



Title	上・下水の衛生管理のための有効塩素計
Author(s)	荒川, 豊; 北田, 茂
Description	第5回衛生工学シンポジウム (平成9年11月6日 (木) -7日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 測定・調査 . 5-1
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 5, 177-182
Issue Date	1997-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7728
Type	departmental bulletin paper
File Information	5-5-1_p177-182.pdf



5-1

上・下水の衛生管理のための有効塩素計

○荒川 豊, 北田 茂 (セントラル科学株式会社)

1. はじめに

上水及び下水, さらには浄化槽処理水などの衛生管理上, 有効塩素濃度 (残留塩素濃度) の的確な管理は重要である. これに対し以下に示す四つの方法が, 有効塩素濃度測定法として知られている.

- ① オルトトリジン法^{1), 2), 3), 4)}
- ② DPD法^{1), 2), 3), 4)}
- ③ 電流滴定法^{1), 3)}
- ④ 沃素滴定法^{1), 2), 4)}

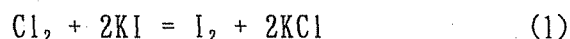
これらの中で, オルトトリジン法は, 簡便な方法であるが精度に欠け誤差が大きいこと, また使用する試薬の毒性等の理由から, 米国における水質の一般的な方法である Standard Method から1980年削除され, DPD法がこれに代わって台頭している⁵⁾. 我が国においてもDPD法を簡易化した測定キット⁶⁾が市販されており, 広く用いられるようになっている. 電流滴定法は, 簡便で精度の高い方法であるが, 毒性の高いひ素化合物を滴定剤として用いる.

一方, 沃素滴定法は, 精度・正確さの高い容量分析法として古くから知られているが, 以下の二点が分析操作を難しいものになっている.

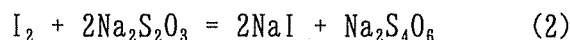
- a) 滴定終点検出法である沃素デンプン反応の鋭敏性が, 温度の影響を受けること⁷⁾.
 - b) 試料中の有効塩素と反応し生ずる I_2 の揮発性が高く, 滴定操作に迅速性が要求されること⁸⁾.
- この二点の問題に対し, 著者らは電気化学分析手法の一つであるクーロメトリー (電量分析法)⁹⁾の技術を応用することによって解決し, 電量式有効塩素計として確立した. 以下にその概要と特徴を報告する.

2. 測定原理

塩素を含む酸性溶液に沃化カリウムを加えると定量的に沃素を遊離する.



この沃素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定するのが一般的な沃素滴定法である.



さて, この塩素の測定に電量滴定を応用するには, 一工夫が必要である.

そもそも電量滴定法は, 適当な組成の電解液を電気分解して, 滴定剤となる試薬を電解発生させ, これを目的の試料と反応させて, 滴定反応の目的を達成しようというものである. この際, 電解液の組成と電気分解に使用する電解電流の大きさを管理すれば, 電気分解に使用した電流値と電解時間から, ファラデーの法則に従って, 電解発生した滴定剤の量が求まり, 次いで試料濃度が求まる. (2)式の反応において, 滴定の対象は沃素で, 滴定剤はチオ硫酸ナトリウムである. しかし, チオ硫酸イオンを電気分解で発生させる方法は知られていない. 一工夫が必要な所以である.

ここで(1)式で遊離した沃素に対して, 既知過剰量のチオ硫酸ナトリウムを加えて反応させ, 余剰のチオ硫酸ナトリウムを沃素の標準液で逆滴定する方法も成立する. 塩素の滴定に電量滴定を応用するには, この逆滴定を利用すると好都合である. すなわち, 沃化カリウム水溶液に二本の不可侵電極 (金, 白金, 又は炭素) を浸して, 電極間に適当な値の直流電圧を加えると,

正の電圧が加えられた電極表面では、沃素イオンが酸化されて沃素 (I_2) が生成 (電気分解) し、この時流れた電流の全てが (3) 式の反応にのみ消費される (電解効率 100 % という) 様な条



件が満たされていれば、発生した沃素の量は、消費された電気量 (電解電流値 × 電解時間) に比例する。この時発生した沃素は、精密な標準液として滴定に使用できる。

ファラデーの法則によれば、電解効率 100 % のとき、1 化学当量の物質を生成させるために必要な電気量は、96478 クーロン (A・秒) である。すなわち、1 A という電流で 96478 秒間上記の電気分解を続ければ、理論上、126.9 g の沃素が生成され、これは間接的に 35.453 g の塩素に対応するということである。したがって、1 μ g の塩素を定量するために必要な電気量は、2.7215 ミリクーロン (mA・秒) となり、1000 μ g の塩素は、50 mA の電流で電解すれば約 54 秒間という時間で定量できるということになる。

3. 装置設計の基本仕様

上述の原理に基づいて、設計の仕様を次のように定めた。

- (1) 1999 までのデジタル表示器を用い、測定された塩素 1 μ g を 1 カウントで表すようにする。
- (2) 測定時の全容量を 25 ml (または 26 ml) とし、50 ml トールビーカー中で測定する。
- (3) 被測定溶液は電解液 5 ml, 緩衝液 1 ml と 20 ml (または 21 ml) の試料 + 水で構成する。
- (4) 1 測定の所要時間を 100 秒以内とする。
- (5) 終点検出は白金/銀電極による分極電位差法とする。
- (6) 電気量の計測は電流積分方式とする。
- (7) 測定範囲は電気的には二段階とし、低濃度の測定には、1 カウントを 0.1 μ g とする。

4. 試薬の組成と構成

試薬の構成は、A, B の二液とした。A は電解液で B は緩衝液である。被測定液中に存在しなければならない試薬は、少なくとも沃化カリウム、チオ硫酸ナトリウムおよび pH 緩衝液である。沃化カリウムは塩素との反応 ((1) 式) の他、沃素の電解発生源としても必要である。特にその濃度は電流効率 100 % を実現する上で重要である。後述の電解電極を用い電解電流を 50 mA とした時に必要な濃度は 0.08 M 以上と計算された。チオ硫酸ナトリウムの量は、塩素の測定上限に関係する。装置の電氣的測定上限は 1999 μ g であるが、実際には逆滴定法を応用するためこれより低くしなければならない。これを 1500 μ g とした。従って、1 測定あたりに必要なチオ硫酸ナトリウムの量は、塩素換算量としてこれ以上なければいけない。これを 1800 μ g 前後とした。

これらの試薬は、測定毎に個々に加え合わせても良いわけであるが、少なくともチオ硫酸ナトリウムは、濃度既知の希薄溶液として取り扱わなければならない。ところがこれらの試薬はいずれも不安定で、溶液として保存するには適しない。三宅等は、かつて個々の溶液としては不安定な両液を、あらかじめ混合して保存する時はかえって安定性を増すことを見出し、この混合溶液を銅 (II) イオンの直接滴定に用いて好結果を得たと報告している¹⁰⁾。ここでは、これを応用した。すなわち、両試薬を上記濃度の 5 倍含む混合溶液を調製し、さらに安定剤を加えて A 液とした。この溶液は、酸性にして保存できれば、さらに好都合であるが、実験の結果、それはほとんど不可能なことが分かり、やむなく緩衝液は別にせざるを得なかった。

緩衝液は、測定系を酸性に保つためのもので、公定法にならって酢酸緩衝液を用いた。これによって測定系の pH は、3 前後に保たれる。これを B 液とした。

1 測定当りの使用量は、A液 5 ml ,B液 1 ml である。なお、A液については、前記濃度のものを高濃度用とし、別に前記濃度の 20 分の 1 に相当するものを調製して低濃度用とした。

高濃度用は、100 mg/l および 1000 mg/l の範囲の試料に用い、低濃度用は、1 mg/l および 10 mg/l の範囲の試料に用いる。

5. 装置の構成と機能

電量滴定法は精密な分析方法の一つであるが、この方法を市販されている一般的なクーロメーターを利用して行うとなれば、かえって作業を複雑にするばかりで利点は得られないものと思われる。なぜならばこれらの装置は多目的に設計されているので、構成が複雑であり高価である。また測定条件の設定、電極やセルの選択、電解液の組成の決定など、取扱いのためには高度な専門的知識を要するからである。一方、有効塩素濃度測定のための専用装置を考えれば、装置は簡易化され、その操作もボタン一つだけを押すというレベルにまで単純化できるはずである。我々は、このような観点から専用装置を開発し、市販するに至った。

装置の構成と機能をブロック線図によって、図1に示す。本装置は、電極ユニットと計器部から構成される。

電極ユニットは、電解電極、検出電極およびかき混ぜ機からなり、それぞれの相対的位置が変わらないように固定されている。電解電極は、陽極・陰極ともに渦巻状白金線であり、それぞれ約 1.6 cm² の表面積を持つ。この形状および表面積は試薬組成とともに、電解効率が 100% に保たれるように設計されている。検出電極は、白金と銀から成る微小電極で、分極電位差法によって滴定の終点を検出する。電極ユニットはこれらが一つのブロックとして構成される。それぞれの結線は図の通りである。

計器部は、その大半が電気回路から成る。検出回路は、常時検出電極の電位を監視し、滴定の終점에相当する電位変化が生じた時これを終点信号としてプログラム回路に送る。電解電流源は、電解電極に送る電流をプログラムの指示によって開閉する回路である。積分演算回路は、本装置の心臓部であ

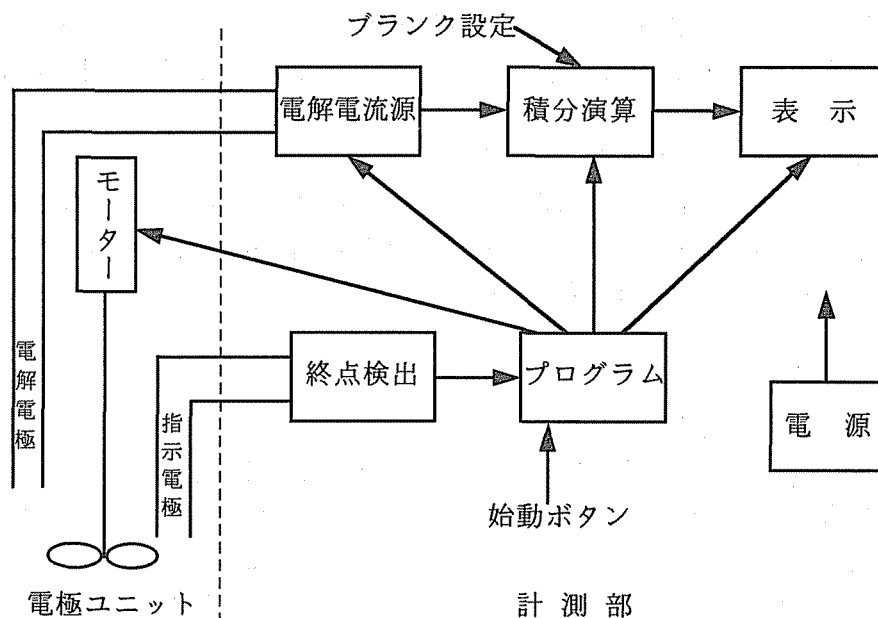


図1 装置の構成

る。電解電流を積分することによって電気量を計測し、これを有効塩素濃度に換算する。

6. 測定操作

測定する試料の濃度に応じて、表1によって測定範囲とA液を選び、試料の採水量を決める。

表1 測定範囲とA液、採水量との関係。

測定範囲	A液	採水量(ml)	単位
～1.50	低濃度用	10	mg/l
～15.0	〃	1	〃
～150.0	高濃度用	10	〃
～1500	〃	1	〃
～15.00	〃	1 ^{※1}	(W/W)% ^{※2}

※1:100倍希釈液について

※2:比重設定ダイヤルで比重設定

(1) ブランクの測定

50 ml トールピーカーに、A液 5 ml (正確に)、B液 1 ml、次いで水 20 ml をこの順に取りよく混合する。ピーカーを電極にセットして始動ボタンを押す。作動が止まったときの表示が、ブランク値である。

(2) ブランク値の設定

ブランク設定ボタンを押しながらブランク設定ダイヤルを回すと表示器の数字が変わるので、この数字をブランク値に合わせる。

(3) 試料の測定

トールピーカーに、A液 5 ml、B液 1 ml を取り攪拌する。試料 1 ml (または 10 ml) を加えさらに水 20 ml (または 10 ml) を加えて攪拌する。前記と同様にして測定する。作動が止まった時の表示値が、試料の塩素濃度である。試薬及び試料の添加順序は、ここに述べた通りにしないと、誤差が生ずることがある。なお、B液の計量は、駒込ピペットでよい。

[次亜塩素酸ナトリウムの測定]

測定範囲スイッチを 15.00 % の位置にする。隠しパネル内の単位スイッチを%側に倒し、さらに比重設定ダイヤルで試料の比重を設定する。原液の 100 倍希釈液 1 ml について測定する。表示単位は、(W/W)% となる。

7. 本法の特徴

(1) 滴定終点検出法について

通常の沃素滴定法では、滴定終点検出法として沃素デンブレン反応が用いられ、終点は測定者の目視にゆだねられる。この反応は、温度依存性が大きく、1℃で最も鋭敏で20℃を超えると、その鋭敏性は失われてゆく。一方本法においては、分極電位差法により電極が終点を決定する。この方法は、鋭敏性、精密性が高く(ことに希薄な溶液中)¹¹⁾、個人差の入りにくい方法である。さらに、試料の色の影響を全く受けないという利点も持つ。

(2) 沃素の気散による誤差について

通常の沃素滴定法では、遊離された沃素を滴定するので、滴定中は常に遊離沃素が存在する。遊離沃素は僅かではあろうが、気散による損失の可能性がある(酸性のため)。この影響は濃厚試料の測定の際に特に大きくなるはずである。ところが本法の場合逆滴定を利用しているので、滴定中遊離沃素の存在はなく、したがって気散による誤差の影響は全くない。

(3) 試薬の安定性について

既に述べたように、A液は混合したことによって、それぞれの単独溶液よりは、長期保存に対して安定になっている。しかしこれも全く安定というわけにはいかない。A液のブランクは、僅かではあるが経時変化を示す。

表2 A液の安定性 (ブランク値にて評価)

測定年月日	ブランク値 A	ブランク値 B
H7.7.14	1794	75.0
H7.9.21	1790	73.9
H8.1.22	1770	74.0
H8.2.20	1754	72.0

種々の濃度のA液について測定したブランク値の経時変化の一例を表2に示す。表から明らかなように、少なくとも半年間は安定と考えられる。したがって、要求される精度にもよるが、ブランク値の測定は頻繁にする必要はなさそうである。

また、仮にブランク値に大きな変動があったとしても、その値が試料の濃度より大きい間は、ブランク測定によって補正されるので、そのまま使用することができる。それにしても、試薬は褐色瓶中で冷暗所に保存することが望ましい。

(4) pHの影響について

試料が極端に酸性(pH 3 以下)またはアルカリ性(pH 10 以上)の時は、あらかじめ中性付近まで中和しておかなければならない。(次亜塩素酸ナトリウムの場合は、希釈液をそのまま用いてよい)。測定時のpHは、高くても5を超えないことが望ましい。

表3 pHの影響

測定時の pH	ブランク値	試料(8mg/l)
3	79.0	8.2
7	78.9	8.0
10	105.0	5.9

pH 7 になると検出電極の活性が落ち、pH 9 を超えると大きな誤差を生ずる。この模様を表3に示す。高pHでブランクが大きくなるのは、発生された沃素が次亜沃素酸になってチオ硫酸ナトリウムとの反応当量が変わるためである。通常の測定においては、この現象は起こらない。試料(塩素)の測定になると、この反応は、もっと複雑となる。測定操作において、試薬の添加順序を守らなければならない理由はここにある。

8. 実測例

表4,5および図2に実測例を示す。表4は、市販の台所用漂白洗剤中の有効塩素濃度の測定結果であり、本法の再現性を示すものである。洗剤原液を100倍に希釈し、その1mlづつを試料として用いた。電解液(A液)には高濃度用を用い、比重は、1.09に設定し測定を行った。変動係数(相対標準偏差)で±2%の再現性を得た。また、図2は種々の濃度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に対する本法と手分析法との相関を示す。一次相関係数は0.999以上、直線の傾きは0.9914であった。表5は、東京都のM下水処理場の放流水中の残留塩素濃度の経時変化を測定した例である。

表4 市販の台所用漂白洗剤中の有効塩素濃度

回数	測定値(W/W)%
1	4.93
2	5.02
3	4.86
4	4.96
5	4.92
6	5.04
7	4.88
平均	4.94
変動係数	1.2%

表5 東京都M下水処理場
放流水中の残留塩素

時刻	塩素濃度(mg/l)
9:13	0.157
9:40	0.150
10:09	0.163
10:37	0.188
11:18	0.019
11:27	0.128
11:33	0.050
11:38	0.065

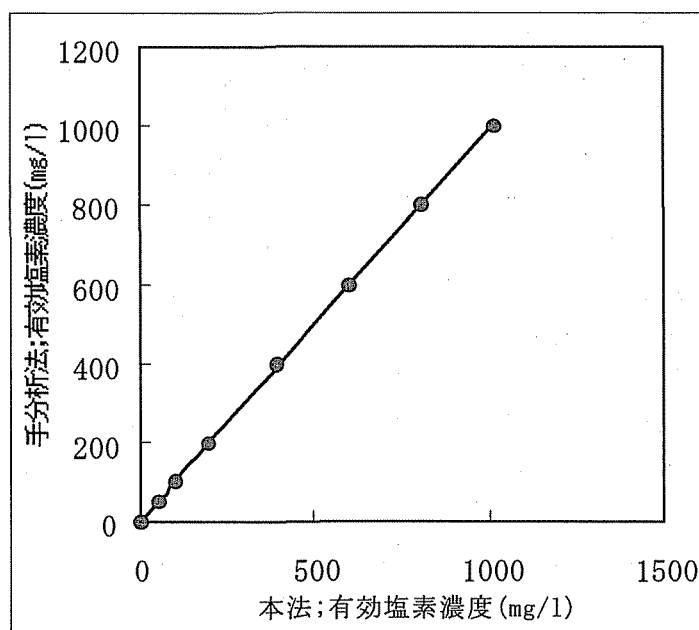


図2 本法と手分析法（沃素滴定法）との相関

9. おわりに

本法は、簡便で精度が高くまた毒性を有する試薬を用いないという点で、優れた方法と思われるが、遊離塩素と結合塩素を分離定量できないという欠点を持つ。この欠点については、現在、分離定量を可能とし、より適用性の広い装置とすべく研究が進められている。

10. 謝辞

本論文を作成するにあたり、終始ご指導賜った元平沼産業株式会社技師長三宅信午先生、及びセントラル科学株式会社社員塚俊雄社長に深く感謝申し上げます。

* 引用文献

- 1) 「上水試験方法」, 日本水道協会, p210(1993).
- 2) 「下水試験方法」, 日本下水道協会, p199(1984).
- 3) 「衛生試験法・注解」, 日本薬学会, p946(1990).
- 4) 「日本工業規格」, JIS K 0102, 工業排水試験方法, (1993).
- 5) 中野 仁, 「月刊浄化槽」, No.146, p26(1988).
- 6) 「HACH社ポケット残塩計カタログ」, セントラル科学(株), (1993).
- 7) 並木, 梅崎, 「水質試験法」, 日本工業用水協会, p357(1984).
- 8) 長島, 富田, 「分析化学」, 裳華房, p154(1979).
- 9) 武内, 吉森, 「電量滴定分析法」, 南江堂, (1965).
- 10) 三宅, 鈴木, 分析化学, 18, p1354(1969).
- 11) 藤永, 伊豆津, 高橋, 水池, 「微量電気分析法」, p147(1960).