

溶液抵抗と iR 補償について

渡辺訓行 (ビー・エー・エス)

前回、ポジティブフィードバックについて述べた。そこでは未補償溶液抵抗 (R_u) はポテンシostatが測定してくれると記述した。しかしどのようにポテンシostatが測定するかはふれなかった。でも、どのように？と思う人がおられるようなので今回はその辺のことを確かにおきたいと思います。ここでの記述のもとになっている文献も挙げておきます (P. He, L. R. Faulkner, Anal. Chem., 58, 517(1986))。

3電極セルのインピーダンスは図1のように表すことができる。 Z_f は活性種のレドックス反応に関わるファラデーインピーダンスです (ここでは活性種の拡散に関わ

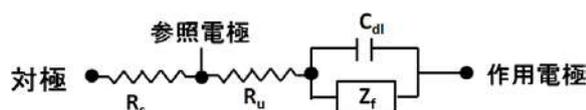


図1. 3電極セルのインピーダンス

るインピーダンスを考慮しない)。溶液抵抗は参照電極を挟んで対極と参照電極、および参照電極と作用電極の間にあるが (それぞれ R_s 、 R_u で表す)、ポテンシostatは R_s を考慮できるが R_u を認識できない (そのため、セルに流れる電流と未補償溶液抵抗の積 $i \times R_u$ によって引き起こされる電位降下分をコントロールできない)。レドックス反応が起こらない電位では Z_f は無限大に近いと考えてもよいので二重層容量 C_{dl} が未補償溶液抵抗に直列に入る等価回路で置き換えて考えてよい。

このような回路に小さなステップ電圧、 ΔE (50 mV 程度の) を印加するとき流れる応答電流を模式的に描くと図2のようになる。式で表すと $R_u C_{dl}$ の時定数を持つ指数関数で与えられる (次式)。

$$i(t) = (\Delta E / R_u) \exp(-t / R_u C_{dl})$$

$t=0$ では指数関数は1ですから $i(0) = \Delta E / R_u$ となります。つまり電位印加直後の電流値が知られるならば ΔE は設定値であり既知ですから (例えば 50 mV と設定した場合) R_u が求められることになります。

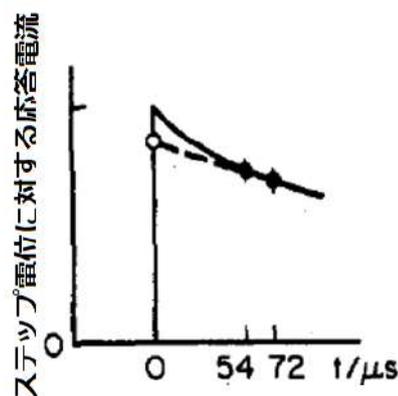


図2. ステップ電位に対する応答電流の時間変化

時間ゼロにおける電流値は、図2に描くようなやり方、すなわち電位ステップ後の2つの時点での電流値を測定し (図では 52、72 マイクロ秒)、それをゼロ時間に外挿することで近似的に求められる。セルの時定数 ($R_u \times C_{dl}$ で与えられる) がポテンシostatの立ち上がり時間に比較して小さいとき誤差は大きくなるが、そのような場合は R_u が小さいことを意味し、 iR 補償自体がほとんど必要ない。このようにして求めた溶液抵抗を使ってポジティブフィードバックを行うわけです。参照電極の位置によりおおいに R_u は影響を受けるので、作用電極のできるだけ近くに設置し、測定ごとに変動しないように注意することが望ましい。微小電極における微小電流下では、影響が小さいので溶液抵抗の問題は少ない。電流量の大きなバルク電解では電位設定に余裕があるので、比較的問題は少ない。 iR 補償は補償量が多いと不安定化の原因になるのでくれぐれも注意をしてください。

本文の内容を無断で引用・複写・複製することを禁じます。

ビー・エー・エス株式会社 03-3624-0331 <http://www.bas.co.jp/1744.html>