

技術論文

イオンクロマトグラフィーによる水中の残留塩素と他の陰イオン
との同時定量李 卉^{®1}, 野々村 誠^{1,2}, 伊藤 紀子¹Simultaneous determination of residual chlorine and other anions in
water by ion chromatographyLi HUI¹, Makoto NONOMURA^{1,2} and Noriko ITOH¹¹ Department of intelligent system, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan Institute of Technology, 6-6, Asahigaoka, Hino-shi, Tokyo 191-0065² Resource and Environmental Technology Group, Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 3-13-10, Nishigaoka, Kita-ku, Tokyo 115-8586

(Received 8 May 2003, Accepted 16 July 2003)

An ion chromatographic method (IC) has been studied to determine residual chlorine and other anions in water simultaneously using a conductivity detector. It is based on the formation of chloramine-T by the reaction of residual chlorine and a *p*-toluenesulfonamide aqueous solution, followed by the conversion of chloramine-T to cyanogen chloride with potassium cyanide. Cyanogen chloride is then oxidized to cyanate ion at 25°C for 10 min. Because cyanate ion ($pK_a = 3.66$) can be measured by IC with a conductivity detector, residual chlorine can be determined indirectly from the peak area of the cyanate ion. The cyanate ion is stable for 4 hours, with no inferences from Cl^- , NO_3^- or SO_4^{2-} . A linear relationship between the concentration of residual chlorine and the peak area of cyanate ion was obtained in the concentration range of 0.02 to 2 mg $Cl_2 l^{-1}$. The relative standard deviation (RSD) was about 3.56% ($n = 5$) for 0.1 mg $Cl_2 l^{-1}$. The proposed method was applied to the determination of residual chlorine in tap water and compared with diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD) spectrophotometry. An exceptionally good agreement was obtained.

Keywords : ion chromatography; residual chlorine; anions; tap water; *p*-toluenesulfonamide; chloramine-T; potassium cyanide; cyanogen chloride; cyanate ion.

1 緒 言

水道水の浄水過程では、消毒剤として液化塩素、次亜塩素酸ナトリウムなどの塩素剤が用いられており、日本では、給水栓水中の遊離残留塩素は 0.1 mg l^{-1} 、結合残留塩素は 0.4 mg l^{-1} 以上に保持することが水道法施行規則第 17 条に規定されている。しかし、水道水中の残留塩素は、水源

の汚染、水道水の温度や使用頻度によって変化し、また、トリハロメタン類の生成抑制やおいしい水への要求などから厳しい水質管理が求められている。

水中の残留塩素は、遊離残留塩素と結合残留塩素の合計量で、その定量方法は古くから多くの方法が検討され、一般的には滴定法、吸光光度法、電気化学分析法、簡易比色法などに分類できる¹⁾²⁾。滴定法は比較的高濃度の残留塩素、吸光光度法及び電気化学分析法は低濃度の残留塩素の定量に用いられている。このうち滴定法は、ヨウ素法^{3)~7)}、ジエチル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) 法⁶⁾⁸⁾⁹⁾、アスコルビン酸法³⁾などがある。吸光光度法は、DPD 法⁶⁾⁷⁾¹⁰⁾¹¹⁾、*o*-

¹ 東京都立科学技術大学大学院工学研究科: 191-0065 東京都日野市旭が丘 6-6

² 東京都立産業技術研究所製品技術部: 115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10

トリジン法⁴⁾⁵⁾、シリングアルダジン法⁷⁾¹²⁾などがある。このほかの分析法としては電極やセンサーを用いる方法^{13)~16)}、化学発光法¹⁷⁾、液体クロマトグラフ (HPLC) 法¹⁸⁾及びイオンクロマトグラフ (IC) 法¹⁹⁾などがある。

一方、大気や排ガス中の塩素の定量にも、吸光光度法²⁰⁾、HPLC 法¹⁸⁾及び IC 法¹⁹⁾などの方法が報告されており、JIS の排ガス中の塩素分析方法²¹⁾では、2,2'-アジノ-ビス(3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸)吸光光度法、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法及び *o*-トリジン吸光光度法が定められている。

これらの分析方法は、主として水中の残留塩素及び大気や排ガス中の塩素のみを定量する方法である。

近年、水中のイオン種、大気や排ガス中の無機成分の公定分析法として IC 法が数多く採用されているが²²⁾、水中の残留塩素、大気や排ガス中の塩素を IC 法で定量する報告は Askew ら¹⁹⁾以外にはほとんどなく、また、他の陰イオンとの同時定量法の開発が望まれている。

著者らは、排ガス中の酸性成分を IC 法で定量する方法を報告し²³⁾²⁴⁾、その JIS 化を図ってきた^{25)~27)}。また、水中のシアン化合物を次亜塩素酸ナトリウム溶液やクロラミン T 溶液でシアン酸イオン (CNO⁻) に酸化した後、電気伝導度検出器を用いた IC 法で定量する方法を報告し²⁸⁾²⁹⁾、この反応を利用して排ガス中の塩素及び水中の残留塩素分析への応用について検討している。

本研究では、はじめに IC 法で水中の残留塩素を定量する最適条件を検討した。これは、残留塩素と *p*-トルエンスルホンアミド溶液を反応させ、生成したクロラミン T にシアン化カリウム溶液を加えて塩化シアン (CNCl) とし²¹⁾、これをシアン酸イオン (CNO⁻) に酸化した後 IC 法で分析し²⁹⁾、残留塩素を定量する方法である。次に、この IC 法を用いて水中の残留塩素と他の陰イオンとの同時定量を検討し、実試料を分析し DPD 吸光光度法と比較した結果について報告する。

2 実験方法

2.1 装置

イオンクロマトグラフ装置はダイオネクス製の電気伝導度検出器を持った DIONEX 500 型を使用した。試料のループサイズは 50 μ l である。陰イオン分離カラムはダイオネクス製の IonPac AS17 (内径 4 mm, 長さ 250 mm)、プレカラムは IonPac AG17 (内径 4 mm, 長さ 50 mm) を用いた。

アイソクラティック溶離法では、溶離液は 10 mM 水酸化カリウム溶液を 1.0 ml min⁻¹ で通液した。サプレッサーは電気透析型の ASRS-II をリサイクルモードで使い、電流値は 100 mA で使用した。サプレッサーの再生液は溶離液の廃液を用いた。

グラジエント溶離法では、ダイオネクス製の EG40 を使用した。溶離液は水酸化カリウム溶液を 1.0 ml min⁻¹ で通液した。水酸化カリウム溶離液の濃度は、0~8 分に 3 mM, 8~14 分に 3~15 mM, 14~18.5 分に 15 mM, 18.5~19 分に 40 mM, 19~22.5 分に 40 mM とした。サプレッサーは電気透析型の ASRS-II をエクスターナルモードで使い、電流値は 100 mA で使用した。サプレッサーの再生液は超純水を用いた。

2.2 試薬

すべての試薬は、特級あるいは市販の高純度のものを用いた。

塩素標準原液 (Cl₂ 1000 mg l⁻¹): 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 12.1%) を 1.65 ml はかり取り、超純水で 200 ml にした。

塩素標準液 (Cl₂ 10 mg l⁻¹): 塩素標準原液を 1 ml 取り、超純水で 100 ml にした。

シアン化カリウム (KCN) 溶液 (1%): KCN 1.0 g を超純水 100 ml に溶かした。これを適宜希釈して用いた。

p-トルエンスルホンアミド溶液 (0.1%): 乾燥した *p*-トルエンスルホンアミド 0.1 g を超純水 100 ml に溶かした。

超純水は蒸留水をミリポア製ミリ Q プラスに通したものを使用した。

2.3 定量操作

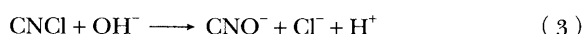
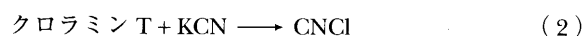
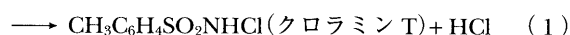
50 ml の全量フラスコ中に、塩素溶液 (2 mg l⁻¹) 25 ml, *p*-トルエンスルホンアミド溶液 (0.1%) 10 ml を入れる。これにシアン化カリウム溶液 (1%) 1 ml を入れた後、水酸化カリウム溶液 (10 mM) 5 ml を入れ、超純水で 50 ml にする。更に 25℃ の一定温度で 10 分間静置した後、一定量を IC 装置に注入し測定する。Fig. 1 に示した方法で定量する。

3 結果及び考察

3.1 から 3.4 までの検討はアイソクラティック溶離法で行い、3.5 以降の検討は共存陰イオンの影響を考慮し、グラジエント溶離法で行った。

3.1 測定原理とクロマトグラム

本法の反応は、次のとおりである。



反応で生成した CNO⁻ と Cl⁻ のクロマトグラムを Fig. 2

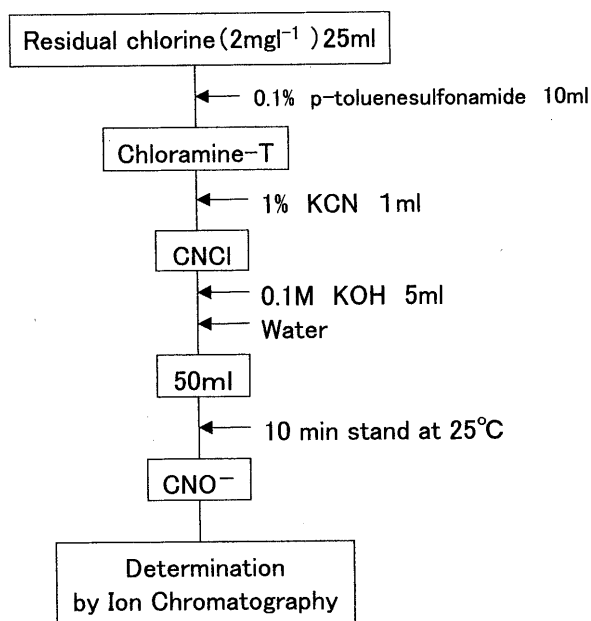


Fig. 1 Analytical procedure

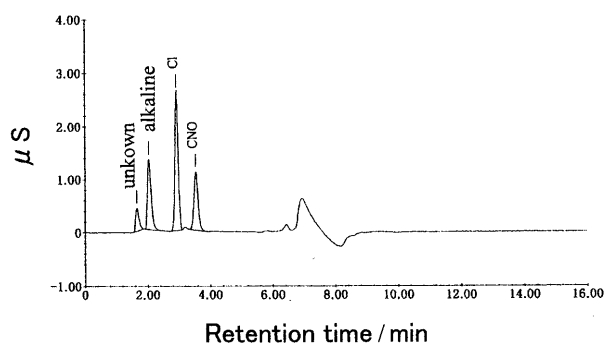


Fig. 2 Chromatogram of cyanate ion

Cl_2 solution (2 mg l^{-1} , 25 ml); Isocratic elution method; Column, IonPac AG17/AS17; Eluent, 10 mM KOH; Detector, Conductivity

に示す。 Cl^- 及び CNO^- の保持時間 (R_t) はそれぞれ 2.93 分, 3.52 分であった。生成した CNO^- のピークから残留塩素を求めた。

3.2 シアン化カリウム (KCN) 添加量

塩素を塩化シアンに酸化するためのシアン化カリウムの最適量を調べるために, 塩素標準液 (Cl_2 2 mg l^{-1}) 25 ml に, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0% の KCN 溶液を 1.0 ml 添加し, 生成した CNO^- のピーク面積について検討した。結果を Fig. 3 に示す。KCN 溶液の濃度が 0.1% 以下では, CNO^- のピーク面積は小さかったが, 0.5% 及び 1% のときは, CNO^- のピーク面積がほぼ一定になった。KCN 溶液の添加量は少なくとも残留塩素量の 20 倍が必要であると考えられる。したがって, 残留塩素濃度の変化に対応す

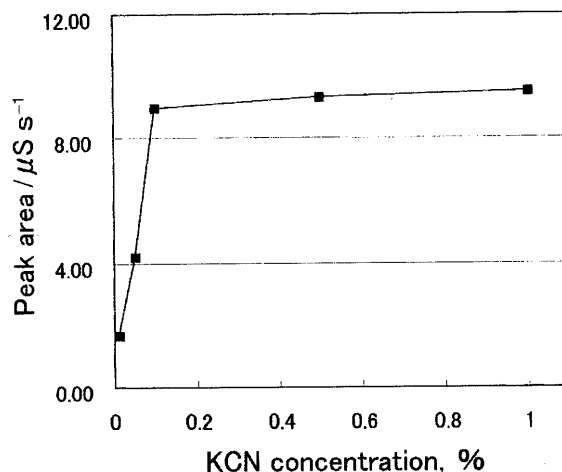


Fig. 3 Effect of potassium cyanide added

Cl_2 solution (2 mg l^{-1} , 25 ml); Isocratic elution method; Column, IonPac AG17/AS17; Eluent, 10 mM KOH; Detector, Conductivity

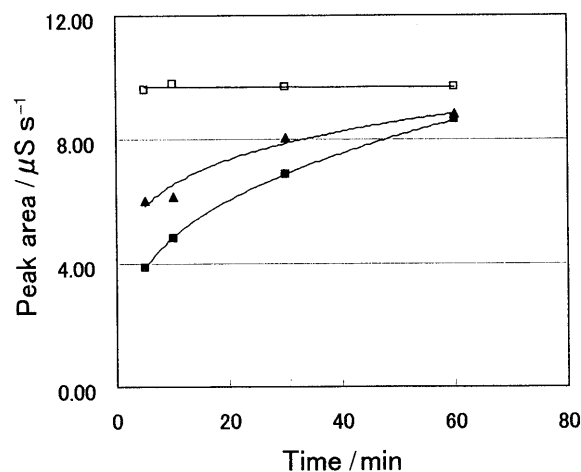


Fig. 4 Effect of pH values

(□)pH 12, (▲)pH 11, (■)pH 10~10.5; Cl_2 solution (2 mg l^{-1} , 25 ml); Isocratic elution method; Column, IonPac AG17/AS17; Eluent, 10 mM KOH; Detector, Conductivity

るため, KCN 溶液の濃度及び添加量は, それぞれ 1.0% 及び 1.0 ml とした。

3.3 pHの影響

塩化シアンをシアン酸イオンに酸化するための pH の影響について検討した。0.1 M KOH 溶液を 5 ml 添加する場合 (pH 12 以上), 0.01 M KOH 溶液を 5 ml 添加する場合 (pH 11) 及び KOH 溶液を添加しない場合 (pH 10~10.5) について CNO^- のピーク面積を検討した。結果を Fig. 4 に示す。pH 12 以上にした場合, 5 分後の CNO^- のピーク面積は 60 分後とほぼ同じであった。しかし, pH 10~10.5 の場合と pH 11 の場合は, 5 分後の CNO^- のピーク

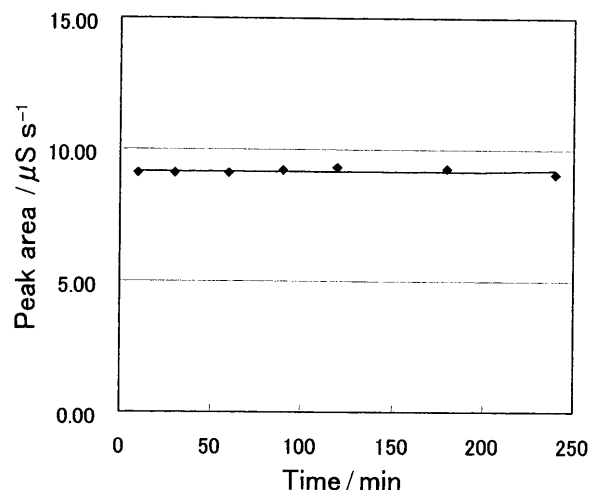


Fig. 5 Stability of cyanate ion formed

Cl₂ solution (2 mg l⁻¹, 25 ml); Isocratic elution method; Column, IonPac AG17/AS17; Eluent, 10 mM KOH; Detector, Conductivity

面積は、pH 12 以上の場合の約 40% と 60% で、徐々に増加し、安定していなかった。このことから、CNCl を CNO⁻ に酸化するには、pH 12 以上にすることが必要であると考えられる。

3・4 酸化後の CNO⁻ の安定性

pH 12 以上で酸化した後、生成した CNO⁻ の安定性について検討した。その結果を Fig. 5 に示す。pH 12 以上では、10 分間静置すると生成した CNO⁻ のピークは、240 分間後もほぼ同じピーク面積で安定であった。

以上の結果から、CNCl を CNO⁻ に酸化する条件は、0.1 M KOH を 5 ml 添加し、静置時間を 10 分とした。

3・5 検量線の検討

2・3 の定量操作に従い、塩素 (Cl₂)、塩化物イオン (Cl⁻)、硝酸イオン (NO₃⁻) 及び硫酸イオン (SO₄²⁻) の検量線を作成した。結果を Fig. 6 に示す。塩素溶液 (CNO⁻ に酸化した後) の検量線は 2.0 mg l⁻¹ 以下で良好な直線性を示し、相関係数は 0.9999 である。また、同時に作成した Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ の検量線は 80.0 mg l⁻¹ 以下で良好な直線性も示し、相関係数も 0.9999 である。

3・6 共存イオンの影響

7 種の陰イオンとシアン酸イオンのクロマトグラムを Fig. 7 に示す。フッ化物イオン (2.48 分)、塩化物イオン (5.47 分)、臭化物イオン (11.65 分)、硝酸イオン (12.25 分)、硫酸イオン (17.92 分) 及びリン酸イオン (21.73 分) はシアン酸イオン (7.50 分) と保持時間が離れているので妨害しない。亜硝酸イオン (6.63 分) の保持時間はシ

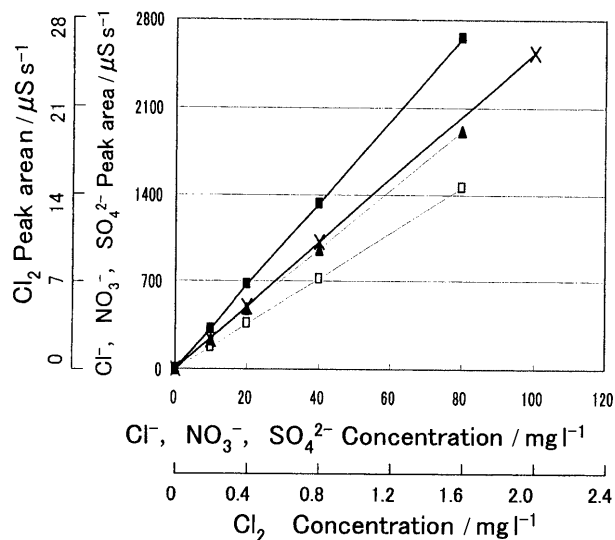


Fig. 6 Calibration curves

(■) Cl⁻, (×) Cl₂, (▲) SO₄²⁻, (□) NO₃⁻; Gradient eluent method; Column, IonPac AG17/AS17; Eluent, KOH; Detector, Conductivity

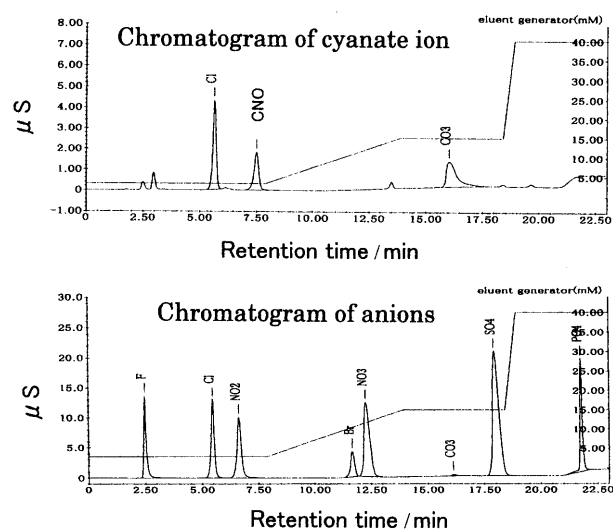


Fig. 7 Chromatograms of cyanate ion and anions

Gradient eluent method; Column, IonPac AG17/AS17; Eluent, KOH; Detector, Conductivity

アン酸イオン (7.50 分) に近接していることから正の誤差を生じる。しかし、塩素処理をするため水道水中に亜硝酸イオンはほとんど存在しない。また、亜硝酸イオンが存在する試料の場合はアミド硫酸で窒素ガスに分解することによってその妨害を除くことができる²⁸⁾。

なお、3・1 の (1), (3) の反応式により、CNO⁻ を生成すると同時に Cl⁻ も生成する。水道水中の残留塩素濃度は塩化物イオン濃度に比べると著しく低いので、副生した塩化物イオン濃度は無視できる濃度と考えられる。しかし、水中の残留塩素濃度を正確に定量するには、残留塩素濃度

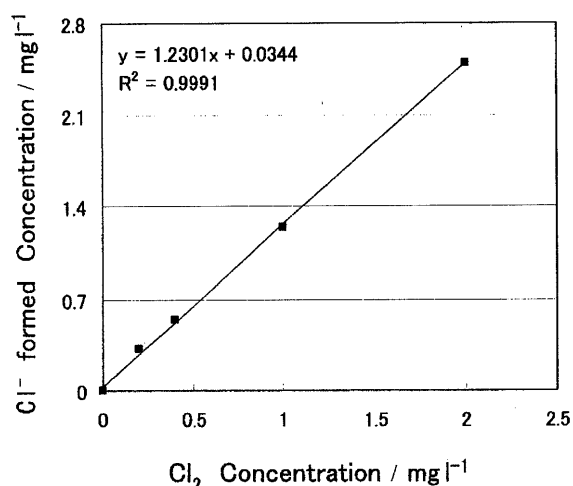


Fig. 8 Relation of chlorine and chloride ion formed from chlorine

Gradient eluent method; Column, IonPac AG17/AS17; Eluent, KOH; Detector, Conductivity

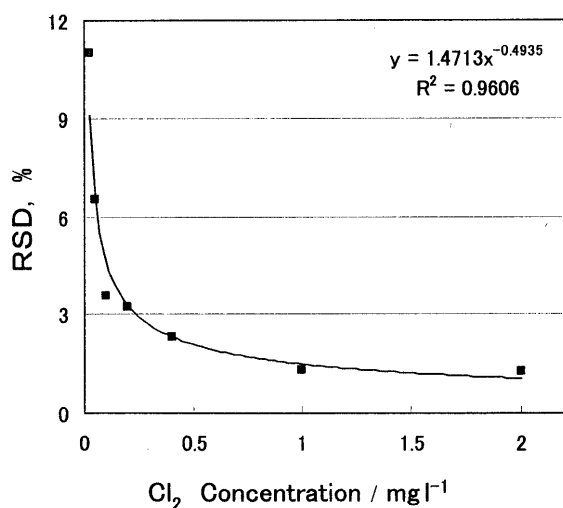


Fig. 9 Determination limit of chlorine

Gradient eluent method; Column, IonPac AG17/AS17; Eluent, KOH; Detector, Conductivity; Measurement, 5 time repeated each concentration

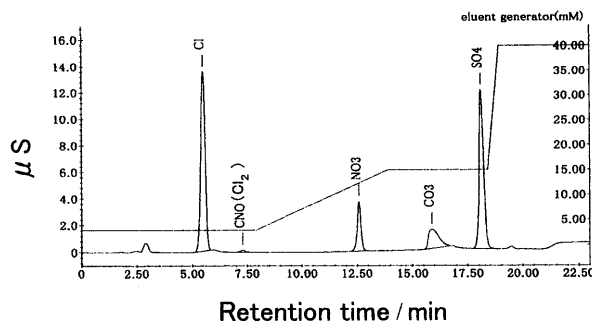


Fig. 10 Chromatogram of tap water

Gradient eluent method; Column, IonPac AG17/AS17; Eluent, KOH; Detector, Conductivity

に相当する塩化物イオン濃度を差し引き, 水中の塩化物イオン濃度を求めることが必要である. CNO^- を生成するときに副生した塩化物イオン濃度と塩素濃度との関係を Fig. 8 に示す. この結果, 塩素濃度と副生した塩化物イオン濃度のピーク面積は一定の直線関係があり, 生成した塩化物イオン濃度は塩素濃度の 1.23 倍である.

3.7 測定精度

塩素濃度 ($0.025 \sim 2.0 \text{ mg l}^{-1}$) 25 ml に, 2.3 の定量操作に従い, 5 回繰り返し測定し, 測定精度を調べた. 結果を Fig. 9 に示す. 0.1 mg l^{-1} 塩素溶液を室温で酸化し, 5 回繰り返し測定したときの相対標準偏差 (RSD) % は 3.56% であった. また, Fig. 9 に示すように, 定量下限値は塩素の濃度で 0.02 mg l^{-1} であった.

3.8 実試料の測定

2.3 の定量操作に従い, 水道水中の残留塩素と他の陰イオンを同時定量した.

クロマトグラムを Fig. 10 に示す. また, DPD 吸光光度法で水道水中の残留塩素を定量し, 両者を比較した結果を Table 1 に示す.

なお, 水道水 A と B は浄水場が異なっている.

Table 1 Real samples analysis

samples ^{a)}	IC method ^{b)}				DPD method	
	$\text{Cl}^- / \text{mg l}^{-1}$	$\text{NO}_3^- / \text{mg l}^{-1}$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{mg l}^{-1}$	$\text{Cl}_2 / \text{mg l}^{-1}$	$\text{Cl}_2 / \text{mg l}^{-1}$	difference ^{c)} , %
A-1	14.24	7.36	15.14	0.40	0.40	0.00
A-2	14.08	7.08	15.02	0.40	0.40	0.00
B-1	22.59	11.15	32.69	0.24	0.24	0.00
B-2	21.76	11.52	32.55	0.28	0.29	-3.45
B-3	22.00	11.66	32.91	0.27	0.28	-3.57
B-4	22.54	11.87	34.74	0.28	0.27	3.70

a) The samples are tap water from different water cleaning works; b) Gradient method; c) Based on the DPD method

IC法で得られた残留塩素の濃度はDPD吸光光度法の結果と比較的によく一致しており、相対誤差は5%以内であった。また、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} も妨害されなく、定量できた。

4 ま と め

本法は

-トルエンスルホンアミド溶液で水中の残留塩素をクロラミンTにし、KCN溶液を加えてCNClにする。更に、塩化シアンをシアン酸イオンに酸化することにより、電気伝導度検出器付きIC法で水中の残留塩素を定量できる。

残留塩素をシアン酸イオンに酸化するための最適条件は次のとおりである。塩素標準溶液 (2 mg l^{-1}) 25 ml に対して、0.1% *p*-トルエンスルホンアミド溶液 10 ml を加える。これに、1% KCN 溶液 1.0 ml を加えた後、0.1 mM KOH 溶液 5 ml を入れ、超純水で 50 ml にする。更に 25°C で 10 分間静置した後 IC 法で測定する。

本法で水中の残留塩素と他の陰イオンとの同時定量ができる。また、残留塩素の濃度はDPD吸光光度法の結果と比較的によく一致していた。

本研究を実施するに当たり、ご指導、ご協力いただきました東京都立産業技術研究所の後藤典子主任研究員及び多くの職員の方々に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 日本分析化学会編：分析化学便覧（改訂五版），p. 344（2001），（丸善）。
- 2) 野々村 誠：工業用水，507号，23（2000）。
- 3) W. J. Williams：“*Handbook of Anion Determination*”，p. 379（1979），（Butterworths）。
- 4) JIS K 0101，工業用水試験方法，p. 97（1998）。
- 5) JIS K 0102，工場排水試験方法，p. 100（1998）。
- 6) 上水試験方法，p. 247（2001），（日本水道協会）。
- 7) American Public Health Association，American Water Works Association，Water Environment Federation：“*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”，20th Ed.，p. 4（1998）。
- 8) ISO 7393-1：Water Quality-Determination of free chlorine and total chlorine·Titrimetric method using *N,N*-diethyl-1,4-phenylenediamine，（1985）。
- 9) JIS K 0400-33-10，水質—遊離塩素及び全塩素の定量—*N,N*-ジエチル-1,4-フェニレンジアミンを用いる滴定法（1999）。
- 10) ISO 7393-2，Water Quality-Determination of free chlorine and total chlorine·Colorimetric method using *N,N*-diethyl-1,4-phenylenediamine for routine control purposes（1985）。
- 11) JIS K 0400-33-10，水質—遊離塩素及び全塩素の定量—日常管理のための *N,N*-ジエチル-1,4-フェニレンジアミン比色法（1999）。
- 12) R. Bauer，C. O. Rupe：*Anal. Chem.*，**43**，421（1971）。
- 13) L. P. Rigdon，G. J. Moody，J. W. Frazer：*Anal. Chem.*，**50**，465（1978）。
- 14) L. Balt，E. J. Stumhuis，G. E. H. Joosten：*Anal. Chem.*，**53**，1799（1981）。
- 15) 堀 雅宏，小林義隆：分析化学（*Bunseki Kagaku*），**32**，75（1983）。
- 16) 長島珍男，古井秀明，江尻 真，中野信夫：分析化学（*Bunseki Kagaku*），**51**，1175（2002）。
- 17) D. F. Marino，J. D. Ingle，Jr.：*Anal. Chem.*，**53**，455（1981）。
- 18) A. Jain，K. K. Verma：*Chromatographia*，**37**，492（1993）。
- 19) W. C. Askew，S. J. Morisani：*J. Chromatogr. Sci.*，**27**，42（1989）。
- 20) 堀 雅宏，小林義隆：大気汚染学会誌，**14**，483（1973）。
- 21) JIS K 0106，排ガス中の塩素分析方法（1995）。
- 22) 野々村 誠：環境と測定技術，**28**，（8），15（2001）。
- 23) M. Nonomura，T. Hobo，E. Kobayashi，T. Murayama，M. Satoda：*J. Chromatogr. A*，**739**，301（1996）。
- 24) M. Nonomura，T. Hobo：*J. Chromatogr. A*，**804**，151（1998）。
- 25) JIS K 0103，排ガス中の硫黄酸化物分析方法（1999）。
- 26) JIS K 0104，排ガス中の窒素酸化物分析方法（2000）。
- 27) JIS K 0107，排ガス中の塩化水素分析方法（2002）。
- 28) M. Nonomura：*Anal. Chem.*，**59**，2073（1987）。
- 29) M. Nonomura，T. Hobo：*J. Chromatogr.*，**465**，395（1989）。

要 旨

電気伝導度検出器を用いたイオンクロマトグラフィー（IC）で、水中の残留塩素と他の陰イオンとの同時定量法を検討した。水中の残留塩素と

-トルエンスルホンアミド溶液を反応させ、生成したクロラミンTにシアン化カリウム溶液を加えて塩化シアンとし、これをシアン酸イオンに酸化してIC法で分析することにより、残留塩素を定量できる。生成したシアン酸イオンは4時間以上安定で、他の陰イオンと十分に分離されるので、同時定量できる。残留塩素 $0.02 \sim 2.0 \text{ mg l}^{-1}$ の範囲で生成したシアン酸イオンのピーク面積と良好な直線性を示し、相関係数は0.9999である。本法による残留塩素 0.1 mg l^{-1} の相対標準偏差は3.56%である。また、IC法及びジエチル-*p*-フェニレンジアミン（DPD）吸光光度法で水道水中の残留塩素を定量した結果、よく一致していた。