

## 温泉水中遊離残留塩素の自動分析

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温泉水中遊離残留塩素の自動分析法の検討を行った。検水にシアン溶液を加えると検水中の遊離残留塩素はシアンと反応してクロルシアンを生成する。多孔質膜のガス透過性を利用して検水から生成したガス体のクロルシアンを分離し、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法で検出し、自動的に遊離残留塩素を比色定量するものである。その結果、検量線は 1 mgCl/L まで直線性があり、検出限界値 (S/N=3) は 0.01 mgCl/L であった。実験室で調製した 5 種類の温泉水の添加回収実験では、変動係数 (n=5) は 0.05 mgCl/L で 10%、0.94 mgCl/L で 0.9% を示し、回収率は 94~108% で良好な精度と回収率を示した。本法では遊離残留塩素はクロルシアンとして選択的に分離され、また、クロルシアンは 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロンと選択的に反応し呈色することから、懸濁物質、着色成分や高濃度の  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  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 (2.4 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、本自動分析は温泉水中の遊離残留塩素分析に有効な方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、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン法、温泉水、濁度

**key words** : free residual chlorine, automated determination, 4-pyridinecarboxylic acid-pyrazolone 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<sup>1,2)</sup>。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ことがレジオネラ症の集団感染の原因であり、オゾン、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ることがある<sup>3)</sup>。

遊離残留塩素(遊離塩素)の現場での試験方法は、ジエチル-p-フェニレンジアミン法(DPD法)、DPDによる吸光光度法が主に使用されている<sup>4,5)</sup>。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。また、既に報告したDPD法による水中遊離残留塩素の自動分析法ではオゾン、二酸化塩素等の消毒剤が共存すると、オゾ

ン、二酸化塩素が遊離残留塩素として定量されることが懸念された<sup>6)</sup>。

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<sup>7-13)</sup>。これらの自動分析法は試料中のアンモニア性窒素<sup>7,8)</sup>、シアン<sup>9)</sup>、クロルシアン<sup>10,11)</sup>、硫化物<sup>12)</sup>、遊離残留塩素<sup>6)</sup>、二酸化塩素<sup>13)</sup>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<sup>4,14,15)</sup>。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。

検水中に共存するオゾン、二酸化塩素等の消毒剤は、遊離塩素と同様にガス分離管を通過することが可能である。しかし、遊離塩素はシアンと選択的に反応してクロルシアンを生成し、生成したクロルシアンは4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロンと反応し呈色する<sup>4)</sup>。一方、オゾン、二酸化塩素はシアンと反応してもクロルシアンを生成せず、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロンと反応しない<sup>16,17)</sup>。これらのことから、検水中にオゾン、二酸化塩素等の消毒剤が共存していても、検

\* 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 Hot Spring Water  
by Hidetsugu TANAKA, Fumie ADACHI, Sokichi TAKAGI and Akiko EDAGAWA

水中の遊離塩素はそれらの影響を受けずに選択的に分離、定量できると考えられた。

そこで、著者らは検出法に水道法に準拠した4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法を採用し<sup>4)</sup>、ガス分離管を装備したオートアナライザーを用いて温泉水中遊離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<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>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遊離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（遊離塩素無消費水）

精製水は僅かに遊離塩素を消費することから、精製水 1L に塩素標準液（50mgCl/L）約 0.1mL を加え、2～3 日放置して遊離塩素を除き、遊離塩素を消費しない精製水を調製した。なお、以下の実験では、全てこの精製水を使用した。

#### 1-2. シアン溶液

0.25%シアン化カリウムを精製水で 100 倍希釈して調製した。なお、この溶液は約 10 mgCN/L を含む。

#### 1-3. リン酸緩衝液（pH7.2）

リン酸一水素ナトリウム（無水）17.8 g を精製水約 300 mL で溶かし、リン酸二水素カリウム溶液（20W/V%）を加えて pH7.2 に調整した。

#### 1-4. 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液

1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン 2.5 g を N,N-ジメチルホルムアミド 150 mL で溶かし、別に 4-ピリジンカルボン酸（4 水塩）11.0 g を精製水約 300 mL で溶かし、両液を合わせ、精製水を加えて 500 mL とし、褐色瓶に貯えた。

#### 1-5. クロルシアン吸収・発色液

4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液 500 mL にリン酸緩衝液（pH7.2）100 mL および精製水を加え 1 L とした。

#### 1-6. 塩素標準液（50 mgCl/L）

次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素濃度約 5%）の正確な有効塩素濃度を標定した後、精製水で希釈して 50 mgCl/L になるよう調製した。

#### 1-7. 標準列塩素溶液（0.1～1 mgCl/L）

塩素標準液（50 mgCl/L）0.2～2 mL をメスフラスコ 100 mL に採り、精製水を加えて 100 mL とした。

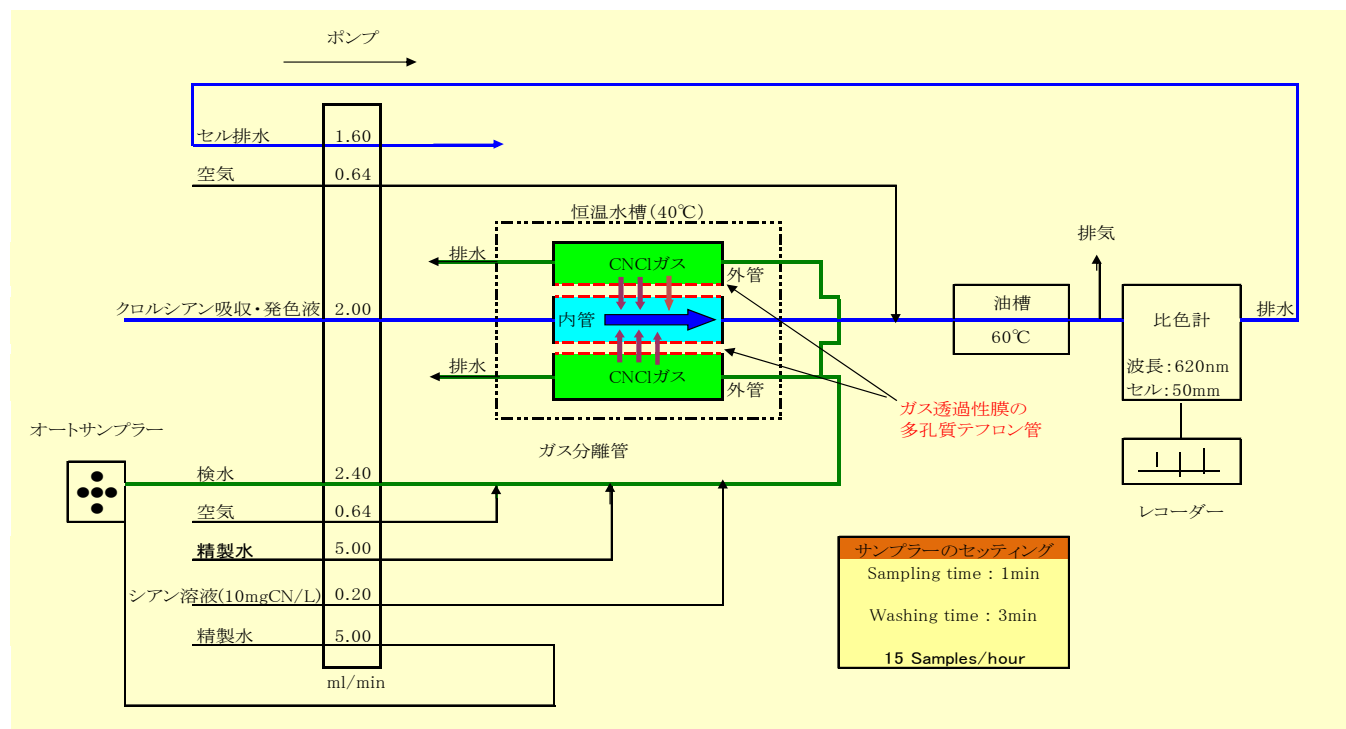


図1 温泉水中遊離塩素分析用フローシステム

## 結果及び考察

### 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

ガス透過性の多孔質テフロン管（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<sup>6-13)</sup>。ガス透過性の多孔質テフロン管を境にして、外管には検水、内管にはクロロシアン吸収・発色液を流した（図2）。

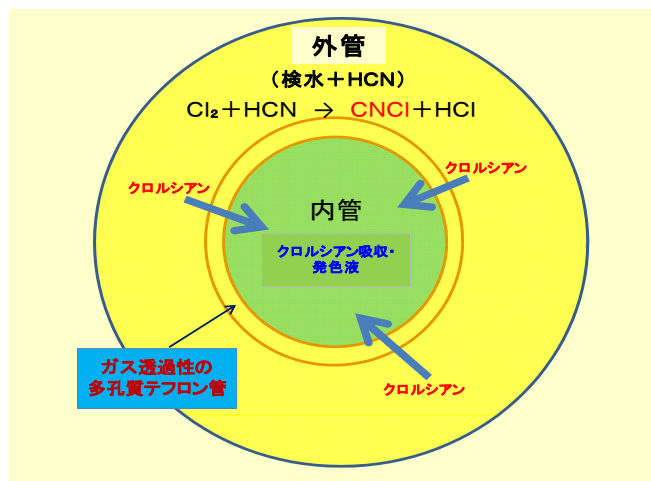


図2 ガス分離管の横断面

### 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4 mlに採り、オートサンプラーにセットした。1分間に検水2.4 mLをフローシステム内に吸入後、洗浄水（希釈水）を3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にシアン溶液を添加すると、検水中の遊離塩素とシアンが反応してクロロシアン（ガス体）を生成する。この生成したクロロシアンは恒温水槽（40℃）に設置したガス分離管の外管に流入し、ガス透過性の多孔質テフロン管で分離され、内管を流れるクロロシアン吸収・発色液に吸収される。その後、クロロシアン吸収・発色液は加温され、クロロシアンと反応して青に呈色する。この青色の吸光度を比色計（波長 620 nm、セル長 50 mm）で測定し、遊離塩素を定量した。

#### 1. 分析法の最適化

##### 1-1. シアン溶液の最適濃度

フローシステム内に吸入された検水にシアン溶液を添加すると、検水中の遊離残留塩素とシアンが反応してクロロシアン（ガス体）を生成する。このクロロシアンは、ガス分離管でガス透過性の多孔質テフロン管を境として、内管を流れるクロロシアン吸収・発色液に吸収され、加温されて発色する。そこで、シアン溶液の濃度を変化させて、クロロシアン生成用のシアン溶液の最適濃度について検討した（図3）。

1~2.5 mgCN/Lでは吸光度は急激に増加し、5~100 mgCN/Lでほぼ横ばいで一定値を示した。このことから、クロロシアン生成用のシアン溶液の最適濃度は5~100 mgCN/Lであることが認められた。実験では、10 mgCN/Lのシアン溶液を使用した。

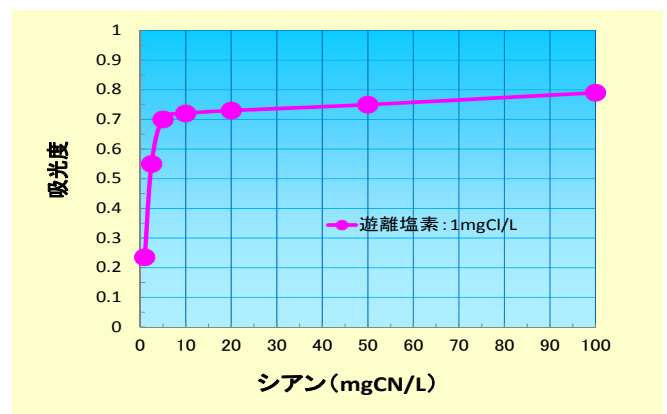


図3 クロロシアン生成用シアン溶液の最適濃度

##### 1-2. クロロシアン生成時の最適 pH

クロロシアン生成時の最適 pH については、pH2~10であることを既に報告した<sup>11)</sup>。通常の試料の pH は、この pH 域に存在することから、実験では検水に緩衝液を添加することなく、pH 調整せずにクロロシアンを生成させた。

##### 1-3. ガス分離時の温度影響

ガス分離管を恒温水槽に設置し、水槽温度を 20~70℃に変化させて、ガス分離時の温度による影響について検討した（図4）。

20~70℃では吸光度は温度と共に増加し、吸光度と温度の間に比例関係が示された。このことから、検水

中の遊離塩素とシアンの反応によって生成されたクロルシアン（ガス体）は、恒温水槽の温度の影響を受け、温度が高いほど内管を流れるクロルシアン吸収・発色液に吸収され易いことが認められた。実験では、恒温水槽の温度を安定的にコントロール出来る 40℃に設定した。

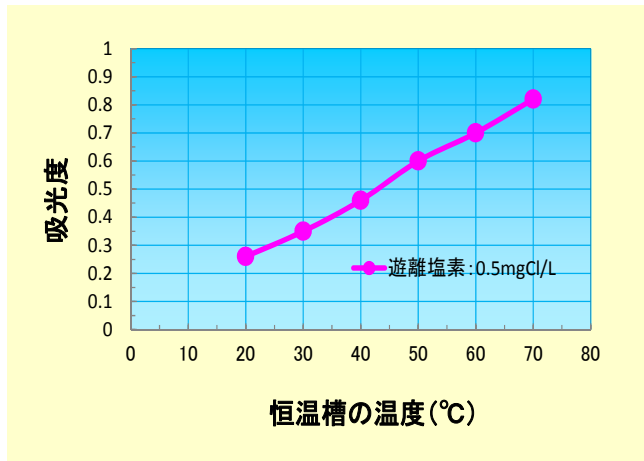


図4 ガス分離時の温度影響

#### 1-4. クロルシアン吸収・発色液の最適濃度

4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液 500 mL にリン酸緩衝液 (pH7.2) 100mL、精製水を加えて 1 L としたものを 1 倍希釈液、1.5 L、2 L、3 L、6 L としたものをそれぞれに 1.5 倍希釈液、2 倍希釈液、3 倍希釈液、6 倍希釈液とした。これらの希釈液を用いて、クロルシアン吸収・発色液の濃度を変化させて、クロルシアンの吸収および発色時におけるその最適濃度について検討した (図 5)。

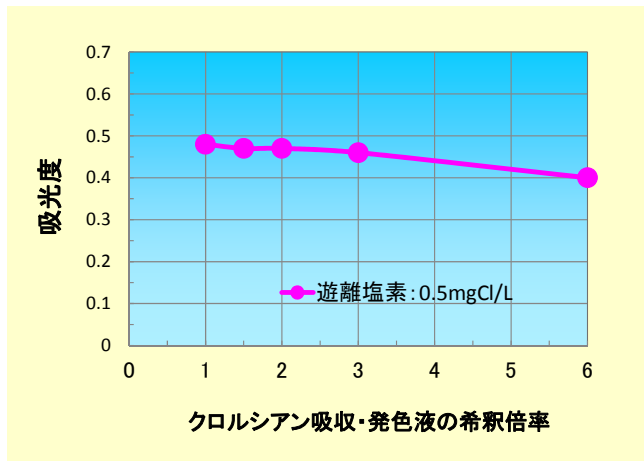


図5 クロルシアン吸収・発色液の最適濃度

1~3 倍希釈液では吸光度はほぼ一定で、6 倍希釈液では吸光度は少し減少し、1~3 倍希釈液が最大値を示した。このことから、最適濃度は 1~3 倍希釈であることが認められた。実験では、ベースラインのノイズが少ない 2 倍希釈液をクロルシアン吸収・発色液に採用し、使用した。

#### 1-5. 発色時の最適 pH

クロルシアン吸収・発色液に各種濃度の塩酸、水酸化ナトリウム溶液及び各種 pH 緩衝液を添加して、クロルシアン吸収・発色液の pH を変化させ、発色時の最適 pH について検討した (図 6)。なお、pH はクロルシアン吸収・発色液がガス分離管でクロルシアンを吸収し、油槽で 60℃に加温され、比色計を通過した直後に測定した。

pH1.5~5 ではほとんど発色しなかったが、pH5~7 では pH が増加すると共に吸光度は急激に増加し、pH7~7.8 ではほぼ一定で最大値を示した。pH7.8~8 では吸光度が急激に減少し、pH8 ではほとんど発色しなかった。このことから、発色時の最適 pH は 7~7.8 であることが認められた。この最適 pH7~7.8 は、上水試験方法<sup>4)</sup>で示された pH 域よりも少し狭かった。実験では、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液 500 mL にリン酸緩衝液 (pH7.2) 100 mL、精製水を加えて 1 L としたクロルシアン吸収・発色液を使用した。

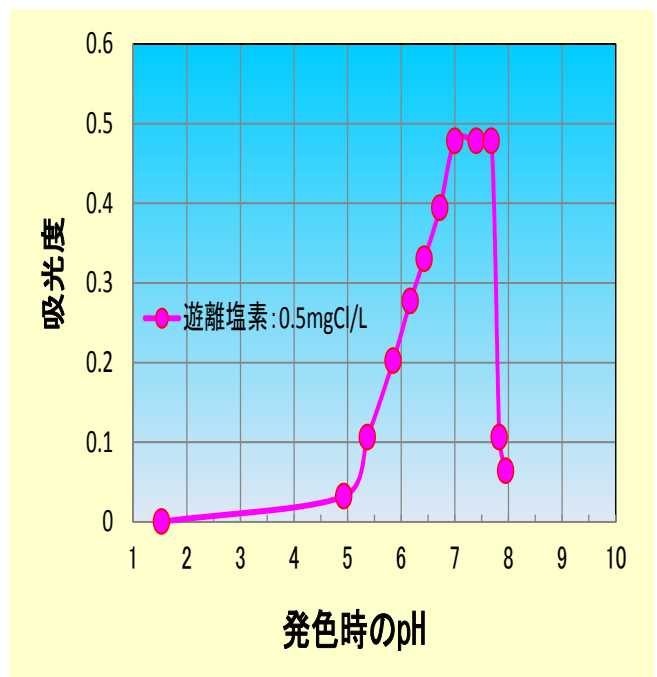


図6 発色時の最適 pH

### 1-6. 発色時の最適温度

クロルシアン吸収・発色液がガス分離管でクロルシアンを吸収した後、油槽で加温されるが、この油槽温度を25～80℃に変化させ、発色時の最適温度について検討した(図7)。

25～50℃では吸光度は徐々に増加し、50～80℃では吸光度はほぼ一定の吸光度値で最大値を示した。このことから、発色時の最適温度は60℃以上であることが認められた。実験では、油槽温度を60℃に設定した。

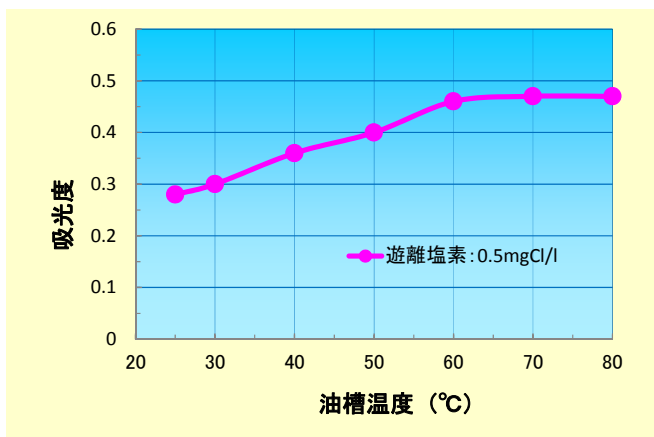


図7 発色時の最適温度

### 1-7. 検水の最適吸入時間

検水の吸入時間を0～100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秒では吸光度は徐々に増加したが、60～100秒では吸光度の増加が鈍くなり、ほぼ一定値を示したことから、最適吸入時間は60～100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3分に設定した。その結果、本法における1試料の検水量は2.4 mL、分析所要時間は4分となり、1時間に15試料の分析が可能になった。

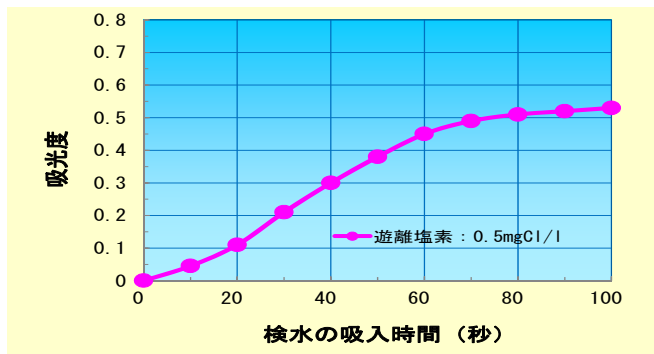


図8 検水の最適吸入時間

### 2. 検量線とその精度

以上で得られた最適分析条件で、標準列塩素溶液(0.1～1.0 mgCl/L)を用いて検量線とその精度について検討した(図9)。0.1～1 mgCl/Lで検量線に直線性が認められ、各標準列塩素溶液の変動係数(n=5)は1.1～5.1%と良好な結果が得られた。

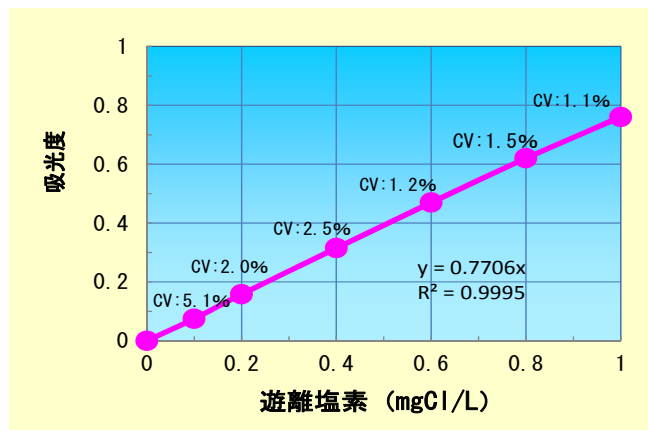


図9 遊離塩素の検量線

### 3. 共存物質による妨害

各種の共存物質を添加した遊離塩素標準溶液(0.5 mgCl/L)を調製し、遊離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       | 97        | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 1000       | 100       |
| Na <sup>+</sup>  | 10000      | 97        | 〃                               | 3000       | 99        |
| K <sup>+</sup>   | 10000      | 95        | 〃                               | 10000      | 95        |
| Li <sup>+</sup>  | 100        | 90        | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   | 100        | 93        |
| Ca <sup>2+</sup> | 10000      | 100       | 〃                               | 250        | 82        |
| Mg <sup>2+</sup> | 10000      | 100       | 〃                               | 500        | 77        |
| Fe <sup>3+</sup> | 10         | 96        | 〃                               | 1000       | 65        |
| Mn <sup>7+</sup> | 10         | 101       | 〃                               | 10000      | 28        |
| Pb <sup>2+</sup> | 10         | 98        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 10000      | 100       |
| Cr <sup>6+</sup> | 10         | 97        | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> b) | 1000       | 101       |
| Zn <sup>2+</sup> | 10         | 99        | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | 1000       | 104       |
| Al <sup>3+</sup> | 10         | 100       | BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>    | 1000       | 100       |
| Cd <sup>2+</sup> | 10         | 98        | SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 1000       | 87        |
| Cu <sup>2+</sup> | 10         | 97        | F <sup>-</sup>                  | 1000       | 98        |
| Ni <sup>2+</sup> | 10         | 96        | Br <sup>-</sup>                 | 0.1        | 84        |
| Cl <sup>-</sup>  | 1000       | 98        | 〃                               | 1          | 4         |
| 〃                | 5000       | 90        | I <sup>-</sup>                  | 0.1        | 82        |
| 〃                | 10000      | 82        | 〃                               | 1          | 4         |

a): 塩素標準溶液(0.5mgCl/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97%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  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{7+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ はいずれも 10 mg/L を添加しても回収率は96~101%を示し妨害は認められなかった。他の重金属においても回収率は96~100%を示し妨害は認められなかった。

温泉水の主成分である陽イオンの  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ は 10000 mg/L を添加しても回収率は97~100%を示し妨害は認められなかった。また、陰イオンの  $\text{Cl}^-$ は 5000 mg/L、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ は 10000 mg/L を添加しても回収率は97~106%を示し妨害は認められなかった。しかし、 $\text{CO}_3^{2-}$ は 250 mg/L 以上添加するとその検水はpH11を超過し、塩素とシアンが反応して生成されたクロルシアンを加水分解してシアン酸を生成する<sup>4)</sup>。その結果、回収率の低下を示したと考えられた。

さらに、温泉水の微量成分である  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{BO}_2^-$ 、 $\text{F}^-$ でも 1000 mg/L を添加しても回収率は98~101%を示し妨害は認められなかった。しかし、 $\text{SiO}_3^{2-}$ は 1000 mg/L の添加で回収率は84%を示し、若干妨害は認められた。この妨害の原因は  $\text{CO}_3^{2-}$ と同様に検水がpH11を越えたためであったと考えられた。

$\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ は 1 mg/L の添加で回収率は4%を示し顕著な妨害は認められた。この顕著な妨害は、以下のことが原因であったと考えられた。前報<sup>6)</sup>と同様に添加された  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ は遊離塩素により酸化され  $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$ を生成する。さらに  $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$ はシアンと反応して臭化シアン、ヨウ化シアンを生成する。しかし、臭化シアン、ヨウ化シアンは、クロルシアンに比較して沸点が高くガス体にはなり得ず、ガス分離管のガス透過性の多孔質テフロン管で分離されない。

以上のことから、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遊離塩素を分析できることが明らかになった。しかし、高濃度の  $\text{CO}_3^{2-}$ による妨害、低濃度の  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ による顕著な妨害は認められたが、通常、pH11以上(高濃度の  $\text{CO}_3^{2-}$ による)の温泉水はほとんど存在しないこと、また、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ も同様にほとんど温泉水に存在しないことから、本法では  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ による妨害を受けないと考えられた。

#### 4. モノクロラミンによる擬似反応

塩素剤の1つであるモノクロラミンは、緩やかな反応であるが遊離塩素と同じようにシアンと反応してク

ロルシアンを生成すると考えられる<sup>16,17)</sup>。そこで、モノクロラミン濃度を変化させた検水を調製し、その擬似反応について検討した(図10)。

モノクロラミン濃度が増加するにしたがって、遊離塩素として見なされて測定される塩素量が増加した。その相関を見てみると  $y = 0.0444x$  であった。このことから、モノクロラミン 1 mgCl/L は、遊離塩素 0.044 mgCl/L として測定され、擬似反応することが認められた。

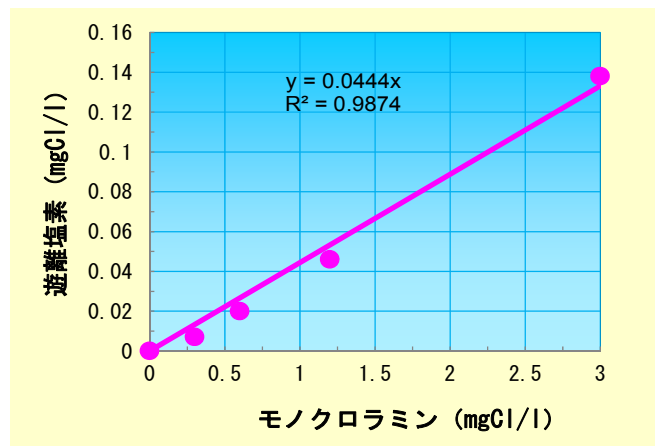


図10 モノクロラミンによる擬似反応

#### 5. 共存二酸化塩素による影響

遊離塩素と二酸化塩素が共存する時、本法の遊離塩素分析における共存二酸化塩素による影響について検討した(図11)。なお、検水は精製水、塩素標準溶液(0.5 mgCl/L)に二酸化塩素を添加して調製した。

精製水に二酸化塩素を添加した検水は、二酸化塩素が増加するに従って少量の遊離塩素が検出され、検出された遊離塩素は二酸化塩素(10 mgClO<sub>2</sub>/L)で約0.1 mgCl/Lであった。検水中の二酸化塩素はシアン溶液が添加されてもシアンと反応してクロルシアンを生成しないことから、検出された少量の遊離塩素は添加した二酸化塩素<sup>4)</sup>に少量の遊離塩素(二酸化塩素の約1/100)を含んでいたことが原因であったと考えられた。

塩素標準溶液(0.5 mgCl/L)に二酸化塩素を添加した検水は、二酸化塩素が増加するに従って、精製水で検出された同量の遊離塩素が増加した。これらのことから、遊離塩素と二酸化塩素が共存していても、本法の遊離塩素分析において、共存する二酸化塩素による影響はないことが認められた。

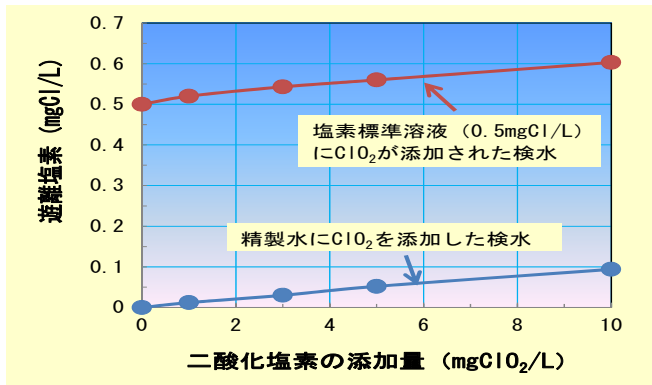


図 11 共存二酸化塩素による影響

## 6. 共存オゾンによる遊離塩素の分解

遊離塩素とオゾンが共存する時、共存するオゾンによって遊離塩素が分解されるのが知られている<sup>16,17)</sup>。その分解について、pHを変化させて検討した(図12)。なお、検水は塩素標準溶液(0.5 mgCl/L)にオゾンを添加して3 mgO<sub>3</sub>/Lに調製した。

pH5.6では、時間の経過と共に遊離塩素が減少し、約60分で1/2の濃度までになった。一方、pH7.1では、遊離塩素の減少スピードが速く、約10分で1/2の濃度までに減少し、約60分でほぼ消滅した。これらのことから、遊離塩素とオゾンが共存する時、液性がアルカリ性では、酸性と比較して、より早く遊離塩素が分解されることが確認された。ただし、この分解では、遊離塩素の分解と同時にオゾンも分解する。

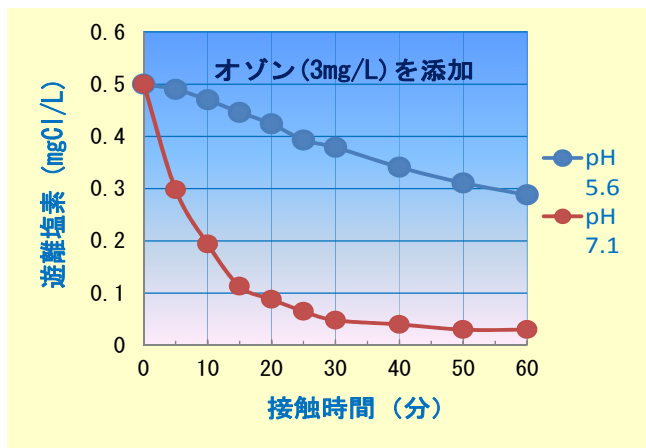


図 12 共存オゾンによる遊離塩素の分解

## 7. 添加実験における分析精度と回収率

実験室において任意の遊離塩素を含む2つの単純泉(NaHCO<sub>3</sub>:100~200 mg/L、NaCl:100~200 mg/L)、Na-SO<sub>4</sub>泉(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:1 g/L)、Na-HCO<sub>3</sub>泉(NaHCO<sub>3</sub>:

1g/L)、Na-Cl泉(NaCl:1 g/L)の温泉水試料を調製し、塩素標準液(50 mgCl/L)を添加し、本法における分析精度と回収率について検討を行った(表2)。

5種の温泉水では、それぞれ0.11~0.48 mgCl/Lの遊離塩素が検出され、その変動係数は2.3~10%であった。また、0.25と0.50 mgCl/Lの遊離塩素を添加された各試料は、変動係数0.9~5.2%、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 (mgCl/L) | 平均値a) (mgCl/L) | 変動係数 (%) | 回収率 (%) |
|------------------------|--------------|----------------|----------|---------|
| 単純泉 NO. 1              | 0            | 0.21           | 4.0      | -       |
|                        | 0.25         | 0.44           | 2.0      | 94      |
|                        | 0.50         | 0.72           | 1.8      | 103     |
| 単純泉 NO. 2              | 0            | 0.44           | 2.3      | -       |
|                        | 0.25         | 0.69           | 1.4      | 100     |
|                        | 0.50         | 0.94           | 0.9      | 100     |
| Na-SO <sub>4</sub> 泉   | 0            | 0.11           | 5.2      | -       |
|                        | 0.25         | 0.36           | 3.0      | 102     |
|                        | 0.50         | 0.62           | 2.2      | 102     |
| Na-HCO <sub>3</sub> 塩泉 | 0            | 0.05           | 10.0     | -       |
|                        | 0.25         | 0.31           | 2.8      | 104     |
|                        | 0.50         | 0.57           | 2.7      | 102     |
| Na-Cl泉                 | 0            | 0.48           | 2.3      | -       |
|                        | 0.25         | 0.74           | 2.1      | 104     |
|                        | 0.50         | 1.01           | 2.0      | 108     |

a) : 試料数 (n=5)

## まとめ

温泉水中遊離塩素の自動分析を検討し、次の結果が得られた。

- 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(2.4 mL)で、広範囲(0.01~1 mgCl/L)に、さらに5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(94~108%)共に良好に分析することが出来た。また、1時間に15試料の分析が可能になった。
- 遊離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て定量されることから、高濃度に懸濁、着色の原因物質(カオリン、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>7+</sup>、Cr<sup>6+</sup>)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<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は10000 mg/L、Cl<sup>-</sup>は5000 mg/Lを含む試料であっても、妨害を受けることなく遊離塩素を分析することができた。

- (3)  $\text{CO}_3^{2-}$ は 250 mg/L 以上含むと、検水は pH11 を超過し遊離塩素の分析を妨害した。また、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ は低濃度 (1 mg/L) の添加でも顕著な妨害は認められた。しかし、通常の温泉水では pH11 以上のものはほとんど存在しないこと、また  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ は極微量であることから、本法では妨害を受けないと考えられた。
- (4) 遊離塩素とオゾン、二酸化塩素が共存すると、共存するオゾンは遊離塩素を分解しオゾン自身も分解することが認められたが、共存する二酸化塩素は遊離塩素分析に影響を及ぼさなかった。

以上の結果から、本自動分析は温泉水中の遊離塩素分析に有効な方法であると考えられる。

## 文献

- 1) Nakamura, H., Yagyu, 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-, *Internal Medicine*, **42**, No.9, 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) 田中榮次, 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)
- 7) 田中榮次, 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** (5) (第 668 号), 18-24 (1990)
- 8) 田中榮次, 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*, **30**, 107-116 (1992)
- 9) 田中榮次, 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**(3) (第 690 号), 21-31 (1992)
- 10) 田中榮次, 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**(6) (第 717 号), 51-62 (1994)
- 11) 田中榮次, 足立伸一, 鶴川昌弘 : 水中シアン自動分析とチオシアン酸イオンの分別, *水道協会雑誌*, **65**(12) (第 747 号), 18-28 (1996)
- 12) 田中榮次, 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**(2) (第 797 号), 16-23 (2001)
- 13) 田中榮次, 安達史恵, 高木総吉, 枝川亜希子 : 水中二酸化塩素の自動分析, *大阪府立公衆衛生研究所報*, **48**, 58-64 (2010)
- 14) 日本水道協会 : 上水試験方法 (1993)
- 15) 日本水道協会 : 上水試験方法解説 (2001)
- 16) 丹保憲仁 : 水道とトリハロメタン, 技報堂 (1983)
- 17) 金子光美 : 水質衛生学, 技報堂 (1997)