

<論文>

結合塩素の影響を受けない遊離残留塩素計の開発

DEVELOPMENT OF A FREE RESIDUAL CHLORINE ANALYZER, NOT AFFECTED BY CHLORAMINE

榎崎 直美

東亜ディーケーケー株式会社/〒 207-0022 東京都東大和市桜ヶ丘 2-214

NAOMI NARAZAKI
DKK-TOA CORPORATION
/2-214, Sakuragaoka Higashiyamatoshi, Tokyo 207-0022, Japan

Abstract

The measurement of free residual chlorine is substantial in the purification process for a higher quality water supply. Two types of free chlorine analyzer utilizing polarography-a reagent-based type and a non-reagent type-are used in most cases. However these are not free from the influence of chloramine.

Our newly developed reagent-based free residual chlorine analyzer has an improved reaction system of free residual chlorine against the reagent and after an investigation of the electrode system was carried out, a different material for the sensor electrode was adopted. This instrument is able to reduce the influence of chloramine in free residual chlorine measurements to 1% or less. In addition, it can conduct fractional measurements using the same reagent when measuring objects that contain several residual chlorine forms, i.e. free residual chlorine, monochloramine, dichloramine, etc.

This technology enables an estimation to be made of the formation and decomposition of dichloramine at low temperatures among other types of chloramine, to say nothing of optimal chlorination control. This will pave the way for new uses of reagent-based residual chlorine analyzer.

Key Words : Reagent-based residual chlorine analyzer, Free residual chlorine, Chloramine (monochloramine, dichloramine), Purification process

1 はじめに

近年のより質の高い水道水への要求の高まりに因るため、浄水処理工程において遊離残留塩素の測定と濃度管理は水質を決める要素として、益々重要な項目となってきた。現在、浄水場の塩素処理工程で使用している試薬式の残留塩素計は、遊離残留塩素とクロロミンの酸化力の違いを利用し、遊離残留塩素 (FREE) 測定には臭化カリウムを含む試薬を用い、残留塩素 (TOTAL) 測定にはよう化カリウムを含む試薬を用いる。この様に、試薬を変えることによって、遊離残留塩素と残留塩素の測定に、選択性を持たせているが、遊離残留塩素の測定時に、

試料と試薬の反応が、実際には遊離残留塩素だけでなく、結合塩素の一部にも反応し、プラス誤差を与えており、その影響は約6%から多い時は20~30%に達するときもある。また、冬期の低水温時に生成する結合塩素の一種であるジクロロミンが時間経過と共に分解し、その結果として、給水中の遊離残留塩素が過剰状態となる問題事例もあり、最適な塩素注入制御のためには、ジクロロミンの濃度をモニターすることも重要である。この様な背景を踏まえ、今回、新たに開発した有試薬式残留塩素計 (以下開発計器) は、「結合塩素の影響を受けない正確な遊離残留塩素を測定する」及び「1種類の試薬で、残留

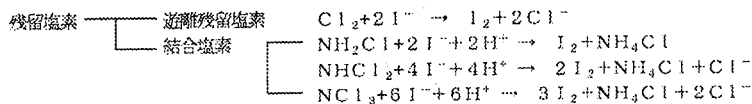
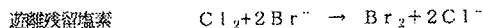
塩素の種類を区別して測定する」という目標をかかげ、実用化されている残留塩素計として実績が最も多いポーラログラム法を用いて、作用極の材質変更、原理的な測定部分を構成する従来の作用極回転方式¹⁾を偏芯回転方式とし、さらに試料水と試薬の反応系（主に時間）を変更したことにより、結合塩素の成分である、モノクロラミン、ジクロラミンのポーラログラムの分離を確認し、遊離残留塩素測定の選択性が向上した。

この開発計器を使うことにより、より高精度に遊離残留塩素の測定ができることはもちろん、現状、ジクロラミンを連続測定する技術がないため、上記課題の塩素の冬期過剰注入についても解決することができるので、運用方法によって「おいしい水」のより安定した供給が可能となる。

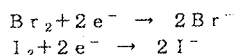
ここでは、ポーラログラムの分離とこれを用いた開発計器と従来の残留塩素計との比較及び手分析との比較などによる評価試験結果を報告する。

2 原理

従来の残留塩素計は、試料水及び試薬が送液ポンプにより混合槽に送られ、ここで混合・反応を行ない、次の反応式の様に、臭素イオンを含む試薬により試料水中の遊離残留塩素濃度に応じた臭素を遊離し、また、よう素イオンを含む試薬により残留塩素濃度に応じたよう素を遊離し、測定セルに送られる。



測定セルには極材質として白金を用いた回転式作用極とこれに平行して対極が設置されている。ここで遊離した臭素は、一定の測定電圧のもとで、作用極で下式の様に電解還元を受けて臭素イオンとなる。



この時の作用極に流れる還元電流を増幅し、遊離残留塩素又は残留塩素の濃度として表示する。

開発計器は、前述の混合槽を廃止し測定セル内にて混合・反応を行ない、更に試薬を用いることなく遊離残留塩素を直接測定した場合、ポーラログラムは白金作用極では明確なプラトーが得られないが、金作用極では明確なプラトーが得られ、白金より金が優れている²⁾ことから作用極材質を白金から金に変更した。

また、従来の回転方式では作用極一対極間の距離変動があり泳動電流が常に変化するため、細かい電流変化を観察する方法として、対極を作用極上方に配すとともに、作用極を偏芯回転方式³⁾とし、回転方式に比して作用極一対極間の距離変動を極力小さくし、泳動電流の影響を受けない構造とした。Fig.1に従来計器と開発計器の原理を示す。

また、同じ試薬と同じ構成で作用極に加える測定電圧を変えることにより、結合塩素であるモノクロラミン、ジクロラミンを分別して測定する。

3 試験方法

3.1 試薬

試薬の組成は、臭化カリウム 30g と pH 調整剤として酢酸ナトリウム 10g 及び酢酸 10mL をイオン交換水で 1L とした。試料水と試薬はそれぞれ、試料水 50mL/min、試薬 1mL/min で開発計器に供給した。

3.2 試料水

試験に用いた試料水は、浄水工程中の活性炭処理水にアンモニア性窒素溶液（塩化アンモニウムをイオン交換水に溶解したもの）、次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し調製した。塩素の種類と濃度は、アンモニア性窒素溶液、次亜塩素酸ナトリウム溶液の添加量と水温を変えることにより、遊離残留塩素が存在する試料、モノクロラミンが存在する試料、ジクロラミンが存在する試料を調製した。

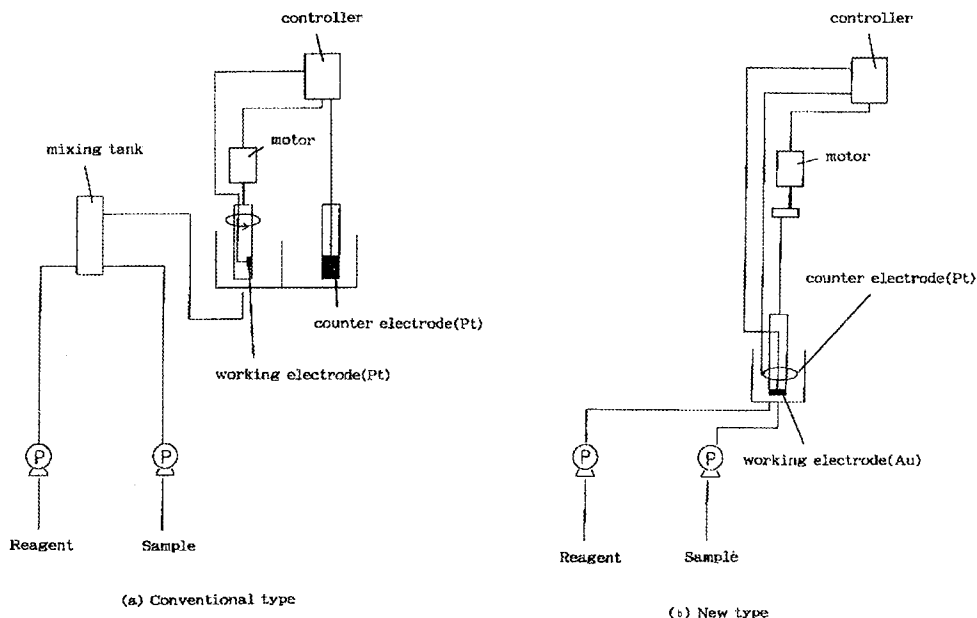


Fig.1 Block diagram of chlorine analyzer

3.3 塩素濃度の標定

各試料水の残留塩素濃度の標定は、Standard Methods (15ed, 408E) ⁴⁾ に準じた以下の手分析方法を用いた。

- ① 比色管に1%DPD (Diethyl - p - Phenylenediamine) 溶液 1mL とリン酸塩緩衝液 (pH6.55) 1mL を加えた後、試料水にて全量を 20mL とし、波長 552 nm での吸光度をすばやく測定 (測定値①)
- ② 次に 0.1% よう化カリウム溶液を 0.1mL 加え、直ちに吸光度を測定 (測定値②)
- ③ さらに、よう化カリウム (結晶) 0.2g を加え、溶解して 2 分間放置した後、吸光度を測定 (測定値③)

あらかじめ作成した塩素標準液による検量線から、各測定値に対応する塩素濃度を求めた。この時、測定値①から求めた塩素濃度を α 、測定値②から求めた塩素濃度を β 、測定値③から求めた塩素濃度を γ とすると、

α = 遊離残留塩素

β = 遊離残留塩素 + モノクロラミン

γ = 遊離残留塩素 + モノクロラミン + ジクロラミン

であるので、 $\beta - \alpha$ = モノクロラミン、 $\gamma - \beta$ = ジクロラミンとして、各残留塩素成分の塩素濃度を求めた。

3.4 比較計器

測定値の比較を行なうため、比較計器として従来の遊離残留塩素 (FREE) 計、残留塩素 (TOTAL) 計、の 2 台の計器を使用した。尚、従来型の計器に使用した試薬は、それぞれ異なる臭化カリウムとヨウ化カリウムの緩衝溶液である。

3.5 方法

試験開始前に、開発計器と 2 台の従来型計器は、あらかじめ同一試料を通水し校正を行なった。その後、前述した方法で調製した試料水を開発計器と 2

台の比較計器の3台に同時に通水し、それぞれの計器指示値の変化を記録した。また、各試料の塩素濃度は、試験開始前と終了後に、上水試験方法⁵⁾に示された標準比色管列及びポータブル残留塩素計(ハック社製 46700-00型)を使用して、遊離残留塩素濃度と残留塩素濃度を求め、手分析値とした。

4 結果と考察

4.1 ポーラログラム(電圧・電流特性)

Fig.2は、従来の遊離残留塩素計を用いて残留塩素の種類別にポーラログラム(電圧・電流特性とも云う:電極に加える測定電圧と電流との関係)を採取したものである。同様に開発計器を用いて採取したポーラログラムをFig.3に示す。また、測定に使用した試料水の塩素濃度標定値をTable.1に示す。

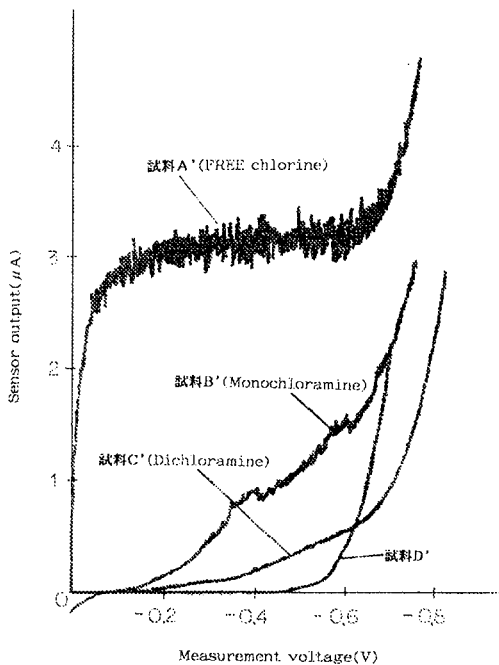


Fig.2 Polarogram of conventional type chlorine analyzer

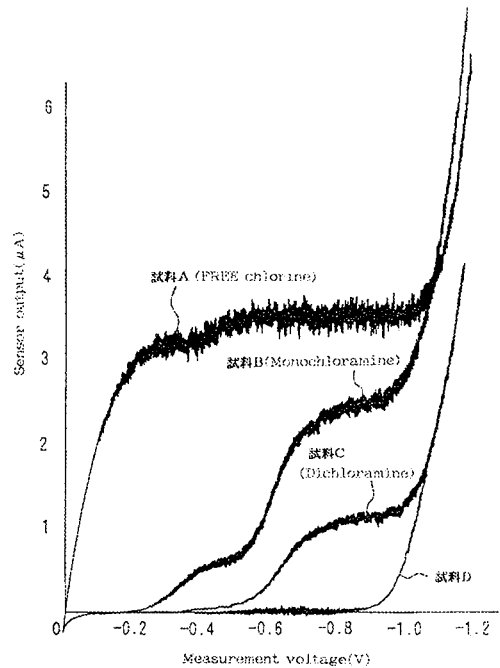


Fig.3 Polarogram of new type chlorine analyzer

試料としては、残留塩素の成分が遊離残留塩素である試料A、A'と、モノクロラミンである試料B、B'とジクロラミンである試料C、C'と残留塩素を含まない試料D、D'を用いた。

従来計器において、試料水A'では、 $-0.1 \sim -0.6V$ にプラトー領域(電流の変化しない平坦部分)が得られたが、試料水B'では $-0.1V$ から還元電流の増加が見られるだけでプラトー領域は得られなかった。同様に試料水C'では、 $-0.2V$ から還元電流の増加が見られるだけでプラトー領域は得られなかった。また、試料水D'では $-0.5V$ 以下では還元電流は得られなかった。従来計器では、試料水A'で得られたプラトー領域で得られる電流値が、遊離残留塩素濃度の関数となることを利用しているが、最も低い測定電圧の $-0.1V$ においても結合塩素であるモノクロラミン(試料水B')ジクロラミン(試料水C')による還元電流が見られる。これは、遊離残留塩素濃度の測定時に共存する結合塩素の影響を受けることを示している。

開発計器においては、試料水Aでは、 $-0.2 \sim -1.0V$ にプラトー領域が得られ、また、試料水B

Table.1 Chlorine concentration of each sample
(DPD method)

試料	(mg/L)			
	遊離残留塩素	モノクロラミン	ジクロラミン	合計 (残留塩素)
A	4.70	0.00	0.00	4.70
B	0.50	2.87	0.00	3.37
C	0.10	2.27	1.75	4.12
D	0.00	0.00	0.00	0.00
A'	4.98	0.00	0.00	4.98
B'	0.83	2.77	0.20	3.80
C'	0.02	0.02	1.56	1.60
D'	0.00	0.00	0.00	0.00

では、 $-0.4 \sim -0.6V$ と $-0.7 \sim -1.0V$ にプラトー領域が得られた。試料水 C では、 $-0.7 \sim -1.0V$ にプラトー領域が得られた。試料水 D では、 $-1.0V$ 以下の還元電流は認められなかった。

以上の結果から、開発計器では、第1の領域 ($-0.2 \sim -0.4V$) で得られる電流値は、遊離残留塩素濃度の関数となることがわかる。さらに、第2の領域 ($-0.4 \sim -0.6V$) で得られる電流値は、遊離残留塩素濃度とモノクロラミン濃度の関数となり、第1の領域で遊離残留塩素濃度が求まることから、モノクロラミン濃度を演算することができる。同様に、第3の領域 ($-0.7 \sim -1.0V$) で得られる電流値は、遊離残留塩素濃度とモノクロラミン濃度とジクロラミン濃度すなわち残留塩素 (TOTAL) の関数となることがわかり、第1と2領域で遊離残留塩素濃度、モノクロラミン濃度が求められているので、ジクロラミン濃度を演算することができる。この様にして得られた分離特性が極めて明瞭なポーラログラムに基づいて、試薬を変えることなく3種類の異なる測定電圧において流れる電流値から、遊離残留塩素濃度、モノクロラミン濃度、ジクロラミン濃度の全てについて分別測定を実現することができる。

開発計器で得られたモノクロラミン、ジクロラミンのポーラログラム分離については、従来計器において今回と異なる試薬を使用した測定例⁶⁾においても、モノクロラミン、ジクロラミンの明瞭なポーラログラムの分離は得られていないことから、使用した試薬によるものではない。したがって、開発計

器で得られたポーラログラムは作用極でのモノクロラミン、ジクロラミンの直接還元反応と考えられるが、還元反応式の確定は、現在検討中である。また、金電極及び偏芯電極の効果については、残留塩素を含まない試料水での還元電流が得られない領域が広がったことにより、電圧の選定可能領域が広がり、泳動電流の減少により試料水 B'、C' に見られる還元電流の変化が試料水 B、C の様により明確な結果が得られた。これらの現象は、電極表面の吸着量の差、更に回転方法の違いによる拡散層及び電気二重層生成の差と考えるが確証は得られていない。

4.2 残留塩素の分離測定

開発計器によるモノクロラミン、ジクロラミンの測定結果を Fig.4 に示す。モノクロラミン、ジクロラミンいずれの測定も、手分析値に対し $\pm 0.1 \sim 0.2 \text{mg/L}$ 以内という良好な結果が得られた。

4.3 実用性の確認

開発計器の実用性を確認するため、実際の浄水場にて高度処理工程水を試料水として、従来の残留塩素計を比較計器とし、並行運転を行い、開発計器の評価試験を行った。試験期間は、結合塩素であるジクロラミンの生成しやすい冬期の低水温時を中心に約4ヶ月間行なった。主な試験項目は「結合塩素の影響を受けない遊離残留塩素測定」、「遊離残留塩素、

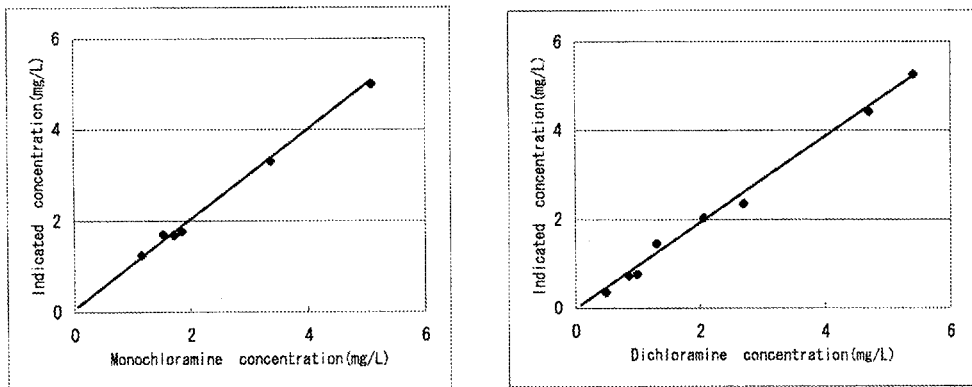


Fig.4 Result of chloramine measurement

残留塩素、結合塩素などの分別測定」とした。尚、従来計器は、3. 4 に示した遊離残留塩素計と残留塩素計の2台を使用している。

試験結果をFig.5~7に示す。また、確認された特性を従来型と比較してTable.2に示す。

1) 結合塩素の影響について

Fig.5は遊離残留塩素測定時の結合塩素の影響を示したものである。試料中の塩素がほとんど結合塩素(モノクロラミンまたはジクロラミン)で存在し、遊離残留塩素がほとんどない試料で評価を行った結果である。尚、計器を設置した現場では、モノクロラミンとジクロラミンの手分析による分別測定は困難なため、合計の結合塩素濃度として評価した。

この図から明らかなように、開発計器の結合塩素の影響は1%以下で精度良く遊離残留塩素の測定が可能であることが確認できた。それに対し、従来の遊離残留塩素計は、結合塩素濃度に比例して遊離残留塩素の指示値が大きくなり、総合では結合塩素の25~30%の影響が認められた。

2) 残留塩素の種類別の測定について

結合塩素の測定についてFig.6に示す。開発計器は、手分析値に対して、約0.1mg/L以内で良く追従した良好な直線関係が得られた。それに対し、従来の残留塩素計は高濃度側において手分析値に対し、約20%低い測定値が得られた。

これは結合塩素濃度が、残留塩素濃度(TOTAL)から遊離残留塩素濃度(FREE)を差し引いて求めているためであり、従来型の遊離残留塩素計は結合塩素

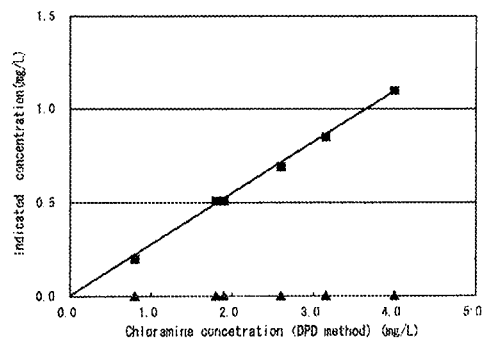


Fig.5 Influence of chloramine in free chlorine measurements

▲ New type ■ Conventional type(FREE chlorine analyzer)

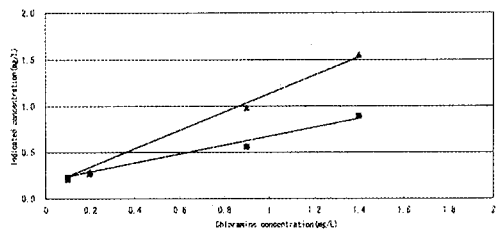


Fig.6 Comparison of chloramine measurement

▲ New type ■ Conventional type

Table.2 Comparison of specific character

項目	開発計器	従来型計器	備考
遊離残留塩素 (FREE)			
①直線性	○ ±3%F.S	○ ±3%F.S	レンジ0~10mg/L
②測定精度	○ ±0.05mg/L	○ ±0.05mg/L	DPD 法に対して
③結合塩素の影響	○ 1%以下	× min6% max30%	結合塩素 4mg/Lの時
残留塩素 (TOTAL)			
①測定精度	○ ±0.1mg/L	○ ±0.1mg/L	DPD 法に対して
結合塩素 (CHLORAMINE)			
①測定精度	○ ±0.1mg/L	× -20%	従来型は演算値を使用
②分別測定と精度	○ ±0.1~0.2mg/L	× 不可	

の影響を受けて20~30%高い測定値となっているので、その結果から求めた結合塩素濃度は20~30%低い値となる。

残留塩素 (TOTAL) の測定について Fig.7 に示す。開発計器は結合塩素の測定結果と同様に手分析値に追従する良好な結果が得られた。また、従来の残留塩素計とも一致する結果が得られた。

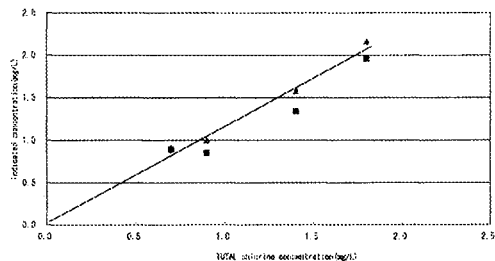


Fig.7 Comparison of TOTAL chlorine measurement
▲ New type ■ Conventional type(TOTAL chlorine analyzer)

4.4 評価試験結果の考察

Table.2にまとめた通り、評価試験結果から遊離残留塩素の測定精度については、結合塩素の濃度に関わらず影響を受けない良好な結果が確認された。また、評価試験中に主に遊離残留塩素を成分とする試料により、直線性についても従来の遊離残留塩素計と比較したが、同等以上の特性であることが確認されている。

残留塩素の分別測定については、遊離残留塩素、結合塩素、残留塩素いずれも手分析値に追従する良好な結果が得られた。ただし、結合塩素の区分については、計器を設置した現場でモノクロラミンとジクロラミンを分別する手分析が困難であったため評価できなかった。

5 終わりに

開発計器は、結合塩素の影響を受けない遊離残留塩素の測定を可能にしたことに加え、従来は2種類の試薬を使い分け、単に、遊離残留塩素濃度 (FREE) と残留塩素濃度 (TOTAL) の測定しかできなかったが、1種類の試薬で結合塩素のうちのモノクロラミンとジクロラミンの分別測定も可能となった。今回の評価試験を通じ、その特性は実際の浄水処理工程で十分有用であることが証明されたものと考えられる。

今後、本開発計器を適切に運用すれば、「結合塩素によるプラス誤差が解消できる」また、「低水温時に生成するジクロラミンを測定することで、後でジクロラミンの分解で増加する遊離残留塩素濃度を予測できる」など従来の問題点に対して、より明確な対策が可能となるものと考えられる。その結果、本計器が浄水処理の目的である「おいしい水」作りの一助になる事を切望するものである。

本計器の開発、製品化にあたり評価試験の実施で全面的にご協力頂きました大阪府水道部殿に深く感

謝いたします。

参考文献

- 1) 社団法人 日本分析機器工業会：分析機器の手引き
(第3版) 129 (1986)
- 2) 柴崎弥一郎、他：回転金電極を用いる残留塩素計：島
津評論 VOL.21, 11 - 16 (1964)
- 3) 実願平 04 - 67806 号：回転電極式分析計
- 4) APHA, AWWA, WPCF : Standard Methods
for the Examination of Water and Wastewa-
ter, 15ed, 408E. DPD Colorimetric Method
- 5) 社団法人日本水道協会：上水試験方法 210 - 212
(1993)
- 6) 北本尚、他：結合塩素対策型残留塩素計の研究：第
41回 水道研究発表会予稿集 529 - 531 (1990)

(受付 2001. 7. 27)

(受理 2001. 9. 14)