

## 水中の極微量遊離塩素の蛍光検出— フローインジェクション分析法

青木豊明\*、加藤邦和、宗森 信

大阪府立大学 工学部 環境化学講座  
〒591 堺市百舌鳥梅町4丁804

---

Flow injection analysis of ultra-trace free chlorine in water by  
fluorometric detection

Toyoaki Aoki\*, Kunikazu Kato, Makoto Munemori

Laboratory of Environmental Chemistry, College of Engineering,  
University of Osaka Prefecture, Mozu-umemachi, Sakai 591, Japan

Flow injection analysis was developed for a fluorometric determination of free chlorine in water with nicotinamide and sodium sulfite as reagent. Linear calibration curve was obtained over the range from 30 ppb to 80 ppm for free chlorine. Detection limit(S/N=3) was 0.8 ppb. The relative standard deviation(n=7) was 2.0 % at 1.10 ppm. The analytical speed was 30 samples/hour. Free chlorine was determined without interference from various inorganic salts, Cr(VI), Mn(VII), and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

---

### 1. 緒言

水中の遊離塩素のフローインジェクション分析法(FIA)としては比色定量する方法<sup>1)</sup>、アンペロメトリックに検出する方法<sup>2)</sup>、ポテンシヨメトリックに検出する方法<sup>3)</sup>などが報告されている。著者らは、ニコチン酸アミドに亜硫酸ナトリウムを共存させることにより、水中の極微量の遊離塩素を蛍光検出できることを見いだした。

今回、この方法を基礎検討し、水中の極微量遊離塩素のフローインジェクション分析法を確立した。

## 2. 実験

### 2-1 試薬

試薬はすべて特級品を用いた。ニコチン酸アミド溶液としてはニコチン酸アミド40gを再蒸留水に溶解し、100mlとしたものを用いた。水酸化ナトリウム溶液は再蒸留水を用いて10Mのものを調製し、使用の際、3Mに希釈して用いた。亜硫酸ナトリウム溶液は貯蔵しておくで酸化されるため、使用直前に0.2Mのものを調製した。

遊離塩素の貯蔵液の調製は以下のようにして行った。市販の7%次亜塩素酸ナトリウム溶液を再蒸留水で10倍に希釈し、これに塩酸を加え、この溶液にヘリウムガスを通気して、生成した塩素ガスを1M水酸化ナトリウム溶液に再吸収させて精製次亜塩素酸ナトリウム溶液を調製した。この溶液をヨウ素還元滴定法で標定し使用の都度希釈して用いた。

試薬の調製に用いた再蒸留水は蒸留水にアルカリ性過マンガン酸カリウムを加えてPyrex製蒸留器で蒸留したものである。再蒸留水は試薬溶解直前に20分間沸騰し、室温まで冷却したものを使用した。

### 2-2 装置および操作法

本研究に用いた装置の概略図を図1に示す。特に断わらない限り、以下の実験では遊離塩素として、800ppb次亜塩素酸ナトリウムを含む試料水をマイクロシリンジで1500 $\mu$ l、注入口(A)から注入した。注入された試料水は40%ニコチン酸アミド溶液と混合(B)され、続いて0.2M亜硫酸ナトリウム溶液(3M水酸化ナトリウム溶液)と混合された。この混合溶液は95 $^{\circ}$ Cの恒温槽内の加熱コイル(長さ5m)に送られ、その後、氷水に浸された冷却コイル(長さ1m)で冷却後、液体クロマトグラフ用蛍光検出器(日本分光製蛍光検出器FP110型)で反応生成物の蛍光強度を測定した。蛍光検出のための励起波長としては372nm、蛍光波長としては467nmを用いた。送液ポンプとしてはペリスターポンプ(東京理化製MP-3型)を使用した。ペリスターポンプ部の送液管は内径2.0mm、外径3.5mmのタイゴン管を使用した。その他は全て内径1.0mm、外径1.5mmのテフロン管を使用した。キャリアー液、

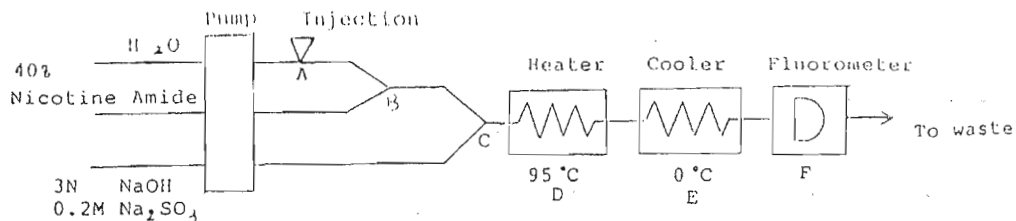


Fig.1 Schematic diagram of present method.

ニコチン酸アミド溶液、および亜硫酸ナトリウム溶液の流量は、それぞれ1.10、1.72、1.18ml/minに設定した。

### 3. 結果および考察

#### 3-1 ニコチン酸アミド溶液の最適濃度

ニコチン酸アミド濃度の増加とともに図2に示すように蛍光強度は増大した。しかし、ニコチン酸アミドは40%以上溶解しないためニコチン酸アミドとしては40%のものを以後使用した。

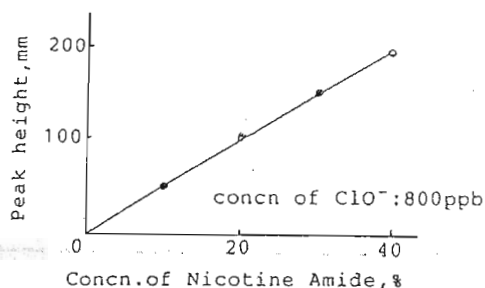


Fig.2 Effect of Nicotine Amide.

#### 3-2 亜硫酸ナトリウム溶液の最適濃度

図3に示すように亜硫酸ナトリウム濃度の増加とともに蛍光強度は増大し0.1M以上で一定になった。しかし、亜硫酸ナトリウムは溶存酸素により酸化を受けるため、使用濃度としては0.2Mのものをを用いた。

亜硫酸ナトリウムと一緒に加える水酸化ナトリウムの濃度の影響を調べたが、2M以上で蛍光強度はほぼ一定になったことから、水酸化ナトリウム濃度としては2Mを選んだ。

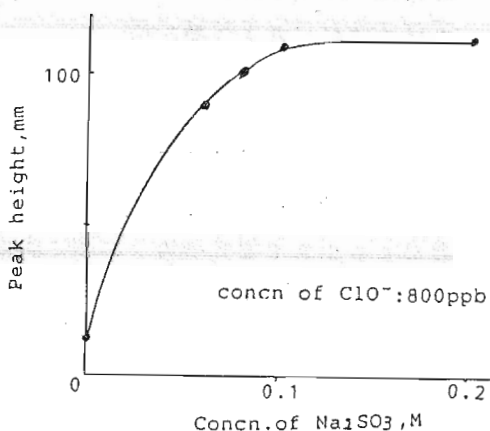


Fig.3 Effect of sodium sulfite.

### 3-3 加熱温度の最適化

加熱コイルを浸した恒温槽の温度が増大するにつれて、図4に示すように蛍光強度は増大した。95°C以上に加熱すると、加熱コイル内で気泡が激しく生じるため測定不可能になる。そこで、加熱温度としては95°Cに設定し、加熱コイルの直後に氷水に浸した冷却コイルを付けた。このようにすることにより、ベースラインを安定化させることができた。

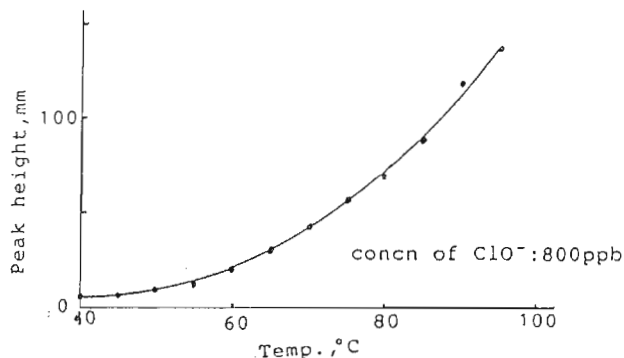


Fig.4 Effect of temperature.

### 3-4 試料体積の影響

図5に試料体積の影響を示した。1500 $\mu$ lまでは試料体積と蛍光強度との間に直線関係があり、1500 $\mu$ l以上では、少し頭打ちの傾向になった。また、試料体積が増大すると、ピークが広がりベースラインにもどる時間が長くなるため迅速性に欠ける。以上のことから、試料体積としては1500 $\mu$ lを選んだ。

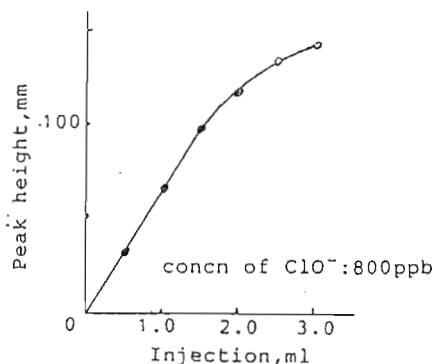


Fig.5 Effect of Injection volume

### 3-5 検量関係と精度

以上の実験結果より決定された最適条件下で、次亜塩素酸濃度30ppbから80ppmまで蛍光強度との間に直線関係があり、検出限界(S/N=3)は0.8ppbであった。1.10ppmにおける繰り返し測定(N=7)の変動係数は2.0%であった。

### 3-6 干渉

自然水中に一般に溶存していることが知られている無機塩類の本法に及ぼす干渉を調べた(表1)。調べた全ての無機塩類は本法に影響を及ぼさなかった。

表2には、種々の酸化剤の本法に及ぼす影響を調べた。クロム(VI)、マンガ

ン(VII)、過酸化水素はほとんど影響を及ぼさないが、次亜塩素酸と同じハロゲン酸はかなりの蛍光強度を示した。このことより蛍光生成物の反応としては、ハロゲン酸特有の反応が生じていると考えられる。また、本法によって臭素、ヨウ素の微量定量が可能である。

Table 1. Interference from foreign species.

species	concn.(ppm)	recovery(%)
NaCl	50	98
NaNO <sub>3</sub>	50	102
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	103
CaCl <sub>2</sub>	50	97
MgCl <sub>2</sub>	50	99

concn. of ClO<sup>-</sup>: 800 ppb

Table 2. Signals obtained from other oxidants.

oxidant	concn.(x10 <sup>-5</sup> M)	peak height(mm)
Cr(VI)	1.06	0
Mn(VII)	1.38	5.8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.94	0
ClO <sup>-</sup>	1.15	125.4
BrO <sup>-</sup>	1.65	131.5
IO <sup>-</sup>	1.25	157.7

#### 文献

- 1) D.J.Leggett, N.H.Chen, D.S.Mahadevappa, *Fresenius' Z.Anal.Chem.*, **315**, 47(1983).
- 2) A.N.Tsaousis, C.O.Huber, *Anal.Chim.Acta*, **178**, 319(1985).
- 3) M.Trojanowicz, W.Matuszewski, A.Hulanicki, *Anal.Chim.Acta*, **136**, 85(1982).

(1987年 7月15日受理)