

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-24408  
(P2005-24408A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G01N 27/416

F I

G01N 27/46 316Z

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-190626 (P2003-190626)	(71) 出願人	000219451 東亜ディーケーケー株式会社 東京都新宿区高田馬場1丁目29番10号
(22) 出願日	平成15年7月2日(2003.7.2)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

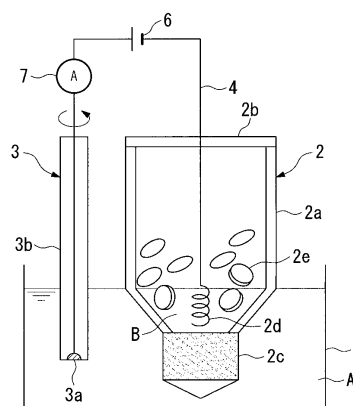
(54) 【発明の名称】 残留塩素測定装置

(57) 【要約】

【課題】 試料液中のハロゲン化物イオン濃度が変動しても、測定電圧を固定したままで、同じ残留塩素濃度であれば一定した酸化還元電流が得られ、残留塩素濃度の正確な測定が可能な残留塩素測定装置を提供する。

【解決手段】 試料液 A 中に浸漬され回転する検知極 3 a と、対極 2 d を備え、対極 2 d は、高濃度の塩化物イオンを含む電解質溶液 B 中に浸漬されている。試料液と電解質溶液 B とは、フィルタ 2 c を液絡部として電気的に導通している。試料液 A 中の残留塩素が電解還元されることにより検知極 3 a と対極 2 c との間に流れる酸化還元電流を検出して、残留塩素濃度を測定する。

【選択図】 図 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

試料液中の残留塩素濃度を測定する残留塩素測定装置であって、  
前記試料液中に浸漬される検知極と、  
該検知極に接する試料液を該検知極表面に対して相対的に流動させる液流発生手段と、  
前記試料液と電氣的に導通する対極と、  
前記対極の周囲に、ハロゲン化物イオンを含む電解質溶液層を形成する電解質溶液層形成手段とを備え、  
前記試料液中の残留塩素が電解還元されることにより前記検知極と前記対極との間に流れる酸化還元電流を検出して、残留塩素濃度を測定することを特徴とする残留塩素測定装置

10

**【請求項 2】**

前記電解質溶液層形成手段が、内部に前記電解質溶液が収容されると共に、該電解質溶液を前記試料液と電氣的に導通させるための液絡部を有する電解質溶液容器であり、該電解質溶液容器が前記試料液中に浸漬されると共に、該電解質溶液容器内の電解質溶液に前記対極が浸漬される請求項 1 記載の残留塩素測定装置。

**【請求項 3】**

前記電解質溶液層形成手段が、前記対極の周囲に、前記電解質溶液を供給する手段である請求項 1 記載の残留塩素測定装置。

**【請求項 4】**

前記電解質溶液が、試料液よりも高濃度のハロゲン化物イオンを含む請求項 1 ~ 3 に記載の残留塩素測定装置。

20

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、試料液中の残留塩素を、よう素や臭素に置換することなく直接検知する、いわゆる無試薬式の残留塩素測定装置に関する。

さらに詳しくは、試料液中のハロゲン化物イオン濃度に関わりなく、安定した残留塩素濃度測定が可能な残留塩素測定装置に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

塩素処理は、上水、下水、工業用水、排水、食品洗浄水、プール水等、種々の水に対して、これを消毒するために行われている。この塩素処理において使用される塩素剤は、消毒するために十分な量を消毒対象の水中に投入しなければならないが、あまり過剰に投入することは、環境に悪影響を及ぼしたり、人体に害を与えたりするため望ましくない。そこで、塩素剤を投入した水の残留塩素濃度を測定することが行われている。

**【0003】**

残留塩素には、塩素剤が水に溶けて生成する次亜塩素酸（遊離残留塩素）と、これがアンモニアと結合して生じるクロロアミン（結合塩素）とがあり、遊離残留塩素濃度と結合塩素濃度とを合わせたものが、全残留塩素濃度である。

40

**【0004】**

この残留塩素濃度を測定する手分析法としては、o - トリジン比色法（OT法）、ジエチル - p - フェニレンジアミン比色法（DPD法）、よう素滴定法等が用いられている。しかし、手分析法は煩雑であると共に測定データが間欠的にしか得られないため、従来から残留塩素測定装置が使用されている。この残留塩素測定装置は、いわゆる有試薬式残留塩素測定装置と無試薬式残留塩素測定装置とに分類される。

**【0005】**

有試薬式残留塩素測定装置とは、試料にヨウ化カリウム溶液（又は臭化カリウム溶液）を加え、残留塩素濃度に応じて遊離したよう素（又は臭素）が、対極に対して負の測定電圧がかけられている検知極によって電解還元を受け、よう素イオン（又は臭素イオン）とな

50

るときの還元電流（拡散電流）を増幅して残留塩素濃度を求めるものである。

【0006】

一方、無試薬式残留塩素測定装置とは、残留塩素をよう素等に置換せず、試料液中の残留塩素自体をそのまま電解還元させ、これにより検知極と対極との間に流れる酸化還元電流を検出して酸化還元電流を測定するものである。

無試薬式の残留塩素測定装置では、遊離残留塩素と結合塩素とが、感度差はあるものの共に検出されるが、上水においては残留塩素の大部分が遊離残留塩素のため、遊離残留塩素測定装置として使用されている。

最近では、この無試薬式残留塩素測定装置を、大部分の残留塩素が結合塩素である下水放流水に使用することも提案されている（特許文献1参照。）。

10

【0007】

この無試薬式の残留塩素測定装置は、基本的に試薬が不要なため、測定装置の構成が複雑にならない利点があるが、共存成分の影響を受けやすいという問題がある。中でも電解質、特に、塩化物イオン等のハロゲン化物イオンの影響を受けやすく、ハロゲン化物イオン濃度が大きく変動すると、ポーラログラムにおけるプラトー領域が変化してしまう。したがって、ハロゲン化物イオン濃度に応じた適切な測定電圧の設定が必要である。

そのため、ハロゲン化物イオン濃度に対応する電気伝導率を測定し、この電気伝導率の値から、適切な測定電圧を求めることが行われていた（特許文献2参照。）。特許文献2の装置は電気伝導率を自動的に測定する機能を有するため、サンプリングした試料液を持ち帰って測定する必要がないという特徴を有している。

20

【0008】

【特許文献1】

特開2000-275214号公報

【特許文献2】

実用新案登録第2596034号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献2の装置では、電気伝導率測定を専用の電気伝導率センサを用いることなく行っているため、複雑な回路構成の装置とせざるを得なかった。

また、試料液の電気伝導率を自動的に連続測定しても、海水が混入する河口付近の下水放流水のように、ハロゲン化物イオン濃度が絶えず変動する試料液の場合、ハロゲン化物イオン濃度に応じた測定電圧をリアルタイムで印加することは困難である。そのため、ハロゲン化物イオン濃度が絶えず変動する試料液の残留塩素濃度を正確に連続測定することは困難であった。

30

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みて、ハロゲン化物イオン濃度の変動にかかわらず、残留塩素濃度の正確な連続測定が可能で、しかも測定電圧を変えるなどの複雑な回路構成を要しない残留塩素測定装置を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、対極の周囲にハロゲン化物イオンを含む電解質溶液層を形成し、この電解質溶液層を介して試料液と導通させることによって、試料液のハロゲン化物イオン濃度にかかわらず一定したプラトー領域が得られ、測定電圧を変えることなく残留塩素測定が可能となることを見出した。

本発明により上記課題が解決できるのは、対極の周囲のハロゲン化物イオン濃度を安定化することにより、対極の電位が安定するためであると推定される。

40

【0012】

すなわち、本発明は、試料液中の残留塩素濃度を測定する残留塩素測定装置であって、前記試料液中に浸漬される検知極と、該検知極に接する試料液を該検知極表面に対して相対的に流動させる液流発生手段と、前記試料液と電氣的に導通する対極と、前記対極の周囲

50

に、ハロゲン化物イオンを含む電解質溶液層を形成する電解質溶液層形成手段とを備え、前記試料液中の残留塩素が電解還元されることにより前記検知極と前記対極との間に流れる酸化還元電流を検出して、残留塩素濃度を測定することを特徴とする残留塩素測定装置を提供する。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明においては、塩素をよう素や臭素に置換することなく、塩素自体が還元されることによって、検知極と対極との間に流れる酸化還元電流を検出する。

本発明における検知極としては、金電極、金を主成分とする合金電極、白金電極、ガラス状炭素電極等が挙げられる。また、本発明における対極としては、銀/塩化銀電極、白金電極等が挙げられる。

検知極と対極との間に印加する測定電圧に特に限定はなく、組み合わせる検知極と対極の種類、及び遊離塩素と結合塩素のどちらを測定するか、等によって決まるプラトー領域内の電圧とすることが好ましい。

#### 【0014】

たとえば、金電極の検知極と、銀/塩化銀電極の対極とを組み合わせ使用する場合、検知極に、対極を基準として+100~+400mVの測定電圧を印加することが好ましい。また、遊離塩素の測定を主目的とするのであれば、金電極の検知極と、銀/塩化銀電極の対極とを組み合わせ使用する場合、+200~+300mVの測定電圧を印加することがより好ましい。また、結合塩素の測定を主目的とするのであれば、金電極の検知極と、銀/塩化銀電極の対極とを組み合わせ使用する場合、+100~+200mVの測定電圧を印加することがより好ましい。

なお、測定電圧は0mVであってもよい。すなわち、検知極と対極との間に電圧を印加するポーラロ方式であっても、電圧を印加しないガルバニ方式であってもよい。

#### 【0015】

本発明の残留塩素測定装置は、対極の周囲に、ハロゲン化物イオンを含む電解質溶液層を形成する手段を備えている。

ハロゲン化物イオンとしては塩化物イオンが好ましいが、臭化物イオン、よう化物イオンであってもよい。また、ハロゲン化物イオンを含む電解質としては、ナトリウム塩、カリウム塩が特に好ましい。

電解質溶液層中のハロゲン化物イオンの濃度に特に制限はないが、試料液よりも高濃度のハロゲン化物イオンを含むことが好ましく、試料液よりも遙かに高濃度のハロゲン化物イオンを含むことがより好ましい。飽和塩化ナトリウム溶液、飽和塩化カリウム溶液等の飽和溶液であることが特に好ましい。これにより、試料液中のハロゲン化物イオン濃度が変動しても、電解質溶液層中のハロゲン化物イオン濃度が、実質的に変動することを抑えることができる。

電解質溶液層は、液状であっても、ゾル状やゲル状、固体状であってもよい。

#### 【0016】

電解質溶液層形成手段としては、内部にハロゲン化物イオンを含む電解質溶液が収容されると共に、該電解質溶液を前記試料液と電気的に導通させるための液絡部を有する電解質溶液容器を採用し、該電解質溶液容器が前記試料液中に浸漬されると共に、該電解質溶液容器内の電解質溶液に前記対極が浸漬されるようにすることができる。

ここで用いる液絡部は、内部液と試料液とを電気的に導通するためのものである。液絡部としては、多孔質のセラミックや樹脂、スリーブ、ピンホール等公知の液絡部が挙げられるが、多孔質のセラミックや樹脂であることが好ましい。

#### 【0017】

また、前記電解質溶液層形成手段が、前記対極の周囲にハロゲン化物イオンを含む電解質溶液を供給する手段であってもよい。例えば、対極の近傍に配置したフィルターから電解質溶液を流出させたり、対極の近傍に、塩化ナトリウム錠剤、塩化カリウム錠剤等の試料液に溶解して電解質溶液を生成させる電解質を配置したりすることかできる。

また、前記電解質溶液層形成手段が、対極表面に巻き付けられた、ゲル状の電解質溶液層であってもよい。

【0018】

本発明において測定される酸化還元電流は、被還元物質である塩素が一定の厚さの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。

【0019】

塩素濃度に応じた酸化還元電流（拡散電流）を得るためには、拡散層が常に新しくなるようにすることが必要である。本発明の残留塩素測定装置は、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液流発生手段を備えているので、拡散層が常に一定に保たれ、試料液液中の塩素はその濃度に応じて検知極に供給される。

10

【0020】

液流発生手段としては、検知極を回転又は振動させる検知極駆動手段と、検知極は静止させたままで、試料液の方をポンプ等で流動させる手段が挙げられる。回転させて使用する検知極を回転電極、振動させて使用する電極を振動電極と称するが、これらは、試料液の通常の流速よりはるかに大きい線速度で回転、振動する。このため、試料液流速と無関係に安定な拡散層を形成することができ、試料液流速の変動による測定値への影響を受けにくい。また、検知極を洗浄ピーズ中で回転、振動させることも可能で、この場合、検知極への汚れの付着を容易に防止することができる。

【0021】

回転電極では、回転する検知極からリード線を切断せずに引き出すために、水銀接点を使用する方式、回転方向を交互に切り替えてリード線のねじれを防ぐ方式等があるが、実公平7-4566号公報に示すように、検知極の支持体を回転させずにすりこぎ状に動かすことによって検知極を円運動させる方式が好ましい。振動電極については、外部のバイブレータで検知極を振動させる方式（実公昭62-41240号公報参照）のものや、内蔵した電磁石を利用して振動させる方式（実公平6-765号公報）等種々の方式のものが知られており、本発明においては、いずれの方式のものを採用してもよい。

20

【0022】

（第1実施形態）

以下、図1に沿って本発明の第1実施形態を説明する。

図1において、1は内部に試料液Aを満たす水槽であり、この水槽1中の試料液Aに対極ユニット2と検知極ユニット3とが浸漬されている。試料液Aには、ヨウ化物イオンや臭化物イオン等のハロゲン化物イオンを含む試薬は添加されない。

30

【0023】

対極ユニット2は、支持管2aと、この支持管2aの上部を覆う蓋2bと、この支持管2aの底部の開口に取り付けられたフィルタ2cと、この支持管2a内に挿入された対極2dと、この支持管2a内に充填された塩化ナトリウム錠剤2eとから概略構成されている。

検知極ユニット3は、検知極3aと、この検知極3aを支承するホルダ3bとからなり、このホルダ3bは図示を省略するモータ等の検知極駆動手段により回転または振動させられるようになっている。

40

検知極3aと対極2cとは、導線4を介して接続されている。また、導線4には、検知極3aと対極2cとの間に一定電圧を印加する電源6と、検知極3aと対極2cとの間に流れる電解電流を検出する電流計7とが介装されている。

【0024】

以上のように構成された本実施形態に係る装置では、支持管2a内にフィルタ2cを介して試料液Aの一部が流入することにより、試料液Aに塩化ナトリウム錠剤2eが溶解し、これにより電解質溶液Bが生成する。この電解質溶液Bの塩化物イオン濃度は試料液Aの塩化物イオン濃度よりも遙かに高濃度のものであり、これにより高濃度のものとする事ができる。

本実施形態に係る装置により残留塩素濃度を測定するには、ホルダ3bを検知極駆動手段

50

により回転または振動させた状態で両電極 2 c , 3 a 間に所定の測定電圧を印加することにより行なわれる。このとき、フィルタ 2 c は、試料液 A と電解質溶液 B とを電氣的に導通させる液絡部として作用する。これにより、検知極 3 a の表面で塩素が還元されることによる酸化還元電流が検出される。

本実施形態では、対極 2 d が電解質溶液 B に浸漬されており、得られる酸化還元電流は、試料液 A のハロゲン化物イオン濃度の変動にかかわらず、一定の測定電圧において、試料液の残留塩素濃度に対応した値として得られる。したがって、残留塩素濃度を正確に連続して測定することが可能である。

#### 【 0 0 2 5 】

(第 2 実施形態)

以下、図 2 に沿って本発明の第 2 実施形態を説明する。

図 2 において、図 1 と同一の構成部材については図 1 と同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

本実施形態では、対極 2 f が支持管 2 a 内に挿入されているのではなく、フィルタ 2 c の外側に巻き付けられている。

#### 【 0 0 2 6 】

本実施形態に係る装置では、試料液 A に塩化ナトリウム錠剤 2 e が溶解して生成した電解質溶液 B は、フィルタ 2 c を介して流出する。これにより、対極 2 f の周囲に試料液 A よりも遙かに高い塩化物イオン濃度の電解質溶液層が形成される。

本実施形態に係る装置により残留塩素濃度を測定するには、ホルダ 3 b を検知極駆動手段により回転または振動させた状態で両電極 2 c , 3 a 間に所定の測定電圧を印加することにより行なわれる。これにより、検知極 3 a の表面で塩素が還元されることによる酸化還元電流が検出される。

本実施形態では、対極 2 d が、電解質溶液 B が流出することによって形成される電解質溶液層に接しており、得られる酸化還元電流は、試料液 A のハロゲン化物イオン濃度の変動にかかわらず、一定の測定電圧において、試料液の残留塩素濃度に対応した値として得られる。したがって、残留塩素濃度を正確に連続して測定することが可能である。

#### 【 0 0 2 7 】

##### 【実施例】

(実施例 1)

第 1 実施形態の装置(検知極:金、対極:銀/塩化銀電極)を用いて、水道水から下水処理水相当のハロゲン化物イオンを含む試料液 1 ~ 4 と、海水相当の約 3 % の NaCl を含む試料液 5 ~ 8 の残留塩素濃度を測定した。測定電圧は 200 mV とした。

表 1 に、a . 各試料の電気伝導率 (EC)、b . DPD 法により求めた遊離塩素濃度 (DPD-F)、c . 試料 1、試料 2 を、各々ゼロ、スパン液として校正して得られた装置の測定値、d . b (DPD-F) に対する c (測定値) の誤差を示す。

表 1 に示すように、測定電圧を 200 mV に固定したままでも、水道水から下水処理水相当のハロゲン化物イオンを含む試料液 1、2 で校正した装置で、海水相当の試料液 5 ~ 8 の残留塩素濃度を正確に測定することができた。

#### 【 0 0 2 8 】

【表 1】

10

20

30

40

試料液	測定電圧200mV			
	a. 導電率 (mS/m)	b. DPD-F (mg/L)	c. 測定値 (mg/L)	d. 誤差 (mg/L)
試料液1	70	0.00	0.00	—
試料液2	70	0.56	0.56	—
試料液3	70	0.00	0.00	0.00
試料液4	23	0.46	0.42	-0.04
試料液5	4720	0.00	0.00	0.00
試料液6	4740	0.46	0.45	-0.01
試料液7	4740	0.46	0.42	-0.04
試料液8	4360	0.69	0.77	0.08

10

20

## 【0029】

(比較例1)

対極が直接試料液に接している従来技術に係る残留塩素測定装置(検知極:金、対極:銀/塩化銀電極)を用いて、水道水から下水処理水相当のハロゲン化物イオンを含む試料液11~14と、海水相当の約3%のNaClを含む試料液15~17の残留塩素濃度を測定した。測定電圧は0mVとした。

表2に、a.各試料の電気伝導率(EC)、b.DPD法により求めた遊離塩素濃度(DPD-F)、c.試料11、試料12を、各々ゼロ、スパン液として校正して得られた装置の測定値、d.b(DPD-F)に対するc(測定値)の誤差を示す。

30

表2に示すように、測定電圧を0mVに固定したままでも、水道水から下水処理水相当のハロゲン化物イオンを含む試料液11、12で校正した装置で、海水相当の試料液15~17の残留塩素濃度を正確に測定することができた。

## 【0030】

【表2】

試料液	測定電圧0mV			
	a. 導電率 (mS/m)	b. DPD-F (mg/L)	c. 測定値 (mg/L)	d. 誤差 (mg/L)
試料液11	70	0.00	0.00	—
試料液12	70	0.56	0.56	—
試料液13	29.1	0.00	0.00	0.00
試料液14	30.3	0.38	0.35	-0.03
試料液15	4720	0.00	0.01	0.01
試料液16	4720	0.46	0.47	0.01
試料液17	4360	0.69	0.77	0.08

10

20

## 【0031】

## (実施例2)

第1実施形態の装置(検知極:金、対極:銀/塩化銀電極)を用いて、水道水から下水処理水相当のハロゲン化物イオンを含む試料液31、32と、海水相当の約3%のNaClを含む試料液33~35の残留塩素濃度を測定した。測定電圧は100mVとした。

表3に、a.各試料の電気伝導率(EC)、b.DPD法により求めた結合塩素濃度(DPD-B)、c.試料31、試料32を、各々ゼロ、スパン液として校正して得られた装置の測定値、d.b(DPD-B)に対するc(測定値)の誤差を示す。

表3に示すように、測定電圧を100mVに固定したままでも、水道水から下水処理水相当のハロゲン化物イオンを含む試料液31、32で校正した装置で、海水相当の試料液33~35の残留塩素濃度を正確に測定することができた。

30

## 【0032】

## 【表3】



試料液	測定電圧100mV			
	a. 導電率 (mS/m)	b. DPD-B (mg/L)	c. 測定値 (mg/L)	d. 誤差 (mg/L)
試料液31	70	0.00	0.00	—
試料液32	70	0.77	0.77	—
試料液33	4720	0.00	0.03	0.03
試料液34	4830	0.46	0.54	0.08
試料液35	4830	1.04	1.02	-0.02

10

## 【0033】

(比較例2)

対極が直接試料液に接している従来技術に係る残留塩素測定装置(検知極:金、対極:銀/塩化銀電極)を用いて、水道水から下水処理水相当のハロゲン化物イオンを含む試料液41~42と、海水相当の約3%のNaClを含む試料液43~45の残留塩素濃度を測定した。測定電圧は-100mVとした。

20

表2に、a.各試料の電気伝導率(EC)、b.DPD法により求めた結合塩素濃度(DPD-B)、c.試料41、試料42を、各々ゼロ、スパン液として校正して得られた装置の測定値、d.b(DPD-B)に対するc(測定値)の誤差を示す。

表4に示すように、水道水から下水処理水相当のハロゲン化物イオンを含む試料液41、42で校正した装置で、測定電圧を-100mVに固定したままで、海水相当の試料液43~45の残留塩素濃度を測定すると、0.1mg/L以上の誤差が生じた。

30

## 【0034】

【表4】

試料液	測定電圧-100mV			
	a. 導電率 (mS/m)	b. DPD-B (mg/L)	c. 測定値 (mg/L)	d. 誤差 (mg/L)
試料液41	70	0.00	0.00	—
試料液42	70	0.77	0.77	—
試料液43	4720	0.00	0.13	0.13
試料液44	4830	0.46	0.58	0.12
試料液45	4830	1.04	1.18	0.14

40

## 【0035】

上記実施例1、2より、本発明の装置を用いれば、測定電圧を固定したままで、塩化物イ

50

オン濃度にかかわらず、遊離塩素、結合塩素共に正確に測定できることが確認された。これに対して、従来装置を用いた比較例 1、2 によれば、測定電圧を固定したままで、塩化物イオン濃度の変化によって結合塩素の測定値に誤差が生じてしまうことが確認された。

【0036】

【発明の効果】

本発明の残留塩素測定装置によれば、試料液中のハロゲン化物イオン濃度が変動しても、同じ残留塩素濃度であれば測定電圧を固定したままで一定した酸化還元電流が得られ、残留塩素濃度の正確な測定が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 実施形態を示す概略図である。

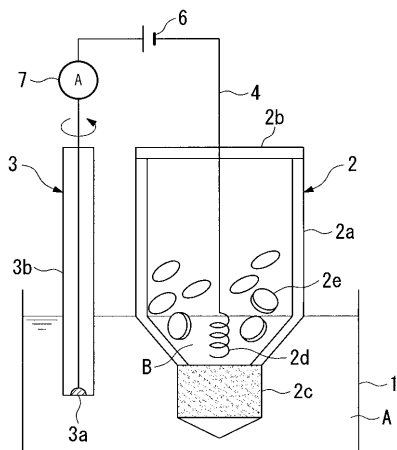
【図 2】本発明の第 2 実施形態を示す概略図である。

【符号の説明】

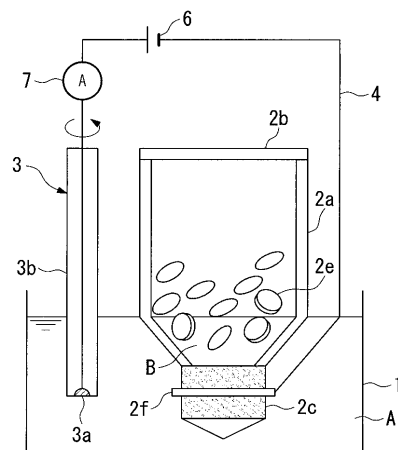
1・・・水槽、2・・・対極ユニット、3・・・検知極ユニット、2d・・・対極、  
2e・・・塩化ナトリウム錠剤、2f・・・対極、6・・・電源、7・・・電流計、  
A・・・試料液、B・・・電解質溶液

10

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 赤沢 真一

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

(72)発明者 立松 裕子

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