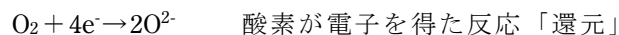
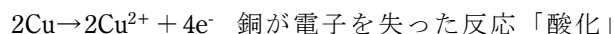


ORP測定について

酸化と還元

酸化とは物質が電子を失う事、還元とは物質が電子を得る事。ある物質の酸化型と還元型の混合系を酸化還元系と呼び、この系の中で、酸化反応と還元反応は常に可逆的に起こります。

たとえば酸化銅 $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$ の反応を見ると



2つの反応が同時に起こっています。

ORP

酸化還元系にある水溶液に白金や金のような不活性金属を挿入すると、金属の表面で電子がやりとりされ、1つの可逆電池が構成され、金属が溶液に対し一定の電位を持ちます。参照電極として標準水素電極を用い検出される電位差を酸化還元電位 (Oxidation-Reduction Potential) と呼び、ORP と表現します。酸化還元電位は次式で表されます。

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) = E_0 + 2.30259 \frac{RT}{nF} \log_{10} \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) \quad \text{式(1)}$$

E_h : 標準水素電極の電位を0としたときの酸化還元電位

E_0 : 標準酸化還元電位 ($[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ の場合の E_h)

n : 1分子あたり授受される電子の数 R : 気体定数 $8.31447 \text{ [JK}^{-1}\text{mol}^{-1}]$

F : ファラデー定数 96485 [C/mol] T : 水溶液の絶対温度 $[\text{K}]$

$[\text{Ox}]$: 酸化型の活量 $[\text{Red}]$: 還元型の活量

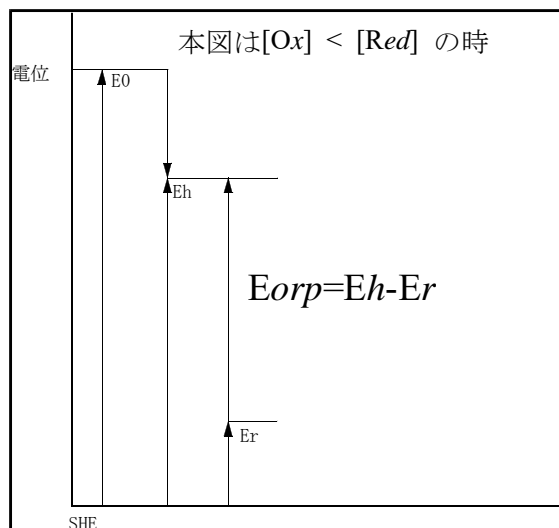
酸化還元電位 E_h により得られる情報は、その溶液が酸化傾向にあるのか還元傾向にあるのかを判断する指標で、pHとは異なり濃度を特定するものではありません。

ORP の測定法

ORP の測定には、pH 計と同等の入力抵抗を有する電位差計と白金や金電極および標準水素電極が必要です。但し、標準水素電極は水素ガスを用いるため取り扱いには注意が必要です。そこで、一般的には参照電極に銀-塩化銀電極を用います。銀-塩化銀電極は標準水素電極に対してある電位を持ち、またKCl濃度依存や温度依存性を持ちます。銀-塩化銀電極で測定される電位は次式の様になります。

$$E_{orp} = E_h - E_r \quad \text{式(2)}$$

E_{orp} : ORP計指示値 E_r : 銀-塩化銀電極電位



図①標準水素電極(SHE:Standard Hydrogen Electrode)と各電位の関係

表1に $2.30259RT/nF$ 値、表2に各種比較電極の電位を示します。

例えば、ORP計の確認に用いるキンヒドロソ標準物質を3.3mol銀-塩化銀電極と白金の組み合わせで測定すると25℃で256.6mVとなります。

25℃に於ける3.3mol銀-塩化銀電極の電位は表2より206mVなので、定義上の E_h は $E_h = 256.6 + 206 = 462.6 \text{ [mV]}$ となります。

温度 [°C]	2.30259RT/nF [mV]
0	54.19
5	55.18
10	56.17
15	57.17
20	58.16
25	59.15
30	60.14
35	61.13
40	62.13
45	63.12

表 1 2.30259RT/nFの値

温度 [°C]	飽和カロ メル電極	飽和銀-塩 化銀電極	3.3mol/l銀-塩 化銀電極
0	260	223	224
5	257	218	221
10	254	214	217
15	251	209	214
20	248	204	210
25	244	199	206
30	241	194	203
35	238	189	199
40	234	184	196
45	231	179	192

表2標準水素電極と各種比較電極との電位

ORP測定値の温度補正の考え方

ORP測定に影響を及ぼすパラメータ中で温度依存性があるのは主に標準電極電位 E_0 、2.30259RT/nFの値、比較電極電位です。温度補正が可能なのは比較電極電位のみです。 E_0 は単純物質であれば計算する事も可能ですが、通常実験的に求めるしかないと思われま

す。ORP指示値 E_{orp} を標準水素電極基準 ORP_{SHE} に換算するには次式で行います

$$ORP_{SHE} = E_{orp} + 223.54 - 0.6985t$$

t:液温[°C]

但し銀-塩化銀電極3.3molKClの場合