

自然電位観測用のゲル化電極の試作

村上英記（高知大学教育研究部自然科学系理学部門）

Experimental production of a gel copper-copper sulfate electrode for measuring self-potential

Murakami, H. (Natural Science Cluster-Science Unit, Research and Education Faculty, National University Corporation Kochi University)

We developed a gel copper-copper sulfate electrode to stop leaking of copper sulfate electrolyte. This electrode consists of copper wire and gel copper sulfate electrolyte. Polysaccharide thickeners (xanthan gum and guar gum), which are food additives used for conventional purposes as food thickeners, were used as viscosity improver. The gel state of gel copper sulfate electrolyte was stable for temperature range from 0°C to 85°C and was keeping during above one year.

1. はじめに

自然電位を測定する際には、金属と金属イオンを含む溶液あるいは金属と金属イオンを含む難溶性塩を組み合わせた非分極電極が利用される。電極の安定性などを論じた研究も数多く存在し^{1),2),3),4)}、陸上の測定では鉛-塩化鉛電極 (Pb-PbCl₂) が利用されることが多くなった。一方、低価格で作成も容易であるため銅-硫酸銅電極 (Cu-CuSO₄) が利用されることも多い。

しかし、銅-硫酸銅電極の使用では二つのことが問題になることがある；1) 硫酸銅溶液が大地に接する必要があるので電極下部がポーラスな構造（通常、セラミックやコルクが使用される）であるため長期間の観測では硫酸銅溶液が流出してしまい計測ができなくなることがある、2) 硫酸銅は劇物指定をされているため土壌・水質汚染に対する配慮が求められる。

硫酸銅溶液の流出を抑える方法として電極下部を粘土で覆う方法⁴⁾が従来からとられているが、本報告では硫酸銅溶液をゲル化させることで溶液の流出を最小限にとどめることが可能となるゲル化銅-硫酸銅電極の作成方法ならびに電極の特性について報告する。

2. ゲル化硫酸銅溶液の作成

硫酸銅溶液をゲル化させるために、増粘剤としてキサントタンガム (CAS 登録番号 11138-66-2) とグアーガム (CAS 登録番号 9000-30-0) を使用した。これらの増粘剤は、食品や化粧品の増粘剤として広く使用されており人体に対して安全であることが確認されており、入手も容易である。硫酸銅溶液の流出を防ぐために溶液をゲル状にした市販品があるが成分等は公開されていない⁵⁾。公開されている温度特性と今回作成した電極の温度特性から異なる増粘剤を使用しているものと考えられる。

飽和硫酸銅溶液にキサントタンガムあるいはグアーガムを単に混ぜるだけで、溶液をゲル化させることができる。硫酸銅は温度により溶解度が大きく変化するが、20°C（五水和硫酸銅 35.7g/水

100cc) から 40°C (五水和硫酸銅 53.6g/水 100cc) の範囲内で試作を試みた結果、おおよそ 2~3g 程度を混ぜることでゲル化させることが可能であった。水 100cc に対して増粘剤 1g が目安であるが、pH の低い硫酸銅溶液では多めに使用することでゲル化させることができた。粘性をさらに増したい場合には増粘剤を追加すればよい。飽和硫酸銅溶液に混ぜる際に、よくかき混ぜながら少量ずつ混ぜるとダマにならない。また、多少のダマは放置しておけば溶解する。

試験的に鉛-塩化鉛電極 (Pb-PbCl₂/KCl) で使用されることのある塩化カリウム (KCl) 溶液がゲル化できるかを試したところ、水 100cc/塩化カリウム 26g に対して 2g のキサンタンガムあるいはグアーガムを混ぜることで同様にゲル化することが確認できた。

3. ゲル化硫酸銅溶液及びゲル化硫酸銅電極の特性

ここでは、ゲル化硫酸銅溶液の温度特性と長期安定性ならびに、ゲル化銅-硫酸銅電極の温度特性とノイズ特性について述べる。

3-1. ゲル化硫酸銅溶液の温度特性

硫酸銅溶液をゲル化させるというアイデアは古くからあり、従来は寒天やゼラチンなどが利用されてきた。寒天やゼラチンを使用して硫酸銅溶液をゲル化させるためには、硫酸銅溶液を加熱して寒天・ゼラチンを混ぜて溶かし、そののち冷却する必要がある。寒天の凝固点/融点は 33-45°C/85-93°C、ゼラチンの凝固点/融点は 20-28°C/25-32°C である。ゼラチンの場合、凝固点/融点ともに低いので作成時には便利であるが、野外で長期利用する場合には気温上昇に伴いゲル状態が保たれず溶解してしまう場合もある。

今回使用した増粘剤 (キサンタンガムとグアーガム) に関する凝固点/融点に関するデータを発見することができなかった。また、硫酸銅溶液に混ぜるという特殊な使用方法なので、ゲル化硫酸銅溶液を入れた瓶を湯煎に入れ、温度によりゲル状態が変化する様子を目視にて調べた。室温 (25°C) から 85°C まで約 10°C ずつ温度を上昇させ、それぞれの温度を約 10 分程度維持して目視で観察をおこなったがゲル状態から液体状態になることはなかった。

冷蔵庫の製氷室に入れてゲル状態の変化を観察したが、-2°C で 24 時間放置して取り出した時には凍っていたが、室温から 0°C 付近までは特にゲル状態の変化は見られなかった。

3-2. ゲル化硫酸銅溶液の長期安定性

ゲル化させた状態がどの程度時間的に安定なのかを確認するために、二つの試験を実施した。一つは、通常の硫酸銅電極 (底部がセラミック) にゲル化硫酸銅溶液を入れ、その電極を硫酸銅溶液を入れた容器に浸けて放置し、もう一つは瓶にゲル化硫酸銅溶液を入れ蓋をした状態で放置した。約 1 年間放置した状態で、ゲル状態を目視にて観察したが、特に変化は見られなかった。

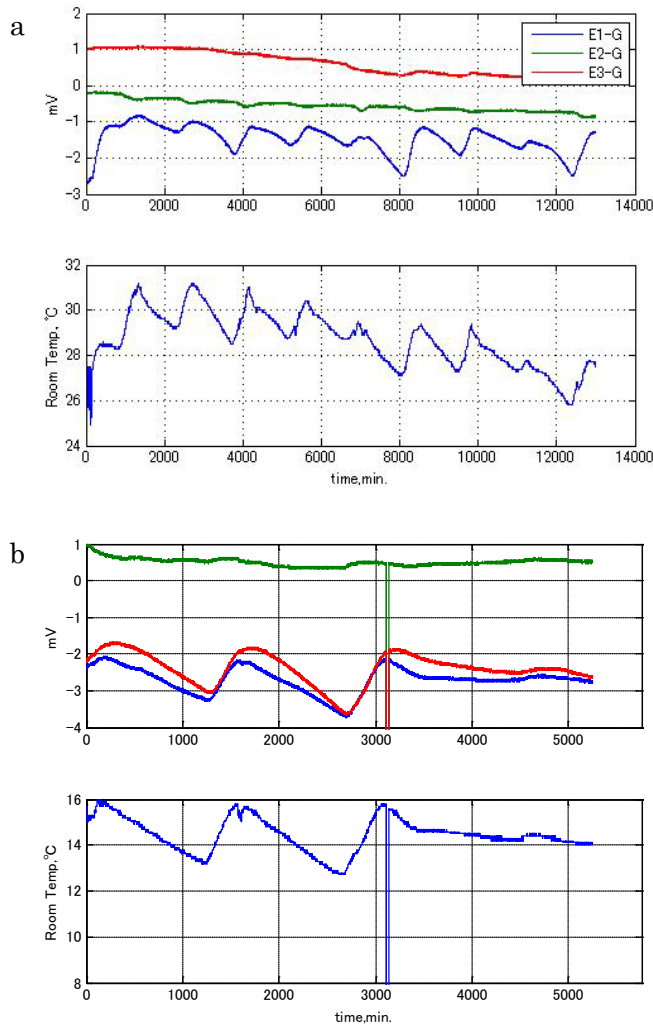
3-3. ゲル化銅-硫酸銅電極の温度特性

硫酸銅溶液をゲル化させた状態での電極の温度特性を求めるために、飽和硫酸銅溶液を入れた容器に 4 本のゲル化銅-硫酸銅電極 (底部セラミック) を浸し、4 本の電極の 1 本を基準として残り 3 本との電位差 (オフセット電位差) の時間変動を室温とともに計測した。

電極作成直後の約 9 日間の計測結果と電極作成後 4 ヶ月後の約 3 日の計測結果をそれぞれ第 1 図 a と第 1 図 b に示す。ただし、電極作成直後と 4 ヶ月後の計測では電極の組み合わせが違って

いる。なお、第1図 b における 3000 秒付近のスパイクはデータレコーダーの不具合によるものである。

電極の組み合わせにより、温度依存性が異なっている。ほとんど温度に依存しない組み合わせもあるが、温度に依存する組み合わせもある。温度依存する電極の組み合わせの温度係数は $0.2\text{--}0.3\text{mV}/^\circ\text{C}$ 程度ある。飽和銅-硫酸銅電極の温度係数は $0.9\text{mV}/^\circ\text{C}$ であるという報告⁴⁾があるが、ここで計測しているのは単体の電極の変動ではなく 2 本の電極の温度依存性の差になる。

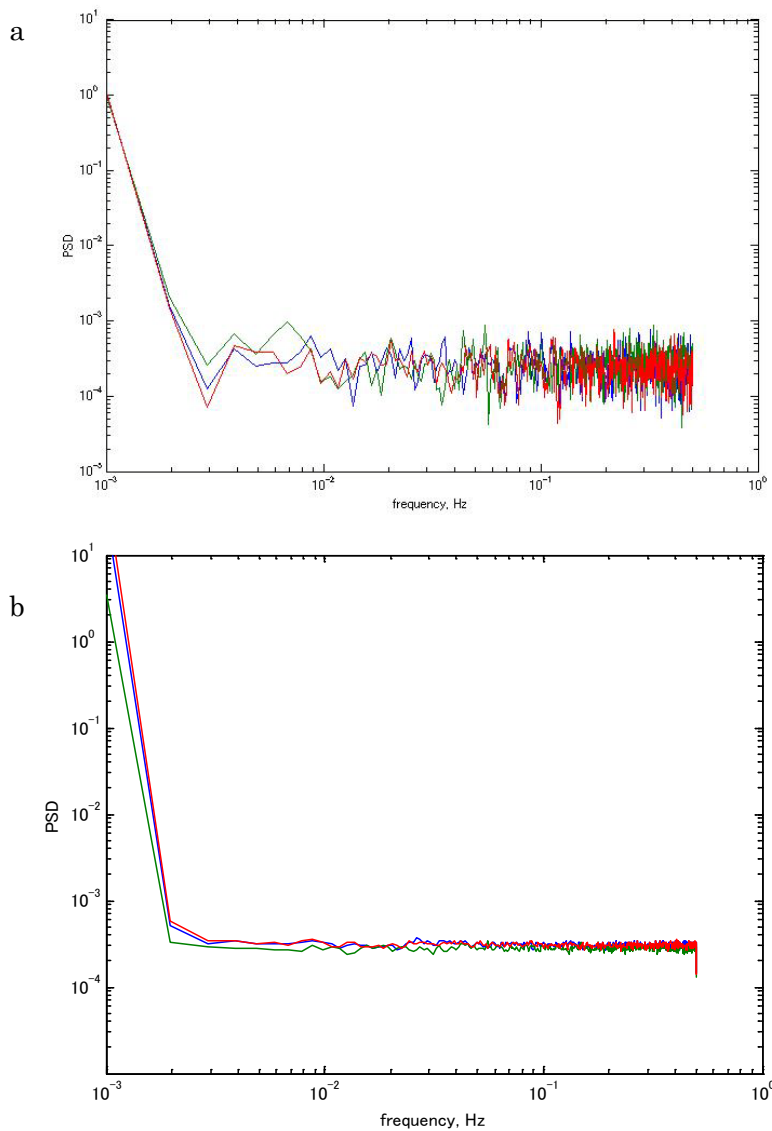


第1図 ゲル化銅-硫酸銅電極間のオフセット電位と室温の時間変動 a. 電極作成直後の約9日間, b. 電極作成4ヶ月後の約3日間

Fig.1 Time variation of the offset electric potential between gel copper-copper sulfate electrodes and room temperature a. during the first 9 days after producing electrodes, b. during about 3 days after 4 months of producing electrodes.

3-4. ゲル化銅-硫酸銅電極のノイズ特性

3-3で述べた実験の最中に得られたオフセット電位変動のパワースペクトル密度 (PSD) を求めた結果を第2図 a と第2図 b に示す。電極作成直後と4ヶ月後の計測では、PSD を求める際のデータ長やスタック数が異なるので短周期側の変動に差があるように見えるが、0.002Hz から0.5Hz の範囲で PSD のレベルが $3 \times 10^{-4} \text{ mV}^2\text{sec}$ で変化がないことがわかる。4ヶ月間でノイズレベルに大きな変動はなかったことがわかる。



第2図 ゲル化銅-硫酸銅電極間のオフセット電位の PSD a. 電極作成直後の約9日間, b. 電極作成4ヶ月後の約3日間

Fig.2 Power spectrum density of the offset electric potential between gel copper-copper sulfate electrodes a.during the first 9 days after producing electrodes, b. during about 3 days after 4 months of producing electrodes.

4. 硫酸銅溶液漏れに関する試験

実際の野外にて長期間の測定を実施しどの程度液漏れがあるかを検査する必要があるが、今回は実験室内で実施した簡易実験の結果について報告する。

三つの容器（容積 200cc）のそれぞれに 1) 水, 2) 十分湿らせた土, 3) 乾燥した土を入れ、ゲル化銅－硫酸銅電極を設置し約 1 週間放置した後に水ならびに土を採取し水 1000cc に入れて溶液中の銅イオン濃度を測定した。銅イオン濃度の測定には、パックテスト ZAK-Cu（共立理化学研究所）を用いて比色法にておこなった。

水の場合と十分湿らせた土の場合には 10mg/liter 以上であり、乾燥させた土（直接に電極が接した部分を除く）の場合には 1mg/liter 以下であった。電極の底部が水に接している場合には、過飽和状態のゲル状硫酸銅溶液が水に溶け出すためにイオン濃度が大きい、電極内部のゲル状硫酸銅溶液が大量に流出しているわけではない。ちなみに、環境省の定める銅イオンの一律排水基準（一日当たりの平均的な排出水の量が 50m³ 以上である工場又は事業場に係る排水水について適用される）は 3mg/liter である。自然電位計測で利用する硫酸銅程度であれば法的の適用対象になるとは考えられないが、環境への配慮という面からは硫酸銅溶液の流出は可能な限り抑えるべきであろう。

5. ゲル化硫酸銅溶液の処理に関する試み

大学等においては定期的に廃液処理が実施されているので、その際に処理を依頼するのが最も簡単である。しかし、今回作成したゲル化硫酸銅溶液をそのまま扱ってくれるかどうかはさだかではない。

ここでは、できるだけ簡便な方法でゲル化硫酸銅溶液を処理できるようにする試みを紹介する。まず、ゲル状硫酸銅溶液に水を加え十分液状化させる。次に、アルミホイル（廃アルミ缶でも良い）を細かくちぎったものを入れる。数日放置しておく、金属銅が析出して青い溶液が透明になる。これは Al と Cu のイオン化傾向の違いを利用して、 $3\text{Cu}^{2+} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Cu} + 2\text{Al}^{3+}$ という反応を発生させている⁶⁾。また、増粘剤もある程度分離してくる。溶液中にはアルミニウムイオンが存在するが、アルミニウムイオンに関する排出基準はないので、析出した金属銅や増粘剤を濾紙などで分離すれば溶液は廃棄可能となる。もちろん、銅イオンが十分に取り除かれているかは確認する必要がある。

6. まとめ

自然電位を測定するために使用する銅－硫酸銅電極の硫酸銅溶液の流出を最小限にするために、増粘性多糖類（キサンタンガム、グアーガム）を使用して硫酸銅溶液をゲル化させることを試みた。過飽和硫酸銅溶液に増粘剤を混ぜるだけの簡単な操作でゲル状にすることができる。従来の寒天やゼラチンを使う方法では加熱・冷却という過程が必要であるが、常温で作成できるので製作時間の短縮も図れる。

作成したゲル化硫酸銅溶液は、広い温度範囲（0℃から 85℃）でゲル状態を保っており、通常の野外測定で想定される温度範囲では問題がないことが確認された。また、ゲル化銅－硫酸銅電

極の温度特性ならびにノイズ特性も通常の銅－硫酸銅電極と特に大きな変化はない。

今回は実験室内のみでの観測であり、今後野外での測定による検証が必要な点も残されているが、人体に安全で入手の容易な増粘性多糖類を用いて硫酸銅溶液をゲル化させる方法は、硫酸銅溶液の漏れを最小限に抑えて観測の欠測の可能性を低減させると同時に環境への負荷も軽減させるための方策の一つとして有効と考えられる。

謝辞

今回の実験をするにあたり、実験用に銅－硫酸銅電極を貸与してくださった大志万直人・吉村令慧博士（京都大学防災研究所）に感謝いたします。

文献

- 1) Perrier, F.E., G. Petiau, G. Clerc, V. Bogorodsky, E. Erkul, L. Jouniaux, D. Lesmes, J. Macnae, J. M. Meunier, D. Morgan, D. Nascimento, G. Oettinger, G. Schwarz, H. Toh, M. J. Valiant, K. Vozoff, and O. Yazici-Cakin, A One-Year Systematic Study of Electrodes for Long Period Measurements of the Electric Field in Geophysical Environments, *J. Geomag. Geoelectr.*, 49, 1677-1696, 1997.
- 2) Petiau, G., Second Generation of Lead-lead Chloride Electrodes for Geophysical Applications, *Pure Appl. Geophys.*, 157, 357-382, 2000.
- 3) 橋本雅彦・高田麻美・福井文雄・長谷川和美, 地電流電極の長期安定性の調査結果等について, *Conductivity Anomaly 研究会論文集*, 78-85, 1994.
- 4) 橋本武志, 電極問題についての一考察, *Conductivity Anomaly 研究会論文集*, 86-97, 1994.
- 5) Farwest Corrosion Control Company, LEAK STOP GEL, 29 Jun 2010
<<http://www.farwestcorrosion.com/fwst/refelect/mcm02.htm>>
- 6) 越坂直広, 実験後の廃棄物の処理を通して環境への影響や環境保全の大切さを考えさせる教材の開発, *北海道立教育研究所附属理科教育センター研究紀要*, 18, 51-56, 2006.