

厚生労働省告示第三百十八号

水道法施行規則（昭和三十二年厚生省令第四十五号）第十七条第二項の規定に基づき、水道法施行規則第十七条第二項の規定に基づき厚生労働大臣が定める遊離残留塩素及び結合残留塩素の検査方法を次のように定め、平成十六年四月一日から適用する。

平成十五年九月二十九日

厚生労働大臣 坂口 力

水道法施行規則第十七条第二項の規定に基づき厚生労働大臣が定める遊離残留塩素及び結合残留塩素の検査方法

水道法施行規則第十七条第二項の規定に基づき厚生労働大臣が定める遊離残留塩素及び結合残留塩素の検査方法は、次の各号に掲げる事項に応じ、それぞれ当該各号に掲げるとおりとする。

- 一 遊離残留塩素 別表第一から別表第五までに定めるいずれかの方法
- 二 結合残留塩素 別表第一から別表第三までに定めるいずれかの方法

別表第 1

ジエチル-p-フェニレンジアミン法

1 試薬

(1) D P D 試薬

N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン硫酸塩1.0gをメノウ乳鉢中で粉碎し、これに無水硫酸ナトリウム24gを加え、結晶粒を粉碎しない程度に混和したもの
この試薬は、白色瓶に入れて冷暗所に保存する。

(2) リン酸二水素カリウム溶液(0.2mol/L)

リン酸二水素カリウム27.22gを無炭酸精製水に溶かして1Lとしたもの

(3) 水酸化ナトリウム溶液(0.2mol/L)

水酸化ナトリウム8.00gを無炭酸精製水に溶かして1Lとしたもの

(4) リン酸緩衝液 (pH6.5)

リン酸二水素カリウム溶液(0.2mol/L)100ml及び水酸化ナトリウム溶液(0.2mol/L)35.4mlを混合した後、これに1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸(1水塩)0.13gを溶かしたもの

(5) ヨウ化カリウム

(6) Acid Red 265標準原液

105~110 で3~4時間乾燥させ、デシケーター中で放冷したC.I.Acid Red 265(N-p-トリルスルホニルH酸)0.329gを精製水に溶かして1Lとしたもの

(7) Acid Red 265標準液

Acid Red 265標準原液を精製水で10倍に薄めたもの

(8) 残留塩素標準比色列

Acid Red 265標準液及び精製水を表1に従って共栓付き比色管に採り、混合したもの

この標準比色列は、密栓して暗所に保存する。

表 1 残留塩素標準比色列

残留塩素 (mg/L)	Acid Red 265標準液 (ml)	精製水 (ml)
0.05	0.5	49.5
0.1	1.0	49.0
0.2	2.0	48.0
0.3	3.0	47.0
0.4	4.0	46.0
0.5	5.0	45.0
0.6	6.0	44.0
0.7	7.0	43.0

0.8	8.0	42.0
0.9	9.0	41.0
1.0	10.0	40.0
1.1	11.0	39.0
1.2	12.0	38.0
1.3	13.0	37.0
1.4	14.0	36.0
1.5	15.0	35.0
1.6	16.0	34.0
1.7	17.0	33.0
1.8	18.0	32.0
1.9	19.0	31.0
2.0	20.0	30.0

2 器具

共栓付き比色管

容量50mlのもの

3 試料の採取及び保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶に採取し、直ちに試験する。

4 試験操作

(1) 遊離残留塩素の濃度の測定

リン酸緩衝液2.5mlを共栓付き比色管に採り、これにD P D試薬0.5gを加える。次に、検水を加えて50mlとし、混和後、呈色を残留塩素標準比色列と側面から比色して、検水中の遊離残留塩素の濃度を求める。

(2) 残留塩素の濃度の測定

上記(1)で発色させた溶液にヨウ化カリウム約0.5gを加えて溶かし、約2分間静置後の呈色を残留塩素標準比色列と側面から比色して、検水中の残留塩素の濃度を求める。

(3) 結合残留塩素の濃度の測定

残留塩素の濃度と遊離残留塩素の濃度との差から検水中の結合残留塩素の濃度を算定する。

別表第2

電流法

1 試薬

(1) でんぷん溶液

可溶性でんぷん1gを精製水約100mlとよく混ぜながら、熱した精製水200ml中に加え、約1分間煮沸後、放冷したもの

ただし、濁りがある場合は上澄み液を使用する。

この溶液は、使用の都度調製する。

(2) ヨウ素酸カリウム溶液(0.017mol/L)

120～140 ℃で1.5～2時間乾燥させ、デシケーター中で放冷したヨウ素酸カリウム3.567gを精製水に溶かして1Lとしたもの

(3) 硫酸(1+5)

(4) チオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)

チオ硫酸ナトリウム(5水塩)26g及び炭酸ナトリウム(無水)0.2gを無炭酸精製水に溶かして1Lとし、イソアミルアルコール約10mlを加えて振り混ぜ、2日間静置したもの
なお、次の操作によりチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)のファクター(f_1)を求める。

ヨウ素酸カリウム溶液(0.017mol/L)25mlを共栓付き三角フラスコに採り、ヨウ化カリウム2g及び硫酸(1+5)5mlを加えて直ちに密栓し、静かに振り混ぜた後、暗所に5日間静置し、更に精製水100mlを加える。次に、チオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)を用いて滴定し、液の黄色が薄くなってから1～2mlのでんぷん溶液を指示薬として加え、液の青色が消えるまで更に滴定する。別に、同様に操作して空試験を行い、補正したチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)のml数 a から次式によりファクターを算定する。

$$\text{ファクター}(f_1) = 25 / a$$

(5) ヨウ素溶液(0.05mol/L)

ヨウ素約13g及びヨウ化カリウム20gを精製水20mlに溶かした後、更に精製水を加えて1Lとしたもの

なお、次の操作によりヨウ素溶液(0.05mol/L)のファクター(f_2)を求める。

ヨウ素溶液25mlを三角フラスコに採り、チオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)を用いて滴定し、液の黄色が薄くなってから1～2mlのでんぷん溶液を指示薬として加え、液の青色が消えるまで更に滴定する。これに要したチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)のml数 b から次式によりファクターを算定する。

$$\text{ファクター}(f_2) = b \times f_1 / 25$$

この式において、 f_1 はチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)のファクターを表す。

この溶液は、褐色瓶に入れて暗所に保存する。

(6) ヨウ素溶液(0.0141mol/L)

ヨウ化カリウム20gを精製水20mlに溶かし、これに上記(5)のヨウ素溶液(0.05mol/L)のうち $141 \times 2 / f_2$ ml (f_2 はヨウ素溶液(0.05mol/L)のファクター)を加え、更に精製水を加えて1Lとしたもの

この溶液は、褐色瓶に入れて暗所に保存する。

(7) 水酸化ナトリウム溶液(1.2w/v%)

(8) 塩酸(1+10)

(9) フェニルアルセノオキサイド溶液(0.00282mol/L)

フェニルアルセノオキサイド(酸化フェニルヒ素)0.8gを水酸化ナトリウム溶液(1.2w/v%)150mlに溶かす。この溶液110mlに精製水800mlを加えて混合し、更に塩酸(1+10)でpH値を6.0~7.0とし、次の操作によりフェニルアルセノオキサイド溶液のファクター(f_3)を求める。

ヨウ素溶液(0.0141mol/L)1mlをメスフラスコに採り、精製水を加えて200mlとする。この一定量(V)を採り、電流滴定器を使用して上記フェニルアルセノオキサイド溶液を用いて滴定する。これに要したフェニルアルセノオキサイド溶液のml数cから次式によりファクターを算定する。

$$\text{ファクター}(f_3) = \{ 0.0141 / (0.00282 \times c) \} \times V / 200$$

上記のフェニルアルセノオキサイド溶液のうち1000/ f_3 mlをメスフラスコに採り、精製水を加えて1Lとしたもの

この溶液1mlは、有効塩素0.2mgを含む量に相当する。

この溶液は、クロロホルム1mlを加え、褐色瓶に入れて暗所に保存する。

(10) 次亜塩素酸ナトリウム溶液(1w/v%)

(11) 亜硫酸ナトリウム溶液(5w/v%)

(12) リン酸緩衝液(pH7)

リン酸二水素カリウム25.4g及びリン酸一水素ナトリウム34.1gを精製水800mlに溶かし、次亜塩素酸ナトリウム溶液(1w/v%)を遊離残留塩素が検出される程度に加え、更に精製水を加えて1Lとし、4~5日間暗所に静置する。

次いで、直射日光にさらすか、亜硫酸ナトリウム溶液(5w/v%)を用いて残留塩素を除去する。

(13) 酢酸緩衝液(pH4)

酢酸480g及び酢酸ナトリウム(3水塩)243gを精製水400mlに溶かし、次亜塩素酸ナトリウム溶液(1w/v%)を遊離残留塩素が検出される程度に加え、更に精製水を加えて1Lとし、4~5日間暗所に静置する。

次いで、直射日光にさらすか、亜硫酸ナトリウム溶液(5w/v%)を用いて残留塩素を除去する。

(14) ヨウ化カリウム溶液(5w/v%)

ヨウ化カリウム25gを精製水に溶かして500mlとしたもの

この溶液は、褐色瓶に入れて冷暗所に保存する。

ただし、黄色を帯びたものは使用してはならない。

2 装置

電流滴定器

3 試料の採取及び保存

別表第1の3の例による。

4 試験操作

(1) 遊離残留塩素の濃度の測定

適量の検水にリン酸緩衝液(pH7)1mlを加え、電流滴定器を使用してフェニルアルセノオキサイド溶液(0.00282mol/L)を用いて滴定する。これに要したフェニルアルセノオキサイド溶液(0.00282mol/L)のml数dから次式により検水中の遊離残留塩素の濃度を算定する。

$$\text{遊離残留塩素 (mg/L)} = d \times 0.2 \times 1000 / \text{検水 (ml)}$$

(2) 残留塩素の濃度の測定

適量の検水にヨウ化カリウム溶液(5w/v%)1ml及び酢酸緩衝液(pH4)1mlを加えた後、電流滴定器を用いて上記(1)と同様に操作して検水中の残留塩素の濃度を算定する。

(3) 結合残留塩素の濃度の測定

残留塩素の濃度と遊離残留塩素の濃度との差から検水中の結合残留塩素の濃度を算定する。

別表第3

吸光光度法

1 試薬

(1) D P D 試薬

別表第1の1(1)の例による。

(2) リン酸二水素カリウム溶液(0.2mol/L)

別表第1の1(2)の例による。

(3) 水酸化ナトリウム溶液(0.2mol/L)

別表第1の1(3)の例による。

(4) リン酸緩衝液

別表第1の1(4)の例による。

(5) ヨウ化カリウム

(6) 希釈水

精製水1Lに塩素水(塩素濃度約50mg/L)約3mlを加えた後、直火で煮沸し、又は紫外線若しくは太陽光線を照射して残留塩素を除いたもの

(7) でんぷん溶液

別表第2の1(1)の例による。

(8) 硫酸(1+5)

(9) ヨウ素酸カリウム溶液(0.017mol/L)

別表第2の1(2)の例による。

(10) ヨウ素酸カリウム溶液(0.0017mol/L)

ヨウ素酸カリウム溶液(0.017mol/L)を精製水で10倍に薄めたもの

(11) チオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)

別表第2の1(4)の例による。

(12) チオ硫酸ナトリウム溶液(0.01mol/L)

チオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)を精製水で10倍に薄めたもの

なお、次の操作によりチオ硫酸ナトリウム溶液(0.01mol/L)のファクター(f_4)を求める。

ヨウ素酸カリウム溶液(0.0017mol/L)25mlを共栓付き三角フラスコに採り、ヨウ化カリウム2g及び硫酸(1+5)5mlを加えて直ちに密栓し、静かに振り混ぜた後、暗所に5分間静置し、更に精製水100mlを加える。次に、チオ硫酸ナトリウム溶液(0.01mol/L)を用いて滴定し、液の黄色が薄くなってから1~2mlのでんぷん溶液を指示薬として加え、液の青色が消えるまで更に滴定する。別に、同様に操作して空試験を行い、補正したチオ硫酸ナトリウム溶液(0.01mol/L)のml数 e から次式によりファクターを算定する。

$$\text{ファクター}(f_4) = 25 / e$$

(13) 硫酸(1+4)

(14) 標準塩素水

浄水処理において液体塩素を用いている場合は、有効塩素濃度約5%の次亜塩素酸ナトリウム溶液に硫酸(1+4)を滴加して発生した塩素ガスを精製水に吸収させて塩素水を調製する。

次亜塩素酸ナトリウムを用いている場合は、次亜塩素酸ナトリウムを精製水に溶かして塩素水を調製する。

その他の塩素剤で処理している場合は、その塩素剤を精製水に溶かして塩素水を調製する。

なお、次の操作により塩素水の有効塩素を測定する。

塩素水100mlをフラスコに採り、ヨウ化カリウム1g、硫酸(1+5)5ml及びでんぷん溶液5mlを加え、ここに生じた青色が消えるまでチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)で直ちに滴定する。

析出したヨウ素量が多い場合は、でんぷん溶液を加える前にチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)を塩素水の褐色が淡黄色になるまで加え、次いででんぷん溶液5mlを加え、上記と同様に滴定する。滴定に要したチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)のml数 g から次式により塩素水に含まれる有効塩素の量(mg/L)を算定する。

$$\text{有効塩素(mg/L)} = 3.545 \times g \times f_1 \times 1000 / \text{検水(ml)}$$

この式において、 f_1 はチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)のファクターを表す。

有効塩素濃度を測定した塩素水を約50mg/Lになるように希釈水で薄め、これを標準塩素水とする。

50mg/Lに調製した場合は、その1mlは有効塩素0.05mgを含む。

標準塩素水は、使用の都度その有効塩素濃度を測定する。

2 器具及び装置

(1) 共栓付き比色管

別表第1の2の例による。

(2) 光電分光光度計

3 試料の採取及び保存

別表第1の3の例による。

4 試験操作

(1) 遊離残留塩素の濃度の測定

リン酸緩衝液2.5mlを共栓付き比色管に採り、これにD P D試薬0.5gを加える。次に、検水を加えて50mlとし、混和後、呈色した検液の適量を吸収セルに採り、光電分光光度計を用いて波長510～555nm付近における吸光度を測定し、下記5により作成した検量線から検水中の遊離残留塩素の濃度を求める。

ただし、検水を測定するときの波長と検量線を作成するときの波長は、同一の波長とする。

(2) 残留塩素の濃度の測定

上記(1)で発色させた溶液にヨウ化カリウム約0.5gを加えて溶かし、約2分間静置後、上記(1)と同様に測定して検水中の残留塩素の濃度を求める。

(3) 結合残留塩素の濃度の測定

残留塩素の濃度と遊離残留塩素の濃度との差から検水中の結合残留塩素の濃度を算定する。

5 検量線の作成

標準塩素水を用いて希釈水で適宜に希釈し、段階的に標準列を調製する。次いで、直ちにそれぞれの標準列について上記4(1)と同様に操作して吸光度を測定すると同時に、別表第2の4(1)の操作又は次の操作によりそれぞれの標準列の遊離残留塩素の濃度を求め、それを基準として検量線を作成する。

それぞれの標準列の塩素水100mlをフラスコに採り、ヨウ化カリウム1g、硫酸(1+5)5ml及びでんぷん溶液5mlを加え、ここに生じた青色が消えるまでチオ硫酸ナトリウム溶液(0.01mol/L)で直ちに滴定する。

もし、析出したヨウ素量が多い場合は、でんぷん溶液を加える前にチオ硫酸ナトリウム溶液(0.01mol/L)を塩素水の褐色が淡黄色になるまで加え、次いででんぷん溶液5mlを加え、上記と同様に滴定する。滴定に要したチオ硫酸ナトリウム溶液(0.01mol/L)のml数hから次式によりそれぞれの標準列の塩素水に含まれる遊離残留塩素の濃度(mg/L)を算定する。

$$\text{遊離残留塩素 (mg/L)} = 0.3545 \times h \times f_4 \times 1000 / \text{検水 (ml)}$$

この式において、 f_4 はチオ硫酸ナトリウム溶液(0.01mol/L)のファクターを表す。

別表第 4

連続自動測定機器による吸光光度法

1 試薬

(1) DPD 試薬

別表第 1 の 1 (1) の例による。

(2) リン酸緩衝液

別表第 1 の 1 (4) の例による。

(3) 遊離残留塩素ゼロ校正水

精製水又は測定の対象とする水道水から遊離残留塩素を除いたもの

(4) 遊離残留塩素校正用標準液

次亜塩素酸ナトリウム液を精製水又は水道水で薄めて約 2mg/L とし、別表第 1 から別表第 3 までのいずれかの方法によって遊離残留塩素の濃度を求めたもの

2 装置

光電分光光度計による連続自動測定機器で、定量下限値が 0.05mg/L 以下 (変動係数 10%) の性能を有するもの

3 装置の校正

あらかじめ測定部分及び配管の洗浄を行った後、遊離残留塩素ゼロ校正水及び遊離残留塩素校正用標準液を通水して、装置のゼロ点及びスパンを繰り返し校正する。

(1) ゼロ点校正

装置に遊離残留塩素ゼロ校正水を通水する。信号が十分に安定した後、ゼロ点を合わせる。

(2) スパン校正

遊離残留塩素校正用標準液を通水する。信号が十分に安定した後、あらかじめ測定した遊離残留塩素校正用標準液の遊離残留塩素の濃度値に合わせる。

4 試験操作

装置に検水を通して遊離残留塩素の濃度を測定する。

備考

- 1 定期保守は、下記 2 の保守管理基準を満たすため、装置の取扱説明書に従い、定期的に洗浄、点検整備、遊離残留塩素校正用標準液による校正等を行う。
- 2 保守管理基準は、運用中の装置について常時保持されていなければならない精度の基準で、 $\pm 0.05\text{mg/L}$ 以内とする。保守管理基準が満たされていない場合は、上記備考 1 により、保守管理基準が満たされていることを確認する。

別表第 5

ポーラログラフ法

1 試薬

(1) 臭化カリウム溶液(4w/v%)

臭化カリウム40gを精製水に溶かして1Lとしたもの

(2) 酢酸ナトリウム溶液(1w/v%)

無水酢酸ナトリウム10gを精製水に溶かして1Lとしたもの

(3) 酢酸溶液(1v/v%)

酢酸10mlを精製水で薄めて1Lとしたもの

(4) 遊離残留塩素ゼロ校正水

測定の対象とする水道水から遊離残留塩素を除いたもの

(5) 遊離残留塩素校正用標準液

次亜塩素酸ナトリウム液を水道水で薄めて約2mg/Lとし、別表第1から別表第3までのいずれかの方法によって遊離残留塩素の濃度を求めたもの

2 装置

無試薬方式又は有試薬方式によるポーラログラフ方式の連続自動測定機器で、定量下限値が0.05mg/L以下(変動係数10%)の性能を有するもの

ただし、有試薬方式は、上記1(1)、(2)及び(3)の試薬を注入しているもの

3 装置の校正

あらかじめ測定部分及び配管の洗浄を行った後、遊離残留塩素ゼロ校正水及び遊離残留塩素校正用標準液を通水して、残留塩素計のゼロ点及びスパンを繰り返し校正する。

(1) ゼロ点校正

装置に遊離残留塩素ゼロ校正水を通水する。信号が十分に安定した後、ゼロ点を合わせる。

(2) スパン校正

遊離残留塩素校正用標準液を通水する。信号が十分に安定した後、あらかじめ測定した遊離残留塩素校正用標準液の遊離残留塩素の濃度値に合わせる。

ただし、無試薬方式の場合は、遊離残留塩素校正用標準液のpH値を測定対象の水道水のpH値に合わせる。

4 測定操作

装置に検水を通して遊離残留塩素の濃度を測定する。

備考

- 1 定期保守は、下記2の保守管理基準を満たすため、装置の取扱説明書に従い、定期的に洗浄、点検整備、遊離残留塩素校正用標準液による校正等を行う。
- 2 保守管理基準は、運用中の装置について常時保持されていなければならない精度の基準で、 $\pm 0.05\text{mg/L}$ 以内とする。保守管理基準が満たされていない場合は、上記備考1により、保守管理基準が満たされていることを確認する。