

# [ 3 ] マグネチックスター型イオン電極の水質自動計測器への応用と効果

松下電器産業(株) 無線研究所 ○平田 寛 新井 正直  
" " 塔之岡 尚文

## 1. 緒 言

約10年前、加圧成形膜を用いていたイオン選択性電極の分野に、高温高压で焼結したセラミック膜を導入して以来、<sup>1)</sup> 従来の棒状電極に加えてマグネチックスター型(以後、略してMS型)電極を新たに開発し、<sup>2)</sup> さらに、MS型電極を用いて、種々の水質自動計測器の開発を進めて来た。<sup>3)</sup> 現在、水質総量規制の関係で話題を提供している、「塩化物イオン補正方式」の全自動COD測定装置もその一つである。

さて、セラミック膜を用いたイオン選択性電極が、従来の加圧成形膜や単結晶膜の電極に比べて優れた応答特性をもつことは、たびたび述べて来た。<sup>4)</sup> それらの中、ホットプレスしたセラミック膜の耐摩耗性や硬度などの機械的性質が、常温で加圧成形した感応膜に比べて格段に優れていることも、大きな特徴の一つであり、MS型電極は、この特徴を最大限に利用して、とくに再現性と寿命とを徹底的に追求したものである。

このセラミック膜のMS型電極への展開については、最近詳述しただけで省略し、本報では、まず、MS型電極の構造と応答性を簡単に述べた後、この電極の応用として、主として下排水の計測監視に用いるpH測定用MS型電極、カドミウム自動監視装置、シアン自動測定装置などについて概略を述べる。

## 2. マグネチックスター型イオン選択性電極

### 2・1 構造

図1にMS型電極の構造を示した。通常、マグネチックスターは、溶液の攪拌に用いるが、この電極では、セル内の接触子(マグネット)が、器壁を隔て、モータの軸に取付けられたマグネットと引合い、モータの回転とともに接触子が回転することを利用して、接触子の下の感応膜表面を摩擦するようになっている。試料溶液は、図の溶液入口から入り、感応膜の上に出て、接触子の上を通り、温度補償電極、比較電極液絡部の横を通過して、セル外に出る。溶液の流速は、2~5 ml/min. である。このようにして、感応膜上に発生した電位と比較電極(銀-塩化銀電極)電位との差を、常時、ミリボルトメータ(pHメータ)で読めば、目的とするイオンの濃度を求めることができる。この場合、接触子の膜上での回転や膜面の摩擦によって電氣的二重層の攪乱が起ることはなく、後述のように、ネルンスト式を満足する検量線が得られる。なお、比較電極液絡部と接触子の間の細い通路には、白金線を入れて泡切れをよくし、気泡による短絡を未然に防ぐ。

### 2・2 応答特性

一例として、鉛イオン用MS型電極の応答特性について述べる。イオン強度を硝酸カリウムで0.1 Mに調節して測定すれば、この電極は $10^{-1} \sim 10^{-7}$  Mでネルンスト応答を示し、0.01 ppmまで十分測定可能である。そ

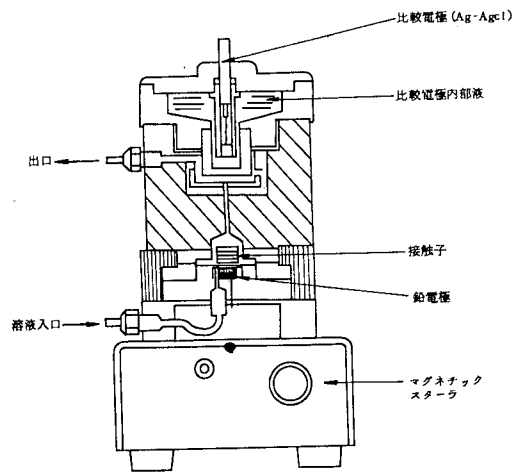


図1 マグネチックスター型イオン電極の構造

れゆえ、この電極は、鉛の上場排水の排出基準のみならず、環境基準（0.1ppm）付近の測定にも使用できる。また、この電極の感応膜は、固相反応によって得られた硫化鉛と硫化銀とを、ホットプレス（500℃、10<sup>10</sup>psi）して作成してある。ホットプレス膜の特徴の一つとして、応答速度の早いことが挙げられるが、とくに、低濃度域では、加圧成形膜電極よりかなり早く、2ml/min. の流速で2～4分間試料溶液を流すことによって電位平衡に到達する。さらに、寿命試験の結果では、5000時間経過した現在、0.1、0.01ppmの平衡電位はほとんど変化せず、強い酸化剤や還元剤によって感応膜が犯されない限り、電位は安定しており、校正する必要はほとんどないといえる。

### 3. pH測定用マグネチックスター型電極

pH測定用電極には、通常、ガラス電極が用いられるが、下廃水の監視や処理の自動制御には、ジェット洗浄や超音波洗浄では不十分であって、ガラス膜面に油脂類やコロイド状物質による汚れが残る可能性が多いので、MS型ガラス電極を作って、できる限り悪い条件で、再現性と寿命を調べた。

#### 3.1 構造

図2は、pH用MS型電極の構造図である。構造上のもっとも大きな特徴は、ガラス電極にある。従来のガラス電極のように、薄くて、彎曲して、内部にpH7の標準溶液が入っているような構造のものでは、MS型にすることはできない。それゆえ、この電極では、pH感応性ガラスのロッドをスライスして作った平板状のガラス膜に、特殊な方法でリード線が付けられ、カップリング剤で処理した後、接着剤に埋め込まれるので、完全に固体化されて、内部に標準溶液も標準電極（銀-塩化銀電極）も含まず、非常に簡単な構造になっている。このように、零点と等温交点および接着剤の膨潤とガラスの溶解によるガラス膜の剥離防止、この2つの技術的な難点を克服することによって、JISZ8805のガラス電極衝撃試験法で、従来のものより数十倍以上の強度のある電極を作製することができた。この電極を用いて図のような検出器を組立てたので、ガラス膜表面は、接触子によって、絶えず機械的に研磨できるようになった。この際、試料水は、上部中央の穴から接触子の回転に伴

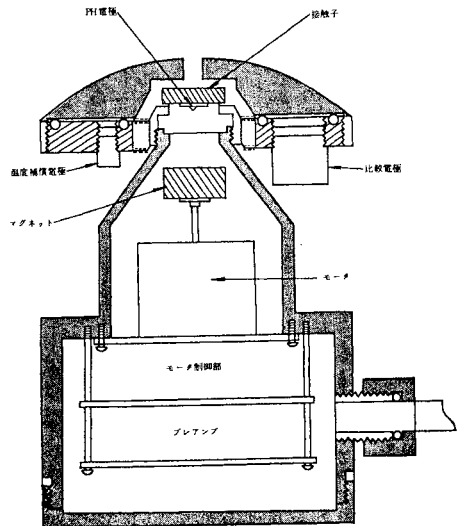


図2 マグネチックスター型pH電極の構造図

って吸い込まれ、ガラス電極の横を通過して、比較電極や温度補償電極の側に抜ける。比較電極は、液絡部がテフロン粉末と塩化カリウム混合物のホットプレスによって作られており、内部液の滲出がきわめて少なく、寿命が少なくとも2～3年ある。この検出器には、モーター制御部とプレアンプが内蔵されており、pH電極と比較電極の間に発生した電位差が温度補償電極で温度補償されて、プレアンプからケーブルを通過して、記録計に伝えられる。

#### 3.2 応答特性

このMS型pH電極は、pH1～12の範囲でネルンスト応答を示し、このpH範囲における25℃の電位幅は59～60mV/pHである。熔融したガラスを吹いて作る従来の方法と異なる製造法のため、pHに対する応答性が懸念されたが、ガラスロッドの作り方が適切であれば、十分な電位幅、速やかなダイナミックレスポンスを得ることは、さほど困難な問題ではない。下水処理場でのほぼ1年に亘る試験結果から、再現性、寿命と

もに非常に優れていることが確認された。

#### 4. カドミウム自動監視装置

##### 4・1 測定の実理と装置の構成

本装置は、陰イオン交換樹脂によるカドミウムの分離濃縮法とイオン電極法の組合せによって、下水中の極微量のカドミウムを測定できる。

##### (測定原理)

試料溶液に濃塩酸を加えて加熱し、水酸化物、炭酸塩、硫化物など不溶性のカドミウム塩を溶解させる。冷却後、不溶解物を濾過する。濾液中の妨害重金属イオン（鉄、銅、鉛、銀など）は、サリチル酸とチオ尿素を加えて隠蔽する。次に、この濾液は、陰イオン交換樹脂カラムに導入される。ここで、カドミウムだけが吸着され、共存する無機物や有機物の大部分が流し出される。しかる後、樹脂に吸着したカドミウムを純水で溶解させ、緩衝液を加えて、イオン電極で測定する。

##### (装置の構成)

装置のフローシートを図3に示した。装置は、制御部、前処理部、分離・濃縮部、検出部、試薬用タンク収納部より構成される。調整槽から採取された試料水は、濃塩酸とともに、ポンプによって前処理部に送られ、Hで加熱溶解された後、冷却、濾過後、1ℓ計量器で計量される。この1ℓの溶液を、MPポンプで陰イオン交換樹脂(Dowex 1-X80ℓ形)カラムに送る。溶解したカドミウムイオンは、SP型イオン電極で測定される。

SP型電極(固体共役対電極)は、図4に示すように、指示側にはMS型電極と同じ硫化カドミウム-硫化銀のホットプレス感応膜を用い、比較側に、硫化物系のホットプレスしたセラミックを用いて、主として有機物にもとずく電位を相殺できるようにした。その結果、たとえ、陰イオン交換樹脂から溶解してMS型電極では妨害となる有機物も、まったく妨害せず、この装置は、下水中のカドミウムを0.001ppmまで、正確に測定できるようになった。

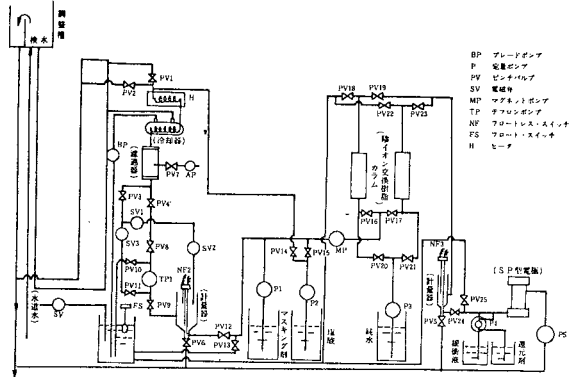


図3 カドミウム自動監視装置のフローシート

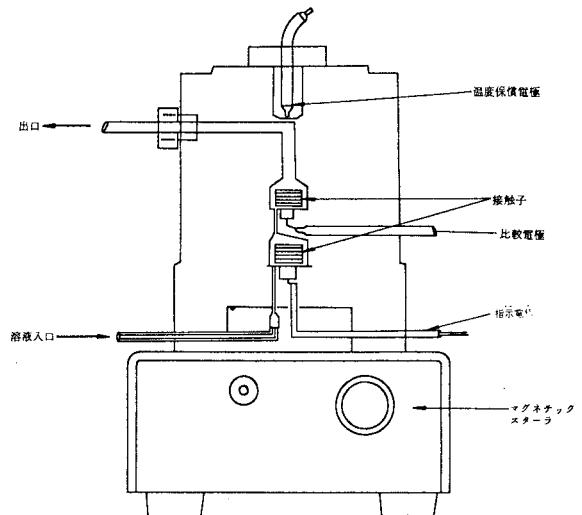


図4 カドミウムイオン用SP型電極の構造図

## 5. シアン測定装置

M S型イオン電極は、下水、河川水などの中の遊離シアンや全シアン定量や監視にも用いることができる。それらの中には、硫化物イオンが含まれていることが多く、硫化物イオンは、感応膜に対して非常に大きい妨害作用を及ぼすので、無機、有機の硫黄化合物を除去あるいは隠蔽しなければならない。そのために、従来、種々の手段がとられて来たが、いずれも不完全であるから、ここでは、過酸化鉛あるいは酸化ビスマスによって除去する方法を開発した。

### 5・1 連続式全シアン自動監視装置（全蒸留後処理方式）

本装置は、図5に示す如く、蒸留部、脱硫部、測定部、試薬タンク類収納部、電気制御部より構成される。検水入口から導入された試料水は、フラッシュエバポレータに少量ずつ連続的に滴下され、生じたシアン化水素が水蒸気とともに冷却された後、水酸化ナトリウム溶液と混合され、過酸化鉛カラムで硫化物イオンが除去されて、M S型電極で測定される。

シアンイオン用電極は、他のイオンの場合と異なり、溶液中のシアンと膜物質が反応し、溶解しやすい銀錯体を形成するので、とくに、濃厚なシアンイオンの溶液では減り方が激しく、かなり強く膜面を研磨しないと、再現性のある結果を求めることは困難である。この装置では、0.01ppmまでの全シアンに対して、再現性のある結果が、長期間に亘って期待できる。

### 5・2 連続式シアンアナライザ（UV錯体分解方式）

本装置は、紫外線照射によって、シアン錯体が分解することに着目し、分解生成したシアン化水素をガス透過膜で分離し、水酸化ナトリウムに吸収させて、前処理カラム（過酸化鉛）を通して硫化物イオン等の妨害物を除去した後、M S型シアンイオン電極で測定する。本装置は、紫外線照射部、脱硫・濾過部、アンパ記録計、試薬タンク部より構成される。その主な特徴は次の通りである。すなわち、1. 蒸留せずに全シアンが測定できる。しかも、紫外線を照射しなければ遊離シアンが、照射すれば全シアンが測定できる。2. 下水、河川水でよく問題になる有機物の妨害作用がない。3. 装置は小型、軽量、可搬型である。4. チオシアンとシアンの分別定量が可能。5. 10000ppmまで測定ができるから、メッキの工程管理に使用できる。6. 次亜塩素酸ソーダ（シアン処理用）溶液中でも測定できる。

その主な特徴は次の通り

りである。すなわち、1. 蒸留せずに全シアンが測定できる。しかも、紫外線を照射しなければ遊離シアンが、照射すれば全シアンが測定できる。2. 下水、河川水でよく問題になる有機物の妨害作用がない。3. 装置は小型、軽量、可搬型である。4. チオシアンとシアンの分別定量が可能。5. 10000ppmまで測定ができるから、メッキの工程管理に使用できる。6. 次亜塩素酸ソーダ（シアン処理用）溶液中でも測定できる。

## 6. 結 語

以上、pH、カドミウム、シアンを例として、マグネチックスター型イオン選択性電極の有効性について記述した。とくに、下廃水のような汚れのひどい膜面には、この型の機械的手段は有効である。

## 参考文献

- 1) H. Hirata et al, Anal. Chim. Acta, 51, 209 (1970)、54, 415 (1971)、etc.
- 2) 平田、新井、塔之岡、Nat. Tech. Rep., 20, 553 (1974)、 3) "、24, 503 (1978)
- 4) "、25, 985 (1979)、 5) 平田、新井、塔之岡、日化誌「センサと化学」投稿中。

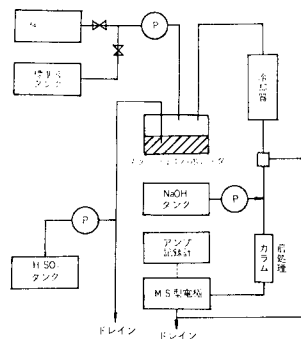


図5 連続式全シアン自動監視装置（全蒸留後処理方式）のフローシート

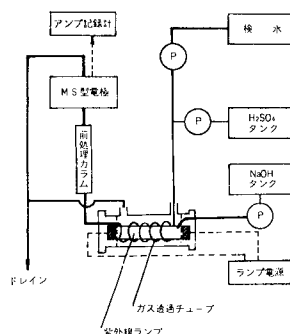


図6 連続式シアンアナライザ（UV錯体分解方式）のフローシート