

論文

殺菌・消毒用電解酸化希薄食塩水の化学組成に関する検討（第4報）  
電解酸化水中の塩素系微量成分の定量\*

Study on the Composition of Disinfectant Electrolytically Oxidized Dilute NaCl Aqueous  
Solution. IV. Determination of Trace Chlorine-related Components

土屋 桂\*\*、寺沢 勇治\*\*

Katsura TSUCHIYA, Yuuji TERASAWA

殺菌・消毒用電解酸化希薄食塩水の化学組成に関する検討 (第4報)  
電解酸化水中の塩素系微量成分の定量\*

Study on the Composition of Disinfectant Electrolytically Oxidized Dilute NaCl Aqueous Solution. IV. Determination of Trace Chlorine-related Components

土屋 桂 Katsura TSUCHIYA\*\*

寺沢 勇治 Yuuji TERASAWA\*\*

Abstract

Selective determination of chlorite, chlorate, and perchlorate ions was carried out to characterize a typical disinfectant electrolyzed dilute NaCl solution from constituent chlorine-related species. Masking of hypochlorous acid present in large excess by ethylenediamine and ion chromatography were used for chlorite and chlorate ions determination and methylene blue spectrophotometry was applied for perchlorate ion determination.

The sample solution of pH 2.85 with 5 mM chloride ion, 0.5 mM residual chlorine, and an oxidation-reduction potential of 1.34 V vs. NHE was prepared as a resultant anolyte of diaphragm electrolysis using 4.3 mM NaCl.

The concentration of chlorate and perchlorate ions were determined to be 0.046 mM and 0.002 mM respectively, while chlorite ion was not detected (<0.0012 mM). By these analytical results and  $Cl_2(aq)/HClO(aq)$  equilibrium consideration, this typical disinfectant acid-type electrolyzed dilute NaCl solution was characterized as 5 mM  $Cl^-$ —0.5 mM  $HClO$ —0.05 mM  $ClO_2^-$  aqueous solution concerning chlorine-related components.

Key words : electrolyzed dilute NaCl solution, chlorine disinfectant, chlorine-related component, quantitative analysis.

1. 緒言

機能水ともよばれる、希薄電解質水溶液の電解酸化液は、簡便な装置で生成させることができ、環境を汚すこともない強力な殺菌・消毒剤として、その有用性が次第に認められ医療現場などにおいて広く使われ始めた。また科学的な臨床データの蓄積や生成装置の標準化が進んだため、最近一部の機種について、用途を限ったかたちながら、初めて医療用具としての認可が与えられた。

しかし、生成水の組成・物性の詳細、その殺菌・消毒作用効果との対応、作用機序については依然として未解明な部分が多い。

著者らは代表的な機能水である、希薄食塩水をアノード酸化した酸性溶液について、基本的な化学組成と物性の確認・整理を行ってきたが、本報では微量塩素系化学種である亜塩素酸イオン  $ClO_2^-$ 、塩素酸イオン  $ClO_3^-$ 、過塩素酸イオン  $ClO_4^-$  の定量結果を述べ、さらに全塩素系化学種の成分構成という観点から当該水溶液の特徴を整理した。

2. 塩素系化学種の分別定量法

多種類の塩素系化学種 ( $Cl^-$ ,  $Cl_2$ ,  $HClO$ ,  $ClO^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  など) が共存する溶液中のそれぞれの化学種の定量、特に多量成分と微量成分が共存する場合の分析は簡単ではなく、これまで必要に応じて新しい分析法が開発されてきた。

例えば  $ClO^-/ClO_2^-$  混合溶液の場合には、 $As_2O_5$  または  $H_2O_2$  との反応性の違いを利用する方法、 $Fe(II)$  または  $I^-$  との直接反応を利用して分光測光する微量分析法、それぞれに適する pH でヨウ素滴定を行う分別定量法がある。<sup>2)</sup> しかしながら、

これらいずれの方法も、一方のイオンが過剰に存在する場合や高濃度の場合には使えない等の制約があった。

このため、Suzukiらは  $ClO^-$  分解の速度論および  $ClO^-/ClO_2^-$  間の反応の研究に使用すべく  $ClO^-/ClO_2^-$  溶液中の成分イオンの直接個別定量法を検討した。<sup>2)</sup> 彼等が開発した方法は、塩基性溶液中では  $ClO^-$  は  $SO_3^{2-}$  によって急速に還元されるのに対し  $ClO_2^-$  は還元されないという特性を利用して、先ず pH 10.5 のホウ酸緩衝溶液中で  $SO_3^{2-}$  を過剰に添加した後、未反応の  $SO_3^{2-}$  をヨウ素滴定して  $ClO^-$  を定量し、ついでそのまま pH 2 に調整してヨウ素滴定し、pH 10.5 においては未反応であった  $ClO_2^-$  を定量するというものである。

Bolyardらは、有害物質であり、低レベル毒性をもつ  $ClO_3^-$  が飲料水中に見つかり、米国環境保護局が含有量の規制を検討していることに関連して、 $ClO_3^-$  の起源を調べる必要から塩素殺菌剤として使用されている  $NaClO$  濃厚溶液と塩素殺菌飲料水の分析を目的として、 $ClO^-$  が過剰に存在する場合に  $ClO_2^-$  と  $ClO_3^-$  を個別に定量する方法を検討した。<sup>3)</sup> 彼等が開発適用した方法は、エチレンジアミンによって  $ClO^-$  をマスクングした後にイオンクロマトグラフィーを適用するものである。

Adamらは、同上の問題に関連して、 $ClO^-$  が高濃度で存在する場合に  $ClO^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $ClO_3^-$  を個別かつ直接定量する方法を検討した。<sup>4)</sup> 彼等が開発した方法は、pH 10.5 で  $SO_3^{2-}$  標準溶液を滴下し  $ClO^-$  を選択還元してポテンシオメトリー滴定すると同時に、 $ClO_2^-$ ,  $ClO_3^-$  の定量の前処理としてのマスクングとなし、残って  $ClO^-$  がなくなった液を pH 1.3 で  $S_2O_3^{2-}$  標準溶液によるヨウ素滴定をポテンシオメトリーで行って  $ClO_2^-$  を定量し、最後に 6 M  $H^+$  の強酸性で  $S_2O_3^{2-}$  標準溶液によるヨウ素滴定を肉眼終点判定で行って、 $ClO_3^-$  を定量するものである。

田坂らは、水銀法食塩電解の隔膜電解への全面製法転換に

\* 原稿受付 平成9年6月19日

\*\* 基礎教育系列

伴って生じた、製品 NaOH 中の不純物塩素酸化合物の増加問題などに関連して、 $\text{ClO}_2^-$  の生成反応機構解析の必要から  $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_4^-$  系の分別定量法としてレーザーラマンスペクトル法と紫外吸光度法を用いる方法の検討を行っている。<sup>9)</sup>

著者らは、電解酸化水の微量成分分析に当たって、これらの分析法を参考に、適合性、操作性、分析精度の点から  $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  の定量についてはエチレンジアミンによる  $\text{ClO}_2^-$  マスキング法とイオンクロマトグラフィーの組合せを、 $\text{ClO}_4^-$  についてはメチレンブルー吸光度法を使用することにした。

### 3. 実験項目

酸化性の塩素系化学種であって、酢酸酸性のヨウ素滴定で残留塩素(有効塩素)として定量される化学種、すなわち溶解塩素  $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 、次亜塩素酸  $\text{HClO}$ 、次亜塩素酸イオン  $\text{ClO}_2^-$ 、亜塩素酸イオン  $\text{ClO}_2^-$  のうちの亜塩素酸イオン  $\text{ClO}_2^-$ 、この方法で定量されない塩素酸イオン  $\text{ClO}_3^-$  と過塩素酸イオン  $\text{ClO}_4^-$  の3成分について分別定量を行う。

検討項目は次の通りである。

- (1) 使用試薬の純度検定
- (2) 電解酸化希薄食塩水中の上記微量成分の定量
- (3) 調合酸化水中の上記微量成分の定量

### 4. 実験方法

#### 4.1 試薬および試料の調製

##### (1) 試薬

塩化ナトリウム(純度 99.98%; マナック 容量分析用標準物質)、次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素 5%以上; 関東化学 試薬一級)、亜塩素酸ナトリウム(純度 80%; 和光純薬 試薬)、塩素酸ナトリウム(純度 99%; 関東化学 試薬特級)、過塩素酸ナトリウム(純度 96%; 関東化学 試薬特級)、塩酸(純度 35-37%; 関東化学 試薬特級)を使用した。

なお使用に先立って純度の検定を行った。

##### (2) 試料の調製

試料調製には、島津理化学器械製 SWAC-500型純水製造装置によって水道水をイオン交換処理後蒸留した、電気伝導率 1.6-2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (25°C) の蒸留水を用いた。

電解酸化水は前報<sup>9)</sup>に進じて行った。すなわち 0.35 g の塩化ナトリウム試薬を 1.4 L の蒸留水に溶かした  $4.28 \times 10^{-3} \text{M}$  NaCl (0.025 質量%) 水溶液を二分して両極液とし、バッチ式隔膜電解装置で直流電解した後のアノード液 0.7 L を試料とした。電解は、極間距離 10 mm で対向した 2 枚の白金焼成純チタン電極板(板面積 0.825  $\text{dm}^2$ ) 間に浴電圧 11.7 V を 15 分間かけて行った。電解酸化水試料の主な組成と液性は、塩化物イオン濃度 175.6 mg/L、残留塩素濃度 35.4 mg/L、酸化還元電位 1.34 V vs. NHE、pH 2.85 であった。

調合酸化水は、次亜塩素酸ナトリウム試薬 0.7 mL、3 M 塩酸 0.8 mL、塩化ナトリウム試薬 141.2 mg を蒸留水 1 L に溶解し、上記電解酸化水の主要な組成と液性に合わせて調製した。

両方の試料溶液とも 100 mL ポリエチレン容器に上部空間を残さぬように充填して密栓保存し、調製の翌日に分析に供した。

#### 4.2 試薬の純度測定

##### (1) $\text{NaClO}_2$ 試薬の検定

酢酸酸性下のヨウ素滴定による。試薬(純度 80%) 0.5 g を蒸留水に溶かして 250 mL とし、この 25 mL に蒸留水 50 mL、KI 3 g、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+5) 5 mL を加えて 10 分間放置後、0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  で滴定する。

##### (2) $\text{NaClO}_3$ 試薬の検定

過マンガン酸カリウム滴定法による。試薬(純度 99%) 5 g を蒸留水に溶かして 100 mL とし、この 10 mL に  $\text{FeSO}_4$  溶液を加えた後、 $\text{N}_2$  雰囲気下で 10 分間煮沸してから同雰囲気下で冷却し、 $\text{MnSO}_4$  溶液を添加してから 0.02 M  $\text{KMnO}_4$  溶液で滴定する。

##### (3) $\text{NaClO}_4$ 試薬の検定

陽イオン交換・中和滴定法による。試薬(純度 96%) 3 g を蒸留水に溶かして 250 mL とし、その 25 mL を強酸性陽イオン交換樹脂(Amberlite IR-120B)カラムに通し、更に蒸留水 30 mL の通水を 5 回繰り返して回収した全溶出液を 0.1 M NaOH で滴定する(フロムフェノールブルー指示薬)。

#### 4.3 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ のイオンクロマトグラフィーによる分別定量

##### (1) 試料分析における試料前処理

pH 3 程度の電解酸化水、調合酸化水試料は、塩素系化学種として  $\text{Cl}^-$ 、残留塩素(主として  $\text{HClO}$ ) を多量に含んでいるため、微量成分である  $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  をイオンクロマトグラフィーで定量するためには、これら化学種による妨害を防止する必要がある。ここでは  $\text{ClO}_2^-$  のピークを覆い隠して検出できなくする大量の  $\text{Cl}^-$  をあらかじめ  $\text{Ag}^+$  カートリッジで除去し、また陰イオン交換樹脂から成る分極カラムに損傷を与える残留塩素分はあらかじめエチレンジアミンでマスキングするという方法<sup>9)</sup>をとる。実際の操作はつぎの通りである。

試料溶液 45 mL に 0.1 M NaOH 2.5 mL、0.4 M エチレンジアミン 0.05 mL を添加し、これを 50 mL に希釈する。つぎに  $\text{Ag}^+$  カートリッジ(Dionex 製 OnGuard-Ag) を純水 5 mL を入れた注射器に取り付け、2 mL/分の流速で洗浄する。この注射器の中に試料を約 5 mL 入れて押し出し、初めの 3 mL は捨てて残りの 2 mL を回収して測定に供する。

##### (2) イオンクロマトグラフと測定条件

島津製作所製高速液体クロマトグラフ LC-10A を使用。主要な構成は送液ポンプ LC-10AD、電気伝導度検出器 CDD

-6A。測定条件を表1に示す。0.01, 0.03, 0.05 mM 相当の  $\text{NaClO}_2$  および 0.01, 0.05, 0.10 mM 相当の  $\text{NaClO}_3$  を調製し、外部標準法で検量線を作成した。

Table 1 Ion chromatographic experimental conditions

experimental parameter	experimental condition
instrument	Shimadzu LC-10A liquid chromatograph
detection	CDD-6A conductivity
anion separator column	IC-A3
guard column	IC-GA3
eluent	2.0 mM <i>p</i> -hydroxybenzoic acid / 2.2 mM 2-(diethylamino)ethanol 1.2 mL/min
eluent flow rate	1.2 mL/min
injection loop volume	100 $\mu\text{L}$
sample injection volume	100 $\mu\text{L}$

#### 4.4 $\text{ClO}_4^-$ のメチレンブルー吸光度法による定量

文献<sup>9)</sup>を参考に検討し確立した。以下の分析操作による。

- ①試料液 10 mL を 50 mL 分液漏斗に取り、0.04% メチレンブルー 2 mL、1,2-ジクロロエタン 20 mL を加えて激しく振とう。
- ②下側のジクロロエタン層を別の分液漏斗に抜き取り、蒸留水 20 mL を加えて振とう (2回繰り返す)。
- ③ジクロロエタン層を乾燥濾紙で透過して、10 mm ガラスセルを用い 660 nm における吸光度を測定 (日本分光製 Ubest-50 型紫外可視分光光度計)。

検量線は 0.01, 0.03, 0.05 mM 相当の  $\text{NaClO}_4$  を調製し、外部標準法で作成した。

### 5. 実験結果

#### 5.1 $\text{ClO}_2^-$ の分析結果

検量線作成に使用した  $\text{NaClO}_2$  試薬の純度は 80.46% であった。適用したイオンクロマトグラフィー測定条件では、保持時間 4.9 分付近に  $\text{ClO}_2^-$  のピークが現れ、濃度と高い相関を示した ( $r=1.00000$ )。図1に検量線を示す。クロマトグラフの感度を最大にしてベースラインを描かせたときのノイズピークの 1/2 を  $S/N=1$  として  $S/N=2$  を検出下限とみなすと、本分析法における  $\text{ClO}_2^-$  の検出下限は 80 ppb (0.0012 mM) である。

電解酸化水試料、調合酸化水試料ともピークを示さず、従っていずれも  $\text{ClO}_2^-$  不検出 (0.0012 mM 以下) となった。

#### 5.2 $\text{ClO}_3^-$ の分析結果

検量線作成に使用した  $\text{NaClO}_3$  試薬の純度は 99.48% であった。適用したイオンクロマトグラフィー測定条件では、保持時間 7.9 分付近に  $\text{ClO}_3^-$  のピークが現れ、濃度と高い相関を示した ( $r=0.999994$ )。図2に検量線を示す。

電解酸化水試料、調合酸化水試料の  $\text{ClO}_3^-$  濃度として得られた値はそれぞれ 0.046 mM と 0.133 mM である。

#### 5.3 $\text{ClO}_4^-$ の分析結果

検量線作成に使用した  $\text{NaClO}_4$  試薬の純度は 96.56% であった。図3に吸光度法の検量線を示す。良好な直線性を示している。メチレンブルー吸光度法は  $\text{ClO}_4^-$  による妨害が知られているため、その影響の度合いを調べたが、同条件における 1 mM  $\text{NaClO}_3$  の吸光度は蒸留水によるブランク試験との差がなく、上記の 0.046~0.133 mM  $\text{NaClO}_3$  では影響がないことが確認できた。

電解酸化水試料、調合酸化水試料の  $\text{ClO}_4^-$  濃度として得られた値はそれぞれ 0.0020 mM と 0.0024 mM である。

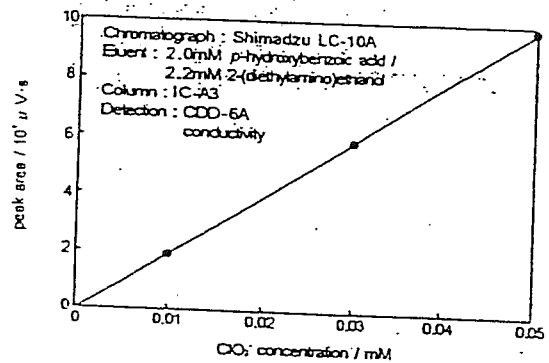


Fig.1 Working curve for  $\text{ClO}_2^-$  determination

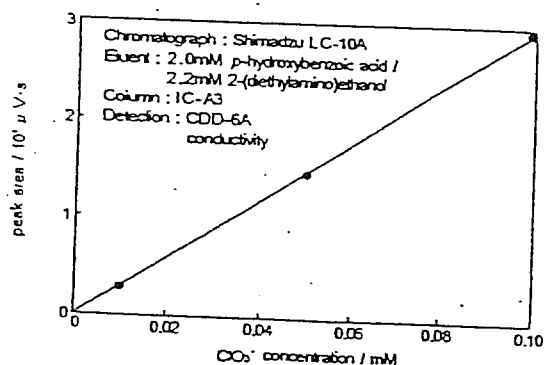


Fig.2 Working curve for  $\text{ClO}_3^-$  determination

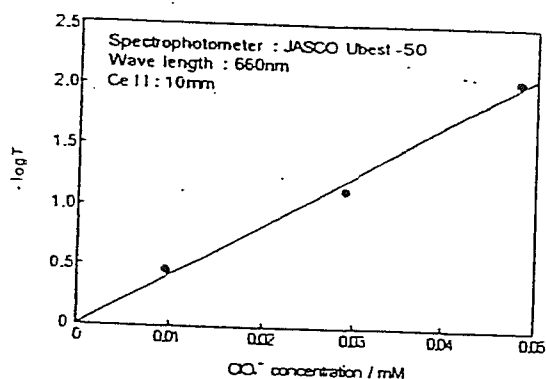


Fig.3 Working curve for  $\text{ClO}_4^-$  determination

表2に以上の分析結果をまとめて示す。

Table 2 Content of chlorite, chlorate, and perchlorate ions

species	electrolytically oxidized dilute NaCl solution	non-electrolytically prepared corresponding reference solution
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	not detected(<0.0012)	not detected(<0.0012)
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.046	0.133
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.0020	0.0024

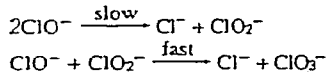
(unit: mM)

6. 考察と結論

6.1 電解酸化水中の塩素系微量成分の存在量

電解酸化水中の主要な塩素系化学種である Cl<sup>-</sup> (電解酸化されずに残った Cl<sup>-</sup>と電解酸化産物である Cl<sub>2</sub> が水との間で不均化分解を起こして生じた Cl<sup>-</sup>の合計) 4.95 mM, および残留塩素分 0.50 mM に比較して, 他の化学種の存在量ははるかに低い。

ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>が検出されないことは, Cl<sub>2</sub>の加水分解では生ぜず, HClOの不均化でも生じないこと,<sup>2)</sup> ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>は酸性溶液中で触媒があると急速に ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>と Cl<sup>-</sup>に分解する特性をもつこと,<sup>3)</sup> 塩基性水溶液中で起きる ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>の不均化反応 3ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> → 2Cl<sup>-</sup> + ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> の中間体として ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>を生じるが, すぐに分解すること<sup>4)</sup>などから推測できる。



ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>は 0.05 mM のレベルで存在するが, これは電解時および電解後に僅かながら起きる 3Cl<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O = CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + 5Cl<sup>-</sup> + 6H<sup>+</sup>の反応によるものだと考えられる。不純物 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>の生成機構としては外に光分解がありうるが, 今回の試料ではこれの寄与は考慮しなくてよい。

ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>は 0.0020 mM のレベルであり, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>の僅かな不均化によることが考えられる。

6.2 調合酸化水中の塩素系微量成分の存在量

調合酸化水に ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>が検出されないことは電解酸化水と同様に説明できる。ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>は 0.133 mM で電解酸化水に比べてかなり高く, これは調製に用いた NaClO 試薬中の不純物 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>によるものである。本 NaClO 試薬原液中に含まれていた, 試薬製造工程中であるいは貯蔵中に生成した不純物 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度は 15.9 g/L (=0.19 M)であり, これは残留塩素濃度約 6% すなわち本来の試薬成分である ClO<sup>-</sup>の濃度約 44 g/L (=0.85 M)に対してかなり大きな酸化性不純物の量ということになる。このため NaClO 調合薬剤を微生物試験などで使用する場合には, NaClO 試薬中の不純物 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>の存在について十分な注意が必要になる。

ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>に関する事情は電解酸化水の場合と同じであると考えられる。

6.3 電解酸化水中の残留塩素分の存在形態

酢酸酸性で行うヨウ素滴定で求める残留塩素 (有効塩素) は, モル濃度で表すと [Cl<sub>2</sub>(aq)]+[HClO(aq)]+[ClO<sup>-</sup>(aq)]+2 [ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>(aq)]であるが, 電解酸化水中には ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>が検出されないため, 結局 [Cl<sub>2</sub>(aq)]+[HClO(aq)]+[ClO<sup>-</sup>(aq)]となる。

密閉容器中, 上部に空間を残さずに電解酸化水を充填した場合の平衡状態では 25℃において, 次の関係が成立している。

$$\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_{0-1}} \text{HClO}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$$

$$K_{0-1} = \frac{(\text{HClO}(\text{aq}))(\text{H}^+(\text{aq}))(\text{Cl}^-(\text{aq}))}{(\text{Cl}_2(\text{aq}))(\text{H}_2\text{O})} = 10^{-2.38} \quad (1)$$

および

$$\text{HClO}(\text{aq}) \xrightleftharpoons{K_{\omega}} \text{H}^+(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq})$$

$$K_{\omega} = \frac{(\text{H}^+(\text{aq}))(\text{ClO}^-(\text{aq}))}{(\text{HClO}(\text{aq}))} = 10^{-7.49} \quad (2)$$

希薄溶液であるので, 式の中の活量 ( ) をモル濃度 [ ] で置き換えた近似で, (1), (2) 式はそれぞれ (3), (4) 式になる。

$$\log \frac{[\text{Cl}_2(\text{aq})]}{[\text{HClO}(\text{aq})]} = 3.36 + \log[\text{Cl}^-] - \text{pH} \quad (3)$$

$$\log \frac{[\text{HClO}(\text{aq})]}{[\text{ClO}^-(\text{aq})]} = 7.49 - \text{pH} \quad (4)$$

[ClO<sup>-</sup>(aq)]/[HClO(aq)]は pH だけで決まり, pH 2.85の電解酸化水中に ClO<sup>-</sup>はほとんど存在しない。[Cl<sub>2</sub>(aq)]/[HClO(aq)]は pH だけでなく [Cl<sup>-</sup>]にも依存し, [Cl<sup>-</sup>]が 10倍変わると pH が 1 ずれる (図4)。今回調べた電解酸化水試料は [Cl<sup>-</sup>] = 5 mM なので [Cl<sub>2</sub>(aq)] = 0.008 mM, [HClO(aq)] = 0.491 mM となり, ほとんどが HClO(aq)として存在していることになる。

また, 外から別の酸を加えない場合には, NaCl aq の電解で Cl<sup>-</sup>が全て HCl になったとしても, [Cl<sup>-</sup>] = 5 mM で pH 2.3, [Cl<sup>-</sup>] = 50 mM で pH 1.3であり, pH がこれより低くなるこ

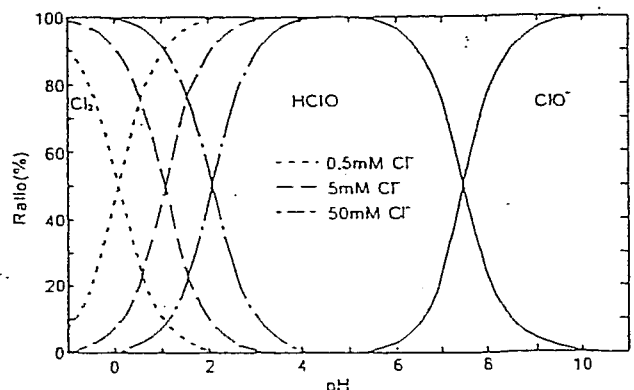


Fig. 4 Residual chlorine of electrolytically oxidized dilute NaCl solution (25°C)

とはない。

なお、電解終了後にアノード液とカソード液を混合してつくる pH 5 前後の中性タイプの電解酸化水の場合は、平衡状態でほとんど全ての残留塩素成分が HClO(aq) として存在していることになる。

#### 6.4 結論

- (1) 微量塩素系成分の分別定量により、標準的な酸性タイプの殺菌・消毒用電解酸化希薄食塩水について表 3 に示す全塩素系成分組成値が得られた。
- (2) 標準的な酸性タイプの電解酸化水は、塩素系成分の構成という観点からは、5 mM Cl<sup>-</sup> - 0.5 mM HClO - 0.05 mM ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> で表されるような基本組成をもつことが分かった。

Table 3 Chlorine-related species in the typical acid-type disinfectant electrolytically oxidized dilute NaCl solution

species	analytical method	concentration (mM)	analytical method	concentration (mM)
Cl <sup>-</sup>	Mohr's method	4.95		
Cl <sub>2</sub> (aq)	(calculation)	0.008	iodometry (pH control with acetic acid)	0.50
HClO	(calculation)	0.491		
ClO <sup>-</sup>	(calculation)	0		
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ion chromatography	< 0.0012		
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ion chromatography	0.046		
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	absorption spectrophotometry (methylene blue)	0.002		

#### 7. 結言

希薄食塩水をアノード酸化して生成させる標準的な酸性タイプの電解酸化水について塩素系微量成分の分別定量を行い、その全塩素系成分の構成を明確にした。今後塩素系化学種の分析を進め、それらに基づいて微生物に対するそれぞれの化学種の作用効果を解明する予定である。

#### 謝 辞

本研究は平成 8 年度拓殖大学理工学研究所個人研究助成 [A] を受けて行いました。

本研究の実施に当たり、液体クロマトグラフィー分析で貴重な助言と協力を頂いた株式会社島津製作所機器事業部 LC 部 後藤武主任ならびに新日本製鐵株式会社先端技術研究所試験室 甲田秀一氏、塩素系化学種の分析方法に関して種々の助言を頂いた同志社大学工学部機能分子工学科 田坂明政教授ならびに旭硝子株式会社中央研究所材料解析グループ 米森重明博士、平衡濃度の数値計算で協力を頂いた大洋製鋼株式会社開発部 長島武雄部長研究員、紫外可視分光光度計の使用を許可された本学工学部 関節子助教授、その他御世話頂きました関係の皆様に対し厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 土屋 桂, 奥田禮一, 寺沢勇治, “殺菌・消毒用電解酸化希薄食塩水の化学組成に関する検討 (第 1 報) 電解酸化水の生成と化学組成, (第 2 報) 電解酸化水の物性と経時変化, (第 3 報) 電解酸化水中の塩素系化学種の存在形態”, 拓殖大学理工学研究報告, Vol. 5, No. 4, pp. 298-318 (1996)
- 2) Suzuki, K., Gordon, G., “Direct Determination of Chlorite Ion in the Presence of Excess Hypochlorite Ion”, Anal. Chem., Vol. 50, No. 11, pp. 1596-1597 (1978)
- 3) Bolyard, M., Fair, P.S., Hautman, D.P., “Occurrence of Chlorate in Hypochlorite Solutions Used for Drinking Water Disinfection”, Environ. Sci. Technol., Vol. 26, pp. 1663-1665 (1992)
- 4) Adam, L.C., Gordon, G., “Direct and Sequential Potentiometric Determination of Hypochlorite, Chlorite and Chlorate Ions When Hypochlorite Ion Is Present in Large Excess”, Anal. Chem., Vol. 67, No. 3, pp. 535-540 (1995)
- 5) 田坂明政, 東城哲朗, “クロレート生成反応機構に関する研究 I レーザーラマンスペクトル法を併用したアルカリ性溶液中における白金電極上での次亜塩素酸イオンのアノード酸化反応機構の解析”, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, Vol. 39, pp. 103-109 (1981)  
田坂明政, 東城哲朗, 下坂厚子, 山下正通, “レーザーラマンスペクトル法による次亜塩素酸-亜塩素酸-塩素酸系アルカリ水溶液中に共存するイオンの定量分析”, 電気化学および工業物理化学, Vol. 50, No. 3, pp. 241-245 (1982)  
田坂明政, 東城哲朗, 賀屋雅詔, 山下正通, “紫外吸収スペクトル法を併用したクロレート生成反応の解析”, ibid., Vol. 51, No. 1, pp. 197-198 (1983)  
田坂明政, 東城哲朗, 花野悦夫, 賀屋雅詔, 中村一郎, 山下正通, “アルカリ性溶液中における DSA 型酸化物電

極上での $\text{ClO}^-$ のアノード酸化反応", *ibid.*, Vol. 51, No. 12, pp. 938-944 (1983)

Tasaka, A., Tojo, T., "Anodic Oxidation of Hypochlorite Ion on Platinum Electrode in Alkaline Solution", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, No. 8, pp. 1855-1859 (1985)

6) 日本分析化学会編, 分析化学便覧 改訂4版, 丸善 (1991), p. 296.

JIS G 1227-1980, 鉄及び鋼中のほう素定量方法.

7) コットン, F.A., ウィルキンソン, G., 無機化学 原著 4版, 培風館 (1993), p. 558.

8) Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press Ltd., 1966.