電位掃引法による鉛表面の改質

広田明彦*, 新井喜明*, 佐藤茂雄*, 釜崎清治**

*株式会社明電舎 研究開発センター (〒141-8565 東京都品川区大崎 2-1-17)

**東京都立大学大学院 工学研究科 (〒192-0364 東京都八王子市南大沢 1-1)

The Surface Modification of Lead Using Electrochemical Potential Sweep Technique

Akihiko HIROTA*, Yoshiaki ARAI*, Shigeo SATO* and Seiji KAMASAKI**

*R&D Center, Meidensha Corporation (2-1-17, Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo 141-8565)

**Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University (1-1, Minami-ohsawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0364)

Lead has serious influences on the human body, and lead release from water supply lead pipe into tap water becomes one of the serious problems. The regulations for lead concentration in tap water have gradually become stricter, and will likely be even more stringent in the future.

As one of the methods for dealing with the problem of lead water supply pipes prudently, the authors took notice of the electrochemical surface reforming method, and the modification of the lead surface was tried using the repetition technique of the anode-cathode alternate potential sweep. A phase-mixed modified layer, which consists of lead carbonate, lead hydroxide, lead monoxide and lead dioxide, was formed by electrolysis using alkaline electrolyte including carbonate ions. With this modified surface layer, it was possible to suppress the elution amount of lead to about 25% of that of untreated lead.

Key Words : Tap Water, Lead Pipe, Surface Modification, Potential Sweep Technique, Insoluble Lead Compound

1. 緒 言

鉛は人体に対する影響が極めて大きく、鉛給水管からの水道水中への鉛の溶出が懸念されている^{1)~3)}。国内では現在、約 852 万世帯で鉛給水管が使用されており、その長さは延べ 27,000 km 以上に及んでいる³⁾。したがって、これらを布設替えるには膨大な費用が必要となる。他方、水道水中の鉛濃度に対する規制値は段階的に強化され、現行は 0.05 mg/L 以下(厚生省令第 69 号「水質基準に関する省令(1992)」)とされているが、今後さらに厳しく規制されることが予測される³⁾。

このような状況の中、対応策も検討されている⁴⁾。鉛管に対するものと水質に対するものに大別され、前者はさらに「布設替え」と「更正」に分類される。「布設替え」には、工法別に開削工法と非開削工法があるが、いずれも埋設鉛管の撤去、新管の布設工事を必要とし、そのための交通遮断、舗装の取り壊しなど、周囲の環境に与える影響が大きく、工事費用も膨大となる。一方、「更正」は埋設鉛管に表面改質やフィルム貼付などの処理を施すもので、工事にともなう周辺への影響が少ない簡便な方法で、なかでも電気化学表面改質法には、電解液系選択の自由度があり、加えて電気化学ポテンシャルを反応パラメータとして利用することによって生成皮膜の多様化とその制御が可能となる特徴がある^{5)~9)}。

鉛管の電気化学表面改質では、作用極である鉛管内壁に、電解液中のイオン種との電気化学反応によって鉛化合物層を形成させ、この皮膜により管内壁を保護し、鉛の溶出を抑え

る。したがって生成皮膜には、水に難溶でしかも水道水中で安定であることが基本的に求められる。また対象は飲み水であり、反応系全体、特に電解液を構成するイオン種には人体に対し影響が無いことも重要な要件となる。施工は日常生活を阻害しないよう進められる必要があり処理の迅速性も求められる³⁾。

本研究では、上記改質にあたっての主要要件を考慮するとともに、皮膜構成主化合物候補として、難溶性鉛酸化物、および溶解度積の小さい炭酸鉛(PbCO_3 , $K_s=8.0 \times 10^{-14}$)¹⁰⁾を選定し、これまでに得られた知見が極めて少ない、水-アルカリ系内での電解による成膜および皮膜特性に関する基礎データの収集を図った。電解には、微細相の堆積・厚膜化を誘導する、新たな生成・分解の繰り返し手法、すなわちアノード・カソード繰り返し電位掃引法を採用し、成膜後、その鉛溶出防止効果を評価した。

2. 実験方法

2.1 電位掃引法による改質

鉛は、pH-電位図¹¹⁾に示されるように、特定の pH-電位領域で金属、酸化物、水酸化物などとして安定に存在する。水-鉛系においては、およそ pH 6~12 の領域で電位を卑から貴へと移行すると酸化($\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbO} \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$)が生じ、鉛は安定な酸化状態を維持する¹²⁾。また、難溶性の鉛化合物・炭酸鉛は、炭酸イオンを含む水-鉛系とすることで、水酸化鉛生成反応との競争反応で生成すること

が期待される¹²⁾。そこで本研究では、炭酸鉛生成反応、ならびに金属鉛から二酸化鉛への逐次移行反応が可能な電位領域(-1.4~+0.4 V vs. Ag/AgCl)を掃引範囲に選択した。

電解液には、加水分解反応で炭酸イオンが生成する以下の3種を用いた(A 0.1 M Na₂CO₃, pH≒11.35; B 0.05 M Na₂CO₃, pH≒11.15; C 0.01 M Na₂CO₃, pH≒11.05)。

電位掃引処理には、北斗電工(株)製ポテンシヨ/ガルバノスタット HA-501 G およびファンクションジェネレーター HB-501 S を使い、三極式電解セル(作用極 鉛板, 対極 白金板, 参照電極 銀・塩化銀電極 Ag/AgCl, 容量 約 200 mL)中で実施した。なお電位掃引は、水素発生電位で5分間カソード電解した後、自然電極電位からのアノード掃引、折り返し電位(+0.4 V vs. Ag/AgCl)からカソード折り返し電位(-1.4 V vs. Ag/AgCl)までのカソード掃引、そして自然電極電位までのアノード掃引を1サイクルとして実施し、これに最終皮膜生成処理過程として、自然電極電位→アノード折り返し電位(+0.4 V vs. Ag/AgCl)→自然電極電位間の掃引を加えた。浴温は 25°C, 掃引速度は 10 mV/s とした。

試料には鉛板(第3種鉛地金¹³⁾鉛 99.90%以上, サイズ 40×40×1 mm, 実際の鉛給水管には工業用鉛管2種¹⁴⁾鉛 99.60%以上が使用されている)を用いた。前処理として #2000のエメリー紙で機械研磨し, アセトンで洗浄した後, 乾燥した。

2.2 生成皮膜の構造解析と鉛溶出試験

生成皮膜の構造解析を、(株)マック・サイエンス製 X 線回折装置 M 21 XHF 22-SRA(X 線源 Cu・K α)および(株)島津製作所製 X 線光電子分光装置 ESCA-3400(X 線源 Mg)によって実施した。また皮膜の表面および断面を(株)日本電子製走査電子顕微鏡 JXA-6100 により観察した。

生成皮膜による鉛溶出防止効果を検証するため、改質処理材に対し鉛溶出試験を実施した。試験液は、厚生省令第2条第1項(「給水装置の構造および材質の基準に関する省令(1997.10)」)に示される模擬水道水の基準にしたがって調整した(表1)。浴温 25°Cにおいて、24時間の滞留水/試料皮膜接液試験を1単位として行い、(株)リガク製 ICP-AES CIROS-120 により滞留水中の鉛濃度を定量した。

3. 結果および考察

3.1 電位掃引法による皮膜形成

図1に、電位掃引3サイクルまでの皮膜形成初期過程の電位-電流曲線を示す。電解液 A では、アノード方向の掃引過程で-0.58 V(ピーク 1), -0.55 V(ピーク 2), -0.38 V(ピーク 3)および+0.38 V(ピーク 4)付近に4つの酸化反応電流ピークが現れ、これに対応してカソード掃引領域には、酸化生成物の還元反応電流ピークが認められる。

電解液 B, C では、電解液の pH 変化に対応して酸化反応電流ピークはいずれもアノード側へシフトし、また反応電流は減少する傾向を示した。なお電解液 B, C では、ピーク 1 および 2 はひとつのピークとして観察され、さらに C ではピーク 4 の反応は認められなかった。電解液 A では4種の、そして B, C では少なくとも2種の鉛化合物による混相状態が実現されていることが示唆される。

図2に、電解初期から200サイクルまでの電位-電流曲線の変化を示す。いずれも掃引サイクル数の増加にともなって酸化反応電流は増加し、特に炭酸イオン濃度の高い電解液 A における増加は顕著で、「反応相の生成・分解」の繰り返し操作によって、生成相の堆積・厚膜化効果が誘発されていることがわかる。なお、200サイクル以降はほぼ定常化した反応電流パターンとなり、膜成長に限界があることもわかった。ところで、掃引サイクルの繰り返しにともなって酸化反応電流ピークはいずれもアノード側へシフトしているが、これには掃引サイクル過程における電解液 pH の低下が主因となっている。pH 変化は、電解過程における炭酸イオンの消費によるもので、電気化学反応のひとつに炭酸イオンが強く

Table 1 Preparation and condition of the trial tap water for the lead elution test.

Preparation	
① 0.3 g/L NaClO	0.1 mL/L
② 0.04 M/L CaCl ₂	11.3 mL/L
③ 0.04 M/L NaHCO ₃	17.5 mL/L
Condition	
pH	7.0(6.9~7.1)*
Hardness	45 mg/L(40~50 mg/L)*
Alkalinity	35 mg/L(30~40 mg/L)*
Residual chlorine	0.3 mg/L(0.2~0.4 mg/L)*

* Standard value of trial tap water

Fig. 1 Potential-Current curves in the initial stage of the lead surface modification by potential sweep technique.

a) electrolyte A, b) electrolyte B, c) electrolyte C

関与していることがわかる。

図3に、比較的厚い改質層の形成が可能であった電解液Aによる改質皮膜の表面および断面のSEM像を示す。掃引回数は酸化反応電流が定常状態に達した400サイクルである。微小な結晶粒が稠密に堆積し、5～8 μm 程度の改質層を形成していることがわかる。なお、同一電解液中で定電流電解法などによる成膜を試みた結果、得られる皮膜は高々2 μm 程度で、厚膜化は困難であった。

3. 2 生成皮膜のXRDおよびXPS解析

図4に、200サイクルの掃引を実施して得られた試料のXRDプロファイルを示す。電解液Aからの試料には、炭酸鉛、水酸化鉛、一酸化鉛(斜方晶系)および二酸化鉛(等軸晶系)の各ピークが認められ、目標とした炭酸鉛相の生成が可能であること、および改質層の主相が炭酸鉛、水酸化鉛であることを確認した。

電解液Bでは、生成する鉛化合物は電解液Aと同様ではあるが、基材である鉛のピークが認められ、生成層が薄いことがわかった。電解液Cでは、炭酸鉛、水酸化鉛および一酸化鉛の3相が生成し、基材鉛からのピーク強度はさらに増して、改質層はさらに薄くなっていることがわかった。

生成相の回折ピーク強度を比較すると、電解液A、Bではいずれも類似した強度を与えているのに対し、電解液Cでは二酸化鉛ピークの消失に加え、水酸化鉛の強度が大きく低下した。これについては後に考察する。なお、鉛酸化物の回折ピークはいずれも本来の位置よりやや広角側に現れており、酸素量の少ない非化学量論組成となっていることが示唆された。これは、一酸化鉛に帰属される $\text{Pb } 4f_{5/2}$ および

Fig. 2 Potential-Current curves in the multiple potential sweep process.

a) electrolyte A, b) electrolyte B, c) electrolyte C

$\text{Pb } 4f_{7/2}$ のXPSピークがやや高エネルギー側へシフトしていることからうかがえる(図5)。

次に、アノード電位掃引下における鉛酸化反応の進行プロセスを把握するため、図1に示したII-IVの各電位範囲に限定して掃引を繰り返し、得られた試料に対しXRD解析を実

Fig. 3 SEM images of the lead after potential sweep of 400 times in electrolyte A.

a) surface, b) cross section

Fig. 4 XRD profiles from the lead surface modification films after potential sweep of 200 times.

a) electrolyte A, b) electrolyte B, c) electrolyte C

Fig. 5 XPS profiles of the lead surface modification film after potential sweep of 200 times in electrolyte A (a) and several standard compounds of lead (b).

施した。結果の一例(電解液 A)を図 6 に示す。

ピーク 1 およびピーク 2 を含む領域 II では、炭酸鉛および水酸化鉛の生成が、領域 III ではこれらに加え一酸化鉛の生成が、そして領域 IV ではさらに二酸化鉛の生成が認められる。領域 II では、水酸化鉛、炭酸鉛の生成反応が競争的(ピーク 1 とピーク 2)に進行し、領域 III のピーク 3 では一酸化鉛の生成が、そして領域 IV のピーク 4 では二酸化鉛の生成反応が進行していることがわかる。

ところで、 $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2$ および $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{PbCO}_3$ の反応の Redox Potential は、それぞれ $E = 0.242 - 0.0591 \text{ pH}$ 、および $E = -0.506 - 0.0295 \cdot \log a_{\text{CO}_3^{2-}}$ にしたがってシフトする^{11),12)}。したがって電解液が A から C へ移行すると、水酸化鉛および炭酸鉛の生成反応はより隣接した電位、もしくは逆転した電位で開始するチャンスを得ることになる。また、それぞれの反応の過電圧変化も重要な因子の一つとなろう。各電解液から得られる皮膜の組成推移のメカニズムについて、現在、その詳細は不明であるが、XRD 解析の結果(図 4 お

よび図 6) をふまえると、以下のようにも考えることができる。

電解液 B では、電解液 A の水酸化鉛生成反応ピーク 1 と炭酸鉛生成反応ピーク 2 はほぼ重畳し、同時進行的に反応が生じ、混相状態に大きな変化はなく、両相が主相となっている。一酸化鉛および二酸化鉛の生成反応ピークは、pH 変化に対応していずれもアノード側へ移行し、後者の生成量は反応電位域が狭くなるため減少する。

他方、電解液 C では、総反応量は大きく減少するが、XRD 解析の結果(図 4) に示されるとおり、相対的に炭酸鉛の生成量が増加し、主相の一つは炭酸鉛へと移行する。引き続き一酸化鉛の生成反応が生じるが、二酸化鉛はその生成域が掃引電位範囲外となるため生成しない。つまり改質層は、電解液 A, B で 4 相(水酸化鉛、炭酸鉛、一酸化鉛、二酸化鉛)の混相、電解液 C ではほぼ 2 相(炭酸鉛、一酸化鉛で、水酸化鉛の生成はわずか)の混相となる。なお二酸化鉛の生成は、 $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PbO}_2$ 、 $\text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO}_2$ ¹²⁾ の反応経路も考え

られるが、その生成量が出発物質である水酸化鉛および炭酸鉛の生成量に比べ極端に少ないことから、 $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow (\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow) \text{PbO}_2$ の逐次酸化反応によって生成したものと推定される。四酸化三鉛の生成を明確に示唆する情報は得られていないが、二酸化鉛生成反応の酸化還元電位が、本系のそれと極めて隣接していることに起因するものと考えられる。

なお、電位掃引領域を限定し酸化・還元対ピークを確定したところ、図 1、図 2 にみられる還元電流ピークは、 PbCO_3 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ および PbO の還元反応、すなわち金属鉛への還元に対応することが分かった。電位掃引サイクルの進行にともなう酸化電流の増加、つまり厚膜化の進行に、この過程で表面に再生される微細な金属鉛が効果的に作用しているものと推定される。

3. 3 生成皮膜による鉛の溶出防止効果

図 7 に、模擬水道水を利用した接液試験の結果を示す。電解液 A を例に、掃引サイクル数(改質層の厚さに対応)と鉛溶出防止効果の関係についてみると(図 7 b)), 50 サイクルまでその溶出防止能は大きく上昇し、未処理鉛材からの溶出量の約 25% にまで達した後、やや向上するに留まることがわかる(400 サイクル処理の場合で、溶出濃度は現行の規制 0.05 mg/L 以下をクリアする約 0.04 mg/L)。改質膜の厚さおよび施工時間を考慮すると、実配管への実施に際しては、50–200 サイクルの処理が一つの目安となろう。なお、400 サイクル処理の改質層に対する 2 回の接液試験結果(図 7 b))の 400-1st と 400-2nd) は類似し、本改質層が水道水中で安定した鉛管保護膜として機能し得ることを示していた。

電解液 B および C により生成した改質層の鉛溶出防止能は、電解液 A に比べ劣っていた(図 7 a))。成膜厚さが電解液 A に比べ小さかったことに起因するもので、第一生成相が炭酸鉛となることによって、厚膜化が困難になることが示唆される。電解液 pH を調整し、水酸化鉛生成反応と炭酸鉛

生成競争反応をうまく活用することが、鉛溶出防止効果向上に向けての成膜指針といえよう。

なお、実鉛管に対して本改質を実施する際には、白鉛板とは異なる対極形状の選択が不可欠で、適切な改質条件の探索とともに、今後の課題となろう。

4. 結 論

炭酸イオンを含む電解液を用い、電位掃引法による鉛表面の改質を実施して難溶性改質層の形成を計り、模擬水道水への鉛溶出防止効果について検討した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 電解液 pH $\approx$ 11.35, 電位掃引範囲 $-1.4 \sim +0.4$ V vs. Ag/AgCl におけるアノード電位掃引過程で、水酸化鉛、炭酸鉛、一酸化鉛および二酸化鉛が順次生成し、混相状態の改質層が形成された。改質層の主相は水酸化鉛および炭酸鉛で、混在する一酸化鉛、二酸化鉛は、酸素が一部不足した非化学量論組成であることが示唆された。
- (2) 電解液 pH の低下および電解液中の炭酸イオン濃度の低下により、炭酸鉛生成反応が水酸化鉛生成反応に先行して生じるようになった。そのため水酸化鉛の生成は抑制され、改質層の主相は炭酸鉛へと移行し、また同時に二酸化鉛の生成量も減少した。
- (3) 改質層の厚さは、掃引 200 サイクル程度までは漸次増加し、0.1 M Na_2CO_3 電解液中での電解により $5 \sim 8 \mu\text{m}$ の改質層形成が可能であった。水酸化鉛および炭酸鉛を主相とす

Fig. 6 XRD profiles from the lead surface which processed the potential sweep range by limiting in electrolyte A.

- a) Range II : $-0.64 \sim -0.39$ V vs. Ag/AgCl
- b) Range III : $-0.44 \sim -0.20$ V vs. Ag/AgCl
- c) Range IV : $-0.09 \sim +0.38$ V vs. Ag/AgCl

Fig. 7 Elution depression effect of the lead by the surface modification film.

- a) Effect of potential sweep frequency and result of a serial elution test of the films processed in electrolyte A.
- b) Comparison of the effect between the surface modification films processed in electrolyte A, B and C.

る本改質層により、模擬水道水中への鉛溶出は、未処理鉛材からの溶出量の約25%にまで抑制された。改質条件の最適化などにより、規制値のクリアが期待される。

謝 辞

本研究の遂行にあたり貴重な情報の提供と多大な助言をいただいた(財)水道技術研究センター、ならびに構造解析の実施に助力いただいた東京都立大学大学院工学研究科分析施設の方々に深く感謝する。

(Received January 20, 2003 ; Accepted July 22, 2003)

文 献

- 1) 日本鉛亜鉛需要研究会編；鉛ハンドブック(広研印刷, 1992)
- 2) 那須有紀子, 森長和雄；用水と廃水, **43**, 386 (2001)
- 3) (財)水道技術研究センター；鉛給水管敷設替え等の動向に関する調査報告書 (2000)
- 4) (財)水道技術研究センター；鉛給水管布設替技術指針 (2001)
- 5) 広田明彦, 新井喜明, 佐藤茂雄, 釜崎清治；第53回全国水道研究発表会講演集, p. 494 (2002.5)
- 6) J. L. Dawson；The Electrochemistry of Lead, p. 322 (Academic Press, London, 1979)
- 7) 簗杏洲；日本鋳業振興会研究助成による研究成果, p. 86 (1991)
- 8) 簗杏洲, 後藤佐吉, 山下智司；鉛被覆塗装委員会資料, p. 1 (1994)
- 9) 簗杏洲；鉛と亜鉛, 184, 3 (1995)
- 10) 日本化学会編；化学便覧基礎編II (丸善, 1984)
- 11) M. Pourbaix；Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, p. 485 (NACE Cebelcor, 1974)
- 12) P. Delahay, M. Pourbaix and P. V. Rysselberghe；*J. Electrochem. Soc.*, **98**, 57 (1951)
- 13) JIS H 2105⁻¹⁹⁵⁵；鉛地金
- 14) JIS H 4311⁻¹⁹⁹³；一般工業用鉛および鉛合金管

~~~~~