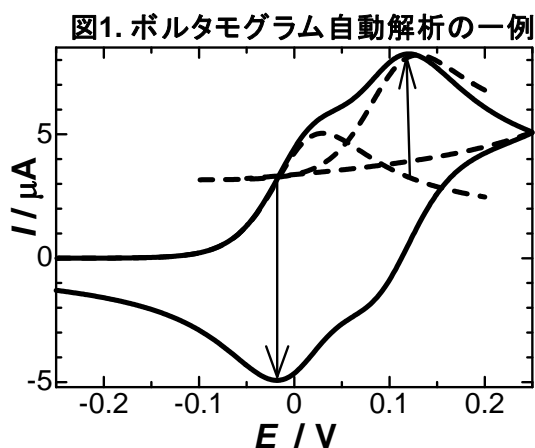


ディビジョン番号	11
ディビジョン名	電気化学

大項目	4. 電気化学計測／電気化学反応
中項目	4-1. 電気化学計測
小項目	4-1-1. 電気化学計測

概要（200字以内）



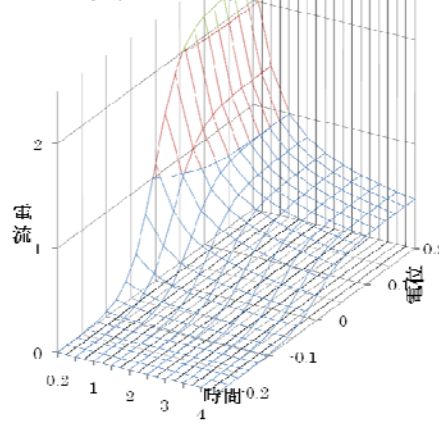
電位測定法と電流測定法が基本である。前者は主として化学平衡に近い状態の情報、特に生体内等の局所反応の分析に優れている。後者はミリ秒より遅い応答を知るための電位掃引ボルタンメトリおよび高速応答を得るための交流インピーダンスが主流である。そのハードウェアは小型化・汎用型に向かう。ソフト的な技術革新として、専門外の人にも利用できるデータベースや自動解析・解説装置（図1）が組み込まれるであろう。

現状と最前線

電気化学計測には電位測定と電流測定があり、前者は電流を流さずに平衡または定常に近い状態の熱力学的量を測定するのに用いられている。測定した電位はネルンスト式に基づいて、酸化還元反応と結び付けられる。電位測定は原理と直結した計測法であるから、時代によって変わらない。しかし、新規酸化還元種や錯形成剤およびそれらの固定化方法など組み合わせが多様なので、必要に応じて発展していく。測定には酸化還元反応の再現性と安定性および選択性が鍵となる。現在の参照電極の安定性および精度が1 mV程度であるから、熱力学量は約0.1 kJの誤差を含んでいる。

現在用いられる電流計測法は、定電位ステップ法、電位掃引法、電位パルス法、バルク電解法、対流法、微小電極法、交流インピーダンス法などがある。電流は電解電位と時間の関数であるので（図2）、電位と時間の制御の仕方により、測定方法固有の特徴が現れる。それぞれの特徴、たとえば高速測定、高い電位分解能、定常性、高い電流感度などが活きる使用法をすべきであろうが、実際は便

図2. 電位と時間によって変化する電流応答



利さが優先している。どの電位で反応するかのを概要を把握するためのサイクリックボルタメトリ、電極反応挙動を抵抗と静電容量に置き換える交流インピーダンス法が最も頻繁に用いられている。今後は正確さよりもますます便利さが重宝されるであろう。サイクリックボルタメトリでは、数ミリ秒から数分に変化する電気化学応答を「電気化学スペクトル」状の電流-電位曲線の形を得る。ただし電極反応は微量の破壊測定であるから、電流を検出するために思いもよらぬ物質を電極近傍に作ってしまう。そこで電位掃引範囲を変えることにより、本来ある物質か、測定する上で作った物質かを探り出す必要がある。一方、電流値は反応物の物質移動や反応速度に依存するので、電位掃引速度を変えて律速段階を探る必要がある。このような煩雑さを考えずに導いてくれるチュートリアルソフトウェアが開発されるであろう。その基になるのはボルタモグラムの自動解析 (図 1) であるから、高い知能をもったボルタモグラム総合開発装置が生まれるであろう。豊富なデータベースも必要とする。一方、交流インピーダンス法は電気化学反応全体を電気抵抗とコンデンサからなる等価回路に置き換えて、各素子の値を求める。等価回路の置き換えと意味づけに難しさがあるばかりでなく、電気化学に本質的な電位情報が薄くなる。しかし便利さと専門家以外の人へのわかりやすさのため、今後とも利用価値が高い。

現在のポテンシostatでは1 pA まで電流感度がある。電流だけの測定装置では1 fA も可能であり、将来は1 fA を測定できるポテンシostatができるであろう。ただし参照電極は1 mV 位の不安定さがあるので、微小電流の意味づけが難しい。1 秒間に1 fA の電流を測定できるとしたら、その電気量は酸化還元分子6000個に相当する。1イオン反応の検出にはほど遠いが、この数の一価イオンが対イオンなしに0.1 nm中の球体に入ると、ガウスの法則から0.1 Vの電位を上げると考えると、神経伝達機構に大きな寄与をする可能性もある。

新作の測定装置はUSBメモリの付属品とみなされるほどの小型化されているが、ポテンシostatの概念が消えうせるほど小型化便利化されるだろう。他の測定法と組み合わせるため、メモリチップの先から出る探針先端部が電気化学セルと電極にすることも可能である。

将来予測と方向性

・5年後までに解決・実現が望まれる課題

専門家以外の人にも容易に電気化学計測ができる支援ソフト (教科書的なチュートリアル) の開発が望まれる。USBメモリの付属品を電気化学セルとする小型の電気化学測定装置が汎用化される。

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

データベースの組み込み、自動解析装置の組み込みなどのソフト的な完成を目指すと同時に、神経伝達等の生体中の微量反応に関する微量サンプル・極微小電流の測定方法の開発が望まれる。

キーワード

ボルタメトリ、電流電位曲線、ネルンスト式、交流インピーダンス、極微小電流

(執筆者: 青木 幸一)