

排水中の微量有機成分の分析に関する研究（第2報）

資源環境課 森 文彦 藤枝 正之

Study of Trace Analysis about Organic Constituent in the Waste Water

FumihikoMORIandMasayukiFUJIEDA

環境負荷を抑えた製造方法や環境に優しい製品づくり等の企業活動が重視されている中、環境負荷を有するフェノール類をフローインジェクション法を用いて行う分析方法について検討を行った。今年度は、フェノール類の分析を行う装置を組み上げ、白金電極と過酸化水素を用いてこの試験装置の基本性能について検討を行った。その結果、試作した装置は、今後行うフェノール類測定に対して必要とされる性能を有していた。

1. はじめに

現在、環境負荷を抑えた製造方法や環境に優しい製品づくり等の企業活動が重視されている。

このような中、製品原料や排水に含まれる一部の有機化学物質は、環境汚染を引き起こす可能性が指摘されており、今後、管理の必要性が高くなると考えられる。

今後、中小の企業においても、有機系化学物質の排水中の含有量や、廃棄物からの溶出量、製品からの溶出量等を測定する必要性が高まると考えられる。

現在、これらの分析は、多くの場合ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）によって行われている。しかし、この方法は、感度が高い利点があるが、前処理が複雑で、機器が高価である。

そこで、本研究では、触媒等を含浸させた酸化還元電極を用いた検出器を試作し、フローインジェクション法により、簡便な分析法を開発しようとするものである。

本年度は、昨年試作した検出器を使用してフェ

ノール類の分析を行うことを対象にしたフローインジェクション装置を組み上げ、過酸化水素を用いてこの試験装置の基本性能について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 装置

本研究に使用する試験装置は、フェノール類の分析をフローインジェクション法（FIA法）で行うことを前提に装置を組み上げた。その構造を図1に示す。

緩衝液は、pH7.0 10mMリン酸緩衝液を使用し、液体クロマトグラフ用のプランジャー型ポンプ（日立製作所製655型）で送液される。検体溶液は、多検体用オートサンプラー（DIONEX社製 AS-50型）によって25 μ l採取され系内に注入される。また、液温を恒温とすること、及びポンプやサンプル打ち込み時のノイズを消去することを目的として、テフロンチューブコイル（ID0.25 ϕ , 5m）を送液系に配管した。目的物質を検知するフロー

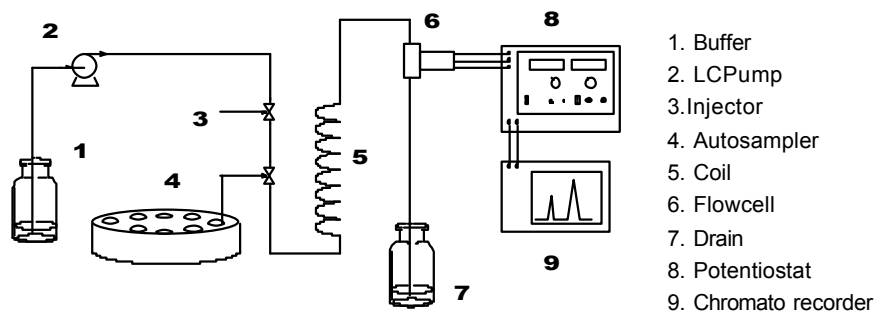


図1 装置図

セルは、電気化学測定用フローセル（BAS社製クロスフローセル電極）を使用した。このセルの構造を図2に示す。ガスケットは50 μ m厚のものを使用し、作用極は、直径3mmの白金を2個並列に、また、参照極は銀-塩化銀、対極はステンレス管を使用した。測定に用いたポテンショスタットは、当所で昨年度試作したものを用い¹⁾、参照極と作用極間に一定電位を設定し、電解酸化で得られた作用極からの電流を電圧信号に変換した。過酸化水素注入時に出力された信号をデータ処理機（System Instruments社製 Chromatocoder11型）で積分し、これを測定値とした。

2. 2 性能試験

本実験装置は、カーボン中に酵素を含浸したカーボン電極²⁾を使用し、フェノール類を測定することを目的とした装置であるが、今回の試験では、装置の基本的な性能試験を行うため、電極は、白金電極を使用した。試験には、酵素修飾電極の測定対象として多く使用されている過酸化水素を対象物質として選定し、試験を行うこととした。

30%過酸化水素を pH7.0 10mMリン酸緩衝液で必要に応じて希釈し、オートサンプラーから装置に注入した。

装置の性能を評価するため以下に示す三種の試験を実施した。

- ①設定電位を変化させて出力変化を測定し、試験に最適な電位を調べる（印加試験）。
- ②過酸化水素の濃度を変化させて、定量性及び定量限界について調べる（定量性試験）。
- ③同濃度の試料を繰り返し注入し、その時の出力変動を調べる（安定度試験）。

なお、試験に使用した試薬は、すべて和光純薬工業（株）製特級品を用いた。

3. 結果及び考察

3. 1 過酸化水素のボルタノグラム

装置の性能試験を実施する前に過酸化水素のボルタノグラムをビーカースケールで測定し、基礎データとすることにした。図3に測定に使用した電解槽の構造を示す。

20 $^{\circ}$ Cの恒温槽中にpH7.0 10mMのリン酸緩衝溶液で調製した100 μ g/ml過酸化水素を電解槽に（700ml容量）入れ、参照極として銀-塩化銀電極（電気化学計器製4083型）、作用極、対極として白金

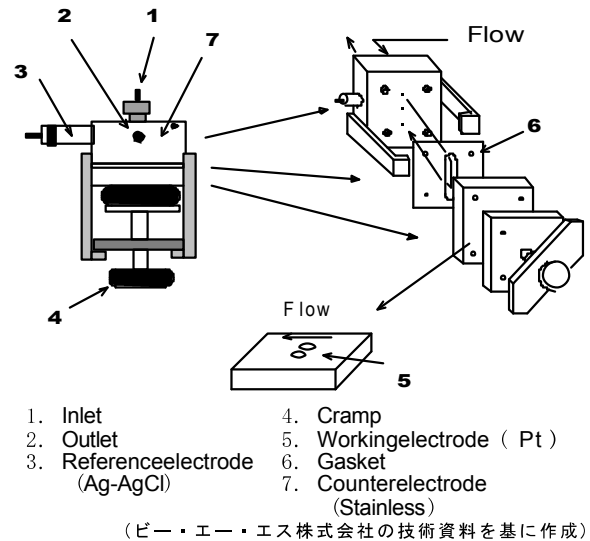
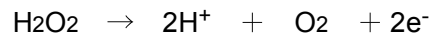


図2 フローセルの構造

電極（白金板10 \times 22mm）を電解槽にセットした。測定開始前に過酸化水素溶液へアルゴンガスを吹き込み約30分放置した後、測定を行った。

ポテンショスタット（北斗電工（株）製ポテンショスタットHB-151型）で電位を0から+1000mVまで一定の速度で電位を変化させ、この時に流れた電流量を測定した。この電位(E)と電流(I)の関係は図4に示す結果となり、+200 \sim +1000mV間で下式と考えられる酸化電流が得られた。



したがって、本実験装置においても+200 \sim 1000mV間で過酸化水素の測定が可能であることが示唆さ

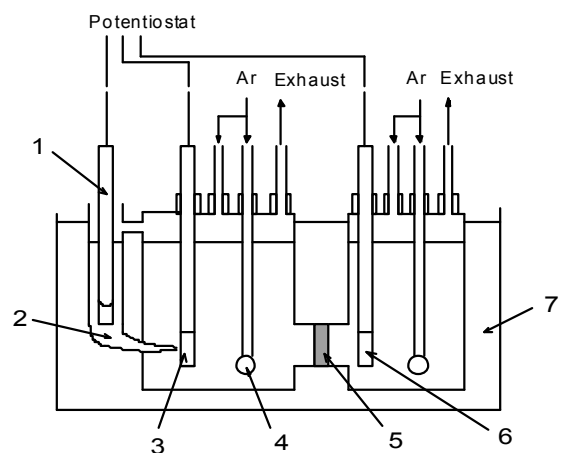


図3 電解槽

- | | |
|------------------------|----------------------|
| 1. Reference electrode | 5. Glassfilter |
| 2. Luggin capillary | 6. Counter electrode |
| 3. Working electrode | 7. Waterbath |
| 4. bubbltube | |

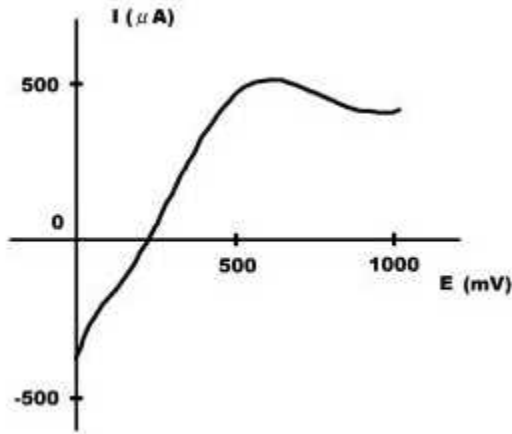


図 4 ボルタノグラム

100ug/ml H₂O₂ solution (pH7.010mMPhosphatebuffer)
 WE:Pt RE:Ag-AgCl CE:Pt
 Purgegas :Ar
 Potential :0 → 1000mV
 Scanspeed :1000mV/min
 Currentrange:10mA

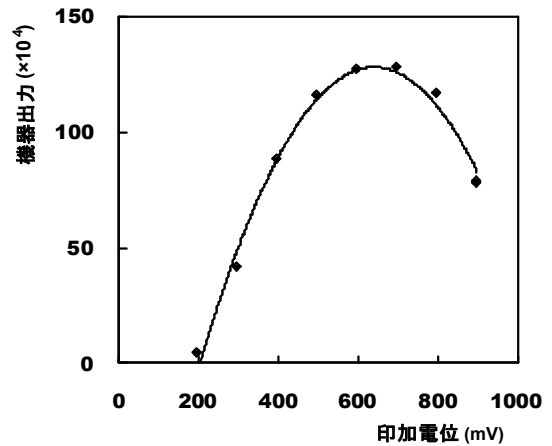


図 5 印加試験

H₂O₂ 1μg/ml (pH7.010mMPhosphatebuffer)
 Flow rate0.5ml/min DetectorTemp.30 °C

れた。

3. 2 印加試験

過酸化水素のボルタノグラムから得られた結果を基にして、測定最適電位を求めするために、ポテンシostatから電極の設定電位を +200～900mV 間で変化させ、1μg/mlの過酸化水素を注入した時の応答出力を測定した。この試験結果を図5に示す。200mVから増加した出力は+600～700mVで最大となりその後減少した。

この現象は600～700mVにおいて反応物質の電極界面への輸送力の限界に達し、限界電流となったものと考えられる。また、700mV以上で一定となら

ず減少傾向となったのは電極表面に酸素気泡が発生してしまったことによると考えられる。この結果は、3.1で行ったボルタノグラムで得られた印加電位-酸化電流 (+200～1000mV) の結果とよく一致していた。

3. 3 定量試験

過酸化水素をリン酸緩衝溶液で希釈し1ng/ml～10μg/mlの間で調製した。これを本実験装置に注入して、出力を調べた。測定には、印加試験において高い出力が得られた700mVを用いることとした。

図6, 図7は、各々1ng/ml～0.1μg/ml間, 1ng

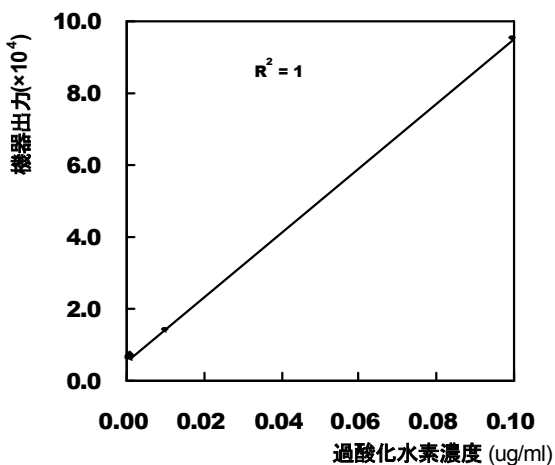


図 6 検量線 (H₂O₂ 1ng/ml～0.1μg/ml)
 pH7.010mMPhosphatebuffer
 Flow rate0.5ml/min DetectorTemp.30 °C
 Appliedvoltage700mV

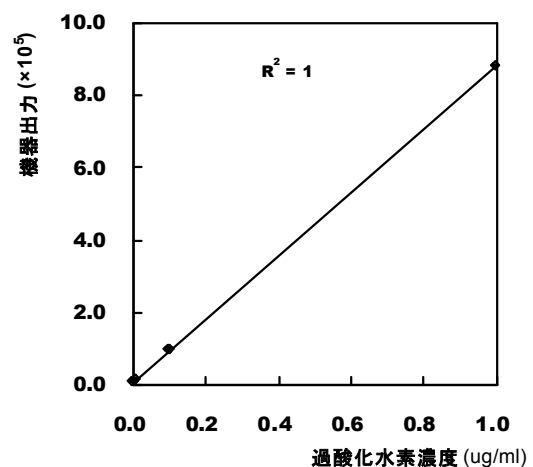


図 7 検量線 (H₂O₂ 1ng/ml～1μg/ml)
 pH7.010mMPhosphatebuffer
 Flowrate0.5ml/min DetectorTemp.30 °C
 Appliedvoltage700mV

/ml～1μg/ml間の過酸化水素濃度と出力の関係である。直線性があり、定量性があることが示された。

また、本装置では過酸化水素濃度で1ng/ml程度まで測定が可能であった。

次に1μg/ml～10μg/ml間で出力との関係を調べたところ直線性を失った。そこで、流速を変えてこの現象を調べた結果が図8である。0.2, 0.5, 1ml/minの各流速ではほぼ同様な傾向で直線性を失っていることが分かった。この5～10μg/ml 付近の出力状態の変化は、本装置における過酸化水素の酸化は、反応律速で進んでいるものの、この濃度範囲に達すると電極表面の反応が飽和状態となり生じた現象と考えられる。

3. 4 安定度試験

装置を連続的に使用した時の安定性を調べるために、1μg/mlの過酸化水素を10回、連続的に注入し、出力の変動係数(CV値)を調べた。測定は、温度と設定電位を変化させた3つの条件について行い、その時のCV値を比較した。この結果を表1に示す。各CV値は1%程度で十分実用に耐える値を得ることができたが、電位、温度が高いと電極反応によって生じた酸素が電極に付着し、CV値が比較的高くなる。一方、設定電位を下げ、温度を低めに設定することにより、これを抑えることができる。これは、実測定において測定限界を重視した測定には出力が最大を示す600～700mV、また、定量性を優先した測定にはより低い400mV程度に設定することが効果的であると示している。

4. まとめ

本年度は、今後の試験に使用する装置を組み上げ、過酸化水素と白金電極を用いて装置の基本性能についてデータを取得した。結果は以下のとおりである。

①試作した装置は、過酸化水素では1ng/ml程度まで測定が可能で、装置自体の感度は高い。検量線の相関も高く、レンジも広いため定量が可能である。また、変動係数も定量に耐える値が得られた。この結果から今後予定している、カーボンペースト電極等へ変更して行う試験にも耐えられる可能性が高いことがわかった。

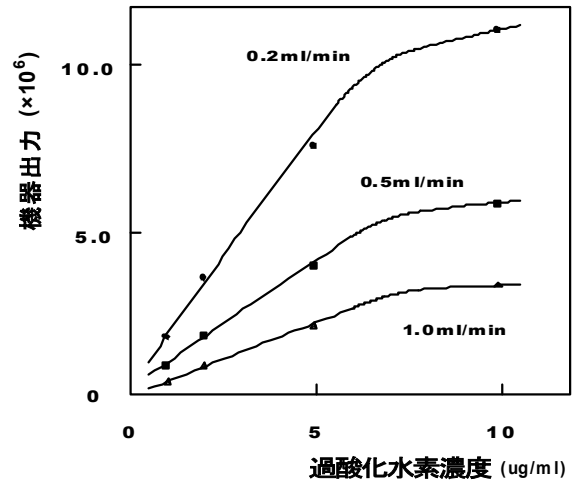


図8 出力飽和
H₂O₂ 1μg/ml～10μg/ml
(pH7.010mMPhosphatebuffer)
DetectorTemp.30℃
Appliedvoltage700mV

表1 安定度試験

Applied voltage	Temp.	CV
700mV	30℃	1.08%
700mV	35℃	1.31%
400mV	20℃	0.73%

H₂O₂ 1μg/ml (pH7.010mMPhosphatebuffer)
Flowrate0.5ml/min

②過酸化水素を用いた測定では、装置は電極表面の酸化反応に起因した電流量を反応律速の状態での測定できた。しかし、フローインジェクション分析なので電極近傍の条件以外にも送液量や温度、ガasket厚、緩衝液濃度・pH等についても分析結果に与える影響が高いと考えられ、今後これらの点についても検討を要する。さらに、酸素、水素等が発生する反応を利用するときは気泡の発生が測定に大きな影響を与えると考えられ、注意が必要である。

参考文献

- 1) 森文彦, 藤枝正之: 排水中の微量有機成分の分析に関する研究, 平成14年度千葉県工業試験場研究 16 (2002)
- 2) C. Petit, A, Gonzalez-Cortes, J-M. Kauffmann ; Talanta 42(1995)1783-1789