

トリクロラミンの分析法について

水質センター

1. はじめに

千葉県水道局では、平成18年度にお客様と協働して、「おいしい水づくり計画」を策定し、現在この計画に基づき様々な施策に取り組んでいるところである。

この計画の中では、8項目からなる独自の水質目標を設定し、更に、カルキ臭の主な原因と考えられているトリクロラミンに関しては今後目標設定すべき項目とした。

今回は、N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン（以下 DPD）試薬を用いた方法及び、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法（以下 HS-GC/MS 法）のトリクロラミンの分析方法について検討し、実態調査によって DPD 吸光光度法との比較を行った。

2. 実験

(1) DPD吸光光度法によるクロラミン類の測定

測定はDPD吸光光度法のStandard Methodに従い、以下について調査を行った。

- ・DPD吸光光度法の測定精度
- ・試料の経時変化・・・採水ビン（褐色，透明ビン）等の影響

（クロラミン類の測定には日本分光製分光光度計V-630を用いた。）

(2) トリクロラミン標準原液の調製

精製水1Lに、10 mg/lになるよう塩化アンモニウムを加え、硫酸を用いてpH 3.0に調製し、遊離残留塩素濃度 10,000 mg/lの次亜塩素酸ナトリウムを 14 ml添加したものをトリクロラミン標準液とした。このトリクロラミン標準液を DPD 吸光光度法によって測定したところ、トリクロラミン濃度は、20.1 mg/lであった。

(3) HS/GC-MS 測定用標準液の調製

精製水にリン酸緩衝液(pH6.2)を加え pH を調製した後、標準原液を加え調製した。

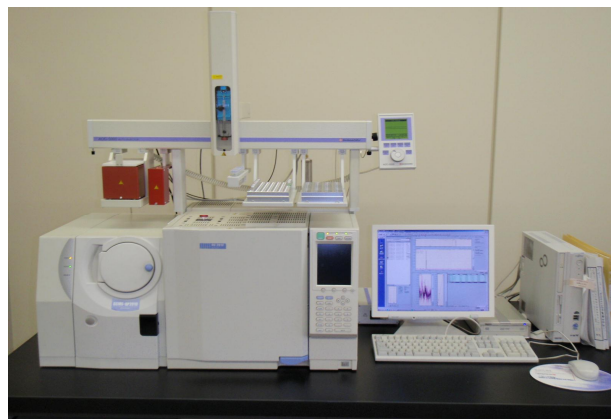
この標準液を 20mlバイアルに正確に 10ml 採り、ただちにセプタムで栓をして測定した。オートサンプラー上の熱と室内の光によるトリクロラミンの分解を避けるため、平衡化が開始される 10 分前までは、標準液を調製したメスフラスコは冷蔵庫で保存した。

表-1 HS-GC/MS 装置条件

HS	
平衡化時間	10分
平衡化温度	33°C
GS/MS	
オープン温度	30°C
ループ温度	33°C
注入方法	スプリット
スプリット比	15:1
全流量	19.8ml
イオン源温度	200°C
インターフェース温度	200°C
昇温条件	30°C(7.0分)→20°C/分→70°C 70°C(2.0分)

(4) HS-GC/MSによるトリクロロアミンの測定

ヘッドスペースサンプラーには島津製作所製 AOC5000 を、GC/MS は同社製の GC/MS-QP2010(図-1)を用い、電子衝撃イオン化法(EI)により必要に応じてスキャンまたはSIMによって分析した。カラムには、Inert Cap1(30m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m GL science 製)を用いた。SIM 条件は測定質量数 m/z:49, m/z:84, m/z:119 を用いて行った。その他の条件は、大阪市水道局で報告されている条件を参考にし、表-1 に示す条件とした。



HS-GC/MS (島津製作所製 AOC5000 及び QP2010)

3. 結果及び考察

(1) DPD 吸光度法によるクロロアミンの測定

幕張給水場浄水を繰り返し測定したところ、DPD 吸光度法による CV 値は、13.3%であった。

試料の保存方法は、試料を褐色ビンに満水にして保存したところ、2 時間後まではトリクロロアミンの濃度に差は認められなかったが、1 ℓ 透明ビンに 400ml 入れたものは、時間の経過とともにトリクロロアミンが減少した。

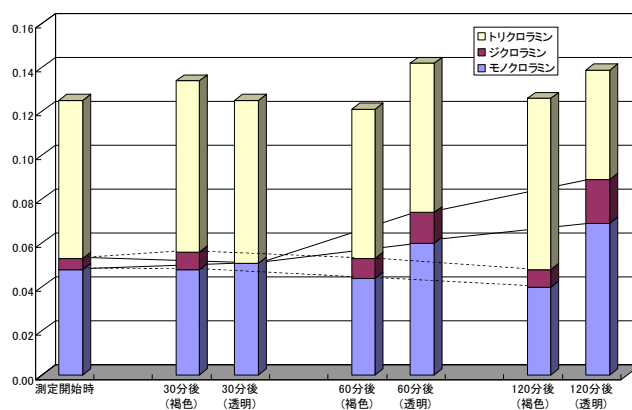


図-1 試料の保存方法

(2) HS-GC/MSによるトリクロロアミンの測定

トリクロロアミン標準原液を希釈し、0.02mg/ ℓ とした標準液を測定して得たクロマトグラムを図-2 に示した。トリクロロアミンの保持時間は、3.44 分であった。また、DPD 吸光度法の定量下限値である 0.02mg/ ℓ での CV 値を測定したところ、4.0%であった。さらに、トリハロメタンによる妨害を確認するためトリハロメタンの混合標準液を同様の条件で測定しトリクロロアミンと重ね合わせたものを図-3 に示した。トリクロロアミンのピークは、重なりやすいクロロホルム、ブロモジクロロメタンのピークと明確に区別することができ、トリハロメタンとの分離は良好であった。

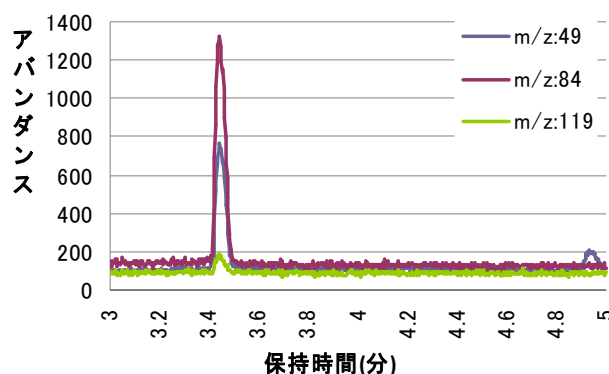


図-2トリクロロアミンのSIMクロマトグラム

(3) HS-GC/MS 法と DPD 吸光光度法の比較

HS-GC/MS 法による定量を行うため、検量線 (図-4) を作成し、幕張給水場浄水にトリクロラミン標準液を添加し、HS-GC/MS 法及び DPD 吸光光度法でそれぞれ定量した結果、DPD 吸光光度法、HS-GC/MS とともに定量値は 0.06mg/l となった。

HS-GC/MS と DPD 吸光光度法の分析結果は同程度であったことから HS-GC/MS 法の妥当性が確認された。

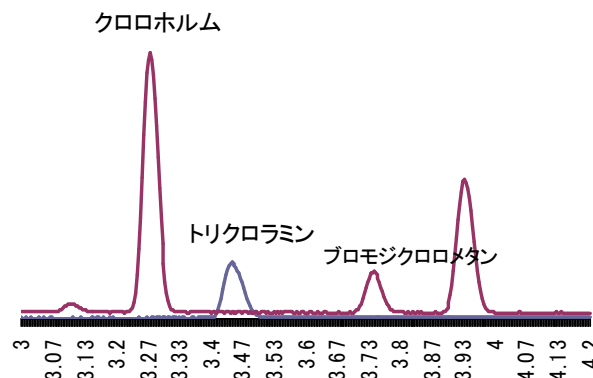


図-3 トリハロメタンとの比較

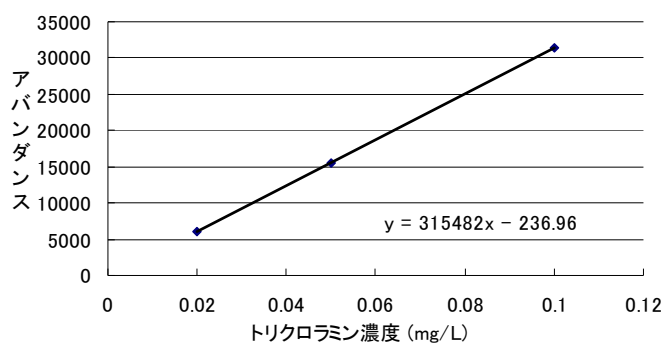


図-4 トリクロラミン検量線

4. まとめ

- (1) DPD 吸光光度法において、試料水を測定用の比色管に採り長時間放置することは誤差の要因になるので、測定する直前に試料水を褐色ビンから採る必要がある。
- (2) HS-GC/MSを用いたトリクロラミンの分析方法の検討において、良好な検量線を作成することができた。また、幕張給水場の浄水を用いてDPD吸光光度法との比較を行ったところ、両方の測定で同じ定量値を得ることができ、HS-GC/MS法の妥当性が確認された。
- (3) トリクロラミンは光や熱の影響等を受ける不安定な物質であるため、HS-GC/MS法では、オートサンプラーによる自動分析が困難である。
- (4) トリクロラミンは右のグラフのとおり試料水のpHで濃度が増減するため、HS-GC/MS法では、前処理にpH緩衝液を使用し一定のpHに調製する必要がある。
- (5) HS-GC/MS法によるトリクロラミンの測定は、水質センターにおける他の分析方法と分析条件及び分析カラム等が異なるので、あらかじめ測定機器の調整及び準備をする必要がある。このため、給水栓等の定期的な業務は、DPD吸光光度法を用い、HS-GC/MS法は調査検討及び精度管理に使用していきたいと考えている。

