

Ion chromatography

イオンクロマトグラフィーによる排水中のシアンの測定

キーワード

イオンクロマトグラフィー (IC)、イオン排除分離、電気化学検出、電気伝導度検出、工場排水、シアン化合物

はじめに

シアン化合物は金属加工やメッキ処理などに利用されており、工業的に重要な化合物ですが、一方で人体に有害な化合物であるためさまざまな法規制下に置かれていて、排水中のシアン化合物の濃度についても基準が定められています。

工業排水中のシアン化合物の測定方法は、工場排水試験法 (JIS K 0102)¹ に規定されています。排水試料に通気または加熱蒸留の操作を行い、シアン化水素 (HCN) を発生させ水酸化ナトリウム水溶液 (0.1 mol/L) に捕集して試料溶液とします。これを、吸光度法 (ピリジン-ピラゾロン吸光度法、4-ピリジカルボン酸-ピラゾロン吸光度法) またはイオン電極法でシアン化合物イオン (CN⁻) として定量します。この時、硫化物イオン (S²⁻) などの還元性物質や、残留塩素などの酸化性物質が共存すると測定を妨害するため、事前に除去する必要があり操作が煩雑です。

一方、イオンクロマトグラフィー (IC) を用いた CN⁻ の測定方法としてイオン排除-電気化学検出法^{2, 3} とイオン交換-電気伝導度検出法^{4, 5, 6} が報告されています。イオン排除-電気化学検出法は CN⁻ をイオン排除カラムで分離後、電気化学検出器で選択的に測定する方法です。イオン交換-電気伝導度検出法では、前処理にて CN⁻ をシアン酸イオン (OCN⁻) に酸化して、イオン交換カラムで分離し、電気伝導度検出器で検出する方法です。

本アプリケーションノートでは、シアン化合物試料に対し IC を用いた方法での測定を行い、結果を公定法である吸光度法やイオン電極法と比較しましたので報告いたします。

ICによるCN測定の方法

CN⁻ は解離定数が小さく (pKa=9.2) イオンとして解離しにくいいため、イオン交換分離では保持されにくく、また電気伝導度検出器での検出もされにくいです。これを解決する手段として、イオン排除-電気化学検出法と前処理を行うイオン交換-電気伝導度検出法が報告されています。

イオン排除-電気化学検出法の原理

イオン排除クロマトグラフィーではイオン交換体を用いた固定相との静電的反発を利用して分離を行います。固定相に強酸性陽イオン交換体を用いた場合、陰イオンは固定相の負電荷との静電反発によって保持されずに排出されます。この時、溶離液に強酸水溶液を用いると強酸性物質は解離しているため保持されませんが、弱酸性物質は解離が抑制されるので静電反発を受けずに保持されます。このように、解離の度合いによって保持の受け方が変わるため溶出時間に差が生じ分離ができます。イオン排除分離では一般に解離定数 (pKa) が低いものから溶出します (図1)。

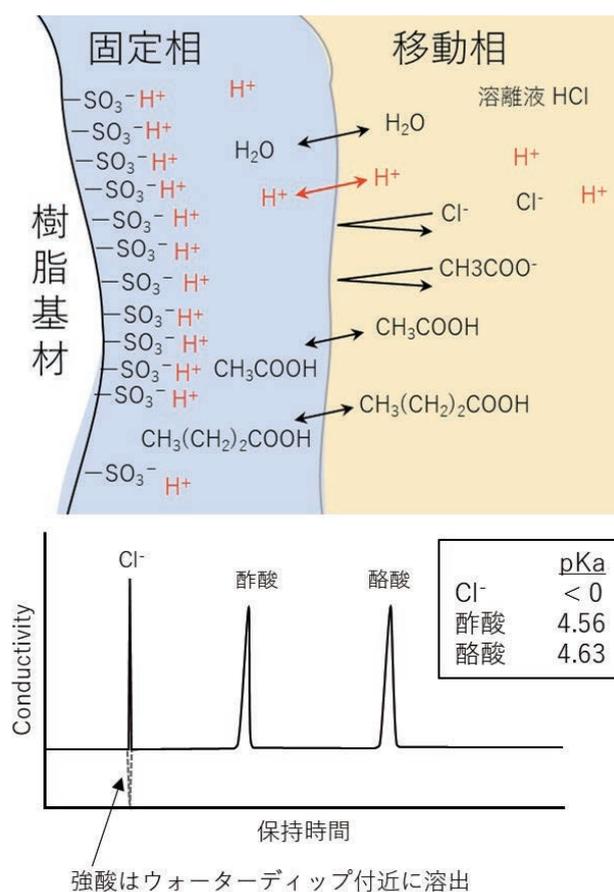


図1. イオン排除分離の模式図

電気化学検出とはセル内の電極に電圧をかけたときに、電極表面で生じる酸化還元反応に基づく電流変化を検出する測定方法です。CN⁻はAg電極で容易に酸化されるため作用電極にAg電極を使用し、参照電極にpH-Ag/AgCl電極を使用します。

イオン交換-電気伝導度検出法

上述の通りCN⁻はpKaが高く解離しにくいのでイオン交換-電気伝導度検出では測定できません。そこで、前処理によってCN⁻をOCN⁻に酸化させて測定を行う方法が報告されています^{5, 6}。OCN⁻はpKa=3.66であるため、比較的解離しやすくイオン交換分離カラムによる分離も、電気伝導度測定による検出も可能です。この報告ではCN⁻を次亜塩素酸ナトリウムとクロラミンTそれぞれで酸化を行っていますが、次亜塩素酸ナトリウムは強い酸化剤のためカラムを劣化させる恐れがあり、本アプリケーションノートでは酸化力が弱いクロラミンTを用いて酸化反応を行いました。



TsNCINa: クロラミンT
NCCI: 塩化シアン

分析条件および定量操作

イオン排除-電気化学検出法

作用電極にディスポーザブルタイプのAg電極を用いた分析条件の詳細を表1に示します。

表1. イオン排除-電気化学検出法の分析条件

装置	Thermo Scientific™ Dionex™ Integriion™ RFICシステム
カラム	Thermo Scientific™ Dionex™ ICE-AS1 (9 x 250 mm)
溶離液	1 mmol/L MSA (溶離液ジェネレーター使用)
溶離液流量	1.0 mL/min
カラム温度	35 °C
検出器	電気化学検出器 (ECD)
モード	D.C.アンペロメトリモード
参照電極	pH-Ag/AgCl
作用電極	Ag電極 (ディスポーザブルタイプ)
電位	0 V
ポストカラム	Thermo Scientific Dionex ACRS-ICE500 9mm (0.5 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液)
導入量	25 µL

イオン交換-電気伝導度検出法

CN⁻をOCN⁻に酸化処理する操作を図2に示します。また、酸化処理した後の試料を表2に示す分析条件で測定します。

試料 5 ml (0.1 mol/L NaOH)

←10 g/L クロラミン, 0.6 ml

NCCI

←超純水

10 ml

80 °Cで10分間加熱後、氷浴で室温に冷却

OCN⁻ (ICで測定)

図2. イオン交換-電気伝導度法の前処理操作

表2. イオン交換-電気伝導度検出法の分析条件

装置	Thermo Scientific™ Dionex™ Integriion™ RFICシステム		
カラム	Thermo Scientific™ Dionex™ AG19 (4 x 50 mm)		
	Thermo Scientific™ Dionex™ AS19 (4 x 250 mm)		
溶離液	25~55 mmol/L KOH (溶離液ジェネレーター使用)		
	時間 (分)	濃度 (mmol/L)	カーブ
	-5	25	5
	0	25	5
	10	25	5
	10.5	55	5
30	55	5	
カラム温度	30 °C		
溶離液流量	1 mL/min		
サプレッサー	Thermo Scientific™ Dionex™ ADRS600 4 mm エクスターナルモード 電流値: 140 mA		
導入量	25 µL		

試薬

CN⁻標準液 (1000 mg/L)

シアン化カリウム (関東化学製) 255 mgを0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液100 mLに溶解しました。低濃度の標準液はそれぞれ0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で希釈して調製しました。

クロラミンT溶液 (10 g/L)

p-トルエンスルホンクロロアミドナトリウム三水和物 (富士フィルム和光純薬製) 0.63 gを超純水50 mLに溶解しました。

S²⁻標準液 (1000 mg/L)

硫化ナトリウム九水和物 (富士フィルム和光純薬製) 0.76 gを超純水100 mLに溶解しました。

0.5 mmol/L 水酸化ナトリウム水溶液 (pH調整用)

水酸化ナトリウム (関東化学製) 20.6 gを超純水に溶解し1000 mLにメスアップして使用しました。

0.1 mmol/L 水酸化ナトリウム (試料調製用)

0.5 mmol/L 水酸化ナトリウム水溶液を希釈して使用しました。

結果と考察

イオン排除-電気化学検出法

0.0005~0.1 mg/L_{CN⁻}の範囲で標準液を測定し、検量線を作成しました(図3)。測定した濃度範囲で決定係数は0.9997で良好な結果でした。

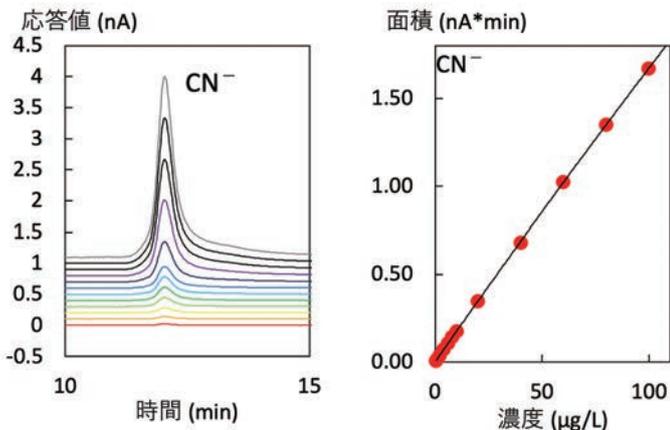


図3. 標準液クロマトグラム(左)と検量線(右)

工場排水試験法(JIS K 0102)によると、排水中に S^{2-} が多く含まれている場合、測定が阻害されるため事前に除去処理を行う必要があります。また、電気化学測定において S^{2-} はAg電極と反応して硫化銀の被膜を作り感度を低下させる恐れがあります。そこで0.001 mg/L_{CN⁻}に S^{2-} を添加(1 mg/L)した際の CN^- 回収率を確認しました。 S^{2-} の添加した際の回収率は98%と良好でした。また10回繰り返し測定の実験結果は再現性はいずれもRSDが3%以下と良好で、 S^{2-} による感度低下の影響も見られませんでした(図4、表3)。

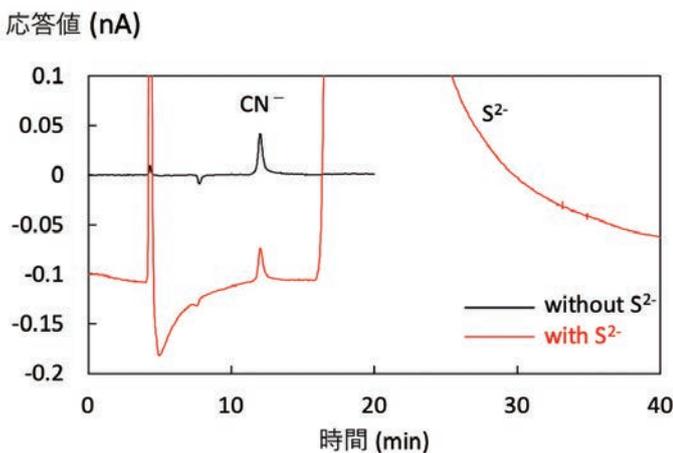


図4. S^{2-} 添加時の0.001 mg/L_{CN⁻}クロマトグラム比較

表3. 0.001 mg/L_{CN⁻}の再現性と S^{2-} 添加時の回収率

	without S^{2-}	with S^{2-}
面積平均 (nA*min)	0.0176	0.0173
RSD	1.78%	2.81%
回収率	-	98.00%

イオン交換-電気伝導度検出法

0.01~1 mg/L_{CN⁻}の範囲で標準液を測定し、検量線を作成しました(図6)。測定した濃度範囲で決定係数は0.9999で良好な結果でした。また、0.01 mg/L_{CN⁻}の濃度での10回繰り返し再現性RSDは3.9%でした。

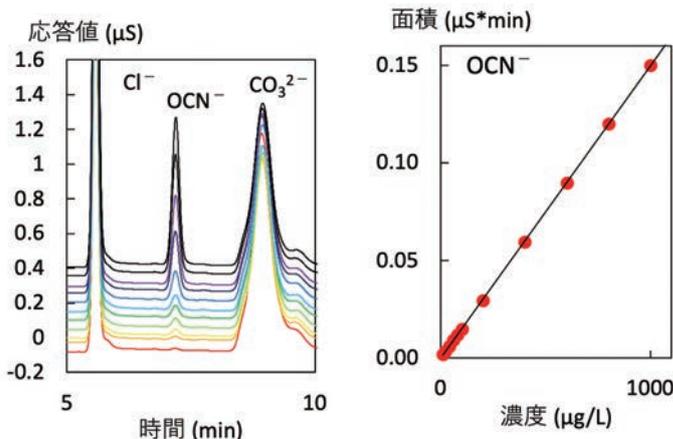


図6. 標準液クロマトグラム(左)と検量線(右)

電気伝導度検出法についても S^{2-} が共存した際の回収率の確認を行ったところ、0.01 mg/L_{CN⁻}に10 mg/L_{S²⁻}が共存したときの CN^- 回収率は89%でした。この時 S^{2-} が硫酸イオン(SO_4^{2-})に酸化されたことも確認できました(図7、表4)。

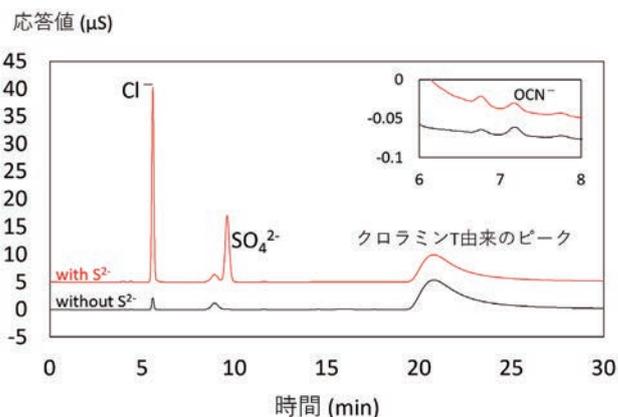


図7. S^{2-} 添加時の0.01 mg/L_{CN⁻}クロマトグラム比較

表4. 電気伝導度検出における S^{2-} 添加時(1 mg/L)の CN^- 回収率(0.01 mg/L)

	without S^{2-}	with S^{2-}
面積 (μS*min)	0.00183	0.00163
回収率	-	89%

公定法との比較

排水処理後の吸収液中のCN⁻の測定について、今回測定をしたIC法（イオン排除-電気化学検出法とイオン交換-電気伝導度検出法）とJIS K 0102に規定された方法（吸光光度法とイオン電極法）を比較し、表5に示しました。

JIS K 0102に規定された方法と比べて今回測定したIC法は、より低い濃度のCN⁻が定量できました。イオン排除-電気化学検出法の定量下限値はCN⁻0.001 mg/L以下で、イオン交換-電気伝導度検出法の定量下限値はCN⁻0.01 mg/L以下でした。さらに、JIS K 0102に規定された方法はS²⁻の影響を受けやすいのに対して、今回測定したIC法は電気化学検出法で1 mg/L、電気伝導度法で10 mg/L程度のS²⁻が共存しても測定に影響しないことが確認できました。

表5. 各測定方法の比較

	IC法		公定法 (JIS K 0102)	
	イオン排除-電気化学検出	イオン交換-電気伝導度検出	吸光光度法	イオン電極法
定量原理	CN ⁻ をイオン排除分離で分離し、酸化還元反応の電流値を測定	CN ⁻ をOCN ⁻ に酸化してイオン交換分離で分離し、電気伝導度を測定	CN ⁻ をCNCl ₂ にして発色液と反応させ、吸光度を測定	シアン化物イオン電極を指示電極として電位を測定
検出成分	CN ⁻	OCN ⁻	青色色素	CN ⁻
検出器	電気化学検出器	電気伝導度検出器	UV/Vis分光光度計	電位差計
S ²⁻ の影響	1 mg/L程度まで影響なし	10 mg/L程度まで影響なし	あり	あり
定量下限値	0.001 mg/L以下 ^a	0.01 mg/L以下 ^a	0.05 mg/L程度 ^b	0.1 mg/L程度 ^b

a 定量下限値：シグナルノイズ比=10の時の濃度として計算 b JIS K 0102参照

まとめ

シアン化物イオンのICを用いた定量方法として、イオン排除-電気化学検出法と、前処理操作と組み合わせたイオン交換-電気伝導度検出法をそれぞれ検討し、μg/Lレベルの高感度な検出が可能であることを確認しました。またいずれの測定方法においても1000倍程度のS²⁻の共存下でも測定が可能であることを確認できました。

参考文献：

- 1 JIS K 0102 工場排水試験方法 (2013) .
- 2 Dionex Corp.,: "Determination of Cyanide in Strongly Alkaline Solutions", Application Update 107.
- 3 Dionex Corp.,: "Product Manual for IonPac ICE-AS1 Guard and Analytical Columns".
- 4 M.Nonomura: " Indirect Determination of Cyanide Compounds by Ion Chromatography with Conductivity Measurement ", Anal.chem., 59, 2073~2076 (1987) .
- 5 M.Nonomura, T.Hobo: " Ion Chromatographic Determination of Cyanide Compounds by Chloramine-Tand Conductivity Measurement ", J.Chromatogr., 465, 395~401 (1989) .
- 6 野々村 誠,高鴨 雅則: "紫外線照射による各種シアン化合物の光分解性",工業用水,469,16~21 (1997)

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2023 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc IC294-A23060B

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL : 0120-753-670 FAX : 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com

代理店

ダイオテック東京株式会社

東京都台東区東上野6-2-1

DIO

TEL : 03-3842-4882

<https://www.diotech.co.jp/>

Mail : info@diotech.co.jp

thermo scientific