

# 電気化学測定の基本 実例集



電気化学測定装置を取り扱う入門者向け技術冊子

# 電気化学測定の基本 実例集

## 目次

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 1. はじめに .....               | 2  |
| 2. 標準還元電位 .....             | 3  |
| 2.1 アクセサリーおよび試薬 .....       | 3  |
| 2.2 様々な金属のカーボン電極上での還元 ..... | 5  |
| 3 可逆的な酸化還元システム .....        | 8  |
| 3.1 アクセサリーおよび試薬 .....       | 8  |
| 4. 準可逆的な酸化還元システム .....      | 13 |
| 4.1 アクセサリーおよび試薬 .....       | 13 |
| 4.2 実験 .....                | 14 |
| 5 不可逆的な酸化還元システム .....       | 18 |
| 5.1 アクセサリーおよび試薬 .....       | 18 |
| 5.2 実験 .....                | 19 |



オートラボ PGSTAT302N  
電流最大 +2A (±20A ブースターオプション)  
電圧最大 ±30V

# 電気化学測定の基本 実例集

## 1. はじめに

近年、電気化学が再び脚光を浴びています。かなり以前から高感度の強力な分析テクニックであった電気化学が、物理化学者にとっての研究用ツールとして、数々の新しいアプリケーションが誕生し、再び技術的なスポットライトを浴びるようになりました。

ここで触れておくべき最も重要なテクニックは、電気エネルギーの製造および保存に関するものです。このコンテキストでは、いくつかキーワードがあります：太陽電池、バッテリー、燃料電池、エレクトロモビリティです。これらのテクニックはすべて、電気エネルギーの生成および保存が関係し、電気化学セルをベースにするか、使用しています。電気化学的センサーの開発は、何年も前から、重要な研究開発分野でした。昔ながらのマクロ電極に始まり、現代の開発で、生体分子の検出や、少量の環境汚染物質の検出に用いられる新しいタイプのセンサーが登場しました。

また、新しいセンサー製造方法も確立されました：スクリーンプリント技術が、ルーチン測定や研究目的用のセンサーの製造に用いられ、リソグラフィがシリコンベースのセンサーの製造に用いられています。1判定用のセンサーだけでなく、センサーアレイも存在し、多数の物質について、その判定を同時並行で行えるようになっていきます。そうしたセンサーとしては、味覚センサーやにおいセンサーが有名です。センサーの小型化とエレクトロニクス技術により、生体分子や医薬品の体内分析ができるシステムの製造が可能になっています。ナノスケールの構造も、走査型電気化学顕微鏡（SECM）などのテクノロジーを用いれば、特定することが可能です。

もう1つ、電気化学アプリケーションの重要な分野に、表面特性の分析に用いられるテクニックがあります：腐食測定により、金属の耐腐食性が測定でき、電気化学めっき技術が、装飾や、より重要な腐食防止のためのテクニカルコーティング、あるいはプリント基板やシリコンマイクロプロセッサ半導体の製造に用いられています。

最後に、忘れてはならないのが、環境サンプルや食品、薬剤に含まれる金属その他の電気化学的に活性な物質のトレース分析や、化学工業、鋳業、あるいはめっき業界における品質管理に用いられる、昔ながらの定量電気分析テクニックです。

こうした技術の開発、製造、応用を成功させるには、基礎科学を十分に理解することが前提条件となります。このモノグラフでメトロームは、電気化学の基本原則を示していきます。実験は、910 PSTAT mini ポテンシostatに使い捨てのスクリーンプリント電極を組み合わせで行えるよう、設計されています。実験レポートには、必要な材料やステップバイステップのガイドも詳細に記述しています。

## 2. 標準還元電位

### 様々な金属の還元電位

還元電位は、化学物質の電子受容傾向を示すものです。一定の条件下では、それは元素や物質に固有のものとなります。この実験では、様々な金属イオンの還元挙動を調べ、比較します。測定は、リニアスイープボルタンメトリー（LSV）を用いて行っています。

### 2.1 アクセサリーおよび試薬

#### 2.1.1 アクセサリー

910 PSTAT mini

※本実験で使用されている910 PSTAT miniは製造終了しております。

同様の実験はメトロームオートラボ、メトロームドロップセンスの電気化学測定装置で実施可能です。

電極ケーブル 6.2163.000

カーボン電極 6.1208.110 (WE - C、AE - C、RE - Ag)

測定容器、測定容器カバー、および測定容器ホルダー

その他のアクセサリ（910 PSTAT miniの付属品には同梱されません）

マグネチックスターラとスターラバー（Metrohm 728 Stirrerなど）

ピペット

容量フラスコ

#### 2.1.2 試薬

塩化カリウム溶液、 $c(\text{KCl}) = 3\text{mol/L}$ 、Metrohm 6.2308.020など

硝酸、 $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ 、精密分析用\*、CAS 7697-37-2

金標準液、 $\beta(\text{Au}) = 1\text{g/L}$ 、 $1\text{mol/L HCl}$ に溶かした $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ 溶液

硝酸水銀(II)一水和物、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、puriss. p.a.（純度約95%）、CAS 7783-34-8

硝酸銅三水和物、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、puriss. p.a.（純度約95%）、CAS 10031-43-3

硝酸ビスマス五水和物、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、puriss. p.a.（純度約95%）、CAS 10035-06-0

硝酸鉛、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、puriss. p.a.（純度約95%）、CAS 10099-74-8

超純水タイプ1（電気抵抗率  $> 18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、TOC  $< 10\text{ppb}$ ）

### 製済み溶液

#### ● 支持電解質

$c(\text{KCl}) = 0.1\text{mol/L}$

$c(\text{HNO}_3) = 0.2\text{mol/L}$

ピペットでKCl溶液（ $c(\text{KCl}) = 3\text{mol/L}$ ）6.67mLを計量し、200mLの容量フラスコに入れます。硝酸（ $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ ）2.856mLを添加し、印まで超純水を満たします。

● Au保存溶液

$$\beta(\text{Au}^{3+}) = 1 \text{ g/L}$$

市販の同等品5.08mmol/L  $\text{Au}^{3+}$ を使用しても可。

● Bi保存溶液

$$c(\text{Bi}^{3+}) = 0.01 \text{ mol/L}$$

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.485gを計量し、100mLの容量フラスコに入れます。硝酸

( $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ ) 2mLを添加して、すべて完全に溶けるまで攪拌します。慎重に超純水を加えて、標線まで超純水を満たします。

● Cu保存溶液

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01 \text{ mol/L}$$

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  0.242 gを計量し、100mLの容量フラスコに入れます。約60mLの超純水に溶かします。硝酸 ( $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ ) 2mLを添加して、標線まで超純水を満たします。

● Hg保存溶液

$$c(\text{Hg}^{2+}) = 0.01 \text{ mol/L}$$

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.342gを計量し、100mLの容量フラスコに入れます。約60mLの超純水に溶かします。硝酸 ( $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ ) 2mLを添加して、標線まで超純水を満たします。

● Pb保存溶液

$$c(\text{Pb}^{2+}) = 0.01 \text{ mol/L}$$

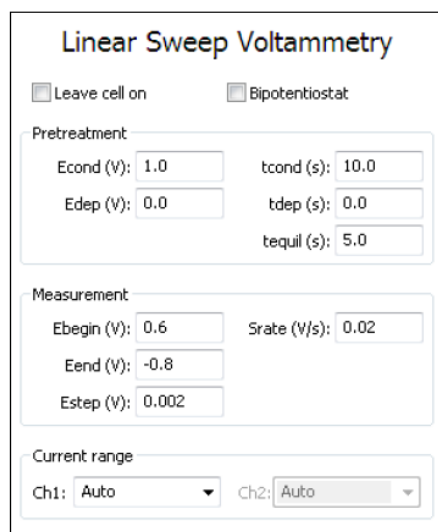
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0.331gを計量し、100mLの容量フラスコに入れます。約60mLの超純水に溶かします。硝酸 ( $w(\text{HNO}_3) = 65\%$ ) 2mLを添加して、標線まで超純水を満たします。

## 2.2 様々な金属のカーボン電極上での還元

測定溶液

11mLの支持電解質

電気化学測定パラメータ



The image shows a software window titled "Linear Sweep Voltammetry". It contains several sections for setting experimental parameters. At the top, there are two checkboxes: "Leave cell on" and "Bipotentiostat". Below this is a "Pretreatment" section with four input fields: "Econd (V): 1.0", "tcond (s): 10.0", "Edep (V): 0.0", and "tdep (s): 0.0". There is also a "tequil (s): 5.0" field. The "Measurement" section has four input fields: "Ebegin (V): 0.6", "Eend (V): -0.8", "Estep (V): 0.002", and "Srate (V/s): 0.02". At the bottom, there is a "Current range" section with two dropdown menus: "Ch1: Auto" and "Ch2: Auto".

図1：様々な金属の還元電位測定パラメータ（実験2.2）

### 2.2.1 手順

測定

図 1 に記されているボルタンメトリックパラメータを入力します。

鉛の還元電位

- ピペットで支持電解質 11mL を計量して測定溶液を作り、測定容器に入れます。スターラバーを測定容器に入れます。
- 新しいカーボン電極 (6.1208.110) を測定容器カバーに取り付けます。素手で活性な電極表面に触れないよう注意してください。電極を測定溶液に浸し、測定容器のカバーを閉めます。
- スターラのスイッチをオンにします。
- 電極の電気接点に水分や汚れがいつさい付着していないことを確認してください。次に電極ケーブルを接続します。
- スターラのスイッチをオフにします。
- 測定を開始します。
- ベースラインが安定するまで測定を繰り返します。これには通常、3～5 回の測定が必要です。溶液は測定のたびに攪拌しておかなければなりませんが、電位測定中は攪拌してはいけません。
- スターラのスイッチをオンにして、Pb 保存溶液 ( $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.01\text{mol/L}$ ) 0.2mL を加えます。溶液を 20 秒以上攪拌します。

i) スターラのスイッチをオフにして、鉛の還元を示す曲線を記録します。

j) 《File / Save as ...》で、曲線とパラメータを保存します。

銅の還元電位

a)～j)を繰り返し、ステップ h)で、Pb 保存溶液の代わりに Cu 保存溶液 ( $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01\text{mol/L}$ ) 0.2mL を加えます。

ビスマスの還元電位

a)～j)を繰り返し、ステップ h)で、Pb 保存溶液の代わりに Bi 保存溶液 ( $c(\text{Bi}^{3+}) = 0.01\text{mol/L}$ ) 0.2mL を加えます。

水銀の還元電位

a)～j)を繰り返し、ステップ h)で、Pb 保存溶液の代わりに Hg 保存溶液 ( $c(\text{Hg}^{2+}) = 0.01\text{mol/L}$ ) 0.2mL を加えます。

金の還元電位

a)～j)を繰り返し、ステップ h)で、Pb 保存溶液の代わりに Au 保存溶液 ( $\beta(\text{Au}^{3+}) = 1\text{g/L}$ ) 0.4mL を加えます。

## 評価

k) 2.2.2に示した方法で、各金属イオンについて還元信号のピーク値のところの電位を評価します。

l) 様々な金属のピーク値を比較して、還元電位順に並べたリストを作成します。

m) 測定された還元電位を、文献に記載されている標準還元電位データと比較します。値に差があれば、その理由を考察します。

### 2.2.2 曲線の評価

支持電解質のベースラインと、金属添加後の曲線を比較します。走査方向に、初めて現れる負の電流のシャープな立ち上がりが、添加された金属の還元の始まりを示しています。そのピーク値の電位を評価します。

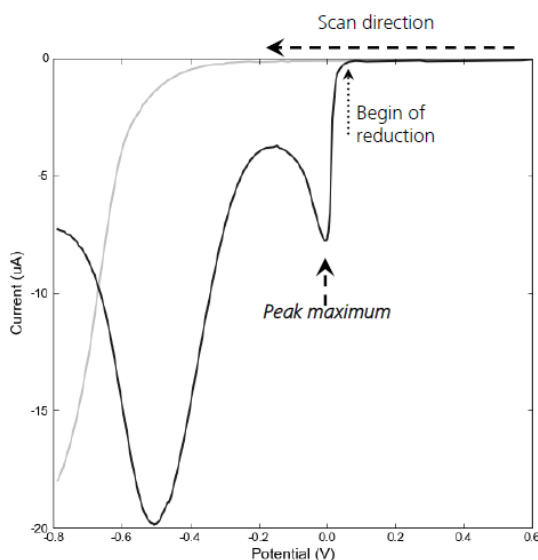
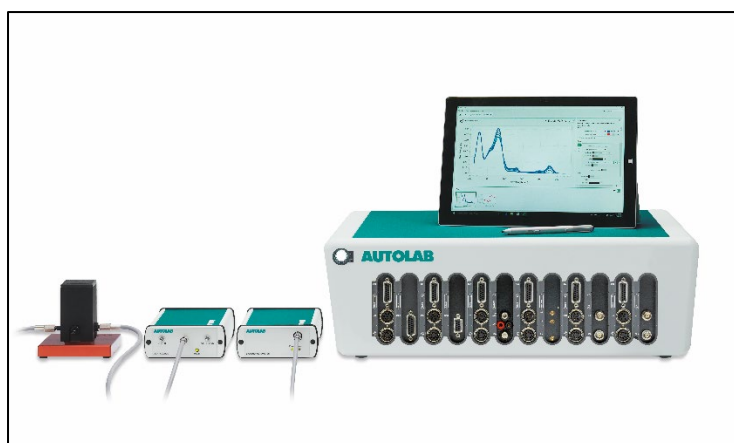


図2：実験2.2の曲線の評価例  
( — 電解質、— 金属イオン添加後の溶液)

### 2.2.3 補足

注意！ 水銀、鉛、銅およびその塩は環境にとって非常に有害です。使用不可能になった標準液は、適切な方法で廃棄してください。

電極は、試験する金属ごとに新しいものを使用することを推奨します。たいていの場合、金属を作用電極から定量的に除去するのは不可能です。残留金属があれば、そのあとの実験で、他の金属の還元挙動に影響を及ぼす可能性があります。



オートラボ PGSTATM204  
最大 12 のポテンシostat/ガルバノスタットと拡張モジュール 1 つを追加可能



μStat-i400  
教育用にも最適なモバイル設計

### 3 可逆的な酸化還元システム

#### p-アミノフェノールを用いた、低走査速度でのサイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリーは、電極反応のメカニズムや可逆性を調べるのに便利なツールです。例として、ここでは、有機化合物p-アミノフェノールを用いて、低走査速度で物質の可逆的な挙動を調べます。この実験では、可逆性を調べて、実験データから、Randles-Sevcik式を用いて、酸化・還元物質の拡散係数を計算します。

### 3.1 アクセサリーおよび試薬

#### 3.1.1 アクセサリー

910 PSTAT mini

電極ケーブル 6.2163.000

電極 6.1208.110 (WE - C、AE - C、RE - Ag)

測定容器、測定容器カバー、および測定容器ホルダー

その他のアクセサリ（910 PSTAT miniの付属品には同梱されません）

マグネチックスターラとスターラバー（Metrohm 728 Stirrerなど）

ピペット

容量フラスコ

#### 3.1.2 試薬

アンモニア溶液、分析用、 $w(\text{NH}_3) = 25\%$ 、CAS 1336-21-6

塩酸、分析用、 $w(\text{HCl}) = 30\%$ 、CAS 7647-01-0

硫酸、分析用、 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ 、CAS 7664-93-9

p-アミノフェノール塩酸塩、 $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 、MW 145.59g/mol、CAS 51-78-5

超純水タイプ 1（電気抵抗率  $> 18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、TOC  $< 10\text{ppb}$ ）

#### 調製済み溶液

- アンモニア緩衝液pH 9.5

$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1\text{mol/L}$

$c(\text{NH}_3) = 2\text{mol/L}$

500mLの容量フラスコに超純水を約300mL入れます。HCl(30%) 53mLとNH<sub>3</sub>(25%)

112.5mLを慎重に加えます。室温まで冷却したあと、標線まで超純水を満たします。

- 硫酸の希釈液

$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5\text{mol/L}$

1Lの容量フラスコに超純水を約900mL入れます。硫酸 ( $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ ) 27.78mLを慎重に加えます。溶液は非常に熱くなるので、注意すること！ 室温まで冷却したあと、標線まで超純水を満たします。

● p-アミノフェノール保存溶液

$c(\text{p-アミノフェノール}) = 0.01\text{mol/L}$

p-アミノフェノール塩酸塩0.145gを10mLの $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5\text{ mol/L}$ に溶かします。100 mLまで超純水を満たします。

## 3.2 実験

### 3.2.1 手順

測定溶液

10mLの $\text{H}_2\text{O}$

1mLのアンモニア緩衝液 pH 9.5

0.1mL の p-アミノフェノール保存溶液 ( $c(\text{p-アミノフェノール}) = 0.01\text{mol/L}$ )

The screenshot shows the 'Cyclic Voltammetry' software window. It has two checkboxes at the top: 'Leave cell on' and 'Bipotentiostat'. Below these are two sections: 'Pretreatment' and 'Measurement'. The 'Pretreatment' section contains three input fields: 'Econd (V): 0.0', 'tcond (s): 0.0', and 'Edep (V): 0.0'. Below these are two more fields: 'tdep (s): 0.0' and 'tequil (s): 5.0'. The 'Measurement' section contains five input fields: 'Ebegin (V): -0.2', 'Srate (V/s): 0.05', 'Evtx1 (V): 0.3', 'nscans: 1', and 'Evtx2 (V): -0.2'. Below these is one more field: 'Estep (V): 0.004'. At the bottom, there is a 'Current range' section with two dropdown menus: 'Ch1: Auto' and 'Ch2: Auto'.

図3: 実験3.2のパラメータ

### 測定

a) ピペットで超純水 10mL、アンモニア緩衝液 1mL、p-アミノフェノール保存溶液 (0.01mol/L) 0.10mL を計量して測定溶液を作り、測定容器に入れます。スターラーバーを測定容器に入れて、溶液をよく攪拌します。

b) 新しいカーボン電極 (6.1208.110) を測定容器カバーに取り付けます。素手で活性な電極表面に触れないよう注意してください。電極を測定溶液に浸し、測定容器のカバーを閉めます。

c) 電極の電気接点に水分や汚れがいつさい付着していないことを確認してください。次に

電極ケーブルを接続します。

d) サイクリックボルタモグラムと図3のボルタンメトリックパラメータを記録します。測定中は必ず、スターラのスイッチをオフにしておいてください。ボルタモグラムをメソッドのパラメータとともに保存します。

e) 溶液を攪拌します。

f) ボルタンメトリックパラメータの走査速度を0.02V/sに変更し、同じ電極でサイクリックボルタモグラムを記録します。測定中は必ず、スターラのスイッチをオフにしておいてください。

g) ボルタモグラムをメソッドのパラメータとともに保存します。

h) e)～g)を、走査速度0.03、0.04、0.05 V/sで繰り返します。

## 評価

i) 3.2.2に示した方法で、様々な走査速度でのピーク高さとピーク電位を評価します。

j) 反応が可逆的であった場合、3.2.3に示した基準を用いて評価を行います。サイクリックボルタモグラムで観察された反応について、メカニズムを導き出します。

k) 陽極の信号と陰極の信号について、走査速度の平方根 $\sqrt{v}$ の関数としてピーク高さをグラフにプロットします。2本の曲線について線形回帰を行い、線形回帰の傾斜およびRandles-Sevcik式を用いて、酸化・還元物質の拡散係数を計算します。

### 3.2.2 曲線の評価

陽極および陰極のピーク電位とピーク高さを評価します。ピーク電位については、カーソルまたは《ピーク測定ツール 1》が使用できます。ピーク高さの評価については、《ステップ測定ツール》を用いれば、ピーク値に対する残留電流から評価が行えるので、《ステップ測定ツール》を使用することを推奨します。

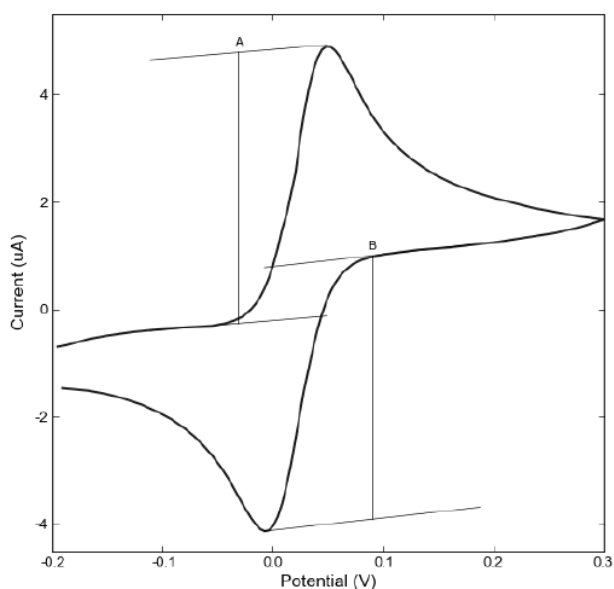


図4：実験3.2のピーク高さの評価例

### 3.2.3 補足

可逆プロセスの基準

- ピーク電位 $E_p$ は、走査速度 $v$ に左右されません。
- 陽極のピーク電位  $E_{p,a}$  と陰極のピーク電位  $E_{p,c}$  の差は（式 1）で表されます。

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 2.303 \frac{RT}{nF} \quad (\text{式 1})$$

$E_{p,a}$  - 陽極信号のピーク電位

$E_{p,c}$  - 陰極信号のピーク電位

$R$  - モル気体定数 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$  - 温度 (K)

$F$  - ファラデー定数 ( $9.648 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$n$  - 電子の数

$T=298\text{K}$  のとき

$$\Delta E_p = \frac{0.059}{n} V \quad (\text{式 2})$$

ピーク高さ $I_p \sim \sqrt{v}$

陽極のピーク高さ  $I_{p,a}$  と陰極のピーク高さ  $I_{p,c}$  は等価です。

Randles-Sevcik式

$$I_p = 0.4463 n F A c \sqrt{\frac{n F D v}{R T}}$$

$I_p$  - ピーク高さ

$A$  - 作用電極の面積

$c$  - 濃度

$D$  - 拡散係数

$v$  - 走査速度

p-アミノフェノールの安定性

p-アミノフェノールは決して、アルカリ性溶液中でそれほど安定しているものではありません。したがって、走査速度を変えて測定するときも、中断なく連続して行わなければなりません。

アルカリ性溶液中でp-アミノフェノールは、大気中の酸素により酸化されて、4-イミノ-シクロヘキサ-2,5-ジエノンになっており、これは容易に重合します：

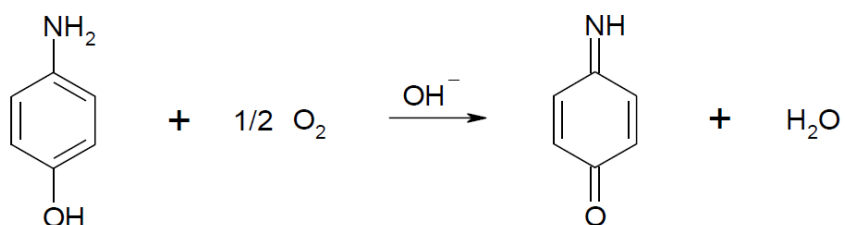


図5：p-アミノフェノールの酸化

測定溶液がわずかに黄色くなるのが、反応が起こっている証拠です。高分子化すると、茶色の沈殿物が生成します。

## 4. 準可逆的な酸化還元システム

### p-アミノフェノールを用いた、高走査速度でのサイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリーは、電極反応のメカニズムや可逆性を調べるのに便利なツールです。Richard S. Nicholson<sup>(7)</sup>は、ピーク電位間隔からの電子移動の標準速度定数  $k_s$  と準可逆的なシステムの走査速度を調べるシンプルなメソッドを開発し、公表しました。準可逆的なシステムの例として、ここでも p-アミノフェノールを用いつつ、実験 3 とは異なり、高走査速度で測定を行います。この実験では、可逆性を調べて、Nicholson のメソッドに基づき、実験データから標準速度定数を計算します。

#### 4.1 アクセサリーおよび試薬

##### 4.1.1 アクセサリー

910 PSTAT mini

電極ケーブル 6.2163.000

電極 6.1208.110 (WE - C、AE - C、RE - Ag)

測定容器、測定容器カバー、および測定容器ホルダー

その他のアクセサリー (910 PSTAT mini の付属品には同梱されません)

マグネチックスターラとスターラバー (Metrohm 728 Stirrer など)

ピペット

容量フラスコ

##### 4.1.2 試薬

アンモニア溶液、分析用、 $w(\text{NH}_3) = 25\%$ 、CAS 1336-21-6

塩酸、分析用、 $w(\text{HCl}) = 30\%$ 、CAS 7647-01-0

硫酸、分析用、 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ 、CAS 7664-93-9

p-アミノフェノール塩酸塩、 $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 、MW 145.59g/mol、CAS 51-78-5

超純水タイプ 1 (電気抵抗率  $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、TOC  $< 10 \text{ ppb}$ )

#### 調製済み溶液

- アンモニア緩衝液 pH9.5  $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \text{ mol/L}$   
 $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$   
500mL の容量フラスコに超純水を約 300mL 入れます。HCl (30%) 53mL と  $\text{NH}_3$  (25%) 112.5mL を慎重に加えます。室温まで冷却したあと、標線まで超純水を満たします。
- 希釈硫酸  
 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$  1L の容量フラスコに超純水を約

- p-アミノフェノール  
保存溶液

900mL 入れます。硫酸 ( $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ ) 27.78mL を慎重に加えます。溶液は非常に熱くなるので、注意すること！ 室温まで冷却したあと、標線まで超純水を満たします。  
 $c(\text{p-アミノフェノール}) = 0.01\text{mol/L}$   
 p-アミノフェノール塩酸塩 0.145g を 10mL の  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5\text{mol/L}$  に溶かします。100mL まで超純水を満たします。

## 4.2 実験

### 4.2.1 手順

測定溶液

10mL の  $\text{H}_2\text{O}$

1mL のアンモニア緩衝液 pH 9.5

0.1mL の p-アミノフェノール保存溶液 (0.01mol/L)

### ボルタンメトリックパラメータ

The screenshot shows the 'Cyclic Voltammetry' control window. It has two checkboxes at the top: 'Leave cell on' (unchecked) and 'Bipotentiostat' (checked). Below is the 'Pretreatment' section with fields for 'Econd (V): 0.0', 'tcond (s): 0.0', 'Edep (V): 0.0', 'tdep (s): 0.0', and 'tequil (s): 5.0'. The 'Measurement' section includes 'Ebegin (V): -0.25', 'Srate (V/s): 0.1', 'Evtx1 (V): 0.35', 'nscans: 1', 'Evtx2 (V): -0.25', and 'Estep (V): 0.004'. At the bottom, the 'Current range' section shows 'Ch1: +/- 100 uA' and 'Ch2: Auto'.

図6：実験4.2のパラメータ

### 測定

- ピペットで超純水 10 mL、アンモニア緩衝液 1 mL、p-アミノフェノール保存溶液 (0.01 mol/L) 0.10mL を計量して測定溶液を作り、測定容器に入れます。スターラバーを測定容器に入れて、溶液をよく攪拌します。
- 新しいカーボン電極 (6.1208.110) を測定容器カバーに取り付けます。素手で活性な電極表面に触れないよう注意してください。電極を測定溶液に浸し、測定容器のカバーを閉めます。
- 電極の電気接点に水分や汚れがいつさい付着していないことを確認してください。次に

電極ケーブルを接続します。

d) サイクリックボルタモグラムと図 6 のボルタンメトリックパラメータを記録します。測定中は必ず、スターラのスイッチをオフにしておいてください。

e) ボルタモグラムをメソッドのパラメータとともに保存します。

f) 溶液を攪拌します。

g) ボルタンメトリックパラメータの走査速度を 0.2 V/s に変更し、同じ電極でサイクリックボルタモグラムを記録します。測定中は必ず、スターラのスイッチをオフにしておいてください。

h) ボルタモグラムをメソッドのパラメータとともに保存します。

i) f)~h)を、走査速度 0.3、0.4、0.5V/s で繰り返します。

## 評価

j) 4.2.2 に示した方法で、様々な走査速度でのピーク高さとピーク電位を評価します。

k) 反応が可逆的であった場合、4.2.3 に示した基準を用いて評価を行います。

l) 実験で得られたピーク電位間隔 $\Delta E_p$  から標準速度定数  $k_s$  を計算して求めます。計算に必要な式 (式 4) と電荷移動のパラメータ $\psi$  (図 8) をまとめた表は、4.2.3 に記載しています。

### 4.2.2 曲線の評価

陽極信号および陰極信号のピーク電位とピーク高さを評価します。ピーク電位については、カーソルまたは《ピーク測定ツール 1》が使用できます。ピーク高さの評価については、《ステップ測定ツール》を用いれば、ピーク値に対する残留電流から評価が行えるので、《ステップ測定ツール》を使用することを推奨します。

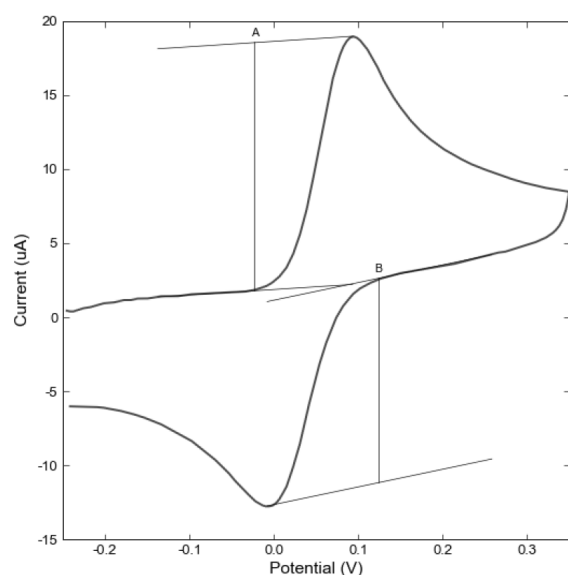


図7：実験4.2のピーク高さの評価例

### 4.2.3 補足

Nicholson(7)による電子移動の標準速度定数

$$\psi = \frac{\gamma^\alpha k_s}{\sqrt{\pi a v D_a}} \quad (\text{式 4})$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{D_a}{D_c}}$$

$$a = \frac{n F}{R T}$$

$\Psi$  - 電荷移動のパラメータ

$\alpha$  - 電荷移動係数

$k_s$  - 電子移動の標準速度定数

$v$  - 走査速度

$D_a$  - 還元物質の拡散係数

$D_c$  - 酸化物質の拡散係数

$n$  - 電子の数

$F$  - ファラデー定数 ( $9.648 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$R$  - モル気体定数 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$  - 温度 (K)

(a)

| $\psi^*$ | $\Delta E_p \cdot n / \text{mV}$ |
|----------|----------------------------------|
| 20       | 61                               |
| 7        | 63                               |
| 6        | 64                               |
| 5        | 65                               |
| 4        | 66                               |
| 3        | 68                               |
| 2        | 72                               |
| 1        | 84                               |
| 0.75     | 92                               |
| 0.5      | 105                              |
| 0.35     | 121                              |
| 0.25     | 141                              |
| 0.1      | 212                              |

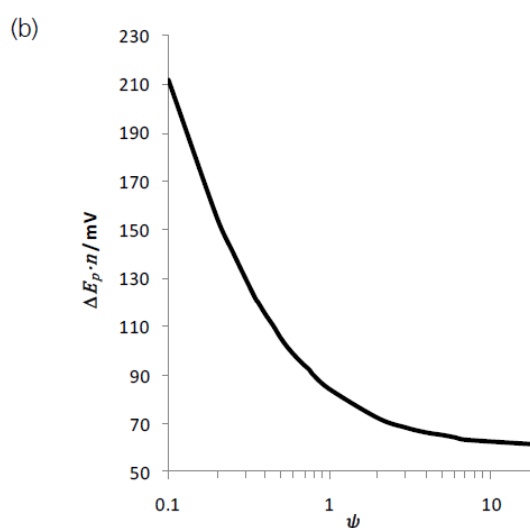


図8：サイクリックボルタンメトリーの動的パラメータによるピーク電位間隔の変動。(b)は (a) 表の値を片対数グラフに示したものです(7)。

$\psi \geq 0.5$ の場合、 $\Delta E_p$ の値は、 $0.3 < \alpha < 0.7$ なら、 $\alpha$ からはほぼ独立で、したがって、 $\alpha = 0.5$ を計算の近似値として使用することができます。

拡散係数を求める実験3を行わなかった場合、以下の値を計算に使用してかまいません：

$$= 3.81 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 3.17 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

※ (式4) 参照

※  $\alpha = 0.5$  のとき

### 可逆プロセスの基準

- ピーク電位  $E_p$  は、走査速度  $v$  に左右されません。
- 陽極のピーク電位  $E_{p,a}$  と陰極のピーク電位  $E_{p,c}$  の差は（式 2）で表されます。

$$\Delta E = \frac{0.059}{n} V \quad (\text{for } T = 298 \text{ K}) \quad (\text{式 2})$$

- ピークの高さ  $I_p \sim \sqrt{v}$
- 陽極のピークの高さ  $I_{pa}$  と陰極ピーク電位  $E_{pc}$  は等価です。

### p-アミノフェノールの安定性

p-アミノフェノールは決して、アルカリ性溶液中でそれほど安定しているものではありません。したがって、走査速度を変えて測定するときも、中断なく連続して行わなければなりません。

アルカリ性溶液中で p-アミノフェノールは、大気中の酸素により酸化されて、4-イミノ-シクロヘキサ-2,5-ジエノンになっており、これは容易に重合します：

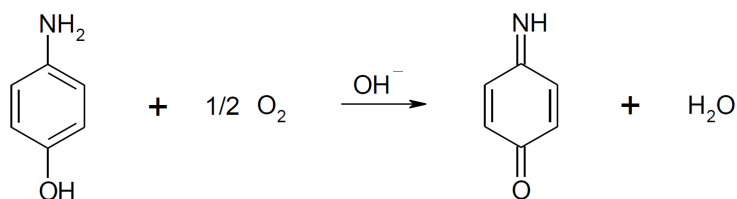


図 9 : p-アミノフェノールの酸化

測定溶液がわずかに黄色くなるのが、反応が起こっている証です。高分子化すると、茶色の沈殿物が生成します。

### 自動電流変動

高走査速度の場合は、自動電流変動をオフにしておかなければなりません。ポテンシオスタットの電流レンジは、測定に必要な最大電流によって、 $\pm 100 \mu\text{A}$  または  $\pm 10 \mu\text{A}$  に設定してください。

## 5 不可逆的な酸化還元システム

### ビタミン C のサイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリーは、電極反応のメカニズムや可逆性を調べるのに便利なツールです。ここでは、アスコルビン酸、すなわちビタミン C を不可逆的な挙動を示す物質の例として使用します。この実験では、可逆性を調べます。

### 5.1 アクセサリーおよび試薬

#### 5.1.1 アクセサリー

- 910 PSTAT mini
- 電極ケーブル 6.2163.000
- 電極 6.1208.110 (WE - C、AE - C、RE - Ag)
- 測定容器、測定容器カバー、および測定容器ホルダー

その他のアクセサリー (910 PSTAT mini の付属品には同梱されません)

- マグネチックスターラとスターラバー (Metrohm 728 Stirrer など)
- ピペット
- 容量フラスコ

#### 5.1.2 試薬

- 塩化カリウム溶液、 $c(\text{KCl}) = 3\text{mol/L}$ 、Metrohm 6.2308.020 など
- アスコルビン酸、puriss. p.a. (純度約 95%)、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 、CAS 50-81-7
- 超純水タイプ 1 (電気抵抗率  $> 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 、TOC  $< 10\text{ppb}$ )

#### 調製済み溶液

- 支持電解質  $c(\text{KCl}) = 0.1\text{mol/L}$   
ピペットで KCl 溶液 ( $c(\text{KCl}) = 3\text{mol/L}$ ) 6.67mL を計量し、200mL の容量フラスコに入れ、標線まで超純水を満たします。
- ビタミン C 標準液  $c(\text{ビタミン C}) = 0.1\text{mol/L}$   
アスコルビン酸 0.88g を計量し、50mL の容量フラスコに入れます。標線まで超純水を満たして、溶かします。  
ビタミン C は酸素と光に反応しやすいため、調製には脱気した超純水を使用し、この標準液は暗所で保管することを推奨します。標準液は必ず、その日に調製したものを使用してください。

## 5.2 実験

### 5.2.1 手順

測定溶液

11mL の支持電解質

0.1mL のビタミン C 標準液 (0.1mol/L)

ボルタンメトリックパラメータ

The screenshot shows the 'Cyclic Voltammetry' control window. It has two checkboxes at the top: 'Leave cell on' and 'Bipotentiostat'. Below these are two sections: 'Pretreatment' and 'Measurement'. The 'Pretreatment' section includes fields for 'Econd (V): 0.0', 'tcond (s): 0.0', 'Edep (V): 0.0', 'tdep (s): 0.0', and 'tequil (s): 5.0'. The 'Measurement' section includes fields for 'Ebegin (V): -0.1', 'Srate (V/s): 0.05', 'Evtx1 (V): 0.7', 'nscans: 1', 'Evtx2 (V): -0.1', and 'Estep (V): 0.005'. At the bottom, there is a 'Current range' section with two dropdown menus: 'Ch1: +/- 100 uA' and 'Ch2: Auto'.

図 10 : 実験 5.2 のパラメータ

測定

- ピペットで支持電解質 11mL、ビタミン C 標準液 (0.1mol/L) 0.10mL を計量して測定溶液を作り、測定容器に入れます。スターラバーを測定容器に入れて、溶液をよく攪拌します。
- 新しいカーボン電極 (6.1208.110) を測定容器カバーに取り付けます。素手で活性な電極表面に触れないよう注意してください。電極を測定溶液に浸し、測定容器のカバーを閉めます。
- 電極の電気接点に水分や汚れがいつさい付着していないことを確認してください。次に電極ケーブルを接続します。
- サイクリックボルタモグラムと図 10 のボルタンメトリックパラメータを記録します。測定中は必ず、スターラのスイッチをオフにしておいてください。ボルタモグラムをメソッドのパラメータとともに保存します。
- 溶液を攪拌します。
- ボルタンメトリックパラメータの走査速度を 0.1V/s に変更し、同じ電極でサイクリックボルタモグラムを記録します。測定中は必ず、スターラのスイッチをオフにしておいてください。
- ボルタモグラムをメソッドのパラメータとともに保存します。

h) e)～g)を、走査速度 0.15、0.2、0.25V/s で繰り返し

## 評価

i) 5.2.2 に示した方法で、様々な走査速度でのピーク高さとピーク電位を評価します。

j) 走査速度がピーク高さおよびピーク電位に及ぼす影響を調べ、なぜこれが不可逆的な反応となるかを考察し、ボルタモグラムに表れた反応のメカニズムを推測します。

### 5.2.2 曲線の評価

陽極のピーク電位とピーク高さを評価します。ピーク電位については、カーソルまたは《ピーク測定ツール 1》が使用できます。信号の高さの評価については、《ステップ測定ツール》を用いれば、ピーク値に対する残留電流から評価が行えるので、《ステップ測定ツール》を使用することを推奨します。

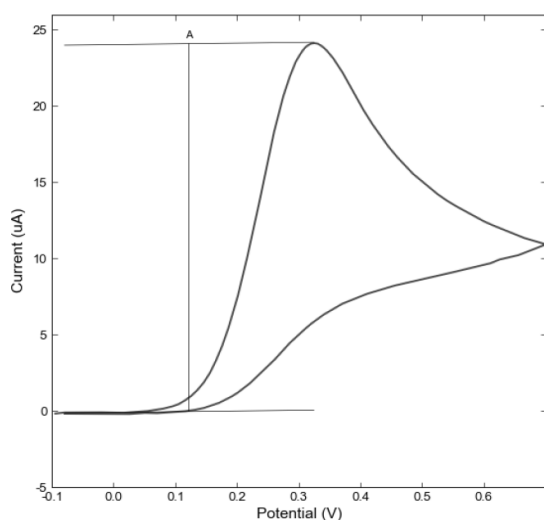


図 11：実験 5.2 のピーク高さの評価例

Monograph 電気化学測定 A workbook for 910 PSTAT mini より抜粋



メトロムジャパン株式会社

本社 〒143-0006  
東京都大田区平和島 6-1-1  
東京流通センター アネックス 9F  
TEL 03-4571-1746(EC 部) FAX 03-3766-2080  
e-mail metrohm.jp@metrohm.jp