

水質基準に準拠したイオンクロマトグラフ- ポストカラム吸光光度法による シアン化物イオンおよび塩化シアン の分析

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（平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号 [最終改正令和 2 年 3 月 25 日厚生労働省告示第 95 号]）により、シアン化物イオンおよび塩化シアンの検査方法が改正され、同年 4 月 1 日から施行されました。

別表第 12 に規定されているイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法の標準液の調製及び検量線の作成についての項目が改正されています。従来はシアン化物イオンと塩化シアンの標準液を個別に調製していました。今回の改正では、シアン化物イオン及び塩化シアンを混合した混合標準液による方法も認められることになりました。

本稿では、改正内容に準拠して、島津シアン分析システムによる従来のシアン化物イオン及び塩化シアンの標準液と、新たに認められた混合標準液の分析例をご紹介します。

A. Morita

■ 分析方法

イオン排除モードによりシアン化物イオン、塩化シアンを分離後、4-ピリジンカルボン酸ピラゾロン法によるポストカラム誘導体化を用い、波長 638 nm で検出します。本ポストカラム法では、2 段階反応が行われます。第 1 段階反応では、クロラミン T 溶液による塩素化反応、第 2 段階反応では 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン/4-ピリジンカルボン酸溶液による発色反応が行われます。

図 1 に告示法に準拠した島津シアン分析システムの流路を示します。表 1 に分析条件を示します。塩化シアンについては、分析中にも消失していきますので、オートサンプラーのバイアルは 4℃に冷却して分析します。

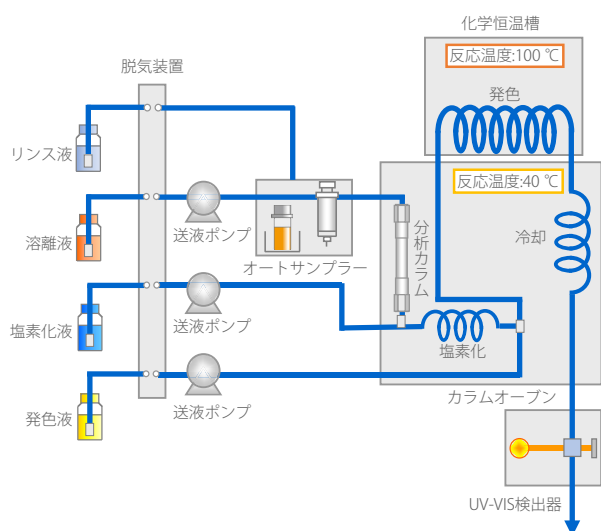


図 1 流路図

表 1 分析条件

<Separation>	
Column	: Shim-pack™ Amino-Na (100 mm×6.0 mm I.D., 5 μm)*1
Guard column	: Shim-pack™ CN(G) (10 mm×6.0 mm I.D., 5 μm)*2
Mobile Phase	: 10 mmol/L Sodium dihydrogen phosphate
Flow Rate	: 0.6 mL/min
Column Temp.	: 40 °C
Injection Vol.	: 100 μL
Vial	: Shimadzu Vials, LC, Polypropylene*3
<Post-column reaction>	
First reaction	
Reagent	: Phosphate buffer containing 1 g/L Chloramine T
Flow Rate	: 0.5 mL/min
Reaction Temp.	: 40 °C
Second reaction	
Reagent	: 28.7 mmol/L 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolone +96.5 mmol/L 4-Pyridinecarboxylate (Na)
Flow Rate	: 0.5 mL/min
Reaction Temp.	: 100 °C
Detection	: UV-VIS detector at 638 nm (Lamp: W)

*1: P/N: 228-18837-91, *2: P/N: 228-18837-93, *3: P/N: 228-31537-91

■ 標準液の分析 (1)

シアン化物イオン、塩化シアン標準液を個別調製 (塩素化剤：次亜塩素酸ナトリウム溶液)

まずはじめに、従来通りシアン化物イオンと塩化シアン標準液をそれぞれ別に調製しました。シアン化物イオンを次亜塩素酸ナトリウム溶液又はクロラミン T 溶液どちらかで塩素化し、冷所で 1 時間以上静置することで塩化シアンを調製しました。調製の流れを図 2 に示します。

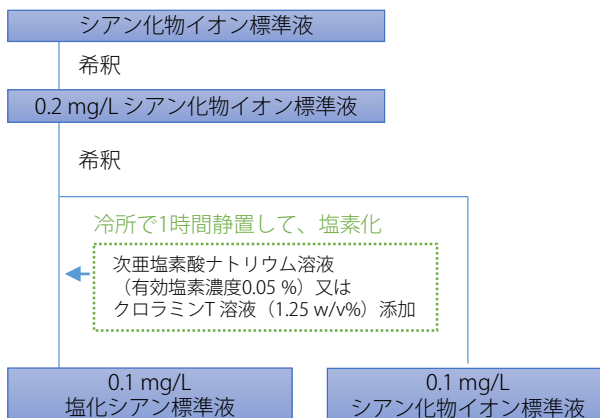


図 2 標準液調製手順
(シアン化物イオン、塩化シアン標準液を個別調製)

図3にシアン化物イオン、塩化シアン標準液各0.001 mg/Lを100 μL 注入した際のクロマトグラムを示します。塩化シアンを調製する際に、次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素濃度0.05%）を用いました。図4にシアン化物イオン、塩化シアン標準液の検量線を示します。寄与率（ R^2 ）0.999以上と良好な直線性が得られました。

表2に同一のバイアルから6回連続繰り返し分析をした際のピーク面積および保持時間の相対標準偏差を示します。基準値0.01 mg/Lの1/10濃度でも良好な再現性が得られており、バイアル内でシアン化物イオン及び塩化シアンが安定して存在し、システムパフォーマンスが安定していることがわかります。

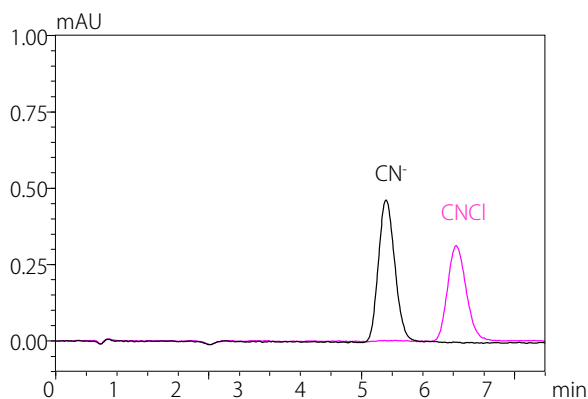


図3 シアン化物イオン、塩化シアン標準液のクロマトグラム
(各0.001 mg/L)
塩素化剤：次亜塩素酸ナトリウム溶液

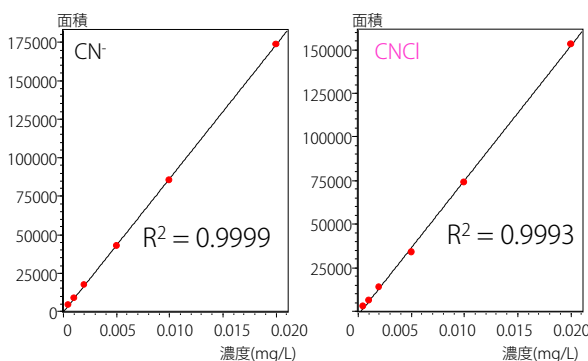


図4 検量線 (0.0005~0.020 mg/L)
左図：シアン化物イオン、右図：塩化シアン
塩素化剤：次亜塩素酸ナトリウム溶液

表2 シアン化物イオン、塩化シアン各0.001 mg/Lの再現性 (N=6)
塩素化剤：次亜塩素酸ナトリウム溶液

	保持時間 (%RSD)	ピーク面積 (%RSD)
シアン化物イオン	0.02	0.53
塩化シアン	0.03	0.65

■ 標準液の分析 (2)

シアン化物イオン、塩化シアン標準液を個別調製 (塩素化剤：クロラミンT溶液)

塩化シアンを調製する際にクロラミンT溶液 (1.25 w/v%)を用いて分析しました。図5に、シアン化物イオン、塩化シアン標準液各0.001 mg/Lを100 μL 注入した際のクロマトグラム、図6にシアン化物イオン、塩化シアン標準液の検量線を示します。寄与率（ R^2 ）0.999以上と良好な直線性が得られました。

表3に同一のバイアルから6回連続繰り返し分析をした際のピーク面積および保持時間の相対標準偏差を示します。

塩化シアン標準液を調製する際の塩素化剤が次亜塩素酸ナトリウム溶液、クロラミンT溶液いずれの場合も、同等の結果が得られました。

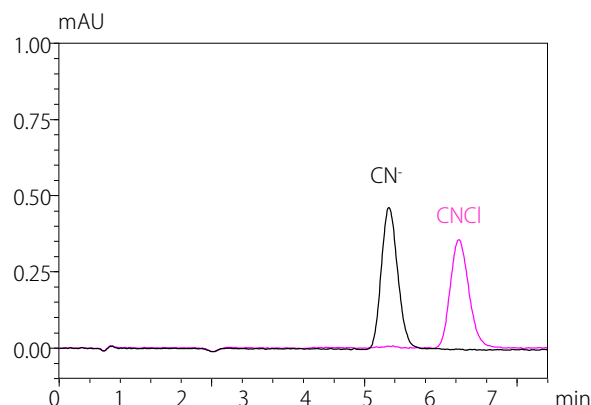


図5 シアン化物イオン、塩化シアン標準液のクロマトグラム
(各0.001 mg/L)
塩素化剤：クロラミンT溶液

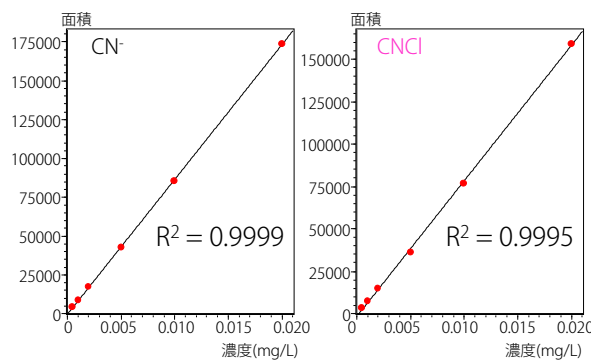


図6 検量線 (0.0005~0.020 mg/L)
左図：シアン化物イオン、右図：塩化シアン
塩素化剤：クロラミンT溶液

表3 シアン化物イオン、塩化シアン各0.001 mg/Lの再現性 (N=6)
塩素化剤：クロラミンT溶液

	保持時間 (%RSD)	ピーク面積 (%RSD)
シアン化物イオン	0.02	0.53
塩化シアン	0.05	0.55

■ 標準液の分析 (3)

シアン化物イオン、塩化シアン混合標準液 (塩素化剤：次亜塩素酸ナトリウム溶液)

今回の改正で新たに認められたシアン化物イオン及び塩化シアンを混合した混合標準液を分析しました。シアン標準液を次亜塩素酸ナトリウム溶液またはクロラミン T 溶液のどちらかで塩素化し、冷所で1時間以上静置することで塩化シアンを調製します。その後、亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加し、塩素化剤を失活させた後、シアン化物イオン標準液を添加することで、混合標準液を調製します (図 11)。

図 7 にシアン化物イオン、塩化シアン混合標準液各 0.001 mg/L を 100 μL 注入した際のクロマトグラムを示します。塩化シアンを調製する際に、次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素濃度 0.05 %) を用いました。図 8 にシアン化物イオン、塩化シアン標準液の検量線を示します。表 4 に同一のバイアルから 6 回連続繰り返し分析をした際のピーク面積および保持時間の相対標準偏差を示します。

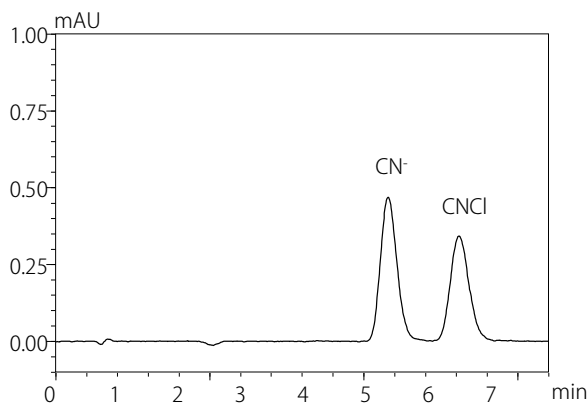


図 7 シアン化物イオン、塩化シアン混合標準液のクロマトグラム
(各 0.001 mg/L)
塩素化剤：次亜塩素酸ナトリウム溶液

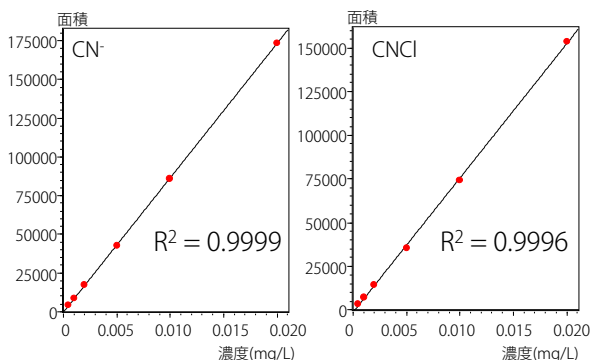


図 8 混合標準液の検量線 (0.0005~0.020 mg/L)
左図：シアン化物イオン、右図：塩化シアン
塩素化剤：次亜塩素酸ナトリウム溶液

表 4 シアン化物イオン、塩化シアン混合標準液
各 0.001 mg/L の再現性 (N=6)
塩素化剤：次亜塩素酸ナトリウム溶液

	保持時間 (%RSD)	ピーク面積 (%RSD)
シアン化物イオン	0.10	0.41
塩化シアン	0.10	1.1

■ 標準液の分析 (4)

シアン化物イオン、塩化シアン混合標準液 (塩素化剤：クロラミン T 溶液)

シアン化物イオン及び塩化シアンを混合した混合標準液を調製する際の塩素化剤に、クロラミン T 溶液 (1.25 w/v%) を用いて分析しました。

図 9 にシアン化物イオン、塩化シアン混合標準液各 0.001 mg/L を 100 μL 注入した際のクロマトグラムを示します。図 10 にシアン化物イオン、塩化シアン標準液の検量線を示します。表 5 に同一のバイアルから 6 回連続繰り返し分析をした際のピーク面積および保持時間の相対標準偏差を示します。

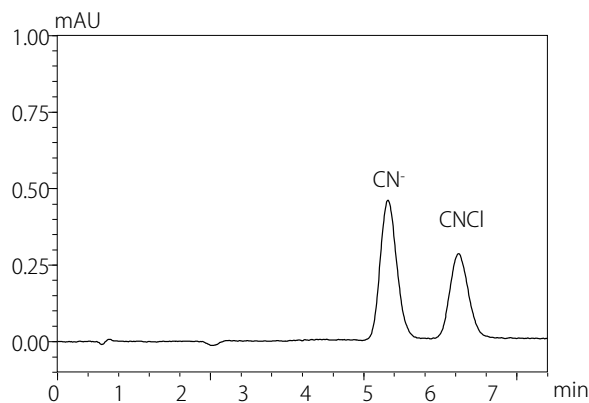


図 9 シアン化物イオン、塩化シアン混合標準液のクロマトグラム
(各 0.001 mg/L)
塩素化剤：クロラミン T 溶液

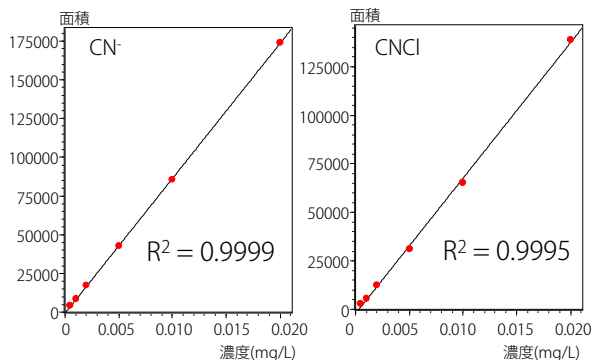


図 10 混合標準液の検量線 (0.0005~0.020 mg/L)
左図：シアン化物イオン、右図：塩化シアン
塩素化剤：クロラミン T 溶液

表 5 シアン化物イオン、塩化シアン混合標準液
各 0.001 mg/L の再現性 (N=6)
塩素化剤：クロラミン T 溶液

	保持時間 (%RSD)	ピーク面積 (%RSD)
シアン化物イオン	0.04	0.17
塩化シアン	0.07	1.3

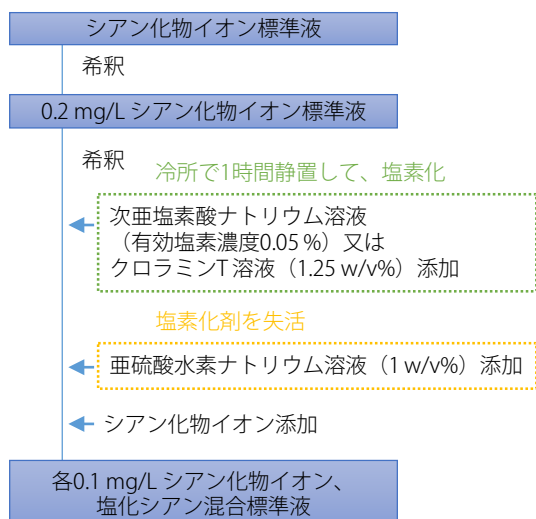


図11 標準液調製手順 (シアン化物イオン、塩化シアン混合標準液)

■ 水道水の分析

試験法によると、試料 100 mL につき、りん酸緩衝液 (1 mol/L) 1 mL を加えて、容器を密栓して冷蔵し、24 時間以内には試験を行う必要があります。今回は水道水にりん酸緩衝液を添加して測定しました。

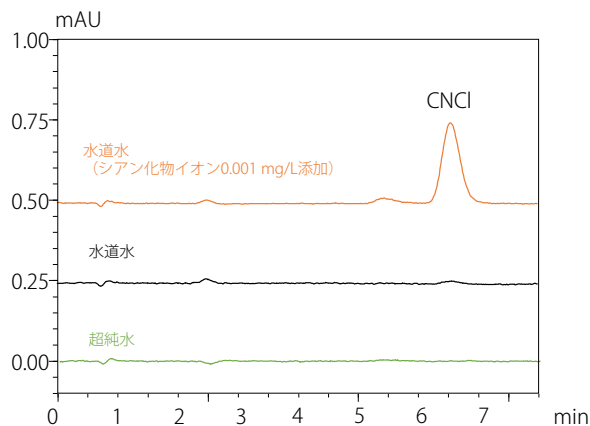


図12 水道水のクロマトグラム
上：水道水 (シアン化物イオン 0.001 mg/L 添加)
中：水道水
下：超純水

図12に、水道水と水道水にシアン化物イオンを 0.001 mg/L 添加したクロマトグラムを示します。水道水中の残留塩素の影響で、シアン化物イオンが塩化シアンに変化した状態で検出されました。比較対象として超純水も同様に分析し、塩化シアンが検出されないことを確認しました。

表 6 にそれぞれの標準液の調製方法で作成した検量線を用いて、添加試料を定量した結果を示します。水道水質検査法の妥当性評価ガイドライン (平成 24 年 9 月 6 日付け建水発 0906 第 1 号別添、最終改正：平成 29 年 10 月 18 日付け薬生水発第 1018 第 1 号) の添加試料の評価では、無機物の場合、真度の目標は 70-130 %です。今回の定量結果は、いずれの標準液の調製方法でも、目標を満たすことが確認できました。

■ まとめ

従来は、シアン化物イオンと塩化シアン標準液を個別調製していました。

今回の改正で新たに認められた方法では、塩素化剤を用いて塩化シアンを調製後、亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加して塩素化剤を失活させ、更にシアン化物イオンを添加することで、シアン化物イオンと塩化シアンの混合標準液の調製が可能になりました。

本稿では、島津シアン分析システムで、従来の調製方法と、新たに認められた混合標準液で、同等の結果が得られることを確認しました。また、塩素化剤に次亜塩素酸ナトリウム溶液とクロラミンT溶液どちらを用いても、同等の結果が得られることを確認しました。

表6 水道水の定量値 (シアン化物イオンを 0.001 mg/L 添加)

	標準液の調製方法	塩素化剤	定量値			妥当性評価	
			シアン化物イオン (µg/L)	塩化シアン (µg/L)	シアン【シアン化物イオンと塩化シアンの合計】 (µg/L)	真度 (%)	可否
(1)	個別調製	次亜塩素酸ナトリウム溶液	—	0.933	0.933	93	可
(2)	個別調製	クロラミンT溶液	—	0.835	0.835	84	可
(3)	混合標準液	次亜塩素酸ナトリウム溶液	—	0.845	0.845	85	可
(4)	混合標準液	クロラミンT溶液	—	1.015	1.015	102	可

Shim-pack は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年6月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。