

短報

水中の残留塩素測定の見直し
- Diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD) 法と *o*-tolidine (OT) 法の比較

清水壽美子¹, 上村 仁², 伊藤伸一²

On measuring residual chlorine in water
- Comparison between Diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD) method and *o*-tolidine (OT) method -

Sumiko SHIMIZU, Hitoshi UEMURA and Shin-Ichi ITOH

はじめに

「『水道水質に関する基準の制定について』の一部改正について」(生衛発第1876号, 平成12年12月26日付)により, 快適水質項目の残留塩素測定法から *o*-トリジン法 (以下 OT 法) が平成14年4月1日より削除された。これに伴い, 簡便で広く使われてきた OT 法から, ジエチル-*p*-フェニレンジアミン法 (以下 DPD 法) に変わった。

そこで今回, DPD 法への移行にあたり, 従来の OT 法との測定上の相違等を比較検討し, DPD 法での問題点や注意点について, 実試料を用いて検討を行ったので報告する。

方 法

1. 試薬

上水試験方法2001年版¹⁾に準じて DPD 試薬, リン酸緩衝液, C.I. Acid Red 265を用いた標準比色列を調製した。DPD 混合試薬は関東化学のラピッド DPD 試薬 (粉末) を用いた。

o-トリジン溶液は, 和光純薬製を用いた。それ以外のクロム酸カリウム・ニクロム酸カリウム溶液及びりん酸緩衝液を用いた標準比色列は, 上水試験方法2001年版に準じて調製した。

濃度約9%の次亜塩素酸ナトリウム溶液2.17mLを希釈水 (精製水を直火で煮沸して残留塩素を除いたもの) で100mLとし, ここから10mLを採り希釈水で1Lとして, 20mg/Lの標準塩素水 ($f=1.0093$, よう素滴定法) を調製した。

2. 検体

水道水A~Eの5検体に上記の標準塩素水を適量添加し, 0.1~1.0mg/Lの範囲で5段階の検体を調製した。プール水の6検体F~Kは標準塩素水を添加せず, そのまま用いた。

3. 分析方法

3.1 検量線の作成

標準塩素水(20mg/L)を適宜希釈し, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0mg/Lと, 7段階の濃度溶液を調製した。これを用いて下記の吸光光度法の検量線を作成した。

3.2 DPD 法 (吸光光度法及び目視法)

りん酸緩衝液2.5mLを共栓付比色管に採り, DPD 試薬0.5gを加えた。次に検体を加え全量を50mLとし, 混和後1分以内に分光光度計を用い, 波長510nmでの吸光度を測定し, 検量線から遊離残留塩素濃度を求めた (吸光光度法)。同時に, 呈色を標準比色系列と側面から比色して遊離残留塩素濃度を求めた (目視法)。さらに, 発色させた溶液にヨウ化カリウム0.5gを加えて溶かし, 約2分間静置後, 吸光光度法と目視法それぞれの方法により, 総残留塩素濃度を求めた。

3.3 OT 法 (吸光光度法及び目視法)

o-トリジン溶液5mLを共栓付比色管に採り, 検体を加えて全量を50mLとし, 直ちに混和し5秒以内に分光光度計を用い, 波長437nmで吸光度を測定し, 検量線から遊離残留塩素濃度を求めた (吸光光度法)。同時に, 呈色を標準比色系列と側面から比色して遊離残留塩素濃度を求めた (目視法)。さらに, 発色させた溶液を5分静置後, 吸光光度法と目視法それぞれの方法により, 総残留塩素濃度を求めた。

結果及び考察

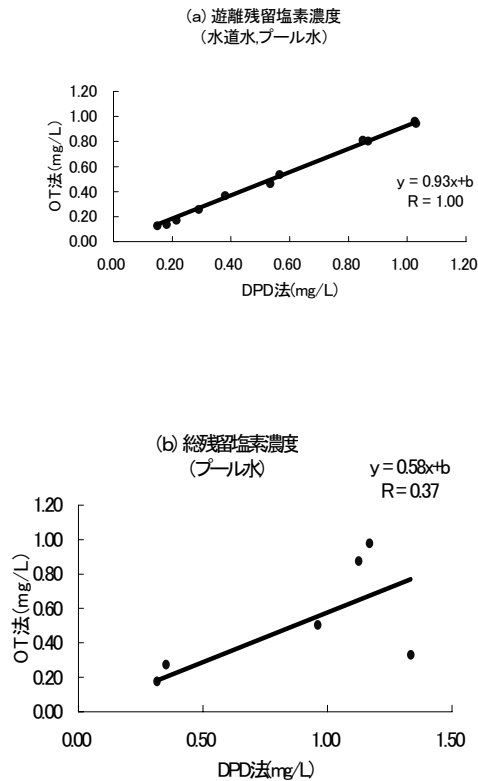
1. DPD 法と OT 法の相関

遊離残留塩素濃度についてはA~K (水道水及びプール水) の11検体を, 総残留塩素濃度についてはF~K (プール水) の6検体を用いて, 吸光光度法により DPD 法と OT 法の相関を検討した。

結果は, 図1(a)に示したように, 遊離残留塩素濃度については, グラフの傾きが0.93, 相関係数1.00と良好であった。一方, 総残留塩素濃度については, 図1(b)に示したように, DPD 法と OT 法で結果が大きく異なった。この原因の一つとして, OT 法の反応時間が遅いことが

1 相模原市衛生試験所
〒229-0036 相模原市富士見 6 - 5 - 8
2 神奈川県衛生研究所 理化学部

考えられた。そこで、DPD法とOT法との測定値の差が大きかったプール水G及びJを用いて、反応時間と吸光度の変化を観察したところ、表1の結果が得られた。



(濃度測定は吸光度法による)

図1 実試料を用いたDPD法とOT法の相関

表1 OT法による総残留塩素測定の実験結果

経過時間	プール水(G)		プール水(J)	
	吸光度(437nm)	濃度(mg/L)	吸光度(437nm)	濃度(mg/L)
5秒	0.727	0.97	0.132	0.18
5分	0.806	1.08	0.363	0.48
10分	0.820	1.09	0.563	0.75
15分	0.826	1.10	0.735	0.98
20分	0.829	1.11	0.842	1.12
25分	—	—	0.864	1.15
30分	—	—	0.860	1.15
DPD法濃度	1.17		1.33	

(濃度測定は吸光度法による)

上水試験方法によるOT法の総残留塩素濃度は試薬と検体を入れ、5分静置後に測定することになっているが、それ以降も時間経過とともに残留塩素濃度が上昇したことから、5分では反応が終了していないことが確認された。吸光度が変化しなくなった時点を実際の濃度と考えると、DPD法で得られた濃度と同程度の値となった。こ

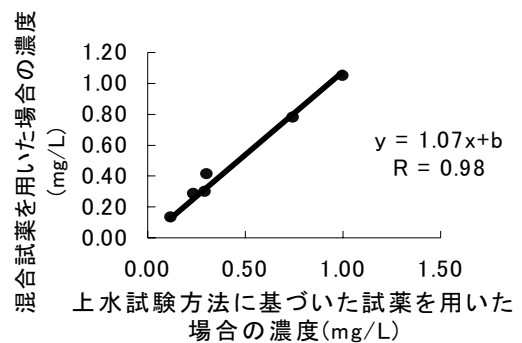
れらのことから、OT法で結合型残留塩素を測定する際は、反応時間を5分以上とる必要がある検体もあることがわかった。

以上のように、遊離残留塩素測定においては、DPD法とOT法の相関は良好で、DPD法に測定法を切り替えても、従来と同じ検査結果が得られると考えられる。また、総残留塩素を測定する場合には、DPD法のほうが反応時間に左右されず、短時間で正確な値が得られると考えられる。

2. DPD混合試薬の検討

上水試験方法に基づいて調製した試薬と、市販のDPD混合試薬を比較した。水道水2検体とプール水2検体を用いて、水道水については遊離残留塩素濃度を、プール水については遊離残留塩素と総残留塩素濃度を吸光度から求めたところ、図2の結果が得られた。

グラフの傾きが1.07、相関係数0.98で両者の相関は良好であり、混合試薬も上水試験法と同等の結果が得られることがわかった。



(濃度測定は吸光度法による)

図2 上水試験法に基づいた試薬と混合試薬の相関

3. DPD法におけるブランクの着色

DPD法では、ブランクが時間経過とともに着色していく現象が認められた。検体として残留塩素を含まない蒸留水50mLと混合試薬を用いて検討した。反応開始後3分までは30秒ごとに、3~10分までは1分ごとに、10~30分までは5分ごとに吸光度を測定したところ、図3のようなブランクの着色の経時変化が得られた。

反応開始直後の吸光度が高く出ているのは、試薬が溶ける際の気泡もしくは、溶けきらない試薬の残りが影響していると考えられた。反応開始後、30秒程で吸光度が安定し、その後4~5分まではブランクの着色が認められなかった。

この結果より、反応開始後30秒~4分以内に測定すれば、時間経過とともに吸光度が増加する影響は受けないと思われた。

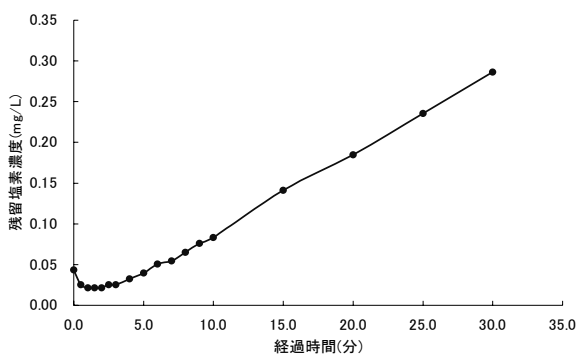


図3 プランク着色の経時変化について

4. DPD 法の標準比色系列と実試料の色調の違い

DPD 測定の見視法では、残留塩素濃度が1mg/L を超えるような検体の場合、標準比色系列と実試料の色調が異なり、判定しにくかった。X軸に吸光度法で求めた残留塩素濃度を、Y軸に吸光度法と見視法で測定した濃度の差の絶対値をプロットした結果を図4に示した。このように、残留塩素濃度が1mg/L を超える検体の中には、判定誤差が大きくなるものがあった。

この原因を調べるため、残留塩素濃度1.2mg/L(混合試薬を用いた見視法による)の検体と、標準比色系列1.2mg/L との吸収スペクトルパターンを比較してみたところ、図5のようになった。この吸収スペクトルパターンの違いが色調の違い、すなわち見視法の判定誤差に影響しているのではないかと考えられた。従って、残留塩素濃度の高い検体 (1mg/L 以上) を測定する場合、見視法での判定は色調に注意が必要であり、より正確な測定を行うためには、吸光度法を用いることが望ましいと思われた。

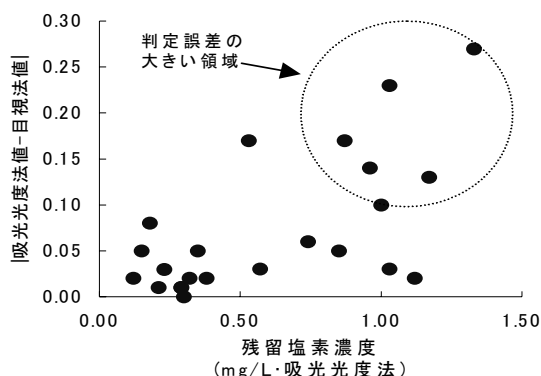


図4 吸光度法と見視法の判定誤差

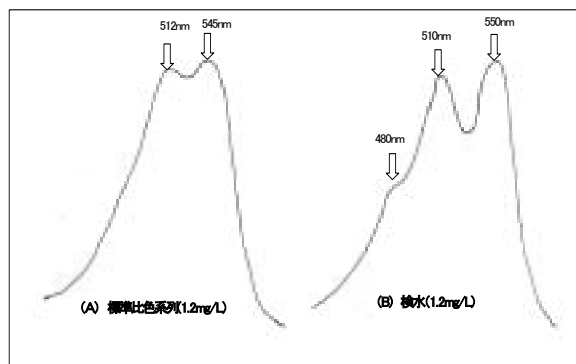


図5 標準比色系列と実試料のスペクトルパターン

最後に、多大なるご指導とご協力を頂きました神奈川県衛生研究所の各位に深謝いたします。なお、本研究は平成13年度に神奈川県衛生研究所で行った重点項目研修の成果をまとめたものであることを付記します。

(平成16年7月28日受理)

文献

- 1) 上水試験方法 2001年版, 日本水道協会, 東京 (2001)