

陰イオン界面活性剤自動測定計器の開発

森久保茂 佐藤三郎 大橋秀郎

東京都水道局経営計画部技術開発室
東京都新宿区西新宿2丁目8番1号

概要

都市河川を水源とする浄水場では、下水性の汚濁負荷の増加により、アンモニア性窒素や有機物などの溶解性物質に対する除去方法が重要な課題となっている。特に、陰イオン界面活性剤は、水道水の発泡を引き起こすため、水質基準値が0.5mg/ℓから0.2mg/ℓに強化されるなど、的確な水質管理が求められている。

このため当局では、高速液体クロマトグラフを用いた陰イオン界面活性剤の連続自動測定計器を試作し、フィールド試験による性能評価を行っている。ここではこれまでの成果と今後の開発方針について報告する。

キーワード

陰イオン界面活性剤、自動測定、高速液体クロマトグラフ

1 はじめに

陰イオン界面活性剤は、水道水発泡の主原因となることから、平成5年12月の水質基準の改正で0.5mg/ℓから0.2mg/ℓに規制強化されたところである。このため浄水処理においては、よりきめ細かな水質監視が必要となっている。しかし、現状では手分析に頼っていることから、連続的な測定が困難である。そこで、連続的に陰イオン界面活性剤濃度を計測できる自動計器の開発を目指すものである。

2 開発内容

(1) 測定方式

現在、陰イオン界面活性剤の測定方法として上水試験方法には①メチレンブルーによる吸光度法、②高速液体クロマトグラフ(HPLC)法の2つが規定されている。連続的な自動測定計器の開発にあたっては、前者は手順が複雑であり、有害な有機溶媒(クロロホルム)を使用するなどの難点があることから、後者による自動測定計器の開発を選択した。

HPLC法では、陰イオン界面活性剤の一種であるLAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム $C_{18}H_{37}SO_3Na$)のみ測定できる。LASが持つ疎水基と分離カラムの固定相がもつ疎水基との間の吸着を、移動相(溶離液)中の疎水成分が溶出させることにより分離が行われる。

(2) 測定条件の最適化

試作に先立って、標準試薬(n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム $C_{18}H_{37}SO_3Na$)を用いてHPLC測定条件の最適化の検討を行った。濃縮カラムは試料の通過流量と濃縮量の関係から濃縮率が最も高いものを選択した。分離カラムと溶離液の組み合わせについては、検出器等の測定条件とクロマトグラムを比較して、有機溶媒の量(少ないほどよい)、テイリングのないピーク検出、および溶出時間等から最適な測定条件の組合せを選定した。この結果の一例を図1に示す。最適測定条件は次の通りであった。

- ・濃縮カラム：日立ゲル3053（充填剤：C₁₈シリカゲル*、粒径5μm、寸法：4.0×10mm）
- ・分離カラム：日立ゲル3053（充填剤：C₁₈シリカゲル、粒径5μm、寸法：4.0×50mm）
- ・溶離液：アセトニトリル(CH₃-CN)30%／水70% + 1mM過塩素酸ナトリウム 1mℓ／分
- ・検出器：紫外吸光度計または電気伝導率計
- ・恒温槽温度：40℃ *シリカゲルにオクタデシルシラン(O₈S C₁₈H₃₇-SiH₃)を化学結合したもの

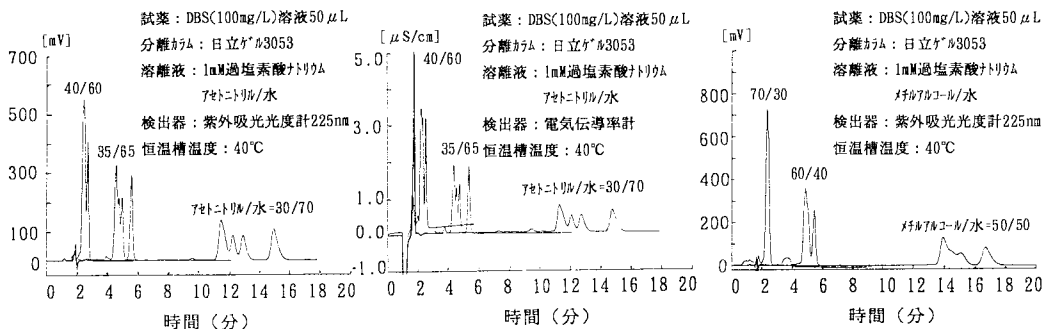
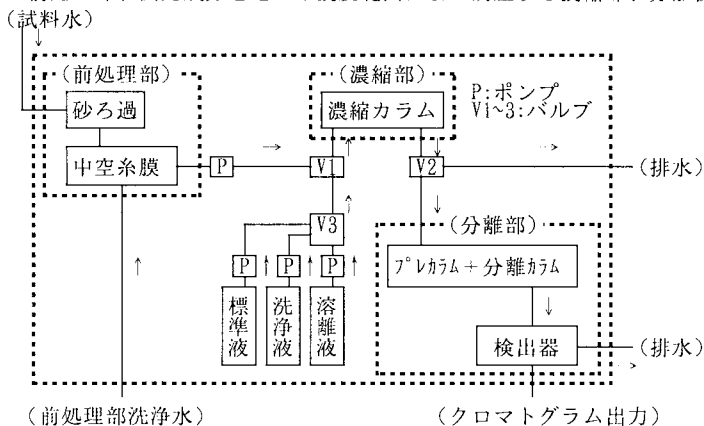


図-1 クロマトグラム-組合せ結果

(3) 試作計器の配管フロー

(2)の結果に基づいて、試作した計器の配管フローおよび使用材料を図2に示す。計器は、試料から粒状物質を除去するための前処理部、測定成分を適正な濃度範囲にまで調整する濃縮部、分離検出を行う分離部とから構成される。河川水に含まれる不純物が、濃縮カラムに急激な圧損上昇を引き起こし、日立ゲル3053の充填基材であるシリカを壊すことが想定されたので、スチレン/アクリレート系ポリマーを充填基材としている SPELCOGELも性能評価の対象とした。試作器の外観を図3に示す。



前処理部	砂ろ過器 中空糸膜	三菱レーヨンスターポア（外圧式、ポリエチレン、孔径：0.1μm）
濃縮部	濃縮カラム	濃縮量 2mℓ/分×10分 日立ゲル3053（充填剤：C ₁₈ シリカゲル、粒径5μm、寸法：4.0×10mm）又は SPELCOGEL TPR-100（充填剤：スチレン/アクリレート系ポリマー、粒径5μm、寸法4.6×20mm）
分離部	プレカラム 分離カラム 溶離液 洗浄液 検出器 恒温槽	日立ゲル3053（充填剤：C ₁₈ シリカゲル、粒径5μm、寸法：4.0×10mm） 日立ゲル3053（充填剤：C ₁₈ シリカゲル、粒径5μm、寸法：4.0×150mm） アセトニトリル50%／水50% + 100mM過塩素酸ナトリウム 0.5mℓ/分 （未使用） 紫外吸光度計 225nm 温度40℃

図2 試作した陰イオン界面活性剤測定器の配管フローおよび使用材料

(4) 測定フロー

一回の測定サイクルは次の各ステップからなっている。

ステップ1：サンプルロードモード

試料を濃縮カラムに定量流し、LASをODS上に捕捉させて濃縮させる。

ステップ2：サンプル注入モード

溶離液を濃縮カラムから分離カラムに流すと、ODSからの作用力は弱められ、濃縮カラムに捕捉されていた成分が分離される。分離カラムから出た溶出液を検出器により測定し、クロマトグラムを得る。LAS部分のピーク面積を求めて、検量線から濃度に換算する。

並行して、前処理部の洗浄を行う。砂ろ過器、中空糸膜の順に水道水で逆洗浄する。

ステップ3：洗浄モード

試料中には、不純物として陽イオン界面活性剤等が存在する。充填剤上のシラノール基(SiOH)上に、陽イオン界面活性剤が吸着すると、陰イオン界面活性剤を引きつけ保持時間を長くする。これを防ぐため、高い濃度のイオンペア剤にて濃縮カラム、分離カラムから陽イオン界面活性剤を溶出する。本ステップは、一回測定する毎に実施する必要はなく、複数回以上の測定後実施してもよい。高い濃度のイオンペア剤を溶離液中に使用している時は、測定毎に溶離液により溶出が行われるので本ステップは省略できる。



図3 試作器の外観

(5) フィールド試験結果

陰イオン界面活性剤濃度が高い冬期の朝霞浄水場原水を用いて試作器による連続測定を行った。この測定結果を図4に示す。硝酸イオンと想定されるピークのテイリング部分にLASのピークが乗ったクロマトグラムが得られる。大きく4つのピークに分かれることに着目し、データ処理を容易にするために、比較的ピーク面積が大きな2番目と3番目のピークを積分する方法を採用した。平成8年2月24日～28日にかけて実施した連続測定の結果を図5に示す。連続測定に先立ち、原水の手分析値(メチレンブルー法)と計器値を比較し、計器値を2.5倍すれば手分析値と一致することを確認し、この値を使用した。27日に降雨があり濃度は上昇したが、計器値の追従性はよく、全体にわたり手分析値とよく一致している。

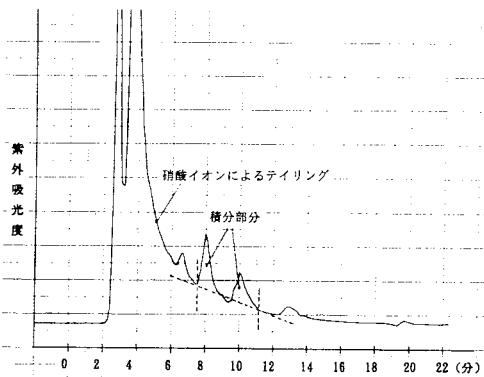


図4 朝霞浄水場原水のクロマトグラム

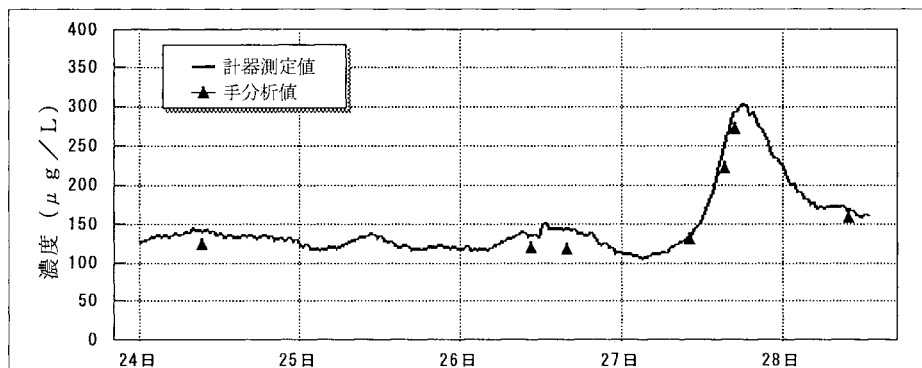


図5 連続測定時の計器値と手分析値

3 今後の開発方針

精度の向上と測定計器の安定性を目的として次の課題に関する検討を行い、フィールド試験にて確認を行っていく予定である。

(1) クロマトグラム上で他成分のテイリングを取り除くデータ処理方法の検討

現在、比較的、計算の容易なピークのみを捉えてデータ処理を行っているが、精度向上のためには、LAS全体のピークを捉えることが望ましい。LASのピークがあらわれる保持時間帯の溶出液を、再度分離カラムにかけ、テイリングの影響を少なくした上でピーク面積を求めるいわゆるハートカット法の適用などについて検討を行う。

(2) 濃縮カラム、分離カラムの寿命の確認

原水中の陰イオン界面活性剤濃度が問題となるのは10月頃から5月頃と考えられる。現在選択したカラムが、使用期間中、連続して安定した性能を有しているかを長期運転の中で確認を行う。

(3) 前処理装置の中空糸膜の選択と洗浄方法の検討

カラムの性能維持のためには、前処理部で粒状物質を完全に取り除くことが必要である。その点で中空糸膜の使用は高い効果が期待できる。しかし、膜は逆洗浄により常に洗浄していても原水により数週間から数ヶ月程度で薬品洗浄（または交換）が必要な膜面状態となる。膜の種類、逆洗浄間隔、洗浄時間あるいは洗浄液などを最適化し、薬品洗浄間隔の長期化を図る。

(4) 電気伝導率計の有効性の評価

現在、検出器として紫外吸光度計を使用している。しかし、紫外線ランプの寿命は1000時間程度と短く、セルが汚れて精度が低下することなどから、メンテナンスの容易な電気伝導率計の採用を考えている。しかし、電気伝導率計を用いる場合、溶離液中のイオンペア剤濃度を下げる（例えば過塩素酸ナトリウム濃度を1 mM程度とする）必要があるため、溶離液だけでは充填剤上に吸着した不純物を完全に溶出することができず、繰り返し測定するとピークの保持時間が延びてしまう。この問題に対しては、高い濃度のイオンペア剤を含む洗浄液で濃縮カラム、分離カラムを洗浄するステップを自動化の中に導入し、解決を図りたい。

(5) 有機溶媒の検討

溶離液の有機溶媒として、アセトニトリルよりも安価で取り扱いの容易なメチルアルコール等を適用することが可能かどうかについて評価を行う。

4 おわりに

陰イオン界面活性剤のうちLAS成分の濃度を自動測定する計器を開発した。当局の朝霞浄水場原水を用いたフィールド試験にて、従来のメチレンブルー法による手分析値と今回開発した計器による計器値は、強い相関関係にあり、計器値に原水の特徴により決まる一定の換算係数をかけることにより、従来の手分析値に近い値が十分な精度で得られることが実証できた。実用化に向けて、計器の保守性および精度の向上をはかるべくさらなる検討を加えていく予定である。