

水中二酸化塩素の自動分析

田中榮次* 安達史恵* 高木総吉* 枝川 亜希子*

オートアナライザーを用いた水中二酸化塩素の自動分析法の検討を行った。多孔質膜のガス透過性を利用して検水からガス体である二酸化塩素を分離し、DPD 吸光光度法で検出し、自動的に比色定量するものである。その結果、検量線は 1 mgClO₂/L まで直線性があり、検出限界値 (S/N=3) は 0.01 mgClO₂/L であった。実験室で調製した4種の温泉水の添加回収実験では、変動係数(n=5)は 0.115 mgClO₂/L で 5.8%、0.76 mgClO₂/L で 0.9%を示し、回収率は 94~104%で良好な精度と回収率を示した。本法では二酸化塩素は選択的に分離されることから、懸濁物質、着色成分や Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、SiO₃²⁻を高濃度含む試料であっても本法は妨害されなかった。また、本法は少量の検水 (4 mL) で 1 時間に 20 試料の分析が可能であった。これらのことから、本自動分析は水中の二酸化塩素分析に有効な方法であると考えられる。

キーワード : 二酸化塩素、自動分析、DPD 法、温泉水、濁度

key words : chlorine dioxide, automated determination, DPD method, hot spring water, turbidity

近年、循環式浴槽を使用した温浴施設では、一般的に塩素消毒が行われている。しかしながら、塩素消毒の不適切な管理によるレジオネラ症の集団感染が報告されている^{1,2)}。特に、アルカリ性の温泉水では塩素剤による消毒効果が発揮し難いため、二酸化塩素等の他の消毒方法と塩素消毒の併用による消毒が行われている所がある³⁾。二酸化塩素の試験方法にはヨウ素滴定法、イオンクロマトグラフ法、ジエチル-*p*-フェニレンジアミン法 (DPD 法)、電流滴定法、隔膜電極法がある^{4,5)}。これらの方法の中で現場において多く使用されるのが DPD 法である。しかし、この DPD 法は、濁った・着色した温泉水では二酸化塩素測定時に懸濁物質等による妨害を受け易いなどの問題点があると考えられた。著者らは、既に懸濁物質による妨害を受けずに正確に分析できる連続流れ方式の自動分析法を報告してきた⁶⁻¹²⁾。これらの自動分析法は試料中のアンモニア性窒素^{6,7)}、シアン⁸⁾、クロルシアン^{9,10)}、硫化物¹¹⁾、遊離残留塩素¹²⁾をガス透過性のガス分離管を用いて分離した後、上水試験方法に準拠した検出法を採用

して分析するものである^{4,13)}。自動化することによって、同時に手分析の問題点である煩雑な試験操作や長時間の分析を解決してきた。

二酸化塩素は通常ガス体として存在することから¹⁴⁾、アンモニア、シアン、クロルシアン、硫化水素、塩素と同様にガス分離管で分離可能であり、自動分析化できると考えた。そこで、著者らは検出法に水道法に準拠した DPD 吸光光度法を採用し⁴⁾、ガス分離管を装備したオートアナライザーを用いて水中二酸化塩素の自動分析法を試みた。その結果、本自動分析法は懸濁物質、着色成分等の共存物質、さらに温泉成分である Na⁺、K⁺等を高濃度含む試料であっても妨害をほとんど受けることなく、しかも少量の検水で迅速に精度良く二酸化塩素を分析することが出来たので報告する。

実験方法

1. 試薬

1-1 精製水 (二酸化塩素消費ゼロ水)

精製水は僅かに二酸化塩素を消費することから、精製水 1 L に二酸化塩素標準液 (50 mgClO₂/L) 約 0.1 mL を加え、2~3 日放置して二酸化塩素を除き、二酸化塩素消費ゼロの精製水を調製した。なお、以下の実験では、全てこの精製水を使用した。

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

Automated Determination of Chlorine Dioxide in Water

by Hidetsugu TANAKA, Fumie ADACHI, Sokichi TAKAGI and Akiko EDAGAWA

1-2 McIlvainの緩衝液 (pH3) ¹⁵⁾

0.1 mol/L クエン酸溶液に 0.2 mol/L リン酸水素二ナトリウム溶液を添加して pH 3 に調整した。

1-3 DPD 溶液

N、N-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン硫酸塩 1 g を精製水 100 mL に溶かし、褐色瓶に貯えた。

1-4 二酸化塩素吸収液 (0.5%ヨウ化カリウム溶液)

ヨウ化カリウム 5 g を精製水に溶かし 1 L とした。

1-5 1mol/L 水酸化ナトリウム

水酸化ナトリウム 40g を精製水に溶かし 1 L とした。

1-6 二酸化塩素標準原液

亜塩素酸ナトリウムに硫酸を添加して二酸化塩素ガスを発生させ、そのガスを捕集して二酸化塩素標準原液を調製した。二酸化塩素の濃度はヨウ素滴定法により求めた^{4,5)}。なお、この原液は約 500 mgClO₂/L の二酸化塩素を含む。

1-7 二酸化塩素標準液 (50mgClO₂/L)

二酸化塩素が 50 mgClO₂/L になるよう適量の二酸化塩素標準原液を採り、精製水を加えて 200 mL として調製した。

1-8 二酸化塩素標準列 (0.1~1mgClO₂/L)

二酸化塩素標準液 (50 mgClO₂/L) を 0.2~2 mL 採り、精製水を加えて 100 mL とした。

2. 分析装置

2-1 オートアナライザー

オートアナライザー (テクニコン社製) を用いて二酸化塩素自動分析用のフローシステムを作製した (図 1)。なお、ポンプはワトソン・マーロー社製 (205S 型) を使用し、配管は全てテフロン管を用いた。

2-2 ガス分離管

多孔質テフロン管 (長さ 80 cm、内径 1 mm、外径 2 mm、気孔率 60%、孔径 1 μm) を螺旋状のガラス管 (長さ 80 cm、内径 3.8 mm) の中に挿入し、管が二重になったガス分離管を作製した⁶⁾。多孔質テフロン管を境にして、外管には検水、内管には二酸化塩素吸収液 (0.5%ヨウ化カリウム溶液) を流した。

3. 分析操作及び方法

図 1 に示したように検水をサンプルカップ 5 mL に採り、オートサンプラーにセットした。1 分間に検水 4.0 mL をフローシステム内に吸入後、洗浄水 (希釈水) を 2 分間吸入できるようにオートサンプラーのタイマーを設定した。フローシステム内に吸入された検水は 1 mol/L 水酸化ナトリウムと混和される。検水中に遊離残留塩素が存在すれば次亜塩素酸イオンとなり、二酸

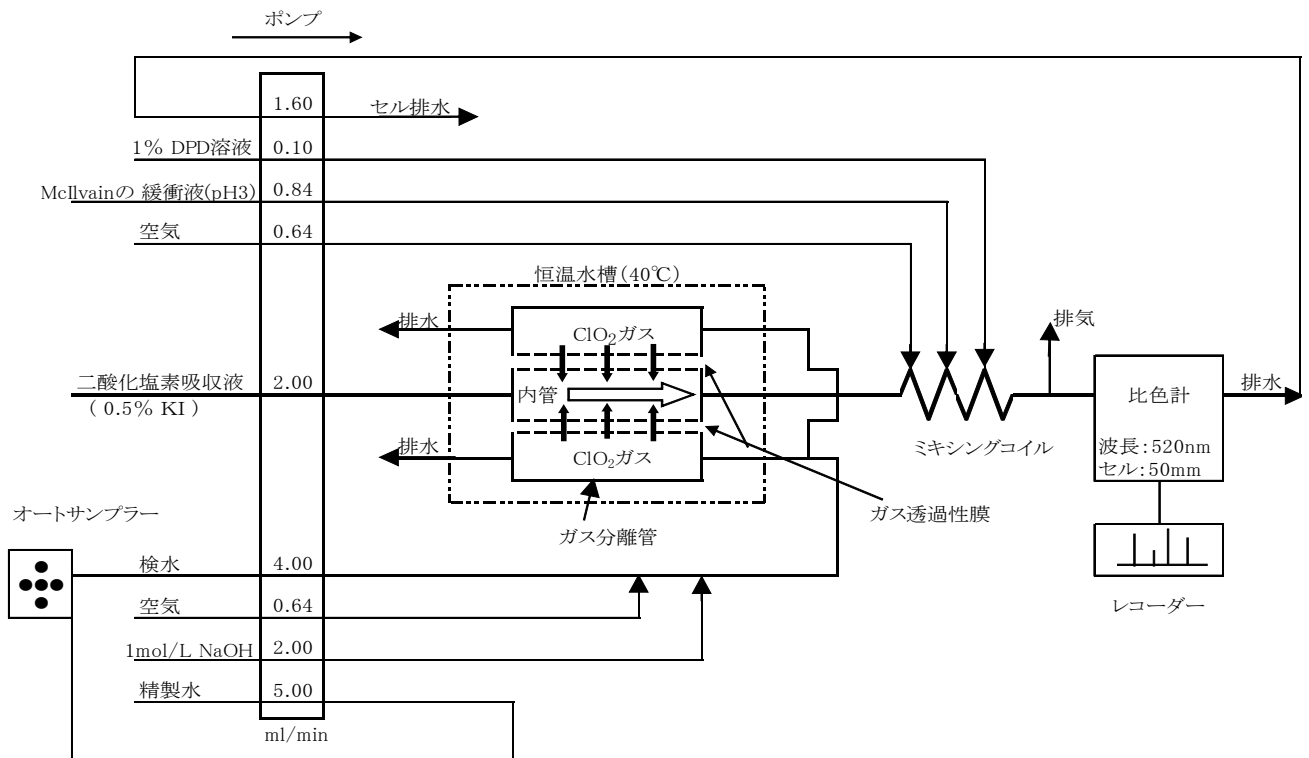


図 1 二酸化塩素分析用フローシステム

化塩素だけが恒温水槽（40℃）に設置したガス分離管の外管に流入後に多孔質テフロン管で分離され、内管を流れる二酸化塩素吸収液（0.5%ヨウ化カリウム溶液）に吸収される。二酸化塩素を吸収したヨウ化カリウム溶液は直ちに二酸化塩素と反応してヨウ素を遊離し、McIlvain の緩衝液（pH3）、1%DPD 溶液の順に添加された後、遊離したヨウ素と 1%DPD が反応してセミキノンを生成し赤色を呈する。この赤色の吸光度を比色計（波長 520 nm、セル長 50 mm）で測定した。

結果および考察

1. 分析法の最適化

1-1 二酸化塩素吸収液の最適ヨウ化カリウム濃度

1 mol/L 水酸化ナトリウムと混和された検水がガス分離管の外管に流入すると、検水中の二酸化塩素は、ガス透過性の多孔質テフロン管を境として、内管を流れるヨウ化カリウム溶液に吸収される。そこで、ヨウ化カリウム溶液の濃度を変化させて、二酸化塩素吸収液の最適ヨウ化カリウム濃度について検討した（図 2）。

0～0.25%では吸光度は急激に増加し、0.25～1%では最大値を示し、1～4%では徐々に減少したことから、二酸化塩素吸収液の最適ヨウ化カリウム濃度は 0.25～1%であることが認められた。実験では、0.5%のヨウ化カリウム溶液を使用した。

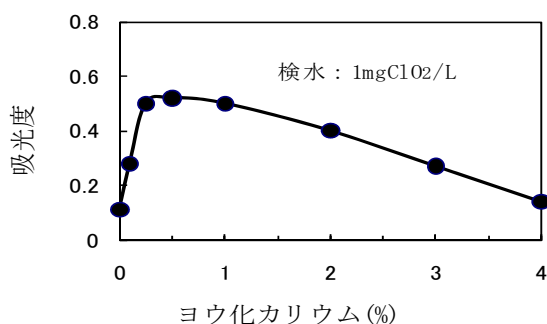


図 2 二酸化塩素吸収液の最適ヨウ化カリウム濃度

1-2 ガス分離時の最適温度

ガス分離管を恒温水槽に設置し、水槽温度を 1～60℃に変化させて、ガス分離時の最適温度について検討した（図 3）。

1～30℃では吸光度は温度と共に漸増し、30～60℃で

は最大値を示したことから、ガス分離時の最適温度は 30～60℃であることが認められた。実験では、ガス分離管を設置した恒温水槽の温度を 40℃に設定した。

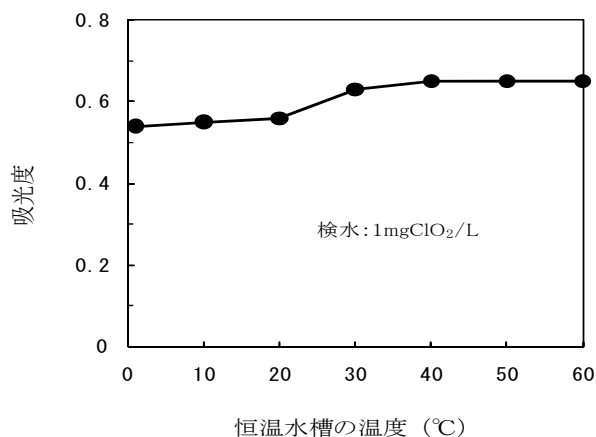


図 3 ガス分離時の最適温度

1-3 発色試薬の最適濃度

DPD 濃度を変化させて、発色時における DPD 溶液の最適濃度について検討した（図 4）。0.02～0.75%では吸光度は濃度と共に増加し、0.75～4%で吸光度は最大値を示し、最適濃度は 0.75～4%であることが認められた。実験では、1%の DPD 溶液を使用した。

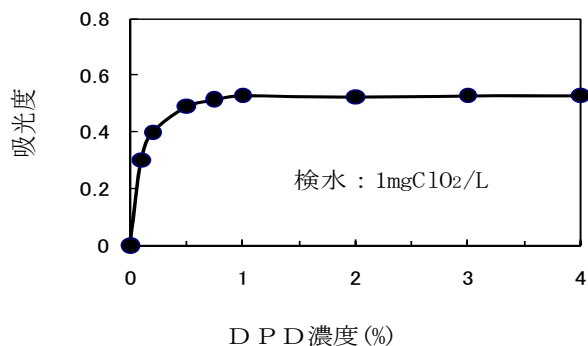


図 4 DPD の最適濃度

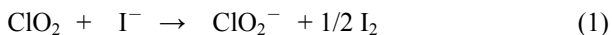
1-4 発色時の最適 pH

ガス分離管を通過し、二酸化塩素を吸収した後の二酸化塩素吸収液（0.5%ヨウ化カリウム溶液）各種濃度の塩酸、水酸化ナトリウム溶液及び各種 pH 緩衝液を添加して、DPD 溶液添加後の pH を変化させ、発色時の最適 pH について検討した（図 5）。

pH 1.2～2 ではほとんど発色しなかったが、pH 2～2.7 では pH が増加すると共に吸光度は急激に増加し、

pH 2.7~3.5 ではほぼ一定で最大値を示した。pH 3.5~4.5 では吸光度が急激に減少したが、pH 4.5~9 では吸光度が一定で安定な値を示し、pH 9 以上では徐々に減少し、pH 10 以上ではほとんど発色しなかった。

二酸化塩素は一般的に中性でヨウ素イオンと反応すると、式(1)で表される。また、pH 1 以下の場合は

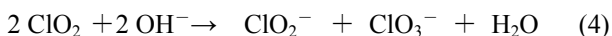


二酸化塩素は式(1)の反応後に、式(2)で示したように式(1)で生成した亜塩素酸イオンがさらにヨウ素イオンと反応し、結果として式(1)と式(2)を足した式(3)で表される^{4,16)}。

pH 4.5~9 では吸光度は約 0.2 を示したが、二酸化塩素吸収液 (0.5%ヨウ化カリウム溶液) に吸収された二酸化塩素は式(1)に示すヨウ素イオンと反応し、亜塩素酸イオンとヨウ素を生成し、遊離したヨウ素は DPD 溶液と反応し赤く呈色したと考えられる^{4,16)}。

一方、pH 2.7~3.5 では吸光度は約 0.5 を示し、pH 4.5~9 の場合の 2.5 倍の吸光度を示したが、吸収液 (0.5%ヨウ化カリウム溶液) に吸収された二酸化塩素は式(1)に示したようにヨウ素イオンと反応後、生成した亜塩素酸イオンが式(2)に示したようにヨウ素イオンと反応し、結果として式(3)の反応をしたとすると、pH 2.7~3.5 では吸光度は pH 4.5~9 の場合の 5 倍の吸光度を示すと考えられる。しかし、実際には pH 2.7~3.5 の吸光度は pH 4.5~9 の場合の 2.5 倍の吸光度を示したことから、二酸化塩素の 1/2 量が式(3)の反応をしたと考えると、2.5 倍の吸光度を示したとよく符合する。なお、このような pH 3 付近での二酸化塩素の反応は、クレゾールレッドを用いた二酸化塩素の定量法でも報告されているが¹⁷⁾、反応機構は不明である。

pH 9 以上では吸光度は徐々に減少し、pH 10 以上ではほとんど発色しなかったことについては、この pH 域では二酸化塩素の不均化反応 [式(4)] が起こり亜塩素酸イオン、塩素酸イオンを生成し¹⁸⁾、ヨウ素を遊離す



ることが出来ず、さらに発色することも出来なかったと考えられる。また、pH 1.2~2 では DPD 試薬そのものが二酸化塩素による分解を受け、発色しなくなったのではないかと考えられる^{12,19)}。

以上のことから、発色時の最適 pH は pH 2.7~3.5 であることが認められた。このことから、実験では二酸化塩素吸収液 (0.5%ヨウ化カリウム溶液) に McIlvain の緩衝液を添加し、pH 3 に一定にした後、DPD 溶液を添加して発色させた。

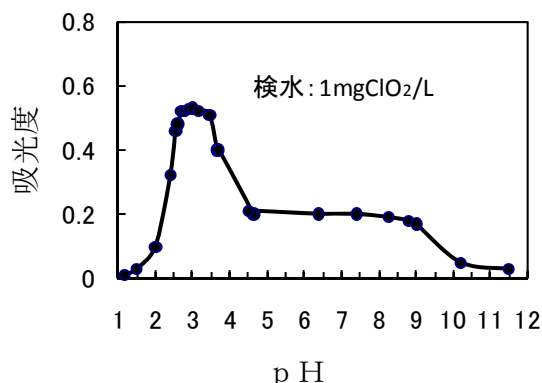


図 5 発色時の最適 pH

1-5 発色時の最適温度

ガス分離管を通過し、二酸化塩素を吸収した二酸化塩素吸収液に McIlvain の緩衝液 (pH 3) と DPD 溶液を添加した後に、ミキシングコイルを恒温水槽に浸し、水温を 1~80°C に変化させ、発色時の最適温度について検討した (図 6)。

1~40°C では吸光度はほぼ一定の吸光度値を示し、40~80°C では吸光度は少しずつ減少したことから、発色時の最適温度は 1~40°C であることがわかった。そのため、実験では発色時の温度を室温で行った。

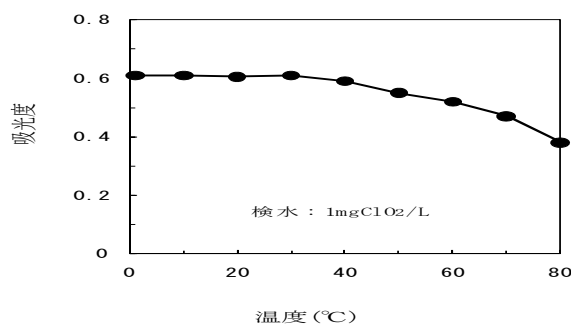


図 6 発色時の最適温度

1-6 検水の最適吸入時間

検水の吸入時間を 10～90 秒に変化させ、最適吸入時間について検討を行った（図 7）。10～60 秒で吸光度は徐々に増加したが、60～90 秒で吸光度はほぼ一定となり最大値を示したことから、最適吸入時間は 60～90 秒であることが認められた。そのため、実験では検水の吸入時間を 60 秒、洗浄水（精製水）の吸入時間は 2 分に設定した。その結果、本法における 1 試料の検水量は 4.0 mL、分析所要時間は 3 分となり、1 時間に 20 試料の分析が可能になった。

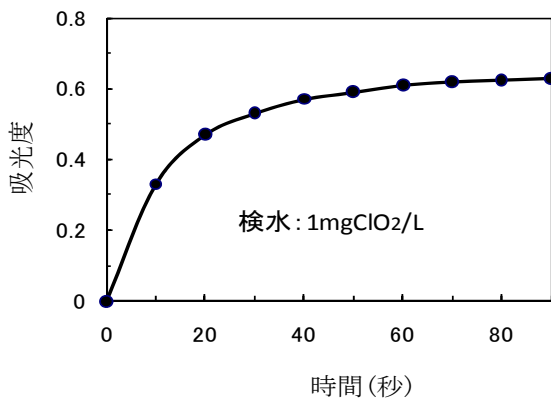


図 7 検水の最適吸入時間

2 検量線とその精度

以上で得られた最適分析条件で、二酸化塩素標準列（0.1～1.0 mgClO₂/L）を用いて検量線とその精度について検討した（図 8）。0.1～1 mg ClO₂/L で検量線に直線性が認められ、各二酸化塩素標準列の変動係数（n=5）は 1.0～3.9%と良好な結果が得られた。なお、検出限界値（S/N=3）は 0.01 mgClO₂/L であった。

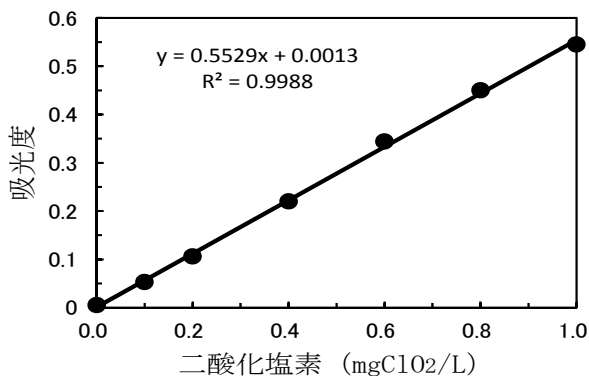


図 8 二酸化塩素の検量線

3 共存物質による妨害

各種の共存物質を添加した二酸化塩素標準溶液（1 mgClO₂/L）を調製し、二酸化塩素の回収率を求め、共存物質による妨害について検討を行った（表 1）。

表 1 共存物質による妨害

共存物質 (n=5)	添加量 (mg/L)	回収率 ^{a)} (%)	共存物質 (n=5)	添加量 (mg/L)	回収率 ^{a)} (%)
カオリン	1000	98	Cr ⁶⁺	1	100
クロロホルム	1	98	Pb ²⁺	1	100
H ⁺	10	97	Cd ²⁺	1	105
Na ⁺	10000	97	NH ₄ ⁺ b)	10	95
K ⁺	10000	97	NO ₃ ⁻ b)	1000	100
Li ⁺	1000	93	Cl ⁻	10000	97
Ca ²⁺	1000	101	ClO ⁻	10	95
Mg ²⁺	1000	103	ClO ₂ ⁻	1000	99
Al ³⁺	1000	98	ClO ₃ ⁻	1000	103
Sr ²⁺	1000	101	IO ₃ ⁻	1000	103
Ba ²⁺	1000	99	BrO ₃ ⁻	1000	101
Fe ³⁺	100	96	SO ₄ ²⁻	10000	106
Mn ⁷⁺	10	86	CO ₃ ²⁻	10000	94
〃	1	97	HCO ₃ ⁻	10000	100
Cu ²⁺	10	0	HPO ₄ ²⁻	1000	98
〃	1	74	SiO ₃ ²⁻	1000	96
〃	0.1	95	BO ₂ ⁻	1000	99
Zn ²⁺	1	100	F ⁻	1000	97

a)：二酸化塩素標準溶液(1mgClO₂/L)に各種の共存物質を添加した時の回収率
b)：窒素としての添加量を示した。

濁度成分であるカオリンでは、1000 mg/L 添加しても回収率は 98%を示し妨害は認められなかった。また、高濃度存在すると着色する重金属 Fe³⁺は 100 mg/L を Mn⁷⁺、Cr⁶⁺は 1 mg/L を添加しても回収率は 96～100%を示し妨害は認められなかった。しかし、Cu²⁺は 10 mg/L の添加で回収率は 0%で顕著な妨害を示した。この妨害は、Cu²⁺が二酸化塩素に対して触媒として作用し、不均化反応である式(3)¹⁸⁾が起こり、二酸化塩素から塩素酸イオンを生成させたことが原因ではないかと推測される。Cu²⁺は 0.1 mg/L の添加で回収率は 95%を示し、また 0.1 mg/L を超えて実試料水中に含まれるこ

とが少ないことから、本法では Cu^{2+} による妨害を受けないと考えられる。以上のことから、本法は懸濁した試料や重金属が原因で着色した試料であっても妨害を受けずに分析できると考えられる。

温泉水の主成分である陽イオンの Na^+ 、 K^+ は 10000 mg/L、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は 1000 mg/L を添加しても回収率は 97~103% を示し妨害は認められなかった。また、陰イオンの Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} は 10000 mg/L を添加しても回収率は 94~106% を示し妨害は認められなかった。さらに、微量成分である BO_2^- 、 HPO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 F^- でも 1000 mg/L を添加しても回収率は 96~99% を示し妨害は認められなかった。

ClO^- は 10 mg/L を添加しても回収率は 95% を示し妨害は認められなかった。これは、二酸化塩素と遊離塩素が共存していても、検水に 1 mol/L 水酸化ナトリウムが混和されると検水中の遊離塩素は ClO^- となり、ガス分離管の多孔質テフロン管を通過することが出来ず¹²⁾、二酸化塩素ガスだけが多孔質テフロン管を通過し、内管を流れる二酸化塩素吸収液 (0.5% ヨウ化カリウム溶液) に吸収された結果である。

二酸化塩素の分解生成物でもある ClO_2^- 、 ClO_3^- については、1000 mg/L を添加しても回収率は 99~103% を示し妨害は認められなかった。循環式浴槽を使用した温浴施設の水に二酸化塩素を消毒剤として添加すると、二酸化塩素は分解して通常その 50% が ClO_2^- 、25% が ClO_3^- 、25% が Cl^- を生成することから¹⁶⁾、二酸化塩素を添加し続けると ClO_2^- 、 ClO_3^- は増加するが、このような温浴施設の検水を本法で分析しても、ほとんどそれらの妨害を受けないと考えられる。

以上のことから、高濃度の懸濁物や着色の原因となる高濃度の重金属を含む試料であっても妨害を受けることなく二酸化塩素を分析できることが明らかになった。また、高濃度の Cu^{2+} では顕著な妨害が認められたが、通常の温泉水では Cu^{2+} は低濃度であることから、本法ではほとんど妨害を受けないと考えられる。

4 添加実験における分析精度と回収率

実験室において二酸化塩素を含む Na-HCO₃ 泉 (NaHCO₃ : 1 g/L)、Na-Cl 泉 (NaCl : 1 g/L)、Na-SO₄ 泉 (Na₂SO₄ : 1 g/L)、単純鉄泉 (FeCl₃ : 0.1 g/L) の温泉に該当する温泉水試料を調製し、二酸化塩素標準液 (50 mgClO₂/L) を添加し、本法による温泉水試料おけ

る分析精度と回収率について検討を行った (表 2)。

4 種の温泉水では、それぞれ 0.11~0.43 mgClO₂/L の二酸化塩素が検出され、その変動係数は 2.4~5.8% であった。また、0.25 と 0.50 mgClO₂/L の二酸化塩素を添加された各試料は、変動係数 0.9~4.0%、回収率 94~104% を示し、良好な精度と回収率であった。

表 2 添加実験における分析精度と回収率

試料名	添加量 (mgClO ₂ /L)	平均値 a) (mgClO ₂ /L)	変動係数 (%)	回収率 (%)
Na-HCO ₃ 泉	0	0.43	2.4	-
	0.25	0.68	2.2	100
	0.50	0.92	1.5	98
Na-Cl 泉	0	0.11	5.8	-
	0.25	0.35	4.0	96
	0.50	0.60	2.1	98
Na-SO ₄ 泉	0	0.23	3.3	-
	0.25	0.47	2.5	96
	0.50	0.75	1.1	104
単純鉄泉	0	0.29	3.1	-
	0.25	0.54	2.7	100
	0.50	0.76	0.9	94

a): 試料数 (n=5)

まとめ

水中二酸化塩素の自動分析を検討し、次の結果が得られた。

(1) オートアナライザーを用いた自動化により、本法では少ない検水量 (4.0 mL) で、広範囲 (0.01~1 mg ClO₂/L) に、さらに 4 種の温泉水における添加回収実験では精度 (変動係数: 0.9~5.8%)、回収率 (94~104%) 共に良好に分析することが出来た。また、1 時間に 20 試料の分析が可能になった。

(2) 二酸化塩素はガス分離管のガス透過性膜を透過して選択的に分離された後、定量されることから、高濃度に共存する懸濁、着色の原因物質 (カオリン、 Fe^{3+} 、 Mn^{7+} 、 Cr^{6+}) を含む試料であっても、妨害を受けなかった。また、温泉水の主成分である Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} を高濃度 (10000 mg/L) 含む試料であっても、妨害を受けることなく二酸化塩素を分析することができた。

(3) 高濃度の Cu^{2+} (10 mg/L) を含む試料では顕著な妨害が認められたが、 Cu^{2+} は通常の実試料では低濃度であり、本法ではほとんど妨害しないものと考えられる。

以上の結果から、本自動分析は水中の二酸化塩素分析に有効な方法であると考えられる。

文献

- 1) Nakamura, H., Yagyū, H., Kishi, K., Tsuchida, F., Oh-ishi, S., Yamaguchi, K. and Matsuoka T. : A large outbreak of legionnaires' disease due to an inadequate circulating and filtration system for bath water - epidemiologic manifestations -, *Int. Med.*, **42**, 806-811 (2003)
- 2) 岡田美香, 河野 喜美子, 倉 文明, 前川純子, 渡辺治雄, 八木田 健司, 遠藤卓郎, 鈴木 泉 : 循環式入浴施設における本邦最大のレジオネラ症集団感染事例 I. 発症状況と環境調査, *感染症誌*, **79**, 365-374 (2005)
- 3) 財団法人ビル管理教育センター : 第3版 レジオネラ防止指針 (2009)
- 4) 日本水道協会 : 上水試験方法 (2001)
- 5) APHA, AWWA, WEF : *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st Edition (2005)
- 6) 田中栄次, 足立伸一, 布浦雅子 : チューブ状のガス透過性膜を用いた水中のアンモニア性窒素の自動分析, *水道協会雑誌*, **59**, 18-24 (1990)
- 7) 田中栄次, 足立伸一, 布浦雅子 : 迅速化されたアンモニア性窒素の自動分析, *大阪府立公衆衛生研究所報*, 公衆衛生部編, **30**, 107-116 (1992)
- 8) 田中栄次, 大原 佐紀子, 足立伸一, 布浦雅子 : ガス分離チューブを用いた水中シアン自動分析, *水道協会雑誌*, **61**, 21-31 (1992)
- 9) 田中栄次, 足立伸一 : ガス分離チューブを用いた水中クロルシアン自動分析, *水道協会雑誌*, **63**, 51-62 (1994)
- 10) 田中栄次, 足立伸一, 鶴川昌弘 : 水中シアンの自動分析とチオシアン酸イオンの分別, *水道協会雑誌*, **65**, 18-28 (1996)
- 11) 田中栄次, 沖野 亜希子, 足立伸一 : 水中硫化物自動分析, *水道協会雑誌*, **70**, 16-23 (2001)
- 12) 田中栄次, 安達史恵, 高木総吉 : 遊離残留塩素の自動分析, *大阪府立公衆衛生研究所報*, **47**, 67-73 (2009)
- 13) 日本水道協会 : 上水試験方法 (1993)
- 14) 日本水道協会 : 上水試験方法解説 (2001)
- 15) 日本化学会編 : 化学便覧 改訂4版, 丸善 (1993)
- 16) 金子光美 : 水質衛生学, 技報堂 (1997)
- 17) 渡辺卓穂, 林 長青, 陳 叔銘, 吉村吉博, 山内一美, 大沢敬子, 今枝一男, 大谷良樹, 田村宏平 : クレゾールレッドを用いた二酸化塩素の吸光光度定量, *BUNSEKI KAGAKU*, **40**, 373-376 (1991)
- 18) 丹保憲仁 : 水道とトリハロメタン, 技報堂 (1983)
- 19) Bjorklund, J. G. and Rand, M. C. : Determination of free residual chlorine in water by para-aminodiethylaniline, *A.W.W.A.*, **60**, 608-617 (1968)