

高速液体クロマトグラフィーによる水道水中のフェノール類 定量に関する基礎的検討—吸収スペクトルと保持時間

中山 和好, 日野 隆信

Ultra Violet Spectra and Retention Time of Phenol Compounds on HPLC

Kazuyoshi NAKAYAMA and Takanobu HINO

I はじめに

フェノールが含まれる水を塩素処理するとクロロフェノールが生成し、これが水道水に異臭味を与える事が知られている。その主反応生成物は2-及び4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノールであり、さらに、塩素化が進むとこれ以外の、モノ、ジ、トリクロロフェノールが生成すると言われている¹⁾。また、2,4-ジクロロフェノールは除草剤、2,4-D剤、関連の殺菌剤、ペンタクロロフェノールの製造における中間体としても製造され、2,4,6-トリクロロフェノール、ペンタクロロフェノールは木材の防腐剤、殺かび剤として用いられている²⁾。

クロロフェノール類の異臭味に関する閾値は一般的に低く、2-及び4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノールなど味に関しては $1 \mu\text{g}/\ell$ とされ、例外的にフェノールとペンタクロロフェノールのみ $100 \mu\text{g}/\ell$ と言われている³⁾。

以上の様に臭味に影響を与えるという事で、我が国の水道法においても水質基準項目としてフェノール類が定められており、その基準値はフェノールとして $0.005\text{mg}/\ell$ 以下である。その測定方法は、4-アミノアンチピリンを発色試薬とした吸光光度法であり、4-アミノアンチピリン、フェリシアン化カリウム溶液を加え発色させ、黄色のアンチピリン色素をクロロホルムに抽出し、吸光度を測定するものである。4-アミノアンチピリンは芳香族炭化水素のベンゼン核、ナフタリン核に水酸基が置換したフェノール類、及び置換基がo-, m-位に位置したフェノール誘導体と反応し、フェノールのみでなく、各種のフェノール化合物も含めフェノールとして定量する方法である。しかし、フェノール誘導体の中には、p-位に置換したものは反応しにくいなど、あくまでも個々のフェノール化合物の量を測定するのではなく、4-アミノアンチピリンと反応したフェノール化合物の合計をフェノール量として表示している。フェノール類の測定方法としては他に、有機溶媒に抽出し、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で個々の化合物を測定する方法が多く検討されている^{3), 4), 5), 6), 7)}。本資料では、測定方法の簡便化を考慮したフェノール化合物の固相抽出、HPLCでの一斉分析を念頭におき、基礎資料としてのフェノール化合物のHPLCでの保持時間、吸収スペクトルについて示す。フェノール化合物としては、WHO飲料水水質ガイドライン⁸⁾に示されたクロロフェノール類

を中心に18種のフェノール化合物について調べた。

II 実験方法

1. 試薬

フェノール化合物標準品は東京化成のもの、アセトニトリルは関東化学の高速液体クロマトグラフ用を使用した。

2. 装置

1) 高速液体クロマトグラフ

ポンプ：日本分光880-P U

カラムオープン：日本分光865-C O

フォトダイオードアレイ検出器：ウオーターズ社996

(HPLC条件)

分離カラム：昭和電工製 Shodex RSpak DE-613 6 mm ID-150mmL

カラムオープン温度：40°C

移動相：アセトニトリル：水=50：50 1 ml/min

2) 分光光度計 日立U-2000A 1 cmセル使用

3. 実験

標準品をアセトニトリルに溶解し、 $100\text{mg}/\ell$ の溶液を調製し、移動相で $10\text{mg}/\ell$ に希釈し分光光度計にて200~370nmの吸収スペクトルを測定した。保持時間は、 $1\text{mg}/\ell$ の溶液を調製し、HPLCに $50 \mu\ell$ 注入し測定した。測定に用いた、フェノール化合物と吸収波長は、以下の通りである。

230nm：p-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クレゾール、2,3-ジクロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,5-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、3,4-ジクロロフェノール、3,5-ジクロロフェノール、2,4,5-トリクロロフェノール、2,3,6-トリクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノール、2,3,4,6-テトラクロロフェノール、ペンタクロロフェノール

270nm：o-クロロフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、フェノール

III 結果

1. 吸収スペクトル

結果を図-1に示す。全般的に低波長側で大きな吸収を示し、240~320nmで山型の吸収帯を示すものが多かった。240~320nmの吸収帯について見るとフェノール、クレゾール、モノクロ

ロフェノール, ジクロロフェノール, トリクロロフェノールの順に吸収帯位置が長波長側にシフトした。

2. 保持時間

図-2に結果を示す。用いたHPLC条件では, 18種のフェノール化合物は24分以内に溶出した。溶出順は, フェノール, クレゾール, モノクロロフェノール, ジクロロフェノール, トリクロロフェノールの順であった。m-クレゾールとp-クレゾール, 2,6-ジクロロフェノールと2,4-ジクロロフェノールは保持時間がほとんど同じであり, ピークの分離が難しいと思われる。参考として水質基準項目のチウラムの保持時間も測定したが, 調べたフェノール類では測定に妨害するような近接したものはなかった。

V 文 献

- 1) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, 1009-1010, 金原出版, 1990
- 2) 真柄泰基監訳: WHO飲料水水質ガイドライン (第2版) 第1巻, 日本水道協会 (1994)
- 3) Kenneth Ogan and Elena Katz: Liquid Chromatographic Separation of Alkyphenols with Fluorescence and Ultraviolet Detection. Anal Chem., 1981, 53, 160-163.
- 4) P. A. Realini: Determination of Priority Pollutant Phenols in Water by HPLC. Journal of Chromatographic Science, 1981, Vol. 19, March, 124-129.
- 5) 小島秀子, 大西寛 (1984): スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を用いる吸着濃縮と液体クロマトグラフィーによる廃水中のフェノール類の定量, 分析化学, Vol. 33, T47-T51.
- 6) 佐藤通子, 高橋陽子, 加藤丈夫, 関敏彦 (1989) 高速液体クロマトグラフィーによる排水中のフェノール類の簡易分離定量法, 用水と廃水, Vol. 31, No. 6, 39-42.
- 7) 西川治光, 加藤邦夫, 早川友邦, 酒井忠雄 (1989): 高速液体クロマトグラフィーによる排ガス及び熱分解ガス中のクロロフェノール類の定量, 分析化学, Vol. 39, T71-75.

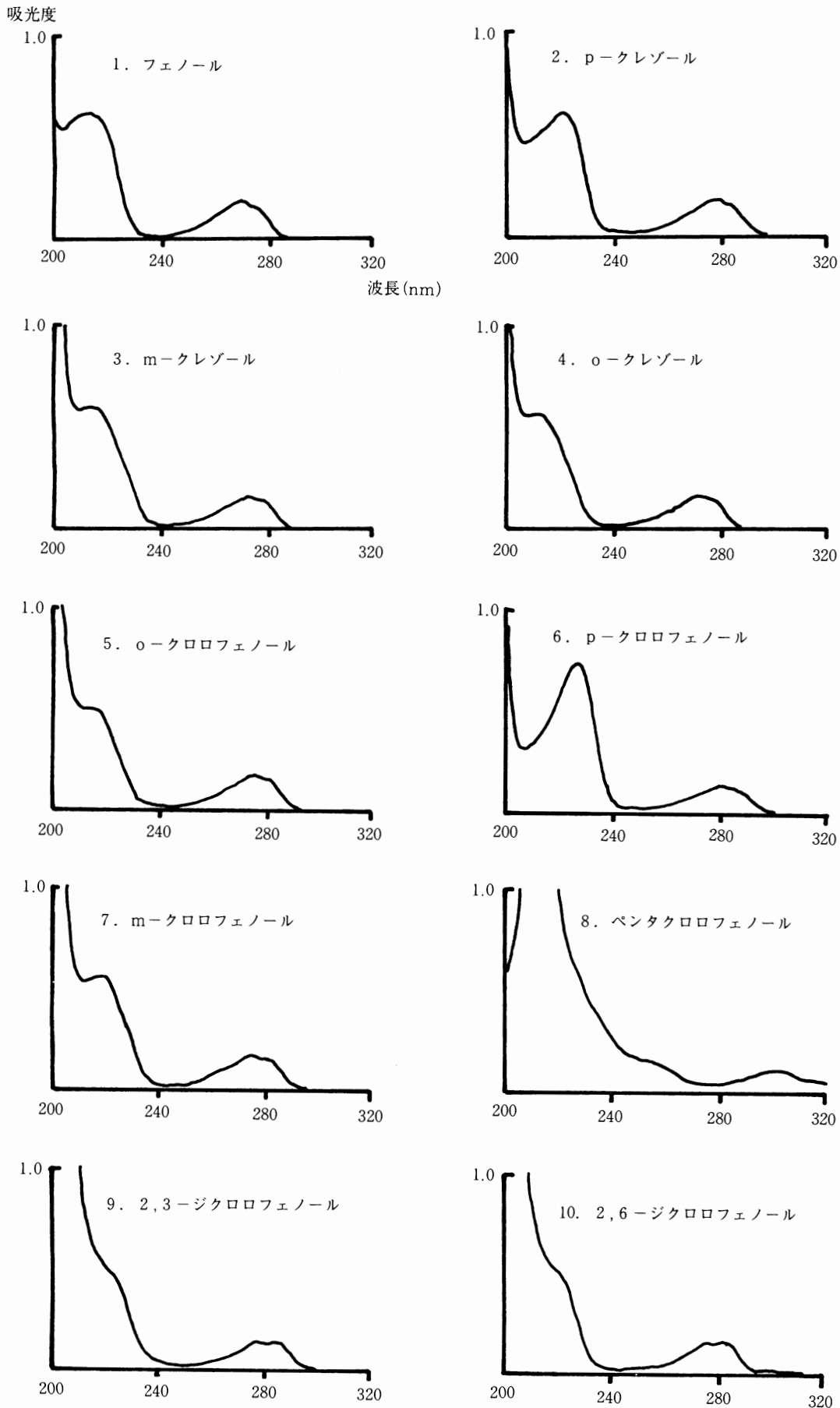


図-1 吸収スペクトル(1)

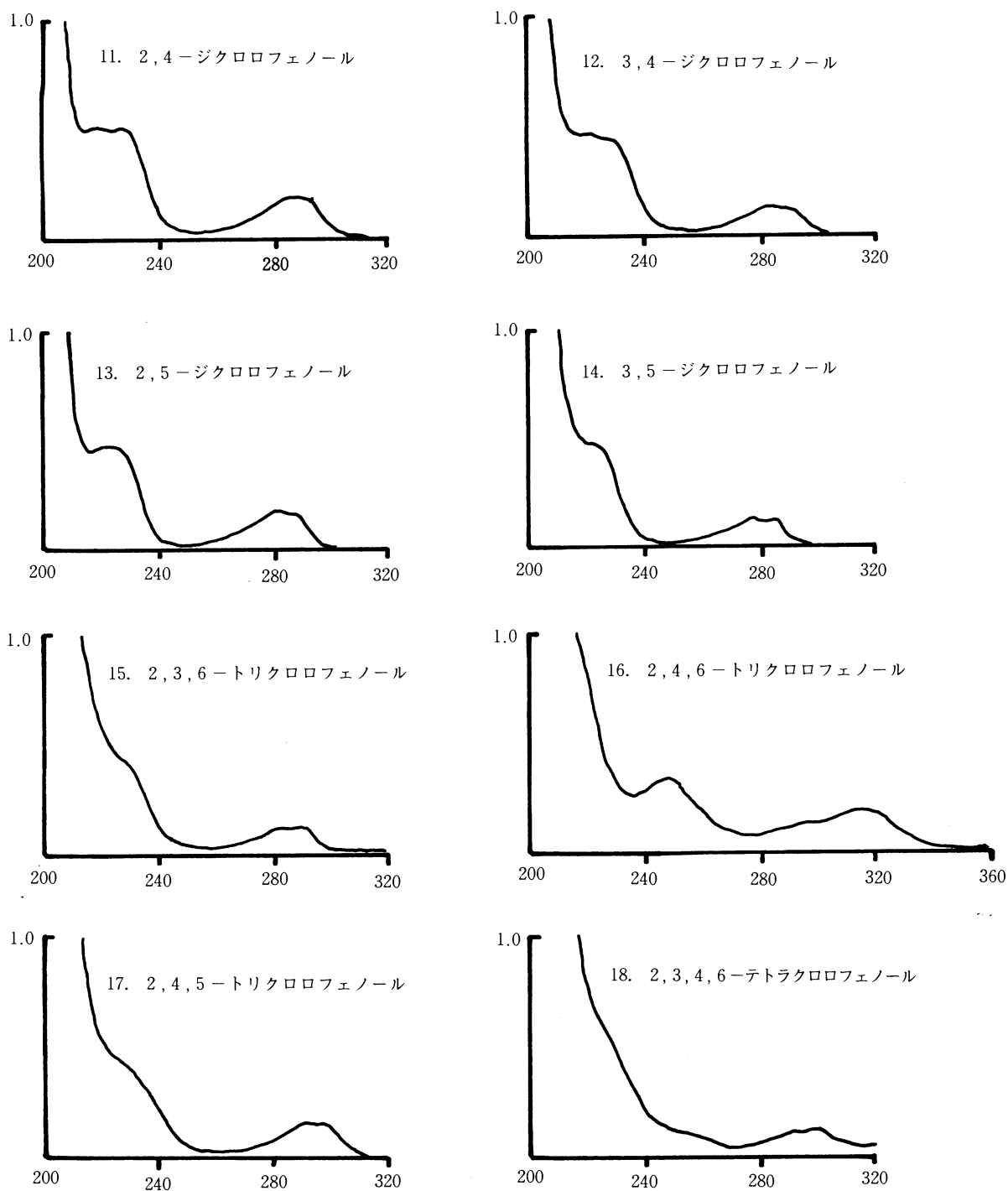


図-1 吸収スペクトル(2)

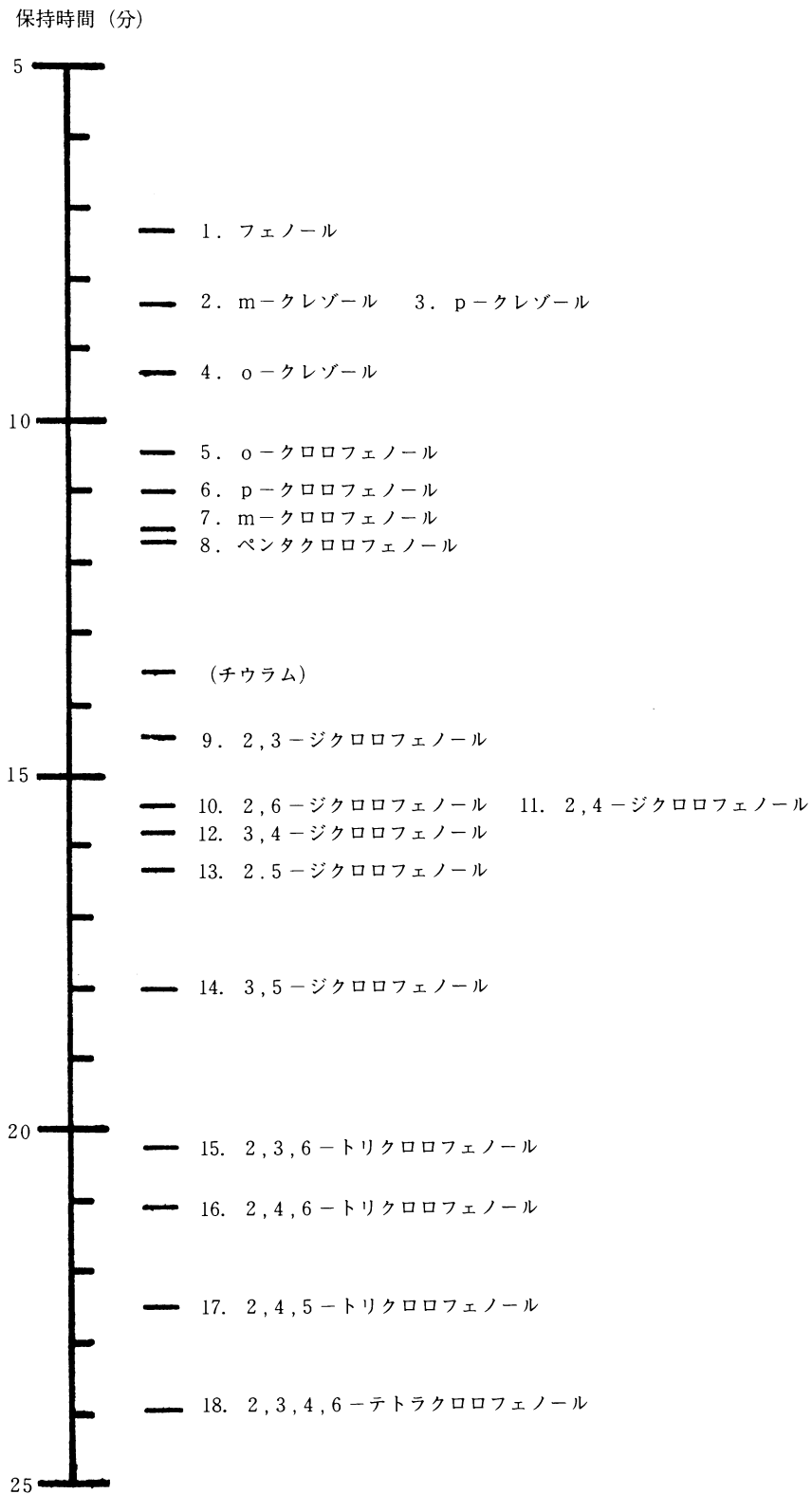


図-2 保持時間