

参照電極

その4

以上あげた代表的な参照電極（銀塩化銀電極やキャロメル電極）を使いたくないときにはどんな電極があるか。例えば、塩化物イオンの混入、汚染を嫌うような場合あるいは対象溶液が強いアルカリ、または酸性の場合など。水銀-酸化水銀電極 (Hg/HgO) がアルカリ溶液下で、水銀-硫酸第一水銀電極 (Hg-Hg₂SO₄) が酸性下や塩化物イオンの汚染を避けたい場合に用いられる。

水銀-酸化第二水銀参照電極

アルカリ性の被検液に対しては酸化第二水銀電極が用いられる。水銀表面に形成させた酸化第二水銀 (HgO) 層と水溶液中の OH⁻ イオンの平衡反応を利用する電極である。一連の反応は次のようになる。



電極電位は一番目の式から $E = E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}} + (RT/2F) \ln a_{\text{Hg}^{2+}}$ で与えられる。これの標準酸化還元電位は 0.8537V である ($E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}} = 0.8537$)

2番目の反応式から第二水銀イオンの液中濃度が溶解度積定数 ($K_{\text{s}(\text{Hg}(\text{OH})_2)}$) を使って表される。

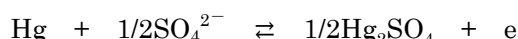
$a_{\text{Hg}^{2+}} = K_{\text{s}(\text{Hg}(\text{OH})_2)} / (a_{\text{OH}^-})^2$ 、であるから、これを上の電位の式に入れると

$$E = E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}} + (RT/2F) \ln K_{\text{s}(\text{Hg}(\text{OH})_2)} - (RT/F) \ln a_{\text{OH}^-} \quad \text{が得られる。}$$

既に銀-塩化銀電極で記述したように難溶性塩を使う参照電極の標準電位は、その塩の溶解度積の大きさに依存する。ハンドブックの標準電位の値 (例えば $E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0.7960\text{V}$ 、 $E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0.8537\text{V}$ 、 $E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = 0.9110\text{V}$ や $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.7991\text{V}$) と参照電極標準電位 (例えば、甘汞電極 = 0.24V、硫酸第一水銀電極 = 0.61V、酸化第二水銀電極 = 0.096V、銀塩化銀電極 = 0.20V) の間の大きな差の理由である。酸化水銀電極はこれに加えて OH⁻ 濃度によっても変化する (濃いほど負シフト)。ちなみに Hg(OH)₂ の溶解度積は約 10⁻²⁵ であり、該当する値を使って計算すると HgO 電極の標準電位は 116mV になる。酸化第二水銀電極では内部液に 0.1M、1M、3M NaOH や KOH が用いられるが、飽和アルカリ水溶液の方が電極としての管理上、都合が良い (OH⁻ 濃度を一定にするために) ので Ca(OH)₂ や Ba(OH)₂ が用いられることがある。これらは KOH や NaOH より溶解度がかなり小さいので、電位は 100mV ほど高めにシフトするとともに、用いる容器に対する制限が幾分、緩和される利点はある。内部液 1M KOH 水溶液では 110mV、1M NaOH では 113mV、飽和 Ba(OH)₂ では 146mV、飽和 Ca(OH)₂ では 192mV である。

水銀-硫酸第一水銀電極

この電極の電極反応は次式で与えられる



電極電位は次式のようになる。 $E = E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}} + (RT/2F) \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}$

難溶性の硫酸第一水銀の溶解度積定数 ($K_{\text{s}(\text{Hg}_2\text{SO}_4)} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \cong 7 \times 10^{-7}$) を用いて上式を書き直すと

$$E = E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}} + (RT/2F) \ln K_{\text{s}(\text{Hg}_2\text{SO}_4)} - (RT/2F) \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad \text{となる。}$$

SO₄²⁻ イオンの活量 (濃度) と温度に依存して変動する。 $E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}} = 0.7960\text{V}$ と溶解度積の値を入れると、

$$E = E^0 - (RT/2F) \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad \text{と書き直される。ここで } E^0 \text{ は } 25^\circ\text{C} \text{ で } 0.6125\text{V} \text{ である。}$$

この標準電位値はキャロメル電極に比べてかなり貴 (+) の電位である。これは硫酸第一水銀の溶解度積がキャロメルに比べてそれほど小さくないからである。内部電解質は飽和 K₂SO₄ が用いられるか、1M 硫酸が用いられる。飽和 K₂SO₄ では 640mV の電位になる。比較的、電位の再現性が良いといわれるが、硫酸第一水銀の溶解度積がそれほど小さくないので、注意が必要である。塩化物イオンを被検液に取り込みたくない時に用いられる。