

15. 電気分析法

[1] 電極 (electrode)

金属電極 (metal electrode), 気体電極 (gas electrode),
酸化還元電極 (oxidation-reduction electrode), 第二種電極 (electrode of the second kind)

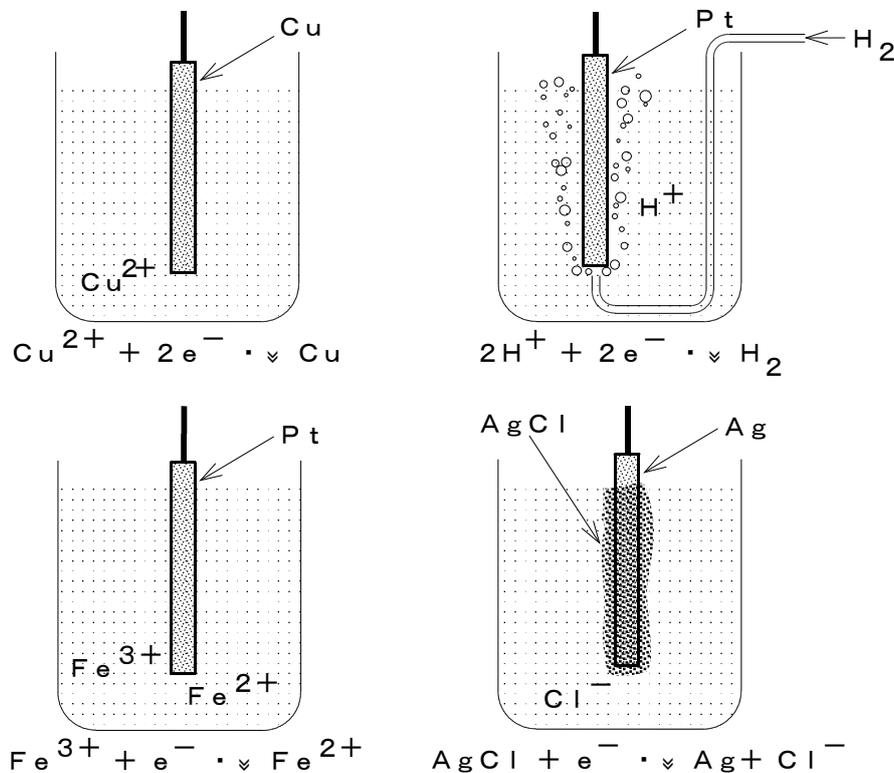


図1. 電極

[問1] つぎの電極の反応を書け。

- (a) 亜鉛を使った金属電極
- (b) ニッケルを使った金属電極
- (c) 酸素(過酸化水素を含む溶液)を使った気体電極
- (d) 塩素を使った気体電極
- (e) Ce(III) と Ce(IV) を含む酸化還元電極
- (f) Sn(II) と Sn(IV) を含む酸化還元電極
- (g) 塩化水銀(I) からなる第二種電極

[2] ネルンスト (Nernst) の式

標準電極電位 (標準酸化還元電位), 標準水素電極

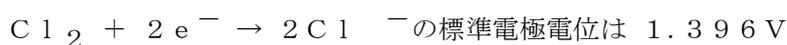
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right)$$

[問2] つぎの電極電位を求めよ。

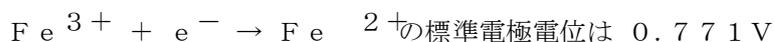
(a) 亜鉛イオン 0.05 mol/L を含む溶液に浸された亜鉛の電極



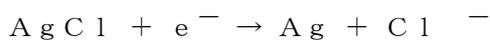
(b) 0.5 mol/L の塩素イオンを含む溶液と塩素ガス (1 atm) からできている気体電極



(c) 0.5 mol/L の Fe(II) イオンと 0.2 mol/L の Fe(III) イオンを含む酸化還元電極



[問3] 飽和 KCl 溶液でできている銀-塩化銀電極がある。 KCl 溶液の溶解度は、 25°C で、水 100 g に対して 26.4 g であり、



の標準電極電位は 0.2224 V である。

ネルンストの式の濃度の項は、正確には、重量モル濃度 (溶媒である水 1 kg に溶解している溶質の量 $[\text{mol}]$ で表される濃度) であるが、このイオンの活量係数が 1 であるとして、この電極の電位を求めよ。

[3] 参照電極

カロメル電極, 飽和カロメル電極 (saturated calomel electrode, SCE), 規定カロメル電極 (normal calomel electrode, NCE), 銀-塩化銀電極

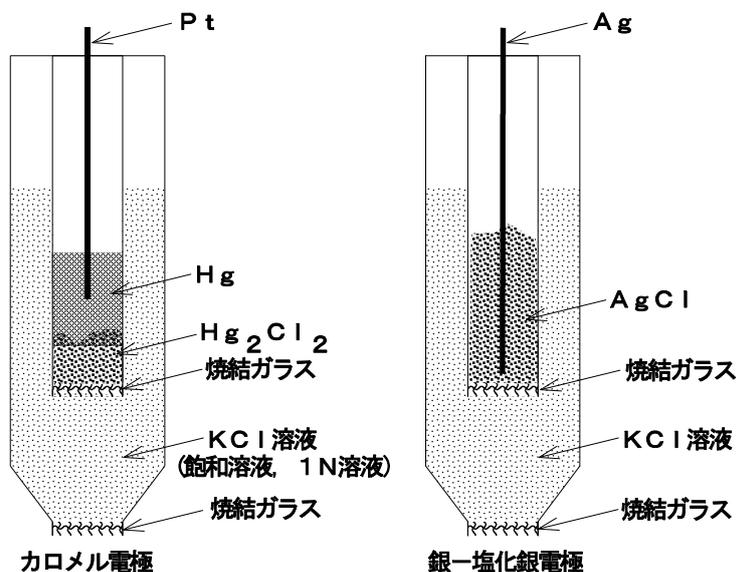


図2. カロメル電極と銀-塩化銀電極

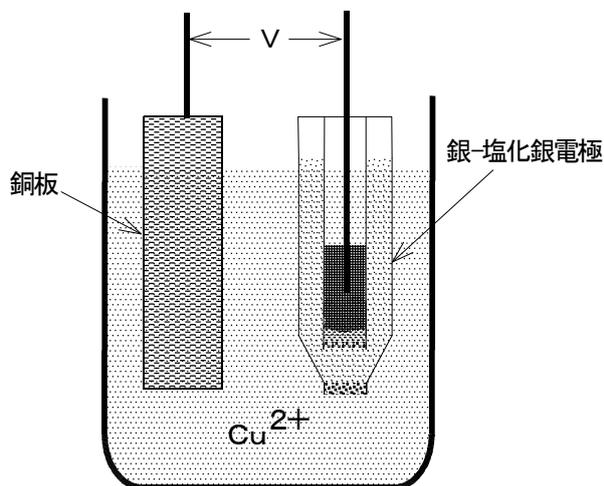
$$E_{\text{SCE}}/\text{V} = 0.2412 - 6.61 \times 10^{-4}(t/^{\circ}\text{C} - 25) - 1.75 \times 10^{-6}(t/^{\circ}\text{C} - 25)^2 - 9.10 \times 10^{-10}(t/^{\circ}\text{C} - 25)^3$$

$$E_{\text{NCE}}/\text{V} = 0.2801 - 2.75 \times 10^{-4}(t/^{\circ}\text{C} - 25) - 2.50 \times 10^{-6}(t/^{\circ}\text{C} - 25)^2 - 4.10 \times 10^{-10}(t/^{\circ}\text{C} - 25)^3$$

$$E_{\text{Ag-AgCl(飽和KCl)}}/\text{V} = 0.199 - 0.99 \times 10^{-3}(t/^{\circ}\text{C} - 25) - 1.80 \times 10^{-6}(t/^{\circ}\text{C} - 25)^2$$

$$E_{\text{Ag-AgCl(3.3M KCl)}}/\text{V} = 0.206 - 0.72 \times 10^{-3}(t/^{\circ}\text{C} - 25) - 0.22 \times 10^{-6}(t/^{\circ}\text{C} - 25)^2$$

[問4] 銅板を電極とした金属電極の標準電極電位は, 25°C で 0.337V である。 Cu^{2+} を 0.1mol/L 含む液に銅板を浸したものを一方の電極とし, もう一方の電極に, 銀-塩化銀電極(KCl 飽和溶液)を使用した。 25°C での2つの電極間の電位差 V を求めよ。



[問5] 25℃での塩化カリウムの溶解度は4.80 mol/kgであり、銀-塩化銀(KCl飽和溶液)の25℃での電極電位は0.199 Vである。銀-塩化銀(3.3 mol/kgのKCl溶液)の25℃での電極電位は、0.209 Vになることを確かめよ。

[問6] 0.1 Nの水素イオン濃度を持つ水素電極とSCEとを組み合わせると1組の電池を構成した。この電池の起電力(2つの電極間の電位差)を求めよ。

[問7] 水素電極とSCEとを組み合わせると1組の電池の起電力は、水素電極の水素イオン濃度によって変化する。起電力をpHの関数として示せ。

[4] 電解電圧

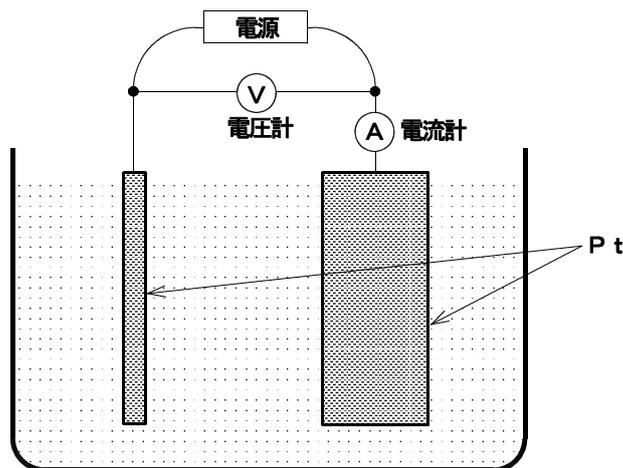


図3. 電解装置

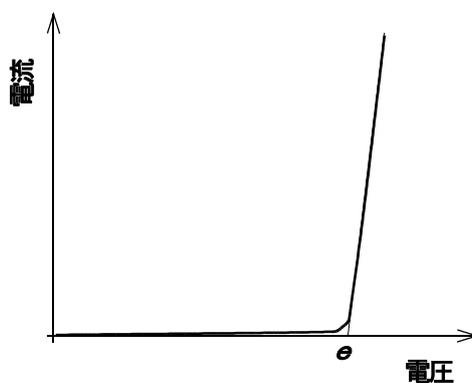
電解電圧 (e)

図4. 電解電圧

[問8] 銅イオン 0.001 mol/L を含む $\text{pH}=1$ の水溶液を電解した。陰極では銅イオンの還元反応が、陽極では水の酸化反応が起こる。

(a) 陰極側では、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ の反応が起こり、その標準電極電位は 0.337 V である。陰極側の電極電位を求めよ。

(b) 陽極側では、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ の反応が起こっていて、その標準電極電位は、 1.229 V である。 $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ mol/L}$ であることから、陽極側の電極電位を求めよ。

(c) 実際には、陽極側で酸化反応が持続的に進行するためには、余分の電圧 (過電圧) が必要である。この過電圧の大きさは、 0.44 V である。過電圧を考慮して、陽極側での電極電位を求めよ。

(d) この場合の電解電圧 (陰極と陽極の電位差) は 1.36 V であることを確かめよ。

[問9] $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ の標準電極電位は 0.7991V である。pHが 5, $[\text{Ag}^+]$ が $1.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ の状態で電解する。このときの電解電圧を求めよ。

ただし、過電圧は前問と同じであるとする。

[問10] Pb^{2+} イオンと Cd^{2+} イオンをそれぞれ 0.1mol/L を含む pH=3 の水溶液を電解した。陽極では水の酸化反応が、陰極では金属イオンの還元反応が起こる。

陽極での反応は、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ で、その標準酸化還元電位は 1.229V である。この陽極での過電圧は 0.44V である。

また、 Pb^{2+} イオンの金属 Pb への反応の標準酸化還元電位は -0.1288V であり、 Cd^{2+} イオンの金属 Cd への反応の標準酸化還元電位は -0.4019V である。

- (1) 溶液中の Cd^{2+} は還元されないで、 Pb^{2+} のみが金属 Pb に還元される条件を示せ。
- (2) Pb^{2+} イオンが還元反応によって 0.0001mol/L まで減少しても、(1) で示された条件のまま、 Pb^{2+} イオンが更に還元されるかどうかを確かめよ。もし、還元反応が起きない場合には、(1) の条件を変更せよ。

[5] 電量分析

定電位電量分析, 定電流電量分析

表1. 電量分析による定量

試料とその反応	電極	電位/V vs. S C E
$\text{Cr(VI)} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr(III)}$	P t	0. 1
$\text{Cu(II)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	H g	-0. 2 4
$\text{Ni(II)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	H g	-0. 9 5
$\text{As(III)} \rightarrow \text{As(V)} + 2\text{e}^-$	P t	1. 0 ~ 1. 2
$\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{e}^-$	P t	1. 0
$\text{Br}^- + \text{Ag} \rightarrow \text{AgBr} + \text{e}^-$	A g	0. 1 6
ニトロベンゼン + 4e^-	H g	-0. 9 5
ニトロメタン + 4e^-	H g	-1. 1 5
ピクリン酸 + 17e^-	H g	-0. 4

絶対定量

[問11] ピクリン酸が含まれている溶液中のピクリン酸量を, 電量分析で定量した。一定電流 1.2 mA で電解したところ, 936.5 s で電解電流が急激に減少した。ピクリン酸の量を求めよ。

[6] pH測定用電極

ガラス電極

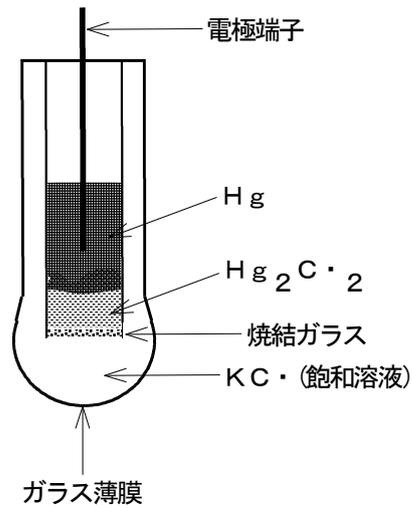


図5. ガラス電極

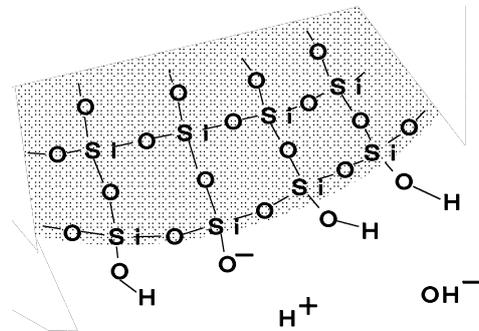
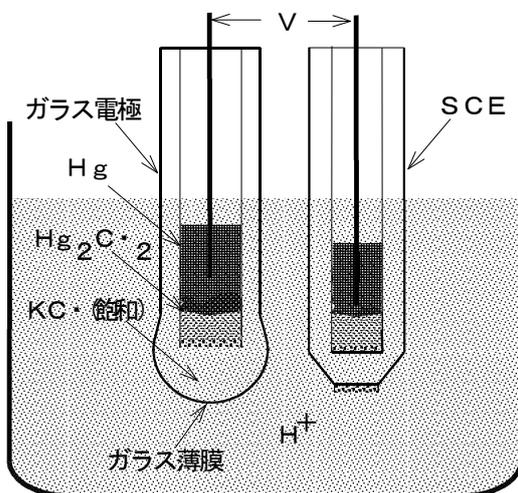


図6. ガラス薄膜の表面状態

応答速度, 操作性, 酸化性および還元性物質の共存, 測定範囲, コンタミネーション
破損, 補正, 強アルカリ性溶液
リモートセンシング

[問12] ガラス電極と飽和カロメル電極(SCE)とを, 下図のようにある水素イオン濃度の溶液中に設置した。ガラス薄膜の両端の電位を V_g としたとき, 電極間の電位 V はどれだけか。



[7] イオン電極

表2. イオン電極

電極の種類	測定イオン	感応膜の組成	測定範囲(mol/l)
ガラス膜電極	Na ⁺	酸化アルミニウム添加ガラス, 例えば	1~10 ⁻⁶
	K ⁺	Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	10 ⁻¹ ~10 ⁻⁵
	NH ₄ ⁺	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1~10 ⁻⁶
固体膜電極	F ⁻	LaF ₃	1~10 ⁻⁶
	Cl ⁻	AgCl+Ag ₂ S, AgCl	1~10 ⁻⁵
	Br ⁻	AgBr+Ag ₂ S, AgBr	1~10 ⁻⁶
	I ⁻	AgI+Ag ₂ S, AgI	1~10 ⁻⁷
	SCN ⁻	AgSCN+Ag ₂ S	1~5×10 ⁻⁶
	CN ⁻	AgI+Ag ₂ S, AgI, Ag ₂ S	10 ⁻¹ ~10 ⁻⁷
	S ²⁻	Ag ₂ S	1~10 ⁻⁶
	Ag ⁺	Ag ₂ S	1~10 ⁻⁷
	Pb ²⁺	PbS+Ag ₂ S	10 ⁻¹ ~10 ⁻⁷
	Cd ²⁺	CdS+Ag ₂ S	1~10 ⁻⁷
	Cu ²⁺	CuS+Ag ₂ S	1~10 ⁻⁸
Hg ²⁺	AgI, Ag ₂ S		
液 ¹⁾ 体膜電極	NO ₃ ⁻	Ni-パソフェナントロリン/NO ₃ ⁻	1~10 ⁻⁵
	ClO ₄ ⁻	Fe-パソフェナントロリン/ClO ₄ ⁻	1~10 ⁻⁶
	Cl ⁻	ジメチルジステアリルアンモニウム/Cl ⁻	1~10 ⁻⁵
	BF ₄ ⁻	Ni-パソフェナントロリン/BF ₄ ⁻	1~10 ⁻⁵
	Ca ²⁺	ジデシルリン酸/Ca ²⁺	1~10 ⁻⁶
	K ⁺	バリノマイシン/K ⁺	1~10 ⁻⁶
	NH ₄ ⁺	ノナクチン/モナクチン/NH ₄	10 ⁻¹ ~10 ⁻⁶
M ^{2+ 2)}	ジデシルリン酸/M ²⁺		
隔膜型電極	NH ₄ ⁺	pH 感応ガラス	
	HSO ₃ ⁻	pH 感応ガラス	
	HCO ₃ ⁻	pH 感応ガラス	
	NO ₂ ⁻	pH 感応ガラス	
	S ²⁻	Ag ₂ S	
	CN ⁻	Ag ₂ S	

[8] バイオセンサー

表3. バイオセンサー

種類	センサーの構成	測定対象の例
酵素センサー (電極型)	酵素膜/O ₂ 透過膜/O ₂ 電極	グルコース, コレステロール, 尿酸, エタノール, ピルビン酸, モノアミン
	酵素膜/H ₂ O ₂ 透過膜/H ₂ O ₂ 電極	グルコース, コレステロール
	酵素膜/pH電極	中性脂質, ペニシリン
	酵素膜/CO ₂ 透過膜/pH電極	アミノ酸
	酵素膜/NH ₃ 透過膜/pH電極	尿素, クレアチニン, NO ₃ ⁻ , アミ ノ酸
(サーミスター型)	酵素膜/CN電極	アミグダリン
	酵素膜/O ₂ 電極またはH ₂ O ₂ 電極	グルコース, アセチルコリン
(FET型)	酵素粒子/サーミスター	ペニシリンG, 乳糖, パラチオ ン, ATP
(フォトダイオード型)	酵素膜/ISFET	ペニシリン, アルブミン, 尿素, グルコース
	酵素膜/フォトダイオード	H ₂ O ₂ , グルコース
微生物センサー	微生物膜/O ₂ 電極	グルコース, メタノール, エタノ ール, 酢酸, アンモニア, ナイス タチン, BOD
	微生物膜/白金電極	ギ酸, ビタミンB ₁
	微生物膜/CO ₂ 透過膜/pH電極	グルタミン酸, リジン
	微生物膜/NH ₃ 透過膜/pH電極	グルタミン, アルギニン, アスパ ラギン酸
	微生物膜/pH電極	ニコチン酸, セファロスポリン
免疫センサー	抗体/TiO ₂ 電極	HCG
	抗体(抗原)膜/Ag-AgCl電極	梅毒抗体, 血液型, アルブミン, IgG
	抗体/圧電体	IgG
	酵素標識抗原(抗体)/抗体膜/ O ₂ 電極	IgG, HCG, AFP
	酵素標識抗体-抗原アナログ複 合体膜/O ₂ 電極	オクラトキシンA, インシュリ ン, チロキシン(T ₄)
オルガネラセンサー	電気化学活性物質標識抗原(抗 体)/抗体/光ファイバー	アルブミン
	オルガネラ膜/O ₂ 電極	NADH (ニコチンアミドアデニ ン, ジヌクレオチド(還元型))
組織センサー	組織/Ag-AgCl電極	Na ⁺

[9] 参考図書

- (1) 田中 誠之, 飯田 芳男「機器分析(三訂版)」裳華房, 1996, p245
- (2) J.W.ロビンソン(氏平 祐輔)「機器分析—基礎と応用—」講談社, 1978, p424
- (3) 武内 次夫編「工業分析化学 上巻」学術図書, 1965, p280

[10] 総合問題

[問13] * 白金電極(陰極)と銀電極(陽極)を硝酸銀水溶液に浸し、10Aの電流を10分間通じ電気分解を行った。次の問に答えよ。

(1) このような電気分解における定量法を説明する法則は何と呼ばれるか。

(2) 上記の条件で陰極に析出する銀の重さを求めよ。なお、銀の原子量は107.868とする。

[問14] * 次の語句を説明せよ。

- (イ) 機器分析における感度と検出限界
- (ロ) ランベルトーベールの法則
- (ハ) ボルタンメトリー

