

技術資料

# ORP 計について

セントラル科学株式会社

## ORP 計について

### 1、ORP とは

ORP(Oxidation and Reduction Potential)は酸化還元電位の事をいう。

### 2、酸化還元電位

酸化還元系 ( $a\text{Ox} + ne^- \rightarrow b\text{Red}$ )を含む溶液に、化学的に侵されにくい金属(例えば白金線)を浸すと、金属と溶液中の物質系との間には絶えず電位の交換が生ずるため平衡状態が成立し、金属はある電位(E)をもつようになる。この電位を「酸化還元電位」という。溶液の酸化力または還元力の強さを表す量となる。この電位は一般的な電極電位と同じように標準水素電極を規準にして決定される。

酸化体 O が電極から n 個の電子を受け取り還元体 R になるような系では、酸化還元電位 E は次式で与えられる。

$$E_e = E^\circ - (RT/nF) \ln(a_o/a_r)$$

ここで、 $a_o$  と  $a_r$  は溶液中における酸化体および還元体の活量であり、 $F$ 、 $R$ 、 $T$  はそれぞれファラデー定数、気体定数および絶対温度である。また

$E^\circ$  は標準酸化還元電位(standard oxidation-reduction potential, standard redox potential)とよばれ、酸化体および還元体の濃度に依存せず、温度と圧力の関数であり、定温定圧下では酸化還元系に固有の値となる。 $E_e$  が大きな正の値をもつものほど一般に酸化力が強い。

### 3、ORP 計のメンテナンス

#### 3-1 電位のチェック

ORP 測定では、適宜、電極の特性変化をチェックする必要がある。

電極を、ORP 標準液(キンヒドロン溶液)に浸し、測定器が一定の値を示す事を確認する。指示値がその値から大幅にずれている場合、電極を洗浄する。それでもずれが大きい場合電極を交換する。

このチェックは、電極が正常であるかを判断するために行うもので、計器校正を行うためのものではない。

#### 3-2 ORP 計の洗浄

白金電極の電位は、空気と触れている間に電極の表面にとりこまれ、化学的に結合した酸素(Pt-O Bond)の量によって決定される。この酸素の量の減少は

電極の電位を負の方向に移動させる。(つまり、測定値が高くなる。)

電位が先に述べた、ORP 標準液中で、大幅にずれた場合はまず、蒸留水で良く電極部分を洗浄し、内部液が満たされており空気孔が開いている事を確認する。さらに電極先端部を、約5%の硝酸溶液で洗浄するか、キムワイブにエタノールをしみこませて軽く拭き、蒸留水で洗浄する。

#### 4、ORP 標準液

ORP 標準液 (mV 標準液) は、フタル酸水素カリウム水溶液 (pH 4 標準液) にキンヒドロンを一定量溶かした溶液で、この標準液に電極を浸すと、測定器が下記の電位を指示する。下記範囲内であれば電極は正常であると判断できる。

3. 3 molKCl 塩化銀比較電極の場合

$$+270 \sim +245 \text{ mV (15} \sim 30^\circ\text{C)}$$

飽和 KCl 甘こう比較電極の場合

$$+230 \sim +210 \text{ mV (15} \sim 30^\circ\text{C)}$$

4 molKCl 塩化銀比較電極の場合

$$+280 \sim +255 \text{ mV}$$

なお、溶けたキンヒドロンは経時変化をするので、調製後48時間以上経過した標準液は使用できない。

キンヒドロンは、キノンとヒドロキノンの化合物であり、溶液は図1の様な平衡状態にある。このため、その電位はpHによって変化するので、キンヒドロンを溶解する時はpH標準液を使用する。

ただし、アルカリ性溶液中ではキノンの酸化が進むため、pH 4標準液に溶解する。

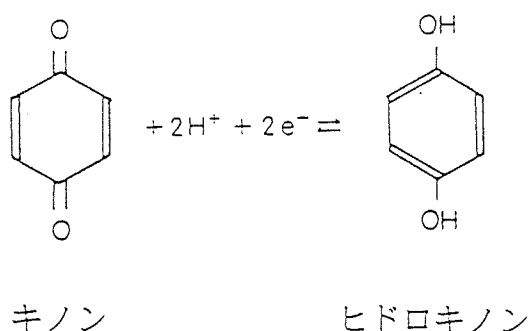


図1 キンヒドロンの平衡状態

## 5、内部電極の種類による電位差

### 5-1 pH測定との違い

ガラス電極と比較電極を組み合わせたpH測定では、両電極の内部電極に同種の物を用いれば、その内部電極の電位（単位電位）は打ち消され、測定に関係はなくなる。しかしORP電極では比較電極の内部電極が塩化銀電池であるか、甘こう電池であるかによって異なった電位差を示す。これは、pH測定のガラス電極に対応する金属電極が、内部電極を持たない構造であるため、比較電極の単位電極が打ち消されないことによる。

### 5-2 基準水素電極

電気化学の分野では、一般に基準水素電極の単極電位を「0」として、各電位を表現する。

水素電極は、水素ガスを十分に吸着させた白金電極を被検液に浸すと、液の水素イオン活量に関連した電位を発生するという原理にもとづいている。（図2）

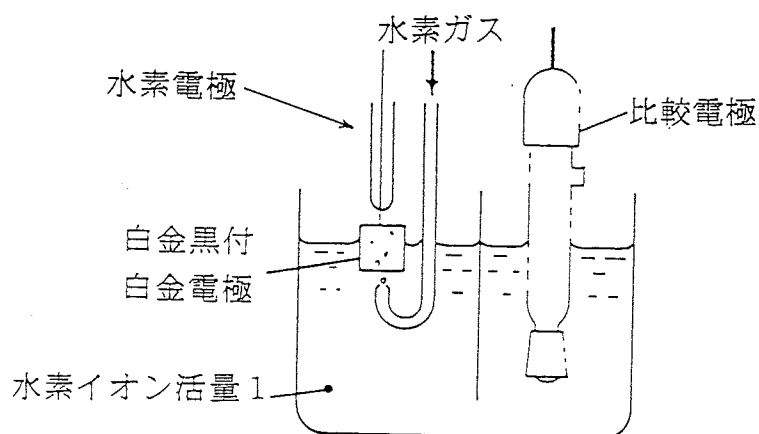


図2 基準水素電極

被検液に浸した白金つきの白金電極の下方から水素ガスを少量ずつ吹き出させると、電極面に水素ガスが吸着され、被検液中の水素イオン濃度との差によって、ある電位が液と電極の間に発生する。これを測定するために比較電極を浸し、両電極間の電位差を測定する。ここで、基準水素電極の単位電位を「0」とすれば、測定した電位は、このとき用いた比較電極の単極電位（対基準水素電極電位）となる。

ところが水素電極は、爆発の危険がある水素ガスを常時必要とし、操作がめんどうで、また塩誤差その他の誤差も伴うため、工業的な方法としては実用性がな

普通、第一次標準である基準水素電極を基に、第二次標準（甘こう比較電極、塩化銀比較電極）を作成して製品検査の基準としている。

この際、基準にする比較電極の内極が、塩化銀電池であるか甘こう電池であるか、また、内部液が飽和 KCl であるか 3.3 MKCl であるかによりその比較電極の持つ電位が異なることに注意を要する。

### 5-3 ORP 標準液による各比較電極の指示

ORP 標準液に浸した場合の各比較電極の指示の違いを図 3 で説明する。

各比較電極は、内部電極の種類によって、次のような単位電位を持っている。

|                 |           |               |
|-----------------|-----------|---------------|
| 飽和 KCl 甘こう電池    | ・ ・ ・ ・ ・ | + 2 4 4 mV    |
| 飽和 KCl 塩化銀電池    | ・ ・ ・ ・ ・ | + 2 0 0 mV    |
| 3.3 M KCl 塩化銀電池 | ・ ・ ・     | + 2 0 6 mV    |
| 1 MKCl 塩化銀電池    | ・ ・ ・ ・ ・ | + 2 3 5 mV    |
| 4 MKCl 塩化銀電池    | ・ ・ ・ ・ ・ | + 2 0 4. 6 mV |

(25℃対基準水素電極)

ORP 標準液 (25℃) に白金電極を浸したときの電位は、基準水素電極に対して +463 mV の電位をもっている。そこへ基準水素電極のかわりに +206 mV の単極電位をもつ、3.3 M KCl 塩化銀電池内蔵の比較電極を浸すと、白金電極とこの比較電極間の電位差は +257 mV\* となる。したがって、これらを ORP 計に接続した場合、測定表示は「+257 mV」となる。

|            |                |   |            |
|------------|----------------|---|------------|
| * ORP 標準液  | 3.3 M KCl      |   |            |
| の電位        | 塩化銀電池の電位       |   | 測定器の指示     |
| + 4 6 3 mV | - (+ 2 0 6 mV) | = | + 2 5 7 mV |

飽和 KCl 甘こう比較電極の場合は、次のようになる。

$$+ 4 6 3 \text{ mV} - (+ 2 4 4 \text{ mV}) = + 2 1 9 \text{ mV}$$

この二つの比較電極の間で、理論的に 38 mV の電位の差があることに注意を要する。

$$+ 2 5 7 \text{ mV} - + 2 1 9 \text{ mV} = 3 8 \text{ mV}$$

4 MKCl 塩化銀比較電極の場合

$$+ 4 6 3 \text{ mV} - (+ 2 0 4 \text{ mV}) = + 2 5 9 \text{ mV}$$

## 6、ORP 測定用複合電極

弊社で扱っている製品をリストアップする。

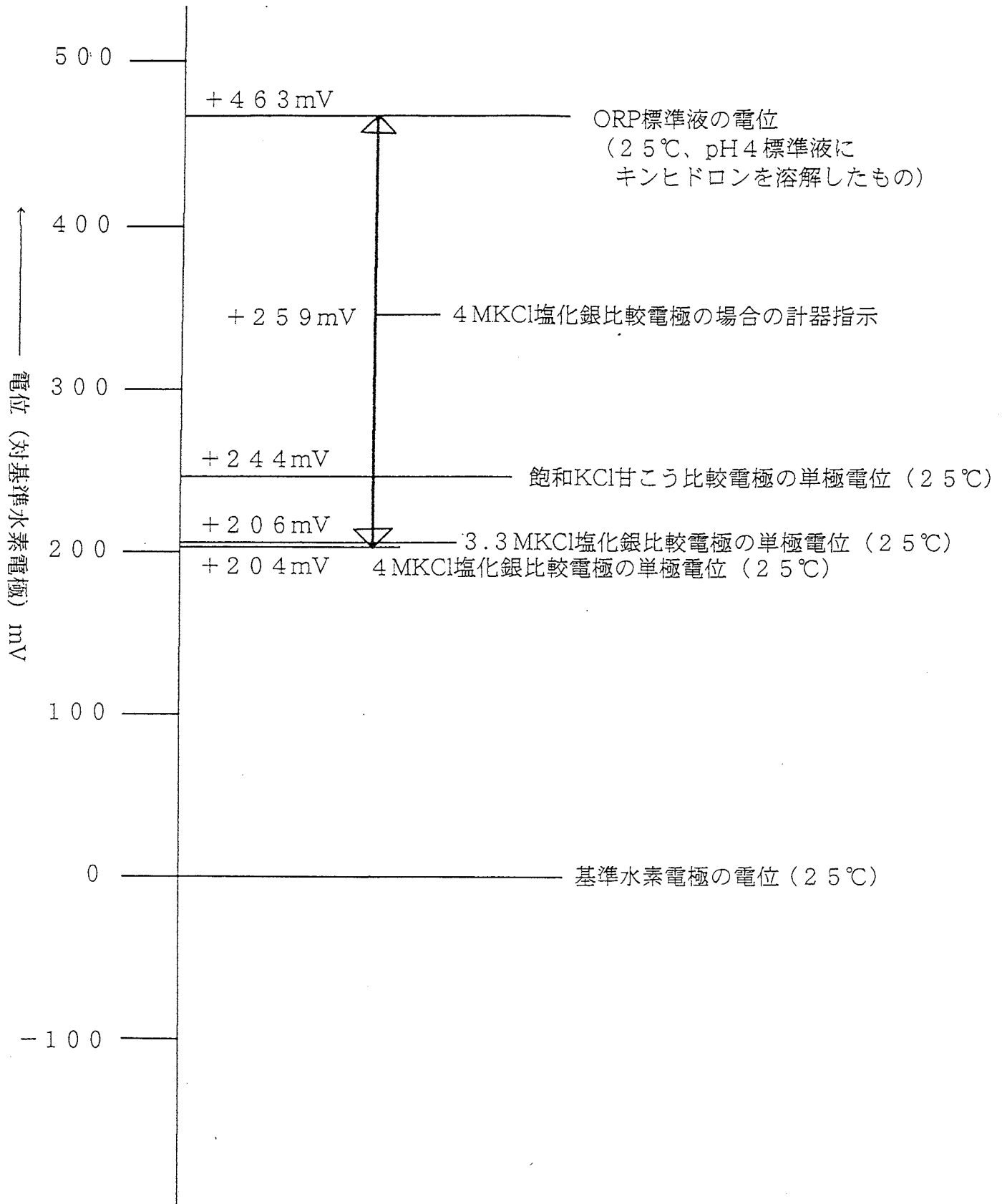


図3 ORP標準液での各比較電極の計器指示

## 用語解説

### ○酸化(oxidation)

本来は純物質が酸素と化合することをいうが、一般には広く電子を奪われる変化、またはそれに伴う化学反応を指すことが多い(→酸化還元反応)。たとえば金属が酸素と化合する反応は、金属が電子を奪われて陽イオンになる現象が中心であり、生成した金属陽イオンが酸素陰イオンと結合して金属酸化物になる過程と解釈する。

イオン結合をつくる原子または原子団の正の電荷が増大して正の原子価が大きくなる現象( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ など)、負の電荷が減少して負の原子価が小さくなる現象( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}$ など)はすべて酸化であり、共有結合をつくる場合にも、電気陰性度にもとづく酸化数を考慮することによって同様に類推できることが多い。一般に非金属元素の化合物から水素が奪われる反応などは酸化とみられる。

### ○還元(reduction)

本来は酸化された物質を元に戻すことをいうが、一般に酸化の反対の過程、すなわち電子を添加する変化、またはそれにとまなう化学変化をさすことが多い。

### ○酸化還元反応(oxidation-reduction reaction)

酸化と還元はふつうあいともなって起こり、反応系の一成分が電子を奪われて酸化されれば、ほかに電子を得て還元される成分が存在する。この場合、化学系全体の化学反応を酸化還元反応、その化学系を酸化還元系という。例えばイオン化傾向の大きい金属  $M_1$  とイオン化傾向の小さい金属のイオン  $M_2^+$  との溶液中での反応



においては、 $M_1$  が酸化され、 $M_2$  が還元されたことになる。

### ○酸化剤 (oxidizing agent, oxidant)

ふつうには他の物質に酸化を起こさせる物質をいう。また酸化還元反応で還元される側の反応物を酸化剤ということもある。他の分子などから電子を奪いやすい性質を持つ原子、分子あるいはイオンはすべて酸化剤として働く。空気、酸素、オゾンのほか、酸素を放ちやすい化合物、たとえば過酸化水素、酸化銀、熱した酸化銅、過酸化物または酸化の度の高い酸化物 ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  など)、オキシ酸 (亜硝酸、硝酸、過マンガン酸、クロム酸、塩素酸、次亜塩素酸など)

及びその塩類、濃硫酸なども温度を上げて使うと酸化剤となる。そのほか塩素、臭素などのハロゲンも酸化剤である。

#### ○還元剤 (reducing agent, reductant)

他の物質に還元を起こさせる物質であるが、酸化還元反応で酸化される側の反応物を還元剤ということもある。酸化されやすい物質すなわち他の分子などに電子を与えやすい性質を持つ原子、分子あるいはイオンはすべて還元剤として働く。水素とくに金属に酸を加えて出る発生期の水素は還元力が強い。不安定な水素の化合物 ( $\text{HI}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  など)、一酸化炭素、亜硫酸および亜硫酸塩、アルカリ金属、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Zn}$  などの金属、 $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Sn}$  などの塩、ギ酸、シュウ酸などの有機物質も還元剤となる。

#### ○単極電池、単極電位

金属を溶液に浸すと、金属が液に溶けこもうとして、液と金属の種類、性質によって定まる電位が液と金属の間に発生する。たとえば、ダニエル電池は硫酸の中に銅と亜鉛の板を浸すが、銅と硫酸の間にある電位、亜鉛と硫酸の間にもある電位が発生し、両電位の差が電池の端子電圧として利用されている。液と一種の金属電極の組み合わせを半電池、単極電池などと呼ばれ、その電位は単極電位と呼ばれる。