ノ ー ト

酸化白金膜電極を用いた残留塩素のフロー分析用検出器の開発

長島 珍男^{®*}, 古井 秀明^{*}, 江 尻 真^{*}, 中野 信夫^{**}

Development of detector for the flow analysis of residual chlorine using a platinum oxide sheet electrode

Kunio NAGASHIMA, Hideaki FURUI, Makoto EJIRI^{*} and Nobuo NAKANO^{**}

^{*}Department of applied chemistry, Faculty of engineering, Kogakuin university, 2665-1, Nakano-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015

^{**}Riken Keiki Co., Ltd., 2-7-6, Azusawa, Itabashi-ku, Tokyo 174-8744

(Received 25 June 2002, Accepted 29 August 2002)

A residual chlorine detector for flow analysis was developed with a platinum oxide sheet electrode. The detector consists of a working electrode (platinum oxide sheet), a counter electrode (platinum wire) and a reference electrode [saturated calomel electrode (SCE)]. A sample solution containing residual chlorine (sodium hypochlorite and monochloramine) was pumped at a flow rate of 0.7 ml min^{-1} and mixed with a buffer solution (pH 9.8, sodium carbonate) containing potassium iodide. The residual chlorine reacted with potassium iodide, producing iodine in a mixing coil. After the mixed solution was led into the detector, the produced iodine was reduced with the working electrode at $+0.125 \text{ V vs. SCE}$. The response time was about 6 min. A linear relationship between the concentration of residual chlorine and reducing current(response) was obtained in the concentration range of 0.04 to $2.6 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$. The relative standard deviation was about 2.5% ($n=8$) for $1.0 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$. The lifetime of the detector was about several hundred times of experiments. A monochloramine was the reaction product of sodium hypochlorite with ammonium chloride. When the potassium iodide was not added to the buffer solution, the reducing current was restricted to the concentration of the sodium hypochlorite. The concentration of monochloramine was equivalent to the difference between two responses.

Keywords : platinum oxide sheet electrode; electrochemical detector; flow analysis; residual chlorine; Tap water.

1 緒 言

塩素は殺菌剤として残留性があり, 安価であることから飲料水の殺菌剤¹⁾として世界的に広く用いられている. 水中での塩素は, pHにより塩素と次亜塩素酸イオン(遊離残留塩素)として存在している. また, これらの一部が水中のアンモニアや有機物と反応してクロラミン(結合残留塩素)として存在する²⁾. 遊離残留塩素と結合残留塩素の濃度は一定ではなく, 水質によって変化していくので, 残

留塩素の濃度は, 水質管理をする上で重要な指標となっている. 日本では, 水道水中の遊離残留塩素の濃度を $0.1 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$ (結合残留塩素の場合は $0.4 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$) 以上保持するように“水道法”で定められている.

その測定法として, フロー分析法は分析の自動化や多試料の迅速定量が可能であり, 管理分析に適した方法である. また, 次亜塩素酸塩は電気化学的に活性³⁾であり, これを利用することによって特殊な試薬を用いなくとも測定が可能となる.

本研究では, フロー分析法に電流検出法を組み合わせる残留塩素連続測定法を検討した.

^{*} 工学院大学工学部: 192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1

^{**} 理研計器(株)研究部: 174-8744 東京都板橋区小豆沢 2-7-6

Fig. 1 Flow system

P: peristaltic pump; R.C.: reaction coil

Fig. 2 Detector

W.E.: working electrode (Pt-O sheet electrode); C.E.: counter electrode (Pt wire); R.E.: reference electrode (SCE)

次亜塩素酸塩の還元電流測定による検出器に用いている電極として金電極⁴⁾があるが、これは高価である。また、白金電極は数回しか使えないなどの欠点がある。Uchiyamaら⁵⁾が行ったカーボンフェルトを用いたクーロメトリック検出器は、迅速で精度も良く優れているが、電極としてのフェルトが多孔性であるため、測定後の洗浄に難がみられた。本研究では、二酸化炭素ガスセンサーの電極⁶⁾として用いられた実績のある、安価な酸化白金膜電極⁷⁾を用いた検出器の検討を行った。

2 実験

2.1 装置

フロー系は、送液ポンプ (Atto 製 SJ-1211 型, ペリスタポンプ), ボルタンメトリックアナライザー (Bioanalytical Systema Inc. 製, CV-1B 型), 記録計及び検出器から構成されている。これを Fig. 1 に示す。

2.2 電解電流検出器

電解電流検出器には、作用極、対極及び参照極の 3 電極を用いた。電解セルの構造を Fig. 2 に示す。作用極は酸化白金膜を用いた。この酸化白金膜は、テフロンシートの片面に反応性スパッタリング法により Pt-O 複合薄膜を形成させた⁷⁾ものである。シート状の酸化白金膜は、まず 80 mm × 10 mm に切り、円筒状にして熱収縮チューブ (長さ 40 mm) の中通した。これに両端から 2 本のテフロンチューブ (内径 2 mm) を 2 本の間隔が 30 mm とな

るまで差し込んだ。この 30 mm の部分が試料液に接する作用極として働く。この 3 層管を固定するため 150℃ で加熱し、熱収縮チューブを収縮させた。酸化白金膜のはみ出した部分 (20 mm) に白金板 (10 mm × 20 mm) を載せ、その上にリード線を載せて固定して使用した。出口手前には、対極 (直径 1 mm, 長さ 40 mm の白金線) 及び参照極 {飽和カロメル電極 (SCE)} が配置されている。

2.3 試薬

次亜塩素酸塩標準溶液: 次亜塩素酸ナトリウムから調製した溶液をヨウ素滴定法により標定し、適宜希釈して用いた。

キャリアー溶液 (Fig. 1 中の buffer solution): 炭酸ナトリウム (0.05 M) - 炭酸水素ナトリウム (0.1 M) の pH 緩衝液 (pH = 9.8) に、30 g KI l⁻¹ の濃度となるようにヨウ化カリウムを加えたキャリアー溶液 (1), 及びヨウ化カリウムを加えない溶液 {キャリアー溶液 (2)} の 2 種類を用いた。

2.4 操作

R.C. (2) の流量は常に 2.8 ml min⁻¹, R.C. (1) の流量は 1.4 ml min⁻¹ とした。作用極にはポテンシostatを用いて参照極に対し一定の電位を印加した。

Fig. 1 の試料 A は次亜塩素酸ナトリウム溶液、試料 B は、塩化アンモニウム溶液である。

3 結果及び考察

3.1 印加電位

試料 A を次亜塩素酸ナトリウム溶液、流量を 0.7 ml min⁻¹, 試料 B を純水、流量を 0.7 ml min⁻¹, キャリアー溶液 (1) を 1.4 ml min⁻¹ とし、生成したヨウ素の電圧-電流曲線を求めた。その結果を Fig. 3 に示す。+50 ~ +200 mV vs. SCE で、生成したヨウ素の還元電流が観測された。また、この電位範囲外では、水素と酸素の発生と考えられる電流の増加が見られた。

次亜塩素酸ナトリウムの各素濃度において同様な操作を行い、印加電位と応答値の関係を調べ、Fig. 4 に示した。

これらの結果から、印加電位は最も応答値の高かった 125 mV vs. SCE を用いることにした。

3.2 試料液流量の影響

検出器の応答は、単位時間当たりの試料液の供給量及び作用極との接触時間に依存すると考えられるので、応答値の大きさは試料液の流量によって影響を受けると予測できる。本実験で用いたフロー系での試料流量の影響の結果を Fig. 5 に示す。応答値は流量にほぼ比例して増加した。本実験では、R.C. (2) における流量を 2.8 ml min⁻¹ と定め

Fig. 3 Potential-Current Curves

◇: blank; □: $0.38 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$; △: $1.26 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$

Fig. 5 Effect of flow rate on response

$E_{W.E.}$: 125 mV vs. SCE ; ◇: Blank; □: $0.21 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$; △: $0.86 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$

Fig. 4 Relation between potential of W.E. and response

◇: 0.12 ; □: 0.38 ; △: 0.76 ; ○: $1.26 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$

Fig. 6 Response curves

$E_{W.E.}$: 125 mV vs. SCE ; (1): 0.38 ; (2): 0.76 ; (3): $1.26 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$

た。

3.3 応答曲線と検量線

キャリアー溶液 (1) を用いて得られた次亜塩素酸ナトリウムの応答曲線を Fig. 6 に示す。試料液が作用極を通ると同時に応答が現れ、一定となった時点でのベースラインからの高さ (電流値) を応答値とした。測定した濃度範囲における応答時間は 6 分程度であり、応答値の相対標準偏差は 2.5% であった。この結果をプロットすると、

$2.6 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$ 程度までは良好な直線性のある検量線が得られた。検出下限は $S/N=3$ とすると $0.04 \text{ mgCl}_2 \text{ l}^{-1}$ であった。

応答値は 3~4 回使用すると、使用開始時の応答値の 70% くらいにまで減少したが、それ以降は数百回使用しても変化は見られなかった。

3.4 遊離残留塩素と結合残留塩素の分別定量

ふた付きガラス容器中に次亜塩素酸ナトリウム溶液を入

れ、更にその当量以下の塩化アンモニウム溶液を添加し反応させた。添加前後及び1日後の反応液を試料Aとし、キャリアー溶液(1)を用いて測定したところ、いずれも同じ応答を示した。このことから、次亜塩素酸ナトリウムと塩化アンモニウムの反応進行の度合いにかかわらず、R.C.(2)で生成したヨウ素は、初めの次亜塩素酸ナトリウムの濃度を示していることが分かった。よって、標記の両化合物はヨウ化カリウムと反応して同じ割合でヨウ素を遊離することが明らかとなった。

Fig. 3で示されているように、本作用電極の適正使用電位は、ほぼ110~140 mV *vs.* SCEの範囲にあることから、遊離残留塩素測定の前位も、ヨウ素と同様に125 mV *vs.* SCEと定めた。

ヨウ素に対する応答時間は6分程度であったが、遊離残留塩素に対する応答時間は12分程度であった。横軸の目盛りをモル濃度とした遊離残留塩素の検量線の傾きは、ヨウ素の検量線の41%であった。また、応答値の相対標準偏差は2.8%であった。

塩素濃度が0.42~2.56 mgCl₂ l⁻¹ (3.6 × 10⁻⁵ molCl₂ l⁻¹)の次亜塩素酸ナトリウム溶液を調製し、試料Aとした。これに数種類の濃度の塩化アンモニウム溶液を試料Bとし、キャリアー溶液(2)を用いて測定したところ、塩化アンモニウムの濃度の増加に対応して次亜塩素酸ナトリウムによる応答は減少した。減少した値は、式(1)から算出される値と一致し、化学量論的に反応が完結されていることが分かった。

このことは、本検出器はヨウ化カリウムと反応させないと結合残留塩素に全く応答を示さないことが分かった。このことを利用して、ヨウ化カリウムを含むキャリアー溶液(1)と含まない溶液(2)を使ったときの応答値から求めた濃度の差から、試料中の結合残留塩素の濃度が求められることが明らかとなった。

酸化白金膜は酸性溶液により表面が侵され、寿命が短くなることから、pH 9.8の緩衝液を用いている。

本検出器は、ヨウ化カリウムの添加の有無により総残留塩素と遊離残留塩素の分別定量ができ、水質の管理用としての連続測定が可能である。また、酸化白金膜電極を用いることで数百回の測定においても感度が一定であった。

文 献

- 1) 金子光美: “水の消毒”, p. 67 (1997), (日本環境整備教育センター).
- 2) 高橋 裕, 綿抜邦彦, 久保田昌治, 和田 攻, 蟻川芳子, 内藤幸穂, 門馬 晋, 平野 喬編: “水の百科事典”, p. 305 (1997), (丸善).
- 3) A. Berg, M. K. Hep, B. H. Schoot, N. F. Rooij: *Anal. Chim. Acta*, **269**, 75 (1992).
- 4) 池竹英人, 山田明文: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 977 (2000).
- 5) S. Uchiyama, O. Hamamoto, S. Suzuki: *Electroanalysis*, **1**, 323 (1989).
- 6) T. Ishiji, K. Takahashi, A. Kira: *Anal. Chem.*, **65**, 2736 (1993).
- 7) 中野信夫, 石地 徹, 岡本昭夫, 鈴木義彦, 小川倉一: 表面技術, **43**, 785 (1992).