

# 小型残留塩素センサ

小林剛士

(株)堀場製作所

京都市南区吉祥院宮の東町2

## 概要

従来、残留塩素の測定には、オルトトリジンやDPD 試薬を用いた方法が多く用いられてきた。本発表では、隔膜式ポーラログラフィック法を用いた残留塩素センサについて発表を行います。このセンサは、シリコン加工技術とスクリーン印刷技術を応用することによりセンサの小型化と低価格化に成功しました。また、濃度がデジタル表示により一目で分かるため、測定者によるバラツキも発生しません。

## キーワード

残留塩素、ポーラログラフィック、上水

## 1. はじめに

残留塩素とは、塩素処理により水中に残留した有効塩素の事であり酸化力を有し、塩素イオンとは化学的に性質が異なります。この残留塩素は、塩素・遊離型有効塩素(遊離残留塩素)・結合型有効塩素(結合残留塩素)と区別され、塩素の希薄な溶液の場合、pH4では次亜塩素酸(HClO)として存在し、pH10では次亜塩素イオン(ClO<sup>-</sup>)として存在する。また次亜塩素酸は、水中のアンモニア、アミノ酸、アミン類などと反応すると結合型残留塩素になり、次亜塩素酸と比べて殺菌力が劣る事が知られています。

国内の水道水は、消毒を塩素で行われており、残留塩素は殺菌効果の保証としての意義が大きいとされていますが、多すぎる時は水に塩素臭を与え金属などの腐食性を増す障害となります。また、最近塩素の大量投入によりトリハロメタンのような発癌性物質の発生も問題とされています。

この残留塩素の測定には、オルトトリジンやDPD 試薬を添加して液体の色の変化を見ることがされてきました。これらの試薬は有害性が強く、また色の変化を見るため測定者による指示誤差の発生する可能性が指摘されています。今回、私どもでは、試薬なしで測定できる小型センサを開発し、ポケットサイズの試作機を完成させました。図1参照。この試作機の性能と今後の可能性について、以下に述べます。

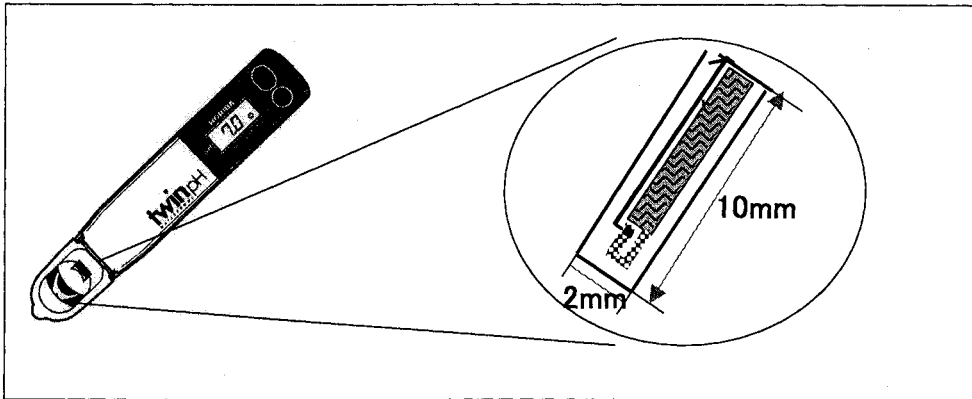


図1. 試作機

## 2. センサの構成

センサの構造図を図2に示します。

センサはシリコン加工技術とスクリーン印刷技術を応用して作られ、カソード部は白金、アノード部は銀極からできています。センサの最上部は透過膜を備え、次亜塩素を透過し、妨害イオンやガスが内部へ侵入するのを防ぎます。カソード・アノードと透過膜の間には電解質が保持される構造となっています。

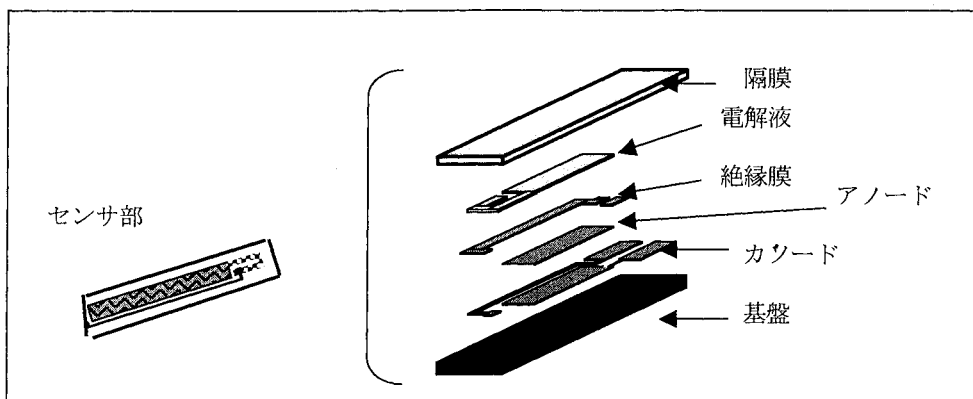
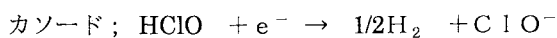


図2. センサの構造

このセンサに、0.15Vの電圧を印加すると、カソード、アノードでは以下の化学反応が起こります。



検出部でカソード、アノード間に流れる電流を読み取ることで、残留塩素の濃度がわかることとなります。

このセンサでは 2mg/L で 約 2mA の電流が流れます。

### 3. 測定結果

測定には、一定濃度の次亜塩素酸溶液につけ校正を行う必要があります。2.0mg/Lで校正を行い、次亜塩素酸カリウム希釈水とDPD法での測定結果との比較を図3に示します。DPD法と比較して0.1mg/L以内の誤差で測定ができています。

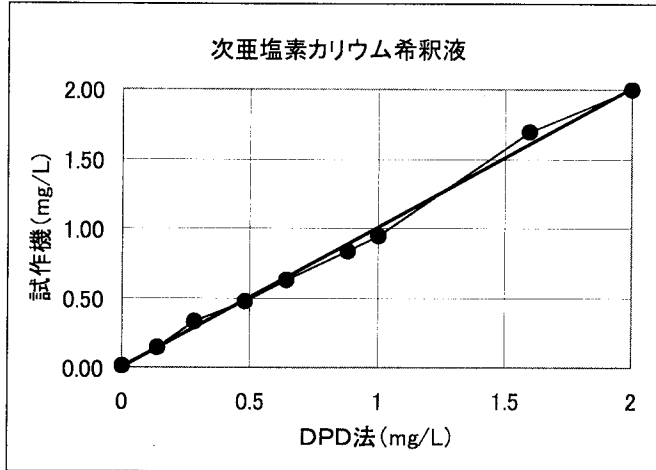
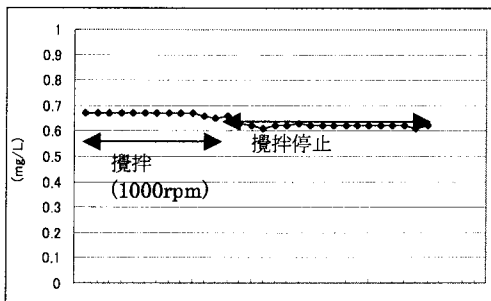


図3. 相関データ

また、通常ポーラログラフィックで測定した場合、サンプルを攪拌している時と攪拌していない時では指示値に大きな差(50%程度)が生じるため、一定速度で攪拌をする必要がありました。この残留塩素センサでは、カソードの面積が極端に小さく電解量が小さいため、拡散層の厚さが小さくなり攪拌をしなくとも安定した出力が得られるようになりました。図4参照。これにより、攪拌が不要となり、製品の低コスト化が実現できると期待しております。実際に水道水で測定した時におけるDPD法との指示比較を表1に示します。



	DPD法(mg/L)	試作機(mg/L)
長期間使用していない水道栓の初期水 1	0.02	0.03
長期間使用していない水道栓の初期水 2	0.03	0.04
水道水1	0.30	0.32
水道水2	0.40	0.43

表1. 水道水での比較

### 4. 今後の展開

残留塩素の測定には水道水の水質確認の他に、地下鉄工事などで漏水が起きた際に水道水か雨水かどうかの確認や プールなどでの水質監視など多くの需要が見込まれます。また、現在このセンサでは遊離塩素の測定に威力を発揮しますが、実際の水道水では結合塩素の測定も重要とされており、アプリケーションなどにより結合塩素も測定できないか検討中です。

現在、試作中のセンサを完成させ、多くの分野で使われる事を期待しております。