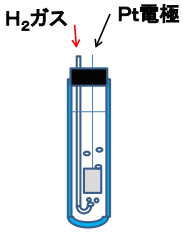
標準水素電極（SHE）　　その 6

電極反応は　$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$　であり、電位の式は次のように与えられる。

$$E = E^0 + (RT/F)\ln a_{H^+} - (RT/2F)\ln p_{H_2}$$

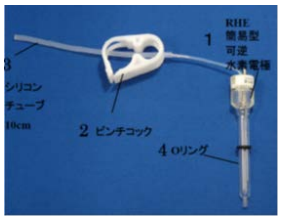


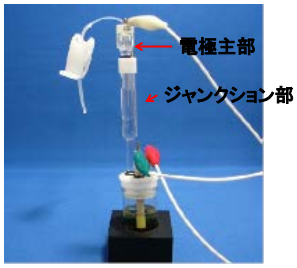
電位は液中の水素イオンの濃度（活量 a_{H^+}）と水素ガス分圧（p_{H_2}）に依存する。白金（表面積を稼ぐために白金黒化した）がこの反応の活性が高いので電極として用いられる。プロトン活量 1 の溶液（1.16 モル塩酸溶液がこれに近い）中に 1 バールの水素をバブルし、上記白金電極を浸漬すると標準水素電極となる（右図）。

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、SHE＝SCE ＋ 0.241（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、誤解を受けそ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、先ず、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。