

低温化学発光検出-フローインジェクション分析法による  
環境試料中の微量シアン化物イオンの定量

山田 悦、濱村智江\*、福田和司\*、佐藤昌憲\*

京都工芸繊維大学 環境科学センター

〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

\*京都工芸繊維大学 繊維学部 機器分析化学研究室

〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

---

Determination of trace cyanide ion in environmental samples by flow injection analysis with chemiluminescence detection at low temperature

Etsu Yamada, Chie Hamamura\*, Kazushi Fukuda\* and Masanori Sato\*

Center for Environmental Science, Kyoto Institute of Technology  
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606

\*Faculty of Textile Science, Kyoto Institute of Technology  
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606

---

Flow injection analysis with chemiluminescence detection is studied to determine trace cyanide ion in environmental samples by means of the uranine-sodium hydroxide-didodecyldimethylammonium bromide (surfactant) system. As it was found that the chemiluminescence intensity increases with the temperature decreases, the measurement was performed at 5°C. The chemiluminescence intensity was proportional to the concentration range at 0.001~0.1ppm for 100 $\mu$ l sample injection and at 0.01~0.5ppm for 20 $\mu$ l sample injection. The relative standard deviation for the determination is 3.1% for 0.05ppm CN<sup>-</sup> (n=12, 100 $\mu$ l sample injection). This method is suitably applied to the determination of environmental samples such as river water, sewage and wastewaters.

## 1. 緒言

シアン化合物（以下シアンと略記）は毒性が高いため、シアンを含む廃液は、通常次亜塩素酸ナトリウムなどにより酸化分解処理を行い、シアンが検出されないことを確認した後、排出しなければならない。しかしながら、最近処理中にシアンが生成するなどの問題が生じており<sup>1, 2)</sup>、微量のシアンを迅速かつ精確に分析する必要がある。廃液、排水中のシアン分析法としては、蒸留分離後、ピリジン-ピラゾロンまたは4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロンによる吸光光度法かイオン電極法によるものが公定法（J I S K 0102）<sup>3)</sup>として定められているが、共存物質の影響が大きい上に長い分析時間が必要であり、感度もあまりよくない。

本報では、石井ら<sup>4, 5)</sup>が開発した陽イオン界面活性剤である臭化ドデシルジメチルアンモニウム（DDAB）のベシクル触媒効果およびウラニン（フルオレセインナトリウム）の増感効果を利用する化学発光法を用いて、廃液、排水等のように共存物質が多い複雑組成試料中のシアン分析に適用することを検討した。化学発光における温度の影響についてはこれまであまり調べられていないが、著者らは、この反応系では、化学発光強度は温度が低下するに従って増加し、またこの温度効果はシアン化物イオン濃度が高い場合に顕著となることを見だし、低温化学検出によるシアン化物イオンのフローインジェクション分析について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

シアン化物イオンの標準液は、東亜電波工業製のシアン化ナトリウム標準液100ppmを使用した。低濃度のシアン化物イオン標準液は、これを0.05M水酸化ナトリウム溶液で希釈して調製した。この溶液は約1週間は安定である。

臭化ジドデシルメチルアンモニウム（DDAB）は東京化成工業製、ウラニンは和光純薬工業製の特級試薬を、使用時に調製して用いた。その他の試薬はすべて特級試薬を用いた。

### 2.2 装置

本FIA/CLシステムの概略図を図1に示す。本システムは3流路からなり、L<sub>1</sub>はウラニン-DDAB混合溶液、L<sub>2</sub>は水酸化ナトリウム溶液をTaisyō製Tubing pump Decarf-Nを用いて送液し、ミキシングコイルMで混合した。L<sub>3</sub>は水

をChemco製 Low-prep pump Model 81-N-2を用いて送液し、サンプルインジェクターSより一定量のCN<sup>-</sup>を注入した。サンプルインジェクターには西尾工業製ラインサンプルインジェクターNLS-1を用いた。試料流路(L<sub>3</sub>)と試薬流路(L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>)との合流はフローセル内で行った。配管には、内径1mmのテフロンチューブを用いた。フローセルの発光検出部は、内径1mm×外径1.5mmのテフロンチューブを900mm渦巻状に巻いたものを自作して用いた。試薬温度はヤマト製ネオクールディップBD-11型と恒温槽を用いて5±0.1°Cに調整した。恒温槽には、凍結防止のため水-エチレングリコール混合溶液を用いた。

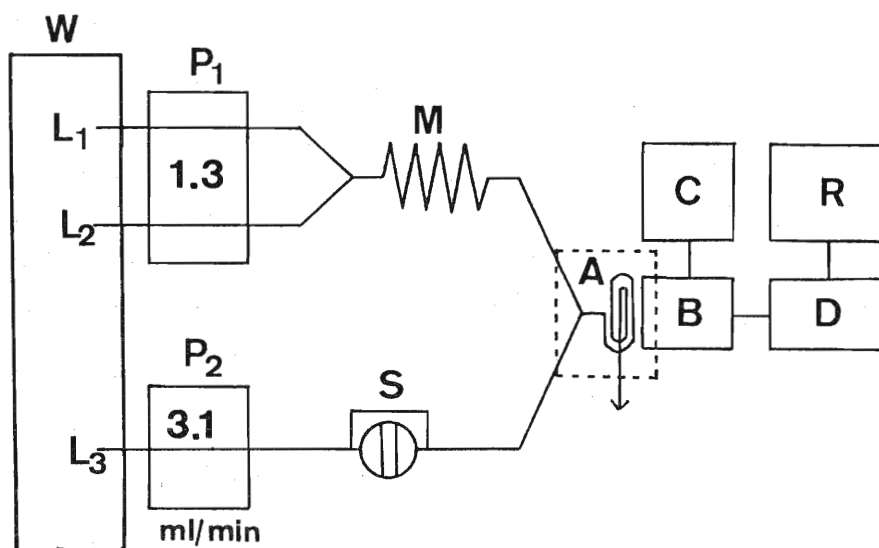


Fig.1 Schematic diagram of the FIA/CL system

L<sub>1</sub>: Uranine and didodecyldimethylammonium bromide(DDAB) solution

L<sub>2</sub>: NaOH solution, L<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>: pumps, S: sample injector, M: mixing coil(1m)

A: spiral flow cell, B: photomultiplier, C: high voltage power supply

D: preamplifier, R: recorder, W: water bath

### 3. 結果と考察

#### 3.1 化学発光検出条件の検討

化学発光強度に及ぼす反応試薬濃度の影響を検討した結果、ウラニン濃度及びDDAB濃度は、発光強度が最大となる $5 \times 10^{-4} \text{M}$ 及び $8 \times 10^{-3} \text{M}$ とした。ポンプの流速が速くなるほど発光強度は増加したが、反応試薬量の増加やシステムに圧力が

かかることなどを考慮して、ポンプ1及びポンプ2の流速をそれぞれ1.3ml/min、3.1ml/minとした。

またこの反応系では、化学発光強度に及ぼす温度の影響が大きいことを見だし、発光強度と試薬温度の関係を0.5~40℃の範囲で調べ、図2に示す。

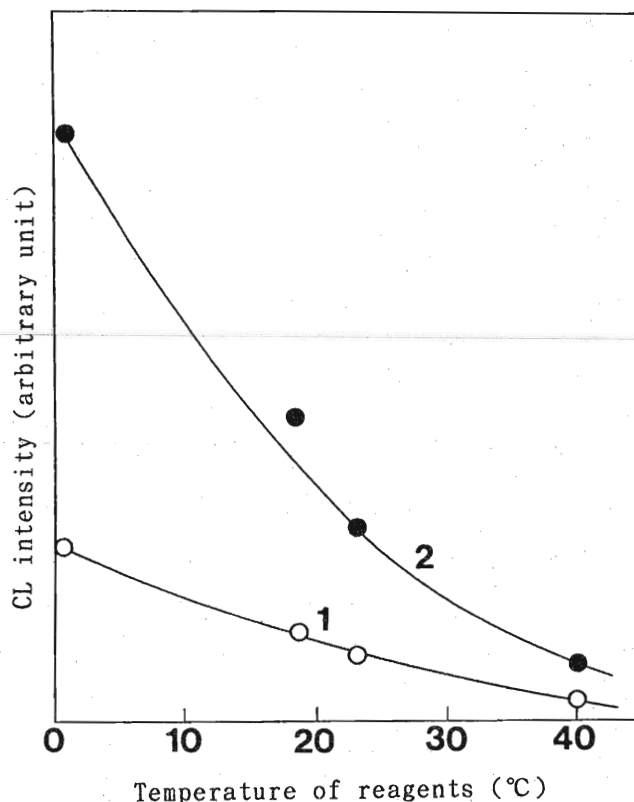


Fig. 2 Effect of temperature on the CL intensity for cyanide ion

1:  $[\text{CN}^-] = 0.1\text{ppm}$ , 2:  $[\text{CN}^-] = 0.5\text{ppm}$

発光強度は試薬温度が低下するに従って増加し、 $\text{CN}^-$ 濃度0.1ppmと0.5ppmでは、0.5ppmの方が試薬温度の影響は大きかった。さらに、より低濃度の0.1ppm以下の $\text{CN}^-$ 濃度の場合の化学発光強度に及ぼす試薬温度の影響を検討し、図3に示す。 $\text{CN}^-$ 濃度が0.05ppm以下では、発光強度は試薬温度の影響を受けなかったが、0.05ppm以上では、発光強度は温度が低下するにつれて増加し、検量線の直線性が良くなり定量範囲が広がることがわかった。従って、試薬温度は5℃に設定した。

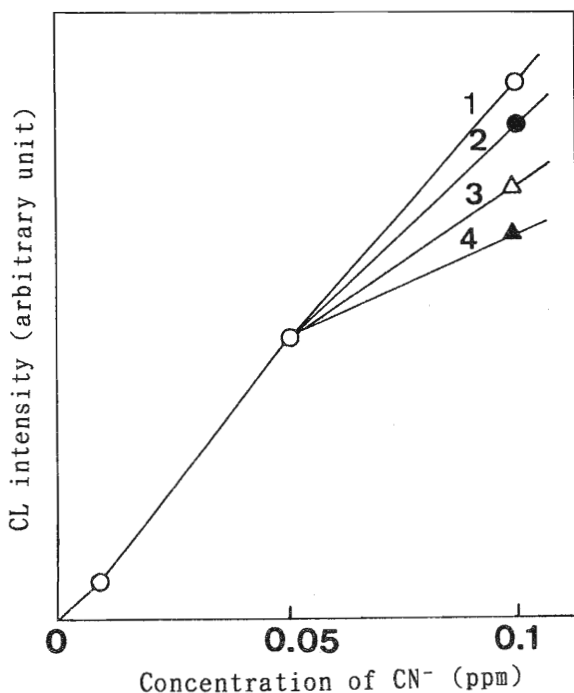


Fig. 3 Calibration curves of cyanide ion at various temperatures  
 1: 5°C, 2: 10°C, 3: 20°C, 4: 40°C

### 3.2 共存イオンの影響

FIA/CL法によるシアン化物イオンの定量に及ぼす共存する陰イオン及び陽イオンの影響について検討した結果を、表1及び表2にそれぞれ示す。0.05ppm  $\text{CN}^-$  溶液に各種イオンを添加して発光強度を測定した。陰イオンでは、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ は10ppm添加までほぼ100%の回収率を得、その影響はほとんどなかった。無機廃液の処理水、洗煙廃水など複雑な組成の試料では、特に多量に含有している $\text{Cl}^-$ に関しては100ppmまで検討したが、妨害はみられなかった。硫化物イオン、 $\text{S}^{2-}$ のみ1ppm以上で負の妨害を与えた。一方、金属イオンの影響の検討では、この系がアルカリ性で金属イオンは水酸化物を生成するので、生成しない濃度範囲で行った。 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Mn}^{2+}$ は、それぞれ $\text{CN}^-$ 濃度の20倍、10倍濃度まで影響がみられなかった。 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 及び $\text{Ni}^{2+}$ は負あるいは正の妨害を与えた。

Table 1 Interference of coexisting anions in the determination of cyanide ion by FIA/CL method

| Ion                           | Concentration tested(ppm) | Recovery(%) |
|-------------------------------|---------------------------|-------------|
| F <sup>-</sup>                | 10                        | 102.1       |
| Cl <sup>-</sup>               | 10                        | 95.6        |
|                               | 100                       | 101.5       |
| Br <sup>-</sup>               | 10                        | 100.3       |
| I <sup>-</sup>                | 10                        | 98.9        |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 10                        | 99.6        |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 10                        | 98.3        |
| S <sup>2-</sup>               | 0.1                       | 100.8       |
|                               | 0.5                       | 91.3        |
|                               | 1                         | 77.0        |
|                               | 5                         | 46.0        |

[CN<sup>-</sup>] = 0.05ppm

Table 2 Interference of coexisting metal ions in the determination of cyanide ion by FIA/CL method

| Ion              | Concentration tested(ppm) | Recovery(%) |
|------------------|---------------------------|-------------|
| Fe <sup>3+</sup> | 1.0                       | 102.9       |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.5                       | 98.8        |
| Cu <sup>2+</sup> | 0.01                      | 142.3       |
|                  | 0.03                      | 178.6       |
|                  | 0.05                      | 75.3        |
|                  | 0.1                       | 65.2        |
| Co <sup>2+</sup> | 0.01                      | 120.5       |
| Ni <sup>2+</sup> | 0.05                      | 81.8        |
|                  | 0.1                       | 69.4        |

[CN<sup>-</sup>] = 0.05ppm

### 3.3 検量線および変動係数

シアン化物イオンの定量範囲は試料の注入量により異なり、20  $\mu$  l注入では0.01~0.5ppm、100  $\mu$  l注入では0.001~0.1ppm  $CN^-$ 濃度範囲で検量線は直線になる。本法の測定時間は1サンプル約1分であり、測定値の変動係数は、3.1% (n=12; 0.05ppm  $CN^-$ 溶液100  $\mu$  l注入の場合)である。

### 3.4 実試料への適用

本法の実試料分析への適用性を調べるため、河川水中のシアン分析を検討した。京都市内を流れる高野川および鴨川で採取した河川水をろ過処理のみ行い、本システムに100  $\mu$  l直接注入した。河川水のみ注入ではピークは出ず、シアンは全く検出されなかった。河川水に一定量のシアンを添加した場合、ほぼ100%の回収率が得られ、本法が蒸留などの前処理なしにろ過のみで河川水を分析できることがわかった。

さらに、組成の複雑な廃液および排水中のシアン分析について検討した。廃液試料は、ピリジン-ピラゾロン比色定量後のシアン廃液 (No.1) とシアン化亜鉛カリウム廃液 (No.2) を、排水試料は本学の構内排水を用いた。廃液試料は公定法に従って蒸留した後、排水試料はろ過処理のみ行い、FIA/CL法とピリジン-ピラゾロン比色法でそれぞれ測定した結果を表3に示す。

Table 3 Recovery of cyanide ion with FIA/CL method and JIS method

| Sample          | Sample volume (ml) | 1% ascorbic acid added (ml) | $CN^-$ (ppm)                |            |
|-----------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|
|                 |                    |                             | FIA/CL method (Recovery(%)) | JIS method |
| Wastewater No.1 | 25                 | 0.1                         | 0.009<br>(68.3)             | N.D.       |
|                 | 25                 | 1.0                         | 0.012<br>(82.9)             | N.D.       |
| Wastewater No.2 | 1                  | 0.1                         | 328<br>(98.2)               | 318        |
| Sewage          | -                  | -                           | N.D.<br>(63.8)              | N.D.       |

廃液試料No. 2は、両法での分析結果がよい一致を得、F I A / C L法での回収率も98.2%と良好な値を得た。廃液試料No. 1は、ピリジンによると推定される妨害を生じたが、蒸留時にアスコルビン酸を添加することで干渉を抑制することができた。また、ピリジン-ピラゾロン比色法では検出されなかったシアンが、F I A / C L法では高感度のため検出された。排水試料は、両法ともシアンは検出されなかったが、F I A / C L法での回収率は約64%であり、共存物質の妨害があることがわかった。今後さらにこのシステムに紫外線照射あるいは膜分離などの前処理法を組み込むことにより、F I A / C L法は複雑組成試料中の全シアンの連続分析法として有効であると思われる。

#### 文献

- 1)立本英機, 鈴木伸, 黒田六郎, 橋本英久, 中川良三, 下田善也, 日本化学会第49春季年会講演要旨集, 2D41(1984).
- 2)足立昌子, 浅香庸子, 尾笹みどり, 澤井徳子, 小林正, 衛生化学, 33, 445 (1987).
- 3)JIS K0102, 工場排水試験方法(1986).
- 4)M. Ishii, M. Yamada and S. Suzuki, Anal. Lett., 19(A16), 1591(1986).
- 5)石井幹太, 山田正昭, 鈴木繁喬, 分析化学, 35, 955(1986).

(1992年11月6日 受理)