

報 文

アノーディックボルタンメトリーによる次亜塩素酸イオンの定量

小寺 史浩^{1,2}, 梅 田 実¹, 山田 明文^{®1}

Determination of hypochlorite ion by anodic voltammetry

Fumihiko KODERA¹, Minoru UMEDA¹ and Akifumi YAMADA¹¹ Department of chemistry, Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188

(Received 21 April 2004, Accepted 30 June 2004)

In this paper, the development of a new electroanalytical method based on an anodic reaction for the hypochlorite ion is described. The determination was carried out by linear sweep-voltammetry at a Pt electrode. The peak current of observed oxidation wave was proportional to the amount of hypochlorite ion. The influences of various physical and chemical factors (repeatability, supporting electrolyte, pH, sweep rate, temperature, metal ion, and dissolved oxygen) were investigated. A fairly good correlation ($R^2 = 0.987$) between this method and iodometric titration was achieved for standard samples ($n = 5$). This method seemed to be very useful to analyze the hypochlorite ion.

Keywords : hypochlorite ion; anodic voltammetry; electroanalytical method; electrooxidation; Pt electrode.

1 緒 言

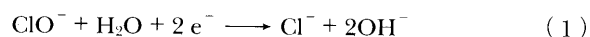
次亜塩素酸ナトリウムは、消毒剤や漂白剤として世界的に広く用いられている¹⁾²⁾。このストック溶液は、通常、成分の分解及び揮散を防止するため高濃度で保管されている³⁾。

この測定法は、滴定法、吸光光度法、簡易比色法、電気化学分析法などに分類でき、吸光光度法、簡易比色法及び電気化学分析法は低濃度の定量に用いられている。しかしながら、高濃度の測定は、一般に滴定法のみであり^{3)~5)}、上述の方法を用いる場合、希釈等の煩雑な操作が必要となる。この希釈等の煩雑な操作を省略し、測定精度を向上させるためにも、より管理分析に適した簡易な測定法が必要である。

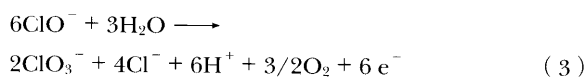
次亜塩素酸 (HClO) 及び次亜塩素酸イオン (ClO^-) が

電気化学的に活性⁶⁾⁷⁾であることを利用した電気化学分析法は、特殊な試薬を用いなくとも測定が可能であり、自動化や小型化等の応用が可能であることから管理分析に最も適した測定法のひとつである。

これまでに報告されている電気化学測定法は、反応式 (1), (2) のカソード反応により生じる還元電流を用いたものである^{8)~13)}。この方法は有用であるが、反応が酸素の還元電位に近く、溶存酸素の影響を受ける可能性がある。また、金属イオン等の影響も懸念される。



そこで著者らは、次のアノード反応^{14)~18)}に着目した。このアノード反応を用いる測定法は、著者らの知る限り報告されておらず、広い応用が期待される。



¹ 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

² 現在所属 新潟県環境衛生研究所先端技術センター: 953-0135 新潟県西蒲原郡岩室村大字南谷内 333-1

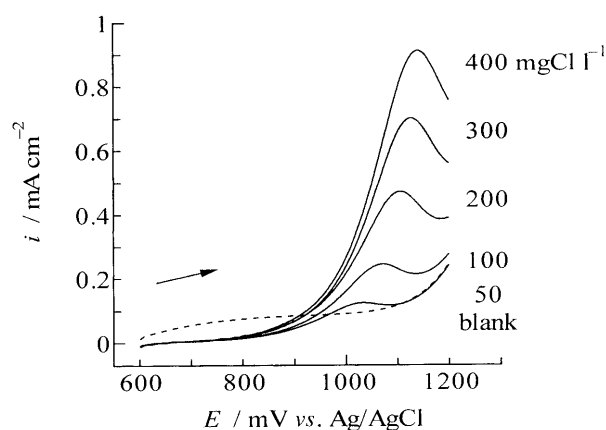
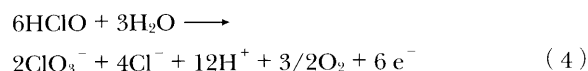


Fig. 1 Typical linear sweep voltammograms at Pt disk electrode in 0.1 M NaClO₄ as a function of NaClO concentration

Sweep rate 50 mV s⁻¹



本研究では、アノード電極反応を高濃度の次亜塩素酸ナトリウムの測定に応用し、その有用性及び測定最適条件について検討を行った。

2 実 験

2.1 試 薬

標準溶液は、市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液（Nakarai 製）を適宜希釈することにより調整し、その濃度はヨウ素滴定法により標定した⁵⁾。支持電解質として過塩素酸ナトリウム（Merk 製）を用い、その他すべての試薬は市販特級を精製せずそのまま用いた。すべての試薬の調整には、MILLI-Q Labo（Millipore 製）により精製した超純水を用いた。

2.2 装 置

コンピュータ制御の電気化学システム（BAS100B/W）を電気化学測定に用いた。測定は、作用極として白金円盤電極（1.6 mm or 10 μm diameter, BAS 製）、対極としてらせん白金線、参照極として Ag/AgCl（3M NaCl, BAS 製）を用いる温度調節機能付き 3 電極セルにて行った。

2.3 電極の前処理

作用電極の表面は、ラッピングフィルム（3, 2, 1, 0.5 and 0.3 μm of grain size, 3M 製）にて研磨し、純水中にて注意深く超音波洗浄を行い、再度、純水にて洗浄した。その後、支持電解質水溶液中にて、有用な電位範囲で電位掃引を繰り返すことによる前処理を行った。更に再現性を

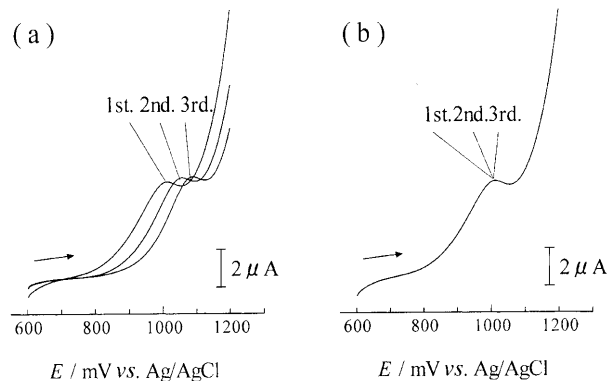


Fig. 2 Repeatability ($n = 3$) of linear sweep voltammograms for 50 mg Cl l⁻¹ NaClO in 0.1 M NaClO₄ at Pt electrode

Sweep rate 50 mV s⁻¹; (a) No reactivation; (b) After reactivation

向上させるため、必要に応じて各測定前に電極活性化処理を行った¹⁹⁾²⁰⁾。

2.4 操作手順

測定溶液の濃度は、標準溶液をマイクロピペットを用いてセル中に滴下することにより調整した。電気化学の測定は、+600 mV から +1200 mV vs. Ag/AgCl の電位範囲でリニアースイープボルタメトリーにて行った。なお、次亜塩素酸ナトリウムの経時変化を防ぐため、測定は溶液調整後 3 時間以内に行い、特に断らない限り試料溶液の除酸素は行わず、25 ± 1℃にて行った。

3 結果及び考察

3.1 次亜塩素酸ナトリウムの電流電位曲線

Fig. 1 に次亜塩素酸ナトリウムの典型的なリニアースイープボルタモグラムを示す。およそ 1100 mV vs. Ag/AgCl に濃度依存性のあるはっきりとした酸化波が観測された。破線はブランク溶液の電流電位曲線である。本測定法においては酸化波が観測された 600 ~ 1200 mV vs. Ag/AgCl を測定電位範囲とした。

3.2 繰り返し性

50 mg Cl l⁻¹ の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いて本測定法の繰り返し性 ($n = 3$) について検討を行った。その結果を Fig. 2 に示す。通常の前処理のみを行った白金円盤電極におけるボルタモグラムを (a) に示す。(a) から、測定ごとにピーク電位は正方向にシフトし、ピーク電流もわずかに増加した。このばらつきは、電極表面のコンタミネーションによって引き起こされていると考えられる。そこで測定ごとに電極活性化処理を行い電極表面の改善を行った。(b) に電極活性化処理を行った電極におけ

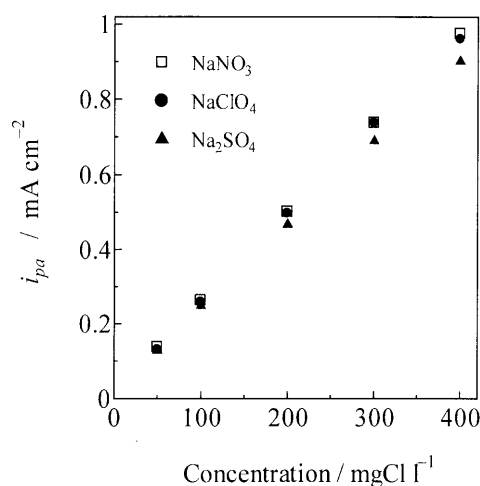


Fig. 3 Effect of the supporting electrolyte for relationship between oxidation peak current and NaClO concentration

Sweep rate 50 mV s^{-1}

るボルタモグラムを示す。このボルタモグラムは、繰り返し測定を行った場合でもピーク電位・電流共によく一致した。このことから、測定前に電極活性化処理を行うことにより、高い繰り返し性が得られることが判明した。本測定法においては、測定前にこの電極活性化処理を行うこととした。

3.3 支持電解質の影響

本測定法においては、測定系に十分な導電性を与えるため支持電解質を用いている。この支持電解質は、高い伝導性を与え、酸化還元を受けにくく、広い電位範囲で安定であることが求められている。しかしながら、本測定範囲は、1000 mV 前後の高い正の電位であるため、支持電解質自身が反応に関与する可能性が考えられる。ここではその影響について、一般に支持電解質として用いられる過塩素酸ナトリウム、硫酸ナトリウム及び硝酸ナトリウムを用いて検討を行った。イオン強度を調整した3種類の支持電解質中における次亜塩素酸ナトリウム濃度とピーク電流の関係を Fig. 3 に示す。この結果から、各支持電解質中におけるピーク電流値はよく一致し、特定の支持電解質における大きな差は観測されなかった。このことから、アニオンの違いによる影響は認められず、本測定法においては、支持電解質として過塩素酸ナトリウムを選定した。

3.4 pH の影響

水溶液中の次亜塩素酸ナトリウムの形態は、次式に示すように pH に依存する。

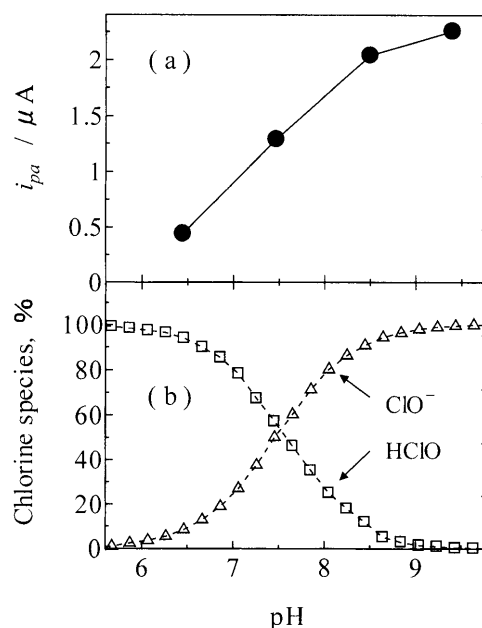
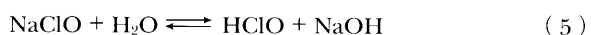


Fig. 4 Effect of pH for the oxidation peak current in linear sweep voltammograms, (a) $50 \text{ mg Cl}^{-1} \text{ NaClO}$ in 0.1 M NaClO_4 at Pt disk electrode

Sweep rate 50 mV s^{-1} ; (b) pH dependence of chlorine species



一般に 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ことが報告されている²¹⁾。通常の水の pH は 5.8~8.6 であり、この範囲では次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンが共存する {Fig. 4(b)}。これらの化学種は、異なった電気化学的挙動を示す可能性があるため、ここでは本測定法における pH の影響を検討した。過塩素酸と水酸化ナトリウムにより pH を制御した 50 mg Cl^{-1} の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を測定に用いた。そのボルタモグラムにおけるピーク電流値と pH の関係を Fig. 4(a) に示す。Fig. 4(a) から、pH の増加に伴い酸化ピーク電流値は上昇している。これは (b) の ClO^{-} のプロットに一致しており、このことから本測定法における電極反応化学種は、次亜塩素酸イオンであると推測される。本測定法においては、 ClO^{-} の存在比が最大となる pH 9 前後を最適 pH とした。

3.5 掃引速度の影響

pH 8.8, 200 mg Cl^{-1} の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用い、 $10 \sim 300 \text{ mV s}^{-1}$ の範囲で掃引速度を変化させ、その影響について検討を行った。その結果、掃引速度を速くするに従い電流値は増加し、それに伴うピーク電位はごくわずかに正方向にシフトした。本測定法においては、

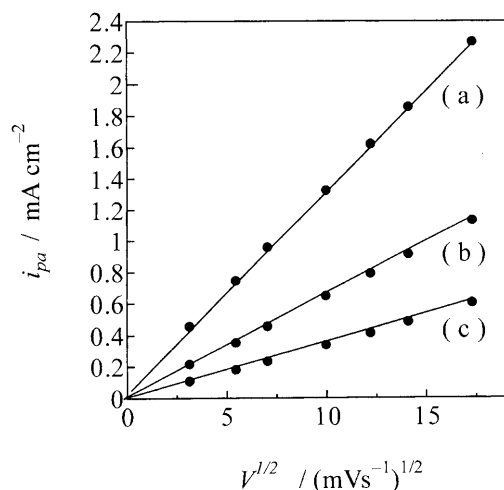


Fig. 5 Anodic peak current versus the square root of sweep rate plots for the oxidation of a varying concentration; (a) 400, (b) 200, (c) 100 mg Cl⁻¹ pH: 8.8

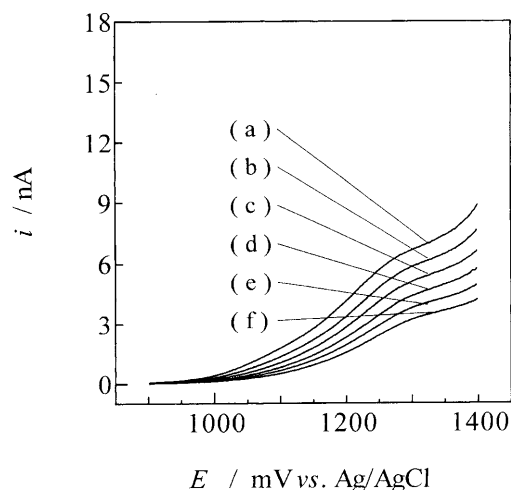


Fig. 6 Linear sweep voltammograms of 100 mg Cl⁻¹ NaClO in 0.1 M NaClO₄ at different temperature; (a) 30, (b) 25, (c) 20, (d) 15, (e) 10, (f) 5 °C for Pt micro-electrode ($\phi = 10 \mu\text{m}$) pH: 8.9; Sweep rate 50 mV s⁻¹

50 mV s⁻¹ を標準の掃引速度とした。

Fig. 5 にピーク電流値と掃引速度の平方根の関係を示す。Fig. 5 から、次亜塩素酸イオンの酸化によるピーク電流値は掃引速度の平方根に比例している。これは初期の律速段階が拡散支配であることを示している。この電極反応メカニズムは、はっきりしていないが、Djordjević²²⁾により最初の反応は、複雑な後続反応を伴う次亜塩素酸イオンの 1 電子酸化による ClO[•] の生成であると報告されている。

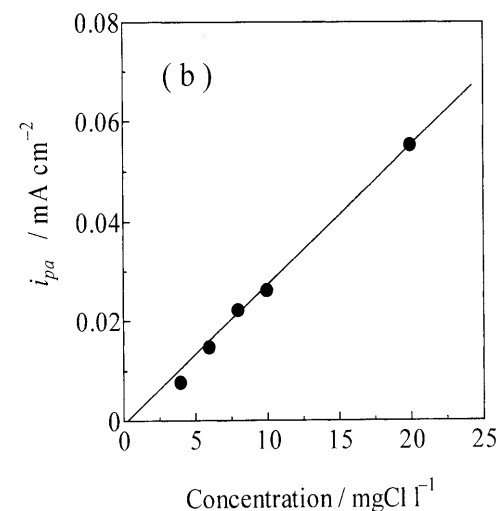
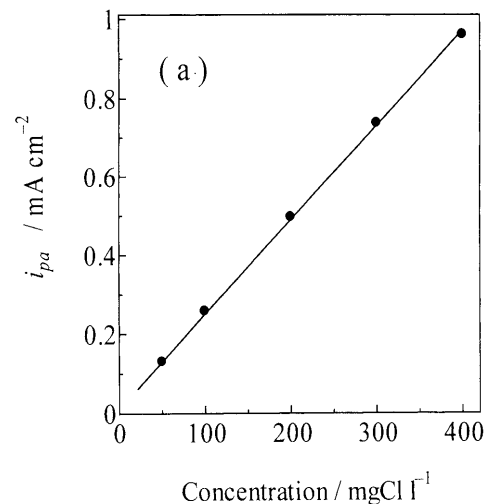


Fig. 7 Relationship between oxidation peak current and NaClO concentration; (a) high, (b) low concentration region, in 0.1 M NaClO₄ pH: 8.7; Sweep rate 50 mV s⁻¹, $T: 25 \pm 1^\circ\text{C}$

3・6 温度の影響

セル温度を 5 ~ 30 °C の範囲で 5 °C ずつ変化させ測定温度の影響を調べた。測定には電極表面粗さの影響が無視できる微小白金円盤電極 ($\phi = 10 \mu\text{m}$) を用いた。100 mg Cl⁻¹ の次亜塩素酸ナトリウム水溶液における定常状態のボルタモグラムを Fig. 6 に示す。Fig. 6 より、温度の上昇に伴い定常電流値は増加した。本測定法においては、温度による電流値のばらつきを抑えるため測定温度を 25 ± 1 °C に設定した。

3・7 ピーク電流値と濃度の関係

上述の最適条件にて測定した酸化ピーク電流値と濃度のプロットを Fig. 7 に示す。Fig. 7 から、およそ 4 ~ 400 mg Cl⁻¹ の範囲で次亜塩素酸ナトリウム濃度と酸化ピーク

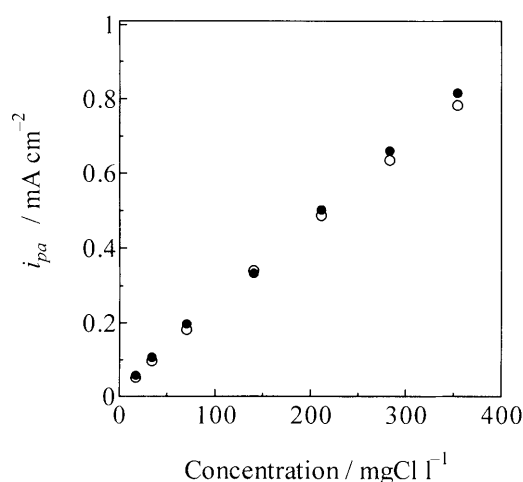


Fig. 8 Effect of the dissolved metal ion for relationship between oxidation peak current and concentration

pH: 8.4; Sweep rate 50 mV s⁻¹; ●: Purified water by MILLI-Q Labo; ○: Mineral water

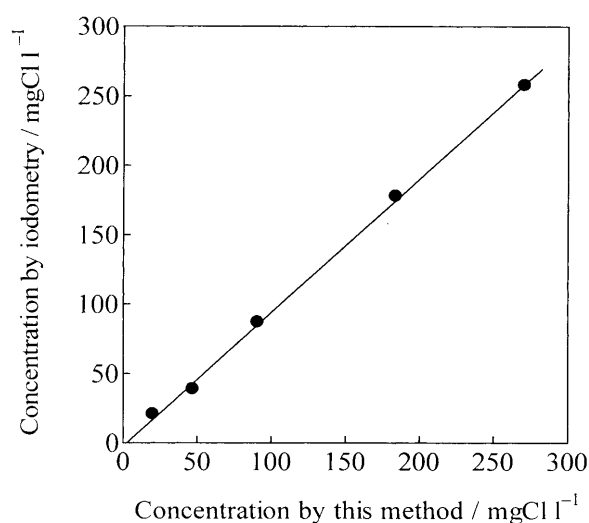


Fig. 9 Correlation between the JIS method and this method for the determination of NaClO

Regression line, $Y = 0.975X - 3.724$; correlation factor, 0.987

ク電流値の間に良い直線関係が得られた。

3・8 微量金属イオンの影響

地下水等の環境水には、一般にミネラルと呼ばれる適度な微量金属イオンが含まれている。煮沸後、1晩据え置いた市販のミネラルウォーター（硬水）に支持電解質を加え、それに次亜塩素酸ナトリウムを添加することにより金属イオンの影響を調べた。そのボルタモグラムにおけるピーク電流値と濃度の関係を Fig. 8 に示す。Fig. 8 から、微量金属イオンによる影響は観察されなかった。このことから環境水程度の微量金属イオンでは本測定に影響を与えないと考えられる。

3・9 溶存酸素の影響

バブリングにて酸素を飽和させた支持電解質水溶液に次亜塩素酸ナトリウムを添加し溶存酸素の影響を調べた。溶存酸素を飽和した場合としない場合の 200 mg Cl l⁻¹ 次亜塩素酸ナトリウムのボルタモグラムは、ほぼ一致し、溶存酸素による影響は観察されなかった。このことから溶存酸素は本測定に影響を与えないということが明らかとなった。

3・10 本法と JIS 法⁵⁾における相関

5 つの標準サンプルに対して本測定法を応用し、その測定結果と公定法であるヨードメトリーの比較を行った。この 2 つの測定方法の相関を Fig. 9 に示す。Fig. 9 から、相関係数は 0.987 であり良い値を示した。このことは、アノード反応を応用した本測定法が高濃度次亜塩素酸ナトリ

ウムの測定に有用であることを示している。

4 結 言

本研究においては、次亜塩素酸ナトリウムのアノード反応を用いる新規分析法の有用性について報告した。白金円盤電極及び電位掃引法を用いて検討を行った結果、およそ 1100 mV vs. Ag/AgCl に観測される酸化電流が 4～400 mg Cl l⁻¹ の濃度範囲で良い直線を示し、高濃度次亜塩素酸ナトリウムの測定に应用可能であることが明らかとなった。

電極材料や前処理法を工夫することにより、本測定法はより低い検出限界に拡張できると考えられる。現在、著者らはこの可能性について検討している。

文 献

- 1) IUPAC 編: “塩素白書”, (2000), (化学工業日報社).
- 2) APHA, AWWA, WCCF: “Standard Method for the Examination of Water and Wastewater”, 18th ed., p. 4 (1992).
- 3) J. Simper: *Product Finish*, **50**, 4 (1997).
- 4) JIS K 0101, Testing Method for Industrial Water, (1998), (Japan Standard Association).
- 5) JIS K 0400-33-30, Water quality-Determination of free chlorine and total chlorine-Part 3: Iodometric titration method for the determination of total chlorine, (1999), (Japan Standard Association).
- 6) H. C. Marks, J. R. Glass; *J. Amer. Water Works Assoc.*, **34**, 1227 (1942).
- 7) K. Heller, E. N. Jenkins: *Nature*, **158**, 706 (1946).
- 8) A. N. Tsousis, C. O. Huber: *Anal. Chim. Acta*, **178**, 319 (1985).
- 9) S. Uchiyama, O. Hamamoto, S. Suzuki: *Electroanalysis*, **1**, 323 (1989).
- 10) A. van den Berg, M. Koudelka-Hep, B. H. van der

- Schoot, N. F. de Rooij, E. Verney-Norberg, A. Grisel: *Anal. Chim. Acta*, **269**, 75 (1992).
- 11) 池竹英人, 山田明文: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 1123 (1999).
- 12) A. Okumura, A. Hirabayashi, Y. Sasaki, R. Miyake: *Anal. Sci.*, **17**, 1113 (2001).
- 13) 長島珍男, 古井秀明, 江尻 真, 中野信夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 1175 (2002).
- 14) F. Foerster, E. Muller: *Z. Elektrochem.*, **8**, 8, 515, 633, 921 (1902).
- 15) 吉田博之, 赤沢俊忠, 羽根田忠良: 電気化学, **41**, 68 (1973).
- 16) N. Ibl, D. Landolt: *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 713 (1968).
- 17) A. Tasaka, T. Tojo: *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1855 (1985).
- 18) L. Czarnetzki, L. J. J. Janssen: *Electrochim. Acta*, **33**, 561 (1988).
- 19) 柴田茂雄, 角野雅恵: 電気化学, **37**, 336 (1969).
- 20) W. R. LaCourse, D. C. Johnson: *Anal. Chem.*, **65**, 50 (1993).
- 21) G. C. White: "Handbook of Chlorination", 2nd ed., (1986), (Van Nostrand, Reinhold, New York).
- 22) A. B. Djordjević, B. Z. Nikolić, I. V. Kadija, A. R. Despić, M. M. Jaksić: *Electrochim. Acta*, **18**, 456 (1973).

要 旨

本論文では、アノード反応を利用した次亜塩素酸イオンの新しい電気分析法の開発を述べた。測定は、Pt電極を用い、リニアースイープボルタンメトリーによって行った。観察された酸化波のピーク電流は、次亜塩素酸イオン濃度に比例した。様々な物理的及び化学的な要因（繰り返し性、支持電解質、pH、掃引速度、温度、金属イオン及び溶存酸素）の影響を調査した。標準のサンプル（ $n = 5$ ）において、本測定法とヨウ素滴定の間には、非常に良い相関性（ $R^2 = 0.987$ ）が得られた。本測定法は次亜塩素酸イオンの分析に非常に有用であると考えられる。