

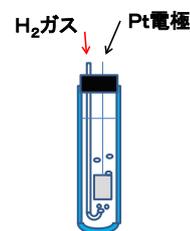
標準水素電極 (SHE)

その 6

電極反応は $2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$ であり、電位の式は次のように与えられる。

$$E = E^0 + (RT/F) \ln a_{\text{H}^+} - (RT/2F) \ln p_{\text{H}_2}$$

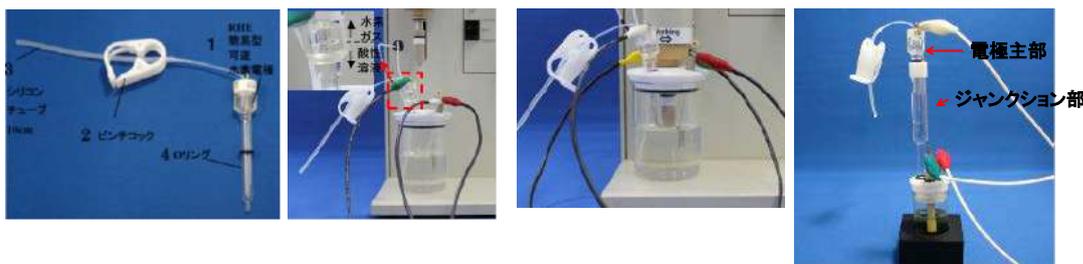
電位は液中の水素イオンの濃度 (活量 a_{H^+}) と水素ガス分圧 (p_{H_2}) に依存する。白金 (表面積を稼ぐために白金黒化した) がこの反応の活性が高いので電極として用いられる。プロトン活量 1 の溶液 (1.16 モル塩酸溶液がこれに近い) 中に 1 バールの水素をバブルし、上記白金電極を浸漬すると標準水素電極となる (右図)。



プロトン活量 1、水素分圧 1 バールの標準状態において $E^0 = 0$ と約束して、電位の一次標準として使われる (SHE 電位スケールにおけるゼロ電位)。しかし、実際の測定に際して標準状態を規定することは、必ずしも、それほど簡単なことではないし、水素ガスを常時流し続けることは不便である。そのため、通常は既に述べた参照電極 (主として銀-塩化銀電極やカロメル電極) を使い、既知の電位差を補正して SHE スケール表示にする便法が採られることが多い。例えば、SCE を使った場合、 $\text{SHE} = \text{SCE} + 0.241 \text{ (V)}$ 等である。

場合によっては標準水素電極に近い状態を得る便宜的方法として、可逆水素電極 (reversible hydrogen electrode、RHE) と称されるものが使われている。この呼び方自体、誤解を受けようであるが広く使われている。水素吸蔵金属であるパラジウム電極を用いる方法などもあるが、ビー・エー・エスの製品 (品名 ; RHEK 簡易型可逆水素電極キットおよびダブルジャンクションチャンバーキット) では、白金電極を用いて強酸 (1.2M 塩酸または 0.5M 硫酸など) 中、陽分極で水素を発生させることにより、一時的に使用可能な水素電極をつくるやりかたをとる。使用の度にマニュアルに従って自ら調製するのであるが、ダブルジャンクションキットと併用することにより、酸性被検液のみならず、中性被検液中の使用が可能である。カロメル電極や銀塩化銀電極の電位との比較から、標準水素電極に近い電位を示すことがわかる。

弊社の RHEK では、まず、電極主部に電解液 (1.2 モル HCl 水溶液など) を吸い上げ (下図左端)、陰分極 (還元) で一定時間、水素を発生させ、主部に貯留する (下図中左)。その後、被検液 (酸性溶液の場合) に電極を移し、測定に供する (下図中右)。被検液が中性溶液などでは一旦、ジャンクション部を介して同様の操作の後、ジャンクションごと被検液に移し測定できる (下図右端)。



本文の内容を無断で引用・複写・複製することを禁じます。