

電気化学あれこれ

ビー・エー・エス株式会社

技術顧問 渡辺訓行

第1回 参照電極の液絡について

参照電極は金属電極（銀や白金など）、内部電解質、液絡部（セラミックフリット、バイコールなど）と、これら3つを内部にまとめる容器からなっています。容器は多くは筒状のガラスで、その先端に液絡があります。これらのうちで基準電位からの電位シフトに大きな影響をもつ因子は、関係イオンの内部液中濃度（Ag/AgCl電極ならCl⁻濃度）、液絡中のイオン種の移動度、温度などです。理論的に予測がつくのは、これらの3つですが、この他に、実験状況によって、予測しがたい事態が起こり、一般的に述べるのが難しいと言えます。例えば、液絡に塩が析出して、インピーダンスが非常に大きくなったために、ポテンショスタットの応答速度が低下し、自動制御系が不安定化したり（ポテンショスタットは自動制御系である）、ノイズをひろいやすくなったりすることが起こり、電位シフトが起こります。

液絡は参照電極と被検液の電氣的導通をとるためにあり、溶媒とイオン種がそこを通じて出入りします。それに伴って望ましくないことが生じます。その1つが参照電極内部液の濃度の変化です。電位を決める関係イオンの濃度が低下し、ネルンスト式で決まる電位シフトが起こります。これは、いい加減な保守のためにも起こり得ます。提供会社の指示に従った保守管理が大切な所以でありましょう。

液絡部のトラブルの一つに難溶性物質の生成による詰まりがあります。KC1を内部電解質としている電極を非水系で使用するとき、被検液の支持塩に過塩素酸アニオンを使うと（過塩素酸テトラアルキルアンモニウムなど）、過塩素酸カリウムは溶解性が低く、液絡部に析出しやすいので、内部液にはKC1ではなくNaClを用いる場合があります。K⁺とCl⁻のイオン移動度はあまり差がないので、大きなジャンクション電位はあらわれません。一方、Na⁺とCl⁻には移動度に若干、差があり、KC1の場合より、ジャンクション電位は大きくなります。この点の不利益にもかかわらずNaClを敢て採用する実用的な利益は大きいということでしょう。

被検液に水や塩化物イオンの混入を避けたい場合以外は、水系参照電極を非水系に用いることは可能です。その場合、液絡部におけるジャンクション電位は水系の時より一般に大きくなり、用いる溶媒や支持電解質の大きいに依存します。一連の測定の終わりに、内部標準としてフェロセンを添加して電位規準をとるのが良いでしょう。フェロセン/フェリシニウムイオンを内部に含む参照電極は被検液の溶媒などによりフェリシニウムイオンが還元される場合があります、一般には電位安定性は良くないようです。

被検液が参照電極により汚染されるのを緩和する一般的な方法は塩橋を介することです。塩橋に用いる溶媒と支持塩は被検液に用いたのと同じもので良いですが、支持塩はジャンクション電位をできるだけ小さくするようなイオンの組み合わせでも良いです。電位表示を明確にするためにフェロセンを内部標準に使うのは上述と同じです。