

参照電極

その3

甘汞電極 (キャロメル電極) では次式の平衡反応が起こっている。



電極電位は次式で与えられる。

$$E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + RT/2F \ln K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - RT/F \ln a_{\text{Cl}^-}$$

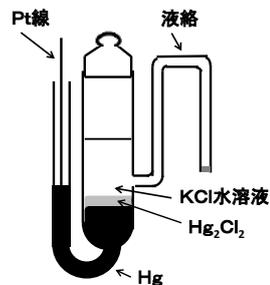
溶解度積の文献値、 $K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2 \times 10^{-18}$ と、 $E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = 0.7960\text{V}$ 、使って計算すると $a_{\text{Cl}^-} = 1$ のとき $E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 0.273\text{V}$ になる。

通常は塩化物イオンの活量 a_{Cl^-} を含む次式で与えられることが多い。

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

上の計算値と少しずれるが $E^0 = 0.268\text{V}$ が知られている標準電位の値である (25°C)。電極電位は塩化物イオンの濃度に依存し、1M KCl では 0.280V、飽和 KCl では 0.241V となる。飽和 KCl の場合を、飽和キャロメル電極 (**S**aturated **C**alomel **E**lectrode) の略称で SCE と呼ばれることが多い。

基準電極として古くから使われてきた。近年、環境問題から端を発して、使用にブレーキがかかっているが重要な電極であることに変わりはなく現在でも多くの文献で SHE 以外に基準の表記に使われている。この電極の構造の一例を右図にあげる。



甘汞(カロメル)電極

飽和 KCl (約 4.8M) を内部液として用いると塩化物イオンの活量が増える分、電位は負シフトして 0.241V となる。活量の項には温度が係数としてかかっているため温度により変動する。1°C 上昇すると 0.5mV 程度負方向にシフトする。

飽和以外の KCl 濃度における 25°C での電位は、1M では 0.2801V、0.1M では 0.3337V である。温度による変動は高濃度ほど大きい。

上図のような枝管付きでは不便な点があるので水銀極を上配置する。水銀部の下部の流出を抑えるために絞り、その下に塩化第一水銀と水銀のペースト、その下をガラス繊維などで下支えする方式の方が一般的である (右図ビー・イー・エス RE-2BP [近日発売予定])。



水系の参照電極を非水系で使えるかという質問をよく受けるが、使うことは可能である。但し、水や塩化物イオンによる汚染があっても構わない場合であって、それでも不明な液間電位 (大きくなる可能性がある) があることや、液絡部の析出物の危険性を考えると非水系用の使用が勧められる。むしろそれより擬似参照電極として白金線をポテンシostatの参照電極端子につないで、別途、内部標準 (後記) を使う方が勧められる。擬似参照電極は小さなインピーダンスになる点でも勧められる。