

まえがき

電気化学分析では、溶液中の化学種と電極との間の電子のやりとり、溶液中での異種化学種間の電子のやりとり、水相 | 有機相界面のような異相界面でのイオンの移動、均一溶液内でのイオンの移動などを、電位、電流またはその両方によって観察して、多種多様な成分で構成される物質中の目的成分を認識し、その量と他成分の量の関係を明らかにする。また、それに適した装置や手法を開発する。

電気化学分析で測定される電位と電流は、反応のギブズエネルギーと反応の進行速度に相当し、定性分析、定量分析の根拠を与え、反応機構の理解にも重要な物理量である。にもかかわらず、その測定は、簡単な電極と電解セルおよび比較的安価で取り扱いの容易な装置（電解装置、電位差測定装置、電導度測定装置、記録計など）で行える。

電気化学分析法は、次のような優れた長所を有する。すなわち、

- ① 平衡論的、速度論的基盤を持った分析値を得ることができる
- ② 電流や電気量は、ファラデーの法則によって、物質量に関係付けられるので、絶対定量も可能である
- ③ 電気量に立脚すれば、高精度定量が可能である
- ④ 電位差測定法では、極めて広い濃度範囲の測定が可能である
- ⑤ 定量に利用する電位、電流、電導度などは分析目的化学種の化学形態に依存するので、化学状態別分析（スペシエーション）に適する
- ⑥ 電気化学分析で印加する電位や電流は外部回路によって容易に制御できるので、自動測定、遠隔操作測定、連続測定への適用が容易である

などである。

電気化学分析は、上記のような他の手法では得難い特徴を有し、測定も比較的容易であるが、一般には、難解な領域と考えられがちである。それは、基盤である電気化学の理解に、熱力学、反応速度論を中心に、量子化学、溶液化学、錯体化学、流体科学、電磁気学などの極めて広範な科学分野の知識が必要であり、また、体系的理解のために、数式の使用も多いためであろう。

本書では、電気化学の中で分析の実務に深く関わる部分を抽出して解説した。執筆にあたっては、装置や実験手法に関する部分を多くし、初心者入門を助けるように配慮したが、最低限必要な電気化学の基礎知識は、それが難解であっても省略しなかった。このような基礎知識は、分析対象をよりよく理解し、質の高い実験値を得るために、また、分析に適した装置や測定手法の開発のために有用と考えるからである。ただし、紙数の制限のため、十分な解説は叶わなかったため、さらに深い理解を望む読者は、章末に掲げた参考文献を参照されたい。

本書を通して、物理化学の考え方に貫かれた電気化学と方法論としての分析化学の協奏の妙味の一端でも感じていただければ、著者の望外の喜びである。また、電気分析化学の特徴がさらに活用され、科学の調和的発展と人類の福祉に活用されることを祈念している。

最後に、本書をご査読の上、貴重なご助言を賜りました編集委員の原口紘生(委員長)、渡會 仁、鈴木孝治の諸先生に厚くお礼申し上げます。また、執筆にあたってご協力とご激励をいただいた共立出版株式会社・編集部、酒井美幸氏に感謝します。

2012年8月

我が国のポーラログラフィー発祥の地、京都にて

木原壯林、加納健司

略号表

本書で使用した主な記号

次の表には、本書の中で使用した主な記号がまとめてある。特定の章だけで使用した記号については該当する章番号を付記した。また、研究分野によってはあまり使わないと思われる SI 単位や非 SI 単位については、その説明も加えた。

| 記号 | 意味 | 記号 | 意味 |
|------------|---|----------|--|
| a | 活量 | m | (a) 酸化還元反応に関与するプロトン数 |
| A | (a) 面積 (b) 吸光度 (Chapter 10) | | (b) 無次元化した電極反応速度定数 |
| c | 濃度 | | (c) (水銀滴下電極や液滴電極の) 流速 (Chapter 5) |
| C | 容量 | | (d) 質量 (Chapter 11) |
| D | (a) 拡散係数 (b) 分配比 (Chapter 8) | n | (a) 酸化還元反応に関与する電子数 (b) 屈折率 (Chapter 10) |
| e | 電気素量 | N | (a) 物質量 (b) 周波数定数 (Chapter 11) |
| E | (a) 電極電位 (b) 電圧 (c) 電場 (Chapter 11) | N_A | アボガドロ数 |
| E° | 標準酸化還元電位 | P | 膜透過係数 |
| E°' | 式量電位 | Q | 電気量 |
| $E_{1/2}$ | 半波電位, 中点電位 | r | イオン半径 |
| f | (a) 交流周波数 (b) フロー電解系の流速 (Chapter 7) | R | (a) 気体定数 (b) 抵抗 (c) 反射率 (Chapter 10) |
| F | (a) ファラデー定数 (b) 共振周波数 (Chapter 11) | S | 表面積 (Chapter 10) |
| G | ギブズエネルギー | t | (a) 時間 (b) 輸率 (Chapter 9) |
| I | (a) 電流 (b) イオン強度 (Chapter 9) (c) 光強度 (Chapter 10) | T | 絶対温度 |
| k | (a) 反応速度定数 (b) ボルツマン定数 | u | イオン移動度 (Chapter 9) |
| k° | 標準反応速度定数 | v | (a) 電位掃引速度 (b) 反応速度 |
| K | (a) 平衡定数 (b) セル定数 | V | 体積 |
| K_a | 酸解離定数 | z | イオンや電子の電荷数 |
| K_{ip} | イオン対生成定数 | Z | インピーダンス |
| K_{sp} | 溶解度積 | α | (a) 転移係数 (b) 解離度 (Chapter 9) |
| K_{st} | 錯生成定数 | β | 緩衝能 (Chapter 4) |
| | | γ | 活量係数 |

記号 意味

| | |
|---------------|---|
| Γ | (a) 吸着量, 表面過剰量 (b) 選択係数 (Chapter 8) |
| δ | 拡散層の厚さ |
| ε | (a) (比) 誘電率 (b) クーロメトリーの電解効率 (Chapter 7) (c) 吸光係数 (Chapter 10) |
| η | 溶媒の粘性率 |
| θ | 入射角 |
| κ | 比伝導率 |
| λ | (a) クーロメトリーの減衰定数 (Chapter 7) (b) イオン電気伝導率 (Chapter 9) |

単位

| | |
|----|---|
| M | 濃度の単位 (= mol dm ⁻³) |
| L | リットル (= dm ³) |
| mL | ミリリットル (= cm ³) |
| F | ファラッド (= C V ⁻¹) |
| P | ポアズ (= 1 g cm ⁻¹ s ⁻¹ = 0.1 Pa s) |
| S | ジーメンズ (= Ω^{-1}) |

記号 意味

| | |
|------------------|-------------------------------|
| Λ | モル電気伝導率 |
| μ | 化学ポテンシャル |
| μ° | 標準化学ポテンシャル |
| $\tilde{\mu}$ | 電気化学ポテンシャル |
| ν | 動的粘性係数 |
| ρ | (a) 比抵抗 (Chapter 9) (b) 密度 |
| ϕ | 内部電位 |
| $\Delta\phi$ | ガルバニ電位差 |
| χ | 表面電位 |
| Ψ | 外部電位 |
| ω | 交流周波数 (角速度) |
| $\tilde{\omega}$ | RDE 回転角速度 |