

ノ ー ト

電極表面連続研磨器具付き白金電極を用いる
水溶液酸化還元電位の安定測定井岡聖一郎^①, 岩月 輝希^①, 加藤 修^②, 今北 毅^③

1 緒 言

我が国では原子力発電により発生する高レベル放射性廃棄物を、炭素鋼やベントナイトなどから成る人工バリアと地下深部における岩盤の特性（非常に遅い地下水流速や還元環境等）を利用した天然バリアを組み合わせた地層処分システムにより隔離することが計画されている。放射性核種や金属元素の溶解度や収着特性は、地下水の酸化還元状態に影響を受ける¹⁾²⁾。そのため、地層処分の安全評価を実施する際に地下深部における酸化還元状態を評価する方法が必要である。その一つとして、地下水の酸化還元電位 (Eh) の測定が挙げられる³⁾。

この地下水の Eh 測定に関しては、幾つかの問題点が指摘されている。例えば、溶液系内の酸化還元反応の非平衡⁴⁾⁵⁾や、電極表面への電気化学的に活性あるいは不活性な物質の吸着等による電極-溶液間の電気化学的環境の変化^{6)~8)}などがある。そのため、地下水の Eh 測定が、地下の酸化還元状態を評価するための手法として不適切な場合⁹⁾や、安定した地下水の Eh の値を取得するのに長時間の観測が要求される場合¹⁰⁾がある。

著者らは、これまでに岐阜県東濃地域において、深度約 750 m の地下水を対象として pH や Eh 等の物理化学パラメーターを測定している (Fig. 1)。測定には、電極法による測定機器¹¹⁾を使用した。その結果、地下水の pH や電気伝導度 (EC) は約 1500 分 (約 1 日) で安定するが、Eh が安定した値に達するには約 4500 分 (約 3 日) を要し、長期間の観測が必要であることが経験的に分かっている。測定を行った地下水の滞留時間は、数千年オーダーと非常に長く、それと比較して自然状態での酸化還元反応が平衡に達するのに要する時間は短いと考えられることから、Eh の測定に長時間要する理由としては、前述したように、電極表面への電気化学的に活性あるいは不活性な物

質の吸着等による電極-溶液間の電気化学的環境の変化の可能性が挙げられる。

電極表面の電気化学的環境の変化にかかわる問題については、不活性条件下で Eh 測定用の白金電極表面を物理的に研磨 (サンドペーパー # 180 使用) することにより、白金電極表面に形成していると考えられる酸化皮膜等を除去し、還元的な地下水 (鉄及び硫黄の化学種の酸化還元反応により地下水の Eh が決まっていると考えられる地下水) の Eh の迅速な測定が可能であることが報告されている¹²⁾。しかしながら、この例では、白金電極表面の物理的

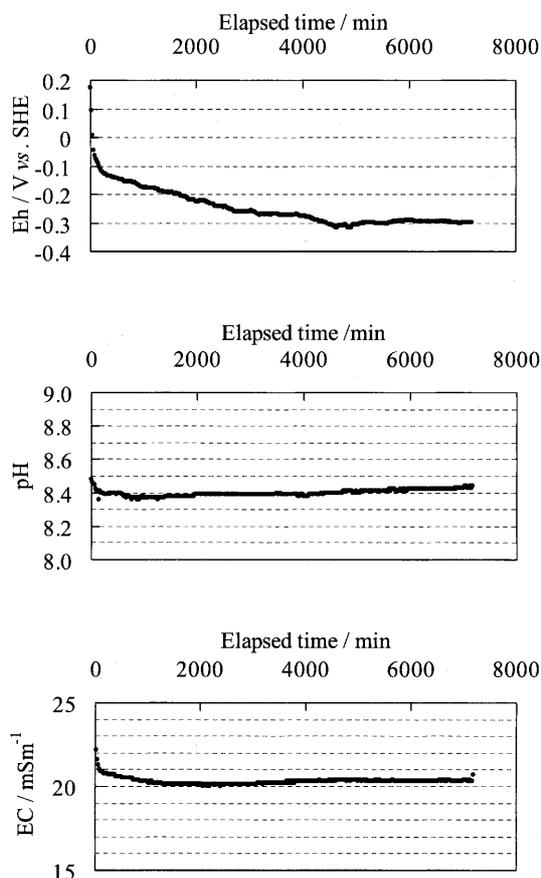


Fig. 1 Long-term continuous measurements of Eh, pH and EC in groundwater

¹ 日本原子力研究開発機構地層処分研究開発部門東濃地科学研究ユニット: 509-6132 岐阜県瑞浪市明世町山之内 1-64

² 株式会社神戸製鋼所機械エンジニアリングカンパニーエンジニアリング事業部: 657-0845 兵庫県神戸市灘区岩屋中町 4-2-7

³ 株式会社コベルコ科研技術本部環境事業部: 651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台 1-5-5

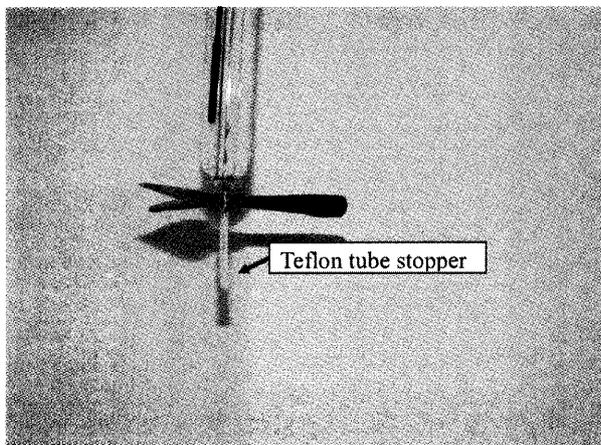
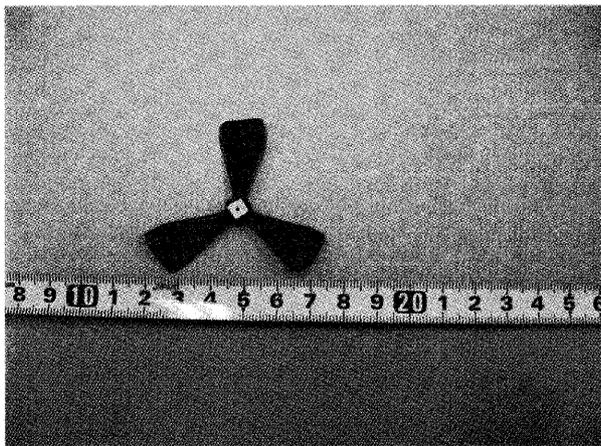


Fig. 2 Photographs of polishing tool for the electrode surface

研磨を不連続で実施した結果、安定した Eh の値は得られていない。結果として、地下水の Eh の測定結果について不確実性が残ると考えられる。

したがって、本研究では Eh 測定用の白金電極表面の物理的研磨を連続的に実施して、水溶液において安定した Eh を得ることが可能か否かの検証、更に連続的な研磨を実施しながら Eh を測定する場合と連続的な研磨なしで Eh を測定する場合とを比較し、Eh 測定における連続的な研磨の影響を明らかにすることを目的とする。

2 実 験

実験用に調整した水溶液は、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を使用した S^{2-} 濃度が 0.05 mM と 0.5 mM の水溶液である。水溶液は、1 mM の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と 1 mM の H_2SO_4 を用いて pH が約 8 になるように調整した。一回の実験に使用した水溶液量は 500 ml である。著者らが調査及び研究を実施している東濃地域の地下深部の地下水では、硫黄系の酸化還元反応が

卓越していることが示唆されている¹³⁾。本実験に用いた水溶液 (S^{2-} : 0.05 mM と 0.5 mM) は、実際の地下水環境での利用を考慮して、硫黄系の酸化還元化学種を作るために、電極反応に関与する電解質として $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を使用して調整した。

実験に用いた酸化還元電位測定用の電極は、堀場製作所製の棒状白金複合電極 (6861-10C) である。使用する白金電極の性能試験は、硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物と硫酸アンモニウム鉄(III)12水和物を純水に溶解し、2価鉄及び3価鉄のモル濃度が同じになるように調整した水溶液を用いて確認した。実験は室温 (20°C) で行った。

白金電極表面を研磨するための連続研磨器具は、セラミック (Al_2O_3) で作製し、水溶液をかくはんすることにより生じる流れにより連続回転させるためにプロペラ型の構造とした (Fig. 2)。水溶液は、マグネチックスターラーを用いてかくはんした。連続研磨器具の回転数は、1秒で約1回転である。連続研磨の効果を確認するために連続研磨がない場合の Eh の測定も行った。連続研磨を行わない場合は、測定直前にグローブボックス内で研磨紙 (#600) を使用して白金電極表面の研磨を1回だけ実施した。

水溶液の Eh と pH の測定は、実際の地下水環境を模擬して低酸素雰囲気下のグローブボックス中において実施した。グローブボックス内には N_2 ガスを循環させ、酸素濃度は、グローブボックス中で作業しない場合は 0.1~0.3 ppm 程度、試料の出し入れ等の作業中は 0.5 ppm 程度に維持した。

実験中に水溶液中の Eh, pH 及び酸化還元化学種である S^{2-} と Total-S の測定を行った。 S^{2-} 濃度は、一定時間ごとに 2.5 ml 採取し、吸光光度法 (HACH 製 DR/2010) で、Total-S 濃度は誘導結合プラズマ発光分析法 (島津製 ICPS-8000) を使用して分析した。pH は堀場製作所製のガラス電極 pH メーター (D-22) で測定した。pH は、中性リン酸塩 pH 標準液とホウ酸塩 pH 標準液を用いて pH 値の確認を行った。

3 結 果

3.1 低酸素雰囲気下での水溶液の Eh 測定 (連続研磨あり)

3.1.1 0.05 mM の水溶液 Fig. 3a に測定結果を示す。Eh は、測定開始から5分で約 -0.4 V に達し、その後約 0.02 V の変動はあるが、安定した値を示している。pH は、8.0 から 8.2 の範囲で安定している。 S^{2-} 濃度は実験期間中減少し続け、開始直後の 0.05 mM から 120 分後には 0.0037 mM まで減少した。Total-S 濃度は実験期間中約 1 mM を維持していた。

3.1.2 0.5 mM の水溶液 Fig. 3b に測定結果を示

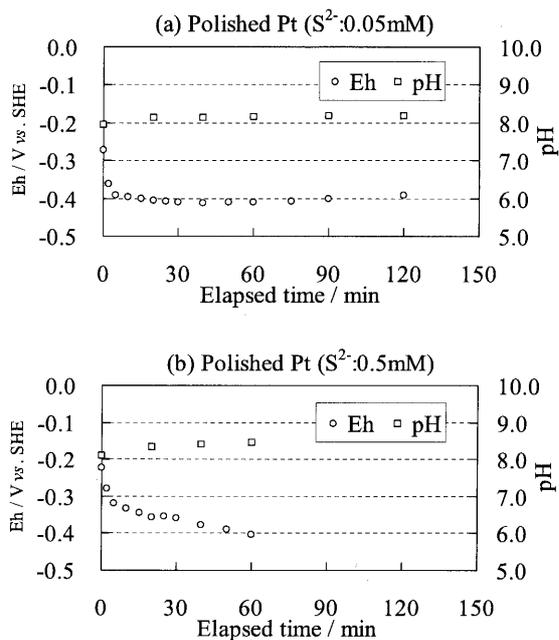


Fig. 3 Eh and pH values measured with continuous polishing

す。Eh は実験中低下し続け、実験開始直後約 -0.22 V であったのが 60 分後に約 -0.4 V の値に達した。pH も実験中安定せず上昇し続け、実験開始直後の 8.0 から 60 分後には 8.5 になった。この溶液において測定された Eh の変動は、pH の変動に依存している可能性がある。S²⁻ 濃度は 0.05 mM の S²⁻ 濃度の場合と同様に減少し続け、約 0.5 mM から 60 分後では 0.24 mM まで減少した。

3.2 低酸素雰囲気下での水溶液の Eh 測定 (連続研磨なし)

3.2.1 0.05 mM の水溶液 Fig. 4a に測定結果を示す。Eh は、実験開始直後は約 -0.3 V の値を示したが、すぐに上昇し、約 0.02 V の変動をしながら -0.2 V の値で安定した。pH は、8.0 から 8.2 の範囲で安定している。S²⁻ 濃度は減少し続け、開始直後の 0.05 mM から 120 分後には 0.0065 mM まで減少した。Total-S 濃度は、実験期間中約 1 mM を維持していた。

3.2.2 0.5 mM の水溶液 Fig. 4b に測定結果を示す。Eh は、測定開始 2 分後に約 -0.27 V の値を示すが、その後上昇して約 -0.2 V の値で安定した。pH は、実験開始直後の 8.0 から 60 分後に 8.4 にまで上昇した。S²⁻ 濃度は減少し、開始直後の 0.5 mM から 60 分後の 0.21 mM まで減少した。Total-S 濃度は実験開始直後の約 2 mM から 1.5 mM まで減少した。

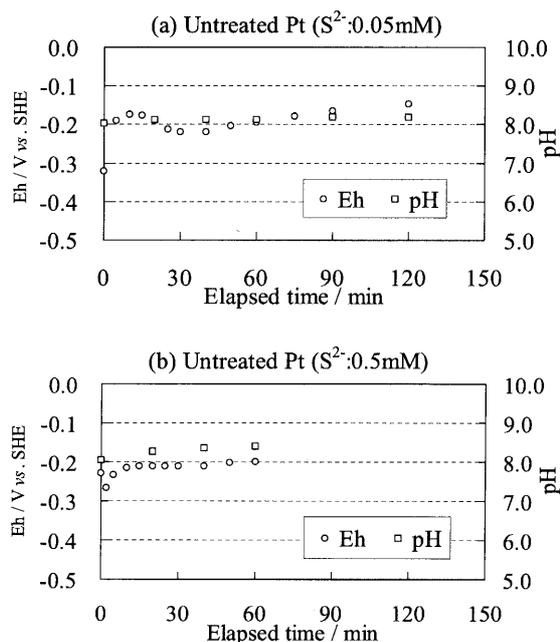


Fig. 4 Eh and pH values measured without continuous polishing

4 考 察

4.1 連続研磨ありで得られた Eh

測定で得られた水溶液の Eh 値が表している状態を考察するために、Eh-pH ダイアグラム¹⁴⁾ (Fig. 5) に、セラミック研磨器具により連続研磨して得られた Eh と連続研磨なしで得られた Eh の測定開始から測定終了までの変化をプロットした。その結果、連続研磨を実施しながら得られた Eh は、最初の Eh は高く、その後減少する傾向が確認された。更に 2 種類の水溶液において連続研磨して得られた Eh は、S₄²⁻-HS⁻ の境界線上に位置することから、以下の式 (1) の平衡関係が成り立っているものと考えられる。



2 種類の水溶液 (S²⁻: 0.05 mM と 0.5 mM) の Eh を示した Fig. 3 において、顕著な Eh の差異が認められないのは、以下の理由が考えられる。式 (1) に示した化学反応式において、両方向への反応速度が等しい場合 (化学平衡状態)、式 (2) 及び (3) を利用して、式 (1) の平衡時の Eh を評価することが可能である¹⁴⁾。

$$pe = -2.66 - 2/3 pH - 2/3 \log[HS^-] + 1/6 \log[S_4^{2-}] \quad (2)$$

$$Eh = 0.059 pe \quad (3)$$

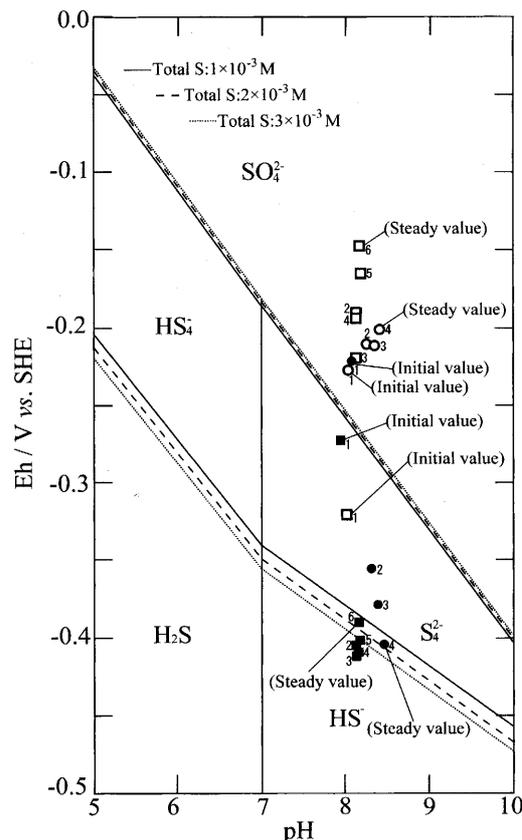


Fig. 5 Eh-pH diagram for the sulphate-sulphide system (for thermodynamics data¹⁴⁾)

■: Polished Pt working electrode (sulphide ion: 0.05 mM); ●: Polished Pt working electrode (sulphide ion: 0.5 mM); □: Untreated Pt working electrode (sulphide ion: 0.05 mM); ○: Untreated Pt working electrode (sulphide ion: 0.5 mM); 1, 2, 3, 4, 5, 6: Number of the measurement

しかしながら、本研究では、 S_4^{2-} 濃度の測定を行っていないので、2種類の水溶液中の S_4^{2-} 濃度は明らかでなく、そのため2種類の水溶液の S^{2-} 濃度に比例して S_4^{2-} が存在していない可能性が考えられる。仮に10倍の濃度差を付けて式(2)及び(3)からEhを評価した場合も、ほとんど差異は認められない。

硫化物イオン濃度は実験中常に減少していった。これは、実験中に H_2S の揮発が生じた可能性があるものと考えられる。

4.2 連続研磨なしで得られた Eh

連続研磨を実施せずにEhの測定を実施した場合は、測定初期に最小のEhを示し、しだいに上昇する傾向が確認できた。セラミック研磨器具による連続研磨なしで得られたEhは、 SO_4^{2-} の安定領域にプロットされている (Fig. 5)。この理由としては、硫酸アニオン (HSO_4^- や SO_4^{2-})¹⁵⁾¹⁶⁾や分子状硫黄が白金族電極表面に吸着し、反応活性を低下

させた結果、電極表面の電気化学的環境が溶液のEhを反映していない可能性が挙げられる。

Fig. 4における2種類の水溶液 (S^{2-} : 0.05 mMと0.5 mM)のEhに顕著な差異が認められないのは、連続研磨なしで得られたEhは、上述したように SO_4^{2-} の安定領域にプロットされており、 S^{2-} 濃度よりも SO_4^{2-} 濃度がEhの維持に寄与しているためと考えられる。

4.3 地下水環境における本手法の適用可能性

地下水環境では、一つの酸化還元反応だけが認められることは少なく、硫酸還元やメタン生成など、幾つかの酸化還元反応が同時に認められる¹⁷⁾。しかしながら、地下深部の地下水環境では、鉄あるいは硫黄系がEhを支配していることが多いことが明らかになっている¹⁸⁾。したがって、そのような地下水環境では、本手法は適用可能であると考えられる。今後、実際の地下水環境において測定を行っていききたい。

5 結 言

低酸素雰囲気下で白金電極表面をセラミック材質のプロペラ型研磨器具を用いて連続的に物理研磨しながら測定することにより、水溶液中の安定したEhを迅速に得ることができることが明らかになった。このことから、白金電極表面の連続的研磨は、電極表面への電気化学的に活性あるいは不活性な物質の吸着等を防ぎ、電極-溶液間の電気化学的環境の変化に対し有効な手段になる可能性が示唆された。

本研究で使用した水溶液中の酸化還元化学種の濃度は、東濃地域において採取された地下水の分析結果の範囲内であり、硫黄の化学種の酸化還元反応により地下水のEhが決まっている自然条件下の地下水において本研究の結果が適用可能であると考えられる。

文 献

- 1) I. Grenthe, W. Stumm, M. Laaksharju, A-C. Nilsson, P. Wikberg: *Chem. Geol.*, **98**, 131 (1992).
- 2) M. Gascoyne: *Appl. Geochem.*, **19**, 519 (2004).
- 3) T. H. Christensen, P. L. Bjerg, S. A. Banwart, R. Jakobsen, G. Heron, H. J. Albrechtsen: *J. Contam. Hydrol.*, **45**, 165 (2000).
- 4) J. G. Morris, W. Stumm: *Adv. Chem. Ser.*, **67**, 270 (1967).
- 5) R. D. Lindberg, D. D. Runnels: *Science*, **225**, 925 (1984).
- 6) M. Whitfield: *Limnol. Oceanogr.*, **19**, 857 (1974).
- 7) S. Peiffer, O. Klemm, K. Pecher, R. Hollerung: *J. Contam. Hydrol.*, **10**, 1 (1992).
- 8) A. Stafánsson, S. Arnórsson, Á. E. Sveinbjörnsdóttir: *Chem. Geol.*, **221**, 289 (2005).
- 9) F. H. Chapelle, P. B. McMahon, N. M. Durbrowsky, R. F. Fujii, E. T. Oaksford, D. A. Vroblesky: *Water*

- Resour. Res.*, **31**, 359 (1995).
- 10) H. Ii, Y. Horie, T. Ishii, J. Shimada: *Environ. Geol.*, **32**, 17 (1997).
 - 11) 岩月輝希, 豊嶋賢治, 吉田英一: 原子力バックエンド研究, **4**, 73 (1998).
 - 12) C. Degueldre, F. Rochiccioli, A. Laube: *Anal. Chim. Acta*, **396**, 23 (1999).
 - 13) T. Iwatsuki, R. Arthur, K. Ota, R. Metcalfe: *Radiochim. Acta*, **92**, 789 (2004).
 - 14) F. M. M. Morel, J. G. Hering: "Principles and Applications of Aquatic Chemistry", (1993), (John Wiley & Sons, Inc).
 - 15) K. Kunimatsu, M. G. Samant, M. R. Philpott: *J. Electroanal. Chem.*, **243**, 203 (1988).
 - 16) 星永 宏: 表面科学, **25**, 76 (2004).
 - 17) F. H. Chapelle, S. K. Haack, P. Adraens, M. A. Henry, P. M. Bradley: *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3565 (1996).
 - 18) 核燃料サイクル開発機構: "わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—分冊1 わが国の地質環境", (1999).

Stable Measurement of Redox Potential of Aqueous Solution Using Platinum Electrode with Continuous Polishing Tool

Seiichiro IOKA¹, Teruki IWATSUKI¹, Osamu KATO² and Tsuyoshi IMAKITA³

¹Tono Geoscientific Research Unit, Geological Isolation Research and Development Directorate, Japan Atomic Energy Agency, 1-64, Yamanouchi, Akeyo-cho, Mizunami-shi, Gifu 509-6132

²Engineering Department, Engineering Division Nuclear Systems Center, Machinery & Engineering Company, Kobe Steel, LTD., 4-2-7, Iwayanakamachi, Nada-ku, Kobe-shi, Hyogo 657-0845

³Technology Department, Environment & Chemistry Division, Kobelco Research Institute, INC., 1-5-5, Takatsukudai, Nishi-ku, Kobe-shi, Hyogo 651-2271

(Received 1 May 2006, Accepted 11 July 2006)

A performance test for a redox potential measurement of a solution was conducted using continuously polished and untreated platinum working electrodes under an inert condition. The redox potential, measured by a polished electrode, immediately showed steady value which approximately coincided with the equilibrium value of redox reaction between HS^- and S_4^{2-} . Thus, the redox potentials could be controlled by the equilibrium of the redox reaction. On the other hand, the redox potential measured by an untreated electrode was +0.2 V higher than that measured by a continuously polished electrode. The measured redox potential implies that SO_4^{2-} was the dominant species in the solution. A disagreement of the redox potentials measured by polished and untreated electrodes may have been caused by deactivation of the platinum electrode by the adsorption of sulfuric acid anions.

Keywords : solution ; redox potential ; platinum electrode ; continuous polishing.