

本資料は2000年 3 月 31 日付けで登録区分
変更する。

東濃地科学センター【研究調整グループ】

酸化還元電位 測定検討システムの製作

1990年 6 月

株式会社 環境技術研究所

本文の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184
Japan

©核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1990

~~—この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるために、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払ってください。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意してください。—~~



目 次

	頁
1. 件 名	1
2. 目 的	1
3. 試験等の範囲	1
4. 試験等の内容	2
(1) 基礎試験に関する検討	2
(2) Eh測定検討システムの製作	5
(3) 基礎試験の実施	7
5. 試験の結果	13
5-1 溶存酸素存在下におけるビーカー基礎試験	14
(1) 酸化還元電位と化学種濃度との関係	17
(2) pHが酸化還元電位に与える影響	21
(3) 共存物が酸化還元電位に与える影響 その1 (KCN)	27
(4) 共存物が酸化還元電位に与える影響 その2 (NaHCO ₃)	33
(5) 共存物が酸化還元電位に与える影響 その3 (KCl)	38
5-2 脱溶存酸素下におけるビーカー基礎試験	41
(1) 窒素ガスパージによる脱溶存酸素水の調製	43
(2) 脱溶存酸素が酸化還元電位に与える影響	44
(3) 脱溶存酸素下における共存イオンの影響 その1 (KCl)	47
(4) 脱溶存酸素下における共存イオンの影響 その2 (NaHCO ₃)	55
(5) 脱溶存酸素下におけるpH、共存イオン種の影響	63
(6) 脱溶存酸素下における酸化還元電位の応答速度に寄与する因子	66
5-3 酸化還元電位測定検討システムを用いた脱溶存酸素下における基礎試験	70
(1) 窒素ガスパージによる脱溶存酸素水の調製	71
(2) フローセル方式を用いた酸化還元電位の測定	72

6. 考察とまとめ	74
6-1 酸化還元電位の挙動について	74
(1) 酸化還元電位と化学種濃度との関係	74
(2) pHが酸化還元電位に与える影響	75
(3) 共存イオンが酸化還元電位に与える影響	76
(4) 溶存酸素が酸化還元電位に与える影響	77
(5) 酸化還元電位の安定性について	82
(6) 製作したEh測定検討システムによる検討	82
6-2 原位置Eh測定システムの概念設計のための資料	83
(1) 装備すべき基本的機能	83
(2) 原位置Eh測定システムに必要な性能	85
巻末資料	
製作したEh測定検討システムの写真集	89

1. 件 名

酸化還元電位測定検討システムの製作

2. 目 的

現在の地層処分技術開発の大きな目的の1つは、我が国における処分システムの長期安全性について示すことである。その安全性の立証は、天然バリア・人工バリアの性能評価によって行なうことになっている。天然バリアの性能評価を行なう上で人工バリアの安定性や核種の溶解・沈殿に大きく影響を与える要因である酸化還元電位（Eh）を正しく把握することは極めて重要である。

原位置におけるEh測定値は、測定に伴う様々な要因（大気、共存イオン、測定センサーなど）によって大きく影響を受けるため、それを測定するための信頼性の高い測定装置を製作するためには、それらの影響因子について正確に把握しておく必要がある。

本件では、基礎試験を実施することにより、Eh測定値へ影響を与える因子の種類とそれらの影響程度を明らかにし、現在稼働中の坑内原位置Eh測定装置の改良と近い将来製作予定のボウリング孔における原位置Eh測定装置の設計に反映させることを大きな目的とする。

3. 試 験 等 の 範 囲

- (1) 基礎試験に関する検討
- (2) Eh測定システムの製作
- (3) 製作したEh測定システムによる基礎試験の実施

4. 試験等の内容

(1) 基礎試験に関する検討

酸化還元系（ORP系）の化学種として、 $K_4[Fe(CN)_6]$ （フェロシアン化カリウム）／ $K_3[Fe(CN)_6]$ （フェリシアン化カリウム）を採用し、次の内容の試験を行なった。

① 酸化還元電位と化学種濃度との関係が成立する範囲の確認

酸化還元電位は、Nernst式が成立する範囲では、 $[OXD]/[RED]$ が10倍変化する毎に59mVずつ変化を示すが、低ORP系濃度範囲では指示電位が濃度変化に追従できなくなる。ここではNernst式が成立する範囲を確認することを目的とし、次の検討をした。

a. 酸化還元系（ORP系）の種類

還元系〔RED〕； $Fe(CN)_6^{4-}$

酸化系〔OXD〕； $Fe(CN)_6^{3-}$

b. 酸化還元系（ORP系）の濃度

基準濃度； $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ mol/l}$

$[RED]/[OXD]$ 濃度比； $10^3 \sim 10^{-3}$

c. 試験の組み合わせは、次表のとおりである。

基準濃度 レベル(mol/l)	〔RED〕と〔OXD〕濃度の組み合わせ（指数のみ表示）							
		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
10^{-3}	〔RED〕	-3	-3	-3	-3	-4	-5	-6
	〔OXD〕	-6	-5	-4	-3	-3	-3	-3
10^{-4}	〔RED〕	-4	-4	-4	-4	-5	-6	-7
	〔OXD〕	-7	-6	-5	-4	-4	-4	-4
10^{-5}	〔RED〕	-5	-5	-5	-5	-6	-7	-8
	〔OXD〕	-8	-7	-6	-5	-5	-5	-5
10^{-6}	〔RED〕	-6	-6	-6	-6	-7	-8	-9
	〔OXD〕	-9	-8	-7	-6	-6	-6	-6

② 酸化還元電位に影響をおよぼす因子の確認

pH、共存イオン、溶存酸素及び温度が、酸化還元電位に与える影響の有無を、酸化還元電位指示の変位、安定性及び応答性について、次の内容で検討した。

a. pHの影響

i. 上表のORP系濃度に調製した試料溶液のpHを、9～10付近、7付近及び4付近の3条件に設定して、pHによる酸化還元電位指示の変位、安定性及び応答性をみた。

ii. pHの調節は、試料液量中に次の組成のpH緩衝溶液を試料液量の1/10量加えて行なった。

ア. pH9付近； $2M/10-Na_2B_4O_7 : M/10-NaOH = 6 : 4$

イ. pH7付近； $M/15-KH_2PO_4 : M/15-Na_2HPO_4 = 4 : 6$

ウ. pH4付近； $M/15-KH_2PO_4$

b. 共存イオンの影響

i. 前頁の表のORP系濃度に調製した試料溶液に、代表的なイオン種を濃度を替えて加え、共存させたイオンの種類及び濃度による酸化還元電位指示の変位、安定性及び応答性をみた。

ii. 検討のために共存させたイオンの種類及び濃度は次のとおりである。

ア. 共存イオンの種類は、次の3種とpH緩衝溶液である。

1. Cl^- (KCl溶液で添加)

2. HCO_3^- ($NaHCO_3$ 溶液で添加)

3. CN^- (KCN溶液で添加)

4. pH緩衝溶液

これらの共存イオンを、単独又は組合せで加えて影響を検討した。

イ. 共存イオンの濃度は、次の3条件とした。

1. $0.3M/l$

2. $0.03M/l$

3. $0.003M/l$

4. $0.001M/l$

5. pH緩衝溶液については、pHの影響試験と同一条件とした。

c. 溶存酸素濃度の影響

i. 試料水中の溶存酸素濃度を次の2条件にして検討した。

ア. 高濃度：飽和濃度（約7ppm）

イ. 低濃度：0.01ppm以下（0.005～0.001ppm程度）

低溶存酸素濃度試料溶液の調製には、高純度窒素ガスによるページ置換方法を用いた。

ii. 溶存酸素濃度の影響検討試験は、次の方法で行なった。

ア. 飽和濃度条件：窒素ガスによるパージ置換処理を行わずに、後述するビーカー試験により飽和濃度条件下で実施した。

イ. 低濃度条件1：ビーカー試験により飽和濃度条件下で指示電位の安定を確認した後に窒素ガスによるパージ置換処理を行ない、溶存酸素濃度の低下に伴う電位の変化と低濃度下での指示電位の安定性と指示電位の確認をした。

ウ. 低濃度条件2：窒素ガスのパージ置換処理による低溶存酸素濃度試料水の調製後に、後述するE h測定検討システム（フローセル方式）を用いて、低濃度下での指示電位の安定性と指示電位の確認をした。

d. 温度の影響

i. 試料溶液の温度を変化させて、ビーカー試験による酸化還元電位の指示電位の安定性と指示電位を確認した。

ii. 試料溶液の温度条件は、次の5条件である。

5、15、25、35、45℃の5条件

iii. E h測定検討システムによる試料溶液温度の酸化還元電位の指示電位の安定性と指示電位の確認は、低濃度のイオン共存下で行なった。

③ 酸化還元電位に影響をおよぼす因子の影響の程度の確認

前述の②の検討で得た結果の検討から、pH、共存イオン種、溶存酸素濃度と温度の各々関する、それぞれの影響の程度（大きさ）と影響度の有意差について確認した。

基礎試験に関する検討結果と、次に記したE h測定検討システムによる検討結果をもとにして、原位置におけるE h測定システムの概念設計を行なうための資料を作成した。

(2) E h 測定検討システムの製作

外気の酸素の影響を遮断して、低溶存酸素状態下の酸化還元電位を測定するシステムを、フローセル方式で新規に製作し、低濃度のORP系化学種存在下における酸化還元電位（E h 値）の挙動の実態を解明する検討に供した。

① ここで製作したフローセル方式のE h 測定検討システムには、次の各項目を測定するためのセンサーを設けた。

a. 酸化還元電位

i. 次の3種類のORP指示電極を製作し、検討システムに組み込んだ。

1 白金（Pt）

2 金（Au）

3 グラシーカーボン（GC）

ii. 電極の形状は円筒形とし、その底部に電極素子を5mmφの円板型に加工してエポキシ樹脂内に埋め込んで固定した。

b. 水素イオン濃度

フローセル用のpHガラス電極を使用した。

c. 溶存酸素濃度

i. 隔膜式低濃度溶存酸素電極を使用した。

ii. 市販されている高感度型の微量溶存酸素濃度計から電極部と測定セル部分を、測定機本体から切り離して検討システムに組み込んだ。

d. 温度

フローセル用の白金抵抗温度電極を使用した。

e. 参照電極

i. 本検討用に製作した、液絡部をダブルジャンクション化した外筒部がテフロン樹脂製の銀-塩化銀電極を使用した。

ii. ORP指示電極とガラス電極に共有して用いるため、本検討システムでは1本のみとした。

iii. 参照電極の構造や安定性が、測定検討システムの性能を左右する大きな因子の1つであったので、検討途中に改良を加えた。

本E h 測定検討システムに使用した各センサー類は、本検討の使用に合致させるために特別に製作または改良したものである。

② 各センサーの指示計と、センサー装着のためのフローセル及び指示計の出力記録用として、次の各機器を測定検討システムに組み込んだ。

a. 酸化還元電位及び水素イオン濃度

次の同一型式のイオンメーターを用いた。

電気化学計器製 IOL-30型 使用台数：4台

b. 低濃度溶存酸素濃度

試料溶液量を微量にするためと、測定システムに組み込むために、規格の低濃度溶存酸素計に大幅な改造を加えて使用した。

電気化学計器製 DOH-2 (S) 1台

c. 温度（測定時の試料溶液温度）

酸化還元電位及び水素イオン濃度用の4台のイオンメーターの1台の温度用入力端子に接続して計測した。

d. フローセル

イオン電極用フローセル（アクリル樹脂製）4個と、pH電極用フローセル（アクリル樹脂製、参照電極と対のもの）1個とを改良して使用した。

電気化学計器製

e. 酸化還元電位、水素イオン濃度、溶存酸素濃度と温度の各測定結果（指示計出力）を自記記録計に連続記録した。

③ Eh測定検討システムには、次のシステムを補助機能としてを持たせ、本検討の条件を満足させるようにした。

a. 外気遮断システム

大気中の酸素による試料溶液中の溶存酸素濃度の増加を抑制するために、試料水配管、送液ポンプ及びフローセル部分に対し、窒素ガス送気方式の大気遮断システムを設けた。

b. 温度コントロールシステム

測定部（フローセル部）の温度を一定に保つとともに、検討対象温度（5～45℃）に設定できる機能を持った攪拌ファン付きの恒温槽内に格納する。恒温槽内には大気遮断システムからの窒素ガスを放出させるため、外気遮断の機能も合わせ持つことになる。

c. 試料溶液の供給システム

低流量（1.0～10.0ml/分）の高圧送液ポンプを使用して、試料溶液を一定量で試料測定部に供給する。このポンプの接液部は、全てテフロン樹脂であり試料溶液の汚染は最小限に抑制できる。また、このポンプは加圧方式であるので、フローセルの上流部に設けた。

d. 低溶存酸素試料溶液の調製システム

窒素ガス送気による試料溶液調製のための高純水の脱溶存酸素処理と、ORP系化学種と共存させるイオン種を試料溶液に添加して、検討用の試料溶液を調製する機能を持つ試料溶液調製システムである。このシステムには、約10ℓの試料溶液調製水槽を2系統設けた。

(3) 基礎試験の実施

① 基礎試験は、次の3方法を併用して実施した。

製作したEh測定検討システムを用いた試験では、1条件当りの検討時間が相当に必要（最低でも1日）であるために、所定の期間内に多数の影響要因を検討することは不可能であった。検討条件数を増大させるために、簡便な手段としてビーカー試験方法を併用して、検討時間の短縮と検討条件の詳細化を図った。

基礎試験の実施方法と概要は、次のとおりである。

I. 無脱酸素下におけるビーカー基礎試験

飽和溶存酸素状態の試料溶液を用いて、ORP系濃度と組成比、共存イオン種とその濃度等が、Eh測定に与える影響をビーカー試験で検討した。

II. 脱溶存酸素下におけるビーカー基礎試験

I. の試験を窒素ガスにより脱溶存酸素した試料溶液を用いて行ない、溶存酸素がEh測定に与える影響を検討した。また、脱溶存酸素処理過程のEh値の挙動も観察した。

III. Eh測定検討システムを用いた脱溶存酸素下における基礎試験

脱溶存酸素処理した試料溶液を、フローセル方式の検討システムに一定流量で通水して、Ehの指示値と安定性等について検討した。この試験では、上記のビーカー試験の確認も併せて行なった。

② 溶存酸素存在下におけるビーカー基礎試験

脱溶存酸素処理を行なわない、飽和溶存酸素下でのEhの挙動検討は、次の各条件について行なった。

a. 測定した項目及び設定した条件は、次のとおりである。

i. Eh値：白金(Au)、金(Pt)、グラシーカーボン(GC)の3種参考値として、複合白金電極でも測定した。

ii. pH値：測定開始前と測定終了後の2回測定

iii. 溶存酸素濃度：飽和濃度（約8ppm）

iv. 試料溶液温度：室温（25℃）

v. 試料溶液量：200ml

vi. 試料溶液の攪拌：マグネチックスターラーによる弱程度の攪拌

vii. 測定時間：各試験とも試験開始から2時間後の指示値を測定値とした。

b. 酸化還元電位と化学種濃度との関係が成立する範囲の確認試験

i. ORP系の種類： $[\text{RED}]/[\text{OXD}] = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

ii. ORP系の濃度（基準濃度^{*)}： $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ mol/l}$ （3条件）

^{*)} $[\text{RED}]$ と $[\text{OXD}]$ が当モル比の時の濃度を基準濃度とした。

iii. 濃度比： $10^3 \sim 10^{-3}$ （7条件）

iv. 共存イオンの種類と濃度： $\text{KCl } 0.3 \text{ mol/l}$

- v. pH: 9~10 pH緩衝溶液を使用
- c. pHが酸化還元電位に与える影響の確認試験
 - i. ORP系の種類、濃度（基準濃度）: b. と同条件
 - ii. [RED]/[OXD]濃度比: 10^2 、1、 10^{-2} の3条件のみ
 - iii. 共存イオンの種類と濃度: KCl 0.3 mol/l
 - iv. pH: 9~10、6~7、4~5の3条件 pH緩衝溶液を使用
- d. 共存イオンが酸化還元電位に与える影響の確認試験
 - i. ORP系の種類、濃度（基準濃度）: b. と同条件
 - ii. [RED]/[OXD]濃度比: 10^3 、1、 10^{-3} の3条件
または、 $10^3 \sim 10^{-3}$ の7条件
 - iii. 共存イオンの種類と濃度
 - ア. KCl添加: 0.3、0.03、0.003 mol/lの3条件
pH 9~10緩衝溶液の共存下で測定
 - イ. NaHCO₃添加: 0.3、0.03、0.003 mol/lの3条件
pH 9~10緩衝溶液の共存下で測定
pH緩衝溶液の共存なしで測定（1条件のみ）
 - ウ. KCN添加: $10^{-2} \sim 10^{-6}$ mol/lの4条件
0.3 mol/l KClとpH 9~10緩衝溶液の共存下で測定
 - iv. pH: 9~10 pH緩衝溶液を使用（1試験のみ添加なしで検討）
- e. この試験の結果から、酸化還元電位に溶存酸素以外の要因、因子が与える影響の有無とその大きさを、各条件について検討した。
- f. 試験装置の概要は、次の図のとおりである。

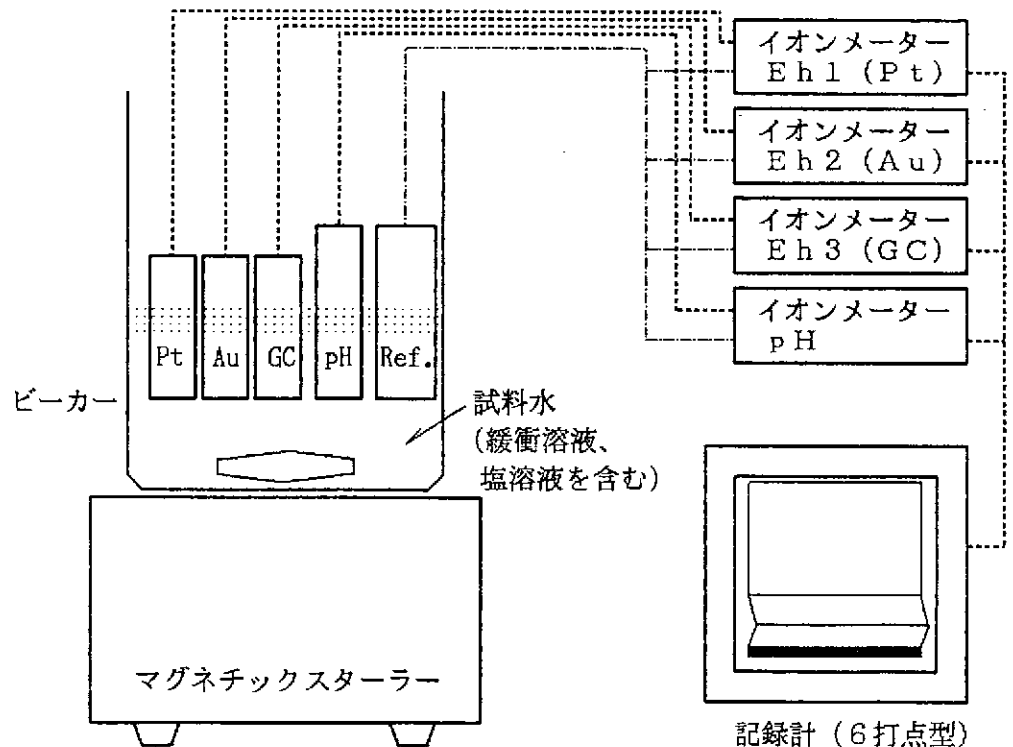


図 4-1 無脱酸素下におけるビーカー基礎試験の概要図

③ 脱溶存酸素下におけるビーカー基礎試験

窒素ガスにより脱溶存酸素処理した試料溶液を用いて、低溶存酸素下におけるEhの挙動検討を次の各試験条件で行なった。

a. 測定した項目及び設定した条件は、次のとおりである。

i. Eh値：白金(Au)、金(Pt)、グラシーカーボン(GC)の3種

参考値として、複合白金電極でも測定した。

ii. pH値：測定開始前と測定終了後の2回測定

iii. 溶存酸素濃度：飽和濃度(約7ppm)→低濃度(0.01ppm以下)

iv. 溶液導電率(EC)：測定開始前と測定終了後の2回測定

参照電極からの内部液の漏洩量のチェック

v. 試料溶液温度：室温(25℃)

vi. 試料溶液量：500ml

vii. 試料溶液の攪拌：マグネチックスターラーによる弱モードの攪拌

viii. 窒素ガスによる脱酸素処理：Bグレード高純度窒素ガスを使用

ページガス量：0.5l/分

ページ時間：測定開始約1時間後から測定終了まで

ix. 測定時間：飽和溶存酸素下でEh指示値が安定(約1時間)してから各試験とも2時間継続し、2時間目の指示値を測定値とした。

b. 酸化還元電位と化学種濃度との関係が成立する範囲の確認試験

溶存酸素濃度の低下による、酸化還元電位の変化と安定性の差を確認。

i. ORP系の種類： $[\text{RED}]/[\text{OXD}] = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

ii. ORP系の濃度(基準濃度)： 10^{-4} 、 10^{-5} mol/l (2条件)

iii. $[\text{RED}]/[\text{OXD}]$ 濃度比： 10^3 、1、 10^{-3} (3条件)

iv. 共存イオンの種類と濃度：KCl 0.3 mol/l

v. pH：9~10 pH緩衝溶液を使用

c. pHが酸化還元電位に与える影響の確認試験

共存イオン濃度を低濃度にして検討したため、pH緩衝溶液の添加は行っていない。

d. 共存イオンが酸化還元電位に与える影響の確認試験

i. ORP系の種類、濃度と $[\text{RED}]/[\text{OXD}]$ 濃度比：b. と同条件

ii. 共存イオンの種類と濃度

ア. KCl添加：0.003、0.001 mol/lの2条件

イ. NaHCO_3 添加：0.003、0.001 mol/lの2条件

ウ. KClと NaHCO_3 の組み合わせ

iv. pH緩衝溶液は添加せず。

e. この試験の結果と法は溶存酸素試験の結果から、溶存酸素が酸化還元電位に与える影響の有無とその大きさを、各条件について検討した。

f. 試験装置の概要は、次頁の図4-2のとおりである。

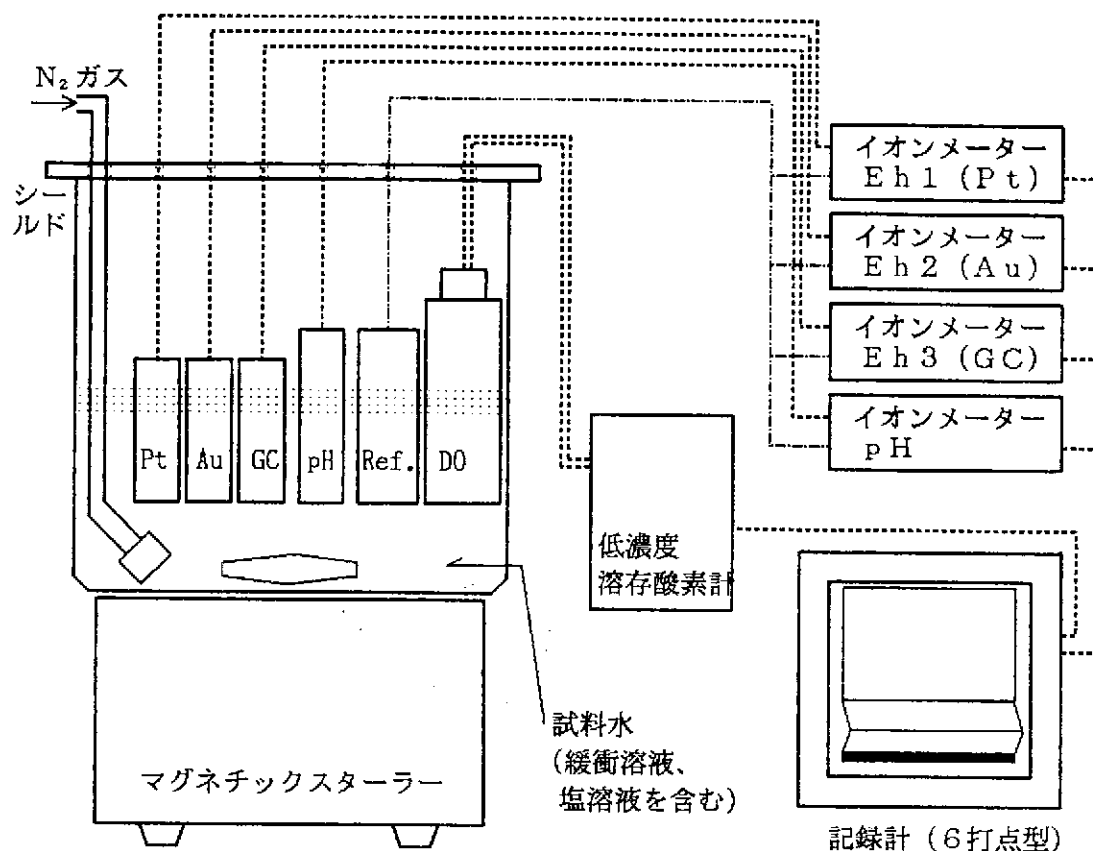


図 4-2 脱溶存酸素下におけるビーカー基礎試験の概要図

④ E h 測定検討システムを用いた脱溶存酸素下における基礎試験

製作したフローセル方式の E h 測定検討システムを用いて、E h 測定システムの性能の確認、チェックを行なうとともに、ビーカー基礎試験の結果との整合性を検討した。

- a. 製作した E h 測定検討システムの概要を、次頁の図 4-3 に記した。
- b. この E h 測定検討システムの仕様は次のとおりである。

i. 測定項目及び測定範囲

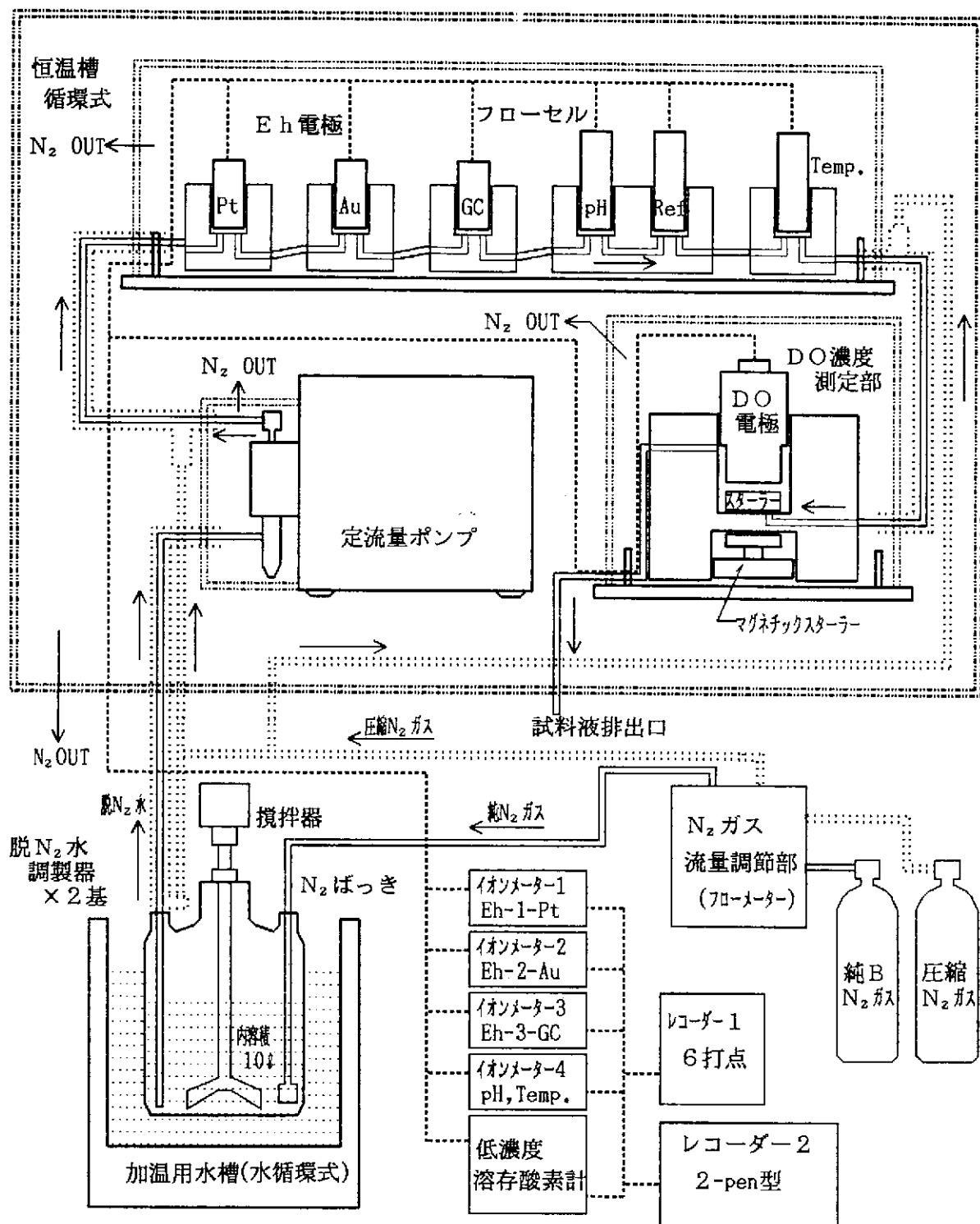
- ア. E h: Pt、Au、GC 電極の 3 種 測定範囲; $\pm 2000 \text{ mV}$
- イ. pH: ガラス電極 測定範囲; $0.00 \sim 14.00 \text{ pH}$
- ウ. 温度: 白金抵抗体温温度計 測定範囲; $-10 \sim 100^\circ\text{C}$
- エ. 溶存酸素: 隔膜式溶存酸素電極
測定範囲; $0 \sim 20 / 0 \sim 50 \text{ ppb}$, $0 \sim 15 \text{ ppm}$

ii. 測定システムの諸元

- ア. 試料溶液中の溶存酸素濃度の調製範囲: 飽和(約 10 ppm) $\sim 1 \text{ ppb}$
- イ. 脱溶存酸素方法: 窒素ガスパージ方式 (パージ速度: 1 l / 分)
- ウ. 使用窒素ガス: B グレード高純度窒素ガス
- エ. 試料溶液供給速度: $1.0 \sim 10.0 \text{ ml / 分}$ (加圧送水方式)
- オ. 試料溶液供給時間: 2.0 ml / 分 で最大 80 時間連続供給

- カ．恒温槽温度制御範囲：5～50℃ ±1℃以内
- キ．大気遮断性能：フローセル格納部の残存酸素濃度；0.1%以下
試料溶液中の溶存酸素濃度の増加；50ppb以下
- ク．大気遮断方式：窒素ガス通気、置換方式（通気量：約5ℓ/分）
- ケ．接液部材質：テフロン樹脂及びアクリル樹脂
- iii．試料溶液調製用原水には、イオン交換水を蒸留処理した後、ミリポア製の超純水調製機で不純物を除いたものを用いた。この原水のECは、0.1μS以下である。
- c．脱溶存酸素試料溶液を調製して、次の条件下のEh値の挙動について検討した。
 - i．ORP系の種類： $[\text{RED}]/[\text{OXD}] = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
 - ii．ORP系の濃度（基準濃度）： 10^{-4} 、 10^{-5} mol/ℓ（2条件）
 - iii． $[\text{RED}]/[\text{OXD}]$ 濃度比： 10^3 、1、 10^{-3} （3条件）
 - iv．共存イオンの種類と濃度：
 - KCl；0.3、0.003、0.001 mol/ℓ
 - NaHCO₃；0.003、0.001 mol/ℓ
 - v．pH：pHの調整は行っていない。（pH緩衝溶液を使用せず）
 - vi．溶液導電率（EC）の測定：測定開始前と測定終了後の2回測定
 - vii．試料溶液温度の設定：5、15、25、35、45℃
 - viii．試料溶液送水速度：2.0ml/分
 - ix．窒素ガスによる脱酸素処理：Bグレード高純度窒素ガスを使用
パージガス量；1.0ℓ/分
パージ時間；測定開始約2時間前から測定終了まで
 - x．測定時間：窒素ガスによる雰囲気ガス置換が完了（約30分後）してから、試料溶液の送水を始めた。測定時間は、Eh指示値が安定するまでとした。

（ただし、指示が安定しないときには24時間で打ち切った。）
- d．ビーカー試験との整合性の検討として、c．の試験条件の1部を実施した。
- e．製作したEh測定検討システムでは、Eh指示値が非常に不安定であり、システムに種々の改良を加えながら試験を行なった。
しかし、共存イオン濃度が低い状態（ECが1mS以下の状態）では、正確な検討測定が行なえなかった。
- f．検討試験とシステムの改良を行なった結果等から、原位置でのEh測定装置を設計するための諸条件を把握し、原位置Eh測定システムの概念設計の資料とデータを得た。



凡例	←	: 試料水、N ₂ ガスの流れ方向
		: N ₂ ガス配管 (塩ビチューブ)
	=====	: 試料水配管 (N ₂ ガスシールド)
	-----	: 計器用配線
		: N ₂ ガスによるO ₂ 遮断部分

図 4-3 製作したEh測定検討システムの概要図

5. 試験の結果

以下の項目についての実験結果を示した。

5-1 溶存酸素存在下におけるビーカー基礎試験の結果

- (1) 酸化還元電位と化学種濃度との関係
- (2) pHが酸化還元電位に与える影響
- (3) 共存物が酸化還元電位に与える影響 その1 (KCN)
- (4) 共存物が酸化還元電位に与える影響 その2 (HCO_3)
- (5) 共存物が酸化還元電位に与える影響 その3 (KCl)
- (6) 酸化還元電位の応答速度に寄与する因子

5-2 脱溶存酸素下におけるビーカー基礎試験の結果

- (1) 窒素ガスパージによる脱溶存酸素水の調製
- (2) 脱溶存酸素操作が酸化還元電位に与える影響
- (3) 脱溶存酸素下における共存イオンの影響 その1 (KCl)
- (4) 脱溶存酸素下における共存イオンの影響 その2 (HCO_3)
- (5) 脱溶存酸素下におけるpH、共存イオン種の影響
- (6) 脱溶存酸素下における酸化還元電位の応答速度に寄与する因子

5-3 酸化還元電位測定検討システムを用いた脱溶存酸素下における基礎試験

- (1) 窒素ガスパージによる脱溶存酸素水の調製
- (2) フローセル方式を用いた酸化還元電位の測定
- (3) フローセル方式による試料溶液温度の酸化還元電位に与える影響

次ページに実験条件の一覧表を示した。

5-1 溶存酸素存在下におけるビーカー基礎試験

フェロシアン化カリウム ($K_4[Fe(CN)_6]$)、フェリシアン化カリウム ($K_3[Fe(CN)_6]$) をORP基本系溶液とし、これらを種々のモル濃度比で調製したものの酸化還元電位 (Eh) を無脱酸素下でビーカーテストを実施した。さらに、Ehに影響を与える因子 (pH、共存イオン等) についても検討した。

測定時間は、0.5～1時間でEhの値が平衡に達したところで終了とした。
ただし1時間過ぎても平衡に達しなかった条件では、その1時間値を測定値とした。

試験装置は図4-1、測定方法のフローを次ページに示した。

なお、測定温度は全て室温 (25℃) とした。

表 5 - 1 実験条件一覧表

実験 条件 No.	ORP系 濃度レベル (M) *	溶存酸素	共存物		温度条件
			塩 類	緩衝液	
1	10^{-3}	無 処 理	0.3M KCl	pH 9~10	室 温 (25℃)
2	10^{-4}	//	0.3M KCl	pH 9~10	
3	10^{-5}	//	0.3M KCl	pH 9~10	
4	10^{-3}	//	0.3M KCl	pH 6~7	
5	10^{-3}	//	0.3M KCl	pH 4~5	
6	10^{-4}	//	0.3M KCl	pH 6~7	
7	10^{-5}	//	0.3M KCl	pH 6~7	
8	10^{-4}	//	10^{-2} M KCN, 0.3M KCl	pH 9~10	
9	10^{-4}	//	10^{-3} M KCN 0.3M KCl	pH 9~10	
10	10^{-4}	//	10^{-4} M KCN 0.3M KCl	pH 9~10	
11	10^{-4}	//	10^{-5} M KCN 0.3M KCl	pH 9~10	
12	10^{-5}	//	10^{-5} M KCN 0.3M KCl	pH 9~10	
13	10^{-4}	//	0.3M NaHCO ₃	な し	
14	10^{-4}	//	0.3M NaHCO ₃	pH 9~10	
15	10^{-4}	//	0.03M NaHCO ₃	pH 9~10	
16	10^{-4}	//	0.003M NaHCO ₃	pH 9~10	
17	10^{-4}	//	0.03M KCl	pH 9~10	
18	10^{-4}	//	0.003M KCl	pH 9~10	
19	10^{-4}	除 去	0.003M KCl	pH 9~10	室 温 (25℃)
20	10^{-4}	//	0.003M KCl	な し	
21	10^{-5}	//	0.003M KCl		
22	10^{-5}	//	0.001M KCl		
23	10^{-4}	//	0.003M NaHCO ₃		
24	10^{-5}	//	0.003M NaHCO ₃		
25	10^{-5}	//	0.001M NaHCO ₃		
26	10^{-5}	//	0.003M KCl, 0.001M NaHCO ₃		
27	10^{-5}	//	0.001M KCl, 0.001M NaHCO ₃		

注) M : mol/l の意味で文章中で使用

使用した試薬は、超純水で調製。

200 mL メスフラスコ

← フェリシアン化
カリウム溶液

← フェロシアン化
カリウム溶液

Fe濃度(mg/L)	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
希釈原液 Fe濃度(mg/L)	10^{-2}			10^{-5}		
添加量(mL)	20	2	0.2	20	2	0.2

← 共存塩 KCl

NaHCO₃

塩濃度(M) 塩添加量(mL)	0.3	0.03	0.003
3M KCl	20	2	0.2
1M NaHCO ₃	60	6	0.6

KCN

KCN濃度 (M)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
希釈原液濃度(mg/L)	10^{-1}			10^{-3}
添加量 (mL)	20	2	0.2	2

← pH 9 緩衝液

0.2 M ほう酸ナトリウム 12 mL

0.1 M 水酸化ナトリウム 8 mL

← 超純水

↓
定 容

↓
測 定

溶存酸素存在下におけるビーカー基礎試験の操作方法フロー

(1) 酸化還元電位と化学種濃度との関係

表5-2 実験条件

実験条件 No.	1	2	3
ORP系濃度レベル(M)	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
溶存酸素	溶存酸素 約 7 ppm 存在		
共存物	① 0.3M KCl ② pH9~10 Buffer A:0.2M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ A:B=6:4を B:0.1M NaOH 試料液の1/10量添加		

実験条件1～3までの結果を表5-3～5-5、図5-1～5-3に示した。

Nernstの式により[RED]/[OXD]のモル濃度比が10¹あたり、59mVずつ変化するから、モル濃度比が1（実験 No.4）の時の各電極のEh測定値の平均値を基準として、計算上のEhの変化を図中につけ加えた。

Fe濃度が 10^{-3} Mレベルの時、[RED]のモル濃度の割合が低くなるにつれEhの変化量が59mVを維持できなくなり、計算上のEhの直線から外れてきた。

10^{-4} Mレベルの時、各電極とも[RED]と[OXD]のモル濃度比が大きくなるにつれ計算上のEh直線から外れてきた。

10^{-5} Mレベルでは、電極の種類により応答性（指示電極の安定までの時間）に差が現れてきた。さらに[RED]と[OXD]のモル濃度比が大きくなるにつれEh変化量が計算上Ehから大きく外れてくる傾向になった。特にGC、Pt電極はモル濃度比の変化に対応しなくなった。

表5-3 [RED]/[OXD]の濃度比に対する酸化還元電位の変化
(M/1000レベル, pH 9~10)

[RED]/[OXD]のモル濃度は指数のみ表示

条件	pH	pH 9~10						
	温度	室温 (25℃)						
	DO	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	※ pH 9~10 緩衝液, 0.3 M KCL sol						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		-3	-3	-3	-3	-4	-5	-6
[OXD] (M)		-6	-5	-4	-3	-3	-3	-3
Eh (mV) vs NHE	GC	289	332	402	458	515	552	566
	Pt	280	338	399	459	518	562	583
	Au	281	339	400	459	518	561	579
	pH	9.35	9.35	9.36	9.49	9.54	9.55	9.57
COM11*	複合Pt	307	350	400	462	531	561	581
	pH	9.64	9.63	9.4	9.4	9.4	9.33	9.35

※: DKK COM11 で Eh, pHを測定

図5-1 M/1000レベル (pH=9)
pH9 Buffer, 0.3M KCL 添加

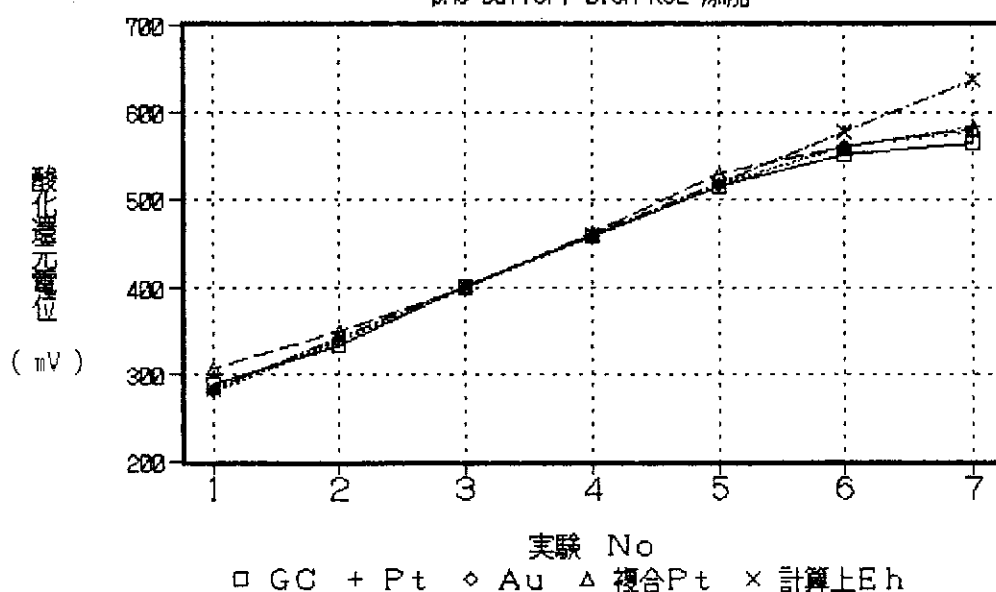


表5-4 [RED]/[OXD]の濃度比に対する酸化還元電位の変化
(M/10000レベル, pH 9~10)

[RED]/[OXD]のモル濃度は指数のみ表示

条件	pH	9 ~ 10						
	温度	室温 (25℃)						
	DO	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	※ pH 9~10 緩衝液, 0.3 M KCL sol						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		-4	-4	-4	-4	-5	-6	-7
[OXD] (M)		-7	-6	-5	-4	-4	-4	-4
Eh (mV) vs NHE	GC	293	361	408	464	515	535	525
	Pt	283	333	402	463	520	561	558
	Au	180	311	400	463	517	554	551
	pH	9.35	9.35	9.36	9.49	9.54	9.55	9.57
COM11*	複合Pt	282	330	399	461	517	543	553
	pH	9.64	9.63	9.4	9.4	9.4	9.33	9.35

※: DKK COM11 で Eh, pHを測定

図5-2 M/10000レベル (pH=9)
pH9 Buffer, 0.3M KCL 添加

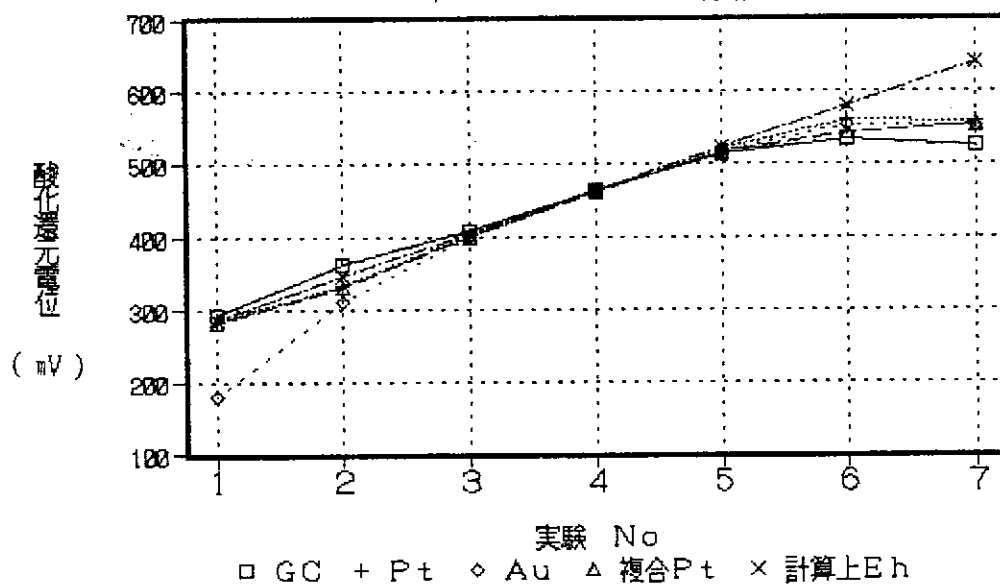
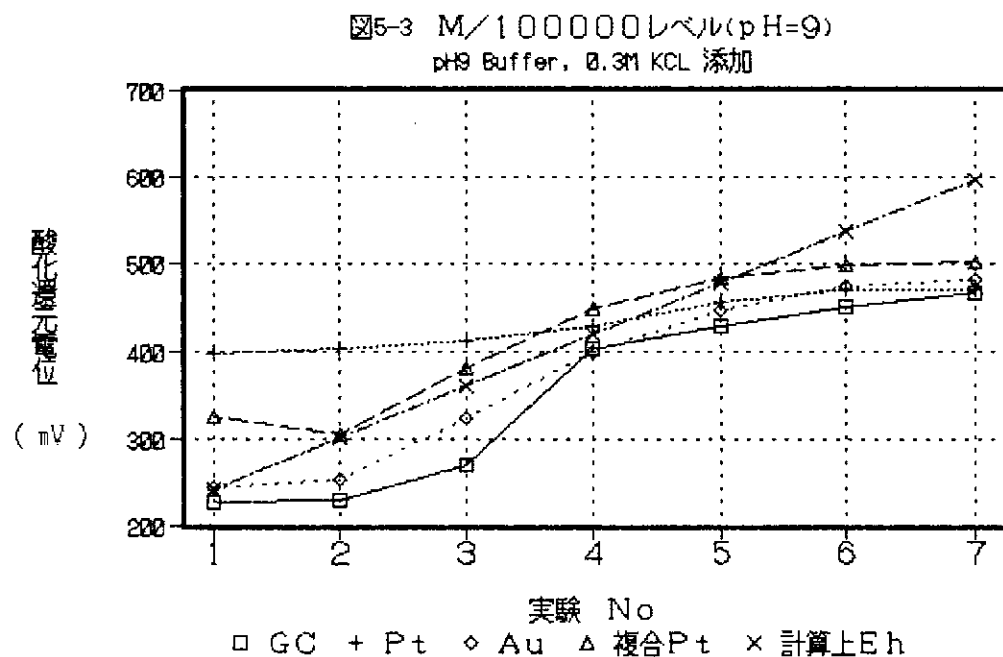


表5-5 [RED]/[OXD]の濃度比に対する酸化還元電位の変化
(M/100000レベル, pH9~10)

[RED]/[OXD]のモル濃度は指数のみ表示

条件	pH	9 ~ 10						
	温度	室温 (25℃)						
	DO	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	※ pH9~10緩衝液, 0.3M KCL sol						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		-5	-5	-5	-5	-6	-7	-8
[OXD] (M)		-8	-7	-6	-5	-5	-5	-5
Eh (mV) vs NHE	GC	227	229	271	403	429	451	467
	Pt	398	403	412	429	456	471	472
	Au	244	254	323	399	447	474	482
	pH	9.35	9.35	9.36	9.49	9.54	9.55	9.57
COM11*	複合Pt	326	305	381	450	484	499	503
	pH	9.64	9.63	9.4	9.4	9.4	9.33	9.35

※: DKK COM11 で Eh, pHを測定



(2) pHが酸化還元電位に与える影響

試験溶液にpH≒4、7の緩衝液を添加して、pHを変化させた場合のEhを測定した。測定条件を下表に示した。

表5-6 実験条件

実験条件 No.	4	5	6	7
ORP系濃度レベル(M)	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
溶存酸素	溶存酸素 約7ppm 存在			
共存物	① 0.3M KCl (全条件添加) ② pH6~7 Buffer (実験条件4, 6, 7) A:M/15 KH_2PO_4 A:B=4:6を B:M/15 Na_2PO_4 試料液の1/10量添加 ③ pH4~5 Buffer (実験条件5) A:M/15 KH_2PO_4 A液を試料液の1/10量添加			

結果を表5-7~5-10、図5-4~5-7に示した。また、 10^{-3}M レベルについては各電極におけるpH4, 7, 9の場合のEhの変化を図5-8~5-10に示した。

pH4, 7の時もpH9と同様に[RED]と[OXD]のモル濃度比が大きくなるにつれて計算上のEh直線から外れてきた。

図5-8~5-10をみるとpHが変化してもEhの値に大きな差は認められなかった。各pHを調節する緩衝液の組成が違うと、電極反応にあずかる化学種も異なるが、この結果ではpHとEhの間に明確な関係は認められなかった。

表5-7 [RED]/[OXD]の濃度比に対する酸化還元電位の変化

(M/1000レベル, pH 6~7)

[RED]/[OXD]のモル濃度は指数のみ表示

条件	p H	6 ~ 7						
	温度	室温 (2 5 ℃)						
	D O	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	※ p H 6 ~ 7 緩衝液, 0.3 M K C L sol						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		- 3	- 3	- 3	- 3	- 4	- 5	- 6
[OXD] (M)		- 6	- 5	- 4	- 3	- 3	- 3	- 3
E h (mV) vs NHE	G C	320	346	400	458	516	579	628
	P t	325	348	401	459	517	584	653
	A u	319	347	400	459	517	581	633
	p H	9.35	9.35	9.36	9.49	9.54	9.55	9.57
COM11*	複合Pt							
	pH	9.64	9.63	9.4	9.4	9.4	9.33	9.35

※: DKK COM11 で pH を測定

図5-4 M/1000レベル (pH=7)
pH7 Buffer, 0.3M KCL 添加

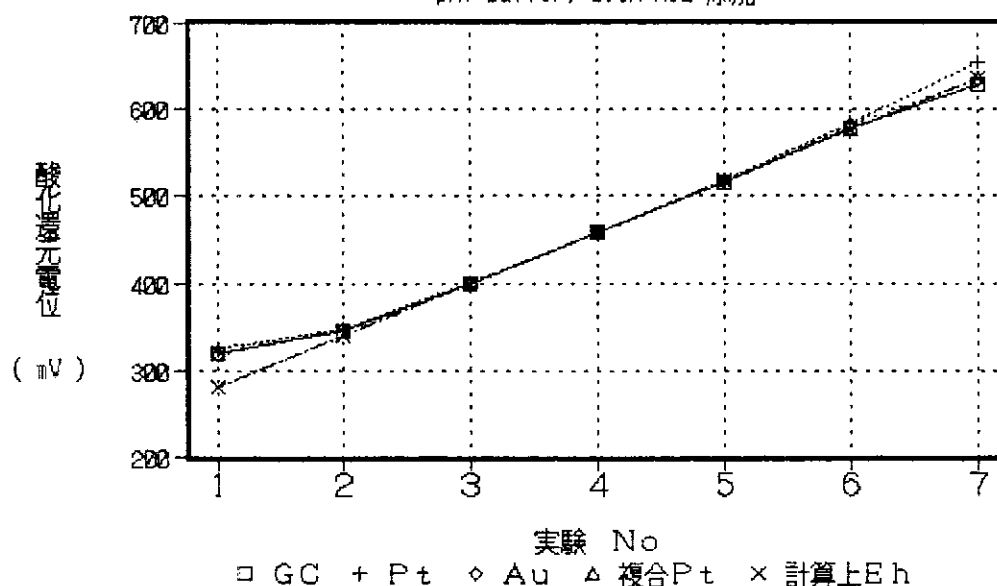


表5-8 [RED]/[OXD]の濃度比に対する酸化還元電位の変化

(M/1000レベル, pH 4~5)

[RED]/[OXD]のモル濃度は指数のみ表示

条件	1	4 ~ 5						
	温度	室温 (25℃)						
	D O	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	※ pH 4~5 緩衝液, 0.3 M KCL sol						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		- 3	- 3	- 3	- 3	- 4	- 5	- 6
[OXD] (M)		- 6	- 5	- 4	- 3	- 3	- 3	- 3
E h (mV) vs NHE	G C	358	359	397	458	510	566	610
	P t	361	367	403	459	518	577	645
	A u	361	367	403	459	517	576	638
	p H	4.63	4.69	4.71	6.13	5.87	5.71	5.69
COM11*	複合Pt	411	406	424	472	529	629	680
	pH	4.98	4.92	4.92	4.85	4.65	4.6	4.6

※: D K K COM11 で E h , p H を測定

図5-5 M/1000レベル (pH=4)
pH4 Buffer, 0.3M KCL 添加

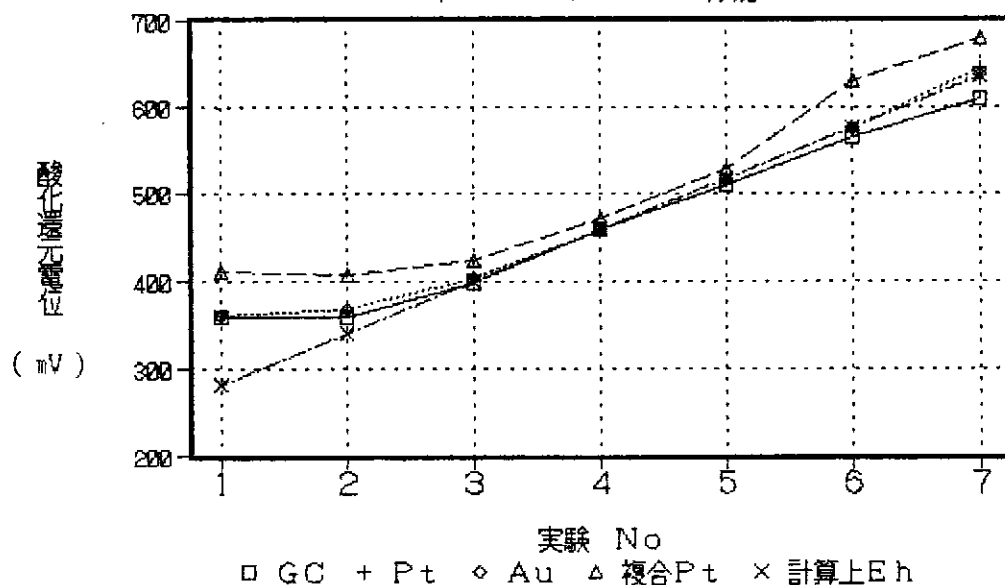


表5-9 [RED]/[OXD]の濃度比に対する酸化還元電位の変化

(M/10000レベル, pH 6~7)

[RED]/[OXD]のモル濃度は指数のみ表示

条件	pH	6 ~ 7						
	温度	室温 (25℃)						
	DO	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	※ pH 6~7 緩衝液, 0.3 M KCL sol						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		- 4	- 4	- 4	- 4	- 5	- 6	- 7
[OXD] (M)		- 7	- 6	- 5	- 4	- 4	- 4	- 4
Eh (mV) vs NHE	GC		324		455		528	
	Pt		332		458		570	
	Au		307		458		565	
	pH		9.35		9.49		9.55	
COM11*	複合Pt		-		-		-	
	pH		9.63		9.4		9.33	

※: DKK COM11 で pHを測定

図5-6 M/10000レベル (pH=7)
pH 7 Buffer, 0.3M KCL 添加

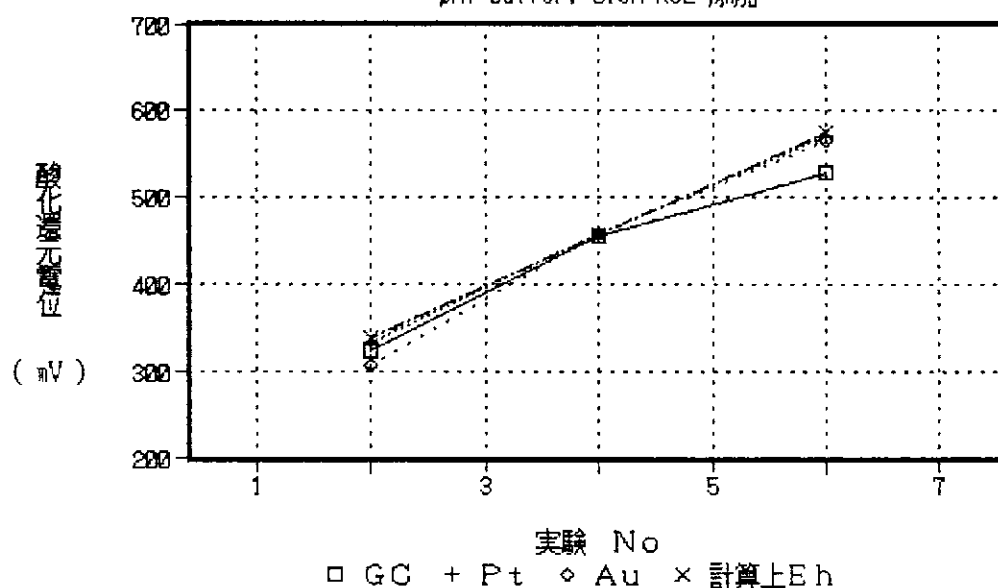


表5-10 [RED]/[OXD]の濃度比に対する酸化還元電位の変化

(M/100000レベル, pH 6~7)

[RED]/[OXD]のモル濃度は指数のみ表示

条件	pH	6 ~ 7						
	温度	室温 (25℃)						
	DO	無脱酸素						
	共存物	※ pH 6~7 緩衝液, 0.3 M KCL sol						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		-5	-5	-5	-5	-6	-7	-8
[OXD] (M)		-8	-7	-6	-5	-5	-5	-5
Eh (mV) vs NHE	GC		403		449		502	
	Pt		403		460		499	
	Au		401		459		498	
	pH	9.35	9.35	9.36	9.49	9.54	9.55	9.57
COM11*	複合Pt							
	pH	9.64	9.63	9.40	9.40	9.40	9.33	9.35

※: DKK COM11 で pHを測定

図5-7 M/100000レベル (pH=7)

pH7 Buffer, 0.3M KCL 添加

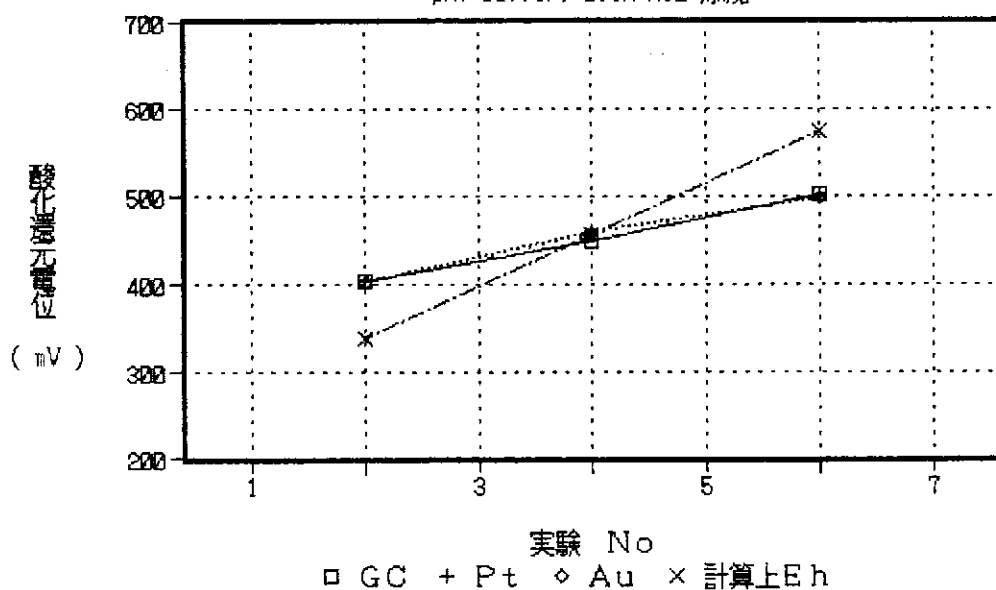


図5-8 各pHにおけるEhの変化
GC電極

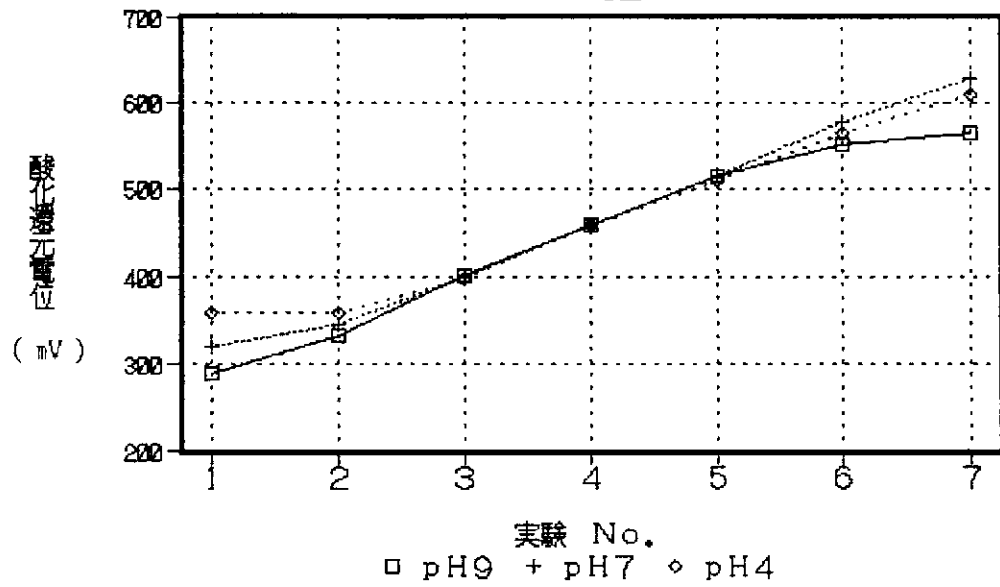


図5-9 各pHにおけるEhの変化
Pt電極

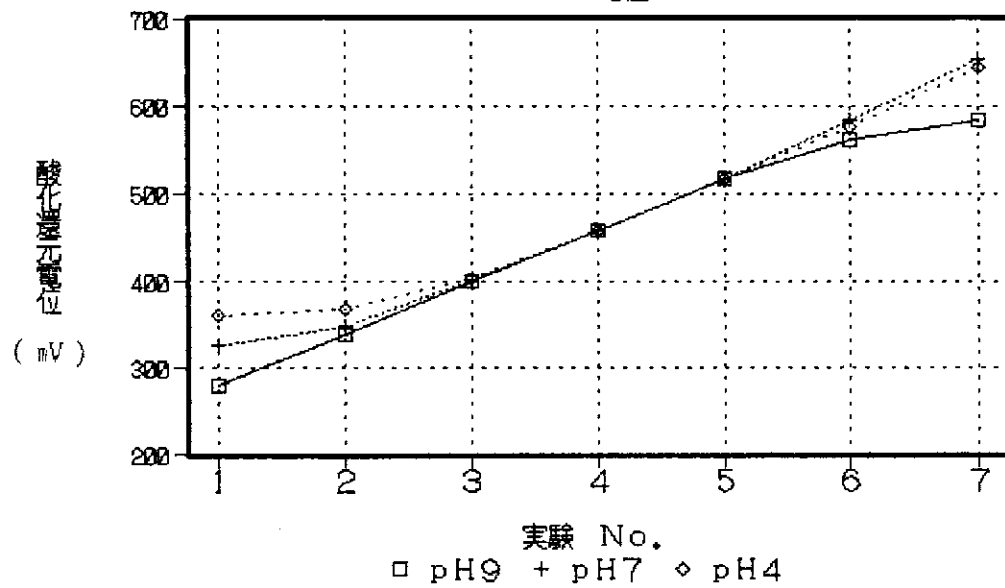
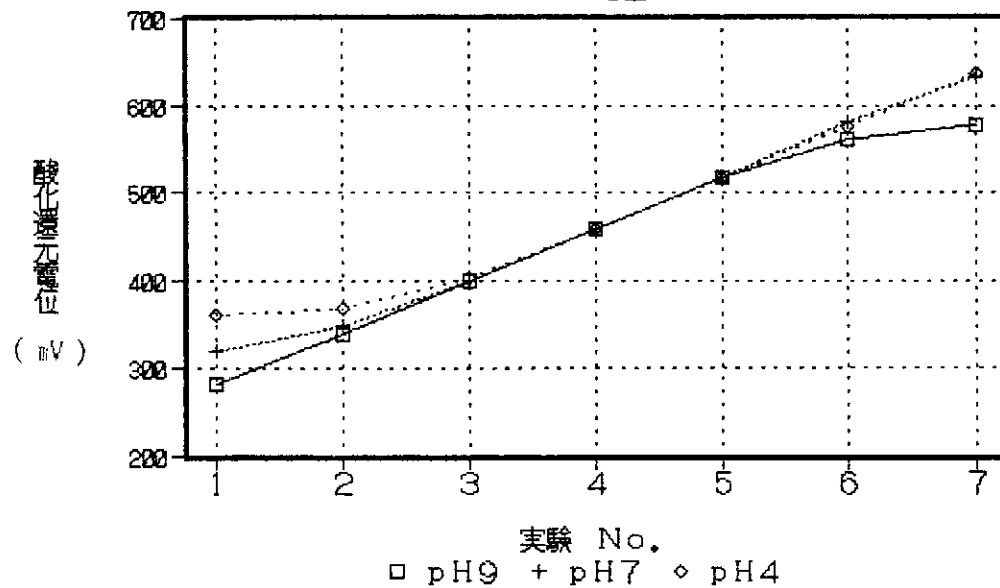


図5-10 各pHにおけるEhの変化
Au電極



(3) 共存物が酸化還元電位に与える影響 その1 (KCN)

(1), (2)の結果から[RED]:[OXD]の割合の差が大きくなるとEhの測定値が計算上のEhから外れてきた。これは[RED],[OXD]溶液の濃度が低くなるとFeの錯イオンが不安定になり、解離している可能性がある。このため Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の存在量が実際の添加した量より変化している疑いがある。この解離を防ぎORPのモル濃度比が大きいところでも安定したEhの変化が得られないか検討した。

実験条件を下表に示した。

表5-11 実験条件

実験条件 No.	8	9	10	11	12
添加 KCN濃度 (M)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}
ORP系濃度レベル (M)	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}
溶存酸素	溶存酸素 約7 ppm 存在				
共存物	① 0.3M KCL ② pH9~10 Buffer A: 0.2M $Na_2B_4O_7$ A:B=6:4を B: 0.1M NaOH 試料液の1/10量添加				

実験結果を表5-12~5-16、図5-11~5-15に示した。

図5-11~5-15をみると、KCNを添加することによってAu電極のみに著しい影響が生じ他の電極の指示値とに大きな差となって現れた。また、計算上Ehの直線からも大きく逸脱した。これはKCNには、空気の下で多くの金属を溶解しシアン錯塩を作るという性質があるためで、Au電極の表面においてもKCNによる劣化が起こったと考えられる。

GC、Pt電極はKCNの劣化を受けにくいようであった。これらの測定結果をみると[RED]と[OXD]のモル濃度比が大きくなると計算上のEh直線からの外れは大きくなり、KCNを添加しなかった時と、ほぼ同様な傾向がみられた。

従ってKCN添加の効果は認められず、Au電極に対する劣化を考えると今後の実験にはKCNの添加を控えなければならない。

表5-12 10^{-2} M KCN を添加した場合の E h の変化

条件	K C N	M / 1 0 0						
	p H	9 ~ 1 0						
	温度	室 温 （ 2 5 ℃ ）						
	D O	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	※ p H 9 ~ 1 0 緩衝液， 0.3M K C L sol，						
実 験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[R E D] (M)		- 4	- 4	- 4	- 4	- 5	- 6	- 7
[O X D] (M)		- 7	- 6	- 5	- 4	- 4	- 4	- 4
E h (mV) vs NHE	G C	343			454			506
	P t	285			459			534
	A u	-425			-455			-442
	複合Pt							
p H		9.71			9.76			9.74

図5-11 M/100 KCN添加時のEh変化
ORP系濃度 M/10000 1/L

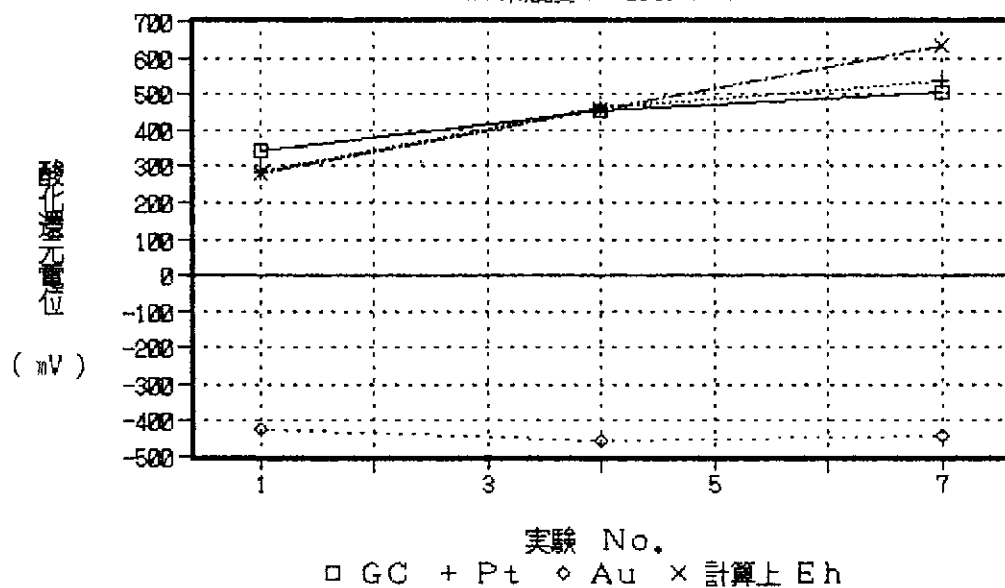


表5-13 10^{-3} M KCN を添加した場合の E h の変化

条件	K C N	M / 1 0 0 0						
	p H	9 ~ 1 0						
	温度	室 温 (2 5 °C)						
	D O	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	※ p H 9 ~ 1 0 緩衝液, 0.3M K C L sol,						
実 験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[R E D] (M)		- 4	- 4	- 4	- 4	- 5	- 6	- 7
[O X D] (M)		- 7	- 6	- 5	- 4	- 4	- 4	- 4
E h (mV) vs NHE	G C	322			453			514
	P t	248			455			550
	A u	-73			-61			-50
	複合Pt							
p H		9.43			9.48			9.47

図5-12 M/1000 KCN添加時のE hの変化
ORP系濃度 M/10000 1%以下

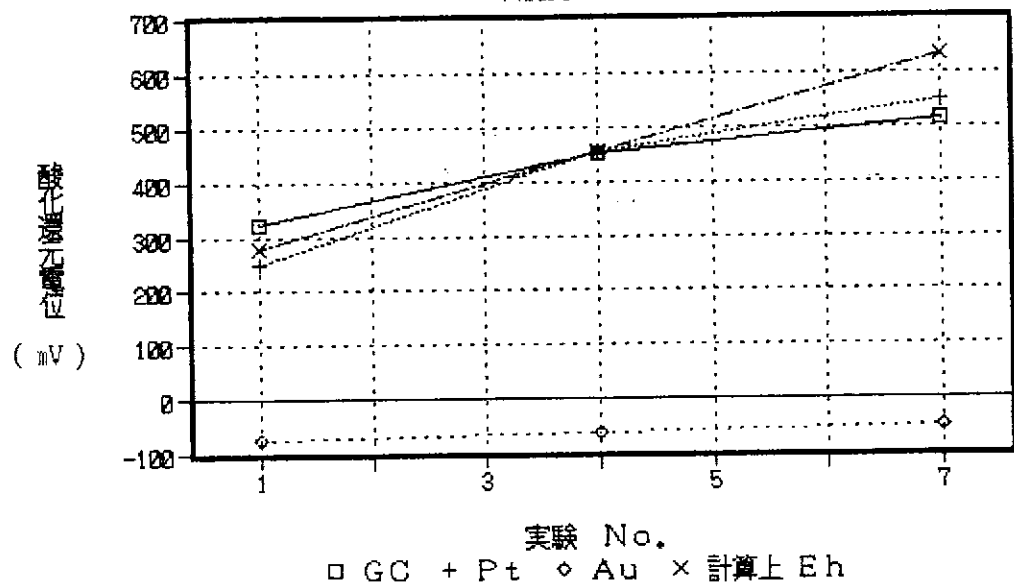


表5-14 10^{-4} M KCN を添加した場合の E h の変化

条件	K C N	M / 1 0 0 0 0						
	p H	9 ~ 1 0						
	温度	室 温 （ 2 5 ℃ ）						
	D O	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	※ p H 9 ~ 1 0 緩衝液， 0.3M K C L sol，						
実 験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[R E D] （ M ）		- 4	- 4	- 4	- 4	- 5	- 6	- 7
[O X D] （ M ）		- 7	- 6	- 5	- 4	- 4	- 4	- 4
E h (mV) vs NHE	G C	387			455			506
	P t	294			459			549
	A u	11			439			562
	複合Pt							
p H		9.43			9.48			9.47

図5-13 10^{-4} M KCN添加時のEhの変化
ORP系濃度 M/10000 レベル

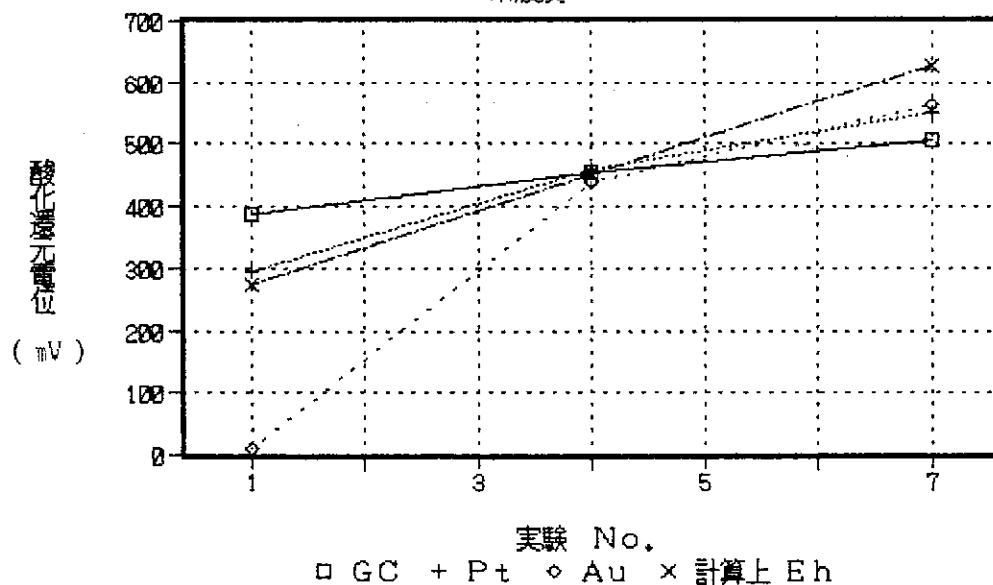


表5-15 10^{-5} M KCN を添加した場合の E h の変化

条件	KCN	M / 100000						
	pH	9 ~ 10						
	温度	室温 (25℃)						
	DO	脱溶酸素処理なし						
	共存物	※ pH 9 ~ 10 緩衝液, 0.3M KCL sol,						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		-4	-4	-4	-4	-5	-6	-7
[OXD] (M)		-7	-6	-5	-4	-4	-4	-4
E h (mV) vs NHE	GC	324	347	405	461	520	575	567
	Pt	305	334	398	460	520	575	567
	Au	67	79	377	458	515	520	518
	複合Pt							
pH		9.49	9.49	9.49	9.48	9.48	9.49	9.47

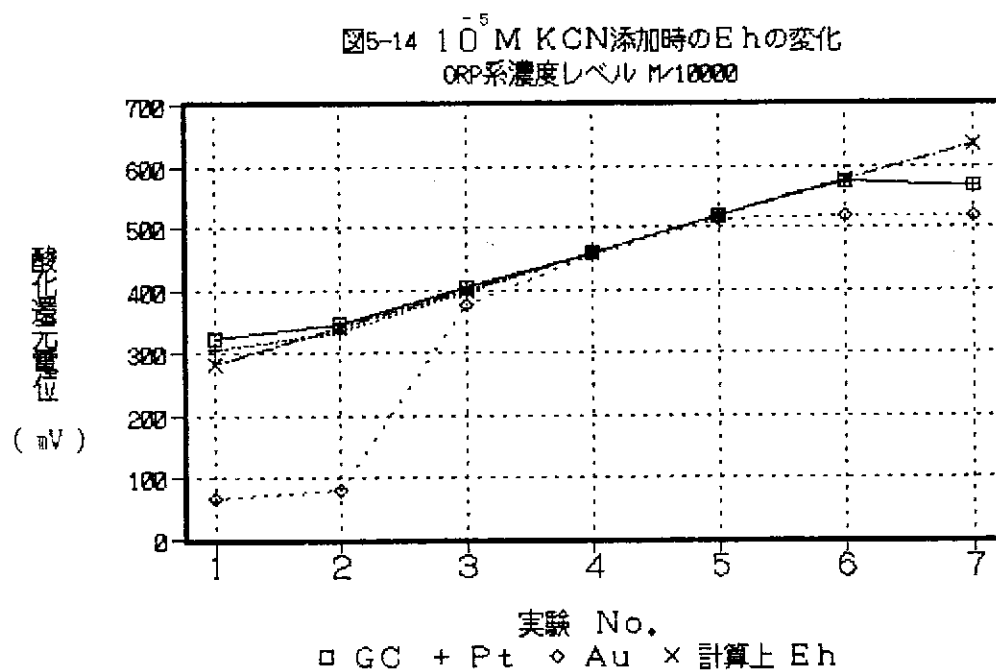
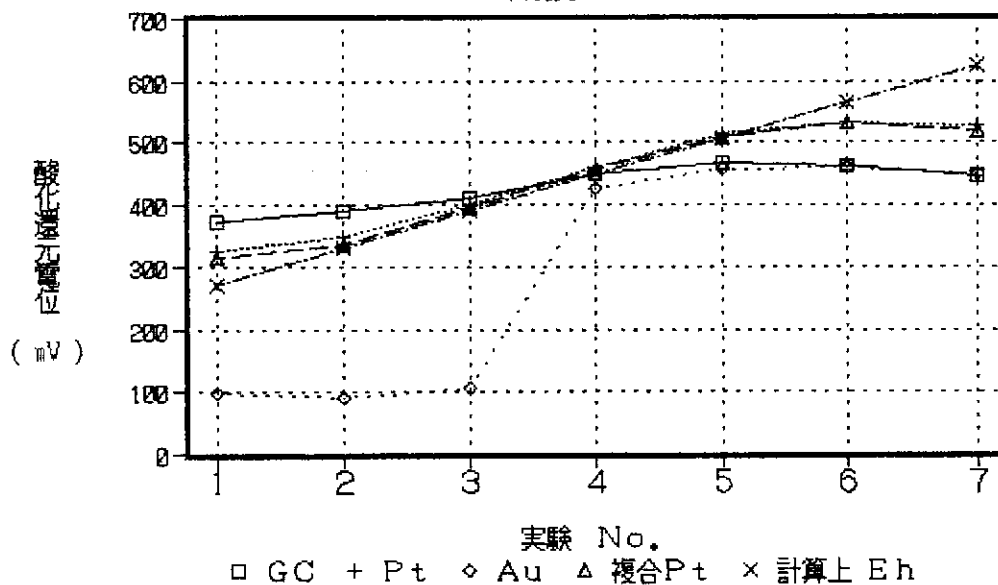


表5-16 10^{-5} M KCN を添加した場合の E h の変化

条件	KCN	M / 1 0 0 0 0 0						
	pH	9 ~ 10						
	温度	室温 (25℃)						
	DO	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	※ pH 9 ~ 10 緩衝液, 0.3M KCL sol,						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		-5	-5	-5	-5	-6	-7	-8
[OXD] (M)		-8	-7	-6	-5	-5	-5	-5
E h (mV) vs NHE	GC	373	391	410	450	467	462	447
	Pt	326	348	400	460	513	533	527
	Au	98	90	106	426	456	461	449
	複合Pt	315	337	396	457	508	532	520
pH		9.5	9.49	9.5	9.49	9.48	9.46	9.45

図5-15 10^{-5} M KCN添加時の E h の変化
ORP系濃度レベル 10 M



(4) 共存物が酸化還元電位に与える影響 その2 (HCO_3)

東濃ウラン鉱床地域の地下水には約80ppmの HCO_3 が存在しており、他のイオン種より高い存在量である。 HCO_3 はpH、Ehに影響を与える因子となり得ることが考えられるため、 HCO_3 の添加実験を行った。

実験条件を下表に示した。

表5-17 実験条件

実験条件 No.	13	14	15	16
添加 NaHCO_3 濃度(M)	0.3	0.3	0.03	0.003
ORP系濃度レベル(M)	10^{-4}			
溶存酸素	溶存酸素 約7ppm 存在			
共存物	① pH9~10 Buffer A: 0.2M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ A:B=6:4を B: 0.1M NaOH 試料液の1/10量添加 (実験条件 13のみ無添加)			

この結果を表5-18~5-21、図5-16~5-19に示した。

NaHCO_3 には緩衝作用があるため、pH9の緩衝液を添加しないものも実施して比較した。図5-16と5-17をみると両者に差はなく、同じ傾向を示した。

NaHCO_3 濃度が低くなると各電極とも計算上のEhからはずれ、そのバラツキが大きくなった。特にGCについては[RED]と[OXD]のモル濃度比が大きくなるにつれEhの変化量が小さくなり、モル濃度比に応じた電位変化を示さなくなった。

表5-18 0.3 M NaHCO₃ を添加した場合の E h の変化
(pH9~10緩衝液添加なし)

条件	NaHCO ₃	0.3 M						
	p H	9 ~ 10						
	温度	室温 (25℃)						
	D O	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	なし						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		-4	-4	-4	-4	-5	-6	-7
[OXD] (M)		-7	-6	-5	-4	-4	-4	-4
E h (mV) vs NHE	G C	325	346	390	449	490	500	481
	P t	304	333	389	450	508	559	552
	A u	297	330	389	450	508	553	548
	複合Pt	301	329	385	447	504	554	544
p H		8.44	8.43	8.38	8.37	8.38	8.36	8.39

図5-16 0.3M NaHCO₃ 添加時の E h の変化
ORP系濃度レベル 10⁻⁴M, (緩衝液なし)

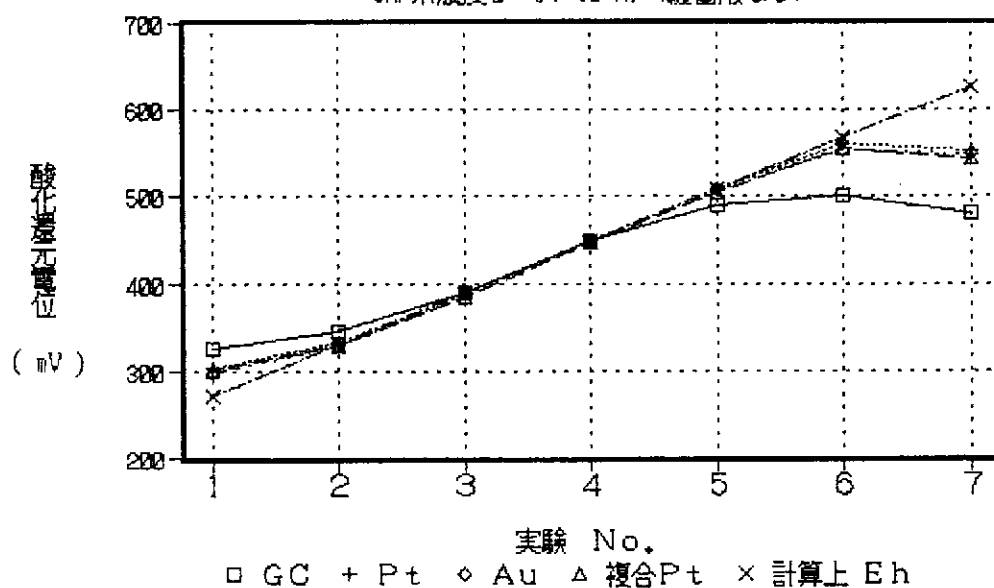


表5-19 0.3 M NaHCO₃ を添加した場合の E h の変化
(pH9~10緩衝液添加)

条件	NaHCO ₃	0.3 M						
	p H	9 ~ 10						
	温度	室温 (25℃)						
	D O	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	p H 9 ~ 10 緩衝液						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		- 4	- 4	- 4	- 4	- 5	- 6	- 7
[OXD] (M)		- 7	- 6	- 5	- 4	- 4	- 4	- 4
E h (mV) vs NHE	G C	331	355	392	449	501	523	509
	P t	304	335	390	449	510	570	585
	A u	298	331	389	449	509	566	583
	複合Pt	303	334	386	446	506	566	583
p H		8.66	8.65	8.64	8.65	8.63	8.63	8.63

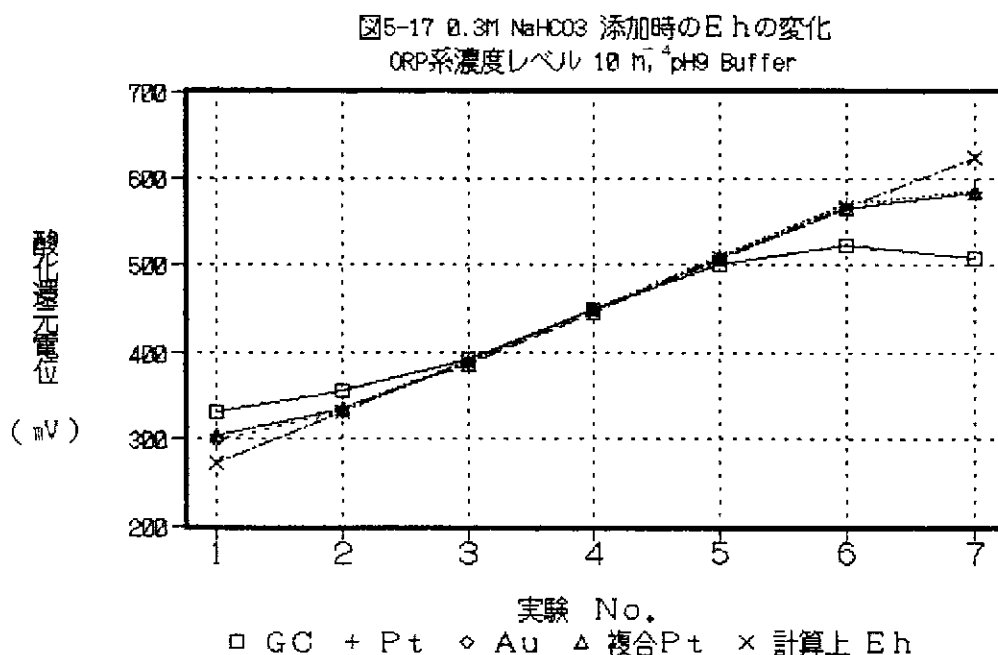


表5-20 0.03 M NaHCO₃ を添加した場合の E h の変化
(pH9~10緩衝液添加)

条件	NaHCO ₃	0.03 M						
	pH	9 ~ 10						
	温度	室温 (25℃)						
	DO	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	pH9~10緩衝液						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		-4	-4	-4	-4	-5	-6	-7
[OXD] (M)		-7	-6	-5	-4	-4	-4	-4
E h (mV) vs NHE	GC	261	352	371	409	419	411	392
	Pt	265	303	359	419	478	535	541
	Au	212	298	358	476	476	522	525
	複合Pt	278	304	356	476	476	531	538
pH		9.21	9.22	9.21	9.22	9.22	9.21	9.20

図5-18 0.03M NaHCO₃添加時の E h の変化
ORP系濃度レベル 10⁻⁴ M, pH9 Buffer

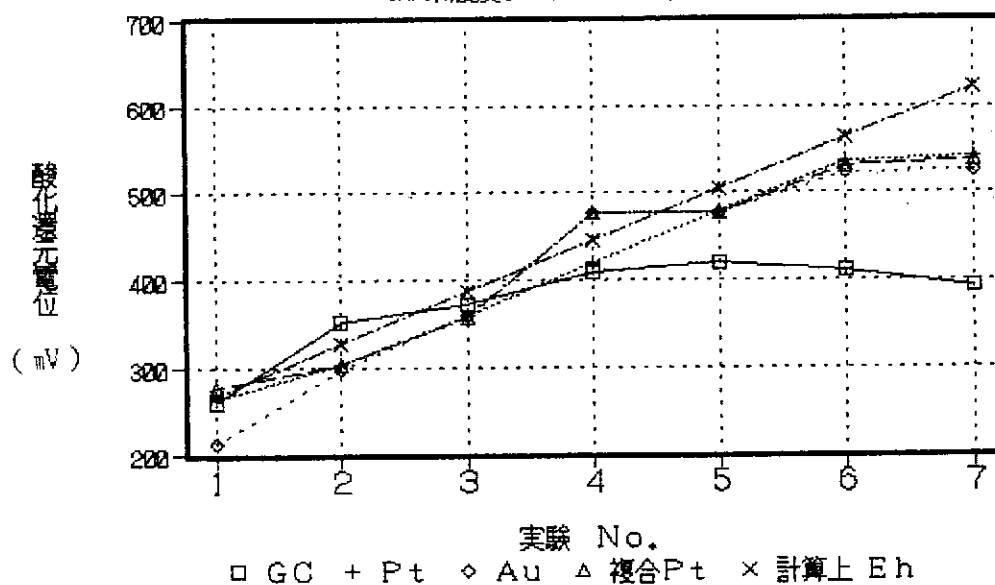
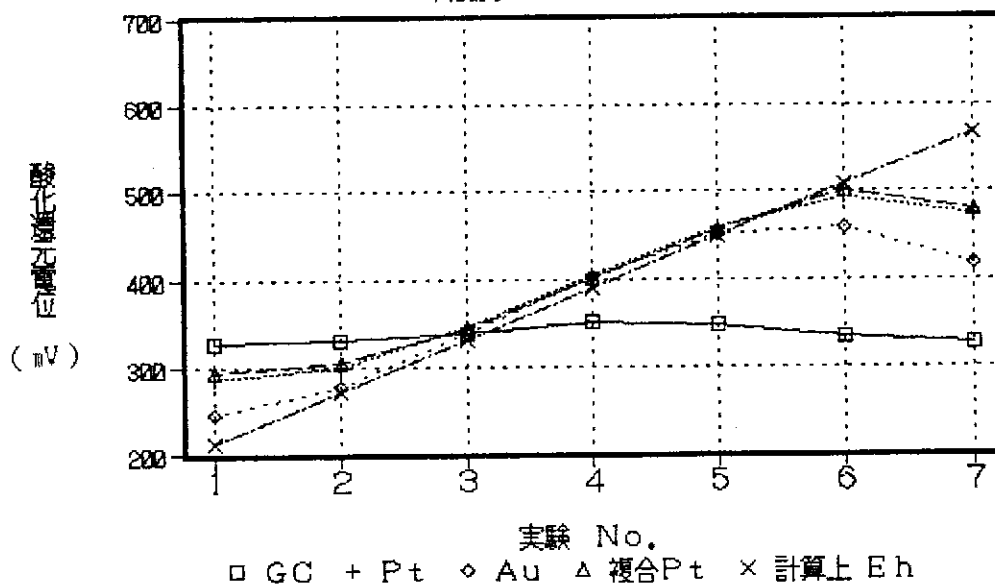


表5-21 0.003 M NaHCO₃ を添加した場合の E h の変化
(pH9~10緩衝液添加)

条件	NaHCO ₃	0.003 M						
	p H	9 ~ 10						
	温度	室温 (25℃)						
	D O	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	p H 9 ~ 10 緩衝液						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		- 4	- 4	- 4	- 4	- 5	- 6	- 7
[OXD] (M)		- 7	- 6	- 5	- 4	- 4	- 4	- 4
E h (mV) vs NHE	G C	327	331	338	351	347	335	327
	P t	287	300	345	405	459	493	473
	A u	247	277	339	403	451	458	418
	複合Pt	295	305	344	402	457	501	478
p H		9.44	9.42	9.44	9.44	9.43	9.42	9.43

図5-19 0.003M NaHCO₃添加時の E h の変化
ORP系濃度レベル 10⁻⁴M, pH9 Buffer



(5) 共存物が酸化還元電位に与える影響 その3 (KCl)

試料液の導電率を安定化させるために KCl (0.3 mol/l 相当) を添加していたが、この濃度を低くすることにより、Eh にどのような影響が現れるか検討した。実験条件を下表に示した。

表5-22 実験条件

実験条件 No.	17	18
添加 KCl 濃度 (M)	0.03	0.003
ORP 系濃度レベル (M)	10^{-4}	
溶存酸素	無脱溶存酸素	
共存物	① pH9~10 Buffer A: 0.2M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ B: 0.1M NaOH A:B=6:4を 試料液の1/10量添加	

結果を表5-23, -24、図5-20, -21に示した。

0.3 M KCl 添加時の結果図5-2と比較してみると、KCl の濃度が薄くなるにつれ計算上の Eh 直線からの外れが大きくなり、全体の Eh の絶対値も低下する傾向が顕著である。

表5-23 0.03 M KCL を添加した場合の E h の変化

条件	KCL	0.03 M						
	pH	9 ~ 10						
	温度	室温 (25 °C)						
	DO	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	pH 9 ~ 10 緩衝液						
実験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		- 4	- 4	- 4	- 4	- 5	- 6	- 7
[OXD] (M)		- 7	- 6	- 5	- 4	- 4	- 4	- 4
E h (mV) vs NHE	GC	344	357	379	415	437	436	436
	Pt	284	281	360	421	479	552	543
	Au	271	251	357	419	474	507	510
	複合Pt	285	277	357	417	476	552	539
pH		9.44	9.43	9.42	9.45	9.43	9.44	9.44

図5-20 0.03M KCL 添加時の E h の変化
ORP系濃度レベル 10^{-4} M

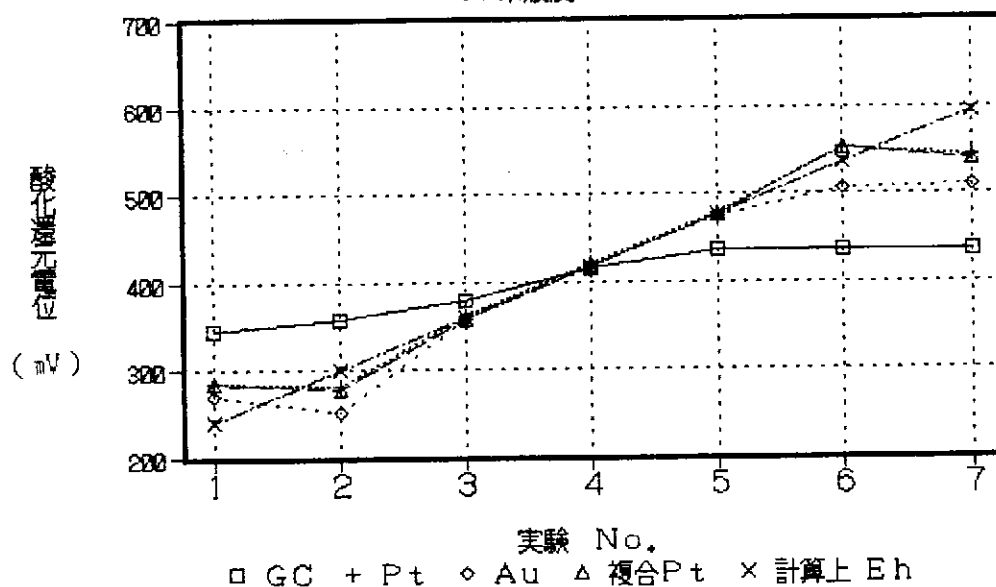
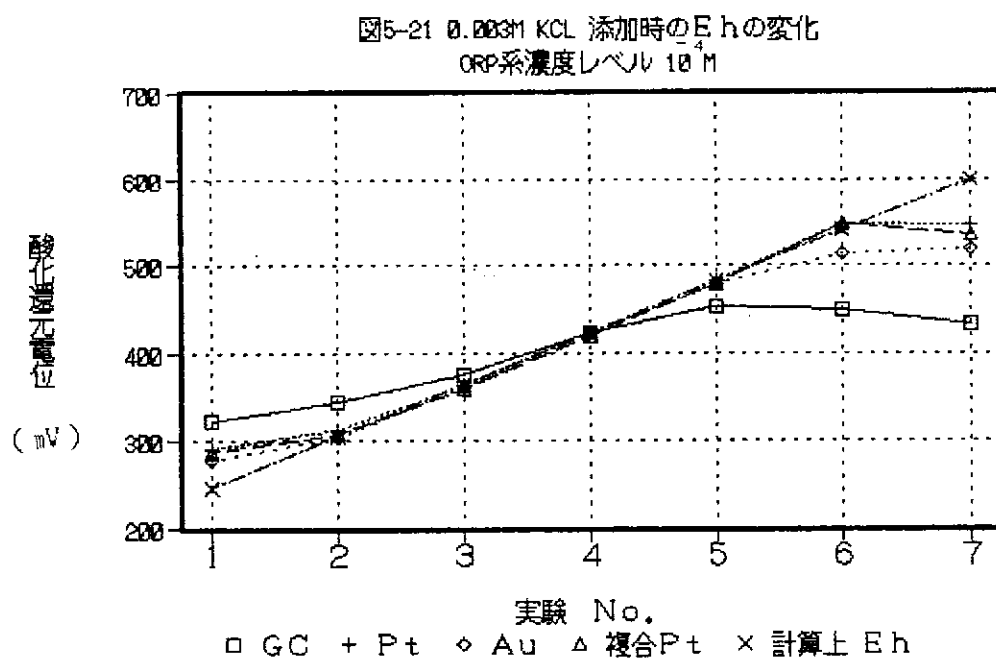


表5-24 0.003 M KCL を添加した場合の E h の変化

条件	K C L	0.003 M						
	p H	9 ~ 10						
	温度	室 温 （25℃）						
	D O	脱溶存酸素処理なし						
	共存物	p H 9 ~ 10 緩衝液						
実 験 No.		1	2	3	4	5	6	7
[RED] (M)		- 4	- 4	- 4	- 4	- 5	- 6	- 7
[OXD] (M)		- 7	- 6	- 5	- 4	- 4	- 4	- 4
E h (mV) vs NHE	G C	322	343	375	424	452	450	433
	P t	290	312	362	424	482	549	546
	A u	277	304	361	423	478	514	520
	複合Pt	286	307	359	420	478	548	535
p H		9.45	9.42	9.41	9.43	9.44	9.42	9.43



5-2 脱溶存酸素下におけるビーカー基礎試験

5-1の結果をふまえて、同じくフェロシアン化カリウム ($K_4[Fe(CN)_6]$)、フェリシアン化カリウム ($K_3[Fe(CN)_6]$) をORP基本系溶液とし、窒素ガスバージによる脱溶存酸素操作をビーカー試験で行った。これにより溶存酸素が酸化還元電位に及ぼす影響、さらに溶液中の共存物の影響についても検討した。

図4-2の概略図に示したような装置で試験を行った。試験温度はすべて室温(25℃)で実施した。

試験の操作方法フローは次のページに示した。

500ml メスフラスコ

使用した試薬はすべて超純水で調製

←フェリシアン化
カリウム溶液

←フェロシアン化
カリウム溶液

← 共存イオン

← 超純水

Fe濃度(M)	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
希釈原液濃度	10^{-3} M			10^{-5} M		
添加量(ml)	50	5	0.5	5	0.5	0.05

イオン濃度	0.003M	0.001M
添加量	3M KCl 0.5ml 1M NaHCO ₃ 1.5ml	0.1M KCl 5ml 1M NaHCO ₃ 0.5ml

定容

1L コニカルビーカー
移しかえ

pH, EC, DO 測定

Eh測定 1時間 (飽和溶存酸素)

Eh
連続
測定
↓

窒素 バージ開始 0.5 l/分 (脱溶存酸素処理)

約2時間以上

EC, DO測定

終了

脱溶存酸素下におけるビーカー基礎試験の操作方法フロー

(1) 窒素ガスバージによる脱溶存酸素水の調製

脱溶存酸素下における酸化還元電位の挙動を試験するために、窒素ガスバージによる脱溶存酸素水の調製条件を検討した。

調製条件

① 調製水量	500 ml
② 窒素ガスバージ量	0.5 l/min (Bグレードの純窒素ガス使用)
③ 調製水の攪拌	スターラー攪拌
④ 調製水温度	25 °C 一定

この結果初期の溶存酸素濃度は約 7.2 ppm であったものが、窒素バージ開始から約 1 時間で 0.001 ppm 以下まで低下した。

この脱溶存酸素水調製実験の結果から今後の試験条件の脱溶存酸素操作を次のように決定した。

試験溶液を飽和溶存酸素状態¹⁾で 1 時間 E h を測定し、その後窒素バージを開始した。1 時間後に溶存酸素濃度が 0.001 ppm 以下になったことを確認後、さらに 1 時間窒素バージを続け、E h の連続測定を行い、最終の指示値を測定値とした。

注 1) 飽和溶存酸素状態：溶液を脱溶存酸素処理せずに検討したことを意味しており、以降これを上記の意味で使用してゆく。

(2) 脱溶存酸素が酸化還元電位に与える影響

5-1の結果をふまえて同様な条件で脱溶存酸素実験を行った。
実験条件を下表に示した。

表5-25 実験条件

実験条件 No.	19
添加 KCl 濃度 (M)	0.003
ORP系濃度レベル (M)	10^{-4}
溶存酸素	脱溶存酸素処理 (0.01ppm以下)
共存物	① pH9~10 Buffer A: 0.2M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ B: 0.1M NaOH A:B=6:4を 試料液の1/10量添加

この結果を表5-26、図5-22.A.B.Cに示した。

図5-22.Aは飽和溶存酸素時の[RED]/[OXD]モル濃度に対するEhの変化を示した。

図5-22.Bは脱溶存酸素処理後の[RED]/[OXD]モル濃度に対するEhの変化を示した。

図5-22.Cは脱溶存酸素処理前後のEhの変化量、 ΔEh の[RED]/[OXD]モル濃度に対する変化を示した。

図5-22.A~Cより共存物としてKCl、pH9の緩衝液が存在するときには窒素バージを行って溶存酸素濃度を低下させても、酸化還元電位には何の変化も現れなかった。この時の溶液導電率(EC)は $35000\mu\text{S}/\text{cm}$ と非常に高い値であった。従って、溶液中に共存イオンの量が多いときには溶存酸素の量は酸化還元電位に全く影響を与えないと考えられる。

溶存酸素の影響を検討するために、共存物の濃度を減らしてECの値を下げて今後の実験を実施することにした。共存物濃度の低下のためにpH緩衝液の添加はせず、KCl、 NaHCO_3 の濃度も低くすることにした。

表5-26

脱溶存酸素における酸化還元電位の変化

(K C L , p H 9 Buffer添加)

(RED,OXD 濃度は指数のみ表示)

測 定 条 件										
共 存 物		0.3 M K C L								
緩 衝 液		p H 9 Buffer								
温 度		室 温 (2 5 °C)								
実 験 No.		1			2			3		
RED 濃度(M)		- 4			- 4			- 7		
OXD 濃度(M)		- 7			- 4			- 4		
脱 酸 素		前	後	ΔEh	前	後	ΔEh	前	後	ΔEh
Eh vs NHE	G C (mV)	354	344	-10	471	468	-3	553	554	1
	P t (mV)	342	345	3	470	469	-1	588	569	-19
	A u (mV)	330	344	14	469	468	-1	571	561	-10
	複合Pt(mV)	337	339	2	464	463	-1	575	565	-10
E C ($\mu S/cm$)		36	—	—	35	—	—	35	—	—
D O (ppb)		7110	<1	—	7270	1.5	—	7450	<1	—
p H		9.45	—	—	9.44	—	—	9.46	—	—

注) 参照電極 DKK 4201型

図5-22.A 脱溶存酸素前のEhの変化
KCL, pH9 緩衝液添加時

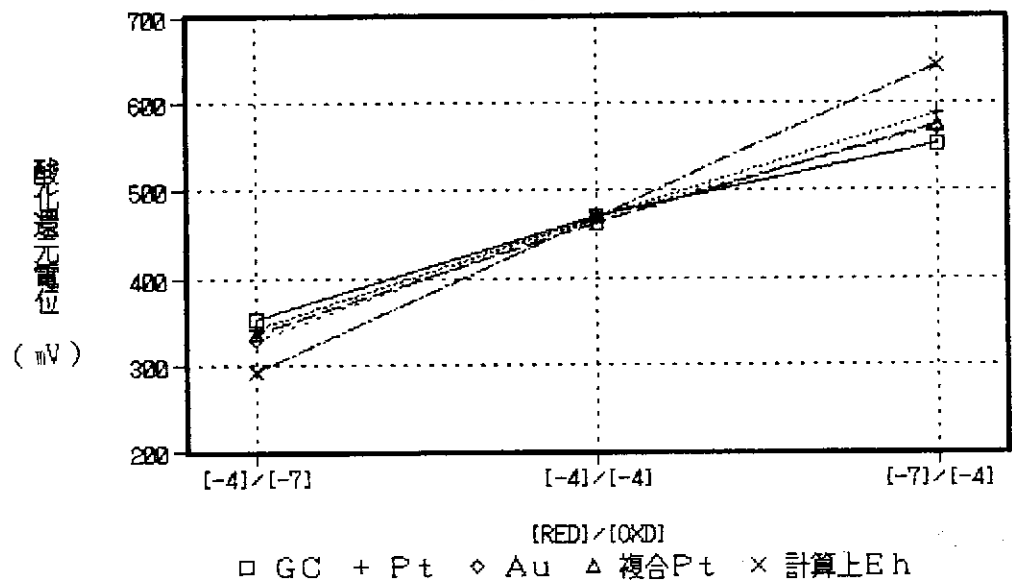


図5-22.B 脱溶存酸素後のEhの変化
KCL, pH9 緩衝液添加時

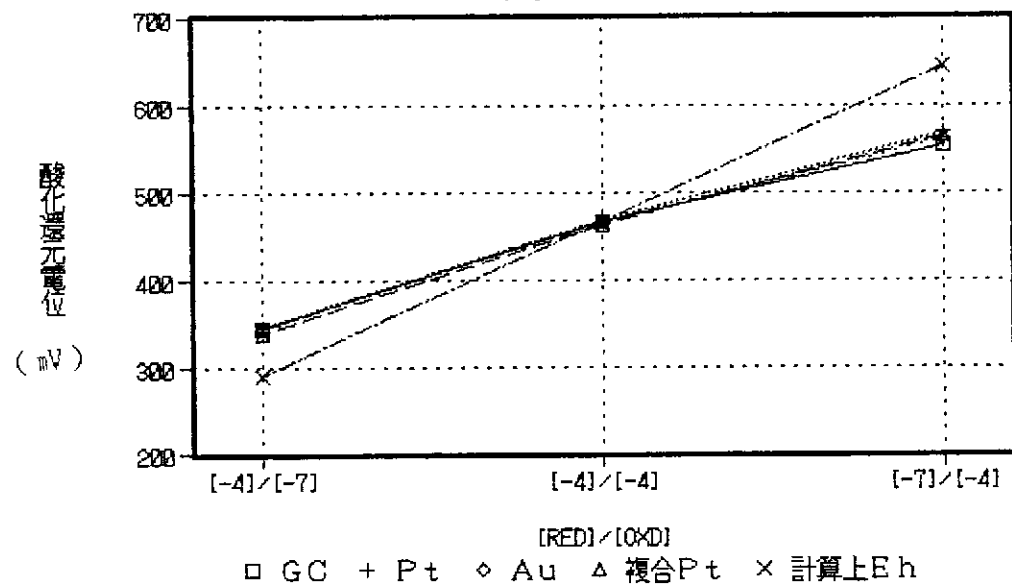
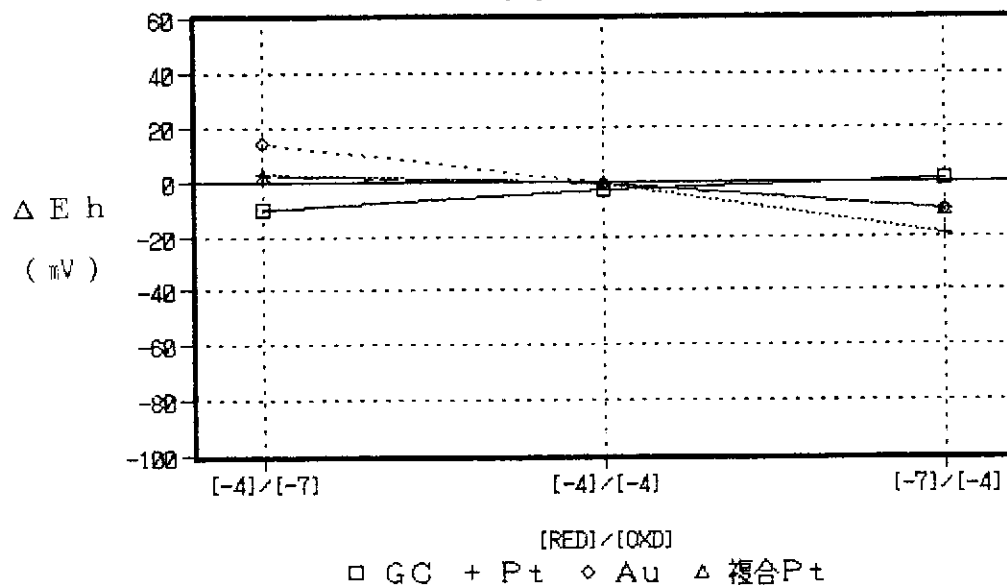


図5-22.C 脱溶存酸素前後のEhの変化
KCL, pH9 緩衝液添加時



(2) 脱溶存酸素下における共存イオンの影響 その1 (KCl)

pH緩衝液の添加をやめ、共存イオンの濃度も低くして導電率(EC)の値を下げた。この条件でKClを共存イオンとした時の脱溶存酸素下における酸化還元電位の変化を検討した。

実験条件を下表に示した。

表5-27 実験条件

実験条件 No.	20	21	22
添加 KCl 濃度 (M)	0.003	0.003	0.001
ORP系濃度レベル (M)	10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}
溶存酸素	脱溶存酸素処理 (0.01ppm以下)		
緩衝液	なし		

この結果を表5-28~5-30に、それぞれの実験条件の脱溶存酸素前後の[RED]/[OXD]モル濃度に対するEhの変化を図5-24.A~5-26.A、図5-24.B~5-26.Bに、脱溶存酸素前後のEhの変化量 ΔEh を図5-24.C~5-26.Cに示した。

また、Ehの連続測定チャート例を図5-23に示した。

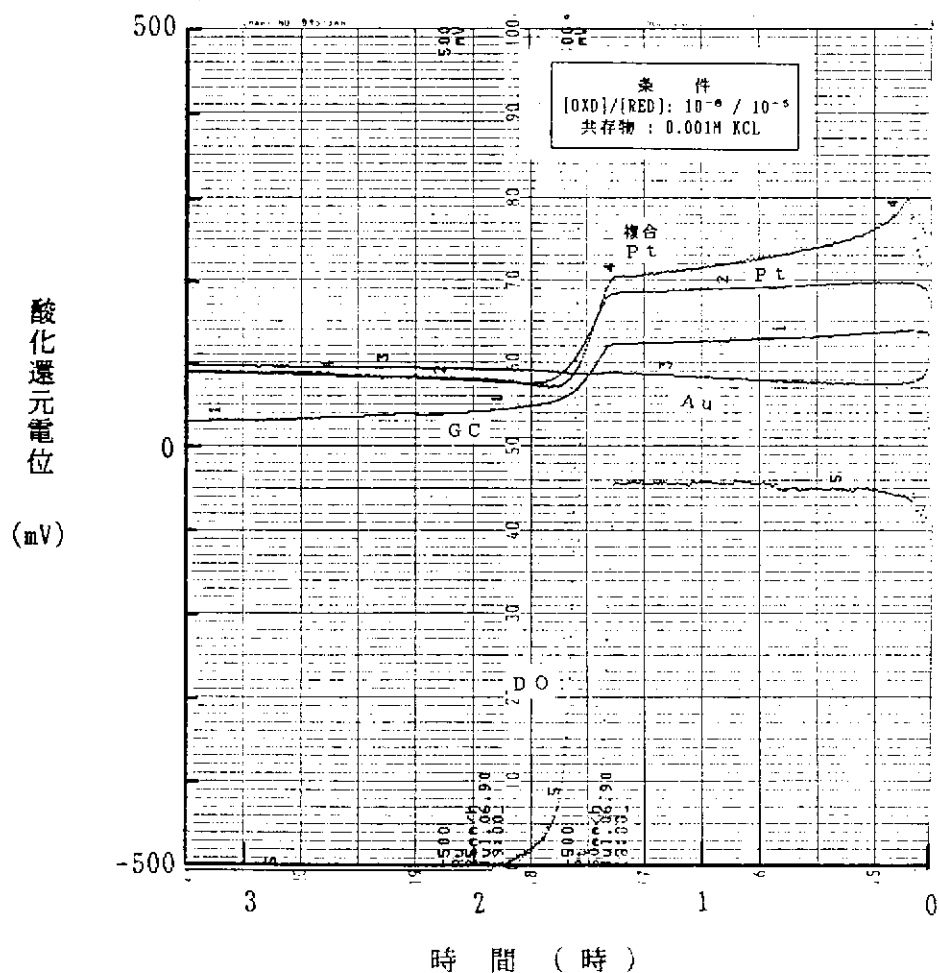


図5-23 [RED]/[OXD]: $[10^{-5}]/[10^{-6}]$, 0.001M KCl 添加時のチャート

実験条件20 図5-24.A,Bより[RED]/[OXD]:[-4]/[-7]の時、各電極間のEhの値にバラツキがみられ、計算上Ehの直線から外れてくる。この現象は脱溶存酸素前後とも同じである。

しかし、 ΔEh でみると窒素バージを開始したところ[RED]/[OXD]:[-4]/[-7], [-7]/[-4]の場合Ehの急激な低下がみられ、溶存酸素が低下した影響が現れたと考えられる。ただし[RED]/[OXD]:[-4]/[-4]の時はGCのみ溶存酸素の低下に反応した。

実験条件21 図5-25.A,Bより、実験条件20(ORP濃度 10^{-4})と比較してみると、[RED]/[OXD]モル濃度の比が大きくなると各電極間のEhの値にばらつきがみられ、計算上Ehの直線からも外れるという、ほぼ同じ傾向が示された。

図5-25.Cより ΔEh はAu電極を除いて、全ての条件で脱溶存酸素処理に対応して急激なEhの低下がみられた。

この条件の時のECの値は約 $440 \mu S/cm$ で実験条件20のEC値約 $500 \mu S/cm$ に比較して低い値であった。

実験条件22 図5-26.A,Bより、添加するKCl濃度を更に1/3に下げたところ、ECの値は約 $160 \mu S/cm$ にまで低下した。この時も、各電極間のEhの値にばらつきがみられ、特にGC電極は脱溶存酸素下においては[RED]/[OXD]濃度比の変化に対応する酸化還元電位の変化がみられなくなった。

図5-26.Cより ΔEh はAu電極を除いて、どの[RED]/[OXD]濃度比の時も脱溶存酸素に比例するように急激に低下した。0.001M濃度では0.003Mに比べても ΔEh の値が大きく低下することがわかった。

これまでの実験結果から共存イオンとしてKClを添加した場合、酸化還元電位が溶存酸素によって酸化還元電位が影響を受けやすい条件を挙げてみた。

1. 試験液中の共存物(KCl)濃度が低い
2. 試験液中の電気伝導率(EC)の値が低い
3. [RED]と[OXD]のモル濃度比が大きいとき

表5-28

脱溶存酸素における酸化還元電位の変化

(0.003 M KCL 添加)

(RED, OXD 濃度は指数のみ表示)

測 定 条 件										
共存物		0.003 M KCL								
緩衝液		---								
温度		室温 (25 °C)								
実験 No.		1			2			3		
RED 濃度(M)		- 4			- 4			- 7		
OXD 濃度(M)		- 7			- 4			- 4		
脱酸素		前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh
Eh vs NHE	GC (mV)	375	322	-53	381	342	-39	532	494	-38
	Pt (mV)	354	303	-51	400	397	-3	552	504	-48
	Au (mV)	303	308	5	400	399	-1	560	527	-33
	複合Pt(mV)	331	305	-26	397	398	1	563	525	-38
EC (μ S/cm)		510	—	—	520	—	—	480	—	—
DO (ppb)		7170	<1	—	7380	1.0	—	6870	<1	—
pH		5.86	—	—	6.38	—	—	6.46	—	—

注) 参照電極 DKK 4201型

図5-24.A 脱溶存酸素前のEhの変化
0.003M KCL 添加

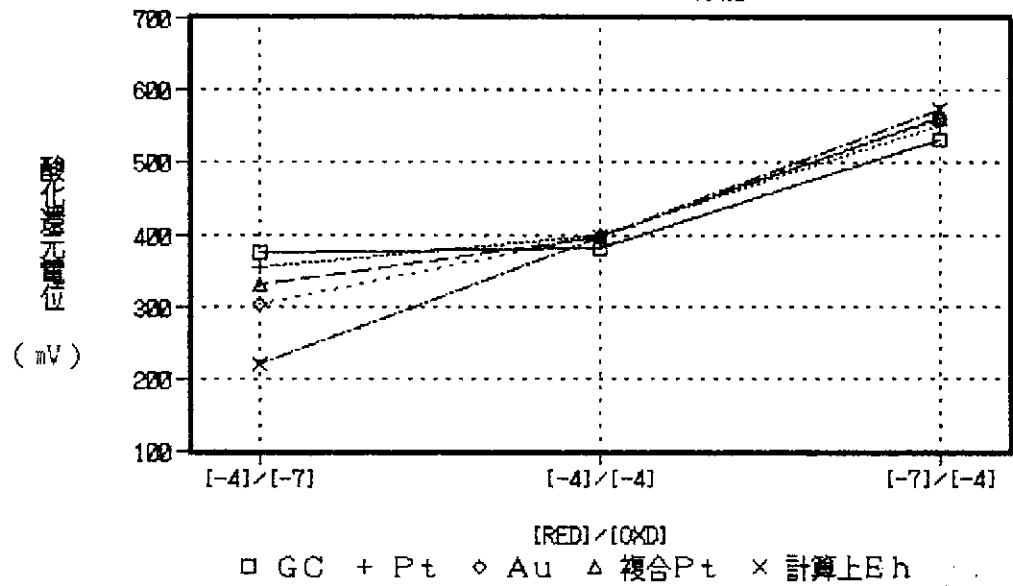


図5-24.B 脱溶存酸素後のEhの変化
0.003M KCL 添加

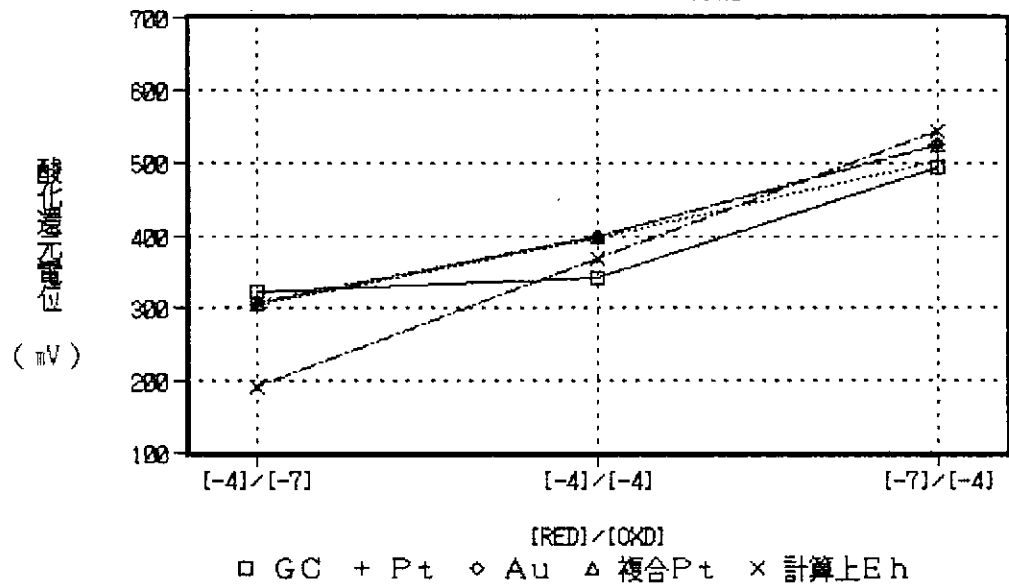


図5-24.C 脱溶存酸素前後のEhの変化
0.003M KCL 添加

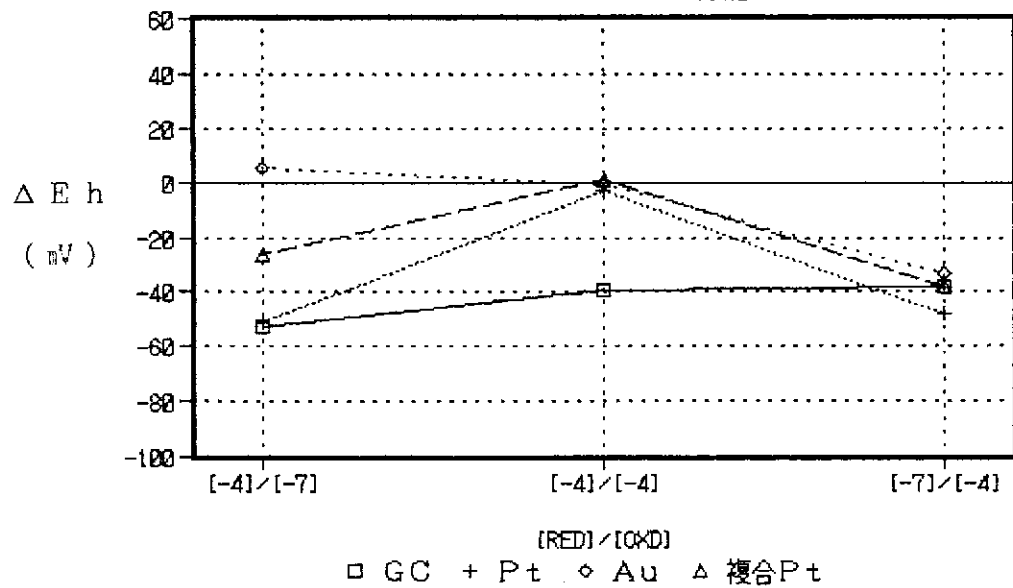


表5-29

脱溶存酸素における酸化還元電位の変化

(0.003 M KCL 添加)

(RED, OXD 濃度は指数のみ表示)

測 定 条 件										
共存物		0.003 M KCL								
緩衝液		---								
温度		室温 (25 °C)								
実験 No.		1			2			3		
RED 濃度(M)		- 5			- 5			- 8		
OXD 濃度(M)		- 8			- 5			- 5		
脱酸素		前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh
Eh vs NHE	GC (mV)	372	307	-65	397	334	-63	483	419	-64
	Pt (mV)	369	305	-64	394	357	-37	501	436	-65
	Au (mV)	321	330	9	396	396	0	521	493	-28
	複合Pt(mV)	382	322	-60	398	381	-17	501	437	-64
EC (μ S/cm)		440	—	—	435	—	—	445	—	—
DO (ppb)		6640	<1	—	7140	1.5	—	6250	<1	—
pH		6.04	—	—	5.99	—	—	6.10	—	—

注) 参照電極 DKK 4201型

図5-25.A 脱溶存酸素処理前のEhの変化
0.003M KCL 添加

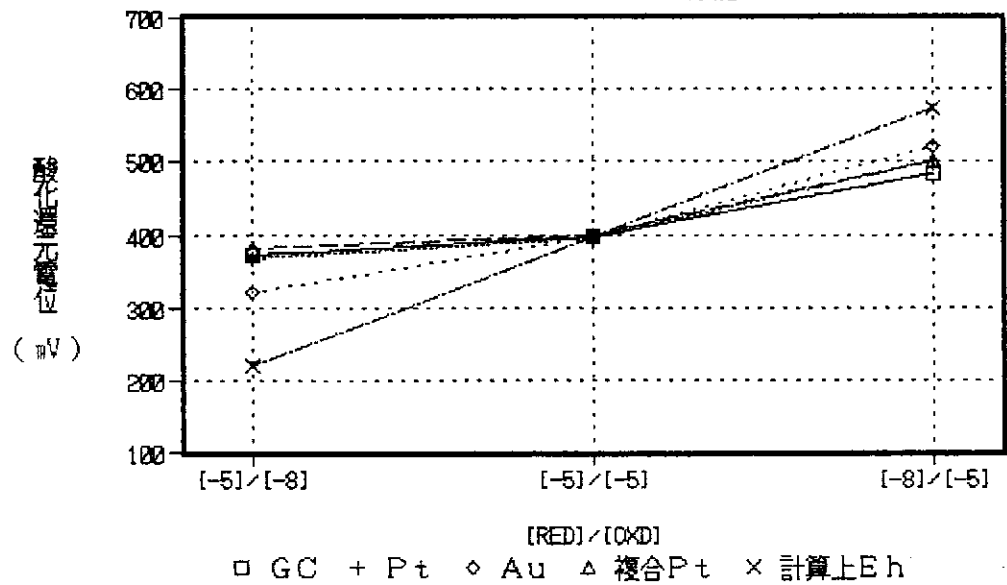


図5-25.B 脱溶存酸素処理後のEhの変化
0.003M KCL 添加

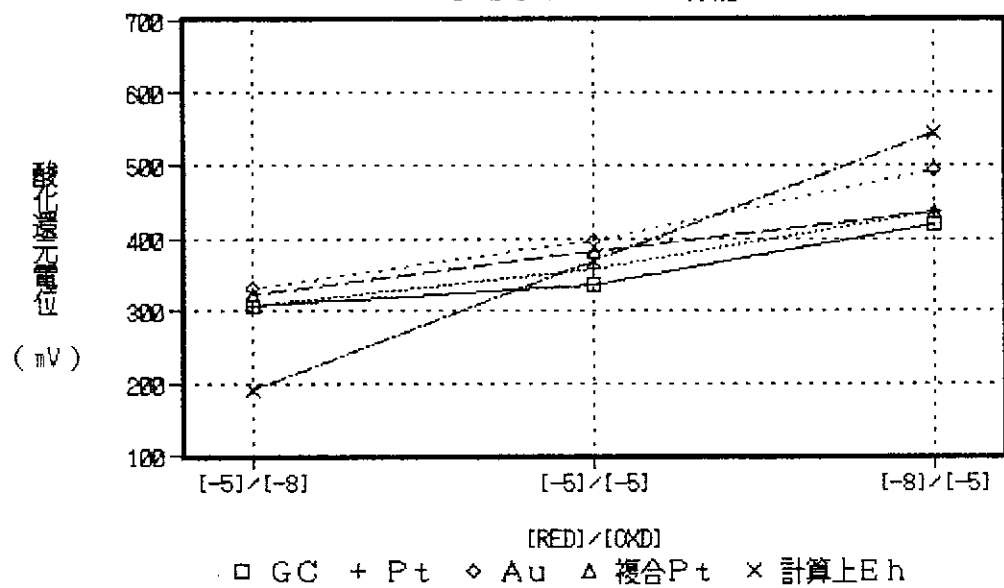


図5-25.C 脱溶存酸素処理前後のEhの変化
0.003M KCL 添加

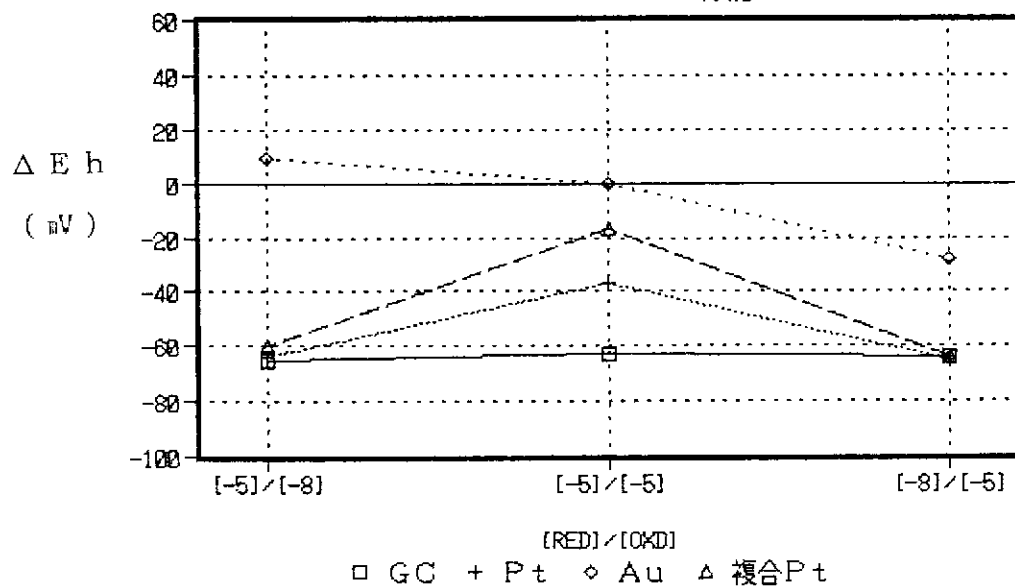


表5-30

脱溶存酸素における酸化還元電位の変化

0.001M KCL 添加

(RED, OXD 濃度は指数のみ表示)

測 定 条 件										
共存物		0.001M KCL								
緩衝液		---								
温度		室温 (25℃)								
実験 No.		1			2			3		
RED 濃度(M)		- 5			- 5			- 8		
OXD 濃度(M)		- 8			- 5			- 5		
脱酸素		前	後	ΔEh	前	後	ΔEh	前	後	ΔEh
Eh vs NHE	GC (mV)	344	252	-92	386	286	-100	428	298	-130
	Pt (mV)	405	262	-143	410	365	-45	495	409	-86
	Au (mV)	308	271	-37	388	391	3	525	497	-28
	複合Pt (mV)	422	262	-160	412	383	-29	559	433	-126
EC ($\mu S/cm$)		150	240	-	160	250	-	160	225	-
DO (ppb)		6850	<1	-	6820	<1	-	6820	<1	-
pH		5.46	-	-	5.54	-	-	6.26	-	-

注) 参照電極 DKK 4201型

図5-26.A 脱溶存酸素処理前のE hの変化
0.001M KCL 添加時

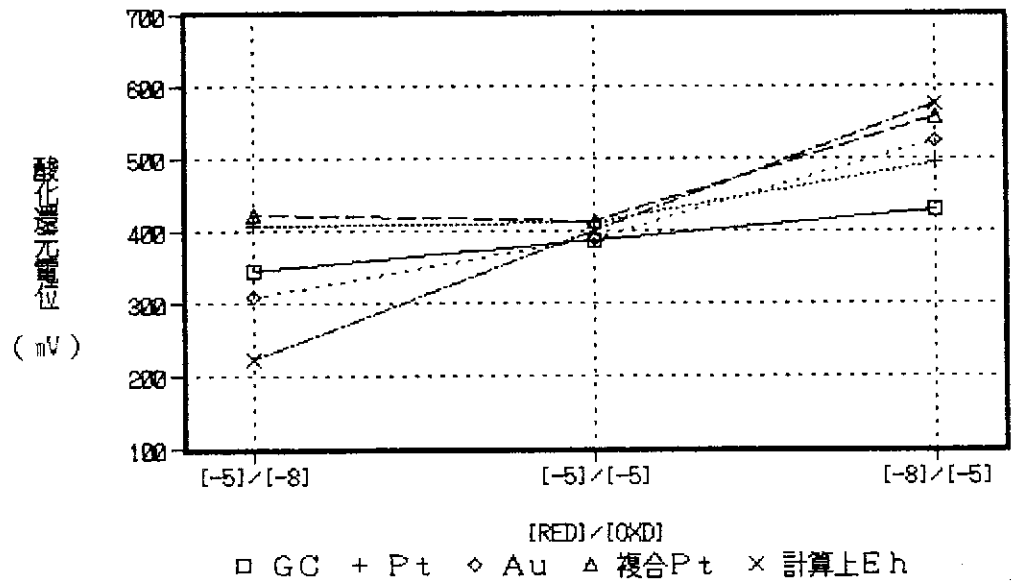


図5-26.B 脱溶存酸素処理後のE hの変化
0.001M KCL 添加

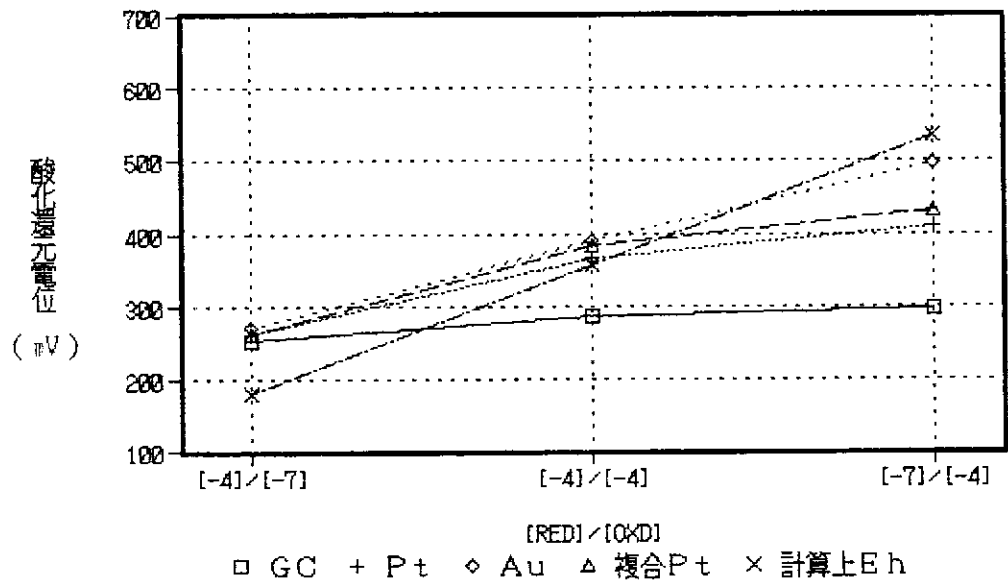
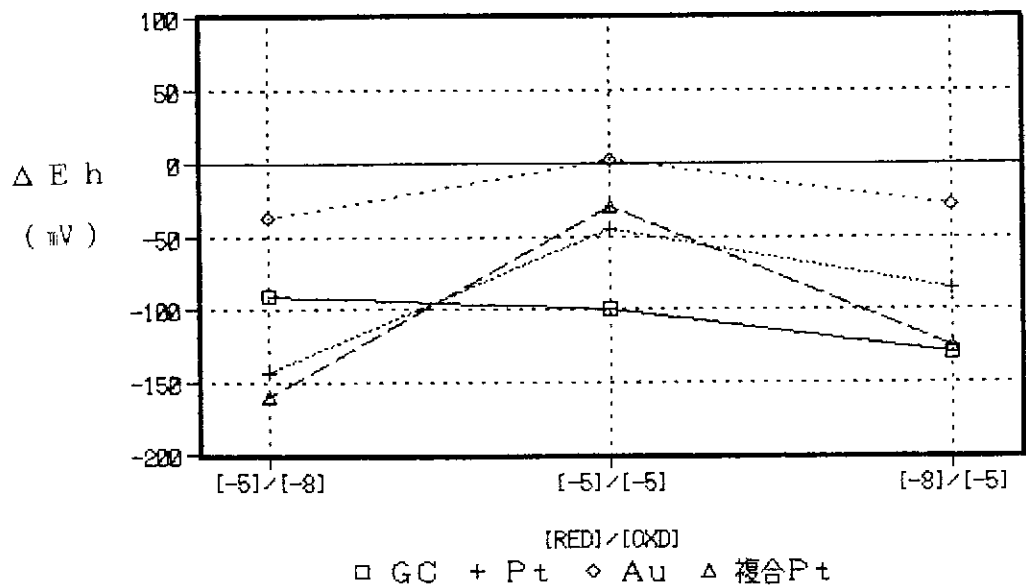


図5-26.C 脱溶存酸素処理前後のE hの変化
0.001M KCL 添加時



(4) 脱溶存酸素下における共存イオンの影響 その2 (NaHCO_3)

共存イオン (NaHCO_3) の濃度を低くしたうえ、pH緩衝液を添加せず、E Cの値を下げた条件で脱溶存酸素下における酸化還元電位の変化を検討した。

実験条件を下表に示した。

表5-31 実験条件

実験条件 No.	23	24	25
添加 NaHCO_3 濃度 (M)	0.003	0.003	0.001
ORP系濃度レベル (M)	10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}
溶存酸素	脱溶存酸素		
緩衝液	なし		

この結果を表5-32～5-34に、さらにそれぞれの実験条件の脱溶存酸素処理前、後の[RED]:[OXD]モル濃度に対する酸化還元電位の変化を図5-28.A～5-30.A、図5-28.B～5-30.Bに、脱溶存酸素前後のEhの差 ΔE_h の変化を図5-28.C～5-30.Cに示した。

また、Ehの連続測定/chart例を図5-27に示した。

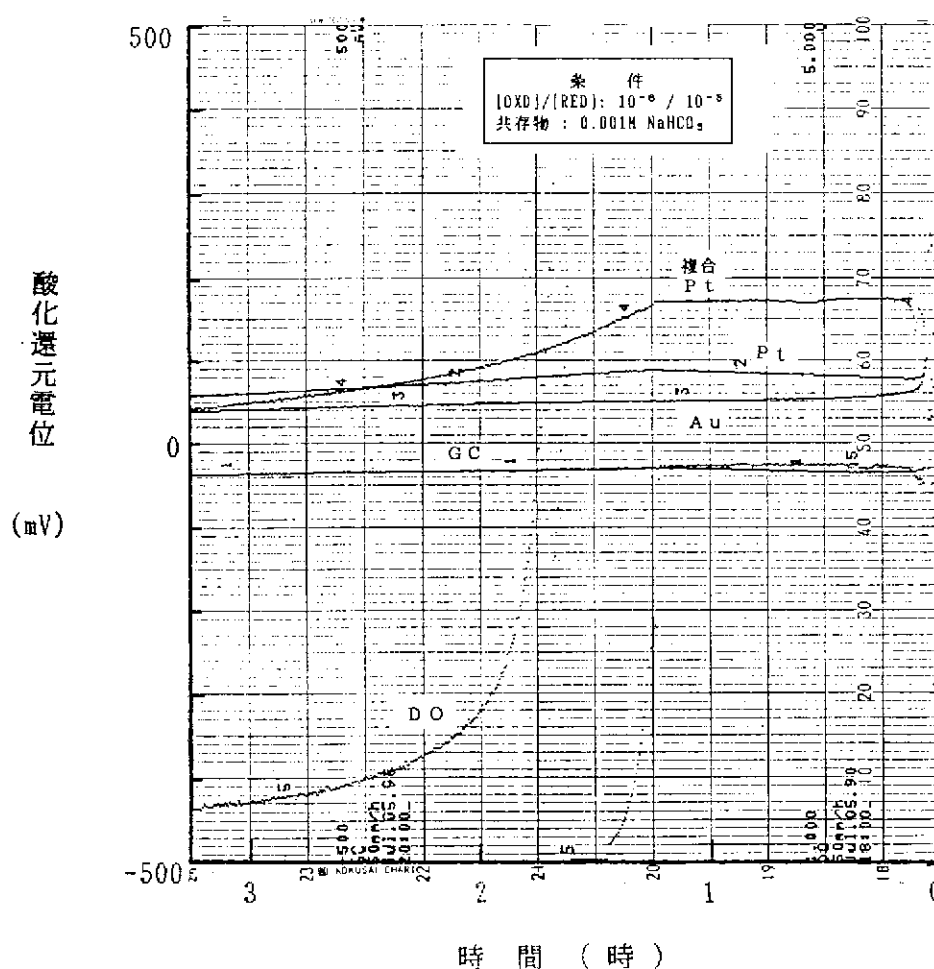


図5-27 [RED]/[OXD]:[10^{-5}]/[10^{-5}], 0.001M NaHCO_3 添加時のチャート

実験条件23 図5-28.A,B,Cより、共存イオン種を NaHCO_3 にした時、各電極間のEhの値にバラツキがみられ、計算上Eh直線からも外れてくる。この傾向は脱溶存酸素処理前後で変わりはない。KCl添加時に比べEhが平衡に達する時間がかかるためか、電極の種類間の差が大きくなった。GC電極については $[\text{RED}]/[\text{OXD}]$ 濃度比の変化に対応してのEhの変化が認められなくなった。

この時のEC値は脱酸素前で約 $340\mu\text{S}/\text{cm}$ で、 0.003M KCl 添加時(約 $500,440\mu\text{S}/\text{cm}$)より低い状態にもかかわらず、 ΔEh は溶存酸素減少に対応せず、Ehの低下は認められなかった。複合Pt電極のみ $[\text{RED}]/[\text{OXD}]:[10^{-4}]/[10^{-7}]$ の時、溶存酸素の減少に対応して、Ehの低下がみられた。

実験条件24 図5-29.A,B,Cより、実験条件23と同様な傾向が示された。

ΔEh でも溶存酸素の減少に対する急激な低下は、複合Pt以外では認められなかった。GC、Au、Ptのいずれの電極においても ΔEh が低下していることは、Ehの指示が安定した状態に達するまでに時間がかかるためと考えられる。

実験条件25 図5-30.A,B,Cより、実験条件23、24とほぼ同じ傾向が示された。電極間のEh値の差が更に大きくなっており、Ehの指示が安定するまでの時間も長くなっているとみられる。

ΔEh でも溶存酸素の減少により、急激に低下する現象は複合Pt以外では認められなかった。実験条件24と同様に他の電極のEh値が徐々に低下する現象は、Eh値の指示の安定に時間が長くなるためであり、複合Ptのみ溶存酸素の現象に対応するのは電極の構造上の差から生じたといえるのではないか。

実験条件25の時のECの値は約 $100\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、これまでの条件の中で最も低い値であったにもかかわらず、溶存酸素の減少に対応するEhの急激な変化は認められなかった。

これらの実験結果から共存イオンとして NaHCO_3 を添加した場合、溶存酸素と酸化還元電位には、次の関係があるとみられる。

1. NaHCO_3 が共存する時には、溶存酸素により酸化還元電位は影響を受けない。
(KCl添加時にはECの値が低いほど ΔEh の低下がみられたが、 NaHCO_3 添加時にはその傾向はまったく認められなかった。)
2. 酸化還元電位指示が安定した状態に達するまでに長時間を要する。

表5-32

脱溶存酸素における酸化還元電位の変化

0.003 M NaHCO₃ 添加

(RED, OXD 濃度は指数のみ表示)

測 定 条 件										
共存物		0.003 M NaHCO ₃								
緩衝液		---								
温度		室温 (25℃)								
実験 No.		1			2			3		
RED 濃度(M)		- 4			- 4			- 7		
OXD 濃度(M)		- 7			- 4			- 4		
脱酸素		前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh
Eh vs NHE	GC (mV)	247	219	-28	282	274	-8	290	300	10
	Pt (mV)	321	321	0	365	375	10	324	383	59
	Au (mV)	277	278	1	391	393	2	495	507	12
	複合Pt (mV)	335	265	-70	386	390	4	384	424	40
EC (μS/cm)		310	435	-	400	470	-	300	450	-
DO (ppb)		7020	2.1	-	6820	<1	-	7000	1.4	-
pH		9.08	-	-	9.21	-	-	9.00	-	-

注) 参照電極 DKK 4201型

図5-28.A 脱溶存酸素処理前のEhの変化
0.003M NaHCO₃ 添加

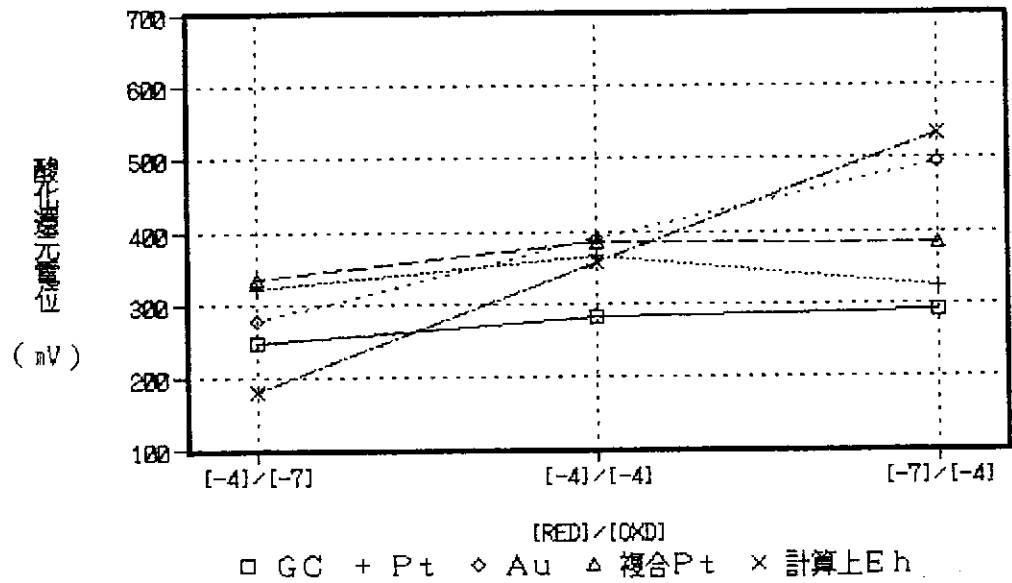


図5-28.B 脱溶存酸素処理後のEhの変化
0.003M NaHCO₃ 添加

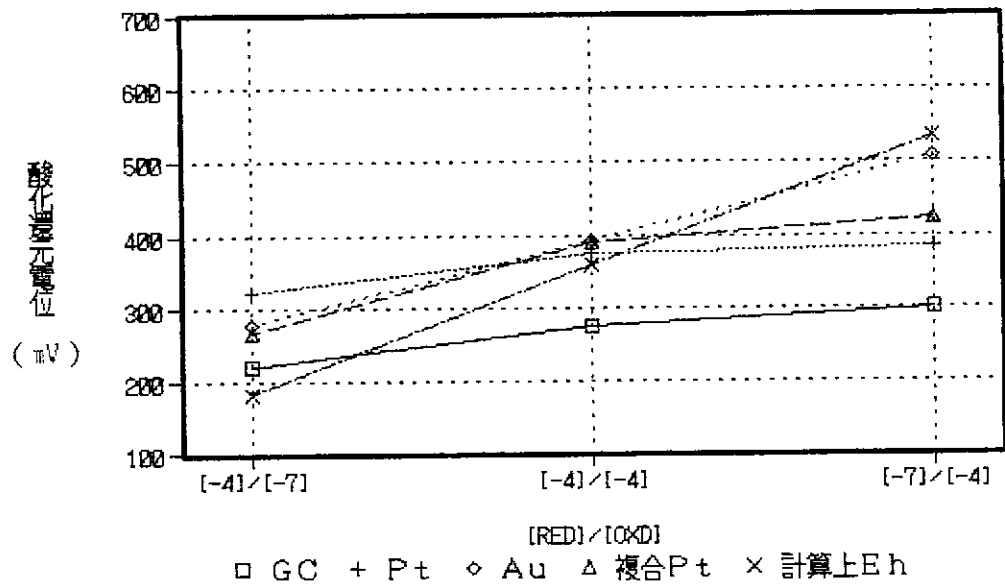


図5-28.C 脱溶存酸素処理前後のEhの変化
0.003M NaHCO₃ 添加時

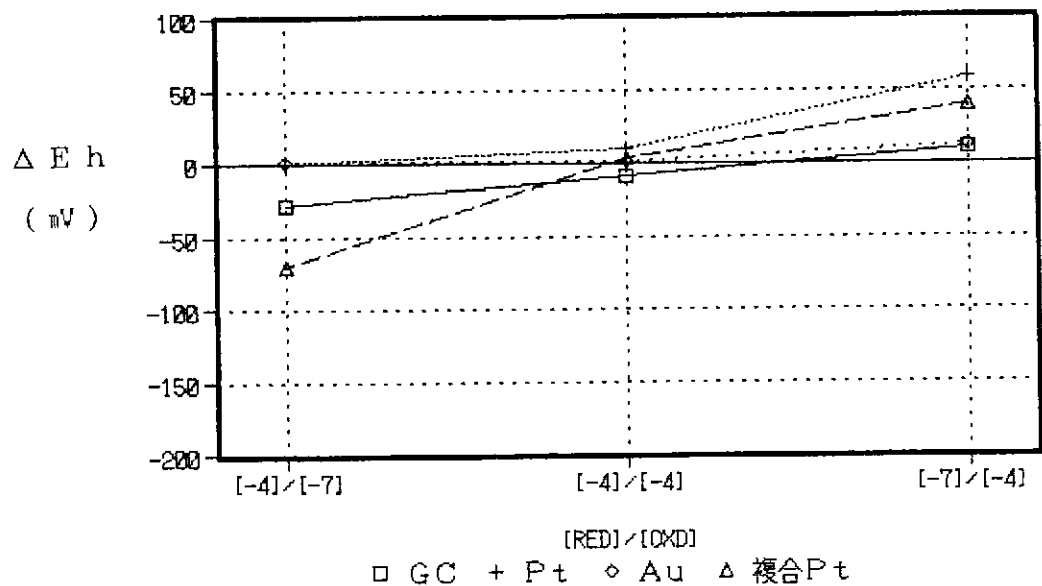


表 5-33 脱溶存酸素における酸化還元電位の変化

0.003 M NaHCO₃ 添加

(RED, OXD 濃度は指数のみ表示)

測 定 条 件										
共存物		0.003 M NaHCO ₃								
緩衝液		---								
温度		室温 (25℃)								
実験 No.		1			2			3		
RED 濃度(M)		- 5			- 5			- 8		
OXD 濃度(M)		- 8			- 5			- 5		
脱酸素		前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh
Eh vs NHE	GC (mV)	261	228	-33	318	278	-40	377	343	-34
	Pt (mV)	349	305	-44	375	347	-28	423	396	-27
	Au (mV)	280	252	-28	388	389	1	481	482	1
	複合Pt(mV)	384	256	-128	369	346	-23	326	352	26
EC (μS/cm)		290	340	-	278	370	-	290	390	-
DO (ppb)		6710	<1	-	6930	<1	-	7170	<1	-
pH		9.12	-	-	9.16	-	-	9.26	-	-

注) 参照電極 DKK 4201型

図5-29.A 脱溶存酸素処理前のEhの変化
0.003M NaHCO₃ 添加時

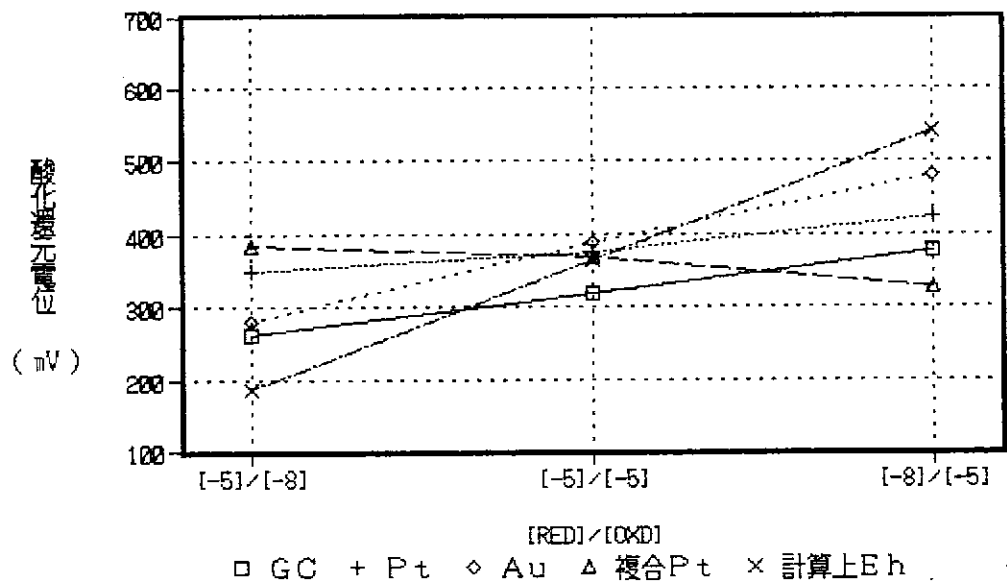


図5-29.B 脱溶存酸素処理後のEhの変化
0.003M NaHCO₃ 添加時

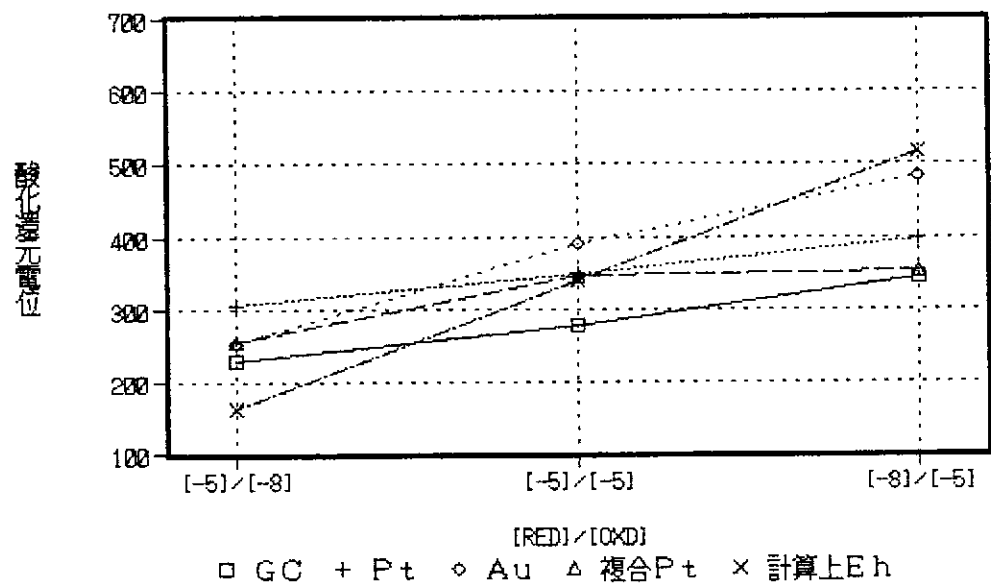


図5-29.C 脱溶存酸素処理前後のEhの変化
0.003M NaHCO₃ 添加時

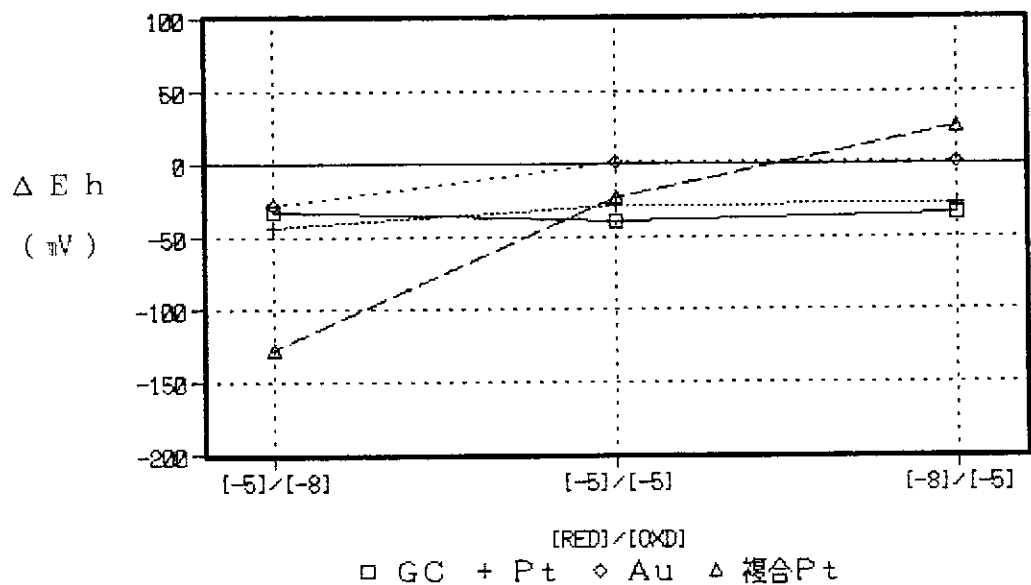


表 5-34 脱溶存酸素における酸化還元電位の変化

0.001 M NaHCO₃ 添加

(RED, OXD 濃度は指数のみ表示)

測 定 条 件										
共存物		0.001 M NaHCO ₃								
緩衝液		— — —								
温度		室温 (25 °C)								
実験 No.		1			2			3		
RED 濃度(M)		- 5			- 5			- 8		
OXD 濃度(M)		- 8			- 5			- 5		
脱酸素		前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh
Eh vs NHE	GC (mV)	191	148	-43	213	200	-13	232	227	-5
	Pt (mV)	309	281	-28	296	294	-2	312	295	-17
	Au (mV)	271	262	-9	370	382	12	398	398	0
	複合Pt (mV)	392	264	-128	341	321	-20	327	305	-22
EC (μ S/cm)		100	260	—	105	235	—	100	250	—
DO (ppb)		7100	<1	—	6760	<1	—	7000	<1	—
pH		9.14	—	—	9.16	—	—	9.16	—	—

注) 参照電極 DKK 4201型

図5-30.A 脱溶存酸素処理前のEhの変化
0.001M NaHCO₃ 添加

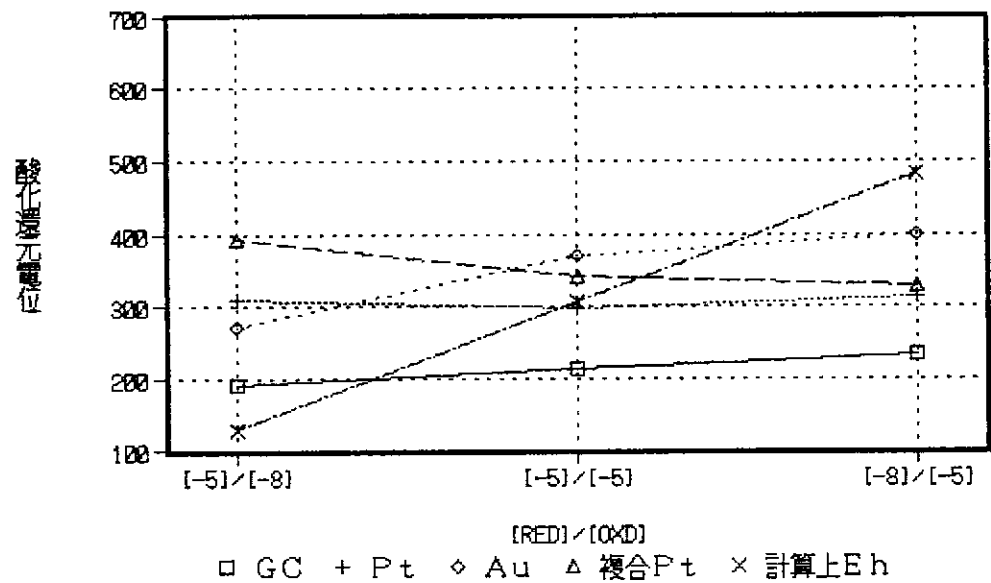


図5-30.B 脱溶存酸素処理後のEhの変化
0.001M NaHCO₃ 添加

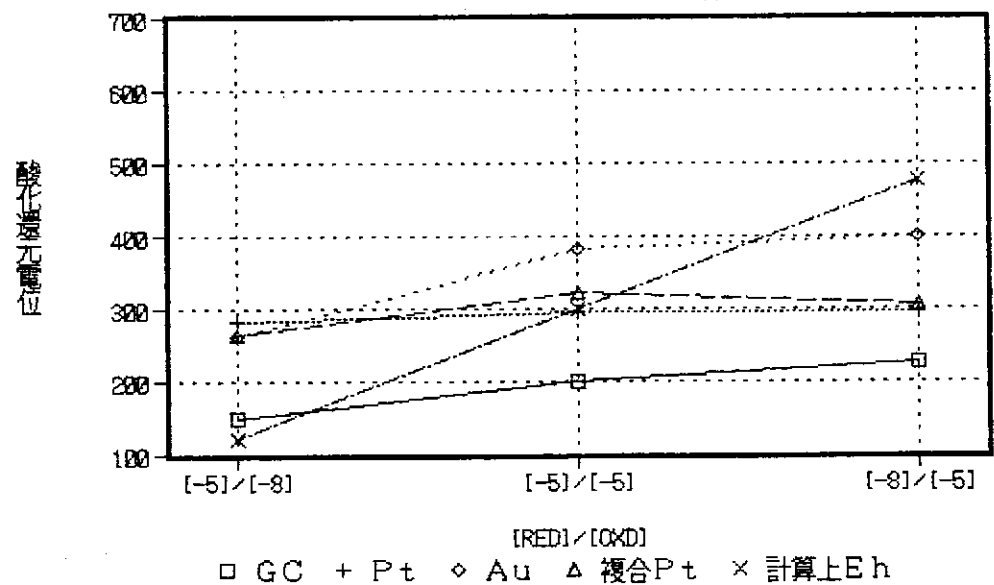
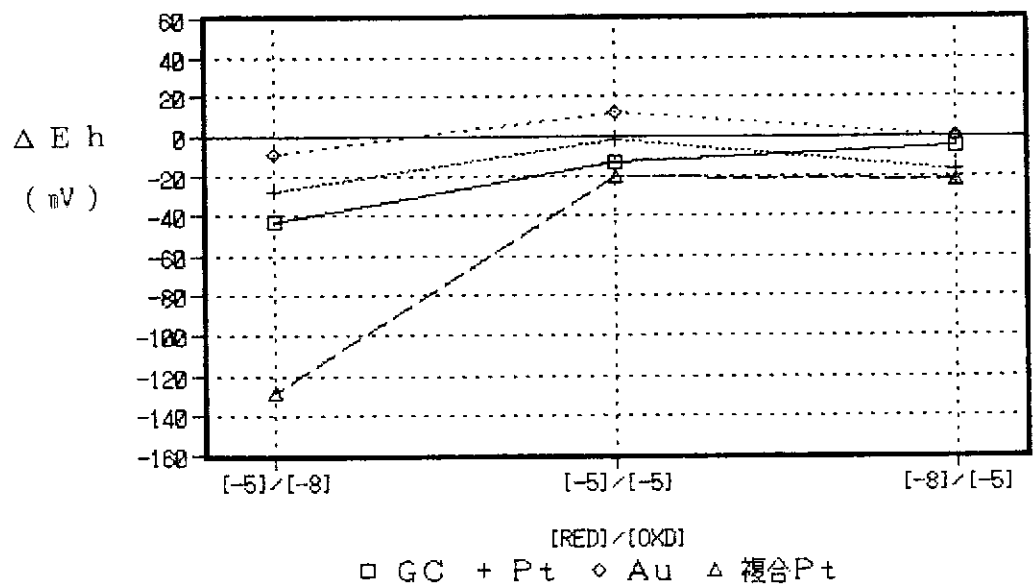


図5-30.C 脱溶存酸素前後のEhの変化
0.001M NaHCO₃ 添加



(5) 脱溶存酸素下におけるpH、共存イオン種の影響

実験条件20～25ではpH緩衝液を添加しなかったため共存イオンKClとNaHCO₃とは試験液のpHに差があった。KClは約pH6であり、NaHCO₃は約pH9であった。従って、ΔEhに生じた溶存酸素の影響が、試料溶液のpHによるのか、イオン種によるのかを確認するために、次の条件で脱溶存酸素実験を実施した。

表5-35 実験条件

実験条件 No.	26	27
添加 NaHCO ₃ 濃度 (M)	0.001	0.001
KCl (M)	0.003	0.001
ORP系濃度レベル (M)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
溶 存 酸 素	脱溶存酸素	
緩 衝 液	な し	

この結果を表5-36,-37に示した。また各電極によるΔEhの変化を図5-31,-32に示した。

実験条件26では0.001M NaHCO₃を加えたことにより溶液のpHが約9になったが、この時脱溶存酸素によりEhの急激な低下がみられた。これはKClが単独に存在した時(溶液のpH約6)と同じ傾向であった。従ってpHの違いにかかわらず、KClの存在が優勢なときに脱溶存酸素の影響を受けると考えられる。

実験条件27ではNaHCO₃とKClを同モル濃度添加したが、この時脱溶存酸素に伴うEhの急激な低下がみられたが、そのΔEhは実験条件26に比較して小さい変化にとどまった。これはNaHCO₃の影響が強くてためと思われる。

これらの結果から脱溶存酸素にともなう酸化還元電位への影響は溶液のイオン種が重要な影響因子と考えられる。

表 5-36 脱溶存酸素下における酸化還元電位の変化

0.003M KCL , 0.001M NaHCO₃ 添加

(RED,OXD 濃度は指数のみ表示)

測定条件							
共存物		0.003M KCL , 0.001M NaHCO ₃					
緩衝液		— — —					
温度		室温 (25℃)					
実験 No.		1			2		
RED 濃度(M)		- 5			- 8		
OXD 濃度(M)		- 8			- 5		
脱酸素		前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh
Eh vs NHE	GC (mV)	279	183	-96	216	178	-38
	Pt (mV)	362	263	-99	299	190	-109
	Au (mV)	304	303	-1	270	181	-89
	複合Pt(mV)	361	266	-95	317	167	-150
EC (μ S/cm)		530	—	—	620	—	—
DO (ppb)		7120	<1	—	7200	<1	—
pH		9.32	—	—	9.16	—	—

注) 参照電極 フローセル用参照電極

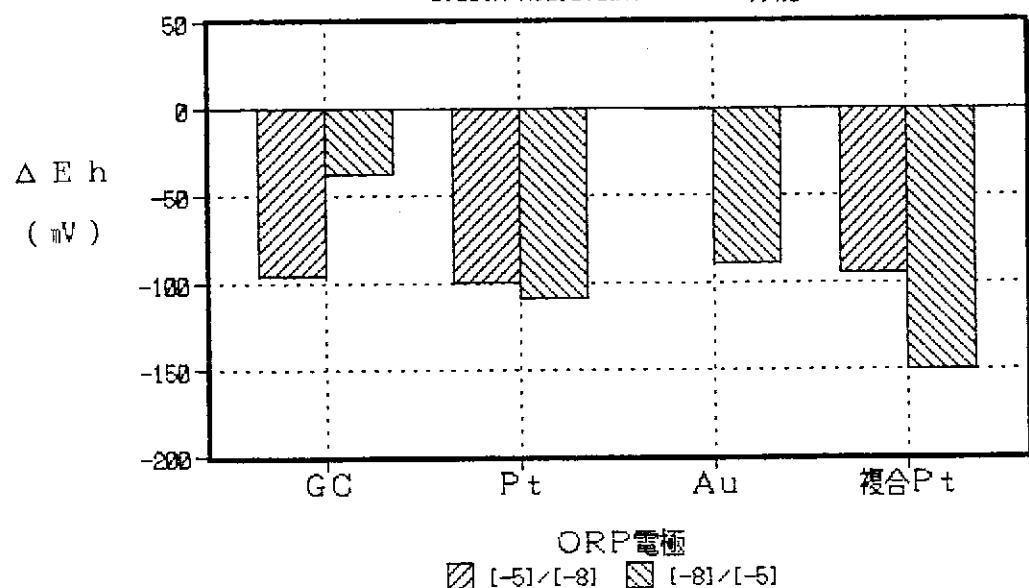
図5-31 脱溶存酸素処理前後のEhの変化
0.003M KCL, 0.001M NaHCO₃ 添加

表 5-37 脱溶存酸素下における酸化還元電位の変化

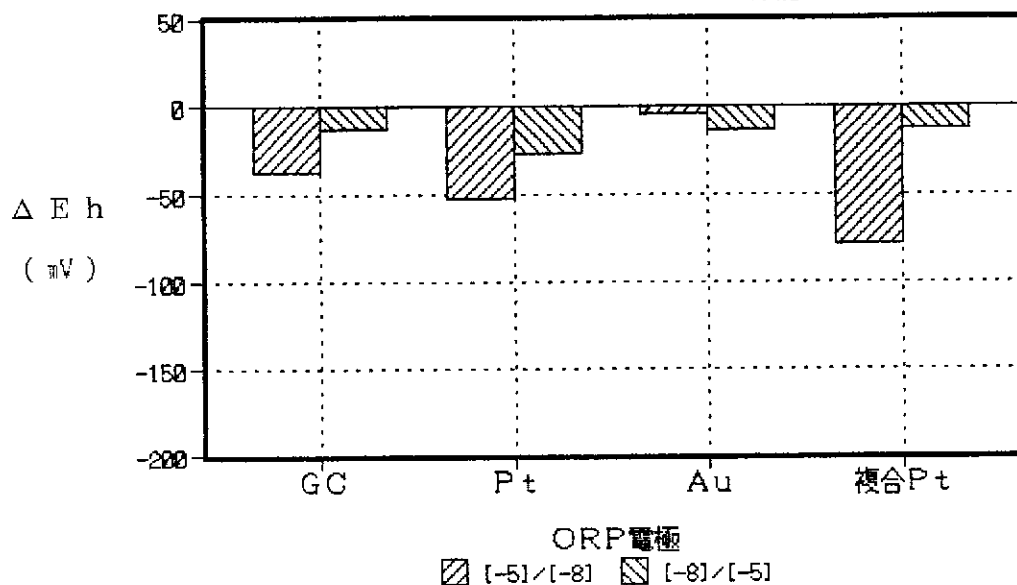
0.001M KCL , 0.001M NaHCO₃ 添加

(RED,OXD 濃度は指数のみ表示)

測 定 条 件							
共存物		0.001M KCL , 0.001M NaHCO ₃					
緩衝液		— — —					
温度		室温 (25 °C)					
実験 No.		1			2		
RED 濃度(M)		- 5			- 8		
OXD 濃度(M)		- 8			- 5		
脱酸素		前	後	Δ Eh	前	後	Δ Eh
Eh vs NHE	GC (mV)	314	277	-37	178	165	-13
	Pt (mV)	382	330	-52	274	247	-27
	Au (mV)	305	301	-4	291	277	-14
	複合Pt(mV)	376	298	-78	279	266	-13
EC (μ S/cm)		240	—	—	270	—	—
DO (***)		7180	<1	—	6980	<1	—
pH		9.23	—	—	9.30	—	—

注) 参照電極 フローセル用参照電極

図5-32 脱溶存酸素処理前後のEhの変化

0.001M KCL, 0.001M NaHCO₃ 添加

(6) 脱溶存酸素下における酸化還元電位の応答速度に寄与する因子

いくつかの条件において約16時間までEhの連続測定を行った。その結果を表5-38、Ehの経時変化を図5-33～5-37に示した。

共存イオンがKClの場合Ehは溶存酸素の減少に伴って、急激な低下を起こし、その後、徐々に上昇する傾向がみられた。この時ECの値が時間とともに大きくなっているが、これはビーカー中の参照電極の内部液(3M KCl)が浸出してきているためである。KClの濃度が高くなるとEhの値も高くなるという傾向があるため、Ehが徐々に上昇するものとする。

共存イオンがNaHCO₃の場合にはEh値は時間とともに徐々に減少し続け、KClに比較してEhの指示が安定するまでに時間がかかることが確認された。

表 5-38 脱溶存酸素下における酸化還元電位の経時変化

測定条件	共存物	0.003M KCL			0.001M KCL			0.001M NaHCO ₃			0.003M KCL + 0.001M NaHCO ₃			0.001M NaHCO ₃		
	[RED] /[OXD]	[-5]/[-8]			[-5]/[-8]			[-5]/[-8]			[-5]/[-8]			[-9]/[-6]		
脱溶存酸素 経時時間(時)		前	3	16	前	3	16	前	3	16	前	3	16	前	3	16
Eh(mV) vs NHE	G C	372	307	321	344	252	227	191	148	148	279	257	183	148	142	-7
	P t	369	305	333	405	262	325	309	281	199	362	321	263	279	264	190
	A u	321	330	331	308	271	330	271	262	166	304	309	303	258	228	156
	複合 P t	382	322	330	422	262	317	392	264	166	361	292	266	391	284	170
E C (μ S/cm)		440	-	-	150	240	450	100	260	500	530		620	81		140
D O (ppb)		6640	<1	<1	6850	<1	<1	7100	<1	<1	7120	<1	<1	7000	1.5	<1
p H		6.04	-	-	5.46			9.14	-	-	9.32	-	-	9.25	-	-

図5-33 脱溶存酸素下でのE_hの経時変化
[R]/[O]: [-5]/[-8], 0.003M KCL添加

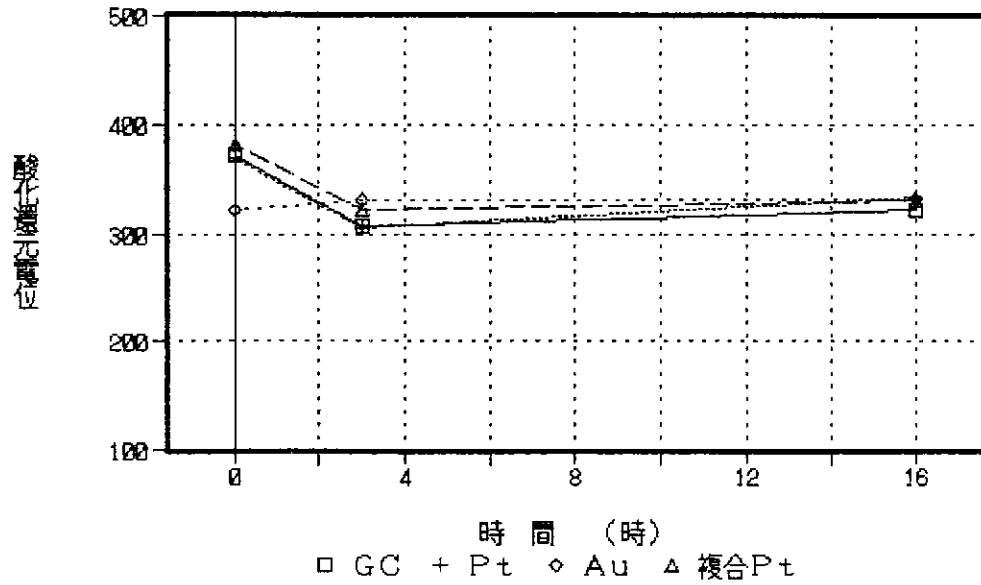


図5-34 脱溶存酸素下でのE_hの経時変化
[R]/[O]: [-5]/[-8], 0.001M KCL添加

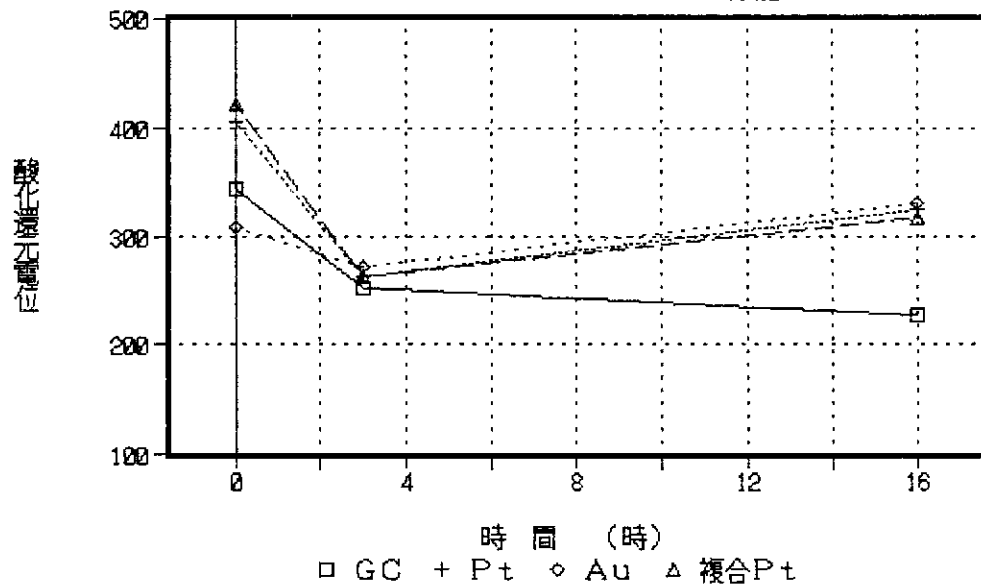


図5-35 脱溶存酸素下でのE_hの経時変化
[R]/[O]: [-5]/[-8], 0.001M NaHCO₃ 添加

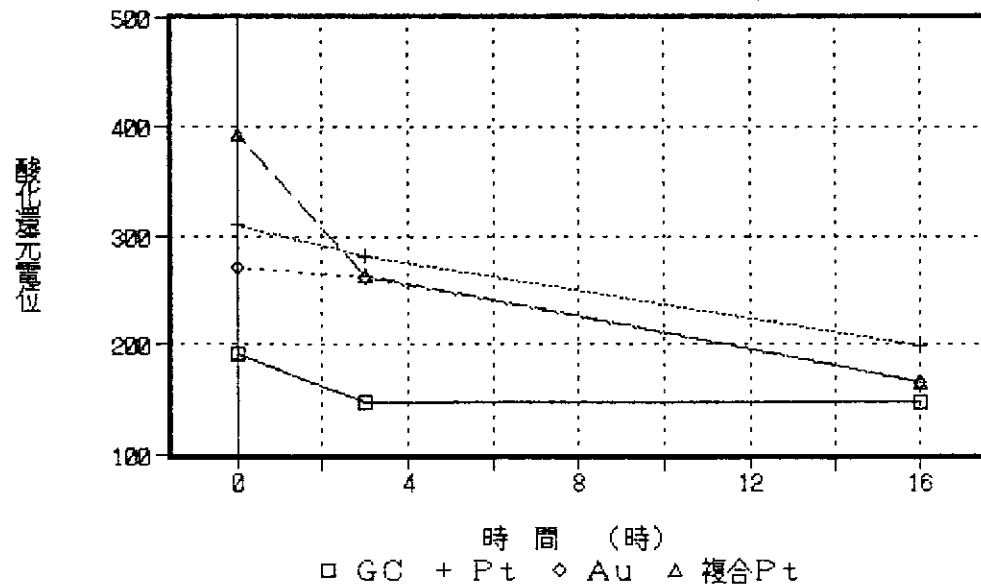


図5-36 脱溶存酸素下でのEhの経時変化
0.003M KCL+0.001M NaHCO₃ 添加

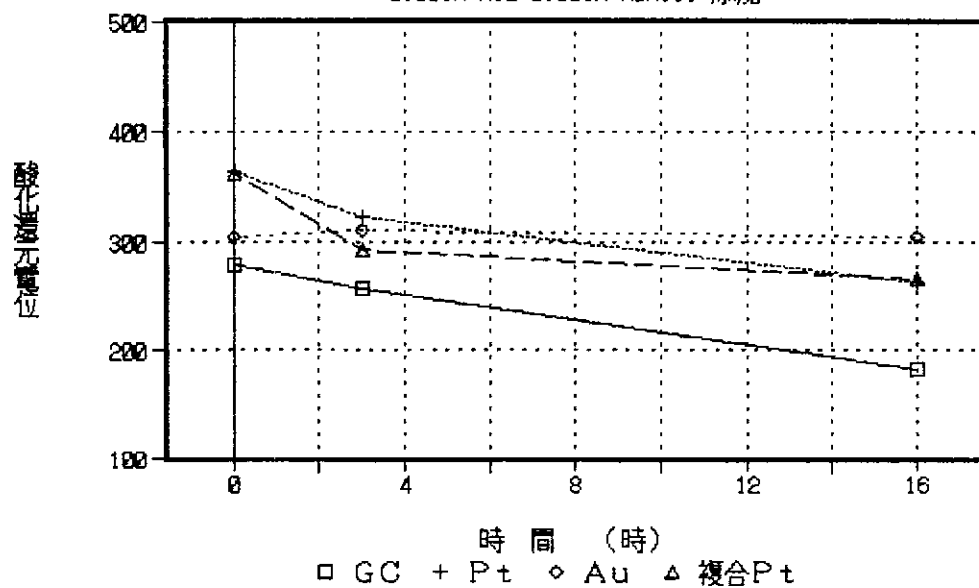
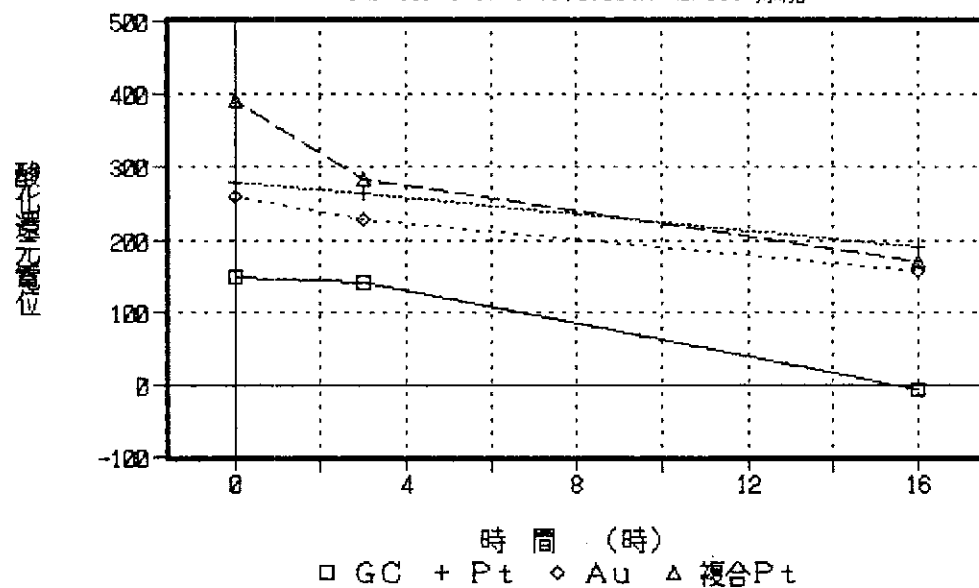


図5-37 脱溶存酸素下でのEhの経時変化
[R]/[O]: [-9]/[-6], 0.001M NaHCO₃ 添加



5-3 酸化還元殿位測定検討システムを用いた脱溶存酸素下における基礎試験

5-1, 5-2の試験結果をふまえ、製作したフローセル方式のEh測定検討システムを用いて、Eh測定システムの性能の確認を行うとともに、ピーカー基礎試験の結果との整合性を検討した。

図4-3の概要図に示したようなEh測定検討システム（以降、フローセル方式と称す）で試験を実施した。

(1) 窒素ガスパージによる脱溶存酸素水の調製

脱溶存酸素水下におけるE hの挙動を試験するために、窒素ガスパージによる脱溶存酸素水の調製条件を検討した。

調製条件は次のとおりである。

- ① 調製水量；10ℓ
- ② 窒素ガスパージ量；1.0ℓ/分（Bグレードの純窒素ガスを使用）
- ③ 調製水攪拌速度；90 rpm
- ④ 調製水温度；25℃一定
- ⑤ 調製時間；18時間（24時間）
- ⑥ 初期DO濃度；8.3 ppm
- ⑦ 最終目標DO濃度；0.001 ppm
- ⑧ DO濃度測定；低濃度溶存酸素計で連続計測（自記記録）

窒素ガスパージによる試料水のDO濃度の減少状況を、次の図に記した。

この結果から分かるように、1.5時間程の窒素ガスパージで試料水のDO濃度を0.001 ppmのオーダーまで下げることができ、安全を見ても3時間程度のパージで十分であるといえる。

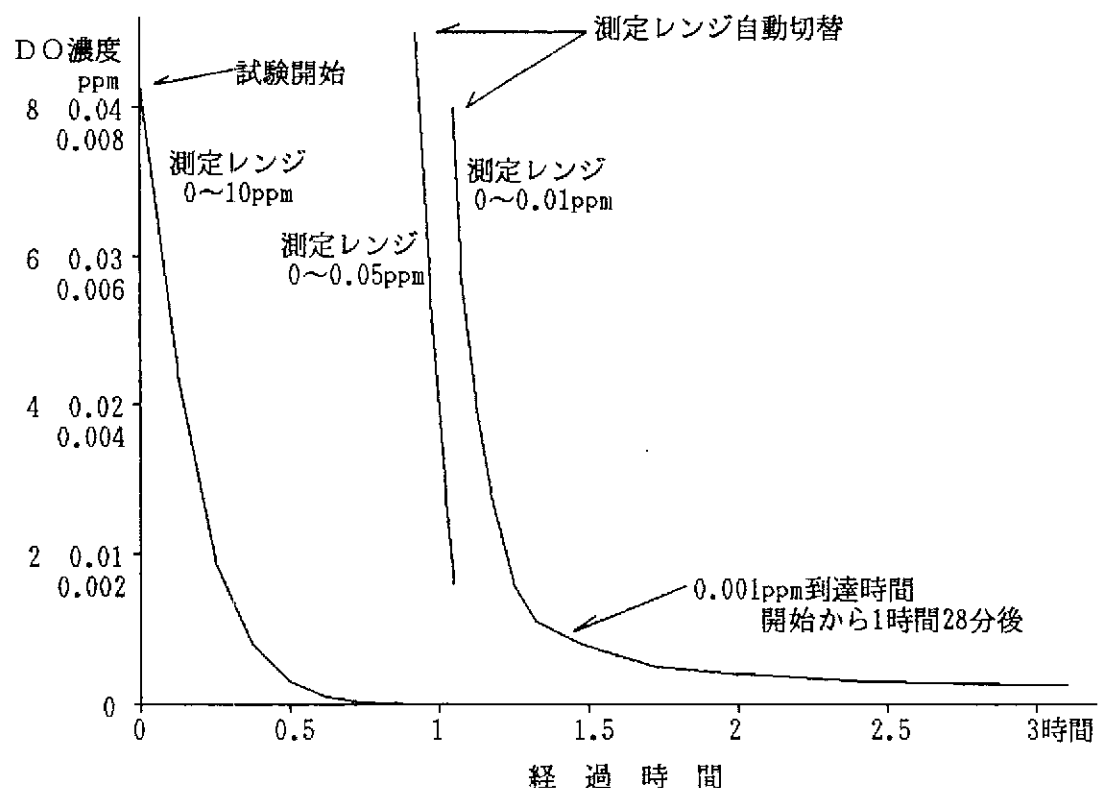


図 5-8 窒素ガスパージによる試料水のDO濃度の減少状況

(2) フローセル方式を用いた酸化還元電位の測定

製作したフローセル装置を用いて調製した試験溶液の酸化還元電位を測定した。
実験条件は下表に示した。

表5-39 実験条件

実験条件 No.	28	29
添加NaHCO ₃ 濃度 (M)	0.3	0.001
ORP系濃度レベル (M)	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
溶存酸素	脱溶存酸素	
緩衝液	なし	
温度	25℃	

この結果を表5-40に示した。

表5-40によると実験条件29のように、0.3 MのNaHCO₃及び10⁻⁴MレベルのORP系を添加した溶液のEC値は約19000 μ S/cmと高濃度の電解質が存在している。この場合には、Ehの指示値の安定は早く、電極の種類の差も現れなかった。

また、Ehの絶対値についてもビーカー試験の結果（表5-13を参照）と比較すると、ほぼ同程度の測定値が得られた（ビーカー試験のEhは約450mV、フローセル試験では約440mV）。従って、高濃度の電解質塩類が存在している時にはビーカー基礎試験のEh測定値の再現ができる。

しかしながら、EC値の高いときには溶存酸素はEhに影響を与えないため、溶存酸素が減少してもEhの低下は認められなかった。

実験条件30では、0.001 MのNaHCO₃及び10⁻⁵MレベルのORP系を添加しているため、非常に低い濃度の電解質塩類とORP系が溶液中に存在している。EC値も70 μ S/cmと低い値であった。この時、フローセル方式ではEhの指示値が安定せず±200～300mVの範囲で変動が続き、Ehの測定は不能状態になった。

溶存酸素が減少しても不安定な状態は変わらなかった。

これらの結果から現在のフローセル装置では低濃度のORP系、及び低濃度電解質塩類が存在する溶液の酸化還元電位を測定するには、装置の改良検討が必要であることがわかった。

表5-40 フローセル方式による酸化還元電位の測定

実験条件 No.	2 9	3 0		
RED 濃度(M)	- 4	- 5		
OXD 濃度(M)	- 4	- 8		
測 共存物	0.3M NaHCO3	0.001M NaHCO3		
定 緩衝液	なし	なし		
条 溶存酸素	脱溶存酸素			
件 温度	室 温 (2 5 °C)			
脱溶存酸素	前	後	前	後
Eh G C	461	462	70~370	70~370
vs P t	461	462	170~370	170~370
NHE A u	460	460	120~270	120~270
D O (ppb)	7200	120	7150	105
E C (μ S/cm)	19000	-	70	-
p H	8.75	-	9.08	-

6. 考察とまとめ

6-1 酸化還元電位の挙動について

(検討試験結果について)

本検討試験結果から得た結果をもとに、酸化還元電位の測定に与える種々の要因の程度や、測定時に留意すべき条件について、検討と考察を加え以下に記した。

(1) 酸化還元電位と化学種濃度との関係が成立する範囲

酸化還元電位 (E_h) は理論式 (Nernst 式) に従えば、溶液中の ORP 系のモル濃度比 ($[RED]/[OXD]$) の 10 倍量の変化ごとに、59 mV ずつの変化を示すことが知られている。ORP 系の絶対濃度とモル濃度比を変動因子として、理論式の電位変化が成立する範囲を、ビーカー試験を中心として検討した。

① 判定の基準

この検討においては、「理論式の電位変化が成立する」判定の基準を、 $[RED]/[OXD]$ の 10 倍量の変化ごとに 59 mV $\pm$ 20 mV の範囲にあることとした。理論的には 59 mV の変化であるが、測定値に 5 ~ 10 mV のバラツキが生じたため成立範囲を判断するにあたり、 $\pm$ 20 mV を許容範囲と仮定した。

② 検討結果からは次の結果が得られた。

- a. ORP 系の基準濃度が 10^{-3} mol/l の時
 - i. $[RED]/[OXD]$ が $10^3 \sim 10^{-3}$ の範囲において、理論式に従った酸化還元電位変化が認められた。
 - ii. 3 種の E_h 電極 (Pt, Au, GC) のいずれについても、理論式に従った酸化還元電位変化が認められた。
- b. ORP 系の基準濃度が 10^{-4} mol/l の時
 - i. $[RED]/[OXD]$ が $10^2 \sim 10^{-2}$ の範囲において、理論式に従った酸化還元電位変化が認められた。
 - ii. 3 種の E_h 電極のいずれについても、この傾向は変わっていない。
 - iii. 10^3 と 10^{-3} の $[RED]/[OXD]$ においては、電位変化が小さくなり、 $[RED]/[OXD]$ と酸化還元電位との関係を図に表したときに、両端の電位差が少ない S の字型のパターンとなった。
- c. ORP 系の基準濃度が 10^{-5} mol/l の時
 - i. $[RED]/[OXD]$ のどの組合せについても、理論式に従った酸化還元電位変化が認められない。

- ii. 3種のEh電極のいずれについても、濃度変化に応じた酸化還元電位よりも低く、 10^{-4} レベルの検討時よりも、より顕著なSの字型のパターンを呈した
- iii. ORP系濃度が 10^{-6} mol/l以下になると、理論式に従った酸化還元電位が得られないことを確認した。

③ 検討結果から次のことが言える。

- a. 試料溶液中のORP系濃度の低下と $[RED]/[OXD]$ の増減に従って、Eh電極の検出電位の安定性や応答性（速度）に不確実さや遅れを生じ、最終的な指示を得るまでに長時間を要するようになるとともに、理論式に応じた電位も得られなくなる。
- b. この傾向は、試料液中の溶存酸素濃度が低い状態でも同一であるが、溶存酸素が極端に低い状態（0.01ppm以下程度）になると、安定指示までの時間がより必要になるとみられる。
- c. 化学種濃度に対応した酸化還元電位が、理論式に応じて得られる濃度範囲は、 $[RED]$ と $[OXD]$ のいずれかが 10^{-4} mol/lであり、他の一方も 10^{-6} mol/l以上である。
- d. ORP系の低濃度領域における酸化還元電位が理論式値からズレてくる原因としては、Eh電極系の測定範囲逸脱による感度不足が第一義的に挙げられる。また、他の原因としては、添加した酸化還元物質に電気化学的反応が生じて $[RED]/[OXD]$ が絶対値の小さくなる側に変化し、設定した検討条件と異なってしまうことや、試料溶液中に存在する他のイオン種やpH等による酸化還元系への関与が考えられる。

(2) pHが酸化還元電位に与える影響

① pH緩衝溶液を添加してpHを変化させた検討

- a. pH緩衝溶液を添加してpHを変化させた検討においては、pHが酸化還元電位の指示値や安定性、応答性に影響を与えている兆候は、3種の電極のどれにも認められなかった。
- b. また、脱溶存酸素の状態においても、pHとEhとの関係を示す結果は得られていない。
- c. 試料溶液のpHの設定には各設定pHに対応する非ORP系のpH緩衝溶液を、pHごとに異なる化学種の塩を組合せて用いて調製したが、その影響もほとんどなかった。
- d. これらの結果から比較的高濃度の共存イオンの存在下では、pHがEhに与える影響は表面に出てこないと考えられる。

- ② pH緩衝溶液を添加せず、低濃度の共存イオン種によりpHを変化させた検討
- a. 共存イオンとして、 0.001 mol/l オーダーの Cl^- と HCO_3^- イオンを添加して検討した。(次の項で述べる共存イオンの影響検討と重複する)
 - b. 低濃度の共存イオン存在下における、イオン種の違いから生じたpHのもとで測定されたEh値をみると、指示値や応答速度に大きな差が生じていた。
 - c. これらの指示値や応答速度の差は、溶存酸素濃度が非常に低濃度(1ppbオーダー)になった時には、より顕著に表われた。
 - d. 共存イオン濃度が低い状態では、Eh指示値にEh電極の種類による差が明瞭に生じているとともに、指示の安定性(応答速度)についてもEh電極の種類による差が認められる。
 - e. これらの現象がpHによる影響か、イオン種の違いによる影響かの判断はできなかった。

(3) 共存イオンが酸化還元電位に与える影響

- ① 共存イオン種として、 Cl^- 、 HCO_3^- と CN^- イオンの3種を検討した。
- ② Cl^- イオンについて(添加試薬としてKClを用いた)
 - a. 試料溶液中のClイオンの濃度の低下とともに酸化還元電位(Eh指示値)が低下し、Ehの安定指示までに係る時間も長くなる結果を得た。
 - b. 共存するClイオン濃度が低い時(0.003 、 0.001 mol/l)には、3種のEh電極のうち、GC電極の指示値がORP系の濃度と濃度比に対応せずに、変化のない状態になった。他の電極では、ORP系の濃度と濃度比に応じた電位を指示していた。
 - c. 0.001 mol/l オーダーのClイオンの共存下で溶存酸素を除去すると、溶存酸素の存在の有無によるEh値に大きな差が生じ、低溶存酸素下ではEh値が大きく低下した。溶存酸素の影響の詳細については、次の溶存酸素の影響の項で論ずる。
- ③ HCO_3^- イオンについて(添加試薬として NaHCO_3 を用いた)
 - a. Clイオンの場合と同じく、試料溶液中の HCO_3^- イオン濃度の低下とともに酸化還元電位(Eh指示値)が低下し、Ehの安定指示までに係る時間も長くなる結果を得た。
 - b. GC電極の指示は、共存する HCO_3^- イオン濃度が低くなると、ORP系の濃度と濃度比に対応せずに、変化のない状態になった。
 - c. この様に、 HCO_3^- イオンの共存によるEh値への影響は、Clイオンの場合と同じであるが、低溶存酸素下での挙動には違いがあった。

d. 溶存酸素の有無による酸化還元電位には、 Cl^- イオンの共存の時ほどの目立った差はないが指示の安定は悪く、 E_h 指示値が長時間にわたって僅かずつ低下し続けていた。溶存酸素の影響の詳細については、次の溶存酸素の影響の項で論ずる。

④ Cl^- イオンと HCO_3^- イオンの共存状態について

- a. 0.001 mol/l オーダーの Cl^- イオンと HCO_3^- イオンを共存させた状態における、 E_h 値の挙動を単独の場合と比較した。
- b. 脱溶存酸素下の条件においてのみの検討であるが、 E_h の指示電位をみると Cl^- イオン単独の状態とほとんど変わっていないが、指示の安定性（時間変位）の面では HCO_3^- イオン単独の状態とほぼ同じ傾向であった。この様に2種のイオン種が同程度の濃度で共存している場合には、各イオン種の大きく影響を与える部分が打ち消されることなく、重なりあって出ていることが分かった。
- c. この結果から判断すると、共存するイオンが E_h 値に与える影響はイオンの種類で異なるとともに、濃度にも左右されるといえる。

⑤ CN^- イオンについて（添加試薬として KCN を用いた）

- a. ORP系として $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ と $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ のシアン錯体を用いたため、鉄-シアンの錯イオンの解離防止用として CN^- イオンを添加した。
- b. CN^- イオンは、酸素存在下で貴金属類を腐食する性質を有するため、 Au 電極に作用して、 E_h が異常な値を示すことになった。この現象は 0.0001 mol/l の低濃度でも生じ、 CN^- イオン共存下での E_h 測定は不可能であるといえる。
- c. Pt 及び GC 電極には、共存させた Cl^- イオンの影響のみがみられ、 CN^- イオンの存在の有無で E_h 指示値に差はみられない。この Pt 及び GC 電極による E_h 値の挙動から、検討した 10^{-5} mol/l の濃度では、鉄-シアンの錯イオンの解離は起きていないことが確認できたと考える。

(4) 溶存酸素が酸化還元電位に与える影響

- ① 試料溶液中に共存するイオン濃度（電解質塩類量）が高い状態においては、その系における酸化還元電位は、溶存酸素濃度よりもイオン濃度に大きく影響を受けている。そのため、 E_h 値に対する溶存酸素の影響を検討するには、共存するイオン種濃度を低下させた状態（ E_h 値を低下させた状態）で行なう必要がある。
- ② 共存するイオン種濃度を低下させて E_h の計測をすると、添加したイオン種の違いが生じた。また、溶存酸素の有無も E_h 値に大きく影響しているので、これらについて以下に記した。
 - a. イオン種共存下での E_h 値は、 HCO_3^- イオンの時が Cl^- イオンに比べ、相当低い結果を示した。

b. Cl^- イオンの共存下では、溶存酸素濃度の減少に比例してEh値に急激な低下が認められるが、 HCO_3^- イオンの共存下においては、ゆるやかな低下しか認められない。(実験No 8~16を参照)

c. この共存イオン種の違いについて、溶存酸素の存在前と除去後のEhの差を ΔEh として、更に検討するために参考として加えた複合Pt電極を含む4種のEh電極の ΔEh を、共存イオン種別に結果を下記に記す比較図にした。

i. 共存イオンの違いによる ΔEh の比較 その1 図 6-1

($0.003 \text{ mol/l} - \text{KCl}$ と $0.003 \text{ mol/l} - \text{NaHCO}_3$ の比較)

ii. 共存イオンの違いによる ΔEh の比較 その2 図 6-2

($0.001 \text{ mol/l} - \text{KCl}$ と $0.001 \text{ mol/l} - \text{NaHCO}_3$ の比較)

iii. 共存イオン濃度に対する ΔEh の比較 その1 図 6-3~-5

(0.003 mol/l と 0.001 mol/l の KCl の比較)

iv. 共存イオン濃度に対する ΔEh の比較 その2 図 6-6~-8

(0.003 mol/l と 0.001 mol/l の NaHCO_3 の比較)

図 6-1~-8は、次頁以降に示した。

d. これらの比較図から次のことがいえる。

i. Cl^- イオンの共存下では、 HCO_3^- イオンの共存下よりも大きな ΔEh を持ち、どちらの測定時のEC値にも差がないことから、 Cl^- イオンの共存下では、溶存酸素の影響を大きく受けることを示している。

ii. Cl^- イオンでは共存濃度が低く、EC値が低いほど、溶存酸素の影響を大きく受ける傾向を示しているが、 HCO_3^- イオンの場合には、共存濃度の影響はほとんどでない。

③ 溶存酸素の影響を受け易い条件としては、

i. 共存イオンとして、 Cl^- イオンが存在する。

ii. 共存イオン濃度が低いとき (EC値が小さいとき)。

iii. $[\text{RED}]/[\text{OXD}]$ が大きいとき。

である。

図6-1 共存イオンの違いによる Ehの差

0.003M KCL , 0.003M NaHCO₃

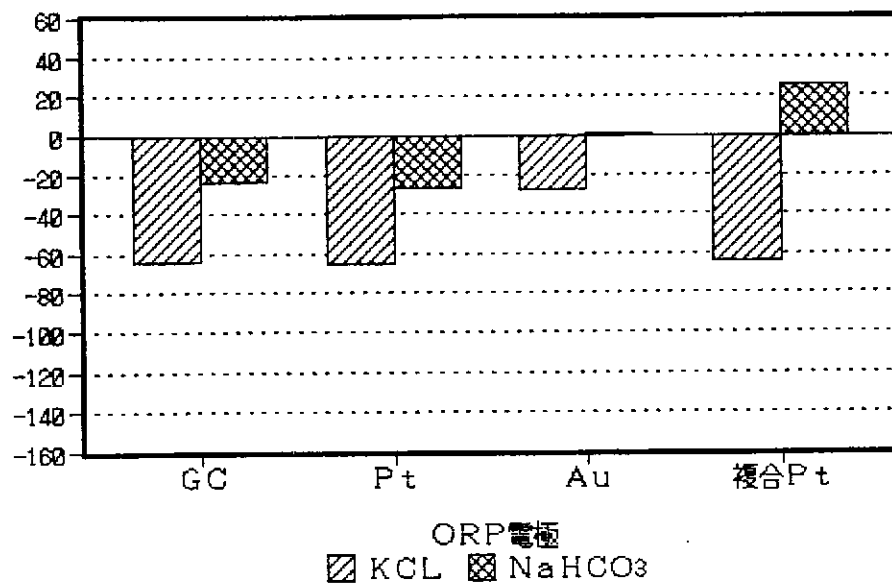


図6-2 共存イオンの違いによる Ehの差

0.001M KCL , 0.001M NaHCO₃ 添加

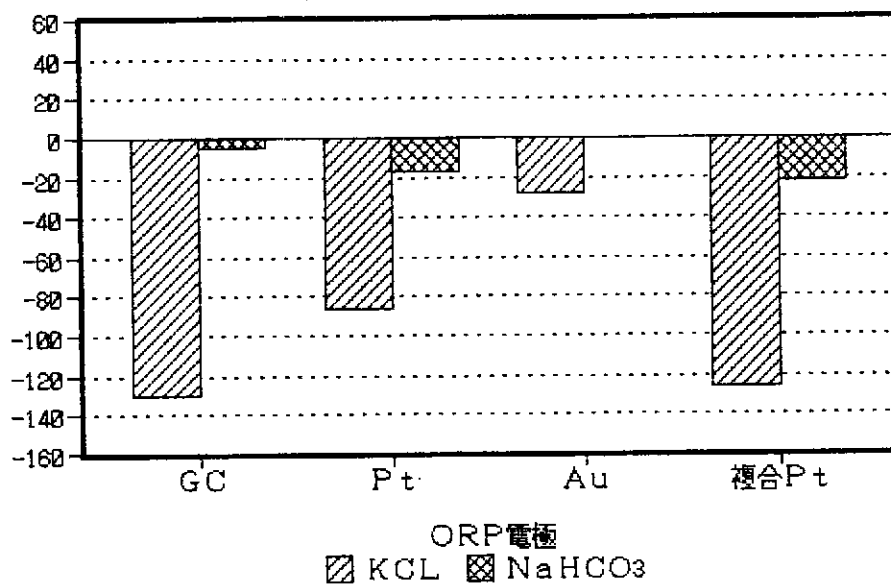


図6-3 共存イオン濃度に対するEhの変化

0.003M KCL, 0.001M KCL の違い [-5]/[-8]

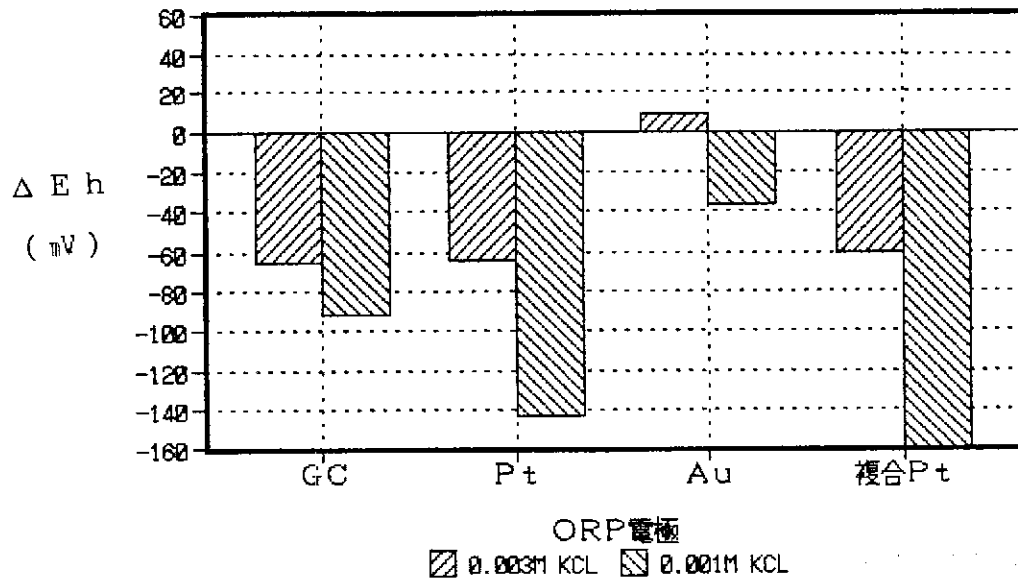


図6-4 共存イオン濃度に対するEhの変化

0.003M KCL, 0.001M KCL の違い [-5]/[-5]

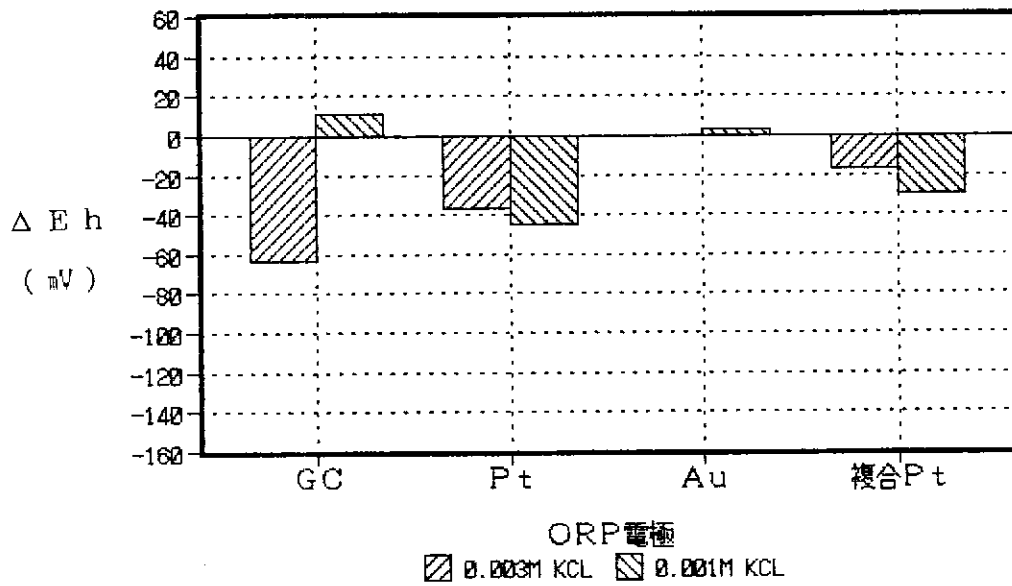


図6-5 共存イオン濃度に対するEhの変化

0.003M, 0.001M KCL の違い [-8]/[-5]

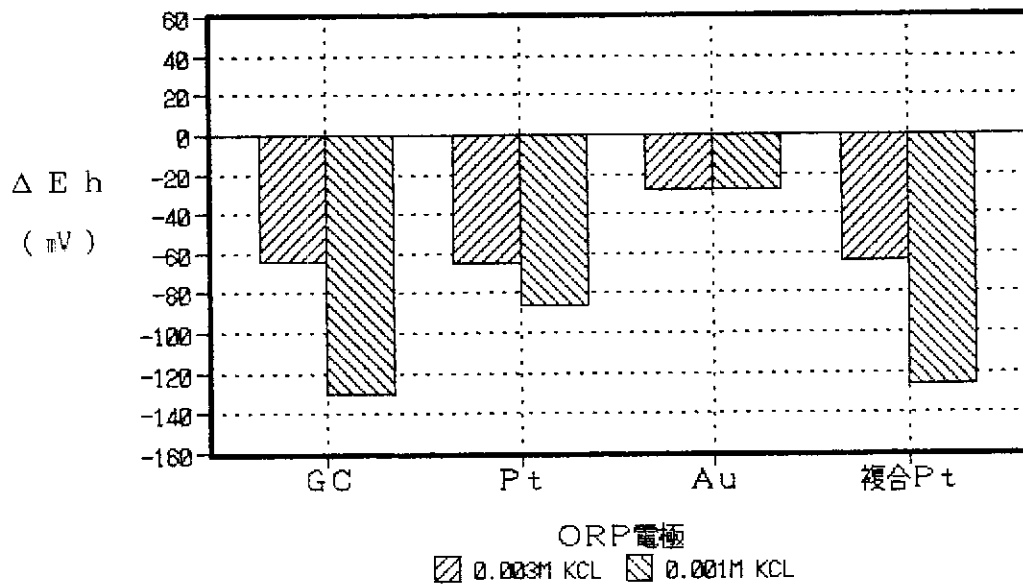


図6-6 共存イオン濃度に対するE_hの変化
0.003M, 0.001M NaHCO₃ の違い [-8]/[-5]

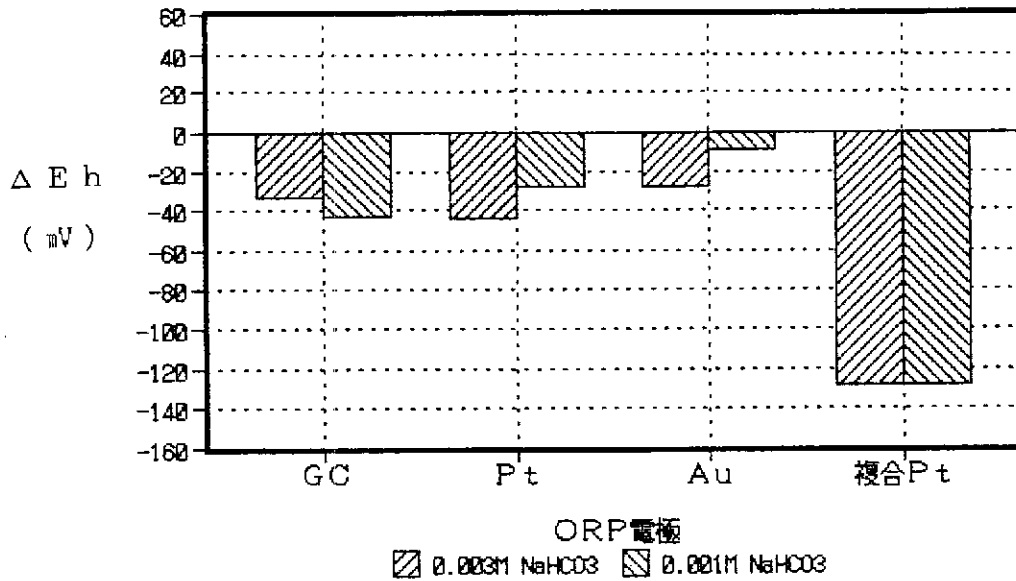


図6-7 共存イオン濃度に対するE_hの変化
0.003M, 0.001M NaHCO₃ の違い [-5]/[-5]

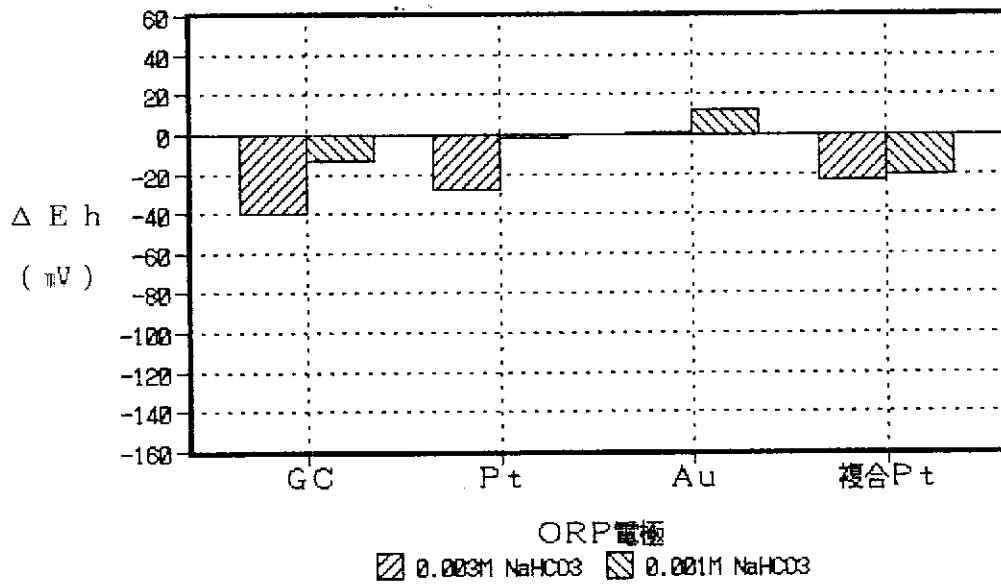
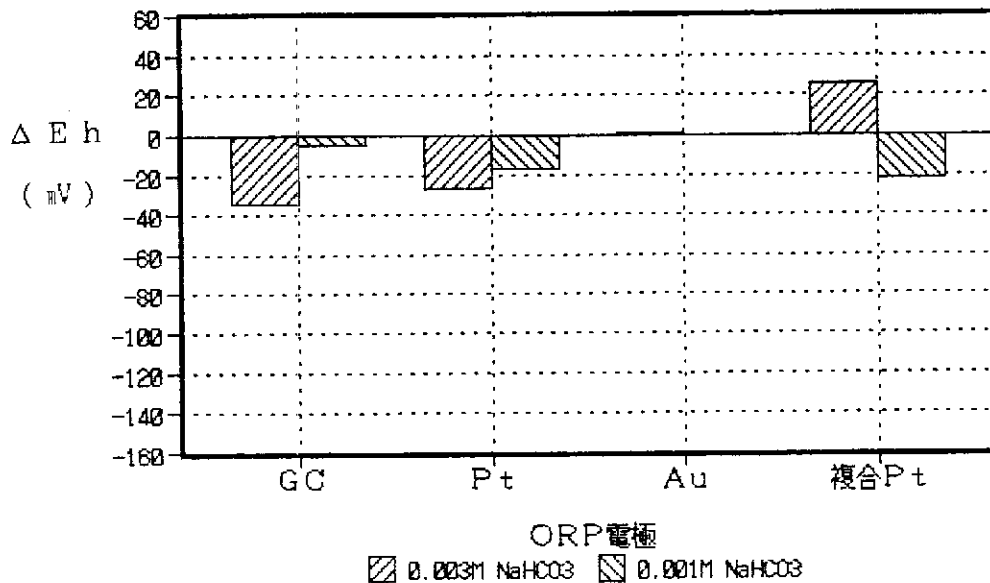


図6-8 共存イオン濃度に対するE_hの変化
0.003M, 0.001M NaHCO₃ の違い [-5]/[-8]



(5) 酸化還元電位の安定性について

試料溶液中に共存するイオン濃度が低く、かつORP系の濃度が低く〔RED〕／〔OXD〕が大きい条件が重なると、Eh値の安定指示に長時間を要することが分かった。

溶存酸素の存在を除くことにより、Eh指示値の低下と指示の不安定さは生じるが、共存するイオン種とその濃度の影響に比べると小さいことも分かった。

また、共存イオン種として HCO_3 イオンがあると、Eh指示値は漸減し続け、1日程度の時間経過では最終的なEh値を示すに至らない。この傾向は、複合白金電極を含む4種のEh電極に共通しているが、GC電極が他の電極に比べて低いEh値になっている。また、GC電極では経過時間に伴うEh値の低減度が、他の電極よりも小さくなっている点が目立つ。

(6) 製作したEh検討システムによる検討

① 製作したEh検討システムは、微量の試料溶液を一定流量で測定セルに流して測定するフローセル方式で行ない、前述したビーカー試験との整合性を得たとともに、原位置において測定する測定システム設計の基礎となる資料とデータを入手した。

② このフローシステムの検討試験から得た結果は次のとおりである。

- a. 試料溶液中に比較的高濃度のイオンが共存する時には、溶存酸素の存在に係らずビーカー試験の結果と良く一致していた。
- b. 共存するイオン濃度を 0.001 mol/l のオーダーに下げてEh値をみると、3種のどのEh電極でも指示値のフラツキが非常に大きく、そのフラツキの大きさは $\pm 200 \sim 300\text{ mV}$ にもなった。
- c. このフラツキの幅の大きさは、試料溶液中のイオン濃度（EC値）の増大につれて減少している。

Eh値以外には、ビーカー試験と異なる傾向は認められない。

③ 目的とする共存イオン濃度（EC値）の低い試料のEh値を測定するためには、Eh電極とEh測定用のセルの構造等を改良し、ビーカー基礎試験で得た結果と同程度以上の精度、性能を持つ測定システムを再度作る必要が有る。

この測定システムを用いて、Ehの測定に影響を与える諸因子の挙動を再度確認し、Eh測定の信頼性の確立を行なわねばならない。

6-2 原位置 E h 測定システムの概念設計のための資料

原位置（ボーリング孔湧水）における E h 値を直接測定する測定システムを製作することを予定しているが、この概念設計のための資料を今回の検討試験の結果と今までの経緯から抽出して、以下にその概要を述べた。

（1）装備すべき基本的機能

原位置測定 E h 測定システムには、次の項目の測定と測定のための補助機能を有する必要がある。

① 測定すべき項目とそのための機能

a. 酸化還元電位（E h）

- i. 測定用の電極としては、異種のを複数並列に装着させる。
- ii. 電極の候補として、次の３種類のものの併設を推奨する。
 - ア. 白金（Pt）
 - イ. 金（Au）
 - ウ. グラシーカーボン（GC）
- iii. ３種の電極を推奨した理由であるが、測定対象とする深層地下水の構成成分や構成種の濃度に対する反応が、電極の素材個々で微妙に異なるので、その反応の差異から、対象とする地下水の様々な情報が読み取れる可能性があるためである。

b. 水素イオン濃度（pH）

- i. フローセル装着用のガラス電極を装着する。
- ii. ガラス電極のインピーダンスが非常に高いため、電極と指示計部を接続するケーブルのシールド効果に注意を要する。

c. 温度（T）

白金抵抗測温体方式による温度素子を装着する。

d. 溶存酸素濃度（DO）

- i. 低濃度溶存酸素電極及び測定セル一式を装着する。
- ii. 測定対象の地下水の DO 濃度は、0.001 ppm 以下で変動はないと考えられているが、外部要因等による汚染の監視用として、また、地下水の質的変化の検出用センサーとして必要である。

e. 溶液導電率（EC）

- i. フローセル方式の $10 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 1 \text{ mS}/\text{cm}$ の範囲が測定できるものを測定システムに装着する。
- ii. EC 測定電極については、本システムに組み込むことを検討しておらず、また、市販品にも適当なものが見当たらないので、目的に合致したものを新たに開発する必要がある。
- iii. EC は、試料地下水に溶解している総電解質量を把握する上で非常に有用な項目であり、測定システムへの組み込みは必要と考える。

f. 参照電極

- i. E h 電極と p H 電極の参照電極には、ダブルジャンクション型の銀－塩化銀電極を使用する。
- ii. 参照電極の内部液の浸出を最少限に抑制する必要がある、液絡部の構造を考慮しなければならない。
- iii. 測定対象の地下水の電気抵抗が高いために、E h 電極と p H 電極で参照電極を共用した場合に電極間電位が発生し、特に E h 指示値に変化が生じることがあるため、参照電極数を 1 本（共用）か、2 本（E h 用と p H 用に別々に設ける）かを、電極の構造の改良を含めて検討する必要がある。（3 種の E h 電極間については共用できるとみられる）

② 測定のための補助機能

a. 測定試料水送水ポンプ

- i. ボーリング孔湧水を測定用のセルに送水するためであり、加圧注入型で接液部がテフロン樹脂等の化学反応性のないものが良い。
- ii. 深層地下水を直接汲み上げて、測定部に供給するシステムについてはまだ未検討な部分が多く、現段階では提案できない。
- iii. 送水量（速度）は 1 ℓ / 分を十分確保でき、0.5 ～ 2 ℓ / 分程度の範囲で可変できるものが適当と思える。送水量の定量性は、それほど高い必要ないと考えられる。

b. 測定試料水送水用配管

- i. 試料水と反応性がなく、大気からの酸素の浸入を防止できるものが良い。また、柔軟性に富むものが操作上から望ましい。
- ii. 以上の点を総合すると、1 mm 以上の管の厚さを持つテフロン樹脂チューブが最適といえる。

c. 測定結果の自動記録システム

- i. E h、p H 等の測定結果を連続出力させ、自記記録計にアナログ記録する。
- ii. また、デジタル出力もコンピューター等を介して、並行して記録するシステムを併置することが望ましい。

(2) 原位置Eh測定システムに必要な性能

Eh測定システムに要求される性能と、性能に付随する諸元については、次のものが必要な条件となる。

① Eh測定システムに要求される性能

a. Ehの計測

- i. 測定対象の地下水には、溶存酸素が全くない状態のうえ、非常に低い濃度のORP系と低濃度の電解質塩類が混在しており、通常のEh測定の対象とする試料とは大きな違いがある。
- ii. 共存する電解質濃度が低く、溶存酸素濃度も極端に低い状態における試料水のEh計測では、指示が不安定になり易く応答速度も相当に遅くなることが今回の検討から確かめられた。
- iii. これらの点については、Eh電極と参照電極間の溶液抵抗を測定セルや電極の構造等の改良で低下させることにより、大幅な性能の向上を期待できると推察されるため、更に検討を詰める必要がある。
- iv. Ehの安定した計測のためには、次の条件を満足させたシステムにしなければならない。
 - ア. Eh指示値のフラツキが、 $\pm 3 \sim 5 \text{ mV}$ の範囲に収まる
 - イ. 低溶存酸素域での指示の安定までの速度を早める
 - ウ. Eh電極と参照電極間の溶液の電気抵抗が、3種の電極ともほぼ等しくする

b. pHの計測

- i. pHの計測精度等については、現状のシステムでほぼ十分といえる。
- ii. 必要とされる測定範囲は、 $4 \sim 10 \text{ pH}$ 程度であり、 0.1 pH 程度の精度が確保できれば問題はないといえる。
- iii. Eh電極との参照電極の共有によるEh値の変動は、pHガラス電極の高インピーダンスと、参照電極の液絡部構造による電極内部液と試料液との相互浸出（浸入）によると考えられる。
- iv. ガラス電極のインピーダンスを低下させることは構造上不可能であるので、参照電極の液絡部（ジャンクション）の改良やジャンクション数の増加、電極内部液の移動量の抑制（内部液のゾル化）等の点について、参照電極に改良を加えて対応していく必要がある。
- v. 参照電極の改良で対応できない場合はEh電極との共有をやめ、pH電極とEh電極群の各々に参照電極を設ける（参照電極を2本使用）ことで、対応することになる。

c. DOの計測

- i. 本検討に用いた低濃度溶存酸素計の隔膜式電極と測定用セルと同等のものを、Eh及びpH測定部の後流側に設置して計測する。
- ii. 測定するレンジは、0～50ppb又は、0～10ppbが適当といえ、測定精度としては、±1～2ppb程度が要求されるため、電極の安定性を再確認する必要がある。
- iii. 連続計測する場合の問題点としては、±1～2ppb程度の精度を保つために、測定中に生じる測定値の零ドリフトの調整を定期的に行なう必要があるが、この方法がまだ確立されているとはいえないために、低濃度領域におけるスパン校正の方法とともに、確実な方法およびシステムを早急に確立する必要がある。

d. ECの計測

- i. 試料地下水の溶解電解質量の把握と、電極等のシステムからの汚染のモニターとして計測すべき項目として記した。
- ii. 測定範囲としては0～500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、精度としては±1～2%のものが望ましい。
- iii. 計測用の電極については、検討しているシステムに対応できるものを新規に開発と製作をしなければならない。

e. 温度の計測

- i. Eh等計測時の試料水の温度を、測定セル内に装着した白金抵抗測温体方式の温度センサーで計測する。
- ii. 試料水の温度計測については、必要時に確認する程度の測定頻度で十分であると考えている。

② 原位置Eh測定システムの構成

- a. 原位置Eh測定システムにはフローセル方式を採用し、その構成は次の4部分からなると考えられる。

- i. 試料水供給部

- ア. 加圧注入型の定量ポンプ
- イ. 接液部の材質がテフロン樹脂等の薬品との反応性のないもの
- ウ. 給液量が0.5～2 $\text{l}/\text{分}$ の範囲で可変のもの

- ii. 測定セル部

- ア. 次の4測定部分に分け、各セルを直列に配置する。

Eh測定部セル（Eh電極3種＋参照電極＋温度電極）

pH測定部セル（pH電極＋参照電極）

EC測定部セル

DO測定部セル

- イ. 各測定セルの材質は、化学反応性のないアクリル樹脂製とする。
- ウ. 各測定セルの接続には、内径6mmφまたは4mmφで管厚1mmのテフロン樹脂製のチューブと接続ユニオンを用いる。また、配管の長さはできるだけ短い方がよい。
- エ. 4つのセルは一体の容器内に格納し、容器内を一定温度に調整できる構造が良く、必要に応じて温度が変更できる（5～50℃程度の範囲で）ものがより望ましい。

iii. 指示計部

ア. 指示計としては次のものが必要である。

イオンメーター 4台 (Eh用3台+pH用1台)
(温度計の指示部も内蔵している)

EC用メーター 1台

DO計の変換、指示部 1台

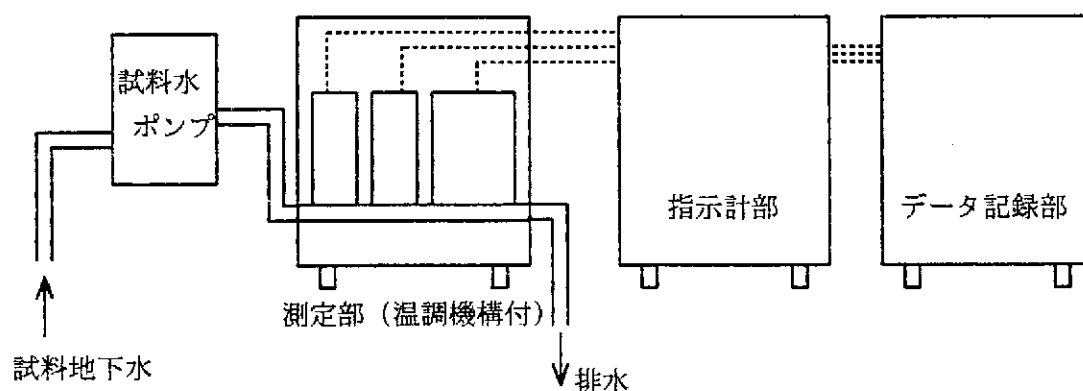
- イ. イオンメーター等の各指示計には、アナログ記録計用の直流電圧出力と、CPUに入力できる端子（インターフェイス）を設ける。
- ウ. 6台の指示計をできるだけ機能的なものにするために、1個のラック内に組込むことが良いと思える。

iv. データ記録部

- ア. Eh値3種、pH値、EC値及びDO濃度の6項目について、指示値を連続記録する必要がある。
- イ. Eh、pH等の指示値のその変化の状態をアナログ式記録計で、連続記録、モニタリングする
- ウ. 記録には6打点式の自記記録計を使用する。
- エ. データ解析用及びデータ読取りの省力化ために、デジタル式記録計又はCPUを介したデータ処理システムを、データ記録部に併設する。
- オ. このシステムは、測定システムの設置場所の状況等により、常時稼働できないことも考えられるので、長期間測定等の必要に応じて十分な対策を施した後に、装着、作動させなければならない。

b. 原位置Eh測定システムの構成概要

i. 測定システムの構成概要としては、次の図の形が考えられる。



ii. 測定システムのうちフローセル部分の組合せ構成は、次のものが考えられる。

ア. →E h (温度) →p H→D O→E C→

イ. →E h (温度) →D O→p H→E C→

ウ. →E C→E h (温度) →p H→D O→

エ. →E C→E h (温度) →D O→p H→

E Cの測定セルが一番前にあるときには原水のみ状態を測定でき、最終にくる時には、電極等からの汚染量の把握を行なえる。

また、E hとp Hの測定セルが隣合うときには、参照電極の共有も考慮できる。

③ 測定用フローセル等の構造について

安定したE h値を得るために、測定用フローセルとE h電極の構造や形状の改良については、ボーリング湧水を直接測定する試験を経なければ確度の高い案を提示できないが、おおよそ次の事が現段階で考えられる。

i. E h電極と参照電極の間の溶液の電気抵抗を低く抑えるために、

ア. 電極間の距離をなるべく短くする

イ. フローセルの溶液通過部分の断面積をなるべく大きくする

ウ. 3種のE h電極と参照電極の距離を同じにする

等の改良点が挙げられる。

ii. E h電極の応答性を高めるためには、電極素材の断面積の増大と、形状の改良検討が考えられ、また、参照電極の構造も大きく影響しているとも考えられる。

④ その他の事項

その他システム全体として、次の対応を取る必要が考えられる。

i. 原位置への移動、据付等が行ないやすいように、可搬できる大きさと形状であること。

ii. システムの個々が堅牢であり、破損、故障等を生じにくいこと。

iii. システムの個々の個々を接続するケーブルや配管の接続、取外しが容易であり、かつ確実に接続、装着されていること。

iv. 各測定値の精度を保つために、適切で簡便な校正方法とそのシステムを確立しておくことは、是非とも行なわなくてはならない。

v. 性能劣化した電極等の消耗品類の交換作業が、できるだけ容易に行なえる構造である事も重要である。

vi. 原位置の雰囲気が多湿状態であるため、装置特に電気部品関係の部分に、結露を生じさせない対策が必要である。

製作した

E h 計測検討システムの

写 真 集

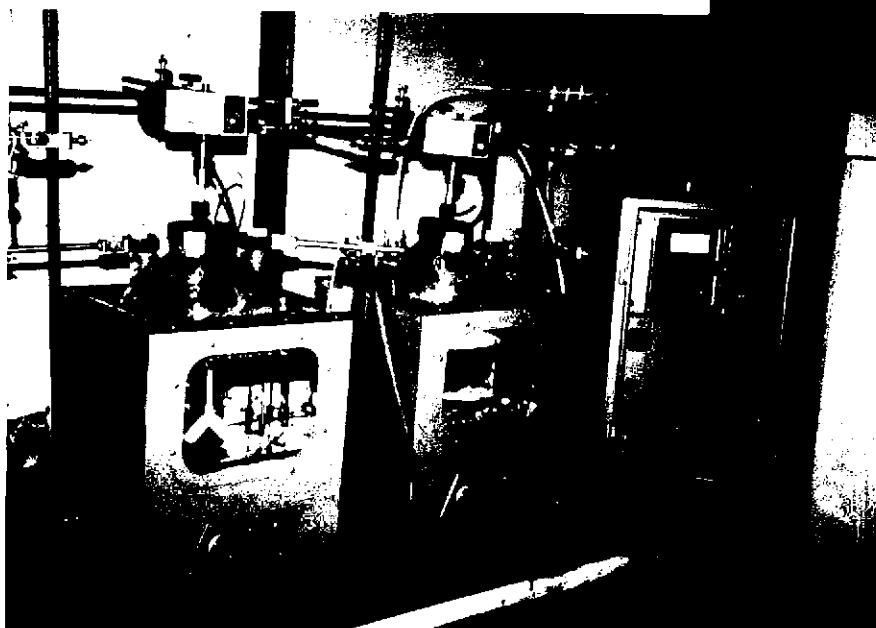
フローセル方式による脱溶存酸素下でのE hの挙動及び計測の検討を行なうために製作した、システムの概要を写真にして記載した。

フローセル方式の基礎（予備）試験として行なった、ビーカー試験の状況写真も併掲した。

測定セル格納恒温槽
及び
低濃度溶存酸素計の
指示計部分



脱溶存酸素試料水の
調製及び、供給部分



Eh、pH、温度の
指示計部分
及び 記録計

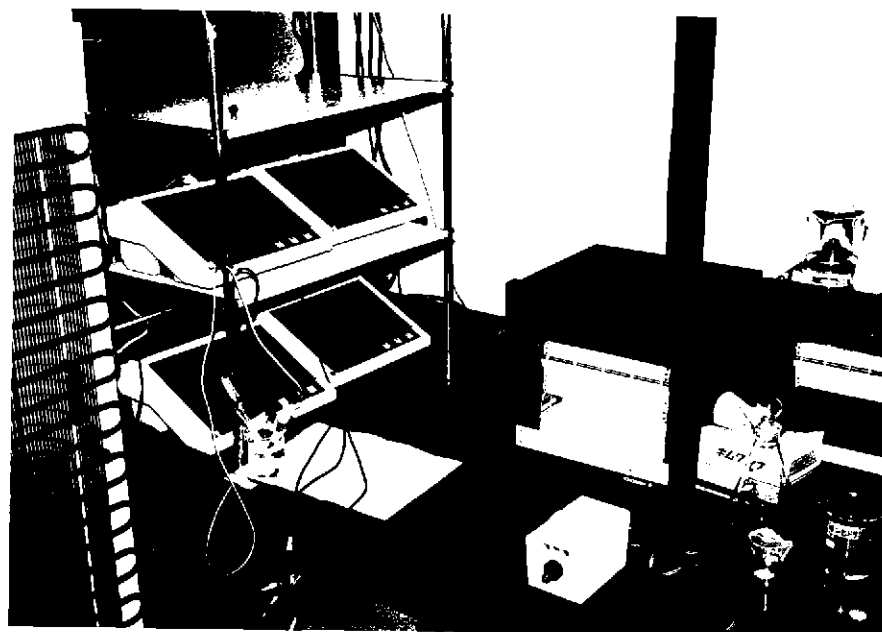


写真 1 製作したEh計測測定システムの概要

恒温槽内に格納した
フローセル、測定電極
及び定量ポンプの
配置状況

上段

Eh、pH、温度測定
用フローセルと各電極類

中段

低濃度溶存酸素計の
測定セル部と測定電極
セルの下部に攪拌用の
マグネチックスターラー
を内蔵させている。

下段

試料水供給用の
定流量ポンプ

フローセル部分や
試料水配管等を
大気中の酸素から
隔離するために、
N₂ガスを塩ビ製
ケース内とチューブ内に
流入させている。

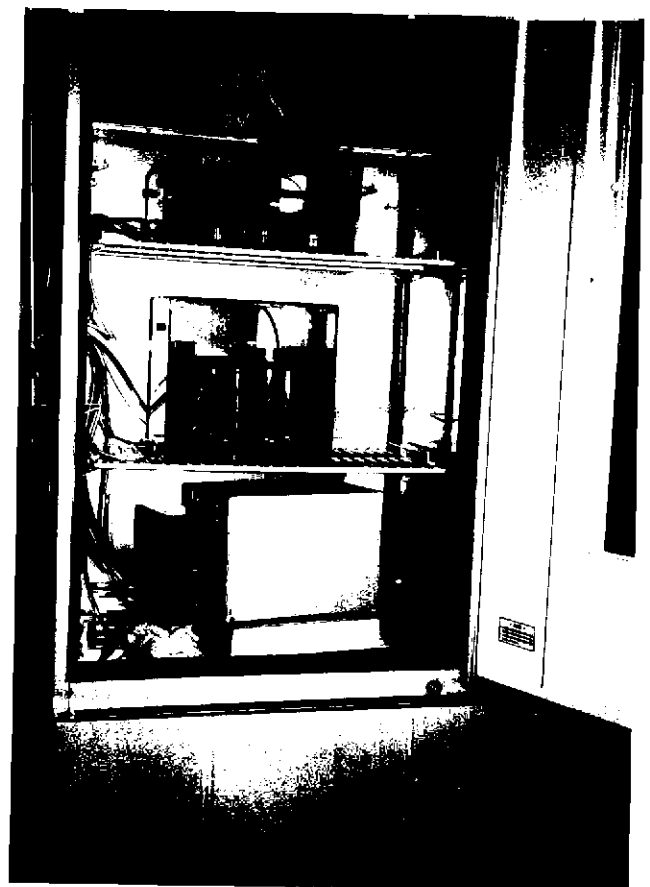
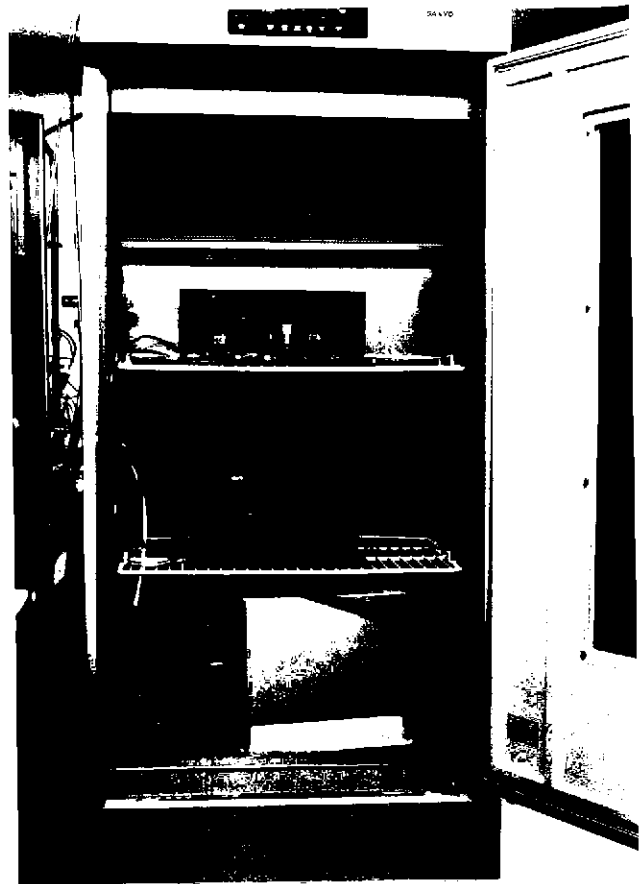
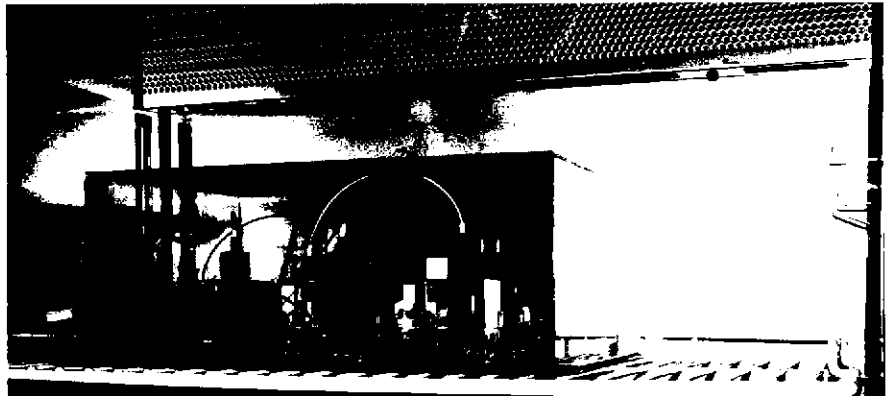


写真 2 Eh計測測定システムの恒温槽内の状況 その1

恒温槽内に格納した
フローセル、測定電極
及び定量ポンプの
各々の配置状況



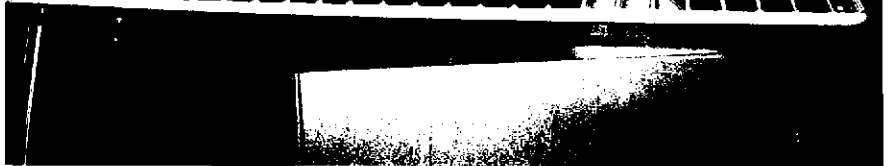
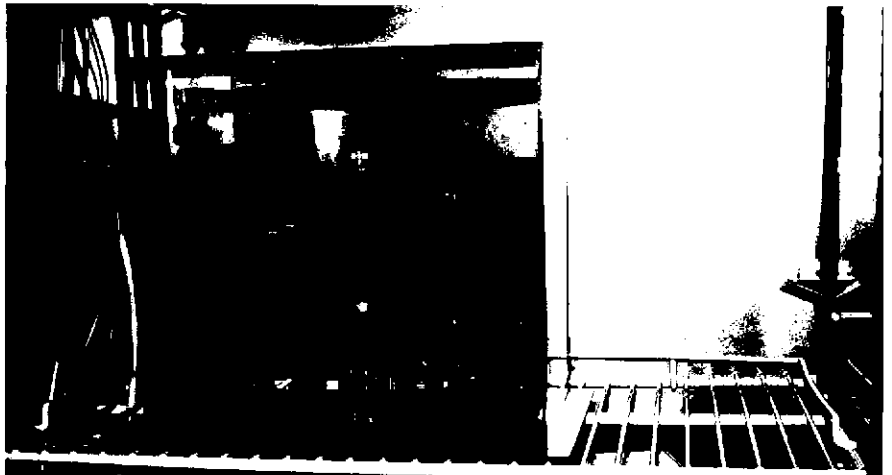
上段

Eh、pH、温度測定
用フローセルと各電極類



中段

低濃度溶存酸素計の
測定セル部と測定電極



下段

試料水供給用の
定流量ポンプ

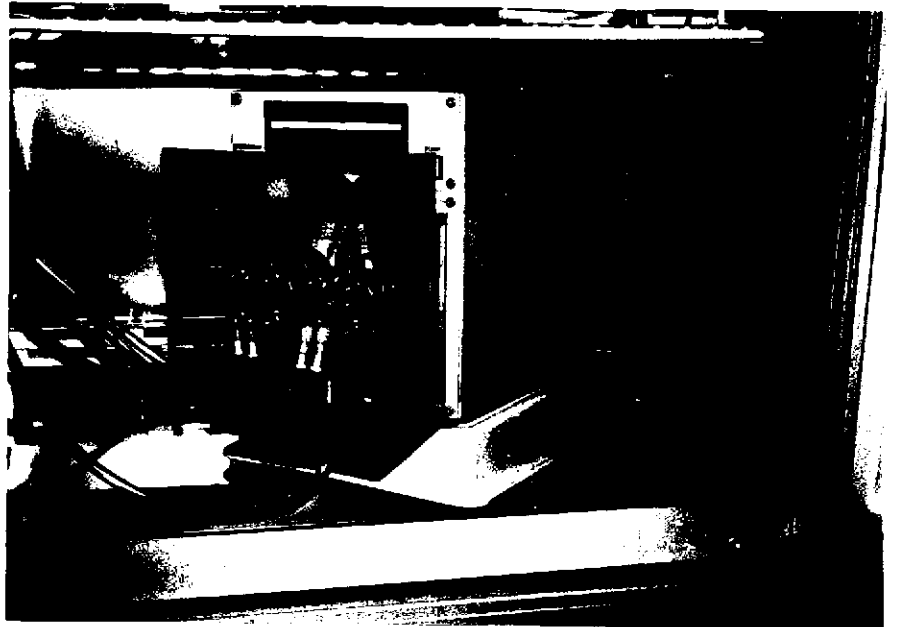
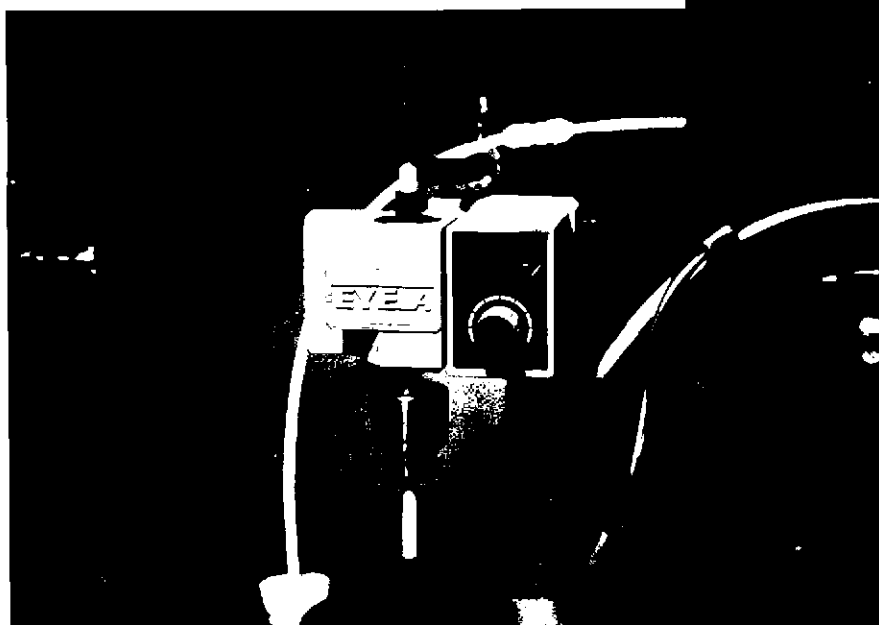
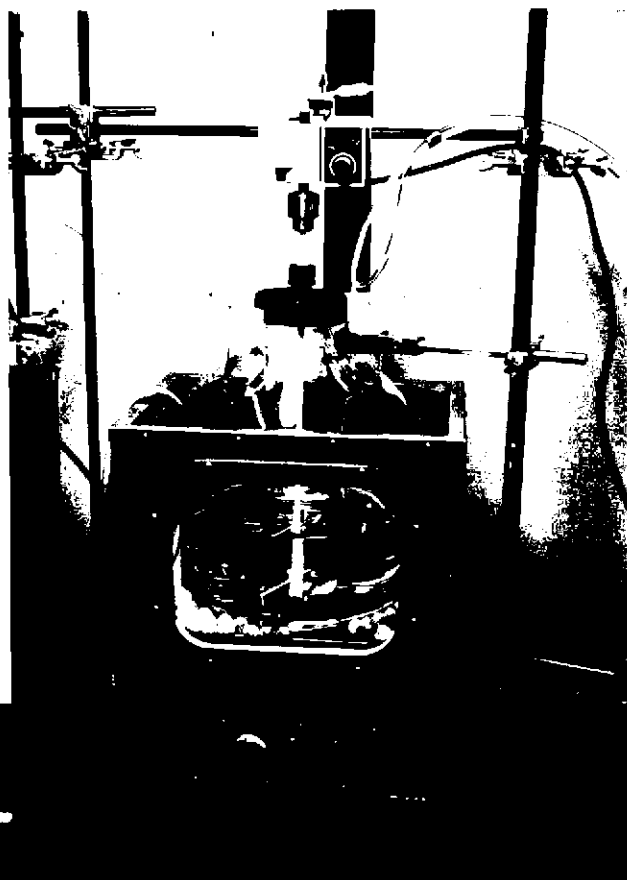


写真 3

Eh 計測測定システムの恒温槽内の状況 その2

脱溶存酸素試料水
調製システムの全容
10ℓ ガラス容器を
恒温水槽内に装着している

試料水攪拌モーター部
左側チューブ 右側チューブ
脱気用 N_2 の供給 脱溶存酸素試料水の
供給（白い管）
酸素遮断用 N_2 の供給
（透明の管）



脱溶存酸素試料水
調製システムの上部状況



写真 4 脱溶存酸素試料水の調製システム

供給 N_2 ガス量調節部

フロートメーターで調節
左から

試料水脱気用の1

試料水脱気用の2

試料送水管酸素遮断用1

試料送水管酸素遮断用2

試料送水管酸素遮断用3



N_2 ガス供給用ポンペ
手前

酸素遮断用圧縮 N_2

奥

試料水脱気用純 N_2



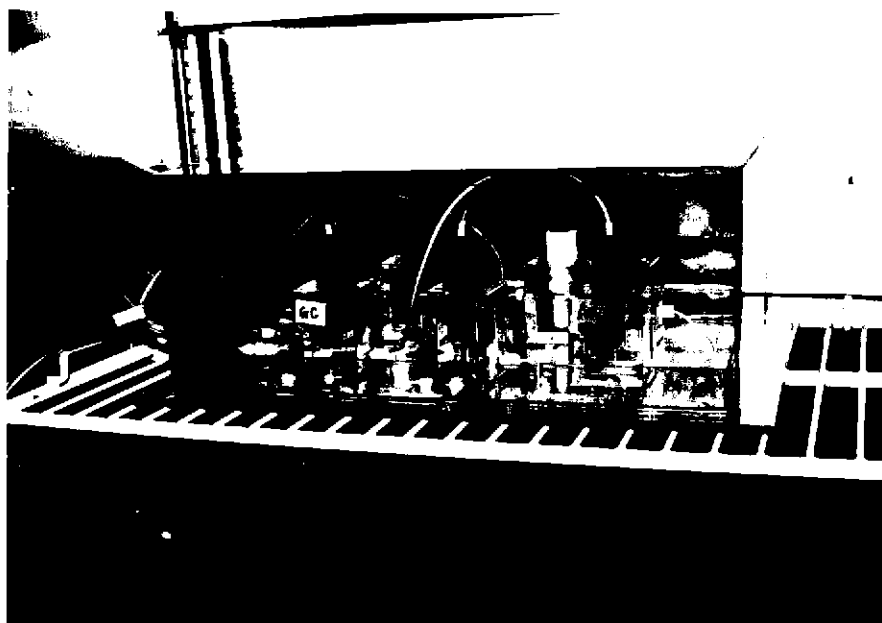
N_2 ガス供給用ポンベ
上部の減圧弁



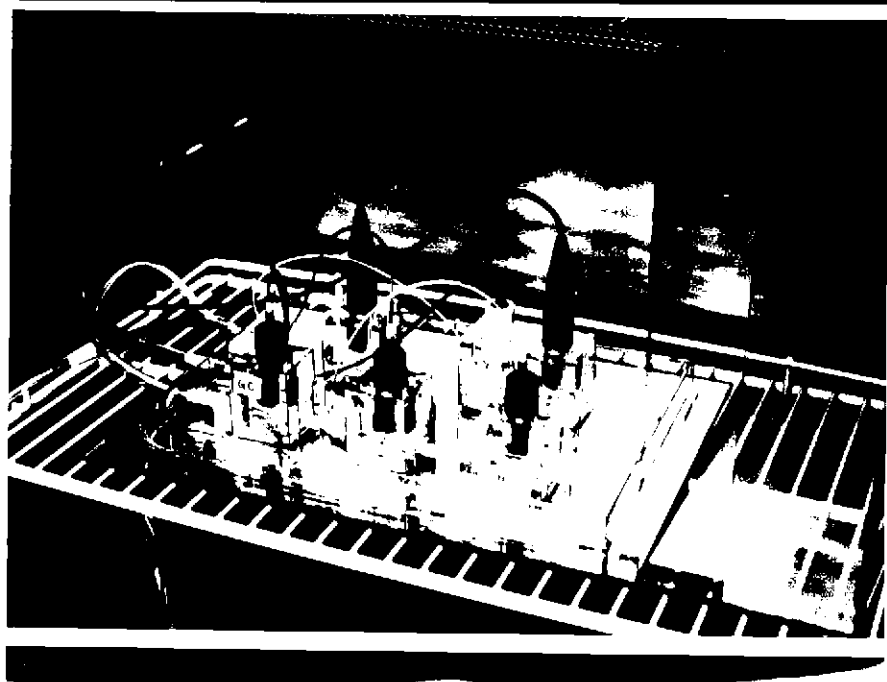
写真 5

脱溶存酸素試料水調製及び酸素遮断用の N_2 ガス供給部

Eh、pH、温度計測部
酸素遮断用塩ビ製蔽いを
した状況（測定状態）

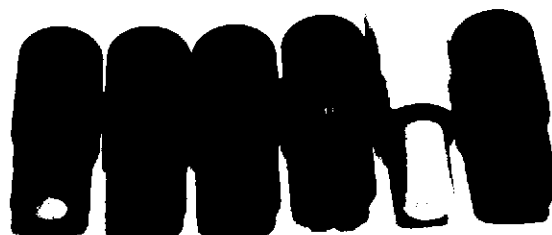


Eh、pH、温度計測部
酸素遮断用塩ビ製蔽いを
取った状態
底面に鏡を置き
セル内の液の状態を監視



Eh、pH、温度の各電極
左から

Eh-Pt電極
Eh-Au電極
Eh-GC電極
pH電極
参照電極
温度電極



E h 計測用の各電極

左から

E h - P t 電極

E h - A u 電極

E h - G C 電極



E h 計測用のフローセル

セル間を 1.5 mm ϕ の

テフロンチューブで

接続している

温度電極にも同一の

フローセルを使用

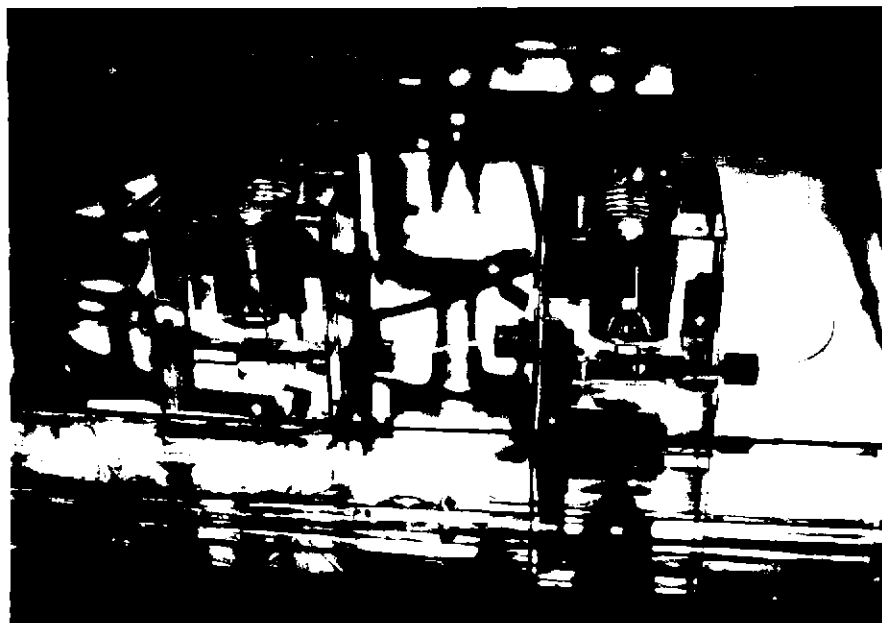


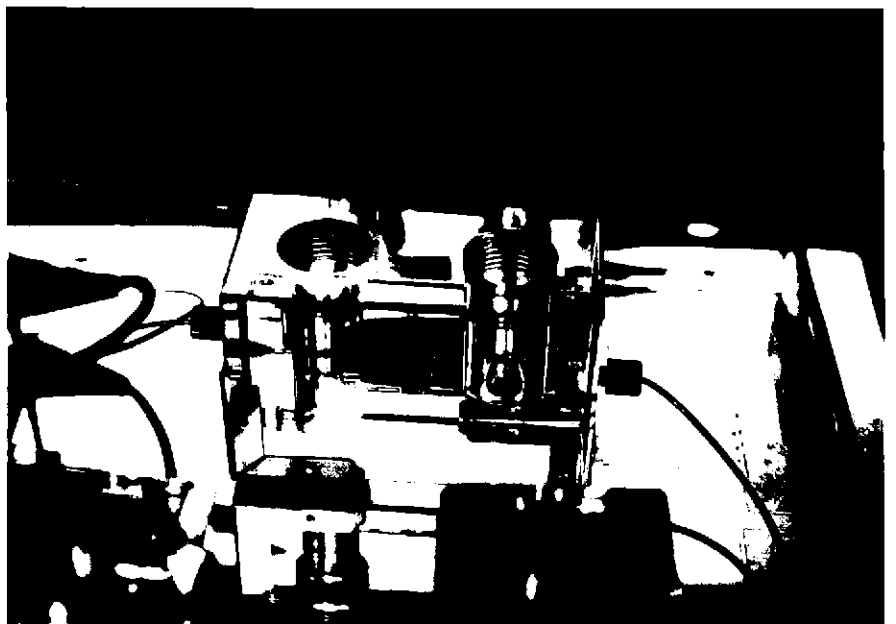
写真 7

E h、p H、温度計測部の詳細状況 その2

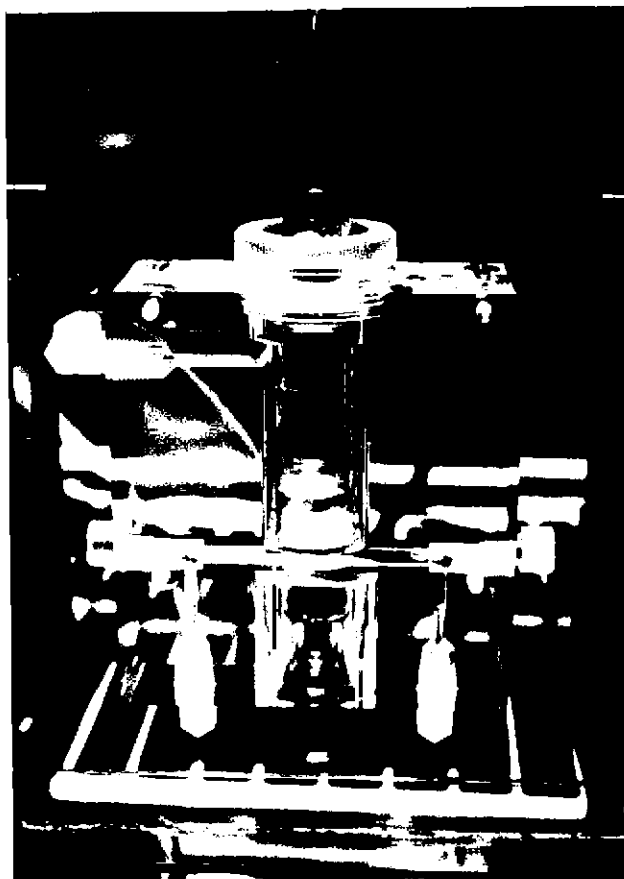
pH、温度計測用の各電極
左から
pH電極
参照電極
温度電極



pH計測用のフローセル
右にpH、左に参照電極
セル間を1.5mmφの
テフロンチューブで
接続している



DO計測部セル
 酸素遮断用塩ビ製蔽いを取った状態
 正面から



DO計測部セル
 酸素遮断用塩ビ製蔽いを取った状態
 側面から

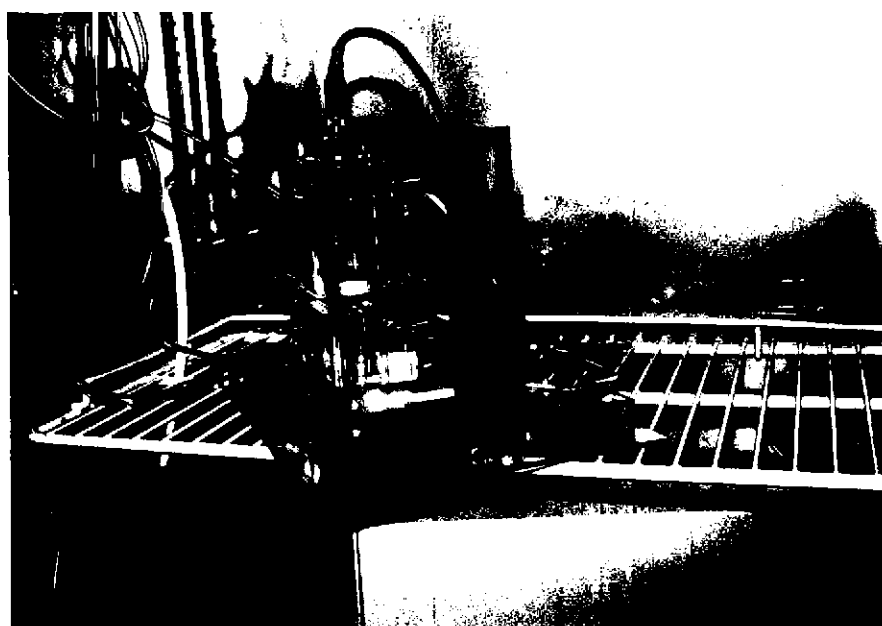
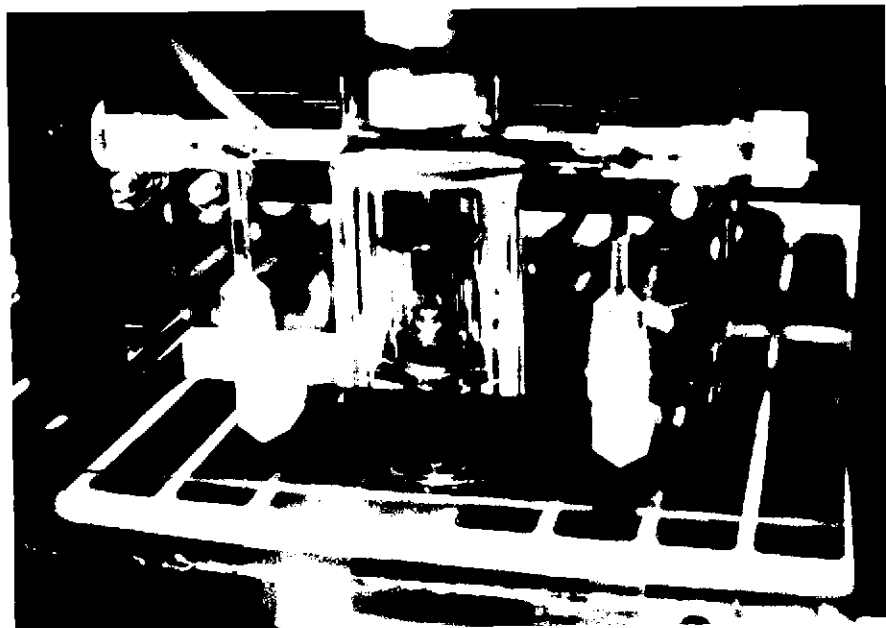


写真 9 溶存酸素（DO）計測部の詳細状況 その1

DO計測部セル下部
電極下部の試料水を
スターラーで攪拌
セルの部分に
スターラーを装着



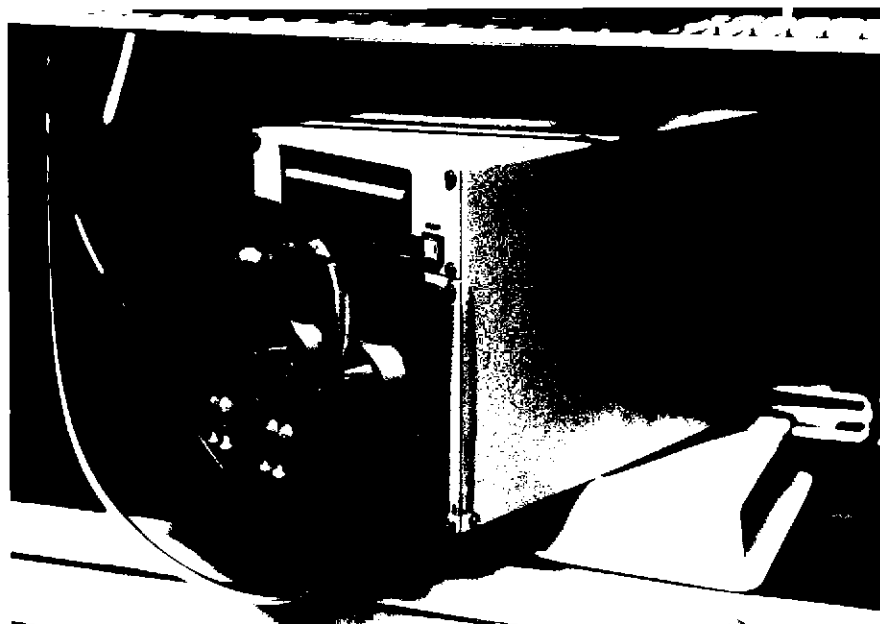
DO計測用電極



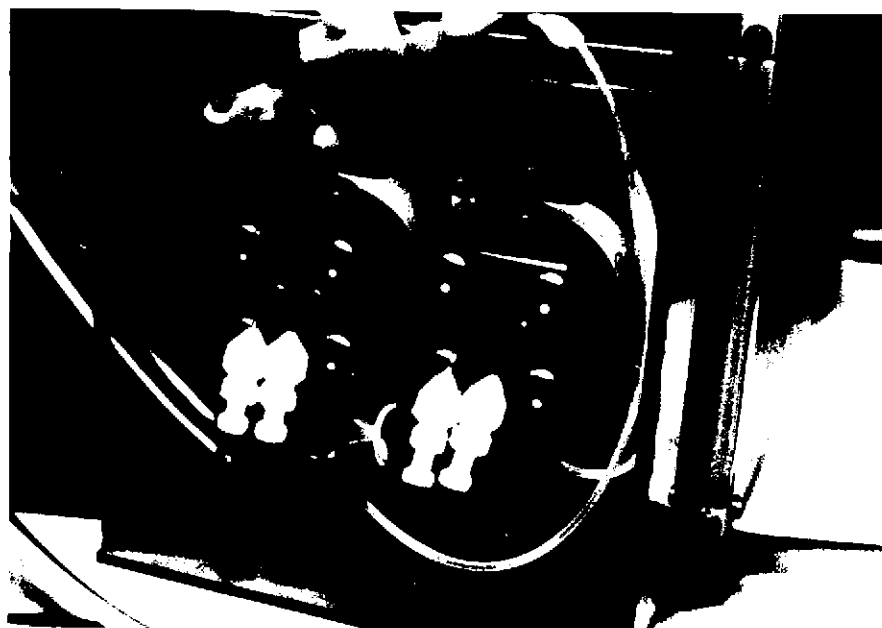
写真 10 溶存酸素（DO）計測部の詳細状況 その2

定流量ポンプ

前面のピストン部と
液配管を塩ビケースと
チューブで酸素遮断



定流量ポンプのピストン部
酸素遮断ケースを開放
ダブルピストンで送液

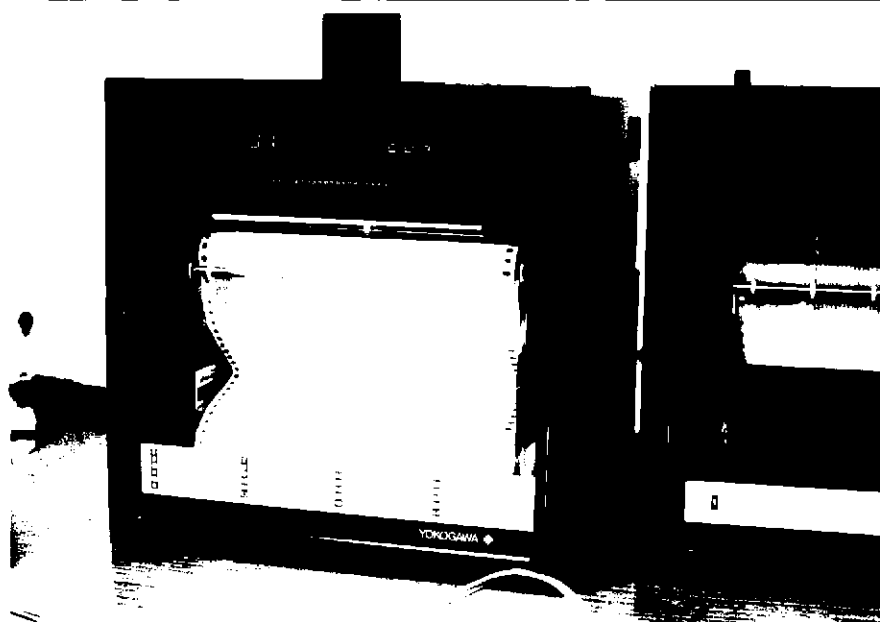


Eh、pH及び温度計測用
イオンメーター
IOL-30
Eh用3台
pH用1台
の計4台を使用
温度は内1台で併測



測定結果記録計その1
6打点型

長時間用モニター
Eh 3 ch
pH 1 ch
DO 1 ch
温度 1 ch



測定結果記録計その1
2-pen型 (ペン書)
短時間の変動記録用

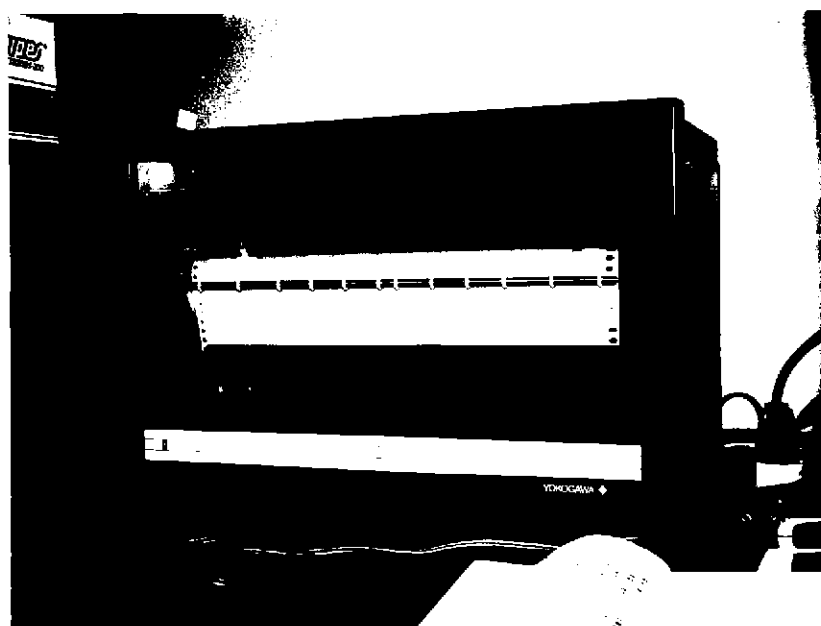
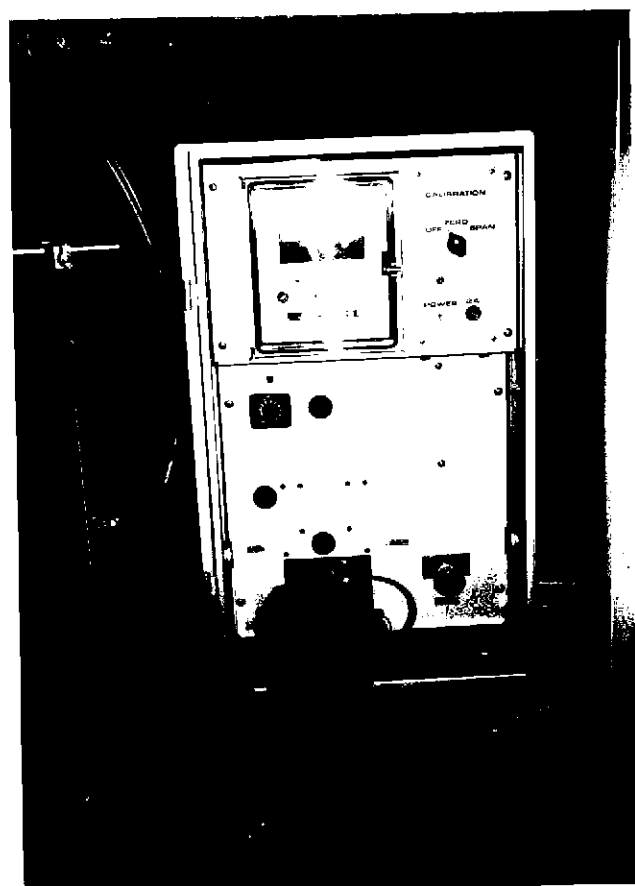


写真 12 Eh、pH及び温度計測器

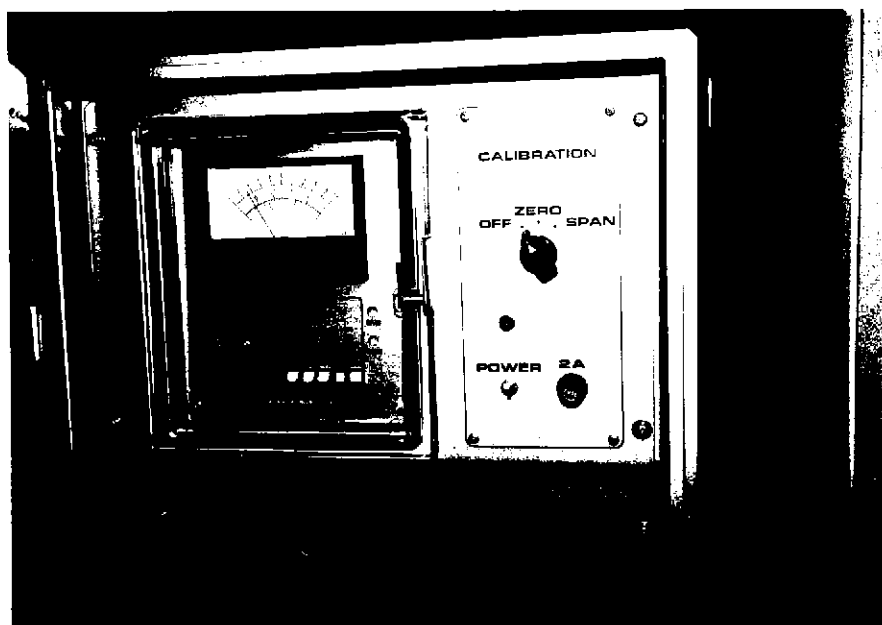
低濃度溶存酸素計

前面下部に装着されていた
検出部をセルとともに取外し、
恒温槽内に置いた。
検出部と計測器本体とは、
ケーブルを延長して接続した。
前面のスライダックは、セルに
装着したスターラーの回転を
微調節するために付加した。



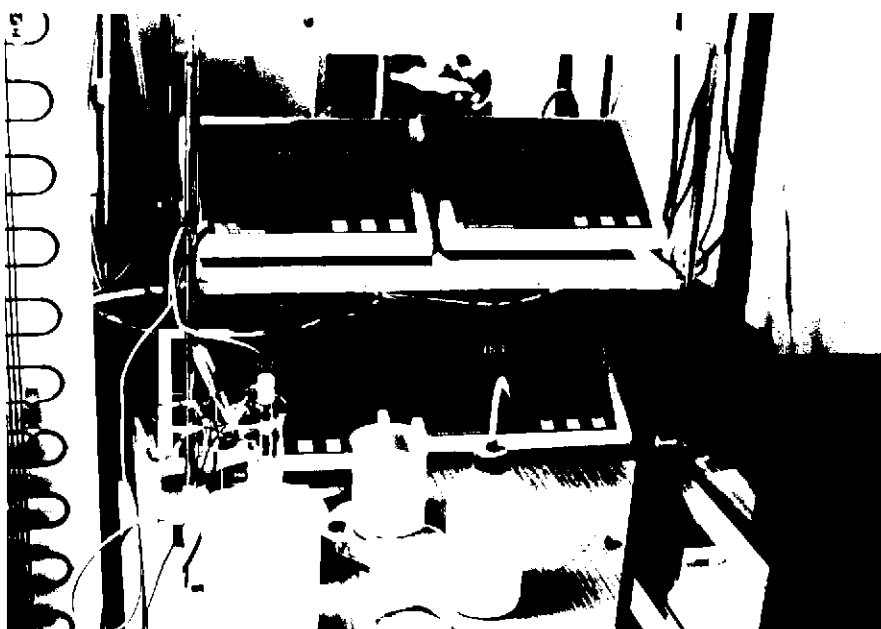
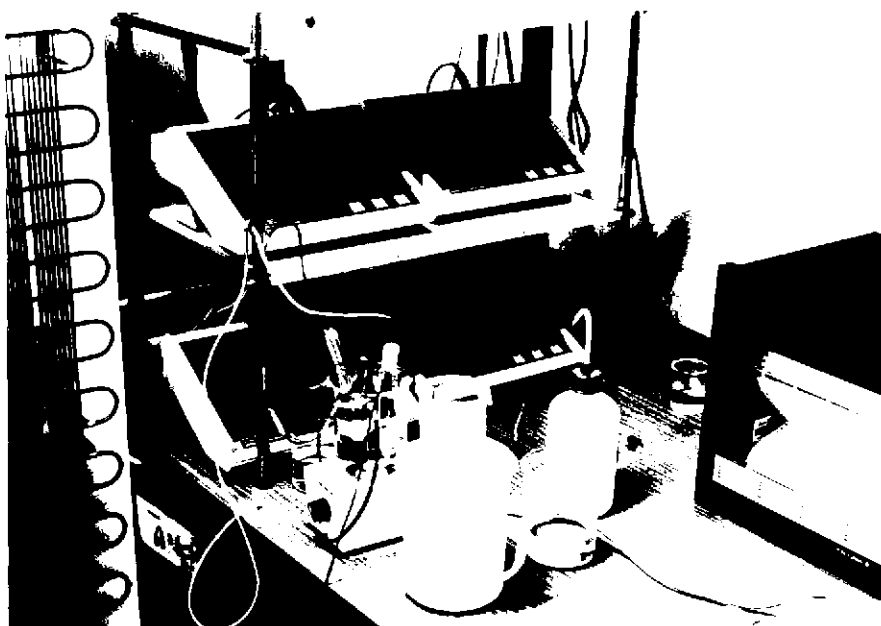
低濃度溶存酸素計

計測器本体のアンプ部分
及び指示メーター



脱溶存酸素処理をせずに
Eh の特性把握のための
実験をビーカー内で実施

Eh 電極 3 本、pH 電極と
参照電極を試料液にいれ、
スターラー攪拌下で計測し
測定結果を記録している



脱溶存酸素処理をせずに
E h の特性把握のための
実験をビーカー内で実施
E h 電極 3 本、p H 電極と
参照電極を試料液にいれ、
スターラー攪拌下で計測し
測定結果を記録している

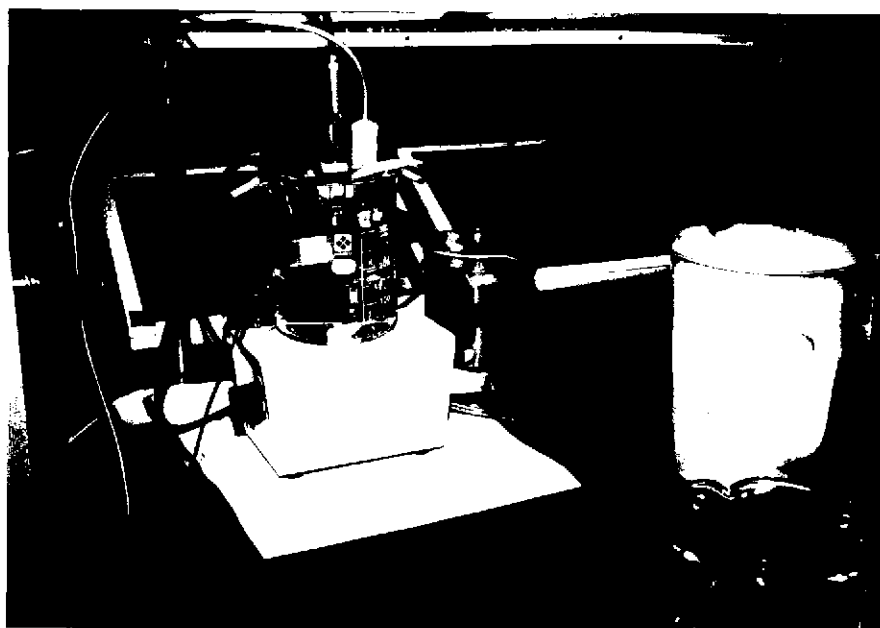


写真 15 溶存酸素存在下におけるビーカー基礎試験の状況 その2

脱溶存酸素処理後の
Eh の特性把握のための
実験をビーカー内で実施
Eh 電極 3 本、pH 電極と
参照電極を試料液にいれ、
スターラー攪拌下で計測し
測定結果を記録している

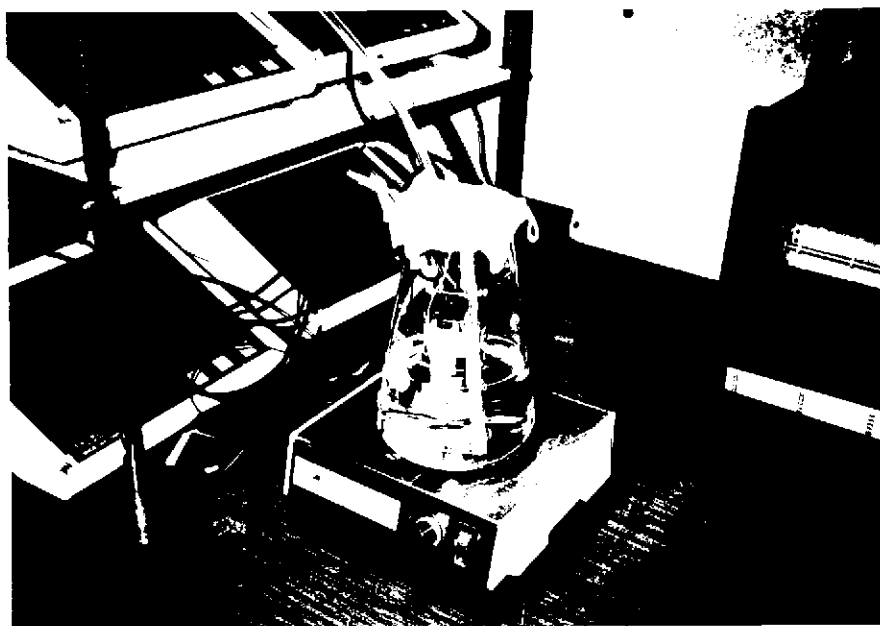


写真 16

脱溶存酸素処理下におけるビーカー基礎試験の状況