

報 文

金電極を用いる残留塩素センサーの開発

池竹 英人*, 山田 明文®*

Fabrication of a residual chlorine sensor using a gold electrode

Hideto IKETAKE and Akifumi YAMADA*

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

(Received 14 July 2000, Accepted 4 September 2000)

A residual chlorine sensor with a gold electrode was developed using voltammetry. The sensor consists of a working electrode (gold wire), a counter electrode (platinum wire) and a reference electrode {saturated calomel electrode (SCE)}. The electrochemical behavior of residual chlorine was measured by cyclic voltammetry. The reduction wave of residual chlorine was observed from -0.6 V *vs.* SCE at pH 7. The measurements were carried out using the potential sweep method and were monitored at $+0.1$ V *vs.* SCE. A linear calibration curve was obtained in the concentration range of 0.1 to 200 mg l⁻¹ residual chlorine. The relative standard deviation was 2.7% for 3 mg l⁻¹ residual chlorine. The reduction current at the measurement potential was not dependent on the pH, and there was positive interference due to the existence of 0.1 mg l⁻¹ copper ion. The working electrode was able to be used for over 300 continuous measurements. The sensor was applied to the determination of residual chlorine in tap water. The results agreed extremely well with those obtained by the *o*-tolidine photometric method.

Keywords : residual chlorine; voltammetry; gold electrode; tap water; on-site measurement.

1 緒 言

塩素は水道水の消毒剤として、我が国をはじめ世界各国で広く利用されている。水道水だけでなく、排水やプール水の消毒にも用いられ、繊維やパルプの漂白剤として使用されるなど、その用途は広い¹⁾。

水中での塩素は、pHにより塩素、次亜塩素酸又は次亜塩素酸イオンとして存在するが、通常の水では次亜塩素酸及び次亜塩素酸イオンの両方が混在する²⁾。また、これらの一部が水中のアンモニアや有機物と反応し生じるクロラミンとして存在する。塩素処理後に残留する消毒作用のあるそれらの物質は残留塩素と呼ばれ、水質管理や工程管理をする上で重要な指標となっている。その測定方法には、オルトトリジン (OT) 法、ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) 法などの比色法やヨウ素滴定法が用いられ

ている。しかし、これらの方法は、測定者による個人差や一部の試薬に毒性があるなど問題があり、必ずしも適当な方法ではない。著者らは、次亜塩素酸や次亜塩素酸イオンが電気化学的に活性である^{3)~5)}ことを応用し、フローインジェクション分析 (FIA) 法による残留塩素の定量法について報告した⁶⁾。FIA法は多試料の迅速定量や分析の自動化が可能であり、管理分析に非常に適した方法であるが、その反面、システムが高価であったり大型であるため、現場での測定には難点がある。

そこで本研究では、現場での簡易測定を目的とした残留塩素センサーを開発するための検討を行ったので報告する。

2 実 験

2.1 作用電極

測定に使用した作用電極の構造を Fig. 1 に示す。純度 99.999% の金線 (直径 2 mm) をガラス管 (内径 3 mm)

* 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

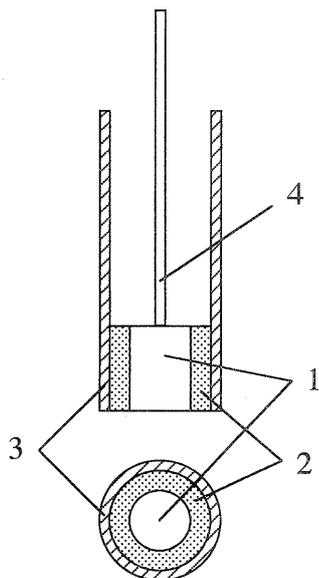


Fig. 1 Structure of working electrode

1: working electrode (gold wire); 2: epoxy resin; 3: glass tube; 4: copper wire

の中心に挿入し、周辺をエポキシ樹脂で固定した後一端を平滑に削り出し、その端面を電極として用いた。電極表面は、アルミナ粉末などで研磨して使用した。

2.2 装置

測定は作用極、対極及び参照極からなる3電極系で行った。作用極には試作した金電極、対極にはコイル状にした白金線、参照極には市販の飽和カロメル電極 (SCE) をそれぞれ用いた。

電流-電位曲線は、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) を用いて測定した。測定にはジャケット付きの電解セルを用い、温度は25℃とした。

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

実験に使用した試薬は、すべて既報⁶⁾に従って調製した。

残留塩素標準溶液: 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定し、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。

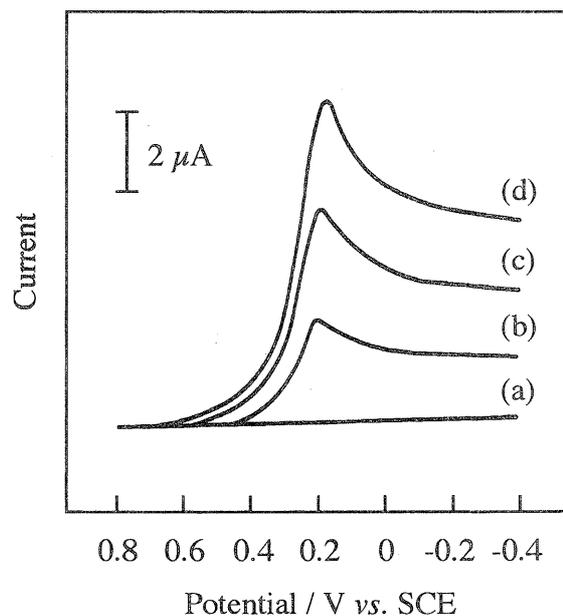


Fig. 2 Typical voltammograms for residual chlorine at a gold electrode

(a): supporting electrolyte (0.1 M KCl); (b): 30 mg l⁻¹; (c): 60 mg l⁻¹; (d): 90 mg l⁻¹ residual chlorine; Initial potential: +0.8 V vs. SCE; Scan rate: 20 mV s⁻¹

2.4 操作

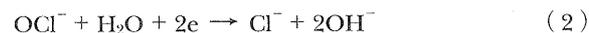
電流-電位曲線の測定には、支持電解質として0.1 M 塩化カリウム溶液を用いた。初期電位は+0.8 V vs. SCE とし、負電位側に-0.4 V まで掃引速度 20 mV s⁻¹ で掃引して電流-電位曲線を記録した。

本測定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⁷⁾。

3 結果及び考察

3.1 残留塩素の電流-電位曲線

金電極による残留塩素の電流-電位曲線は、サイクリックボルタンメトリーで測定し、既に報告した⁶⁾。これによると、式(1)及び式(2)の電極反応に基づく残留塩素の還元波が観測されている。



ここでは、ポテンシャルスイープ法により残留塩素の還元波のみを測定することとした。電流-電位曲線の一例を Fig. 2 に示す。残留塩素の還元波は+0.5 V vs. SCE 付近から観測され、残留塩素濃度に比例した還元電流が認められた。また、掃引速度に依存した電流値の増加が認められた。

3.2 電極面積の検討

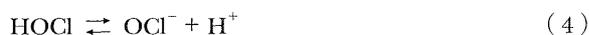
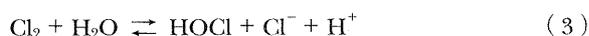
残留塩素の還元電流は, 作用極の電極面積に依存する. 本研究では水道水を測定対象試料としているため, 残留塩素濃度が 0.1 mg l^{-1} まで測定できる必要がある. そこで測定に必要な電極面積を検討した結果, 作用極として 3 mm^2 (直径 2 mm) 以上必要であった. そこで直径 2 mm の金線で作製した電極を用いることとした.

3.3 濃度比例性

残留塩素濃度と還元電流との関係を検討した. その結果, 残留塩素濃度が $0.1 \sim 200 \text{ mg l}^{-1}$ の範囲で良好な直線関係が得られた. また, 3 mg l^{-1} 標準溶液を繰り返し測定したときの相対標準偏差 (RSD, $n = 10$) は 2.7% であり, 良好な再現性を示した. 本センサーは OT 法と比較して 100 倍以上の広い適用濃度領域を持ち, RSD も同程度であった.

3.4 pH による影響

水中での残留塩素の形態は, 式(3)~(4)に示すように pH に大きく依存する.



pH 3 以下では塩素と次亜塩素酸, pH 3~5 では次亜塩素酸, pH 5~10 では次亜塩素酸と次亜塩素酸イオン, pH 10 以上では次亜塩素酸イオンとして存在する⁸⁾. 水道水をはじめとする通常の水は pH 5.8~8.6 の場合がほとんどであり, この pH 領域では次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンが存在する. 両者は異なった電気化学的挙動を示す可能性があり, この場合, pH によってそれぞれの存在比が変化するため直接定量が困難になる可能性が考えられる. そこで, pH 3, 7 及び 11 における電流-電位曲線を測定した. その結果を Fig. 3 に示す. 酸性側では次亜塩素酸の還元波が $+0.7 \text{ V vs. SCE}$ 付近から観測されているのに対し, 中性領域では $+0.5 \text{ V}$ 付近, アルカリ性側では $+0.3 \text{ V}$ 付近から認められ, pH が高くなるにつれて還元波は負電位側へシフトすることが分かった. 各 pH での -0.1 V vs. SCE における次亜塩素酸濃度と電流値との間には直線関係が認められ, またその傾きはほぼ一致していた. これらのことから, 次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンは同様な電極反応を示し, pH による存在比の変動に関係なく, 残留塩素の直接定量が可能であることが分かった.

3.5 共存イオンの影響

水道水をはじめとする本研究の測定対象試料には, 種々の共存イオンが存在し, 測定に影響を及ぼす可能性が考

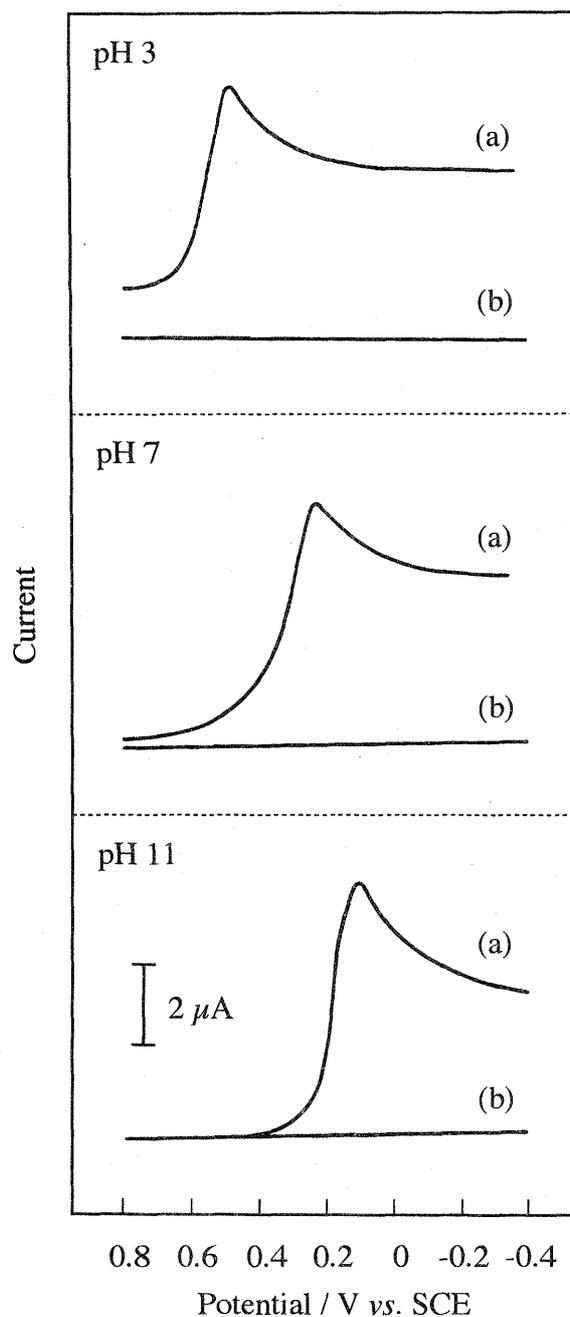


Fig. 3 Effect of pH on voltammograms of residual chlorine

(a): 60 mg l^{-1} residual chlorine; (b): supporting electrolyte (0.1 M KCl); Initial potential: $+0.8 \text{ V vs. SCE}$; Scan rate: 20 mV s^{-1}

えられる. そこで支持電解質に種々のイオンを添加し, 電流-電位曲線を測定した. ここでは水道水に焦点を絞って, 水質基準に示されている物質についてその最大濃度での検討を行った. その結果, 銅イオン (濃度 1 mg l^{-1}) について $+0.3 \text{ V vs. SCE}$ 付近から還元波が観測された. その他のイオンについては, 支持電解質と同じ波形であった. 残留塩素の定量には -0.1 V vs. SCE の電流値を用いるため, 銅

Table 1 Determination of residual chlorine in tap water

Sample	This work/mg l ⁻¹	Photometry ^{a)} /mg l ⁻¹
A	0.30	0.29
B	0.21	0.25
C	0.25	0.22

A: The waterworks in Nagaoka city; B: in Iwamuro village; C: in Yoshida town. a) o-tolidine method

イオンが存在した場合、正の妨害を与えることになる。しかし、実際の水道水中の銅イオンは 0.1 mg l⁻¹ 存在することも極めてまれであることから、事実上、水道水中の残留塩素の定量については、共存イオンは影響を与えないことが分かった。

3.6 電極の耐久性

電極の耐久性を検討するためにプール水に残留塩素標準溶液を添加し、連続的に繰り返し測定を行い、電流値の減少を調べた。なお、残留塩素は時間の経過とともに減少するため、定期的に溶液中の残留塩素濃度を OT 法により測定し補正を行った。その結果、300 回以上測定を繰り返しても電流値の減少は見られなかった。また、電極表面は測定後も変化が認められず、再研磨しなくとも再測定が可能であった。

3.7 水道水中の残留塩素の定量

本センサーを用いて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。また、測定に要する時間は 1 分程度であり、迅速に測定が可能であった。

本センサーは、従来法のように試薬を必要とせず残留塩素を迅速かつ簡便に測定することが可能であり、現場での簡易測定法として期待される。また作用極、対極及び参照極の 3 電極を一体化することによって、より小型化できるものと考えられる。現在、シート状の一体化電極を試作し、評価しているところである。

本研究を行うに当たり、長岡技術科学大学工学部吉國忠重助教授、岸岡真也博士、程内和範技官並びに大澤久男博士には多大なご協力とご助言をいただきました。深く感謝致します。

文 献

- 1) 金子光美: “水質衛生学”, p. 282 (1996), (技報堂出版).
- 2) 金子光美: “水の消毒”, p. 78 (1997), (日本環境整備教育センター).
- 3) K. Heller, E. N. Jenkins: *Nature* (London), **158**, 706 (1946).
- 4) L. Czarnetzki, L. J. J. Janssen: *Electrochim. Acta*, **33**, 561 (1988).
- 5) A. Berg, M. K. Hep, B. H. Schoot, N. F. Rooij: *Anal. Chim. Acta*, **269**, 75 (1992).
- 6) 池竹英人, 山田明文: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 1123 (1999).
- 7) 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).
- 8) J. Simper: *Product Finishing*, **50**, 4 (1997).

要 旨

金電極を用いる残留塩素センサーの開発と評価を行った。センサーは、作用極（金線）、対極（白金線）及び参照極（飽和カロメル電極 (SCE)）からなる 3 電極系を採用した。残留塩素の電気化学的挙動をサイクリックボルタンメトリーで測定したところ、+0.6 V vs. SCE 付近から還元波が観測された。定量にはポテンシャルスイープ法を用い、-0.1 V vs. SCE の還元電流を測定することによって行った。濃度比例性は残留塩素濃度が 0.1 ~ 200 mg l⁻¹ の範囲で得られ、3 mg l⁻¹ での相対標準偏差 ($n = 10$) は 2.7% であった。測定電位における電流値は pH の影響を受けなかったが、0.1 mg l⁻¹ 銅イオンの存在によって正の妨害を受けた。作用電極は 300 回以上の連続測定を行った後も安定していた。本センサーを用いて水道水中の残留塩素の定量を行ったところ、オルトトリジン吸光光度法と良い一致を示した。