



Title	蛍光検出高速液体クロマトグラフィーによる水質分析
Author(s)	海賀, 信好; 石井, 忠浩
Description	第7回衛生工学シンポジウム (平成11年11月11日 (木) -12日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 水環境・リスク評価 . 5-1
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 7, 153-155
Issue Date	1999-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7283">https://hdl.handle.net/2115/7283</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	7-5-1_p153-155.pdf



## 5-1 蛍光検出高速液体クロマトグラフィーによる水質分析

海賀 信好 (東芝)、石井 忠浩 (東理大・理)

### 1. はじめに

著者らは、これまでボトル水、水道水、湖沼水、河川水など自然水の分析に水系ゲルろ過カラムの高速液体クロマトグラフィーを適用してきた。

今回、河川水を用いた浄水処理実験を行ったところ、自然水に広く含まれるフルボ酸関連物質の分析に関しては、紫外外部吸収検出の高速液体クロマトグラフィーでは、不都合が生じる場合があることを見いだしたので報告する。

### 2. 実験条件

10mm 石英セルを用いて紫外外部吸収スペクトルは分光光度計 UV-210PC 型 (島津) を、蛍光強度は分光蛍光光度計 650-40 型 (日立) を使用した。高速液体クロマトグラフィーは、東ソーの水系ゲルろ過充填カラム、検出器は蛍光検出器 FS-8020 を用いた。

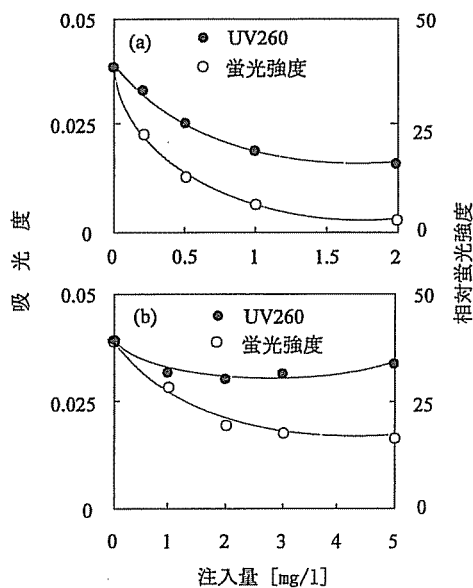


図-1 河川水のオゾン処理(a)、塩素処理(b)

江戸川の河川水を取水、1 ミクロンのろ紙でろ過したものを試料として使用した。浄水処理実験は、粉末活性炭、凝集沈澱、塩素、オゾンについて実施し、各処理水を得た。

高速液体クロマトグラフィーの試料は、0.45 ミクロンのメンブランフィルターでろ過したものを使用した。移動相としては 0.2mol/l 硫酸ナトリウム溶液を用い、検出は励起波長 345nm における蛍光波長 425nm の蛍光強度によって行った。

### 3. 結果と考察

河川水のオゾン処理と塩素処理を行った場合の紫外外部吸光度 (UV260) と蛍光強度をの变化を図-1 に示す。オゾン処理では、吸光度と蛍光強度はともに添加量の増加に伴って減少するが、塩素処理では、吸光度が減少しなかった。河川水と各処理水の紫外外部吸収スペクトルを図-2 に示す。河川水に対して塩

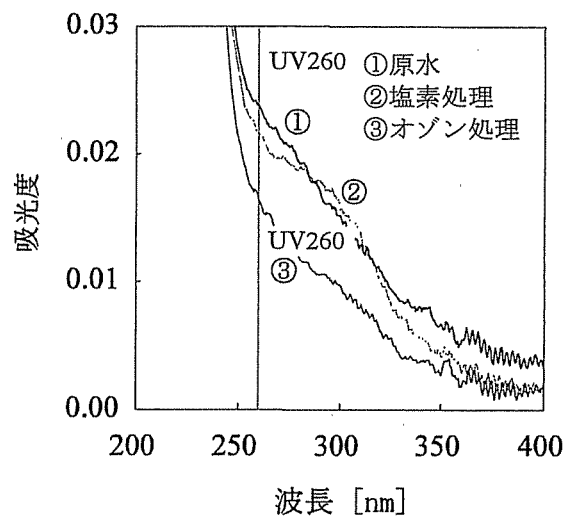


図-2 処理前後の河川水の UV スペクトル  
①原水、②塩素処理、③オゾン処理

波長範囲 3mg/l の処理を行った場合は 250nm 以上のゆるやかなピークを持つ減少部分が見られる。オゾン処理 1mg/l では 250nm 以上の範囲で大きな低下を示している。

従来、溶存有機物量の推定に波長 260nm の吸光度 UV260 が用いられているが、フルボ酸以外の様々な化合物がこの部分に吸収を示してしまう。蛍光分析は波長 345nm の光で励起し長波長 425nm に発する蛍光を測定するもので、波長 260nm より吸収は低下するものの、長波長のため濁度による散乱の影響を受けにくいと言う特徴を持っている。

塩素処理にて吸光度の低下しないことと塩素処理水の吸収スペクトルにふくらみのある原因は、添加した次亜塩素酸ソーダを調べることによって解明した。蒸留水にて希釈した次亜塩素酸ソーダの吸収スペクトルを図-3 に示す。pH によりスペクトルは変化し、波長 255nm 付近に等吸収点を持ちアルカリ性で波長 290nm に大きな吸収を示すことが分かった。これは水中で平行状態にある次亜塩素酸、次亜塩素酸イオンなどの存在率が変化するため、塩素処理後に残留塩素が存在すると吸光度の値に影響すること、アルカリ性で値が大きくなることが分かった。

次に残留塩素を除去するためチオ硫酸ソーダを用いるが、これらの吸収スペクトルも UV260 に影響を与え、図-4 の結果となった。チオ硫酸ソーダ自身が吸収を持ち、反応によって残留塩素を除いてもその生成物が吸収を示すことが分かった。反応による硫黄コロイドの生成も考えられる。残留塩素を除去するため亜硫酸ソーダを用いた吸収スペクトルを図-5 に示す。亜硫酸ソーダの UV260 は小さいが、反応後も小さな吸収が残る。HPLC 分析の検出に紫外外部吸収を利用すると、これらの無機物質によるピークがクロマトグラムに現れ測定誤差の原因になる。今回、使用している水系ゲルでは無機物質の分画はほとんど行われず、屈折率測定による事前調査では 22.8 分に 1 本、もしくは塩素イオン、臭素イオン、よう素イオン、硝酸イオンを含む場合に 22.8

分と 23.8 分の 2 本のピークとして流出する。

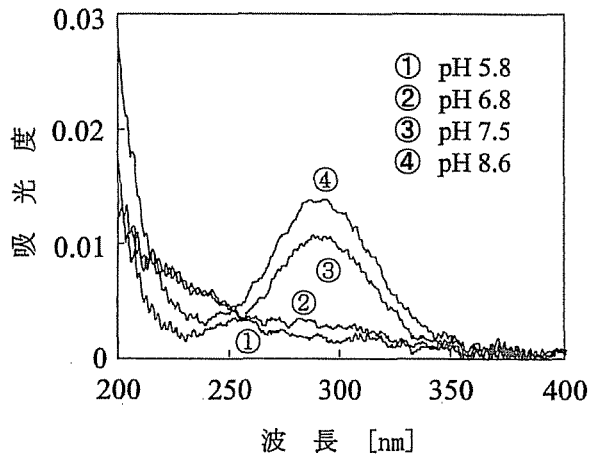


図-3 pH による NaClO の UV スペクトル変化 (塩素注入量 : 2mg/l)

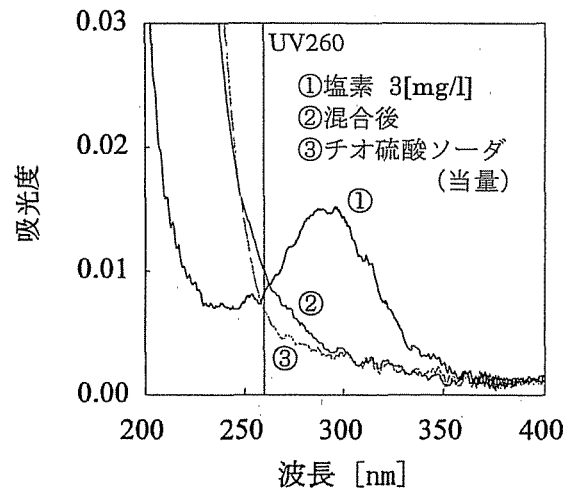


図-4 NaClO とチオ硫酸ソーダの UV スペクトル

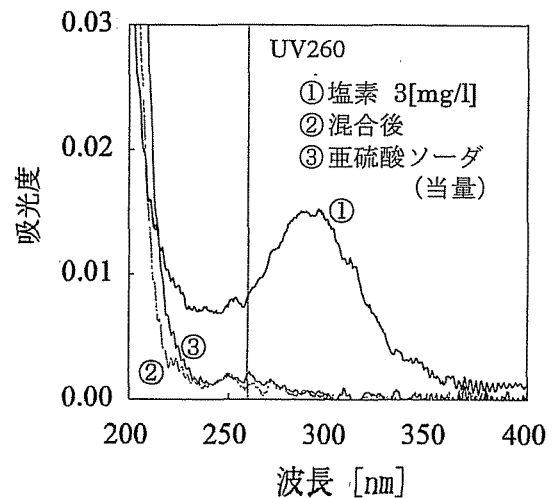


図-5 NaClO と亜硫酸ソーダの UV スペクトル

紫外吸収検出による HPLC 分析では、有機物の分析には関係なく図-3 のチオ硫酸ソーダ添加、図-4 の亜硫酸ソーダ添加では、クロマトグラムの 22.8 分に無機物のピークとして 1 本流出する。図-3、4、5 の試料を蛍光検出で測定すると、当然、ピークは検出されなかった。

一方、蛍光検出の HPLC 分析では、通常の塩濃度では影響を受けず、塩素処理によるトリハロメタン類、オゾン処理による同化有機炭素の生成など、特に浄水処理工程で問題となるフルボ酸関連物質の分析が可能である。

河川水を対象とした水処理実験で、凝集剤添加、粉末活性炭添加、塩素処理、オゾン処理の各処理後のクロマトグラムの変化を図-6 に示す。凝集剤の処理においては高分子領域、粉末活性炭の添加では低分子領域、塩素処理では、中～低分子領域、オゾン処理では、全分子領域に対して除去や反応が起きていることが分かる。これらの結果は、クロマトグ

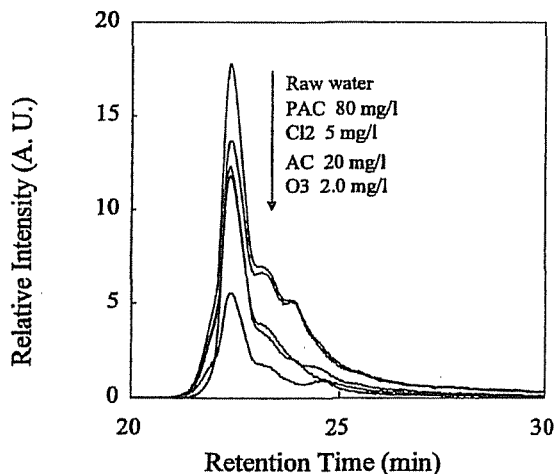


図-6 蛍光検出による HPLC クロマトグラム

ラム上で物理化学的、化学的な浄水処理メカニズムを明確に説明している。

#### 4. まとめ

蛍光検出高速液体クロマトグラフィーによる分析は、自然水中のフルボ酸関連物質を的確に把握でき、浄水処理工程での水質浄化の調査に最適であることが分かった。現在、これらの手法を用い現実の浄水処理工程のプロセス評価も行っている。

#### 参考文献

- 1) 海賀、中野、田口、手塚、石井：高速液体クロマトグラフィーによる水の評価方法、水環境学会誌、Vol. 19, No. 1, pp33-39(1996)
- 2) 海賀、中野、手塚、石井：蛍光分析法による水道水の評価、水環境学会誌、Vol. 22, No. 1, pp54-60(1999)：高速液体クロマトグラフィーによる水道水の評価、同上、pp61-66(1999)
- 3) 海賀、中野、田中、角田、石井：HPLC による蛍光発現性溶存有機物の評価、第 6 回衛生工学シンポジウム論文集 pp149-151 北海道大学衛生工学会 (平成 10 年 11 月)
- 4) 海賀、平本、田中、角田、石井：水質分析における吸光度と蛍光強度の比較、第 50 回全国水道研究発表会要旨集、pp614-615 (平成 11.5)