

高安定鉛 - 塩化鉛()非分極電極の開発

Production of Pb-PbCl₂ non-polarizing electrodes with high stability

領木 邦浩[1], かぎ谷 知[2], 白重 誠[3]

Kunihiro Ryoki[1], Satoru Kagitani[2], Makoto Shirashige[2]

[1] 近畿能開大・一般・自然, [2] 大阪能開短大・産業化学, [3] 近畿能開大・産業化学

[1] Natural Sci. Kinki PC, [2] Industrial Chemistry, Osaka Polytech. Col.

自然電位の計測に際しては、安定かつオフセットの少ない電極が不可欠であるので、鉛 - 塩化鉛()非分極性電極の製作過程の確立をはかった。電極板は表面積を大きくし純度を上げるため、鉛板に鉛メッキを施して使用した。これをポリエチレン製の容器に入れ、そこに塩化カリウム飽和水溶液でゆるく練った塩化鉛()を充填させた。容器底部はポリエチレンを切り取ってコルク材で閉じ、塩化カリウム飽和水溶液が滴下するようにした。電極2個を近接して設置し、その間の電位差を連続的に測定した結果、オフセットが7mVと大きかったものの、変動性のノイズの振幅が0.8mVpp程度と小さく、安定して計測の行える電極が製作できたことが示された。

1. はじめに

自然電位の計測に際しては、安定かつオフセットの少ない電極が不可欠であるが、野外での取扱いが容易で実用的な電極が用いられているとは言い難い。そこで、今回は鉛 - 塩化鉛()を用いた金属 - 難溶塩型非分極性電極の製作過程の確立をはかることを試み、従来一般に用いられてきた電極との比較を行った。

2. 金属 - 難溶塩型非分極性電極の概要

金属 - 難溶塩型非分極性電極の金属表面付近では、電流が流れていないとき電解質溶液相(金属イオンM⁺)と金属相(M)との間にM⁺/Mの平衡が成立している。ここに電流が流れると両相間で酸化還元反応が生じ、溶液相のM⁺濃度が変化する。そして、これと共に溶液/金属界面では二相平衡を保とうとして、界面を通じてFermi準位が等しくなるまで価電粒子の移動が起こり、その結果電位差が変化する。ところが、ここに金属の固体塩MXが共存していて溶液相がM⁺の飽和状態であれば、有限の電流が流れてM⁺濃度が変化しようとしてもMXがすぐに電離・析出してそれを阻止されることとなる。一般には、MXとしてM⁺イオンの難溶性塩を用いて非分極性電極を構成している。

3. 製作過程

非分極性電極ではその機構が速やかに進行するように、反応に関わる金属相の表面が充分大きいことが必要である。このためには、焼結形成させる、表面を削る、などの方法があるが、いずれも融点が低く軟らかい鉛には不適当な方法である。また、市販の鉛板には少なからず不純物が含まれており、そのまま電極板として使用すると電気化学反応が一定しなくなる。そこで、ここでは鉛板に鉛メッキを施して表面を凹凸にすると共にその純度を向上させる方法をとった。通常の工業目的でメッキを行う際には凹凸の少ない鏡面仕上げが望まれるようであるが、ここでは凹凸のある方が表面積を大きくできるため特に表面仕上げの技術を使用せずにメッキを行った。一般には異種金属の表面に金属メッキを行うことが多いが、今回は同種金属の表面にメッキを施したため前処理がやや煩雑になった。

製作の手順は次の通りである。

(1) 鉛メッキのための前処理

金属板素地として、市販の鉛板を用いた。一般にメッキ不良の大半は前処理不良が原因と言われるので、これを入念に行った。まず鉛板をサンドペーパー(#320, #600, #1200)で磨き、有機性の汚れを除去するためアルカリ脱脂を施した。次に無機性の汚れを除去するために酸性エマルジョン酸処理を行い、アルカリ脱脂や酸性エマルジョン酸で除去できない油脂類やスマットなどの汚れを除去するために超音波洗浄を行った。その後、PR電解法によって表面の酸化膜や汚れを除去した。さらに、5%メタンスルホン酸水溶液によっていわゆる酸果たしを行った。各作業とも終了ごとに純水を用いて水洗を行った。

(2) 鉛メッキ

鉛メッキは安定にメッキが行え、かつ廃液の毒性が低いメタンスルホン酸鉛浴法で行った。メッキ後、鉛板を取り出しエチルアルコールで洗浄した後すみやかに水洗した。なお、メッキ後鉛板を一時保存する必要がある場合には空気中での酸化を防ぐため、エチルアルコール中にて保存した。

(3) 塩化鉛皮膜の形成

非分極性電極は、不安定要素の多い金属表面に皮膜という形で塩を固定して安定化を図り、電位差の励起をある程度阻止することを目的としているので、ゼラチンを添加した希塩酸を用いて電解法によって鉛板上に塩化鉛

皮膜を形成させた。後処理として湯で洗い、自然乾燥させた。

(4)電極の構造

電極は、ポリエチレン製のノズルタイプの容器に鉛板を入れ、塩化カリウム飽和水溶液でゆるく練った塩化鉛()を充填させて作成した。外部との接触液には塩化カリウム飽和水溶液を用い、鉛イオンの生成を防ぎ電極の安定を図ると共に鉛イオンの流出をなくして電極使用が環境汚染の源とならないように配慮した。容器底部はポリエチレンを取り除いてコルク材で閉じ、塩化カリウム飽和水溶液が滴下するようにした。

4．電極の性能評価

室内において今回製作した鉛 - 塩化鉛()電極 2 個を電解質溶液上で近接して設置し、その間の電位差を連続的に測定した。また、比較のため銅 - 硫酸銅電極及び前処理・鉛メッキ・塩化鉛皮膜形成をしなかった鉛 - 塩化鉛()電極を用いて同様の測定を行った。その結果、今回製作した電極はオフセットが 7mV と大きかったものの、変動性のノイズの振幅が銅 - 硫酸銅電極では 7mVpp 程度、メッキ等をしなかった鉛 - 塩化鉛()電極では 2mVpp 程度であったのに対し今回製作した鉛 - 塩化鉛()電極では 0.8mVpp 程度と小さく、安定して計測が行える電極であると判断できた。また、野外でそれぞれの電極同士を隣接させて測定して見ても同様の結果を得た。

5．おわりに

講演では野外における連続測定の例と実際の計測現場での測定結果を併せて報告する。