

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/020188 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070989
- (22) 国際出願日: 2014年8月8日(08.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-165532 2013年8月8日(08.08.2013) JP
- (71) 出願人: 東亜ディーケーケー株式会社(DKK-TOA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1698648 東京都新宿区高田馬場一丁目29番10号 Tokyo (JP). 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石井 丈夫(ISHII Takeo); 〒1698648 東京都新宿区高田馬場一丁目29番10号 東亜ディーケーケー株式会社内 Tokyo (JP). 赤沢 真一(AKAZAWA Shinichi); 〒1698648 東京都新宿区高田馬場一丁目29番10号 東亜ディーケーケー株式会社内 Tokyo (JP). 森 信太郎(MORI Shintaro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 志村

幸祐(SHIMURA Yukimasa); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

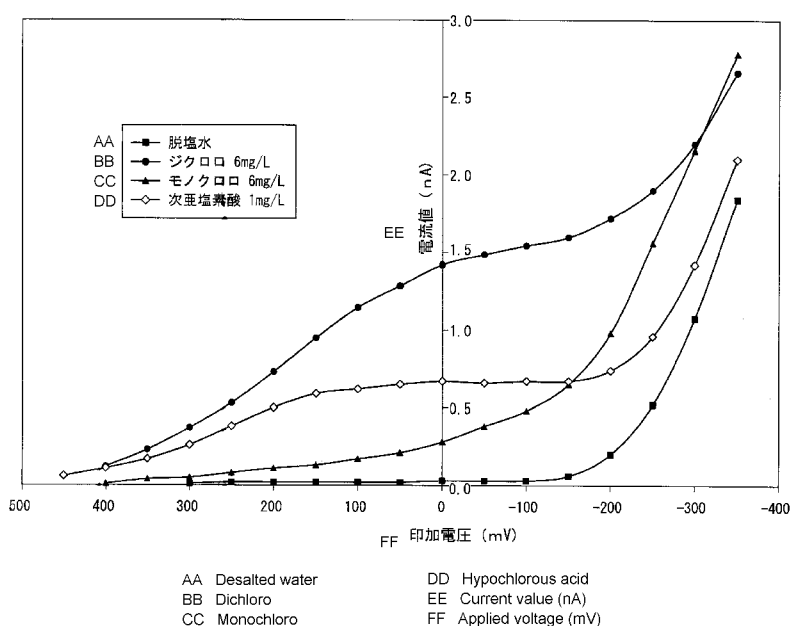
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: RESIDUAL-CHLORINE MEASUREMENT DEVICE, AND RESIDUAL-CHLORINE MEASUREMENT METHOD

(54) 発明の名称: 残留塩素測定装置および残留塩素測定方法

[図7]



(57) Abstract: The present invention relates to a residual-chlorine measurement device and a residual-chlorine measurement method which are characterized in that: a first applied voltage (V_1) selected from within the range of +100 to -50 mV is imparted between a detection electrode made of gold and a counter electrode made of silver/silver chloride, to obtain a first redox current ($I(V_1)$); a second applied voltage (V_2) selected from within the range of -150 to -250 mV is imparted between the detection electrode and the counter electrode to obtain a second redox current ($I(V_2)$); the free residual chlorine concentration (N_f) is obtained from the first redox current ($I(V_1)$); a current ($I_f(V_2)$) based on the free residual chlorine concentration (N_f) is subtracted from the second redox current ($I(V_2)$) to obtain a current ($I_c(V_2)$) based upon the combined residual chlorine concentration (N_c); and the combined residual chlorine concentration (N_c) is obtained from the current ($I_c(V_2)$). According to the present invention, the free residual chlorine concentration and the combined residual chlorine concentration

tion can be distinguished and respectively obtained without using a reagent.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/020188 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、金製の検知極と銀／塩化銀製の対極との間に $+100 \sim -50 \text{ mV}$ の範囲から選択される第1の印加電圧 V_1 を与え第1の酸化還元電流 $I(V_1)$ を求め、検知極と対極との間に $-150 \sim -250 \text{ mV}$ の範囲から選択される第2の印加電圧 V_2 を与え第2の酸化還元電流 $I(V_2)$ を求め、第1の酸化還元電流 $I(V_1)$ から遊離残留塩素濃度 N_f を求め、第2の酸化還元電流 $I(V_2)$ から遊離残留塩素濃度 N_f に基づく電流 $I_f(V_2)$ を差し引いて結合残留塩素濃度 N_c に基づく電流 $I_c(V_2)$ を求め、電流 $I_c(V_2)$ から結合残留塩素濃度 N_c を求めることを特徴とする、残留塩素測定装置および残留塩素測定方法に関する。本発明によれば、試薬を用いることなく、遊離残留塩素濃度と結合残留塩素濃度を区別して各々求めることができる。

明 細 書

発明の名称： 残留塩素測定装置および残留塩素測定方法

技術分野

[0001] 本発明は残留塩素測定装置および残留塩素測定方法に関する。さらに詳しくは、残留塩素濃度に占める遊離残留塩素と結合残留塩素の濃度を各々得ることができる残留塩素測定装置および残留塩素測定方法に関する。

本発明は、2013年8月8日に日本国に出願された、特願2013-165532号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 残留塩素とは、塩素処理の結果水中に残留した消毒作用のある有効塩素のことで、次亜塩素酸などの遊離残留塩素と、クロラミン、クロロスルファミンのような結合残留塩素に区分される。いずれも酸化による殺菌力を有している。

次亜塩素酸塩などのハロゲン系酸化剤は遊離残留塩素を発生させ、強い殺菌力を発揮する。しかし、紫外線により分解が促進されやすく、水中での安定性が低い。また、酸化力が大きいために腐食性が高いなどの問題がある。

[0003] そこで、次亜塩素酸塩などのハロゲン系酸化剤の分解を抑制するために、スルファミン酸塩等の安定化剤を添加する技術が知られている（例えば、特許文献1参照）。次亜塩素酸塩にスルファミン酸塩を添加すると、N-モノクロロスルファミン酸塩若しくはN, N-ジクロロスルファミン酸塩を形成する。すなわち、結合残留塩素が発生する。

結合残留塩素は、酸化力は小さいものの、水との反応により、長時間にわたり、遊離残留塩素を発生させることができる。

安定化剤の量は、生物活性を抑えるために必要最小限の遊離残留塩素濃度と、その効果を維持するために必要な結合残留塩素濃度とが適切な範囲となるように管理される（特許文献2）。そのため、遊離残留塩素と結合残留塩素の濃度を、各々測定することが必要である。

[0004] また、我が国の水道法施行規則では、十分な殺菌力を確保する観点で、給水栓における水が、遊離残留塩素であれば 0.1 mg/L 以上、結合残留塩素であれば 0.4 mg/L 以上の残留塩素を保持すべきことを定めている。このように、殺菌力の違いを考慮して、保持すべき残留塩素の濃度も遊離残留塩素の場合と結合残留塩素の場合とで異なる。したがって、浄水場等においては、全残留塩素濃度だけでなく、遊離残留塩素濃度と結合残留塩素濃度とを区別して把握することが必要である。このように、安定化剤を用いない場合においても、遊離残留塩素と結合残留塩素の濃度を、各々測定することが必要である。

[0005] 遊離残留塩素と結合残留塩素とを区別して測定することは、種々の方法で行われている。たとえば、オートリジン比色法（OT法）では試薬添加から測定するまでの時間を変えることにより、ジエチルー-p-フェニレンジアミン比色法（DPD法）では、添加する試薬を代えることにより、全残留塩素濃度（遊離残留塩素濃度と結合残留塩素濃度の合計）と遊離残留塩素濃度を各々測定できる。

[0006] また、連続測定や自動化に適した方法として、ポーラログラフ法により、残留塩素濃度測定することも行われている。

特許文献3には、金電極からなる作用極と、対極、基準電極を用いるポーラログラフ法が開示されている。特許文献3の記載によれば、遊離残留塩素だけでなく、結合残留塩素の測定も可能である、とされている。

しかし、特許文献3の装置は、遊離残留塩素のみの測定、あるいは結合残留塩素のみの測定が可能であるに留まる。遊離残留塩素と結合残留塩素の双方を含む試料液を測定した場合、遊離残留塩素と結合残留塩素を区別して測定することはできない。

[0007] また、特許文献4には、金製の検知極と白金製の対極を用い、ハロゲンイオンを含む試薬を添加し、残留塩素濃度に応じて遊離したハロゲンが電解還元される時の酸化還元電流（拡散電流）を測定する、ポーラログラフ法の残留塩素測定装置が開示されている。特許文献4の装置は、検知極と対極との

間に３種類の印加電圧を印加した際の各々の酸化還元電流を測定することにより、遊離残留塩素と結合残留塩素を区別して各々求めることを可能としている。

しかし、特許文献４の装置は、ハロゲンイオンを含む試薬が必要であり、ランニングコストやメンテナンスの手間が掛かる点で不利であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献１：日本国特許第３８３２３９９号公報

特許文献２：特開２００９－８４１６３号公報

特許文献３：特開２００５－６２１３３号公報

特許文献４：日本国特許第４４６３３８２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記事情に鑑み、試薬を用いることなく、遊離残留塩素濃度と結合残留塩素濃度を区別して各々求めることが可能な、ポーラログラフ法の残留塩素測定装置および残留塩素測定方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下の態様を有する。

<１>試料液に浸漬されるように構成された金製の検知極及び銀／塩化銀製の対極と、前記検知極と前記対極との間に印加電圧を与える加電圧機構と、前記検知極と前記対極との間に流れる酸化還元電流を測定する電流計とを備える残留塩素測定装置であって、

前記加電圧機構は、試料液に浸漬された前記検知極及び前記対極の間に、第１の印加電圧 V_1 と第２の印加電圧 V_2 とを与えるように構成され、

前記第１の印加電圧 V_1 は、＋１００～－５０ｍＶの範囲から選択され、

前記第２の印加電圧 V_2 は、－１５０～－２５０ｍＶの範囲から選択され、

前記電流計は、前記加電圧機構が前記第１の印加電圧 V_1 を与えた際に、前

記検知極と前記対極との間に流れる第1の酸化還元電流 $I(V_1)$ を測定し、前記加電圧機構が前記第2の印加電圧 V_2 を与えた際に、前記検知極と前記対極との間に流れる第2の酸化還元電流 $I(V_2)$ を測定するように構成されている、残留塩素測定装置。

<2>さらに、演算機構を備え、

前記演算機構は、前記第1の酸化還元電流 $I(V_1)$ から遊離残留塩素濃度 N_f を求めるステップと、前記第2の酸化還元電流 $I(V_2)$ から遊離残留塩素濃度 N_f に基づく電流 $I_f(V_2)$ を差し引いて、結合残留塩素濃度 N_c に基づく電流 $I_c(V_2)$ を求め、前記電流 $I_c(V_2)$ から結合残留塩素濃度 N_c を求めるステップとを順次行うように構成されている、<1>に記載の残留塩素測定装置。

<3>試料液に浸漬した、金製の検知極及び銀／塩化銀製の対極の間に、 $+100 \sim -50 \text{ mV}$ の範囲から選択される第1の印加電圧 V_1 を与え、前記検知極と前記対極との間に流れる第1の酸化還元電流 $I(V_1)$ を求めるステップと、

前記検知極と前記対極との間に $-150 \sim -250 \text{ mV}$ の範囲から選択される第2の印加電圧 V_2 を与え、前記検知極と前記対極との間に流れる第2の酸化還元電流 $I(V_2)$ を求めるステップと、

前記第1の酸化還元電流 $I(V_1)$ から遊離残留塩素濃度 N_f を求めるステップと、

前記第2の酸化還元電流 $I(V_2)$ から遊離残留塩素濃度 N_f に基づく電流 $I_f(V_2)$ を差し引いて結合残留塩素濃度 N_c に基づく電流 $I_c(V_2)$ を求め、前記電流 $I_c(V_2)$ から結合残留塩素濃度 N_c を求めるステップとを備えることを特徴とする残留塩素測定方法。

<4>前記試料液が、次亜塩素酸又はその塩、及びスルファミン酸又はその塩が添加された水である、<3>に記載の残留塩素測定方法。

発明の効果

[0011] 本発明の残留塩素測定装置および残留塩素測定方法によれば、試薬を用い

ることなく、遊離残留塩素濃度と結合残留塩素濃度を区別して各々求めることが可能である。ひいては遊離残留塩素濃度と全残留塩素濃度（遊離残留塩素濃度と結合残留塩素濃度の合計）をそれぞれ求めることが可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態に係る残留塩素測定装置の概略構成図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る残留塩素測定装置の電極ユニットの一例を示す正面図である。

[図3]図2のⅠⅠ－ⅠⅠ断面図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る残留塩素測定装置の電極ユニットの他の例を示す正面図である。

[図5]本発明の一実施形態に係る残留塩素測定装置の電極ユニットの他の例を示す正面図である。

[図6]本発明の他の実施形態に係る残留塩素測定装置の概略構成図である。

[図7]印加電圧と酸化還元電流の関係を示すポーラログラムである。

[図8]印加電圧0 mVにおける遊離残留塩素濃度と電流値の関係を示すグラフである。

[図9]印加電圧0 mVにおける全残留塩素濃度と電流値の関係を示すグラフである。

[図10]印加電圧－200 mVにおける全残留塩素濃度と電流値の関係を示すグラフである。

[図11]本発明の残留塩素測定方法による遊離残留塩素濃度の測定値とDPD分析値の関係を示すグラフである。

[図12]本発明の残留塩素測定方法による全残留塩素濃度の測定値とDPD分析値の関係を示すグラフである。

[図13]本発明の残留塩素測定方法による遊離残留塩素濃度の測定値とDPD分析値の関係を示すグラフである。

[図14]本発明の残留塩素測定方法による全残留塩素濃度の測定値とDPD分析値の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の残留塩素測定装置は、試料液に浸漬される検知極及び対極と、前記検知極と対極との間に印加電圧（対極を基準として検知極に印加する電圧）を与える加電圧機構と、前記検知極と対極との間に流れる酸化還元電流を測定する電流計とを具備する。

本発明における検知極は金製である。また、対極は、銀に塩化銀がメッキされた銀／塩化銀製である。すなわち、本明細書において、「銀／塩化銀」とは、銀表面に塩化銀がメッキされていることを意味する。

[0014] 本発明において測定される酸化還元電流は、被還元物質が拡散層と呼ばれる層の中において、濃度勾配による自然拡散によってのみ検知極表面に運ばれ、その表面で還元されるときに流れる拡散電流である。被還元物質の濃度に応じた酸化還元電流（拡散電流）を得るためには、酸化還元電流測定時の拡散層の厚みの再現性が重要である。

攪拌や振動、温度不均一による対流などにより試料液が流動すると、拡散層の厚みに影響が生じる。試料液の流動による影響が拡散層の厚みの再現性を損なわないようにするためには、以下の2つの方法が採用できる。

1) 検知極に接する狭い範囲の試料液の流動を抑制する方法（以下「A法」という。）。

2) 検知極に接する試料液を検知極表面に対して積極的に流動させる方法（以下「B法」という。）。

[0015] [A法を採用した残留塩素測定装置]

図1は、A法を採用した残留塩素測定装置の一例である。図1に示すように、本例の装置100は、酸化還元電流測定用の電極ユニット10と、試料液容器20と、加電圧機構30と、電流計40と、電極ユニット10、加電圧機構30、及び電流計40の間を直列に接続する配線50とから、概略構成されている。

本発明の残留塩素測定装置の1つの側面において、装置100は制御部を備えていることが好ましい。

前記制御部は、加電圧機構 30 が、試料液に浸漬された前記検知極及び前記対極との間に、第 1 の印加電圧 V_1 と第 2 の印加電圧 V_2 とを与えるよう制御することができる。

また、本発明の 1 つの側面において、前記制御部は、コンピューターによって加電圧機構 30 を制御するものであってもよい。

更に前記制御部は、電流計 40 から受け取った検出信号（すなわち、第 1 の酸化還元電流 $I(V_1)$ 、及び第 2 の酸化還元電流 $I(V_2)$ ）に、必要な演算処理を加えて、後述する遊離残留塩素濃度 N_f 、結合残留塩素濃度 N_c 、及び全残留塩素濃度 N_t を求めるように構成されている演算機構を備えていることが好ましい。

また、本発明の 1 つの側面において、試料液容器 20 は、本発明の残留塩素測定装置に含まれていてもよい。

[0016] 電極ユニット 10 は、図 2、3 に示すように、第一の面 1a と第一の面 1a の反対側の面である第二の面 1b とを有する支持チップ 1 と、支持チップ 1 の第一の面 1a に設けられ、試料液 S に浸漬される検知極 2 と、支持チップ 1 に取り付けられ、試料液に浸漬される対極 3 と、検知極 2 を囲むように配置され、検知極に接する試料液 S の流動を抑制する遮蔽材 4 と、支持チップ 1 を保持する保持材 5 とから概略構成されている。

[0017] 本例の支持チップ 1 は略平板状で、かつ 4 つの周面を有する。この 4 つの周面の内 1 つが保持材 5 に固着されることにより、保持材 5 の下面側に垂下されるようになっている。

また、4 つの周面の内、残りの 3 つの周面の少なくとも一部には、溝 1c が形成されている。支持チップ 1 は、保持材 5 に垂下された状態で、試料液 S 中に、少なくともその下端側が浸漬されるようになっている。

[0018] 金製の検知極 2 は、支持チップ 1 の第一の面 1a の保持材 5 から離れた下端側、すなわち第一の面 1a の保持材 5 と接していない側の角部近傍に設けられている。対極 3 は、支持チップ 1 の溝 1c に配置されている。支持チップ 1 の内部には、検知極 2 から支持チップ 1 の保持材 5 側に至る導線（図示

を省略)と、対極3から支持チップ1の保持材5側に至る導線(図示を省略)とが埋め込まれている。

保持材5には、支持チップ1の検知極2からの導線が露出する位置に対応して貫通孔5aが設けられ、対極3からの導線が露出する位置に対応して貫通孔5bが設けられている。そして、配線50は、保持材5に設けられた貫通孔5a、5bから電極ユニット10内に入り、支持チップ1の内部に埋め込まれた導線と接続されている。

検知極2の形状としては、本発明の効果を有する限り特に限定されないが、直径0.5～2mmの円形状であることが好ましい。

対極3の形状としては、本発明の効果を有する限り特に限定されないが、直径0.6～1mmの銀線に、塩化銀をメッキした、銀/塩化銀線であることが好ましい。

[0019] 遮蔽材4は、検知極2を囲む領域(以下「遮蔽領域」という場合がある。)を構成することにより、遮蔽領域内の試料液Sの流動を抑制する部材である。遮蔽領域内の試料液Sの流動は、主として、以下の理由により抑制できる。

- 1) 試料液Sが流動している遮蔽領域の外側と、遮蔽領域とを物理的に遮断する。
- 2) 遮蔽領域外との熱移動を遮断することにより、遮蔽領域外で温度変動が生じても、遮蔽領域内で温度勾配が原因の対流が発生することを防止する。
- 3) 遮蔽材4の上端を、試料液Sの液面より上となるように配置することにより、遮蔽領域外の試料液Sの液面変動が遮蔽領域に及ぶことを防止する。
- 4) 遮蔽領域を狭くすることにより、遮蔽領域内で温度変化、振動、液面変動等の試料液Sの流動要因が発生することを防止できる。

本発明の1つの側面において、遮蔽材4を構成する材料としては、遮蔽領域外の温度変動を伝えにくい材料であることが好ましく、具体的には、4-フッ化エチレン、ポリプロピレンであることが好ましい。

[0020] 本例の遮蔽材4は、支持チップ1の第一の面1aから第二の面1bに至る

周面を有する筒状体で、下端側全体が開口 4 a とされ、上端側全体が開口 4 b とされている。支持チップ 1 の下端側を試料液 S 中に浸漬した際、試料液 S は開口 4 a から遮蔽材 4 の内部、すなわち遮蔽領域に入り、遮蔽材 4 に囲まれた検知極 2 が試料液 S に浸漬されるようになっている。開口 4 b は、支持チップ 1 の下端側を試料液 S 中に浸漬した際に、試料液 S の液面より上側となるように配置されており、試料液 S の液面の揺れが遮蔽材 4 に囲まれた領域内に及ぶことを防止できるようになっている。

[0021] 対極 3 の検知極 2 に最も近接した部分は、遮蔽材 4 で囲まれる領域内に位置している。

対極 3 の検知極 2 に最も近接した部分が、遮蔽材 4 で囲まれる領域外に位置する場合、検知極 2 と対極 3 との距離が大きくなる。その場合、液抵抗（試料液 S を電流が通過する際の抵抗）が無視できなくなる。特に、本発明では、試薬を使用しないために液抵抗の影響が大きくなりやすいので、検知極 2 と対極 3 との距離が大きくなることは好ましくない。

したがって、対極 3 の検知極 2 に最も近接した部分は、遮蔽材 4 で囲まれる領域内に位置し、かつ、検知極 2 と短絡しない限度で、できるだけ近接して配置されることが好ましい。

[0022] 本例では、遮蔽材 4 の中心軸方向に対して垂直な断面の内側は半径 r の円形である。半径 r は、1. 5～6 mm であることが好ましく、2～4 mm であることがより好ましく、2. 5～3 mm であることがさらに好ましい。半径 r が大きすぎると、遮蔽材 4 の内部に入った試料液 S が流動しやすくなり、検知極 2 に接する試料液 S の流動を抑制するという遮蔽材 4 の機能を達成しづらくなる。半径 r が小さすぎると、遮蔽材 4 の内部に試料液 S が入りづらくなり、検知極 2 に試料液 S が接触することが困難になる。すなわち、半径 r が 1. 5～6 mm の範囲であれば、遮蔽材 4 の内部に入った試料液 S が流動しにくく、かつ遮蔽材 4 の内部に試料液 S が侵入しやすいため、遮蔽材 4 の機能を達成しやすい。

すなわち、本発明の 1 つの側面において、「A 法を採用した残留塩素測定

装置」において、前述の「検知極に接する狭い範囲の試料液の流動を抑制する」とは、遮蔽材で囲まれた範囲の試料液の流動を抑制する、より具体的には、半径 r を有する遮蔽材で囲まれた範囲の試料液の流動を抑制することを意味する。

なお、遮蔽材 4 内側の試料液 S に対する濡れ性等により、半径 r の好ましい範囲は若干変動する。

また、遮蔽材 4 によって囲まれる領域の下端である開口 4 a と検知極 2 の距離 d （検知極 2 の開口 4 a に最も近接した部分から、開口 4 a までの距離）は、1. 5～6 mm であることが好ましく、2～4 mm であることがより好ましく、2. 5～3 mm であることがさらに好ましい。距離 d が小さすぎると、遮蔽材 4 の外側における試料液 S の流動の影響が検知極 2 に接する試料液 S に伝わりやすくなり、検知極 2 に接する試料液 S の流動を抑制するという遮蔽材 4 の機能を達成しづらくなる。距離 d が大きすぎると、電極ユニット 10 が無用に大きくなるため好ましくない。すなわち、距離 d が 1. 5～6 mm の範囲にあれば、遮蔽材 4 の外側における試料液 S の流動の影響が、遮蔽領域内の検知極 2 に伝わりにくくなり、遮蔽材 4 の機能を達成しやすいため好ましい。

[0023] 上述の通り、加電圧機構 30 は制御部により制御され、かつ検知極 2 と対極 3 との間に前記第 1 の印加電圧 V_1 と、第 2 の印加電圧 V_2 とを与えるように構成されている。このような加電圧機構 30 としては、本発明の効果を有する限り特に限定されない。

また、電流計 40 としては、検知極 2 と対極 3 との間に流れる第 1 の酸化還元電流 $I(V_1)$ と、第 2 の酸化還元電流 $I(V_2)$ とを各々測定することのできるものであれば、本発明の効果を有する限り特に限定されない。

[0024] 本例の装置 100 では、酸化還元電流の測定により被還元物質が消費されることに伴い、拡散層が減少する。すなわち、酸化還元電流測定のために、検知極 2 と対極 3 との間に電圧を印加することにより、被還元物質が消費されて、拡散層に含まれる被還元物質の濃度が低下する。検知極 2 に接する試

料液 S の流動が抑制されているため、酸化還元電流の測定開始から一定の時間内では、被還元物質の移動による拡散層の再生は無視できる程度である。そのため、酸化還元電流の測定開始後、一定の時間経過後に酸化還元電流の値を読み込むことにすれば、その時点での拡散層の厚みには再現性があり、被還元物質の濃度に応じた再現性のある電流値が得られることとなる。

[0025] 本例の装置 100 では、酸化還元電流の測定開始後から 2 分以内に酸化還元電流の値を読み込むことが好ましく、酸化還元電流測定開始 20 秒後から 1 分後までの間に読み込むことがより好ましく、酸化還元電流測定開始 30 秒後から 1 分後までの間に読み込むことがさらに好ましい。

酸化還元電流の測定開始後とは、所定の印加電圧を印加した状態で検知極 2 と対極 3 を試料液 S に浸漬させた直後の意味である。検知極 2 と対極 3 を試料液 S に浸漬した後に印加電圧を変化させた場合は、印加電圧を変化させた直後の意味である。

酸化還元電流の値を読み込むまでの時間が長くなると、拡散層に含まれる被還元物質の濃度が大きく減少するので、被還元物質の移動による拡散層の再生が無視できなくなる。被還元物質の移動が拡散のみによれば、測定開始後から 2 ～ 3 分経過後には、拡散層の再生速度が一定し、測定による被還元物質の消費とのバランスが得られるはずである。しかし、遮蔽材 4 により囲まれた領域内といえども、試料液の流動を完全にゼロにすることはできないので、拡散層の再生速度と測定による被還元物質の消費とのバランスは成立しにくい。

そのため、酸化還元電流の値を読み込むまでの時間が長すぎると、拡散層の厚みは不安定となり、再現性も得にくくなる。また、被還元物質の濃度に対する電流変化量が相対的に小さくなり、検出感度が低下するので好ましくない。

一方、本発明の 1 つの側面において、酸化還元電流の測定開始直後は、急激な電流変化（電流低下）が生じる。そのため、酸化還元電流の値を読み込むまでの時間が短すぎると、濃度に対する電流変化量は相対的に大きくなる

が、再現性のある電流測定が困難となる。

[0026] 装置 100 における電極ユニット 10 は、図 4 の電極ユニット 11、または図 5 の電極ユニット 12 に変更してもよい。図 4、図 5 において、図 1 と共通の構成部材には、同一の符号を付して、その詳細な説明を省略する。

図 4 の電極ユニット 11 は、対極 3 が、検知極 2 と並んで支持チップ 1 の第一の面 1a に設けられている点を除き、電極ユニット 10 と同様の構成である。図 5 の電極ユニット 12 は、支持チップ 1 の高さ方向（試料液 S に浸漬する際の高さ方向）略中央の両側に溝 1d、1d が設けられ、対極 3 が、溝 1d、1d 部分を通して支持チップ 1 に巻き付けられている点を除き、電極ユニット 10 と同様の構成である。

[0027] また、電極ユニット 10 における遮蔽材 4 の断面は円形に限られず、楕円や多角形でもよい。ただし、遮蔽材 4 の断面が円形以外の場合、遮蔽材 4 によって囲まれる領域の断面積は、同じ面積の円の半径 r' として表した際、1. 5～6 mm であることが好ましく、2～4 mm であることがより好ましく、2. 5～3 mm であることがさらに好ましい。半径 r' が大きすぎると、遮蔽材 4 の内部に入った試料液 S が流動しやすくなり、検知極 2 に接する試料液 S の流動を抑制するという遮蔽材 4 の機能を達成しづらくなる。半径 r' が小さすぎると、遮蔽材 4 の内部に試料液 S が入りづらくなり、検知極 2 に試料液 S が接触することが困難になる。

なお、遮蔽材 4 内側の試料液 S に対する濡れ性等により、半径 r' の好ましい範囲は若干変動する。

[0028] また、検知極 2 を囲む遮蔽材 4 は、上端と下端が全面的に開放された筒状体に限定されず、遮蔽材 4 の内部に試料液 S が入ることを妨げず、かつ検知極 2 に接する試料液 S の流動を抑制できるものであればよい。

例えば、筒状体の上端側が上底で覆われ、上底又は上底近傍の周面に空気が流通可能な孔を開口したものであってもよい。また、筒状体の上端側、下端側の開口は、各々通液可能なメッシュで塞がれたものでもよい。

また、A 法を採用した残留塩素測定装置における対極 3 は、支持チップ 1

に取り付けられていなくても、検知極 2 との間の酸化還元電流を検知できる程度に、検知極 2 の近傍に配置されていればよい。

[0029] [B法を採用した残留塩素測定装置]

B法を採用した残留塩素測定装置では、検知極に接する試料液を検知極表面に対して積極的に流動させる。流動は相対的なものでよく、静止した試料液に対して検知極を動かすか、検知極を静止させたままで試料液を流すことにより、試料液を検知極表面に対して流動させる。あるいは、検知極を動かしつつ試料液も流すようにしてもよい。検知極に接する試料液を検知極表面に対して相対的に流動させることにより常に新しい拡散層を再現性良く得ることができる。なお、検知極を動かす方法としては、例えば、後述する検知極を円運動させる方式や、検知極支持体を回転させたり、振動させたりする方式が好ましい。

[0030] 図 6 に基づき、B法を採用した残留塩素測定装置の一例について説明する。図 6 の装置 70 において、71 は測定セル、S は測定セル 71 に導入された試料液、73 は下部が試料液 S に浸漬された円柱形の検知極支持体、72 は検知極支持体 73 の先端面に取り付けられた検知極、75 は下部が試料液 S に浸漬された円柱形の対極支持体、74 は対極支持体 75 の外周面に取り付けられた対極、76 は検知極 72 と対極 74 との間を接続する配線、77 は検知極回転用モータ、78 は可変の加電圧機構、79 は電流計を示す。なお、試料液 S 中には検知極洗浄用のガラスビーズ（図示せず）が投入されている。

[0031] 検知極 72 は、実公平 7-4566 号公報に記載の方式で円運動するようになっている。すなわち、検知極支持体 73 は傾斜状態に配置されており、その長さ方向中間部所定箇所が軸受け 83 によって保持されている。また、検知極支持体 73 の基端部 84 とモータ 77 の回転軸 85 は偏心して係合しており、モータ 77 の回転軸 85 を回転させることにより基端部 84 が軸受け 83 による保持箇所を支点として円運動するようになっている。

そして、この基端部 84 の円運動に伴って、検知極支持体 73 の先端部に

取り付けられた検知極 7 2 も円運動するようになっている。また、検知極 7 2 と電流計 7 9 との間を接続する配線 7 6 は、検知極支持体 7 3 内を通して軸受け 8 3 による保持箇所近傍から、検知極 7 2 を円運動させても、ねじれたりせずに引き出せるようになっている。

[0032] [印加電圧と酸化還元電流の測定]

本発明の残留塩素測定装置は、A 法、B 法いずれの場合にも、加電圧機構が、検知極と対極との間に第 1 の印加電圧 V_1 （以下、単に「電圧 V_1 」という場合がある。）及び第 2 の印加電圧 V_2 （以下、単に「電圧 V_2 」という場合がある。）を与えるように構成されている。なお、電圧 V_1 と電圧 V_2 を与える順番に特に限定はない。加電圧機構は、制御部によって、電圧 V_1 と電圧 V_2 とを与えるように制御されることが好ましい。

電圧 V_1 は、+100～-50 mV の範囲から選択される。電圧 V_1 は、+50～0 mV の範囲から選択されることが好ましい。

電圧 V_2 は、-150～-250 mV の範囲から選択される。電圧 V_2 は、-190～-210 mV の範囲から選択されることが好ましい。

電圧 V_1 はゼロ mV を含む。電圧 V_1 がゼロ mV のとき、「加電圧機構が、検知極と対極との間に第 1 の印加電圧 V_1 を与える」とは、検知極と対極との間に、何らの電圧を付与しないことを意味する。すなわち、本発明の加電圧機構は、検知極と対極との間に、何らの電圧を付与しない機能も備え得るものである。

[0033] また、電流計は、加電圧機構が検知極と対極との間に電圧 V_1 を与えた際に検知極と対極との間に流れる第 1 の酸化還元電流 $I(V_1)$ （以下、単に「電流 $I(V_1)$ 」という。）を、測定するように構成されている（電流 $I(V_1)$ を求めるステップ）。

また、電流計は、加電圧機構が検知極と対極との間に電圧 V_2 を与えた際に前記検知極と対極との間に流れる第 2 の酸化還元電流 $I(V_2)$ （以下、単に「電流 $I(V_2)$ 」という。）を、測定するように構成されている（電流 $I(V_2)$ を求めるステップ）。

[0034] [残留塩素濃度の計算]

本発明の残留塩素測定方法では、本発明の残留塩素測定装置で得られた電流 $I(V_1)$ に基づき、遊離残留塩素濃度 N_f を求める（遊離残留塩素濃度 N_f を求めるステップ）。

また、本発明の残留塩素測定装置で得られた電流 $I(V_1)$ 及び電流 $I(V_2)$ に基づき、結合残留塩素濃度 N_c を求める（結合残留塩素濃度 N_c を求めるステップ）。

さらに、得られた遊離残留塩素濃度 N_f と結合残留塩素濃度 N_c を合計することにより、全残留塩素濃度 N_t を求めることができる（全残留塩素濃度 N_t を求めるステップ）。

本発明の残留塩素測定装置が演算機構を備える場合、演算機構が遊離残留塩素濃度 N_f を求めるステップ、結合残留塩素濃度 N_c を求めるステップを行う。また、演算機構は、全残留塩素濃度 N_t を求めるステップを行うものであってもよい。

[0035] 以下、遊離残留塩素濃度 N_f 、結合残留塩素濃度 N_c 、全残留塩素濃度 N_t を求める各ステップを具体的に説明する。以下の説明において、電流 $I(V)$ は、検知極と対極との間に電圧 V を与えた際に検知極と対極との間に流れる酸化還元電流を意味する。電流 $I(V)$ は、予め温度補正がされたものでも、温度補正がされていないものでもよいが、予め温度補正がされたものが好ましい。試料液温度が十分に一定に保たれている場合や、要求される測定精度が低い場合は、温度補正は省略してもよい。

[0036] 温度補正とは、酸化還元電流測定の温度依存性を考慮して、基準温度（例えば 25°C ）における酸化還元電流に換算することを意味する。基準温度が 25°C の場合、具体的には以下の式（１）により温度補正を行う。

$$I(V)_{25} = I(V)_t / (1 + (\alpha \times (t - 25) / 100)) \quad \dots (1)$$

t : 測定時の試料液温度 ($^\circ\text{C}$)

$I(V)_t$: 試料液温度 $t^\circ\text{C}$ において得られた電圧 V における酸化還元電流

値

$I(V)_{25}$: 基準温度 25℃で温度補正された電圧 V における酸化還元電流値

α : 1℃当りの電極出力変化量(%)

[0037] また、以下の説明において、電圧 V における電流 $I(V)$ は、必要に応じて、電圧 V におけるゼロ補正された電流 $I'(V)$ に置き換えてもよい。電流 $I'(V)$ は、以下の式 (2) により求められる電流である。

$$I'(V) = I(V) - Z(V) \quad \dots (2)$$

$Z(V)$: 試料液温度 25℃に換算した電圧 V における脱塩水の酸化還元電流値

なお、脱塩水とは、水道水を活性炭で処理することにより、残留塩素を除去した水である。ゼロ補正は、電圧 V における脱塩水の酸化還元電流値が、要求精度に鑑みて無視できない程度である場合に行うことが好ましい。

ここで、「残留塩素を除去した水」(脱塩水)とは、水中の残留塩素の量が、0.05 mg/L 未満の水のことを指す。

[0038] (遊離残留塩素濃度を求めるステップ)

電圧 V_1 における電流 $I(V_1)$ は、遊離残留塩素濃度 N_f に対応した値となる。したがって、遊離残留塩素濃度 N_f は電流 $I(V_1)$ から求められる。

試料液の遊離残留塩素濃度 N_f を求めるには、まず、遊離残留塩素濃度 N_f が既知の濃度 C_f である校正液について電流 $I(V_1)_f$ を測定し、得られた電流値を以下の式 (3) の $I(V_1)_f$ に代入することにより電圧 V_1 における電流 $I(V_1)$ の単位電流あたりの遊離残留塩素濃度 $K_f(V_1)$ を算出する。

$$K_f(V_1) = C_f / I(V_1)_f \quad \dots (3)$$

ここで、校正液としては、次亜塩素酸ナトリウム溶液を脱塩水で希釈したものや、N, N-ジクロロスルファミン酸塩を脱塩水で溶解したものが、遊離残留塩素濃度の校正液として使用できる。

また、 C_f を測定するステップは毎回行う必要はなく、 C_f を測定するた

めの校正液は、必ずしも毎回調製する必要はない。

[0039] 校正液の濃度 C_f は、上水試験方法 2011 年版「30.3 ジエチルローフェニレンジアミンによる吸光光度法」に定められた DPD 法に従い、以下の方法により求められる。

まず、DPD 試薬は、N, N-ジエチルローフェニレンジアミン硫酸塩 1.0 g と無水硫酸ナトリウム 24 g を混合して作製する。また、リン酸緩衝液 ($pH = 6.5$) は、0.2 mol/L リン酸二水素カリウム 100 mL に 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 35.4 mL を加え、これに *trans*-1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸一水和物 0.13 g を溶解して調製する。

調製したリン酸緩衝液 2.5 mL を共栓付き容器 50 mL に採り、これに調製した DPD 試薬 0.5 g を加え、次いで試料液とイオン交換水を加えて全量を 50 mL として、混和する。次に混和した溶液の約 3 mL を吸収セルに採り、光電分光光度計を用いて、混和してから 10 秒後における波長 528 nm における吸光度を測定し、予め作成した検量線から、DPD 法による遊離残留塩素濃度 (C_f) を求める。

なお、この DPD 法による遊離残留塩素濃度測定方法は、シリングルダジン法と異なり、一部の結合塩素も検出してしまうため、DPD 法による遊離残留塩素濃度は、シリングルダジン法に基づく遊離残留塩素濃度より、多少高めの値になる傾向がある。

次に、試料液について電流 $I(V_1)_s$ を測定し、得られた電流値を以下の式 (4) の $I(V_1)_s$ に代入することにより試料液の遊離残留塩素濃度 N_f を算出する。

$$N_f = I(V_1)_s \times K_f(V_1) \quad \dots (4)$$

本発明の 1 つの側面において、遊離残留塩素濃度 N_f は、前述の残留塩素測定装置の演算機構から算出される値である。

[0040] (結合残留塩素濃度を求めるステップ)

電圧 V_2 における電流 $I(V_2)$ は、遊離残留塩素濃度 N_f と結合残留塩素

濃度 N_c の双方に対応した値となる。電流 $I(V_2)$ に与える遊離残留塩素濃度 N_f と結合残留塩素濃度 N_c の影響は同一ではない。したがって、電流 $I(V_2)$ は、遊離残留塩素濃度 N_f と結合残留塩素濃度 N_c の合計である全残留塩素濃度 N_t と、単純な比例関係にはない。

電流 $I(V_2)$ は、遊離残留塩素濃度 N_f に基づく電流 $I_f(V_2)$ と結合残留塩素濃度 N_c に基づく電流 $I_c(V_2)$ の合計値となっている。そのため、まず、電流 $I_f(V_2)$ を求め、これを $I(V_2)$ から差し引くことにより電流 $I_c(V_2)$ を求められる。

そして、結合残留塩素濃度 N_c は、電流 $I_c(V_2)$ から求められる。

[0041] すなわち、まず、遊離残留塩素濃度 N_f が既知の濃度 C_f である校正液 ($K_f(V_1)$ を求めた際と同じ校正液) について電流 $I(V_2)_f$ を測定し、得られた電流値を以下の式 (5) の $I(V_2)_f$ に代入することにより電圧 V_2 における電流 $I(V_2)$ の単位電流あたりの遊離残留塩素濃度 $K_f(V_2)$ を算出する。

$$K_f(V_2) = C_f / I(V_2)_f \quad \dots (5)$$

次に、式 (3) から得られた校正液の電圧 V_1 における単位電流あたりの遊離残留塩素濃度と、式 (5) から得られた校正液の電圧 V_2 における単位電流あたりの遊離残留塩素濃度を以下の式 (6) の $K_f(V_1)$ と $K_f(V_2)$ に代入することにより $K_f(V_2)$ に対する $K_f(V_1)$ の比である K_{f1} を算出する。

$$K_{f1} = K_f(V_1) / K_f(V_2) \quad \dots (6)$$

[0042] また、結合残留塩素濃度 N_c が既知の濃度 C_c であり、遊離残留塩素濃度がゼロとみなせる校正液について電流 $I(V_2)_c$ を測定する。そして、得られた電流値を以下の式 (7) の $I(V_2)_c$ に代入することにより、遊離残留塩素濃度がゼロの場合の、電圧 V_2 における電流 $I(V_2)$ の単位電流あたりの結合残留塩素濃度 $K_c(V_2)$ を算出する。

$$K_c(V_2) = C_c / I(V_2)_c \quad \dots (7)$$

ここで、校正液としては、N-モノクロロスルファミン酸塩を脱塩水で溶

解したものが使用できる。

また、「遊離残留塩素濃度がゼロとみなせる」とは、校正液中の遊離残留塩素濃度が 0.05 mg/L 未満であることを意味する。

また、 C_c を測定するステップは毎回行う必要はなく、 C_c を測定するための校正液は、必ずしも毎回調製する必要はない。

[0043] 校正液の濃度 C_c は、上水試験方法 2011 年版「30.3 ジエチルパーフェニレンジアミンによる吸光光度法」に定められた DPD 法に従い、以下の方法により求められる。

まず、遊離残留塩素濃度 (C_f) を求める際と同様にして、DPD 試薬とリン酸緩衝液 ($\text{pH} = 6.5$) を調製する。

調製したリン酸緩衝液 2.5 mL を共栓付き容器 50 mL に採り、これに調製した DPD 試薬 0.5 g を加え、次いで試料液とイオン交換水を加えて全量を 50 mL に、ヨウ化カリウム約 0.5 g を加えて溶解する。次にヨウ化カリウム添加後の溶液の約 3 mL を吸収セルに採り、光電分光光度計を用いて、ヨウ化カリウム添加後 2 分後における波長 528 nm における吸光度を測定し、予め作成した検量線から、全残留塩素濃度を求める。この全残留塩素濃度から、遊離残留塩素濃度 (C_f) を差し引いた値が、DPD 法による結合残留塩素濃度 (C_c) である。

[0044] 次に、式 (4) で遊離残留塩素濃度 N_f を求めた試料液について電流 $I(V_2)_s$ を測定する。得られた電流値を以下の式 (8) の $I(V_2)_s$ に代入することにより電流 $I(V_2)_s$ に占める試料液の遊離残留塩素濃度 N_f に基づく電流 $I_f(V_2)_s$ を算出する。

$$I_f(V_2)_s = I(V_2)_s \times K_{f1} \quad \dots (8)$$

そして、電流 $I(V_2)_s$ に占める試料液の結合残留塩素濃度 N_c に基づく電流 $I_c(V_2)_s$ は、試料液の電圧 V_2 における電流値と、式 (8) で得られた電流値を以下の式 (9) の $I(V_2)_s$ と $I_f(V_2)_s$ にそれぞれ代入することにより算出される。

$$I_c(V_2)_s = I(V_2)_s - I_f(V_2)_s \quad \dots (9)$$

ここで、式（９）の計算結果が負の値となった場合、 $I_c(V_2)_s = 0$ とみなす。

そして、式（９）で得られた電流値を以下の式（１０）の $I_c(V_2)_s$ に代入することにより試料液の結合残留塩素濃度 N_c を算出する。

$$N_c = I_c(V_2)_s \times K_c(V_2) \quad \cdots (10)$$

本発明の１つの側面において、遊離残留塩素濃度 N_c は、前述の残留塩素測定装置の演算機構から算出される値である。

[0045]（全残留塩素濃度を求めるステップ）

全残留塩素濃度 N_t は、電流 $I(V_1)$ から求めた遊離残留塩素濃度 N_f と、電流 $I_c(V_2)$ から求めた結合残留塩素濃度 N_c の合計として、以下の式（１１）により算出される。

$$N_t = N_f + N_c \quad \cdots (11)$$

本発明の１つの側面において、遊離残留塩素濃度 N_t は、前述の残留塩素測定装置の演算機構から算出される値である。

[0046] [試料液]

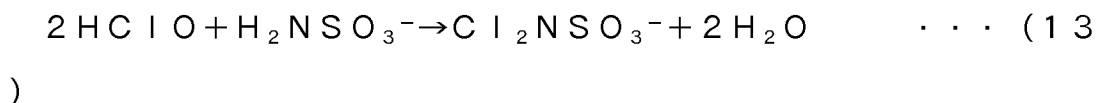
本発明の測定対象となる試料液は、ハロゲン系酸化剤と、ハロゲン系酸化剤の分解を抑制する安定化剤が添加された水が好ましい。ハロゲン系酸化剤としては、次亜塩素酸またはその塩、次亜臭素酸またはその塩、次亜塩素酸またはその塩と次亜臭素酸またはその塩との併用が挙げられる。

安定化剤としては、スルファミン酸及び／又はその塩、アゾール系化合物、尿素、チオ尿素、クレアチニン、シアヌル酸、アルキルヒダントイン、モノ又はジエタノールアミン、有機スルホンアミド、ピュウレット、有機スルファミン酸及びメラミン等を挙げることができる。これらのなかで、次亜塩素酸塩や次亜臭素酸塩の安定化剤として有効なスルファミン酸及び／又はその塩を用いることが好ましい。スルファミン酸塩に特に制限はなく、例えば、スルファミン酸ナトリウム、スルファミン酸カリウム、スルファミン酸カルシウム、スルファミン酸ストロンチウム、スルファミン酸バリウム、スルファミン酸鉄、スルファミン酸亜鉛などを挙げることができるが、これらの

中で水溶性及び経済性の観点から、スルファミン酸ナトリウムが好適である。

[0047] 本発明の測定対象となる試料液は、特に、次亜塩素酸若しくはその塩と、スルファミン酸若しくはその塩が添加された水であることが好ましい。

例えば、次亜塩素酸イオンとスルファミン酸は、下記の式（１２）、（１３）のように反応して、N－モノクロルスルファミン酸イオン又はN，N－ジクロルスルファミン酸イオンを形成して塩素系酸化剤の有効成分を安定化する。



次亜塩素酸若しくはその塩と、スルファミン酸若しくはその塩が添加された水としては、冷却水、紙パルププロセス水、集塵水、スクラバー水、噴水などの各種水が挙げられる。

また、本発明の残留塩素測定装置は、A法、B法いずれの場合にも、検知極の清浄を保つために、電解研磨機構を設けることが好ましい。電解研磨機構は、適宜周知の機構を採用することができ、検知極と対極との間に測定時とは逆向きに電流が流れるようになっていればよい。

[0048] 本発明は、以下の側面を有する。

<1>試料液に浸漬されるように構成された金製の検知極及び銀／塩化銀製の対極を有する電極ユニットを備え、前記検知極と、前記対極と、加電圧機構と、電流計とが配線によって直列に接続されている残留塩素測定装置であって、

前記電極ユニットは、前記検知極及び前記対極が配置された支持チップと、前記検知極を囲む遮蔽領域を構成する遮蔽材とを備えたことを特徴とする残留塩素測定装置。

<2>前記遮蔽材は、前記検知極及び前記対極を試料液に浸漬したときの前記試料液の液面に対して垂直方向に中心軸を有する筒状体であり、下端に開

口を有し、かつ、上端が前記試料液の液面よりも上に位置するように構成されたことを特徴とする<1>に記載の残留塩素測定装置。

<3>前記対極は、前記遮蔽領域内に位置するように構成されたことを特徴とする<1>または<2>に記載の残留塩素測定装置。

<4>前記遮蔽材は、中心軸方向に対して垂直な断面が円形の筒状体であり、かつ、前記断面の半径が、1.5～6 mmであることを特徴とする<1>～<3>のいずれか一項に記載の残留塩素測定装置。

<5>前記遮蔽材の下端の開口から前記検知極の前記開口に最も近接した部分までの距離は、1.5～6 mmであることを特徴とする<1>～<4>のいずれか一項に記載の残留塩素測定装置。

<6>前記検知極は、直径が0.5～2 mmの円形であり、

前記対極は、直径が0.6～1 mmの銀線に塩化銀をメッキした銀／塩化銀線であり、

前記検知極と前記対極の最も近接した部分との距離は0.5～4 mmであることを特徴とする<1>～<5>のいずれか一項に記載の残留塩素測定装置。

<7>金製の検知極と、銀／塩化銀製の対極と、加電圧機構と、電流計とが配線によって直列に接続されている残留塩素測定装置であって、

前記検知極は、円柱形の検知極支持体の先端面に配置され、

前記検知極支持体は、回転又は振動するように構成されたことを特徴とする残留塩素測定装置。

<8>前記加電圧機構が、前記検知極と、前記対極との間に、第1の印加電圧 V_1 と第2の印加電圧 V_2 とを与えるように構成され、

前記第1の印加電圧 V_1 は、+100～-50 mVの範囲から選択され、

前記第2の印加電圧 V_2 は、-150～-250 mVの範囲から選択される、<1>～<7>のいずれか一項に記載の残留塩素測定装置。

実施例

[0049] 以下、本発明の効果を明らかにするための実験例および実施例を示す。な

お、以下の実験例および実施例で用いた試薬は、以下のように調製した。

脱塩水：水道水を活性炭で処理して、脱塩水とした。

次亜塩素酸ナトリウム溶液：有効塩素濃度約 12% の次亜塩素酸ナトリウム溶液をイオン交換水で有効塩素濃度約 50 mg/L に希釈後、上水試験方法 2011 年版「30.3 ジエチルー p-フェニレンジアミンによる吸光光度法」の (14) 標準塩素水に記載された「よう素滴定法」にて有効塩素濃度を求める。これを原液とし、使用時に脱塩水で希釈して各濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液とした。

ジクロロスルファミン酸溶液：スルファミン酸ナトリウムと、スルファミン酸ナトリウム 1 モルに対する有効塩素濃度が 2 モルとなるように、有効塩素濃度約 12% の次亜塩素酸ナトリウム溶液をイオン交換水に溶解した。有効塩素濃度は上水試験方法 2011 年版「30.3 ジエチルー p-フェニレンジアミンによる吸光光度法」の (14) 標準塩素水に記載された「よう素滴定法」にて確認した。これを原液とし、使用時に脱塩水で希釈して各濃度のジクロロスルファミン酸溶液とした。

モノクロロスルファミン酸溶液：スルファミン酸ナトリウムと、スルファミン酸ナトリウム 1 モルに対する有効塩素濃度が 1 モルとなるように、有効塩素濃度約 12% の次亜塩素酸ナトリウム溶液をイオン交換水に溶解した。有効塩素濃度は上水試験方法 2011 年版「30.3 ジエチルー p-フェニレンジアミンによる吸光光度法」の (14) 標準塩素水に記載された「よう素滴定法」にて確認した。これを原液とし、使用時に脱塩水で希釈して各濃度のモノクロロスルファミン酸溶液とした。

[0050] 以下の実験例および実施例における DPD 分析値は、上水試験方法 30.3 に定められた DPD 法に従い、以下の方法により求めた。

(a) DPD 試薬の作製

N, N-ジエチルーフェニレンジアミン硫酸塩 1.0 g と無水硫酸ナトリウム 24 g を混合して、DPD (N, N-ジエチルー p-フェニレンジアミン) 試薬を作製した。

(b) リン酸緩衝液 (pH = 6.5) の調製

0.2 mol/L リン酸二水素カリウム 100 mL に 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 35.4 mL を加え、これに trans-1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸一水和物 0.13 g を溶解し、リン酸緩衝液 (pH = 6.5) を調製した。

(c) 遊離残留塩素濃度の測定

リン酸緩衝液 2.5 mL を共栓付き容器 50 mL に採り、これに DPD 試薬 0.5 g を加え、次いで試料液とイオン交換水を加えて全量を 50 mL とし、混和した。次に混和した溶液の約 3 mL を吸収セルに採り、光電分光光度計を用いて、混和してから 10 秒後における波長 528 nm における吸光度を測定し、予め作成した検量線から、遊離残留塩素濃度を求めた。

(d) 全残留塩素濃度

上記 (c) で得られた混和溶液 50 mL に、ヨウ化カリウム約 0.5 g を加えて溶解した。次にヨウ化カリウム添加後の溶液の約 3 mL を吸収セルに採り、光電分光光度計を用いて、ヨウ化カリウム添加後 2 分後における波長 528 nm における吸光度を測定し、予め作成した検量線から、全残留塩素濃度を求めた。

[0051] [実験例 1]

図 6 の残留塩素測定装置を用いて、各試料液について、印加電圧と酸化還元電流との関係を示すポーラログラムを調べた。ただし、加電圧機構 78 としては、電圧を連続的に変化させられるものを用い、掃引速度は 50 mV/分で電圧を掃印した。検知極 72 としては、直径 2 mm の金電極を用い、線速度で約 100 cm/s が得られる程度の回転を与えた。対極 74 は銀/塩化銀である。

[0052] 結果を図 7 に示す。図 7 において、「次亜塩素酸 1 mg/L」は、遊離残留塩素濃度が約 1 mg/L の次亜塩素酸ナトリウム溶液のポーラログラムを、「ジクロロ 6 mg/L」は、全残留塩素濃度が約 6 mg/L のジクロロスルファミン酸溶液のポーラログラムを、「モノクロロ 6 mg/L」は

、全残留塩素濃度が約 6 mg/L のモノクロロスルファミン酸溶液のポーラログラムを、「脱塩水」は、脱塩水のポーラログラムを、各々示す。

[0053] 図7の結果より、第1の印加電圧 V_1 の $+100 \sim -50 \text{ mV}$ の範囲では、「次亜塩素酸 1 mg/L 」のポーラログラムが示すように、遊離残留塩素濃度との関係で、良好なプラトー領域（印加電圧が若干ずれても、電流がほとんど変化しない領域）が得られた。

また、この範囲の「モノクロロ 6 mg/L 」のポーラログラムでは、全残留塩素濃度が「次亜塩素酸 1 mg/L 」の6倍であるにもかかわらず、電流値が小さい。すなわち、この範囲では、結合残留塩素の影響を殆ど受けずに、遊離残留塩素濃度に対応した酸化還元電流が得られることが分かった。

[0054] また、第2の印加電圧 V_2 の $-150 \sim -250 \text{ mV}$ の範囲では、「次亜塩素酸 1 mg/L 」、「ジクロロ 6 mg/L 」、「モノクロロ 6 mg/L 」のポーラログラムが示すように、遊離残留塩素濃度と結合残留塩素濃度の双方のポーラログラムが十分な感度で電流を発生させることが分かった。また、この範囲の「脱塩水」のポーラログラムの電流値は小さい。すなわち、この範囲では、結合残留塩素に対応した酸化還元電流と遊離残留塩素濃度に対応した酸化還元電流とが加算された電流を得られることが分かった。

[0055] [実験例2]

図1～3に示した残留塩素測定装置を用いて、種々の濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液、ジクロロスルファミン酸溶液、モノクロロスルファミン酸溶液について、印加電圧 0 mV 、または印加電圧 -200 mV における酸化還元電流値を調べた。

検知極2としては直径 1 mm の金電極を用い、対極3としては直径 0.6 mm の銀線に塩化銀をメッキした銀／塩化銀線を用いた。検知極2と対極3の検知極2に最も近接した部分との距離は、 2 mm であった。また、遮蔽材4は、内側の断面の半径 r が 5 mm である円形の筒状体とした。遮蔽材4によって囲まれる領域の下端である開口4aと検知極2の距離 d は、 4 mm とし

た。また、酸化還元電流の値を読み込むタイミングは、酸化還元電流の測定開始から30秒後とした。

[0056] 結果を図8～図10に示す。図8～図10において、「次亜塩素酸」は次亜塩素酸ナトリウム溶液を、「ジクロロ」はジクロロスルファミン酸溶液を、「モノクロロ」はモノクロロスルファミン酸溶液を、各々示す。

また、図8の横軸は遊離残留塩素濃度のDPD分析値であり、図9、10の横軸は全残留塩素濃度のDPD分析値である。

図8に示すように、印加電圧0mVにおける酸化還元電流は遊離残留塩素濃度（DPD分析値）と良好な相関関係にあることが分かった。また、図9において、「モノクロロ」の電流値が全残留塩素濃度の値にかかわらず、ほぼ一定の低い値であったことから、印加電圧0mVにおける酸化還元電流は結合残留塩素濃度には殆ど影響されないことが分かった。

また、図10に示すように、印加電圧-200mVにおける酸化還元電流値は、「モノクロロ」と「ジクロロ」の双方の濃度と相関することから、結合残留塩素に対応した酸化還元電流と遊離残留塩素濃度に対応した酸化還元電流とが加算された電流を得られることが分かった。

[0057] [実施例1]

実験例2で用いたのと同じ残留塩素測定装置である1号機と2号機を用いて、種々の試料液について、印加電圧0mVにおける酸化還元電流値と印加電圧-200mVにおける酸化還元電流値を測定した。結果を表1、表2に示す。なお、表1、2における電流値は、基準温度25℃で温度補正された電流値である。

また、得られた印加電圧0mVと印加電圧-200mVにおける各々の酸化還元電流値を用いて、本発明の方法（温度補正は行ったが、ゼロ補正はしていない。）に基づき、遊離残留塩素濃度と全残留塩素濃度を求めた。

結果を表1、図11、図12に示す。図11の横軸は遊離残留塩素濃度のDPD分析値であり、図12の横軸は全残留塩素濃度のDPD分析値である。また、図11の縦軸は本発明の方法による遊離残留塩素濃度の測定値であ

り、図 1 2 の縦軸は本発明の方法による全残留塩素濃度の測定値である。

[0058] [表1]

サンプル 番号	1号機 (nA)		2号機 (nA)		遊離残留塩素濃度 (mg/L)				全残留塩素濃度 (mg/L)			
	0mV	-200mV	0mV	-200mV	DPD 分析値	1号機	2号機	平均	DPD 分析値	1号機	2号機	平均
1	0.47	3.37	0.31	0.63	0.04	0.01	0.01	0.01	0	1.33	0.14	0.74
2	0.27	8.09	0.87	9.91	0.08	0.01	0.02	0.02	2.44	3.65	3.40	3.52
3	0.97	11.12	2.12	16.46	0.08	0.02	0.06	0.04	5.1	4.69	5.45	5.07
4	3.33	20.25	4.34	25.86	0.09	0.08	0.12	0.10	9.5	7.70	8.29	7.99
5	0.16	1.71	0.14	1.04	0	0.00	0.00	0.00	0	0.72	0.34	0.53
6	14.54	22.16	13.29	16.98	0.37	0.37	0.37	0.37	2.52	2.52	2.52	2.52

[0059] [実施例 2]

脱塩水を用いてゼロ補正をした以外は、実施例 1 と同様にして、遊離残留塩素濃度と全残留塩素濃度を求めた。

結果を表 2、図 1 3、図 1 4 に示す。図 1 3 の横軸は遊離残留塩素濃度の DPD 分析値であり、図 1 4 の横軸は全残留塩素濃度の DPD 分析値である。また、図 1 3 の縦軸は本発明の方法による遊離残留塩素濃度の測定値であり、図 1 4 の縦軸は本発明の方法による全残留塩素濃度の測定値である。

[0060] [表2]

サンプル 番号	1号機 (nA)		2号機 (nA)		遊離残留塩素濃度 (mg/L)				全残留塩素濃度 (mg/L)			
	0mV	-200mV	0mV	-200mV	DPD 分析値	1号機	2号機	平均	DPD 分析値	1号機	2号機	平均
1	0.47	3.37	0.31	0.63	0.04	0.01	0.01	0.01	0	1.63	0.15	0.89
2	0.27	8.09	0.87	9.91	0.08	0.01	0.02	0.02	2.44	4.40	3.49	3.94
3	0.97	11.12	2.12	16.46	0.08	0.03	0.06	0.04	5.1	5.70	5.60	5.65
4	3.33	20.25	4.34	25.86	0.09	0.09	0.12	0.11	9.5	9.49	8.52	9.01
5	0.16	1.71	0.14	1.04	0	0.00	0.00	0.00	0	0.87	0.35	0.61
6	14.54	22.16	13.29	16.98	0.37	0.38	0.38	0.38	2.52	4.15	2.67	3.41

[0061] 図11～図14に示すように、ゼロ補正の有無にかかわらず、本発明の測定方法により、DPD分析値と相関のある遊離残留塩素濃度と全残留塩素濃度を求めることができた。

したがって、本発明によれば、試薬を用いることなく、遊離残留塩素濃度と結合残留塩素濃度を区別して測定でき、全残留塩素濃度の測定も可能であることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明は、冷却水、紙パルププロセス水、集塵水、スクラバー水、噴水など、ハロゲン系酸化剤と、ハロゲン系酸化剤の分解を抑制する安定化剤が添加された水の管理に好適に使用できる。

符号の説明

[0063] 1…支持チップ、2…検知極、3…対極、4…遮蔽材、5…保持材、10～12…電極ユニット、20…試料液容器、30…加電圧機構、40…電流計、50…配線、71…測定セル、72…検知極、74…対極、78…加電圧機構、79…電流計

請求の範囲

[請求項1] 試料液に浸漬されるように構成された金製の検知極及び銀／塩化銀製の対極と、前記検知極と前記対極との間に印加電圧を与える加電圧機構と、前記検知極と前記対極との間に流れる酸化還元電流を測定する電流計とを備える残留塩素測定装置であって、

前記加電圧機構は、試料液に浸漬された前記検知極及び前記対極の間に、第1の印加電圧 V_1 と第2の印加電圧 V_2 とを与えるように構成され、

前記第1の印加電圧 V_1 は、 $+100 \sim -50 \text{ mV}$ の範囲から選択され、

前記第2の印加電圧 V_2 は、 $-150 \sim -250 \text{ mV}$ の範囲から選択され、

前記電流計は、前記加電圧機構が前記第1の印加電圧 V_1 を与えた際に、前記検知極と前記対極との間に流れる第1の酸化還元電流 $I(V_1)$ を測定し、前記加電圧機構が前記第2の印加電圧 V_2 を与えた際に、前記検知極と前記対極との間に流れる第2の酸化還元電流 $I(V_2)$ を測定するように構成されている、残留塩素測定装置。

[請求項2] さらに、演算機構を備え、

前記演算機構は、前記第1の酸化還元電流 $I(V_1)$ から遊離残留塩素濃度 N_f を求めるステップと、前記第2の酸化還元電流 $I(V_2)$ から遊離残留塩素濃度 N_f に基づく電流 $I_f(V_2)$ を差し引いて、結合残留塩素濃度 N_c に基づく電流 $I_c(V_2)$ を求め、前記電流 $I_c(V_2)$ から結合残留塩素濃度 N_c を求めるステップとを順次行うように構成されている、請求項1に記載の残留塩素測定装置。

[請求項3] 試料液に浸漬した、金製の検知極及び銀／塩化銀製の対極の間に、 $+100 \sim -50 \text{ mV}$ の範囲から選択される第1の印加電圧 V_1 を与え、前記検知極と前記対極との間に流れる第1の酸化還元電流 $I(V_1)$ を求めるステップと、

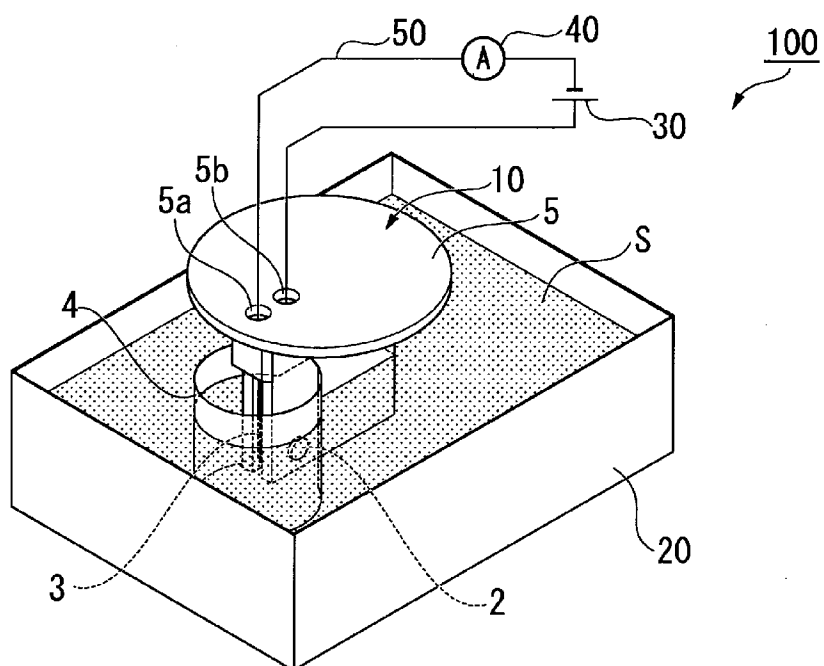
前記検知極と前記対極との間に $-150 \sim -250 \text{ mV}$ の範囲から選択される第2の印加電圧 V_2 を与え、前記検知極と前記対極との間に流れる第2の酸化還元電流 $I(V_2)$ を求めるステップと、

前記第1の酸化還元電流 $I(V_1)$ から遊離残留塩素濃度 N_f を求めるステップと、

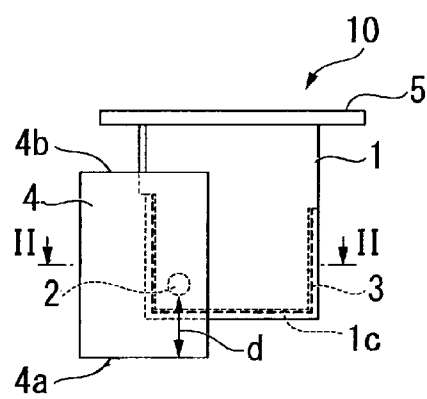
前記第2の酸化還元電流 $I(V_2)$ から遊離残留塩素濃度 N_f に基づく電流 $I_f(V_2)$ を差し引いて結合残留塩素濃度 N_c に基づく電流 $I_c(V_2)$ を求め、前記電流 $I_c(V_2)$ から結合残留塩素濃度 N_c を求めるステップとを備えることを特徴とする残留塩素測定方法。

[請求項4] 前記試料液が、次亜塩素酸又はその塩、及びスルファミン酸又はその塩が添加された水である、請求項3に記載の残留塩素測定方法。

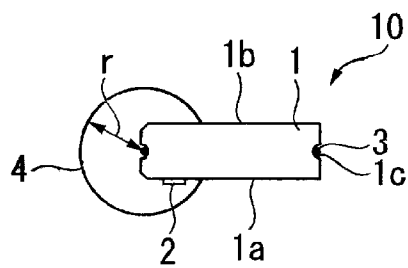
[図1]



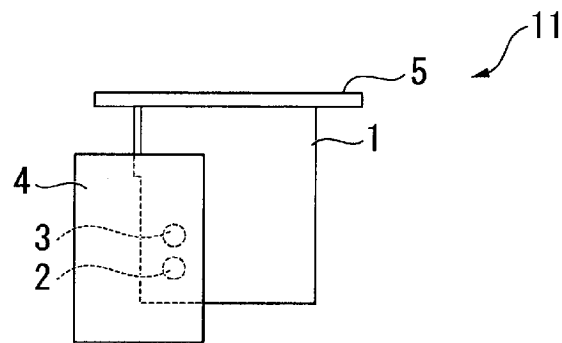
[図2]



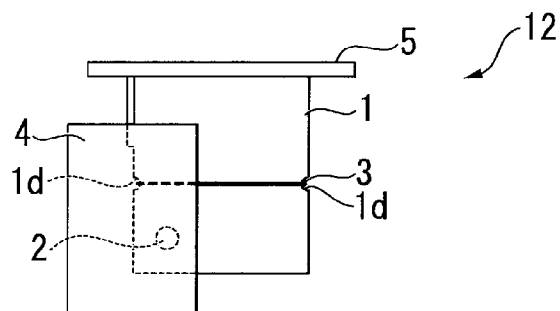
[図3]



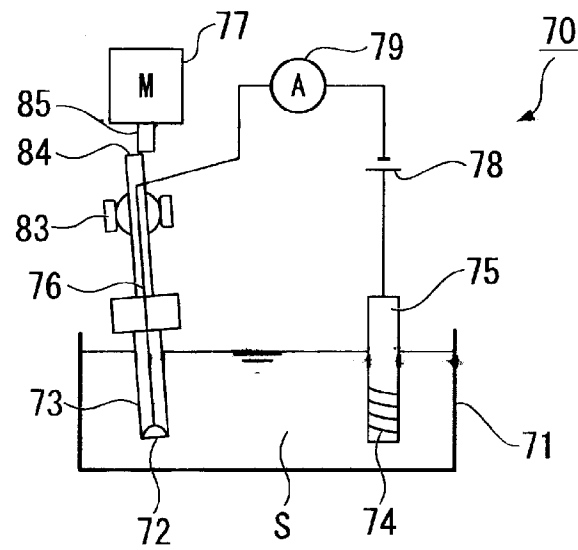
[図4]



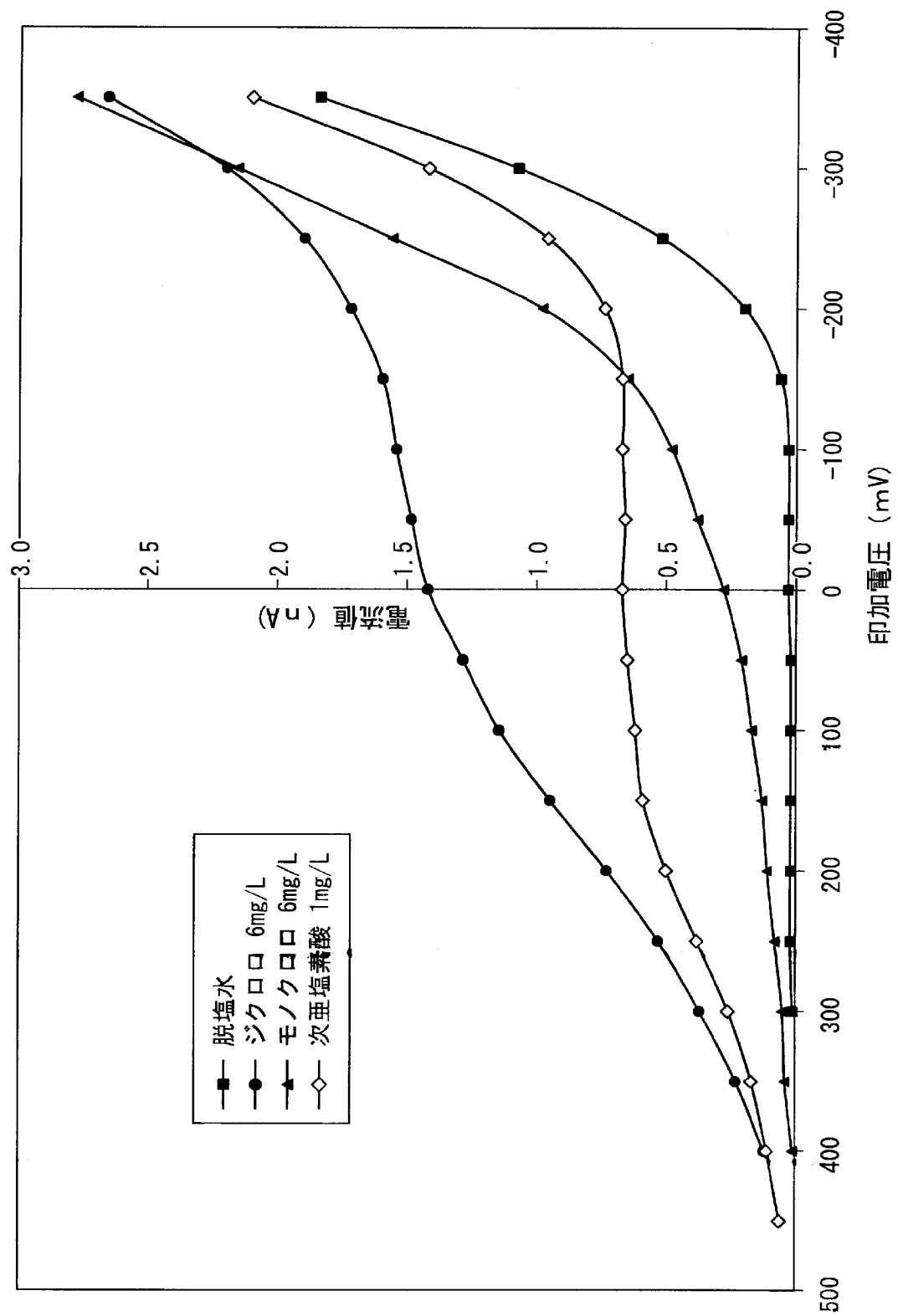
[図5]



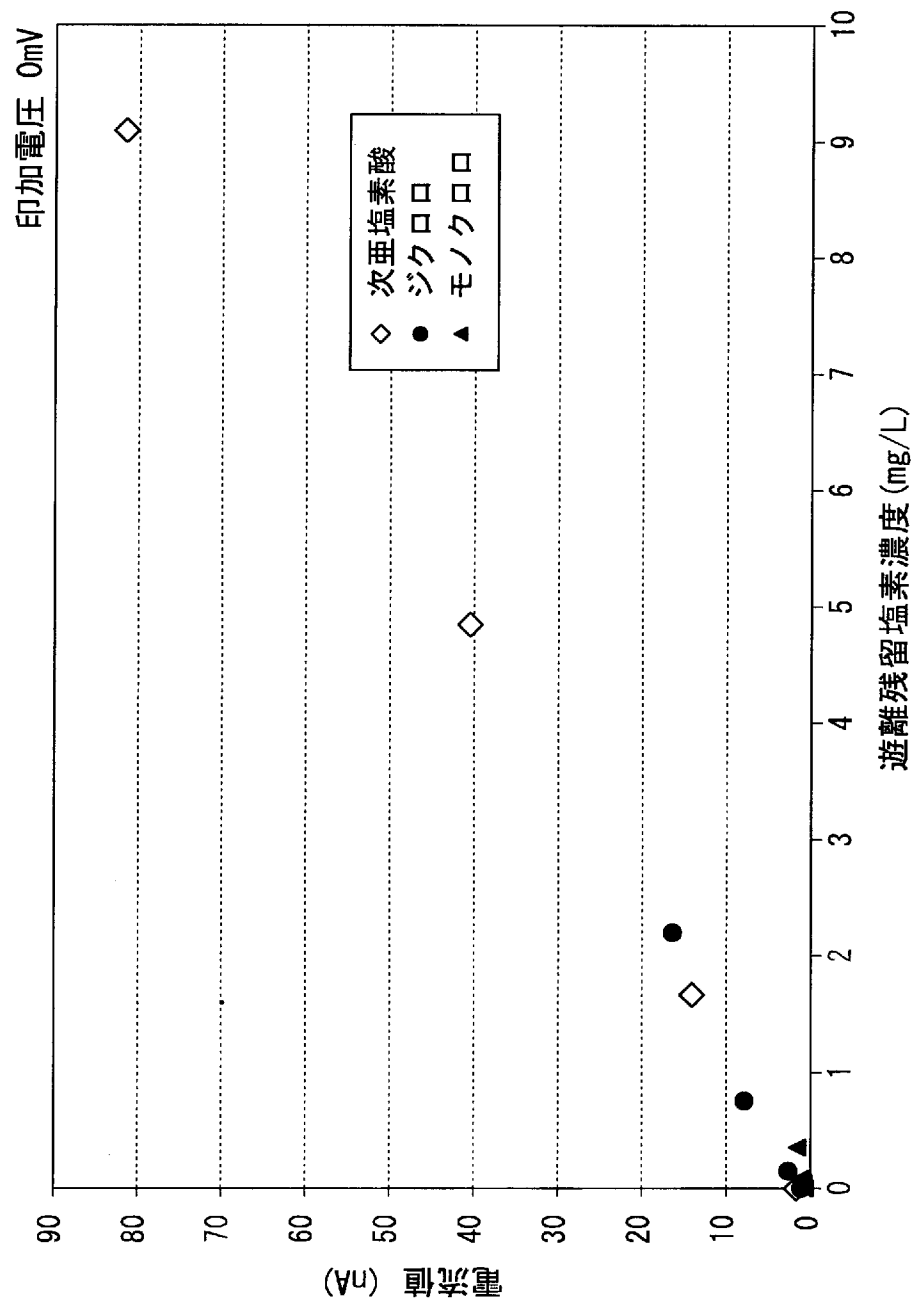
[図6]



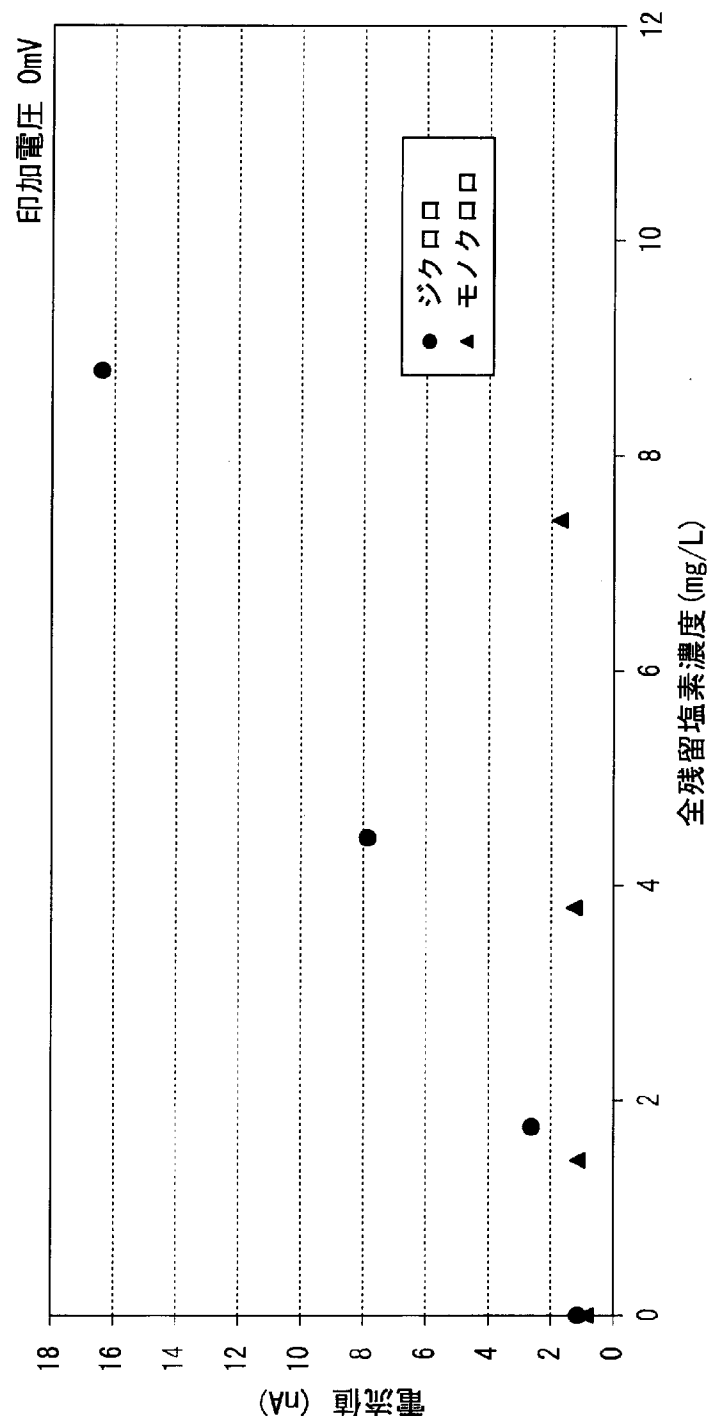
[図7]



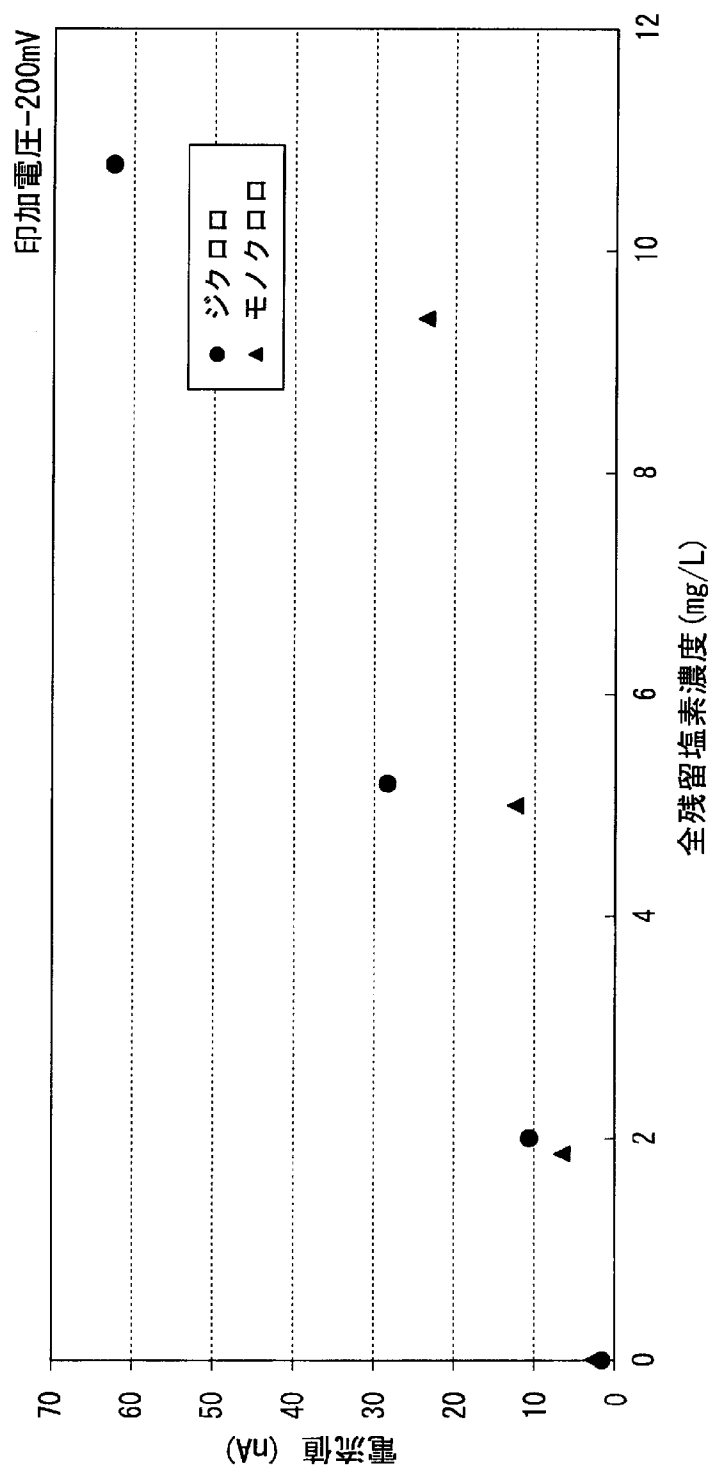
[図8]



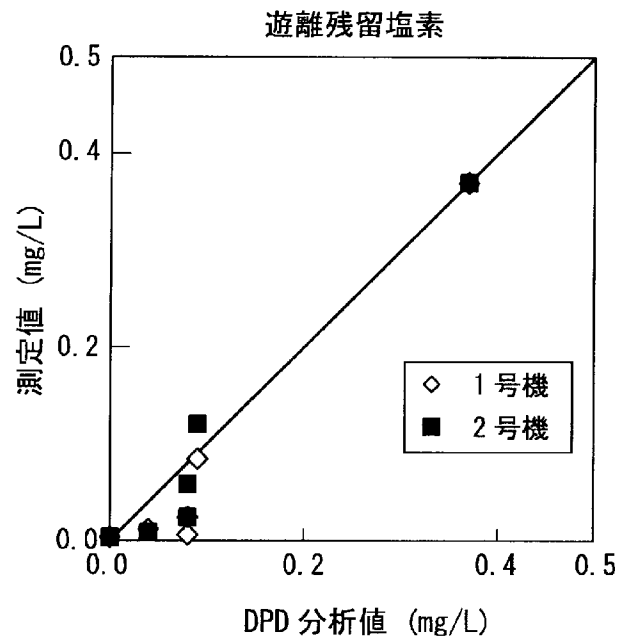
[図9]



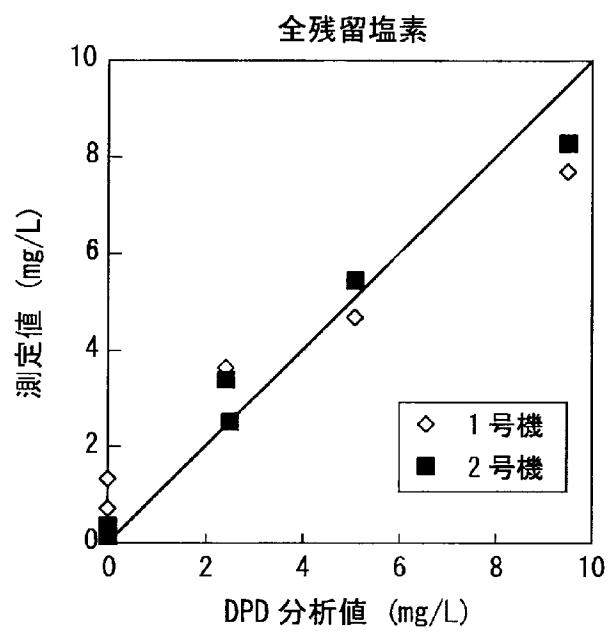
[図10]



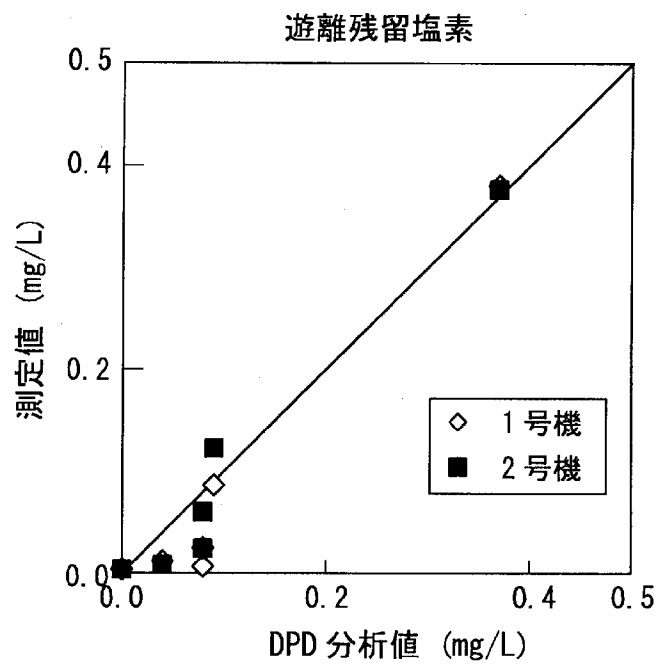
[図11]



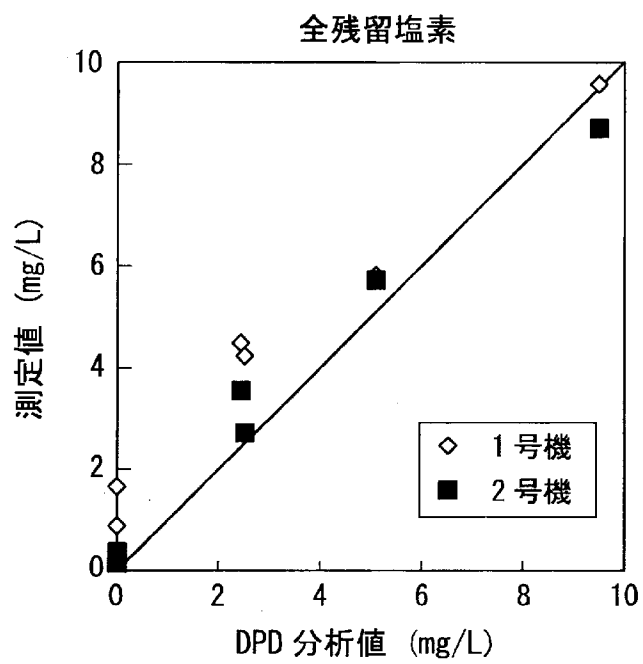
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/416(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/416

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-148915 A (Kubota Corp.), 02 June 1999 (02.06.1999), paragraphs [0010] to [0023]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-4
Y	JP 2002-90339 A (DKK-Toa Corp.), 27 March 2002 (27.03.2002), paragraphs [0025] to [0028], [0036]; fig. 3 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 September, 2014 (30.09.14)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2014 (07.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 165432/1978 (Laid-open No. 81760/1980) (Yokogawa Hokushin Electric Corp.), 05 June 1980 (05.06.1980), specification, page 3, line 8 to page 5, line 7; specification, page 8, lines 11 to 13; fig. 2 (Family: none)	1-4
Y	JP 2000-275214 A (DKK Corp.), 06 October 2000 (06.10.2000), paragraphs [0020], [0027], [0043]; fig. 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2009-84163 A (Kurita Water Industries Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), paragraphs [0001] to [0007] & US 2010/0240535 A1 & EP 2196092 A1 & WO 2009/041267 A1 & KR 10-2010-0057847 A & CN 101801199 A & TW 200920701 A	4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/416(2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/416

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-148915 A（株式会社クボタ） 1999.06.02, 【0010】 - 【0023】, 図 1-2（ファミリーなし）	1-4
Y	JP 2002-90339 A（東亜ディーケーケー株式会社） 2002.03.27, 【0025】 - 【0028】, 【0036】, 図 3（ファミリーなし）	1-4
Y	日本国実用新案登録出願53-165432号（日本国実用新案登録出願公開 55-81760号）の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマ イクロフィルム（横河北辰電機株式会社）	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.09.2014

国際調査報告の発送日

07.10.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

榎本 研太郎

2 J

4411

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	1980.06.05, 明細書第3頁第8行-同第5頁第7行, 明細書第8頁第11-13行, 第2図 (ファミリーなし)	
Y	JP 2000-275214 A (電気化学計器株式会社) 2000.10.06, 【0020】, 【0027】, 【0043】, 図1 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2009-84163 A (栗田工業株式会社) 2009.04.23, 【0001】 - 【0007】 & US 2010/0240535 A1 & EP 2196092 A1 & WO 2009/041267 A1 & KR 10-2010-0057847 A & CN 101801199 A & TW 200920701 A	4