

# イオンクロマトグラフィーによるシアン化合物の定量

## Ion Chromatographic Determination of Cyanide Compounds

古 塩 英 世 Hideyo KOSHIO

畑 憲 治 Kenji HATA

### 1 はじめに

シアンイオンは、生物に対する毒性が強いことから環境水、工場排水等についてその汚染濃度を把握しておかなければならない重要な項目である。

分析法は、JIS K 0102<sup>1)</sup> (以下「規格」という) 38.1.2及び38.2または38.3に定められている。

シアン化合物は、メッキ、金属精錬、写真工業、金属の焼入れ、薫蒸等に使用されている。それら事業場の排水水からは、基準値を超える値が時により検出され、定量精度は特に注意を要する。また、分析試料に着色、濁りがある場合には定量誤差を生じることがある。このようなときは、原理の異なる他の測定方法で定量し濃度確認を試みることは、データ信頼性の点からも重要である。

最近、シアン化合物の定量法として、イオンクロマトグラフ (以下「IC」という。) を用いた方法が、野々村等によって発表された。<sup>2) 3)</sup>

当研究所において、実際の事業場排水等にてこの方法を適用し規格法の結果と比較したところ、良い関係が得られ、今後有用な方法と考えられるので報告する。また、標準溶液を用い直線性、再現性等、基礎的な項目の実験も併せて行ったので併記する。

## 2 実験方法

### 2.1 実験内容

基礎的な実験項目として、シアン化合物標準溶液を用い、クロマトグラム の形状及び分離度、再現性、検量線の直線性等、を検討した。その後、実試料を用い、規格38.1.2の前処理を行った後、IC法と規格法によって得られた全シアン化合物濃度を比較した。

### 2.2 IC装置によるシアン化合物の分析方法

分析方法は、野々村らの文献に詳細が述べられている。また、実際に当研究所で行った分析操作は、以下の通りである。

#### 2.2.1 試料採取、pH調整

50mlの比色管に前処理溶液の一定量 (5~25 ml) を分取する。この量は、IC装置の感度によって決まるが、後述する3.4の内容を考慮し決定する。また、共存物質の影響を下げるには、試料採取量は、少ないほど良い。その後、0.1N-NaOH 及びイオン交換水を適量加え pH 11.5~12.5で約45mlとする。なお、NaOHの添加量は、前処理液を中性にし、分取量を5 mlにした場合は、約4 mlであった。

#### 2.2.2 反応条件

先の比色管に、1 (W/V%) クロラミンT溶液を0.25ml加えイオン交換水で50mlとする。その後、80°Cの湯浴で10分加熱し、水浴中で約5分冷却し室温に戻す。この操作によってシアンイオンはシアン酸イオンに酸化され、IC装置の電気伝導度検出器で分析できることになる。

#### 2.2.3 定量

これより約2 mlをシリンジに分取し、IC装置に注入する。別に作成した検量線を用いシアン化合物を定量する。

定量について3種類の異なる濃度があるので注意を要する。即ち、試料溶液濃度、前処理溶液濃度及びIC装置注入用の反応溶液濃度がある。本文中、特に断わらない場合は、IC装置注入用の反応溶液濃度を示す。

2.2.4 検量線の作成

検量線を作成するため10mg/lシアン化合物イオン標準溶液より0.25~5mlを段階的に取り(50nl比色管中では0.05~1mg/lの濃度), 2.2.1~2.2.3の操作を行いシアン化合物イオン量と信号量の関係を作成する。

2.2.5 空試験

空試験をイオン交換水を用いて規格38.1.2及び前述の2.2.1~2.2.3について行い, 試料について得られた測定値を補正する。

2.2.6 IC装置の分析条件

以下に, 分析条件を示す。

装置; DIONEX社イオンクロマトグラフ2010i型  
 検出器; 電気伝導度検出器

プレカラム; HPIC-AG 4

メインカラム; HPIC-AS 4

溶離液; 2.25mM-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2.8mM-NaHCO<sub>3</sub>

除去液; 0.025N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

流量; 1.5ml/分

試料量; 約2ml(シリンジで, 試料を約2mlIC装置に注入すると内臓の計量管によってその50μlが分取される。

レンジ; 3 μS

レコーダ; チャート速度1cm/分, 入力電圧; 1V

3 実験及び検討結果

3.1 標準および実試料のクロマトグラム

図1にブランク, 標準及び実試料より得られたクロマトグラムの例を示す。前述の分析条件だとシアン酸イオンは, 試料注入後約3分で検出され

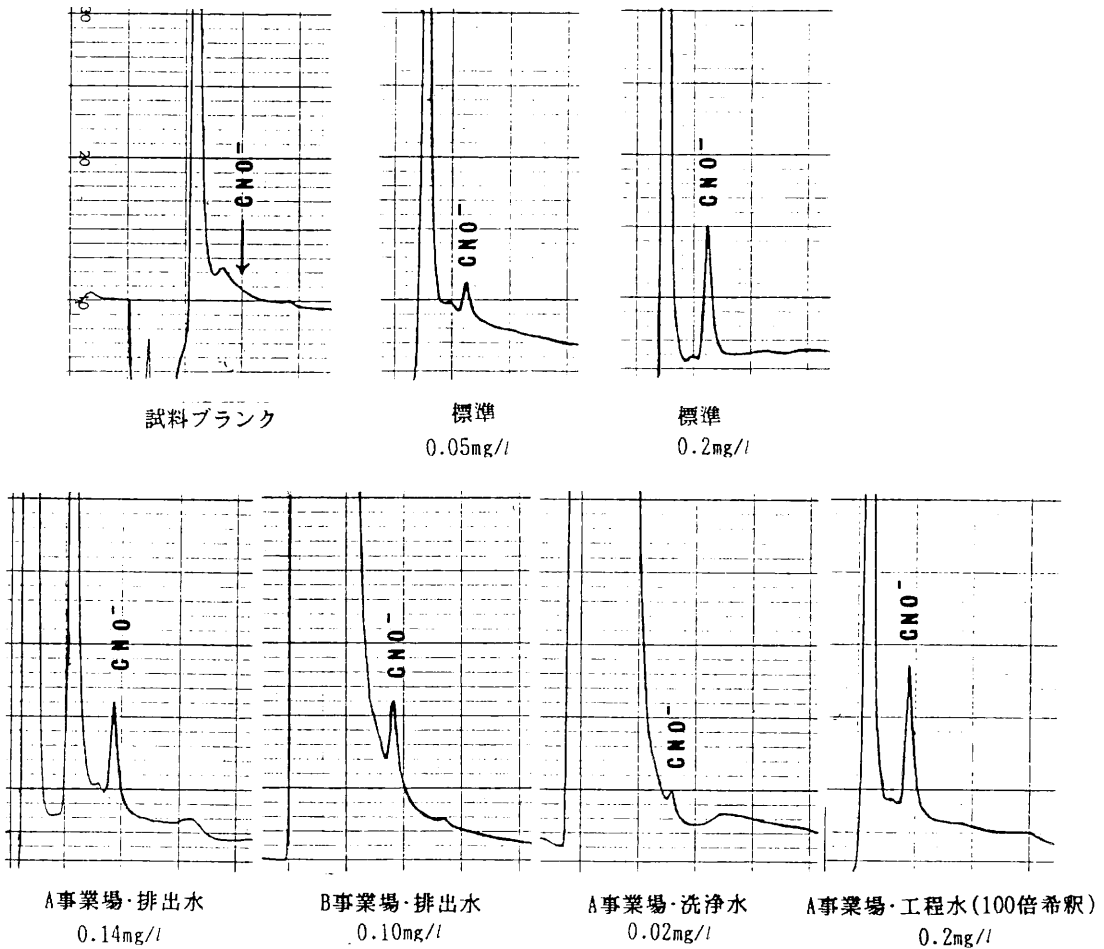


図1 標準及び実試料のクロマトグラム (濃度は, IC法反応溶液濃度)

ピーク形状もシャープであった。この位置は塩素イオンの1分程後で明瞭に確認できる。また、標準溶液の検出下限値は0.01mg/l程度まで検出可能であったが、実試料の場合には、共存する他のイオンによるベースラインの乱れが起こり、これより悪くなるが多かった。

### 3.2 直線性

図2に示した通り、シアンイオンの量と信号量の関係は良い直線性が得られた。前述の文献によれば、シアン化合物イオンとクロラミンTの反応は、化学量論的に進み、検量線の相関係数は、0.05~1.0mg/lに対し0.9996、1.0~10mg/lに対し0.9992であったと示されている。

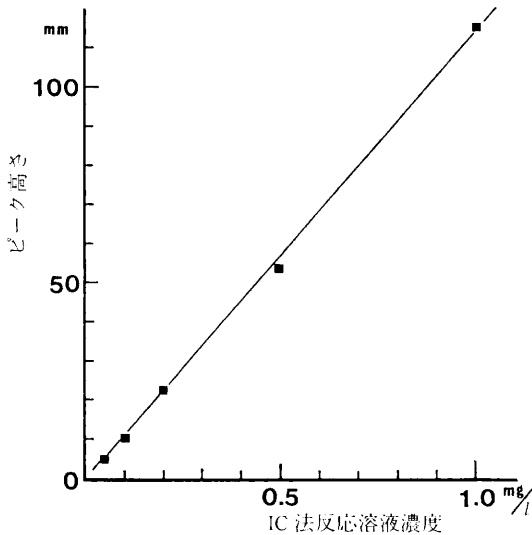


図2 IC法によるシアンイオンの検量線

### 3.3 再現性

再現性を見るため、低濃度及び高濃度について5回分析しそれぞれ得られた結果を表1に示した。0.05mg/lでのピーク高さは5mm程度であり、再現性も変動係数で10%とあまり良くなく、検出下限に近づいていることをうかがわせた。また、ピーク高さは電氣的に増幅可能だが、これ以上だとベースラインの変動が大きく現れることとなり、実用的ではなかった(したがって、IC装置のレンジは、3μSが適当と考えられる)。これに対し1.0mg/lでは、ピーク高さは117mm程度で変動係数も1.3%と低く、再現性は良好であった。実

試料として、メッキ工場の排水0.19mg/lについて3回繰り返し実験をしたところ、変動係数は、4.5%であった。また、シアン酸イオンの直前に出現する亜硝酸イオンと考えられるピークが大きいと分離が不十分となり、定量値に影響がでる場合があった。

表1 標準溶液について行った再現性試験結果

濃度 mg/l	試料番号及びピーク高さ(mm)						変動係数 (%)
	1	2	3	4	5	平均値	
0.05	4.5	5.7	5.8	5.2	5.0	5.24	10
1.00	115	117	116	118	119	117.0	1.3

### 3.4 前処理溶液の採取量

50mlの比色管に前処理によって得られた溶液より一定量を分取するが、この量を多くすれば、定量下限値は上がる。しかし、事業場排水などの試料の場合には、カラムの分離を阻害する物質が混入していることがある。たとえば、油は分離を悪化させる。蛋白質、粒子状物質は、カラムをつまらせ使用できなくなることがある。従って、分取量は、必要最小限度にとどめるのがよい。一つの目安として排水基準値(1mg/l)の10分の一である0.1mg/lの感度を目標におけば、通常前処理溶液の採水量は、25ml程度が適当と考えられる。

### 3.5 規格法との関係

事業場の排水、廃液処理原水、処理行程水等11試料について、規格38.1.2による前処理をした後、この前処理溶液を用い規格法(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)とIC法との関係を調べた。図3に両者の分析結果を示した。

試料の濃度範囲は、0.05~2.1mg/l(規格法)で、IC法との相関係数は、0.990(n=11)となり、良好な関係が見られた。

以上のことから、IC法によるシアン化合物の定量法は、分析法も比較的簡便であり、規格法との関係も良いこと等から、今後有用な方法と考えられる。

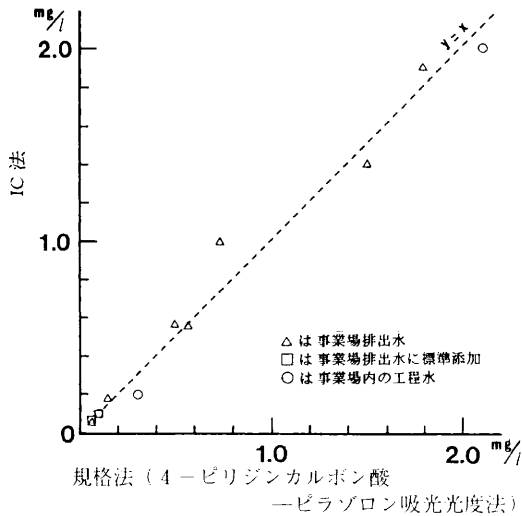


図3 実試料によるIC法と規格法の全シアン濃度の比較（濃度は、規格38.1.2による前処理溶液濃度）

#### 4 まとめ

シアン化合物の分析をIC法を用いた。事業場排水等について、IC法と規格法によって得られた全シアン化合物濃度を比較したところ、 $0.05 \sim 2.1 \text{ mg/l}$ の濃度範囲で、相関係数は0.990 ( $n=11$ )となり、ほぼ一致した関係にあった。IC法においてシアンイオンは、約3分で検出され、注入量と信号量の関係は良い直線性が得られた。また、再現性を変動係数で見ると $0.05 \text{ mg/l}$ で10%、 $1 \text{ mg/l}$ で1.3%であり、検出限界値は $0.01 \text{ mg/l}$ 程度と考えられた。排水基準値の10分の一である $0.1 \text{ mg/l}$ の感度を目標におけば、前処理溶液の採取量は、 $25 \text{ ml}$ が適当と思われた。

#### 文 献

- 1) JIS K 0102 工場排水試験法 (1986)
- 2) Makoto Nonomura and Toshiyuki Hobo : Ion chromatographic determination of cyanide compounds by chloramine T and conductivity measurement, Journal of Chromatography, 465, 395~401 (1989)
- 3) Makoto Nonomura : Indirect Determination of Cyanide Compounds by Ion Chromatography with Conductivity Measurement, Anal. Chem., 59, 2073~2076 (1987)