

DPD法による水道水中残留塩素の測定条件の検討

長谷川 盛一^a, 小西 浩之^a, 鈴木 俊也^a, 保坂 三継^b, 栗田 雅行^b

東京都健康安全研究センターでは、東京都の環境衛生監視員に、飲料水及びプール水の検査に関する技術研修を行っている。この研修の際、DPD法による残留塩素の測定についての疑問点が多かった。そこで、残留塩素の測定における粉末DPD試薬添加後のDPD試薬の溶け残り、攪拌の方法、測定までの時間の影響を調べた。遊離残留塩素のみ及び遊離残留塩素と結合残留塩素を含む2試料を用いて検討を行った。遊離残留塩素濃度は、溶け残った粉末DPD試薬の存在下、両試料とも検水量が5~15 mLではDPD試薬の溶け残りは測定に影響を及ぼさないことが示唆された。指で蓋をした場合の遊離残留塩素濃度は、両試料とも専用のガラス製の蓋で蓋をした場合と同じであった。しかし、混和する指が汚れていると残留塩素の濃度が変化する可能性があるため、指で蓋をすることは避けるべきである。遊離残留塩素のみを含んだ水試料中の残留塩素濃度は、DPD粉末の添加後10分間変化しなかった。一方、遊離残留塩素と結合残留塩素を含む試料の場合には、残留塩素は粉末DPD試薬の添加後の時間の増加に伴い上昇した。スイミング プールのように遊離及び結合残留塩素を含む水試料については DPD 粉末の添加後すぐに残留塩素を測定する必要がある。

キーワード : DPD法, 粉末DPD試薬, 水道水, 遊離残留塩素, 結合残留塩素

はじめに

東京都健康安全研究センター(以下当センターと略す)では、保健所等に従事する環境衛生監視員(以下監視員と略す)を対象とした水道水、プール水等の試験検査に関する技術研修を実施している。この研修は、監視員が建築物、浴場、プール等の監視にあたって必要な試験検査に関する基礎知識の習得、監視員自らが監視現場や保健所等の検査室で実施する残留塩素測定や過マンガン酸カリウム消費量等の試験検査に係る検査技術の再確認、あるいは、新規採用職員への検査技術の基礎的な教育を目的として、研修のカリキュラムを構成している。また、研修では、参加者から研修内容に関して様々な質問や要望が寄せられるが、これらのうち検証が必要と考えられたものについては実験的に検討し、以後の技術研修に反映させている。

環境衛生監視における残留塩素濃度の現場測定では、簡易型の比色計(写真1)を用いたジエチル-*p*-フェニレンジアミン(以下DPDと略す)法による試験が行われる。この試験法では、反応試薬として液体のDPD試薬とpH緩衝液の2液を試料水に滴下して発色させる方法と粉末状のDPD試薬を試料水に加えて発色させる方法があり市販されているが、現場測定では操作が簡便で試薬の保存性も高い粉末状DPD試薬が使い勝手がよい。DPD法の試験操作は非常に簡便である一方、残留塩素濃度が高いときには発色が抑制されるため試料水の希釈が必要であること、また発色後すみやかに比色しないと変色により正確な測定ができないことなど、いくつかの測定上の注意点があり、技術研修時の講習事項としている。

この技術研修において、粉末状DPD試薬の使用方法についてしばしば質問が寄せられる。すなわち、簡易型比色計で残留塩素測定を行う際に、粉末状DPD試薬が溶け残る場合の対処方法について、①溶け残った場合に発色に影響はないか、②試薬をすべて溶解するために比色管を指で蓋をして混和しても測定に影響がないか、更に③測定までに時間を要したときに判定結果に影響があるかなど、残留塩素の現場測定で遭遇した疑問点について等の質問が多い。

簡易型比色計の使用説明書では、一般に「比色管にDPD試薬粉末を加え、試料水を標線までとって混和する。」とあるが、比色管に混和するための蓋が付属していない製品も多く、溶けにくいDPD試薬をすべて迅速に溶解させるのは困難である。一方、上水試験方法¹⁾の注記では「結合残留塩素が多い場合は発色に影響するため、混和、発色は約1分以内とし、DPD試薬中の無水硫酸ナトリウムは完全に溶解しなくてもよい」と記載されている。しかし、どの程度の範囲まで試薬の溶け残りがあっても測定に影響がないかなど不明な点も多い。

今回、粉末DPD試薬を用いた残留塩素測定について、迅速で正確な現場測定を行うために、また、技術研修の基礎資料とすべく、上記①~③の疑問点についていくつかの実験条件を設定し、検討を行ったので報告する。

1. 機器及び試薬

1) 機器

(1) 簡易型比色計 ダイヤル式残留塩素比色測定器、協和純薬株式会社製。

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

(2) 分光光度計 日本分光株式会社製 紫外可視分光光度計V-560. 和光純薬工業製次亜塩素酸ナトリウム溶液を滴定法により有効塩素濃度を求め標準原液とし, 0.05~2.0 mg/Lの濃度範囲に段階的の希釈し, 測定波長 510 nm, 1波長演算法で, 検量線を作成した. この検量線を用い, 検水吸光度から遊離残留塩素濃度を求めた(図1).

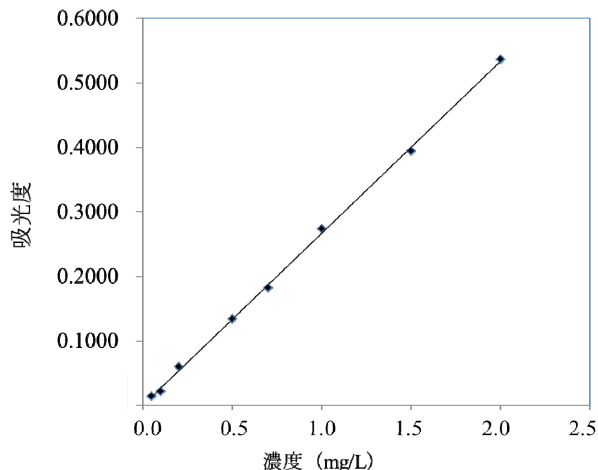


図1.DPD法による遊離残留塩素濃度検量線 (分光光度計,1波長演算法,測定波長510nm)

2) 試薬

(1) DPD法用粉末試薬 柴田科学株式会社製 残留塩素測定機 DPD法 紛体試薬.



写真1. DPD法の機器及び試薬の一例

2. 検水の調製

検水は, 残留塩素として遊離残留塩素のみを含む検水1及び遊離残留塩素と結合残留塩素を含む検水2を調製し, 試料水として供した.

1)検水1

当センター水道水に和光純薬工業製次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加して最終遊離残留塩素濃度を約1.0 mg/Lに調製した.

2)検水2

検水1に和光純薬工業製アンモニア性窒素標準原液(99 mg/L)を精製水で希釈して検水中濃度が0.15~0.20 mg/Lと

なるように添加して調製した.

3.方法

1) 粉末DPD試薬がすべて溶解しない場合の発色への影響

ガラス蓋付き10 mL及び25 mL(検水量が10 mL以上の場合)のガラス試験管に粉末DPD試薬1袋を入れ検水1を5~15 mL加え, ガラス蓋をしてDPD試薬を混和溶解し, DPD試薬の溶け残りの程度を目視にて確認後, 簡易型比色計付属のセルに分取して, 簡易型比色計を用いて目視法で遊離残留塩素濃度を求め, 発色の違いを比較した. 検水2は, DPD試薬添加後からの発色の退色がすみやかに起こり多数の試料を同時に比較検討できなかったため, 5 mLと10 mL, 8 mLと10 mL, 10 mLと12 mL, 及び10 mLと15 mLと組み合わせでDPD試薬を溶解直後の発色の違いをそれぞれ比較した.

なお, 粉末DPD試薬と試料水の混和溶解から測定までの時間は10秒以内とした.

2) 指で蓋をして転倒混和した場合の発色への影響

10 mLのガラス試験管に粉末DPD試薬1袋を入れ, 検水1を10 mL加えた場合と検水2を10 mL加えた場合について, 指及びガラス蓋で蓋をし, 転倒混和してDPD試薬をすべて溶解し, 簡易型比色計の付属セルに分取後, 簡易型比色計を用いて目視法により遊離残留塩素濃度を求め, 指で蓋をしたときの発色への影響を検討した.

測定は, 1)と同様に10秒以内に行った.

3) 発色の経時変化

10 mLガラス試験管にDPD試薬1袋を入れ, 検水1を10 mL加えてガラス蓋をし, DPD試薬をすべて溶解後, 分光光度計の比色セルに分取し, 発色直後, 5分, 10分, 40分, 及び60分後, 同様に, 検水2は発色後直後, 1分, 2分, 3分, 4分, 5分, 10分, 20分, 30分, 40分, 50分, 及び60分後, の吸光度を分光光度法で測定し, 検量線から遊離残留塩素濃度を求め, 発色の経時変化を検討した.

結果と考察

1. 粉末試薬がすべて溶解しない場合の発色への影響

粉末DPD試薬がすべて溶けない状態を定量的に再現することは困難なことから, DPD試薬を異なる容量の検水に溶解した場合の発色の違いを検討した. 粉末DPD試薬を異なる容量の検水5 mL~15 mLに溶解し, 溶け残りについて目視にて確認を行ったところ, 検水量の増加に従い, DPD試薬の残存量は減少した. 検水中に遊離残留塩素のみが含まれる検水1では, 5 mLから15 mLまでの範囲で検水量による発色の違いはみられなかった(表1). アンモニア性窒素標準液を添加調製した検水2は遊離残留塩素の消費が進行しているため, DPD試薬添加後から検水2の発色の退色がすみやかに起こり, 多数の試料を同時に比較検討できないため, 8 mLと10 mL, 10 mLと12 mL, 5 mLと10 mL, 10 mLと15 mLとの発色の違いをそれぞれ比較した(表2). 検水2の場合においても, 検水1と同様に検水量の差による

発色の違いはみられなかった。DPD法は残留塩素とDPDの酸化反応による発色を原理としていることから、試料中のDPD試薬すべての遊離残留塩素と反応するに充分量のDPD試薬があれば粉末試薬がすべて溶解しない状態でも比色に影響しない可能性も考えられ、上水試験方法では、DPD試薬中の無水硫酸ナトリウムは完全に溶解しなくてもよいとされている。DPD試薬は発色剤であるN, N - ジエチル-*p*-フェニレンジアミン硫酸塩1に対して希釈剤の無水硫酸ナトリウムが24の割合で組成されており、今回使用した粉末DPD試薬は、すでにpH緩衝剤が添加された調製済みの試薬であるが、ほとんどが希釈剤の無水硫酸ナトリウムであり、溶け残った分が無水硫酸ナトリウムである確証はないが、検水量の差による発色の違いはみられなかった。今回の検討結果から、残留塩素濃度が1.0 mg/Lのとき、発色剤のN, N - ジエチル-*p*-フェニレンジアミン硫酸塩と試料水は粉末DPD試薬1袋で試料水の量が若干多くとも過不足なく反応し、DPD試薬がわずかに溶け残った場合でも簡易型比色計を用いる試験結果に及ぼす影響は、この実験条件では認められなかったと考えられた。

表1. DPD試薬の残存量と簡易比色計による遊離残留塩素濃度

項目	水試料の量 (mL) ※1				
	5	8	10	12	15
DPD 試薬溶け残り程度	4+	3+	2+	1+	±
遊離残留塩素濃度(mg/L)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

※1 遊離残留塩素 (検水 1)

表2. DPD 試薬の残存量と簡易比色計による遊離残留塩素濃度

実験	遊離残留塩素濃度(mg/L)				
	水試料の量(mL) ※1				
	5	8	10	12	15
1	—	0.2	0.2	—	—
2	—	—	0.2	0.2	—
3	0.1	—	0.1	—	—
4	—	—	0.1	—	0.1

※1 遊離残留塩素と結合残留塩素を含む (検水 2)

—:未測定

2. 指で蓋をして転倒混和した場合の発色への影響

DPD法において、DPD試薬を溶解するために比色管を指で蓋をして混和することは、指の汚れで遊離残留塩素が消費される可能性が考えられ、本来好ましくないが、現場測定で行われる場合がある。そこで、手指をよく洗浄して汚れをよく落とした場合に限定して、指で蓋をして混和することが実用上問題はないか検討した(表3)。遊離残留塩素

のみの検水1、結合残留塩素が含まれる検水2とも、ガラス栓で蓋をした場合と指で蓋をした場合いずれも同じ発色を示し、指の汚れをよく落としていればこの実験条件では測定結果に影響を及ぼさなかった。しかし、現場検査において常に手指を清浄に保つことは難しく、指が汚れていた場合は結果が異なる可能性を否定できないので、DPD試薬を溶解するために転倒混和する場合は、専用の蓋を使用するか、1の結果で示したとおり、DPD試薬がすべて溶けきれない場合でも試験結果に影響はないので、指で蓋をした転倒混和は避けるべきである。

表3. ガラス蓋で蓋をした場合と指で蓋をした場合の遊離残留塩素量

検水	簡易型比色計による遊離残留塩素濃度(mg/L)	
	ガラス蓋	指
遊離残留塩素のみ	1.0	1.0
遊離残留塩素及び結合残留塩素を含む	0.2	0.2

3. 発色の経時変化

DPD法では、試料水とのDPD試薬反応後の発色は時間の経過とともに変化するため、反応後はすみやかに遊離残留塩素を確認する必要がある。しかし、「すみやか」の判断基準があいまいであり、現場測定において発色後から濃度確認までの時間に個人差が生じる可能性がある。そこで、粉末DPD試薬について、検水との混和による発色直後から経時的に吸光度を測定し、発色後の安定性を調べた。

遊離残留塩素のみを含む検水1による測定結果を図2Aに示す。検水1では、発色直後から10分後までは吸光度にほぼ変化はなく、40分後で吸光度がわずかに増加したが、簡易型比色計で濃度の変化を判定することは困難な程度の増加と考えられた。そして、60分後では更に吸光度が増加し、明らかな濃度変化がみられた。次に、結合残留塩素を含む検水2の測定結果を図2Bに示す。検水2では、発色後、時間の経過とともに吸光度が増加した。これは、DPD試薬と混和直後に検水中の遊離残留塩素が反応したあと、結合残留塩素がDPD試薬と反応し、すべての結合残留塩素が反応するまで徐々に吸光度が増加したのと考えられる。

以上の結果から、水道水など結合残留塩素がほとんど含まれていないと考えられる試料では、DPD試薬との混和後、発色から濃度確認までのわずかな時間差を気にする必要はないが、プール水など結合塩素を含んでいる可能性のある試料では発色後、直ちに濃度を確認する必要がある。なお、これらの結果は、本実験で使用した粉末DPD試薬のみの検討結果であり、他社製のものでは結果が異なる可能性があるため、それぞれの環境現場で実際に使用しているDPD試薬ごとに同様な検討を行い、発色の経時変化の傾向をあらかじめ確認しておくべきである。

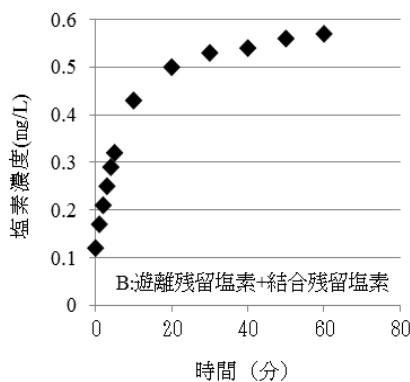
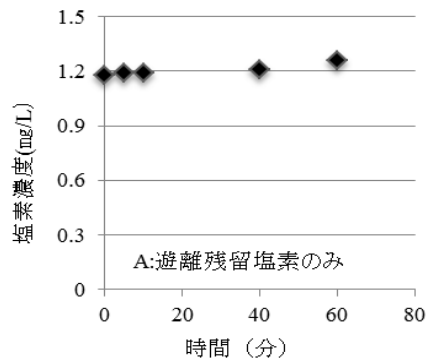


図2.DPD法における塩素濃度の経時変化

ま と め

当センターで実施している環境衛生監視員を対象とした水道水、プール水等の試験検査に関する技術研修でしばしば寄せられる粉末DPD試薬の使用上の疑問点に対応すべく、以下の検討を行った。

(1)粉末DPD試薬がすべて溶解しない場合の発色への影響について、DPD試薬を異なる容量の検水に溶解したときの発色の違いを検討したところ、検水量10 mLに対して検水量に若干の過不足があった場合で発色への影響は確認されず、よって、粉末試薬に溶け残りがわずかにあった場合でも発色への影響はないと考えられた。

(2)粉末DPD試薬を試料水にすべて溶解するために、指で蓋をして転倒混和した場合の発色への影響を検討したところ、ガラス栓で蓋をした場合と指で蓋をした場合いずれも同じ発色を示し、指で蓋をした場合の影響は確認されなかった。しかし、指の汚れをよく落としてでの実験条件による結果であり、指が汚れていた場合を考慮すると、指で蓋をした転倒混和は避けるべきである。

(3)DPD試薬と試料水を混和後の発色の経時変化は遊離残留塩素のみが含まれている場合では10分間は明確な発色の変化は見られなかった。しかし、結合残留塩素を含む場合には、発色後、時間の経過とともに吸光度が増加した。

よって、水道水など結合残留塩素が殆んど含まれないと考えられる試料では、DPD試薬との混和後、発色から濃度確認までのわずかな時間差を気にする必要はないが、プール水など結合塩素を含んでいる可能性のある試料では発色後、直ちに濃度を確認する必要がある。

文 献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法2011年版，2011.
- 2) 柴田科学株式会社：残留塩素測定器 DPD法 紛体試薬取扱説明書，2006.

Examination of Measurement Conditions on of Residual Chlorine in Tap Water by the DPD Method.

Morikazu HASEGAWA^a, Hiroyuki KONISHI^a,
Toshinari SUZUKI^a, Mitsugu HOSAKA^a, and Masayuki KURITA^a

The Tokyo Metropolitan Institute of Public Health conducts technical training on the testing of drinking water and swimming pool water for environmental and health inspectors in the Tokyo Metropolitan area. During the training, many questions were related to how to measure residual chlorine by the DPD method. In this study, we examined the effects of residual DPD powder, how mixing, and measurement time after the addition of DPD powder to a water samples affect the measured concentration of residual chlorine. Two water samples, that contained free residual chlorine and free residual chlorine plus combined residual chlorine, were used. In the presence of residual DPD powder, the measured concentrations of free residual chlorine in the two water samples were not affected by sampling volume between 5 and 15 mL. This suggests that residual DPD powder does not affect the measured value of free residual chlorine in water samples. The measured concentrations of free residual chlorine in the two water samples after mixing the operator's finger as a lid were the same as for the case where dedicated glassware was used as the lid. However, if the finger used for mixing is contaminated, the measurement concentration of residual chlorine can be affected. Therefore, the use of a finger a lid should be avoided. The measured concentrations of residual chlorine in the water samples, that contained only free residual chlorine, remained unchanged for 10 min after the addition of the DPD powder. On the other hand, the concentrations of residual chlorine in the water samples, that contained free residual chlorine and combined residual chlorine, increased with time after addition of the DPD powder. It is necessary to measure immediately residual chlorine after addition of DPD powder to water samples that contains free residual chlorine and combined residual chlorine, such as swimming pool water.

Keywords: DPD method, powdery DPD reagent, tap water, free residual chlorine, combined residual chlorine

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan