

# 結合塩素の影響を受けずに 遊離有効塩素を選択的に測定する プロセス用残留塩素計

北本 尚, 緒方 清徳, 上田 嘉直子

横河電機(株)科学機器事業部第1技術部

東京都武蔵野市中町2-9-32

## 概要

近年、河川水の汚濁が進み、上水用原水の塩素処理において、高濃度の結合塩素が発生するようになった。特に、冬の渇水期においては、アンモニア性窒素の濃度が高いうえに、水温が低いので、結合塩素が発生し易く、前塩素注入ポイントより下流でも、長時間にわたって存在し続ける。

このため、従来の遊離有効塩素測定用の残留塩素計(電気化学的測定原理)では、結合塩素の妨害が無視しえなくなってきた。

電気化学的測定法における結合塩素の妨害は、遊離有効塩素の分解電圧と結合塩素のそれとが、近接しているために生じるものである。我々が従来より製造している、遊離有効塩素測定用の残留塩素計においても、結合塩素の影響を除去する目的で、遊離有効塩素と選択的に置換する試薬を用い、pHを調整することによって、両者の分離を行う手法を採用している。

今回は、この条件を更に改良して、高濃度の結合塩素が存在しても、その妨害を受けることのない、結合塩素対策型残留塩素計を開発した。また、浄水場においてフィールドテストを行って、測定の長期安定性も確認した。

## キーワード

結合塩素対策型残留塩素計 回転電極式ポーラログラフ法 遊離有効塩素の測定 結合塩素の妨害

## 1. 結合塩素の妨害の原因と対策

**原因** 遊離有効塩素(Free Cl<sub>2</sub>)と、結合塩素(Comb.Cl<sub>2</sub>)の電解電圧-電流特性(ポーラログラム)を、Fig.1 (a)に示す。両曲線は分離していないので、Free Cl<sub>2</sub>を選択的に電解測定できる加電圧は、存在しない。

従来のFree Cl<sub>2</sub>測定用の残留塩素計では、Free Cl<sub>2</sub>と選択的に置換反応する試薬(KBr)を用いて、遊離生成するBr<sub>2</sub>を測定することによって、Comb.Cl<sub>2</sub>との分離を図っている。(Fig.1(b)参照)

しかし、測定精度を出す必要上、また汚れ付着による電極の感度劣化を防止するうえで、測定液のpHを酸性(約pH4.5)にしているために、Free Cl<sub>2</sub>とComb.Cl<sub>2</sub>のポーラログラムの分離が若干不十分である。このために、Comb.Cl<sub>2</sub>の濃度が高くなってくると、その影響が無視しえなくなってくる。

なお、結合塩素には、モノ、ジ、トリクロロアミンの3種類の形態があり、アンモニア性窒素の濃度に対して塩素の注入量を増やして行くに従って、前記の順に変化して行き、最終的には窒素に分解される。しかし、その反応は単純ではなく、温度、pH、塩素の過剰の程度によって反応速度が左右されるため、たとえ、化学

理論的には十分な塩素が添加されていても、反応途中では、クロロミンが存在する。ことに近年は、トリハロメタン等の問題で、注入塩素量を極力少なく抑えようとするため、冬期の低温時にはしばしば高濃度の結合塩素が発生し、長時間存在し続ける。なお、クロロミンの中でFree Cl<sub>2</sub>測定に際し妨害となるのは、ジ-クロロミンである。

**対策** KBrとpH緩衝液を使用する、従来の方式を基にして、改良を行う。

まず、pHを中性寄りに高くして行くと、Comb.Cl<sub>2</sub>のポーラログラムが相対的に電圧マイナス方向に移動して、Free Cl<sub>2</sub>との分離性が向上する。但し、pHを高くし過ぎると、Free Cl<sub>2</sub>のプラトー領域(電圧変化に対して電流が変化しない領域)が崩れて、測定精度が低下する。また、電極等に汚れが付着して、スバンドリフトの原因ともなる。

モノ-クロロミン、ジ-クロロミンに関わらず、試薬と混合した後では、そのポーラログラムが同じになることから、pHが中性近くでは、KBrとの反応の結果、同一生成物となっていることが推察される。

次に、測定電極系を、従来の作用極Pt-対極Ptから、作用極Pt-対極AgBrに変更してみると、pHの場合と同様に、Free Cl<sub>2</sub>とComb.Cl<sub>2</sub>のポーラログラムの分離性が向上する。

KBrの濃度については、低過ぎると、Free Cl<sub>2</sub>のプラトー領域の立上り部分がなだらかとなって、高濃度において直線性が悪化するので、ある程度の濃度が必要である。

この理由としては、Br<sup>-</sup>濃度によって、Free Cl<sub>2</sub>との置換反応速度が影響を受けること、対極(AgBr)における電極反応が影響を受けることなどが考えられる。

## 2. 改良型残留塩素計

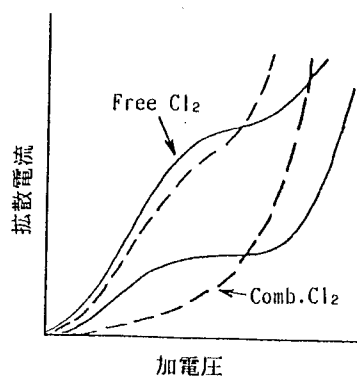
前項の検討結果から次の様に、遊離有効塩素測定用の残留塩素計を改良した。

作用極は回転Pt電極のままだが、対極をPt板からAgBr棒に変えた。試薬濃度を、pHが約6.5になるように緩衝試薬の組成を変更した。但し、KBrの濃度は従来どおりとした。

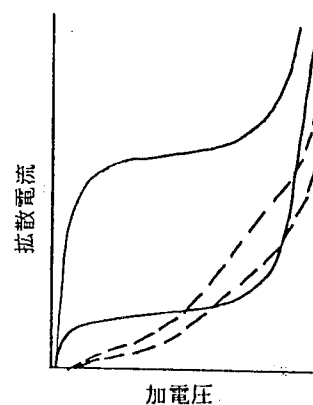
この結合塩素対策型残留塩素計の、外観とフロー図をFig. 2に、仕様をTable 2に示す。

試薬のpHを中性にしたことによって、汚れが付き易くなることに対しては、砂ろ過器で試料水中の汚れ成分を除去する(Fe, Mn系も除かれる)、回転式作用極の回りにガラスビーズを置いて、電極表面に汚れが付くのを防ぐことで対処している。

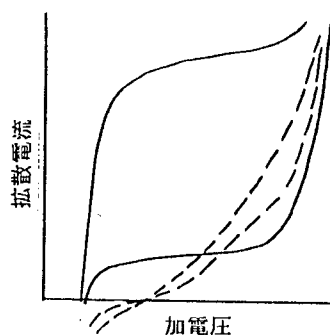
実際に、Free Cl<sub>2</sub>とComb.Cl<sub>2</sub>が共存している試料水を測定した場合に、改良前後でComb.Cl<sub>2</sub>の影響がどの程度変わったかを、Fig. 3に示す。横軸は、基準分析法である電流滴定法(AT法)で測定したFree Cl<sub>2</sub>濃度、右の縦軸は、AT法で測定したComb.Cl<sub>2</sub>の濃度(×印)、左の縦軸は、本残留塩素計で測定したFree Cl<sub>2</sub>濃度(●印)である。また斜めに引かれた破線は、Free Cl<sub>2</sub>の検量線で、Comb.Cl<sub>2</sub>が存在しても●印がこの破線上にあれば、Comb.Cl<sub>2</sub>の影響を受けていないということである。Fig. 3(b)から明らかのように、



(a) 無試薬型

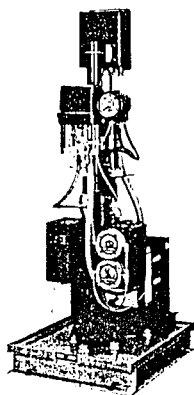


(b) 試薬型(従来)

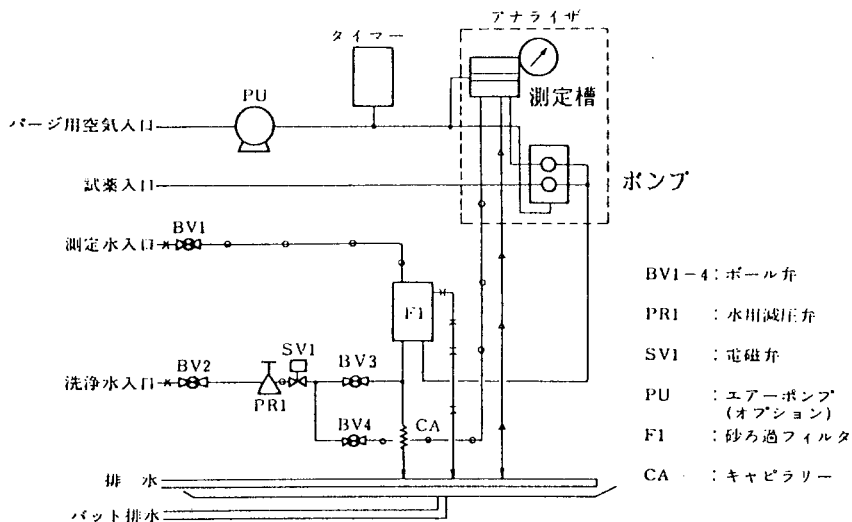


(c) 試薬型(改良)

Fig. 1 塩素のポーラログラム



(a) 外観



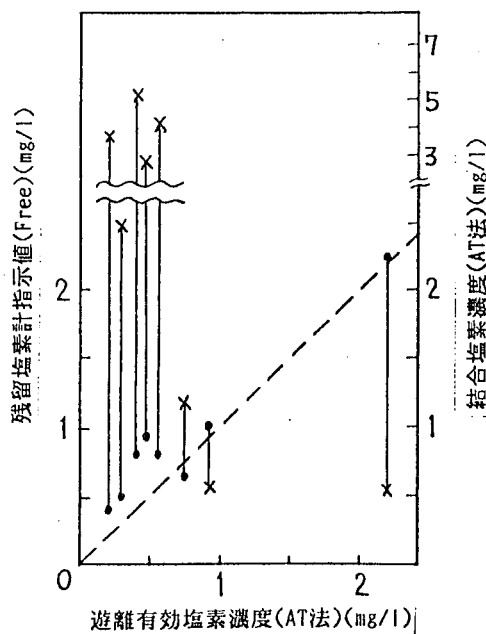
(b) フロー図

Fig.2 改良型残留塩素計

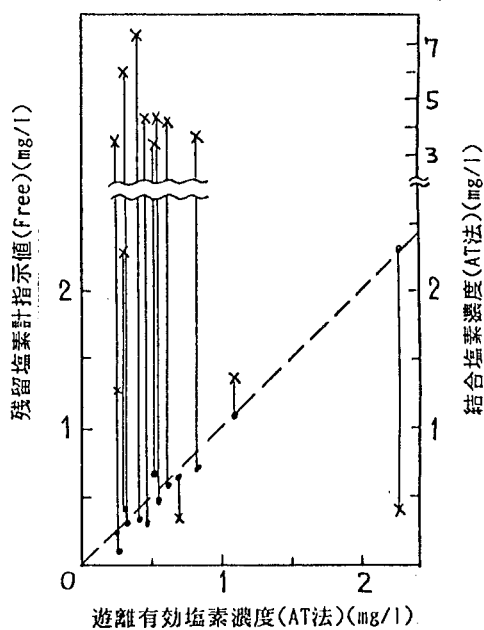
改良後の結合塩素対策型残留塩素計では、Comb.Cl<sub>2</sub>の濃度の5%以下にこの影響が抑えられている。

Table 2 改良型残留塩素計の仕様

|       |                 |
|-------|-----------------|
| 測定対象: | 水溶液中の遊離有効塩素     |
| 測定方式: | 回転電極式ポーログラフ法    |
| 電極:   | 白金(作用極) 臭化銀(対極) |



(a) 改良前



(b) 改良後

Fig.3 結合塩素の影響

### 3. フィールドテスト結果

大阪府下の淀川系の浄水場において、Comb.Cl<sub>2</sub>の発生し易い冬期(88.11~89.3)に、この結合塩素対策型残留塩素計のフィールドテストを行った。Fig. 4に、この結果の一部を示す。

Total Cl<sub>2</sub>はFree Cl<sub>2</sub> + Comb.Cl<sub>2</sub>の濃度で、Total用残留塩素計の測定値、Free Cl<sub>2</sub>①は前処理装置で、あらかじめComb.Cl<sub>2</sub>を分解

( $2\text{NHCl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$  即ちComb.Cl<sub>2</sub>の分解によってFree Cl<sub>2</sub>が増加する)した後にFree用残留塩素計で測定した値、そしてFree Cl<sub>2</sub>②は本結合塩素対策型残留塩素計の測定値である。

Total Cl<sub>2</sub>が増加し、かつFree Cl<sub>2</sub>①及びFree Cl<sub>2</sub>②が減少している場合は、Comb.Cl<sub>2</sub>が発生している。この時Free Cl<sub>2</sub>②はFree Cl<sub>2</sub>①に追従して変化しており、その値は、Free Cl<sub>2</sub>①より若干低めである。即ち、本結合塩素対策型残留塩素計はComb.Cl<sub>2</sub>の影響を受けていない、ということである。

このフィールドテスト期間中は、スタート時にゼロ・スパン校正を行った後は、無保守で運転を続けた。しかしながら、Table 3に示すようにゼロドリフト、スバンドリフトとも小さかった。砂ろ過器、ガラスビーズ洗浄が有効に機能した結果であろう。

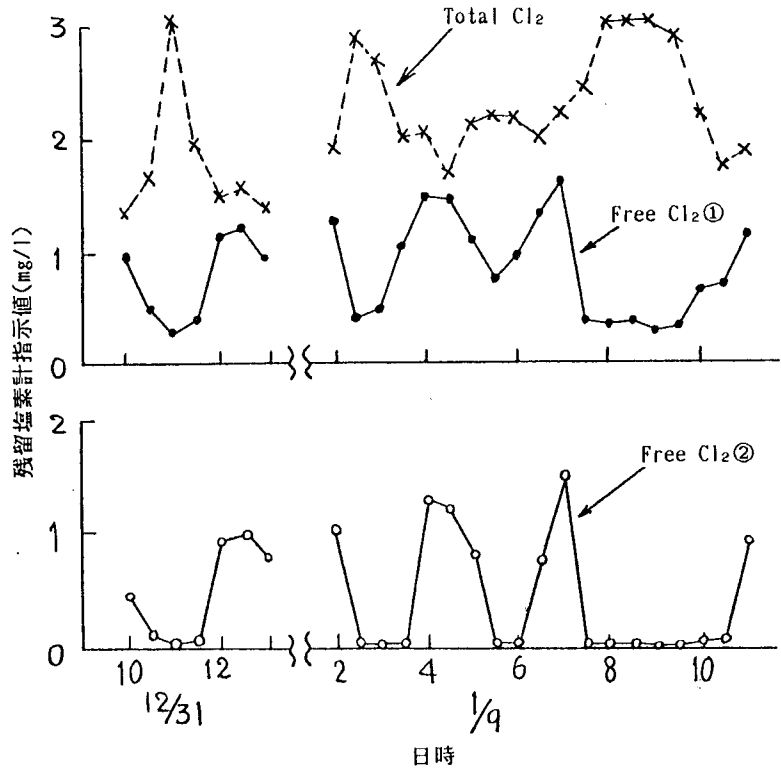


Fig. 4 フィールドテスト結果

Table 3 ドリフトデータ

|         |           |
|---------|-----------|
| ゼロドリフト  | +1%FS/3ヶ月 |
| スバンドリフト | -6% /3ヶ月  |

### 4. あとがき

我々は、過去30年以上にわたって、残留塩素計を製造・販売しており、主として浄水場で使用していただいている。前塩素注入コントロールに使用される、遊離有効塩素測定用の残留塩素計の実績も多い。数年前から、大阪方面を中心に、結合塩素の影響が問題とされるようになり、メーカーとして対策を検討してきた。その結果が以上に述べた内容である。

なお、同じ電気化学的測定法でも、拡散層を形成する手段としては、我々の場合は回転電極式であるが、隔膜を使う方式もある。隔膜電極式では、テフロン等のガス透過性膜中の透過速度が律速となって、拡散電流が決められるとともに、この膜でFree Cl<sub>2</sub>を選択的に透過させることができることとされている。しかしながら我々の実験では、この膜を使用した場合でもComb.Cl<sub>2</sub>が測定されることから、隔膜電極式残留塩素計でComb.Cl<sub>2</sub>の妨害を免れることはできないと考える。