

# 環境負荷を考慮した非分極性電極の試作

## Trial Production of a Non-polarizational Electrode with Few Leakage of the Heavy Metallic Ions

# 領木 邦浩[1]; 北村 圭[1]

# Kunihiko Ryoki[1]; Kei Kitamura[1]

[1] 近畿能開大・産業化学

[1] Industrial Chemistry, Kinki Polytech. Col.

### 1. はじめに

金属 - 金属塩非分極電極は、自然電位測定などに多用されている。これらの電極には環境保全に係る法令等で排出濃度等の規制を受ける重金属が使用されていることが多く、連続観測などの使用に際しては漏出液の重金属濃度が問題になる。そこで、ここでは漏出液の重金属濃度を測定し、対策を考えてみた。

### 2. 各種非分極性電極の特徴

#### (a) 銅 - 硫酸銅電極

銅 - 硫酸銅電極は、銅板または銅線を濃硫酸で洗浄処理し、コルク材を底面材としたポリエチレン容器などの漏液性のある容器に入れ、飽和硫酸銅水溶液で満たしたものである。容器からは常に硫酸銅溶液が漏出している。

#### (b) 鉛 - 塩化鉛電極

鉛 - 塩化鉛電極は、金属 - 難溶性金属塩電極の一つで、用いる鉛板母材に鉛メッキを促すことによって高純度化する事ができ、不純物の溶出による電極ノイズを低減できるため、しばしば用いられている。鉛板表面を塩化物処理して容器に入れ、塩化鉛の粉末で満たして作る。大地との電気的接触を保つため、電解液をこれに加えて用いる。なお、電解液を入れると塩化鉛の粉末が膨潤するため、容器は素焼きのポットは不向きである。塩化物イオンを過剰にして塩化鉛を溶出させないようにするため、電解液には飽和塩化カリウム水溶液が用いられる。カリウムイオンと塩化物イオンが電荷の移動を担うが、水溶液中では両者の移動度がほぼ等しく、電位差計測用の金属 - 難溶性金属塩電極の電解液に向いている。

#### (c) 銀 - 塩化銀電極

銀 - 塩化銀電極は、鉛 - 塩化鉛電極と同様の構造であるが、素材としての銀が高価であるため、広く用いられているとは言い難い。これも、電解液には飽和塩化カリウム水溶液が用いられる。なお、塩化銀は光分解性があり、日光などが当たると金属銀と塩素に分解してしまうので、遮光性のある容器に入れる必要がある。

### 3. 電極から漏出する電解液中の重金属濃度

#### (a) 銅 - 硫酸銅電極

この電極からの漏出液は飽和硫酸銅溶液そのものであり、銅濃度は約 70g/L (20 ) である。硫酸銅溶液はボルドー液と称してブドウ等の果樹用農薬として広く用いられているが、土壌に残留すると植物の生長を阻害する事が知られており、排水基準では 3mg/L 以下となるように定められている。

#### (b) 鉛 - 塩化鉛電極

塩化鉛は冷水、希塩酸に難溶とされており、その溶解度積は  $1.6 \times 10^{-6} \text{mol}^3/\text{L}^3$  である。このため、電解液を塩化物溶液とすると鉛イオン濃度が小さくなり、溶出しないであろうとされてきた。しかし、実際に漏出液中の鉛濃度を測定すると 1800mg/L と非常に大きな値を示した( )。そこで、これを検証するため、次の実験を行った。

塩化鉛粉末 1g を飽和塩化カリウム溶液 100mL に添加し、スターラーで 5 分間攪拌した後濾過し、濾液を原子吸光度計で鉛成分の濃度を定量した。その結果、76mg/L (pH=6.2) を得た( )。鉛の排水基準は 1mg/L、環境基準は 0.01mg/L であるので、これは排水基準を大きく上回っている。

#### (c) 銀 - 塩化銀電極

塩化銀は水に対して非常に難溶で、その溶解度積は  $1.8 \times 10^{-10} \text{mol}^2/\text{L}^2$  である。塩化鉛と同様に溶解しようとしてみると、飽和塩化カリウム溶液中には 0.87mg/L 溶出 (pH=9.6) することが解った。

なお、銀については排水基準等が定められていないが、銀及びその水溶性化合物は化学物質排出移動量届出制度 (PRTR) 政令指定物質であり、発ガン性が疑われている。

### 4. 対策及び考察

#### (a) 銅 - 硫酸銅電極

構造上、対策は難しい。

#### (b) 鉛 - 塩化鉛電極

電解液 100mL に 1%水酸化カリウム水溶液を数滴加え、pH を大きくして 3-(b) と同様に測定すると、漏出液の鉛濃度は 5.9mg/L となった。電解液を塩基性にしない場合、塩化カリウム溶液中ではカリウムイオンが塩化鉛に配位してクロロ鉛酸カリウムが形成され、錯体となって鉛が溶出すると考えられる。しかし、これに水酸化物イオンを加えるとクロロ鉛酸錯イオンの形成が阻害されると思われる。従って、鉛 - 塩化鉛電極を用いる場合は、極微量の水酸化カリウムを電解液の飽和塩化カリウム溶液に加えて、これを塩基性に保つようにすることが必要であることが解った。塩基性に調製した電解液を用いて実際に野外で測定したが、不都合は認められなかった。

#### (c)銀 - 塩化銀電極

電解液 100mL に 1%水酸化カリウム水溶液を微量加え pH を塩基性に調製して 3-(c)と同様の測定をしても、pH=13.8 で銀濃度は 1.2mg/L であり、ほとんど pH の影響を受けないことが解った。銀や塩化銀は高価なので、その使用量の少ない形状を考案し、電極を試作した。

#### 5.おわりに

今回の検討の結果、自然電位測定に際し環境負荷の少ない電極を使用することへの目途が立った。今後はこれらの電極のノイズ・ドリフト特性などを評価してゆく必要がある。

なお、本研究には平成 16 年度科学研究費補助金(奨励研究、課題番号 16916019)の一部を使用した。