

報 文

塩素ガス及び次亜塩素酸ナトリウム溶液中の微量 低級塩素化炭化水素の定量

Determination of Trace Amounts of Lower Chlorinated Hydrocarbons in Chlorine Gas and Sodium Hypochlorite Solution

猪子 正憲*・井上 一郎*・大橋 茂*・小林 善男*・松野 武雄*

Masanori INOKO*, Ichiro INOUE*, Shigeru OHASHI*, Yoshio KOBAYASHI* and Takeo MATSUNO*

Synopsis

New methods for determining trace amounts of lower chlorinated hydrocarbons (L.C.H.) in chlorine gas and sodium hypochlorite solution (NaClO soln) were devised.

L.C.H. in chlorine gas: After the chlorine gas collected in sampling tube was transferred into 4% NaAsO₂ aqueous solution and purified xylene, the volume of chlorine gas was determined through the concentration change of 4% NaAsO₂, and L.C.H. in 4% NaAsO₂ aqueous solution were measured by means of xylene extraction method. The concentration of L.C.H. in purified xylene was directly measured by ECD-GC.

L.C.H. in NaClO soln: The L.C.H. in the NaClO soln quenched with 15 w/v% NaAsO₂ were extracted with the purified xylene and were measured by ECD-GC. The determination of L.C.H. was carried out with xylene as internal standard.

1. 緒 言

著者らは、さき水銀食塩電解工場の循環塩水中に微量のトリハロメタンが含まれていることを報告した¹⁾。この事実から、トリハロメタンが電解で発生する塩素ガス中に混在し、さらに塩素滅菌で水道水中に移行し汚染を引き起こすことも一応考えられる。また、水道水の滅菌には上述の塩素ガスによる方法の他に、塩素ガスとか性ソーダの反応から製造した次亜塩素酸ナトリウム溶液を用いる方法もあり、次亜塩素酸ナトリウム溶液中にもトリハロメタンが混在する恐れがある。

ところで、塩素ガスあるいは次亜塩素酸ナトリウム溶液中のトリハロメタン等の低級塩素化炭化水素（以下、L.C.H. と略す）の定量分析法については、現在までに Zakharova 等の方法²⁾が唯一であるが、この方法は、塩素ガス中の ppm オーダのテトラクロロメタン (CCl₄) のみを対象としているので、電解塩素ガ

スあるいは次亜塩素酸ナトリウム溶液中の L.C.H. の分析には適していない。そこで、本研究は、塩素ガス及び次亜塩素酸ナトリウム溶液中の微量 L.C.H. の定量分析法を開発することを目的とした。

2. 実 験

2-1. 試薬及び溶液の調製

(a) 20 w/v% 水酸化ナトリウム溶液：試薬特級水酸化ナトリウム 200 g を 1 l メスフラスコにとり、再蒸留水に溶解して全量を 1 l とした。

(b) 4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液：試薬特級亜ヒ酸ナトリウム 75 g を 500 ml メスフラスコにとり、再蒸留水に溶解して全量を 500 ml とした。

(c) 15 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液：試薬特級亜ヒ酸ナトリウム 75 g を 500 ml メスフラスコにとり、再蒸留水に溶解して全量を 500 ml とした。

(d) 精製キシレン：一般に市販のキシレンには、トリクロロメタン (CHCl₃) 及びテトラクロロメタン (CCl₄) などが微量含まれているので、138°C で単蒸留し、この精製キシレン 5 μl を 2-3-2 に述べる操作条件のもとに ECD 型ガスクロマトグラフ（以下、ECD-GC と省略する）に注入して、L.C.H. の保持時間の位置にピークを生じないことを確認したキシレ

* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境計測工学研究室

Department of Environmental Monitoring Technology, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University, 240 Yokohama.

ンを用いた。

(e) L.C.H. 標準液：市販特級試薬のトリクロロメタン、テトラクロロメタンなどをそれぞれ精製キシレンに溶解し、透次希釈して ECD 型の検出器に対して注入された濃度とピーク面積との間に直線関係の得られる濃度領域内の値に調製した。

2-2. 試料の採取

2-2-1. 塩素ガスの採取

Fig. 1 に示すように、内容積約 300 ml のガス採取管の一端のコックを耐塩素チューブを介して、市販 25 kg 塩素ポンベの減圧弁に接続した。ガス採取管の他端のコック B も同じく耐塩素チューブを介して 20 w/v% 水酸化ナトリウム水溶液を入れた吸収瓶に接続した。ついで、コック A 及び B を開き塩素ポンベ中の塩素ガスをガス採取管に通じ、黄緑色に着色した (2~3 分程度) 後、さらに塩素ガスを 10 分間程度通じた後、ポンベの減圧弁、コック A 及び B を閉じた。両端に耐塩素チューブをつけたままガス採取管を Fig. 1 の系から取り外し、これを Fig. 2 に示すように、一端を高純度窒素ガスに接続した流量計に接続した。また、他端を 4 w/v% 亜硝酸ナトリウム水溶液 100 ml を入れたガス洗浄瓶、さらに精製キシレン 50 ml を入れたガス洗浄瓶に接続した。ついで、高純度

窒素ガス (99.999%) を 20~30 ml/min の流速で 5~20 分間流し、採取管中の塩素ガスを亜硝酸ナトリウム水溶液中にボールフィルターを介して追い出し、III 価のヒ素の一部を V 価のヒ素に酸化した。このとき、試料塩素ガス中の L.C.H. は、亜硝酸ナトリウム水溶液中及び隣りの精製キシレン中に吸収・溶解される。

2-2-2. 次亜塩素酸ナトリウム溶液の採取

15 w/v% 亜硝酸ナトリウム溶液約 70 ml を 100 ml メスフラスコに移し、ついで市販次亜塩素酸ナトリウム溶液 20 ml を添加して軽く振り混ぜた後、15 w/v% 亜硝酸ナトリウム溶液を添加して全量を 100 ml にした。

2-3. 定量方法

2-3-1. 塩素ガス中の L.C.H. の定量操作

L.C.H. の定量：2-2-1 の操作後、4 w/v% 亜硝酸ナトリウム水溶液の 45 ml を 50 ml の比色管に採取し、これに精製キシレン 5 ml を加えて、約 1 分間よく振り混ぜて溶媒抽出を行い、静置後キシレン 1 μ l をマイクロシリンジを用いて、ECD-GC に注入し、L.C.H. のガスクロマトグラムを得た。また、L.C.H. 標準液についてもガスクロマトグラムを得、その対応する L.C.H. のピーク面積比から、キシレン層中の

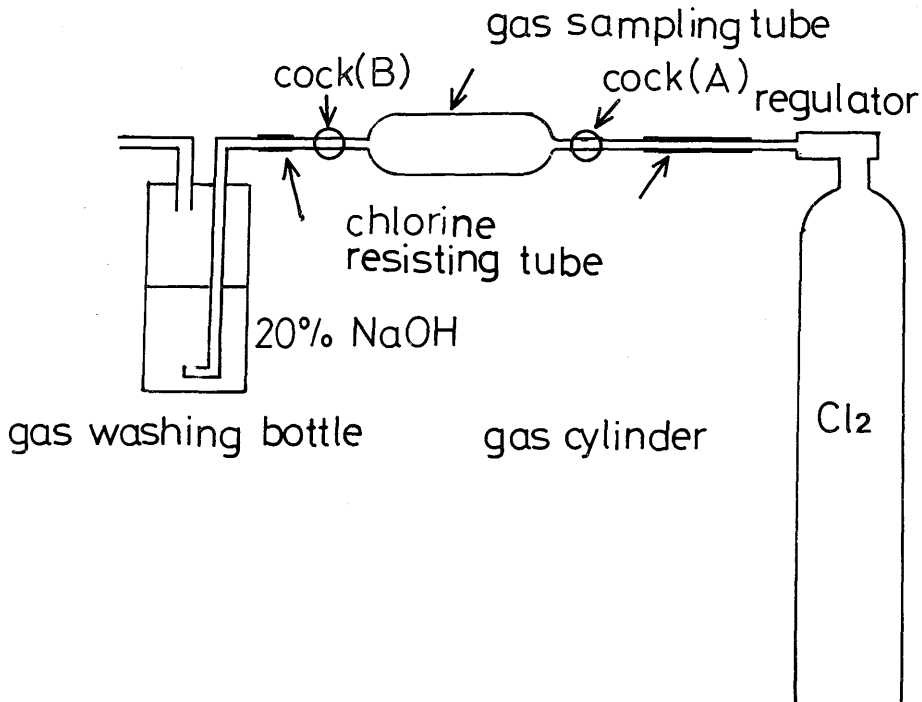


Fig. 1 System of chlorine gas sampling from chlorine gas cylinder

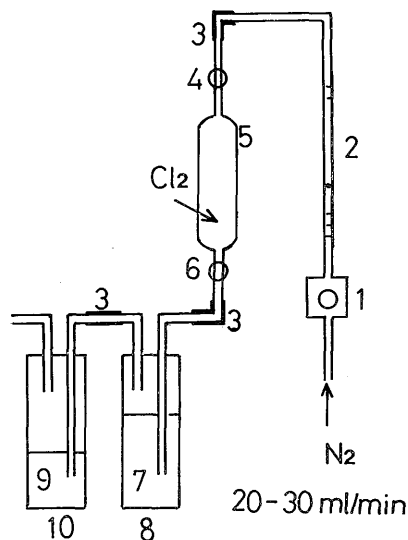


Fig. 2 Trapping system for chlorine gas and lower chlorinated hydrocarbons from gas sampling tube.

1: micro valve, 2: flow meter, 3: chlorine-resisting tube, 4: cock (A), 5: gas sampling tube, 6: cock (B), 7: trapping solution (I), 4% NaAsO₂ aqueous solution, 100 ml, 8: gas washing bottle (I), 9: trapping solution (II), purified xylene, 50 ml, 10: gas washing bottle (II).

L.C.H. 濃度を算出した。ここで得られた濃度は、キシレン層中の L.C.H. 濃度であるから、これを亜ヒ酸ナトリウム水溶液中の濃度に換算する必要がある。この換算には筆者等が既に報告した文献³⁾中の検量線を用いて行った。なお、参考のため、その検量線の一部を Fig. 3 及び 4 に転載した。

また、ECD-GC の操作条件を Table 1 に、L.C.H. の保持時間を Table 2 にそれぞれ示した。

一方、Fig. 2 のガス洗浄瓶中の精製キシレン 50 ml に対しても、マイクロシリンジを用いて 5 μl 採取し、上記条件の ECD-GC に注入して得られたガスクロマトグラム上の L.C.H. のピーク面積から精製キシレン

Table 1 Operating parameters for GC

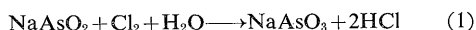
Instrument	Shimadzu Model GC-5A
Column (glass)	4.0 mm i.d.×3 m
Packings	20% tricresylphosphate on Chromosorb W AW 90 cm+20% squalane on Chromosorb W AW 170 cm+25% silicone DC-200 on Shimalite 40 cm (for detector)
Carrier gas and pressure	99.999% nitrogen 60 ml/min at 1.8 kg/cm ²
Detector temp.	180 °C
Injector temp.	230 °C
Column temp.	100 °C

Table 2 Retention times of lower chlorinated hydrocarbons (min)

CHCl ₃	2.0
CCl ₄	2.5
CHCl : CCl ₂	3.0
CHCl ₂ Br	5.0
CCl ₂ : CCl ₂	5.7
CHClBr ₂	6.3
CHBr ₃	11.5

50 ml 中の L.C.H. 濃度を求めた。

ガス採取管からガス洗浄瓶に追い出された塩素ガスの定量：塩素ガスを亜ヒ酸ナトリウム水溶液に通じた場合、(1)式に示す反応によりⅢ価のヒ素はⅤ価になる。



この反応式を利用して、塩素通気前後のⅢ価のヒ素濃度の差から、ガス採取管からガス洗浄瓶に追い出された塩素ガス量が定量出来る。

塩素ガス通気前後の 4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム水溶液それぞれ 1 ml を正確に採取し、300 ml のコニカルビーカーに移し、蒸留水を加えて約 100 ml にした後、塩酸を加えて pH を 7 に調整した。ついで炭酸水素ナトリウム 2.5 g を加えてよく攪拌し、殿粉液 2 ml を加え N/10 ヨウ素溶液で滴定し、Ⅲ価のヒ素量を求めた。

なお、Ⅲ価のヒ素量は (2) 式から算出した。

$$\begin{aligned} \text{Ⅲ価のヒ素量 (g)} &= (\text{N/10 ヨウ素溶液滴定量 ml}) \\ &\times (\text{N/10 ヨウ素溶液のファクター}) \\ &\times 0.00375 \times 100 \end{aligned} \quad (2)$$

2-3-2. 次亜塩素酸ナトリウム溶液中の L.C.H. の定量操作

前記 2-2-2 で調整した溶液から、25 ml を正確に採取し、50 ml 比色管に入れ、さらに精製キシレン 5 ml を比色管に添加した後、1 分間よく振り混ぜ静置した。比色管中のキシレン層からマイクロシリンジで 1~5 μl を採取し、2-3-1 に記した条件に設定した ECD-GC に注入し、ガスクロマトグラム (I) を得た。つぎに、L.C.H. 標準液を ECD-GC に注入し、既知濃度の L.C.H. についてのガスクロマトグラム (II) を得た。さらに前記 5 ml のキシレン層が入っている比色管に精製キシレン 2 ml または 5 ml を添加し、1 分間よく振り混ぜた後、そのキシレン層からマイクロシリンジで 1~5 μl 採取して ECD-GC に注入し、L.C.H. のガスクロマトグラム (III) を得た。

ガスクロマトグラム (I) 及び (III) 中の L.C.H. のそれぞれのピーク面積とガスクロマトグラム (II) 上の L.C.H. のピーク面積の比較から、キシレン層 5 ml とした場合のキシレン中の L.C.H. 濃度及びキシレン

層 7 ml または 10 ml とした場合のキシレン層中の L.C.H. 濃度を算出した。

2-4. L.C.H. 濃度の算出法

2-4-1. 塩素ガス中の L.C.H. 濃度

ガス採取管からガス洗淨瓶に追い出された塩素ガス量(g)は(3)式で表わせる。

$$C = \frac{0.00375 \times f \times (a-b)}{1.0} \times 100 \times \frac{70.90}{74.92} \quad (3)$$

ここで、C は 4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液に吸収された試料塩素ガス量(g)

0.00375 は、N/10 ヨウ素溶液 1 ml = 0.00375 g の As (III)

f は、N/10 ヨウ素溶液のファクター

a は、試料塩素ガスを吸収させる前の 4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液中の As (III) の滴定に要した N/10 ヨウ素溶液の量(ml)

b は、試料塩素ガスを吸収させた後の 4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液中の As (III) の滴定に要した N/10 ヨウ素溶液の量(ml)

1.0 は、4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液の採取量(ml)

70.90 は、塩素の分子量(g)

74.92 は、ヒ素の原子量(g)

(3) 式より算出された C を用いて、試料塩素ガス中の i 種の L.C.H. 濃度 C_i は、式(4)で表わせる。

$$C_i = \frac{100 a_i + 50 \rho_i b_i}{C} \times \frac{70.90}{0.0245} \quad (4)$$

ここで、 C_i は試料塩素ガス中の i 種の L.C.H. 濃度 (mg/m³, 25°C)

ρ_i は、i 種の L.C.H. の密度 (g/ml = mg/ μ l)

a_i は、4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液中の i 種の L.C.H. 濃度 (mg/ml)

b_i は、キシレン中の i 種の L.C.H. 濃度 (μ l/ml)

100 は、4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液の全量 (ml)

50 は、キシレンの全量 (ml)

C は、(3) 式で求めた 4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液に吸収された塩素ガス量 (g)

70.90 は、塩素の分子量 (g)

0.0245 は、1 モルの塩素ガスの体積 22.4 l を 25°C に換算し、単位を m³ で表わす係数

2-4-2. 次亜塩素酸ナトリウム溶液中の L.C.H. 濃度

いま測定しようとする試料次亜塩素酸ナトリウム溶液中の i 種の L.C.H. 濃度を C_0 とする。この次亜塩素酸ナトリウム溶液を A ml*, quenching 剤として亜ヒ酸ナトリウム溶液の添加量を B ml* とすると、quenching 後の溶液中の i 種の L.C.H. 濃度 C_1 と

C_0 の関係は、(5) 式で表わせる。

$$C_0 = C_1(A+B)/A \quad (5)$$

つぎに、(A+B) ml に、D ml のキシレンを加えて 1 分間よく振り混ぜた後のキシレン層に抽出された i 種の L.C.H. 濃度を $C_{1,org}$ 、水溶液中に残存する i 種の L.C.H. 濃度を $C_{1,aq}$ とすると(6)式がなり立つ。

$$(A+B)C_1 = D \cdot C_{1,org} + (A+B)C_{1,aq} \quad (6)$$

いま、i 種の L.C.H. のキシレン及び水溶液への分配係数を K_1 とすると、(7)式がなり立つ。

$$K_1 = \frac{C_{1,org}}{C_{1,aq}} \quad (7)$$

つぎに、i 種の L.C.H. の濃度が C_2 であるキシレン x ml を上記のキシレン層に添加し、1 分間よく振り混ぜた後のキシレン層中の i 種の L.C.H. 濃度を $C_{2,org}$ 、水溶液中の i 種の L.C.H. 濃度を $C_{2,aq}$ とすると、(6) 式と同じように(8)式がなりたつ。

$$(A+B)C_1 + xC_2 = (D+x)C_{2,org} + (A+B)C_{2,aq} \quad (8)$$

ここで、 $C_{2,org}/C_{2,aq}$ の値は、(7) 式の K_1 と等しいから(9)式が得られる。

$$\frac{C_{1,org}}{C_{1,aq}} = \frac{C_{2,org}}{C_{2,aq}} \quad (9)$$

(6), (8) 及び (9) 式から $C_{1,aq}$ と $C_{2,aq}$ を消去すると(10)式が得られる。

$$(A+B)C_1 \cdot C_{1,org} + xC_2 \cdot C_{1,org} = xC_{2,org} \cdot C_{1,org} + (A+B)C_1 \cdot C_{2,org} \quad (10)$$

いま、測定可能な $C_{2,org}$ と $C_{1,org}$ の実測値との比を α とおき、(10) 式を $C_{1,org}$ で割ると、

$$(A+B)C_1 + x \cdot C_2 = x \cdot C_{2,org} + (A+B)C_1 \cdot \alpha \quad (11)$$

となる。(11) 式の $(A+B)C_1$ を(5)式に代入すると、試料次亜塩素酸ナトリウム溶液中の i 種の L.C.H. 濃度 C_0 は、(12) 式から計算できる。

$$C_0 = \frac{x(C_{2,org} - C_2)}{A(1-\alpha)} \quad (12)$$

ここで、 α 及び $C_{2,org}$ は実測値、また A, C_2 及び x は既知量である。

なお、上記の内標準法において $C_2=0$ すなわちキシレンだけを添加すれば

$$C_0 = \frac{x \cdot C_{2,org}}{A(1-\alpha)} \quad (13)$$

と簡単になり、2 回の実験を行えば 1 つのサンプル中の L.C.H. が定量出来る。

3. 結果及び考察

3-1. 塩素ガス中の L.C.H. 濃度

本実験に使用したボンベ塩素ガス中にはテトラクロロメタンのみが検出された。その結果を Table 3 に示す。

* 本実験操作で、A は 20 ml, A+B は 100 ml である。

Table 3 Concentration of CHCl_3 and CCl_4 in Cl_2 filled up in gas cylinder (mg/m^3 at 25°C)

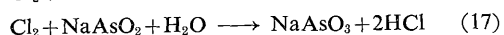
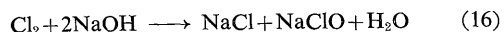
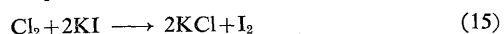
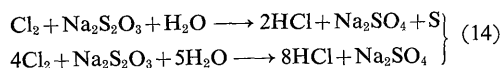
Run	CHCl_3	CCl_4
1	N.D.	2.2
2	N.D.	1.7
3	N.D.	2.7
4	N.D.	1.0
5	N.D.	3.5
Average		2.2

N.D.: not detect.

つぎに、本分析法の操作条件について以下の検討を行った。

塩素ガス中に既知濃度の L.C.H. を添加して全操作における回収率あるいは添加濃度に対する検量線から L.C.H. 濃度を算出する手法も考えられるが、この手法には塩素ガス中に添加した L.C.H. に対して塩素ガスとの反応が起こる恐れが極めて大きいと考えられる⁴⁾ ことから実施しなかった。

つぎに、採取した塩素ガスに対する吸収剤として、チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、ヨウ化カリウム (KI)、水酸化ナトリウム (NaOH) 及び亜ヒ酸ナトリウム (NaAsO_2) が考えられるが、それらの化学種と塩素とは以下に示すような反応を行う。



上述の反応のうち (14) では硫黄が析出し、悪臭が発生するため望ましい反応ではない。(15)の反応では生成したヨウ素が塩素ガス中の L.C.H. 中の塩素と置換反応を起こし、L.C.H. の分析に負の妨害を与える恐れが大きい。また、(16)の反応では水酸化ナトリウムが L.C.H. を分解する恐れがある。(17)の反応は上述のような問題点がないこと、さらに(17)の反応で生成した塩化物イオン濃度あるいはⅢ価のヒ素の減少量を測定すれば吸収液中に通じた塩素ガス量が求まるという利点もある。そこで、亜ヒ酸ナトリウム溶液中の塩化物イオン濃度を Mohr 法⁵⁾及びイオン電極法を用いて求めたが、いずれも未反応の亜ヒ酸ナトリウムの妨害を受け定量操作は出来なかった。そこで、Ⅲ価のヒ素の減少量をヨウ素滴定法を用いて求めることにした。

つぎに、*n*-ヘキサン及びキシレン等が、L.C.H. の吸収溶媒として考えられることから、それぞれの溶媒 50 ml に窒素ガスを 30 ml/min の流速で通じ、液量の減少の有無を検討した。なお、窒素ガスの通気時間

は 10 及び 20 分とした。その結果を Table 4 に示す。

Table 4 Solvent loss through the N_2 purging (g)

Solvent	Purging time (min)		
	0	10	20
<i>n</i> -hexane	30.0	29.0	28.5
xylene	43.4	43.4	43.4

Each 50 ml of *n*-hexane and xylene is equal to 30 g and 43.4 g.

Table 4 から判るように、窒素ガスを通気することにより、*n*-ヘキサンの蒸発量は無視出来ないことが判り、吸収溶媒としてはキシレンを用いることの望ましいことが判った。

また、4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液から揮散する L.C.H. はキシレン 50 ml で十分捕集できることも併せて確認した。

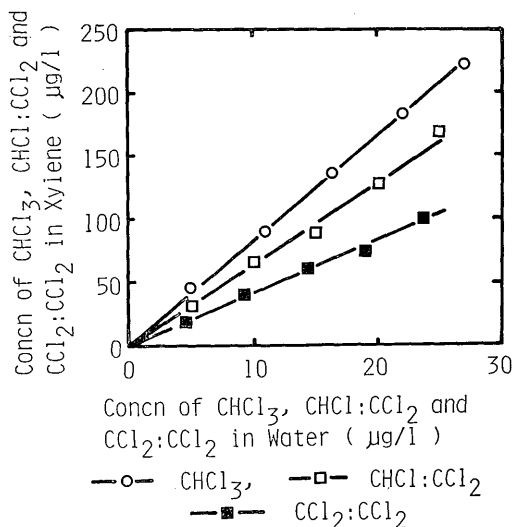


Fig. 3 Calibration curve for trichloromethane, trichloroethylene and tetrachloroethylene³⁾

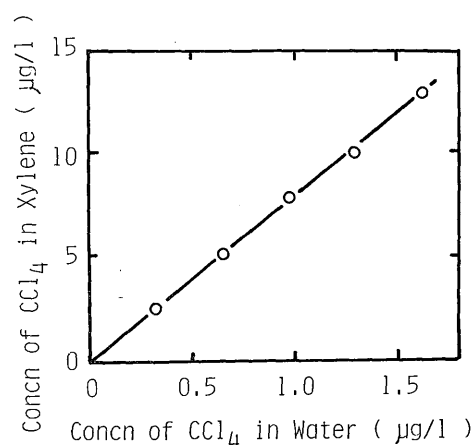


Fig. 4 Calibration curve of tetrachloromethane³⁾

つぎに、精製キシレンへの抽出率を検討した。本分析法では、4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液中に吸収された L.C.H. を精製キシレンに抽出して、ECD-GC で定量している。分析値の算出にあたり蒸留水中の L.C.H. とキシレン層中の L.C.H. 濃度との関係を示す検量線を用いている (Fig. 3 及び 4 参照) が、実際は 4 w/v% の亜ヒ酸ナトリウム溶液の場合にも同じ検量線を用いることができるか、また、L.C.H. の抽出率が変化しないかという点について検討を行った。

すなわち、L.C.H. を含んでいないことを確認してある再蒸留水及び亜ヒ酸ナトリウム溶液 (45.4 g/l) のそれぞれ 44 ml を正確に採取し、50 ml 容積の比色管 2 本にそれぞれ入れる。つぎに、約 0.25 μ l/l のトリクロロメタン及びテトラクロロメタンを含む水溶液の 1 ml を上記比色管にそれぞれ入れ、精製キシレン 5 ml をそれぞれ添加してから 1 分間よく振りまぜ、トリクロロメタン及びテトラクロロメタンを精製キシレンに抽出した。ついで、精製キシレン層の 1 ml を 6 倍に希釈し、トリクロロメタンの測定には 2 μ l、テトラクロロメタンの測定には 1 μ l をマイクロシリンジで ECD-GC に注入した。その結果を Table 5 に示す。

Table 5 Effect of NaAsO₂ and distilled water on recoveries of CHCl₃ and CCl₄ (μ g/l)

	CHCl ₃	CCl ₄
4 w/v% NaAsO ₂ aqueous solution	7.4	10.7
	7.6	10.9
	7.2	10.0
Distilled water	7.6	10.9
	7.6	10.9
	7.0	9.4

Table 5 の結果より、精製キシレンへのトリクロロメタン及びテトラクロロメタンの抽出率は、再蒸留水からでも 4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液からでも、ほとんど変化の無いことが判り、前述の検量線は本実験に用いた亜ヒ酸ナトリウム溶液中の L.C.H. にも適用できることを確認した。

3-2. 次亜塩素酸ナトリウム溶液中の L.C.H. 濃度

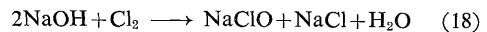
上述の分析法を用いて種々の市販次亜塩素酸ナトリウム溶液中の L.C.H. 濃度を求めた結果を一括して Table 6 に示す。

Table 6 から明らかなように、大部分の市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液中にはトリクロロメタン及びテトラクロロメタンが含まれていた。この理由を以下のように考察した。

次亜塩素酸ナトリウム溶液は、一般に(18)式に示す反応により製造される。

Table 6 Concentration of lower chlorinated hydrocarbons in NaClO reagents

Sample No.	Available chlorine (%)		CHCl ₃ (μ g/l)	CCl ₄ (μ g/l)
	Assay	Obs.		
A	—	6.21	44.9	41.1
B	—	12.5	45.6	6.0
C	5	2.28	70.5	89.5
D	5	5.86	52.5	77.3
E	10	10.5	272	45.6
F	10	4.50	13.0	210
G	10	10.5	63.9	137
H	—	6.67	ND	24.0
I	—	6.13	12.7	20.6
J	10	6.73	498	158
K	10	9.49	4.0	16.4
L	5	4.89	13.1	59.9
M	5	7.00	16.1	18.7

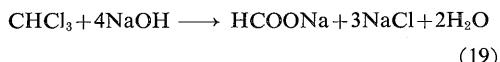


この場合、用いる塩素ガスは、食塩電解の陽極で発生した生塩素ガスが一部では用いられるが、筆者等は⁶⁾、すでにある隔膜法工場の生塩素ガス中のトリクロロメタン及びテトラクロロメタン濃度が、25°C でそれぞれ 1.5 及び 7.0 mg/m³であることを報告している。この値を参考にして有効塩素 10% の次亜塩素酸ナトリウム溶液 1 l を製造するには、25°C 塩素ガス 34.44 l を必要とし、この結果、塩素ガス中のトリクロロメタン及びテトラクロロメタンがそのまま次亜塩素酸ナトリウム溶液中に移行したと仮定すれば、次亜塩素酸ナトリウム溶液中のトリクロロメタン及びテトラクロロメタン濃度はそれぞれ 51.7 及び 241 μ g/l となる。これらの値を Table 6 の値と比較してみると、トリクロロメタンでは No. E 及び J を除けば大体同じかそれ以下である。このようなトリクロロメタン濃度の違いは、後述する(19)式の反応による影響も一つと考えられる。また、テトラクロロメタンでは 13 種の試料の何れも、上記の値より低い濃度を示している。この理由の一つとして、テトラクロロメタンの水への溶解能がトリクロロメタンより低いことに基づくと考えた。

つぎに、本分析法を開発するにあたり種々の検討を事前に行った。その過程について以下に述べる。

次亜塩素酸ナトリウム溶液に対して直接溶媒抽出法を用い、検量線から次亜塩素酸ナトリウム溶液中の L.C.H. 濃度を求めるには、L.C.H. を含まない次亜塩素酸ナトリウム溶液の作成が必要であるが、これは事実上不可能である。さらに、トリクロロメタンの検量線を作成する場合、対象とする次亜塩素酸ナトリウム溶液に既知量のトリクロロメタンを添加してトリクロロメタン標準液を調製する場合、さらにつぎのよう

な問題が生じる。すなわち、次亜塩素酸ナトリウム溶液中に残存する2%以下の水酸化ナトリウムが、添加したトリクロロメタンと(19)式の反応でギ酸ナトリウムを生成し、トリクロロメタン濃度は徐々に減少するので、次亜塩素酸ナトリウム溶液中のトリクロロメタン標準溶液を調製することは原理的に出来なくなる。



そこで、0.23 N (約1%) 水酸化ナトリウム溶液に、トリクロロメタンを 3.45 mg/l になるように添加し、25°C の恒温槽に浸漬し、トリクロロメタン濃度の経時変化をキシレン抽出法で分析した。この場合、トリクロロメタン濃度が比較的高いので、ガスクロマトグラフの検出器としては FID を用いた。

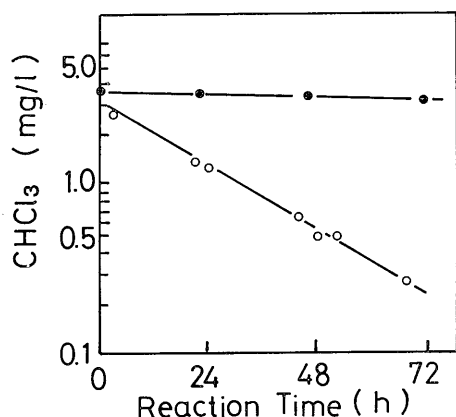


Fig. 5 Degradation of CHCl_3 in various solution
 —○— Concentration of extracted CHCl_3 with xylene after the reaction of CHCl_3 with 0.23 N NaOH at 25°C
 —●— Concentration of CHCl_3 in Xylene layer contacted with 0.23 N NaOH at room temperature

この結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 には水酸化ナトリウム溶液と反応させた時のトリクロロメタン濃度と、反応初期に水酸化ナトリウム溶液からトリクロロメタンを抽出したキシレン層を室温に放置した場合のキシレン層中のトリクロロメタン濃度の経時変化を示している。水酸化ナトリウム溶液中のトリクロロメタンの濃度変化は、1時間あたり 2.8%程度認められた。このように添加したトリクロロメタンは次亜塩素酸ナトリウム溶液中の水酸化ナトリウムと反応するので、トリクロロメタンの標準溶液としては使用出来ないことが判った。しかし、キシレン層中のトリクロロメタン濃度の変化 (0.2%/h) は、極めて少なかった。これは前述の内標準法が適用出来ることを示唆している。

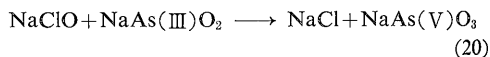
つぎに、溶媒抽出に用いる溶媒を検討した。この場合、抽出溶媒としては基礎データ³⁾が十分整備されているキシレンを用いることとし、次亜塩素酸ナトリウム溶液とキシレンの反応によるトリクロロメタンの生成の有無、またトリクロロメタンが生成した場合に次亜塩素酸ナトリウムの quenching 剤としてどのような化学種が適当であるかを以下の実験から検討した。

市販次亜塩素酸ナトリウム溶液 5 ml を、あらかじめ 15 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液 40 ml を入れてある比色管に入れて、次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素を消去する。ついで、キシレン 5 ml を加え、1 分間よくふりまぜてから、キシレン層の 1 μ l を採取して ECD-GC に注入して、次亜塩素酸ナトリウム溶液中のトリクロロメタン濃度を求めた結果 19.9 μ g/l であった。

つぎに、上述の市販次亜塩素酸ナトリウム溶液 5 ml に対して精製キシレン 5 ml を添加して、1 分間振りまぜ静置後のキシレン層に対して上述と同様の操作を行って次亜塩素酸ナトリウム溶液中のトリクロロメタン濃度を求めた結果 2540.3 μ g/l であった。

実験結果より、有効塩素 (約10%) を quenching しない場合は、次亜塩素酸ナトリウム溶液とキシレンの反応で、かなりの量のトリクロロメタンが生成することが判った。

そこで、quenching 用の試薬として、アスコルビン酸、チオ硫酸ナトリウム及び亜ヒ酸ナトリウムなどの還元剤をえらんで実験した。市販次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素は 5~12% とかなり高いので、アスコルビン酸の場合は発熱がかなりあり、塩素ガスが発生する。また、チオ硫酸ナトリウムの場合には硫黄が沈殿する。一方、亜ヒ酸ナトリウムは quenching 剤としては少量のガス発生はあるが、最も適していると考えた。なお、次亜塩素酸ナトリウムと quenching 剤としての亜ヒ酸ナトリウムの反応は、(20)式によるものと考えられる。



4. 総 括

塩素ガス及び次亜塩素酸ナトリウム溶液中の低級塩素化炭化水素の定量法は、現在までほとんど報告がない。そこで、本研究は塩素ガス及び次亜塩素酸ナトリウム溶液中の低級塩素化炭化水素の分析法を新しく開発した。

4-1. 塩素ガス中の低級塩素化炭化水素の定量

塩素ボンベからガス採取管に採取した塩素ガスを高純度窒素ガスで 4 w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液及びそれに直列に接続したキシレン溶液にパージする。この

操作によりページされた塩素ガスは亜ヒ酸ナトリウム溶液中のⅢ価のヒ素をⅤ価に酸化することから、減少したⅢ価のヒ素量をヨードメトリーで求め、ページした塩素ガス量を算出する。

また、4w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液中に溶解した低級塩素化炭化水素はキシレン抽出法³⁾で求め、一方吸収液のキシレン溶液中に溶解した低級塩素化炭化水素量はECD-GCで直接求める。これらの低級塩素化炭化水素量の和を上記の塩素ガス量で割れば、塩素ガス中の低級塩素化炭化水素濃度が求まる。

本分析法のトリクロロメタン及びテトラクロロメタンの定量下限界は、25°Cにおける塩素ガス量300mlに対してそれぞれ0.4mg/m³及び0.04mg/m³であり、塩素ガスのサンプリングから定量操作終了まで、2.5時間と迅速に行えることも判った。

4-2. 次亜塩素酸ナトリウム溶液中の低級塩素化炭化水素の定量

次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素を15w/v% 亜ヒ酸ナトリウム溶液で quenching した後、キシレンを抽出溶媒とする内標準法を用いれば、迅速簡便に次亜塩素酸ナトリウム溶液中の低級塩素化炭化水素の定量が行えることを明らかにした。なお、本分析法の

定量下限界はトリクロロメタン 2.0 µg/l 及びテトラクロロメタン 0.2 µg/l であった。

5. 謝 辞

本研究費の一部は、日本ソーダ工業会からの奨学寄付金によった。ここに、日本ソーダ工業会に対し深謝の意を表する。

6. 文 献

- 1) 猪子正憲, 土屋正年, 松野武雄, 電気化学, 52, 384 (1984)
- 2) L. E. Zakharova, M. L. Sopkanyuk, G. P. Molokanova, N. A. Novosel'tseva and N.M. Nagi-Zade, Zavod. Lab., 41, 410 (1975)
- 3) M. Inoko, M. Tsuchiya and T. Matsuno, Environmental Pollution (Series B), 7, 129 (1984)
- 4) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Second edition, volume 5, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc. (1967)
- 5) 阿藤質, "基本定量分析", p. 50, 培風館 (1952)
- 6) 猪子正憲, 井上一郎, 松野武雄, 電気化学, 52, 708 (1984)