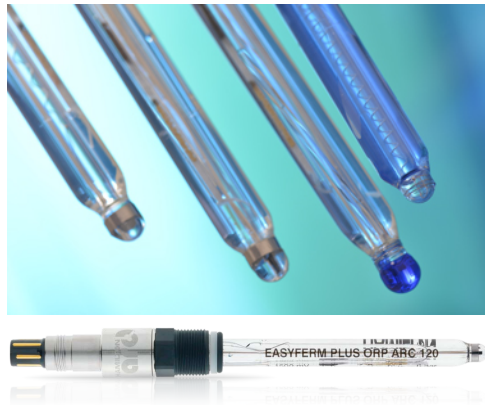


酸化還元電位測定 紹介



本書は酸化還元反応の原理について簡単に、また実際のORP測定の理解を深めるきっかけとなることを目的に作成されています。

酸化還元反応から実際のORP電極の構造についての説明、校正、そして保守について触れ、ORP測定を例を通じて説明します。目的から内容は絞られていますが、酸化還元電位測定をより良く用いることにつながれば幸いです。

ケルセイ マトー PhD著

Kelsey Mato, PhD

Market Segment Manager - Process Analytics

Hamilton Company

身近なところにある酸化還元反応



酸化するあるいは還元するという化学反応は、日々の生活の中でごく身近に見られるものです。

例えば火災は、木材などの燃料が酸素と反応する温度に達した時の酸化の現象としてよく知られています。



爆発は、大量の熱およびガスを放出する典型的な酸化または還元プロセスで、非常に高速な酸化もしくは還元反応が用いられています。

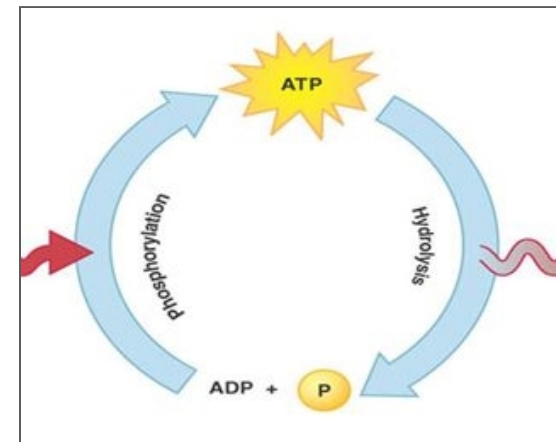
露出した鉄鋼製の車体の腐食は、鉄が酸化反応によって酸化鉄になる例です。

目に見えない酸化還元反応

多くのバイオプロセスでは、酸化および還元反応が起こっています。

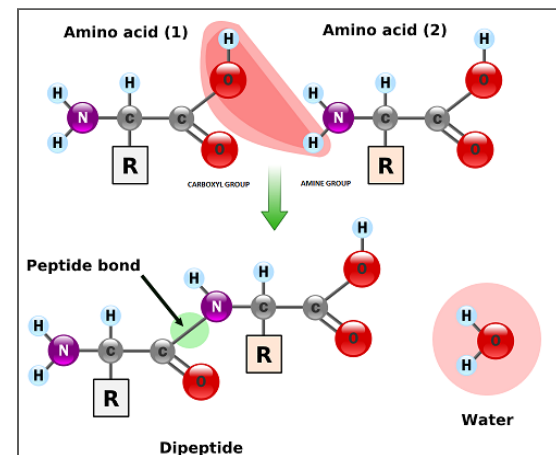
ATP アデノシン三リン酸の反応

細胞内のミトコンドリアによって産生される物質です。この化学物質が水に曝されると、体の筋肉を動かすのに必要なエネルギーを身体に提供する加水分解反応が起こります。



アミノ酸の反応

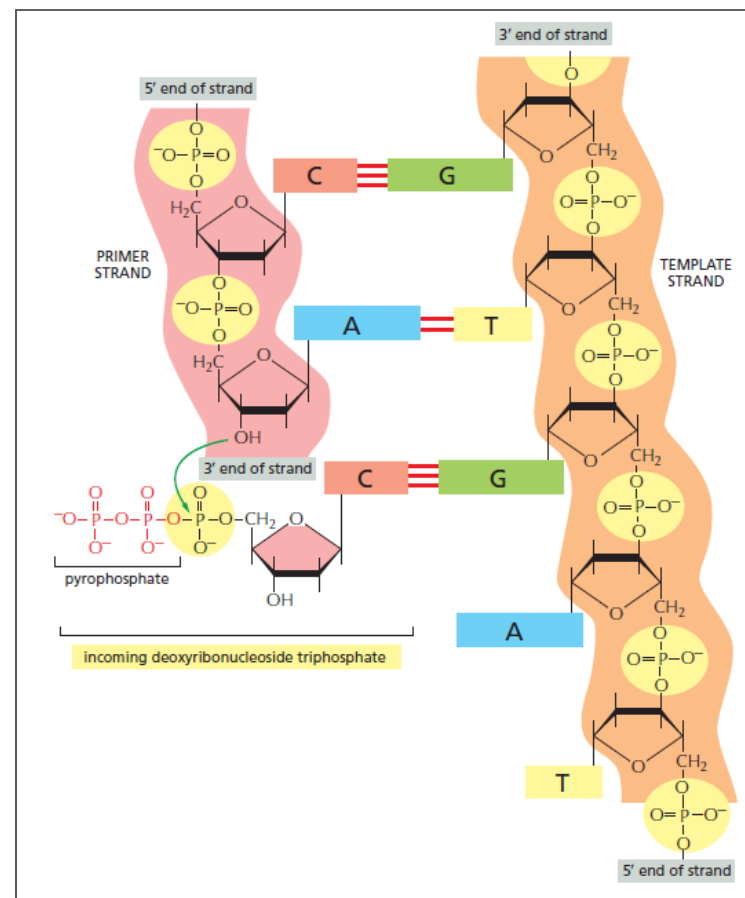
アミノ酸を含む反応は、水を用いてペプチド結合を生成します。一旦結合してジペプチド結合になると、最終的には新しい有機化合物になります。



DNA デオキシリボ核酸

最後に、私たちの身体の中でよくDNAの作成に見出される結合として、糖とリン酸の酸化によって作られるエステル結合が用いられています。

この結合の連なりが遺伝子＝DNA分子の鎖を形成していきます。



酸化と還元 その定義



Oxidizer 酸化剤 - 他の分子に余剰となっている電子を渡せる分子です。



Reducer 還元剤 - 電子を受け取ろうとする分子です。

酸化と還元は化学反応であることはわかっていますが、実際に何が起きているのかをよりよく把握するため上の図のように概念を示してみました。酸化還元反応は、図の2つの分子の間で電子を供与または受容することを含んでいます。酸化剤には余分な電子があり、還元剤は電子を受け取るものです。例えば酸素は酸化剤で、一つで余分な電子を持つものとして機能します。

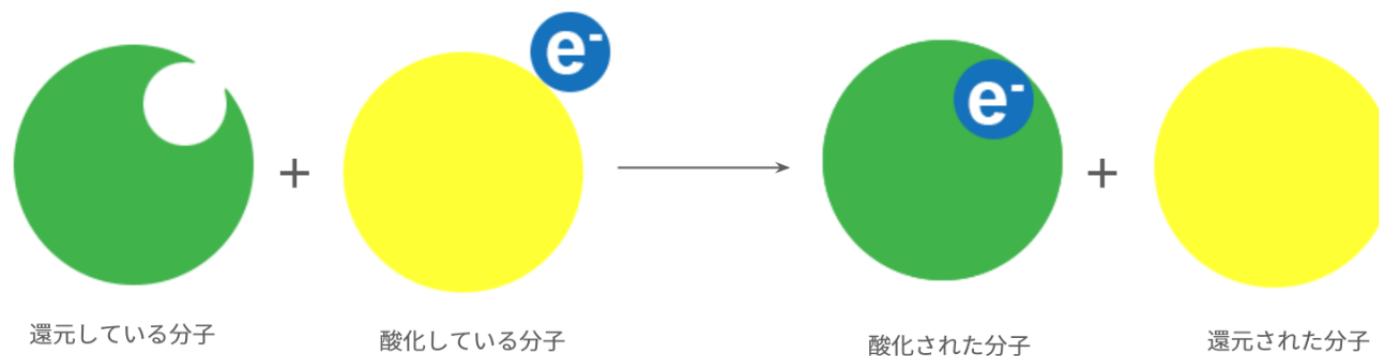
酸化還元反応

還元反応と酸化反応は常に共に有り、その状態はREDOX反応として知られています。

これを覚える時、英語ではLEO the lion says GERと表現したりしますが、図のような反応を意味します。

LEO = Loss of Electron = 電子を失う = 酸化

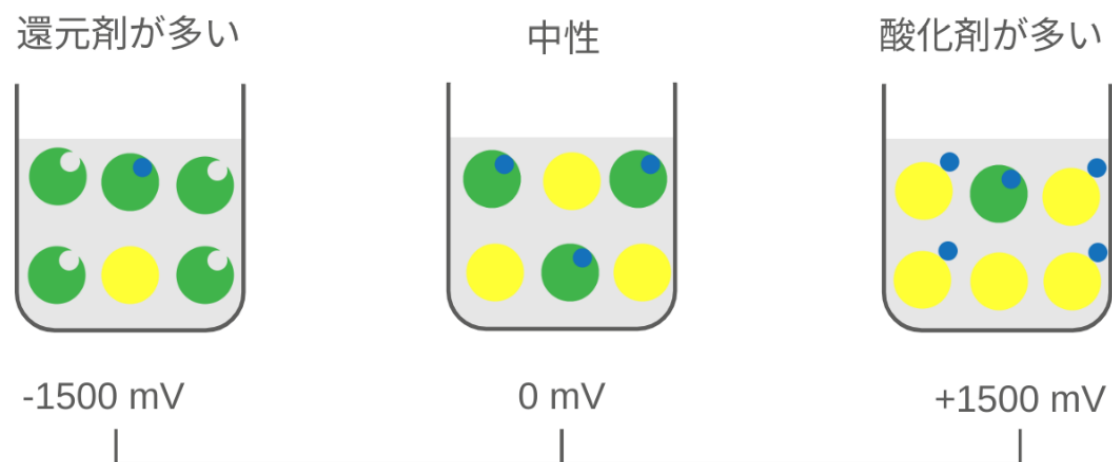
GER = Gain Electron is Reduction = 電子を獲得する = 還元



電子を供与する-受け取るというプロセスは常に相互に行われ、分子や酸化分子は常に還元されてもいます。このためORP電位はREDOX電位とも言います。

ORP 酸化還元電位

前項の基本的な原理に従い、ここではORP測定について話しを進めます。ORPは酸化還元電位の略です。ORPは基本的に液体中に存在する過剰の酸化剤または還元剤の電位の正味の測定値です。このため溶液中に過剰の還元剤が存在する場合、その溶液は負の電荷を持ち負の電圧を発生します。過剰な酸化剤は、電子を与える化学物質であり、正の電荷を持ちます。この酸化剤、還元剤のバランスがとれた状態では、正味の電位は無く、したがって液体中に電荷は存在しないことになります。図に表示されている電圧範囲はORP測定器で検出される最大範囲になり、一般的に使用される範囲となっています。



センサーの構造

接液用電極

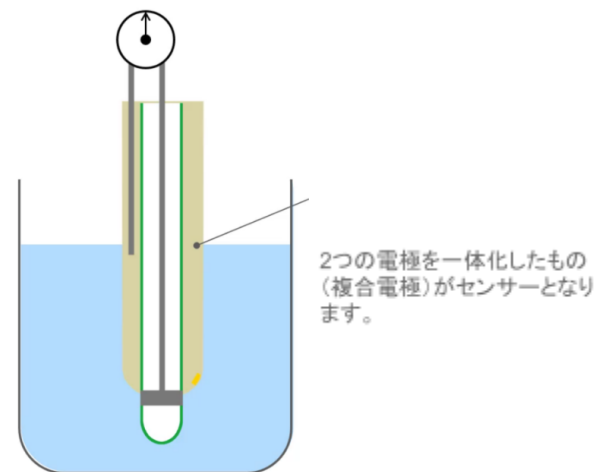
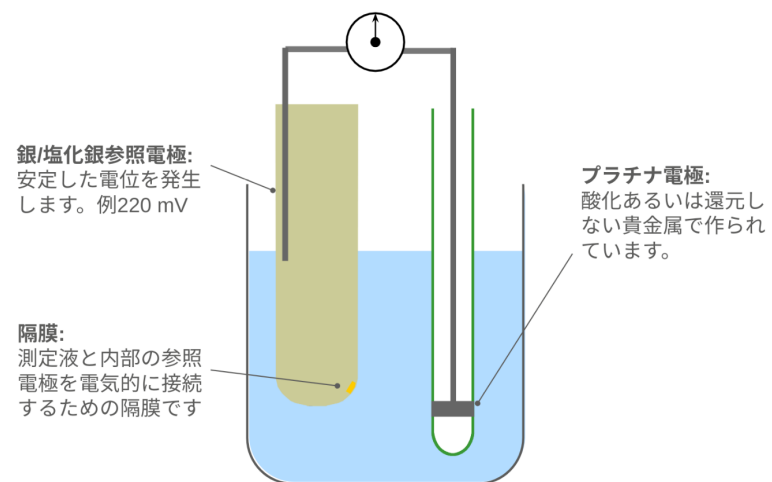
ORPセンサは、pHセンサと同様の構成を持ちます。2つのセルが一つになっており電極の一つは貴金属を使用しています。これは水溶液に反応し損傷（腐食や分解）を避けるためです。これにより液体との電氣的接触を安定的に行えるようにします。一般的にプラチナが広く使用されますが、目的により金などの他の金属を使用します。

参照電極

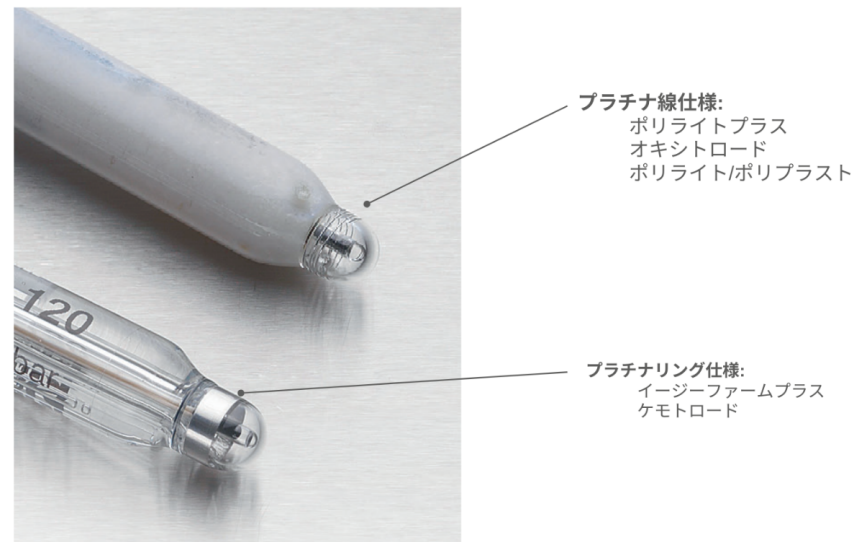
参照電極は、測定可能な安定した電圧を生成することです。電極はpHセンサーと同じように金属を用いますが、Ag/AgClを電解液（塩化カリウム水溶液）に浸漬した状態に保ちます。参照電極の入った容器には小さな隔膜があり、電解液が測定対象の液と接触するようにしています。この接触により、測定対象液を介してプラチナ電極への電気経路が作られ図の電圧計（中心にある丸いメーター）で測定されます。

2つの電極の一体化 複合電極

作用極と参照電極を一つにしたものがコンビネーション電極です。現代では基本的なセンサーの構造として採用されています。ORPは電圧測定となるため、プロセスの実際のレベルや余分な酸化剤や還元剤に応じ読み取り値は上下します。



ORP電極の実際の形

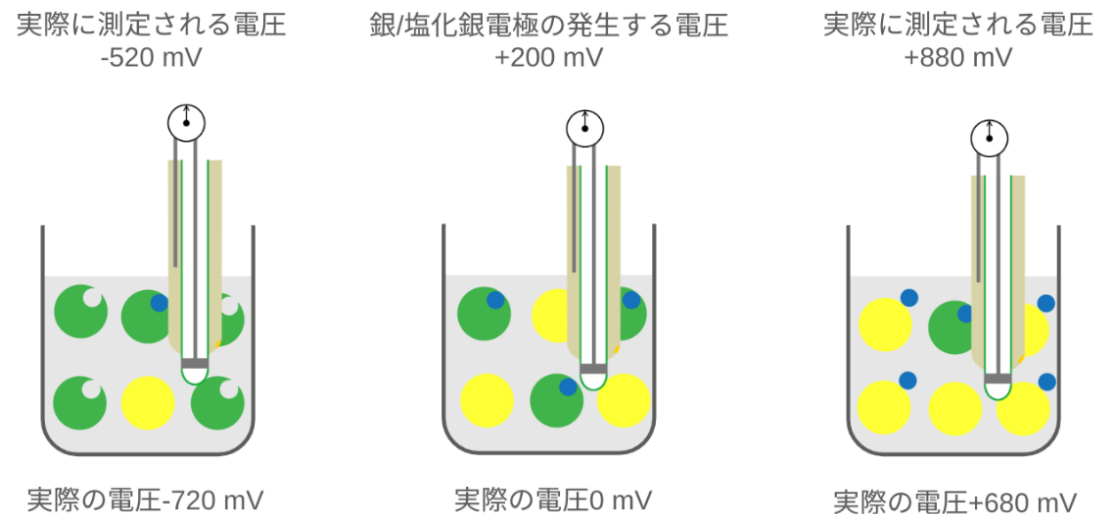


写真は、実際のハミルトン社ORPセンサーの先端部を示しています。小さなワイヤーまたは非常に薄いプラチナリングがセンサーの先端のガラス上に融着され、プラチナ電極を形成しています。ワイヤデザインはPolilyte、OxyTrode、Polyplast製品で採用され、融合リングはEasyFermおよびChemoTrode製品で使用されています。この設計の違いはORP電極が使用される対象の特性に合わせ定められています。

ORP測定

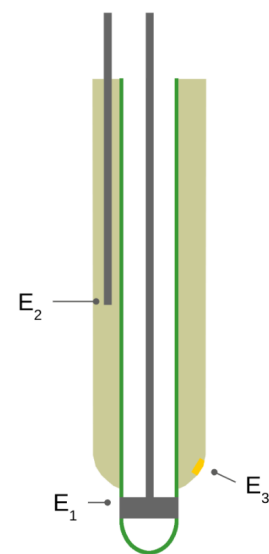
ORPセンサーからの実際の測定値を見てみます。ここでは、典型的なORP範囲を表す3つの液体があります。

センサーをニュートラル（酸化還元が平衡状態）の溶液に浸すと、電極自身によって生成された200mVだけが得られます。酸化性液体680mVに移動すると、センサーからの合計電圧は実際にはプラス880mVです。そこから、負の720mVの還元液に行くと、測定値がマイナス520 mVであることが分かります。参照電極は約200mVの電圧を生成している点を忘れないように注意します。ORP測定では常にこの点を考慮する必要があります。電圧の差はORPトランスミッタに調整機能がある場合補正します。



ORP測定は各電位の総和

ここでは、電圧がどこから来るのかを少し詳しく説明します。E1は、液体中の酸化剤および還元剤によって生成される電圧です。E2は、センサの基準電極によって生成される約200mVの安定した基準電圧です。最後に、プロセス液がセンサ内の電解液と接触する隔膜に小さいながら電位が存在します。これらの電圧の合計が最終的な電圧値を示し、その後プロセスのORPとして用いられています。



ORP電極電位にある3つの電位

E1 = プラチナワイヤおよびプロセス

E2 = 基準電極と電解液

E3 = 電解質とプロセスとの接合部

$$E_T = E_1 + E_2 + E_3$$

ORPセンサーの校正

pHセンサと同様に、ORPセンサも経時的に劣化し、定期的な校正が必要です。校正は、参照電極によって生成された電圧の変化を補償するために行われます。多孔質接合部を通過してセンサ内部の電解質を汚染する測定水溶液の影響を参照電極は受け、結果基準電圧は経時的に低下します。参照電圧が大きく変化した場合（50mV以上）、またはセンサーがバッファー溶液中で3分間測定した結果安定しない場合、センサーの寿命が近づいており、交換が必要になります。

ハミルトンのORPバッファーは銀/塩化銀電極を基準に製造されています。校正を容易にするために、ボトルにAg/AgCl、3MKCl電極での電位と水素-Pt電極での電位の2つを記載しています。また温度ごとの校正値が印刷されています。校正を行う場合は、測定範囲に最も近いバッファー液を用い一点校正を実行します。



保守

ORPセンサーの最も一般的な問題は、白金測定電極のコーティングと蓄積です。油、グリースおよび他のタイプの有機コーティング、カルシウムのような鉱物が存在する場合、堆積物が依然として表面に付着している場合など汚れは様々です。これらの影響を取り除くため以下の手順を実施します。

1. メタノール、イソプロピルアミン、または界面活性剤（例えば、Alconox）で油性または有機物を除去します。
2. 表面に鉱物性の付着物がある場合（白垂の物質など）、10%硝酸溶液で10~15分洗浄します。
3. 白金表面は、3M社の#298Xの1.0ミクロン等級の光ファイバー研磨用布で研磨できます。
4. 清掃後、水道水または3M KClに30分浸漬してください。
5. そのまま保管する場合はセンサーを3M KClに浸漬し保管してください。
6. 校正を行い、その後プラチナリング/ワイヤー上に残存バッファー溶液がないことを確認します。
7. プロセスによりますが、バッチプロセスの場合は使用前に校正することを推奨します。

<注意>

- クリーニングが完了したら、センサを水道水に浸して残っている可能性のある洗浄薬品をすべて取り除いてください。
- センサーは3M塩化カリウム溶液に保存します。この溶液はセンサ内部の電解液と一致し、長期間の保管において参照電極の劣化を防止します。
- センサーを校正する、あるいは使用する場合は、電極をすすいで薬品を取り除いてください。

温度のORP測定に与える影響

温度は酸化反応と還元反応に大きな影響を与えます。ほとんどのORPセンサには温度補償がありません。これの主な理由は、ORPセンサーの出力は未補正の未補償のミリボルト信号のみで、ORPセンサーがプロセスで起こっている反応全体の結果を測定していることによります。このためORPセンサーでどの化学物質が反応を引き起こしているかを予測すること、あるいはセンサーがこれらの化学物質に対する温度の影響を決定することはできません。温度が与える影響を少なくすることで反応全体における温度の影響を抑える必要から、ORPを使用するケースの殆どは、反応中のプロセスの温度を一定に保つようにし、ORP測定をプロセスの制御パラメータとして使用しています。



ORPと温度の影響と性質

- ORP測定は温度補償されていません。
- 温度はORP電極に影響を与えません。
- 温度は、液体中の化学物質の酸化または還元に大きな影響を及ぼす可能性があります。
- ORPは単一の化学物質に特有なものではないため、温度の変化をORP測定の調整に使用することはできません。
- 以上のことから、ほとんどの測定は一定の温度で行われます。

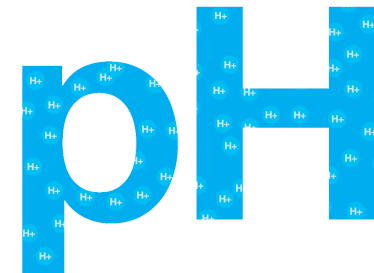
pHがORP測定に与える影響

pHに影響を及ぼす化学物質の多くは、酸化剤または還元剤であることから、ORP値の変化を見る場合、それと同時にpHの変化を見る必要があります。

これらの2つの測定値は、しばしばプロセス中で相互に変化が生じる中、相関関係が見えない状態があります。これはpHが水素イオンに対し選択的に反応していること、またその測定値は対数で表現されていることがあります。このためORP測定が示す全電位が変化しないがpHのみが変化していくことがあります。

ORPとpHの影響と性質

- pHは溶液中の化学種の形態に強く影響する。
- その結果、pHはREDOX反応の強さに強く影響する。
- 酸化剤の濃度と還元剤の濃度が一定であっても、pHの変化はORPを変化させる。



ORPを使うことで分かること

ORP測定値がプロセス中の単一の化学物質またはイオンを参照しませんが、それらから生じる電気的な動きの総和として捉えることができます。この総和を構成する主な要因として温度、pH、空気からの酸素の混入があります。ORPはこれらの影響を管理し、時間が経つにつれて生じる反応の有効性を知るのに適しています。実際のプロセスでは化学物質、温度、酸素などが加えられ、時間の経過とともにORPを観測、その結果が有効な場合、そのトレンドを保つ制御プログラムを開発することに役立ちます。制御がプログラムされることでORPは化学物質の供給量を制御するためのフィードバック値として使用されます。反応が時間の経過とともに進み、生成を生じさせその終着点を見定めるために用います。

総和の測定とその性質

- 導電率に非常に似ていますが、ORPは溶液中の全分子における酸化還元状態の総和の測定値です。
- 静的な状態のpH、酸素および温度の条件下であっても、ORPを特定の物質の濃度と関連させることは困難です。
- ORPは、溶液のREDOX電位がいつ変化するかを決定する相対的な測定として活用します。
- ORPは優れたPATツールになりますが、顧客が制御パラメータとして使用できるかどうかを判断するためには、顧客による特性評価が必要です。

嫌気性発酵での利用方法

ORPのアプリケーションにおいてバイオプロセスでの利用がよく知られています。嫌気性発酵では溶存酸素の代わりにORPを使用します。多価不飽和脂肪は特定の酵母細胞によって生成されますが、これらの細胞は発酵が起こるには極めて低い微量の酸素レベルに保つ必要があります。これらのレベルは標準的な溶存酸素センサーで通常測定できるレベル以下です。酸素は酸化剤であるため、液体に溶けると正の電荷を作ります。この正の電荷はORPセンサによって検出することができます。

典型的な利用では、ユーザは最終脂肪生成レベルでORP測定値による検知水準の検証として、非常に低い酸素レベルでいくつかの試験を行い最良の状態が決定されます。これを実際の生産プロセスに適用し自動化・最適化していくため、発酵中のORPの測定、適切なORP設定値を保つための制御を行います。

ORPによる酸素の微量レベルでの管理

- O₂は多価不飽和脂肪および脂質の生成に必要です。
- DOレベルは従来のプローブの検出限界以下です。
- 酸素は酸化剤であるため、添加するとORPが上昇します。
- お客様はまず完全嫌気性環境でORPを決定し、設定点、例えば、25mVを上限值にし制御します。