

## 〈研究発表〉

### ダイヤモンド電極を用いた可搬型重金属測定装置の開発

山貫幹人<sup>1)</sup>、福嶋良助<sup>1)</sup>、松本浩一<sup>1)</sup>、栄長泰明<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 株式会社堀場製作所 開発センター (〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地,

E-mail: mikito.yamanuki@horiba.com, ryosuke.fukushima@horiba.com, koichi.matsumoto@horiba.com )

<sup>2)</sup> 慶應義塾大学理工学部 (〒223-8522 横浜市港北区日吉3-14-1, E-mail: einaga@chem.keio.ac.jp)

#### 概要

ポロンドープダイヤモンド電極を用いた、持ち運び可能な微量重金属イオン測定装置を開発した。卓上サイズであり、ユーティリティもコンセントひとつでありながら、亜鉛、銅、カドミウムなど、有害金属イオンをppbレベルで定量することが可能である。砒素の測定についても、これまでの電気化学法では不可能であったAs(V)の定量が排水基準レベルで可能であり、As(III)とAs(V)の合計量を、特別な前処理なしに簡便に定量することを可能とした。現場での実装試験結果と合わせて報告する。

キーワード: ダイヤモンド電極, 重金属, 電気化学法, ボルタンメトリー, 持ち運び可能

#### 1. はじめに

重金属イオンの測定は、土壌・農業・環境等、広い分野で注目が高まっている。その重要性は、国内に留まらず、成長著しい中国・インドを初めとするアジア各国においても、重金属イオンによる公害問題は重要な問題としてクローズアップされてきている。特に、飲料水や食物に含まれる砒素やカドミウムなどの重金属は、人の健康に直接影響を及ぼすため、発生源および住環境近傍など、あらゆる場所での測定が求められている。現在、広く用いられている原子吸光法や、誘導結合プラズマ(ICP)法では、キャリアガスの必要性や、装置サイズの問題から、その使用範囲は実験室内に限定されている。そのため、試料をサンプリングして実験室に持ち帰る必要があり、実験設備が少ない地域では、大量のサンプルを遠方まで運ばなければ、その安全性が確認できない状況である。

装置の小型化を可能とする測定手法として、電気化学的手法が有効であるが、重金属イオン測定においては、現場で求められている濃度域での検出を可能にするためには、電極を活性化したり<sup>1)</sup>、水銀を塗布する必要があるなど<sup>2),3)</sup>、簡便かつ安全に測定したいという、現場のニーズに完全に応えているとはいえない。また、カートリッジを用いた濃縮を組み合わせる方法もあるが<sup>4)</sup>、カートリッジは使い捨てであり、大量に消耗品が発生すると同時に、測定値を後から検証することが困難であるなど、実用上の課題があった。今回開発した装置では、検出部にダイヤモンド電極を用いることで、ppbレベルの重金属イオン測定を、簡便に行うことを可能とした。ダイヤモンド電極は耐久性が高く、繰り返し測定を行うことが可能である。このダイヤモンド電極を

用いた装置により、実際の排水測定での実測測定を行い、その利点と、今後の課題の洗い出しを行ったので報告する。

#### 2. ダイヤモンド電極

導電性ダイヤモンド電極は、近年、注目度が大幅に高まっている電極材料である。通常、ダイヤモンドは絶縁体であるが、ホウ素を1%程度ドープすることにより導電性を付加することが出来る。この導電性ダイヤモンドは、その優れた特性から、電極としても、電解合成やオゾン分解用に用いられるなど、応用範囲は広い。広い電位窓と低いバックグラウンド電流という特性があることから、電気化学分析の検出部としても、既存の電極材料と比べ、様々な優位性がある<sup>5),6)</sup>。たとえば、カソード側の広い測定領域を生かして、これまで用いられてきた金電極や白金電極では測定が難しかった、タンパク質<sup>7)</sup>や残留塩素の酸化側での定量<sup>8)</sup>などが報告されており、電気化学分析の領域を広げている。アノード側の測定領域も水銀電極に匹敵するほど広く、鉛・カドミウム・水銀の測定も可能である<sup>9)</sup>。今回我々が対象としている重金属イオン測定において、アノード側の測定領域が広いことは、大きなメリットである。さらに、バックグラウンド電流は既存の炭素電極に比べ、約10分の1~100分の1であり、検出限界を原子吸光法とほぼ同等のサブppbレベルまで向上させることが出来た。ユーティリティがほとんど不要であることを考え合わせれば、現場測定でスクリーニング測定として用いるには、十分な性能を有していると考えられる。

ダイヤモンド電極の作成法は複数あるが、堀場製作所

では、マイクロ波プラズマ CVD 法を用いている。重金属の混入がなく、測定対象への汚染物質の溶出がないことから、本報告で示すような、極微量の重金属イオンを定量する用途には最適な電極といえよう。

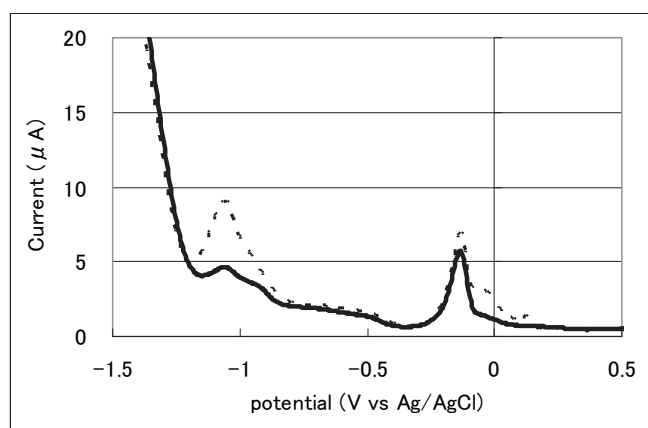
### 3. 装置概要

今回製作した装置の概要を示す。大きさは幅 200x 高さ 342 x 奥行き 315 (mm)と、ほぼ A4 サイズのフットプリントであり、どこにでも手で持って行って、設置することが出来る。電気化学法の特徴として、暖気が不要であり、電源さえあればすぐに測定できる。測定試料は上部から投入し、測定開始ボタンを押すだけで、自動で測定が可能である。検量線が内蔵されており、測定終了と同時に濃度が表示される。電気化学法では、対象イオンが錯体を形成した場合には、試料液直接での測定が困難になることがあるが、このような試料については、電着工程の後に自動で溶液を交換し、測定時は一般の緩衝液などに置き換えてから測定することで、より感度良く金属イオンを検出できるモードも搭載している。工業排水のような共存物質の多い試料を測定する上で、高精度な定量を簡便に行うことを可能としている。

## 4. 重金属イオンの測定

### 4.1 排水中の重金属イオン

現場測定が望まれている物質として、砒素・カドミウム・亜鉛イオンなどが上げられる。まず、重金属イオ



**Fig.1:** Differential Pulse Voltammogram of drain water sample from semiconductor factory

Solid line; drain water sample from semiconductor factory,

Dotted line; the sample added Zn as 50 ppb,

Sample pretreatment; diluted 10 times with acetate buffer,

Measurement condition; initial potential -1.7V, retention time 5min, scan rate 0.5V/s, final potential +1.0V, pulse height 100mV, pulse width 40ms, pulse period 400ms.

ン同士の混合サンプルの例として、工場排水中の銅イオンおよび亜鉛イオンを対象として原理検証を行った。その結果を Fig.1 に示す。塩強度および pH 緩衝能が低い試料であったことから、試料溶液を酢酸緩衝液で 10 倍に希釈して用いた。測定原理は、ディファレンシャルパルス・ボルタンメトリーで、2 種類の金属イオンはそれぞれ独立して観測された。 $-0.1V$  付近に観測されたピークと、事前に作成した検量線から、銅イオン濃度は、17ppb と同定された。実際の試料中の濃度に換算すると、0.17ppm である。亜鉛イオンについては、亜鉛に起因する  $-1.0V$  のピークが不明瞭のため、標準添加法により定量を行った結果、25ppb と定量された。実際の試料中の濃度に換算すると、亜鉛イオン 0.25ppm である。この結果は、ICP-OES (HORIBA ULTIMA2) を用いて測定した結果 (Cu 0.1ppm, Zn 0.2ppm; 多成分同時測定モード) と一致しており、十分な定量精度を有しているといえる。また、今回はサンプルの緩衝能の変動を担保するため、濃度としては 10 分の 1 に希釈しているが、サンプルの液性の変動が少ない環境であれば、混合割合を調整することで、対象イオンがより低濃度でも定量が可能である。

### 4.2 実装試験

砒素を対象イオンとして、実装試験を行った。砒素は 3 価と 5 価が存在し、その毒性は 5 価のほうが高い。しかし、既存の手法では、5 価を直接測ることはできず、たとえば原子吸光法や ICP 発光法で砒素イオンの全量を知るためには、試料中の砒素イオンをすべて水素化してから測定する必要があった。これに対し、慶応大学により開発された手法<sup>10,11)</sup>では、3 価と 5 価の混ざったサンプルを直接定量することが可能である。また、砒素とカドミウムは、ICP 発光分析法で観測される信号間の位置が近く、分離が難しいが、電気化学法では測定条件の設定により、互いに干渉影響なく定量することが可能である。この手法を用いて、実装試験を行った。

実装試験は、排水中に砒素が含まれないことを確認するスクリーニングへの適応可能性検討を目的とした。期間中は月 2 回の測定を行った。すべての測定は電気化学分析を行った経験のない現地作業者が行った。実試料は、測定当日に必要な量の採取を行い、液温が室温と一致してから測定を行った。実試料 100mL に対し、塩酸 1mL、塩化ナトリウム 11.7g を加え、測定試料とした。測定試料 4.5mL と金 1000ppm 溶液 0.5mL を測定セルに採り、電気化学測定を行った。測定後は、測定セルおよびダイヤモンド電極は水洗のみを行い、大気中にて保管した。今回は、実試料中の砒素濃度が非常に低いことが前提であり、毎回、実試料測定前に、

標準試料を用いて、装置の動作確認を行っている。砒素濃度 0.05ppm の標準溶液での確認を行った結果、期間を通しての感度の変動は 8.1%(FS 0.2ppm)であった。さらに標準添加法により定量、もしくは検出下限以下の判断を行った。その結果、すべて検出下限の 0.01ppm を下回る結果であった。ICP 発光法からも試料中の砒素濃度が 0.01ppm 以下であることは裏付けられている。

今回の実装試験において特に注目すべき点として、ダイヤモンド電極では、長期間にわたり電気化学性能が劣化しないことが挙げられる。今回の実装試験においても、1 日の測定終了後には、水洗のみを行い、大気中にて乾燥状態で保管したが、長期的なドリフトなどの性能低下は見られなかった。全体を通して、実際の作業から、サンプル量の少なさと、手順の簡便さを評価する声を多く頂くなど、本装置は実装時に有利な特質を多く備えているといえる。

## 5. まとめ

ダイヤモンド電極を用いた重金属測定装置は、排水測定において、簡便な操作で ppb レベルの金属イオンを定量することが出来る。ダイヤモンド電極を用いることで、感度の向上や測定対象が広がるだけでなく、実装試験にも耐え得る安定性・耐久性を有することがわかった。前処理を適切に行えば、農作物や土壌などの測定にも応用でき、今後は、排水など液体試料の測定に留まらず、各分野での活用が期待される。

## 参考文献

- 1) 藤田昌司, 福泉敦尚, 村山盛行, 清水継之介, 富田 誠, 稲垣静枝, 糸永真吾: 水銀フリー・ボルタンメトリー分析計「FIELDER」による土壌中重金属の迅速分析, 環境システム計測制御学会誌, Vol.2, No.2/3, pp. 84-85 (2007).
- 2) 石山 高, 高橋 基之, 鈴木 幸治, 古庄 義明: 水銀膜微小電極を用いたストリッピングボルタンメトリーによる土壌中亜鉛, カドミウム, 銅及び鉛の簡易迅速定量, 水環境学会誌, Vol.27, pp. 715-720 (2004)
- 3) 石山 高, 高橋 基之, 鈴木 幸治, 古庄 義明: ストリッピングボルタンメトリーを適用した鉛汚染土壌のオンサイト評価手法の開発, 水環境学会誌, Vol.29, pp. 115-120 (2006)
- 4) 橋本泰作: 土壌汚染対策の最新動向と調査・浄化法, 産業と環境, Vol.36, pp. 77-80. (2007)
- 5) 藤嶋 昭, 栄長泰明, Tata N. Rao, Donald A. Tryk: “Diamond Electrochemistry”, BKC Inc. and Elsevier, 2005
- 6) 栄長泰明: ダイヤモンド電極による電気化学センサの展開, NEW DIAMOND, Vol.89, pp.2-8 (2008)
- 7) M. Chiku, T. A. Ivandini, A. Kamiya, A. Fujishima and Y. Einaga: *J. Electroanal. Chem.*, Vol.612, 201 (2008).
- 8) M. Murata, T. A. Ivandini, M. Shibata, S. Nomura, A. Fujishima and Y. Einaga: *J. Electroanal. Chem.*, Vol.612, 29 (2008).
- 9) A. Manivannan, D. A. Tryk and A. Fujishima: *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol.2, 455, (1999)
- 10) D. Yamada, T. A. Ivandini, M. Komatsu, A. Fujishima and Y. Einaga: *J. Electroanal. Chem.*, Vol.615, 145 (2008).
- 11) 特許第 4215132 号、2008 年 11 月 14 日