

遊離残留塩素の自動分析

田中榮次* 安達史恵* 高木総吉*

オートアナライザーを用いた水中遊離残留塩素の自動分析法の検討を行った。多孔質膜の透過性を利用して検水から発生した塩素ガスを分離し、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 1mgCl/L まで直線性があり、検出限界値 (S/N=3) は 0.01mgCl/L であった。水道水の分析における変動係数 (n=5) は 0.15mgCl/L で 5.4%、0.61mgCl/L で 1.4% を示し、5 つの水道水における回収率は 98~104% であった。本法では遊離残留塩素は選択的に分析されることから、懸濁物質、着色成分や高濃度の Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 SiO_3^{2-} を含む試料であっても分析を妨害しなかった。また、本法では少量の検水 (4mL) で 1 時間に 20 試料の分析が可能になった。これらのことから、本自動分析は水中の遊離残留塩素分析に有効な分析法であると考えられる。

キーワード : 遊離残留塩素、自動分析、DPD 法、水道水、濁度

key words : Free Residual Chlorine, Automated Determination, DPD Method, Tap Water, Turbidity

平成 15 年 9 月の水道法の改定¹⁾により、水道水中の残留塩素の試験方法はジエチル-p-フェニレンジアミン法 (DPD法)、電流法、DPDによる吸光光度法、連続自動測定機器によるDPD吸光光度法、ポーラログラフ法の 5 つの方法に規定された。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、DPDによる吸光光度法である。しかしながら、これらのDPD法は懸濁物質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。これらの自動分析法はガス透過性のガス分離管を用いてアンモニア性窒素^{2,3)}、シアン⁴⁾、クロルシアン^{5,6)}、硫化物⁷⁾を分離した後、上水試験方法^{8,9)}に準拠した検出法を採用したものである。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。

遊離残留塩素については塩酸酸性 (pH2 以下) では大部分が塩素ガスとして存在^{10,11)}することから、アンモニア、シアン、クロルシアン、硫化物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。

既にガス透過性膜を用いた遊離残留塩素の自動分析法が青木ら¹²⁾によって報告されていたが、採用された検出法は水道法¹⁾に準拠したDPD吸光光度法ではなかった。

著者らは検出法に水道法¹⁾に準拠したDPD吸光光度法を採用し、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残留塩素の自動分析法を試みた。検討の結果、本自動分析法は懸濁物質や着色成分等の共存物質による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遊離残留塩素を分析することができたので報告する。

実験方法

1. 試薬

1-1 精製水 (塩素消費ゼロ水)

精製水は僅かに塩素を消費することから、精製水 1L に標準塩素水 (50mgCl/L) 約 0.1mL を加え、2~3 日放置して残留塩素を除き、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。

1-2 リン酸緩衝液 (pH6)

0.2mol/L リン酸二水素カリウム溶液 100mL に 0.2mol/L 水酸化ナトリウム溶液 12mL を混合し、pH6

*大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

Automated Determination of Free Residual Chlorine in Water

by Hidetsugu TANAKA, Fumie ADACHI and Sokichi TAKAGI

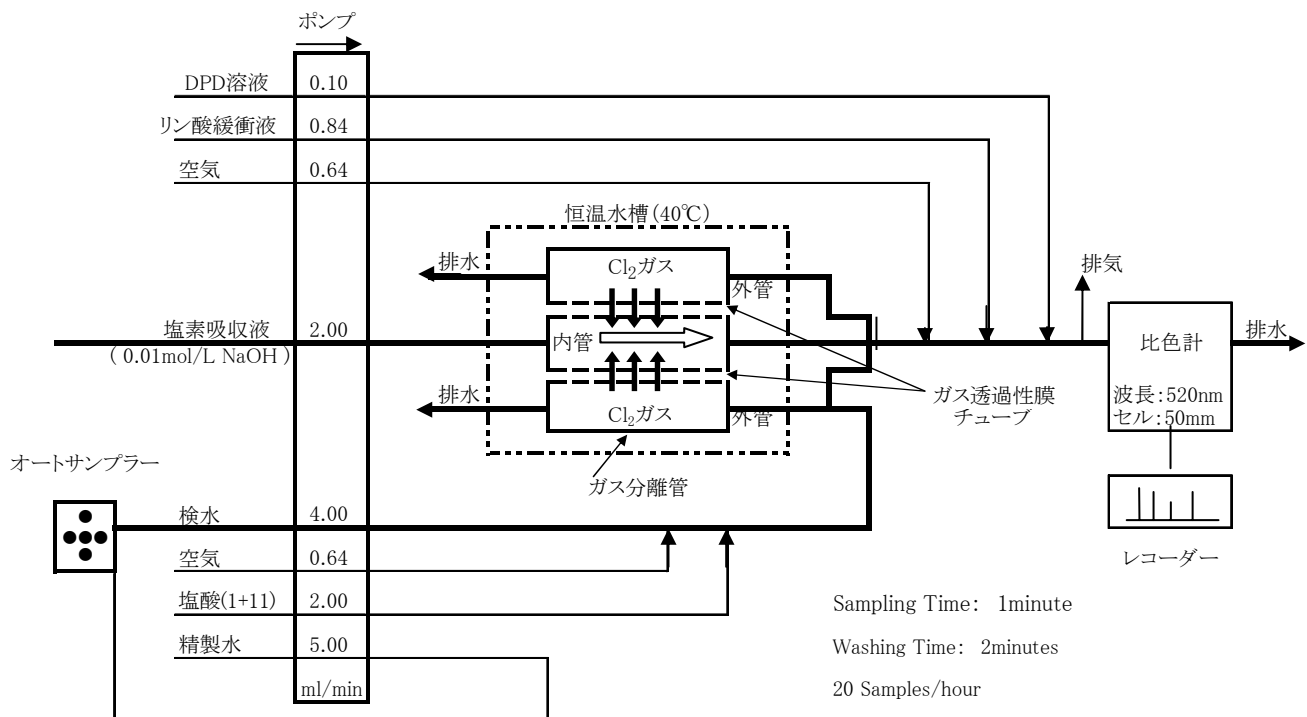


図1 遊離残留塩素分析用フローシステム

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 1g を精製水 100mL に溶かし、褐色瓶に貯えた。

1-4 塩素吸収液 (0.01mol/L 水酸化ナトリウム溶液)

1-5 塩酸 (1+11)

1-6 標準塩素水 (50mgCl/L)

有効塩素濃度約5%の次亜塩素酸ナトリウムを精製水に溶かして50mgCl/Lになるよう調製した。

1-7 標準列塩素水 (0.05~1mgCl/L)

標準塩素水 (50mgCl/L) を精製水に溶かして0.05~1mgCl/Lになるよう調製した。

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) を用いて遊離残留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 (205 S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 80cm、内径 1mm、外径 2mm、気孔率 60%、孔径 1μm) を螺旋状のガラス管 (長さ 80cm、内径 3.8mm) の中に挿入し、管が二重になったガス分離管^{2,3)} を作製した。多孔質テフロン管を境にし

て、外管には検水、内管には 0.01mol/L 水酸化ナト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 5ml に採り、オートサンプラーにセットした。1分間に検水 4mL 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塩酸 (1+11) と混和される。検水中の遊離残留塩素は塩素ガスを発生し、恒温水槽 (40℃) に設置したガス分離管の外管に流入する。塩素ガスは多孔質テフロン管で分離され、内管を流れる 0.01mol/L 水酸化ナトリウム溶液に吸収される。塩素ガスを吸収した水酸化ナトリウム溶液にリン酸緩衝液 (pH6)、DPD 溶液の順に添加されて、塩素と 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 520nm、セル長 50mm) で測定した。

結果及び考察

1. 分析法の最適化

1-1 pH

1-1-1 塩素ガス発生時の最適 pH: 検水に添加する塩

酸濃度を変化させて、ガス分離管の外管に流入する検水の pH を 0.5~6 に調整し、塩素ガス発生時の最適 pH を検討した (図 2)。

pH0.5~1.3 では吸光度は最大値を示し、pH1.5~3 では急激に減少し、pH3~6 では吸光度ほぼ認められなかったことから、塩素ガス発生時の最適 pH は 0.5~1.3 であることがわかった。

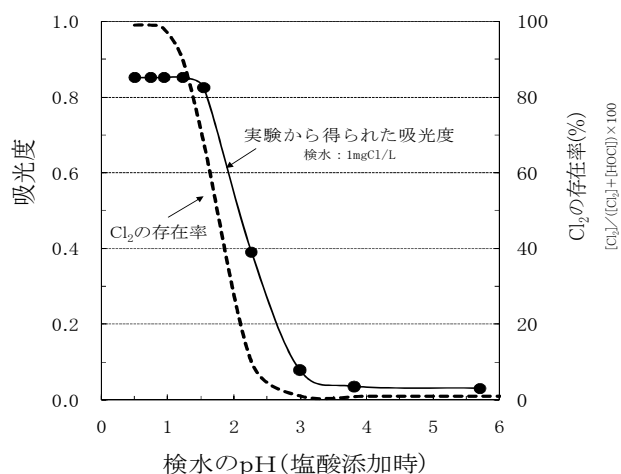
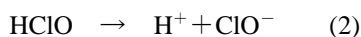


図 2 塩素ガス発生時の最適 pH

塩素ガスは水に溶解すると(1)式及び(2)式のように表され、次亜塩素酸及び次亜塩素酸イオンとなる。塩素ガスと次亜塩素酸の存在割合は pH と塩素イオンに依存し、次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンの存在割合は pH に依存する。



(1)式、(2)式の化学平衡定数を k_1 、 k_2 とするとそれぞれ(3)式、(4)式 の様に表される。

$$k_1 = \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} \quad (3)$$

$$k_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} \quad (4)$$

水温=25°C、 $k_1=4.5 \times 10^{-4}(\text{mol/L})^2$ の時^{10,13}、添加した各塩酸濃度からガス分離管の外管に流入した検水の $[\text{Cl}^-]$ を算出し、(3)式から塩素ガスの存在率を求め、図 2 に破線で示した。実験から得られた吸光度曲線と上記の理論式より求めた塩素ガスの存在率を比較すると、pH1~5 では吸光度曲線は理論式より求めた塩素ガスの存在率より酸性側にシフトしたが、pH1 以下では吸光度曲線は塩素ガスの存在率とほぼ一致した。

以上のことから、検水中の遊離残留塩素は、塩酸との混和によって pH が 1 以下になると 100%塩素ガスとなることが明らかになった。

実験では塩酸 (1+11) を混和し、外管における検水の pH が約 0.8 となるように設定した。

1-1-2 塩素ガス吸収時の最適 pH: ガス分離管の外管で発生した塩素ガスは、ガス透過性の多孔質テフロン管を境として、内管を流れる塩素吸収液に吸収される。そこで、各種濃度の硫酸及び水酸化ナトリウム溶液を用いて、pH を変化させた塩素吸収液を調製し、塩素ガス吸収時の最適 pH を検討した (図 3)。

pH2~12 では少し右肩上がりの幅広いピークが出現し、pH2~6 と pH7~12 の二つに区切って比較すると pH7~12 の方が高い吸光度値を示し、pH3 以下と pH12 以上では急激に吸光度は減少し、塩素ガス吸収時の最適 pH は 7~12 であることが認められた。

水温=25°C、 $k_2=3.0 \times 10^{-8}(\text{mol/L})$ の時^{10,14,15}、前述の(4)式から次亜塩素酸、次亜塩素酸イオンの存在率を求め図 3 にそれぞれ破線で示した。実験から得られた吸光度曲線と上記の理論式より求めた次亜塩素酸、次亜塩素酸イオンの存在率を比較すると、吸光度曲線は pH12 以上を除くと次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンの存在率曲線を足したものとほぼ重なり合う。外管で発生した塩素ガスは、HClO と ClO⁻として存在することができる pH 域の塩素吸収液では良く吸収され、HClO として存在するより ClO⁻として存在することが出来る pH 域の方が塩素ガスを吸収し易いと考えられる。

一方、pH2 以下と pH12 以上での急激な吸光度の減少は、pH2 以下と pH12 以上の塩素吸収液にリン酸緩衝液 (pH6) を添加しても、発色時の pH がそれぞれ 3 以下及び 8 以上となり、後述の 1-1-3 で示すとおり発色の最適 pH 域から外れた為である。

実験では 0.01mol/L 水酸化ナトリウム溶液を塩素吸収液として使用し、内管の pH が 11.5 となるように設定した。

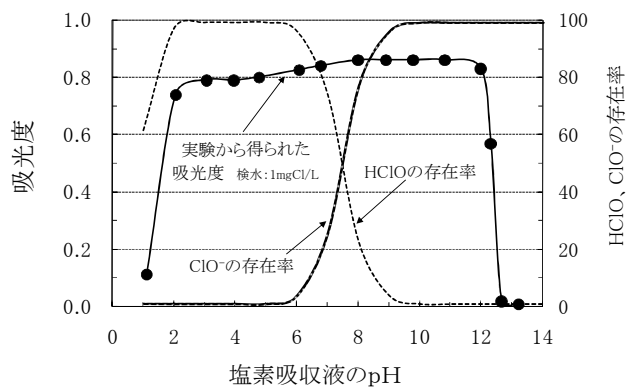


図 3 塩素ガス吸収時の最適 pH

1-1-3 発色時の最適 pH : 塩素吸収液 (0.01mol/L 水酸化ナトリウム溶液) に、各種濃度の塩酸及び水酸化ナトリウム溶液を添加して DPD 溶液添加後の pH を変化させ、発色時の最適 pH を検討した (図 4)。

pH3 以下では急激に吸光度が減少し、pH3~7 ではほぼ一定で最大値を示し、pH8~10 では吸光度が急激に減少し、pH12 以上ではほとんど発色しなかった。

前述の(4)式から次亜塩素酸の存在率を求め図 4 に破線で示した。吸光度曲線と次亜塩素酸の存在率を比較すると、吸光度曲線は次亜塩素酸の存在率より若干酸性側にシフトしたが、pH3~7 では吸光度曲線は次亜塩素酸の存在率とほぼ一致した。以上のことから、発色時の最適 pH は pH3~7 であり、その最適 pH は次亜塩素酸が 100% 存在できる pH 域と一致することが認められた。

実験では、塩素ガスを吸収した 0.01mol/L 水酸化ナトリウム溶液にリン酸緩衝液 (pH6) を添加し、pH6 に一定にした後、DPD 溶液を添加して発色させた。

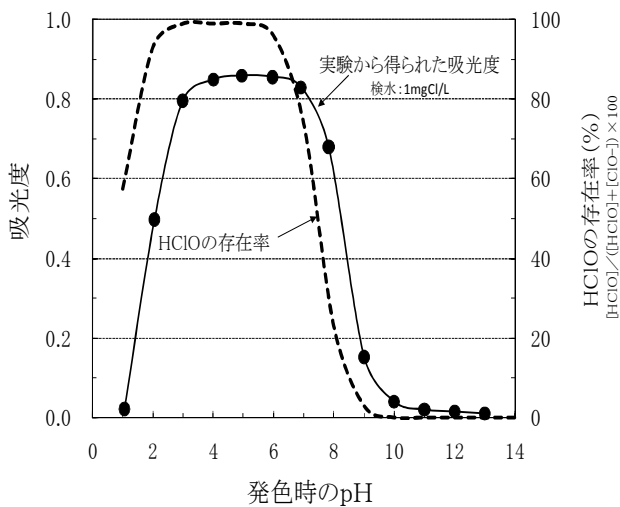


図 4 発色時の最適 pH

1-2 温度

1-2-1 ガス分離管の最適温度: ガス分離管を恒温水槽に設置し温度を 1~80°C に変化させ最適温度について検討した (図 5)。

1~40°C では吸光度は温度と共に漸増し、40~60°C では最大値を示し、60~80°C では緩やかな減少を示したことから、ガス分離管の最適温度は 40~60°C であった。実験では、ガス分離管を設置した恒温水槽の温度を 40°C に設定した。

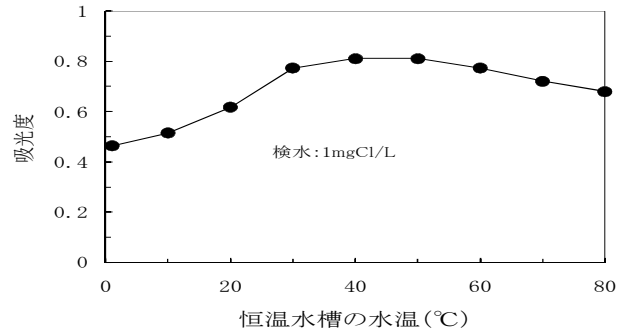


図 5 ガス分離管の最適温度

1-2-2 発色時の最適温度: DPD 溶液を添加した後の混合コイルを恒温水槽に浸し、温度を 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。実験では、発色は室温で行った。

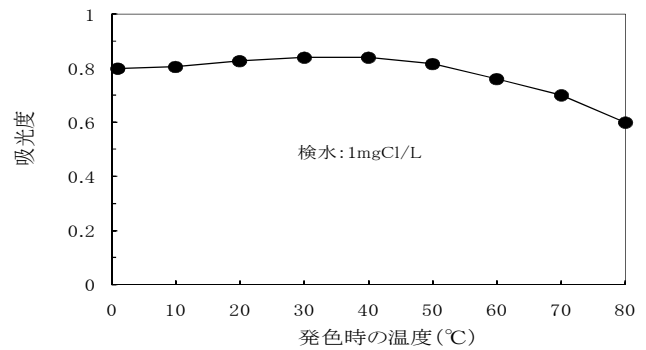


図 6 発色時の最適温度

1-3 発色試薬の最適濃度

発色時における DPD 溶液の最適濃度について検討した。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。

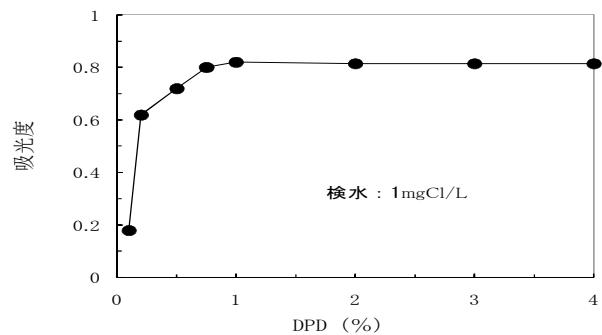


図 7 DPD の最適濃度

1-4 検水の最適吸入時間

検水の吸入時間を 10~120 秒に変化させ、最適吸入時間について検討を行った (図 8)。10~60 秒で吸光

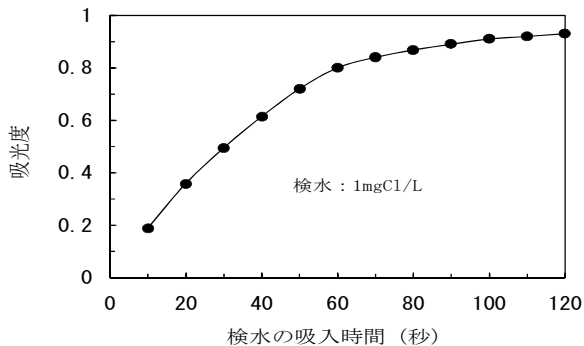


図 8 検水の最適吸入時間

度は徐々に増加したが、60~120 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 60~120 秒であることが認められた。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 4mL、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。

2. 検量線とその精度

以上の最適分析条件で、標準列塩素水 (0.05~1mgCl/L) を用いて検量線とその精度について検討した (図 9)。0.05~1mgCl/L で検量線に直線性が認められ、各標準列塩素水の変動係数は 0.5~1.5% と良好な結果が得られた。

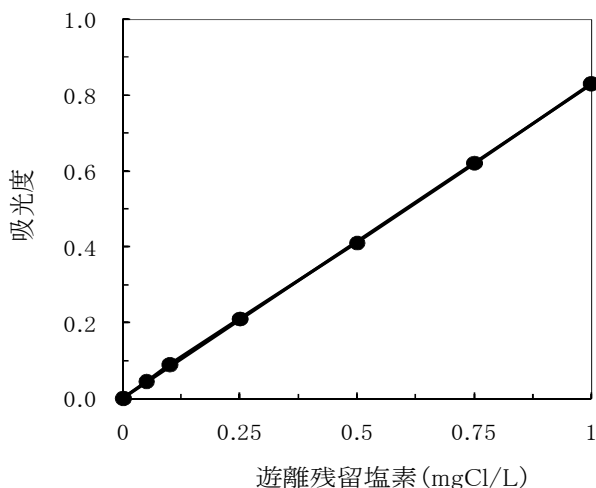


図 9 遊離残留塩素の検量線

3. 共存物質による妨害

各種の共存物質を添加した塩素標準溶液 (1mgCl/L) を調製し、遊離残留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	99	SO ₄ ²⁻	10000	103
Na ⁺	10000	103	NO ₃ ⁻	1000	102
K ⁺	1000	99	CO ₃ ²⁻	1000	97
Ca ²⁺	1000	98	"	2000	93
Mg ²⁺	1000	100	"	5000	83
Fe ³⁺	100	99	HCO ₃ ⁻	1000	98
Mn ⁷⁺	10	101	"	2000	95
Cu ²⁺	10	103	"	5000	85
Zn ²⁺	10	102	PO ₄ ³⁻	1000	101
Cr ⁶⁺	10	98	SiO ₃ ²⁻	1000	96
Pb ²⁺	10	103	BO ₂ ⁻	1000	101
Ni ²⁺	10	101	F ⁻	1000	100
Cd ²⁺	10	98	Br ⁻	0.1	100
As ⁵⁺	10	100	"	1	75
Al ³⁺	10	100	"	10	56
Cl ⁻	1000	100	I ⁻	0.1	98
"	5000	88	"	1	40
"	10000	75	"	10	0

a) : 塩素標準溶液 (1mgCl/L) に各種の共存物質を添加した時の回収率

濁度成分であるカオリンでは、1000mg/L 添加しても回収率は 99% 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⁺、Mn⁷⁺、Cu²⁺、Cr⁶⁺、Ni²⁺ は 10mg/L を添加しても回収率は 98~103% を示し妨害は認められなかった。このことから、本法で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ことがわかった。

他の陽イオンについても、回収率は 98~103% を示し妨害は認められなかった。

陰イオンでは、CO₃²⁻、HCO₃⁻、Cl⁻ の添加量が高濃度になるに従って回収率が少しずつ減少し妨害を示す傾向があった。さらに、Br⁻、I⁻ は低濃度の添加量でも顕著な妨害が認められた。

CO₃²⁻、HCO₃⁻ の回収率減少は、CO₃²⁻、HCO₃⁻ が炭酸

ガスを発生したことに原因があったと考えられる。検水中の CO_3^{2-} 、 HCO_3^- は塩酸の添加により検水が酸性となると炭酸ガスを発生し¹⁶⁾、ガス分離チューブの内管を流れる塩素吸収液（0.01mol/L水酸化ナトリウム溶液）に溶け込む。しかし、ここで発生した炭酸ガスは、塩素標準溶液（1mgCl/L）から発生する塩素ガスと比較して大量であることから、水酸化ナトリウム溶液による塩素ガスの回収を妨害したと考えられる。

また、Br⁻、I⁻の顕著な妨害については、以下のことが原因であったと考えられる。Br⁻、I⁻は検水中の遊離残留塩素によって酸化されて、Br⁻はBr₂、I⁻はI₂を生成する。Br₂、I₂は塩素ガス（Cl₂）と同様にDPD溶液と反応することができるが、Br₂、I₂は塩素ガス（Cl₂）と比較して、いずれも沸点が高くガス化し難く¹⁷⁾、ガス透過性膜を透過できないことが顕著な妨害の原因であったと考えられる。

高濃度のCl⁻による回収率の減少については、自然界ではCl⁻が存在すると必ず0.数%の比率でBr⁻が存在することから¹⁴⁾、添加した試薬中のCl⁻に付随して少量のBr⁻が含まれていたと考えられ、このBr⁻が検水中の遊離残留塩素によって酸化されてBr₂を生成し、前述したBr₂による妨害を示したことが原因であったと考えられる。

以上のことから、高濃度の懸濁物や呈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遊離残留塩素を分析できることが明らかになった。また、高濃度の CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、Cl⁻では軽微な妨害が、低濃度のBr⁻、I⁻では顕著な妨害が認められたが、通常の試料ではこれらの妨害イオン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. 結合残留塩素の分析

塩素標準溶液（1mgCl/L）にアンモニア態窒素1mgN/Lを添加し、pH8.3に調整した後、密栓し一時間放置して結合残留塩素であるモノクロラミン（NH₂Cl）、同様にpH5に調整してジクロラミン（NHCl₂）を生成させて¹⁸⁾、本法によるNHCl₂、NH₂Clの分別定量の可能性について検討した。

NHCl₂、NH₂Clを手分析のDPD法¹⁾で分析するといずれも結合残留塩素0.9mgCl/Lと測定された。一方、本法で分析するとNH₂Cl、NHCl₂は共に0.1mgCl/Lの遊

離残留塩素として測定された。

これらのことから、本法では、結合残留塩素であるNH₂Cl、NHCl₂は遊離残留塩素と完全に分別して測定することができず、NH₂Cl、NHCl₂は結合残留塩素量の約1/10の遊離残留塩素としてそれぞれ測定されることが認められた。

5. 添加実験における分析精度と回収率

水道水に標準塩素水（50mgCl/L）を添加し、本法における精度と回収率について検討を行った（表2）。

5つの水道水では、それぞれ平均値0.15～0.61mgCl/Lの遊離残留塩素が検出され、その変動係数は1.4～5.4%であった。また、0.025と0.050mgCl/Lの塩素を添加された各試料は、変動係数0.8～2.7%、回収率96～104%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 (mgCl/L)	平均値 ^{a)} (mgCl/L)	変動係数 (%)	回収率 (%)
水道水1	0	0.38	2.8	-
	0.25	0.63	1.8	103
	0.50	0.87	1.3	99
水道水2	0	0.24	1.5	-
	0.25	0.49	2.7	100
	0.50	0.73	1.5	99
水道水3	0	0.15	5.4	-
	0.25	0.41	2.4	103
	0.50	0.67	1.3	104
水道水4	0	0.61	1.4	-
	0.10	0.71	0.7	101
	0.25	0.85	0.4	96
水道水5	0	0.46	1.4	-
	0.10	0.56	0.8	98
	0.25	0.7	0.8	97

a): 試料数(n=5)

まとめ

遊離残留塩素の自動分析法を検討し、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（4mL）で、広範囲（0.01～1mgCl/L）に、さらに精度（変動係数：1.4～5.4%）、回収率（96～104%）共に良好に分析することができた。また、1時間に20試料の分析が可能になった。

(2) 遊離残留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・測定された。一方、共存物質のカオリン、Fe³⁺、Mn⁷⁺、Cu²⁺、Cr⁶⁺、Ni²⁺等はガス透過性膜を透過できないため、本法では高濃度の懸濁、着色の原因物質を含む試料であっても、妨害を受ける

ことなく遊離残留塩素を分析することができた。

(3) 結合残留塩素の NH_2Cl 、 NHCl_2 は、遊離残留塩素と同様にガス分離管のガス透過性膜を透過し、塩素吸収液に吸収され、本法ではいずれも結合残留塩素量の約 1/10 の遊離残留塩素として測定された。

(4) 高濃度の CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- では軽微な妨害が、低濃度の Br^- 、 I^- では顕著な妨害が認められたが、これらイオン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遊離残留塩素分析に有効な分析法であると考えられる。

文献

- 1) 水道法施行規則に基づく告示(厚生労働省告示第318号)、平成15年9月29日
- 2) 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、第59巻、第5号(第668号)、pp.18~24(1990)
- 3) 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、第30号、pp.107~116(1992)
- 4) 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、第61巻、第3号(第690号)、pp.21~31(1992)
- 5) 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、第63巻、第6号(第717号)、pp.51~62(1994)
- 6) 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、第65巻、第12号(第747号)、pp.18~28(1996)
- 7) 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、第70巻、第2号(第797号)、pp.16~23(2001)
- 8) 日本水道協会：上水試験方法、(1993)
- 9) 日本水道協会：上水試験方法、(2001)
- 10) 金子光美：水質衛生学、技報堂(1997)
- 11) 日本水道協会：上水試験方法解説、(2001)
- 12) Toyoaki Aoki, Makoto Munemori : Continuous Flow Determination of Free Chlorine in Water, Anal.Chem.55,209~212(1983)
- 13) 日本化学会編：化学便覧 改訂4版、丸善、(1993)
- 14) 丹保憲仁：水道とトリハロメタン、技報堂(1983)
- 15) 河村清史：塩素による消毒、用水と廃水、第32巻、第4号、pp.8~16(1990)
- 16) APHA, AWWA, WEF : Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 21st Edition, (2005)
- 17) MERCK : THE MERCK INDEX 14TH EDITION, (2006)
- 18) 水通技術差研究センター：管路内残留塩素濃度管理マニュアル、(1999)