

TOCとUV吸光度の比較 – サイズ排除クロマトグラフィー

はじめに

サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）は、分子サイズ毎にサンプルを分離する分析方法です。SECでは、溶離液によってサンプルが表面に多くの小さな穴（細孔）がある担体が充填されたカラムの中を流れます¹。小さな分子は細孔に長く留まり、大きな分子は留まらないため、サイズ毎に分離することができます¹。

SECシステムは、TOC / 吸光度 / 蛍光など複数の検出方法を簡単に組み合わせることができます²⁻⁴。結果は、分子量 対 強度（TOC / 吸光度 / 蛍光など）の詳細なクロマトグラムとして得られます。このデータを使用して、有機物の特性を明らかにし、水処理プロセスの効果を詳細に理解することができます²⁻⁴。

有機物とサイズ

原水や処理水のTOCと吸光度の測定は有用であり、水質基準を満たすためには必要ですが、有機物の特性を深く知ることはできません⁵。有機物は、さまざまなサイズと分子量（20,000～500Da）からなる多くの複雑な分子で構成されます²⁻⁵。多くの有機物分子は、個別の分子量分画にグループ化することができます。例えば、有機物の大きい分子量分画（20,000Da<）はバイオ分子と呼ばれ²、中程度の分子量分画（～500-3,000Da）は腐植物質と呼ばれます⁶。有機物の分子量分画は、消毒副生成物を形成する可能性や、水処理プロセス（膜ろ過 / 凝集）の処理効率などの特性に関連します²⁻⁴。

SECとTOC / 吸光度検出の組み合わせ

ここ数十年で、SECによる有機物分析が一般的になりました。現在、研究や多くの産業で広く使用されています。初期のSEC-有機物アプリケーションでは、主な検出方式としてUV吸光度が利用されていました²⁻⁴。ただし、吸光度はUVを吸収する物質しか検出しないため、有機物の重要な部分は検出されず、誤った解釈につながる可能性があります^{3,4}。

近年、SECの検出方式としてTOCが採用されています。SEC-TOC検出には、特定のサンプルに存在するすべての有機物を検出できるという利点があります^{3,4}。水道水分析と同様に、SEC-TOCデータとSEC-吸光度データを組み合わせることで、有機物の性質（脂肪族化合物か芳香族化合物かなど）に関する情報が得られます²⁻⁴。

SEC-TOC-吸光度分析の産業への応用

有機物のSEC分析によって、有機物の特性と水処理プロセスの効果に関する詳細データを得ることができます。これは、有機物のサイズが多くの水処理プロセスの処理効率に影響するためです。例えば、膜ろ過は膜の分子量カットオフよりも大きい有機物のみを効果的に除去することができます。凝集処理は、腐食物質由来の芳香族化合物を効果的に除去することができます。オゾン処理は、分子量の大きい芳香族化合物を分子量の小さい脂肪族化合物へ分解します。

SEC分析は、有機物の分子サイズの変化を検出することができるため、有機物の特性評価によって最適な水処理方法を決定できます^{3,4}。SECを利用した有機物の特性評価によって水処理プロセスを評価した例を紹介します。

解決策

TOC計 Sievers* M9 型をオンラインモードで操作することで、HPLC-SECシステムの検出部として使用できます。

利点

- 簡単なサンプル調製と機器操作
- SEC-TOCシステムを他の検出器（吸光度 / 蛍光など）と組み合わせて、1回の測定で複数のデータを取得できます
- 分子量 対 TOC の詳細なクロマトグラムを得られます。

表1. SEC-TOC と水道水のTOC分析

	SEC	水道水
水処理プロセスの最適化に使用できるか	はい	はい
分子量毎の詳細分析か？	はい	いいえ
単一のシステムを複数の検出器と組み合わせられるか？	はい	いいえ
水質基準はあるか？	いいえ	はい

パフォーマンスデータ:

HPLC-SECシステムを利用して、水処理プロセスにおける有機物の特性を評価した例を示します。HPLCシステムには、吸光度検出器(Agilent 1260 Infinity II Multiple Wavelength Detector)とTOC検出器(TOC計 Sievers M9)を組み合わせました。

表2. 水処理プロセスにおけるTOCとUV吸光度

サンプル名	DOC(ppm)	UV吸光度(cm^{-1})
処理前	7.41	0.0951
凝集後	5.87	0.0697
膜ろ過後	5.21	0.0723

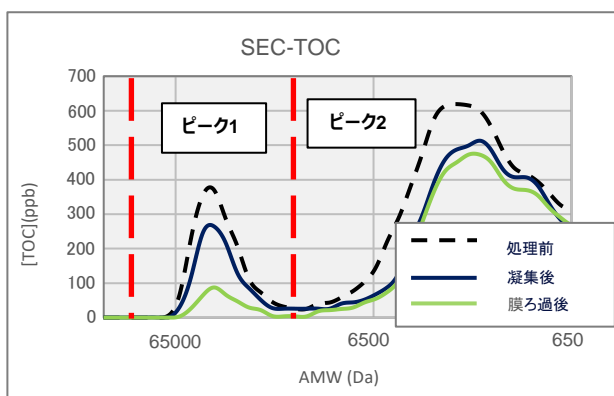


図1a. 処理プロセスの効果 SEC-TOCクロマトグラム

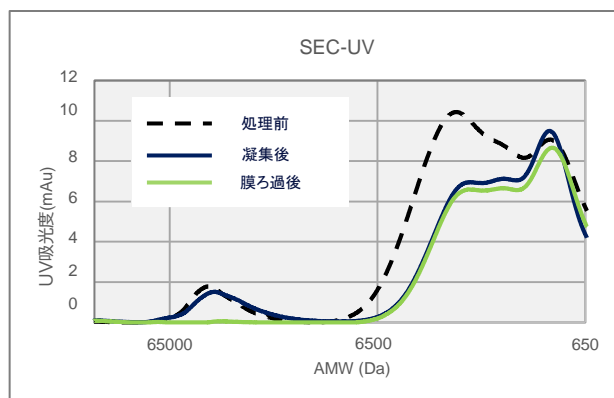


図1b. 処理プロセスの効果 SEC-UVクロマトグラム

考察

- SEC-TOCとSEC-UVのクロマトグラムは異なります。これは、SEC-TOCがすべての有機分子を検出できますが、SEC-UVは光を吸収する分子しか検出できないためです。
- SECクロマトグラムからは、分子量 対 TOCまたはUV吸光度の詳細情報を得られます。
- 2つの有機物のピーク(図1aの「ピーク1」と「ピーク2」)が見られました。

- ピーク1の有機物は吸光度が弱いいため、自然由来の脂肪酸化合物と予想され、ピーク2の有機物は吸光度が強いため、自然由来の芳香族化合物と予想されます。
- ピーク1と2の両方から凝集処理によって有機物が除去されていることが予想されます。
- ピーク2から、凝集処理によって芳香族化合物が除去できていると予想されます。
- ピーク1の有機物は膜処理のみで除去されるため、ピーク2の有機物は膜の分子量カットオフよりも分子量が小さいと予想されます。

オゾン処理の効果

オゾン処理に使用するオゾン量を「オゾン量1」から「オゾン量2」へ増加させた場合の有機物濃度の変化を表3に示します。SECシステムを使用した測定結果を図2a、2bに示します。

表3. オゾン処理におけるTOCとUV吸光度

サンプル名	DOC(ppm)	UV吸光度(cm^{-1})
オゾン量0	5.00	0.0982
オゾン量1	5.00	0.0270
オゾン量2	5.00	0.0109

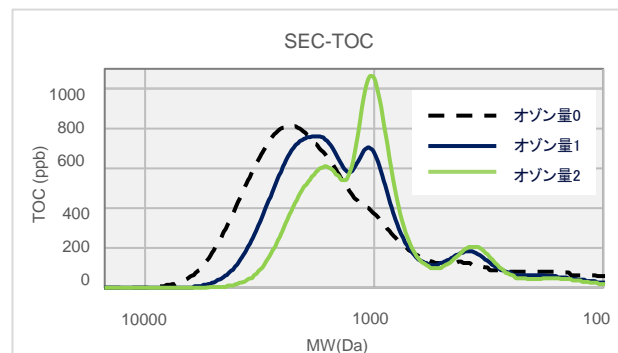


図2a. オゾン処理の効果 SEC-TOCクロマトグラム

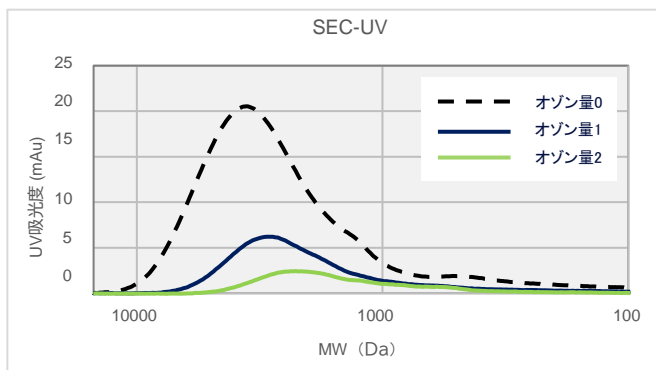


図2b. オゾン処理の効果 SEC-UVクロマトグラム

考察

- オゾン処理は、分子量の大きい有機物分子を分解し、分子量の小さい有機物分子を生成します。
- 分解量はオゾン量の増加とともに増加します。
- 新しく生成された分子は、1000Da周辺で明確なピークを示しています。
- オゾン処理は、芳香族化合物を分解します。
- 新たな芳香族化合物は生成されません。
- 新たに生成された低分子量化合物(1000 Daまでのピーク)は脂肪族化合物と予想されます。脂肪族化合物はUV光を吸収しません。

結論

SEC-TOC分析は、有機物分析に関して非常に有用です。結果は、分子量 対 TOCの詳細なクロマトグラムとして得られます。SECシステムは、UV-吸光度などの他の検出器と簡単に組み合わせることができます。有機物の特性評価によって水処理プロセスを理解することで、プロセスの最適化に役立ちます。TOC計 Sievers M9 型をオンラインモードで使用することでSECの検出器として利用でき、水処理におけるより高度なプロセス特性評価と制御を可能にします。

参考文献

1. Striegel, A. M., Yau, W. W., Kirkland, J. J., & Bly, D. D. (2009). *Modern size-exclusion liquid chromatography: Practice of gel permeation and gel filtration chromatography*. Hoboken, NJ: Wiley.
2. Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohn, J., & Yoon, Y. (2003). Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. *Water Research*, 37(17), 4295-4303. doi:10.1016/s0043-1354(03)00317-8
3. Her, N., Amy, G., Foss, D., Cho, J., Yoon, Y., & Kosenka, P. (2002). Optimization of Method for Detecting and Characterizing NOM by HPLC-Size Exclusion Chromatography with UV and On-Line DOC Detection. *Environmental Science & Technology*, 36(5), 1069-1076. doi:10.1021/es015505j
4. Allpike, B. P., Heitz, A., Joll, C. A., Kagi, R. I., Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H., . . . Amy, G. (2005). Size Exclusion Chromatography To Characterize DOC Removal in Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2334-2342. doi:10.1021/es0496468
5. Chin, Y., Aiken, G., & O'loughlin, E. (1994). Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances. *Environmental Science & Technology*, 28(11), 1853-1858. doi:10.1021/es00060a015
6. Perdue, E.M., Ritchie, J. D., (2003). Dissolved Organic Matter in Freshwaters. In H. D. Holland, K. K. Turekian, *Treatise of Geochemistry* (pp. 273-318). Elsevier Science.
7. Leenheer, J.A. (2009). Systematic Approaches to Comprehensive Analysis of Natural Organic Matter, *Annals of Environmental Science*, 3, 1-130

(翻訳: セントラル科学株式会社)