する。

3.2 Standard Methods (16版 - 1985年)

Standard Methods で定められているシアン化合物の種類は下記のとおりである。これらの測定法の概略を述べる。

(1) 蒸留後の全シアン

シアン化水素は蒸留と空気をバージすることによって酸性にした試料から遊離される。シアン化水素ガスは水酸化ナトリウム吸収液を通して捕集される。吸収液中のシアン濃度は, 滴定, 比色あるいは電位差法で定量される。

全シアンの試験法の詳細と他の公定法との比較は 4. で述べる。

(2) 蒸留後の塩素分解性シアン

この方法は塩素化されやすいシアンの定量に対して適用し、試料中の解離しやすいシアン成分を定量する。これはサラン粉 ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) で塩素化した試料と塩素化していない試料を別々に蒸留し全シアンを測定する。この差をとり、塩素分解性シアンとして表示する。

(3) 蒸留しない塩素分解性シアン

この方法は塩素化されやすいシアン化水素、シアン化合物及びチオシアン酸塩を含んでいる。この方法はシアン酸塩あるいは鉄シアン錯体は測定できないが、塩化シアンは定量できる。

試料にクロラミンTを加え、シアン化物を塩化シアンに変え、ピリジン-バルビツール酸法で定量する。

(4) 解離しやすいシアン

シアン化水素は先に述べた蒸留の条件下で弱酸性 (pH 4.5 ~ 6.0) 試料から遊離される。この方法は塩素で酸化を受けにくい強い錯体からはシアンは回収されない。

(5) 塩化シアン (CNCl)

塩化シアンはシアン化合物が塩素化されたときの最初の反応生成物である。これは揮発性気体で、水にわずかに溶けるが、低濃度でも高い毒性がある。混合したピリジン-バルビツール酸試薬は塩化シアンと赤-青色を生じる。

(6) サンプルスクリーニングのためのスポットテスト

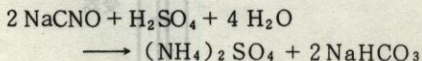
スポットテスト法は塩素化されるシアンが $50 \mu\text{g}/\text{l}$ 以上存在するか否かを決定するために、試料の迅速なスクリーニングを行う。同様に、塩化シアンが存在するか否かを決定する。

塩素化されるシアンにクロラミンTを加えると塩化シアンが生じる。この塩化シアンはピリジン-バルビツール酸と赤-青色を生じる。

(7) シアン酸塩 (CNO^-)

シアン酸塩は中性あるいは低pHでは不安定である。そのため、採取後直ちに水酸化ナトリウムを加えて pH 12以上にして安定化させる。

シアン酸は低pHで加熱したとき加水分解してアンモニアになる。



加水分解前後のアンモニアをネスラー法、フェノール塩法あるいはアンモニア選択性電極で測定しシアン酸塩を測定する。

(8) チオシアン酸塩 (SCN^-)

チオシアン酸塩は塩素化されると高い毒性の塩化シアンを生じる。酸性pHで鉄イオン(III)とチオシアンイオンは比色定量に最適な強い赤色を生じる。

3.3 ANSI法

ANSIによる方法では写真排水中の全シアン、遊離シアン及びフェロシアン ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)、フェリシアン ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) の測定方法を定めている。これらの測定法の概略を述べる。

(1) 全シアン (PH 4.43, 1982年)

写真排水中の全シアンの測定法はStandard Methods (15版-1981年)を修正したものである。したがって、試料の前処理、蒸留装置、操作及び分析方法は3.2のStandard Methodsとほとんど同じである。

(2) pH 6での遊離シアン (PH 4.41, 1984年)

これは、pH 6に調節した写真排水から室温でシアン化水素として拡散するシアんで、単純なシアン化合物及び容易に遊離するシアン錯体をいう。

測定原理は、ISOの微量拡散セルを用いた遊離シアンの測定法 (3.1 (4)) とほとんど同じである。

(3) フェロ及びフェリシアン (PH 4.38, 1983年)

これは、写真排水中のフェロ及びフェリシアンの測定法であり、結果はフェロシアンとして表示する。フェロシアンイオンは青色の懸濁液を生じる。1.0 ~ 10.0 mg/lの範囲でこの懸濁液は安定であり、その吸光度は濃度に比例する。吸光度は700 nmの波長で分光光度計で測定する。

3.4 工場排水試験方法 (JIS K 0102, 1986年)

JISでは、シアン化合物をシアン化物と全シアンに区分している。これらの測定法の概略を述べる。

(1) シアン化物

この前処理では、シアン化物イオン及び生成定数の小さい亜鉛、カドミウムのシアン錯体からはほぼ完全に、また、ニッケル、銅などのシアン錯体からは一部のシアン化水素を発生する。鉄(II)、鉄(III)のシアン錯体からはシアン化水素を発生しない。

① 通気法 (pH 5.0で発生するシアン化水素)

試料のpHを5.0に調節し、通気びんに入れ恒温槽中で $40 \pm 2^\circ\text{C}$ に保持しながら、約 $1.2 \text{ l}/\text{min}$ の割合で通気し、発生したシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。

② 蒸留法 (pH 5.5で酢酸亜鉛の存在下で発生するシアン化水素)

試料に酢酸亜鉛を加え、pH 5.5に調節して加熱蒸留し、発生するシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。

(2) 全シアン (pH 2以下で発生するシアン化水素)

試料にりん酸を加えてpH 2以下とし、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) を加えて加熱蒸留し、発生したシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。

4. 全シアン測定法の比較

ISO, Standard Methods, ANSI及びJISではいずれも全シアンの測定法を定めているが、全シアンを測定するための前処理方法は異なっている。そこで、上記

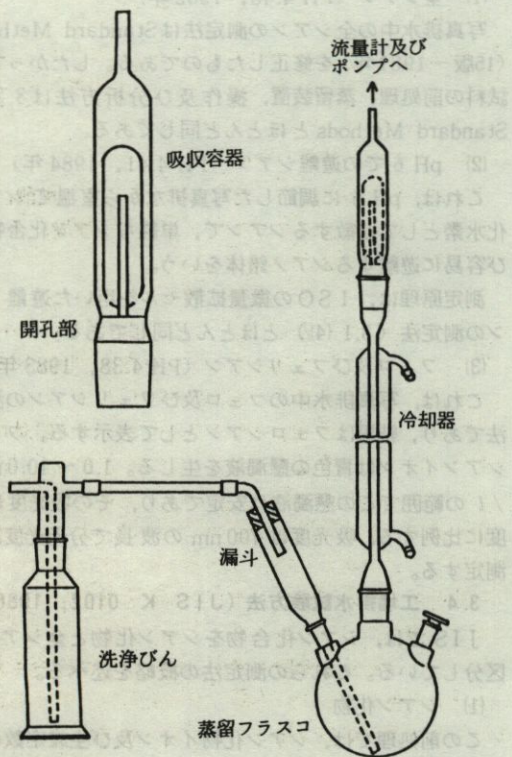


図-1 ISO法の蒸留装置(ストリッピング)

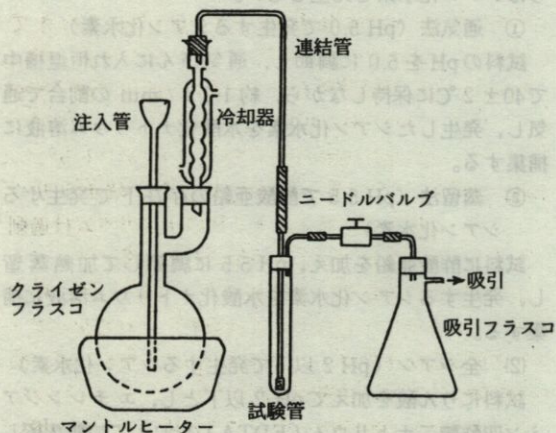


図-2 Standard Methods法の蒸留装置

の公定法での蒸留装置、全シアンの蒸留操作、還元剤や妨害イオンの除去方法について比較した。

4.1 蒸留装置

ISO, Standard Methods及びJISでは全シアンを分離するための蒸留装置は異なっており、その装置図を図-1～図-3に示す。

ISOは、空気を送り込みながら蒸留する方式で、蒸留フラスコの上部に冷却器と垂直型の吸収容器を接続している。また、蒸留フラスコの側口にはガラス電極が接合できる構造である。

Standard Methodsは、ポンプで吸引しながら蒸留する方式である。

JISは、通気や吸引を行わないで蒸留する方式である。

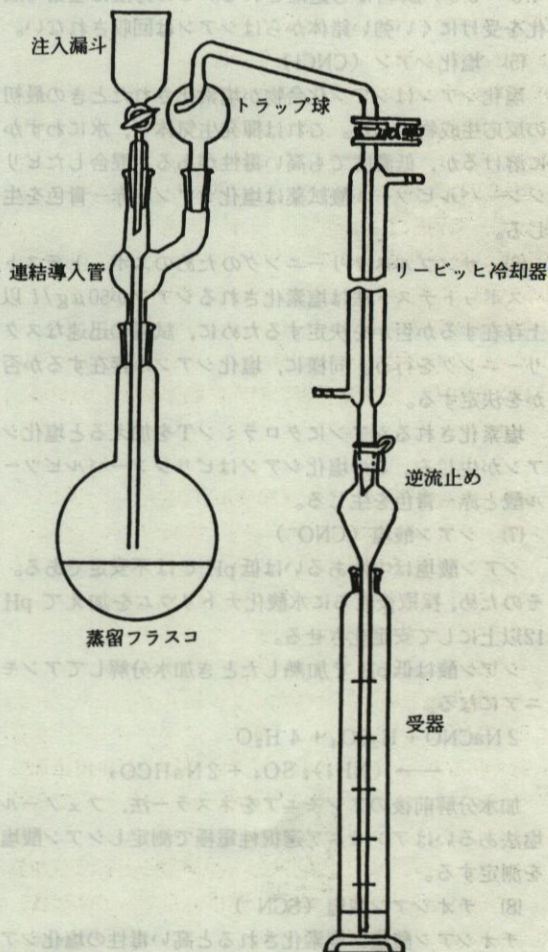


図-3 JIS法の蒸留装置

なお、ANSIでは、Standard Methods とほとんど同じ装置を使用しているため、その説明は省略する。

4.2 蒸留操作

(1) ISO法

水酸化ナトリウム溶液 (1 mol/l) の10mlを吸収容器に入れ、図-1のように接続し、空気流量を20 l/hに調節する。水30ml、硫酸銅(II)溶液 (200 g/l) 10ml、塩化スズ(II)溶液 (50 g/100 ml) 2 ml、試料100 ml 及び塩酸10mlを蒸留フラスコに入れる。水酸化ナトリウム溶液 (1 mol/l) を洗びんに入れ、漏斗に接続する。フラスコ中の液が沸騰するまで加熱し、1~2滴/秒の速度で還流させる。1時間後に沸騰を止める。

(2) Standard Methods

試料500 mlを蒸留フラスコ (1 l) に入れる。水酸化ナトリウム溶液 (1 mol/l) 10mlをガススクラパー (吸収液) 中に加える。蒸留フラスコから S^{2-} の発生が予想されるならば、50mgあるいはそれ以上の粉末の炭酸鉛を吸収液中に加え、 S^{2-} を沈殿させる。図-2のように装置を組み立て、約1気泡/秒に調節して吸引する。

空気入り口管からスルファミン酸 (アミド硫酸) 2gを加え、蒸留水で洗浄する。同様に (1+1)硫酸50mlを加え、3分間空気を流してフラスコ中の液を混合する。塩化マグネシウム (510 g/l) 20mlを加える。

加熱して迅速に蒸留し、還流速度は40~50滴/minで、少なくとも1時間還流する。加熱は止めるが通気は続け、15分間冷却し、冷却器と吸引びん間の接続管を洗浄し、250 mlに希釈する。

(3) JIS法

試料50mlを蒸留フラスコ500 mlにとり、水を加えて約250 mlとし、弱酸性下でアミド硫酸アンモニウム (10 % w/v) 1mlを加える。

蒸留フラスコを図-3のように接続し、受器には共栓付メスシリンダー100 mlを用い、これに水酸化ナトリウム溶液 (2 % w/v) 20mlを入れる。

注入漏斗から蒸留フラスコにりん酸10mlを加え、次にEDTA (10 % w/v) 10mlを加え、少量の水で洗浄する。

数分間放置した後、蒸留フラスコを加熱し、留出速度2~3 ml/minで受器の液量が約90 mlになるまで蒸留する。

冷却器と逆流止めを取り外し、冷却器の内管及び逆流止めの内外を少量の水で洗い、洗液も受器に加えた後、水を100 mlの標線まで加える。

4.3 添加剤及び酸

ISO, Standard Methods 及び JIS において、金属シアン錯体からシアンを分離させるために使用している

表-3 全シアン分離のための添加剤と酸及び還元剤

公定法	ISO (1984年)	Standard Methods (1985年)	JIS (1986年)
添加剤	硫酸銅(II) 塩化スズ(II)	塩化マグネシウム 硫酸	EDTA りん酸
還元剤	塩化スズ(II)	チオ硫酸ナトリウム 亜硫酸ナトリウム	アスコルビン酸 亜硫酸ナトリウム

添加剤と酸の種類を表-3に示す。

ISOでは硫酸銅(II)、塩化スズ(II)及び塩酸、Standard Methodsでは塩化マグネシウムと硫酸、JISではEDTAとりん酸が使われている。

ISOでは、シアン化コバルト錯体からのシアンの分離は5~15%であるとしている。Standard Methodsではシアン化コバルト錯体からシアンを完全に回収するには、紫外線照射を必要とすると述べている。

JISでは、この前処理でほとんどのシアン錯体中のシアンは留出するとしている。しかし、JISはKruseら^{5),6)}の報告に基づいて定められているが、原著を詳しく調べると、EDTAは金属イオンのマスクング剤として加えたものであり、金、コバルトのシアン錯体からシアンを分離させる作用はあまり期待できない。

4.4 還元剤

全シアンを測定する際に水中に酸化性物質が含まれていると、蒸留時にシアンが酸化されたり、分解するので、あらかじめ還元処理することが定められている。

ISO, Standard Methods 及び JIS で使用されている還元剤を表-3に示す。

ISOでは、還元剤として塩化スズ(II) (50 % w/v) が用いられている。この添加量は酸化剤の含有量に相当する量を加え、過剰に加えても0.1 ml程度にすべきであるとしている。

Standard Methodsでは、5年ごとの改訂で還元剤が変わっている。1971年には亜硫酸ナトリウム、1975年にはアスコルビン酸、1980年にはチオ硫酸ナトリウム、1985年にはチオ硫酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウムが定められている。なお、チオ硫酸ナトリウムは過剰に添加してはいけないことが明示されている。

JISでは、1971年に亜硫酸ナトリウム、1981年に塩化ヒドロキシルアンモニウム (塩酸ヒドロキシルアミン) と亜硫酸ナトリウム、1986年にはアスコルビン酸と亜硫酸ナトリウムに変更した。

このように、これらの公定法では各種の還元剤が用いられてきたが、全シアンの測定に対してはいくつかの問題点がある。

例えば、全シアン物の蒸留は強酸性下で行うので、亜硫酸ナトリウムやチオ硫酸ナトリウムの還元剤を用いた場合には、二酸化イオウ (SO_2) が生成し、吸収液中に亜硫酸イオンとして存在し、シアンの発色を妨害する。

亜硝酸ナトリウムは有害物質であり、実験室廃液処理の面から取り扱いが面倒である。また、塩化ヒドロキシルアンモニウムは、EDTAなどの各種の有機化合物と反応して蒸留中にシアンを生成する。

アスコルビン酸は塩化ヒドロキシルアンモニウムに代る還元剤として用いられているが、亜硝酸イオンやヒドロキシルアンモニウム塩の共存下で全シアンの加熱蒸留を行うと、これらの薬品が反応し、シアンを生成することが予想される。

したがって、試料中に含まれている薬剤、前処理過程で添加する薬剤及び蒸留条件等を考慮して還元剤を決めることが必要である。

4.5 妨害物質

試料中に含まれている各種の物質やイオンが全シアンの測定を妨害することが知られており、その除去法が明示されている。

(1) 亜硝酸塩

亜硝酸イオンは有機物と反応して蒸留中にシアンを生成するので、Standard Methods 及び JIS では、あらかじめアミド硫酸あるいはアミド硫酸アンモニウムを加えて亜硝酸イオンを分解することが定められている。なお、亜硝酸イオンはアルカリ性 (pH 12) ではアミド硫酸塩で分解されないので、中性付近 (JIS では弱酸性) で分解することが必要である。硝酸塩が亜硝酸塩に還元されても妨害する。また、硝酸塩はチオシアンイオンと反応して妨害する (Standard Methods)。

ISO 法では、亜硝酸塩の妨害については述べられていない。

(2) 硫化物

硫化物は、シアン化物イオンをチオシアン酸イオンに変えるだけでなく、比色法、滴定法及びイオン電極法にも影響する。硫化物が存在する場合には、酢酸鉛あるいは炭酸鉛の粉末を加える (Standard Methods)。ISO では、酢酸カドミウム (30%) 溶液を加え、JIS では酢酸亜鉛 (10%) 溶液を加えて硫化物を除去する。

(3) 脂肪酸、油脂類

脂肪酸や油脂類が共存するとアルカリ滴定の場合終点を妨害するので、試料の pH を 6.0 ~ 7.0 に調節したのち、すみやかにイソオクタン、ヘキサンあるいはクロロホルムで抽出して脂肪酸や油脂類を分離する (Standard Methods)。JIS でもほぼ同様のことが述べられている。

(4) アルデヒド類

アルデヒド類は、シアンをシアンヒドリンに変え、これは蒸留中にニトリルを生成する。

アルデヒド類の存在は MBTH 指示薬 (3-メチル-2-ベンゾチアゾロンヒドラゾン塩酸塩) と塩化鉄(III) 溶液で確認する (検出限界 0.05 mg/l)。アルデヒド類の妨害を減少させるためには、試料 100 ml に対し 3.5 % エチレンジアミン溶液 2 ml を加える (Standard Methods)。

(5) グリコール及び他の糖類

試料の保存のための pH 値 (通常 pH 12) において、シアンはアルドースと反応してシアンヒドリンを生成する。エチレンジアミンでシアンヒドリンからシアンに還元する。MBTH は適用できない (Standard Methods)。

(6) 炭酸塩 (CO_3)

試料中に高濃度の炭酸塩が含まれていると、酸を加えて蒸留したときに二酸化炭素が発生し、水酸化ナトリウム吸収液が中和され濃度が減少する。高濃度の炭酸塩を含む試料は、水和した石灰を加え、ゆるやかに攪拌して pH を 12 から 12.5 に上げる。沈殿生成後、上澄液を試料びんに移す (Standard Methods)。

(7) その他の妨害物質

着色あるいは濁りを含む試料は、ほとんどの場合蒸留してこれらの物質を除去する (Standard Methods)。

5. おわりに

ISO, Standard Methods, ANSI 及び JIS で定められているシアン化合物の分類、分析方法及び全シアンの前処理方法について調べ、その相違点などを比較検討した。

その結果、上記の公定法ではこれらは異なっていることが明らかである。しかし、各公定法とも過去の経緯や各国の事情から決められたものであり、どれが最適な方法かについては一概には決められない。

今後のシアン分析法の確立に本解説が参考になれば幸いである。最後に、資料を御提供いただきました富士写真フィルム株式会社に感謝いたします。

参考規格及び文献

1) International Standard (Water quality - Determination of cyanide) International Standard for Organization.

part 1 : Determination of total cyanide (ISO 6703/1 - 1984)

part 2 : Determination of easily liberatable cyanide (ISO 6703/2 - 1984)

part 3 : Determination of cyanogen chloride (ISO 6703/3 - 1984)

-
- part 4 : Determination of cyanide by diffusion at pH 6 (ISO 6703/4 - 1985)
- 2) APHA : "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" 16th Ed., American Public Health Association, Washington, (1985).
 - 3) American National Standard (American National Standard Institute)
 - (1) Method for determining total cyanide in photographic effluents (ANSI, PH 4.43 - 1982).
 - (2) Analysis for Free cyanide at pH 6 (ANSI, PH 4.41 - 1984).
 - (3) Chemical analysis for ferro- and ferricyanide (ANSI, PH 3.38 - 1983).
 - 4) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1986年), 日本規格協会
 - 5) J. M. Kruse and M. G. Mellon : "Colorimetric Determination of Cyanide". *Sewage and Ind. Waste*, **23**, 1402 (1951).
 - 6) J. M. Kruse and M. G. Mellon : "Colorimetric Determination of Cyanide and Thiocyanate", *Anal. Chem.*, **25**, 446 (1953).
-