

使用符合水质标准的离子色谱仪 - 柱后吸光光度法分析氰化物离子和氯化氰

依据关于水质标准的省令规定，按照厚生劳动大臣规定的方法（2003年7月22日厚生劳动省告示第261号〔最终修订2020年3月25日厚生劳动省告示第95号〕），修订了氰化物离子及氯化氰的检查方法，并于同年4月1日实施。

修订了关于附表12中规定的离子色谱仪-柱后吸光光度法的标准溶液制备及标准曲线绘制的项目。过去，氰化物离子和氯化氰的标准溶液是分别制备的。在本次的修订中，允许使用将氰化物离子和氯化氰混合在一起的混合标准溶液进行分析的方法。

本文中介绍依据修订内容，使用岛津氰分析系统，对过去的氰化物离子及氯化氰标准溶液以及新批准的混合标准溶液进行分析的案例。

A. Morita

■ 分析方法

通过离子排斥模式分离氰化物离子和氯化氰之后，采用4-吡啶羧酸吡啶酮方法进行柱后衍生化，在波长638 nm下进行检测。在本柱后法中进行两步反应。在第1步反应中，通过氯胺T溶液进行氯化反应，在第2步反应中，通过1-苯基-3-甲基-5-吡啶酮/4-吡啶羧酸溶液进行发色反应。

图1所示为符合告示法的岛津氰分析系统的流路。表1所示为分析条件。由于氯化氰在分析过程中会逐渐消失，因此，自动进样器的试剂瓶在4°C条件下进行冷却分析。

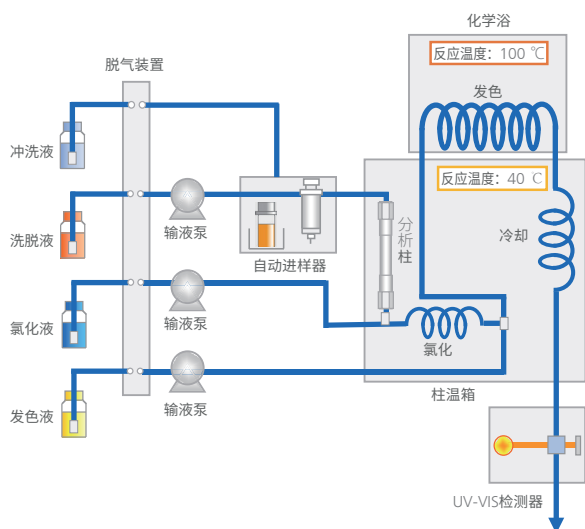


图1 流路图

表1 分析条件

< 分离 >	
色谱柱	: Shim-pack™ Amino-Na (100 mm×6.0 mm I.D., 5 μm) *1
保护柱	: Shim-pack™ CN (G) (10 mm×6.0 mm I.D., 5 μm) *2
流动相	: 10 mmol/L 硫酸二氢钠
流速	: 0.6 mL/min
柱温	: 40 °C
进样量	: 100 μL
样品瓶	: 岛津样品瓶, LC, 聚丙烯*3
< 柱后反应 >	
第一次反应	
试剂	: 含 1 g/L 氯胺 T 的磷酸盐缓冲液
流速	: 0.5 mL/min
反应温度	: 40 °C
第二次反应	
试剂	: 28.7 mmol/L 1-苯基-3-甲基-5-吡啶酮 +96.5 mmol/L 4-吡啶羧酸盐 (Na)
流速	: 0.5 mL/min
反应温度	: 100 °C
检测	: UV-VIS 检测器 638 nm (灯: W)

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

*3: P/N: 228-31537-91

■ 标准溶液分析 (1)

分别制备氰化物离子、氯化氰标准溶液 (氯化剂: 次氯酸钠溶液)

首先，和过去一样，分别制备氰化物离子和氯化氰标准溶液。使用次氯酸钠溶液或氯胺T溶液对氰化物离子进行氯化，在寒冷处静置1个小时以上，制备氯化氰。制备流程如图2所示。

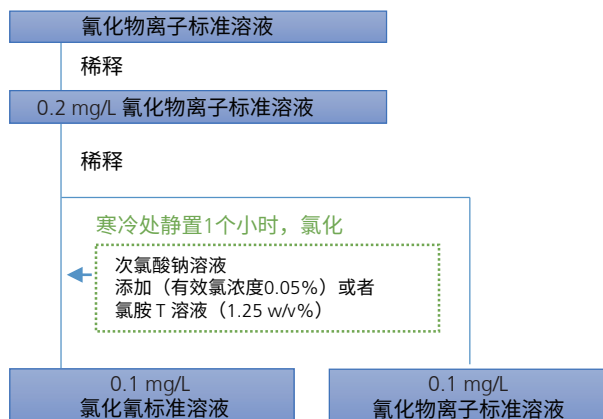


图2 标准溶液制备过程

(分别制备氰化物离子、氯化氰标准溶液)

图3所示为氰化物离子、氯化氰标准溶液各0.001 mg/L进样100 μL时的色谱图。制备氯化氰时，使用了次氯酸钠溶液（有效氯浓度0.05%）。图4所示为氰化物离子、氯化氰标准溶液的标准曲线。得到了贡献率（ R^2 ）0.999以上的理想线性。

表2所示为使用同一个进样瓶进行6次连续重复分析时的峰面积及保留时间的相对标准偏差。在标准值0.01 mg/L的1/10浓度下，仍能得到良好的重现性，氰化物离子及氯化氰在试剂瓶内稳定存在，系统性能稳定。

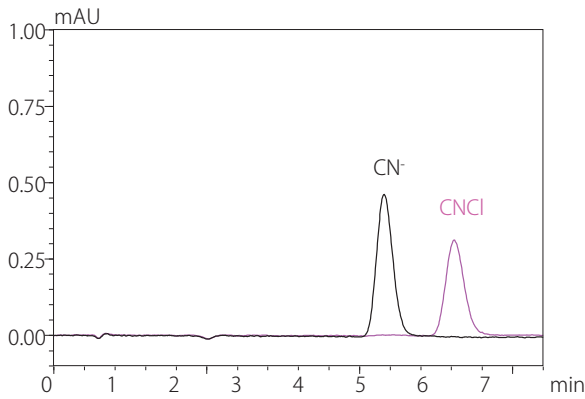


图3 氰化物离子、氯化氰标准溶液的色谱图
(各0.001 mg/L)
氯化剂：次氯酸钠溶液

标准溶液分析 (2)

分别制备氰化物离子、氯化氰标准溶液（氯化剂：氯胺T溶液）

制备氯化氰时，使用氯胺T溶液（1.25 w/v%）进行了分析。图5所示为氰化物离子、氯化氰标准溶液各0.001 mg/L进样100 μL时的色谱图，图6所示为氰化物离子、氯化氰标准溶液的标准曲线。得到了贡献率（ R^2 ）0.999以上的理想线性。

表3所示为使用同一个进样瓶进行6次连续重复分析时的峰面积及保留时间的相对标准偏差。

制备氯化氰标准溶液时，使用次氯酸钠溶液、氯胺T溶液氯化剂均得到了相同的结果。

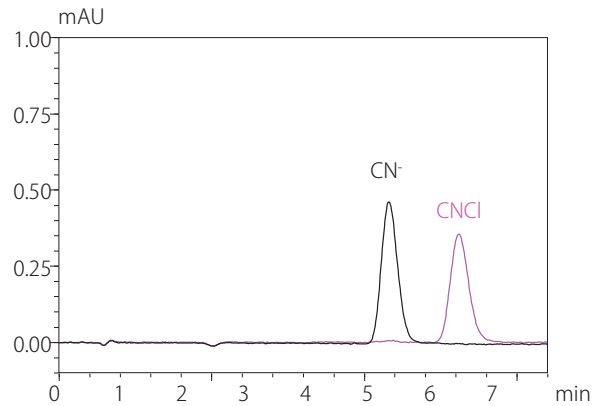


图5 氰化物离子、氯化氰标准溶液的色谱图
(各0.001 mg/L)
氯化剂：氯胺T溶液

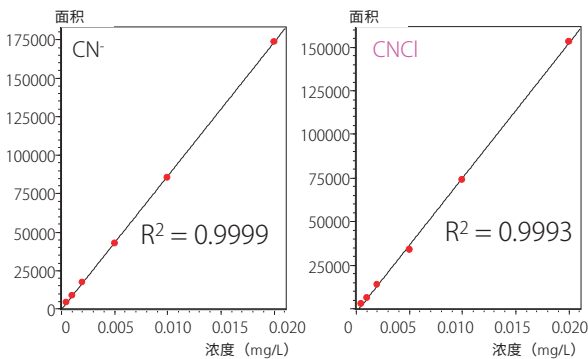


图4 标准曲线（0.0005 ~ 0.020 mg/L）
左图：氰化物离子、右图：氯化氰
氯化剂：次氯酸钠溶液

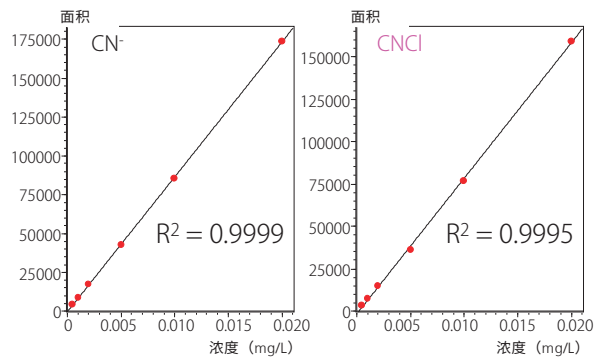


图6 标准曲线（0.0005 ~ 0.020 mg/L）
左图：氰化物离子、右图：氯化氰
氯化剂：氯胺T溶液

表2 氰化物离子、氯化氰各0.001 mg/L的重现性（N=6）
氯化剂：次氯酸钠溶液

	保留时间 (%RSD)	峰面积 (%RSD)
氰化物离子	0.02	0.53
氯化氰	0.03	0.65

表3 氰化物离子、氯化氰各0.001 mg/L的重现性（N=6）
氯化剂：氯胺T溶液

	保留时间 (%RSD)	峰面积 (%RSD)
氰化物离子	0.02	0.53
氯化氰	0.05	0.55

■ 标准溶液分析 (3)

氰化物离子、氯化氰混合标准溶液 (氯化剂: 次氯酸钠溶液)

分析了本次修订中新批准的将氰化物离子和氯化氰进行混合的混合标准溶液。使用次氯酸钠溶液或氯胺 T 溶液对氰化物标准溶液进行氯化, 在寒冷处静置 1 个小时以上, 制备氯化氰。然后, 添加亚硫酸氢钠溶液, 使氯化剂失活后, 添加氰化物离子标准溶液, 制备混合标准溶液 (图 11)。

图 7 所示为氰化物离子、氯化氰混合标准溶液各 0.001 mg/L 进样 100 μ L 时的色谱图。制备氯化氰时, 使用了次氯酸钠溶液 (有效氯浓度 0.05%)。图 8 所示为氰化物离子、氯化氰标准溶液的标准曲线。表 4 所示为使用同一个进样瓶进行 6 次连续重复分析时的峰面积及保留时间的相对标准偏差。

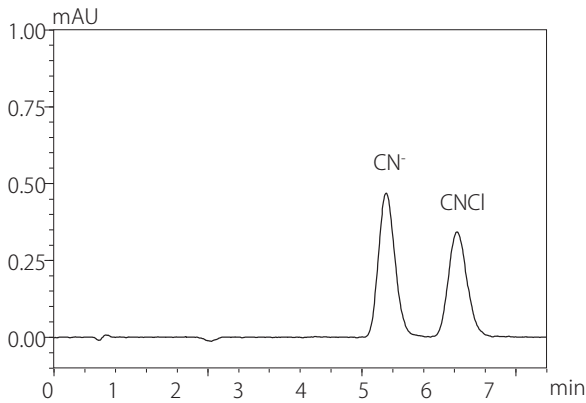


图 7 氰化物离子、氯化氰混合标准溶液的色谱图
(各 0.001 mg/L)

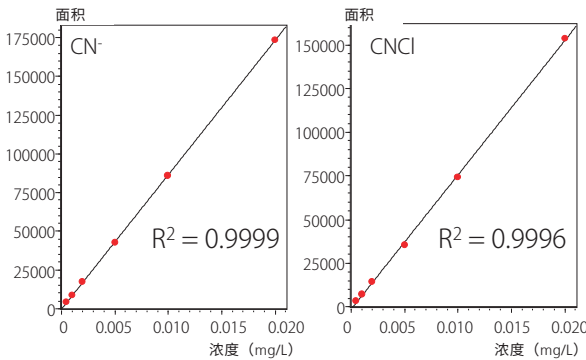


图 8 混合标准溶液的标准曲线 (0.0005 ~ 0.020 mg/L)
左图: 氰化物离子、右图: 氯化氰

表 4 氰化物离子、氯化氰混合标准溶液
各 0.001 mg/L 的重现性 (N=6)
氯化剂: 次氯酸钠溶液

	保留时间 (%RSD)	峰面积 (%RSD)
氰化物离子	0.10	0.41
氯化氰	0.10	1.1

■ 标准溶液分析 (4)

氰化物离子、氯化氰混合标准溶液 (氯化剂: 氯胺 T 溶液)

制备将氰化物离子和氯化氰进行混合的混合标准溶液时使用氯胺 T 溶液 (1.25 w/v%) 作为氯化剂进行了分析。

图 9 所示为氰化物离子、氯化氰混合标准溶液各 0.001 mg/L 进样 100 μ L 时的色谱图。图 10 所示为氰化物离子、氯化氰标准溶液的标准曲线。表 5 所示为使用同一个进样瓶进行 6 次连续重复分析时的峰面积及保留时间的相对标准偏差。

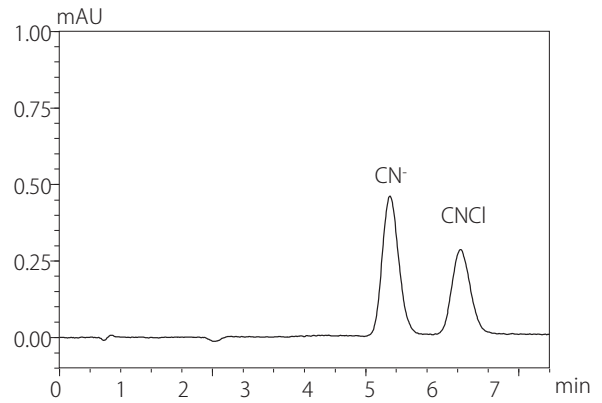


图 9 氰化物离子、氯化氰混合标准溶液的色谱图
(各 0.001 mg/L)

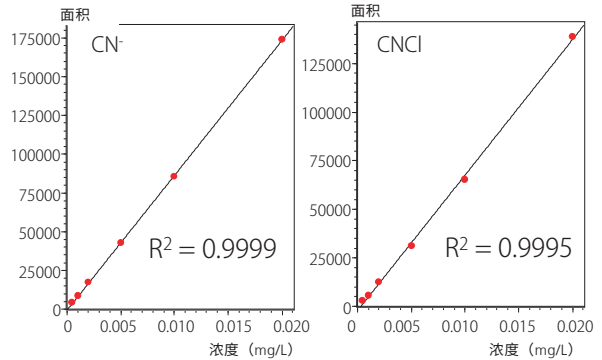


图 10 混合标准溶液的标准曲线 (0.0005 ~ 0.020 mg/L)
左图: 氰化物离子、右图: 氯化氰

表 5 氰化物离子、氯化氰混合标准溶液
各 0.001 mg/L 的重现性 (N=6)
氯化剂: 氯胺 T 溶液

	保留时间 (%RSD)	峰面积 (%RSD)
氰化物离子	0.04	0.17
氯化氰	0.07	1.3

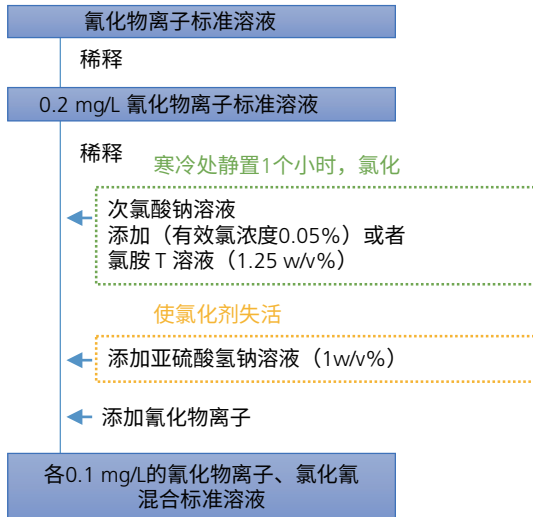


图 11 标准溶液制备过程
(氟化物离子、氯化氯混合标准溶液)

■ 自来水分析

根据试验法，需要在样品 100 mL 中加入磷酸缓冲液 (1 mol/L) 1 mL，对容器进行加盖密封冷藏，并在 24 小时之内进行试验。本次在自来水中添加磷酸缓冲液进行了检测。

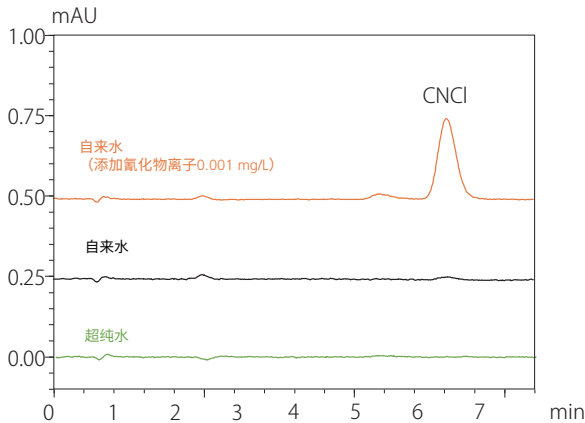


图 12 自来水的色谱图
上：自来水 (添加氟化物离子 0.001 mg/L)
中：自来水
下：超纯水

图 12 所示为自来水和在自来水中添加氟化物离子 0.001 mg/L 后的色谱图。受到自来水中残留氯的影响，氟化物离子是在变化为氯化氯的状态下被检测出来的。作为比较对象，对超纯水进行了同样的分析，证实未检测到氯化氯。

表 6 所示为通过各种标准溶液制备方法绘制的标准曲线，对添加样品进行定量的结果。在自来水水质检查方法的充分性评价指导原则 (2012 年 9 月 6 日建水发 0906 第 1 号附件、最终修订：2017 年 10 月 18 日药生水发第 1018 第 1 号) 的添加样品评估中规定，无机物的准确度目标是 70-130%。在本次的定量结果中观察到，使用各种标准溶液的制备方法时，均能满足目标。

■ 总结

过去，氟化物离子和氯化氯的标准溶液是分别制备的。

在本次的修订新批准的方法中，通过使用氯化剂制备氯化氯后，添加亚硫酸氢钠溶液，使氯化剂失活，再添加氟化物离子的方法可以制备氟化物离子和氯化氯的混合标准溶液。

本文中确认，使用岛津分析系统，按照过去的制备方法和新批准的混合标准溶液可以得到相同的结果。另外，观察到使用次氯酸钠溶液和氯胺 T 溶液氯化剂时，可以得到相同的结果。

表 6 自来水的定量值 (添加氟化物离子 0.001 mg/L)

	标准溶液的制备方法	氯化剂	定量值			充分性评价	
			氟化物离子 (μg/L)	氯化氯 (μg/L)	氟【氟化物离子和氯化氯的合计】 (μg/L)	准确度 (%)	是否可以
(1)	分别制备	次氯酸钠溶液	—	0.933	0.933	93	可以
(2)	分别制备	氯胺 T 溶液	—	0.835	0.835	84	可以
(3)	混合标准溶液	次氯酸钠溶液	—	0.845	0.845	85	可以
(4)	混合标准溶液	氯胺 T 溶液	—	1.015	1.015	102	可以

岛津应用云



Shim-pack 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话：800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2020 年 6 月