

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測定用 携帯型水質計の評価

有 賀 孝 成*, 川 本 厚 子*, 押 田 裕 子*, 青 山 照 江*, 永 山 敏 廣*

Evaluation of Portable Water Quality Meter for Determination of Chlorine Dioxide, Chlorite Ion and Residual Chlorine in Swimming Pool Waters

Takanari ARIGA*, Atsuko KAWAMOTO*, Hiroko OSHIDA*, Terue AOYAMA*
and Toshihiro NAGAYAMA*

Keywords : 携帯型水質計 portable water quality meter, 簡易測定器 simple measuring instrument, 二酸化塩素 chlorine dioxide, 亜塩素酸イオン chlorite ion, 残留塩素 residual chlorine, DPD吸光光度法 DPD photometric method, 遊泳用プール swimming pool, プール水 pool water

結 言

遊泳用プール水の消毒剤には次亜塩素酸ナトリウム等の塩素剤が使われてきたが、近年、塩素剤と併せて二酸化塩素を使用する施設が見られるようになった。二酸化塩素は塩素剤に比較して酸化力が強く、トリハロメタンの生成が少ないことや塩素臭がない等の優れた特徴がある一方、消毒副生成物としてメトヘモグロビン血症を引き起こすとされる亜塩素酸イオンが生成される¹⁾。また、プール水は循環ろ過しながら繰り返し利用されるために亜塩素酸イオンがプール水中に蓄積される²⁾。このため、プール水の水質基準には二酸化塩素を使用するときの上限を0.4 mg/Lとすることに加えて、亜塩素酸イオンについても1.2 mg/L以下であることとの基準値が定められている³⁾。

二酸化塩素及び亜塩素酸イオンの分析法としてはDPD吸光光度法、イオンクロマトグラフ法、ヨウ素滴定法、電流滴定法等がある^{4, 5)}。しかし、これらはいずれも高価な分析機器や専門的な知識、技術を必要とする。また、二酸化塩素、亜塩素酸イオン及び残留塩素は試料採取後直ちに測定しなければならない⁴⁾。施設管理者によるプール水中の二酸化塩素や亜塩素酸イオンの水質管理あるいは環境衛生監視員による監視、指導業務を的確に遂行するためには、現場で簡便に測定できる分析法が必要である。

残留塩素の簡易測定器は種々市販され、広く利用されているが、残留塩素と併せて二酸化塩素及び亜塩素酸イオンを測定対象とした製品は少ない。また、これら簡易測定器に関する性能や実用性に関する詳細な調査報告は見られない。そこで、著者らは市販されている携帯型水質計について、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を現場で測定するための簡易測定器としての有用

性を検討したので、その結果を報告する。

実 験 方 法

1. 試薬

1) 二酸化塩素、亜塩素酸イオン及び残留塩素標準溶液 前報⁶⁾に従って調製した。なお、二酸化塩素標準溶液の濃度はその極大吸収波長である360 nmにおけるモル吸光係数 ($1,250\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) により決定した⁷⁾。

2) グリシン溶液 グリシン10 gを水100 mLに溶解した。

3) 水 超純水製造装置 (Milli-Q SP-TOC型, 日本ミリポア) により精製したものを用了。

2. 器具及び装置

1) 携帯型水質計 東西化学産業 (株) から販売されている携帯型デジタル水質計ハイドロクオント501型を用いた。測定器に付属する取扱説明書に記載された主な仕様を表1に示し、測定に使用した試薬の名称とその成分を表2に示した。

表1. 調査対象とした携帯型水質計の主な仕様

品 名	携帯型デジタル水質計 ハイドロクオント501型
販 売 元	東西化学産業 (株)
表 示	LCD表示 (3 桁)
測定波長	温度補償LED 光源 : 555 nm, 測定波長 : 528 nm
電 源	9Vアルカリ乾電池
本体寸法	L×W×H : 190 mm×110 mm×55 mm
本体質量	約 400 g

* 東京都健康安全研究センター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

表2. 使用した試薬の名称と成分

名 称	成 分
CL-1	リン酸系緩衝液
CL-2	ジエチル-P-フェニレンジアミン硫酸塩
CL-3	リン酸塩, ヨウ化カリウム
CLE	芳香族アミン化合物
Acidifying	硫酸ナトリウム
Neutralising	(記載なし)

(製品安全データシートより抜粋)

2) 曝気装置 シリコンチューブを用いて, 積算流量計 (株) シナガワ製, W-NK-0.5A型), エアーポンプ (株) 高槻電気製作所製, SPP-3EBS型), 流量計 (ジーエルサイエンス (株) 製, 流量制御バルブ付きフロート式流量計, C-S2型) そして, バブラー (ガラス製, 15φ×20 mm) の順に接続した.

3) 分光吸光度計 (株) 島津製作所製, UV-2450型.

3. 測定方法

1) 二酸化塩素 試料10 mLを測定セル (I) に採り, セルの蓋を閉めて吸光測定部に挿入し, 測定モードをCLOモードに設定した後, 「Zero/test」ボタンを押して零点校正を行った (以下, 零点校正). 別の測定セル (II) にグリシン溶液2滴を入れ, 測定セル (I) と測定セル (II) との間で試料の入れ替えを4回行い混和 (以下, 混和) した. 引き続き, 測定セル (II) にCL-1液3滴及びCL-2液2滴を入れ, 測定セル (I) の試料と混和した. 試料の入った測定セル (I) を吸光測定部に挿入し, 「Zero/test」ボタンを押して表示された数値 (A) を読み取った (以下, 測定). なお, 試料とCL-1液及びCL-2液との混和は試料とグリシン溶液との混和を開始してから30秒後に行い, 測定は試料とCL-1液及びCL-2液との混和開始から30秒後に行った.

2) 残留塩素 試料10 mLを測定セル (I) に採り, 測定モードをCLモードに設定して零点校正を行った. 別の測定セル (II) にCL-1液3滴及びCL-2液2滴を入れて測定セル (I) の試料と混和し, 混和開始から30秒後に測定した (測定値: D, 以下同様). 引き続き, 測定セル (II) にCL-3液3滴を入れて試料と混和し, 混和を終了してから1分後に測定した (B).

3) 亜塩素酸イオン

(1) 二酸化塩素を検出した場合 試料の一定量を100 mL容メスシリンダーに採り, 25°Cの水浴上で空気を500 mL/minの流量で15分間通気して, 曝気試料を作製した.

この曝気試料10 mLを測定セル (I) に採り, CLモードで零点校正を行った. 別の測定セル (II) に錠剤試薬Acidifying (以下, 酸化剤) 1錠及びCL-3液3滴を入れ, 錠剤を攪拌棒で粉碎して測定セル (I) の試料と混和した. 測定セル (I) は蓋を閉め, 吸光測定部に挿入して遮光し, 5分間静置した. 測定セル (II) に錠剤試薬Neutralising (以下, 中和剤) 1錠を入れて粉碎し, 測定セル (I) の試料と

混和した. 引き続き, 測定セル (II) にCL-1液3滴及びCL-2液2滴を入れて再び測定セル (I) の試料と混和し, その混和開始から30秒後に測定した (C').

別に曝気試料10 mLを清浄な測定セル (I) に採り, 残留塩素の測定と同様に操作して得られた測定値を (B') とした.

(2) 二酸化塩素を検出しない場合 曝気処理を行わない試料を用いて, 二酸化塩素を検出した場合の曝気試料と同様に操作して得られた測定値をそれぞれ, (C) 及び (B) とした.

4. 濃度の計算

測定操作により得られた測定値 (表示値) から次式によりそれぞれの濃度を求めた.

$$\text{二酸化塩素濃度 (mg/L)} = A$$

$$\text{亜塩素酸イオン濃度 (mg/L)} = (C' - B') / 2$$

(二酸化塩素を検出しない試料で曝気処理を行わない試料を用いたときは $(C - B) / 2$)

$$\text{遊離残留塩素濃度 (mg/L)} = D - A \times 0.53$$

$$\text{総残留塩素濃度 (mg/L)} = B - A \times 0.53$$

$$\text{結合残留塩素濃度 (mg/L)} = B - D$$

5. DPD吸光度法による測定

前報⁶⁾に従った.

結果及び考察

調査対象とした携帯型水質計の測定原理はDPD吸光度法に基づいている. DPD試薬による呈色は発色後, 比較的短時間に変化し, その程度は液性やその濃度等により異なる. また, 測定操作及びこれに要する時間的な差が測定値に影響することが考えられた. そこで, 試料毎の測定操作をできるだけ一定にするために, 試料の採取はホールピペットを用い, それぞれの操作は30秒単位で行うことを基本とした. また, 測定セルは十分な水で3回以上濯ぎ, 内壁の水分は振り切り, 外壁の水分はペーパータオルで拭き取った後に使用した.

1. 二酸化塩素の測定

試料とCL-1液及びCL-2液を混和すると二酸化塩素と遊離残留塩素が呈色し, 結合残留塩素及び亜塩素酸イオンは呈色しない. このため, 二酸化塩素の測定において遊離残留塩素が共存する試料では遊離残留塩素をあらかじめ結合残留塩素にする必要がある. DPD吸光度法では試料10 mL当たり0.05 mLの10%グリシン溶液を用いており, 本器では芳香族アミン化合物を主成分とするCLE液10滴を添加している. そこで, CLE液の効果をグリシン溶液と比較検討した.

遊離残留塩素を0.5~5.0 mg/L含有する試験溶液及びこれに二酸化塩素を0.17 mg/L含有する試験溶液を調製した. これら試験溶液についてグリシン溶液0.05 mLまたはCLE液

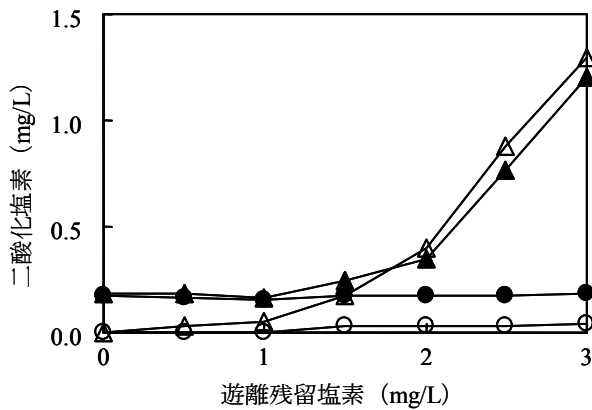


図1. 二酸化塩素の測定値に及ぼす遊離残留塩素の影響

- △— 二酸化塩素無添加, CLE液10滴
- ▲— 二酸化塩素0.17 mg/L, CLE液10滴
- 二酸化塩素無添加, グリシン溶液0.05 mL
- 二酸化塩素0.17 mg/L, グリシン溶液0.05 mL

10滴を添加して二酸化塩素(A)を測定した結果を図1に示した。なお、遊離残留塩素の試験溶液は標準原液から調製した後、3時間以上静置したものを用いた。

遊離残留塩素のみを含有する試験溶液を測定したとき、グリシン溶液では遊離残留塩素の濃度と共に測定値もわずかに高くなったが、遊離残留塩素が5.0 mg/Lでも測定値は二酸化塩素として0.06 mg/Lであった。これに対して、CLE液を用いたときの測定値は遊離残留塩素が1.0 mg/L以下では0.05 mg/L以下であったが、1.5 mg/Lでは0.17 mg/Lとなり、遊離残留塩素が2.0 mg/Lでは二酸化塩素として0.40 mg/Lを示した。次に、遊離残留塩素に加えて二酸化塩素を0.17 mg/L含有する試験溶液を測定した結果を見ると、グリシン溶液を用いたときの測定値は遊離残留塩素の濃度に影響されることなく一定の値が得られた。これに対して、CLE液では遊離残留塩素が1.0 mg/L以下ではその影響は見られなかったが、遊離残留塩素が1.5及び2.0 mg/Lでは二酸化塩素としてそれぞれ、0.25及び0.35 mg/Lを示した。したがって、CLE液は遊離残留塩素が1.0 mg/L程度以下の試料では使用できるが、1.5 mg/L以上の試料では遊離残留塩素の影響を受けるために二酸化塩素を正確に測定できないことが分かった。また、CLE液に代えてグリシン溶液を使用すれば遊離残留塩素が5.0 mg/L存在してもこれに影響されることなく二酸化塩素を測定できることが分かった。塩素剤を使用しているプール水の遊離残留塩素の中央値は1.0 mg/L付近にあり、10%以上のプール水が2.0 mg/Lを超えている⁸⁾。これらのことから、今回の調査ではCLE液に代えて、試料10 mL当たりグリシン溶液2滴(約0.1 mL)を添加することとした。

2. 残留塩素の測定

消毒剤として塩素剤と二酸化塩素を併用しているプール水を測定したとき、試料にCL-1液及びCL-2液を添加した後の測定値(D)には遊離残留塩素の他に二酸化塩素が含ま

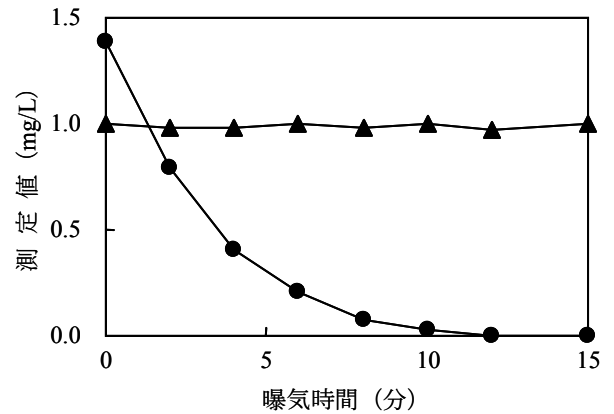


図2. 曝気による二酸化塩素の除去

- 二酸化塩素
- ▲— 亜塩素酸イオン

れている可能性がある。このため、二酸化塩素が共存する試料の遊離残留塩素濃度を求めるためには測定値(D)から二酸化塩素に相当する値を差し引く必要がある。しかし、二酸化塩素の測定値(A)はCLOモードで測定した値であり、測定値(D)はCLモードの測定値である。このため、測定値(A)と(D)をそのまま計算することはできない。また、このために改めて、CLモードで零点校正した後、二酸化塩素の測定と同様に操作した測定値を求めることは煩雑となる。そこで、DPD比色法⁴⁾の標準比色液に使用されている色素(C.I. Acid Red 265)の水溶液を用いて、CLOモードとCLモードの両方で測定し、表示値の比率を求めた。その結果、CLモードの表示値はCLOモードの表示値に0.53を乗じた値であった。このことから、遊離残留塩素濃度は $(D - A \times 0.53)$ を計算して求めることとした。同様に、総残留塩素濃度は $(B - A \times 0.53)$ を計算して求めた。

3. 亜塩素酸イオンの測定

1) 曝気による二酸化塩素の除去 二酸化塩素は中性溶液では1酸化当量であり、酸性溶液では5酸化当量である。しかし、実試料ではこの理論値通りには呈色しない。このことがDPD吸光光度法において亜塩素酸イオンの定量値に大きな誤差を与えることとなる。そこで著者らは曝気処理により、あらかじめ二酸化塩素を除去した後に亜塩素酸イオンを測定する方法を提案した⁶⁾。今回は現場でも比較的簡単に行える曝気方法として一般家庭で観賞魚用の水槽等に汎用されているミニポンプとバブラーを組み合わせた方法を検討した。

二酸化塩素1.4 mg/L及び亜塩素酸イオン1.0 mg/Lの各標準溶液をそれぞれ、100 mL容メスシリンダーに採り、25℃の水浴上で流量500 mL/minの空気を通気したときの曝気時間と残存量の関係を図2に示した。二酸化塩素は曝気開始8分後には0.24 mg/L、10分後には0.03 mg/Lとなり、12分後ではすべて揮散した。またこの条件では亜塩素酸イオンはその全量が残存することが分かった。これらのことから、曝気処理は、流量500 mL/minの空気を15分間通気することと

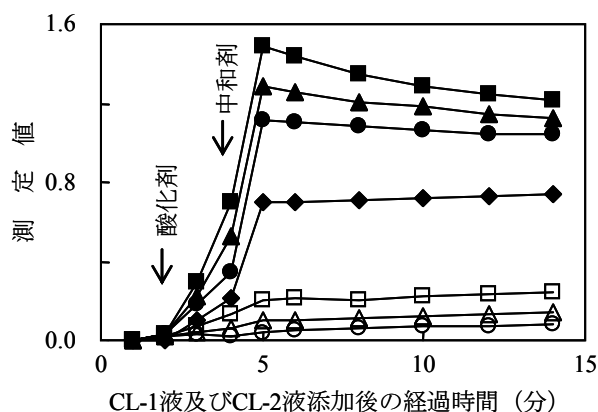


図3. 既定の測定方法による亜塩素酸イオンの測定値の推移

—○— 空試験 —△— 0.1 mg/L —□— 0.2 mg/L
 —◆— 0.5 mg/L —●— 1.0 mg/L —▲— 1.5 mg/L
 —■— 2.0 mg/L

した。なお、二酸化塩素濃度が基準値の0.4 mg/L以下であれば8分程度の曝気で十分除去できると考えられた。

今回用いたミニポンプは無負荷で6~7 L/min程度の能力があったため、流量計に付属のバルブで流量を制御した。また、著者らが屋内プールを調査した結果ではプール水の水温及び室温の中央値は28℃~30℃付近であった⁸⁾。これらのことから、現場においても曝気処理の条件は比較的容易に得られると考えられた。なお、二酸化塩素を含まないことが明らかな試料では曝気処理は必要としない。

2) 測定方法の改良 取扱説明書に記載されている亜塩素酸イオンの測定方法は、試料10 mLを測定セルに採り、CLモードで零点校正した後、残留塩素の測定と同様にCL-1液及びCL-2液を混和した後にCL-3液を混和する。この試料溶液に粉砕した酸化剤1錠を混和して2分間静置し、中和剤1錠を混和した後に10分間静置して測定することとなっている。そこで、亜塩素酸イオン0.1~2.0 mg/Lの標準溶液を用いて取扱説明書に従って操作し、試料とCL-1及びCL-2を混和してから1分毎に試料溶液の呈色を測定し、結果を図3に示した。

試料とCL-1液及びCL-2液の混和開始から酸化剤添加までの間は試料溶液が中性であるために亜塩素酸イオンは呈色しない。酸化剤を添加すると測定値は急激に上昇し、これに中和剤を添加するとさらに上昇した。しかし、測定値は中和剤を添加した直後が最も高く、その後は亜塩素酸イオンが1.0 mg/L以上では徐々に低下し、0.5 mg/L以下では徐々に高くなる傾向が見られた。取扱説明書では中和剤を添加後、10分間静置した後に測定することとなっているが、静置による効果は認められなかった。また、最も高い値を示した中和剤添加1分後の測定値と亜塩素酸イオン濃度との関係に直線性は見られず、測定値のばらつきも大きかった(図4)。これらの結果から、酸化剤を添加した後の静置時間が2分間では不十分であることが考えられた。そこで、酸化剤を添加後、5分間静置して呈色の変化を観察した。そ

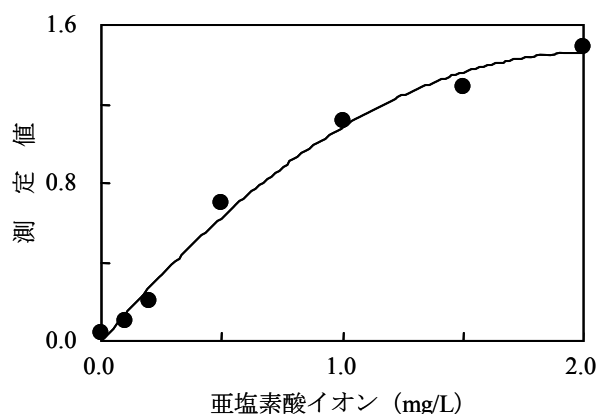


図4. 既定の測定方法による中和剤添加1分後の測定値

の結果、亜塩素酸イオン濃度が1.0 mg/L以上では酸化剤添加後、3分後には最高値になり、その後は急激に低下した。これに対して、亜塩素酸イオン濃度が1.0 mg/L以下では5分後でも測定値は上昇過程にあった。このように酸化剤を添加した後は亜塩素酸イオンの濃度により反応の過程が異なるために、この操作方法では定量的に測定することが困難であると考えられた。

そこで、亜塩素酸イオンの測定はDPD吸光光度法に準じた方法を検討した。すなわち、残留塩素の測定が終了した試料溶液を用いるのではなく、新たに亜塩素酸イオンを測定するための試料を採り、酸化剤及びCL-3液を混和して5分間静置した後に中和し、CL-1液及びCL-2液を混和して測定した。また、二酸化塩素が検出された試料ではその影響を除去するために曝気試料を用いることとした。

3) 酸化剤及びCL-3液を添加後の静置時間 亜塩素酸イオン1.0 mg/Lの標準溶液を用いて、酸化剤及びCL-3液を混和し、その後の静置時間を変えて測定した結果を図5に示した。測定値は酸化剤及びCL-3液を添加後の時間が長いほど高くなったが、5分間の静置でほぼ最高値を示し、それ以上静置しても測定値に大きな変化はなかった。このことから、酸化剤及びCL-3液を添加後の静置時間は5分間とした。また、測定セルは蓋をした後に吸光測定部に挿入して遮光することとした。なお、中和剤を混和した際に発生する気泡

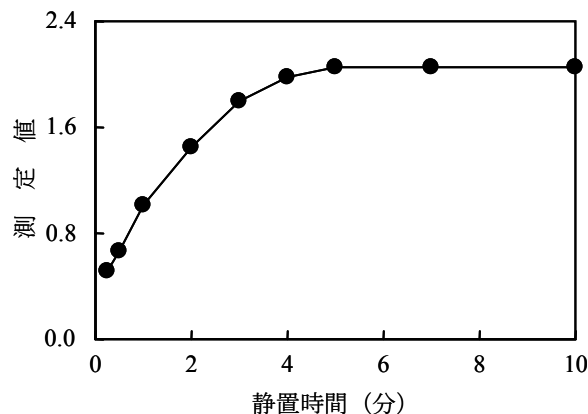


図5. 亜塩素酸イオンの測定値に及ぼす酸化剤及びCL-3液添加後の静置時間の影響

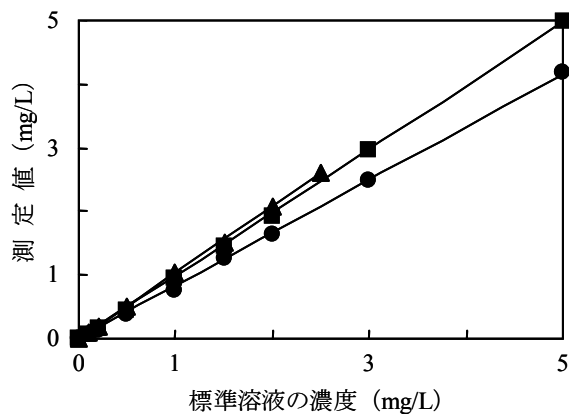


図6. 二酸化塩素、亜塩素酸イオン及び残留塩素濃度と実測値との関係

●—二酸化塩素 $y = 0.8313x, R^2 = 0.9995$
 ▲—亜塩素酸イオン $y = 1.0147x, R^2 = 0.9996$
 ■—残留塩素 $y = 0.9843x, R^2 = 0.9994$

は次のCL-1液及びCL-2液の混和から測定するまでの間にその多くが消失したが、測定はセルの内壁に気泡が付着していないことを確認しながら行った。

4) 濃度の計算方法 取扱説明書には亜塩素酸イオン濃度 (mg/L) の計算式として、(表示値－総残留塩素濃度－4×二酸化塩素濃度)／4が示されている。この計算式は酸性溶液において二酸化塩素は5酸化当量、亜塩素酸イオンは4酸化当量で呈色することを前提としている。また、亜塩素酸イオン、総残留塩素及び二酸化塩素は共にCLOモードで測定し、総残留塩素の項は濃度ではなく二酸化塩素を含む測定値を用いたときに成立するものである。

本法では測定操作及び計算式をできるだけ簡略なものとするために、亜塩素酸イオンの測定は残留塩素の測定と同じCLモードで行うこととした。また、亜塩素酸イオンの濃度は標準溶液を測定したときの測定値の傾きから $(C'-B')$ ／2または $(C-B)$ ／2を計算して求めることとした。

なお、亜塩素酸イオン濃度は前述のCLOモードで測定した値を用いる計算式に基づき、CLモードで測定した値 (C') 及び (B') をCLOモードの値に変換して算出できる。この方法による理論上の計算式は $(C'-B')$ ／2.1であり、本法の定数はこの理論式の定数とほぼ一致した。

5. 標準溶液の測定

二酸化塩素、残留塩素及び亜塩素酸イオンの各標準溶液を用いてそれぞれ、(A)、(B)及び(C)を測定して濃度を求め、結果を図6に示した。二酸化塩素及び残留塩素は0.1～5.0 mg/L、亜塩素酸イオンは0.1～2.5 mg/Lの範囲で良好な直線性 ($R^2=0.999$) を示した。また、標準溶液の濃度に対する測定結果の傾きをみると、二酸化塩素では0.83と他に比較してやや低い値であったが、亜塩素酸イオン及び残留塩素はそれぞれ1.01及び0.98と良好であった。

表3. 繰り返し精度

項目	平均値(mg/L)	標準偏差	変動係数(%)
二酸化塩素	0.19	0.021	11.2
	0.40	0.024	6.0
亜塩素酸イオン	0.26	0.014	5.4
	1.00	0.036	3.5
遊離残留塩素	0.13	0.011	8.1
	0.47	0.008	1.7

n=10

6. プール水への適用

本法をプール水に適用したときの定量下限値はいずれも0.1 mg/L程度であった。また、残留塩素を含有するプール水に二酸化塩素及び亜塩素酸イオンを添加した試料を用いて繰り返し測定 (n=10) を行った結果を表3に示した。定量下限値の0.1 mg/L付近の変動係数は二酸化塩素が11.2%とやや高かったが、亜塩素酸イオン及び遊離残留塩素はそれぞれ5.4及び8.1%と良好であった。

遊泳用プール45施設のプール水 (82検体) を用いて本法及びDPD吸光光度法⁶⁾により二酸化塩素、亜塩素酸イオン及び残留塩素を測定し、結果を図7に示した。なお、プール水の消毒剤として二酸化塩素を使用している施設は現在のところ極めて少ないことから、二酸化塩素及び亜塩素酸イオンはプール水 (40検体) に標準溶液を添加し、3時間以上放置した後に測定した。

本法による測定値はDPD吸光光度法の測定値とよく一致した。二酸化塩素、亜塩素酸イオン、遊離残留塩素及び総残留塩素の相関係数は最も低い亜塩素酸イオンでも0.948であり、その他は0.969～0.985といずれも高い相関を示した。また、本法による測定値はDPD吸光光度法による測定値に対して二酸化塩素では0.772とやや低い値であったが、その他の項目では0.927～0.999と良く一致する結果が得られた。

以上のことから、調査した携帯型水質計はプール水を対象とする現場での二酸化塩素、亜塩素酸イオン及び残留塩素の簡易測定器として十分実用できると考えられた。

ま と め

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濃度を的確に管理するためには現場で利用できる簡易測定器が必要である。市販されている携帯型水質計ハイドロクオント501型について標準溶液とプール水を用いてDPD吸光光度法による測定値と比較検討し、その実用性を調査した。

1. 二酸化塩素及び残留塩素は取扱説明書に記載された操作方法に準じた方法で測定できたが、亜塩素酸イオンは測定できなかった。

2. 亜塩素酸イオンは試料に酸化剤及びCL-3液を添加して5分間静置した後に中和し、CL-1液及びCL-2液を添加して測定する方法で精度良く測定できた。

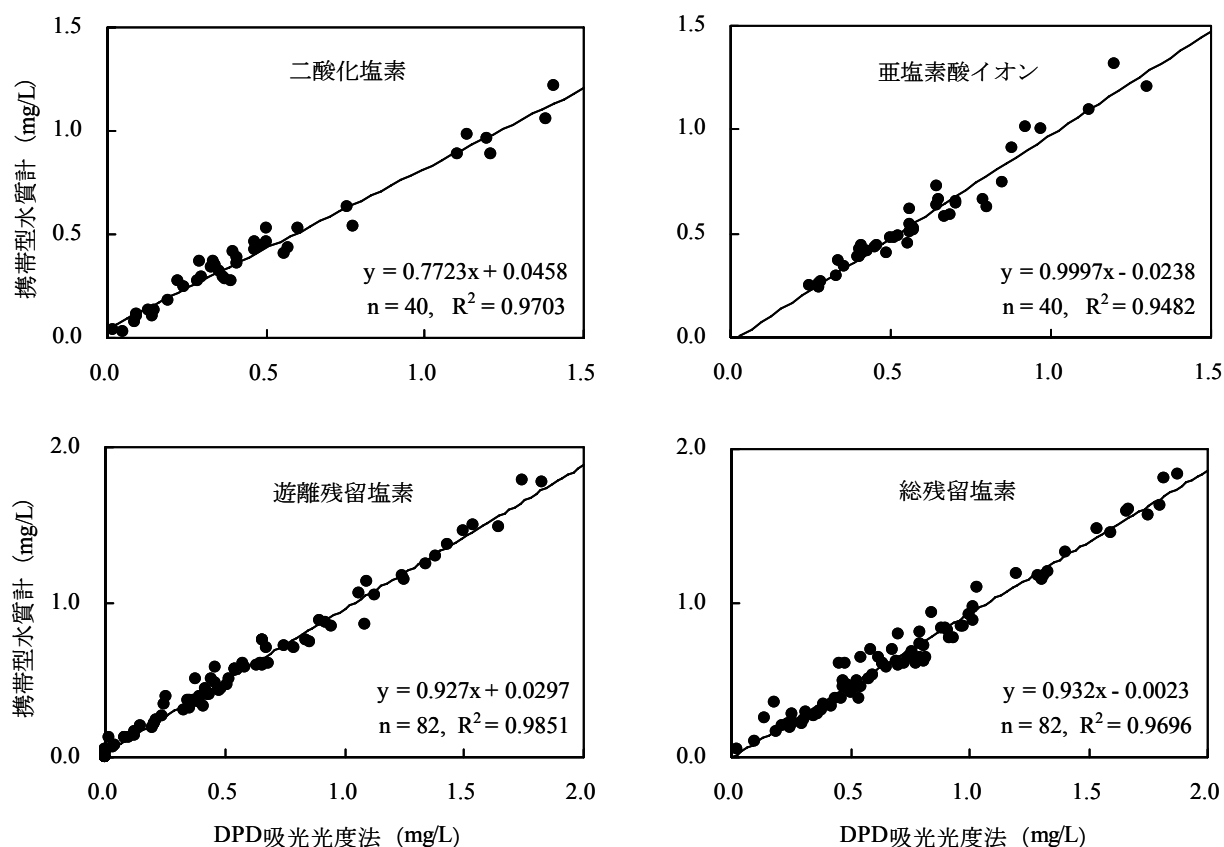


図7. 携帯型水質計及びDPD吸光光度法によるプール水中の二酸化塩素、亜塩素酸イオン及び残留塩素の測定値の比較

3. 二酸化塩素の測定で使用するCLE液は遊離残留塩素が1.5 mg/L以上ではその影響を受けた。CLE液に代えてグリシン溶液を使用すれば遊離残留塩素が5.0 mg/L存在しても問題なく測定できた。

4. 二酸化塩素が共存する試料の遊離残留塩素及び総残留塩素濃度の計算は、それぞれの測定値から二酸化塩素に相当する値 ($A \times 0.53$) を差し引く必要があった。

5. 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、本法による測定値はDPD吸光光度法による測定値と良く一致した。

調査した携帯型水質計は亜塩素酸イオンの測定方法を変更する他、いくつかの点に留意すれば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簡易測定器として十分実用できると考えられた。

本研究は東京都多摩立川保健所生活衛生課と協同で実施したものである。

文 献

- 1) 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。
- 2) 野崎貞彦：水泳プール管理マニュアル，第2版，90-93，平成13年，（社）日本プールアムニティ施設協会，東京。
- 3) 遊泳用プールの衛生基準について：厚生労働省健康局長通知，第774号，平成13年7月。
- 4) 日本水道協会：上水試験方法2001年版，日本水道協会，2001。
- 5) APHA, AWWA, WEF: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., 1998.
- 6) 川本厚子，有賀孝成，押田裕子他：東京研安研セ年報，55，253-257，2004。
- 7) R. G. Kieffer and G. Gordon, *Inorg. Chem.*, 7, 235-239, 1968.
- 8) 有賀孝成，川本厚子，押田裕子他：東京研安研セ年報，55，275-281，2004。