

飲料水中シアン化物イオン及び塩化シアンの測定における緩衝液の影響

相川 建彦、安齋 馨子、保坂 久義¹⁾、福嶋 得忍、長谷川康行

The Effect of Buffer Solution against the Measurement of Cyanide Ion and Cyanogen Chloride in the Drinking Water.

Takehiko AIKAWA, Keiko ANZAI, Hisayoshi HOSAKA¹⁾,
Tokunin FUKUSHIMA and Yasuyuki HASEGAWA

要旨

飲料水中のシアン化物イオン及び塩化シアンの測定において、酒石酸緩衝液と結合残留塩素との反応を除くために塩素剤の添加が必要であるが、塩素剤を添加することにより、添加した塩化シアンが分解し、塩化シアンの濃度が減少する。フタル酸緩衝液を使用すると、結合残留塩素の影響を受けないので、塩素剤添加は不要であり、正確な測定が可能である。

キーワード：シアン化物イオン及び塩化シアン：飲料水：結合残留塩素：
酒石酸緩衝液：フタル酸緩衝液

Key Word : cyanide ion and cyanogen chloride : drinking water : combined residual chlorine :
tartaric acid buffer : phthalate buffer

はじめに

飲料水中の「シアン化物イオン (CN) 及び塩化シアン (CNCl)」の測定では、CNCl の安定化のために酒石酸緩衝液を使用しているが、アンモニア態窒素 (NH₄-N) を含む水の塩素消毒時に生成する結合残留塩素と酒石酸緩衝液が反応し、CN 及び CNCl を生成することが知られている¹⁾。平成17年3月に告示方法の一部改正がなされ、結合残留塩素を遊離残留塩素に変化させる目的で、有効塩素濃度0.05%の次亜塩素酸ナトリウム溶液（以下塩素剤という）を一定量添加する操作が加えられた²⁾。しかし、NH₄-N を含む試料については、CNCl の測定値にばらつきが生じたり³⁾、塩素剤添加から残留塩素濃度の安定までに長時間を要するなどの問題が生じている。また、塩素剤添加が過剰であった場合には、CNCl の測定値に影響を及ぼすことが懸念されるので、酒石酸緩衝液の使用と塩素剤の添加が CNCl の測定値にどのように影響しているかを、NH₄-N 含有水を用いて吉川らが提案したフタル酸緩衝液⁴⁾を使用した場合と比較検討した。

測定条件

測定条件は、厚生労働省告示第261号（一部改正厚生労働省告示第125号）に準拠して行った。

1. 標準品

シアン化物イオン標準液 (1 mg/mL) : シグマアルドリッチジャパン (試験研究用)

アンモニア性窒素標準液 (1000mg/L) : 和光純薬工業 (水質試験用)

2. 試薬

1) DL 酒石酸、酒石酸ナトリウム (2水塩)、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、クロラミン T、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンは和光純薬工業製の特級を用いた。

2) N,N-ジメチルホルムアミド : 和光純薬工業 (高速液体クロマト用)

3) 4-ピリジンカルボン酸ナトリウム : 和光純薬工業 (シアン定量用)

4) 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 5%以上) : 和光純薬工業 (化学用)

(使用時に0.1mol/Lのチオ硫酸ナトリウム溶液で標定して使用)

5) フタル酸水素カリウム : 和光純薬工業 (pH標準液用)

3. 試液

1) フタル酸緩衝液 (0.5mol/L) : フタル酸水素カリウム102.1gを精製水で 1000mLとした。

2) NH₄-N 含有水 : 超純水に NH₄-N を 1 mg/L含むようにアンモニア性窒素標準液を添加し調製した。

他の試液は厚生労働省告示第261号（一部改正厚生労働省告示第125号）に準拠し調製した。

4. 装置及び測定条件

1) ポケット残留塩素計 : HACH 社製 46700-00型

2) 島津製作所 : LC-VP シアン分析システム

(1) ポンプ : LC-10ADVP

(2) デガッサー : DGU-14A

(3) オートインジェクター : SIL-10Ai

1) 現 財団法人千葉県薬剤師会検査センター

受理年月日 2008年9月30日

- (4) カラムオープン：CTO-10ACVP
- (5) 反応槽：CRB-6A
- (6) UV検出器：SPD-10AVP
- (7) システムコントローラー：SCL-10AVP
- 2) カラム：Shim-pack Amino-Na(100mmL×6.0mmI.D)
- 3) 溶離液：10mmol/L酒石酸ナトリウム緩衝液 流速 0.6mL/min
- 4) 塩素化液：流速0.5mL/min
- 5) 発色液：流速0.5mL/min
- 6) 試料注入量：200 μ L
- 7) 測定波長：638nm

実験

1. 結合残留塩素存在下の酒石酸緩衝液使用によるCNClの生成(実験-1)

NH₄-N含有水に、塩素剤を残留塩素濃度が5mg/Lとなるよう添加し試料を調製した。この時、結合残留塩素4.7mg/Lを含んでいた。24時間静置後、試料100mLに対し1mLの酒石酸緩衝液を添加した後、時間の経過と

ともにCNCl濃度を測定した。同時にCN濃度と遊離残留塩素濃度を測定した。

2. NH₄-Nと塩素剤との反応時間(実験-2)

NH₄-N含有水に、そのNH₄-Nを消失させ、遊離残留塩素が検出されるのに必要とされる量⁵⁾である11mg/Lの濃度に塩素剤を添加し、時間の経過とともに遊離および結合残留塩素濃度を測定し、NH₄-Nと塩素剤の反応時間を調べた。

3. NH₄-NとCNClが含まれていた場合の塩素剤添加の影響(実験-3)

操作の概略を図1に示した。NH₄-N含有水に、CNClが20 μ g/Lとなるようにシアン化物イオン標準液を添加し、その試料を14本に分け、残留塩素濃度が0~13mg/Lとなるように塩素剤を段階的に添加した。系列を2つに分け、1つめの系列は酒石酸緩衝液を使用し、別の系列は酒石酸緩衝液の代わりに0.5mol/Lフタル酸緩衝液を試料100mLに対して10mL添加し、それぞれ、CNCl濃度と遊離および結合残留塩素濃度を測定した。

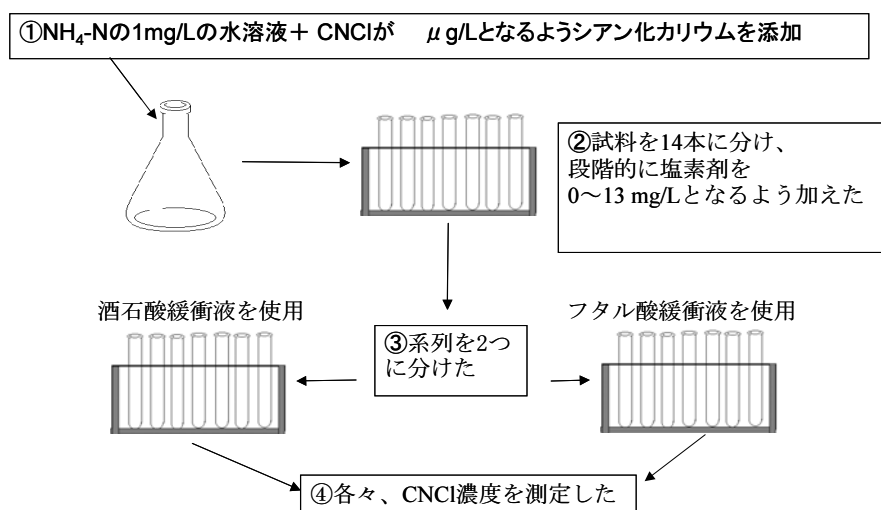


図1 実験-3の操作概略

結果

1. 酒石酸緩衝液添加後のCNClの測定値は、1時間後では4.6 μ g/L、8時間後では13.5 μ g/Lに増加し、24時間後では、さらに、18.6 μ g/Lまで増加していた。CNは1時間後に1.6 μ g/Lまで生成されたが、24時間後には0.6 μ g/Lまで減少していた(図2)。結合残留塩素は酒石酸緩衝液添加時に4.7mg/Lであったが、緩やかに減少し、24時間後は4.4mg/Lであった。

2. 塩素剤添加直後では、遊離残留塩素が3.4mg/L、結合残留塩素は0.7 mg/Lで、1時間後では、遊離残留塩素が0.8mg/L、結合残留塩素は最大値の2.1mg/Lとなった。その後、結合残留塩素濃度は少しずつ減少し、6時間後では、1.1mg/Lとなった。また、遊離残留塩素は0.9mg/L

であった。24時間後には、結合残留塩素は0.6mg/L、遊離残留塩素は1.0mg/Lであった(表1)。

3. 実験3の結果を表2に示した。酒石酸緩衝液を使用した系列でのCNClの測定値は、塩素剤の1mg/L添加時には、添加量の20 μ g/Lを超えていた。塩素剤の4mg/L添加では35.6 μ g/Lまで増加した。4mg/L以上の添加では、減少し、さらに、10mg/L以上の添加では5 μ g/L未満となっていた。これに対し、フタル酸緩衝液を使用した系列でのCNClの測定値は、塩素剤の1mg/L添加時には17.0 μ g/Lであり、1mg/L以上の添加では減少していた。

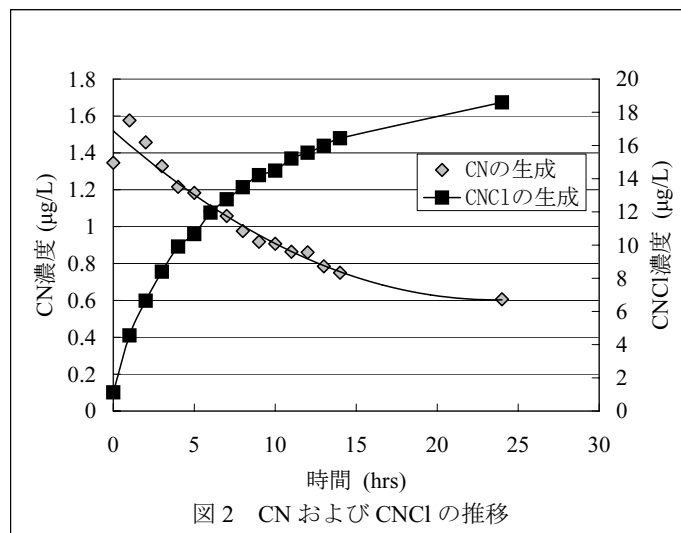


表1 実験-2の結果

時間 (hr)	遊離残留塩素濃度 (mg/L)	結合残留塩素濃度 (mg/L)
0	3.4	0.7
1	0.8	2.1
2	0.8	1.9
3	0.9	1.4
4	0.9	1.3
5	0.8	1.2
6	0.9	1.1
24	1.0	0.6
30	1.0	0.6
48	1.0	0.5
72	0.9	0.6

表2 実験-3の結果

添加した塩素濃度 (mg/L)	残留塩素濃度 (mg/L)		酒石酸緩衝液 使用時の測定値(µg/L)		フタル酸緩衝液 使用時の測定値(µg/L)	
	遊離	結合	CN	CNCI	CN	CNCI
0	0.0	0.0	19.4	0.0	19.5	0.0
1	0.1	0.7	1.8	22.8	0.0	17.0
2	0.1	1.5	1.5	29.1	0.0	16.4
3	0.1	2.7	1.2	32.9	0.0	15.6
4	0.1	3.5	1.0	35.6	0.0	15.7
5	0.2	4.5	0.9	35.3	0.0	14.6
6	0.1	4.5	1.1	30.4	0.0	13.0
7	0.1	4.0	1.4	23.0	0.0	9.3
8	0.1	3.5	1.8	12.7	0.0	6.6
9	0.4	1.7	0.0	3.6	0.0	3.5
10	1.2	0.8	0.0	2.1	0.0	2.0
11	2.1	0.3	0.0	0.9	0.0	1.1
12	2.7	0.5	0.0	0.3	0.0	0.3
13	3.6	0.5	0.0	0.2	0.0	0.3

考 察

1. 結合残留塩素が存在していたときに酒石酸緩衝液を使用した場合、CNおよびCNClが生成されていたが、その反応速度はどちらも一定ではなく2次関数的に変化していたことがわかった。そして、測定までの時間が長いほど、CNClの測定値が高くなることがわかった。

NH₄-Nを含んだ試料の測定値のばらつきの原因に、反応時間が関与していたと思われる。

2. 酒石酸緩衝液を使用した場合、結合残留塩素の影響を除くために塩素剤を添加しているが、残留塩素濃度が安定するまでに、6時間以上必要であり、現実的には困難であると思われる。

3. 結合残留塩素が存在したとき、遊離残留塩素に変化させるまで塩素を添加すると、酒石酸緩衝液、または、フタル酸緩衝液のいずれを使用しても、添加したCNClの濃度が減少してしまうことがわかり、CNおよびCNClの測定には塩素を必要としない方法が良いと思われた。

まとめ

吉川らの報告⁴⁾と同様、酒石酸緩衝液を使用した場合には、NH₄-N量に対して添加する塩素剤濃度が不足し結合残留塩素が残存しているとCNClが生成され、結合残留塩素を消失させるまでの塩素剤添加を行うとCNClは生成されないことが確認された。さらに、NH₄-N含有水にCNを添加した試料の場合、結合残留塩素を消失させ

る塩素剤添加を行ったことにより、検出されるべきCNCl濃度さえも著しく減少してしまうことがわかった。このことから、結合残留塩素が検出される試料については、吉川らが提案した⁴⁾、結合残留塩素の影響の無いフタル酸緩衝液を使用する方法を適用すべきと考える。

参考文献

- 1) 吉川循江、田中礼子、荒井桂子、磯田信一 (2005) シアン化物イオンおよび塩化シアンの分析、横浜衛研年報、44、123-127。
- 2) 厚生労働省告示 第125号 平成17年3月30日、「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する件」。
- 3) 相川建彦、保坂久義、安齋馨子、中西成子、小高陽子、福嶋得忍 (2007) 飲料水中シアン化物イオン及び塩化シアンの生成要因、平成18年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部第19回理化学研究部会総会・研究会資料、67-70。
- 4) 吉川循江、林宏子、田中礼子、荒井桂子、山口正 (2005) シアン化物イオンおよび塩化シアンの分析についての一考察、第42回全国衛生化学技術協議会年会講演集、156-157。
- 5) 日本水道協会 (2001)：上水試験方法解説編、299-302。