

トリハロメタン分析計の開発

田中 良春^{*1} 川上 幸次^{*1} 星川 寛 ^{*1}
青木 豊明^{*2} 伊藤 保 ^{*3} 梶 正一 ^{*3}
山本 正規^{*3} 藤好 紘一郎^{*3}

※1 富士電機株式会社 総合研究所 横須賀市長坂2-2-1
※2 大阪府立大学 工学部 堺市百舌鳥梅町4-804
※3 大阪府 水道部 大阪市中央区谷町2-3-4

概要

安全な水の供給は水道にとって最も基本的な課題であり、水道水中のトリハロメタン濃度の監視は年々重要視されてきている。しかしながら、現在のトリハロメタンの分析法には①前処理から測定までに時間がかかること、②回分式で連続分析ができないことなどの欠点があり、簡便かつ迅速に測定可能な計測器の開発が強く要望されている。演者らは、藤原反応を基礎とした蛍光分析法による新しいトリハロメタン分析計の開発を目的とし、①検出条件（励起波長および蛍光検出波長）②送液条件③分離条件（温度条件等）④反応条件⑤冷却条件について検討した。また、これをもとにして、原理試作器を製作した。その結果、本試作器のトリハロメタン測定に要する時間は15分、測定範囲はクロロホルム当量で 0~200 $\mu\text{g}/\ell$ 、測定の再現性は6%程度であり、本測定原理によるトリハロメタン計が実用化の可能性のあることが示唆された。

キーワード

トリハロメタン 藤原反応 蛍光定量法 トリハロメタン分析計

1. まえがき

トリハロメタン問題を解決し、安全な水を人々に提供するためにはトリハロメタンが生成しない水処理技術の開発が重要であると共に、正確かつ迅速にトリハロメタンを分析する技術の開発も必要と考えられる。現在、上水試験法で定められた分析法をはじめいくつかの分析法があるが^{1) 2)}、これらの分析法は、

- 1) 前処理から測定まで含めると数時間かかり、時間がかかりすぎる。
- 2) 正確な分析を行うには、熟練を要する。
- 3) 回分式なので、連続分析はできない。

などの欠点があり、浄水プロセスの監視のためには簡便かつ迅速に測定可能なトリハロメタンの分析計の開発が必要である。演者らは、膜分離と藤原反応に基づく蛍光定量法^{3) 4)}による新しいトリハロメタン(THM)分析計の開発を目的とし基礎検討を行い、良好な結果を得たので以下に報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 試薬 使用する蒸留水はすべて30分以上沸騰させ、かつ、大気中からのTHMの吸収をできる

だけ少なくしたものを用いた。また、試薬はすべて特級を用いた。

なお、T H M標準溶液として主としてクロロホルム標準溶液を用い、以下の検討を行った。

2.2 装置の構成および操作 本研究に用いた実験装置の概略フロー図を図1に示す。測定試料および亜硫酸ナトリウム10%水溶液をそれぞれポンプで連続的に送り、管内で混合し、水中の遊離塩素およびクロラミンを還元分解した後、分離部の内径2mm、外径3mmのテフロン管内に送り、多孔性テフロンチューブの外側を加温しつつ流し、排出した。

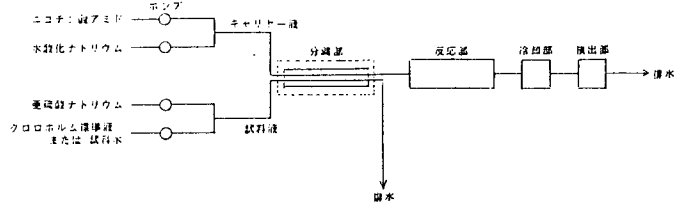


図1 実験装置フロー図

ニコチン酸アミド30%溶液と水酸化ナトリウム0.3M溶液とは、各々一定流量でポンプで連続的に送り混合した後（以下、キャリア液と呼ぶ）、前述の分離部の多孔性テフロンチューブの内部に送った。ここで試料水中より多孔性テフロンチューブ内側へ透過してきたT H Mを、キャリア液中に溶解せしめ、反応部の反応コイルで加熱し、藤原反応を進行させて冷却部で冷却後、蛍光検出器にて反応生成物を検出した。

3. 結果および考察

3.1 操作条件の検討

3.1.1 検出部 Okumuraら（1982）の方法⁵⁾に従い、検出条件の検討を行った。図2に蒸留水、ブランク、100 $\mu\text{g}/\text{l}$ クロロホルム標準溶液各々の蛍光スペクトルを示す。励起波長は420~500nmの間でブロードなスペクトルを各々有するが、励起波長 (E_x) 369nm、蛍光波長 (E_m) 458nmで最も感度良く測定できることがわかった。

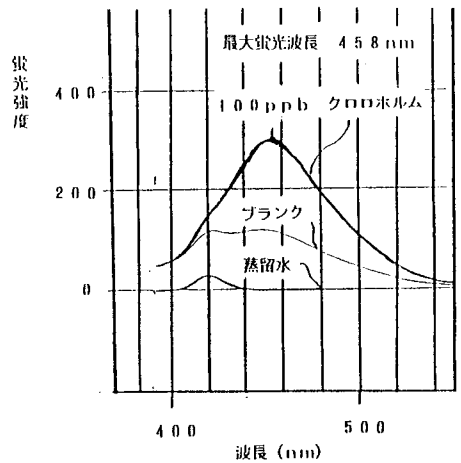


図2 蛍光スペクトル（励起 370nm）

3.1.2 送液部 ①試料側流量；試料側流量と相対感度が(100 $\mu\text{g}/\text{l}$ クロロホルム標準溶液の出力)との関係を図3に示す。試料側流量1.0m ℓ /minから4.0m ℓ /minの間で相対感度は一定であることがわかり、流量変動にかかわらず測定が可能であることがわかった。

②キャリア側流量；キャリア液流量と相対感度との関係は、キャリア液流量1.0m ℓ /minから流量の増加に伴い感度は減少し、4.0m ℓ /minでは出力を得ることができなかった。この結果、感度良く測定するためにはキャリア側流量は1.0m ℓ /min以下にするのが良いと考えられるが、セル内の気泡除去や測定時間等を考慮し、1.0m ℓ /minとすることが適当と考えられた。

3.1.3 分離部の検討 ①分離温度条件；分離部の温度と相対感度との関係を絶対温度の逆数(1/T)を横軸として整理したアレニウスプロットを図4に示す。この図からわかるように、試料水中のトリハロメタンの分離は温度の関数になっており、高温条件にするほど高感度に測定ができることがわかった。しかし、気泡発生による測定の妨害等を考慮し、漸定的に分離、反応温度は95℃とすることとした。

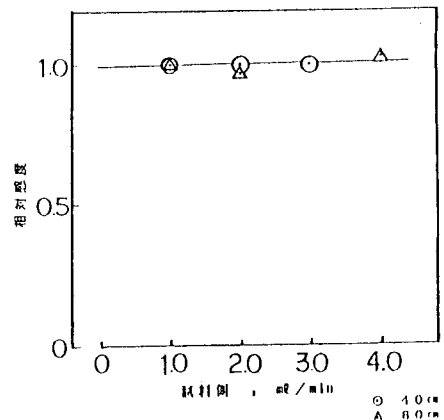


図3 試料側流量と相対感度

②分離管長さ；分離管長さとの関係を図5に示す。分離管の長さ20cmから1mまでの間で長さが長い程、直線的に相対感度も大きくなることがわかった。そこで、分離管長さは1mとすることとした。

3.1.4 反応部 キャリヤ流量1.0ml/minの条件では、反応コイル長さが長くなるほど感度は増加し、反応コイル長さ3m以上からは一定となった。従って、反応コイル長さは3mが適当と考えられた。

3.1.5 冷却部 液温12~26℃の範囲で感度の変化はほとんど認められず、この範囲内であれば安定に測定が可能であると考えられる。また、冷却管の長さは1mとした。

3.2 原理試作器の性能

3.1での基礎検討結果をもとにして、THM計の原理試作器を作製し、測定を行った。

3.2.1 測定範囲 クロロホルムの標準溶液による検量線を図6に示す。5~200μg/lの幅広い範囲で直線関係が得られた。なお、検出限界についてはS/N比で3を検出限界とするとその濃度は5μg/lとなった。

3.2.2 分析精度 3.2.1の検量線を用いてクロロホルム30μg/l標準液を5回繰り返し分析し、その分析精度を求めた。結果を表1に示す。平均値は30μg/lでこのときの変動係数は5.5%と良好であった。

3.2.3 測定時間 本装置の60μg/lのクロロホルム標準液に対する応答例を図7に示す。これより、試料水を送入してから5分で立ち上がり、10分で安定することがわかる。従って、1試料の分析時間は15分であり、ガスクロマトグラフによる分析法に比べて、はるかに迅速に測定することが可能であることがわかった。

3.2.4 各種トリハロメタンに対する感度 本分析法の原理は、クロロホルム以外のTHMにも感度を有する。各種THMの100μg/l標準溶液に対する感度の比較結果を表2に示す。クロロホルムに対する感度を100にしたときの相対感度はプロモジクロロメタンが65.3、クロロジプロメタンが41.6、プロモホルムが30.0であり、臭素数の増加とともに感度は減少していた。

3.2.5 実試料分析結果 N浄水場の協力を得て、実試料の測定を行った。送水を5回繰り返し分析したときの平均値は15μg/lで、このときの変動係数は5.7%と再現性は良好であった。

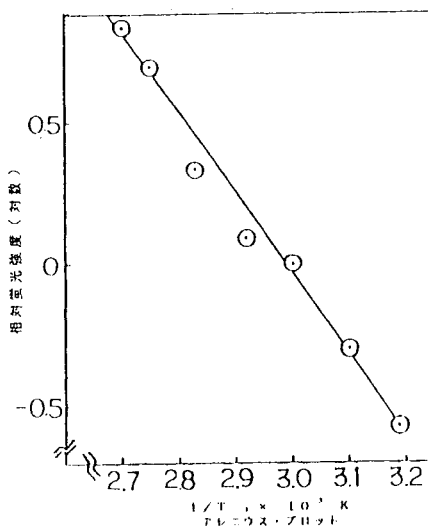


図4 分離部温度特性(7-メチルノルボルネン)

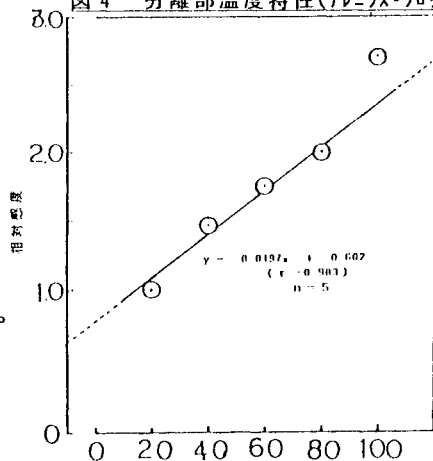


図5 分離管長さとの相対出力

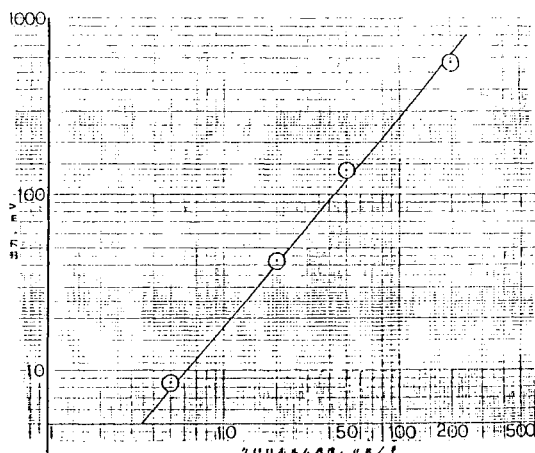


図6 トリハロメタン分析計原理試作器の検量線 および 測定範囲

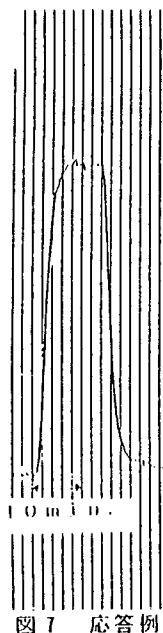


表1 測定の再現性(標準液)

	測定値 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
1	32
2	28
3	29
4	31
5	29
平均	30

C. V. 値 5.5%

表2 各種トリハロメタンに対する感度

トリハロメタン類	化学式	相対感度	b. p. °C
クロロホルム	CHCl_3	100	61.2
ブロモジクロロメタン	BrCHCl_2	65.3	
クロロジブロメタン	ClCHBr_2	41.6	
ブロモホルム	CHBr_3	30.0	149.5

4. あとがき

基礎検討結果をもとに原理試作器を製作してその性能を把握した。その結果、基本的な性能についてはほぼ満足できる結果が得られた。今後引き続きこれらの課題解決のために努力し、連続分析計として仕上げていきたいと考えている。

—参考文献—

- 1) 丹保憲仁(1983). 水道とトリハロメタン 技報堂出版
- 2) 厚生省(1985). 上水試験法 P.482-489. 日本水道協会
- 3) 青木豊明 他(1988). 水中のトリハロメタンのフローインジェクション分析法
水道協会雑誌 57(2), 43-46
- 4) 川上幸次、青木豊明(1988). 水中の総トリハロメタンの連続膜分離—蛍光定量法
日本分析化学会 第37年会講演要旨集、日本分析化学会
- 5) K.Okumura et al.(1982). Fluorimetric Determination of Chloroform in Drinking Water Analyst 107, 1498-1502