報 文

白金電極上でのアノード分極後に観測される 次亜塩素酸塩の還元反応

小寺 史浩^①, 梅田 実^②, 山田 明文^②

Electroreduction of Hypochlorite after Anodic Polarization on Pt Electrode

Fumihiro KODERA¹, Minoru UMEDA² and Akifumi YAMADA²

¹ Environmental Science Research Niigata, Advanced Ttechnology Center, 333-1, Minamiyachi, Niigata-shi, Niigata 953-0135

² Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188

(Received 22 April 2005, Accepted 28 June 2005)

We developed a new analysis method of hypochlorite using a reduction wave observed at about 600 mV *vs.* Ag/AgCl, after the potential sweep direction was switched from anodic to cathodic. The measurement was performed using mirror-polished pure platinum as a working disk electrode. For the reduction wave observed at a switching potential of 1200 mV *vs.* Ag/AgCl, the cathodic peak current and the concentration showed a good linear relationship at a concentration range of 0.2 ~ 6.0 mg dm⁻³. The relative standard deviation ($n = 3$) of the reduction wave gave a good result of RSD < 0.02. This electrode reaction was investigated by varying the pH value, the switching potential, and the sweep rate. As a result, it is considered that the cathodic current can be attributed to the reduction of HClO, which is formed by shifting the pH to the acidic direction based on water electrolysis during anodic polarization.

Keywords : hypochlorite ; anodic polarization ; electroreduction ; platinum.

1 緒 言

次亜塩素酸塩は、飲料水の消毒剤として広く使用されており¹⁾, 最近では電解機能水の活性種としても注目されている²⁾。一方で、過剰使用による環境汚染が社会問題となっている¹⁾。このように生活に非常に身近な化学種のひとつであり、その濃度管理は重要な意味を持つが、既存の分析法は試薬の安全性や操作の煩雑さなど一長一短があり³⁾, よりよい測定法の開発が必要である。このような背景から、近年、無試薬、小型化等、様々な利点を持つ電気化学測定法に関心が集まり開発が行われている^{4)~7)}。著者らも、これまでにアノード反応と電位掃引法を組み合わせ

た新規測定法について報告を行った⁸⁾。しかしながら、このアノード反応を応用した方法では、低濃度領域 (< 1 mg dm⁻³) において十分な感度を得ることができなかった。この理由のひとつとして、定量に用いたアノード反応は式(1)による ClO⁻ のラジカル種への電極反応⁹⁾であるが、緩衝作用を持たない通常の水の pH 範囲 (5~9) においては、HClO と ClO⁻ が式(2) のように共存しており¹⁰⁾, ClO⁻ のみの検出が困難であることが考えられる。

$$K = 2.9 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \text{ at } 25^\circ\text{C}^{11)}$$

この問題の解決策として、著者らは、アノードからカソード方向へ電位掃引を折り返すことにより生じる還元波に着目した。この反応の詳細は明らかにされていないが、水

¹ 新潟県環境衛生研究所先端技術センター: 953-0135 新潟県新潟市南谷内 333-1

² 長岡技術科学大学工学部化学系: 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

Fig. 1 Typical cyclic voltammograms of (a) 50 mg dm^{-3} NaClO in 0.1 M NaClO_4 , (b) blank (0.1 M NaClO_4) on Pt disk electrode at a sweep rate of 50 mV s^{-1} and $\text{pH} = 8.4$

Continuous line: Sweep from E_{rest} to positive potential;
Short dash line: Sweep from E_{rest} to negative potential

の電気分解による pH 変化に関係していると考えられる。本研究においては、この還元波の定量分析への応用及びそのメカニズムについて検討を行ったので報告する。

2 実験

2.1 試薬

測定に用いた標準溶液は、市販の有効塩素 $8.5 \sim 13.5\%$ 次亜塩素酸ナトリウム水溶液（ナカライテクス製）を、約 1000 と 100 mg dm^{-3} に希釈することにより調整した。その標準溶液の精確な濃度はヨウ素滴定法により適宜標定した¹²⁾。支持電解質として過塩素酸ナトリウム（Merk 製）を用い¹³⁾、溶液の pH の調整には過塩素酸（ナカライテクス製）及び水酸化ナトリウム（和光純薬製）を用いた。その他すべての試薬は市販特級を精製せずそのまま用いた。すべての試薬の調整には、Milli-Q Labo（Millipore 製）により精製した超純水を用いた。

2.2 装置

電気化学測定には、コンピュータ制御の電気化学システム（BAS100B/W, ALS600A）を用い、作用極として白金円盤電極（ 1.6 mm diameter, BAS 製）、対極としてらせん白金線、参照極として Ag/AgCl（ 3 M NaCl , BAS 製）を用いる温度調節機能付き 3 電極セルにて行った。試料溶液の pH 測定には、pH メーター（堀場製, F-12）を用いた。なお、本文中の表記電位は、Ag/AgCl に対する値を用いた。

2.3 電極の前処理

作用電極の表面は、研磨紙（ $3, 2, 1, 0.5$ and $0.3 \mu\text{m}$ of grain size, 3M 製）にて鏡面研磨し、超純水にて注意深く超音波洗浄を行った後、電解質水溶液中にて有用な電位範囲で電位掃引を繰り返すことによる前処理を行った。更に、再現性を向上させるため、電極活性化処理を行った¹⁴⁾。

2.4 測定手順

測定溶液の濃度は、標準溶液をマイクロピペットを用いてセル中に滴下することにより調整した。調整した溶液の測定は、レストポテンシャル（ E_{rest} ）から正もしくは負方向に電位掃引法にて行った。なお、遊離した塩素の経時変化を防ぐため、測定は溶液調整後直ちに行い、特に断らない限り溶液の除酸素は行わず、セル温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ にて行った。

3 結果及び考察

3.1 次亜塩素酸塩の電極挙動

Fig. 1 (a) に 50 mg dm^{-3} NaClO のボルタモグラムを示す。(b) は、その空試験値である。実線は、 E_{rest} から正方向へ電位掃引を開始し、 1200 mV で負方向へ電位掃引を折り返したボルタモグラム、破線は、 E_{rest} から負方向へ電位掃引を開始し、 0 mV で正方向へ電位掃引を折り返したボルタモグラムである。(a) より、矢印で示した約 600 mV に折り返し掃引に伴う還元波（RW1）が観測された。この波は、破線の還元方向のみの掃引及び空試験におけるボルタモグラムからは観測されない。したがって、正方向の掃引により生成した化学種の還元反応であると考えられる。

Fig. 2 に、この RW1 のピーク電流と NaClO 濃度のプロットを示す。また、挿入図として $0.2 \sim 6.0 \text{ mg dm}^{-3}$ の濃度範囲の拡大図を示す。なお、プロットにはバックグラウンドの電流を差し引いた値を用いた。Fig. 2 から、RW1 のピーク電流と濃度のプロットは $0.2 \sim 6.0 \text{ mg dm}^{-3}$ の低濃度（ $-52.7 \text{ nA/mg dm}^{-3}$ ）とそれ以上の濃度領域（ $-11.3 \text{ nA/mg dm}^{-3}$ ）において 2 つの傾きを示した。

この RW1 の再現性について繰り返し測定を行った。各濃度における繰り返し試験（ $n = 3$ ）の結果を Table 1 に示す。Table 1 から、各濃度における相対標準偏差（RSD）は 2% 未満とよい再現性を示した。

3.2 pH の影響

水溶液中の遊離した塩素の形態は、式 (2) に示したように、pH に強く依存する。一般に pH 10 以上では次亜塩素酸イオン（ ClO^- ）、pH 5～10 では次亜塩素酸（ HClO ）と次亜塩素酸イオン、pH 3～5 では次亜塩素酸、更に pH

3 以下では式 (3) のように溶存塩素 $\{\text{Cl}_2(\text{aq})\}$ と次亜塩素酸として存在し, 各化学種によって標準電極電位が異なる³⁾¹⁵⁾.

ここでは, 測定系の pH を過塩素酸 (HClO_4) と水酸化ナトリウム (NaOH) を用いて調整し, その影響について検討を行った. Fig. 3 に 50 mg dm^{-3} NaClO のボルタモグラムにおける pH 依存性を示す. なお, 各 pH における空試験は, Fig. 1 (b) のボルタモグラムにほぼ一致した.

Fig. 3 の実線に関して, E_{rest} から正方向に電位掃引を行うと, 塩基性領域において約 1100 mV に酸化波が観測された. 1200 mV で電位掃引を折り返し負方向に電位掃引を進めると, pH 4~9 の範囲において, 約 600 mV に還元波 (RW1) が観測された. pH が 3~6 の中性及び酸性領域において, 約 800 mV にもうひとつの還元波 (RW2) が観測される. 更に, 塩基性領域において, 約 200 mV に還元波 (RW3) が観測される. pH が 3 以下になるとこの RW3 は更に変化した.

一方で, E_{rest} から負方向に電位掃引を行うと, 塩基性領

Fig. 2 Relationship between peak current and NaClO concentration

The plots of the inset were the concentration range of $0.2 \sim 6.0 \text{ mg dm}^{-3}$.

域において約 200 mV に還元波 (RW4) が観測される. pH が酸性に傾くとこの還元波は小さくなり, 代わりに, 約 600 mV に還元波 (RW5) が観測されるようになる. 更に pH が酸性に傾くと, この RW2 の近傍, およそ 800 mV にもうひとつの還元波 (RW6) が観測されるようになる. 文献¹⁵⁾から溶存塩素の還元反応は, 次のように与えられる.

Fig. 3 Cyclic voltammograms as a function of pH for 50 mg dm^{-3} NaClO in 0.1 M NaClO_4 at sweep rate 50 mV s^{-1}
Continuous line: Sweep from E_{rest} to positive potential;
Short dash line: Sweep from E_{rest} to negative potential; The pH was adjusted with HClO and NaOH .

Table 1 Repeatability test at different NaClO concentration

Concentration/ mg dm^{-3}	$I_p/\mu\text{A}$					RSD ^{b)} , %
	1	2	3	Mean	σ^a	
200	2.643	2.625	2.683	2.65	0.03	1.12
50	0.964	0.972	0.942	0.959	0.02	1.62
6	0.311	0.314	0.323	0.316	0.01	1.98
0.6	0.033	0.034	0.033	0.034	0.00	1.89

a) Standard deviation; b) Relative standard deviation

Fig. 4 Cyclic voltammograms as a function of switching potential for $100 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaClO}$ in 0.1 M NaClO_4 at sweep rate 50 mV s^{-1} and $\text{pH} = 8.70$

反応式(2), (3) 及び測定系の pH から推測すると RW4 は式(4)の次亜塩素酸イオン, RW5 は式(5)の次亜塩素酸, RW6 は式(6)の溶存塩素の反応であると考えられる。また, 酸性領域にて突如現れる還元波は, 溶存塩素の還元により生じた副生成物の反応であると考えられる。

以上のことから, 折り返し掃引に伴う還元波は, 破線の還元波と比較することにより, RW1 は次亜塩素酸, RW2 は溶存塩素, RW3 は次亜塩素酸イオンのそれぞれ還元反応であると考えられる。これらの RW1~RW6 の還元波において, RW1 が, 最も広い pH 範囲で観測された。このことから, この RW1 を応用することにより, 緩衝作用を持たない通常の水においても精確な測定が可能であると期待される。次に, この反応の詳細について掃引電位範囲及び掃引速度の観点から検討を行った。

3.3 掃引電位範囲及び掃引速度の影響

まず, 掃引をアノードからカソードへ折り返す電位の影響について検討を行った。Fig. 4 に折り返し電位を 950, 1050, 1150, 1250, 1350, 1450 mV と変化させた $100 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaClO}$ のボルタモグラムを示す。なお, 紙面の関係上, 内容に影響のないボルタモグラムの一部は削除した(電流値 $14 \mu\text{A}$ 以上)。

Fig. 4 から, 約 600 mV に現れる RW1 は, 折り返し電

位に強く依存し, 電位が高くなるに従い増加した。一方で, 約 200 mV に現れる RW3 の電流値は, 折り返し電位が高くなるに従い減少した。これは, Fig. 3 における pH 6~9 のボルタモグラム変化にほぼ一致する。また, 1450 mV で電位掃引を折り返したところ, RW1 の近傍, 約 800 mV に RW2 が観測された。これは, Fig. 3 における pH 4~6 のボルタモグラム変化にほぼ一致する。以上のことから, RW1 の電極反応は, 次式(7)の水の電気分解¹⁵⁾により電極近傍の pH が酸性に傾き, 式(2)の平衡が左に傾くことにより生成した HClO の還元反応であると推測される。

また, 折り返し電位がより高ければ, 式(7)の反応はより顕著に進むと考えられ, 高い折り返し電位において観測された還元波は, 式(6)の溶存塩素の反応である可能性が高い。

次に, 掃引速度 (v) を変化させその影響について検討を行った。Fig. 5 (a) に $10 \sim 200 \text{ mV s}^{-1}$ の範囲で掃引速度を変化させた $100 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaClO}$ のボルタモグラムを示す。(a) から, 酸化波と同様の掃引速度依存性が RW1 においても観測された。その還元ピーク (I_{pc}) / 酸化ピーク (I_{pa}) と v のプロットを (b) に示す。

(b) から, v を増大させるに従い $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$ は 1 に近づいている。後続化学反応を伴う電極反応では, 化学反応の逆反応の速度を無視できる場合, v を増大させると $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$ は 1 に近づくことが知られている¹⁶⁾。このことは, 式(1)において生成したラジカル種が式(8)の水素引き抜き反応のようななんらかの形で, RW1 の反応に関与するひとつの可能性を示唆するものである。

3.4 ClO_2^- , ClO_3^- の影響

アノード全電極反応は, Foerster と Muller により次のように報告されている¹⁷⁾。

また, Tasaka と Tojo らにより, 素過程のプロセスについて次のような報告がなされている¹⁸⁾。

Fig. 5 Effect of sweep rate

(a) Cyclic voltammograms as a function of sweep rate for 100 mg dm^{-3} NaClO at pH = 8.6; (b) I_{pc}/I_{pa} vs. v plots

Fig. 6 Cyclic voltammograms of (a) 50 mg dm^{-3} NaClO₂, (b) 50 mg dm^{-3} NaClO₃ in 0.1 M NaClO₄ as a function of pH at Pt disk electrode and sweep rate 50 mV s^{-1}

Continuous line: Sweep from E_{rest} to positive potential;
Short dash line: Sweep from E_{rest} to negative potential

このことから, HClO 以外にも ClO_2^- と ClO_3^- が RW1 の反応に関与している可能性が考えられる. ここでは, これらの化学種の影響について検討を行った.

Fig. 6 に ClO_2^- と ClO_3^- の pH 変化に対するボルタモグラムを示す. (a) は ClO_2^- , (b) は ClO_3^- のそれぞれボルタモグラムである. なお, 各空試験は, Fig. 1 (b) にほぼ一致した.

(a) から, 実線において $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}_2$ のレドックス反応¹⁹⁾により生じた還元波が, 上述した RW1 の電位近傍で検出された. 一方で破線において ClO_2^- の還元波は観測されなかった. このことは, RW1 の反応プロセスに ClO_2^- の寄与する可能性を示唆する. しかしながら, 通常の測定系においては, ClO^- から ClO_2^- , 更には ClO_2^- へと進む反応は考えにくく, たとえ ClO_2^- が生成したとしても, その存在割合は無視できるほどわずかであると考えられる. (b) より, ClO_3^- に関する酸化及び還元波は観測されず, 空試験の挙動とほぼ同様であった. 以上のことから RW1 の反応における ClO_2^- と ClO_3^- の影響は無視できると考えられる.

加えて, 溶液の pH を中性 (6~7) に維持することで, 式(12)により ClO_3^- が生成されることが知られている²⁰⁾. しかしながら, この反応が起こるためには, pH のみならず浴温度 (60~110℃) が重要なファクターとなり, 浴温度が制御されている場合この影響は無視できる.

4 結 論

アノードからカソード方向へ電位掃引を折り返すことにより約 600 mV に観測される還元波を応用した次亜塩素酸塩の新規分析法について検討を行った. このリバース波のピーク電流は, $0.2 \sim 6.0 \text{ mg dm}^{-3}$ の低濃度とそれ以上の濃度領域において 2 つの傾きを持つ直線関係を示した. また, その相対標準偏差 ($n = 3$) は, 2% 未満とよい再

現性を示した。この電極反応について pH, 折り返し電位, 掃引速度の観点から考察を行ったところ, 水の電解により pH が酸性に傾くことで生成した HClO の関与する反応である可能性が強く示唆された。

文 献

- 1) IUPAC 編: “塩素白書”, (2000), (化学工業日報社).
- 2) 神崎 愷: ぶんせき (*Bunseki*), **2005**, 131.
- 3) J. Simper: *Product Finish*, **50**, 4 (1997).
- 4) A. N. Tsoulos, C. O. Huber: *Anal. Chim. Acta*, **178**, 319 (1985).
- 5) 池竹英人, 山田明文: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 977 (2000).
- 6) A. Okumura, A. Hirabayashi, Y. Sasaki, R. Miyake: *Anal. Sci.*, **17**, 1113 (2001).
- 7) J. Jin, Y. Suzuki, N. Ishikawa, T. Takeuchi: *Anal. Sci.*, **20**, 205 (2004).
- 8) F. Kodaera, S. Kishioka, M. Umeda, A. Yamada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L913 (2004).
- 9) L. Czarnetzki, L. J. Janssen: *Electrochimica Acta*, **33**, 561 (1988).
- 10) K. Noriyuki, T. Mitsuo: *Electrochemistry*, **73**, 141 (2005).
- 11) J. C. Morris: *J. Phys. Chem.*, **70**, 3798 (1966).
- 12) APHA, AWWA, WCCF: “*Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*”, 18th ed., p. 4 (1992).
- 13) A. J. Bard, L. R. Faulkner: “*Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*”, 2nd ed. (2000), (John Wiley and Sons, New York).
- 14) W. R. LaCourse, D. C. Johnson: *Anal. Chem.*, **65**, 50 (1993).
- 15) 電気化学会編: “電気化学便覧”, 第 5 版, (2000), (丸善).
- 16) R. S. Nicholson, I. Shain: *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
- 17) F. Foerster, E. Muller: *Z. Elektrochem.*, **9**, 171 (1903).
- 18) A. Tasaka, T. Tojo: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1855 (1985).
- 19) N. Sinkaset, A. M. Nishimura, J. A. Pihl, W. C. Trogler: *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10461 (1999).
- 20) N. Ibl, D. Landolt: *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 713 (1968).

要 旨

アノード掃引からカソード掃引へ電位掃引方向を折り返すことにより約 600 mV *vs.* Ag/AgCl に観測される還元波を応用した次亜塩素酸塩の新規分析法について検討を行った。測定は作用極として白金円盤電極を用いた。折り返し電位を 1200 mV *vs.* Ag/AgCl とした場合, この還元波のピーク電流と濃度のプロットは $0.2 \sim 6.0 \text{ mg dm}^{-3}$ の低濃度においてよい直線関係を示した。繰り返し測定による相対標準偏差は 2% 未満 ($n = 3$) とよい再現性を示した。この電極反応について pH, 折り返し電位, 掃引速度の観点から考察を行ったところ, 水の電解により pH が酸性に傾くことで生成した HClO の関与する反応であることが示唆された。