

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

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

キーワード

シア化合物、工場排水、IC、電気伝導度検出、電気化学検出

はじめに

工場排水中のシア化合物の測定方法は、工場排水試験方法(JIS K 0102) ¹⁾ で規定されています。通気法または加熱蒸留法によって、シア化合物をシア化水素 (HCN) として気化させ、水酸化ナトリウム (0.1 mol/L) 溶液で捕集し、試料溶液とします。吸光度法 (ピリジン-ピラゾロン吸光度法、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光度法) またはイオン電極法でシア化合物イオン (CN^-) として定量します。硫化物イオン (S^{2-}) などの還元性物質や残留塩素などの酸化性物質、蒸留過程でHCNの生成に関与する亜硝酸イオンが共存すると、測定を妨害するため、あらかじめ、これらの成分を除去する必要があります。吸光度法では、吸収液には少量の S^{2-} があっても発色反応を妨害するため、定量値に誤差が生じます。また、イオン電極法は低濃度域までの測定が困難です。

イオンクロマトグラフィー(IC) で CN^- を測定する方法として、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。一方、イオン交換-電気伝導度検出法は、 CN^- をシア酸イオン (CNO^-) に酸化し、イオン交換カラムを用いて分離し、電気伝導度検出器で検出する方法です。

そこで、工場排水を蒸留捕集した後の吸収液 (NaOHを0.1 mol/L含む) に対して、ICによる測定方法を検討しました。結果を公定法である吸光度法やイオン電極法と比較したので報告します。

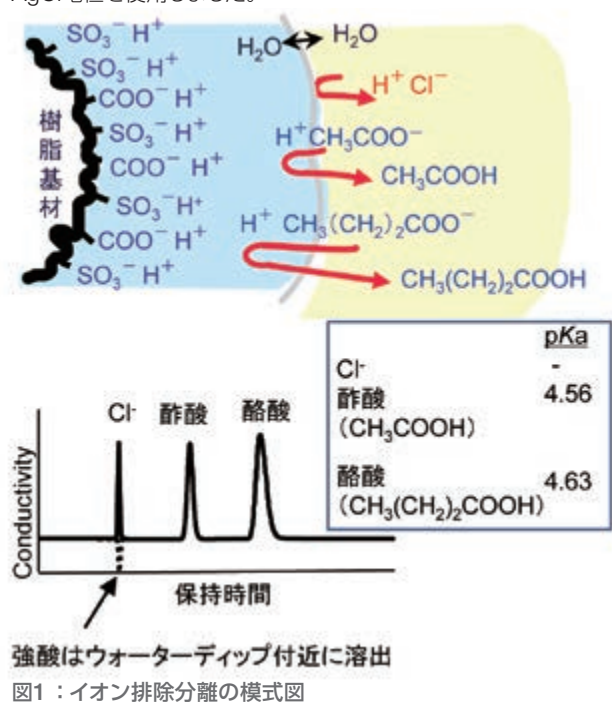
ICによる CN^- 測定の原理

イオン排除-電気化学検出法の原理

イオン交換樹脂の固定相と同じ電荷を持つイオンを静電的に排除する性質を利用する分離方法です。イオン排除分離に用いられるカラムは、強酸性陽イオン交換体が修飾された固定相を有する樹脂が充填されています。強酸水溶液を溶離液としたときに、強酸性物質、イオン成分は保持されず、弱酸性物質は解離が抑制されているので、イオン交換基の排除を受けず保持されます。解離定数 (pK_a) の低い順で溶出します (図1)。

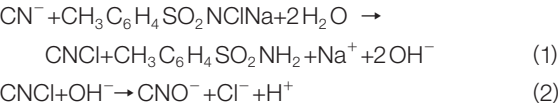
CN^- ($\text{pK}_a=9.2$) は弱解離であるため、イオン排除分離によって強酸成分と分離できます。

電気化学検出とは、セル内の作用電極に電位を印加し、測定対象成分の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で容易に酸化されるため、今回の検討では作用電極にAgを使用し、電流値の変化を読み取る参照電極にはpH-Ag/AgCl電極を使用しました。



イオン交換-電気伝導度検出法の原理

CN⁻は解離定数 (pKa=9.2) が小さく、溶離液中でほぼイオンとして解離しないため、イオン交換分離で保持されにくく、さらに電気伝導度検出器で検出されません。野々村らは、CN⁻をCNO⁻ (pKa=3.66) に変え、イオン交換分離カラムで他の成分と分離した後、電気伝導度検出器で簡便に測定する方法を報告しました^{5),6)}。この方法では、NaClO溶液とクロラミンTでCN⁻をCNO⁻に酸化しますが、NaClOは強い酸化剤で、カラムを劣化させる恐れがあるため、今回、酸化力の弱いクロラミンTでCN⁻をCNClとし、さらにCNO⁻に酸化する方法を用いました。以下の反応式により、CNCl⁻をCNO⁻に変換して測定しました。



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™ ICS-5000 ⁺
カラム：	Thermo Scientific Dionex IonPac™ ICE-AS1 (9 × 250 cm)
溶離液：	10 mmol/L 硫酸
溶離液流量：	1.0 mL/min
カラム温度：	室温
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 AMMS™ -ICE 300 (0.5 mol/L 水酸化ナトリウム供給)
試料導入量：	25 μL

イオン交換-電気伝導度検出法

CN⁻をシアン酸イオン (CNO⁻) に酸化処理する操作は図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。

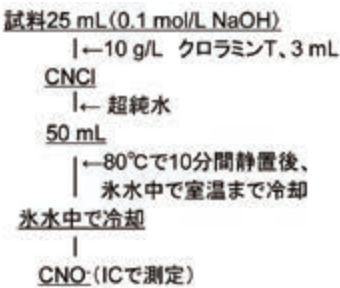


図2：イオン交換-電気伝導度検出法の定量操作

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 ICS-2100		
カラム：	Thermo Scientific Dionex IonPac AG19 (4 × 50 mm) Thermo Scientific Dionex IonPac AS19 (4 × 250 mm)		
溶離液：	10-55 mmol/L 水酸化カリウム (溶離液ジェネレータ使用)		
	時間 (分)	濃度 (mmol/L)	カーブ
	－ 5	10	5
	0	10	5
	0.1	10	5
	17	40	5
	25	55	5
	35	55	5
カラム温度：	30℃		
溶離液流量：	1 mL/min		
サブプレッサー：	Thermo Scientific Dionex AERS 500 4 mm エクスターナルモード 電流値：137 mA		
導入量：	25 μL		

試薬

CN⁻標準液 (1000 mg/L)
シアン化カリウム (和光純薬製) 0.63 gを250 mLのメスフラスコに少量の超純水で溶かし、水酸化ナトリウム溶液 (40 g/L、和光純薬製) 5 mLを加え、超純水でメスアップしました。
低濃度のCN⁻標準液は、CN⁻標準液1000 mg/Lを超純水で希釈し、さらに水酸化ナトリウムを0.2 mol/L含有するように調製しました。

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 (和光純薬製) 0.62 gを超純水50 mLに溶かして用時調製しました。

S²⁻標準液 (1000 mg/L)
硫化ナトリウム九水和物 (和光純薬製) 7.9 gを超純水1 Lに溶かして調製し、適宜希釈して使用しました。

10 mmol/L H₂SO₄
0.5 mol/L H₂SO₄ 容量分析用を超純水で希釈して調製しました。

0.5 mol/L 水酸化ナトリウム (pH調整用)
水酸化ナトリウム 20 gを超純水に溶かし、1000 mLにメスアップしました。

結果と考察

イオン排除-電気化学検出法

CN⁻は電気化学検出によって高感度に検出できるため、図3に示すように1 µg/L_CN⁻は十分な感度が得られ、3回の繰り返し測定の実現性はピーク面積の相対標準偏差 (RSD) で5.7%と良好でした。

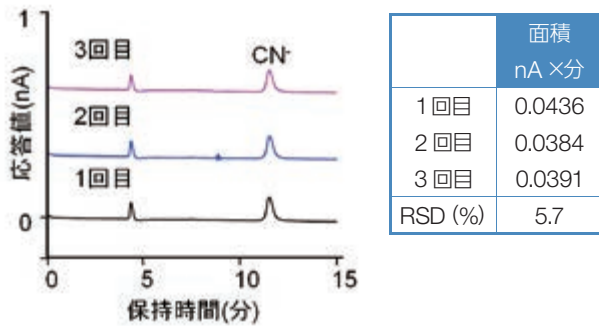


図3：CN⁻ (1 µg/L) のクロマトグラムと再現性

工場排水試験方法 (JIS K 0102) によると、排水中にS²⁻が多く含まれている場合、事前に硫化物イオンの除去処理を行う必要があります。除去後のS²⁻の含有量は10 mg/L以下となっています。S²⁻はAg電極を腐食させ、感度低下を引き起こす恐れがあるため、10 mg/L_S²⁻を含む1 mg/L_CN⁻標準液を繰り返し測定したときの耐久性を確認しました。今回の測定に用いたディスポーザブル作用電極は、15回連続測定しても感度の低下は見られませんでした (図4)。また、ディスポーザブル作用電極を3枚用いて、1 mg/L_CN⁻で感度比較をしたところ、電極間で感度に差も見られず、安定していました (図5)。

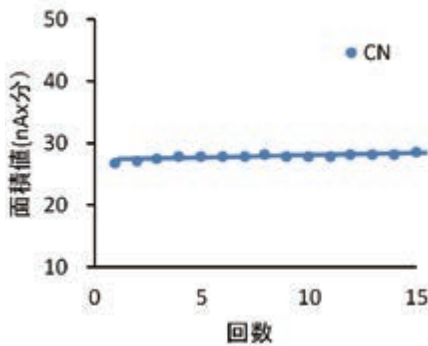


図4：S²⁻ (10 mg/L) 含有 CN⁻ (1 mg/L) 標準液の再現性

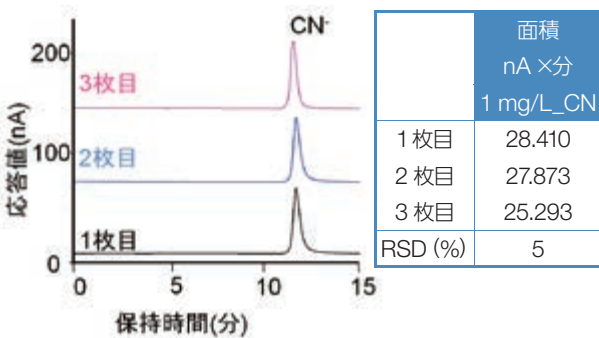
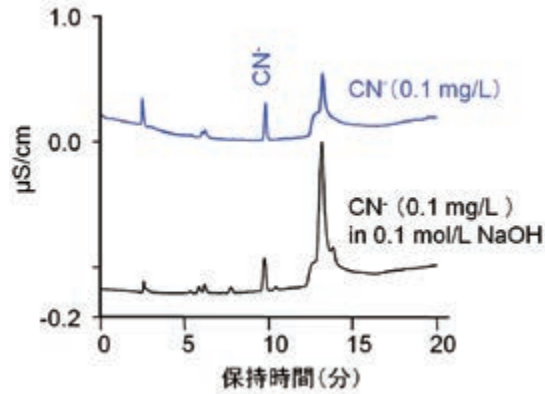


図5：ディスポーザブル電極間の感度差比較

イオン交換-電気伝導度検出法

排水処理後の吸収液にはNaOHが0.1 mol/L含まれています。試料中のNaOHの濃度が高くなると、低濃度の目的成分が保持できない可能性があるため、0.1 mol/L_NaOH溶液中の0.1 mg/L_CN⁻の回収率を調べました。図6に示すように、ピーク面積の回収率は104%と良好でした。また、10 mg/L_S²⁻が共存したときの2 mg/L_CN⁻の回収率は99%で、良好であることを確認できました。そのとき、S²⁻はクロラミンTによって硫酸イオン (SO₄²⁻) に酸化されたことも確認できました (図7)。



< CN⁻ のピーク面積、µS × 分 >

CN ⁻ (0.1 mg/L) in 0.1 mol/L NaOH	0.023
CN ⁻ (0.1 mg/L)	0.024
回収率 (%)	104

図6：0.1 mol/L NaOH中のCN⁻ (0.1 mg/L) のクロマトグラム

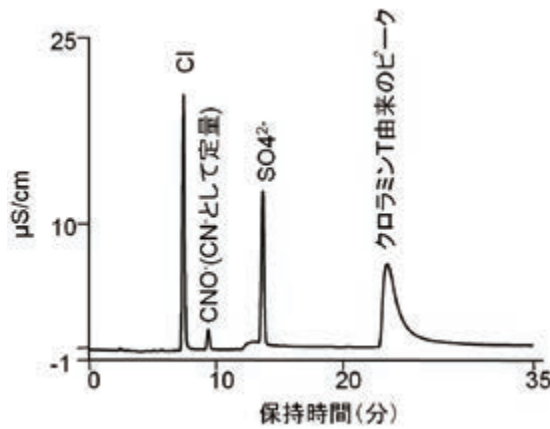


図7：S²⁻ (10 mg/L) が共存したときのCN⁻ (2 mg/L) のクロマトグラム

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、提案した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3に示しました。JIS K 0102に規定された方法と比べて、今回提案した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 S^{2-} の影響を受けやすいのに対して、今回提案したIC法は10 mg/L程度の S^{2-} が共存しても測定に影響しなかったことが確認できました。

まとめ

イオン排除-電気化学検出法では、イオン排除分離により、 CN^- は酸性溶離液中でほとんど解離していないことを利用して強解離性成分と分離させ、Ag作用電極で容易に酸化されることを利用して、高感度な直接検出を実現しました。

イオン交換-電気伝導度検出法では、 CN^- を CNO^- に変換し、陰イオン交換分離した後、電気伝導度検出を実現しました。また、0.1 M NaOHを含む試料であっても、溶離液に近いことから測定に影響しないことを確認しました。

これら2つの方法において、 CN^- および CNO^- そのものを分離、検出し、 $\mu\text{g/L}$ レベルの低濃度を測定することができました。さらに、10 mg/L S^{2-} が存在しても、その影響がないことを確認できました。

表3：各測定方法の比較

	IC 法		公定法 (JIS K 0102) ^{b)}	
	イオン排除-電気化学検出法	イオン交換-電気伝導度検出法	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させ、酸化還元電位を測定	CN^- を CNO^- に酸化。 CNO^- をイオン交換分離で分離させ、電気伝導度を測定	CN^- を CNCl^- にして、 CNCl^- を発色液と発色させ、UV/Vis計で測定	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^-	CNO^-	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計	電位差計
S^{2-} の影響 (10 mg/L) 程度	なし	なし	あり	あり
定量下限値 ^{a)}	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：シグナル対ノイズ比 =10 のときの濃度として計算

b) JIS K 0102 を参照

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)

©2014 Thermo Fisher Scientific Inc. 無断複写・転載を禁じます。

ここに掲載されている会社名、製品名は各社の商標、登録商標です。
ここに掲載されている内容は、予告なく変更することがあります。

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
〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町3-9

E-mail: Analyze.jp@thermofisher.com
www.thermoscientific.jp

Thermo
SCIENTIFIC
Part of Thermo Fisher Scientific