

ダイヤモンド電極を用いた量産型オゾン水濃度センサ

Ozone water concentration sensor using boron doped diamond (BDD) electrodes

○栗原 香^{*}、赤井和美^{**}、横山正史^{*}、田村駿人^{***}、栄長泰明^{**}

*：株式会社サイオクス， **：慶應義塾大学理工学部， ***：住友化学株式会社

論文要旨

ホウ素ドープダイヤモンド電極を搭載した量産対応型オゾンセンサを用いて、溶存オゾン濃度を再現性良く測定できることを確認した。本センサは次亜塩素酸の干渉が見られず、異なる pH においても感度の変動しないため、様々な環境で簡便に精度よく溶存オゾン濃度を測定できると期待される。

It was confirmed that the dissolved ozone concentration could be measured with good reproducibility using boron doped diamond electrodes. In addition, this sensor does not show interference of hypochlorous acid ion and does not change sensitivity even at different pH.

キーワード：オゾン水、濃度測定、ダイヤモンド電極、BDD

1. はじめに

昨今、感染症流行などで衛生意識が高まり、ウイルス不活化効果のあるオゾン水が注目されている[1]。オゾン水を衛生用途や水処理、半導体などの応用に使用する場合、オゾンは揮発しやすく濃度が不安定になりやすいため濃度管理が重要になるにもかかわらず、従来技術ではオゾン水濃度測定に多くの課題があった。一般的に使用されているオゾン水濃度測定機としてはUV吸光度式と隔膜式センサがある。前者は258 nm付近の光源、受光機を用いるが、この波長の光源は水銀ランプが多く環境に有害でサイズが大きく、また、原水との吸光度差を比較する必要があり、フローシステムやセルの管理など高コストになりやすい。隔膜式センサは隔膜と電解液の管理が必要であり、遊離塩素の干渉を受ける場合がある[2]。一方、ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)電極は電位窓が広く暗電流が小さいことから高感度な電気化学センサとして注目されており、環境センサ、生体物質や各種薬品、ウイルスなどのセンサ応用が報告されている[3]。BDD電極は電解オゾン水生成にも使用されるが[4,5]、オゾン水測定においても、これまでマイクロ電極を用いて、オゾンの還元反応($O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$)に対応した電流値により、良好な検量線が得られることが報告されている[6]。しかし現状、ハンディタイプで簡便にオゾン濃度を測定できるBDDセンサは、筆者の知るところまだ市販されていない。そこでBDD電極のみでオゾン水濃度測定用センサユニットを開発し、水道水ベースで作製したオゾン水の溶存オゾン濃度測定における測定安定性、水質依存性などについて検討した。

2. 実験方法

電極に用いたBDD薄膜は、シリコン基板表面にダイヤモンドパウダーによるシーディングを行い、ホットフィラメント化学気相成膜(HFCVD)装置により成膜を行った。膜厚は2.8 μm、ホウ素ドーピング濃度は $2.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ としている。BDD成膜基板は量産用ラインを用いて2.8 mm×8.8 mmにカットした後、同サイズの3チップをセンサユニットに搭載した。配線はBDD面から銀ペーストを用いて接続した。センサユニットのBDD電極の逆サイドにPalmsens社製マイクロポテンショスタット(sensit

smart) に直接接続できるコネクタを取り付けた後、BDD-配線接続部を絶縁樹脂で埋め込んだ。各電極の



図1 BDD 溶存オゾンセンサユニット

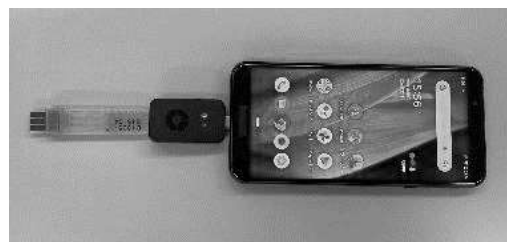


図2 BDD 溶存オゾンセンサのセッティング例

BDD 露出部は全て同じで $2.8 \text{ mm} \times 4.3 \text{ mm}$ (面積約 12 mm^2) とした。図中の BDD は上から対極、作用極、参照極となっている。なお、電極のサイズは用途に応じて複数準備した。完成したセンサユニットの例を図1に示す。ユニット全体のサイズは $14 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ である。作用極については文献[6]を参考に表面処理を行い、溶存オゾンに対して安定な感度を示すことを確認した。本センサユニットに上記マイクロポテンショスタットとアンドロイド端末を接続することで、図2に示すようにハンディタイプのオゾン濃度センサとして使用することが可能で、大型の装置を持ち運ぶことなくユースポイントで簡便に溶存オゾン濃度を測定することができる。

評価に使用したオゾン水は、水道水を原水として日科ミクロン社製ハンドレックスにより生成した。濃度の異なるオゾン水はオゾンの自然減衰を利用して調整し、溶存オゾン濃度の値は UV 吸光度計 260 nm の吸光度から算出した。ポテンショスタットを用いた測定は、初期安定待機として 5 秒間 0 V に設定した後、LSV (linear sweep voltammetry)により、 0 V から -1.2 V まで 0.1 V/sec の掃引速度で評価した。測定に要する時間の合計は、待機時間を入れても 17 秒であった。

3. 実験結果及び考察

3-1 溶存オゾン濃度の測定と再現性

図3-1に溶存オゾン濃度を変えた場合の LSV 測定結果を、図3-2に UV 吸光度で測定した溶存オゾン濃度を横軸に、本センサのピーク電流密度の絶対値を縦軸にプロットしたものを示す。図3-1より、溶存オゾン濃度が高くなればピーク電流値がマイナス方向に増加し、ピーク電位もマイナス側にシフトしていく様子が見られる。図3-2には、図3-1に対応するプロット(○1st)に加えて、別の測定データ(2, 3, 4 回目)も合わせて示した。これらのデータは測定日を変えたものも含まれているが、図3-2にみられる通りプロットは同一直線上に乗っており、溶存オゾン濃度と BDD センサのピーク電流値の相

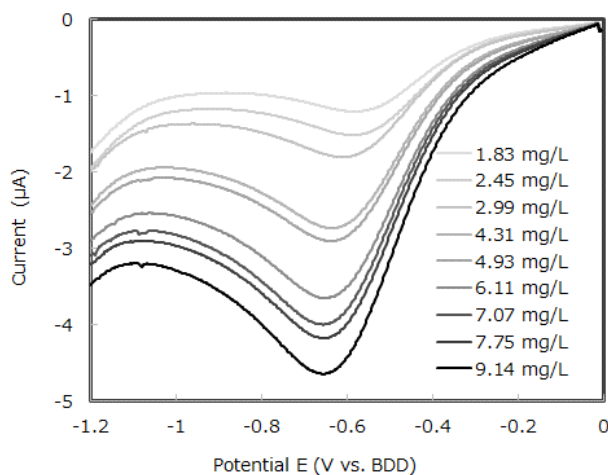


図3-1 オゾン濃度を変えたときの LSV 信号

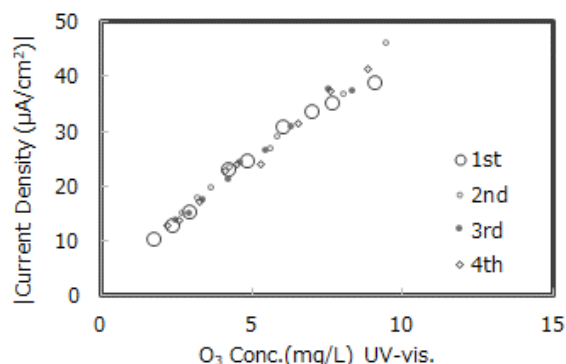


図3-2 UV 吸光度計によるオゾン濃度と LSV 電流ピーク値との関係

関係数(R²)は 0.98 と高く、安定な特性を示すことが分かった。

3-2 干渉物質(次亜塩素酸)の影響

オゾン水を水道水から生成する場合にはカルキ(次亜塩素酸カルシウム)がセンサ感度に干渉する懸念があり、次亜塩素酸の BDD センサへの影響検証は重要である。そこで、次亜塩素酸の存在下で溶存オゾン濃度を測定する実験を行った。試験液としては水道水(条件1)、水道水+次亜塩素酸ナトリウム(条件2)、水道水から作製したオゾン水(条件3)、水道水ベースオゾン水+次亜塩素酸ナトリウム(条件4)の4種類を作製し、それぞれ UV 吸光度計と BDD センサを用いた溶存オゾン濃度の測定、及び有効塩素濃度に応じて発色する DPD 試薬による評価を行った。ここで条件3と条件4の試験液は UV 吸光度計による溶存オゾン濃度が同等になるよう調整した。表1に溶存オゾン濃度(UV 吸光度計)、有効塩素濃度(DPD 試薬)、及び BDD センサによるピーク電流値を、図4に BDD センサによる LSV 測定結果(ピーク電流密度)を示す。図4の条件2から BDD センサによる LSV 結果には次亜塩素酸による特有のピークは観察されず、条件3、4の比較から、オゾン水中の次亜塩素酸濃度に差があっても LSV 電流値には影響しないことが確認された。

表1 次亜塩素酸による干渉評価時の実験条件

	試験液	UV 吸光度計で測定した溶存オゾン濃度	DPD 試薬による有効塩素濃度	BDD センサによる LSV ピーク電流密度 (E = -0.7V)
条件1	水道水のみ	0 mg/L	0.25 mg/L	-0.94 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
条件2	水道水+次亜塩素酸	0 mg/L	0.86 mg/L	-0.70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
条件3	オゾン水のみ	3.8 mg/L	0.33 mg/L(参考値)	-11.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
条件4	オゾン水+次亜塩素酸	3.1 mg/L	1.61 mg/L(参考値)	-11.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

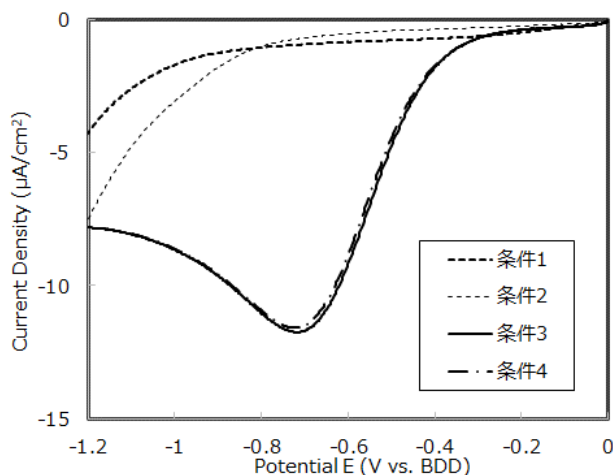


図4 各試料の BDD センサによる LSV 測定プロファイル

なお、上記結果の溶存オゾン濃度については UV 吸光度計の結果がほぼ正確と考えているが、有効塩素濃度評価は2つの点で難しい。1点目は次亜塩素酸とオゾンの反応である。実際に水道水に次亜塩素酸ナトリウム(約 1ppm)を添加してからオゾン水を生成したところ、DPD 比色強度はオゾン水生成前に比較して 1/3 程度に低下した。これは次亜塩素酸がオゾンとの反応により低減したことを反映していると考えられる。2点目は DPD 試薬へのオゾンの妨害効果であり、次亜塩素酸を除去

した浄水から生成したオゾン水によっても DPD の着色が見られることを確認した。そのため表1中の「DPD 試薬による有効塩素濃度」は、オゾンが存在する場合参考値とした。

3-3 pH 依存性

オゾン水は衛生用途だけではなく、水道局の高度浄水処理や半導体基板の洗浄など、大規模プラントでも使用される。文献[7]によると pH によってオゾンの溶解度が変化し、最も安定に溶解状態が保たれるのが pH5~6 の弱酸性であることから、大量にオゾン水を使用する際にはオゾン水の pH を制御

する場合がある。そこで本BDDセンサの感度がオゾン水のpHによってどのように変動するかを調査した。本実験ではpHの異なる原水からオゾン水を生成することは装置上困難であったため、水道水から生成したオゾン水にpHを変化させた1 mol/Lのリン酸緩衝液(PB)を10 vol% 添加し、 $O_3 / 0.1 M$ PB (pH 制御) として測定した。pHは、5, 6, 7, 8の4種類を用い、LSV測定はこれまでと同じ条件とした。結果を図5に示すが、驚くべきことにpHを変化させてもLSVピーク電流密度の値とUV吸光度計で測定したオゾン濃度の値の関係(直線の傾き)は一致しており、本BDDセンサの感度はpHの影響をほとんど受けないことが示された。

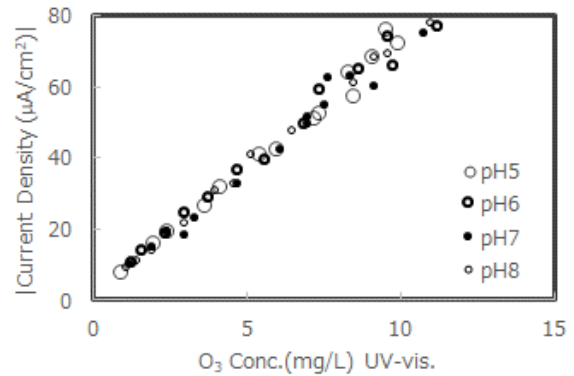


図5 pHが異なるオゾン水を用いた場合のUV吸光度計による溶存オゾン濃度とBDDセンサのピーク電流値の関係

4. まとめ

ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)電極を用いた3電極センサによって、水道水を原水として作成したオゾン水の溶存オゾン濃度を安定に測定できることを確認した。今回用いたセンサは量産化を念頭に置いて設計しており、個体差が小さくユースポイントで手軽にオゾン水濃度を精度よく測定できる。また水道水などで問題になりやすい次亜塩素酸の干渉がほぼゼロに近いこと、及びpHの値によらず同じ感度が得られることも確認した。pHに依存しない現象の理論説明は今後の課題ではあるが、広い応用範囲で使いやすいと考えられる。本センサの測定濃度範囲、感度の安定性、水質による感度変化の補正方法については現在検討を進めており、今後は測定機の工夫で軽く持ち運びやすく、正確な溶存オゾン濃度をどこでも簡単に測定できるセンサを、低コストで実現することを目指している。

参考文献

- [1] K. Nakamuro, et. al., Quantitative evaluation of the inactivation effect of ozonated water on SARS-CoV-2 based on corrected CT values. *Ozone: Sci. Eng.*, **2022**, 44, 148.
- [2] オゾン濃度測定方法—改訂版, 日本オゾン協会 2018.
- [3] Y. Einaga, Diamond electrodes for electrochemical analysis. *J. Appl. Electrochem.*, **2010**, 40, 1807.
- [4] Y. Nishiki, et. al., Performances of Small-Sized Generator of Ozone-Dissolved Water Using Boron-Doped Diamond Electrodes. *Ozone: Sci. Eng.*, **2011**, 33, 114.
- [5] Y. Honda, et. al., An electrolyte-free system for ozone generation using heavily boron-doped diamond electrodes. *Diamond Relat. Mater.*, **2013**, 40, 7.
- [6] Y. Ishii, et. al., Development of Electrolyte-Free Ozone Sensors Using Boron-Doped Diamond Electrodes. *Anal. Chem.*, **2013**, 85, 4284.
- [7] G. V. Egorova, et. al., Ozone Solubility in Water. *Moscow University Chemistry Bulletin*, **2015**, 70, No. 5, 207.