

フェノール自動測定法の研究

矢部 禎昭 柴田 富美雄 山崎 久勝

(水質科学研究会)

1 はじめに

フェノール類は、石油工業、ガス工業、化業工業などの排水中に含まれている。これが上水道源水に極微量混入した場合でも、塩素消毒を行なうことにより、クロロフェノールを生成し異臭を発生する。このような事故の発生を未然に防ぐためフェノールの自動連続測定器の開発研究を行なったので、その結果を報告する。

2 フェノールの測定法

フェノールの測定法には各種の方法があるが、水中フェノールの定量には、ギブス法と4アミノアンチピリン法が用いられている。ギブス法は低濃度のフェノール定量に良好であるが、検水の水温により発色の変化があり、その上試薬は短期間で使用不能になる。

4アミノアンチピリン法は、pH調整、蒸留、pH調整、試薬注入、抽出、脱水等の処理が必要である。

このため、測定器は複雑になり試薬の数も多く、自動測定器の理想形に合致しない。以上のことからフェノールが、紫外線を吸収しケイ光を発生する性質を利用してフェノール類の検出方法を検討した。

3. 測定因子の検討

有機物のケイ光は、分子のエネルギー状態に支配されるが、また温度、溶媒、pH、濃度及び共存物質などの第二義的な影響をうけることが知られている。

(1) 励起光

励起光の波長はケイ光の色には影響を与えないが、ケイ光収率に影響を与えるといわれる。このため、ケイ光測定にあたっては、極大のケイ光収率を得る励起波長を用いることにより感度を高めることが可能となる。フェノールの場合、255m μ 、265m μ 、275m μ の波長を励起光として、フェノール50ppbとブランクについて測定したところ、フェノールは265、275m μ の励起光により305

m μ 前後にケイ光強度の大きいピークを生じているが、ブランクのラマンスペクトルもピークが大きくなり、測定値が不安定になるおそれがある。このため、ラマンスペクトルのピークが少ない255m μ を用いることが良好であると考えられる。

(2) 感度

溶液の光吸収に関するBerrの法則によると $\log I_0/I = \log E_0/E = \text{la}C$ ここで $E = E_0 - E_a$ であるから $\log \frac{E_0}{E_0 - E_a} = \text{la}C$ となる。吸光光度法では $E/E_0 - E_a$ と濃度 C との関係を求めるものであるから、吸収されたエネルギー E_a が少ないとき、 $E_0 - E_a$ と入射エネルギー E_0 との差は小さくなり、正確な吸光度測定は不可能である。ケイ光の場合は E_a に対応するケイ光エネルギー E_p を測定するものであるから、高感度の受光器を用いれば微弱な E_p も測定可能であり、これにより高精度化することができる。

ケイ光分析の感度 $\frac{dEb}{dc}$ は次の式で示される。

$$\frac{dEb}{dc} = AB I_0 L_a$$

A 、 B は物質及び装置の定数、 AL は容器の形状と大きさに関する値、 I_0 は入射光の強度。

この A 、 B 、 I_0 、 L_a のいずれかを大きくすることにより感度を上昇せしめることが可能である。

また本実験に使用したShimadzu RF-501自記分光光度計の感度を最高値にしたところ、0~50ppbフルスケールのスパンが得られその感度は1ppbとなった。

(3) pH

一般にケイ光分析では、溶液のpHはケイ光強度に大きな影響を有している。とくにフェノールは共役二重結合にM効果の導入を有しているため、ケイ光強度はpHにより変化することが考えられる。この確認のためフェノール1ppm水溶液のpHを変化させた試料のケイ光強度を測定した。

表1 無機物質の影響調査結果

カオリン (濁度標準)	150ppm 以下では影響が少ないが、150ppm 以上濁度が高くなるとケイ光強度が増加する。
塩化カルシウム	Ca ²⁺ として1000ppm以下では影響を与えない。
塩化マグネシウム	Mgとして500ppm以下では影響を与えない。
亜硝酸ナトリウム	NO ₂ として100ppm以下では影響がないが、1000ppmになるとフェノール 100ppb が20%程度消光作用が認められる。
硝酸ナトリウム	2000ppmで消光作用が認められるが10ppm溶液では影響は殆どない。
塩化ナトリウム	NaClとして5000ppmまで影響はない。
硫酸第一鉄アンモニウム	NH ₄ SO ₄ ・FeSO ₄ として1000ppmでは散乱光の増加がみられ、フェノール 1ppmに対して5%程度の消光作用がみられた。
重クロム酸カリウム	10ppmでは濃度障害を起こしケイ光は少ない。1ppmの場合フェノール 1ppmで5%程度の消光となる。
硝酸カリウム	1000ppm溶液は、270~350m μ にかけベースラインの増光があり、100ppb フェノール添加の場合若干の消光作用が認められる。

実験結果では酸性側には問題がないが、アルカリ側ではケイ光強度の低下がみられた。しかし、通常の河川水の pH では問題は少ないと考える。

(4) 水 温

水温はケイ光強度に著しい影響を及ぼすと考えられる。このことから河川水の水温範囲と考えられる 5~34°Cにおけるフェノール 1ppm 溶液の温度によるケイ光強度の変化を調査した。

実験結果によれば、平均水温に近いと考えられる24°Cを中心に±5%程度であり、低温ではケイ光が強くなり、水温が上昇するとケイ光強度が低下する傾向がみられた。

このことは通常の河川における水温の日週変化は大きくないので、連続測定を実施した場合、少なくとも月1回以上の調整を行えば水温変動による測定誤差はほとんど防止できると考える。

(5) 共存塩の影響

ケイ光物質はケイ光性分子相互間の衝突や他物質の影響によって、そのケイ光強度が著しく弱められる可能性を有している。このため、水中に含有すると考えられる若干の無機イオンならびに 主要有機化合物の励起光 255m μ による 300~310m μ 付近のケイ光の有無、各試料溶液にフェノールを 100ppb 添加した場合のケイ光強度への影響調査を行なった。この結果の一部を無機イオン類については表1、有機化合物については表2に示した。

実験結果は次のとおりである。

① 無機物は通常河川水に含有される濃度では、ほとんど影響はない。ただし鉄イオンはフロックを生成し、散乱光を増加させるので十分な注意が必要と考えられる。

② 有機物は脂肪酸、一級アルコールは濃度が高くとも問題はない。しかし他の化合物には10~1,000ppm 溶液でフェノールのケイ光強度に影響を与えたり、フェノールのケイ光に近い場所に有しているものが認められる。これらの有機化合物は希釈され1ppm 溶液程度にした場合にはフェノールのケイ光強度にほとんど影響を認めない。

4 フェノール添加実験

フェノールの検出が要求される河川水にフェノールを添加し、ケイ光光度法により、フェノールの検出テストを実施した。

試料は東京都の主要水道水源である多摩川の羽村と丸子堰、江戸川の金町ならびに汚濁河川の例として隅田川小台地先の河川水を用いた。

測定は励起光 255m μ 、303m μ のケイ光光度を試料にフェノール 50~500ppb を添加し調査した。

この結果の一例として多摩川丸子堰と隅田川小台地先の試料について図1に示した。

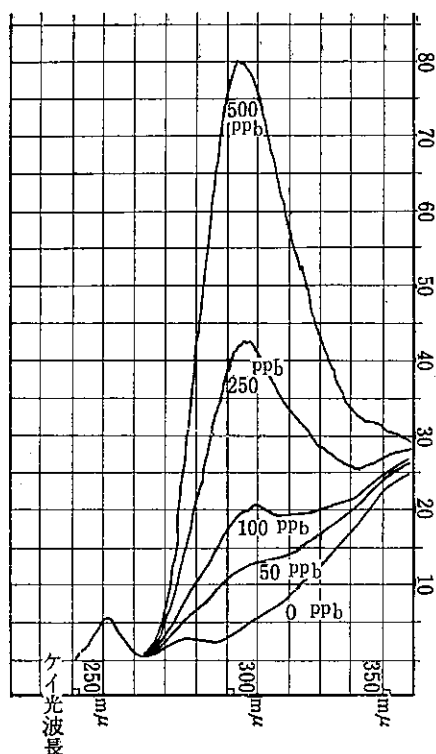
この結果によると、水道用水源として用いられている

表2 有機物質の影響調査結果表

品名	実 験 結 果
メチルアルコール	ケイ光のピークは310~315 μ にあるが500ppm程度では殆ど検出できない。50ppm溶液はフェノールケイ光強度に影響はない。
エチルアルコール	300 μ 附近のケイ光強度はメチルアルコールの1/2程度である。フェノールのケイ光強度にエチルアルコール1%以下のものは影響はない。
イソアミルアルコール	ケイ光ピークは303~305 μ にあり5000ppm溶液はフェノールのケイ光発光に影響はない。
ブチルアルコール	ケイ光ピークは285 μ に最強のものがあり、350、430 μ にも若干のピークがみられる。しかし、フェノールに比較し相対的ケイ光強度は低く、50ppmで影響はない。
イソブチルアルコール	ケイ光ピークは358 μ にあり、5000ppm溶液はフェノールのケイ光強度への影響はない。
エチレングリコール	ケイ光ピークは390 μ にあり、300 μ 附近はベースラインが高く、1000ppm溶液はフェノール検出完全妨害
グリセリン	ケイ光ピークは410 μ にあり、303 μ 程度のケイ光は殆どない。しかしフェノールのケイ光消光作用が若干認められる。
クレゾール	ケイ光は307 μ にあり、フェノールのケイ光と殆ど重なるピークを生ずる。両者間の消光作用は認められない。このため比色法と同様クレゾール、フェノールの分離は出来ない。o、m-クレゾールは等量のフェノールの約80%のケイ光強度を有し、p-クレゾールは約60%の強度を有している。
ホルムアルデヒド	ケイ光ピークは300~350 μ にかけてあり、フェノールに対するケイ光は1000~10ppm溶液は消光作用強く測定不能である。1ppm溶液は影響はない。
ペレズアルデヒド	1000ppm溶液は吸収が強く、ケイ光測定不能である。フェノールの定量可能濃度は1ppm以下の濃度である。
フェニール酢酸	ケイ光ピークは300 μ にあり、フェノールのケイ光にフェニール酢酸のケイ光が加わりフェノールとして高い値がえられる。フェノール定量可能濃度はフェニール酢酸0.1ppm以下である。
ガラクトース	ケイ光ピークは385 μ に若干認められる。1ppm溶液はフェノール検出に影響はない。
マンノース	10ppm溶液は285~350 μ にかけてケイ光を発している。フェノールのケイ光が妨害されず定量出来るのは1ppm以下である。
マンニット	1000ppm溶液は散乱光強く、385 μ にケイ光ピークがあり、1ppm溶液はフェノールの検出に影響はない。
シスチン	シスチンは散乱光が強く、300~370 μ にケイ光はない。しかし1ppm溶液は妨害するが0.1ppmは影響がない。
乳糖	ケイ光ピークは385 μ にあり、フェノールのケイ光ピークは302 μ にあり、1ppm溶液はフェノール検出に影響ない。
麦芽糖	1000ppm溶液は、フェノールを妨害しない。但しピーク波長は290~320 μ に平均して現われる。
澱粉	ケイ光ピークは388 μ に強く現われるがフェノールの影響はない。
蟻酸	1000ppm溶液はフェノールのケイ光に影響ない
酢酸	同 上
プロピオン酸	同 上
酪酸	同 上
ビルビン酸	1000ppm溶液は励起光の吸収が激しい。しかし1ppm溶液はフェノールの螢光を妨害しない。
リンゴ酸	ケイ光ピークは、388 μ に弱いものを有している。本品1ppm溶液はフェノールへの影響は認められない

サルチル酸	ケイ光ピークは303m μ に若干の影響があるが、1 ppm 溶液はフェノールのケイ光を妨害しない。
桂皮酸	1000ppmは吸収強くケイ光を有しない。1 ppm 溶液は2割程度の消光作用がある。(フェノール50ppb)
フマール酸	ケイ光ピークは300m μ 付近にない。しかし消光作用を有し100ppb溶液のケイ光に影響のなくなる濃度は1 ppm 以下である。
馬尿酸	励起光の吸収が強く、又消光作用も有している。1 ppm 以下では、100ppbフェノールに影響ない。
フミン酸	励起光吸収が強く不可能であるが、フェノール100ppbに対して、0.5ppm 以下では影響ない。
スルファニール酸	蛍光ピークは335m μ に有し、5 ppm 溶液は305m μ でピークが立ち始めておりフェノール測定はできない。
尿素	ケイ光ピークは350m μ にあり、1000ppm溶液での300m μ 前後のケイ光はなくフェノールに影響ない。
ヒドロキノン	ケイ光ピークは330m μ に強く有して、その強度はフェノールの1/6程度である。

図1 多摩川河川水フェノール添加ケイ光強度



河川水は三者ともに303m μ 付近にはケイ光発光は少なく、そのケイ光強度も同じ程度である。しかし隅田川の場合には、303m μ 付近におけるケイ光は他の三試料に比較して大きくなっている。

試料にフェノールを50~500ppb添加した場合、添加

量とケイ光強度は直線関係を有している。フェノールの添加量とケイ光強度は水道水水源の三試料は蒸留水に添加した場合と同様であるが、隅田川の試料では試料中の溶存物質の影響をうけ、300ppb 添加以下では標準ケイ光より低いケイ光を示す。このことから隅田川の水はフェノールケイ光発光を15%程度消光する作用を有していることが判明した。フェノールの検出感度を高めて0~100ppb フルスケール程度にすると、試料中の共存物質によるケイ光の影響がみられる。しかし、添加したフェノール量とケイ光強度の関係は直線であり、機器調整用に現地供試水を用いれば極微量フェノールを検知可能と考える。

フェノール類のクレゾールは、この方法ではフェノール303m μ とほとんど同じ位置にケイ光を有し、クレゾール濃度とケイ光強度は直線関係にある。

またフェノールとクレゾールの共存した場合には、ケイ光強度は各物質によるケイ光強度の加算されたものとなる。

このことを前記の4試料について調査しても、標準試料と同様であった。

以上のことから、水道水源として用いられている河川中のフェノールやクレゾールは、ケイ光光度法で標準試薬での感度調整法を用いることにより検出することが可能と考える。また、隅田川のように汚濁した河川水では現場の試料水にフェノールを添加し標準とする方法によりフェノール類の検出は可能と考える。

5 今後の問題点

以上の実験結果によれば河川水中のフェノール類を実験室的には迅速、簡易に測定することが可能になった。この実験結果と水質自動測定器製作上の技術を合わせて、現在連続測定器を試作中である。

今後の問題点としては次のことが考えられる。

(1) フェノール連続測定器を連続運転した場合に生ずる生物膜などによるフェノール類検出妨害を防ぐための方法の開発。

(2) フェノール検出感度向上と、河川水中の303m μ 付近のケイ光物質の除去、このために考えられる薬品注入のメリット、デメリットの調査検討。

(3) フェノール検出計を基本にその応用型として、微量油分濃度計、ABS測定器など有機化合物の微量検出器等が考えられる。このことからケイ光光度法について多目的な応用研究を行なう必要があり、現在若干の項目について、基礎実験を計画しまた一部実施している。

6 要 約

ケイ光光度法で励起光 225m μ のケイ光 303m μ を測定することにより、河川水中のフェノールの直接測定の可否について検討した。その結果は次のとおりである。

(1) ケイ光光度法によりフェノール測定を行なうことはその検出方法の簡易性、検出の迅速性、計測器の保守管理の簡単なこと、再現性が比較的良好であることなどから自動水質測定方法として有用な方法と考える。

(2) 水中溶存化合物中、無機化合物は妨害物質が少ないが、有機化合物にはフェノールに近い位置のケイ光を検出するものがある。フェノール検出に使用するケイ光は 303~308m μ とするが、この波長ではフェノールケイ光が最大のものである。

(3) 河川水にフェノールを添加した場合、妨害物質による影響は水道水源に用いている河川では問題がない。

しかし、隅田川のように汚濁の激しい河川水では調整に若干のテクニックが必要である。