

TECHNICAL REVIEW

199302, 200004R, 200210R
200412R

イオンクロマトグラフィーによるシアンの分析

【はじめに】

シアン化物イオンは、難分解物質であり、生態系では濃縮が起こるため、初めは微量であっても最終的に強力な毒物となりえます。ゆえに、シアン化物の分析は上下水をはじめとする多くの分野でおこなわれており、要求される精度もますます高くなっています。

イオンクロマトグラフィーは、液体試料中のシアン化物イオンを簡便に、高感度分析することができるため、現在「シアンモニタ」として非常に注目されています。既に一部の分析者はシアン化物のルーチン分析にイオンクロマトグラフを用いていますが、電気化学検出器という特殊な検出器を用いるためか、その数はあまり多くありません。

この検出器は、ヨウ化物、硫化物やフェノールのように解離定数が小さく、酸化還元反応が起こり得る成分の高感度測定に有用とされています。

ここでは、電気化学検出器を用いた遊離シアンの分析例を紹介します。

【検出器】

遊離シアンは、一般的なイオン類のように電気伝導度を持たないため、電気化学検出器（ECD 検出器またはアンペロメトリ検出器ともいう）で検出します。この検出器は、試料が検出セルを通過する際に電極上で起こる酸化還元反応の量を測定します。

表-1 に電気化学検出器セルに用いる作用電極の種類とその製品番号を示します。遊離シアンの測定には銀電極を用います。

表-1 作用電極と製品番号

電極	製品番号
金	44112
白金	44113
銀	44114
グラッシカーボン	44115

【カラム IonPac AS7 を用いた分析例】

まず初めに、遊離シアン測定の最も一般的なカラム IonPac AS7 を用いた分析例を紹介します。このカラムは、イオン交換容量が高く溶離液に高濃度の水酸化ナトリウムを用いるため、アルカリ性の廃液やアルカリ溶液で抽出した試料を、前処理せずに測定することができます。このアルカリ抽出法は、EPA（米国環境保護庁）において Method335.2 として採用されており、HCN ガスの抽出に最適です。図 1 に IonPac AS7 を用いて pH13 程度の試料に含まれる $\mu\text{g/L}$ レベルのシアンを測定したクロマトグラムと、その分析条件を示します。

< 分析条件 >

カラム：IonPac AG7/ AS7

溶離液：0.1 mol/L 水酸化ナトリウム、
0.5 mol/L 酢酸ナトリウム

溶離液流量：1.0 mL/min

検出器：電気化学検出器

（D.C.アンペロメトリモード）

銀電極 供給電位：0.0 V

試料導入量：200 μL

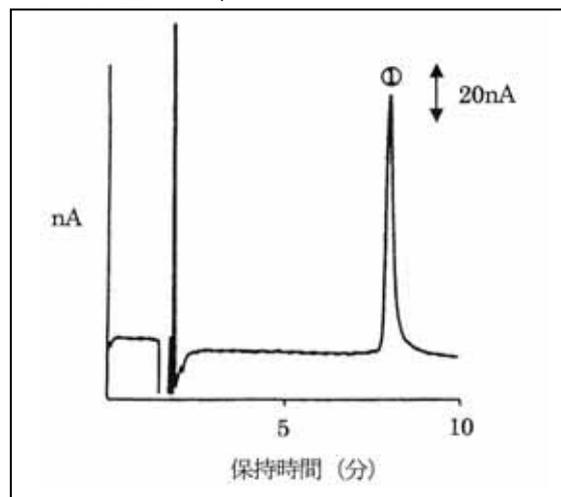


図 1 IonPac AS 7 によるアルカリ試料の分析例
 CN^- 50 $\mu\text{g/L}$

【カラム IonPac AS4A-SC を用いた分析例】

遊離シアンの測定にはIonPac AS4A-SCを用いることも可能です。ただし、これらのカラムで強アルカリ性や強酸性の試料を測定した場合、共存成分の影響でシアンの検出が妨害されることがあります。IonPac AS4A-SC を用いてこのような試料を測定するためには、希釈または中和などの前処理が必要になります。

上記の理由から、このカラムは廃液試料などの測定には推奨できませんが、測定時間が短いことから、飲料水をはじめとした共存成分が少ない試料にはよく用いられています。

IonPac AS4A-SC によるシアンの分析条件とクロマトグラムを図2に示します。

<分析条件>

カラム：IonPac AG4A-SC/ AS4A-SC
溶離液：10 mmol/L 水酸化ナトリウム
溶離液流量：1.5 mL/min
検出器：電気化学検出器
(D.C.アンペロメトリモード)
銀電極 供給電位：0.0 V
試料導入量：50 μ L

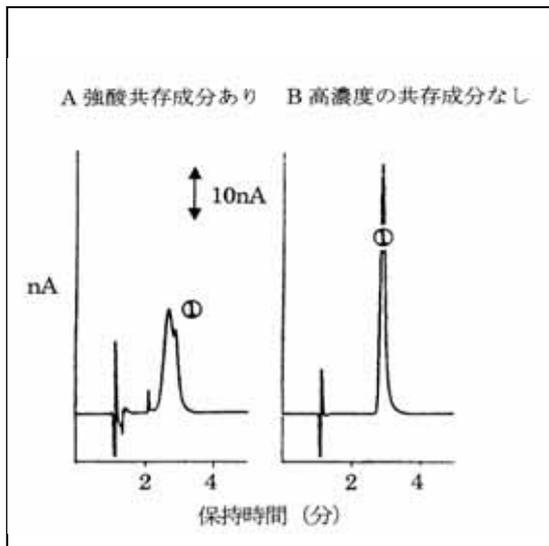


図2 IonPac AS4A-SC による分析例
CN⁻ 50 μ g/L

【カラム IonPac ICE-AS1 を用いた分析例】

最後に、IonPac ICE-AS1 (イオン排除型分離カラム) を用いた例を紹介します。

高濃度の酸が共存する試料では、IonPac AS4A-SC、

IonPac AS7 を用いるとシアンの分離が妨害されてしまいます。それに対し、イオン排除型カラム IonPac ICE-AS1 は、溶離液に強酸を使用するため酸による妨害がありません。またこのカラムは、試料が強アルカリであっても妨害が起きにくいので、最も広範囲に利用できます。ただし、電気化学検出器セルを通る液が酸性であると十分な測定感度が得られないため、セル直前で水酸化ナトリウムを添加してアルカリ性にする必要があります。水酸化ナトリウムを添加するには、サブレッサ AMMS-ICE II にガス圧で0.5 mol/Lの水酸化ナトリウムを送液する方法を用います。

IonPac ICE-AS1 を用いて強酸性試料を測定したクロマトグラムとその分析条件を図3に示します。

<分析条件>

カラム：IonPac ICE-AS1
溶離液：0.1 mol/L HNO₃
流量：1.0 mL/min
ポストカラム：AMMS-ICE
(0.5 mol/L 水酸化ナトリウム供給)
検出器：電気化学検出器
(D.C.アンペロメトリモード)
銀電極 供給電位：0.0 V
試料導入量：100 μ L

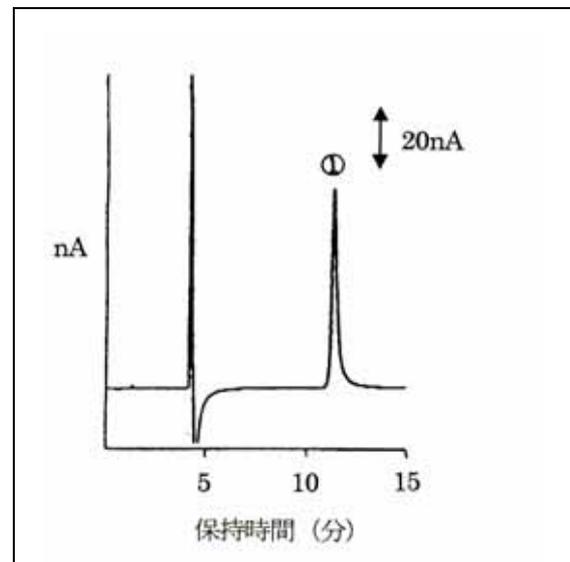


図3 IonPac ICE-AS1 による分析例
0.1 mol/L HCl 含有試料 CN⁻ 50 μ g/L

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 イマズ日暮里ビル
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