

シャープペンシルのしんを作用電極、金を参照電極とする 電気化学系を用いた定常流の都市水道水中に溶存するオ ゾンの定量分析

青木 幸一^{①*}, 小林 篤史^{**}

(1992 年 3 月 4 日受理)

シャープペンシルのしん (GRC) 電極を用いて、定常流の中でアンペロメトリーによってオゾン进行分析する装置を作製した。支持電解質を加えない都市水道水にオゾンを溶解させて定常電流電位曲線を測定したところ、限界電流が得られた。2 週間後に測定したところ、0.2 V 程度の電位がシフトしたが、これは銀/塩化銀参照電極における電位の不安定さによるものであった。都市水道水中のオゾン測定に耐え得る参照電極を探したところ、金線が最も安定した電位を示した。-0.8 V vs. Au での限界電流は、10~250 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ のオゾン濃度領域において、濃度に比例した。2 か月の連続使用に対しても、GRC 電極における限界電流は減少しなかった。一方、金及び白金電極は劣化が速く、実用に不向きであった。通常の都市水道水に見られる導電率の変動範囲 0.1~0.3 mS cm^{-1} 、及び使用可能性のある pH 範囲 4~9 では、電流は導電率及び pH に依存しなかった。温度及び流量による電流の変動は無視できなかったため、センサーに応用する場合には補正する必要があることが分かった。

1 緒 言

塩素系の酸化剤は安価であるばかりか、固形・粉末・液体などの利用しやすい薬剤として供給されるので、殺菌・脱色・脱臭・消毒を目的として大量に使用されているが、大量使用のために残留するトリハロメタンなどの環境汚染物質が、問題となっている。塩素系にとって代わり得る酸化剤として、近年オゾンが注目され、水処理・医療・食品関係へ応用されつつある。オゾンの最大の特長は、非常に強い酸化力にある。しかし、高価であるばかりか危険の伴うこともあるので、酸化処理に過不足のないように制御された利用法の開発が必要である。制御系の基本はセンサーである。

オゾンだけで酸化処理することはまれで、多くの場合、処理効果を永続させるために塩素系の酸化剤をも併用する。従って、塩素系酸化剤の共存下でオゾンを定量できる分析法が望ましい。又、被処理水は一般に多くの有機物を含んでいるから、有機物の妨害を受けないことも必要である。

水に溶けたオゾンの定量分析法には、物理的方法として紫外線吸光法、電気化学法、又、化学的方法としてはヨウ素滴定法、ヒ素法、インジコなどを用いる発色法がある¹⁾。制御系に組み込むセンサーとして用いるには、化学的方法より、物理的方法が適切である。紫外線吸光法は、オゾンの最大吸光波長が多くの有機物に近いことを考えると、オゾン処理水に含まれるオゾンを定量するのは不向きである²⁾。電気化学法は、電極表面の劣化が問題になるが、電極材料、電解方法、電極表面の修飾・分離膜の併用など、用途に応じて開発の余地のある定量手段である。

シャープペンシルのしん (GRC) 電極を用いたアンペロメトリーは、前述の要求をある程度満たすことのできる手法であることが報告されている³⁾。GRC は、従来の鉛筆のしんとは組成及び構造において異なる材質であり⁴⁾、高度な品質管理のもとで作製されているので品質が安定している。単純な酸化還元系に対する GRC の電気化学的特性は、従来使用されている貴金属と類似し、分析上の再現性・耐久性において貴金属より優れている点が多い^{3)5)~7)}。本研究では、都市水道水 (以下、市水と略記) に溶解したオゾンを定量分析する条件について報告する。

* 福井大学工学部応用物理学科: 910 福井県福井市文京 3-9-1

** ペルメレック電極(株): 252 神奈川県藤沢市石川 1159

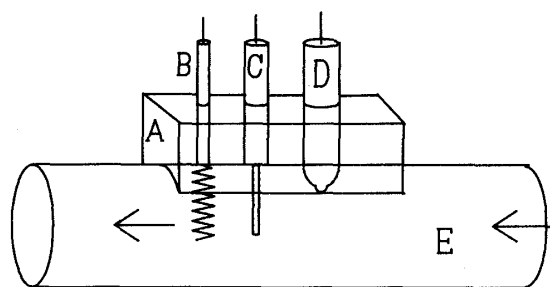


Fig. 1 Schematic representation of a flow system of the ozone detector

(A) polyacrylonitrile block, (B) auxiliary electrode, (C) GRC working electrode, (D) reference electrode, (E) flow tube

2 実 験

Fig. 1 に試作した電極部の概要を示す。直径 18 mm の塩化ビニルパイプ中に、アクリル樹脂製の電極支持部を取り付け、溶液の上流側から順に、参照電極、作用電極 (GRC)、対極を、約 10 mm 間隔で配置した。パイプ中の平均線流速が 3 から 13 cm s^{-1} となるよう、流量可変ポンプを用いて試料溶液を流した。GRC には直径 0.5 mm、硬さ HB の市販のシャープペンシルのしん (三菱鉛筆製) を用いた。電極支持部の壁から GRC を 10 mm 溶液中に露出させ、流れ方向に垂直となるように配置した。塩化ビニル系のシール剤 (フロンテックス, 古藤産業) を用いて、GRC を支持部に固定した。シール剤の周囲をシールテープで巻いた。対極には白金のコイルを用いた。参照電極には、市販の飽和カロメル電極、市販の銀/塩化銀電極、金線又は白金線を用いて、それぞれ安定性を調べた。電極の電位規制には、直流パルスポーログラフ HECS-991 (扶桑製作所) を用いた。

オゾンガスは、ピュアゾン (ペルメレック電極製) によって発生させ、分散器を用いてイオン交換水に溶解させた。その一部をサンプルとして、分光光度計により最大吸収波長 (254 nm) における吸光度を測定した。検量線は、別にヨウ素滴定法によって定量したオゾンの濃度を用いて決定した。pH 緩衝溶液には Robinson 緩衝液を用いた。市水には、相模川水系の水を用いた。

3 結果と考察

オゾンを含む流動のない市水中で、GRC 電極を用いてサイクリックボルタンメトリーを行うと、イオン交換水に支持塩として酸を加えた溶液にオゾンを溶解させたときに得られたもの³⁾と類似のボルタモグラムが得られ

た。従って、市水中では支持電解質を特に加えなくても、オゾンを検出可能である。Fig. 1 のセルを用いてオゾンを含む市水を流したとき、GRC 電極を開回路電位からオゾンの還元電位 ($0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) に設定すると、1 秒以内に定常電位が得られた。 I/c (I は電流値、 c はオゾン濃度) を電位 E に対してプロットすると、0.1 から $0.55 \text{ V vs. (Ag/AgCl)}$ の範囲で限界電流が得られた。この電流は、後に述べる流速依存性を考えると、対流拡散律速である。なお、オゾンを含まない溶液では、約 $-0.2 \text{ V vs. (Ag/AgCl)}$ より負の電位から陽極電流が流れ始めるが、これは市水中に含まれる有効塩素などの還元電流と考えられる。2 週間電流を流し続けた後に測定した電流電位曲線は、約 0.2 V 負の方向にシフトした。新しい GRC に交換しても、同様なシフトを示した。銀/塩化銀電極を交換したところ、2 週間使用した GRC 電極でもシフトは見られなかった。従って、このシフトの原因は、作用電極よりもむしろ参照電極にある。

オゾン水中で長期にわたって安定した平衡電位を示す参照電極を探してみた。飽和カロメル電極、金電極、白金電極をそれぞれ Fig. 1 のセルに設置し、 $120 \mu\text{mol dm}^{-3}$ のオゾン水を含む溶液を 15 日間流し続けた。その後、新しい飽和カロメル電極を基準として、テスト参照電極の電位をオゾン水中で測定した。白金電極は、オゾン水に浸す時間によって平衡電位が変化した。飽和カロメル電極は銀/塩化銀電極と同様に、徐々に電位が変化した。金電極を用いた場合には、数か月経ても安定した電位 0.75 V vs. SCE を示した。オゾンを含まない場合には、 0.65 V vs. SCE であった。

市水中に 10 mmol dm^{-3} 程度の緩衝溶液を加えることにより、金電極の新鮮な銀/塩化銀電極に対する平衡電位の pH 依存性を調べたところ、オゾンを含む場合及び含まない場合のいずれも、pH が 1 増加すると 52 mV だけ負に変化した。この 1 電子反応は、金の酸化被膜と金との間の平衡反応に由来しているのであろう。温度変化 $10 \sim 35^\circ\text{C}$ 、及び導伝率の変化 $0.1 \sim 0.3 \text{ mS cm}^{-1}$ に対しては、平衡電位の値はほとんど変化しなかった。よって以後の測定においては、金電極を参照電極として用いた。

金を参照電極とする定常電流電位曲線を測定したところ、 -0.6 から -1.0 V vs. Au において、限界電流が得られた。そこで以下の測定では、 -0.8 V vs. Au において測定した定常電流を議論する。オゾンの濃度を 10 から $250 \mu\text{mol dm}^{-3}$ まで変えたところ、限界電流値 I はオゾン濃度 c に比例し、その傾き I/c は $0.171 \pm 0.005 \text{ A}$

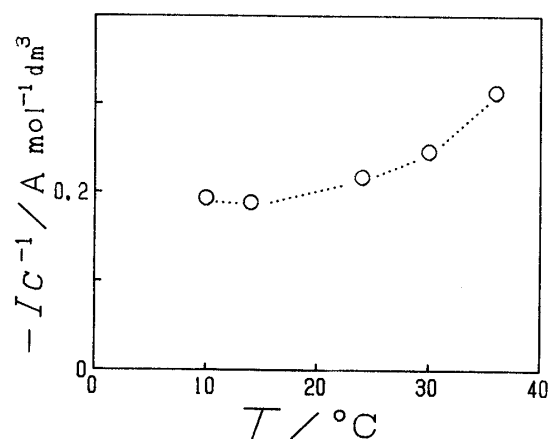


Fig. 2 Variation of the limiting current of ozone per mole with temperature, measured at the flow rate of 10 cm/s at 25°C in 120 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ozone solution

$\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$ であった。検量線が原点を通ることから、限界電流には溶存する塩素系酸化物の還元電流は含まれていないことが分かる。

溶液に少量の過塩素酸及び水酸化ナトリウムを加えることにより電流の pH 依存性を調べたところ、市水の変動範囲である 3.5~9.5 の領域では、傾きの変化は誤差範囲以下であった。KCl 又は NaCl を加えて溶液の導伝率を変えたところ、通常の水市水の変動範囲である 0.1~0.3 mS cm^{-1} では、傾きの変動は、やはり誤差範囲であった。一方、温度依存性は大きく、Fig. 2 に示すように I/c は 25°C 以上で温度と共に上昇した。温度依存性の原因として拡散係数の温度変化が考えられる。しかし、対流拡散律速電流は高々、拡散係数の約 0.3 乗から 0.5 乗に比例するだけなので⁸⁾、この大きな温度依存性を拡散係数の変化のみでは説明できない。温度が上昇するにつれて、溶液の流速が変化するのかもしれない。

Fig. 3 には、流速の変化に対する傾きの依存性を示す。容易に予想されるように、流速と共に電流は増加した。円筒の軸に対して垂直な流れのある場合、流速分布は非常に複雑になると思われるが、壁に置かれた平板電極（チャンネル電極）に近似すれば、電流は流速の 1/3 乗になるはずである⁸⁾。フィッティング曲線を点線で示すが、必ずしも一致しない。

作用電極の耐久性を調べるため、以下の実験を行った。金、白金、GRC の作用電極を 120 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ のオゾン水中にある時間 (t 日) -0.8 V vs. Au で定電位をかけ続けた。その直後に測定した応答電流の電解時間変化を Fig. 4 に示す。金と白金電極では、1 日電解するだけで電流は急激に減少した。市水に含まれる不純物に

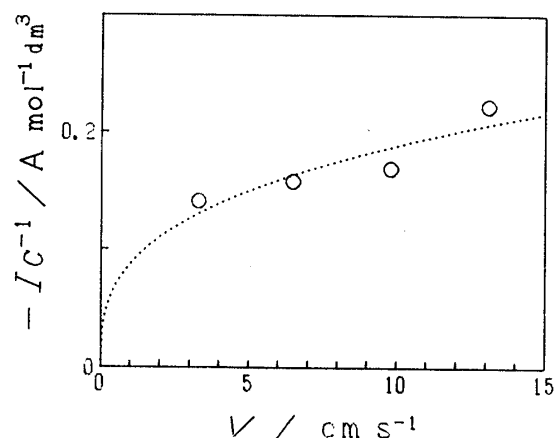


Fig. 3 Dependence of the limiting current of ozone per mole on flow rates measured at 25°C in 120 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ozone solution

The dotted curve is the best fitting line with 1/3 powers of flow rate-dependence.

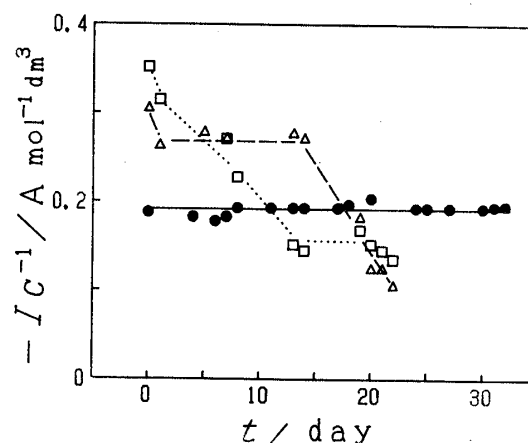


Fig. 4 Durability test of the limiting current at the gold (□), the platinum (△), and the GRC (●) electrodes, measured under the same conditions as in Fig. 2

よる電極表面の不活性化であろう。金電極ではそのまま電流は減少し続けた。一方、白金電極では 1 日後から 2 週間にわたって電流はほぼ安定したが、その後、再び減少した。GRC 電極では、1 か月以上の電解にもかかわらず、応答電流は一定値であった。

より過酷な使用条件として、電解し続けた後、外気にさらしてみた。50 日電解した直後に測定した応答電流 (○) 及び、その後 7 日間外気にさらした直後に測定した電流 (●) とオゾン濃度との関係を、Fig. 5 に示す。いずれの場合にも、同一直線に乗るプロットとなった。長期間の安定性は、市水に含まれる他の物質が -0.8 V vs. Au において GRC 上で電極反応しないことによるの

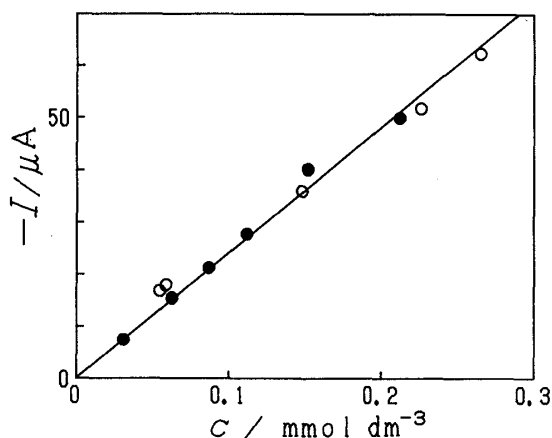


Fig. 5 Variations of limiting currents with concentrations ozone when the GRC electrode was in continuous use for 50 days (○) and then was exposed to air for 7 days (●), measured under the same conditions as in Fig. 2

であろう。GRC 電極を開回路電位にして $400 \mu\text{mol dm}^{-3}$ 以上の高濃度のオゾン水中に放置しておくと、電極表面から炭素粒がはく離していた。

以上、GRC 電極における本電流検出法を用いると、市水に溶存したオゾン、塩素系の酸化剤及び有機物の妨害なしに、しかも支持電解質を加えることなく定量分析できることが分かった。市水には、界面活性剤をはじめとする電極表面被毒物質が含まれているにもかかわらず、2 か月の連続使用に対しても、限界電流は減少し

なかった。通常の市水に見られる導伝率の変動範囲 $0.1 \sim 0.3 \text{ mS cm}^{-1}$ 及び使用可能性のある pH 範囲 4~9 では、 $10 \sim 250 \mu\text{mol dm}^{-3}$ のオゾン濃度領域において、電流は濃度に比例した。ただし、比例係数は温度及び流速に依存するので、温度補正をすると同時に、流速を制御する必要がある。以上のことを総合すると、GRC を作用電極とし金を参照電極とする電流測定法は、流動系のオゾンセンサーには有望な手段であろう。

文 献

- 1) J. Grunwell, J. Benga, H. Cohen, G. Gordon: "Analytical Aspects of Ozone Treatment of Water and Wastewater", Chap. 7 (1986), (Lewis Publishers Inc., Chelsea).
- 2) J. Stanley, D. Johnson: "Analytical Aspects of Ozone Treatment of Water and Wastewater", Chap. 6, pp. 75~76 (1986), (Lewis Publishers Inc., Chelsea).
- 3) K. Aoki, A. Kobayashi, N. Kato: *Electroanalysis*, **2**, 31 (1990).
- 4) H. Kaneko, A. Negishi, K. Aoki: *Rev. Polarogr.*, **1988**, 2A08.
- 5) K. Aoki, T. Okamoto, H. Kaneko, K. Nozaki, A. Negishi: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **263**, 323 (1989).
- 6) S. Sujaritvanichpong, K. Aoki: *Electroanalysis*, **1**, 397 (1989).
- 7) H. Kaneko, M. Yamada, K. Aoki: *Anal. Sci.*, **6**, 439 (1990).
- 8) V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", (1962), (Prentice Hall, Englewood Cliff).



Amperometric determination of ozone in flowing tap water by a graphite-reinforced carbon working electrode and a gold reference electrode. Koichi AOKI* and Atsushi KOBAYASHI** (*Department of Applied Physics, Fukui University, 3-9-1, Bunkyo Fukui-shi, Fukui 910; **Permelec Electrode Ltd., Ishikawa 1159, Fujisawa-shi, Kanagawa 252)

An amperometric detector of ozone in a flow system was constructed by the use of a graphite-reinforced carbon (GRC) electrode, which is conventionally used as a lead of a mechanical pencil. Tap water containing ozone gave a limiting steady-state current controlled by convective-diffusion even when non supporting electrolytes were deliberately added to the solution. The voltammograms showed a negative potential shift, owing to the alternation of the reference (Ag/AgCl) electrode. The stability of several kinds of reference electrodes were tested, and a gold wire was the most stable reference electrode for the present purpose. The limiting current at the GRC electrode was proportional to the concentration of ozone ranging from 10 to $250 \mu\text{mol dm}^{-3}$. The GRC electrode showed no appreciable deterioration after continuous use for two months, in contradiction to gold and platinum working electrodes at which the limiting current decreased rapidly. The current was independent of usual variations of the conductivity ($0.1 \sim 0.3 \text{ mS cm}^{-1}$) and

pH (4~9) of the test water. The current, however, varied with temperature and the flow rate.

(Received March 4, 1992)

Keyword phrases

ozone sensor system; ozone in tap water; graphite-reinforced carbon electrodes.
