

遊泳用プール水中二酸化塩素, 亜塩素酸イオン及び残留塩素測定のための *N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) 吸光光度法の検討

川本厚子^{*}, 有賀孝成^{*}, 押田裕子^{*}, 岡本寛^{*}, 安田和男^{**}

An Improved *N,N*-Diethyl-*p*-Phenylenediamine(DPD) Photometric Method for the Determination of Chlorine Dioxide, Chlorite Ion and Residual Chlorine in Swimming Pool Waters

Atsuko KAWAMOTO^{*}, Takanari ARIGA^{*}, Hiroko OSHIDA^{*},
Yutaka OKAMOTO^{*} and Kazuo YASUDA^{**}

Keywords: 二酸化塩素 chlorine dioxide, 亜塩素酸イオン chlorite ion, 残留塩素 residual chlorine, 塩素イオン chlorine ion, DPD 吸光光度法 DPD photometric method, 遊泳用プール swimming pool, プール水 pool water

緒言

遊泳用プール水の殺菌, 消毒剤は次亜塩素酸ナトリウム等の塩素剤の使用が最も一般的である。しかし, 塩素剤は遊泳者に由来する有機物とも反応してトリハロメタンを生成する。また, トリハロメタンは揮発性を有するために, 屋内プールではプール水のみならず空気中にも滞留している¹⁾。

水処理の過程でトリハロメタンが生成することやこれらの毒性が問題となって以来, 塩素剤に替わる消毒剤については種々検討されてきた²⁾。二酸化塩素は塩素剤と同等以上の消毒力があり, 有機物に対して塩素化を起こさないためにトリハロメタンをほとんど生成しないことや塩素臭がない等の特徴がある³⁾。

諸外国では既に二酸化塩素が塩素臭対策やトリハロメタンの低減化対策として水道施設に広く導入されており, プール水にも使用されている⁴⁾。一方, 二酸化塩素は有機物等を酸化して亜塩素酸イオンや塩素酸イオンになり水中に残留する。このうち亜塩素酸イオンはメトヘモグロビン血症を引き起こすことが知られている⁵⁾。このため, 二酸化塩素を使用する施設では二酸化塩素と共に亜塩素酸イオンについても日常的な濃度管理が必要である。

我が国では平成4年4月, プール水の衛生基準が改正され, 二酸化塩素が初めてプール水において使用できることとなった⁶⁾。また, 二酸化塩素及び亜塩素酸イオンの基準値が設定され, 分析法として *N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) 吸光光度法が提示された⁷⁾。その後, 平成12年には水道水の浄水処理にも使用できることとなり⁸⁾, 分析法としてイオンクロマトグラフ法及び電流滴定法と並んで DPD 吸光光度法が提示された^{9,10)}。現在, プール水の消毒剤として二酸化塩素のみを使用している施設の報告例

はないが, 二酸化塩素と塩素剤を併用する施設が散見されるようになった。

著者らは DPD 吸光光度法を用いてプール水中の二酸化塩素及び亜塩素酸イオンを測定したところ, 塩素剤を併用している施設では亜塩素酸イオンの定量が困難であった。そこで, DPD 吸光光度法の一部を改良することにより, プール水中の二酸化塩素, 亜塩素酸イオン及び残留塩素を精度良く定量する方法を検討したのでその結果を報告する。

実験方法

1. 試薬

1) リン酸緩衝液: リン酸一水素ナトリウム(和光純薬工業(株),特級)24 g, リン酸二水素カリウム(和光純薬工業(株),特級)46 g, 1,2-シクロヘキサジアン四酢酸(和光純薬工業(株))0.8 g 及び塩化第二水銀(和光純薬工業(株),特級)0.02 g を水で溶解し, 全量を 1 L とした。

2) CyDTA 溶液: 1,2-シクロヘキサジアン四酢酸 0.8 g を水酸化ナトリウム溶液(和光純薬工業(株),特級) (0.4 w/v%) 45 mL に溶解し, 水で 100 mL とした。

3) DPD 溶液: *N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン(硫酸塩)(和光純薬工業(株),特級)1.5 g を水に溶解し, これに CyDTA 溶液 25 mL 及び硫酸(和光純薬工業(株),精密分析用) (1+3) 8 mL を加え, 水で 1 L とした。

4) ヨウ化カリウム溶液: ヨウ化カリウム(和光純薬工業(株),特級)10 g を水 100 mL に溶解した。

5) グリシン溶液: グリシン(和光純薬工業(株),特級)10 g を水 100 mL に溶解した。

6) 炭酸水素ナトリウム溶液: 炭酸水素ナトリウム(和光純薬工業(株),特級)5.5 g を水 100 mL に溶解した。

7) 二酸化塩素標準原液: 亜塩素酸ナトリウム(和光純薬工

* 東京都健康安全研究センタ - 多摩支所理化学研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

* Tama Branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan

** 東京都健康安全研究センタ - 食品化学部

業(株,特級)10 g を水 750 mL に溶解して洗気びんに入れ,窒素ガスを通気しながら徐々に硫酸(1+9) 20 mL を加えた.別の洗気びんにそれぞれ,亜塩素酸ナトリウム飽和溶液 200 mL 及び水 200 mL を入れ,テフロンチューブで連結し,先に発生した二酸化塩素を水に捕集した.なお,本液の二酸化塩素濃度は 220 mg/L であった.

8) 二酸化塩素標準溶液: 用時,二酸化塩素標準原液をヨウ素滴定法¹⁰⁾で標定して二酸化塩素濃度を求め,水で希釈して 10 mg/L の二酸化塩素標準溶液を調製した.

9) 亜塩素酸イオン標準溶液: 亜塩素酸ナトリウム 1.8 g を水 1 L に溶解したものを亜塩素酸イオン標準原液とした.用時,標準原液をヨウ素滴定法で標定して亜塩素酸イオン濃度を求め,水で希釈して 5 mg/L の亜塩素酸イオン標準溶液を調製した.

10) 残留塩素標準溶液: 次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素 5 w/v%) (和光純薬工業(株),化学用)を用時,ヨウ素滴定法で標定して残留塩素濃度を求め,水で希釈して 10 mg/L の残留塩素標準溶液を調製した.

11) 水は超純水装置(Milli-Q SP-TOC型,日本ミリポア)により精製したものをを用いた.

2. 装置

- 1) 分光吸光度計: 島津製作所製, UV - 2450 型
- 2) 積算流量計: シナガワ製, WET GAS MATER W-NK-0.5A 型

3. 定量操作

1) 曝気試料の調製

試料の一定量を 100 mL 容比色管に採り,試料 20 mL 当たり 0.1 mL のグリシン溶液を加えた後,内径 0.6 mm の注射針を用いて 25 以上で窒素ガスを流量 500 mL/min で 20 分間通気した.

2) 試験溶液の調製

試験溶液 A: 試料 20 mL にグリシン溶液 0.1 mL を加えた.試験溶液 A': 曝気試料 20 mL.試験溶液 B: 試料 20 mL.試験溶液 B': 曝気試料 20 mL.試験溶液 C: 試料 10 mL にグリシン溶液 0.05 mL を加えて混和後,硫酸(1+99) 1 mL 及びヨウ化カリウム溶液 0.2 mL を加えて混和し,5 分間静置した.次に,炭酸水素ナトリウム溶液 1 mL を加えた後,水で 20 mL とした.試験溶液 C': 曝気試料 10 mL に硫酸(1+99) 1 mL 及びヨウ化カリウム溶液 0.2 mL を加えて混和し,以下,試験溶液 C と同様に操作した.試験溶液 D: 試料 20 mL.

3) 空試験溶液の調製

試料又は曝気試料と同量の水を用いて,それぞれ,試験溶液の調製と同様に操作し,空試験溶液 $A_0, A'_0, B_0, B'_0, C_0, C'_0$ 及び D_0 とした.

4) 測定

DPD 溶液 1 mL 及びリン酸緩衝液 1 mL を採り,これに試験溶液の全量を加えて静かに混和した.試験溶液 B 及び

B' はヨウ化カリウム溶液 0.2 mL を加えて混和し,それぞれ,2 分間及び 5 分間静置した後に,それ以外の試験溶液は直ちに,検液の一部を 50 mm の吸収セルに採り,分光光度計で水を対象にして波長 510 nm における吸光度を測定した.

5) 検量線

二酸化塩素は二酸化塩素標準溶液 0.1 ~ 2 mL を採り,水を加えて 20 mL とした後,試験溶液 A の調製と同様に操作した後,吸光度を測定して作成した.亜塩素酸イオンは亜塩素酸イオン標準溶液 0.1 ~ 2 mL を採り,水を加えて 10 mL とし,試験溶液 C の調製と同様に操作した後,吸光度を測定して作成した.残留塩素は残留塩素標準溶液 0.1 ~ 3 mL を採り,水を加えて 20 mL とし,試験溶液 B の調製と同様に操作した後,吸光度を測定して作成した.

6) 濃度の計算

試験溶液 A, A', B, B', C' 及び D を測定したときの吸光度からそれぞれの空試験溶液 $A_0, A'_0, B_0, B'_0, C'_0$ 及び D_0 を測定したときの吸光度を差し引いた値をそれぞれ, a, a', b, b', c' 及び d とし,次式により得られた値をそれぞれの検量線に照らして濃度を求めた.

二酸化塩素: $a - a'$

亜塩素酸イオン: $c' - b'/2$

残留塩素: $b - a$

遊離塩素: $d - a$

結合塩素: $b - d$

結果及び考察

二酸化塩素及び遊離塩素は試験溶液 D において DPD 溶液と直接反応して直ちにセミキノン中間体を生成して呈色する.グリシンを添加した試験溶液 A では二酸化塩素のみが呈色する.また,遊離塩素と結合塩素を合わせた残留塩素は試験溶液 B 及び C において,亜塩素酸イオンは酸性の試験溶液 C においてヨウ化カリウムと反応して DPD 溶液が呈色する.また,試験溶液 B 及び C では二酸化塩素も合わせて呈色する.

1. DPD 溶液による呈色の安定性

二酸化塩素 0.5 mg/L, 亜塩素酸イオン 0.5 mg/L 及び残留塩素 0.5 mg/L を含有する混合標準溶液を用いて試験溶液 A, B, C 及び D を調製し,吸光度を測定したときの経時変化を図 1 に示した.吸光度はいずれも 1 ~ 2 分程度までは比較的安定であったが,その後,試験溶液 A では徐々に増加し,その他の試験溶液 B, C 及び D では徐々に減少した.最も変化が大きい試験溶液 C についてみると,呈色直後の吸光度は 1.60 であったものが,2 分後では 1.55 となり 5 分後では 1.46 にまで低下した.また,空試験溶液の吸光度は試験溶液によってそれぞれ異なる値であり,空試験溶液 C_0 が最も高い値であった.いずれも 2 分間程度までは安定であったが,その後は時間の経過と共に高くなった.これらのことから,吸光度は水を対象として直ちに測

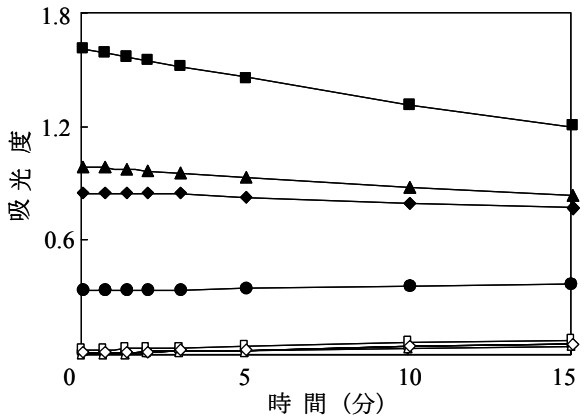


図1. DPD溶液による呈色の安定性

- A ○ A₀
- ▲ B △ B₀
- C □ C₀
- ◆ D ◇ D₀

定することとし、濃度の計算には試験溶液の吸光度から空白試験溶液の吸光度を差し引いた値を用いることとした。

2. ヨウ化カリウム溶液添加後の静置時間の検討

残留塩素の適当量を含むプール水に亜塩素酸イオン標準溶液を添加した後、試験溶液 B 及び C の調製と同様に操作した。試験溶液 B ではヨウ化カリウム溶液を添加した後の吸光度を経時的に測定した。また、試験溶液 C ではヨウ化カリウム溶液を添加した後、0~8 分間静置し、炭酸水素ナトリウム溶液で中和した後に DPD 溶液と混和して吸光度を経時的に測定し、結果を図 2 に示した。

残留塩素が呈色する試験溶液 B の吸光度はヨウ化カリウム溶液添加後の静置時間が長くなるに従い徐々に増加し、5 分後では一定の値となった。一方、亜塩素酸イオンが呈色する試験溶液 C の吸光度は、ヨウ化カリウム溶液を添加した後、5~8 分間静置後に DPD 溶液と混和したものが最

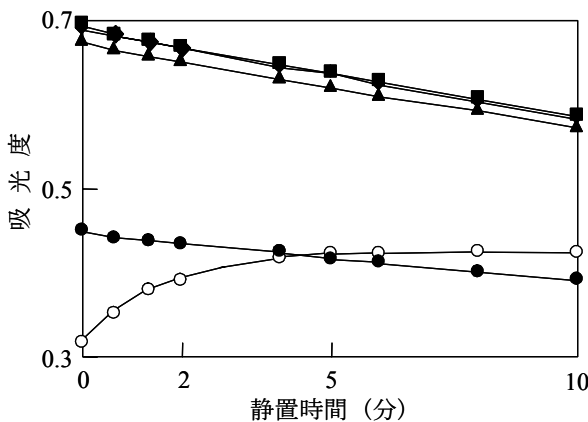


図2. ヨウ化カリウムとDPD溶液の反応時間の違いによる吸光度の変動

- B
- C, 直後*
- ▲ C, 2分後
- ◆ C, 5分後
- C, 8分後

* ヨウ化カリウム溶液添加後の静置時間

も高かった。また、DPD 溶液を加えた直後が最も高く、その後は徐々に低下した。

これらのことから、試験溶液 B' では DPD 溶液及びヨウ化カリウム溶液を添加後、5 分間静置した後に吸光度を測定することとした。また、試験溶液 C' ではヨウ化カリウム溶液を添加後 5 分間静置し、DPD 溶液と混和後は直ちに吸光度を測定することとした。

3. 亜塩素酸イオンの定量

1) 遊離塩素の影響

プール水は循環ろ過及び殺菌、消毒を繰り返しながら長期間利用されている。プール水の水質基準は塩素剤を使用する場合、遊離塩素を常時 0.4 mg/L 以上に維持することを規定している。著者が冬季の屋内プールを調査した結果では遊離塩素は < 0.1 ~ 3.0 mg/L (n=316, 中央値 1.0 mg/L) の範囲であった¹¹⁾。そこで、遊離塩素の影響について検討を加えた。亜塩素酸イオン 0.2, 0.5 及び 1.0 mg/L を含有し、遊離塩素を 0 ~ 1.0 mg/L 含有する標準溶液を用いて、グリシン溶液を添加したものと添加しないものについて亜塩素酸イオンを測定した結果を図 3 に示した。

グリシン溶液を添加しないものでは遊離塩素が 0.2 mg/L を超えると徐々に影響を受けるようになり、遊離塩素が 1.0 mg/L 含有されると亜塩素酸イオンの測定値が 47 ~ 66 % に低下した。このことから、遊離塩素の存在は亜塩素酸イオンの測定に妨害となることが明らかとなった。そこで、遊離塩素による妨害を除去する方法を種々検討した結果、遊離塩素は亜塩素酸イオンの呈色を妨害するが、結合塩素は妨害とならないことが見いだされた。そこで、試料にグリシンを添加し、遊離塩素をあらかじめ結合塩素にして亜塩素酸イオンを測定したところ、遊離塩素による影響をほとんど受けることなく測定できることが分かった。また、グリシンの添加は残留塩素による呈色に全く影響しなかった。

2) 二酸化塩素の影響

二酸化塩素は中性の試験溶液 A 及び B では 1 酸化当量であり、酸性の試験溶液 C では 5 酸化当量である。また、亜

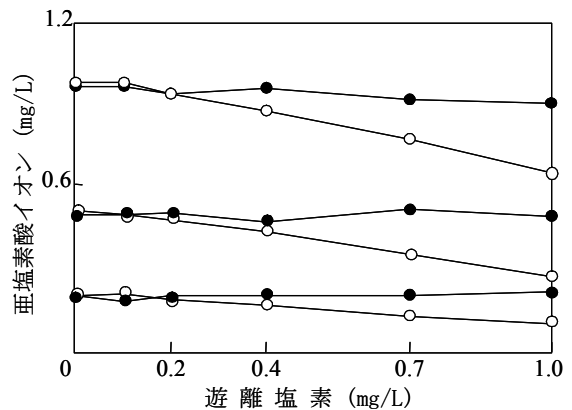


図3. 亜塩素酸イオンの測定に及ぼす遊離塩素の影響

- グリシン添加 ○ グリシン無添加

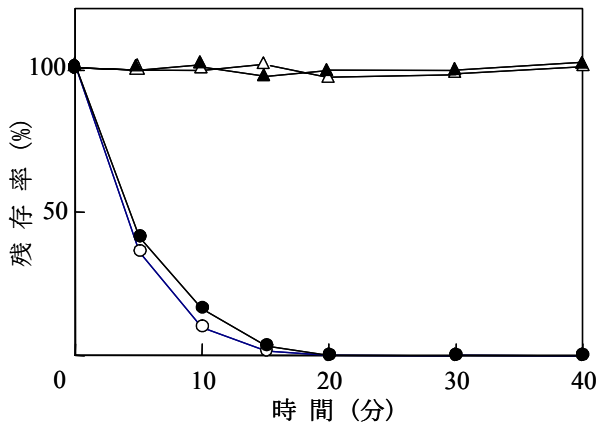


図4. 曝気による二酸化塩素の除去

●— 二酸化塩素, 25°C* ▲— 亜塩素酸イオン, 25°C
○— 二酸化塩素, 30°C △— 亜塩素酸イオン, 30°C

* 水浴温度

塩素酸イオンは試験溶液 C の酸性溶液でのみ呈色する。これに従えば、亜塩素酸イオンの吸光度は $2c - b - 4a$ を計算して求めることができる^{10,12)}。しかし、二酸化塩素の標準溶液を用いて測定しても、吸光度の比率は 1:5 にならず、この理論値より常に低い値であった。このため $4a$ の値は実際より大きな値となり、これが亜塩素酸イオンの定量値に大きな誤差を与えていると考えられた。

二酸化塩素は水溶液中でそのままの形で存在することから容易に揮散除去できると考えられた。そこで、亜塩素酸イオンの定量は二酸化塩素を揮散した曝気試料を用いることで二酸化塩素に係る種々の誤差を補正する方法を検討した。二酸化塩素 1.0 mg/L 及び亜塩素酸イオン 1.0 mg/L を含む標準溶液を用いて、それぞれ、グリシン溶液を加えた後、水浴に移し、流量 500 mL/min の窒素ガスで曝気したときの曝気時間と残存率の関係を図 4 に示した。

二酸化塩素は水浴温度 30 及び 25 共に 20 分間の曝気ですべて揮散した。これに対して、亜塩素酸イオンはこれらの条件下ではその全量が残存した。このことから、曝気処理は 25 以上で流量 500 mL/min の窒素ガスを 20 分間通気することとした。これにより、試料に含まれている亜塩素酸イオンの全量を残存させたまま二酸化塩素を完全に揮散できた。そして、亜塩素酸イオンの吸光度は曝気試料から調製した試験溶液 B' 及び C' を測定して得られた吸光度から $c' - b'/2$ を計算して求めることとした。

4. 二酸化塩素の定量と塩素イオンの影響

プール水には消毒用の塩素剤に由来する塩素イオンが蓄積しており、冬季の屋内プールでは 7.1 ~ 564 mg/L (n=316, 中央値 103 mg/L) の範囲であった¹¹⁾。そこで、塩素イオンの影響を検討した結果、塩素イオンが単独で存在する場合には何らの影響もなかったが、塩素イオンと遊離塩素が共存すると二酸化塩素の測定に妨害となった。二酸化塩素及び残留塩素をそれぞれ 0.5 mg/L 含有する混合標準溶液

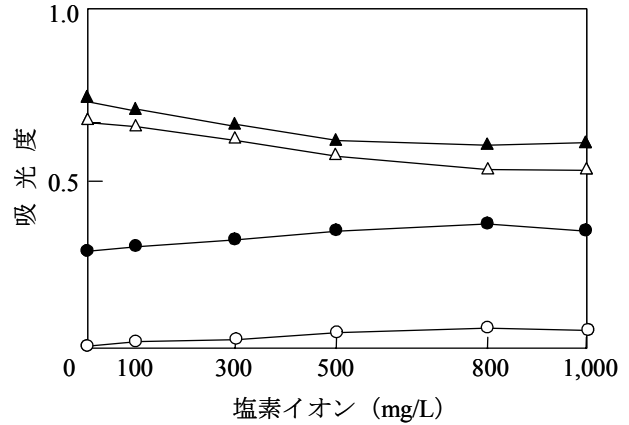


図5. 二酸化塩素の定量に及ぼす塩素イオンの影響

●— A ○— A' ▲— B △— D

に塩素イオン濃度を 0 ~ 1,000 mg/L となるように添加して試験溶液 A, A', B 及び D を調製し、それぞれの吸光度を測定した結果を図 5 に示した。

二酸化塩素濃度を示す試験溶液 A の吸光度は塩素イオン濃度に応じて高くなった。著者らが、二酸化塩素を使用していない施設のプール水を測定した結果では、量の多少はあるものの二酸化塩素として 0.1 mg/L 以上に相当する吸光度を示すものもあった。このことは二酸化塩素の定量値に正の誤差を与えることを示唆しており、定量下限値にも大きく影響すると思われた。そこで、二酸化塩素を除去した曝気試料を用いて試験溶液 A' を調製して吸光度を測定したところ、試験溶液 A と同様に塩素イオンの増加と共に高くなった。このことから、二酸化塩素は試料から得られた吸光度 a から曝気試料から得られた吸光度 a' を差し引いた吸光度を用いることとした。これにより、塩素イオンのように曝気処理によっても揮散しない物質について、その影響を防止できると考えられた。

5. 残留塩素の定量

プール水の消毒剤として二酸化塩素の他に塩素剤を併用している施設では遊離塩素も併せて監視していく必要がある。そこで、遊離塩素と結合塩素を分別定量する方法を検討した。まず、試料 20 mL に DPD 溶液を加えて測定し、二酸化塩素と遊離塩素を合わせた吸光度 d を求めた。この吸光度 d は塩素イオンの増加と共に減少し、塩素イオン濃度が 500 mg/L では 84 % にまで低下し (図 5)、塩素イオンなど種々の妨害物質による影響が示された。そこで、遊離塩素の吸光度は吸光度 d から二酸化塩素等の妨害物を含む吸光度 a を差し引いて求めることとした。また、結合塩素の吸光度は二酸化塩素と残留塩素を含む吸光度 b から吸光度 d を差し引いて求め、残留塩素の吸光度は $b - a$ を計算して求めた。

6. 添加回収試験

消毒剤として二酸化塩素と次亜塩素酸ナトリウムを併用

している施設の3槽のプールから採水したプール水を用いて添加回収実験を行った。まず、プール水中の二酸化塩素、亜塩素酸イオン及び残留塩素を測定した結果、二酸化塩素は3試料とも検出されなかった。また、亜塩素酸イオンは0.08~0.11 mg/L、残留塩素は0.48~0.79 mg/Lの範囲であった。次に、試料20 mL当たり10.0 µgの二酸化塩素及び残留塩素、試料10 mL当たり5.0 µgの亜塩素酸イオンを添加したときの回収率を求めた。その結果、二酸化塩素は102~105%、亜塩素酸イオンは91~93%、残留塩素は95~98%の回収率が得られた。また、本法をプール水に適用したときの定量下限値は二酸化塩素、亜塩素酸イオン及び残留塩素共に0.05 mg/Lであった。

要 約

遊泳用プール水中の二酸化塩素、亜塩素酸イオン及び残留塩素の定量を目的としてDPD吸光光度法の一部を改良し、精度よく定量する方法を確立した。

1. 試料にグリシン溶液を加えた後、窒素ガスを流量500 mL/minで20分間通気した。この条件で試料中の亜塩素酸イオンを残存させたまま二酸化塩素を完全に揮散できた。

2. 塩素イオンと遊離塩素が混在すると二酸化塩素の定量に正の妨害となった。二酸化塩素は、試料から得られた吸光度から二酸化塩素を揮散させた曝気試料の吸光度を差し引くことでこれらの影響なく定量できた。

3. 遊離塩素が0.2 mg/L以上存在すると亜塩素酸イオンの定量に妨害となり、遊離塩素1.0 mg/Lでは測定値が添加量の47~66%にまで低下した。試料にグリシンを添加して遊離塩素を結合塩素にすることで亜塩素酸イオンの定量に妨害とならなかった。

4. 亜塩素酸イオンの定量は二酸化塩素を除去した曝気試料を用いることで、二酸化塩素の液性の違いによる呈色

比率が一定しないこと等、二酸化塩素に係る影響を受けることなく精度良く定量することができた。

5. 本法をプール水に適用したときの二酸化塩素、亜塩素酸イオン及び残留塩素の定量下限値はいずれも0.05 mg/Lであった。

文 献

- 1) 有賀孝成,川本厚子,押田裕子他:東京健安研七 年 報, **54**, 283-289, 2003.
- 2) 相澤孝子:造水技術, **25**, 27-31, 1999.
- 3) 金子光美:水の消毒, 初版, 123-146, 1997, (財)日本環境整備教育センター, 東京.
- 4) 大垣眞一郎:水環境学会誌, **21**, 560-565, 1998.
- 5) 日本水道協会:上水試験方法解説編, 2001, 日本水道協会.
- 6) 遊泳用プールの衛生基準について:厚生省生活衛生局長通知, 第45号, 平成4年4月.
- 7) 遊泳用プールの衛生基準について:厚生省生活衛生局企画課長通知, 第46号, 平成4年4月.
- 8) 水道施設の技術的基準を定める省令:厚生省令第15号, 平成12年.
- 9) 「水質基準を補完する項目に係る測定方法」等の一部改正について:厚生省生活衛生局水道整備課長通知第43号, 平成12年9月.
- 10) 日本水道協会:上水試験方法, 2001, 日本水道協会.
- 11) 有賀孝成,川本厚子,押田裕子他:東京健安研七 年 報, **55**, 252-258, 2004.
- 12) APHA, AWWA, WEF: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., 1998.