

水田土壌の Eh 測定に用いる白金電極の反応

村上大亮*・粕渕辰昭**

Reaction of a Platinum Electrode for the Measurement of Redox Potential of Paddy Soil

Daisuke MURAKAMI* and Tatsuaki KASUBUCHI**

* The United Graduate School of Agricultural Science, Iwate University

** Faculty of Agriculture, Yamagata University, 1-23 Wakaba-machi,
 Tsuruoka, Yamagata, 997-8555, Japan

Abstract

Redox potential (Eh) of soil has been measured to know the redox state in paddy soil. However, it was difficult to get reliable data because the Eh values in the field fluctuated largely. Although the measurement method had been examined to improve the problem since the 1950's, it still remained to be analyzed. To improve the problem, we used the cyclic voltammetry (CV) to examine the reaction of the platinum electrode. The results obtained were as follows. The causes that fluctuated the data consisted of two factors. One was the chemical reactions of platinum electrode with the surrounding materials. The other was associated with the property of the soil. The platinum electrode induced reaction with oxygen in the oxygenated medium and made oxide layer in the surface of the electrode. This layer disturbed to make the Eh stable. Polishing the sensor could remove the layer. In the reductive state, the sensor adsorbed some materials in the reductive state around its surface. This also decreased the stabilizing time. In addition, the diffusivity of ions in the soil was too small because of the large surface area and electro double-layer of soil solid. These factors decreased the moving speed of electron or ion transport and non-equilibrium condition was formed in the soil.

Key words : redox potential, measurement method, cyclic voltammetry, paddy soil, diffuse double layer

1. はじめに

土壌の酸化還元電位 (Eh) の測定は、これまで水田土壌における脱窒現象との関連や、水稻の生育診断など幅広い目的に利用されてきた (塩入, 1942 ; 山根, 1982 ; 長谷部・飯村, 1982 など)。しかし、一方では、再現性のある測定値が得られにくい、同じ圃場でも場所により値が異なる、などの問題が指摘されている (西垣ら, 1960 ; 山根, 1982)。このため圃場の原位置ではなく採土した試料について測定する方法が多く用いられてきた (鬼鞍・後

藤, 1970)。

採土した試料の Eh 測定に関して、これまでに明らかにされてきた現象として、①湛水層の Eh は白金電極を挿入後すぐに一定値を示すのに対して、土壌の場合には挿入後、数時間、時には一昼夜以上といった長時間を経過しないと安定したデータが得られないこと (熊田, 1948)、②白金電極が長くなると安定化するまでの時間が短くなること (西垣ら, 1960 ; 山根・佐藤, 1968)、③白金電極を研磨して試料に挿入すると、研磨しない場合に比べて早く一定値になること (山根・佐藤, 1968) な

* 岩手大学大学院連合農学研究科

* 現住所 : 産業技術総合研究所 〒305-0047 茨城県つくば市小野川 16-1 つくばセンター西

** 山形大学農学部 〒997-8555 山形県鶴岡市若葉町 1-23

キーワード : 酸化還元電位, 測定方法, サイクリックボルタンメトリー, 水田土壌, 拡散電気二重層

どが知られている。これらの測定上に生じる様々な現象の理由を明確にし、Eh 測定の限界や特徴を明らかにすることにより、測定法として確立できるとともに、得られたデータの信頼性を評価したり、データの意味する内容を理解することができると考えられる。

実際の電位差測定は、原理的にほぼ瞬時に計測できる。それにもかかわらず、土壌 Eh の測定値が安定するまでに長時間を必要とするのは、白金電極に何らかの電気的な変化が生じているか、あるいは、土壌粒子が帯電していることによって白金電極との相互間で特異的な環境を形成している可能性が考えられる。このため、前述の問題を明らかにするには、白金電極と測定対象の両者について調べる必要がある。

そこで本報告では、電極表面あるいは電極表面近傍でどのような反応が生じているかを定性的に知るための一般的な方法であるサイクリックボルタンメトリー (CV) を用いて白金電極と試料の電気化学的な特徴を明らかにすることを目的とした。CV とは、あらかじめ試料に3本の電極を挿入し電極電位を変化させ、すなわち掃引し、電極間に流れる電流を測定することにより電極表面あるいは電極表面近傍でどのような反応が生じているかを定性的に知る方法である(電気化学会, 2002)。本報告はそれらの結果に基づいて Eh 測定上に生じる前述の諸現象の原因を検討し、水田土壌における Eh 測定に用いる白金電極の反応について考察した。

2. 方 法

2.1 土壌試料

試料は山形大学農学部附属農場の水田の表層土を用いた。土壌統群名は「細粒灰色低地土壌(灰褐色)」に分類され、土性は軽塩土(LiC)である。採土した水田土壌は風乾させ、2mmふるいを通過後湛水して用いた。なお、ふるいを通過した植物根の残差などは影響を無くすため可能な限り除去した。

2.2 測定方法

2.2.1 土壌 Eh の 2 電極法による測定

測定は直径0.5mm、長さ80mmの白金電極を用意し、電極反応を調べるための作用電極とし、基準電極として銀・塩化銀比較電極を用いた2電極法による方法で測定した(図-1(左)2電極法(右)3電極法)。電位の計測にはORPメータ(ODIC-7, 東亜ディーケーケー(株))を用いた。Ehは水素電極を基準として表示するため、銀・塩化銀比較電極の水素電極に対する電位をORPメータの出力値から差し引いた値をEh値とした。

$$\text{Eh(mV)} = (\text{出力値}) + 206 - 0.7(T - 25)$$

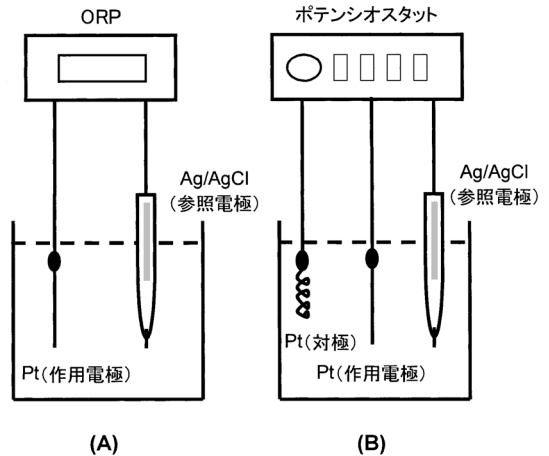


図-1 2電極によるEhの測定方法(A)と3電極によるCVの測定方法(B)

Fig. 1 Two electrodes method of Eh (A) and three electrodes method of CV (B)

(Tは供試中の温度(°C))

また、データロガーとしてGreenKit88(ESD(株))もしくはCR10X(キャンベル社)を使用した。

センサーは白金線をビニル被覆した銅線にハンダ付けし、接合部をエポキシ系接着剤で絶縁し、白金部分以外が電氣的に試料と短絡しないようにした。白金電極は、使用する前にゾーベル(ZoBell)液に浸漬し正しく出力することを確認した。ゾーベル溶液とは塩化カリウムを 0.1 mol L^{-1} になるよう純水1L中に溶解させ、これにフェロシアン化カリウムとフェリシアン化カリウムをそれぞれ $1/300 \text{ mol L}^{-1}$ 溶解させた溶液であり、温度補正することによってEhが常に一定電位(25°C で428 mV)を示すことが知られている(Starkey and Wight, 1946)。

測定に当たっては、1Lビーカーに土壌試料が約0.7Lになるように入れ、水道水で湛水しよく攪拌した後、約10日間放置した。その後、土壌層が沈降し湛水層と分離しているのを確認した後、土壌層および湛水層の各々に白金電極を設置して測定した。この系を用いて、以下のような実験を行った。

実験-①: 土壌層と湛水層に白金電極を設置し、その直後からEhを経時的に測定した。

実験-②: 土壌層に白金電極を挿入後一定時間経過した後、白金電極を引き抜き、蒸留水で洗浄後直ちに再度土壌層の任意の位置に挿入することを繰り返し行い、Ehの経時変化を測定した。

実験-③: 2本の未使用の白金電極を準備し、このうち

の1本を目の小さなサンドペーパー (#1000) で研磨した直後、すぐに2本のセンサーを同時に湛水土壤中に挿入し、Ehの経時変化を調べた。

実験-④：センサーの長さ依存性を追試するため、同径（直径0.5 mm）で長さ20 mm（表面積約31 mm²）、同80 mm（表面積125 mm²）、同320 mm（表面積約500 mm²）の3本を用い、十分に研磨した後、3本同時に挿入しEhの経時変化を測定した。

2.2.2 CVによる測定

測定は、直径0.5 mm、長さ80 mmの白金電極を2本準備し、一方を電極反応を調べるための作用電極とし、もう一方を電位走査によって流れる電流を逃がすための対極とした。基準電極には銀・塩化銀比較電極を用いた（図-1）。計測装置は、ポテンシostat・ガルバノスタット（HAB-151型、北斗電工製）を用いた。作用電極、基準電極および対極を試料中に設置後、自然電位（2電極法によるEh測定に相当）を測定し（土壌の場合は24 h経過後）、湛水層もしくは土壌層で実際に見込まれる平衡電位±1 Vを走査速度50, 100, 200, 500, 1,000 mVs⁻¹、および、mV min⁻¹の範囲で与え、得られた電圧-電流値をデータロガーに保存した。この結果を用いて電圧-電流曲線（以下、ボルタモグラムという）を得た。実験は、以下のようにして行った。

実験-⑤：研磨処理を行った場合とそうでない場合の白金電極を支持電解質溶液（KCl（50 mmol L⁻¹））中に浸漬し、CV測定を行った。

実験-⑥：湛水土壤中に24時間埋設していた電極を引き抜き、蒸留水で洗浄後、支持電解質溶液（KCl（50 mmol L⁻¹））中でピーク電流が確認できるまで繰り返しCV測定を行った。

実験-⑦：掃引速度を変えることによる電極反応速度を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 水田土壌と湛水層におけるEh測定

最初に、これまで得られているEh測定に関する問題点を整理するために、山根・佐藤ら（1968）の追試を兼ねて、各種の室内実験を行った。すなわち、水田土壌に白金電極を挿入した後のEh値が安定するまでの時間、白金電極の繰り返し挿入によるEh変化、白金電極研磨の影響、白金電極の長さの影響を見るために、Ehの経時変化を自動測定した。以下にこれらの結果を示す。

3.1.1 電極の長時間埋設による電位差測定（実験-①）

図-2に湛水層と土壌層に分離されたそれぞれの層に

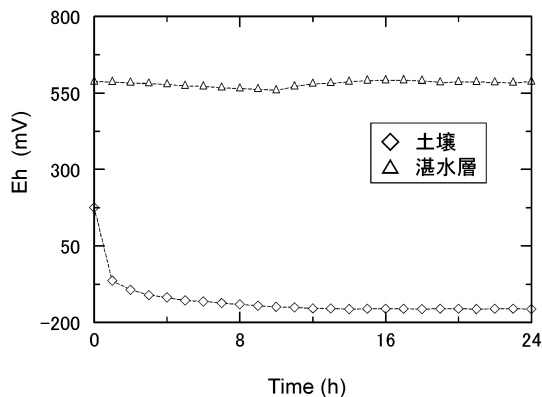


図-2 センサー挿入直後のEh（土壌、湛水層）

Fig. 2 Eh change just after the insertion of sensors (soil, ponded water)

における白金電極挿入後の変化の測定結果を示す。湛水層と土壌層のEhを比較すると、平衡電位は湛水層では土壌層よりも高く酸化状態であった。また、湛水層では白金電極挿入直後からほぼ同じ電位を示しているのに対し、土壌層では白金電極挿入直後のEhは、酸化状態から、徐々に還元方向へ遷移し最終的に還元域で平衡状態になった。この土壌層における白金電極挿入後のゆっくりとした指数関数的なEh変化は、一般にバルク溶液中で行われている電気化学測定では見られない現象である。これは湛水された水田土壌の影響によって電極挿入後の電極反応が極めてゆっくり進行すると考えられた（山根・佐藤，1968）。

3.1.2 繰り返し挿入によるEhの変化（実験-②）

水田土壌特有の平衡電位に達するまでの変化に再現性があるかどうかを調べるために白金電極を繰り返し挿入した結果を図-3に示す。同一の白金電極を土壌層に繰り返し挿入しても、図-2で示した結果と同様に、最初、酸化状態を示し、ついで指数関数的に徐々に還元状態へと遷移することがわかる。この結果、酸化状態から還元状態へゆっくり移行する現象は、白金電極を水分飽和された土壌層に挿入直後に見られる一般的な電極反応といえる。

3.1.3 白金電極を研磨した場合の測定値の変化（実験-③）

研磨処理の有無によって、電極反応が白金電極の表面状態によって遷移時間にどの程度影響が出るかを調べた結果を図-4に示す。これまでと同様、研磨処理の有無に関わらず土壌に白金電極を挿入すると、酸化状態から還元状態へ徐々に遷移していくが、平衡までに達する時間は研磨処理を行った電極の方がより短いことが明らかに

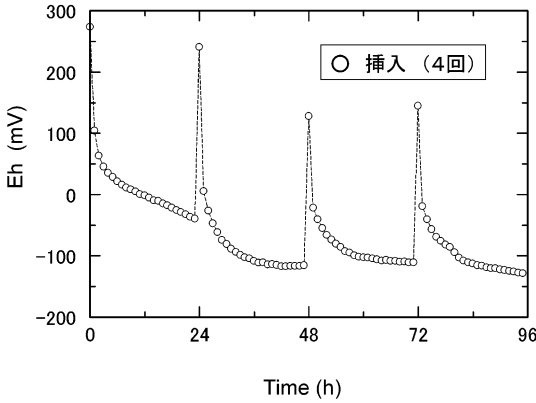


図-3 繰り返しセンサーを挿入したときの土壌 Eh 変化
 Fig. 3 Change in Soil Eh by repetitive insertion

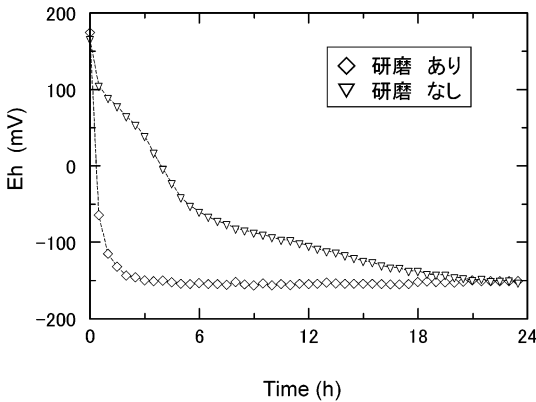


図-4 研磨した場合と研磨しない場合の土壌の Eh 変化
 Fig. 4 Effect of polishing on the change in Soil Eh

なった。これにより、白金電極の表面状態によって平衡電位に到達するまでの時間が短くできるというこれまでの結果 (山根・佐藤, 1968) が再現できた。なお、白金電極を研磨しても数時間空中に放置すると、研磨した影響は出なくなった。このことは、これまで言われてきたように (山根・佐藤, 1968)、白金電極表面における酸化皮膜の形成が影響していると考えられた。

3.1.4 白金電極の長さを変えた場合の測定 (実験-④)

白金電極の表面積を大きくした場合、測定時間が短くなることが報告されている (山根・佐藤, 1968)。そこで、これを追試するために、図-5 に白金電極の長さを2~32 cm まで変えた白金電極を土壌中に挿入した場合の測定結果を示した。この結果、白金電極が長くなるに従い、平衡電位に達するまでの時間が短くなることが再現できた。このことは、同じ土壌に対しても白金電極の表

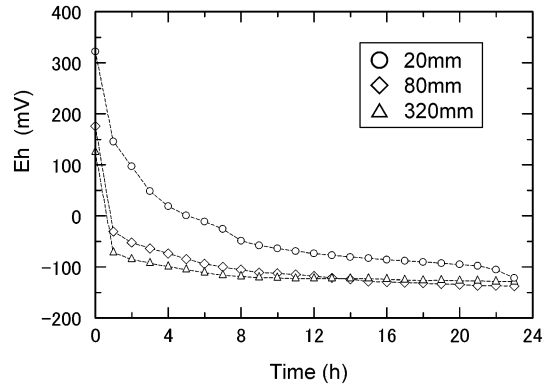


図-5 表面積を変えた場合の土壌の Eh 変化
 Fig. 5 Effect of surface area on soil Eh

面積が増大するに従い、Eh の測定値がより早く平衡化すると考えられた。このことは、湛水層ではすぐに安定した一定値が得られることを考え合わせると、試料とした水田土壌層の影響以外に何らかの理由があると考えられた。

3.1.5 Eh 測定における問題点の整理

以上の結果から、以下の点が整理される。

水田では、湛水層の Eh がすぐに安定して測れるのに対して、土壌層の Eh が安定して測定できるまでにはかなりの時間が必要であった。湛水層と土壌層とでは Eh が安定しても一致することはなく、常に湛水側の電位が高かった。また、土壌の Eh が安定するために要する時間は、白金電極を研磨してすぐに挿入したり (研磨後、5 分以内)、白金電極の長さを長くするほど短くなった。

これらのことから、土壌層の Eh は白金電極と土壌の両者の電気化学的性質が関与していることが考えられた。すなわち、研磨することで時間が短くなるのは白金電極への酸化被膜が除去されることによると考えられた (藤嶋ら, 1984)。また、それにもかかわらず他のバルク溶液の Eh 測定に比べ水田土壌 Eh が安定するためにはかなりの時間が必要なのは、土壌粒子の持つマイナス荷電と土壌粒子表面で形成される拡散電気二重層の性質によって白金電極へのイオン (電子) の移動が制限されるためと考えられた。そこで、次に、これらを確認するために、CV 測定により調べることにした。

3.2 CV 測定による白金電極と土壌の電気的性質

CV 測定はすでに述べたように、電極表面あるいは電極表面近傍でどのような反応が生じているかを、定性的に知るための最も一般的な方法である。また、酸化還元反応が可逆かどうかや、電流の大きさから酸化還元物質の濃度や拡散の状態を知ることができる (電気化学会,

2002)。CV 測定は、方法の項で示したように一定速度で電位を負から正に掃引し、次に逆方向に掃引し（逆掃引）、このときの電流量を計測する。掃引する速度を変えることにより酸化還元系に関する多くの情報を得ることができる。

3.2.1 白金電極の研磨に関する CV 測定 (実験-⑤)

50 mmol L⁻¹-KCl 溶液に、研磨した場合としない場合の白金電極を入れた結果を図-6 に示す。この結果、研磨した方が電流値の幅が大きく、研磨しない方が電流値の幅が小さくなっていることを示している。これは、白金電極を研磨することによって酸化皮膜の影響がなくな

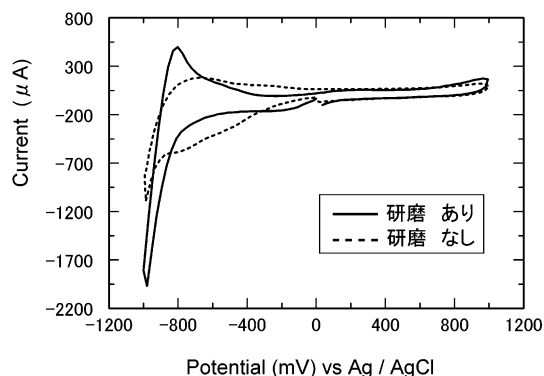


図-6 研磨した場合と研磨しない場合の CV 曲線

Fig. 6 Effect of polishing on CV curve

るため、電子移動反応が速やかな行われていると推測される。よって、水田土壌のような極めて遅い電極反応が起こる系では、白金電極に付着する酸化皮膜の有無は極めて重要であることを示している。

3.2.2 土壌中に長時間埋設した白金電極の CV (実験-⑥)

図-7 に土壌中に約 24 時間埋設した白金電極を引き抜き、蒸留水で洗浄した後、実験-⑤と同様に 50 mmol L⁻¹-KCl 溶液中で CV を繰り返して行った結果を示した。最初の CV とその後の CV とでは明らかに異なり、最初の CV はピークが見られない。これは還元条件下で電極に吸着された物質が速やかに酸化されたことを示している。一方、CV を繰り返すとピークが現れるようになり、4 回目の CV は図-7 の研磨した白金電極とほぼ同様の結果を示した。このことは、白金電極に還元下で吸着された酸化皮膜が電位を掃引することによって酸化されて白金電極から離れ、研磨した状態と同じようになったためと考えられた。

3.2.3 土壌試料の CV 測定 (実験-⑦)

KCl 溶液の場合には、CV の掃引速度を秒単位で行ったが、土壌の場合には、秒単位ではデータが得られなかったので掃引速度を遅くして、50~1,000 mV min⁻¹とした。図-8 に土壌の CV 測定の掃引時間を変えて行った結果を示す。負から正への掃引では電流量のピークが見られるが、逆方向の掃引ではピークが見られなかった。

一般に CV 測定において、系が非可逆である条件とし

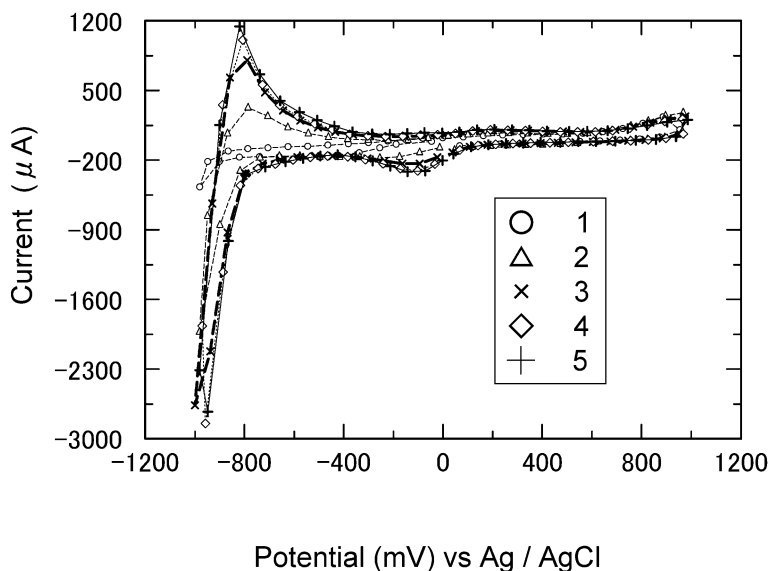


図-7 繰り返し掃引を行った場合の CV 曲線の変化 (凡例内の数字は測定順序を示す)

Fig. 7 Change in CV curve by repetitive sweep (Numbers in the figure show the sweeping order.)

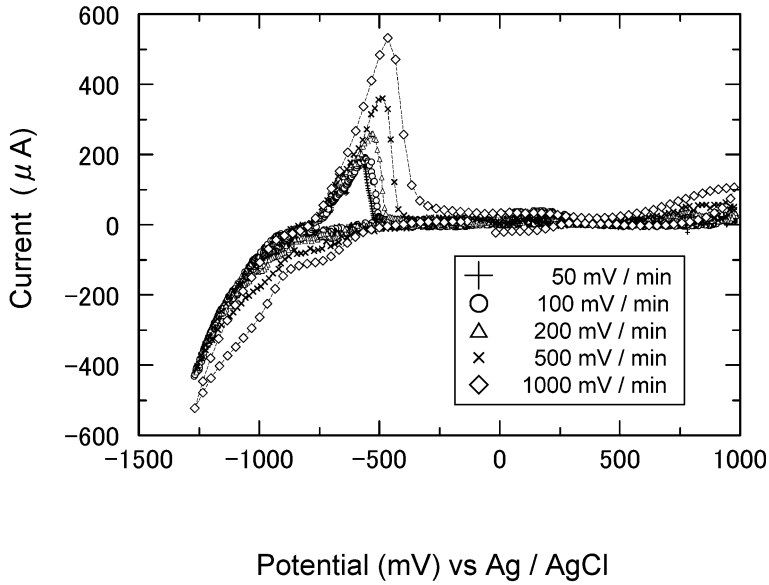


図-8 掃引速度を変えた場合の土壌の CV 曲線
 Fig. 8 CV curves of the soil by the change in sweeping speed

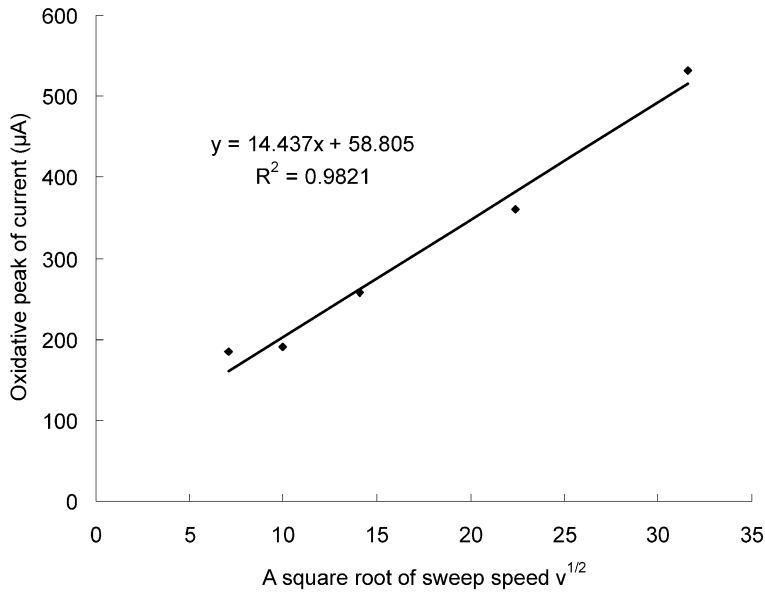


図-9 図-8 から読み取った酸化ピーク電流を掃引速度の平方根に対してプロットした図
 Fig. 9 The relation between the oxidative peak of current and square root of sweeping speed from figure 8.

て、①逆掃引時、すなわち、正から負への掃引時にピークが大きくずれ、多くの場合、ピークが現れない。②掃引時、すなわち、負から正への掃引時のピーク電流が掃

引速度の平方根に比例し、この直線は原点(0)を通ることが知られている(電気化学会, 2002)。そこで、図-8の酸化波における電流ピークと走査速度の平方根の関係に

ついて調べた結果を図-9 に示す。図からわかるように両者は高い相関を示しており、上記①の酸化波に対する還元波が表れないことに加えて非可逆性を十分に満足している結果を示している。このことから、水田土壌を全体的な酸化還元系として考えた場合、電気化学的には、非可逆性を有していることが明らかになった。

さらに、溶液では掃引速度が秒単位での計測が普通行われるが、今回示したように、水分飽和した水田土壌では掃引速度が分単位でしか計測できなかった。このことは、白金電極表面で生じる電極反応が極めて遅いことを示している。このことを考慮すると、この飽和水田土壌では、反応が極めてゆっくり起こり、しかも非可逆な反応を示したと言える。

3.3 土壌 Eh 測定に長時間が必要な理由

実験-①、実験-②、実験-③、実験-④の結果から、測定に長時間が必要な理由を次のように考えた。

実験-①、実験-④の結果から、土壌の Eh 測定に長時間かかること、および、白金電極の表面積を大きくすることにより計測時間が短縮されることから、電極表面の荷電密度が測定に関係していると推測された。すなわち、測定器を含めた計測系全体にわたり、計測に必要な荷電量について考慮する必要があることである。Eh 測定は原理的には電荷の移動がない条件下の電位差測定である。しかし、実際には電荷の移動量をできる限り少なくする設計になっているとはいえ、測定するためにある程度の電荷の移動は避けられない。そのため、表面積が大きいほど土壌と接する面積が増し、電荷量も比例して増えるため、測定時間が短縮できたと考えられる。また、繰り返し測定（実験-②）においては、白金電極表面の電荷が土壌から引き抜くたびにリセットされ、再挿入した場合は電極の電位が周囲と平衡するために長時間が必要となり、毎回、同様な変化が生じたと考えられた。研磨した場合に、一定になるまでの時間が短縮されるのは、電極表面における酸化被膜が無くなるためと考えられた（実験-③）。

実験-⑤、実験-⑥の KCl 溶液中における CV 測定の結果からは、白金電極に酸素などの吸・脱着反応が生じていること、また、水分飽和水田土壌における CV 測定の結果（実験-⑦）は、飽和水田土壌では、電子の移動が制限され、非常に移動速度が遅いことが示された。このことが、電気化学的に非可逆的な系であることも関係していると考えられた。すなわち、飽和水田土壌では、固相部分に表面積の大きい粘土粒子が存在し、この拡散電気二重層によりイオンの移動が制限されていることが原因と考えられた。このため、電位上昇部分で見られる酸化反応のピークは、電極表面に吸着した物質の反応

で、これは比較的速やかに行われるのに対し、電位を低下させる還元反応では、周辺から電極表面への電子の移動が必要となるが、この移動速度が遅いため反応が追いつかないことを示している。これらのことから、湛水下の水田土壌の Eh 測定には、白金電極と土壌の2つの要因が重なり、一般のバルク溶液系の Eh とは異なる現象を引き起こしていると考えられた。

4. おわりに

土壌の Eh を測定する上で問題となる白金電極挿入後の平衡電位に落ち着くまでの遅延反応について着目し、白金電極表面における電子授受がどのように行われているかを電気化学的手法で再評価した。

その結果、白金電極の表面状態による反応速度の違いを明確に示すことにできた。また、土壌のような媒体では、固相による物理的要因と粘土鉱物の荷電特性が顕著に電極反応に表れ、白金電極表面では様々な電子授受反応が行われていることが推測された。

なお、今回の実験に供試した試料は典型的な水田土壌ではあるが、1種類の土壌のみの結果であり、すべての水田土壌の Eh 測定に共通するかどうかは今後さらに検討を要する。しかし、3-1 における実験結果はこれまでの山根・佐藤（1968）の報告と矛盾していないこと、CV 測定の結果とも矛盾しないことから、ここでの結果は水田土壌における Eh 測定の基本的な特徴を定性的に明らかにできたと考える。今後さらに事例を増やし、より定量的にかつ詳細な水田土壌の Eh 測定や CV 測定を行うことにより、水田土壌で生じている物理的、電気化学的な状況を明らかにできると考える。

引用文献

- 電気化学会編（2002）：電気化学測定マニュアル（基礎編），p. 80，丸善，東京。
- 藤嶋 昭・相澤益男・井上 徹（1984）：電気化学測定法（上），p. 78，技報堂出版（株）。
- 長谷部亮・飯村康二（1982）：水田土壌 Eh 測定比較．土肥誌，**53**：545-546。
- 熊田恭一（1948）：水田土壌の化学的研究．土肥誌，**19**：43。
- 西垣 晋・渋谷政夫・花岡郁子（1960）：続作物試験法．第16章 植生に関連した土壌の Eh とその測定法，pp. 497-640，農業技術協会。
- 鬼鞍 豊・後藤重義（1970）：土壌養分分析法．5. 酸化還元電位，pp. 53-69，養賢堂。
- 塩入松三郎（1942）：水田の脱窒現象について．土肥誌，**16**：104-116。

山根一郎・佐藤和夫 (1968) : たん水土壤の Eh 測定法に関する二三の問題, 土肥誌, **39** : 535-542.

山根一郎 (1982) : 水田土壤学, 第4章水田土壤の化学(1), pp. 133-139, 農文協.

Starkey, R.L. and Wight, K.M. (1946) : Anaerobic corrosion of iron in soil with particular consideration of the soil redox potential as indicator of corrosiveness, 108, (New Brunswick, N.J.).

要 旨

湛水下の土壌 Eh はこれまで、水田における脱窒現象や水稻の生育環境を調べるために測定されてきた。このなかで、湛水下の土壌 Eh 測定は、センサー設置後、測定値が一定になるまでに長時間を要することや、場所によりデータが異なることなど多くの問題点がこれまで指摘されてきている。

しかし、この原因については十分明らかにされていない。そこで、酸化還元電位を計測する白金電極表面および電極周辺での状態を明らかにするため、サイクリックボルタンメトリーを用いて調べた。試料は山形大学農場の水田土壌を用いた。

この結果、上記の問題点は、センサー表面における電気化学反応と土壌中の拡散速度の2つが関与していることを明らかにした。すなわち、白金電極表面に酸化や還元物質が吸着すること、土壌中の酸化還元に関与する物質の拡散速度が極めて小さいことを明らかにした。

受稿年月日 : 2006 年 8 月 14 日

受理年月日 : 2007 年 3 月 9 日