報 文

フローインジェクション/電気化学検出法による残留塩素の定量

池竹 英人^{*}, 山田 明文^{®*}

Determination of residual chlorine by flow injection/ electrochemical detector

Hideto IKETAKE and Akifumi YAMADA^{*}

^{*}Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188

(Received 14 July 1999, Accepted 1 September 1999)

An electrochemical detector for flow injection analysis (FIA) was designed and applied to the determination of residual chlorine. The detector consists of a working electrode (changeable solid electrode), a counter electrode (platinum wire) and a reference electrode (saturated calomel electrode (SCE)). Evaluation of the detector was carried out using hexacyanoferrate (II). A linear relationship was obtained in the concentration range of 2×10^{-7} to 2×10^{-4} M. The relative standard deviation (RSD) for ten injections was less than 1%. The electrochemical behavior of hypochlorous acid was examined using cyclic voltammetry. At a gold electrode, a reduction wave of hypochlorous acid was observed at +0.3 V vs. SCE. A linear calibration curve was obtained in the concentration range of 0.05 to 2.5 mg l⁻¹ when the gold electrode was applied to the FIA. The RSD was 2.1% for 1 mg l⁻¹ hypochlorous acid. The proposed method was applied to the determination of residual chlorine in tap water. The results agreed well with those obtained by the o-tolidine photometric method.

Keywords : residual chlorine; flow injection analysis; electrochemical detector; gold electrode; tap water.

1 緒 言

塩素による消毒は、消毒効果が高く確実なこと、残留性があること、維持管理が容易であること、などから世界的に最も広く行われている。また、日本においては、水道水の消毒として義務付けられている唯一の方法である¹⁾。

水道水中における塩素は、次亜塩素酸や次亜塩素酸イオン、又はアンモニアと反応して生じるクロラミンとして存在する。これらは残留塩素と呼ばれ、水質管理をする上で重要な指標となっている。その測定には、オルトトリジン (OT) 法やジフェニル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) 法が広く用いられている。しかし、これらは標準比色列を用いる比色法であるため測定者による個人差があったり、発色試薬の OT が発がん性物質として指摘されているなど、必ずしも適当な方法ではない。ま

^{*} 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 Structure of FIA detector

WE: working electrode; CE: counter electrode (Pt wire); RE: reference electrode (SCE); CS: cell spacer; in: inlet tube; out: outlet tube

た、最近では測定自動化や連続モニタリングなどの要望も高まっている。

フローインジェクション分析 (FIA) 法は、分析の自動化や多試料の迅速定量が可能であり、管理分析に非常に適した方法である。また、次亜塩素酸や次亜塩素酸イオンは電気化学的に活性であり^{2)~4)}、これを利用することによって、従来法のように発色試薬を用いなくとも測定が可能となる。

そこで本研究では、FIA 用の固体電極セルを試作し、残留塩素を電気化学的に測定するための検討を行ったので報告する。

2 実験

2.1 固体電極セル

FIA 用の固体電極セルは、作用極、対極及び参照極からなる 3 電極系を採用した。試作したセルの構造を Fig. 1 に示す。セルは二つのアクリルブロックから構成され、上部ブロックには入り口及び出口チューブが挿入されている。出口チューブ手前の小空間には、対極 (直径 1 mm 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。下部ブロックには、作用極の固定並びにコンタクトを取るためのホルダーが設けられている。セル体積は、上下ブロック間のセルスペーサーにより変えることが可能である。ここではセル体積が 1.5 μ l

のものを作製した。

2.2 装置

サイクリックボルタンメトリー (CV) には、ボルタンメトリックアナライザー (扶桑製作所製, 312 型) 及び記録計 (グラフテック製, WX1100 型) を用いた。測定にはジャケット付きの電解セルを用い、温度は 25 $^{\circ}$ C とした。また、対極には白金線、参照極には SCE を使用した。

フロー系は、ポンプ (日本分光製, PU-980 型)、インジェクター (レオダイン製, 7125 型)、ボルタンメトリックアナライザー、記録計 (セコニック製, SS-250F 型) 及び今回試作した固体電極セルから構成されている。また、脈流を抑制するために、ポンプとインジェクターの間にステンレス鋼コイル (内径 0.1 mm, 全長 2 m) を挿入した。

吸光度の測定には、可視紫外分光光度計 (日本分光製, Ubest-30 型) を使用した。

2.3 試薬

次亜塩素酸標準溶液: 次亜塩素酸カルシウム (ナカライテスク製) から調製した溶液をヨウ素滴定法により標準化、適宜希釈して用いた。

OT 溶液: OT 二塩酸塩 (東京化成製) から調製した。

ヨウ素滴定に用いたチオ硫酸ナトリウムは容量分析用(和光純薬製)を, その他の試薬はすべて特級品を用いた。なお, すべての溶液調製には, 超純水製造装置(ミリポア製, MILLI-Q Labo 型)により製造された水を使用した。

2.4 操 作

CV 測定には, 支持電解質として 0.1 M 塩化カリウム溶液を用いた。初期電位は 0 V *vs.* SCE とし, 正電位側に +0.6 V まで掃引した後, 電位を折り返した。負電位側は -0.4 V で折り返し, 初期電位まで掃引した。また, 掃引速度は 100 mV s⁻¹ とした。

FIA には, キャリヤー溶液として 0.1 M 塩化カリウム溶液を用いた。キャリヤー溶液は, ポンプを用いて流量 1 ml min⁻¹ で送液し, 検出器にはポテンシostat を用いて, 参照極に対し規制された電位を印加した。試料溶液は, インジェクターから 20 μ l のサンプルループを用いて注入し, レコーダー上には検出器で得られたピーク電流を記録した。

FIA 法との比較に用いた OT 法は, 試料溶液を OT 溶液により発色させ, 437 nm における吸光度を測定した⁵⁾。

3 結果及び考察

3.1 固体電極セルの評価

試作したセルについて, FIA 用検出器としての適用性を確認するために, ヘキサシアノ鉄(II) 酸カリウム溶液を用いて評価を行った。作用極には金電極を使用し, 印加電位は +0.65 V *vs.* SCE とした⁶⁾。

得られたピーク形状は良好で, ヘキサシアノ鉄(II) 酸カリウム濃度が $2 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4}$ M の範囲で直線性が見られた。また, この濃度範囲における繰り返し測定の再現性は, いずれの濃度においても相対標準偏差 ($n = 10$) が 1% 以下であった。移送前と移送後の濃度比である分散係数⁷⁾は 2.3 であり, 小分散であることを示した。これらの結果から, 試作した固体電極セルは, FIA 用検出器として十分適用できるものと考えられる。

3.2 次亜塩素酸の CV

次亜塩素酸の電気化学的な挙動については, 滴水水銀電極²⁾や白金電極^{3,4)}を用いた報告がなされている。ここでは, 種々の固体電極を用いて次亜塩素酸のサイクリックボルタモグラム (CV) を測定した。その結果, 金電極が最も単純な波形を示し, 次亜塩素酸の還元波は溶存酸素の影響を受けなかった。金電極による次亜塩素酸の

Fig. 2 Typical cyclic voltammograms for hypochlorous acid at gold electrode

(a): supporting electrolyte (0.1 M KCl); (b): 50 mg l⁻¹ HOCl in 0.1 M KCl; Initial potential: 0 V; Switching potential: +0.6 V, -0.4 V; Scan rate: 100 mV s⁻¹

Fig. 3 Effect of applied potential on peak current obtained in 1 mg l⁻¹ hypochlorous acid

Carrier: 0.1 M KCl; Flow rate: 1 ml min⁻¹; Injection volume: 20 μ l

CV を Fig. 2 に示す。+0.3 V *vs.* SCE 付近から式 (1) 及び (2) の電極反応に基づくと考えられる次亜塩素酸の還元波が観測された。また, 溶存酸素による還元波が -0.2 V 付近から認められた。

Fig. 4 Typical recorder traces for hypochlorous acid

(a): 0.1; (b): 0.25; (c): 0.5; (d): 1 mg l⁻¹

3・3 FIAによる次亜塩素酸の定量

次亜塩素酸のCV測定から、金電極が作用極として適当であると考えられた。そこでFIA用セルの作用極として金電極を用いることとした。キャリアー溶液の流量及び試料注入量は、セルを評価するときに決定された1 ml min⁻¹及び20 μlをそれぞれ用いた。

3・3・1 印加電位 次亜塩素酸の定量には、式(1)及び(2)に基づく還元電流を用いることとした。まず、印加電位を決定するために、種々の電位に対するピーク電流を測定した。その結果をFig. 3に示す。+0.6 ~ -0.05 V vs. SCEまでは電位の変化とともに電流値が増加したが、-0.05 Vからはほぼ一定となった。また、-0.1 Vから溶存酸素の還元に伴うベースラインの増加が見られ、-0.2 Vにおいてはピーク形状に変化が認められた。これらの結果から、印加電位は-0.05 V vs. SCEを用いることとした。

3・3・2 検量線 次亜塩素酸濃度とピーク電流の関係を調べた。その結果、次亜塩素酸濃度が0.05 ~ 2.5

Table 1 Determination of residual chlorine in tap water

Sample	FIA/mg l ⁻¹	Photometry ^{a)} /mg l ⁻¹
A	0.19	0.20
B	0.27	0.27
C	0.24	0.27

a) o-tolidine method

mg l⁻¹の範囲で良好な直線関係が得られ、相関係数は0.999であった。また、1 mg l⁻¹次亜塩素酸標準溶液を繰り返し測定したときの相対標準偏差 ($n = 10$) は2.1%であり、良好な再現性を示した。応答曲線の一例をFig. 4に示す。

3・4 水道水中の残留塩素の定量

本システムの適用性を検討するために、水道水中の残留塩素濃度を測定した。その結果をOT法とともにTable 1に示す。いずれの試料においても、OT法と良い一致を示した。

本システムは、残留塩素を迅速かつ簡便に測定することが可能であり、連続モニタリングなど管理分析に適用できるものと考えられる。また、試作した固体電極セルは、構造が簡単で取り扱いが容易であり、FIA用の電気化学検出器として広く応用が期待される。

文 献

- 金子光美: “水の消毒”, p. 67 (1997), (日本環境整備教育センター)。
- K. Heller, E. N. Jenkins: *Nature* (London), **158**, 706 (1946)。
- L. Czarnetzki, L. J. J. Janssen: *Electrochim. Acta*, **33**, 561 (1988)。
- A. Berg, M. K. Hep, B. H. Schoot, N. F. Rooij: *Anal. Chim. Acta*, **269**, 75 (1992)。
- 山田明文, 大橋健太郎, 程内和範: 技術・教育研究論文誌, **7**, 79 (1998)。
- 山田明文, 竹田充志, 程内和範: 技術・教育研究論文誌, **4**, 185 (1995)。
- 上野景平, 喜納兼男: “フローインジェクション分析法入門”, p. 22 (1983), (講談社)。

要 旨

フローインジェクション分析用の固体電極セルを試作し, 残留塩素を電気化学的に測定する方法の検討を行った。固体電極セルは, 交換可能な作用極, 対極 (白金線) 及び参照極 (飽和カロメル電極) からなるものを作製した。セルの評価はヘキサシアノ鉄(II) 酸カリウムで行った。作用極に金電極を用いたとき, ヘキサシアノ鉄(II) 酸カリウム $2 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ で検量線が直線となり, 各濃度での相対標準偏差 ($n = 10$) はいずれも 1% 以下であった。次亜塩素酸の電気化学的挙動は, サイクリックボルタンメトリーで測定した。種々の固体電極の中で金電極が最も単純な波を示し, 作用極として適当であった。フローインジェクション分析における次亜塩素酸の検量線は, $0.05 \sim 2.5 \text{ mg l}^{-1}$ で直線性を示し, 1 mg l^{-1} での相対標準偏差 ($n = 10$) は 2.1% であった。本法を水道水中の残留塩素の定量に適用したところ, オルトトリジン吸光光度法と良い一致を示した。