

技術報告

ポータブル電量分析計の製作と沈殿生成反応を利用した
残留塩素、リン酸、硫酸及び有機酸の間接クーロメト
リーへの応用浜本 修[®], 中村幸夫^{*}, 内山俊一, 鈴木周一^{**}, 保母敏行^{***}

(1991年9月26日受理)

野外においても容易に測定できる携帯可能な簡易型電量分析計を製作して残留塩素と L-アスコルビン酸の測定を行い、市販のポテンショスタットとクーロメーターを用いて行った結果と比較した。この装置は作用電極と対極のカーボンフェルト、印加電圧用電源、電流積算回路及び積算値表示部分から構成されている。その結果、市販の装置と同程度の精度 (<2%) と感度 (0.01 ppm) で L-アスコルビン酸、残留塩素とも測定できることが明らかになり、簡便な装置で迅速に絶対定量が行えることが判明した。又本装置を用いたバッチ式クーロメトリーの応用分野を拡大する目的で通常直接電解が困難な物質であるリン酸、硫酸及び塩化物イオンなどの無機イオン、そしてクエン酸、酒石酸などの有機酸を沈殿生成反応を利用して間接定量を行った。具体的には鉛との沈殿反応を用いる硫酸イオン、クエン酸、酒石酸の定量、及びリン酸ビスマス沈殿反応を用いるリン酸イオンの定量、更に塩化銀の沈殿反応を利用する塩化物イオンの定量を行った。その結果いずれも簡便な前処理操作で電流効率 96~100% で迅速な定量が行えることが明らかになった。なお感度はいずれも約 1×10^{-6} M, 精度は 4.1% 以下であった。

1 緒 言

多孔質のカーボン電極を作用極とし、そこに試料溶液を流通させ、定量時に流れを停止する電解液静止型の定電位クーロメトリーは、当初レドックスフロー型二次電池の充電深度モニターとして自動化された¹⁾。電解時に流れを停止させると、残余電流が大きく低下し、精度と感度の向上が図れると共に、送液ポンプを必要としないなどの長所があり、電解液静止型のバッチ式電量分析法として多孔質電極を用いるクーロメトリーが開発された²⁾。

バッチ式の定電位電量分析法は目的成分を完全に電解して電気量を求める方法であり、物質の絶対定量が行える点で大きな特徴がある。しかしこれまで電解が比較的長時間を要することから、あまり実用的な分析には用いられていないのが現状である。そこで著者らは電解時間を短縮するために多孔性のカーボンフェルトを電極とし

て用い、数多くの物質の絶対定量及び間接定量に適用してきた^{3)~12)}。又高感度、かつ迅速に定量できるカーボンフェルトの性質についても検討を行い、その製造条件について明らかにした¹³⁾。

定電位電量分析法を行うには通常、市販のポテンショスタットとクーロメーターを用いる必要があるが、本研究は定電圧発生機能と電流積算機能を備えたポータブルタイプの簡易型クーロメトリー装置を製作し、より簡便な装置で迅速なバッチ式電量分析を行うことを目的とした。そして市販の装置によって得られた分析値と比較して、その性能を比較するとともに、沈殿生成反応を利用してリン酸や硫酸などの各種電気化学的不活性物質の間接定量を行い、本法で簡易分析可能な化学種を拡大することをねらいとした。

2 実 験

装置の製作と電量分析セル: 作製した電量分析計のブロックダイヤグラムを Fig. 1 に示す。電量分析セルを除く構成要素はすべて長さ 17.5 cm, 幅 9.5 cm, 高さ 4.5~3.5 cm のケースに収納され、その重量は電源用電池 (単 3 乾電池 4 個) を入れて 430 g である。この分析計の電流積算は電圧-周波数変換器とその出力を計数

* 三井造船(株)千葉事業所: 290 千葉県市原市八幡海岸通り 1

** 埼玉工業大学工学部環境工学科: 369-02 埼玉県大里郡岡部町 1690

*** 東京都立大学工学部工業化学科: 192-03 東京都八王子市南大沢 1-1

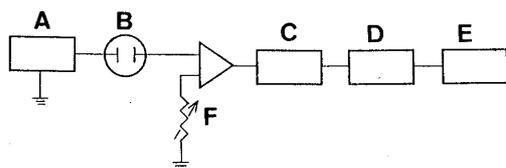


Fig. 1 Block diagram of the portable coulometric analyzer

A: power source; B: detector; C: V/F converter; D: counter; E: display; F: background current compensator

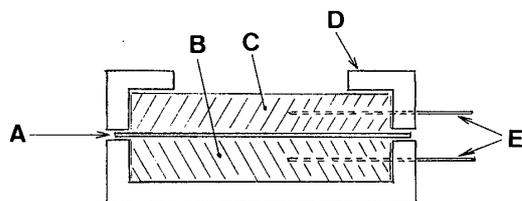


Fig. 2 Cross section of the coulometric cell

A: separator; B: counter electrode; C: working electrode; D: plastic vessel; E: platinum wire

するカウンターによって行われ、外部回路を流れる電流を電圧変換後、電圧-周波数変換器を通して、その波数を濃度変換して液晶表示する機構とした。又電量分析セルの構造を Fig. 2 に示すが、このセルは分析計にリード線で結ばれ、容易に交換することができる。作用電極及び対極には直径 55 mm、厚さ 3 mm のカーボンフェルトを使用し、この側面に白金リード線を差し込んで集電した。カーボンフェルトは酸化アルミニウムを散布して焼結したものをを用い、二つの電極は陽イオン交換膜で分離した。この簡易型分析計を用いて残留塩素と L-アスコルビン酸の測定を行ったが、これらの測定ではそれぞれ分析計内に変換器を設け、残留塩素は mg/l 表示、L-アスコルビン酸は mg/100 ml 試料溶液表示で定量値が直接得られるようにした。

両電極間に電圧を印加すると数~数十 μA の暗電流が流れ、定量値変動の原因となる。そこで、電流積算部における暗電流の経時変化が、積算部の高電流計測側 (10 mA フルスケール) で $10 \mu\text{A/s}$ 以下、低電流計測側 (0.1 mA フルスケール) で $0.1 \mu\text{A/s}$ 以下の変動になった時点で試料投与可の表示ランプを点灯させ、電解電流値より暗電流値を差し引いた値を積分する自動補償機能付きのクーロメーターとした。又試料投与後、電解が終了したことを電流の経時変化より判定し、積算を中止して濃度表示した。更に再測定を行う場合はリセットボタ

ンを押すことによって、暗電流の安定化判定の状態に戻した後、試料の添加を行った。

本分析計の設計上の検出感度は約 $0.1 \mu\text{A}$ 、表示は $0.1 \mu\text{C}$ である。

3 実験方法

残留塩素: 電解液として 0.5 M ヨウ化カリウムを含む pH 4.0 リン酸緩衝液を作用電極と対極に含浸させ、対極に対し、 -0.5 V の一定電圧を印加した。次にマイクロピペットで水道水を $10 \mu\text{l}$ 作用電極上に添加し、電流量及び電流-時間曲線を求めた。更に同一試料についてオルトトリジン法による測定も行った。なお亜硝酸ナトリウム水溶液も残留塩素と同一の測定セルで測定した。この測定条件において、純水やリン酸緩衝液を試料として測定したところ、電量分析セルに反応は見られなかった。従って、から試験値の補正は行わなかった。

L-アスコルビン酸: 電解液として 0.5 M ヘキサシアノ鉄(III) 酸カリウムを溶解した pH 4.0 リン酸緩衝液を二つの電極に含浸させた。更に対極に対し、 $+0.4 \text{ V}$ の一定電圧を作用電極に印加した。試料添加と電流量測定は残留塩素と同様に行い、又インドフェノール法によって L-アスコルビン酸の測定も行った。なお以下に述べる沈殿反応を用いる測定はすべて -0.5 V で行った。

塩化物イオン: 塩化ナトリウム水溶液を 0.0201 M 硝酸銀水溶液と 1 対 1 に混合し、1 分後定量ピペットで $20 \mu\text{l}$ 採取し、残存する Ag^+ を Ag に還元して測定した。電解液は 1 M 酢酸、対極液は酢酸酸性ヘキサシアノ鉄(III) 酸カリウム飽和水溶液をそれぞれ用いた。

硫酸イオン: 硫酸ナトリウム水溶液と 0.25 mM 又は 3.00 mM の酢酸鉛水溶液と 1 対 1 に混合し、残存する Pb^{2+} を Pb に還元して測定した。

リン酸イオン: リン酸二水素一ナトリウム水溶液と 0.0287 M 硝酸ビスマス水溶液を 1 対 1 に混合し、残存する Bi^{3+} を Bi に還元して測定した。

クエン酸: 酢酸酸性クエン酸ナトリウム水溶液と 0.106 M 酢酸鉛水溶液を 1 対 1 に混合し、残存する Pb^{2+} を Pb に還元して測定した。

酒石酸: 酢酸酸性酒石酸ナトリウム水溶液を 0.280 M 酢酸鉛水溶液と 1 対 1 に混合し、クエン酸と同様に測定した。

4 結果と考察

水道水中の残留塩素測定において得られた電流-時間曲線の例を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の例では電量分析セルのベースラインは徐々に減少する傾向にあるが、ペー

スライムの補正は各測定ごとに自動的に行っており, この程度のベースラインの変動は定量誤差にほとんど影響しない. このようにベースラインが一定にならなくても, 電量分析計が安定と判断する範囲内であれば, 迅速な電解分析を繰り返し行ってゆくことが可能である.

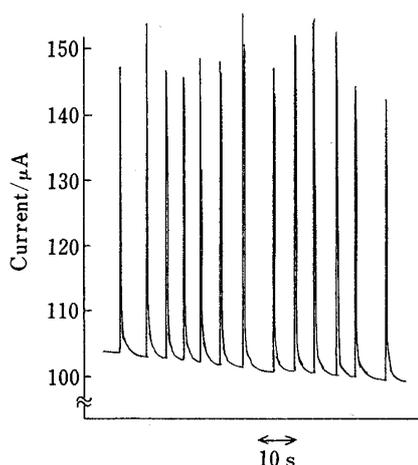


Fig. 3 Current vs. time curve obtained for the repetitive determination of residual chlorine (sample volume 10 μ l)

Table 1 Comparison of analytical results for residual chlorine in tap water obtained by the coulometric method and the orthotolidine method

| Method | Sample volume/ml | Charge/ μ C | RSD, % | Concn., ppm | ET/s |
|----------------------|------------------|--------------------|--------|--------------------|------|
| Coulometric method | 0.01 | 25.5 ^{a)} | 1.9 | 0.94 | 15 |
| Orthotolidine method | 10 | — | 2.1 | 0.91 ^{b)} | — |

a) mean value of 10 determinations; b) mean value of 5 determinations.

Table 2 Comparison of analytical results for L-ascorbic acid obtained by the coulometric analyzer and indophenol method

| Sample juice | Coulometry | | | | Indophenol method | |
|--------------|-------------------------|--------|---------------------------|------|---------------------------|--------|
| | Charge [†] /mC | RSD, % | Concn./mg l ⁻¹ | ET/s | Concn./mg l ⁻¹ | RSD, % |
| Lemon | 1.99 | 1.6 | 182 | 18 | 191 | 6.7 |
| Grapefruit | 2.82 | 1.8 | 257 | 20 | 249 | 4.6 |

RSD: relative standard deviation; [†] Mean values of 5 determinations. ET: electrolysis time

次に簡易型クーロメーターを用いて測定した水道水中残留塩素の測定結果をオルトトリジン法で測定した値と比較して Table 1 に示す. 簡易型装置を用いて得た値は相対標準偏差が 2% 以下と市販のポテンショスタットとクーロメーターを用いて測定した結果⁴⁾と同程度の精度であることが分かった. 又缶ジュース中 L-アスコルビン酸の測定値を同様に比較した結果を Table 2 に示す. この結果も市販の装置による値³⁾と同様な精度でかつインドフェノール法とだいたい一致した値を得た. 熟練度にも関係すると考えられるが, インドフェノール法はばらつきが大きく, この点で, 熟練を要さないクーロメトリーと対照的であった.

Table 3 に亜硝酸の定量結果を示す. この結果から, 亜硝酸イオンも残留塩素の定量と同じく, メデイエーターを用いて迅速に測定することができることが分かった. なお高い亜硝酸濃度 (10.2 mM) の測定では試料溶液が拡散し, メデイエーターと反応するのに時間がかかるため, 電解時間が 1 分を超えているが, 添加する試料液量を減少することによって大きく電解時間は減少させることができると考えられる.

Table 4 に沈殿生成反応を利用した各種イオンのクーロメトリーの結果を示す. これらの測定では, いずれも沈殿を濾過した試料を電極に添加したが, スラリー状の試料をそのまま投与しても定量値にほとんど差は見られなかった. そこで濾過を行わずに試料溶液と沈殿剤を混

Table 3 Coulometric results obtained for the determination of nitrite ion

| Concn./mM | Charge/ μ C | RSD, % | CE, % | ET/s |
|-----------|-----------------|--------|-------|------|
| 0.046 | 86.5 | 2.5 | 98 | 15 |
| 10.2 | 1970 | 4.3 | 100 | 90 |

RSD: relative standard deviation, CE: current efficiency, ET: electrolysis time

Table 4 Coulometric results for electroinactive species obtained by using precipitants

| Sample | Precipitation | Sample volume/ μl | Concn./ mM | Charge/ mC | RCD, % | CE, % | ET/ s |
|---------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------|---------------|-----------|----------|----------|
| Chloride ion | AgCl | 20 | 5.5 | 14.1 | 1.5 | 98 | 15 |
| Chloride ion | AgCl | 20 | 17.3 | 2.7 | 1.7 | 99 | 10 |
| Sulfate ion | PbSO ₄ | 10 | 0.104 | 0.14 | 4.1 | 100 | 30 |
| Sulfate ion | PbSO ₄ | 20 | 1.21 | 3.45 | 2.0 | 100 | 40 |
| Phosphate ion | BiPO ₄ | 10 | 5.87 | 33 | 1.3 | 100 | 15 |
| Citric acid | Pb ₃ (cit) ₂ | 10 | 48 | 30 | 3.0 | 96 | 10 |
| Tartaric acid | pb(tart) | 10 | 87 | 180 | 3.9 | 100 | 30 |

RSD: relative standard deviation, CE: current efficiency, ET: electrolysis time

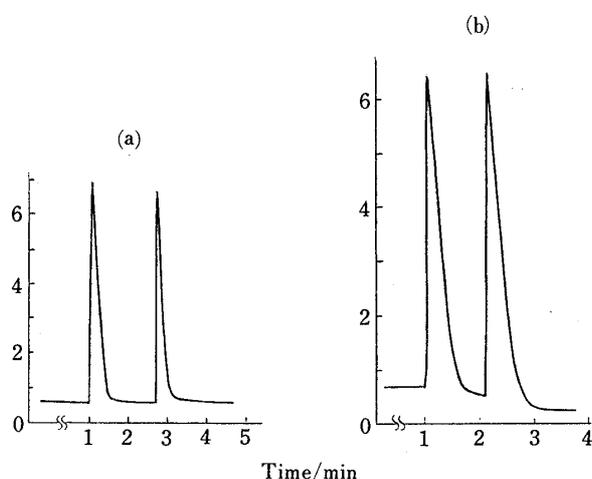


Fig. 4 Current vs. time curves obtained for the determination of sulfate ion (A) and phosphate ion (B) (sample volume 10 μl)

合するだけという極めて簡便な前処理操作で迅速簡便に電気化学的不活性物質の測定が行えることが判明した。なお硫酸とリン酸測定における電流-時間曲線の例をFig. 4に示すが、沈殿生成反応を用いる場合も迅速に電解が終了することが分かる。なお測定感度は沈殿反応の平衡定数にも関係があるが、十分に沈殿生成が進行すれば、本法の感度は約 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ であることが分かった。

以上のことから、ポータブルな電量分析計を用いると極めて数多くの化学物質の分析が行えることが分かった。又前処理反応操作を利用することによって容量分析における酸化還元滴定反応によって測定可能な物質はほ

とんど測定可能と考えられ、簡易型の迅速電量分析法は今後さらに発展することが期待される。

本研究を遂行するに当たり、種々の有益な御助言を頂いた東京都立大学の鈴木繁喬名誉教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) O. Hamamoto, M. Takabatake, M. Yoshitake, H. Misaki: Proc. of 20th International Society Energy Conversion Engineering Conference, 859190 (1985).
- 2) S. Uchiyama, M. Ono, S. Suzuki, O. Hamamoto: *Anal. Chem.*, **60**, 1835 (1988).
- 3) 内山俊一, 古頭謙一, 浜本 修, 鈴木周一: 電気化学, **56**, 1112 (1988).
- 4) S. Uchiyama, O. Hamamoto, S. Suzuki: *Electroanalysis*, **1**, 323 (1989).
- 5) S. Uchiyama, T. Obokata, O. Hamamoto, S. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **225**, 425 (1989).
- 6) 内山俊一, 加藤 賢, 浜本 修, 鈴木周一: 分析化学, **38**, 622 (1989).
- 7) 内山俊一, 山口孝生, 浜本 修, 鈴木周一: 分析化学, **38**, 286 (1989).
- 8) S. Uchiyama, O. Hamamoto, S. Suzuki: Proc. of MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., *Biosensors*, **14**, 159 (1989).
- 9) S. Uchiyama, M. Shimamoto, O. Hamamoto, S. Suzuki: *Electroanalysis*, **2**, 259 (1990).
- 10) 内山俊一: ぶんせき, **1991**, 378.
- 11) S. Uchiyama, S. Kato, O. Hamamoto, S. Suzuki: *Electroanalysis*, **3**, 59 (1991).
- 12) S. Uchiyama, Y. Kobayashi, S. Suzuki, O. Hamamoto: *Anal. Chem.*, **63**, 2259 (1991).
- 13) 浜本 修, 中村幸夫, 内山俊一, 保母敏行: 分析化学, **40**, 617 (1991).



Manufacture of portable coulometric analyzer and its application to indirect coulometry of residual chlorine, phosphate ion, sulfate ion and organic acids using precipitation reactions. Osamu HAMAMOTO, Yukio NAKAMURA*, Shunichi UCHIYAMA, Shuichi SUZUKI** and Toshiyuki HOB0*** (*Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd., 1, Yawata Kaigandori, Ichihara-shi, Chiba 290; **Department of Environmental Engineering, Saitama Institute of Technology, 1690, Okabe, Saitama 369-02; ***Department of Industrial Chemistry, Tokyo Metropolitan University, 1-1, Minamiosawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-03)

A portable coulometric analyzer equipped with a electrolytic cell using a porous carbon felt electrode has been manufactured. In this analyzer (17.5×9.5×4.5 cm, 0.43 kg), the electrolytic current is converted to voltage and the frequency counted to integrate this current. It was found that the precision (<2%) and sensitivity (0.01 ppm) of the coulometric results for residual chlorine in tap water and L-ascorbic acid in juices obtained by this apparatus were similar to those obtained by commercially available equipment (potentiostat and coulometer). In order to broaden the range of determinable species, indirect coulometric determinations of electroinactive species (chloride ion, sulfate ion, phosphate ion, tartaric acid and citric acid) were carried out by using precipitation reactions. The excess precipitant ions (Ag^+ , Pb^{2+} or Bi^{3+}) were electrolyzed within one minute and the absolute determinations of these electroinactive species were carried out by using the precipitation reactions which had taken place prior to the electrolysis. The precisions of these measurements were below 4.1% and the sensitivities were about 1×10^{-6} M.

(Received September 26, 1991)

Keyword phrases

manufacture of portable rapid controlled potential coulometric apparatus; controlled potential coulometric determination; residual chlorine; L-ascorbic acid; phosphate ion; sulfate ion; organic acids.
