(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6036558号
(P6036558)

(45)発行日　平成28年11月30日(2016.11.30)　(24)登録日　平成28年11月11日(2016.11.11)

(51)Int.Cl.　F I
G01N 27/26 (2006.01)　G01N 27/26 381D
G01N 27/416 (2006.01)　G01N 27/416 341Z

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2013-120956(P2013-120956)
(22)出願日　平成25年6月7日(2013.6.7)
(65)公開番号　特開2014-238324(P2014-238324A)
(43)公開日　平成26年12月18日(2014.12.18)
審査請求日　平成27年3月30日(2015.3.30)

(73)特許権者　000183303
住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋５丁目１１番３号
(74)代理人　100123869
弁理士　押田　良隆
(72)発明者　浅野　聡
愛媛県新居浜市磯浦町１７－５　住友金属鉱山株式会社　新居浜研究所内

審査官　黒田　浩一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化還元電位測定の校正方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
０．０２５ｍｏｌ／Ｌの硫酸鉄（ＩＩ）アンモニウムと、硫酸鉄（ＩＩＩ）アンモニウムを含有する水溶液で、
前記水溶液に含まれる２価の鉄イオンと３価の鉄イオンの割合が、２価鉄イオンのモル数の１倍から２倍の範囲にあり、
前記水溶液を作製後、前記水溶液を密栓した状態で９０日間保管前後の酸化還元電位に変化が見られない水溶液を校正用標準液に用い、
前記校正用標準液の液温を変えて、酸化還元電位測定装置の酸化還元電位の校正を行うことを特徴とする酸化還元電位測定の校正方法。
【請求項２】
０．０２５ｍｏｌ／Ｌのヘキサシアノ鉄（ＩＩ）酸カリウムと、ヘキサシアノ鉄（ＩＩＩ）酸カリウムを含有する水溶液で、
前記水溶液に含まれる２価の鉄イオンと３価の鉄イオンの割合が、２価鉄イオンのモル数の１倍から２倍の範囲にあり、
前記水溶液を作製後、前記水溶液を密栓した状態で９０日間保管前後の酸化還元電位に変化が見られない水溶液を校正用標準液に用い、
前記校正用標準液の液温を変えて酸化還元電位測定装置の酸化還元電位の校正を行うことを特徴とする酸化還元電位測定の校正方法。
【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、ガラス電極等を用いて酸化還元電位を測定する際の校正方法と、その校正に用いる校正用標準液に関する。
【背景技術】
【０００２】
水溶液の酸化や還元状態の把握は、化学反応の状態や制御を行うために重要である。酸化還元状態を具体的に測定する方法には、電極を測定対象の水溶液に浸漬し、電極表面と水溶液との間に生じる電位差を電気的に増幅し、指針式もしくはデジタル表示などで可視化し、酸化還元電位（Ｏｘｉｄａｔｉｏｎ－Ｒｅｄｕｃｔｉｏｎ Ｐｏｔｅｎｔｉａｌ：以下、「ＯＲＰ」と称する。）として表示する方法が広く用いられている。
【０００３】
上記の測定に用いる電極をＯＲＰ電極と称するが、測定原理は、銀-塩化銀または水銀-塩化水銀(Ｉ)などの比較電極を基準として、被検液の電位差を検出するものである。
このＯＲＰ電極は、電極表面や電極内部の水溶液の汚染、比較電極の劣化・剥離、液絡部の閉塞などにより検出する電位差に誤差を生じてくる。また電極と表示装置との接続部の接触抵抗や表示装置内の増幅精度などによっても誤差を生じることとなる。
【０００４】
そこで、誤差が少なく精度の高いＯＲＰ測定値を得るためには、定期的にＯＲＰ電極内部液の交換や電極表面の洗浄が必要となる。
また、基準となる電圧を増幅器の電極を接続する端子に印加し、対応するＯＲＰ値を表示するように増幅器での増幅率やオフセット値と呼ばれる電圧の加算・減算を調整し、最終的に電極を基準となる標準液に浸漬し、起電力と表示装置に示される表値との差異の比較、確認を行っている。
【０００５】
このような校正作業に用いる標準液としては、特許文献１に記載されているような「キンヒドロン水溶液」がもっぱら使用されている。
この「キンヒドロン」とは、酸化型のキノン（ｐ－ベンゾキノン)と還元型のハイドロキノンの１：１モルの付加物(分子化合物)であり、酸化還元に対して緩衝性を示す。
具体的には、濃度が０．６ｇ／Ｌのキンヒドロン水溶液であるｐＨ４．０１の緩衝液に、銀-塩化銀電極でＫＣｌ飽和水溶液型のＯＲＰ電極を浸漬し、液温を２５℃に維持した場合、２５６ｍＶの電位差を示す。
【０００６】
さらに還元領域の電位を測定する場合、特許文献２に示すようなキンヒドロンに亜硫酸ナトリウムを添加した標準液が使用される。
特許文献２の方法は、還元側の酸化還元電位に対して電極の性能が正常であるか否かをより確実に検査することを可能とする酸化還元電位測定装置の電極検査方法及び酸化還元装置の電極検査用の標準液を提供するもので、測定電極及び比較電極を被検液に浸漬して被検液の酸化還元電位を測定する酸化還元電位測定装置の電極を検査する方法で、水に亜硫酸塩とキンヒドロンとを添加して調製された容器内の標準液に測定電極及び比較電極を浸漬する工程を有する構成とする。具体的には、例えば、亜硫酸ナトリウム２．１ｇ／Ｌ以下、キンヒドロン８ｇ／Ｌ以下を含む水溶液が使用される。この場合、ＯＲＰ値は－４３０～－４４０ｍＶを示す。
【０００７】
しかしながら、上記のような標準液では、安定性が欠如するという課題があった。
例えば、「キンヒドロン水溶液」は、製造直後には上記の理論値に近い値を示すが、空気と接触すると急速に酸化が進行し、上述のキノンが増えることにより酸化還元に対する緩衝液としての機能が失われる性質があった。そのため、例えばキンヒドロン水溶液を密栓し冷蔵庫に保管することが行われるが、それでも劣化を食い止めることは困難であった。

【０００８】
一方、キンヒドロン水溶液に亜硫酸ナトリウムを添加した場合は、優先的に亜硫酸ナトリウムが酸化されるため、その結果キンヒドロンの酸化が抑制され、安定性は向上する効果がある。
しかし、一般に行われるように標準液の容器を開栓し、開放状態で校正に供する場合、亜硫酸ナトリウムの酸素の吸収速度が速いこともあって、硫酸ナトリウムに変化した時点で上述のキンヒドロンの酸化が開始し誤差が生じるという課題もあった。
【０００９】
さらに、キンヒドロン自体に発がん性の疑いがあるなど、保管、取扱、廃棄に関して細心の注意を払う必要があるなど実用上の課題もあった。
このように、ＯＲＰ測定における校正に用いる標準液の安定性が劣る課題から、標準液自身の安定性を、酸化還元滴定や水溶液中の化学種の化学分析によって定量的に把握する必要があるなど、容易に電極を校正する用途に用いるのは困難だった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１０】
【特許文献１】特開平３－２６１８５４号公報
【特許文献２】特開２０１０－１４５３８０号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
このような状況に鑑み、本発明は、大気に曝されても安定したＯＲＰ値を示し、かつ、有害性が低く取り扱いやすい酸化還元電気測定における酸化還元電位の校正に適した校正用標準液と、その校正用標準液を用いた酸化還元電位測定の校正方法を提供することを目的とするものである。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
上記の課題を解決するための本発明の第１の発明は、０．０２５ｍｏｌ／Ｌの硫酸鉄（ＩＩ）アンモニウムと、硫酸鉄（ＩＩＩ）アンモニウムを含有する水溶液で、その水溶液に含まれる２価の鉄イオンと３価の鉄イオンの割合が、２価鉄イオンのモル数の１倍から２倍の範囲にあり、その水溶液を作製後、水溶液を密栓した状態で９０日間保管前後の酸化還元電位に変化が見られない水溶液を校正用標準液に用い、その校正用標準液の液温を変えて、酸化還元電位測定装置の酸化還元電位の校正を行うことを特徴とする酸化還元電位測定の校正方法である。
【００１３】
本発明の第２の発明は、０．０２５ｍｏｌ／Ｌのヘキサシアノ鉄（ＩＩ）酸カリウムと、ヘキサシアノ鉄（ＩＩＩ）酸カリウムを含有する水溶液で、その水溶液に含まれる２価の鉄イオンと３価の鉄イオンの割合が、２価鉄イオンのモル数の１倍から２倍の範囲にあり、その水溶液を作製後、水溶液を密栓した状態で９０日間保管前後の酸化還元電位に変化が見られない水溶液を校正用標準液に用い、その校正用標準液の液温を変えて酸化還元電位測定装置の酸化還元電位の校正を行うことを特徴とする酸化還元電位測定の校正方法である。
【００１４】
本発明の第３の発明は、保管時の酸化還元電位の変化が小さい酸化還元電位測定における校正用標準液であって、０．０２５ｍｏｌ／Ｌの硫酸鉄（ＩＩ）アンモニウムと、硫酸鉄（ＩＩＩ）アンモニウムを含有する水溶液で、その水溶液に含まれる２価の鉄イオンと３価の鉄イオンの割合が、２価鉄イオンのモル数の１倍から２倍の範囲にあり、水溶液を作製後、水溶液を密栓した状態で９０日間保管前後の酸化還元電位に変化が見られないことを特徴とする校正用標準液である。
【００１５】

本発明の第４の発明は、保管時の酸化還元電位の変化が小さい酸化還元電位測定における校正用標準液であって、０．０２５ｍｏｌ／Ｌのヘキサシアノ鉄（ＩＩ）酸カリウムと、ヘキサシアノ鉄（ＩＩＩ）酸カリウムを含有する水溶液で、その水溶液に含まれる２価の鉄イオンと３価の鉄イオンの割合が、２価鉄イオンのモル数の１倍から２倍の範囲にあり、その水溶液を作製後、水溶液を密栓した状態で９０日間保管前後の酸化還元電位に変化が見られないことを特徴とする校正用標準液である。

【発明の効果】

【００１６】

本発明の酸化還元電位測定用の校正用標準液は、大気に曝された状態であっても常温で長時間にわたり安定したＯＲＰ値を示す。このため、この標準液を用いて校正することによりＯＲＰ測定値の信頼性が高く維持でき、工業的にＯＲＰ値による液性の定量的な制御、管理を可能とするものである。また、有害性も低いため、保管、取扱、廃棄も容易となり工業上顕著な効果を奏するものである。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

本発明は、ＯＲＰ測定における校正用標準液として、水溶性の鉄（ＩＩ）化合物と鉄（ＩＩＩ）化合物との混合物の水溶液を用いて校正する方法である。

具体的な混合物として、下記（１）、（２）に示す２種の水溶性の鉄（ＩＩ）化合物と鉄（ＩＩＩ）化合物との混合物のいずれかを用いる。

【００１８】

（１）硫酸鉄（ＩＩ）アンモニウムおよび硫酸鉄（ＩＩＩ）アンモニウムの混合物。

（２）ヘキサシアノ鉄（ＩＩ）酸カリウムおよびヘキサシアノ鉄（ＩＩＩ）酸カリウムの混合物。

【００１９】

鉄（ＩＩ）化合物と鉄（ＩＩＩ）化合物の量は、鉄（ＩＩ）イオンと鉄（ＩＩＩ）イオンのモル比が、１：１～１：２となる割合で混合された場合が望ましい。

【００２０】

次に、本発明に係る標準液を用いた酸化還元電位の測定原理を説明する。

酸化還元電位：Ｅは、下記式（１）に示すネルンストの式で表現される。

【００２１】

【数１】

$$E = E_0 + (RT/nF)\ln([Ox]/[Red]) \cdots (1)$$

E_0:標準単極電位、R:気体定数、T:絶対温度、
n:酸化還元反応で移動する電子数(反応式中)、
F:ファラデー定数、
[Ox]:酸化型化学種の活量、
[Red]:還元型化学種の活量

【００２２】

上記式（１）において、［Ｏｘ］と［Ｒｅｄ］の比が１に近くなるほど、対数項が０に近づき、［Ｏｘ］や［Ｒｅｄ］が若干変動してもＥの値の変動が小さくなる。

すなわち、原理的にはどのような酸化剤、還元剤の組み合わせでも［Ｏｘ］と［Ｒｅｄ］とを、１に近づければ、ＯＲＰ標準液として使用可能な緩衝液となる。

【００２３】

しかしながら、酸化還元に関するイオンの活量は、濃度と比例する場合は極めて限定される。これは、多くの化合物において、酸化還元反応に関する活性化エネルギーが高いためである。

例えば、酸化剤、還元剤の組み合わせとして、硫酸イオン／亜硫酸イオン、リン酸イオ

ン／亜リン酸イオン、硝酸イオン／亜硝酸イオンにおいては、酸化に対しては緩衝されるものの、酸化型化合物(硫酸イオン、リン酸イオン、硝酸イオン)の還元に対する活性化エネルギーが高く、還元に対する緩衝性は少ないため、緩衝液としては使用できない。

【００２４】

また、実用面から、酸化剤、還元剤が反応して、中間化合物に変化する物質も標準液の組成物としては適さない。例えば、Ｍｎ（ＩＩ）化合物とＭｎ（ＶＩＩ）化合物は、いずれも酸化還元の活性化エネルギーが低く反応速度が高いが、混合するとMnO_2やMn_2O_3の沈殿が生成するため不適切である。塩素系化合物も活量が高い状態で混合すると塩素ガスが発生する。

【００２５】

さらにＨｇ化合物は、活性化エネルギーが低い化合物が多いが、その有毒性から不適切である。Ａｓ（ＩＩＩ）は、酸化に対する活性化エネルギーが高く、Ｓｅ（ＶＩ）は、還元に対する活性化エネルギーが高いという点で不利である。

【００２６】

また、酸化剤、還元剤自体の安定性も重要である。

目安として、酸化剤が水素／水素ガス間の比較電極（標準水素電極：Ｎｏｒｍａｌ　Ｈｙｄｒｏｇｅｎ　Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ；ＮＨＥ）に対するＯＲＰ値として、１０００ｍＶ以上の領域では自己分解しやすく、また、２００ｍＶ以下では容易に空気酸化を受ける。

したがって極力この中間付近の値であることが望ましい。

【００２７】

本発明者は、種々の試薬で前記条件を満たす酸化型化合物、還元型化合物の組み合わせについて、1:1となるモル比の混合水溶液を製造し、一週間以上の長期安定性や、酸化剤・還元剤を添加した場合のＯＲＰ測定値の安定性、温度の上下によるＯＲＰ測定値の変化などを調査した。

この結果、水溶液中で２価の鉄イオンとなる化合物すなわち鉄（ＩＩ）化合物、および３価の鉄イオンとなる化合物すなわち鉄（ＩＩＩ）化合物の組み合わせがこれらの要求事項を最も効果的に満たすことを見出し、本発明の完成に至ったものである。

【００２８】

鉄（ＩＩ）化合物は、陰イオンの形態により空気酸化の影響が異なるが、硫酸塩が比較的安定であり、特にアンモニウムイオンとの複塩（いわゆる「モール塩」）が、１年以上の長期間保管しても酸化が非常にわずかにとどまり適していることが分かった。

一方、鉄（ＩＩＩ）化合物には、硫酸塩が加水分解に対して安定であり、やはりアンモニウムイオンとの複塩（通称「鉄明礬」）が最も安定であることを見出した。

【００２９】

なお、上記の鉄明礬液は、容器を開放したまま数年の単位で長期間使用すると、徐々に黄色の沈殿物が析出する。この沈澱物の成分は、鉄明礬石（Ｊａｒｏｓｉｔｅ：ジャロサイト－NH_4；$NH_4Fe(III)_3(OH)_6(SO_4)_2$）であり、ジャロサイトの生成により水溶液中のＦｅ（ＩＩＩ）／Ｆｅ（ＩＩ）比の増加が防止され、ＯＲＰが長期に安定状態に維持されると考えられる。

なお、沈殿生成を防止するためには硫酸を添加すると効果があるが、酸の添加でＯＲＰ値が上昇してしまうので好ましくない。

【００３０】

他の鉄化合物としては、シアン化物が配位子となった錯体であるヘキサシアノ鉄（ＩＩ）酸塩、ヘキサシアノ鉄（ＩＩＩ）酸塩も同様に使用可能であり、上記のジャロサイトよりさらに長期安定性が高くなる。

ヘキサシアノ鉄酸塩としてはカリウム塩が代表的であるが、水に溶解する塩であれば他の化合物も使用可能である。ヘキサシアノ鉄酸塩は、シアン化物を配位子とするが、極めて安定な錯体であって、生物に対する有害性が低い。

【００３１】

上記のヘキサシアノ鉄（ＩＩＩ）酸塩の標準液は、前記の硫酸鉄アンモニウム系の標準

液よりも還元性の液を測定する場合に適している。
　また、他にもクエン酸塩など有機酸塩で安定な鉄化合物も利用できるが、価格の点で工業的に不利である。
【００３２】
　なお、上述の鉄（ＩＩ）、鉄（ＩＩＩ）化合物の比率は、緩衝性の点では、上記式（１）で説明したように１：１に近いほど好ましい。
　一方、硫酸アンモニウム複塩の場合、鉄（ＩＩ）：鉄（ＩＩＩ）比が１：２付近になると長期安定性が向上する特徴がある。
　これは、標準液のＯＲＰ値が、硫酸鉄（ＩＩ）が単独で存在する水溶液を空気で酸化した際の平衡ＯＲＰ値にほぼ匹敵するためと考えられる。
【００３３】
　また、化合物の水溶液中の濃度としては、濃厚すぎると有効成分が結晶して［Ｏｘ］／［Ｒｅｄ］比が変動し、低すぎると緩衝性が損なわれるなど好ましくない。
　したがって、ほぼ０．０２５ｍｏｌ／Ｌ付近の濃度とすることが好ましい。
【００３４】
　これらの上述の標準液は、それぞれの種類が単一のＯＲＰ値しか示さないので、その標準液に電極を浸漬し、ＯＲＰ測定装置が表示した数値が液温度に対して所定のＯＲＰ値となるように、測定装置のオフセット値や増幅率などの微調整を行って数値を合わせる校正操作を行えば、電極を実測定液に浸漬した際に正しいＯＲＰ値が表示できる。
【００３５】
　なお、本発明の標準液は、１つだけでは２点校正とならない。ＯＲＰ測定値の直線性をより厳密に確認する場合は、一点の標準液で校正し、もう一点の標準液での数値の差を確認することにより、ＯＲＰ測定値が直線的に正しい値を示すか検証し、前述のオフセット値や増幅率を微調整することでさらに精度良く校正できる。
【実施例】
【００３６】
　以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。
【実施例１】
【００３７】
　特級試薬の硫酸鉄(ＩＩ)アンモニウム・６水和物（和光純薬工業株式会社製）を９．８ｇ（０．０２５ｍｏｌ）と、同じく特級試薬の硫酸鉄（ＩＩＩ）アンモニウム・１２水和物（和光純薬工業株式会社製）を２４．１ｇ（０．０５０ｍｏｌ）とを秤量し、脱イオン水に溶解して１０００ｍｌに調整して水溶液とした。
【００３８】
　作製した水溶液を、ウォーターバスを用いて、８℃～３０℃にわたって液温を変化させた。
　市販のＯＲＰ電極（ＰＴＳ－５０１１Ｃ型；東亜ＤＫＫ株式会社製）と、当該電極に対応した同社製の計測・表示機器（ＣＭ－４０Ｓ型）を用いてＯＲＰ値を測定した。
　その結果を表１に示す。
【００３９】

【表１】

温度［℃］	ＯＲＰ値［ｍＶ］
8	441
12	444
15	445
20	447
22	448
25	448
30	449

【００４０】
また、密栓した状態に維持し、室温で９０日間保管し、その後２５℃に維持してＯＲＰ値を測定したが、４４８ｍＶで表１の場合と全く変化がなかった。

【実施例２】

【００４１】
試薬特級のヘキサシアノ鉄（ＩＩ）酸カリウム・３水和物（和光純薬工業株式会社製）を１０．６ｇ（０．０２５ｍｏｌ）と、試薬特級のヘキサシアノ鉄（ＩＩＩ）酸カリウム・無水塩（和光純薬工業株式会社製）を８．２ｇ（０．０２５ｍｏｌ）とを脱イオン水１０００ｍｌに溶解して水溶液とした。

【００４２】
この水溶液を実施例１と同じＯＲＰ電極と表示機器を用いて２５℃に維持した場合のＯＲＰ値を測定した。
その結果、２３２ｍＶを示した。
この溶液を密栓して室温で９０日保管し、ＯＲＰ値を再度２５℃で測定したが、２３２ｍＶで全く変化がなかった。

【００４３】
以上のように、本発明の校正用標準液は酸化還元電位測定における校正用の標準液として安定して用いることが確認でき、酸化還元電位測定機器の校正に適用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０９－２１０９５０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２６１８５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０２６１９７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１２５６６８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１４５３８０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１４９８７８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０６１９８３（ＪＰ，Ａ）
実開平０６－００７０５７（ＪＰ，Ｕ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０１Ｎ ２７／２６－２７／４９