

ORP 測定における測定値と攪拌の影響

はじめに

ORP 測定では pH 電極と同じ構造を持つ Ag/AgCl 比較電極と隔膜に対し水素感応ガラスの代わりにプラチナを採用したものが主流です。測定対象は水素イオンから水溶液の酸化剤（電子が足りない物質）、還元剤（電子を余分に持つ物質）のバランスを示す電圧の測定になります。酸化剤が多いと電子が還元される物質の方へと流れることで比較電極からプラチナ電極へ電子は移動します。結果電圧は正を示します。逆に還元剤が多いと電子が不足した状態となり、プラチナ電極から比較電極へと電子は移動し電圧は負を示します。

この現象は水素イオンがガラス電極表面のゲル層で電子の移動を生じ、その電子の移動を電極間で測定する pH に対し、酸化還元電位は還元剤・酸化剤の量からくる電子の動きとその量を、電極を通じて測定するため、その変化は水素イオンのみの pH に対し非常に複雑な反応が起こり、測定値がなかなか定まらないと考えられます。この場合、逆に安定した状態はどのような条件で起こるのかを水道水を用い簡易的に検証してみます。

測定値が安定する条件

最初に ORP 電極そのものに問題が無いことを判定するには、標準液を使用します。標準液はメーカーが提供するものになりますが、必要な性能として環境に左右されにくい、つまり空気にさらされても非常に安定した電位を示す必要があります。

1) ORP 標準液による電極性能の確認

ここではハミルトン社の 271mV 標準液を使用します。この標準液は大気の影響が極めて少なく安定した電位を保ちます。なおメーカーが定める精度は±5mV となっています。



ORP 校正液に浸漬し電極性能を確認している状況

2) ORP 電極の選定

ORP 電極の構造は pH 電極で使われる比較電極、隔膜、内部電解液と共通なものを使用しています。共通のものを使用する理由として、比較電極、隔膜で生じる固有の電位が環境の変化に対し安定していること、またこれによりセンサーごとの差が極めて少ないことによります。ORP 電極は pH 電極の水素感応ガラスの性能差といった技術の差が無いように見えますが、実際には比較電極、隔膜などで発生する電位がありこの値を確認します。また実際の使用による劣化も校正を通じ確認します。

選択した電極



ハミルトン社 イージーファームプラス ORP 120 S8 取り付け

品質確認結果

電極性能は ORP 標準液 $275\text{mV} \pm 5\text{mV}$ に対し 266mV を示し、許容範囲である $\pm 20\text{mV}$ に入っています。劣化が進み、 $\pm 50\text{mV}$ を超えた場合は交換します。

測定対象

水道水を使用し、以下のように測定を行います。

- 水を 500mL ガラス瓶に満水まで入れます。これは水に大気成分が溶け込むことで電位が変化することを抑制するためです。
- 水を攪拌します。このとき攪拌速度は目測でゆっくり（低回転）と攪拌子が回転を保てる状態（高回転）の二通りで試験します。



測定風景

ガラス瓶は水で満たされ、センサーについているシール用 O-リングにより瓶の口は塞がれます。

結果

標準液に浸漬している電極を試料水で洗浄し、そのまま瓶に差し込み計測しました。

○ 試験環境 25°C、38%RH

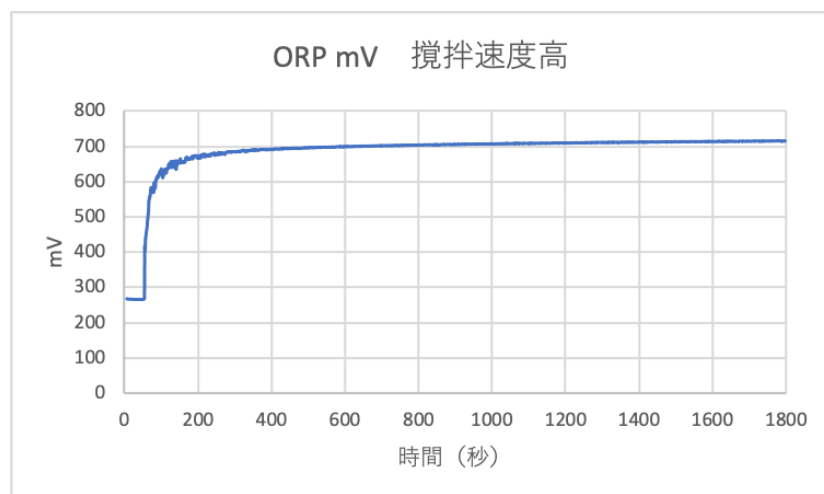
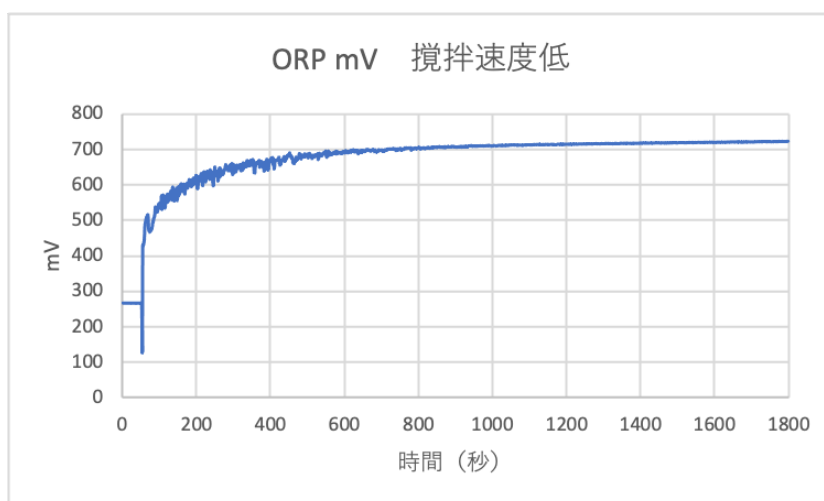
○ データ取得方法

ハンディ pH 測定器 TS-230 を使用し、USB シリアル通信を用いて 1 秒間隔でロギングソフトを用い取得しました。移動平均処理時間は 5 秒間です。

○ 2つの条件の間で一度電極を標準液に浸漬し、誤差が発生していないことを確認しています。

1. 測定値グラフ

攪拌条件は異なりますが、到達した電位は攪拌速度低で 720mV、高で 716mV とほぼ同じとなりました。



2. 応答性の違い

低回転に比較し高回転は半分の時間（500 秒程度）で 98%応答に達しました。

3. 測定値の挙動の違い

- ・ 低回転は測定を標準液から水に電極を差し替えたとき、測定値の上下変動が非常に大きくおよそ 50mV の変動幅があります。安定に至るまで 800 秒以上変動が続きます。
- ・ 高回転では同じ手順に対し約 25mV 程度の変動幅、400 秒ぐらいから安定してきます。

まとめ

水道水の攪拌の違いに対し ORP 電極が示した挙動からは、水道水に含まれる酸化剤・還元剤の状態は均一ではないことが確認できました。このことから、プロセスの実際の酸化還元電位を検証する際は、上記の手順を参考に試料水を瓶に注ぎ、空気に触れない状態で応答、挙動が安定に至る一連の変化を記録することで実際の酸化還元電位を知ることができると考えられます。

今回の試験は水道水という条件のため、それ以外においては様々な挙動が考えられますが、今回の手順を参考に測定条件を定めます。

機材と数値、注意点（水道水の場合）

マグネットスターラー： 500mL 用

試料水用 500mL ガラス瓶： 電極が通せる程度の口で、電極で口を密閉しやすいこと

ORP 標準液： ハミルトン 271mV 500mL ORP バッファー液 P/N238228

ORP 電極： ハミルトン イージーファームプラス ORP 120 S8 P/N243187

ハンディ pH/ORP 測定器： サンテックスインスツルメンツ TS-230

攪拌条件： 攪拌子が水の抵抗に対し回転の安定が保てる限界程度かそれより若干低め

測定値取得時間： 500 秒 98%応答

測定環境： ORP 値は温度の影響で変化するため一定の環境で行う

<注意>

サンプルと接液する部分は十分洗浄し試料水を汚染しないようにしてください。

バッファーで検査し取り出した際は試料水で洗浄してから測定してください。