



# APPLICATION REPORT

201004

## リン酸緩衝液を使用したシアン化物イオン及び塩化シアン分析

### 【はじめに】

平成 22 年 2 月 17 日の厚生労働省告示第 48 号で「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法の一部改正」がおこなわれ、その中でシアン化物イオン及び塩化シアンの分析で試料に添加する緩衝液が、酒石酸からリン酸に変更されました。この改正法について、確認をおこないましたので報告します。

### 【測定条件】

カラム: IonPac ICE-AS1 (9×150mm)  
 溶離液: 1.0mmol/L 硫酸  
 溶離液流量: 1.2mL/min\*注  
 試料導入手量: 100μL  
 検出器: UV-VIS 測定波長 638nm  
 反応液 1: 0.1% クロラミン T  
           in 0.02 mol/L リン酸緩衝液  
 反応コイル 1: 0.4mL (40℃)  
 反応液 2: 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン  
           混合溶液  
 反応コイル 2: 2mL (100℃)  
 反応液流量: 各 0.5mL/min  
 標準液濃度: シアン化物イオン、塩化シアン各 0.01mg/L  
 注: 圧力が 11MPa を超える場合は流量を下げる必要があります。

### 【主な変更点】

- ① 試料に添加する 1mol/L 緩衝液  
酒石酸緩衝液と酒石酸ナトリウム緩衝液からリン酸緩衝液に変更された。
- ② シアン化物イオン標準液  
試薬調製時に液温を上げない。
- ③ 塩化シアン標準液
  - ・ 塩素化に用いられる試薬が、次亜塩素酸ナトリウムのみから、次亜塩素酸ナトリウムまたはクロラミン T となった。
  - ・ 次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 0.05%）の添加量が 0.2mL から 2mL に変更された。
  - ・ 調製から 1 時間以上冷所で静置し反応させる。
- ④ 検量線作成時  
緩衝液はあらかじめ冷却したものを添加する。
- ⑤ 試料
  - ・ 試料 100mL につきリン酸緩衝液(1mol/L) 1mL を添加する。

試料の採取及び保存時に、次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加しない。

### 【酒石酸緩衝液とリン酸緩衝液の違い】

試料中にアンモニウムイオンや有機前駆物質が存在した場合それを窒素源、酒石酸緩衝液を炭素源として塩化シアンがわずかに生成することが指摘されていましたが、リン酸緩衝液を用いることでこの問題が解消されます（図 1）。

酒石酸緩衝液とリン酸緩衝液いずれを用いても、シアン化物イオン及び塩化シアンの面積値の違いはほとんどないことを図 2 に示しました。

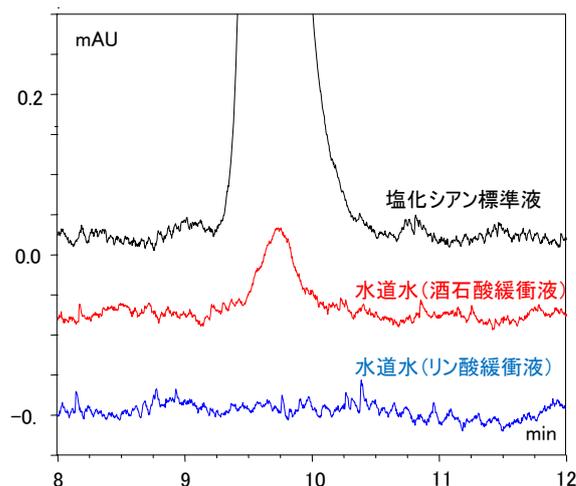


図 1 リン酸緩衝液の効果

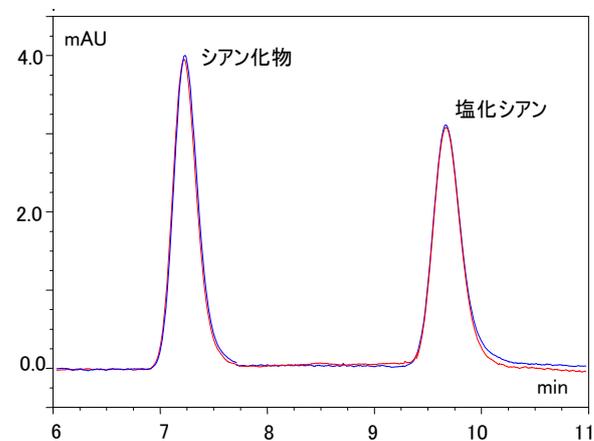


図 2 緩衝液の違いによるピークの違い  
 (青色：酒石酸緩衝液、赤色：リン酸緩衝液)

### 【標準液の安定性】

シアン化物イオン、次亜塩素酸ナトリウム及びピクロラミンTで塩素化した塩化シアン各0.01mg/Lを用い、リン酸緩衝液を用いた場合の標準液の安定性について検証しました。塩化シアンは塩素化の反応が終了するまで約1時間要したためこの時点の面積値を、シアン化物イオンは調製直後の面積値を、それぞれ基準とし、12時間の変化を確認しました。調製後の標準液バイアルを4℃にした場合と25℃にした場合の面積値の変化を、それぞれ図3と図4に示します。

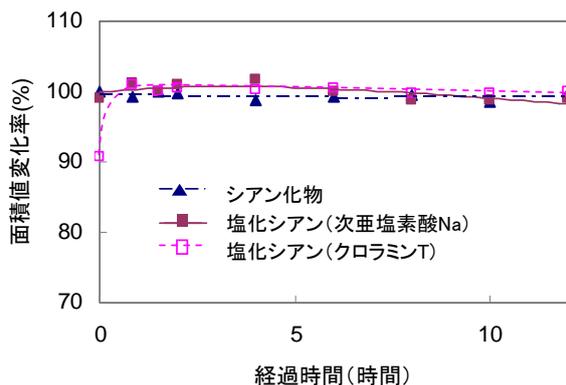


図3 標準液の面積値の変化 (4℃条件)

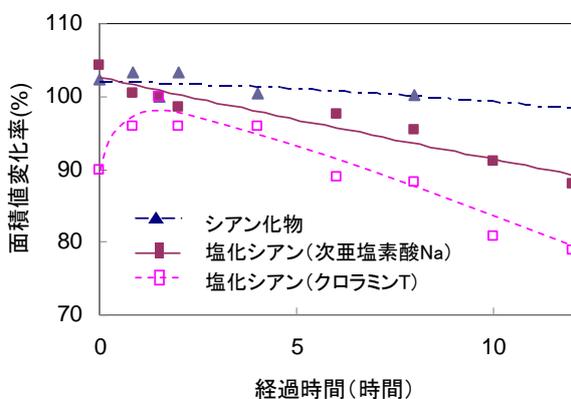


図4 標準液の面積値の変化 (25℃条件)

4℃の条件では、シアン化物イオンは12時間でも調製直後の面積値のまま安定していました。次亜塩素酸ナトリウム及びピクロラミンTで塩素化した塩化シアンは、どちらも調製1時間後の面積値を6時間後まで維持し、6時間以降わずかに低下するものの、12時間後までは1%程度の減少でした。一方、25℃の条件では、シアン化物イオンはわずかに減少、塩化シアンは調製直後から減少し続け12時間後には10から20%以上減少しました。

リン酸緩衝液をあらかじめ冷却したものと冷却していないものを使用して標準液を調製した場合の違いを図5に示します。緩衝液を冷却していない場合、面積値が10%減少しました。

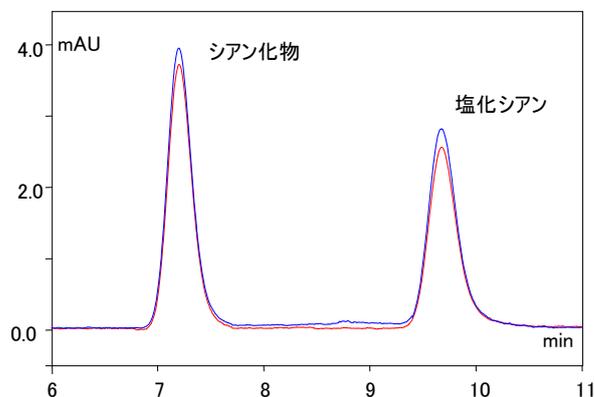


図5 リン酸緩衝液の冷却効果  
青色：冷却あり、赤色：冷却なし

### 【結果及び考察】

リン酸緩衝液を用いることで、塩化シアンが生成しないことが確認できました。

塩化シアン標準液は、塩素化反応に1時間以上必要としますが、4℃で保管すれば12時間安定であることがわかりました。今回の改正では、緩衝液をあらかじめ冷却しておくこと、温度が上がらないよう調製すること、調製後は冷蔵しておくなど、温度に関する注意事項が多くなりました。実際に、温度が高くなるとすぐに濃度が低下することが確認されたことから、温度管理は重要です。

日本ダイオネクス株式会社

URL <http://www.dionex.co.jp>

- 本 社 〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル  
TEL(06)6885-1213 FAX(06)6885-1215
- 東 京 支 社 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里5-17-9 イマス日暮里ビル  
TEL(03)5850-6080 FAX(03)5850-6085
- 名古屋営業所 〒450-0002 名古屋市中村区名駅3-16-3 名駅アイサンビル  
TEL(052)571-8581 FAX(052)571-8582
- 大阪営業部 〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル  
TEL(06)6885-1335 FAX(06)6885-1215
- 九州営業所 〒812-0038 福岡市博多区祇園町1-28 シグマ博多ビル  
TEL(092)271-4436 FAX(092)262-0737