

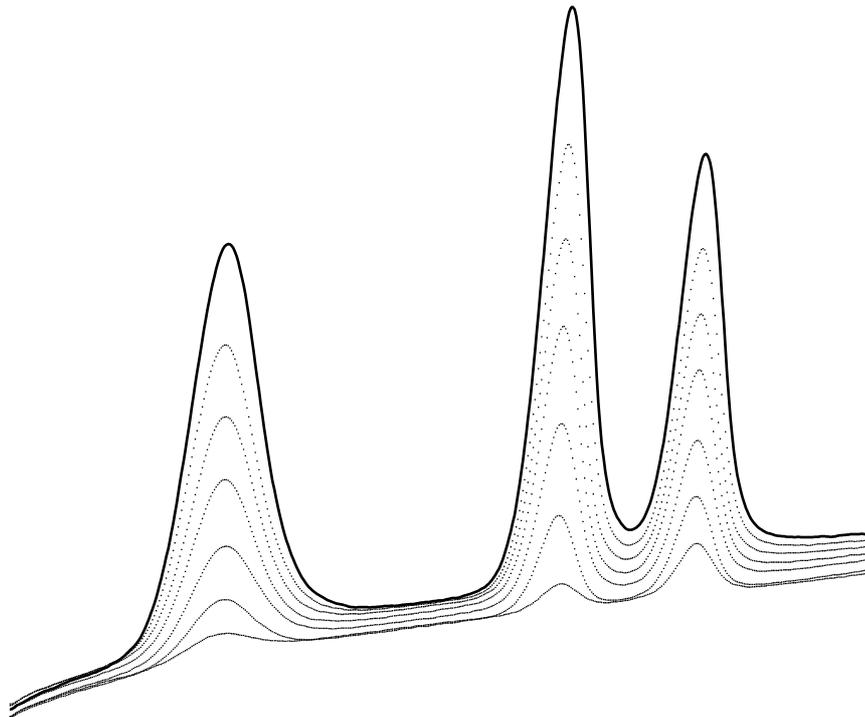
VERSION 1.5

日本語解説書

# EChem

## User's Guide

電気化学実験における  
Chart と Scope ソフトウェアの  
使用解説付き



このマニュアルは現時点での可能な限り正確な情報を記載しています。ただし、記載されているソフトウェア、およびハードウェアに関する事柄は将来変更されることがあります。eDAQ Pty Ltd は必要に応じ、仕様等の変更を行う権利を有します。変更後の内容につきましては、そのつどお手元に配布されます。

#### DAQ 社の商標

MacLab と e-corder は eDAQ Pty Ltd の登録商標です。e-corder などのデータ記録装置の特定のモデル名称は eDAQ Pty Ltd の商標です。

Chart, EChem, Histogram, Peaks, Scope, DoseResponse, UpdateMaker, UdaterUser (ソフトウェア)、PowerChrom (ソフトウェアとハードウェア) は eDAQ Pty Ltd の商標です。

#### その他の商標

Apple, Apple logo, AppleTalk, Geneva, HyperCard, ImageWriter, LaserWriter, Macintosh, StyleWriter は Apple Computer Inc. の登録商標です。Power Macintosh PowerBook, PowerTalk, Quadra, QuickDraw, System 7, TrueType は Apple Computer, Inc. の商標です。Windows 95, Windows 98, Windows NT は Microsoft Corporation の商標です。

PostCRIPT は Adobe Systems, Incorporated の登録商標です。

BAS は Bioanalytical Systems Inc. の商標です。PAR と EC&G PARC は EG&G Princeton Applied Research の商標です。Polarecord は Metrohm Ltd の商標です。HEKA は HEKA Instrument Company の商標です。PINE は PINE Instrument Company の商標です。Cypress は Cypress Systems Inc. の商標です。AMEL は AMEL の商標です。

IGOR & IGOR Pro (ソフトウェア) は Wavemetrics Inc の商標です。

EChem 1.3 ソフトウェア : Michael Macknight, Peter Bromley, Bruce Warrington, & Michael Hamel.

EChem 1.5 ソフトウェア : Lev Possajennikov 著。

文書 : Paul Duckworth 著。

文書番号 : U-MS600-UG-03A

Copyright © July 1999

eDAQ Pty Ltd

Unit 6, 4 Gladstone Road

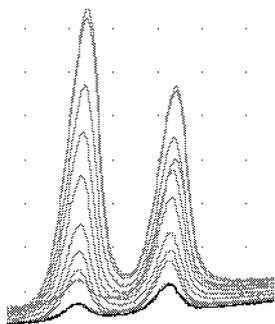
Castle Hill, NSW 2154

AUSTRALIA

e-mail: info@eDAQ.com.au

<http://www.eDAQ.com>

eDAQ 社はすべての権利を保留します。この文書のいかなる部分も予め書面による許可なしに複製することはできません。



# 目次

## 目次 iii

### 1 始めに 1

- EChem を使う上で知っておくこと 2
  - スタートする前に 2
  - 本書の活用法 2
- 必要なシステム環境 3
  - Apple Macintosh 3
  - Microsoft Windows 3
- EChem システム 4
  - 解析オプション 4
- インストールの手順 5
- EChem の初期化 6
  - EChem を終了する 6

### 2 EChem の紹介 8

- EChem の概要 9
- EChem ファイルを開く 11
  - EChem ファイルを閉じる、終了する 12
- メインウィンドウ 13
- 記録 17
  - 記録中のディスプレイ 17
  - 記録中の停止 17
  - 記録の長さ 17

### 3 EChem の設定 19

- 他社製ポテンシostatの使用 20
  - e-corder への接続 20
  - 入力レンジの調節 21
  - Input Amplifier ダイアログボックスの使用 21
  - 単位変換 24
- eDAQ 社製のポテンシostat 26
  - ポテンシostat設定の変更 26
  - Potentiostat ダイアログボックス 26

### 4 データのディスプレイと解析 30

- EChem メインウィンドウ 31
  - IE 対 t ディスプレーその他の機能 31
- 軸 32
- 軸のドラッグと伸縮 34
- グラフ線、パターン、カラー 34
  - オーバーレイ表示 35
- ナビゲート 36
- ページのオーバーレイ表示 37
  - ページボタンの使用 37
- ズームウィンドウ 38
- ディスプレイと印刷の解像度 40
- データ値の読み取り 41
  - マーカの使用 41
  - ベースラインの設定と除去 42
  - マーカミニウィンドウ 43
- バックグラウンド減算 44
- Data Pad 45
  - Data Pad にデータを追加する 46
  - コラムのセットアップ 47
  - Data Pad ミニウィンドウ 48
  - Data Pad の印刷 48
- 演算関数 48
  - サンプリング速度 49
  - チャンネル機能 49
  - Math 50
  - Function(関数) 51
- Notebook 54
- Page Comment ウィンドウ 53

### 5 ファイルの取り扱い 55

- データを選択する 56
- データを編集する 57
- データを転送す 58
  - Clipboard 59

波形からの読み取り 60	Sampling ダイアログ 126
マーカを使う 60	Multi Pulse データをディスプレイする 128
ベースラインの設定と除去 61	マルチパルスアンペロメトリ 129
保存オプション 63	パラメータ 129
ファイルを追加する 66	パルスを定義する 130
テキストファイル 67	Sampling ダイアログ 132
印刷 68	MultiPulse アンペロメトリックデータをディスプレイする 132
Page Setup 68	Apply Technique... コマンド 133
プリントコマンド 70	ポーラログラフテクニク 134
<b>6 EChem のカスタム化と自動化 73</b>	<b>8 その他の技法 135</b>
プリファランス 74	始めに 136
Menus 74	AC ボルタメトリ 136
コントロール 75	高速スキャン技法 137
Options 76	Fast Cyclic Voltammetry 138
スタートアップ 77	低電流実験 139
緊急アクセス 77	クロノアンペロメトリ 140
マクロ 79	クロノアンペロメトリと Chart 140
マクロを記録する 79	クロノアンペロメトリと Scope 144
マクロを作動する 81	クロノクーロメトリー 145
マクロを削除する 81	クロノポテンシオメトリ 146
マクロで別のマクロを呼び出す 81	ガルバノスタットとしての eDAQ 社製ポテンシオスタット 147
マクロ記録時のオプション 82	定電位電解と電気合成 149
マクロコマンド 84	定電流電解と電気合成 150
<b>7 EChem 技法 91</b>	回転リングディスク電極 150
概要 92	アンペロメトリ滴定 151
一般的な考察 93	液体クロマトグラフィ検出器 151
ボルタメトリックランプ波 93	バイオセンサ 152
スキャン速度 96	電位差測定センサ 152
パルステクニク 96	pH 電極 152
サンプリング周期 97	イオン選択電極 153
Rest Time 97	電位差測定酸化還元電極 153
線形スイープボルタメトリ 98	溶解 CO <sub>2</sub> と NH <sub>3</sub> 電極 153
パラメータ 99	電極の性状 162
矩形波ボルタメトリ 102	非線形複数点キャリブレーション 154
パラメータ 103	pH とイオン選択電極キャリブレーション 158
ノーマルパルスボルタメトリ 106	温度補償 161
パラメータ 106	等電位点 164
微分パルスボルタメトリ 110	ポテンシオメトリ滴 165
パラメータ 111	溶解酸素、dO <sub>2</sub> 、センサー 165
ストリッピングテクニク 114	伝導センサー 165
アノードストリッピングボルタメトリ 114	ガルヴァーニ電池 166
カソードストリッピングボルタメトリ 115	水晶発振子微量天秤 166
パラメータの設定 115	電気化学ノイズ実験 167
サイクリックボルタモメトリ 118	腐食測定 167
パラメータ 118	ポテンシオスタットの選択 168
他社製のポテンシオスタットを使用したサイクリックボルタメトリ 122	ポテンシオダイナミック分極 168
マルチパルスボルタメトリ 123	サイクリックポテンシオダイナミック分極 168
パラメータ 123	分極抵抗 169
Ramp パラメータ 124	
パルスを定義する 126	

## 9 他社製品の使用 171

始めに 172  
EG&G PARC 172  
BAS 社製機器 177  
PINE 社製品 180  
Metrohm 社製品 181  
Schlumberger 社製品 181  
Radiometer 社製品 182  
HEKA 社製品 182  
Cypress Systems 社製品 183  
ポテンシオスタット AMEL 社製品 185

## A メニューとコマンド 187

メニュー 187  
キーボード短縮操作 190

## B トラブルシューティング 191

テクニカルサポート 191  
一般的な問題の解決 193

## C テクニックサマリー 201

線形スイープボルタメトリ 202  
矩形波ボルタメトリ) 203  
ノーマル、リバースパルスボルタメトリ 204  
微分パルスボルタメトリ 205  
サイクリックボルタメトリ 206  
マルチパルスボルタメトリ) 207  
パルスの定義 207

## D 電気化学方程式 209

リニアスイープとサイクリックボルタメトリ 209  
Randles-Sevcik 方程式 209  
微分パルステクニック 211  
Parry-Osteryoung 方程式 211  
クロノアンペロメトリ 212  
Cottrell 方程式 212  
クロノクーロメトリ 213  
積分 Cottrell 方程式 213

## E サイクリックボルタメトリ、溶媒、 電解質 215

溶解度の規則 215  
溶媒の安定性 216  
電解質として大イオンを使用 216

陽イオン 216  
陰イオン 217  
有機溶媒の電極と電池設計 218  
選択した電解質の合成 220  
テトラエチルアンモニウム過塩素酸塩,  
[(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub>, Mr = 229.7 220  
Tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate, [n-Bu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub> 221  
Tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate, [n-Bu<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub>, Mr = 391.5 222  
Tetra-n-butylammonium fluoroborate 222  
toluene solvate, [n-Bu<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub>·3(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) 222  
Tetra-n-butylammonium triflate 222  
[n-Bu<sub>4</sub>N]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Mr = 391.5 222  
溶媒の精製 223  
超臨界流体 223  
水銀電極 224

## F ポテンシオスタットの設計 225

2 個電極システム 225  
3 個電極システム 226  
4 個電極システム 227

## 参考資料 229

インターネット 229  
教科書 230  
専門誌 234

## 用語集 235

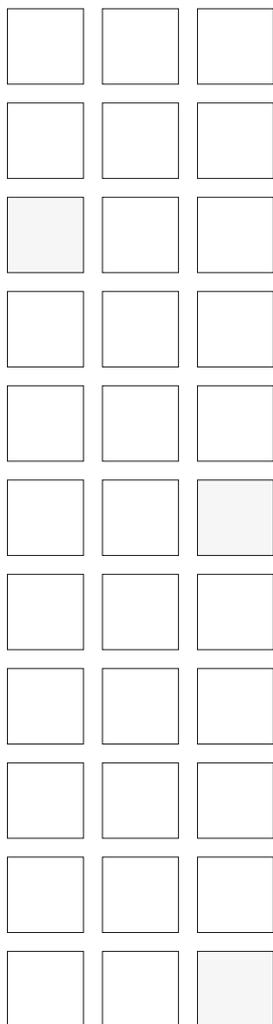
## ライセンス、及び保証承諾書 237



# 1

## CHAPTER ONE

### 始めに



このたびは、eDAQ 社の e-corder/EChem 電気化学システムをご購入頂き有難うございました。ご購入の EChem ソフトウェアをコンピュータに接続したアナログデジタル変換装置 e-corder に搭載すると、多種多様なポテンシオスタット、パッチ、電圧クランプが利用できる電気化学ワークステーションが実現します。EChem を搭載すると、ほとんどの階段ランプ波とパルスボルタメトリとパルスアンペロメトリ作業用の電位波形が e-corder 装置で作成できます。また、生信号のアベレージング、リアルタイムでのデータ結果のディスプレイも可能です。『第7章』では選択可能な EChem 技法について詳しく説明しています。ポテンシオスタット、更に、eDAQ 社製ポテンシオスタットを使用した場合、ゲインレンジ、フィルタ設定、極性条件がすべてソフトウェアでコントロール可能です。

その他の多くの電気化学実験が e-corder システムに含まれている Chart と Scope ソフトウェア（別途販売）を使用して実行できます。詳しくは『第8章』を参照ください。

本章では EChem ソフトウェアのインストール方法と搭載するハードウェアの条件について解説しています。

-----  
\* EChem ソフトウェア、バージョン 1.5 は Macintosh、Power Macintosh、G3 Macintosh、 および Windows 95、Windows 98、Windows NT(v4.0) 搭載機に互換します。

# EChem を使う上で知っておくこと

## スタートする前に

EChem をインストール、使用する前に、使用するコンピュータの OS である、Mac OS または Windows について知識を得ておく必要があります。マウスやキーボードの使用方法、メニューの選択方法、ファイルのコピーや複写方法などがわからない場合は、コンピュータに付属されているマニュアル、またはヘルプファイルで学習しておいてください。

Macintosh、または Windows 互換のその他のプログラムを使用した経験のある場合は、EChem も同様な方法で操作できることがご理解頂けます。EChem の旧バージョンを使用したことがある方には、多くの共通点の他に、今回新たに採用された多くの新機能を経験して頂けます。

「e-corder オーナーズガイド」の序章をお読みになって、コンピュータに e-corder 装置を接続する方法を確認してください。eDAQ 社製ポテンシostat をご使用の場合は、システムをご使用になる前に『第9章』を必ずお読みください。今回電気化学実験を初めて経験される方は、本章を読み進める前に、本ガイドの末尾の『用語集』で解説されている専門用語に親しんでください。

## 本書の活用法

早急に実験を開始したい方は、少なくとも、本章と次の章の『EChem の概要』をお読みになって、作業を開始する前に EChem の主要な機能を理解しておいてください。

しかし、可能ならば、コンピュータを前にして本ガイドを通読されることをお勧めします。本ガイドの各章は作業に必要な順序で構成されています。電気化学技法の経験がない場合は、『第7章』と『第8章』をお読みください。『アペンデックス』には電解質合成、溶解剤精製技法、一般情報の資料などの役立つ情報が説明されています。

本章では EChem のシステム構成条件、インストール方法、個人用設定の方法を解説していきます。

eDAQ 社製以外のポテンシostat を EChem と併用する場合には、その製品の付属されたユーザーズマニュアルで仕様を確認の上、安全な使用を心がけてください。使用のポテンシostat が生成可能な電圧と電流の最大には特にご注意ください。ポテンシostat 操作中は、絶対に電極に触れないようにしてください。高電圧タイプのものは大変危険です。

### 注

このマニュアルで使用されている図は白黒モニターからキャプチャーしたものです。グレースケールやカラーモニターで EChem を使用した場合の表示とは違っていることがあります。

## 必要なシステム環境

各自の使用目的によってシステム環境が決定されます。それぞれの目的に適したシステム環境や構成に関する詳細は eDAQ 社代理店にお気軽にご相談ください。

### Apple Macintosh

#### 注

Apple Macintosh

PowerBooks をご使用の場合は、e-corder 装置への接続に適切な SCSI ケーブルかアダプター（コンピュータ購入先で入手可）が必要です。最近の Macintosh モデルは USB ポートを装備しているので、USB ポートを装備した e-corder 装置に接続でき、SCSI 接続の必要がありません。

最低必要な環境：68020 マイクロプロセッサ搭載の Macintosh コンピュータで、ハードディスク、System 7、8MB RAM のもので、13 インチモニター付き。Apple Macintosh の初期のモデルをご使用の方には、ご要望に応じて EChem バージョン 1.3 を提供できます。EChem v.1.3 は v.1.5 より機能面では劣りますが、旧機種の 68000 Apple Macintosh コンピュータ環境（System 6、または System 7 搭載、9 または 12 インチのモノクロ、またはカラーモニター付き）で作動します。例えば、System 6 搭載の Mac SE は EChem v.1.3 と問題なく互換します。EChem v.1.3 で収録したデータファイルは v.1.5 でも開くことができます。

Chart と Scope ソフトウェア、バージョン 3.3.8 もまた、Apple Macintosh コンピュータの旧機種と互換します。

推奨環境：Power Macintosh G3、ハードディスク、System 8、32 MB RAM 内蔵のもので、14 インチ以上のカラーモニター付き。  
プリンター：EChem で作成したレポートは多くの市販プリンターで印刷可能です。推奨するプリンターとしては、レーザー・プリンターと同等の高品質カラープリントを出力するカラー・インクジェット・プリンター Apple Color StyleWriter 2500 と Apple LaserWriter シリーズです。プリンター購入の際には、高品質なグラフィックを出力する PostScript  $\square$  機能が搭載されていることをご確認ください。データのグラフ等の印刷に最適です。

### Microsoft Windows

#### 注

ご使用の Windows コンピュータを e-corder 装置に接続するには適切な SCSI カードとケーブルが必要です。コンピュータの機種により、ISA、PCI、PCMCIA SCSI カードが必要な場合があります。eDAQ 社代理店、またはコンピュータ購入先で入手可能です。Windows 3 互換機にインストールされている旧タイプの SCSI カードは、この場合動作しないはずですが。

最低必要な環境：Pentium マイクロプロセッサ搭載の IBM 互換機、Windows 95 または Windows NT(v4.0) オペレーティングシステム、16 MB RAM (NT では 32 MB)、14 インチ以上のモニター、カラー VGA カード、CD ROM またはフロッピーディスクドライブ。

推奨環境：Pentium レベル、または高速 CPU 搭載の IBM 互換機、高速ハードディスク、Windows 98 または Windows NT(v4.0) オペレーティングシステム、最低 32 MB RAM (NT では 48 MB)、高速度対応カラー SuperVGA ボード（または同品質のもの）、16 インチ以上のモニター、CD ROM。適合する SCSI ボードが必要です（詳細に関しては eDAQ 社代理店にお問い合わせください）。

プリンター：EChem で作成したレポートは多くの市販プリンターで印刷可能です。Windows 対応プリンターのほとんどが使用可能です。但し、ドットマトリックスやその他の低解像度プリンターでは出版標準のグラフィック出力レベルが望めないためお薦めできません。プリンター購入の際には、高品質なグラフィックを出力する PostScript  $\square$  機能が搭載されていることをご確認ください。データのグラフ等の印刷に最適です。

# EChem システム

EChem/e-corder システムは実験データの記録、ディスプレイ、解析用に開発されたハードウェアとソフトウェアの統合システムです。ポテンシオスタットは e-corder ハードウェアを介してコンピュータに接続されます。EChem ソフトウェアは e-corder に接続されたコンピュータ上で作動します。実験データを収録するには、ソフトウェアがインストールされているコンピュータを e-corder 装置に接続しておかなければなりません。しかし、記録済みデータファイルの場合は、e-corder 装置の接続、不接続に関わらず、ファイルのオープン、解析、印刷が可能です。Windows コンピュータ上で EChem ソフトウェアを使用して収録されたデータは EChem の Macintosh バージョンでも読み取ることができ、その逆も可能です。Windows 用にフォーマットされたフロッピーディスクでのコンピュータ間のデータ転送が可能です。(Macintosh コンピュータは Windows 用にフォーマットされたディスクを読み取ります。) e-corder 装置と互換するその他の eDAQ 社のソフトウェアには e-corder 装置に付属する Chart や Scope ソフトウェアが、また別売りのソフトウェアとしては PowerChrom (クロマトグラムデータ収集用) や DoseResponse (薬理学研究用) などがあります。

## 使用可能な e-corder 装置

EChem1.5 ソフトウェアは以下の e-corder のモデルと互換します。

e-corder システム :

- ・ e-corder/201
- ・ e-corder/401
- ・ e-corder/821
- ・ e-corder/1621

製品の最新情報は eDAQ 社担当打代理店にお問い合わせください。

## 解析オプション

一般目的のデータ解析や、論文、レポート、スライド、出版用の専門的なプロットの作成には、IGOR Pro<sup>®</sup> ソフトウェア (WaveMetrics) の使用をお勧めします。その他のグラフィックソフトウェアとしては、Origin<sup>®</sup> (Microcal) と Kaleidagraph<sup>®</sup> (Synergy) が適しています。

## インストールの手順

EChem インストーラソフトウェアが含まれた CD ROM が付属しています。使用のコンピュータに CD ROM 機能が装備されていない場合には、eDAQ 社担当代理店に連絡して、フロッピーディスクからのインストール方法を尋ねてください。ハードディスクに最低 3 MB の空き容量が必要です。まず最初に e-corder システムに付属している Chart と Scope ソフトウェアをインストールすることをお薦めします。EChem をインストールするには：

1. 任意のドライブに EChem e-corder CD ROM を挿入します。
2. インストーラアイコンをダブルクリックします。

インストールが完了すると EChem フォルダ（ディレクトリ）が作成され、そこから EChem プログラムやサンプルデータファイルが開けます。Macintosh システムでは、Potentiostat ドライバソフトウェアが System フォルダ内の eDAQ フォルダ内にあります。Windows システムでは Potentiostat ドライバは EChem ソフトウェア内にあります。このドライブは eDAQ 社製のポテンシostat を使用する場合に必要です。

EChem の旧バージョンをご使用の場合は、EChem 1.5 をインストールする前に Macintosh ハードディスクからそれを必ず削除してください。Windows システムでは旧バージョンのソフトウェアは自動的にインストールを拒絶されます。EChem の旧バージョンで作成されたデータファイルは EChem v1.5 で開けます。ハードディスクに複数のバージョンが入っている場合、誤って旧バージョンを使用してしまうことがあるので注意してください。

インストール後、インストーラ CD ROM は安全な場所に保管してください。購入頂いたソフトウェアのライセンスは同時に一台以上のコンピュータでの使用を許可していません。研究室などで複数のコピーが必要な場合は、お得なグループ使用許可ライセンスについてお問い合わせください。

図 1-1

EChem プログラムアイコン

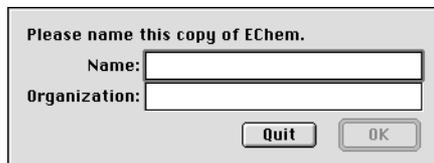


図 1-2

EChem を始めて使用する時、  
使用者の名前とその所属組織の  
名称を入力してください。

## EChem の初期化

e-corder 装置がコンピュータに適切に接続されていることを確認してから（この方法は e-corder 装置の付属マニュアル「オーナーズガイド」を参照してください）、電源をオンしてください。EChem アイコンをクリックして、File メニューから Open を選択するか、またはアイコンをダブルクリックしてください。プログラムが e-corder 装置を初期化する間、少しの時間の遅れがあるかもしれません。



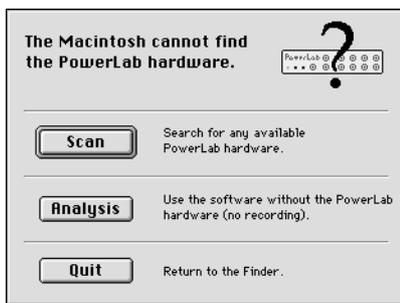
EChem を初めて開くと、ダイアログボックスが表われ（図 1-2）、コピーの名称を要求します。すでに所有者の名前がコンピュータに登録されている場合には、Name ボックスにその名前が入ります。書き換えたい場合は、新名称をタイプ入力してください。

e-corder 装置が接続されていない場合は、図 1-3 の様なダイアログボックスが表われます。e-corder 装置が適切に接続されていて、電源も入っているのに、このダイアログボックスが表われた場合には、e-corder 付属の「オーナーズガイド」を参照に原因を見つけてください。「オーナーズガイド」で解説したスタートアップに関する問題の幾つかが本マニュアルの末尾の『Appendix B』にも載っていますので、ご参照ください。

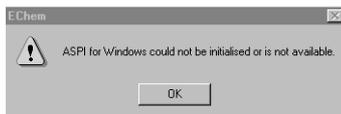
## EChem を終了する

コピー名称設定後、EChem を終了したい場合には、File メニューから Quit を選択してください。作業を続行したい場合には、ファイルを開いたままにしておいてください。

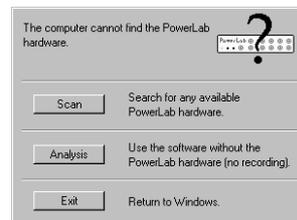
図 1-3 e-corder が適切に接続されていない場合、これらのダイアログボックスが表示されます（上図 - Macintosh、下図 - Windows）。



e-corder が接続されていないか、電源が入っていません。更に解析や印刷をしたい場合は、Analysis ボタンをクリックしてデータファイルを開いてください。



SCSI カードが適切にインストールされていません、または e-corder 装置の前にコンピュータの電源が入っている。



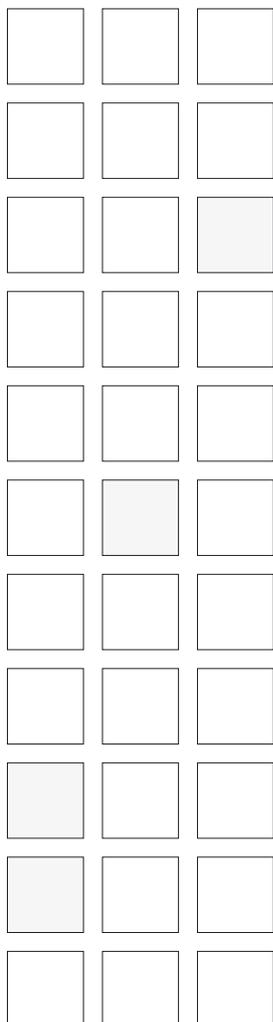
e-corder 装置の電源が入っていないか、接続されていない。更に解析や印刷をしたい場合は、Analysis ボタンをクリックしてデータファイルを開いてください。



# 2

## CHAPTER TWO

### EChem の紹介



EChem はボルタメトリとアンペロメトリ電気化学実験を実行するために開発された多機能なプログラムです。この章では EChem の概要、EChem メインウィンドウの読み取り方、記録データの基本知識を解説します。

## EChem の概要

EChem は e-corder ハードウェア、コンピュータと共に使用することにより、2チャンネルのストレージオシロスコープと同等のディスプレイ能力と多種多様な波形生成器の機能をポテンシostat提供します。外部入力とアナログ (XY、またはチャートレコーダ) 出力を装備したポテンシostatと併用することにより、多彩な電気化学作業が実行可能です。

### ディスプレイコントロール——第4章

実験結果は EChem メインウィンドウでディスプレイされます。メインウィンドウはサイズ調整可能で、コントロールパネルも自由に移動できます。データディスプレイには異なったフォーマットで I (電流)、E (電位)、t (時間) の表示設定が可能です：

- ・ I 対 E、I-Y 軸、E-X 軸
- ・ E 対 I、E-Y 軸、I-X 軸
- ・ 別個のグラフ上の I と E 対時間
- ・ I 対時間 (アンペロメトリ作業)

最高の状態でデータディスプレイするために、電流軸、電位軸をドラッグや伸縮したり、適切な値に設定したりできます。電流レンジは調節可能です。eDAQ 社製ポテンシostatが接続されている場合、そのコントロールはソフトウェアから実行できます。ディスプレイの色、パターン、格子も選択可能です。

### ディスプレイと解析——第4章

EChem は通常のおシロスコープと同様なスイープでデータを記録します。しかし、新スイープはそれぞれ異なるページに記録され、番号のついたスキップ群を生成します。これは後で参照する時やオーバーレイ表示したい場合に便利です。従って、作業のために新規ファイルを作成する必要はありません。各ページのデータに独自のコメントを加えて、目的の特徴を強調したり、標準濃度を対数化することが可能です。データファイルの一般的な観測をメモできる Notebook 機能も装備されています。

記録を終了したら、ページコントロールを使用してデータを検索したり、記録から直接に測定ができます。測定誤差なく直接読み取りができます。マーカー、またはベースラインを使用して、選択された参照ポイントから測定できます。EChem ではページからセクションしたデータのオーバーレイ表示をして、直接に比較することができます。Data Pad 機能はピークの高さ、ピークの高さでの電位などのパラメータを作成、保存します。EChem の Zoom ウィンドウではセクションデータを拡大表示して、細部の観測が行えます。詳細は『第5章』を参照ください。

### ファイルでの作業——第5章

EChem での解析結果は印刷、編集したり、後で観測するためにディスク内に保存しておくことができます。settings files --- 特定の作業のために事前に設定が構成されている空のデータファイル --- の保存が可能のため、スイープのパラメータをすべて新たに入力する必要なく、迅速に、簡単に作業が反復

できます。データの各ページは様々なフォーマットで印刷でき、EChem ファイル間でカット、コピー、ペーストもできます。すべてのファイルをオープンファイルの最後に付録として加えておけるので、1つのファイルをサマリーとして参照できます。データはテキストとして表計算やワードプロセッサに転送できます。適切にフォーマットされたテキストは EChem ファイル内にペーストすることもできます。

### **技法—— 『第7章』、『第8章』**

EChem は単純な階段波線形スweepボルタメトリから複雑なパルスシーケンスまで、多様な電気化学技法を提供します。各ステップ、パルスのサンプリングピリオドを定義します。

### **カスタム化と自動化—— 『第6章』**

EChem を自分の目的に合うようにカスタム化できます。コントロール、メニュー、コマンド（等価コマンドキー）をロックしたり、隠したり、変更したりして、学生実習用などのために簡略化できます。マクロ機能を使用して、複雑で、反復する作業の自動化もできます。

図 2-1

EChem デスクトップアイコン：下のアイコンのどれかをクリックすると EChem がオープンします。



## EChem ファイルを開く

EChem ファイルを開くには：

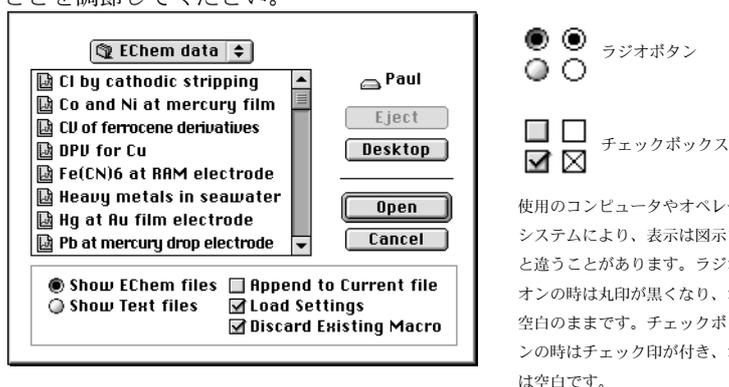
1. Finder の EChem アイコンの 1 つをクリックして、File メニューから Open を選択する；または
2. アイコンをダブルクリックする（図 2-1 を参照）

EChem が e-corder を初期化するには多少の時間を要するでしょう。図 2-1 の一番上のアイコンは EChem アプリケーションを示し、これをダブルクリックすると、新規未名称ファイルが開きます。上から 2 番目のアイコンはすでに記録されたデータのファイルを示しています。残りの 2 つのアイコンはセッティングファイルとマクロファイルを示しています。これらは表計算やワープロ文書で使用される 'テンプレート' や 'ステーションナリ' のようなものです。これらのどちらかを開き、そのファイルが空であるが、予め設定が構成してある場合には、このファイルでは新しく作業を開始できます。

この章を学習している間、EChem データファイルを開いておくのがベストでしょう。本書の説明通りにコマンド、コントロール、設定などを自分で試してみてください。まず、e-corder 装置がコンピュータに適切に接続されているか、電源がオンになっているかを確認してください。e-corder なしに EChem を学習してくださっても結構です。例えば、家庭のコンピュータで学習する場合など。この場合には、ファイルを開き、ダイアログボックスで Analysis オプションを選択すると、e-corder なしに EChem を使用したり、既存データを操作することが可能となります。使用不能のコントロールは淡色表示になります。

図 2-2

Open ファイルダイアログボックス



ラジオボタン

チェックボックス

使用のコンピュータやオペレーティングシステムにより、表示は図示されたものと違うことがあります。ラジオボタンはオンの時は丸印が黒くなり、オフの時は空白のままです。チェックボックスはオンの時はチェック印が付き、オフの時には空白です。

EChem アプリケーションが一旦ロードされたら、File メニューから <Open...> または <New> を選択して、別のファイルを開いたり、新規ファイルを作成したりができます。Open ダイアログボックスが表われます（図 2-2）。デフォルト設定では EChem ファイルだけがスクローリングリストに表示されます。ハードディスクをナビゲートして、見たいファイルを見つけてください。EChem では一度に 1 つのファイルしか開けません。

Open ディレクトリダイアログボックスの下部には2つのラジオボタンと3つのチェックボックスが表示されます。2つのラジオボタンで EChem ファイル、または他の電気化学システムからの ASCII テキストファイルのどちらかのオープンを選択します。選択された方のファイルのみがスクローリングリストに表示され、オープンが可能です。3つのチェックボックスでは、現在開いているファイルに別のファイルを追加する、新ファイルに設定をロードする、ファイルオープン時にマクロを削除するの3項目が選択できます。テキストファイルのオープンとファイルの追加については『第5章』で説明します。EChem ファイルの情報はデータと設定で構成されています。データは記録された波形から生成され、波形は通常ファイルを開いている間に記録されます。設定には2つの種類があります：

1. 記録設定：電流レンジ、技法設定などの記録に関する設定、スキャンレイト、パルスの高さなど。
2. ディスプレイ設定：ウィンドウサイズ、メニューコンフィギュレーションなどのデータの表示様式に関する設定。(マクロもセッティングファイル内に格納されます)。

#### 注

工場出荷デフォルト設定で EChem をスタートするには、EChem アイコンをダブルクリックしてスタートした後すぐに、コマンドキー (Macintosh) またはコントロールキー (PC) を押し続けてください。アラートボックスが表われたら、キーを放し、OK ボタンをクリックしてください。

既存のデータファイル、またはセッティングファイルをダブルクリックして、EChem がスタートすると、上記の2種類の設定がロードされます。しかし、EChem がすでに開いていて、Open... ダイアログを使用する場合には、いくつかの可能性があります。

データファイルを開いて Load Settings チェックボックスがオンになると (ティック印かクロス印で表示、コンピュータやオペレーティングシステムによる)、データや記録設定がロードされます。これらの設定が次ぎの実験に適用されます。すべての設定はメモリーに保存され、設定の変更が新たにロードされるまで、引き続きすべての実験に使用されます。Load Settings チェックボックスがオフになっている場合に、セッティングファイル (データを含まない) を開くと、データの記録設定に関係のないディスプレイ設定のみがロードされます。

現行ファイルが開いている状態で2つ目のファイルを開く場合、最初のファイルはクローズされます。最初のファイルに保存されていない変更がある場合には、アラートボックスが表われて、新ファイルを開く前に、その変更を保存するかどうかを尋ねます。Load Settings チェックボックスがオンの時には、設定とデータの両方がロードされます。そうでない場合には、最初のファイルの設定が維持されます。

本ユーザーズガイドを学ぶ際に、サンプルデータファイルをご使用になると、実際のデータが表示され、EChem の実際の動作状態がより具体的に把握できることでしょう。

## EChem ファイルを閉じる、終了する

EChem ファイルを閉じるには、File メニューから Close を選択するか、Main ウィンドウのクローズボックスをクリックしてください (図 2-3 の左上端)。EChem を終了するには、File メニューから <Quit> を選択してください。どちらの場合にも、内容に変更があった場合には、ダイアログボックスが表われて、その変更を保存するかどうかを尋ねます。変更を保存したい場合には、Save ボタンを、変更を削除したい場合には Don't Save ボタンをクリックしてください。

# メインウィンドウ

データを記録するための基本コントロールはすべてメインウィンドウに備わっており、図 2-3 にそのコントロールパネルが図示されています。各種コントロールについては下記に解説しています。メインウィンドウは記録データを表示するデータディスプレイエリアとウィンドウ下部に位置するコントロールエリアから成ります。様々な移動コントロールパネルがウィンドウの周囲に備わっています。画面の上部のメニューバーは EChem メニューに含まれ (『Appendix A』参照)、ここで EChem の表示法や作動を設定、修正します。Window メニューから EChem Window コマンドを選択すると、別のウィンドウからこのメインウィンドウに戻ります。ウィンドウが閉じている場合には、新規未称ファイルがオープンします。

## 基本の各ウィンドウコントロール

クローズボックス、タイトルバー、ズームボックス、サイズボックスに関しては、他のソフトウェアと同様に動作します。

クローズボックスをクリックすると、現行の EChem ファイルが閉じます (File メニューで <Close> を選択しても同様)。タイトルバーにはそのファイルのタイトルが表示され、そのファイルのアクティブ時には水平ラインがタイトルバーに沿って表われます。タイトルバーをドラッグすると、EChem ウィンドウがスクリーン上を移動します。接続されている別のモニターにも移動できます (記録中でも可能です)。サイズボックスをドラッグするとウィンドウの大きさが設定できます。同一画面に別のアプリケーションを表示したい場合に便利です。ウィンドウサイズの大きさは記録の忠実性に影響しません。記録データの分解能はディスプレイの分解能とは無関係です。ズームボックスをクリックすると、EChem ウィンドウが縮小サイズかフルサイズに切り替わります。

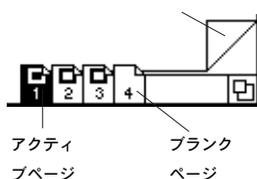
3 種のコントロールパネル (カーソル、i チャンネル、サンプル) はサイズ変更が不可能ですが、必要に応じて、画面上を自由に移動します。ブランクパネルがコントロールパネルの背後に表われます。これも移動が可能です。

## ナビゲーティング

EChem ではノートの頁の様にデータのスイープを保存します。EChem ウィンドウの下部にある数字の示された Page ボタンとデータディスプレイエリアの右下にある Page Corner コントロールで、EChem ファイルの頁をナビゲートできます。ハイライト表示された Page ボタンが現在ディスプレイされているデータの頁数を表示します。EChem は常にファイルの最後に空白の頁を備えています。記録されたデータ頁は空白の頁を右に残して順番に数が付けられます。新データは空白の頁に記録されます。

Page Corner コントロールの左上のコーナーをクリックすると、次ぎの頁に進み、右上のコーナーをクリックすると前の頁に戻ります。数字の示された Page ボタンをクリックすると、直ちにその頁がディスプレイされます。または Display メニューから <Go To Page...> を選択するか、Command-G (または Control-G) をタイプ入力して、表われたダイアログボックスに数を入力します。ウィンドウの下部に頁ボタンがあまりに多く表示された場合は、左右の矢印のスクローリングボタンが両端に表われます。そのどちらかをクリックすると頁が右または左に移動します。または、プレスすると、一挙に

ページコーナコントロール



複数の頁が前後に進みます。キーボードの左右矢印キーを押さえても、頁が移動ができます。左右矢印キーを押さえながら Command (または Control) キーを押し続けるとファイルの最初と最後の頁のどちらかに一挙に移動できます。

## EChem 軸

EChem が I と E 対時間、または I 対時間をディスプレイする時、Page ボタンの上、メインウィンドウのボトムラインに沿って水平な Time 軸が表われます。これはサンプリングの開始時からの経過時間を示します。I 対 E ディスプレイモードが選択されると、この水平軸は適用された電位 (E) となり、垂直軸は記録されたセル電流 (I) となります。これは E 対 I モードの逆です。

データが実際に記録されるまでは、グラフエリアは空白のままです。各軸のスケールはウィンドウの右側の電流レンジコントロールと選択された技法で初期設定されます。i 軸も E 軸も共にポインタでストレッチ、ドラッグが可能です。ディスプレイオプションは Scale ポップアップメニューから選択できます。

図 2-3  
i 対 E のディスプレイモードの新規ファイルを示すメインウィンドウ。

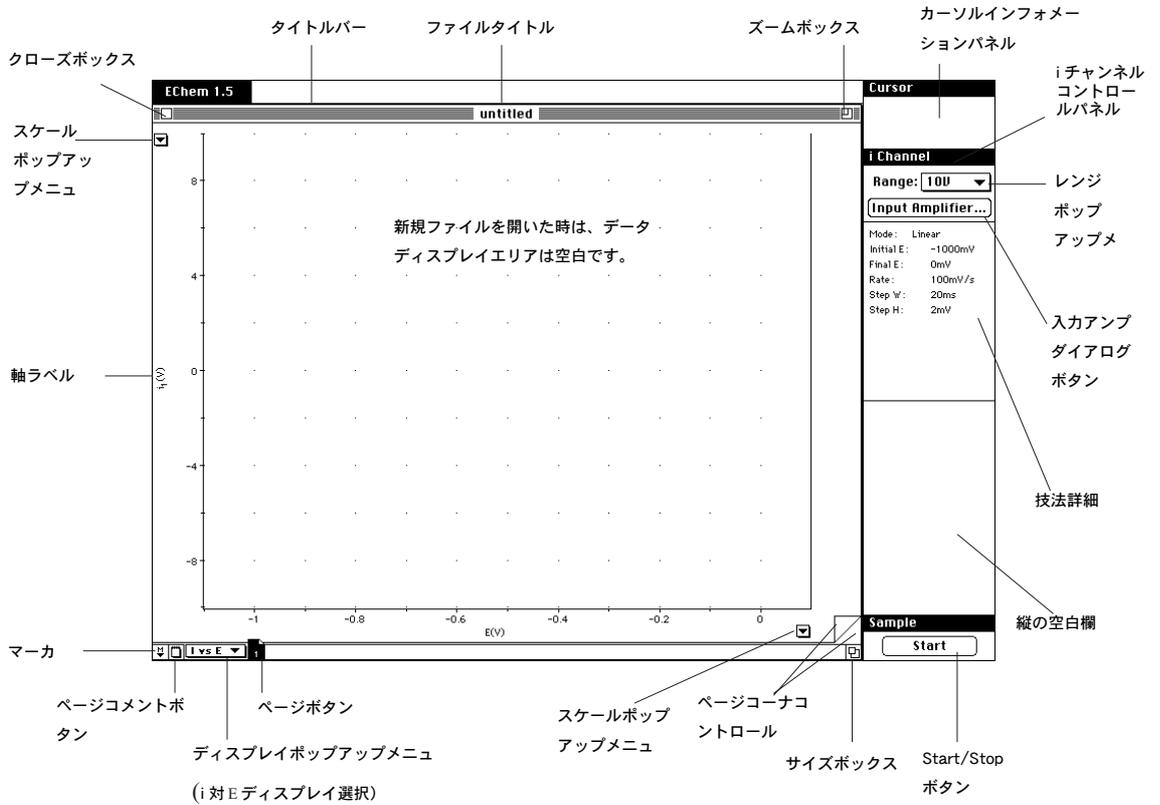
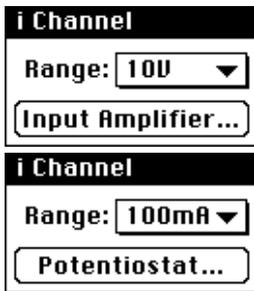


図 2-4

i Channel コントロールパネル：他社製のポテンシオスタットと（下）eDAQ 社製ポテンシオスタット



## i チャンネル（電流）コントロール

電流スケール設定はメインウィンドウの右側に位置しています。コントロールパネルは i Channel とラベル付けされています。図 2-4 参照。

iChannel パネルでは e-corder Channel 1 入力アンプ、または eDAQ ポテンシオスタットが接続されている場合、その電流感度と設定をコントロールします。

eDAQ 社製ポテンシオスタットをご使用の場合は、Range ポップアップメニューを押して、フルスケールの電流レンジ（± 20 nA ~ ± 100 mA）を選択します。Potentiostat ボタンをクリックすると、Potentiostat セットアップ（フィルタ、極性、dummy/real cell setting）を調整するためのダイアログボックスが表われます。

他社製のポテンシオスタットをご使用の場合には、Input Amplifier ボタンをクリックすると、e-corder の Channel 1 のコントロールを調節するためのダイアログボックスが表われます。ポテンシオスタット用の信号は電流信号を表わす電流信号です。入力感度をご使用のポテンシオスタットのフルスケール出力に調節する必要があるかもしれません（通常、1 または 10V、ポテンシオスタットの付属マニュアルをお読みください）。例えば、BAS CV-27 ポテンシオスタットを 1 A/V 設定して使用している場合、e-corder i Channel セットアップを 10V に維持しておくことが必要でしょう。これは CV-27 のプロッタコネクションからの最大出力です。つまり、CV-27 は 11 A/V 設定されている場合、最高 10 A/V の電流を出力します。

### 技法詳細パネル

i Channel セットアップの下のエリアに選択されたスイープについての情報（名称、開始、終了時の電位、スイープレートなどの）がディスプレイされます。スキャンが完了すると、時間と日付も表示されます。

### データディスプレイエリア

記録されたデータはメインウィンドウにディスプレイされます。メインウィンドウは i 軸と E 軸を、また iE 対 t モードの場合には i、E と時間軸を境界線とします。iE 対時間ディスプレイモードが選択されると、2つのチャンネルがディスプレイされます。チャンネルの区切り線をブラックハンドルで上下にドラッグしてチャンネルのディスプレイエリアのサイズを調整できます。区切り線をディスプレイエリアの最上部までドラッグ、またはダブルクリックすると、チャンネル A と B がオーバーレイします。『第 4 章』参照。

### カーソルパネル

Cursor パネルはポインタがデータディスプレイエリア上を移動時、カーソルの位置の値を表示します。ボルタメトリ実験では、電流 (I)、電位 (E)、時間 (t) の値を表示します。波形上をカーソルが移動する毎に値は更新されます。I 対 t モードで表示されるアンペロメトリ実験では、時間と電流のみがディスプレイされます。ポインタがディスプレイエリアの波形上に位置していない場合には、Cursor ディスプレイはブランクとなります。マーカ（下記参照）がトレース上に位置している場合は、マーカとカーソル位置の差（電流、電位、時間）が△印で表示されます。

Cursor	
t =	0.0520s
I =	1.5910µA
E =	0.9840V

Cursor	
t =	0.0520s Δ-0.0600
I =	1.5910µA Δ0.8130
E =	0.9840V Δ0.4800

Cursor	
t =	1.48s Δ0.68
I =	1.4030mV Δ0.0720

 マーカはトレース上に  
ドラッグ可能

コメントを追加する  
と、ページコメントボ  
タンの表示が変わりま  
す。



ポインターはクロス、Iビーム、  
矢印の形に変化します。

## マーカ

マーカは EChem ウィンドウの左下のボックスにあります。マーカはデータディスプレイエリア上までドラッグして、ボルタモグラム上の特定なデータポイントに置き、そこをゼロポイントとして設定すると、相対値の測定が可能となります。マーカをダブルクリックするか、またはマーカボックスをクリックすると元のボックスに戻ります。ボックスの近くまでマーカをドラッグして、マウスボタンを放しても、マーカは自動的にボックスに戻ります。

## ページコメントボタン

Page Comment ボタンが EChem ウィンドウの左下、マーカの右横にあります。このボタンをクリックすると、特定のページにコメントを記入するための Page Comment ウィンドウが表われます。例えば、標準液中の金属イオンの濃度を記入したりできます。アクティブページにコメントが加えられた場合、ボタンアイコンにマークがつけます。

## スタートボタン

記録を開始するには、Sample パネルの Start ボタンをクリックします。すると、ボタンは Stop ボタンに変わります。記録を終了したい時は、それをクリックしてください。開始時、終了時には、このボタンは <Wait...> と淡色表示されます。新規ファイルの最初のスイープの後、このファイルを保存するかどうかを尋ねられます。2 番目とそれ以降のスイープは自動的に各スイープの終わりに保存されます。この自動保存機能は Edit メニューの Preferences/Options コマンドでオフにすることが可能です。

## ポインター

ポインターが EChem ウィンドウ上を移動すると、ポインターの形状が変化し、特定のエリアでの機能を示します。例えば、テキスト入力エリア上では I ビームに、グラフエリアではクロスになります。ある特定の理由で機能不能の時は、淡色表示となります。ポインター（マウスでコントロール）とカーソルを混同しないでください。カーソルはデータディスプレイエリアでポインターの後を追いますが、トレース上を離れません。Cursor Panel や Data Pad での表示はカーソルの読み取り値です。

## 記録

### 注

EChem はバックグラウンドでの記録は行いません。アクティブアプリケーションとしてのみ作動します。

記録（サンプリング）を開始するには、画面右下の Sample パネルの Start ボタンをクリックします。すると、ボタンは Stop に変わります。記録を停止したい時には、それをクリックしてください。開始時、停止時には淡色表示の <Wait...> が表われます。

EChem は通常のオシロスコープの基本動作を模倣しています。時間対電気信号の関係をグラフで表示しますが、オシロスコープとは違い、EChem では大量スイープをそれぞれ別の 'ページ' に記録します。記録された波形は自動的に保存され、番号がつけられるので、実験後の参照に便利です。EChem では保存されたスイープのセレクション部のオーバーレイ表示も可能です。また、同じ様な条件下（同じスキャンレートや同じ開始、終了電位など）で記録された複数のスイープから 1 つのバックグラウンドスイープを取り去ることも可能です。

## 記録中のディスプレイ

低速サンプリングでは画面のデータ表示は実際に記録されている状態と変わりません。短い垂直線の Trace インジケータが記録されている波形の最先端部分をトラッキングしながらデータディスプレイエリアの上部を左右に移動します。

スキャン速度が高速の場合、全スキャンデータが一度にディスプレイされるので、Trace インジケータは表われません。

## 記録中の停止

Sampling パネルの Stop ボタンをクリックするか、または Command-ピリオド (Control-ピリオド)、または Command-スペースバー (Control-スペースバー) をタイプすると、スキャンの途中でもサンプリングを停止することができます。EChem はスキャンを停止しますが、すでに記録されたデータは保存されます ('Keep Partial Data' ボックスが Edit メニューの Preferences/Options... コマンドで選択されている場合に限り)。

EChem ではバックグラウンドでの記録は行われなことをご注意ください。記録中、EChem はアクティブであるか、最前列のアプリケーションでなければなりません。別のアプリケーション (Finder も含む) に切り替えた場合 (アプリケーションメニューから選択するか、EChem ウィンドウエリア以外で他のコントロールパネルをクリックすることで)、EChem は記録を停止します。EChem に戻すと、記録は再スタートします。

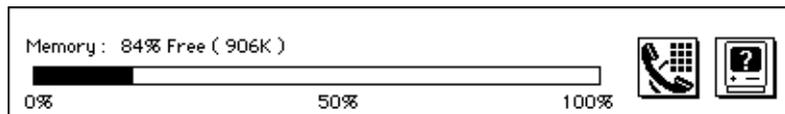
## 記録の長さ

記録できるデータのページ数は EChem に割り当てられるメモリ容量で決まります。メモリが足りなくなった場合には、次ぎの方法で Macintosh における EChem へのメモリ割り当て量を増量することができます。まず、EChem アプリケーションを終了します。次ぎに Finder から EChem のアプリケーションアイコンを選択して、File メニューから Get Info を選択し (あるいは、Command-I、または Control-I をタイプ入力)、'Preferred size' ボックスに希望の容量をタイプします。1 ファイルにおける最大ページ数は 1000 ページです。

図 2-5

Macintosh での残存メモリを表示するインジケータバー。

Macintosh をご使用の場合、記録に使用可能なメモリ容量は Apple メニューから About EChem... コマンドを選択すると EChem ダイアログボックスの下部に表示されます (図 2-5 参照)。ダイアログボックスはクリックすると消去します。



Windows PC をご使用の場合、メモリ容量はオペレーティングシステムによって決定され、ハードディスクスペースがなくなるまで (または 1000 ページ以上)、データが記録できます。

データの記録中、データは圧縮されます。圧縮の効率は信号の変動の大小に依ります。直線や緩慢なカーブの様な非常にゆっくり変動する信号の圧縮率はかなり高く、複雑で急速に変化する信号の圧縮率はあまり期待できません。圧縮率の範囲は通常 25 ~ 33% です。

Macintosh の場合、EChem はデータディスプレイをスピードアップするためのオフスクリーンバッファにメモリの一部を使います。EChem ウィンドウが大きく、ディスプレイがグレースケールかカラーである場合は、より多くのメモリが使用されます。特に、モニタディスプレイが数千色 (16 ビットカラー)、または数百万色 (24 ビットカラー) に設定してある場合などです。EChem ウィンドウが 14 インチモニタいっばいに、数百色のカラーでディスプレイされる場合、使用メモリは約 1.25 MB くらいになるでしょう。メモリが足りなくなった場合は、EChem ウィンドウを縮小し、ディスプレイを 256 色 (またはグレースケールか白黒) に変更すると、メモリの使用量が節約できます。EChem では 8 つのカラーを使用するだけなので、数千、数百万色のディスプレイは意味がありません。

EChem データファイルの最大のもものは、1 ページにつき約 10 K として 1000 ページのもので、最低でも 10 メガバイトのメモリが必要で、それプラス、オフスクリーンバッファを維持するためのオーバーヘッドが必要です。(しかし、実際には 7 ~ 8 Mb くらいになるでしょう)。もちろん、実験が数ページだけのものである場合には、メモリはかなり少ない量で済むでしょう (通常は 1 メガバイトを超えません)。

# 3

## CHAPTER THREE

### EChem の設定



EChem ソフトウェアは eDAQ 社製ポテンシostat 以外にも、多くの他社製のポテンシostat と互換します。



本章では e-corder と他社製ポテンシostat との接続方法や、電流レンジや単位変換などの基本設定のコントロールについて説明します。EChem



ソフトウェアでの eDAQ 社製のポテンシostat の使用方法についても説明しています。



他社製ポテンシostat に関する詳しい情報は『第 1 2 章』をご参照ください。



## 他社製ポテンシオスタットの使用

### 注意事項

ポテンシオスタットの多くは致死の危険性を有する電流 / 電圧を発生させる可能性があります。ポテンシオスタットをご使用になる前に必ず付属のマニュアルをお読みになり、安全な使用方法を確認ください。

EChem は多くの他社製ポテンシオスタットと互換します。eDAQ 社製ポテンシオスタットをご使用の場合には、この項を飛ばして、『eDAQ 社製ポテンシオスタット』から読み始めてください。

すでにポテンシオスタットをお持ちの場合、EChem システムに多分問題なくお使い頂くことができます。『第 1 2 章』で互換するポテンシオスタットのリストを載せていますので、ご参照ください。使用のポテンシオスタットが EChem と互換するかどうかはこの章で確かめてください。詳しい内容がお知りになりたい場合は、< support@eDAQ.com >まで E メールでお問い合わせください。使用するポテンシオスタットと EChem の互換性に関するあらゆるご質問は eDAQ 社代理店にお尋ねください。

### e-corder への接続

市販されているポテンシオスタットの多くが e-corder 装置に問題なく接続でき、EChem ソフトウェアと作動します。これらの装置は外部波形を入力できる能力が備わっていないかもしれません。『第 1 2 章』、または使用のポテンシオスタットに付属のユーザマニュアルで外部入力 that 装備されているかどうかをご確認ください。

e-corder のアナログ出力をポテンシオスタットの外部入力に接続する必要があります。通常ポテンシオスタットのフロント、またはバックパネルに装備されていて、E in、External Input、Ext. In などの表示がされています。ポテンシオスタット外部入力を e-corder Output+ (または Output 1) BNC 前面パネルコネクタに接続してください。

メーカーにより作用電極の負極電位が還元、もしくは酸化反応を起こすかどうかに関しては異なる慣習を採用しています。e-corder に接続後、ピーク電位が予想とは反対の極性を示したら (例えば、ピークが  $-0.25\text{ V}$  になるべき時点で、 $+0.25\text{ V}$  が表示される時など)、ケーブルを e-corder Output+ (または Output 1) コネクタから取り外して、e-corder の Output- (または Output 2) コネクタに接続し直してください。これにより電位波形信号の極性が逆になり、作用電極の還元電位を酸化電位に変化させます (またはその逆も可)。

電流と電位データを記録するには、ご使用のポテンシオスタットにおける電位と電流出力の位置を確認してください。通常、Applied E、App.E、E out、'E monitor'、'I monitor'、'I out' などの様に表示されています。ポテンシオスタットの電流 (I) 出力は e-corder の CH 1+ コネクタに接続してください。電位値をサンプリングする必要がある場合には、ポテンシオスタットの電位 (E) 出力を e-corder の CH2+ コネクタに接続してください。電位サンプリングが選択されてある場合、電位モニタリングは Multi Pulse 技法においては実行可能です。

EChem に採用されているほとんどの技法において、プロット生成に使用される電位値は演算された電位です。ポテンシオスタットはこれらの値に誤差なく従います。依って、ポイントは常に電位軸に沿って正確に均等に配置されます。ただし、ポテンシオスタットが Channel 2 に接続されていない場合

### 注意事項

eDAQ 社製ポテンシオスタットが接続されている場合、e-corder 装置の前面パネルのチャンネル 1 と 2 に他社製のポテンシオスタットを接続しないでください。得られる結果は保証できません。同様に、他社製のポテンシオスタットが後部の Multiport コネクタから e-corder 装置に接続されている場合、e-corder 前面パネルのチャンネル 1 と 2 にはいかなる機器も接続すべきではありません。

でも、EChem は同チャンネルを使って電位値を保存するので、Channel 2 を他の装置接続用に使用しないように注意してください。

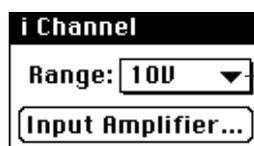
Multiport を使って e-corder の後部とポテンシオスタットとを接続するケーブルを交換することが可能です。種々のピンの機能に関しては「e-corder オーナーズガイド」をご参照ください。ケーブルを変更する場合には、信号線間や電源回りで短絡しない様に注意を払ってください。ケーブルの作成は経験ある技術者が行うようにしてください。特別仕様の場合には、eDAQ 社代理店にお問い合わせください。

## 入力レンジの調節

他社のポテンシオスタットを EChem と併用する場合、使用のポテンシオスタットの出力に適應するように iOutput owerLab の channel 1) のレンジを調節する必要があります。多くのポテンシオスタットでは 1V または 10V のフルスケール出力を備えおり、1  $\mu$ A、10  $\mu$ A、100  $\mu$ A、1 mA、10 mA、100 mA、1A の電流レンジに対応します。

例えば、ポテンシオスタットが 1 mA 電流レンジ用のフルスケール設定が対応する 1V の I (out) 出力を生成する場合、i Channel レンジを 1 V に設定します。ポテンシオスタットからの出力が  $\pm$  10V で、それが 1 mA のフルスケール電流レンジに対応する場合、iChannel レンジは 10V に設定してください (図 3-1)。

図 3-1  
i Channel のレンジをポテンシオスタットの出力レンジに合うように調節します。



このポップアップメニューで i Channel のレンジをポテンシオスタットの出力レンジに合うように調節します。

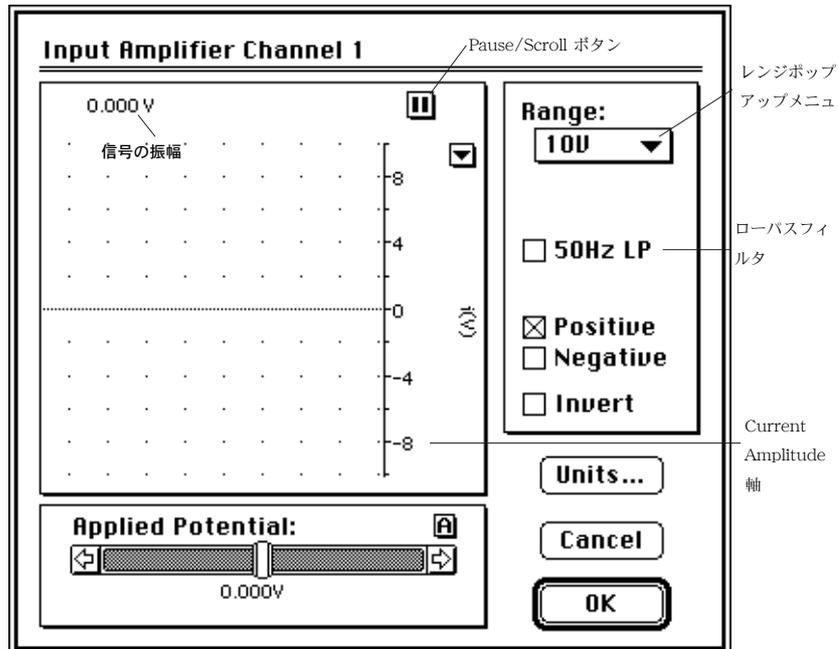
非常に低電流のものを扱う場合 (ポテンシオスタットをフルスケールで使用しない場合)、iChannel レンジポップアップメニューから小さい数値を選択することができます。これにより e-corder 装置では入力信号を増幅でき、より良好な結果が得られます。ただし、同時に入力ノイズも増大することも考慮しておいてください。

Input Amplifier ダイアログボックスで iChannel レンジを調節することもできます。これは次ぎの項目で説明します。

## Input Amplifier ダイアログボックスの使用

Input Amplifier ダイアログボックス (図 3-2) では e-corder における電流記録チャンネルのソフトウェアコントロールが設定できます。EChem では、e-corder のチャンネル 1 で行われます。このチャンネルの入力信号がリアルタイムでディスプレイされるので、直ちに電流の変化が観測できます。これによりポテンシオスタットからの電流信号を測定し、その測定信号を使用して、確認や希望の電流単位にチャンネルを校正することが可能になります。ダイアログボックスの設定の変更後、チャンネルにその変更を適用したい場合は、OK ボタンをクリックしてください。Input Amplifier ダイアログボックスは i Channel パネルの Input Amplifier... ボタンをクリックすると表われます。図 3-2 のダイアログボックスが表われます。

図 3-2  
Input Amplifier ダイアログボックス

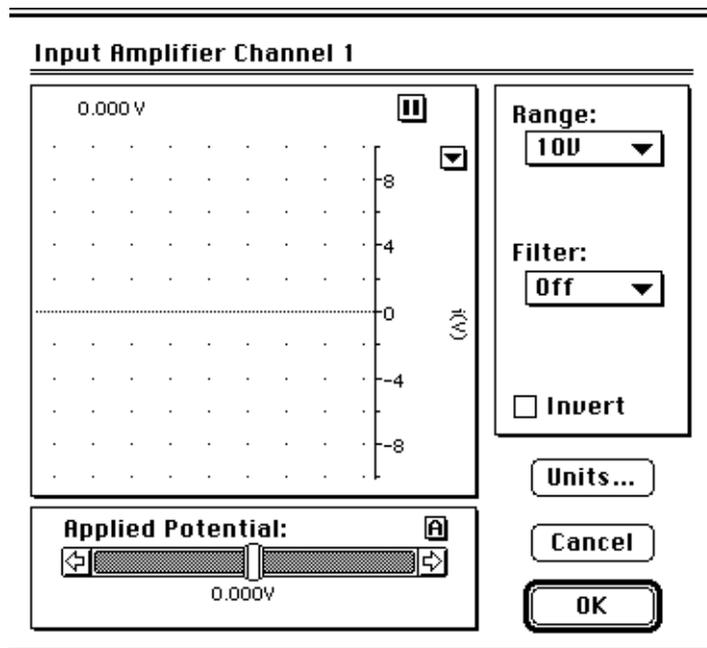


e-corder Input Amplifier ダイアログ。、e-corder の球種によっては Positive、Negative ボックスが備わっていません。

**Filter:**

- Off
- 20kHz
- 10
- 5
- 2
- 1
- 200Hz
- 100
- 50
- 20
- 10
- 5
- 2
- 1

e-corder のローパスフィルターの選択レンジは 1 Hz ~ 20 kHz です。



e-corder Input Amplifier ダイアログ。機種によって e-corder に Positive、Negative ボックスが備わっています (ここでは表示されてません)。

 スクロールボタンの表示はオン、オフ時に変化します。

## 信号の表示

入力電流信号がディスプレイされることにより、設定変更の影響を観測することが可能です。この間、データは実際には記録されていません。データは画面で表示されるだけです。入力信号値はディスプレイエリアの左上に表示されます。ゆっくり変化する信号はかなり正確に表示され、急速に変化する信号は最大値、最小記録値によって形成された封筒型のダークエリアとして表示されます。

入力電流信号がディスプレイされることにより、設定変更の影響を観測することが可能です。この間、データは実際には記録されていません。データは画面で表示されるだけです。入力信号値はディスプレイエリアの左上に表示されます。ゆっくり変化する信号はかなり正確に表示され、急速に変化する信号は最大値、最小記録値によって形成された封筒型のダークエリアとして表示されます。

Pause ボタンをクリックするとデータディスプレイエリアの右上に位置する信号のスクローリングが停止します（テープレコーダのポーズボタンと同様）。次にこのボタンは Scroll ボタンに変化されます（テープレコーダのプレイボタンと同様）。それをクリックすると、スクロールを再開します。入力信号が表示されます。

垂直軸である Current Amplitude 軸を移動させたり、伸縮させたりして、ディスプレイエリア部分を最大限に利用できます。軸上のテックラベルをドラッグすると、軸が伸縮し、ラベル間のエリアをドラッグすると、軸がオフセットします。左右逆ですが、メインウィンドウの Amplitude 軸と同じもので、コントロール機能は同様に作動します。軸の右の Scale ポップアップメニューもまた同じです。このウィンドウの Amplitude 軸での変更はメインウィンドウでの同軸にも適用されます。

## レンジ設定

Range:

10V	✓ 10V
	5
	2
	1
	500mV
	200
	100
	50
	20
	10
	5
	2

Range ポップアップメニューでは iChannel（通常チャンネル 1）のフルスケール入力レンジや感度の選択が実行できます。Input Amplifier ダイアログボックスでのレンジ変更はメインウィンドウでの変更と同じです。すべてのダイアログボックスの変更はメインウィンドウで OK ボタンをクリックすると行われます。

レンジメニューは単位変換のアプリケーションに関わらず常にフルスケールボルトまたはミリボルトでディスプレイされます。レンジメニューは +10V のフルスケールで始まり、2 mV のフルスケールまで設定可能です。

## フィルタリング

e-corder は入力信号に 50 Hz、2-pole Bessel、ローパスフィルタを適用して、高周波ノイズの除去を助けます。またメニュー（図 3-2）から任意のローパスフィルタを選択することができます（1 Hz ~ 20 kHz から）。ご使用のポテンシオスタットにもフィルタセティング機能が備わっている場合があります。ただし、高速スキャンや、短周期パルスでの作業では、フィルタリングは最小限に抑えてください。

50Hz LP

## 差動とシングルエンド入力

- Positive  
 Negative

ほとんどのポテンシオスタットにはシングルエンド出力が備わっていて、電流信号は e-corder 装置の CH1+ に接続されます。ご使用のポテンシオスタットがかなり多くのノイズ信号を出力するならば、接続方法を変えてみるとノイズの抑制に効果がある場合があります。CH1+ と CH1- と表示されているフロントパネル BNC コネクタのどちらか、もしくは前面パネル DIN コネクタに接続してください。詳細は「e-corder オーナーズガイド」をご参照ください。差動入力を作動させるには、Positive、Negative チェックボックスのどちらかを選択しておく必要があります。

## 信号の反転

- Invert

Invert チェックボックスを使用して、ポテンシオスタットからの電流信号を反転させることが可能です。これにより、リード線を接続し直すことなく、記録された電流信号の方向を簡単に反転できます。正の電流値を期待しているのに、ピークが負の電流値を示す場合に（この逆の場合にも）この機能をご利用ください。

## 単位

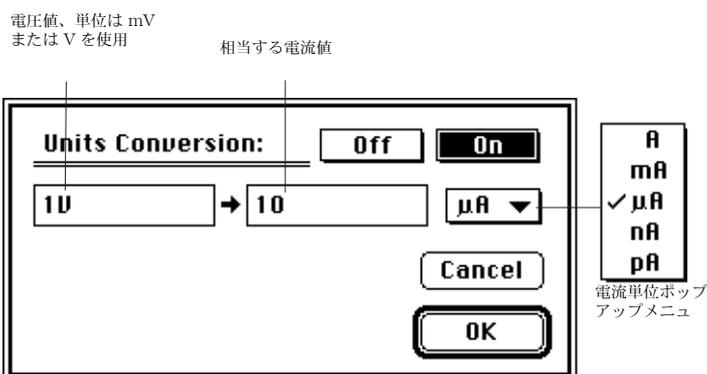
Units... ボタンをクリックすると、Units Conversion ダイアログボックスが表示され、ポテンシオスタットからの信号を希望の単位で表示するための設定が実行できます。この機能によりチャンネルを簡単にポテンシオスタットのレンジにキャリブレーションできます。単位変換については次ぎの項で説明します。

Units...

## 単位変換

Input Amplifier ダイアログボックスの Units... ボタンをクリックすると、Unit Conversion ダイアログボックス (図 3-3) が表示されます。

図 3-3 Units Conversion ダイアログボックス。

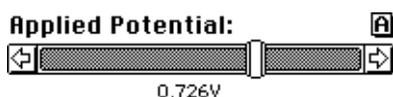


### 注

記録された電圧と単位変換で選択された新規単位には比例関係があるべきです。ほとんどのポテンシオスタットがその様な信号を与えます。

単位変換機能で i Channel 軸がスケールされるので、ポテンシオスタットからの入力電流信号が mA、A などの任意の単位で表示されます。

## 単位を変換する



Unit Conversion 機能を使用するには、まず Units Conversion ダイアログボックスの On ボタンをクリックしてオン表示にしておいてください。その下には2つの編集テキストボックスがあります。左手のボックスには電位値を、右手のボックスにはそれに相当する電流値を入力します。電位と電流の相関関係を計算するために両ボックスに数値が入力される必要

があります。フィールド間の移動にはタブキーを押してください。

例えば、フルスケール電流 1 mA に対して 10 V の信号を生成するポテンシオスタットを使用の場合、左のボックスに 10 を、右のボックスに 1 をタイプ入力してください。次に Current unit ポップアップメニューで 'mA' を選択してください。次に OK ボタンをクリックすれば、i Channel 軸が選択された電流単位でディスプレイされます。

Off、On ボタンをクリックすることにより、入力した数値を維持したまま、単位変換機能をオン、オフにスイッチングできます。

## 適用電位

適用電位を示すスライダコントロールでポテンシオスタットの外部入力へ送るコントロール電圧を調節できます。値を変えるには、コントロールを左右にドラッグさせて、任意の電位値に設定します。または、A ボタンをクリックして、正確な数値を入力することもできます。

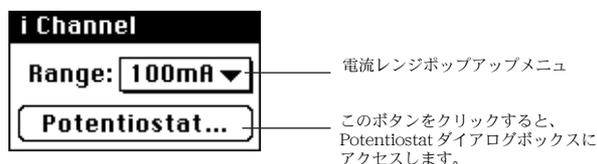
# eDAQ 社製のポテンシostat

eDAQ 社製のポテンシostatをご使用の場合、EChem から完全にコントロールするように設計されていますので、EChem インターフェイスは若干異なってきます。まず、e-corder 装置にポテンシostatを接続してください。詳細は『第9章』をご参照ください。

## ポテンシostat設定の変更

ポテンシostatが e-corder に適切に接続し、EChem を起動させると、i Channel コントロールパネルが表われます (図 3-4)。

図 3-4 i Channel コントロールパネル。



パネルの最下部の Potentiostat ボタンに注目してください。ボタンが 'Input Amplifier' と表示している場合、プログラムを終了して、e-corder 装置の電源をオフにして、ポテンシostatの接続を再度確認した後、再び試してみてください。e-corder とポテンシostatの接続に Multiport を使用している場合、e-corder 装置の CH1 と CH2 フロントパネル入力コネクタに何も接続されていないことを確認してください。

## 電流レンジの調節

ポテンシostatレンジコントロールは直接フルスケール電流値を読み取ります。弊社製ポテンシostatは± 100 mA から± 20 nA のレンジをサポートします。電流レンジを調節するには、i Channel コントロールパネルのレンジポップアップメニューから任意のフルスケール電流値を選択してください。

## Potentiostat ダイアログボックス

eDAQ 社製ポテンシostatの追加コントロールへは i Channel コントロールパネルの Potentiostat ボタンをクリックするとアクセスできます。

このダイアログボックス (図 3-5) では電流レンジ、フィルタリング、セル接続の設定が実行できます。Galvanostat 機能は Chart、または Scope ソフトウェアを使用の場合のみに有効です。『第8章』を参照ください。

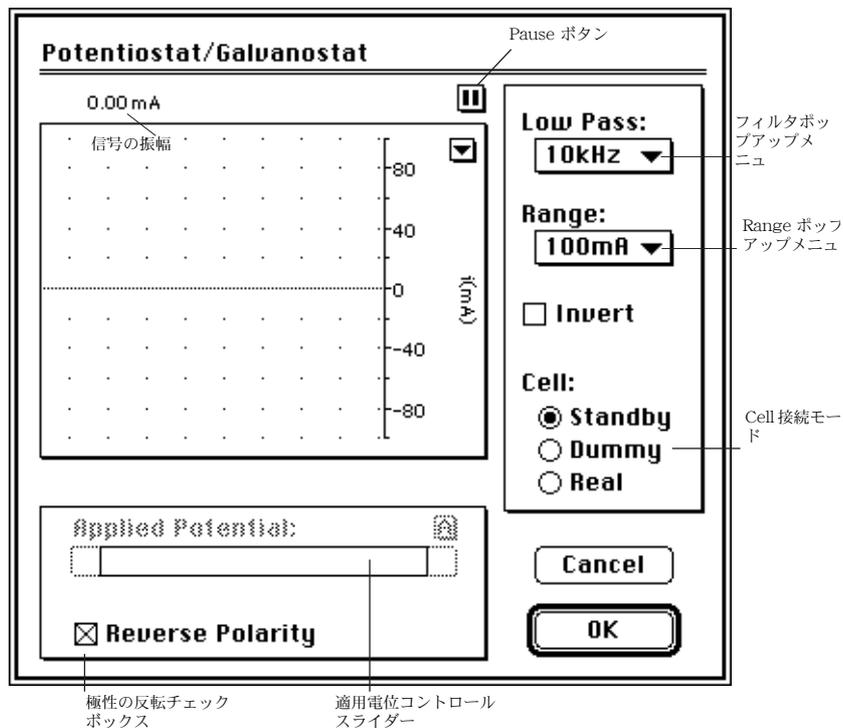
## 信号のディスプレイ

接続されたセルからの電流信号はスクローリングディスプレイエリアに表示されます。Dummy、あるいは Real モードを使用すると、適用電位の結果が実際にデータを記録する前に見ることができます。Potentiostat ダイアログボックスが開いている間はデータの記録はできません。ダイアログボックスが閉じている間、信号のトレースは消えます。

- ✓ 100mA
- 50
- 20
- 10
- 5
- 2
- 1
- 500µA
- 200
- 100
- 50
- 20
- 10
- 5
- 2
- 1
- 500nA
- 200
- 100
- 50
- 20

電流レンジ  
ポップアップ  
メニュー

図 3-5  
Potentiostat Input Amplifier ダイアログボックス。



ディスプレイエリア右上の Pause ボタンをクリックすると信号のスクロールが停止します (テープレコーダのポーズボタンと同様)。この時、Pause ボタンは Scroll ボタンに変わります (テープレコーダのプレイボタンと同様)。Scroll ボタンをクリックするとスクロールが再び開始します。

垂直軸である Amplitude 軸を移動させたり、伸縮させたりして、ディスプレイエリア部分を最大限に利用できます。左右逆ですが、EChem のメインウィンドウの Amplitude 軸と同じものです。

### レンジの設定

レンジポップアップメニューでポテンシostatの入力電流レンジと感度を選択できます。ここでのレンジ変更により Scope、および Chart ウィンドウのレンジも変更します。デフォルト設定は 100 mA から 20 nA までの 1、2、5 段階です。

Range:  
100mA ▼

### フィルタリング

ポテンシostatには 10 KHz、1 kHz、100 Hz、50 Hz、10 Hz での高周波数ノイズを除去するための多くのローパスフィルタが設定されています。ポップアップメニューから任意にフィルタを選択してください。10 Hz の設定は 50、60 Hz 信号成分を除去するのに大変効果的です。ただし、ボルタモグラムを損なわないように気をつけてください。おおよそで、10 Hz フィルタ

✓ 10kHz
1
100Hz
50
10

フィルタポ  
ブアップメ  
ニュー

Invert

Cell:

- Standby
- Dummy
- Real

が最高約 100 mV/s までのリニアスイープやサイクリックボルタモグラムや、約 100 ms より長いパルスに適用するパルス技法に安全に働きます。

超高速スキャンやミリ秒パルスでの作業には、10 kHz フィルタリング設定を使用してください。

## 電流信号の反転

Invert チェックボックスは画面上で信号の反転を可能にします。記録された電流信号の方向を簡単に反転できます。この機能により、0 以上の電流信号が作用電極で酸化、あるいは還元のどちらを示すにしてもデータがディスプレイされます。ボルタメトリ実験でピーク電位が予想とは反対の極性を示したら、invert チェックボックスを利用してください。

## セルコントロール

ポテンシostatとセルの接続方法をコントロールする 3 種類のモードが提供されています。これらのモードはそれぞれ従来のポテンシostatの設定と類似しています。

Standby- 外部セルが接続してなく、内部ダミーセルがポテンシostatに接続している状態。Potentiostat ダイアログが閉じていて、Chart、Scope、EChem のスタートボタンがクリックされている時、外部セルが接続されると、実験が可能です。このモードを使用するのは、実験が実際に実行されるまでは、外部セルを接続したくない場合です。Applied Potential コントロールはこのモード時には使用不能です。

Dummy - ポテンシostatが内部ダミーセルに接続されている状態（内部 1 100 k %レンジネットワーク）。Applied Potential スライダーコントロールを使用して、ダミーセルへの適用圧力を調節できます。Potentiostat ダイアログボックスが閉じていて、Chart、Scope、EChem のどれかが記録中の場合でも、ポテンシostatはダミーセルに接続されたままです。これはダミーセルを使用して技法をテストする場合に便利です。

Real - Potentiostat ダイアログボックスで作業中、外部セルが Potentiostat に接続されている状態。Applied Potential スライダーコントロールを使用して、外部セルに適用する電力を調節できます。Potentiostat ダイアログを閉じた時、Start ボタンが押され、Chart、Scope、EChem が新規に実験の記録を開始するまで、外部セルは接続されません。これは Standby モードに似ていますが、技法が開始する前に適用電位を調節できる点が違います。

## 適用電位

Applied Potential スライダーコントロールは Dummy モード、Real モードで利用できます。選択したモードによりダミーセルまたは外部セルに適用する電圧を調節できます。コントロールを左右にドラッグするだけで任意の電位値に設定できます。または、A ボタンをクリックすると正確な数値が入力できます。

Applied Potential:



0.726V

## Reverse Polarity

### 極性の反転

それぞれの地域の慣習により、作用電極の酸化電位として、正電位、あるいは負電位のいずれかを指定するはずでず。

Reverse Polarity ボックスが選択されている場合には、ポテンシオスタットは作用電極の正の適用電位で酸化電位を生成します。このボックスが選択されていない場合は、作用電極は正の電位ではより還元を示します。

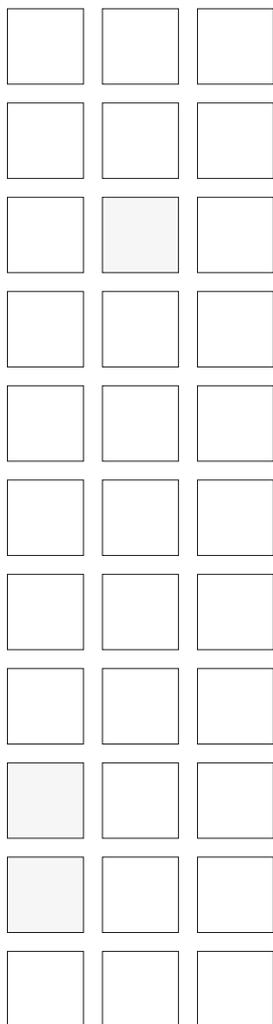
ボルタモグラムでピークが  $-300\text{ mV}$  であるべき時に、 $300\text{ mV}$  を示す時があるかもしれません。極性の設定が希望のものと逆になっている可能性があります。極性を反転して、再度、試してみてください。

希望する極性の慣習をデフォルト Start-Up、また設定ファイルとして保存しておきます。

# 4

## CHAPTER FOUR

# データのディスプレイと解析



EChem では多彩なデータのディスプレイ様式が利用できます。データディスプレイの線分、パターン、カラーの変更が自在です。また、EChem ウィンドウの画面サイズやチャンネルディスプレイの大きさの調節、電圧と電流チャンネルのオーバーレイ表示、電流軸と電位軸の入れ替えが簡単に行えます。さらに、データの一部を拡大表示して、詳細に観測したり、ファイル内の異なるページからのデータをオーバーレイ表示したりできます。

データを記録する主な目的は記録したデータを解析し、情報を得ることです。ボルタモグラムはカーソルを用いて、絶対値としても、またマーカからの相対値としても読み取れます。バックグラウンドページが設定でき、そのボルタモグラムはファイル内のデータを引き出せます。Data Pad 機能では記録データの演算やその情報を統計として保存、ピークの最大値やエリアの演算が可能です。また、必要に応じて、電流信号のスムージング、積分、微分演算などの解析も選択できます。

この章では EChem で利用できるディスプレイオプション、基本的なセッティングから、振幅軸の操作やズームウィンドウについて、また利用できる解析オプションについて説明します。

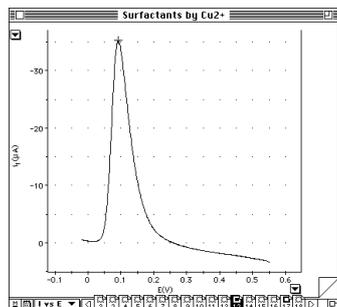
# EChem メインウィンドウ



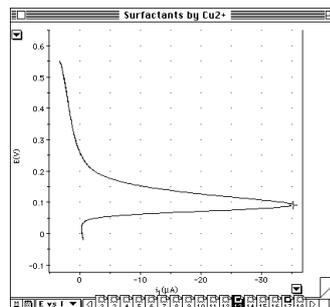
ディスプレイモード  
ポップアップメニュー

記録されたデータは EChem メインウィンドウでディスプレイされます。デフォルト設定では、電流、電位データが XY プロットとしてディスプレイされます。垂直軸が電流を、水平軸が電位を示します (I 対 E)。電位と電流対時間 (IE 対 t)、電位対時間 (E 対 t)、電流対時間 (I 対 E) のディスプレイモードが利用できます (図 4-1)。ディスプレイモードを変更するには、メインウィンドウの左下にあるディスプレイモードポップアップメニューから任意のモードを選択してください。

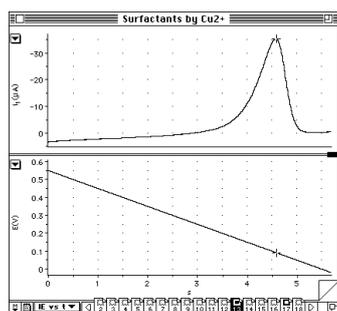
図 4-1  
ディスプレイモードポップアップメニューから選択できる4つの主なディスプレイモード。



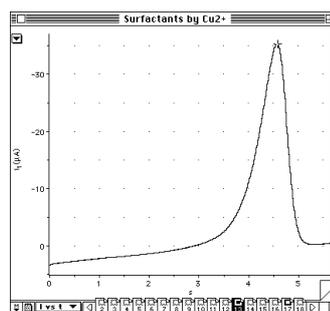
I 対 E モード、Y 軸に電流、X 軸に電位。



E 対 I モード、X 軸に電流、Y 軸に電位。



IE 対 t モード、2つのY軸に電流と電位、X軸に時間。

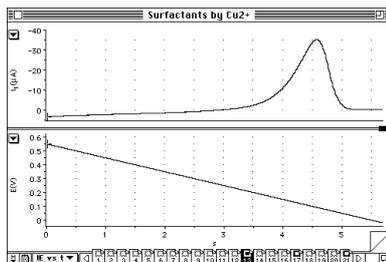


I 対 t モード、X 軸に時間、Y 軸に電流。

## IE 対 t ディスプレー—その他の機能

ディスプレイが IE 対 t モードの場合、チャンネルディスプレイエリアの相対サイズを変更できます (図 4-2)。

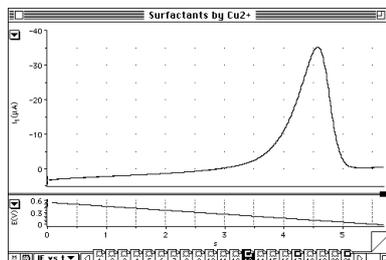
図 4-2 チャンネルの相対サイズを変更し、IE 対 I ディスプレイモードの電流と電位データをオーバーレイ表示したもの。



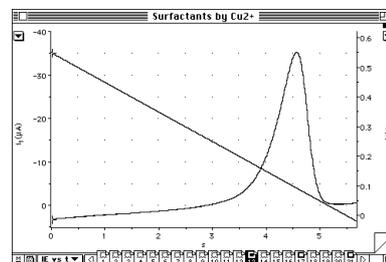
チャンネルセパレータ上にポインターを移動すると、ポインターの形状が変化します。



チャンネルセパレータ（短い黒色のバー）を上下にドラッグして、希望の位置に置きます。真ん中の図、セパレータをダブルクリックしてチャンネルをオーバーレイします。下の図。



2つのチャンネルのサイズを変更した後、セパレータをダブルクリックすると等しいスペースに復帰します。



オーバーレイモードでのチャンネルセパレータの位置。ダブルクリックすると、別々のチャンネルが表示されます。

セパレータをウィンドウの一番上までドラッグすると、電流と電位トレースをオーバーレイできます。

チャンネルセパレータをウィンドウの最上部にドラッグすると、電流と電圧信号をオーバーレイ表示できます。この場合、電流軸が左に、電位軸が右になります（図 4-2）。Y 軸を移動、伸縮して、グラフの調節ができます。チャンネルセパレータのハンドルをウィンドウの右上に移動させ、ダブルクリックするとセパレートチャンネルディスプレイに戻ります。

## 軸

電流と電位軸のレンジコントロールは Scale ポップアップメニューで設定できます。そのボタンは電流軸（Y 軸の場合）の左手に、あるいは電流軸（E 対 I ディスプレイモードの X 軸の場合）の右下手に位置しています。電位軸にも

同様なボタンがあります。Unit Conversion が適用されている場合には、Bipolar と Single Sided オプションは使用不能です。

図 4-3  
電流軸コントロールの使用。電位軸にも同様なコントロールがあります。

軸メニューボタンの位置

電流軸ポップアップメニュー

Computed Functions ダイアログではデータの関数変換が可能。

Scale Range  $i_1$

Top 50.00  $\mu\text{A}$

Bottom -50.00  $\mu\text{A}$

Cancel OK

Set Scale ダイアログで軸の下限、上限を正確に入力できます。

Units Conversion: Off On

1U → 1  $\mu\text{A}$

Set Units for:

All Pages and New Data

Current Page Only

Cancel OK

Units Conversion ダイアログ(電流軸のみ)ではポテンオスタットの出力をスケール変更できるので、適切な単位で表示可能。

Computed Functions

I Channel

Smooth: 1

Math: Add

5  $\mu\text{A}$

Function: Differentiate

E Channel

Math: Subtract

250 mV

Cancel OK

I Ch = Differentiate(Smooth(i, 1)+5 $\mu\text{A}$ )

E Ch = E-250mV

Single Sided: 軸をシフトして、ゼロをディスプレイエリアの下(または左)にします。このオプションはゼロ以上(+)の電流信号のみを扱う場合に使用できます。ゼロ以下の信号は画面にできません(Bipolar にすれば見れます)。軸が Bipolar ディスプレイになっている場合、ダブルクリックすれば、Single Sided ディスプレイになります。

Bipolar: 各チャンネルのデフォルトモードです。軸の中心にゼロを表示します。軸をダブルクリックすると Bipolar ディスプレイに戻ります。

Set Scale: このオプションを使用すると、必要とするレンジに軸を直接設定できます。Unit Conversion 機能のオン、オフに関係なく有効です。

Set Scale.... を選択すると、Scale Range ダイアログボックスが表われ (図 4-3)、表示する軸のスケールの上下限値を直接タイプ入力できます。

Set Scale : 全体拡大ツールとしてよりも、スケール設定の微調整用に使用されます。元のレンジを 2 倍までに拡大、1/2 以下に縮小し、上下限値は元の 3 倍までになります。まず、チャンネルの Range ポップアップメニューで大まかなレンジを設定し、次ぎに必要なとする正確な値を軸にセットします。大変に微妙なデータを拡大したい場合は、Zoom ウィンドウを使用するか、またはより高いゲインで記録してみてください。

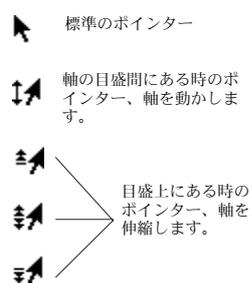
Invert Axis : これは軸の方向を反転させます。正の電流値を下向き (または、電流が X 軸の時には左向き) にスケールしたい場合に便利です。電位軸の方向も反転できるので、算か電位を左向きにも、右向きにもディスプレイできます。

Unit Conversion... : Unit Conversion を選択すると、Unit Conversion ダイアログボックス (電流軸のみ) が表われます。これにより電流信号の変換成分を調節できます。単位変換はファイル内のすべてのページまたは特定のページのみに適用できます。詳細は『第 3 章』を参照ください。

Computed Functions.. : アイテムの選択は Display メニューから Computed Functions... を選択するのと同様です。本章の後半でより詳しく解説します。電流信号上でスムージングや様々な数学的変換が実行できます。電位信号をオフセットできます (新規に参照電位を設定したい場合)。

## 軸のドラッグと伸縮

図 4-4  
ポインタは置かれる軸の位置により、その形状が変化します。



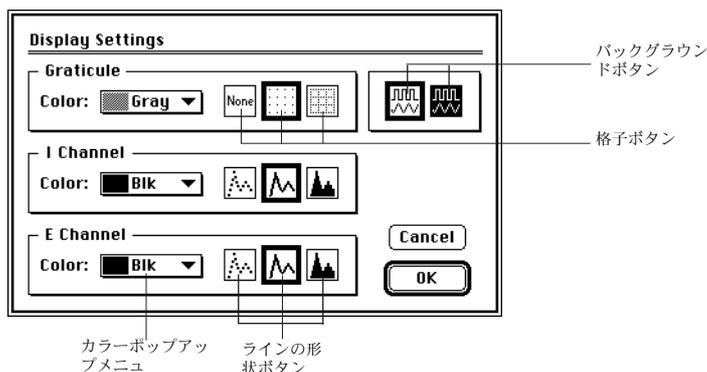
電位軸と電流軸のスケールは個別にドラッグ (オフセット)、伸縮して、希望のデータディスプレイを設定できます。これにより画面上で信号を拡大して表示したり、ディスプレイエリアで観測しやすいように移動できます。ポインタは図 4-4 で表示される様に軸エリア上の移動により変化します。データディスプレイエリアでは、通常の左上を示す矢印です。軸上では、ポインタは右よりになり、小さなマークがその横に表われます。軸の目盛間にある時には、両頭矢印に変わり、ドラッグすると軸を動かします。ポインタが軸の目盛の近くにある時には、ドラッグすると、軸を伸縮します。

スケールをドラッグ、伸縮すると、レンジの限度の 3 分の 1 に縮小したり、20 倍にまで伸ばすこともできます。軸エリアをダブルクリックするとスケールは元の状態に戻ります。軸を再度ダブルクリックすると、Bipolar ディスプレイと Single Sided ディスプレイの切り替え選択になります。この時、ゼロはディスプレイエリアの最下部になります。

## グラフ線、パターン、カラー

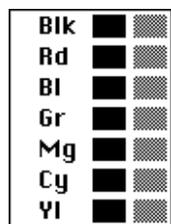
Graph Lines, Patterns & Colors ダイアログボックスを使用して、各チャンネルのボルタモグラムのタイプ、パターン、カラー、格子のパターン、カラー、バックグラウンドの白、黒が選択できます。選択肢はディスプレイモード、IE 対 t、I 対 E のどちらを使用するかで異なります。ダイアログコントロールの違いは図 4-5 を参照ください。ダイアログボックスを表示するには、Display メニューから Graph Lines & Colors を選択してください。

図 4-5  
ラインの種類と色を選択するための Display Settings ダイアログボックス。



## Color メニュー

図 4-6  
Color ポップアップメニュー。



格子とチャンネルのための Color ポップアップメニュー (図 4-6) でそれぞれの格子パターンとカラーを選択できます。ボタンを押すとオプションが表われます。選択肢は基本色 (黒、赤、青、緑、深紅、青緑、黄) と各色の淡色パターン (グレー、淡い赤など) です。グレースケールモニターではグレーでディスプレイされます。適切なプリンターをご使用の場合は、カラーとグレーはディスプレイの状態と同じ色に印刷されます。

## その他のコントロール

Graticule ボタンを使用して、ディスプレイ格子の種類を選択できます。任意のボタンをクリックしてください。黒太棒でハイライト表示になります。点線格子の選択もできます (デフォルト設定では、格子表示はありません)。

Background ボタンを使用して、ボルタモグラムの背景を白か黒に選択できます。任意のボタンをクリックしてください。黒太棒でハイライト表示になります。

各チャンネルの Line タイプボタンを使用して、データポイントを結ぶ線のディスプレイが選択できます (線で結ぶ、点のまま、または線で結んだエリアを塗る)。任意のボタンを選択してください。黒太棒でハイライト表示になります。連続した線表示が EChem でのデフォルト設定です。

## オーバーレイ表示

デフォルト設定では、アクティブページで表示されるボルタモグラムは黒色で、オーバーレイページのものにはグレー色になります。アクティブとオーバーレイのボルタモグラムのカラーやパターンを変えたい場合には、まず、Display メニューから Overlay Display Settings... を選択してください。Overlay Display Settings ダイアログボックスが表われます。Overlay Display Settings ダイアログ (図 4-7) のコントロールはオーバーレイデータの設定のみを指定する以外は Display Settings ダイアログ (図 4-5) のものと同様に動作します。

図 4-7  
Overlay Display Settings ダイアログ。

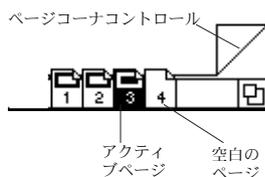
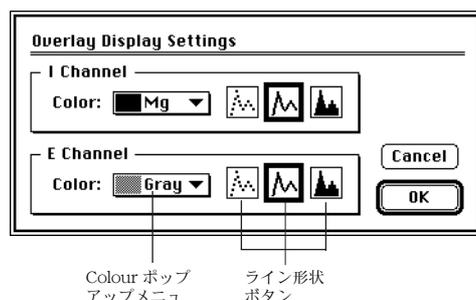
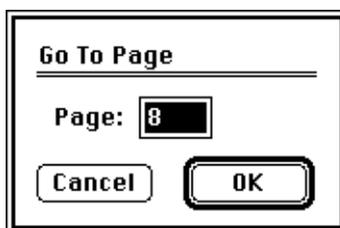


図 4-8  
Go To Page ダイアログボックス。



## ナビゲート

EChem では、ノートのページの様にデータをスイープごとに保存していきまます。EChem ウィンドウのボトムに位置する番号が付けられた Page ボタンとデータディスプレイエリアの右下にある Page Corner コントロール（犬の耳の様な）で EChem ファイルの複数のページを移動できます。ハイライト表示された Page ボタンはそのページがアクティブ表示されていることを示します。

Page Corner コントロールの左上のコーナーをクリックするとページが右へ、右下のコーナーをクリックするとページが左へ移動します。また、キーボードの左右の矢印キーを押してもページが左右に移動します。左右の矢印キーを押しながら、Command キー (Macintosh)、または Control キー (Windows PC) を押し続けると、ファイルの最初と最終のページに一挙に移動します。

特定のページに移動するには、Display メニューから Go To Page... を選択するか、Command-G (Macintosh)、Control-G (Windows PC) をタイプ入力してください。Go To Page ダイアログボックスが表われます (図 4-8)。テキスト入力ボックスで選択したいページの数をタイプしてから、OK ボタンをクリックします (または、Return か Enter キーを押します)。

あるいは、番号の付いたページボタンをクリックしても、特定のページに進むことができます。ページ数が多く、そのすべてのページに対応するボタンをウィンドウのボトムにに表示する場合には、左右矢印ボタンが両サイドに表われます。それらのボタンをクリックすると、ページが右、または左に 1

ページづつ送られていきます。それらのボタンを押すと、左右にスクロールして多くのページを一挙に移動できます。

## ページのオーバーレイ表示

異なる時間、条件で記録したデータをオーバーレイ表示できます。

Display メニューから Show Overlay を選択します。ボルタモグラムが透明なプラスチックシート上に表示されているかの様に選択したページをアクティブページとしてディスプレイできます。次に、メニューコマンドが Hide Overlay に変化し、アクティブページのみが表示されています。これらのコマンドはそのページのオーバーレイ表示をオン、またはオフに切り替え、これはどのページがオーバーレイに選択されているかに関係ありません。

すべてのページをオーバーレイ表示するには、Display メニューから Overlay All を選択するか、Command-A (Macintosh)、Control-A (Windows PC) をタイプしてください。すべてのページのデータが表われ、お互いがオーバーレイされます。デフォルト設定では、アクティブページに表示されたデータは黒色で、その他のオーバーレイ表示されたページはグレーでディスプレイされます（この設定様式は変更可能です）。すべてのページのオーバーレイ表示を解除するには、Display メニューから Overlay None を選択するか、または Command-H (Macintosh)、Control-H (Windows PC) をタイプ入力してください。アクティブページのみが表示され、オーバーレイ表示に選択されるページはなくなります。

## ページボタンの使用

メインウィンドウの最下部に並ぶ Page ボタンはページのステータスを示します。アクティブページはハイライト表示になり、オーバーレイ表示に選択されているページは黒い長方形のアイコンが、選択されていないページはグレーの長方形のアイコンが示されます。

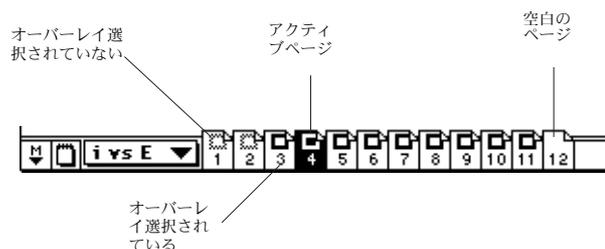
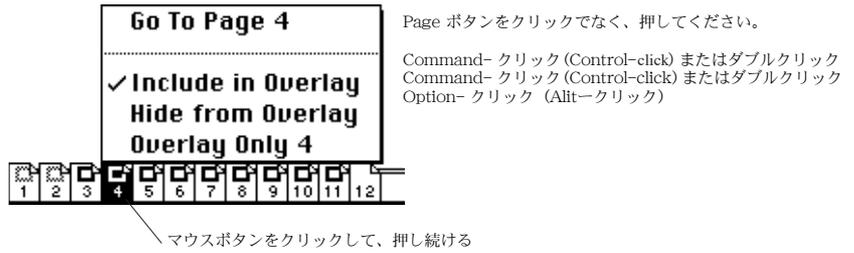


図 4-9  
オーバーレイページ。

先に述べた様に、特定の番号の Page ボタンをクリックすると、その番号のページに移動できます。アクティブページは常に表示されているので、オーバーレイ表示に選択される必要はありません（従って、オーバーレイページとオーバーレイ表示されない参照ページを区別できたりします）。Command-クリック (Macintosh)、Control-クリック (Windows PC) をタイプするか、あるいは任意の Page ボタンをダブルクリックすると、そのページをオーバーレイページグループに追加、またはそれから削除ができます。任意の Page ボタンを Option-クリック (Alt-クリック) すると、クリックされたページ以外のあらゆるページが隠れます。Page ボタンを押し続

けると、様々なオーバーレイやナビゲーション機能を複写するポップアップメニューがアクティブになります。

図 4-10  
Page ボタンメニュー



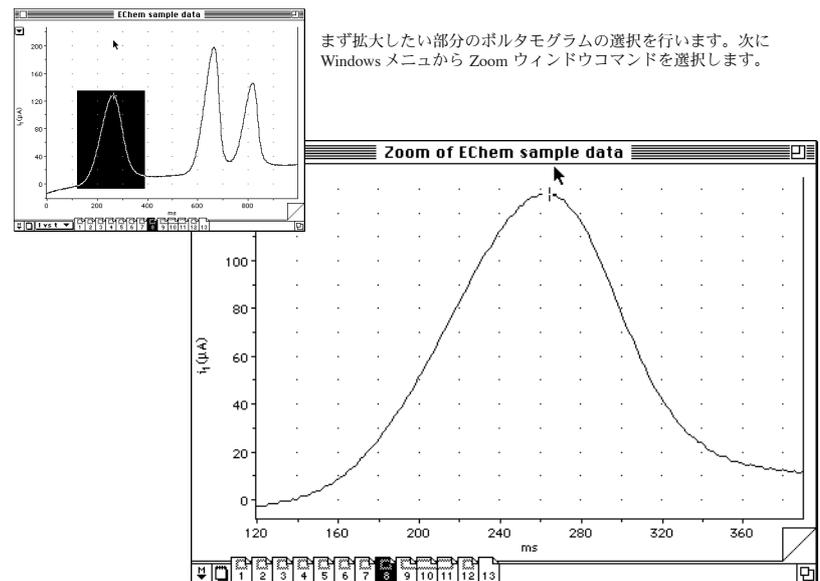
## オーバーレイページのスケール

垂直レンジが異なるページをオーバーレイする場合、アクティブページ以外のデータは自動的にアクティブページのレンジにスケール調整されて表示されます。しかし、IE 対 t、I 対 t モードの場合、水平軸はスケールされないため、この場合のオーバーレイページは異なるタイムベースを有することができ、スケールされません。

## ズームウィンドウ

Zoom ウィンドウを使用すると、細かなデータ部分の詳細が観測できます。データセレクション上をズーム表示するには、メインウィンドウで観測したいエリアをドラッグして選択し、Windows メニューから Zoom Window を選択します。すると、Zoom ウィンドウが表われます (図 4-11)。

図 4-11  
Zoom ウィンドウ



Zoom ウィンドウのデータディスプレイエリアでさらにエリアをセレクションすると、自動的にそのデータはさらにズーム表示されます。セレクションが4データポイント以下である場合、Zoom ウィンドウはグレー表示になります。この場合、メイン EChem ウィンドウでエリアを再度選択し直してください。

## データディスプレイ

Zoom ウィンドウには I 対 E や IE 対 t を変更する Display ポップアップメニューが備わっていませんが、Main ウィンドウのその他のコントロール機能（マーカーやページボタンなどの）は備わっています。

IE 対 t ディスプレイモードで、セレクションが1つのチャンネルしかカバーしていない場合、1つのチャンネルのみがディスプレイされ、セパレータハンドルが淡色表示となります（図 4-12 参照）。セレクションが2つのチャンネルをカバーしている場合、デフォルト設定ではそれらのチャンネルがオーバーレイ表示されます。しかし、Main ウィンドウでチャンネルセパレータハンドルをダブルクリックか、ドラッグすると別表示となります。オーバーレイチャンネルは Main ウィンドウとは連動しません。Main ウィンドウで別表示しているチャンネルを Zoom ウィンドウでオーバーレイ表示できます。

図 4-12  
IE 対 t ディスプレイモードでの  
Zoom ウィンドウ。

— オーバーレイモードでのチャンネルセパレータ。ダブルクリックすると、チャンネルごとに表示されます。

— チャンネルセパレータ（短い黒いバー）を上下にドラッグして、希望の位置に置きます。それをダブルクリックすると複数のチャンネルがオーバーレイ表示されます（上図）。

各チャンネルの垂直軸のスケールは EChem メインウィンドウの様に、個別にドラッグ、伸縮でき、データディスプレイエリアを活用できます。

ページ送りの場合、セクションエリアは生データを扱う場合と同じです (EChem ウィンドウでは同じ相対ポジションのままです)。

Main ウィンドウのマーカは Zoom ウィンドウのマーカと連動し、一方のウィンドウのボルタメトリ上にマーカを移動させると、もう一方のウィンドウでも同様に移動します。マーカをダブルクリックすると、元の位置に戻ります。Page Comment ボタンがアクティブページの Page Comment ウィンドウを表わします。

データディスプレイエリアに沿ってポインターが移動すると、カーソルがディスプレイデータをトラックして、そのトラッキングポイントでの電流 (i) と電位 (E) を読み取り、Cursor パネルに表示されます。

## Zoom ウィンドウでの印刷

Zoom ウィンドウがアクティブな時、File メニューから Print... を選択し、適切なダイアログボックスを調整すると、Zoom ウィンドウの内容が印刷されます。印刷されるページにはウィンドウタイトルと EChem のページ数が印刷されます。

## ディスプレイと印刷の解像度

EChem ではフレキシブルなデータ表示が採用されているので、ディスプレイはスケールやサイズの変更が自在です。特に軸が常に表示されているので、操作の習得も簡単ですが、通常のチャートレコーダや XY レコーダと同じサイズや形状比を期待すると、ボルタモグラムは正常と判断できないかもしれません。

モニターに表示される画面は通常約 72 ドット / インチですが、ディスプレイが小さいと分解能はあまり良くありません。信号は弱くて、画面上で判別しにくくものでも、記録データの分解能はディスプレイの分解能と無関係です。サンプリングデータは各感度設定に忠実に 12 ビット (0.024%) で常に記録されます。1 つの重要なルールはボルタモグラムをフルスケールレンジ内に収める最大感度 (ゲイン) でデータは記録されます。

高分解印刷では選択されたボルタモグラムを精密に印刷します。低解像度ドットマトリックスプリンターを使用の場合、印刷出力は標準ペンレコーダのペン出力並みのスムーズさは期待できません。高品質出力を得るには、300 dpi またはそれ以上の解像度を備えたレーザープリンター、またはインクジェットプリンターをご使用ください。最高品質出力が必要な場合には、Adobe PostScript® を使用するレーザープリンターをお勧めします。

データを検分する場合、ディスプレイ設定を念入りにチェックすることが大切です。使用している装置の設定を変更した後などは特に、表示されているデータが希望の設定条件通りにディスプレイされているかどうかを確認してください。トレースは垂直に伸ばされたり、不適切なベースライン除去が行われた場合に、歪な形状となることがあります。

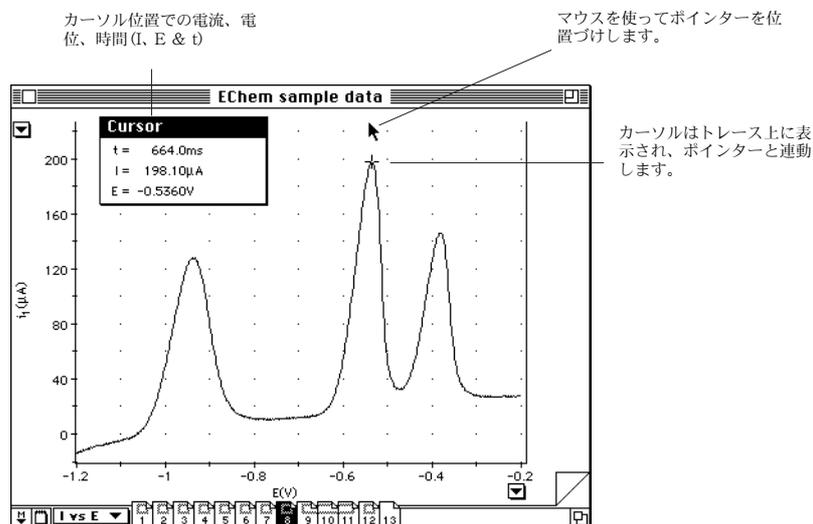
## データ値の読み取り

記録が終了したら、ボルタモグラム（アンペロモグラム）から絶対値、相対値を読み取ることができます。

ポインターがデータディスプレイエリア上に移動すると、カーソルがボルタモグラムをトラッキングします（図 4-13）。この場合、Cursor パネルがカーソルの位置の電流、電位、時間の値を表示します。

カーソルはデータ点からデータ点に飛び、不連続なデータの読み取りを行います（Zoom ウィンドウではっきりと見ることができます）。個々のデータ点を結ぶライン上での読み取りは行いません。

図 4-13  
ポインターとカーソルの使用。

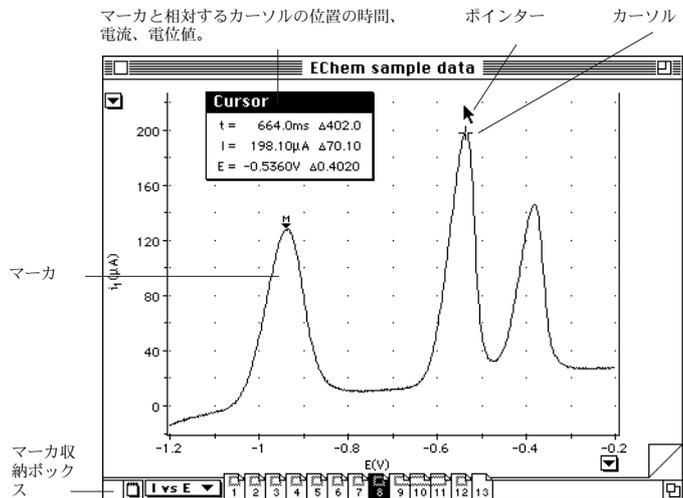


## マーカの使用

マーカは EChem ウィンドウの左下のボックスに入っています。任意のデータ点をゼロリファレンスポイントに設定して、そのデータ点の相対値を読み取ることができます。マーカをセットするには、ボックス内のマーカをボルタモグラム上にドラッグし、マウスボタンを放すと、ボルタモグラム上にロックされます。マーカを Option を押しながらドラッグすると、画面のどの位置にも動かせます。データ点を選択するのに、Cursor パネルの表示が利用できます。マーカの位置を正確に設定したい場合には、セレクションの細部が観察できる Zoom ウィンドウを使用してください。Zoom ウィンドウに複写されたマーカで、特定のデータ点がより簡単に選択できます。マーカをダブルクリック、または EChem (または Zoom) ウィンドウの左下のマーカボックスをクリックすると、マーカは元の収納ボックスに戻ります。

マーカの位置が一旦選択されると、その点からの相対値 ( $\Delta$  が前に表示) が Cursor パネルに表示されます。数値の前につく  $\Delta$  印は差を表わす記号で、絶対値ではないことを示します。チャンネルがオーバーレイ表示されていて、マーカがボルタモグラム上にない場合、マーカに最も近いボルタモグラムの相対値が読み取られます。

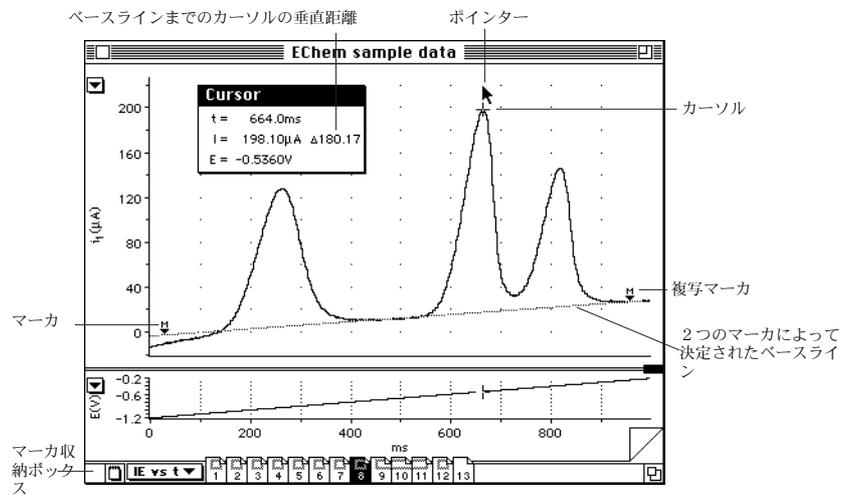
図 4-14  
マーカの使用



## ベースラインの設定と除去

マーカはボルタモグラム（またはアンペロモグラム）のベースラインがゼロでない場合の相対値設定にも使用できます。ベースライン値がゼロであるべき時にゼロでないことが分かった場合、つまり若干のオフセットがある場合の補正に使用できます。ベースラインを設定したいポイントにマーカを置いてください。次にマーカボックスから（またはマーカの現位置から）、マーカを Command-ドラッグ (Macintosh)、Control-ドラッグ (Windows PC) して、マーカを複製し、ベースラインを決定する 2 つ目にポイント上に置きます (Command-Option-ドラッグ、Control-Alt-ドラッグで、この複製マーカをカーブの外に置けます)。ベースラインは 2 つのマーカを結ぶ点線で表示されます (図 4-15)。I 対 t、IE 対 t のディスプレイモードでのみ、ベースラインが設定できます。I 対 E、E 対 I のディスプレイモードでは設定できません。

図 4-15  
マーカを使用してベースラインを作成。



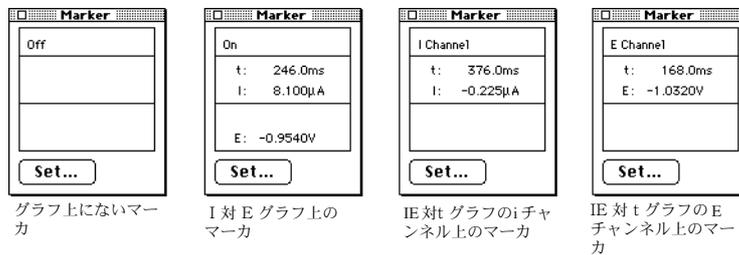
ベースライン上の値はゼロに設定されます。Cursor パネルには絶対時間と電位が表示されますが、カーソルでの電流信号ベースラインからの相対値として表示されます。

ベースラインは特定のデータページの特定のチャンネルのために設定されることを覚えておいてください。ページ間を移動する場合、ベースラインがボルトモグラムにロックされている時は大幅に動きます。ロックされていない時は、静止しています。1つのマーカを除去すると両方のマーカとベースラインが除去されます。垂直、または垂直に近いスロープを設定すると、ベースラインは除去され、マーカとその複製マーカは元のボックスに戻ります。

## マーカミニウィンドウ

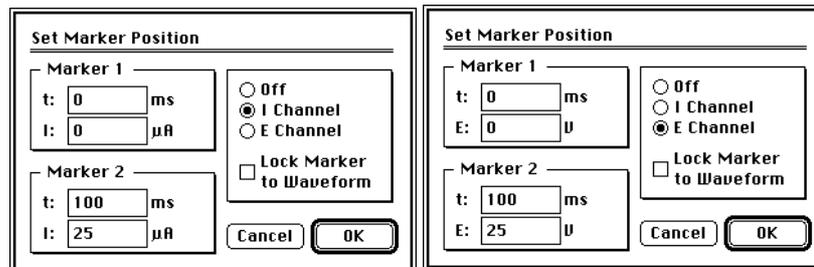
マーカの位置、またベースラインがセットされている場合の両方のマーカの位置を正確にディスプレイするには、Windows メニューから Marker を選択します。Marker ミニウィンドウが表われます (図 4-16)。アクティブウィンドウの前に Marker ミニウィンドウがフロートし、そのタイトルバーと共に動かせ、クローズボックスをクリックするとウィンドウは消えます。3つのパネルに分かれたディスプレイエリアがあり、マーカがアクティブなチャンネル (i または E) の時間と信号値を表示します (図 4-16)。マーカがアクティブでない時には、一番上のパネルに 'Off' と表示され、その下の2つのパネルは空白となります。

図 4-16  
マーカミニウィンドウ



Set... ボタンをクリックすると、Set Marker Position ダイアログボックスが表われます (図 4-17)。このダイアログボックスでマーカやベースラインの位置の変更や設定が行えます。テキスト入力ボックスに数値をタイプ入力して、OK ボタンをクリックすると EChem ウィンドウに適用されます。

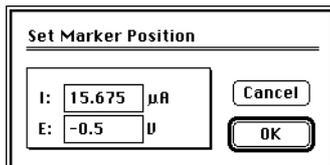
図 4-17  
マーカの位置設定



Off ラジオボタンをクリックすると、マーカがオフに切り替わり、残りのラジオボタンのどちらかをクリックして、マーカを表示したい方のチャンネルを選択します。Lock Marker to Waveform チェックボックスがオンの時、マーカは信号上に位置し、I 値と E 値のテキスト入力ボックスは使用不能となります (淡色表示)。このチェックボックスがオフの時には、マーカはボルタモグラム以外に位置し、マーカの垂直位置を設定するために I と E を入力することができます。Marker 1 と Marker 2 のテキスト入力ボックスに数値を入力すると、2つのマーカで結ばれた直線のベースラインが生成されます。

I 対 E (または E 対 I) のディスプレイモードでは、Marker ミニウィンドウの一番上のパネルに 'On' が、その下の 2 つのパネルに I 値と E 値が表示されます。マーカが 1 つしかなく、ベースラインが設定できないので、Set Marker Position ダイアログボックスを I 対 E ディスプレイ用にご使用ください (図 4-18)。このダイアログボックスを使用して、位置を設定した場合には、マーカは信号トレース上にはありません。

図 4-18  
I 対 E (または E 対 I) ディスプレイ  
モードでのマーカの位置設定



バックグラウンドページにはアンダーラインが表示されます。

## バックグラウンド減算

バックグラウンドページを設定することが可能です。ボルタモグラムを同一設定のファイル中の全ページから引き算することができます (電位レンジ、スキャン速度等) これには数種の使用法があります。例えば非直線ベースライン減算、参照ボルタモグラムのブランクサンプルを作成後、標準追加分を作成してブランクトレースを引き算して必要解析部分のデータを提供します。またバックグラウンド減算はノイズの多いバックグラウンドやスロープとなったベースラインから小信号を隔離します。

バックグラウンド減算を設定するにはまずバックグラウンドと使用するページへ行き Subtract Background コマンドを Display メニューから選択してアクティブページであるボルタモグラム同士で引き算します (ゼロを表示)。そして今までに同一設定で記録された他の全ページを (電位レンジ、スキャン速度等、設定が違う場合は歪とかクリッピングが発生する) を引き算します。注: スキャンで違う感度設定でも引き算は可能です。 (通常は同一設定)。バックグラウンドの Page ボタンはページ番号がアンダーライン表示となっています。

一旦バックグラウンドページが設定されたら、Echem はメモリに格納され引き算されるボルタモグラムは同じファイルである必要はありません。これは新しいデータからキャリブレーションページを引き算したり、適当なバックグラウンドページを設定して新しいファイルをバックグラウンドから引き算したかたちで開くことができます。これはバックグラウンドページボタンを使用しなくてもバックグラウンドページがメモリされている限り Display メ

メニュー内の Subtract Background と Clear Background は使用可能です。これは各ページが設定されていることを意味します。

Subtract Background コマンドは Don't Subtract Background コマンドと交互に切り替わります。しかし Background ページはメモリに残ります。したがって開いたファイルのなかでボルタモグラムから引き算したりしなかったりは出来ますので、引き算以前、引き算以後の比較ができます。

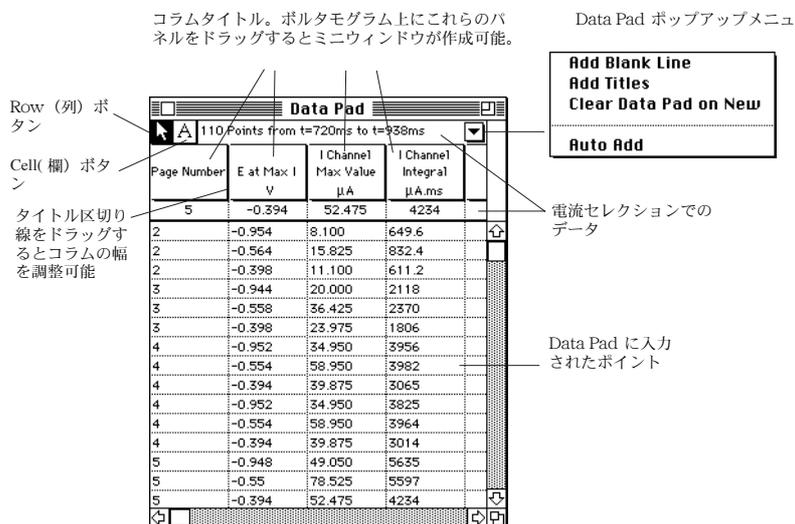
Display メニューの Choosing Clear Background でバックグラウンドページをメモリからクリアできます。そして生データを格納します。

## Data Pad

Data Pad は表計算フォーマットで大量のデータ（カーソル読み取り値、ピーク最大値、最小値など）を保存します。最高 32 コラム、32,000 列、各セルは最高 255 文字、1 列は最大 2000 文字で構成されます。データはテキストファイルとしても保存でき、Clipboard にコピーして、他のソフトウェアへも転送でき、直接印刷も可能です。Data Pad (図 4-19) を使用するには、Windows メニューから Data Pad を選択してください。

Data Pad ウィンドウはクローズボックス、サイズボックス、タイトルバーを備えた標準のウィンドウで、画面上を移動し、EChem ウィンドウがアクティブ時にはバックグラウンド表示ができます。右下角のサイズボックスを使用してサイズ調整ができます。ズームボックスをクリックすると、ウィンドウのサイズの切り替えができます。

図 4-19  
Data Pad ウィンドウ



現行セレクションやアクティブポイントの情報がコラムタイトルの上下に直ちにディスプレイされます。コラムタイトルの下のデータ値は太線表示、およびセンター表示によって記録データと区別されています。EChem では、

データディスプレイエリアで最後にクリックされた点がアクティブポイントになります。

データが Data Pad に追加されると、新規の列が現行データ列の下に作成されます。スクロールバーを使用して、列やコラムの上を上下、左右に移動できます。Data Pad ではウィンドウの左上のボタンで表わされる二種類のツールを使って、データを操作できます。デフォルト設定では、Row ボタンが選択されており、ポインタはデータエリア内で太十字に変わります。クリックすると 1 列が選択でき、Shift-クリック、Shift-ドラッグすると連続した列が選択できます。Command-クリック、Control-クリックで列を個別に選択、選択解除ができます。Edit メニューのコマンドを使用して、不必要なデータは除去したり、Clipboard にタブセパレートテキストとしてカット、コピーできます。Cell ボタン (A で表示) をクリックすると、ポインタはデータエリア上で I ビームに変わり、各欄のテキストは通常の方法で編集できます。Cell ボタンをクリックすると、すべての選択されている列の選択が解除されます。

Data Pad ポップアップメニューを使用して、Data Pad に空白の列を追加したり、現行のコラムタイトルを 3 行で表記したりできます。この機能は変更された設定を記録したり、データを他のソフトウェアに転送したりする場合に便利です。また、新規ファイルをオープンする際に、Data Pad 設定を保存するか、どうかを選択できます。保存するとメニューコマンドの横にチェック印が付きます。これは現行ファイルにのみ有効です。Auto Add コマンドはスワイプごとに Data Pad に指定されたデータを追加します。シングル、マルチプル、スーパーインポーズ、アベレージのどれでも、またスワイプが新規のページになくても追加されます。

コラムの幅は表示されるデータやタイトルに合う様に調節できます。幅を小さくすると、より多くのコラムがディスプレイでき、幅を広くすれば、コメントを加えることができます。コラムタイトル間を区切る太線上にポインタを置くと、ポインタはリサイズポインタに変わるのので、コラムの幅を必要な大きさまでドラッグすると、グレーラインが表われ、ポジションを示すので、マウスボタンを放します。

#### Data Pad にデータを追加する

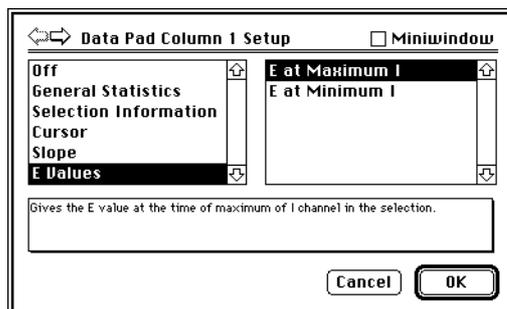
EChem ウィンドウのセレクションからのデータを Data Pad に追加するには、Windows メニューから Add to Data Pad を選択するか、Command-D (Macintosh)、Control-D (Windows PC) をタイプ入力します。ページ全体にデータを追加したい場合には、ページ全体を選択しておく必要があります。ディスプレイモードが IE 対 t、または I 対 t の時のみ、時間関数 (積分などの) が演算されます。セレクションがない場合、アクティブポイントのデータが転送されます。短縮操作としては、データディスプレイエリアをダブルクリックすると、データポイント (アクティブポイントに変化) の転送できます。これは Zoom ウィンドウからも行えます。データの拡大表示により、ポイントの位置の設定が簡単になります。

データは Data Pad Column Setup ダイアログボックスでの設定に基づき記録されます。

## コラムのセットアップ

前述の様に、データは Data Pad Column Setup ダイアログボックスの設定に基づき記録されます。このダイアログボックスはコラムタイトルパネルをクリックすると表われ (図 4-20)、そのタイトルにコラムの番号(1-32)が付きます。

図 4-20  
Data Pad コラムのセットアップ



近接するコラムのダイアログボックスを移動するには (そして多くのコラムを迅速にセットアップするには)、ダイアログボックス横の矢印をクリックするか、キーボード上の左右矢印キーを押します。

データを選択するチャンネルがダイアログボックスの右にある Channel ポップアップメニューで設定できます。2 種類のスクロールリストから記録する情報のフォームを選択します。左側のリストで一般的な情報の種類を指定し、右側のリストでその設定で利用できるオプションを指定します。指定したオプションは 2 つのリストの下にあるボックスで簡単に説明されます。

Off : コラムをオフにします。データは一切記録されません。

General Statistics : 平均、標準偏差、平均の標準誤差、電流信号セレクションの積分値 (時間、 $i.d$ ) を演算します。セレクションにおける最大、最小データポイント値 (およびその差)、記録時間、セレクション内のデータポイント数も算出します。

Selection Information : セレクションがある場合、その開始時間、終了時間、その間隔を表記します。

Cursor: アクティブポイントにおける時間、電流、電位 (t, I, E 値) を表記します。複数のアクティブポイントのセレクションには適用されません。

Slope : ボルタモグラムのセレクションエリア内の最大、最小スロープ (時間、 $di/dt$ )、セレクションの平均スロープ (データポイントのセレクションを直線にフィッティング)、アクティブポイントでのカーブのスロープを記録します。

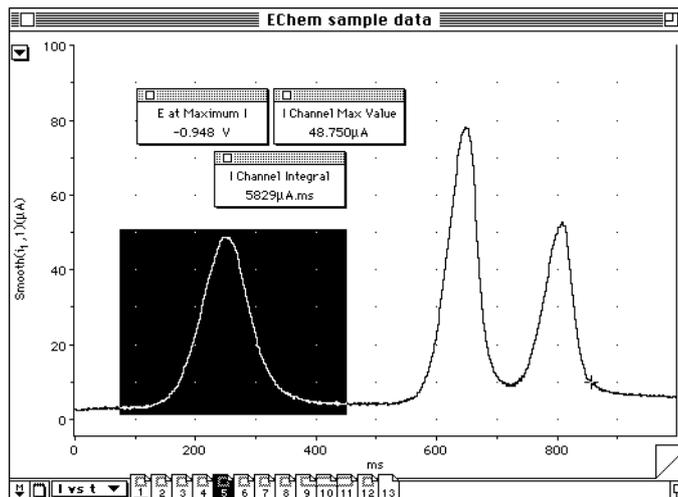
E values : セレクション内の最大、最小電流信号 (i 値) ポイントでの最大電位値を返します。

Data Pad の様々な機能を利用すると、ボルタモグラムから迅速に情報を得ることが可能です。必要な情報を表示する様に設定した Data Pad を小さなバックグラウンドウィンドウとしてディスプレイしておくことができます。ページからページへスキップする場合やデータが新しく入力された場合にウィンドウの表示はアップデートされます。

## Data Pad ミニウィンドウ

ミニウィンドウ形式で Data Pad に表示された現行の統計値や測定値をディスプレイすることが可能です (図 4-21)。Data Pad Column Setup ダイアログボックスの Miniwindow チェックボックスをクリックすると、1 コラムのミニウィンドウが表示したり消したりできます。ミニウィンドウのタイトルバーをドラッグして画面上を移動したり、クローズボックスをクリックして画面から消したり、ウィンドウをクリックすれば、ダイアログボックスを再び表わすことができます。

図 4-21  
Data Pad ミニウィンドウ



## Data Pad の印刷

Data Pad ウィンドウがアクティブの時、File メニューの Print オプションは Print Data Pad... と表示され、これを選択すると Data Pad ウィンドウの内容が印刷できます。Data Pad の幅が広い場合、複数ページにまたがって印刷されますが、個々のコラムはそのまま残ります。

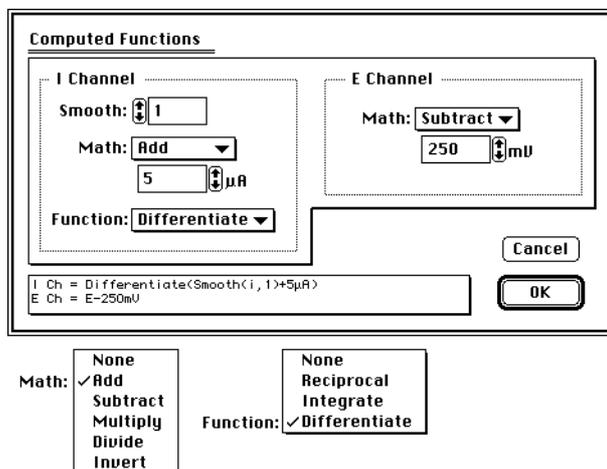
## 演算関数

デフォルト設定では、EChem は IChannel に生データを記録するだけで、どの演算機能も適用しません。しかし、時には、生データを演算処理した方が、オリジナルデータをより良く理解ができる場合があります。例えば、作用電極に移動した電荷を電流信号対時間の積分演算から測定できます。

EChemには数多くの演算関数が導入されていて、それらの関数を単独で組み合わせても、記録の前後に適用できます。EChemは常にメモリーに生データを保存しているのので、すべての演算機能をオフにすることで、未変更のボルタモグラム（またはアンペロモグラム）が簡単に復帰できます。E Channelで可能な演算関数は定数の加減算の1つだけです。

Computed Functions ダイアログボックス（図4-22）で様々なデータ処理の設定ができます。DisplayメニューからComputed Function... コマンドを選択するか、またはCommand-D(Macintosh)、Control-F(Windows PC)をタイプしてください。設定の変更を次に行うまで、ファイル内のすべてのページにここで選択した関数（複数可）が適用されます。

図 4-22  
Computed Functions ダイアログ



## サンプリング速度

演算関数はサンプリング速度やスキャン速度に影響しません。ただ、連続スイープ間の遅れに影響します。データに適用される演算速度は直接コンピュータの速度と関係しています。低速コンピュータでは遅れは長くなります。これが問題の原因となると判断された場合は、データ収録後に演算関数を適用してください。

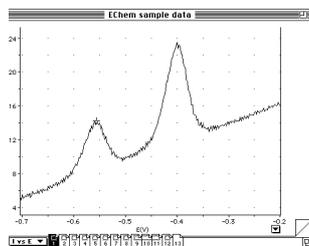
## チャンネル機能

ダイアログボックスはI Channel用のパネルとE Channel用のパネルを備えています。この2つのチャンネルで適用する機能はそれぞれ別に設定することができます。複数の機能が適用される場合、その順序はパネルの上から下の順となります。波形は最初にスムージングされ、次にシフトされます。ダイアログボックスのボトムディスプレイパネルにはその順序（および、ディスプレイ設定）が示されます。

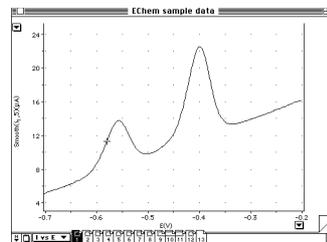
## スムーズ

データをスムージング処理して、電流信号のノイズを除去できます。コントロールがゼロに設定されている場合、スムージングはオフとなります（デフォルト設定）。入力される数が大きい程、スムージング能力が高まります

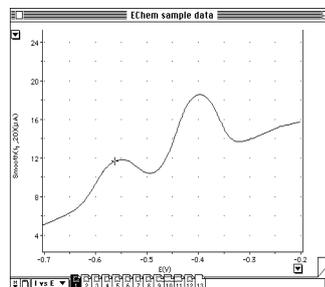
図 4-23  
データのスムージング



スムージング適用なし



スムージング値 1 を適用



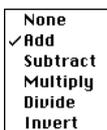
スムージング値 2 を適用。過分のスムージングはピークの形を歪めます。

(図 4-23)。上下の矢印ボタンをクリックすると、スムージングのレベルが変更できます。マウスボタンを連続で押し続けると、数値が素早く増減します。またはテキストボックスに直接数値 (1 ~ 50) をタイプして、スムージングのレベルを設定することもできます。'n' ポイント数のスムージングで各データポイントを 'p' とする場合、レンジ  $p \pm n$  でのデータポイントの値がアベレージングされます。ボルタモグラム (またはアンペロモグラム) の起点から終点までで、'n' ポイントスムージングを実行するにはポイント数が不十分である場合、スムージングの効果は大きくありません。スムージング適用は波形の種類により方法が異なります。尖ったピークのボルタモグラムへのスムージングはあまり良好ではなく、ゆるやかなピークのボルタモグラムへのスムージングの場合はより効果が期待できます。

## Math

Math コントロールは定数でデータを加減乗除算します。デフォルト設定では、設定は None (演算処理の適用なし)、テキスト入力ボックスと単位コントロールは淡色表示になっています。Math ポップアップメニューから演算処理を選択します (図 4-22)。

Add または Subtract : このどちらかを選択すると、テキスト入力ボックスと単位コントロールが使用できます。信号から定数が加算、減算できます。テキストボックスに数値をタイプしてください。最高  $\pm 30,000$ 、小数第 4 位までを指定できます。単位の指定には上下の矢印ボタンを使用してください。銀塩化銀電極で記録したボルタモグラムの E Channel に定数を加算、減算してカロメルまたは標準水素電極の表示をゼロボルトにすることができます。



Multiply または Divide : このどちらかを選択すると、テキスト入力ボックスが使用可能となります (スカラー数で乗算するので、単位コントロールは使用できません)。テキストボックスに数値を入力してください。最高±30,000 まで、小数点第4位までを指定できますが、ゼロは入力できません。

Invert : Invert を選択すると、テキスト入力ボックスと単位コントロールが淡色表示となります。Invert は -1 を掛けて信号の極性を反転させます。正の値は負になり、また、その逆も有効です。1つの極性でデータを記録し、反対の極性でディスプレイしたい場合に役立ちます。

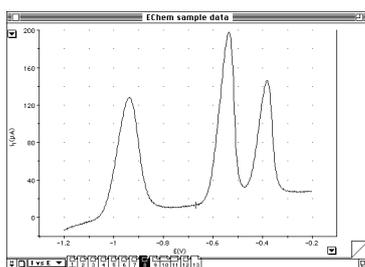
## Function(関数)

Function ポップアップメニューでは信号に適用できる関数を指定できます。デフォルト設定では None が設定されています。

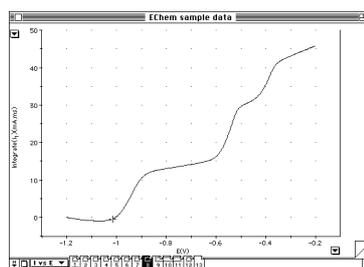
Reciprocal : この関数は信号の逆数をディスプレイします。値  $i$  のデータポイントでは  $1/i$  となります (従って、ゼロ値は無限です)。

None  
Reciprocal  
Integrate  
✓Differentiate

図 4-24  
データの積分

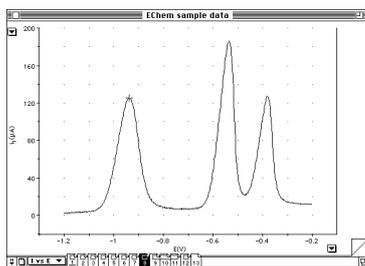


オリジナルのボルタモグラム

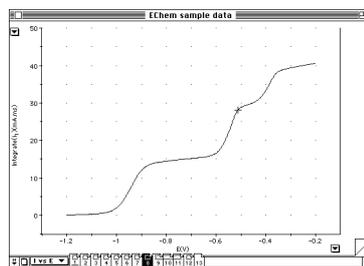


積分演算されたボルタモグラム

図 4-25  
データの微分



空白のページを除去したボルタモグラム



除去されたボルタモグラムの積分

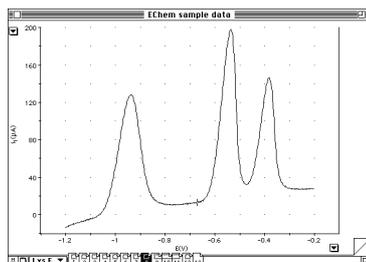
Integrate : 波形内の面積を計算します。サンプル区間のデータポイントの合計します。電流信号一定区間積分すれば値は電荷の単位になります (アンペア・秒はクーロンとなります)。積分関数はボルタモグラムやアンペロモグラムでベースラインがフラットかゼロに近い場合に良い結果が得られます。図 4-24

まず積分関数を適用して Subtract Background コマンドを使ってブランクランを引き算して良い結果をもたらします。先に Subtract Background を行ってから積分すれば動作しません。

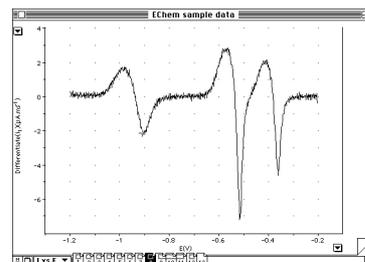
積分関数はボルタモグラムやアンペロモグラムがゼロ電流に近いフラットベースラインを有する場合に特に有効です (図 4-24)。最初に Integrate 関数を適用して、次ぎに Subtract Background コマンドを使用して、より良い結果を得るためにブランクランを減算してください。Subtract Background を先に適用して、次ぎに積分を試みても演算は得られません。

Diffrentiate : この関数は電流信号対時間の一次微分 ( $di/dt$ ) を計算します。図 4-25。これはボルタモグラムがピーク値や肩の部分にさしかかった時を決定するのに役立ちます。微分関数はとくにノイズに対して敏感ですから Smooth 関数を併用することが必要です。

図 4-26  
Notebook ウィンドウ



オリジナルのボルタモグラム



積分演算されたボルタモグラム

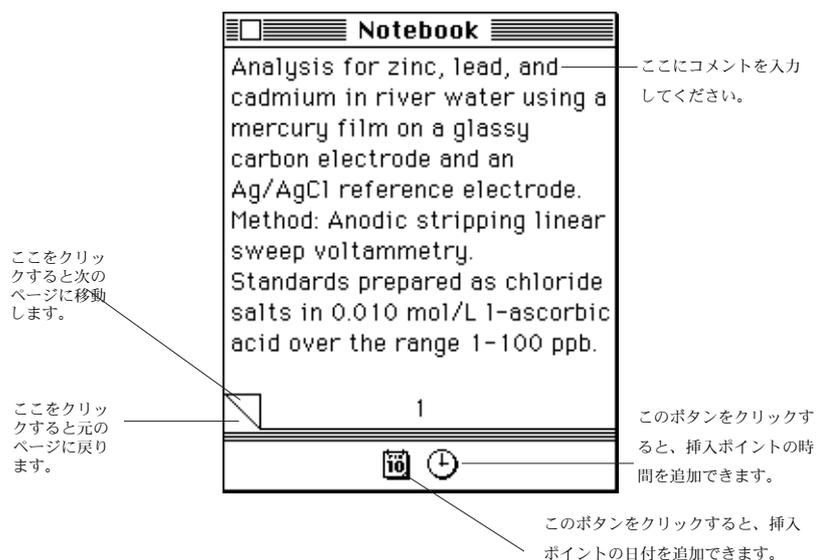
## Notebook

Notebook に観察内容やノートを入力し、EChem ファイルに保存できます (図 4-26)。Notebook を使用するには、Windows メニューから Notebook を選択してください。

Notebook は全部で 8 ページあり、1 つのファイルに関する覚書として利用できます。各ページは最高 32,000 文字を包含でき、キーボードの上下矢印キーを使って内容を垂直方向にスクロールできます。

ウィンドウの左下の”折り返し”をクリックするとページを前後に移動できます。ウィンドウの下の Date または Time ボタンをクリックすると、ノートに割り込みポイントの日付と時間を加えます。Cut、Copy、Paste、Clear コマンドを使用して、テキストを編集できますが、Notebook に画像のペーストはできません。Notebook のテキストをペーストしてワードプロセッサ文書に転送できます。

図 4-27  
Page Comment ウィンドウ



## ノートブックの印刷

Notebook ウィンドウがアクティブ時には、File メニューの Print オプションは Print Notebook... に表示変更され、このコマンドを選択すると、EChem ウィンドウでなくて Notebook ウィンドウの内容が印刷されます。Print ダイアログボックスで、Notebook の全体を印刷するか、選択ページのみを印刷するかを指定します (EChem では空白の Notebook ページは印刷されません)。各ページは画面にディスプレイされた様式で印刷されます。Notebook の内容を Clipboard にコピーして、必要に応じてワードプロセッサに転送できます。

## Page Comment ウィンドウ

ページコメント機能を使用して、各ボルタモグラムにコメントが記録できます (上述の Notebook は記録全体の総体的なコメントを記録するものです)。コメント入力は記録後に行われ、一旦入力されたら、編集ができます。

Page Comment ボタンは EChem ウィンドウの左下、マーカの右横にあります (図 2-3)。アクティブページにコメントが記録されている時には、ボタンアイコンが空白のノートから印のついたノートに変わります。そのボタンをクリックすると、Page Comment ウィンドウが表われます (図 4-27)。

コメントはウィンドウでタイプ入力でき、通常編集もできます。実質的な目的としてはテキストはあまり長くあるべきではありません (大体 300 文字未満)。それ以上になると、矢印キーを使用して、上下に自動スクロールはできませんが、ウィンドウ上で読み取ることが難しいかもしれません。

ウィンドウの下のボックスではそのページが記録、または変更された日時が表示されます。

Page Comment	
The subject was showing signs of lassitude and impaired higher cognitive function. Note the immediate increase in brain activity here, though, when the adverts on the TV stopped.	
<b>Modified:</b> Tue, 27 Apr 1993, 3:53 PM	

コメントテキストがここで入力、編集可能

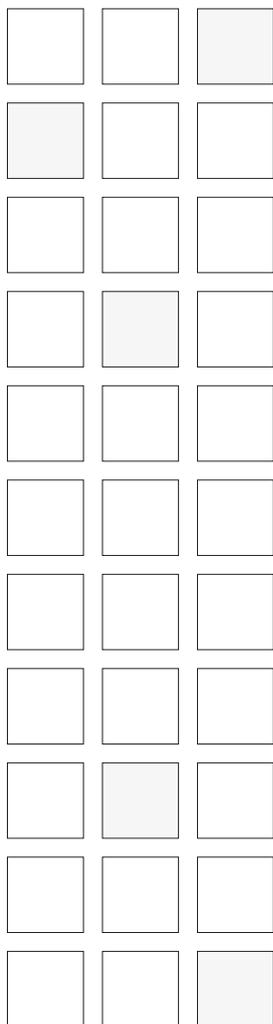
ページが更新された日時と平均ページ数の情報が表示

## Page Comment の印刷

EChem ページを印刷すると、Page Comments が波形のグラフの下に印刷されます。コメントが長い時には、ボルタモグラムの印刷スペースは減らされ、コメントがかなり長い場合には、ボルタモグラムの先端が切り取られることがあります。

# 5

## ファイルの取り扱い

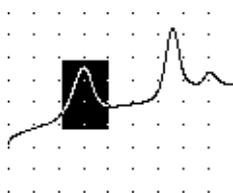


EChem データを多様なフォーマットで編集、印刷、ディスクへの保存することが可能です。この章では、これらの操作方法、多くファイルを1つのファイルに集約する機能、各設定を保存して、作業の反復を簡略化する機能について説明しています。また、表計算やグラフィック系ソフトウェアなどのプログラムにデータを転送する方法やページコメントやノートブック機能の使用方法についても説明しています。

## データを選択する

図 5-1

Main Window で選択されたエリア

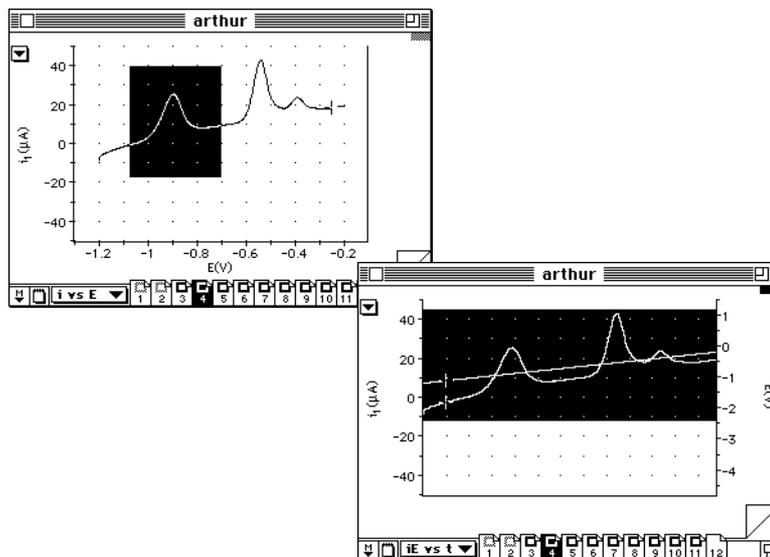


データポジションエリアを選択するには、ポインタをクリック、ドラッグすると、長方形エリアがハイライト表示になります。i 対 E ディスプレイモードでは、Main ウィンドウでのセクションにおける最小の水平範囲は4個のデータポイントです。

iE 対 t モードでは、選択された長方形の垂直範囲のみが移動可能で、水平範囲はページ全体となります。チャンネルが分割されている（オーバーレイでなく）場合には、1つ目のチャンネル上でエリアを選択し、次ぎに Shift キーを押さえながら、2つ目のチャンネルでエリアの選択をします。2つのチャンネルがオーバーレイしている場合には、両チャンネル上に共通する長方形を選択するようにドラッグします。

図 5-2

2つの異なるディスプレイモードでのセクションエリア：上図は i 対 E モード、下図は iE 対 t モードです。



## データを編集する

Edit メニューに Cut、Copy、Paste、Clear コマンドが表示されます。これらのコマンドを使って、Page Comment または Notebook ウィンドウのテキスト入力を選択部分をコピーして、ワードプロセッサや表計算にペーストできます。

Main ウィンドウがアクティブの時、コマンドは選択部分でなく、EChem データの全ページに適用されます。Cut コマンドはアクティブページをファイルから削除し、Clipboard にそれを加えます。Copy コマンドは Clipboard にアクティブページのコピーを加えます。Paste コマンドは Clipboard 上のページを現行選択ページの前のファイルに加えます。Clear コマンドはファイルからアクティブポイント削除します。Zoom ウィンドウのアクティブ時は、Zoom ウィンドウが示している選択部分でなく、アクティブページに各コマンドが作動します。

これらの全コマンドは取り消し (Undo) が可能です (Undo は前コマンドのみに有効です)。Undo コマンドは Edit メニューに含まれていて、最後に実行したコマンドを取り消すことが可能です。例えば、Edit メニューから Clear コマンドを選択してファイルからあるページを除去した後、そのメニューコマンドは Undo Clear Data に表示変更されます。(このコマンドを再選択すると、Redo Clear Data に表示変更されます。)

コマンドを使って、ページ間を移動したり、必要ないページを削除したりできます。Clipboard にあるページをコピーしておいて、別のファイルを開いておき、ページをそのファイルにペーストすると、異なるファイル間でのページ転送が行えます (この場合、Scope では一度に 1 ファイルしか開けないので、現行ファイルは閉じておいてください。)

## データを転送する

EChem から表計算やドロー系などの別のアプリケーションにグラフが転送できます。Cut と Copy コマンドを使って、Main や Zoom ウィンドウを Clipboard に画像としてコピーします。(ウィンドウが印刷された時に、タイトルやページコメントなどと一緒と同じ画像が含まれます。但し、オーバーレイされたページは含まれません。) Clipboard の内容は Canvas や CorrelDraw などのドロー系のソフトウェアにペーストして、画像を編集し直して、プレゼンテーションなどの目的に使用できます。但し、データそのものをグラフィック専門プログラムに転送した方がより良い結果を得るはずで

す。EChem データファイルは ASCII テキストファイルとして保存できるので、ワードプロセッサ、表計算プログラム、また Igor Pro、Kaleidagraph や Origin などのグラフィック系プログラムなどのテキストのインポートが可能なアプリケーションでも開くことができます (これを行うには、File メニューから Save As... コマンドを選択してください)。

### 特殊コピー

EChem はデータ転送として、Clipboard にテキストやグラフをコピーするパワフルな機能、Copy Special... コマンド (Edit メニュー) を備えています。この機能を使用すると、画像のオーバーレイをコピーしたり (Copy コマンドでは実行不可能)、複数のページやファイル全体をテキストとしてコピーできます。Main ウィンドウがアクティブ時に、Copy Special... コマンドを選択してください。Copy to Clipboard ダイアログボックスが表われます (図 5-3)。

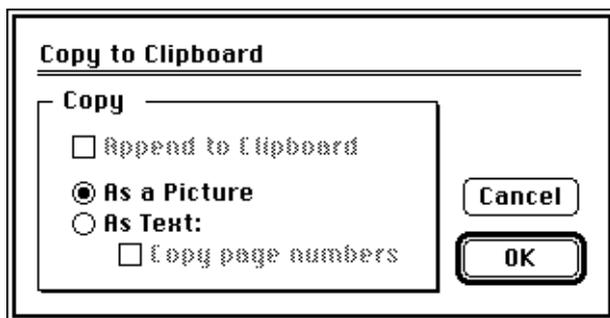


図 5-3

Copy to Clipboard ダイアログ  
ボックス

このダイアログボックスでは2つのオプションが表示されます。Main ウィンドウを画像としてコピーするか、またはテキストとしてコピーするかのどちらかが選択できます。Append to Clipboard チェックボックスがオンの場合、Main ウィンドウからのテキストデータが Clipboard の内容に追加されます。画像をコピーしている場合、このコントロールはグレー表示となり、使用不能です。

As a Picture : このラジオボタンがオンの時には、EChem ウィンドウが Clipboard 上に QuickDraw 画像としてコピーされます。この場合、表示されているオーバーレイページも含まれます。(ウィンドウが印刷された時に、タイトルやページコメントなどと一緒と同じ画像が含まれます。)

As Text : このラジオボタンがオンの時には、EChem ファイルのデータが Clipboard 上に tab-delimited テキストとしてコピーされます。 Copy page numbers チェックボックスを利用して、必要なら、ページ数をデータの前に付けることが可能です。ページオーバーレイがオンの場合、オーバーレイページが表示されているか、否かに関わらず、ファイル全体のデータが Clipboard にコピーされます。オフの場合、アクティブページのみがコピーされます。このオプションを使用して、表計算やグラフィック系アプリケーションにデータをペーストできます。

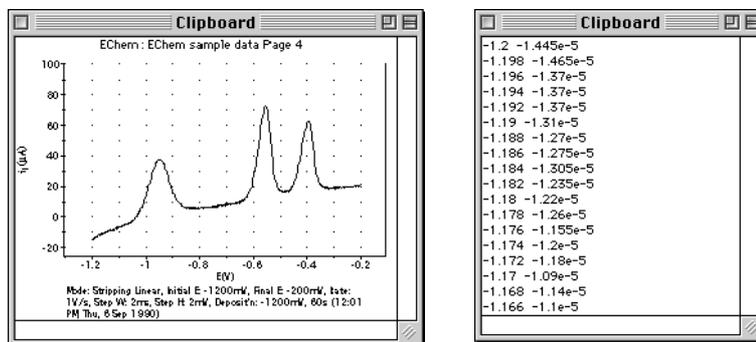
Zoom ウィンドウがアクティブの時、Copy Special... を選択すると、同様のダイアログボックスが表われます。Zoom ウィンドウのアクティブ時には、コピーされる画像は Zoom ウィンドウが表示しているセレクション部分に限定されます。

## Clipboard

EChem のデータをカットやコピーする時はいつでも、Clipboard に一旦保存されます。Edit メニューから Show Clipboard を選択すると、Clipboard ウィンドウが表われて、コピーされる内容が表示されます (図 5-4)。Clipboard ウィンドウはクロズボックス、ズームボックス、サイズボックス、タイトルバーを備えた標準のウィンドウで、画面上を移動し、EChem ウィンドウがアクティブ時にはバックグラウンドの左側に浮いています。

図 5-4

コピーすると図のような Clipboard ウィンドウが表われます。(右) EChem ウィンドウからコピーされた図、(左) Copy Special、電位値をボルト単位、電流をアンペア単位でテキストとしてコピーされたもの。別のテキストフォーマットオプションを使用して、時間とページ数をコピーすることも可能。



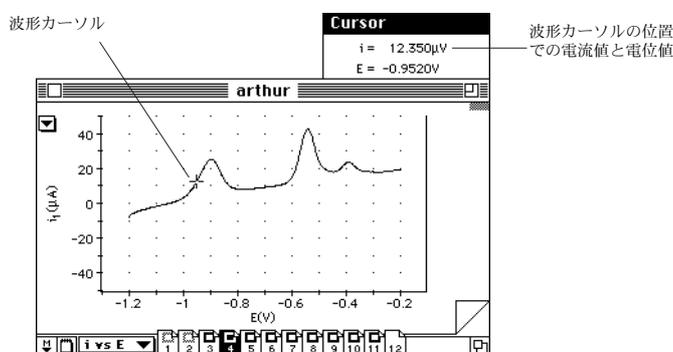
Clipboard ウィンドウではコピーされている内容次第で、画像の表記 (画面に合うサイズで) か、またはテキストフォーマットのデータの列とコラムのどちらかが表示されます。セレクションがかなり大きく選択してある場合には、コピーに時間がかかることがあります。

## 波形からの読み取り

記録が終了したら、記録データをスクロールして、直接データを読み取ることができます。すべてがデジタルなので、ペンレコーダのような読み取り誤差を生じることはありません。データは絶対値でも相対値でも読み取ることができます。

ポインタがデータディスプレイ上にある時、波形カーソルが波形をトラッキングします。Cursor パネルは波形カーソル位置での電流と電位値をディスプレイします。これはディスプレイモードに影響受けません。

図 5-5  
メインウィンドウでの波形カーソルの操作



ポインタはデータディスプレイエリア上ではクロス表示に変わります。波形カーソルはデータポイントからデータポイントに飛び、不連続のデータの読み取りができます (Zoom ウィンドウで見るとよくわかります)。データポイント間を結ぶライン上の読み取りは行いません。

## マーカを使う

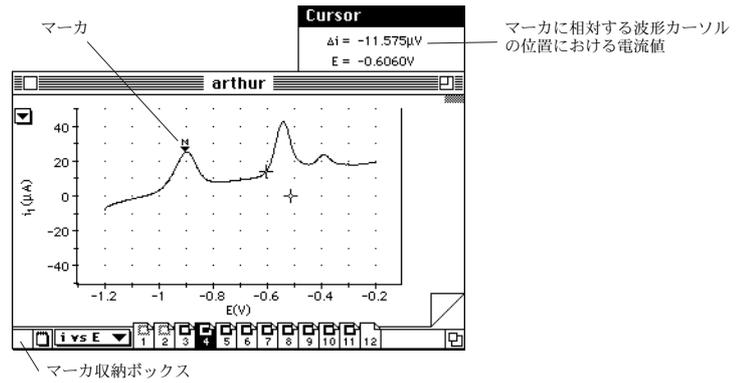
マーカは Main ウィンドウ (図 5-6) の左下のボックスに入っています。任意のデータ点をゼロリファレンスポイントに設定して、そのデータ点の相対値を読み取ることができます。リファレンスポイントをセットするには、ボックス内のマーカを Main ウィンドウ上にドラッグし、マウスボタンを放すと、波形上にロックされます (図 5-6)。マーカを Option を押しながらドラッグすると、波形上のどの位置にも動かせます。データポイントを選択するのに、Cursor パネルの表示が利用できます。マーカの位置を正確に設定したい場合には、セレクションの細部が検分できる Zoom ウィンドウを使用してください。Zoom ウィンドウに複写されたマーカで、特定のデータ点がより簡単に選択できます。

ページを移動すると、マーカは同じタイムポジションにとどまります。マーカが波形上にロックされると、その時間での新波形の振幅にロックされます。波形上にロックされていない時、マーカは静止しています。マーカをダブルクリック、または Main (または Zoom) ウィンドウの左下のマーカボックスをクリックすると、マーカはその収納ボックスに戻ります。

マーカの位置が一旦選択されると、その点からの相対値 ( $\Delta$  が前に表示) が Waveform Cursor ディスプレイに表示されます。波形カーソルの位置の電

位値は絶対値です。数値の前につく△印は差を表わす記号で、絶対値ではないことを示します。

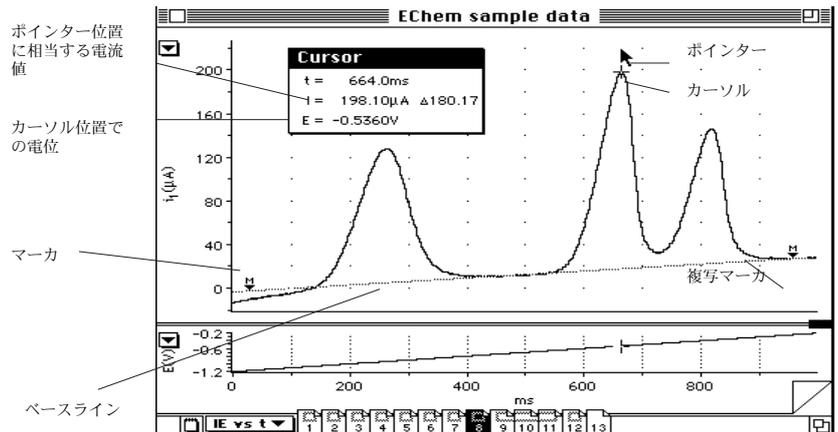
図 5-6  
メインウィンドウでのマーカと  
波形カーソルの操作



## ベースラインの設定と除去

iE 対 t のディスプレイモードでは、チャンネルのベースラインがゼロでない場合の振幅相対値設定にもマーカが使用できます。波形データを記録した後で、そのベースライン値がゼロであるべき時にゼロでないことが分かった場合、つまり若干のオフセットがある場合の補正に利用できます。ある波形の特徴をその他の特徴と関連させて読み取ることもできます。両方の場合とも、ベースラインは任意のチャンネルにセットアップできます。ベースラインを設定するには、ベースラインを設定したいポイントにマーカを置いてください。次にマーカボックスから（またはマーカの現位置から）、マーカを Command-ドラッグして、マーカを複写し、ベースラインを決定する 2 つ目のポイント上に置きます（Command-Option-ドラッグで、この複写マーカをカーブの外に置けます）。ベースラインは 2 個のマーカを結ぶ点線が表示されます。

図 5-7  
iE 対 t ディスプレイモード時の  
メインウィンドウでのベースラ  
イン設定



ベースライン上の値はゼロに設定されます。Cursor パネルの波形カーソルディスプレイに絶対電位値とベースラインからの相対電流値の振幅が表示されます（図 5-7）。

---

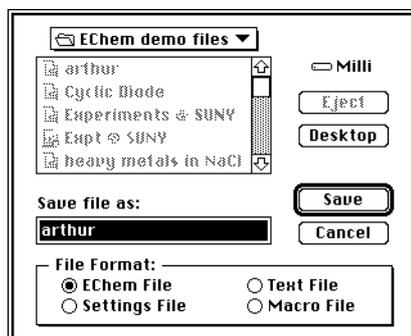
ベースラインは特定のデータページの特定のチャンネルのために設定されることを覚えておいてください。ページを移動する場合、ベースラインが波形にロックされている時は大幅に動きます。ロックされていない時は、静止しています。1つのマーカを除去すると両方のマーカとベースラインが除去されます。1つのマーカを除去すると両方のマーカとベースラインが除去されます。

垂直、または垂直に近いスロープを設定すると、ベースラインが除去され、マーカとその複写マーカは元のボックスに戻ります。

## 保存オプション

記録データのファイルを保存するには、File メニューから Save を選択するか、または Command-S をタイプしてください。これにより、現行ファイルはあらゆる変更内容をディスクに保存します。初めてファイルを保存する場合や、File メニューから Save As... を選択すると必ず、Save As ダイアログボックスが表示されます (図 5-8)。

図 5-8  
Save As Text ダイアログボックス



このダイアログボックスは Macintosh のファイルシステムを表示するので、ファイルを保存したい場所を指定してください (このプロセスに慣れておいてください。もし不明瞭な点があれば、Macintosh 機に付属のユーザガイドを参照ください)。ファイルの名称をタイプ入力すると、ダイアログボックスの下方にあるラジオボタンを1つをクリックして、ファイルフォーマットが選択でき、Save ボタンをクリックするとそのファイルの保存が実行されます。いかなるフォーマットでもファイルを複数コピーでき、そのコピーは別の名称でも別のホルダーにも格納できます。

### データファイル



デフォルトではこのフォーマットになり、データとセッティングの両方が保存されます (マクロを含む)。ファイルには全記録データが含まれていて、データを保存する標準の方法です。EChem では一度に1つのファイルしか開けません。あるデータファイルをオープンすると、すでにオープンしているファイルは閉じます。

### セッティングファイル



このフォーマットは記録データでなく、設定のみを保存します。設定には技法、電流レンジ、データディスプレイ様式 (ウィンドウサイズ、ディスプレイ設定など)、メニューコンフィギュレーションが含まれます。マクロも設定として保存されます。セッティングファイルを使って、様々な作業のセッティ

ングライブラリーを作っておくと、簡単、迅速な準備でデータ記録が実行できます。

セッティングファイルはその他の EChem ファイルとは異なるアイコンを持ちます。Finder からセッティングファイルアイコンをダブルクリックすると、そのファイルのセッティングが新規未名称の EChem ファイル内に自動的にロードされます。Load Settings チェックボックスを備えた Open ディレクトリダイアログボックスを使用して、セッティングファイルを開くと、現行ファイルにそのセッティングをロードできます。

## テキストファイル



このフォーマットは標準のテキストファイルとしてデータを保存し、ワードプロセッサ、表計算、統計パッケージなどのテキストインポートが可能なアプリケーションへの転送を可能にします。各データポイントはページ数、時間 (t、秒単位で)、電位値 (E、ボルト単位で)、電流値 (I、アンペア単位で) の順序で、タブ設定された 1 行様式として保存されます。

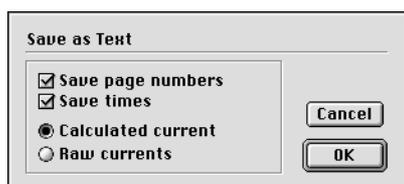


図 5-9

Save as Text ダイアログボックス

テキストファイルが保存される前に、Save as Text ダイアログボックス (図 5-9) が表われます。Save page numbers チェックボックスで、ファイルからページ数と時間データを省略するか、保存するかを設定できます。更に、演算された電流値、または生電流値の保存を選択できます。最高 4 つの電流サンプリングピリオド、i1、i2、i3、i4 がディスプレイデータポイントとして存在します。微分技法では (例えば、微分パルスボルタメトリ) ではこれらのうち 2 つのサンプリングピリオドを必要としますが、通常はその差 (例えば、i1-i2) のみをディスプレイします。普通はディスプレイされた状態で、データを保存したいでしょうが、Raw currents を選択することによって、i1 と i2 のピリオドで別々に記録された生のデータを保存できます。サンプリングピリオドに関するより詳しい内容は『第 7 章』を参照ください。

1 行からなるテキストファイルには下記の 7 つのアイテムが含まれます；ページ数、時間、電位、i1、i2、i3、i4。表計算を使って、ボルタモグラムを再作成する場合には、ページ数、電位、演算電流値の 3 つのアイテムのみが必要です。1 つのファイルから複数のボルタモグラムを作成したい場合は、Edit メニューの Copy Special コマンドを使用して、データを直接、表計算やグラフィックプログラムにペーストする方が多分簡単でしょう。

テキストファイルのサイズは EChem データファイルより相当大きくて、ファイルデータをテキストとして保存するのに時間がかかります。ファイルがテキストとして保存されている間、保存されたファイルの割合がディスプレイされます。テキストファイルの作成を停止するには、Command- ピリオド (または Control- ピリオド) をタイプしてください。

EChem 'Data File' フォーマットには多くの情報（使用された技法の名称、作業の日時、ユーザによるコメント、レンジ設定など）が含まれており、テキストファイルよりもかなりコンパクトなフォーマットになっているので、EChem Data File としてオリジナルのデータをセーブしておくべきで、別のアプリケーションにデータを転送する場合にのみテキストファイルを使用してください。必要に応じていつでも、オリジナルの EChem Data File からテキストファイルを作成することが可能です。

## マクロファイル



EChem Macro

このフォーマットはメモリーに現存するマクロを別のファイルとして保存し、必要に応じて、EChem から開くことができます。特定のグループのマクロを一緒に保存しておくのに便利です。

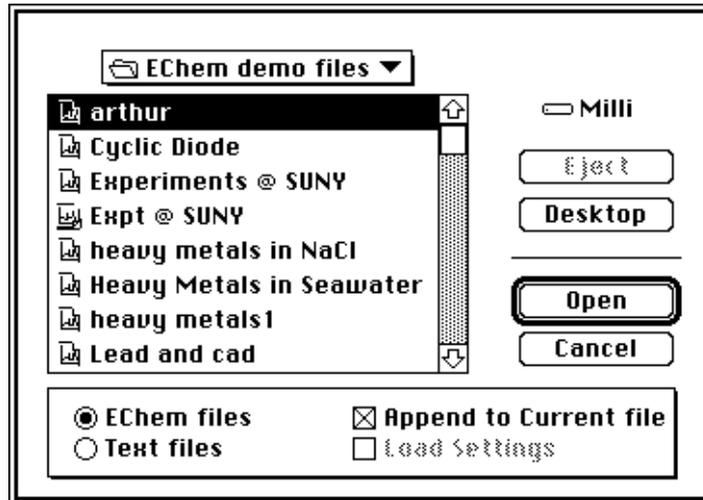
マクロファイルは他の EChem ファイルとは異なるアイコンを持っています。Finder からマクロファイルアイコンをダブルクリックすると、ファイル内のマクロが新規未名称の EChem ファイルに自動的にロードされます。Open ディレクトリダイアログボックスを使用して Load Settings チェックボックスがオンかどうかに関係なく)、マクロファイルを開くと、現行のファイルにマクロがロードされます。

## ファイルを追加する

この機能を使うと、現在開いているファイルの末尾に任意のデータを追加して、1つのファイルとしてまとめることができます。この機能と、ファイルにデータのページをカット&ペーストする EChem の機能とを組み合わせると、重要なデータだけを集めた要約ファイルが作成できます。ファイルを追加するには、File メニューから Open... を選択すると表われる Open ディレクトリダイアログボックス (図 5-10) で実行します。(最後にセーブした後に変更があった場合、その変更をセーブするかどうかを尋ねます。) Open ディレクトリダイアログボックスはデフォルト設定では EChem ファイルのみをスクローリングリストに表示します。Macintosh の階層ファイルシステムを利用してハードディスクから希望のファイルを見つけてください。

図 5-10

Append オプションが選択された Open ダイアログボックス



Append to Current File チェックボックスをクリックすると、オンになります。Load Settings チェックボックスがグレー表示になり、使用不能となります。追加されたファイルはメモリーの現行セッティングを採用します。これにより、スケールに影響がでるかもしれませんが、生データに影響はありません。現在オープンしているファイルに追加したい EChem ファイルを選択し、Open ボタンをクリックすると、追加が実行されます。それらのページは現行ファイルの末尾に追加されます。

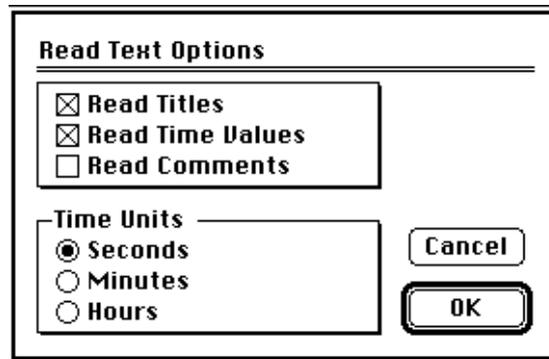
# テキストファイル

EChem ではテキストファイルを開くこと、それを現在オープンしているファイルに追加することができます。これを実行するには、File メニューから Open... を選択してください。Open ディレクトリダイアログボックスが表われます (図 5-10)。Text Files ラジオボタンをクリックすると、スクロールリストにテキストファイルのみが表示されます。Load Settings チェックボックスグレー表示となり、使用不能になります。テキストファイルにはセッティングデータは含まれていないためです。テキストファイルは数種類の異なるフォーマットを有し、各行のアイテムはタブ、コンマ、セミコロンで区切られています。標準のフォーマットは以下の通りです：

- ・ コラム 1 に電位 (E, ボルト)、コラム 2 に電流 (I, アンペア)
- ・ コラム 1 に電流 (I, アンペア)、コラム 2 に電位 (E, ボルト)
- ・ コラム 1 に時間 (t, 秒)、コラム 2 に電位 (E, ボルト)、コラム 3、4、5、6 に電流 (I, アンペア)；これらは電流サンプリングピリオド i1、i2、i3、i4 として記録されます。コラム 4、5、6 はオプション。

Macintosh、または Windows ファイルシステムを使用してハードディスクから希望のファイルを見つけてください。Open ディレクトリダイアログボックスでテキストファイルを選択し、OK ボタンをクリックすると、Read Text Options ダイアログボックスが表われます (図 5-11)。

図 5-11  
Read Text Options ダイアログ  
ボックス



Read Time Values： このチェックボックスがオンの時は、EChem が最初のコラムに記録された時間値を読み取ります。EChem は時間値からの定差を演算します。不連続は新ページがスタートしたとみなされます。EChem の最小セレクションは 4 つのデータポイントです。もし時間値が読み込まれていないとしたら、EChem Time 軸に単位がないからでしょう。Time Unit ラジオボタンでは時間値の単位が指定できます。

EChem は最初にファイルをスキャンして、順序通りになっているかを確認します。異常な時間値や数値が入るところにテキストがあるなどの問題があれば、アラートボックスを表示して、そのファイルはロードされません。

## テキストのペースト

他のソフトウェアのデータファイル (Scope ソフトウェアなどの) からコピーされたテキストを EChem に直接ペーストすることができます。クリップボードにコピーされたテキストは適切なフォーマットになっているべきです。

## 印刷

EChem ファイルを印刷することで、データのハードコピーを作成して、レポートやプレゼンテーションに利用できます。File メニューには 2 つの印刷に関するコマンドがあります。Page Setup... と Print.. コマンドです (Command-P または Control-P が等価キー操作となります)。

### Page Setup

Page Setup... コマンドを選択すると使用するプリンターの機種 (またはシステムソフトウェア) に対応する Page Setup ダイアログボックスが表われます。標準の Page Setup ダイアログボックスが図 5-12 に示してあります。詳細はご使用のプリンターに付属しているユーザーズガイドを参考にしてください。印刷する紙のサイズなどの設定を行います。

### Waveform Print Layout

Waveform Print Layout ボタンをクリックすると、指定した用紙の一枚に EChem ページを何枚レイアウトするかが指定できます (1、2、3、4、6 ページから)。デフォルト設定では、左端のボタンが選択されていて、一枚の紙に EChem の 1 ページが印刷されます。印刷時に指定されるページ数は印刷する枚数のことではなく EChem ページの数を示します。一番右端の Waveform Print Layout ボタンが選択されている時には、一枚の用紙に EChem 6 ページが印刷されます。

Macintosh では、この機能は LaserWriter 8 Print ダイアログボックスの Layout オプションと連結しています。このオプションでは一枚の用紙に 1、2、4、8、16 ページから選択したページ数を印刷できます。

### 高解像度印刷

プリンターによっては、解像度の高低を選択できます。このオプションを選択すると、使用するプリンターの最大解像度で EChem または Zoom ウィンドウを印刷できます。例えば、600 dpi レーザープリンターを使用の場合、EChem は 600 ドット / インチの解像度で印刷されます。これは最大限に高品質の出力を引き出します。しかし、データポイントや結合線もフル解像度となりますので、印刷に時間がかかります。

高解像度印刷を選択しない場合、ポジショニングアイテム (データポイント、軸ティックマーク、ラベル等) の印刷出力はあまり精密ではありません。これらはドラフトや概略図に使用するには適しており、印刷にはあまり時間がかかりません。

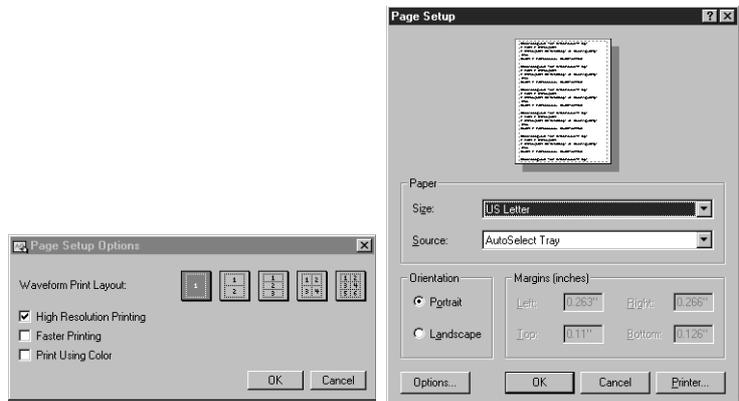
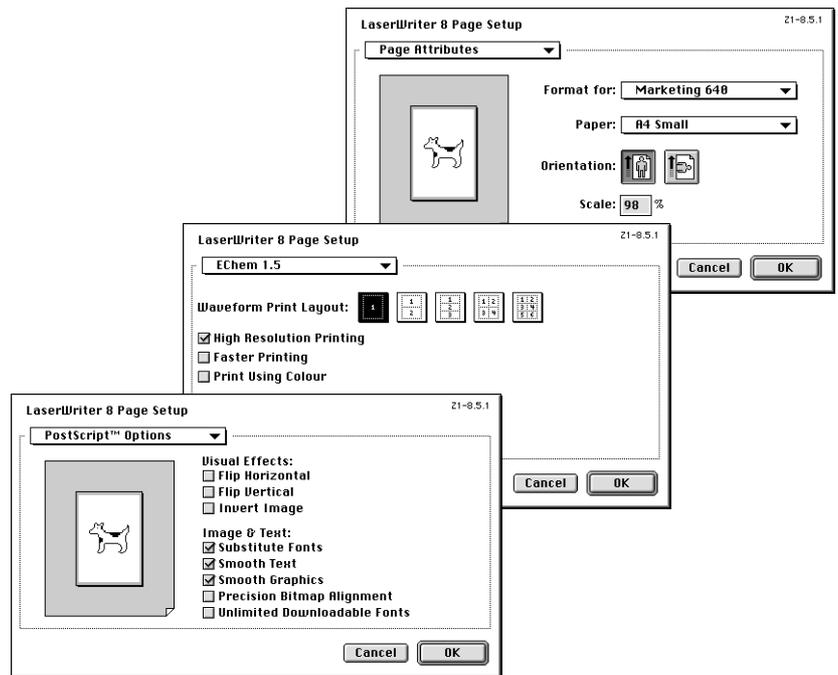
### Faster Printing

Faster Printing が選択されていない場合、EChem は記録したデータをプリンタードライバに転送します。プリンタードライバはプリンターに転送するための一連のコマンドを生成します。ファイル内に多くのデータポイントがある場合、プリンタードライバソフトウェアはデータポイントをプリンターインスタレーションに変換しなければならないので、時間がかかります。

図 5-12  
 (上) Macintosh (Apple LaserWriter 12/640) と (下) Windows PC での Page Setup ダイアログボックス。その他のプリンタは異なるオプションを示します。

**注**

最高の解像度を得るためには、プリンター用の最新のプリンタードライバーを使用してください。多くのメーカーの最新のプリンタードライバーが各ウェブページからダウンロードできます。



Faster Printing が選択されると、EChem は印刷するデータのビットマップイメージを作成して印刷速度を加速します。ファイル自体や選択された解像度、プリンター、コンピュータの機種により印刷速度が左右されるので、必ずしも高速印刷ができるとは限りません。上記の方法で印刷速度を設定し、サンプルデータで試してからご利用ください。

高速印刷と高解像度印刷の両方が選択されている場合、EChem はプリンターの解像度を決定して、その解像度でのビットマップを作成します（プリンター解像度が決定できない場合、EChem は低解像度のビットマップを作成します）。このラスター化した画像を PostScript に変換する代わりに、直接プリンターに転送します。この時間の短縮が多量のデータポイントを有するファイルでは極めて重要な影響を与えます。ほとんど解像度に影響はあり

ませんが、システムによっては時間がかかります。Macintosh コンピュータでは、高解像度のデータ出力を期待したい場合、EChem には十分なメモリー容量が必要です。メモリーが不足している場合には、アラートボックスが表われて警告します。

## Print Using Color

このオプションをクリックすると、カラーでデータが印刷できます。Display Settings ダイアログボックス (と同様なダイアログボックス) を使用して、データディスプレイカラーを指定します。カラープリンターの機種によってはサポートしない色もあり、またディスプレイとは異なる色が印刷される場合もありますので、サンプルカラーで試してから最終のカラーを決定してください。

## プリントコマンド

Page Comment または Clipboard ウィンドウがアクティブ時には、Print コマンドはグレー表示となり、選択不可能となります。その他の条件では、コマンドは使用可能となりますが、アクティブウィンドウの種類によって、表示されるコマンドは多少異なってきます (表 5-1)。

表 5-1  
各 Print コマンドの結果

Print コマンド	アクティブウィンドウ	印刷内容
Print /	Main	Page レンジ、現行のページ
Print /	Zoom	Zoom ウィンドウの内容
Print Data Pad...	Data Pad	Data Pad の内容
Print Notebook /	Notebook	Notebook の内容

Print... コマンドを選択すると、使用するプリンターの Print ダイアログボックスが表われます。EChem には Print Current Page Only と Print Sweep Description チェックボックスの特別のオプションが備わっています。Print Current Page Only チェックボックスがオンの時、指定されたページに関係なくアクティブページが印刷されます。Print Sweep Description チェックボックスがオンの時には、Technique Description パネル (図 2-3) に表示されたパラメータが各グラフの下に印刷されます。

EChem や Zoom ウィンドウの内容を印刷する時、Print ダイアログボックスの OK ボタンをクリックすると、Page Layout ダイアログボックスが開きます。このダイアログボックスでは、画像のサイズ、配置、比率を設定します。画像をドラッグして、ページ上に落とし、画像の右下にあるグレーのボックスをドラッグすると、サイズ調節ができます。

また、画像をダブルクリックすると、そのページでの最大サイズにスケールできます。Keep Shape チェックボックスが選択されると、画像は元の大きさに戻ります。ウィンドウのセッティングによる)。それ以外の時には、自由にサイズ変更が可能です。しかしながら、1 枚の用紙に数ページの EChem ページを印刷している場合 (Page Setup ダイアログボックスの Waveform Print Layout コントロール使用)、ページエリアに 1 ページの画像でなく、いくつかの長方形が表示されます。

図 5-14  
Page Layout ダイアログボックス

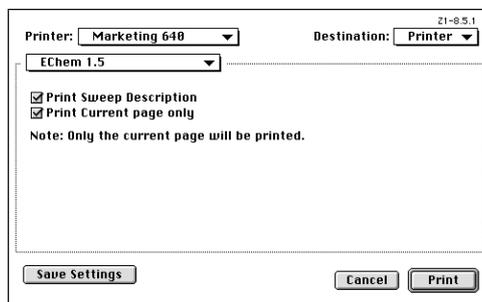
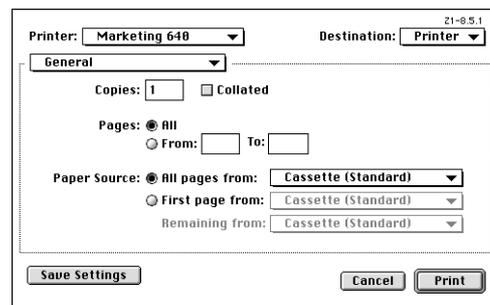
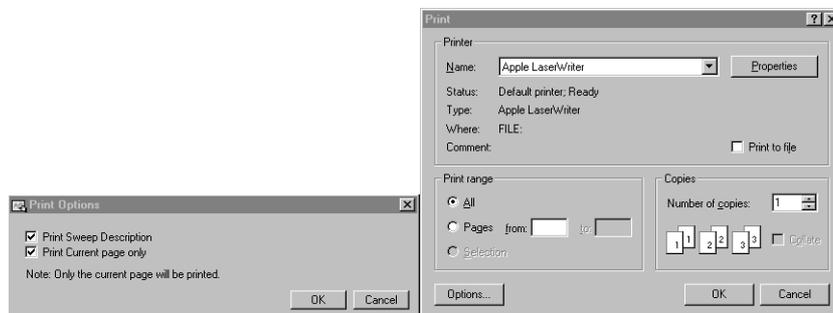
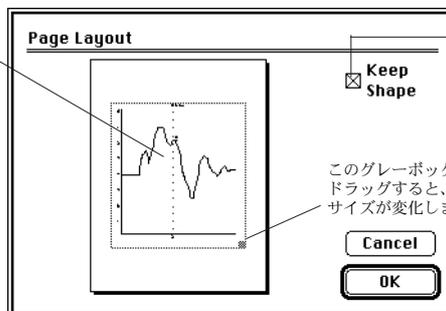


図 5-13  
(上) Macintosh (Apple LaserWriter 12/640) と (下) Windows PC での Page Setup ダイアログボックス。その他のプリンタは異なるオプションを示します。



図をページ  
の任意の位  
置へドラッ  
グ可能



このチェッ  
クボックスをオフ  
にすると図の形  
が変化します。

このグレーボックスを  
ドラッグすると、図の  
サイズが変化します。

ファイルタイトル、ページ番号、ページコメントなどが EChem ページに印刷されます。長いコメントがある場合には、グラフ部分のエリアが減らされます。コメントがかなり長い場合には、グラフの先端が切り取られます。

Notebook は画面上にディスプレイされた様に印刷されますが、空白のコラムはハードコピーには含まれません。

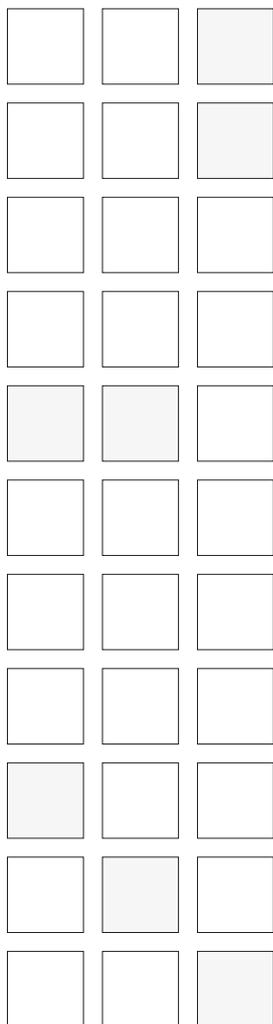
Macintosh では、PostScript LaserWriter 以外を使用している場合や、Page Setup ダイアログボックスで Font Substitution を選択していない場合（この場合には、Helvetica が使用）には、テキストは Geneva フォントで印刷されます。Mac OS で TrueType Geneva フォントを使用の場合、どのプリンターでも最大の解像度のテキストが期待できます。高速の印刷はフォントとは関係なく常にビットマップを作成します。Windows PC では、デフォルト設定のフォントが使用されます。

Windows PC においてはデフォルトフォントが使用されます。

ファイルが印刷されている間（またはバックグラウンド印刷では、スプールされている間）、小さなダイアログボックスが表われます。その Cancel ボタンをクリックすると（または Command-ピリオドか Control-ピリオドをタイプ、または Return、Enter、Esc キーのどれかを押すと）、印刷が停止します。

## 6

## EChem のカスタム化と自動化



EChem では各種機能のカスタム化、自動化が可能のため、使い易さと機能が更にアップします。以下の方法で、EChem の簡略化、設定変更が行えます：

- ・ Menu Editor でメニューやコマンドをロックしたり、隠したりできます。
- ・ コントロール、メニュー、メニューコマンドを変更したり、コントロールパネルを移動したり、その変更項目を Settings File や Default Startup として保存できます。
- ・ 予めコンフィギュレートされたパラメータ（初電位と最終電位、スキャンレート、パルスの高さ）を Settings Files として保存できます。
- ・ 新メニューを作成したり、既存のメニューに新コマンドを保存することで、複数ステップの Macro コマンドを作成して複雑なタスクを自動化できます。

この章では作業の目的に応じて EChem の内容を変更していく方法について詳しく解説しています。

# プリファランス

ディスプレイセッティングや記録コントロールの各種オプションを使用して、EChem を簡単にカスタム化できます。また、コントロール、メニュー、メニューコマンド（および等価キー操作）をロックしたり、隠したり、変更したりも可能です。この機能は特に EChem を教材として利用する場合に、使用手順を簡略化できるので特に便利です。

Edit メニューの Preferences サブメニューには4つのメニューコマンド、Options、Menu、Controls、Start-Up が含まれています。これらを使用して EChem の機能やディスプレイの様々な面が管理できます。

## Menus

6つの EChem メニュー（File、Edit、Technique、Display、Windows、Macro： Appendix A-1 参照）は Menus ダイアログボックス（図 6-1）を使用して、そのデフォルト設定を変更できます。Menus... サブメニューコマンドを選択すると Menu ダイアログボックスが表われます。メニューやメニューコマンドを隠したり、ロックしたりして、EChem のセットアップを簡略化したり、作業に必要な動作を短縮できます。これは経験のない学生やラボ員に EChem の一部の機能は使用して欲しいが、データの編集や削除、変更までは要求しないというような場合などに利用すると便利です。

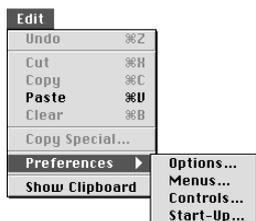
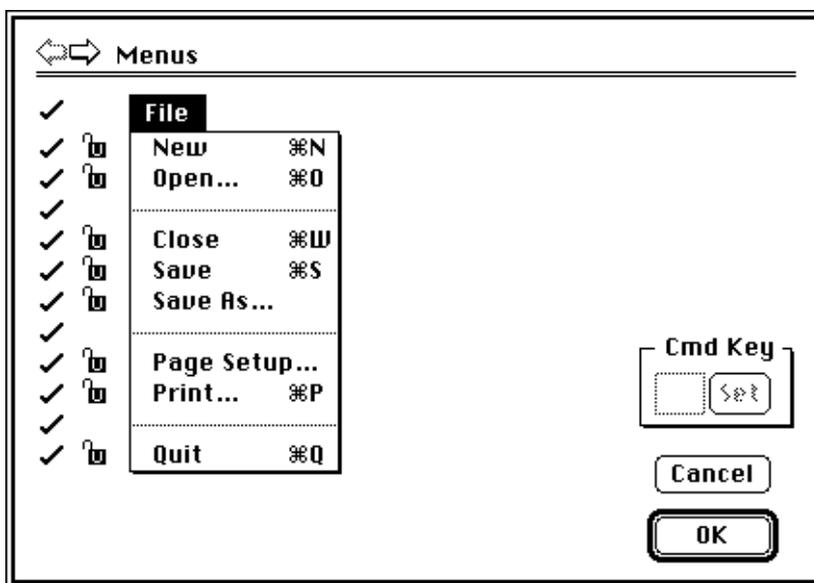


図 6-1  
Menus ダイアログボックス



このダイアログボックスはまず File メニューを表示します。次ぎのメニューのダイアログボックスに移りたいときには、ダイアログボックスの横の矢印をクリックするか、キーボードの左右の矢印キーを押してください。OK ボタンをクリックすると、変更した内容が適用されます。

メニューが長すぎて、ダイアログボックス内に完全に収まりきらない場合、メニューの最下部に下向きの三角印が表示されます：それをクリックすると（ま

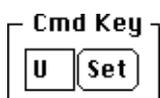
たはキーボードの下向矢印キーを押すと)、メニューを下にスクロールできません。メニューを上方にスクロールしたい場合には、メニューの最上に表われる矢印をクリックしてください (または上向矢印キーを押す)。デフォルト設定では、メニュータイトルとメニューのすべての項目には、その左側にチェック印がついていて、すべてのメニューコマンドの横には鍵がかかっていないパッドロック印が表示されていて、すべてが表示中で、ロックされていないことを示しています。



メニューの横のチェック印をクリックすると、そのメニューは隠れます (クロスが表われます)。EChem ウィンドウに戻った時、メニューバーにはそのメニューは表示されません。メニューコマンドの横のチェック印や区切り線をクリックすると、そのメニューコマンドは隠れ、メニューには表示されません。コマンドキー操作も作動しません。クロスをクリックするとチェック印に変化して、その横の隠れていた項目が表われます。

鍵の開いたパッドロック印をクリックすると、パッドロック印は鍵がかかり、その横のメニューコマンドがロックされます。そのコマンドはメニュー上では依然表示されていますが、グレー表示で、使用不能となっています (コマンドキー操作でも無効です)。鍵のかかったパッドロックをクリックすると、鍵の開いたパッドロックに変化し、その横のロックされているメニューコマンドのロックがはずされます。

## キーボードコマンド



メニューコマンドのいくつかは対応するキーボードコマンドを有します。メニューコマンドが既に対応するコマンドキーを持っている場合、入力欄にそれが表示されるので、それを変更したり、削除したりして、既成のコマンドキーを無効にできます。

メニューコマンドに対応するコマンドキーを追加、変更もできます。メニューコマンドをクリックして選択します。ダイアログボックスの Cmd Key エリアがアクティブとなります。テキスト入力ボックスにシングルの文字 (a, b, c, ...) または数字 (1, 2, 3, ...) をタイプしてください (文字は自動的に大文字となり、不適當な文字は無視されます)。Set ボタンをクリックして、コマンドキーを指定してください。既に使用されている文字を入力すると、アラートボックスが表われて警告します。その警告に関わらず、その文字を指定すると、前の登録が無効となり、新規の登録が適用されます。

## コントロール

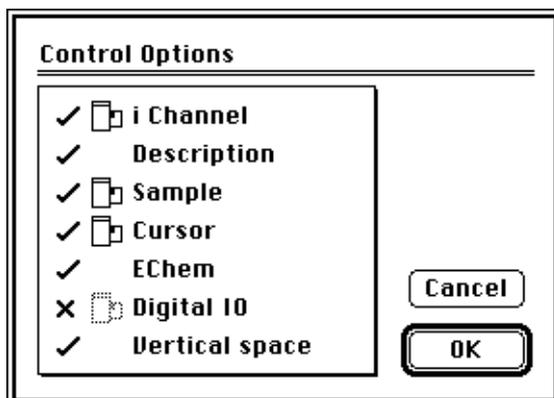


Controls... サブメニューコマンドを選択すると、Control Options ダイアログボックスが表われます (図 6-1)。これを使用して、様々な EChem Control Panels のディスプレイが変更できます (図 2-3)。デフォルト設定では、すべての項目の左にチェック印が付いています。アイコンは長いウィンドウの右後ろにパネルが少し見えているものです。これはすべてが表示されていて、パネルは Main ウィンドウの後ろにあることを示しています。作業過程を省略したい場合には、EChem パネルを隠して、簡単な EChem セットアップを作成できます。

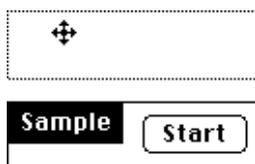
チェック印をクリックするとクロスに変わり、パネルはアクティブでなくなります。EChem ウィンドウに復帰すると、そのアイテムは隠れます。クロスをクリックするとチェック印に戻り、隠れていたアイテムが表われます。

図 6-2

Control Options ダイアログ



アイコンは2つの四角形が重なり合ったものです。デフォルト設定では、左の長い四角形が前にきています（パネルが EChem のメインウィンドウの後ろにあります）。パネルを EChem ウィンドウの前面に表示したい時には、アイコンをクリックすると短い右の四角形が前面に表われます。このアイコンを再びクリックすると、デフォルト設定に戻ります。



EChem メインウィンドウでパネルのタイトルを Option-クリックしても、重なり順を逆にすることができます。

垂直エリア（サンプルパネルの上に空白エリア）や EChem タイトルも隠すことができます。

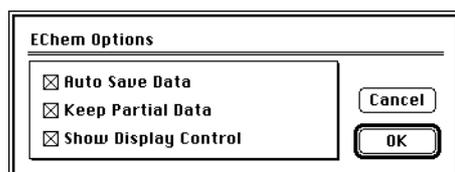
### コントロールパネルを動かす

Control Options ダイアログボックスに表示されたパネルは Macintosh の画面上を動かします。Shift キーを押したまま、パネルのタイトルをドラッグすると移動します。ポインターが矢印頭クロスに変わり、ドラッグすると、パネルが移動する位置をグレーの線で示します。

垂直エリアとパネルはどのポイントからも Shift-ドラッグできます。

### Options

EChem Options ダイアログボックス（図 6-3）は Edit メニューの Preferences/Options コマンドで開けます。



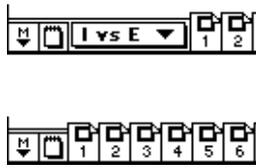
Auto Save Data チェックボックスを選択しておくこと、EChem ファイルがスリープごとに保存されます。デフォルト設定ではオンになっています。最小ディレイビリオド

図 6-3

Echem Options ダイアログ

図 6-4

Display ポップアップメニュー表示  
中(上) 隠れている(下)



で連続スイープを記録したい場合や、一続きのマクロコマンドをセットアップしてある場合などには、この機能をオフにしておくといいでしょう。

Keep Partial Data チェックボックスもデフォルト設定では選択されていません。実験が完了する前にメインディスプレイの Stop ボタンをクリックしてしまい、早まってスキャンを停止してしまった場合に、部分的なボルタモグラムを保存します。

Show Display Control チェックボックスを使用して、Display ポップアップメニューを表示したり、隠したりできるので(図 6-4)、ユーザはディスプレイを勝手に自分で変更できなくなります。

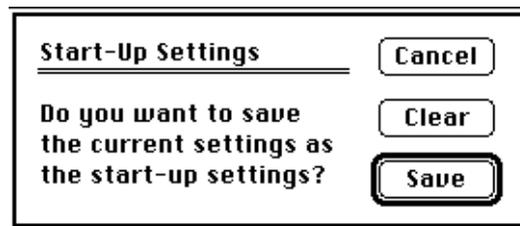
## スタートアップ

EChem が最初にスタートアップすると、デフォルト設定が適用されるので、ディスプレイが全画面を占有し、最も低い感度の電流レンジが設定されています。これらのデフォルト設定を希望の設定に変更しておくこと、EChem は常にその変更された設定でスタートします。

セッティングには2つの種類があります。記録に関連するもの(技法、チャンネルレンジなど)とデータのディスプレイに関連するもの(ウィンドウサイズ、チャンネルエリア、ディスプレイセッティング、メニューコンフィギュレーションなど)です。カスタマイズされた設定を保存、消去するには、Start-Up... サブメニューコマンドを選択してください。Start-Up Settings ダイアログボックスが表われます(図 6-5)。

図 6-5

Start-Up セッティングダイア  
ログ



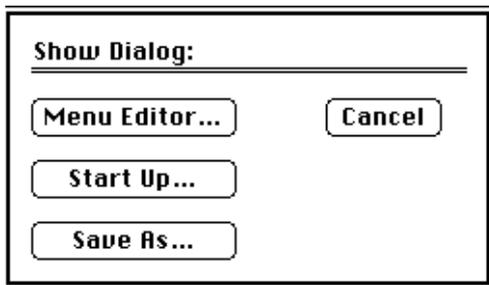
OK ボタンをクリックすると、システムホルダーのプリファレンスホルダーの EChem Settings ファイルですべての現行設定が保存されます。従って、EChem をスタートする度に、それらの設定を使用することができます。Clear ボタンをクリックすると、EChem Startup ファイルに保存されている設定のすべてが消去されます。

## 緊急アクセス!

メニュープリファレンスの変更が可能であるため、重要なメニューコマンドがロックされたり、メニューが隠されたりするので、緊急の場合にはそれらのメニューやコマンドにアクセスできる方法が必要です。Show Dialog Box ダイアログボックス(図 6-6)を使って各ダイアログボックスへの緊急アクセスが可能です。Command-\ (バックスラッシュ) をタイプすると表われます。

図 6-6

Emergency Access ダイアログ  
ボックス



**注**

登録されているスタートアップ  
設定ではなく、今回のみ工場出  
荷デフォルト設定で、EChem  
をスタートしたい場合には、  
EChem オープン時に（アイコ  
ンをダブルクリックした直後  
に）コマンドキーを押し続け  
てください。アラートボックスが  
表われたら、キーを放し、OK  
ボタンをクリックしてくださ  
い。

Menu Editor... ボタンをクリックすると、Menus ダイアログボックス（図 6-1）が表われます。このボックスでは、隠されたメニューを表示したり、メニューコマンドのロックを解除したりできます。

Start Up... ボタンをクリックすると、Start-Up Settings ダイアログボックス（図 6-5）が表われ、ファイル内に現行設定（メニューレイアウトなども含む）が保存できるので、EChem スタート時に、それらの設定を使用できます。

Save As... ボタンをクリックすると、Save As ダイアログボックス（図 5-8）が表われ、EChem ファイルを保存するすべてのオプションが選択できます。これは隠されたメニューやロックされたメニューをもつ Settings ファイルのようなファイルを保存する際に、保持したいオプションを確認する場合に役立ちます。



 Recording...

### マクロヒント

マクロを編集することはできませんが、他のマクロを作動させることは可能です。いくつかの小さなマクロを記録した場合、マスターマクロを使って、各マクロを順に再生すると便利です。不適切なマクロが見つかった場合、そのマクロのみを書き換えることができます。

## マクロ

マクロは複数のコマンドをグループ化する機能で、実験作業での様々な設定の変更などの反復の多い、面倒なタスクを簡略化したり、記録や解析を自動化することが可能です。マクロは作業の結果を1段階ずつ記録したり、再生時に再現します。EChemで定期的に同じ一連の操作を繰り返し行う必要がある場合、マクロ機能を使ってそれらの操作を自動化できます。

マクロはダイアログボックスやウィンドウコントロールの設定、ディスプレイフォーマットの変更、新規ファイルとしてのデータ保存、Zoom ウィンドウの印刷などの EChem でのあらゆる操作を記録します。記録と実際の操作には若干の違いがありますが、一般的にはダイアログボックスのオプションを利用します。

マクロの動作原理を理解することが大切です。マクロはキーストロークやマウスクリックなどの個々の操作を記録するのではなく、そうした操作によって得られる結果を記録し、それらの操作の可能な限り簡略化した解釈を記録します。マクロの記録中、コントロール設定を何度変更しても、最終的な設定のみが適用されます。マクロは編集できません。

記録したマクロのステップや目的をノートブック、HyperCard スタックなど自分の便利な方法で記録しておくべきです。2、3週間も使わないでいると、どのマクロが何をするかということを簡単に忘れてしまいます。実際に記録する前にマクロのステップを書き留めておくと、複雑なマクロを作成する際に役立ちます。これによって、抜かしたステップを見つけたり、不適切な箇所での反復シーケンスを停止したりが簡単にできます。

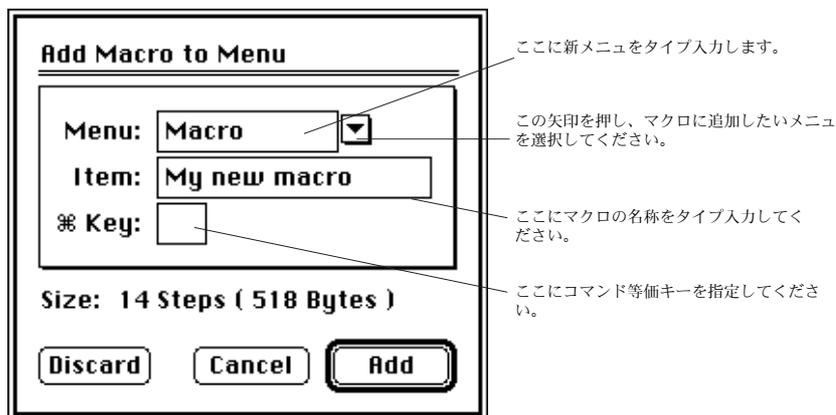
マクロは標準のデータファイルの一部としても、またマクロ自体の別ファイルとしても保存できます。どちらの場合にも、メモリ内に現存するマクロがファイルに保存されます。マクロを含んでいるファイルからデータやセッティングが EChem アプリケーションに追加されながら、メモリにロードされる時は必ず、マクロもメモリにロードされます（マクロができる限りコンパクトな方法で収録されている理由の1つです）。したがって、それぞれ異なるマクロを有している連続した3つのファイルをロードする場合、EChemを終了して、再スタートするまで、またはそれらのマクロを削除するまで、3つのマクロはすべて有効となっています。ファイルが保存される時に、その時点で有効なすべてのマクロが保存され、ファイルの一部になります。

## マクロを記録する

マクロを記録するには、Macro メニューから Start Recording を選択するか、または Command-R をタイプしてください（すると、メニューコマンドは Stop Recording に変わります）。この間、小さなインジケータがディスプレイパネルで変化して、Recording というメッセージで、各操作が記録中であることを示します。記録すべき各操作が終了したら、Macro メニューから Stop Recording... を選択するか、または Command-R をタイプしてください。記録が停止したら、Add Macro to Menu ダイアログボックスが表われます（図 6-7）。マクロが記録されたら、EChem は電流レンジを変更するといったような操作が記録と共に行われることを記録しています。

図 6-7

Add Macro to Menu ダイアログ  
ボックス



ポップアップ Menu ボタンではメニューリストから作成したマクロが表われるメニューを選択することができます。デフォルト設定では、マクロは Macro メニューに新しいメニューコマンドとして追加されます。Menu テキスト入力ボックスでメニューのタイトルを入力すると新メニューが作成できます。メニューはメニューバーでは既存のメニューの右側に追加されていきます。マクロの名称は Item テキスト入力ボックスに入力してください (20 字以内)。

オプションのキーボードコマンドをマクロに指定することも同様にできます。テキスト入力ボックスで小文字の 1 文字か数字をタイプしてください (文字は自動的に大文字になり、無効な文字は拒否されます)。すでに使用済みの文字を指定した場合、アラートボックスがその文字はすでに使用済みであることを警告します。それでもなおその文字を選択すると、既存の指定は無効となり、新しく指定したキーボードコマンドが有効となります。

Size インジケータは記録されたステップの数 (複雑なマクロの途中で、今どのステップにいるのかわからなくなった場合に役立ちます) と、そのマクロによって使用されたメモリ量を表示します。使用されるメモリ量は操作の複雑さにより違ってきます。Discard ボタンをクリックすると、記録したマクロを消去できます。Cancel ボタンをクリックするとさらに記録を続行します。Add ボタンをクリックすると、選択されたメニューの末尾にそのマクロが加わります。Add ボタンはマクロにタイトルが付き、メニューが指定されると有効表示になります。

ファイルを保存するまで、マクロは一時的にメモリに入っているだけで、永久に収録はされていません。別のファイルを開き、それを保存すると、メモリ内のマクロ (および現行で有効なすべてのマクロ) は新規に開いたファイルの一部となります。EChem を終了する時に、新しくマクロを作成したり、既存のマクロを変更した場合にも、変更の保存は尋ねられません。従って、マクロを作成する度に、ファイルを保存することをお勧めします (またはマクロファイルとして保存)。

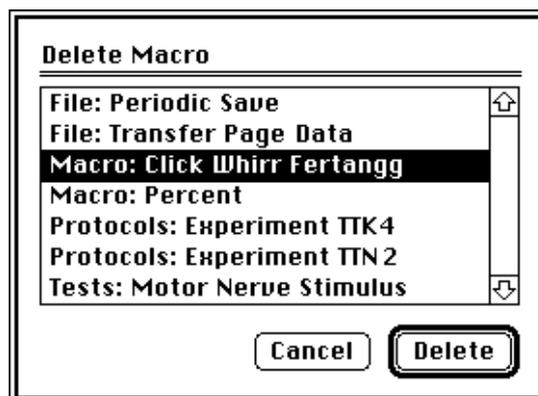
## マクロを作動する

マクロに名称とロケーションを登録すると、マクロはメニューコマンドと同様の働きをします。マクロを使用するには、Macro メニューから希望のマクロを選択するか、それに対応するキーボードコマンドをタイプします。マクロが作動すると、そのマクロを有するメニューのタイトルがハイライト表示になり、EChem 内のそれ以外の機能や別のアプリケーションへのスイッチも作動しなくなり、EChem をバックグラウンドに残します。マクロの再生を停止するには、コマンドキーを押したまま、ピリオド (.) を押します。マクロはその時点のステップで停止します。

## マクロを削除する

既存のマクロを削除するには、Macro メニューの Delete Macro メニューコマンドを選択し、Delete Macro ダイアログボックスを表わします (図 6-8)。

図 6-8  
Delete Macro ダイアログボックス



スクロールリストが有効なすべてのマクロのメニューの名称を表示します (コロン (:), マクロ名称の順で)。マクロを削除するには、そのマクロを選択して Delete ボタンをクリックします。複数のマクロを削除するには、Shift-クリック、または Shift-ドラッグで連続したマクロを選択します。またはコマンド-クリック (またはコマンド-クリック) で複数のマクロを個別に選択、削除できます。ダイアログボックスが閉じ、マクロ (複数マクロも) が消えます。短縮方法としては、マクロをダブルクリックすると、そのマクロが削除されると同時にダイアログボックスも閉じます。

上述の様にファイルが保存される時に、すべての有効なマクロも一緒に保存されます。マクロを削除すると、メモリからそのマクロは削除されます。マクロが現行ファイルに属している場合、そのファイルが保存されている場合のみ、そのファイルから永久に削除されます。他のファイルに属するマクロのコピーは削除されません。

## マクロで別のマクロを呼び出す

マクロを一旦記録すると、新しく作成した別のマクロで使用することが可能です。複数のステップを作成する場合に、いくつかの小さなマクロを 1 グ

ループとして、1つのマスターマクロで呼び出すと便利です。マクロは10ステップまでをグループ化できます。反復が能力以上の場合は、マクロ再生時にアラートボックスが表われます。

マクロが別のマクロを呼び出す場合、EChemではそのマクロを削除したいかどうかを尋ねます。そのマクロを置換せずに削除した後で、そのマクロを呼び出しても、アラートボックスが検索不可能であると警告をだします。

## マクロ記録時のオプション

必要に応じて、マクロが作動している時でも、ファイルやダイアログボックスに関する操作を変更できます。

### ダイアログボックスの設定を変更する

マクロを使って、マクロを記録する時に、ダイアログボックスの設定を特定の値に変更したり、マクロを再生中に、ダイアログボックスを開いて設定を変更することが可能です。

ダイアログボックスの設定の変更にマクロを使用する場合、通常マクロを作成する時と同様にダイアログボックスを選択してください。設定を変更して、OK ボタンをクリックしてください。Cancel をクリックすると、ダイアログボックスでなされた変更は無効となります。) マクロ再生中は、ダイアログボックスを表示することなしに設定が変更されます。

マクロ再生中に、マクロを使ってダイアログボックスを開き、設定を変更したい場合は、マクロを記録中にダイアログボックスを表示するコマンドを選択しながら、Option キーを押し続け、次に OK ボタンをクリックします。設定変更は行わないでください。マクロが再生されると、ダイアログボックスがディスプレイされるので、その設定をユーザは変更することができます。ダイアログボックスの OK ボタンか Cancel ボタンをクリックすることで、ユーザが指定した設定、またはオリジナルの設定のどちらかが選択できます。

ダイアログボックスでコントロール値を変更する場合、相対値でなく絶対値が記録されます。例えば、スクロールバーを動かして、電位を 1V から 1.5V に 50% 増加させる場合、新しい設定値 (1.5V) が記録されますが、電圧の変化分 (+0.5V) やパーセンテージ変化分 (+50%) は記録されません。

### サンプリングを開始する

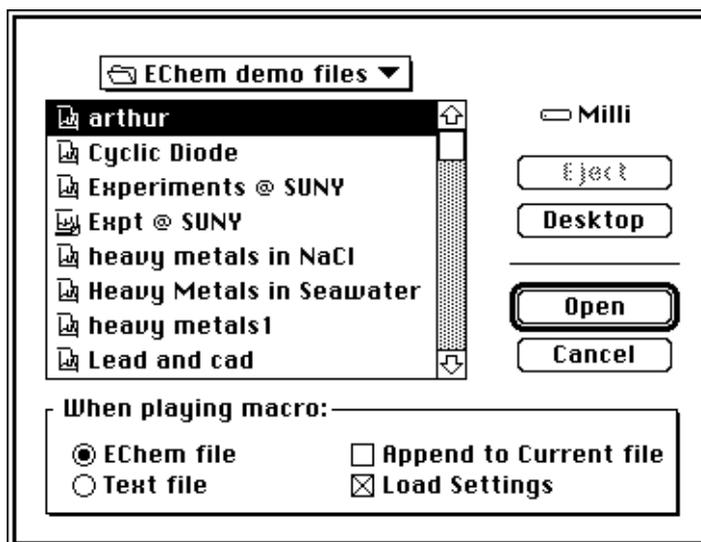
サンプリングの開始、停止をコントロールするのにマクロが使用できます。マクロを記録する時に、Start ボタンをクリックしておくで、EChem はマクロ再生時の適当な時点でサンプリングを開始します。

### ファイルを開く

マクロが再生される度に同じファイルを開くことをマクロで指定したり、開くファイルをマクロで選択することも可能です。マクロで特定のファイルを開くには、マクロ記録中に File メニューから Open... を選択してください。Macro Open ディレクトリダイアログボックスが表われます (図 6-9)。

マクロ再生時にどのファイルを開くかを指定するには、マクロ記録中に Open... コマンドを選択中に Option キーを押してください。Open ディレクトリダイアログボックスがマクロ再生時に表われます。

図 6-9  
Macro Open ダイアログボックス



同じファイルを開くたびに、ディスク内の全フォルダから該当するファイルの全階層ファイル名（パスネーム）が示されます。マクロが記録された後で、ファイルが移動したり、削除されたりした場合、EChem は最も最近使用されたフォルダや EChem と同じフォルダのなかを検索します。ファイルがこれらのどこにも見つからない場合、アラートボックスが表われて、EChem がそのファイルを見つけれないことを知らせ、Open ディレクトリダイアログボックスが表示され、そこから検索します。この段階で違うファイルを選択すると、そのファイルが代わりに開き、そのキャンセルボタンをクリックすると、マクロは解消します。

## ファイルを保存する

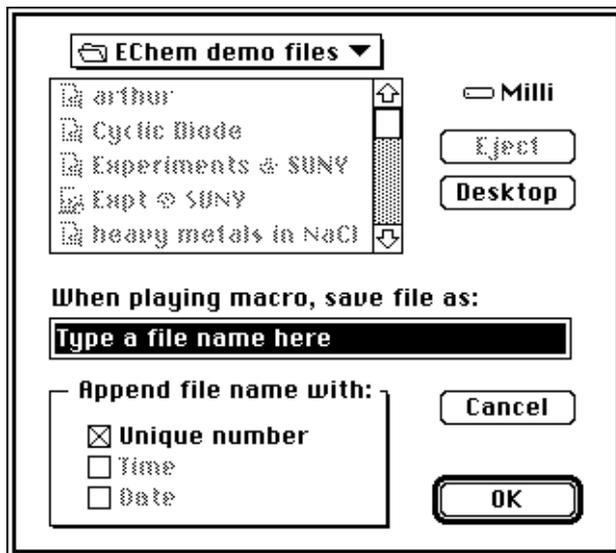
マクロ再生中に、1つ、または複数のファイルにデータが保存できます。Save コマンドを選択すると、現行のファイル名称で保存されます（停電時のデータの損失を最小にするために、定期的に保存を行うといいでしょう。ただし、ファイルをディスクに保存している間は、データの記録はできません。）

マクロ記録中に、Save As... コマンドを使用すると、どのデータをどこに、どんな形で保存したいかを指定できます。Macro Save As ディレクトリボックスが表われます（図 6-10）。

このディレクトリダイアログボックスの [Append file name with の] 項の3つのチェックボックスで、独自のファイル名称を指定できます。どのチェックボックスも選択されていない場合には、マク

図 6-10

Macro Save As ダイアログボックス



ロを再生するたびに、通常の保存と同様にファイルは上書きされま  
す。

Unique number チェックボックスが選択されると、マクロの再生中にファ  
イルが保存されるたびに、ファイル名の最後に異なった数字が加えられま  
す。番号は 1 から始まる数列順で加えられます。例えば、ファイル名が  
CoolData の場合、次ぎに作成されるファイル名は CoolData 1 と CoolData  
2 と続きます。

Selecting the Time チェックボックスを選択すると、ファイル名に現時間を  
追加します。Selecting the Data チェックボックスを選択すると、ファイ  
ル名に現在の日付を追加します。両方のボックスが選択されていると、時  
間、日付の両方が追加されます。Unique Number チェックボックスが選  
択されている間は、この 2 つのチェックボックスはグレー表示で使用不  
能になります。

## マクロコマンド

マクロ構造の管理が Macro メニューの Macro Commands サブメニューで行  
えます (Appendix A-1 参照)。マクロコマンドはマクロを記録中だけ使用  
できます。メニューコマンドとしては、ダイアログボックスの形態、サ  
ウンド、反復回数などの設定があります。

### Update Screen

通常マクロ再生時には、各マクロステップごとに画面がアップデートされ  
ます (Update Screen メニューコマンドの隣のティック印がアクティブ状  
態を示します)。マクロの最初のステップとして、そのメニューからコ  
マンドを選択すると、画面はデータ表示が変更してもアップデートは  
されません (チェック



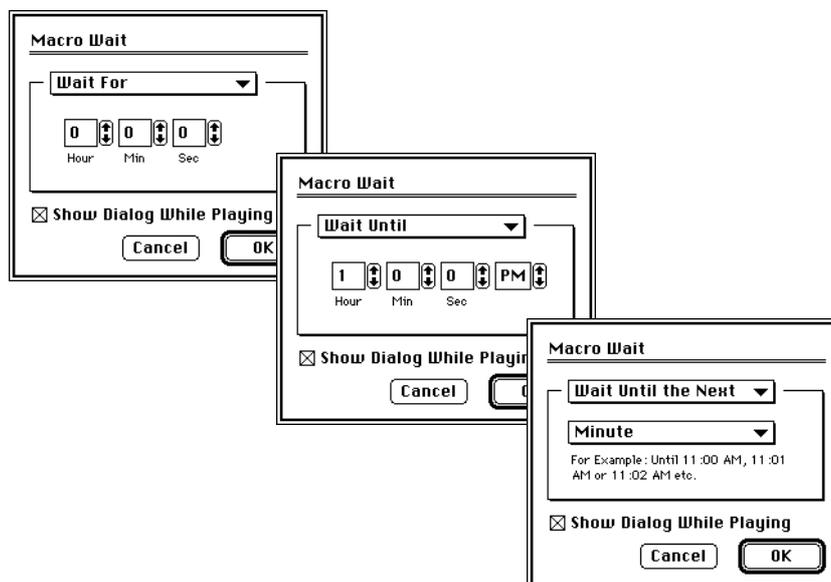
印が消えます)。Update Screen はマクロのどの段階でもオン、オフに切り替えます。Update Screen がオフになると、画面はマクロが完了するか、オンに再び切り替わるまで変わりません。

Update Screen は幾つかのマクロをかなりスピードアップさせれます。例えば、ディスプレイセッティングについての複数の変更に関するマクロの場合、画面のデータ表示は指定できますが、Update Screen がオフでデータが無い画面はセレクションの前にはスクロールできません。マクロは修正できないので、一旦マクロを終了すると、Update Screen 設定を変更できません。しかし、2つのステップから成る別のマクロを記録できます。Update Screen をオフにして、オリジナルのマクロを呼び出します。

## Wait...

Wait... マクロコマンドを選択すると、Wait ダイアログボックスが表われます。(図 6-11)。ポップアップメニューの Wait For、Wait Until、Wait Until the Next から選択できます。マクロを継続する時間を、設定した時間の長さ待機 (例えば、55 秒)、設定時間まで待機 (例えば、11:20 a.m.)、現時点からの時間間隔 (例えば、現時点から 1 時間) の中から選択して指定します。

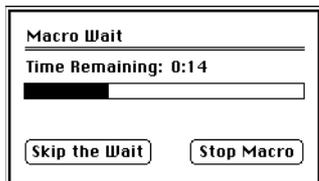
図 6-11  
3つのオプションが選択されている Macro Wait ダイアログボックス。



このダイアログボックスのチェックボックスでマクロ待機中、プログレスバーの付いたダイアログボックスの表示の有無を選択できます (図 6-12)。ダイアログボックスは待機時間の進行を示すインジケータと Skip the Wait ボタンをクリックすることによってマクロの次ぎのステップ直ちに進めるオプション、Stop Macro ボタン (コマンドーピリオドをタイプと等価) をクリックすることにより、そのマクロを破棄できるオプションが備わっています。

図 6-12

マクロの Wait ステップを再生中の Macro Wait ダイアログボックス



この機能はある間隔で作業のいくつかのステップを実行したい場合や、サンプル間のある特定の区間で複数のサンプルを記録したい場合などに役立ちます。

### Play Sound...

Play Sound... マクロコマンドを選択すると、Macro Play Sound ダイアログボックスが表われます (図 6-12)。Macintosh システムにおけるサウンドの範囲からマクロの音声アラームが設定できます。

図 6-13

Macro Play Sound ダイアログボックス



### 注

Play Sound... マクロコマンドを使用して、アラートボックスに音声機能を設定すると、何かが発生した場合、ユーザが画面から離れていても、アラートボックスが表示されて、音声で注意を呼びかけます。

スクロールリストで任意のサウンド名をクリックすると、そのサウンドが選択されます。選択したサウンドを聞きたい場合は、Play ボタンをクリックしてください。マクロで再生させたい場合は、OK ボタンをクリックしてください。1 つ以上のサウンドを選択するには、リストで連続したサウンド名を Shift-クリック、または Shift-ドラッグしてください。または Command-クリックで複数サウンドを個別に選択、選択解除できます。サウンドはシステムにインストールされた順にリストに表示され、その順番で再生されます。複数のサウンドを作成する場合に時間をセーブしたい場合は、サウンドの組み合わせマクロのライブラリーを作っておき、そこからマクロに必要な複数のサウンドを取り出します。

EChem がデータの記録を開始する時、3 種類のピープ音に合図させたり、スキャンの終わりにベルやホイッスル音を発生させたりできます。Sound コントロールパネルを使って、短いサウンドの合図を記録することも可能で、(使用の Macintosh にマイクロフォン入力が備わっていれば)、それらをマクロで使用できます。

マクロが System ファイルで音を発生しない場合（異なった設定のコンピュータ上で作成されたか、あるいはそのシステムで除去されている）、普通のシステムビープ音が最初に指定されたサウンドに代用されます。

## Message...

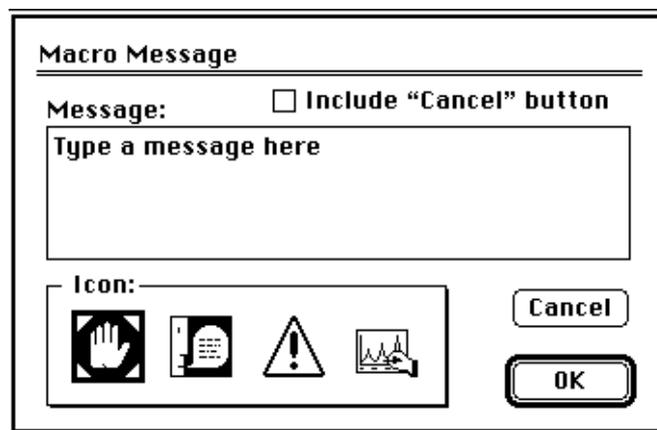
Message... マクロコマンドを選択すると、Macro Message ダイアログボックスが表われます（図 6-12）。これを使用して、マクロのあるステップでアラートボックスが表われて、ユーザに注意を呼びかけるように設定できます。

図 6-14

Macro Message ダイアログボックス

### 注

Speak Message コマンドは Macintosh システムのみに有効な機能です。



独自のメッセージをタイプ入力できます（255 文字以下）。このダイアログボックスには OK ボタンが備わっていて、上部にあるチェックボックスがハイライト表示になっている場合は、Cancel ボタンも使用できます（マクロを停止する）。

4 種類のアイコンがあります。デフォルトのアイコン（手の形）が太枠のハイライト表示になっています。任意のアイコンボタンをクリックして選択します。緊急時の重要なメッセージを示すアイコンとして使用できます（手、エクススクラメーションマーク、顔の順に緊急度は低くなります）。通常のメッセージには EChem アイコンが表示されます。アイコンを選択してメッセージをタイプ入力してから、OK ボタンをクリックしてください。

## Speak

### Message...

Speak Message... マクロコマンドを選択すると、Speak Message ダイアログボックスが表われます（図 6-15）。このダイアログボックスから、使用の Macintosh に音声機能が備わっている場合には音声メッセージを組み込みこむことが可能です。メッセージにしたい音声に相当する文字をタイプ入力します。英語である必要はありません。メッセージが出力された後に、マクロがそれに引き続くステップを実行します。

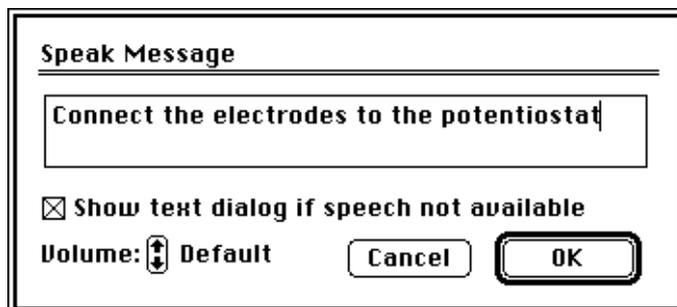
独自のメッセージをタイプ入力できます（255 文字以下）。使用の Macintosh に音声機能が装備されていない場合には、チェックボックスをオフにして、音声メッセージの代わりに標準のビープ音を使用します。チェック

ボックスがオンの場合には、Macro Message ダイアログボックスが使用されたかのようにアラートボックスが表われ、OK ボタンをクリックするまで、マクロは停止します。

音声メッセージのボリュームは Sound コントロールパネルでデフォルト設定されたシステムボリュームでも、また Sound コントロールパネルのサウンドレベルの 1～7 から選択したボリュームでも出力可能です。

図 6-15

Speak Message ダイアログ  
ボックス



## Begin Repeat

Begin Repeat マクロコマンドで Begin Repeat ダイアログボックスが表われます (図 6-16)。ここでマクロのステップ群の反復が設定できます。最高 100,000 回までのステップ群の反復が可能です。時間差のある間隔での夜間のサンプリング作業などに使用すると便利です。Begin Repeat を指定した後は必ず、End Repeat を指定すべきです。End Repeat の指定が足りない場合、Stop Recording... を選択した際に自動的に End Repeat が追加されますが、マクロが複雑である場合には、反復シーケンスは適切な箇所で終了しないことがあります。記録前にマクロを書き留めておくと、このような問題に対処できます。

図 6-16

Begin Repeat ダイアログボ  
ックス



## Repeat for Each Page

### 注

AppleScript コマンドは Macintosh システムのみに有効な機能です。

このマクロコマンドは、EChem ファイルの各オーバーレイページになんらかの操作を実行するためのものです。空白 (最後) のページやオーバーレイしていないページには無効です。

このマクロコマンドが実行されると、EChem ファイル中を検索して、実行中の各ページを表示します。Update Screen コマンドをオフにすると、この

作業は停止されます。Begin Repeat マクロコマンドの時と同様に、任意の操作が反復シーケンスで実行された後には必ず、End Repeat を指定してください。

## End Repeat

Begin Repeat、Repeat for Each Page の各マクロを指定した場合には、必ず End Repeat も同時に指定しなければなりません。End Repeat の指定が足りない場合には、Stop Recording... を選択した際に自動的に End Repeat が追加されますが、マクロが複雑である場合には、反復シーケンスは適切な箇所で終了しないことがあります。記録前にマクロを書き留めておくと、このような問題に対処できます。

## AppleScript...

AppleScript はタスクを自動化し、アプリケーションや、Apple イベント間の相互作用をコントロールするための記述言語です。これを使用するには、使用の Macintosh 上で AppleScript をインストールしてください。AppleScript... マクロコマンドを選択すると、Macro ダイアログボックスから AppleScript が表われます。AppleScript の使用方法も予め学んでおいてください。

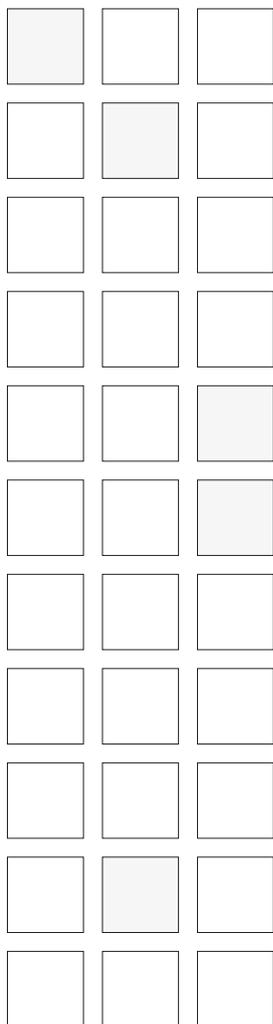
詳しくは「Scope ユーザーズガイド」の『AppleScript』の項を参照ください。EChem ソフトウェアも同様な機能が備わっています。



# 7

## CHAPTER SEVEN

# EChem 技法



この章では EChem 技法メニューのアイテムの紹介と各技法が適用できる実験について説明しています。不必要なテクニックは Menu Editor を使ってメニューから削除できます (『第 6 章』を参照)。

頻繁に行われる実験に関しては Settings Files や Macros を使用してテクニックや正確なパラメータ (スキャン速度、電位上下限、パルス周期など) を設定することで、迅速にコンフィグレーションできます (『第 6 章』を参照)。

更に、その他の電気化学実験も Chart と Scope ソフトウェアを使用して実行できます。これらの技法については『第 8 章』で解説しています。『第 8 章』では EChem による AC ボルタメトリと AC サイクリックボルタメトリについても説明しています。

## 概要

EChem ソフトウェアは様々なボルタメトリックとアンペロメトリック技法をサポートします：

Technique	
✓ Linear Sweep...	ⓂE
Square Wave...	
Normal Pulse...	
Differential Pulse...	
-----	
Linear Sweep Stripping...	
Square Wave Stripping...	
Normal Pulse Stripping...	
Differential Pulse Stripping...	
-----	
Cyclic Voltammetry...	
Multi Pulse Voltammetry...	
Multi Pulse Amperometry...	
-----	
Apply Technique...	

EChem テクニックメニュー

### 標準テクニック

- ・ 線形スイープボルタメトリ
  - ポテンシオダイナミック分極
  - 分極抵抗
- ・ 微分パルスボルタメトリ
- ・ 方形波ボルタメトリ
- ・ ノーマル（リバース）パルスボルタメトリ

### ストリッピングテクニック

- ・ 線形スイープストリッピングボルタメトリ
- ・ 微分パルスストリッピングボルタメトリ
- ・ 方形波ストリッピングボルタメトリ
- ・ ノーマルパルスストリッピングボルタメトリ

### 特殊テクニック

- ・ サイクリックボルタメトリ
  - サイクリックポテンシオダイナミック分極スキニング
- ・ マルチパルスボルタメトリ
  - 線形スイープボルタメトリ用非標準サンプリング
  - サイクリックボルタメトリ用非標準サンプリング
  - サイクリック方形波ボルタメトリ
  - サイクリック微分パルスボルタメトリ
- ・ パルスアンペロメトリ
  - 微分パルスアンペロメトリ
  - ダブルパルスアンペロメトリ
  - 定電圧電気分解
  - 微分ノーマルパルスボルタメトリ
  - ダブルパルスボルタメトリ

黒丸印（・）が先行するアイテムは EChem の Techniques メニューから選択できます。これを選択すると連結したダイアログボックスが表われ、実験用の各パラメータ（スキャン速度、電位上下限、パルス周期など）が入力できます。

すべての 'ストリッピング' と '特殊' テクニックはスキャン前析出とスキャン後洗浄電位が適用できるコントロールを含んでいます。

マルチパルスボルタメトリは汎用技法で、各ステップに上書きされた1つ、または2つのパルスを持つ階段ランプ波の組み合わせから生成される電位波形を指定できます。最高4つの電流信号サンプリング周期が各ステップ / パルスサイクル用に指定できます。このテクニックは電流信号が非標準時間でサンプリングされる非標準線形ポテンシオスタット作用電極線形スイープ、サイクリック、方形波、微分パルスボルタメトリ作業をセットアップする際

にも利用できます。サイクリック方形波やサイクリック微分パルスボルタメトリにも使用できます。

Pulse Amperometry テクニックでは定電位を予め設定した間隔で実行される最高2つまでのパルスと共に設定できます。電位 / パルス間隔は1つの連続したスキャンとして最高 16000 回まで反復可能です。

滴下水銀電極を使用したポーラログラフィ実験には同期化された TTLパルス信号が与えられます。

これらの各技法については次ぎの項で詳しく説明していきます。

Chart と Scope ソフトウェアで実行できるその他のテクニックについては『第8章』で解説しています。

EChem ソフトウェアは AC 波形生成器とロックイン増幅器に連結して使用して、AC ボルタメトリと AC サイクリックボルタメトリ用ポテンシオスタットを制御します (『第8章』を参照ください)。

## 一般的な考察

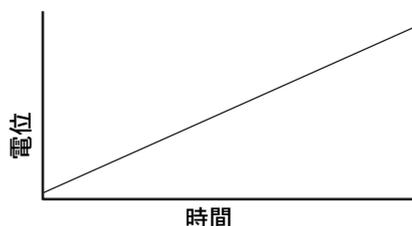
ボルタメトリ作業は作用電極と参照電極間の電位差の変化に伴う電流信号を測定します。結果は通常電流対電位のプロットとして示されます。

アンペロメトリ技法は固定ベース電位、すなわち 0V/s のスキャン速度を使用します。ただし、パルスはベース電位にスーパーインポーズされます。結果は通常電流信号対時間でプロットされます。

## ボルタメトリランプ波

ボルタメトリ技法を用いるには参照電極と作用電極間の電位が定速度で増加、減少することが必要です。電極での電位は時間に対してプロットされ、その結果のグラフはスムーズランプ波を示します (図 7-1)。

図 7-1  
標準的なボルタメトリックランプ波の電位対時間プロット



e-corder システムなどのデジタル機器を使用すると、ランプ波はステップ幅 (ts) とステップの高さ (Es) によって定義された間欠的なステップ (これから階段波とか階段ランプ波とか呼ばれます) の連続したものから成ります (図 7-2)。

この階段の粗さがステップ幅 ( $t_s$ ) とステップの高さ ( $E_s$ ) の関数です。ステップ幅はステップの高さを最小に保つように指定すべきです (通常、ステップの高さは 1、または 2 mV が理想的で、10 mV 以内にすべきです)。可能な最小のステップ幅と高さは選択された電位レンジとサンプリング速度に依ります。

図 7-2

デジタル機器から生成された階段ランプ波

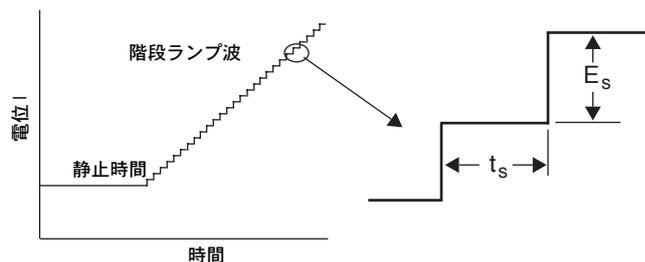


表 7-1 選択した電位レンジにより Step Height 分解能が決定。レンジ設定での Step Height は分解能の倍数です。

電位レンジ	ステップ高分解能
± 1 V	0.5 mV
± 2 V	1.0 mV
± 5 V	2.5 mV

表 7-2 選択したサンプリング速度により時間ベースが決定。速度設定での Step Width、Sampling Period、Pulse Width は時間ベースの倍数です。

サンプリング速度	時間ベース
100 Hz	10 ms
400 Hz	2.5 ms
1 kHz	1 ms
4 kHz	0.25 ms
10 kHz	0.1 ms

表 7-3 ステップ高とステップ幅の関数として選択されたスキャン速度

幅、ms	高さ、mV				
	0.5	1	1.5	2	2.5
0.1	5000	10000	15000	20000	25000
0.2	2500	5000	7500	10000	12500
0.25	2000	4000	6000	8000	10000
0.3	1666.6667	3333.3333	5000	6666.6667	8333.3333
0.4	1250	2500	3750	5000	6250
0.5	1000	2000	3000	4000	5000
0.6	833.3333	1666.6667	2500	3333.3333	4166.6667
0.7	714.2857	1428.5714	2142.8571	2857.1429	3571.4286
0.75	666.6667	1333.3333	2000	2666.6667	3333.3333
0.8	625	1250	1875	2500	3125
0.9	555.5556	1111.1111	1666.6667	2222.2222	2777.7778
1.0	500	1000	1500	2000	2500
1.1	454.5455	909.0909	1363.6364	1818.1818	2272.7273
1.2	416.6667	833.3333	1250	1666.6667	2083.3333
1.25	400	800	1200	1600	2000
1.5	333.3333	666.6667	1000	1333.3333	1666.6667
1.6	312.5	625	937.5	1250	1562.5
1.8	277.7778	555.5556	833.3333	1111.1111	1388.8889
2.0	250	500	750	1000	1250
2.5	200	400	600	800	1000
3.0	166.6667	333.3333	500	666.6667	833.3333
3.3	151.5152	303.0303	454.5455	606.0606	757.5758
4.0	125	250	375	500	625
5.0	100	200	300	400	500
7.5	66.6667	133.3333	200	266.6667	333.3333
8.0	62.5	125	187.5	250	312.5
10.0	50	100	150	200	250
11.1	45.045	90.0901	135.1351	180.1802	225.2252
12.5	40	80	120	160	200
14.3	34.965	69.9301	104.8951	139.8601	174.8252
15.0	33.3333	66.6667	100	133.3333	166.6667
16.7	29.9401	59.8802	89.8204	119.7605	149.7006
20.0	25	50	75	100	125
25.0	20	40	60	80	100
30.0	16.6667	33.3333	50	66.6667	83.3333
33.3	15.015	30.03	45.045	60.0601	75.0751
40.0	12.5	25	37.5	50	62.5
50.0	10	20	30	40	50
62.5	8	16	24	32	40
66.7	7.4963	14.9925	22.4888	29.985	37.4813
80.0	6.25	12.5	18.75	25	31.25
83.3	6.0024	12.0048	18.0072	24.0096	30.012
90.9	5.5006	11.0011	16.5017	22.0022	27.5028
100.0	5	10	15	20	25
111.1	4.5005	9.0009	13.5014	18.0018	22.5023
125.0	4	8	12	16	20
142.9	3.499	6.9979	10.4969	13.9958	17.4948
166.7	2.9994	5.9988	8.9982	11.9976	14.997
200.0	2.5	5	7.5	10	12.5
250.0	2	4	6	8	10
333.3	1.5002	3.0003	4.5005	6.0006	7.5008
500.0	1	2	3	4	5
1000.0	0.5	1	1.5	2	2.5
1250.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2
1500.0	0.3333	0.6667	1	1.3333	1.6667

表 7-3 ステップ高とステップ幅の関数として選択されたスキャン速度

幅、ms	高さ、mV				
	0.5	1	1.5	2	2.5
2000.0	0.25	0.5	0.75	1	1.25
3333.3	0.15	0.3	0.45	0.6	0.75
5000.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
6666.7	0.075	0.15	0.225	0.3	0.375
10000.0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
100000.0	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025

## スキャン速度

スキャン速度はステップの高さ対ステップ幅の比率で決定されます：

$$ScanRate = \frac{E_s}{t_s}$$

これはある特定のスキャン速度が、かなり大きい数字ですが、入力されることを意味します。表 7-3 にはステップの高さと幅の様々な組み合わせから割り出されたスキャン速度例を一部示しています。

ほとんどのテクニックにおいて、規定されたスキャン速度を入力する最も簡単な方法はまず任意のスキャン速度をタイプ入力して、次に Step Width をタイムベースの倍数に近い値に変更します (表 7-2)。スキャン速度は自動的に規定された値に更新されます。

## パルステクニック

パルステクニックは短い周期で階段波にスーパーインポーズされた電位の突然の増大を必要とします。各パルスはパルスの高さとパルス幅によって決定されます (図 7-3)。

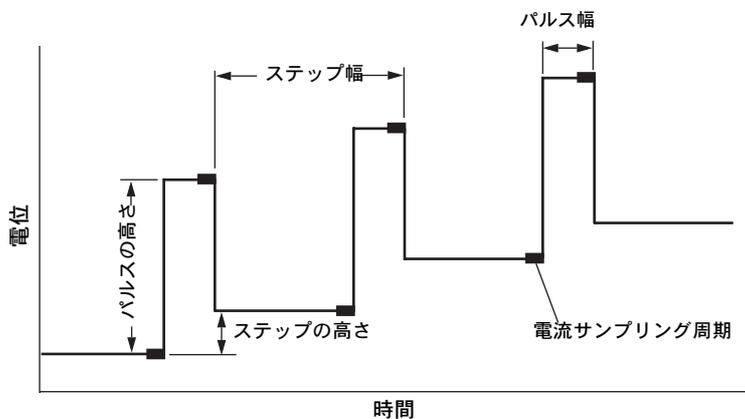


図 7-3

Pulse 技法の用語の定義

## サンプリング周期

EChem ソフトウェアは各ステップ間での間欠的な周期の電流信号をサンプリングします。これらのサンプリング周期では、データは 100 Hz ~ 10 kHz からユーザーが指定した速度で収録されます。サンプリング周期は現行データが読み取られ、次にアベレージ化される間の間隔として定義されています。サンプリングが 10 kHz で実行される場合、サンプリング周期は 0.1 ms の短さになります。

409.5 ms(10 kHz モード) から 40.95 s(100 Hz モード) までの長さのサンプリング周期では最高 4095 ポイントまでが記録できます。

サンプリング速度を 2 ms の長さに指定した場合、EChem は 10 kHz サンプリングモードでは 20 ポイントがサンプリングされます。周期の最後では、電流値はアベレージ化され、サンプル周期で流れた電流の平均値を与えます。

低速モードが大変長いステップ幅やサンプリング周期が適用される腐食テクニックなどの極端に遅いスキanningに使用されます。100 Hz の速度が指定されている場合、0.00016 mV/s のスキャン速度が使用可能です。

低速のスキャン速度を使用した場合、サンプリング速度はノイズを最小限に抑えるように設定できます。50 Hz の周波数で作業する場合（ヨーロッパ、オーストラリア、中国、アルゼンチン、アフリカ（一部除く）、アジア）、1/50 Hz=20 ms の倍数のサンプリング周期、すなわち 1 つの交流電流を使用してください。60 Hz の周波数で作業する場合（北米、韓国、台湾、南米（一部除く）、日本の半分、ペルー、サウジアラビアなど）、1/60 Hz=16.7 ms の倍数のサンプリング周期を使用してください。これにより交流電流にあった周波数でサンプリングされるので、これから発生するノイズは効果的にフィタリング処理されます。

20 ms または 16.7 ms (50 または 60 Hz メイン用) のサンプリング周期を選択することにより、ボルタモグラムから主ノイズをかなり除去することができます。

ほとんどのテクニックで、サンプリング周期はパルスまたはステップの終点に位置します。しかし、よりフレキシブルなマルチパルスボルタメトリーやアンペロメトリー技法の場合、ステップ、またはパルスの最初、中間、最後のいずれかにサンプリング周期を設定できます。

## Rest Time

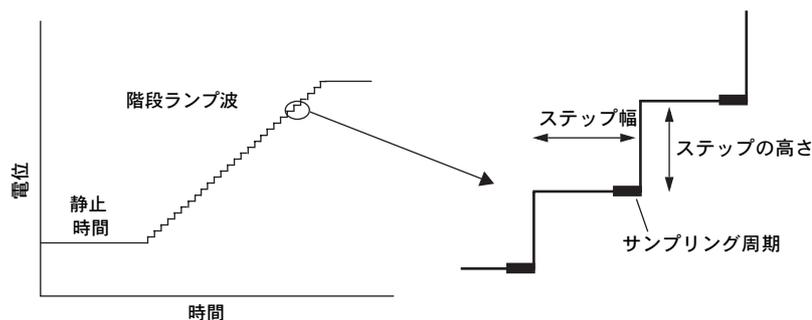
データが記録される前に、作用電極を適用される電位の初期電圧に設定することが一般的です。この値で短い時間電圧が持続され、これを静止時間といいます。通常数秒くらいの間で、この時間に電流が安定します。

## 線形スイープボルタメトリ

線形スイープボルタメトリ (LSV) では、直線的に増大 (または減少) する階段ランプ波が作用電極に適用されます (図 7-4)。サンプル周期 (電位ランプの各ステップの終点で) の平均電流フローが記録され、電圧に対してプロットされます。ピークの正負の極性は電流フローの方向の指定によります。Potentiostat/Input Amplifier セットアップダイアログボックスの invert チェックボックスを使って、ピークの方向を上下のどちらかに変更できます。

図 7-4

Linear Sweep 技法での波形の定義



LSV の電流サンプリング周期の位置は各電位ステップの最後にソフトウェアで指定されます。このポイントで荷電電流が減少している場合でもファラデー成分がかなりみられます。サンプリング周期の異なるポジションが必要な場合、Multi Pulse メソッドを使用して、自身のカスタム化された LSV ランをセットアップできます。

このテクニックはアナログ測定器のような線形スイープ特性を模倣するように設計されているので、電位階段ランプ波の粗さを最小限に抑えるようパラメータを選択します。このためには、ステップの高さはできる限り小さい値にしておくべきです。EChem では、1 V の電位レンジで約 50 V/s のスキャン速度が有効性の限界となっています。スキャン速度はこの限界を超えることができますが、現在入手不可能な純正のアナログ線形スイープボルタメトリから得られる結果とは限りなく近似のものとなっています。

## パラメータ

テクニックメニューから Linear Sweep Voltammetry が選択されると、Linear Sweep Voltammetry ダイアログボックスが表われます (図 7-5)。ユーザはここでこのテクニックのパラメータを調整できます。最初にこのテクニックを選択すると、パラメータはデフォルト設定値となっています。

図 7-5

Linear Sweep Voltammetry ダイアログボックス

Linear Sweep Voltammetry		Range: 2000mV
Ramp		Speed: 10kHz
Initial	-1000 mV	
Final	0 mV	
Rate	20 mV/s	S. Period: 25 ms
Width	100 ms	View...
Height	2 mV	Cancel
Steps	500	Rest Time: 2 s
		OK

各パラメータの値を変更したい場合は、任意のメニューアイテムを選択するか、またはコントロール矢印をクリックして、任意のボックスに新しい値を入力します。OK ボタンをクリックされると、更新値が有効となります。Cancel ボタンをクリックすると、変更した値は無効となります。以下の順序でパラメータを調節するのが通常ベストです：

### Speed

データ記録速度は Speed ポップアップメニューでは通常 10 kHz に設定されています。かなり遅いランプレート (1 mV/s 以下) は遅い速度になり、それによって長いステップ幅が使用できます。

Speed: 10

### Range

Range ポップアップメニューでは適用ポテンシャルのフルスケールレンジを選択します。以下の 3 種類のレンジから選択できます。± 1000 mV で 0.5 mV 分解能、± 2000 mV で 1 mV 分解能、± 5000 mV で 2.5 mV 分解能 (Table 7-1)。2000 mV レンジが通常選択されています。

Range: 2000mV

### (Step) Height

これは各ポテンシャルステップの振幅です。有効な最小のステップは選択されたレンジに依ります (表 7-1)。0.5 mV から 2.5 mV の間の値が正確なピーク位置、高さ、エリアを必要とする作業には理想的です。5 mV 以上の値では、電位の分解能は充分でなく、ほとんどのボルタメトリやパルステクニックではマクロ電極で極端に高い荷電電流を発生させます。

Height 2 mV

### Initial (Potential)

このテキストボックスではランプ波の初期 (開始) 電圧を設定します。レンジの選択範囲内で任意の値を設定できます。

Initial -1000 mV

Final  mV

## Final (Potential)

ランプ波が終了する点での電圧値です。レンジ設定範囲内から任意の値を選択できます。最終電圧は初期電圧より更にマイナスか（負のスキャンで）、または初期電圧より更にプラス（正のスキャンで）になります。

## Step

ランプ波内のステップ数は初期電圧と最終電圧をステップの高さで乗算したものです：

$$\text{Steps} = \frac{|\text{FinalPotential} - \text{InitialPotential}|}{\text{StepHeight}}$$

この数は整数であるべきです。整数でない場合は、Upper、または Lower Limit を調整する必要があります。それにより、その差が Step Height の正確な倍数となります。

## (Scan) Rate

Rate  mV/s

ランプ波が生成される速度を設定します。微小電極を使用していない場合において、速いスキャン速度はより高いバックグラウンド信号を導きます。標準のマクロ電極では通常 5 ~ 1000 mV/s の間でスキャン速度は設定されます。スキャン速度はステップの高さとステップ幅との比率です。スキャン速度が調節されている場合、ステップ幅は指定されたステップの高さを維持するように調整されます。

## (Step) Width

Width  ms

各ステップでの電位が固定される時間。値はタイムベースの倍数です（表 7-2）。ステップ幅、ステップの高さ、スキャン速度が相互に関係しています：

$$\text{StepWidth} = \frac{\text{StepHeight}}{\text{ScanRate}}$$

Rest Time

s

スキャンレートを調整した後、ステップ幅をタイムベースの倍数に最も近くなるように調整してください（表 7-2）。これにより、スキャン速度が多少変わります。

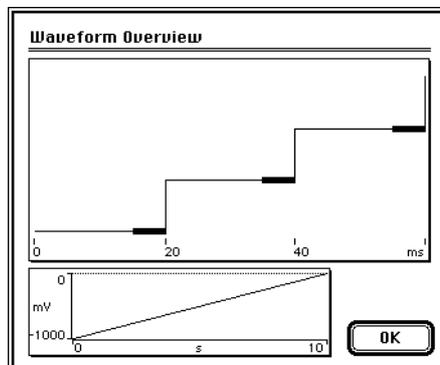
## Rest Time

これはスキャンが始まる前に、初期電位が固定される時間の長さです。1 ~ 60 秒の間が通常適切な長さで、腐食実験にはこれよりかなり長い時間が必要かもしれません（ポテンシオダイナミック分極、または分極抵抗実験）。

## View ボタン

View ボタンをクリックすると、現行パラメータの波形へ適用された結果が表示できます。パラメータが正しく設定されてある場合、Waveform Overview ダイアログが表われます (図 7-6)。ステップとサンプリング周期含む波形の小さな部分をディスプレイします (赤い太線部分)。パラメータが最大範囲を越えた場合や不適切に入力されている場合、不適切な点を表示するエラーダイアログが表われます。

図 7-6  
典型的な LSC 技法の  
Waveform Overview ダイアロ  
グボックス



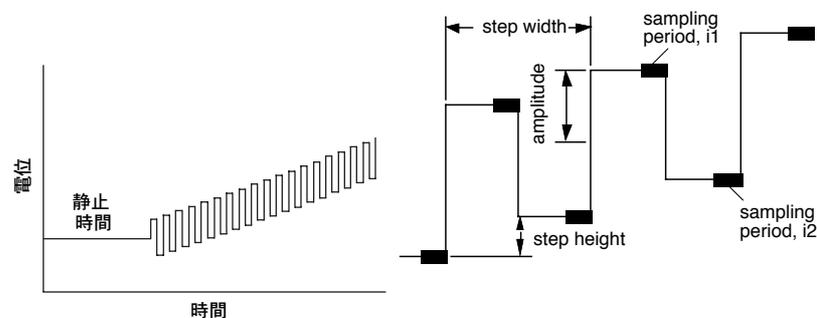
## 方形波ボルタメトリ

方形波ボルタメトリ (SWV) では、方形波サイクルが階段ランプ波の各ステップに加えられます。このテクニックは Osteryoung Square Wave Voltammetry と呼ばれています。多くの方形波サイクルが各ステップで生成されるタイプのものは Baker Square Wave Voltammetry と呼ばれますが、これは EChem には含まれていません。

SWV は非可逆過程の信号を部分的に抑制しながら、可逆還元反応からの信号を表示するという利点があり、化合物キャラクタリゼーション用の大変パワフルな技法です。高感度、高速ストリッピング解析に大変役立ちます。

方形波ボルタメトリに使用される波形は図 7-7 で図示されています。方形波の振幅値はピークの半分の値に定義されています (サイン波の振幅値と同様の定義です)。電流のサンプリングとアベレージングは上向きステップと下向きステップの終点で行われます。各ステップでの 2 つのデータポイントは電位 / 電流座標 (E1, i1) と (E2, i2) で表わされています。

SWV は荷電電流を選別できる機能と線形スイープ手法の速度が組み合わせたかなり人気のある方法です。(微分パルスボルタメトリに類似)。上向きステップ電流  $i_1$  と下向きステップ電流  $i_2$  の差分値はステップ幅期間中に平均電位に対して表示されます。この様に実験の各ステップでの画面に表示されたデータポイントの座標は次の式で与えられます。



$$([i_1-i_2], [E_1+E_2]/2)$$

2 つの電流値、 $i_1$  と  $i_2$  はこれらの名前の行列として保存されていますが、Display メニューの Sampling Display を選択することで、別々に表示できます (図 7-8)。

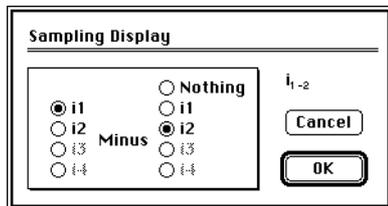
SWV のデフォルト設定は  $i_1-i_2$  をディスプレイします ( $i_3$  と  $i_4$  は方形波ボルタメトリには用されません。 $i_2$  Minus Nothing を選択すると、ディスプレイするグラフを変えます。各パルスの一番上の電流値が表示されます。

時により SWV ランでは少々高いゲイン設定のため多くの信号がオフスケールとなって小さなピークが発生することがあります。デフォルト設定では  $i_1-i_2$ 、電流値  $i_1$  と  $i_2$  の差分値です。しかし  $i_1$  と  $i_2$  が大きな電流値を含んでいる場合があります。この場合はゲイン設定をスケール内に収まるよう低めに

図 7-7  
Square Wave Voltammetry の  
用語の定義

図 7-8

Data Selection ダイアログボックス



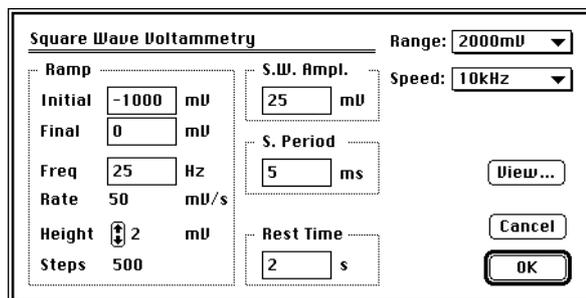
設定するとよいでしょう。これは Sampling Display コマンドでチェックできます。もし電流値  $i_1$  と  $i_2$  が大きくて比較的同じ値の場合、差分  $i_1-i_2$  は小さくなるでしょうが、高いゲインは設定しないでください。

## パラメータ

Square Wave Voltammetry がテクニックメニューから選択されると、Square Wave Voltammetry ダイアログボックスが表われます (図 7-9)。ふさわしいパラメータを適切なスペースに入力して、テクニックを作業に合うように変更することができます。

図 7-9

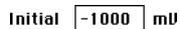
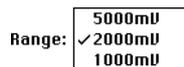
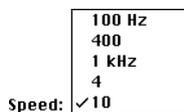
Square Wave Voltammetry ダイアログボックス



OK ボタンをクリックすると変更が有効となります。Cancel ボタンをクリックすると、保存されずに取り消しできます。

## Speed Menu

データ記録速度は通常 10 kHz の速さに指定されています。



## Range

Range ポップアップメニューは適用電圧のフルスケールレンジを選択します。3つのレンジが有効です。± 1000 mV で 0.5 mV 分解能、± 2000 mV で 1 mV 分解能、± 5000 mV で 2.5 mV 分解能 (表 7-1)。2000 mV レンジが通常選択されています。

Final  mV

## Initial (Potential)

このテキストボックスではランプ波の初期（開始）電圧を設定します。レンジの選択範囲内で任意の値を設定できます。Initial Potential は最初の方波サイクルの中間点です。

Freq  Hz

## Final (Potential)

ランプ波が終了する点での電圧値です。レンジ設定範囲内から任意の値を選択できます。最終電圧は初期電圧より更にマイナスか（負のスキャンで）、または初期電圧より更にプラス（正のスキャンで）になります。Final Potential は最後の方波サイクルの中間点です。

## Frequency

方波の周波数です。レンジ 5-60 Hz の周波数が良い結果を与えます。ただし、微小電極、または RAM 電極を使用した場合、数百（または数千）ヘルツの周波数が用いられます。e-corder では、最高 5000 Hz の周波数が適用できます。初期のモデルでは 500 Hz を超えての使用はできません。

方波の周波数はステップ幅と次ぎの式で関係します：

$$\text{StepWidth} = \frac{1}{\text{Frequency}}$$

Height  mV

方波ボルタメトリでは、ステップ幅はそのタイムベースの倍数であるべきです。従って、すべての周波数は使用できません。

## (Step) Height

1-2.5 mV の標準値が理想的です。10 mV 以上の値では通常、精密な解析作業に十分な電位分解能は期待できません。ステップの高さと周波数はスキャンレートと以下のように関係します：

$$\text{ScanRate} = \text{Frequency} \times \text{StepHeight}$$

S.W. Ampl.

mV

## Steps

この値は自動的に演算されます。次ぎの公式に従って、ランプ波のステップ数を演算します：

$$\text{Steps} = \frac{|\text{FinalPotential} - \text{InitialPotential}|}{\text{StepHeight}}$$

S. Period

ms

Rest Time  
2 s

View...

## S.W. Ampl. (Square Wave Amplitude)

これは方形波のパルスの半分の高さです。標準の振幅は 10–50 mV のレンジ内にあります。初期の方形波サイクルが負方向で始めたい場合には、負の振幅を使用してください。

## S.(ampling) Period

電流データがサンプリング、アベレージングされる周期で、各ステップ（上向き、下向き）の終点にきます。サンプリング周期は荷電電流が減少するためには通常ステップ幅（= 1/Frequency）より短くあるべきです。例えば、25 Hz の周波数では、ステップ幅は 40 ms です。故に、サンプリング周期は 40 ms 以下に設定されるべきです（60 Hz または 50 Hz ノイズ干渉を最小限に抑えるための理想的な周期は 16.7 または 20 ms です）。

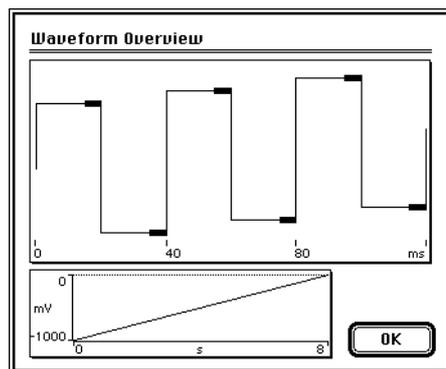
## Rest Time

これはスキャンが始まる前に、初期電位が固定される時間の長さです。1～60 秒間が通常適切な長さです。

## View ボタン

設定したパラメータが有効であるかどうかを決定する最も簡単な方法は View ボタンをクリックすることです。設定したパラメータが論理的に一貫している場合、Waveform オーバービューウィンドウが表われ（図 7-11）、電位波形をディスプレイします。設定した値がレンジ範囲外である場合や、不適切である場合、ダイアログボックスが表われて、問題が何かを警告してくれます。

図 7-10 典型的な Square Wave Voltammetry 技法の Waveform Overview



## ノーマルパルスボルタメトリ

ノーマルパルスボルタメトリでは、値の大きい電位の連続パルスがベース電位以上で作用電極に適用されます。これは言い換えれば、直線的に上昇する電圧がある時間に一定時間経過後ベース電圧まで戻り、その後また次に前の電圧まで上がり、一定時間持続し、またベース電圧まで戻る形の電圧を作用電極に与えるものです。

リバースパルスボルタメトリはベース電位が電気活性基質を電気分解するために選択されるという以外ではノーマルパルスボルタメトリと同様です。適用されたパルスは逆反応を起こします。元の標本が電気分解される時、並行競争反応が起こる場合に便利です。ノーマルパルスボルタメトリが使用される波形は図 7-11 で図示されています。電流は各パルスの終点でサンプリングされ、電位に対してプロットされます。

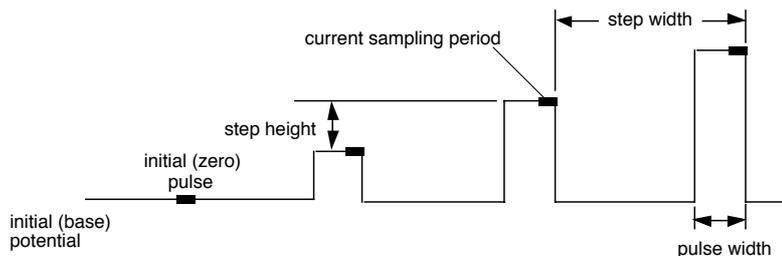


図 7-11

Normal Pulse Voltammetry の用語の定義

## パラメータ

ノーマルパルス実験を設定するための標準ダイアログボックスが表われます (図 7-12)。各パラメータは新しいメニューアイテムを選択するか、コントロール矢印をクリックする方法で任意のボックスに新しい値を入力することで変更できます。OK ボタンをクリックされると変更が適用されます。Cancel ボタンをクリックすると、保存されずに変更は取り消しとなります。

Normal Pulse Voltammetry		Range: 2000mV
Ramp		Pulse Width: 10 ms
Initial: -1000 mV		Speed: 10kHz
Final: 0 mV		
Rate: 50 mV/s	S. Period: 5 ms	View...
Width: 40 ms		Cancel
Height: 2 mV	Rest Time: 2 s	OK
Steps: 500		

図 7-12

Normal Pulse Voltammetry ダイアログボックス

Speed:  100 Hz  
 400  
 1 kHz  
 4  
 10

Range:  5000mV  
 2000mV  
 1000mV

Initial  mV

Final  mV

Rate  mV/s

Width  ms

Height  mV

## Speed

データ記録速度は Speed ポップアップメニューでは通常 10 kHz に設定されています。かなり遅いランプレート (1 mV/s 以下) は遅いサンプリング速度を必要とし、それによって長いステップ幅を必要とします。

## Range

Range ポップアップメニューでは適用電位のフルスケールレンジを選択します。以下の 3 種類のレンジから選択できます;  $\pm 1000$  mV で 0.5 mV 分解能、 $\pm 2000$  mV で 1 mV 分解能、 $\pm 5000$  mV で 2.5 mV 分解能 (表 7-1)。2000 mV レンジが通常選択されています。

## Initial (Potential)

このテキストボックスではランプレートの初期 (開始) 電圧が設定され、2000 mV レンジにおいての  $\pm 2000$  mV と 5000 mV レンジにおいての  $\pm 5000$  mV の間で選択されます。この値は通常電極反応が発生しない値が選択されます (よって、電流はゼロに近くなります)。リバースパルスボルタメトリでは反対に、この電位が基質の完全酸化 (または還元) を発生させるために選択されます。そして、パルスが逆反応を起こします。

## Final (Potential)

ランプレート終了時の電位電圧。2000 mV レンジにおいての  $\pm 2000$  mV と 5000 mV レンジにおいての  $\pm 5000$  mV の間で選択されます。最終電圧は初期電圧より更にマイナスか (負のスキャンで)、または初期電圧より更にプラス (正のスキャンで) になります。これは適用された最後のパルス高の電圧です。これはパルスの頂点が通過すると想像されるランプレートの高さと同定されます。

## (Scan) Rate

ランプレートが生成される速度を mV/秒で設定します。通常マクロ電極では通常  $5 \sim 100$  mV s<sup>-1</sup> の間で設定されます。このパラメータは Initial と Final Potentials、Step Width と Height の設定に従って変化します。

## (Step) Width

各ステップでの電位が固定される時間。値は 0.2 ms 以上にしか設定できません。通常約 2-4 ms が理想的です。ステップ幅、ステップの高さ、スキャン速度以下のように関係しています:

$$StepWidth = \frac{StepHeight}{ScanRate}$$

## (Step) Height

これは連続パルスの高さ (mV) の増加分を定義します。可能な最小ステップは 1 mV です。1-2 mV の標準値が理想的です。

## Steps

この値は自動的に計算され、次ぎの公式に従ってランプ内のステップ数を表示します：

$$\text{Steps} = \frac{|\text{FinalPotential} - \text{InitialPotential}|}{\text{StepHeight}}$$

## Pulse Width

適用されたパルスの時間。可能な最小値は 0.1 ms で、5 から 100 ms の間の値が通常用いられます。パルス幅は電流の非ファラディ成分がサンプリング前に減少するのに十分な長さの幅が必要です。例えば 1 mm<sup>2</sup> のマクロ電極ではパルスの長さは少なくともサンプル時間より数ミリ秒長くする必要があります。

## Rest Time

実際のランプが適用される前に、初期電位がセルに適用される時間です。荷電電流とその他の障害電位を安定させるために、セル電極を予め設定した電位に固定することができます。この時間は通常 1 - 60 秒の範囲です。静止時間がゼロになった時点で直にこのテクニックが開始されます。

## S.(ampling) Period

電流データがサンプリング、アベレージングされる周期で、各パルスの終点にきます。理想的なサンプリング幅は周波数が 60 Hz の時に 20 ms または 16.7 ms です。効果的に電源周波数からの妨害を除去することができます。

## View ボタン

View ボタンをクリックすると、現行パラメータが適用された結果が表示できます。パラメータが正しく設定されてある場合、Waveform Overview ダイアログが電位波形を表示します(図 7-13)。設定した値が範囲を超えている場合や不適切に入力されている場合、不適切な点を表示するエラーダイアログが表われます。

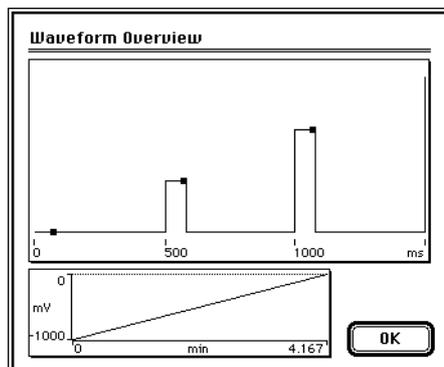
Pulse Width  
10 ms

Rest Time  
2 s

S. Period  
10 ms

View...

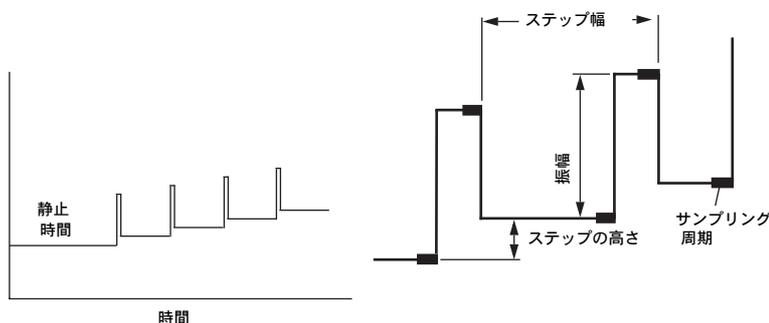
図 7-13  
Normal Pulse Voltammetry 技  
法の Waveform Overview ダイ  
アログボックス



## 微分パルスボルタメトリ

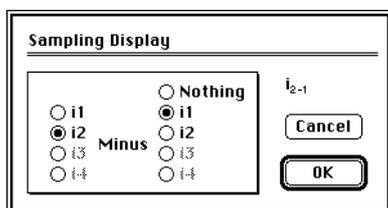
微分パルスボルタメトリ (DPV) は直線的に上昇、下降する電位ランプ波上にスーパーインポーズされた短く、小さい、振幅パルス (通常 50 mV) を使用します。電流は各パルスの前 ( $i_1$ )、後 ( $i_2$ ) にサンプリングされます。電流の差 ( $i_2-i_1$ ) がベースランプの電位に対比してプロットされます。

図 7-14 Differential Pulse Voltammetry 技法の Waveform 用語の定義



2つの電流信号の差を観測します。これら  $i_1$  と  $i_2$  の電流値の値は同様の名称で保存され、Display メニューの Sampling Display を選択すると表示されます。

図 7-15 Sampling Display ダイアログボックス



Data Selection ダイアログ (図 7-15) 表われ、 $i_2$  Minus  $i_1$  をディスプレイをするように定めます ( $i_3$  と  $i_4$  は DPV では使用されません)。  $i_2$  Minus Nothing を選択するとディスプレイのグラフが変化します。各パルスの最上の電流値が観測できます。

Differential Pulse Voltammetry ランは小さなピークを与え、少し高めのゲインで実験を試みた場合、ほとんどの信号がオフスケールとなることが時々発生します。デフォルトディスプレイは  $i_2-i_1$ 、つまり  $i_2$  と  $i_1$  の電流値の差です。  $i_1$  と  $i_2$  のアレイには多くの大きな電流値が含まれているので、低いゲイン設定で記録する必要があります。 Sampling Display コマンドを使用すると、  $i_1$  と  $i_2$  が個別に表示されるので、ゲイン設定の確認ができます。  $i_1$  と  $i_2$  の値が両方とも大きくて、近似値である場合、  $i_1-i_2$  の差は小さくなりますが、高いゲインでデータを記録することはできません。  $i_1$  または  $i_2$  がオフスケールとなるからです。

DPV 実験のパルスの高さを大きくすると、ピーク値は大きくなりますが、分解能は低下します。

Pulse Width を Step Width の丁度半分にすると、Square Wave ボルタメトリ用に使用される波形と同じ波形が生成できます。ただし、次ぎの2点に重要な違いがあります。まず最初に、DPV のデフォルト設定のディスプレイは  $i_2 - i_1$  で、SWV の場合は  $i_2 - i_1$  です。従って、DPV Sampling Display を適切に変更する必要があります。2つ目の違いは、DPV の結果は各パルスのベースの電位に対してプロットされ、一方 SWV では各方形波ステップの平均電位が用いられます。

## パラメータ

Differential Pulse が Techniques メニューから選択されると、Differential Pulse Voltammetry ダイアログボックスが表われます (図 7-16)。

図 7-16  
Differential Pulse Voltammetry  
ダイアログボックス

各パラメータは任意のボックスに新しい値を入力する、新しいメニューアイテムを選択する、コントロール矢印をクリックする方法で変更されます。OK ボタンをクリックされると、変更が適用されます。Cancel ボタンをクリックすると、変更は保存されずに取り消されます。

## Speed Menu

データ記録速度は通常 10 kHz に設定されます。かなり遅いレート (1 mV/s 以下) は遅いサンプリング速度を必要とするので、適度な長さのステップ幅が使用できます。

## Range

Range ポップアップメニューでは適用電位のフルスケールレンジを選択します。以下の3種類のレンジから選択できます。± 1000 mV で 0.5 mV 分解能、± 2000 mV で 1 mV 分解能、± 5000 mV で 2.5 mV 分解能 (表 7-1)。2000 mV レンジが通常選択されています。

## Initial (Potential)

ランプ波の初期 (開始) 電圧です。2000mV のレンジなら ± 2000mV を 5000mV のレンジなら ± 5000mV が選択できます。

Final  mV

## Final (Potential)

ランプ波が終了する点での電圧値です。レンジ設定範囲内から任意の値を選択できます。これは 2000 mV レンジでは± 2000 mV の間に、5000 mV レンジでは± 5000 mV 間に設定されます。最終電圧は初期電圧より更にマイナスか（負のスキャンで）、または初期電圧より更にプラス（正のスキャンで）になります。最終電圧は初期電圧とは同じ値になり得ません。

Height  mV

## (Step) Height

これはミリボルト単位の各電圧ステップの振幅です。有効な最小ステップは 1 mV です。1 ~ 10 mV の間の値が理想的です。このパラメータをできるだけ小さな値に維持してください。

Rate  mV/s

## (Scan) Rate

ランプ波が生成される速度を mV / 秒で設定します。通常 1 ~ 25 mV s<sup>-1</sup> 間で設定されます。スキャン速度を大きくするとピーク分解能は低下します。しかし、過度に低いスキャン速度は極端に長い解析時間を要します。

Width  ms

## (step) Width

各ステップの時間（パルス時間を含む）。各パルス間の周期でもあります。パラメータは Scan Rate と Step Height の設定に応じて変化可能です。パラメータは通常 0.5 s ~ 4 s の間に設定されます。Step Width と Step Height と Scan Rate の関係は次ぎの式で表わせます：

$$\text{StepWidth} = \frac{\text{StepHeight}}{\text{ScanRate}}$$

## Steps

それぞれのテキストボックスに設定された初期電圧（initial voltages）、最終電圧（final voltages）、ステップの高さ（step height）から割り出されたランプ波内のステップ数を示す読み取り値です。ステップの数とその他のパラメータの関係は次ぎの式で表わせます：

$$\text{Steps} = \frac{|\text{FinalPotential} - \text{InitialPotential}|}{\text{StepHeight}}$$

## Pulse Width

Pulse  ms  
Width  mV  
Ampl.  mV

電位ランプ波にスーパーインポーズされたパルスの幅。このパラメータは通常 5 ~ 100 ms のレンジ内に設定されます。パルスの持続時間は電流の非ファラディ成分がサンプリングの前に充分減少するのに充分な長さが必要です。約 1cm<sup>2</sup> の面積をもつ標準ガラス状炭素電極でのサンプリングで電源周波数ノイズを充分除去できる (20ms@50Hz) 範囲で実行された場合は、50ms のパルス幅は適当です。

## Pulse Amplitude

電位ランプ波にスーパーインポーズされたパルスの高さ。これは通常 50–100 mV のレンジで設定されます。値が大きい程、感度が増し（つまり、より大きいピークが生成され）、値が小さい程、分解能が向上します。

Pulse Height は Step Height より大きくあるべきで、そうでなければその次ぎのステップはその前のパルスより高くなります。

## Rest (time)

析出電位が適用される時点からスキャンが開始される時点までの周期です。通常 1 から 5 s の間に設定されます。

Rest Time  
 s

S. Period  
 ms

View...

## S.(ampling) Period

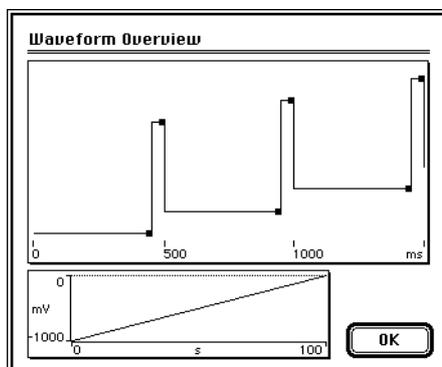
期間中に電流データがサンプリング、アベレージングされ、パルスの前と各パルスの終わりに収集されます。通常このパラメータは 1 ~ 20 ms の間に設定されます。20 ms (50 Hz 電源周波数の場合)、または 16.7 ms (60 Hz 電源周波数の場合) の倍数が電源周波数ノイズを除去します。一般的には、サンプリング周期が長い程ノイズが小さくなります。

## View button

View ボタンをクリックすると、現行パラメータが適用された結果が表示できます。パラメータが正しく設定されてある場合、Waveform Overview ダイアログが電位波形を表示します（図 7-17）。設定した値が範囲を超えている場合や不適切に入力されている場合、不適切な点を表示するエラーダイアログが表われます。

パルスの直前と終点の太線部分の間がサンプリング周期を表わします。Waveform Overview ダイアログボックスではランプ全体（lower）波形と同様に、全波形（upper）の一部の拡大も表示します。

図 7-17  
典型的な Differential Pulse  
Voltammetry の Waveform  
Overview ダイアログボックス



## ストリッピングテクニック

EChem ではこれまで解説してきました4つの標準テクニックのどれか1つを使用して、ストリッピングテクニックが実行できます。EChem は以下をサポートします；

- ・ 線形スイープストリッピングボルタメトリ
- ・ 微分パルスストリッピングボルタメトリ
- ・ 方形波ストリッピングボルタメトリ
- ・ 正常パルスストリッピングボルタメトリ

更に、非標準ストリッピング作業も Cyclic と MultiPulse Techniques でセットアップできます。ストリッピングテクニックは作用電極に分析物を固定して実行します。これは電極の分析物を濃縮し、感度を劇的に高める利点を有します。

この分野での2つの主な方法はカソードストリッピングボルタメトリとアノードストリッピングボルタメトリです。この2つのメソッドは実験の開始前に適用される析出定電圧を使用します。実験後も同様に、洗浄定電圧が一定時間持続されます。

### アノードストリッピングボルタメトリ

アノードストリッピングテクニックは通常作用電極として、水銀を使用します。懸垂型水銀滴下電極 (HMDE)、または水銀フィルム電極 (MFE) が用いられるでしょう。水銀の機能は溶液中の金属イオンが還元される時に電極の表面をメッキされ (溶解) 金属で amalgamate します。固体電極も使用できますが、水銀の方が優れた反応を示します。

実験の前、析出電位が水銀作用電極に適用される時に還元が始まります。通常溶液を攪拌している間、この電位が持続されるので、標本の金属イオンは水銀電極内に濃縮されます。析出電位は検知されたほとんどの electropositive 金属のピーク電位よりも少なくとも 0.2 V 以上が減少します。

析出過程はか希釈された液中 (ppb または ppt) ではかなり大量の濃縮過程と金属イオン濃縮が行われます。元液の希釈が進めば進むほどイオンは増加します。そして析出ステップは長くなります。つぎにパラメータの推定初期設定を Table 7-4 に示します。

Table 7-4 分析物蓄積の典型的析出時間

蓄積 mol L <sup>-1</sup>	析出時間 (分)
10 <sup>-7</sup>	5
10 <sup>-8</sup>	20
10 <sup>-10</sup>	60

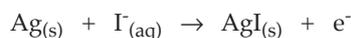
水銀電極内に金属が析出された後、攪拌を停止し、最低 30 秒間静止電位が適用されます。線形スイープボルタメトリ、または標準パルステクニックの 1 つが適用できます。ランプの最後に、酸化洗浄電位が適用され、水銀電極から残留金属が除去されます。この電位は、測定されたほとんどの electronegative 金属のピーク電位より少なくとも 0.2 V 以上の酸化であるべきです

溶液中のすべての金属イオンを析出する必要はありません。単に全く同じ条件下（析出時間と電位、スキャン速度と制限など）で一連の標準サンプルと未知のサンプルに対して実験を繰り返すことが必要です。これにより役立つ濃度対信号のグラフが準備できます。金属イオンの濃度が比較的高い場合、測定前に溶液を希釈し、かつ（あるいは）析出時間が短いことを確認することが大切です。これにより水銀中の金属分析物の析出アマルガムの特質を変化させないことが確認します。濃縮アマルガムはピークに予想しない値を与えたり、1 つの分析物に複数のピークを与えたり、またポテンシオスタットをオーバーロード電流を与えることがあります。

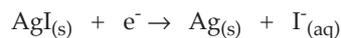
同様の還元電位を使用した金属イオンから生成された密接したオーバーラップピークは錯体（EDTA やジメチルグリオキシムなど）を添加することで分離することがあります。この金属はアクア化金属イオンとしては溶液中に存在せず、異なる還元電位の錯イオンとして存在します。

## カソードストリッピングボルタメトリ

陰イオンは不溶性塩として電極に固定されます。ハロゲン化物を解析する場合、酸化析出電位をまず銀電極に適用します：



還元電位に引き続くスキャンを使って、銀ハライドが還元する時にハロゲン化物を検出できます。



検出できるその他の陰イオンは硫化物、リン酸塩、ヒ酸塩、亜ヒ酸塩などです。作用電極は通常水銀、金、銀でできています。

## パラメータの設定

どのストリッピングテクニックが Technique メニューから選択されても、ダイアログボックスが表われます（図 7-18）。このダイアログボックスはボックスの下の部分に Deposition と Cleaning のコントロールが示されていることを除いては非ストリッピングテクニックのダイアログボックスと同様です。deposition と cleaning の両方の電位とタイム周期を設定できます。どのストリッピングテクニックも最初に deposition が実行され、次に実際のテクニックが適用され、それから cleaning が実行されます。

Deposition と Clean の Time 周期の両方とも、タイトルの隣のチェックボックスを使用してオフに設定できます。Deposition と Clean Time 周期の両方をオフに設定すると、基本のテクニックのみが有効となります。例えば、サイクリックボルタメトリ用する場合、特殊な実験を行う場合以外は、両方のチェックボックスをオフにしておいてください。

図 7-18

標準の Linear Sweep Voltammetry 技法のダイアログボックスの Stripping バージョン例

ランプとパルスパラメータは対応する非ストリッピングテクニックと同じ方法で設定します。これらのパラメータに関する説明は対応する非ストリッピングテクニックを参照ください。

### Deposition potential

このポテンシャルは一定の周期（通常数分）の間適用され、Range セットアップの範囲内で設定できます。

Pot.  mV

### Deposition Time

析出電位が適用される時間（秒単位）です。0.01 秒から最高 9999 秒（2 時間 47 分）までの範囲で任意の時間を入力できます。

Time  s

### Clean Time Potential

スキンの最後に洗浄電位適用できます（通常、約 1 分）。これはレンジ範囲内どの値にも設定できます。

Pot.  mV

### Cleaning Time

Cleaning Potential が適用される時間（秒単位）です。0.01 秒から最高 9999 秒（2 時間 47 分）までの範囲で任意の時間を入力できます。

Time  s

### Stirrer & Gas Controls

スターラーとガスパージの使用が e-corder デジタル出力の Output 1 と Output 2 から出力される TTL ロジックコントロール信号により容易になります（160 頁参照）。Stirrer チェックボックスはデジタル Output 1 を、Gas チェックボックスは e-corder のデジタル Output 2 をコントロールします。デジタル出力信号に関する詳しい説明は「e-corder オーナーズガイド」をご参照ください。e-corder には、デジタル出力信号は装置後面の Multiport コネクタに備わっています。e-corder モデルによっては専用のデジタル出力コネクタが装備されています。デジタル I/O ポートは約 1 mA で 0-5 V を供給します。これは on/off 信号に作動するには充分ですが、スターラーやその他の機器を作動するには充分ではありません。

Stirrer

Gas

**注意事項** : e-corder と滴下水銀電極の接続作業は資格のある電子技術者が行うべきです。

TTL 信号は装置間をオン/オフをインタフェースする簡単な手段です。'TTL high' は約 5V の電圧レベルに対応し、'TTL low' は約 0V の信号に対応します。これらのステータスはビット変数でソフトウェアで制御されます。

Gas と (または) Stirrer チェックボックスをチェックすることで、析出の外部スターラーモーターまたはソレノイドガスバルブの状態を制御することが可能です。これらのチェックボックスは e-corder により供給される 2 本のデジタル出力 (TTL) ラインをコントロールします。これらのコントロールをオンにしておく (各チェックボックスをクリックしておく) と、実験中、任意の時間に対応するデジタル出力がオンになります。Output 1 は Deposition と Cleaning 周期の間オンになり、Output 2 は Deposition 時のみオンとなります。ストリッピング実験の間、スターラーとソレノイドガスバルブをオンとオフに切り替えるのためにこれらの信号を使用したい場合には、ケーブルも作成できます。

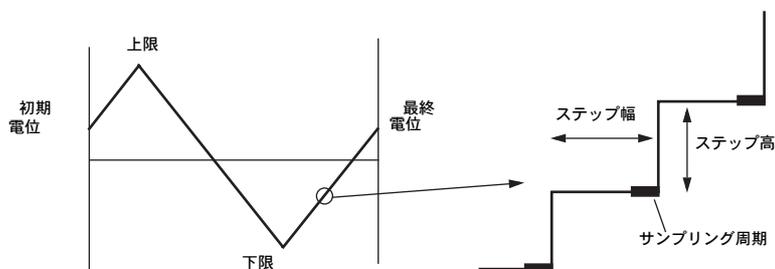
Digital Output パネルをディスプレイしてデジタルの出力ラインの状態をモニタリングできます。

# サイクリックボルタモトトリ

このボルタメトリの電位は線形スイープボルタメトリと同様に、一定の電位で2点の範囲をスイープします。上下限に達すると、電位は同じレートで再びスイープバックします。実験は2点の上下限間のどの電位（初期電位）から開始でき、最終電位で終了します。従って析出数のサイクルが実行できます。このテクニックは通常定性分析のために使用され、新化合物のキャラクタリゼーションに役立ちます。

サイクリックウェーブボルタメトリに使用される理想的な波形が図 7-19 に図示されています。EChem/e-corder などのコンピュータシステムでは、ランプ波は階段波となり（右下の図）、このメソッドは階段波サイクリックボルタメトリと呼ばれることが多くあります。

図 7-19  
Cyclic Voltammetry の  
Waveform の用語の定義



異なる実験員が各ステップの 25%、50%、75%、100% でサンプルを採集しました（この割合は実験条件により異なります）。定性解析では通常著しい差はみられません。EChem の Cyclic Voltammetry メソッドは常に各ステップの終点で電流をサンプリングします。25 ms のサンプリング周期で 100 ms ステップは 0.1 ms 間隔で 75.0–99.9 ms でサンプリングされ（10 kHz スピードモード使用時）、その結果がアベレーシングされます。異なるエリアでの電流値をサンプリングする必要がある場合、ステップの半分ぐらい実行した後でも、Multi Pulse Voltammetry コマンドが使用できます。

電位の上限と下限は溶媒と電解液の選択によって制約を受けます。バックグラウンドスイープ（溶媒と電解液の）が測定されるウィンドウエリアを決定するのに必要です。これらのスイープを実験で使用されたのと同じゲイン設定で実行することを忘れないでください。非水性溶媒を使用した場合、適切な精製と乾燥が実行されることを確認してください。より詳しく内容は『Appendix E』を参照のこと。

## パラメータ

Techniques メニューから Cyclic Voltammetry を選択してください。Staircase Cyclic Voltammetry ダイアログボックスが表われます（図 7-20）。

ボックスに新しい値を入力する、新メニューアイテムを選択する、コントロール矢印をクリックすることで各パラメータの変更が実行できます。OK ボタンをクリックすると変更内容が有効となります。Cancel ボタンをクリックすると、変更は保存されずに取り消しとなります。

図 7-20

Staircase Cyclic Voltammetry  
ダイアログボックス

## Speed Menu

データ記録速度は通常 10 kHz に設定されています。かなり遅いレート (1 mV/s 以下) は遅い速度になり、それによって適度に長いステップ幅が使用できます。

## Range

Range ポップアップメニューでは適用電位のフルスケールレンジを選択します。以下の 3 種類のレンジから選択できます。± 1000 mV で 0.5 mV 分解能、± 2000 mV で 1 mV 分解能、± 5000 mV で 2.5 mV 分解能 (表 7-1)。2000 mV レンジが通常選択されます。

## Initial (Potential)

これはランプ波の初期 (開始) 電位です。Upper と Lower Potential Limits の範囲内で任意の値を設定できます。基質の酸化と還元が発生しない値が通常選択されます。

## Final (Potential)

ランプ波が終了する点での電位値です。自動的に初期電位と同じ値が設定されます (これでフルサイクルが完了)。

## Upper (Potential Limit)

1つのサイクル内の最大電位値で、Range の範囲内のどの点に設定することが可能です。

## Lower (Potential Limit)

1つのサイクル内の最小電位値で、Range の範囲内のどの点に設定することが可能です。Upper-Lower の差は ± 1000 mV レンジが選択されている場

合は 2 V 以下に、± 2000 mV レンジが選択されている場合は 4 V 以下に、± 5000 mV レンジが選択されている場合は 10 V 以下になるでしょう。

### (Step) Height

Height  mV

Step Height を調節するには矢印をクリックしてください。通常 1 または 2 mV が理想的です。10 mV 以上になると電位軸の分解能が低下します。

### (Scan) Rate

Rate  mV/s

ランプ波が生成されるレートを mV/s の単位で設定します。標準マクロ電極 (1 mm またはそれ以上の直径) では通常 10 ~ 1000 mV/s のレンジ内に設定されます。微小電極 (1 μm 以下から 100 μm の直径) は通常速いスキャンレート用に使用されます。

### (Step) Width

Width  ms

各ステップでの電位が固定される時間。一般的には、最初に Step Height、次に Scan Rate、最後に Step Width の順で (表 7-2) に示される近似値に調整してください。

Step Width(ステップ幅)、Step Height(ステップの高さ)、Scan Rate(スキャンレート)の関係は下記の式で示されます：

$$\text{StepWidth} = \frac{\text{StepHeight}}{\text{ScanRate}}$$

### Steps

1 サイクルの Steps の数は下記の公式によって自動的に決定されます：

$$\text{Steps} = \frac{\text{UpperPotential} - \text{LowerPotential}}{\text{StepHeight}} \times 2$$

Steps が整数でない場合、EChem は実験を実行しません。View または OK ボタンをクリックすると、警告ダイアログが表示されます。この場合、Step Height、または Upper Potential、Lower Potentials を調整して Steps を整数にすることが必要です。

### Rest Time

Rest Time  s

析出電位が適用された後、スキャンが始まるまでの周期。通常 1 ~ 60s の範囲内で設定されます。

Pot.  mV

Time  s

Pot.  mV

Time  s

Cycles  
Number  
of Cycles   
 + Initial Direction

## (Deposition) Pot(ential)

通常は Cyclic Voltammetry には使用されません。スキャンの前の固定された周期で適用される析出電位です。これは Range の範囲内のどこでも設定できます。

## (Deposition) Time

通常は Cyclic Voltammetry には使用されません。析出電位が適用される時間 (秒単位) です。0.01 秒から最高 9999 秒 (2 時間 47 分) までの範囲内で任意の時間を入力できます。静止時間前の周期です。

## (Cleaning) Pot(ential)

通常は Cyclic Voltammetry には使用されません。Cleaning Time の間に適用される電位。Cleaning Potential は作用電極にめっきされた素材を酸化 (または還元) するように設定すべきです。この値はレンジの範囲内のどの値も有効です。

## (Cleaning) Time

通常は Cyclic Voltammetry には使用されません。スキャンの最後で cleaning potential が Cleaning Time で指定された時間適用されます (通常、数秒から 1 分くらい)。

## Cycles

このテキストボックスには必要なサイクルの数を入力します。この数は 100 以下の整数であるべきです。また、Initial Direction チェックボックスを使用して、サイクルの initial direction が選択できます (Initial Potential が Upper と Lower Potential Limits の間にある場合)。

1 回の作業の間で保存されるデータポイントの最大数は 65000 に設定されます。従って 1 回の作業で実行されるサイクル数は次ぎの公式で制限されます:

$$\text{Steps} \times \text{Number of Cycles} \leq 65000$$

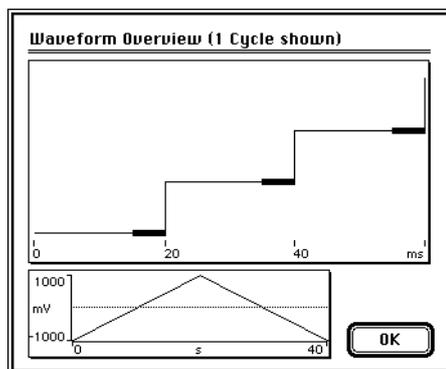
通常 8 ~ 100 スキャンの間での最大値が収録できます (パラメータにより変化)。サイクル数をより増やしたい場合は、最初から作業をやり直すことができます。または Macro を使って、希望の回数作業を繰り返すことができます。ただし、各作業の間隔は短くなります。

## View ボタン

View ボタンをクリックすると、現行パラメータの波形へ適用された結果が表示できます。パラメータが正しく設定されてある場合、Waveform Overview ダイアログが電位波形をディスプレイします (図 7-21)。パラメータが最大範囲を超えた場合や不適切に入力されている場合、不適切な点を表示するエラーダイアログが表われます。

図 7-21

Cyclic Voltammetry の  
Waveform Overview ダイアロ  
グボックス



## 他社製のポテンシostatを使用したサイク リックボルタメトリ

e-corder ポテンシostatはスキャン後、自動的に電極をアイソレートします。しかし、他社製のポテンシostatを使用の場合、数秒間 Final Potential と同等の Cleaning Potential を設定したい場合があります。e-corder からの信号がゼロボルトに切り替わる前に電極をアイソレートする時間があります。同様に静止時間を延長して、スキャンが始まる前にポテンシostatを standby から real に切り替える時間として使えます。

## マルチパルスボルタメトリ

マルチパルスボルタメトリテクニックを使用することでユーザは独自の波形を生成できます。階段ランプ波とランプ波のステップごとに1つ、または2つのパルスを加えて作成します。これらのパルスは正でも負でも、スキャン中の増加、減少、どちらもあり得ます。このダイアログを使って、ユーザは定期的に使用する多くのテクニックの中から任意のものを定義できます。また、独自のパルスシーケンスを定義することも可能です。更に、最高4つの電流サンプリングウィンドウを選択して、それぞれの位置と持続時間を個別に設定できます。

Multi Pulse メソッドを含む Macros を記述することで、また Settings ファイルに MultiPulse パラメータを保存することで様々な信号のライブラリが作成でき、いつでも使用できます。これを使用すると、作業の自動化が図れます。

非標準ボルタメトリ、またはサイクリック方形波ボルタメトリ作業をセットアップしたい場合、Pulse Width を Step Width の丁度半分に設定しておく必要があります。Sampling Display を i1-i2 に合わせて調節しておいてください。MultiPulse Voltammetry のデフォルトディスプレイは各パルスのベースで電流対電位のプロットを示します。Square Wave Voltammetry テクニックでは、各ステップの平均電位が使用されます。

### パラメータ

マルチパルス技法を使用するには、Techniques メニューから Multi Pulse を選択します。MultiPulse ダイアログが表示されます (図 7-22)。

図 7-22

Multi Pulse Voltammetry 技法  
ダイアログボックス

The dialog box 'Multi Pulse Voltammetry' is shown with the following settings:

- Range: 2000mV, Speed: 10kHz
- Ramp**: Initial: -1000 mV, Final: -1000 mV, Rate: 10 mV/s, Width: 200 ms, Height: 2 mV, Steps: 2000
- Pulse 1** (checked): Start: 75 ms, Height: 15 mV, Inc.: 0 mV, Width: 20 ms
- Pulse 2** (checked): Start: 180 ms, Height: 30 mV, Inc.: 0 mV, Width: 20 ms
- Rest Time**: 2 s, **Cyclic** (checked), **Sampling...**, **Params...**, **View...**
- Deposition** (unchecked): Pot. [ ] mV, Time [ ] s, **Stirrer** (unchecked), **Gas** (unchecked)
- Clean Time** (unchecked): Pot. [ ] mV, Time [ ] s
- Buttons**: **Cancel**, **OK**

各パラメータは新しいメニューアイテムを選択するか、コントロール矢印をクリックする方法で任意のボックスに新しい値を入力することで変更できます。OK ボタンがクリックされると変更が適用されます。Cancel ボタンをクリックすると、保存されずに変更は取り消しとなります。

## Ramp パラメータ

Ramp パラメータがまず最初に調節されます。線形スイープボルタメトリに使用されるパラメータと同様の機能です。

### Speed

Speed:    
  
  
  
 10

データ記録速度は通常 10 kHz に設定されています。かなり遅いランプレート (1 mV/s 以下) は遅いサンプリング速度を必要とするので、長いステップ幅が使用できます。

### Range

Range:   
 2000mV  
 1000mV

Range ポップアップメニューでは適用電位のフルスケールレンジを選択します。以下の 3 種類のレンジから選択できます。± 1000 mV で 0.5 mV 分解能、± 2000 mV で 1 mV 分解能、± 5000 mV で 2.5 mV 分解能 (表 7-1)。2000 mV レンジが通常選択されています。

### Initial (Potential)

Initial  mV

ランプ波の初期 (開始) 電圧です。2000 mV レンジにおいての ± 2000 mV と 5000 mV レンジにおいての ± 5000 mV の間で選択されます。

### Final (Potential)

Final  mV

ランプ波終了時の電位電圧。2000 mV レンジにおいての ± 2000 mV と 5000 mV レンジにおいての ± 5000 mV の間で選択されます。初期電位とは異なる値であるべきです。最終電圧は初期電圧より更にマイナスか (負のスキャンで)、または初期電圧より更にプラス (正のスキャンで) になります。

### (Scan) Rate

Rate  mV/s

ランプ波が生成されるレートを mV/秒で設定します。通常腐食作業では  $1 \text{ mV s}^{-1}$  以下で、その他の作業では通常  $5 \sim 1000 \text{ mV s}^{-1}$  レンジ内で設定されます。より速いスキャンレートはより高いバックグラウンド信号を導きます。

### (Step) Width

Width  ms

各ステップの電位が固定される時間。ステップ幅、ステップの高さ、スキャンレートが以下のように関係しています：

$$\text{StepWidth} = \frac{\text{StepHeight}}{\text{ScanRate}}$$

### (Step) Height

Height  mV

各ステップのサイズです。このパラメータの値は実行された実験により変化します。しかし通常 10 mV 以下です。

## Steps

テキストボックスに設定された Initial Potential、Final Potential、Step Height の値に従って、ステップ数が読み取られます。ステップ数とその他のパラメータの関係は：

$$\text{Steps} = \frac{\text{Final Potential} - \text{Initial Potential}}{\text{Step Height}}$$

## Rest Time

析出電位が適用されて、スキャンが開始されるまでの周期です。通常、腐食作業には 1～5s、またはそれより大きい値に設定されます。

Rest Time  
2 s

Cyclic  
Params...

## Cyclic

Cyclic チェックボックスをクリックすると、Params... ボタンがアクティブになります。これにより、自動的に Initial Potential と等しい Final Potential を設定します（これによりサイクルが完成します）。

## Params...

Params... ボタンをクリックすると、Cyclic Parameters ダイアログボックスが表われ（図 7-23）、サイクリック波形の設定ができます。スキャンの Upper と Lower Limit、Number of Cycles、スキャンの Initial Direction（Initial Potential が Upper と Lower Potential の範囲内にある場合）が設定できます。これらのパラメータに関する詳しい内容は Cyclic Voltammetry の項を参照ください。

図 7-23

Cyclic Parameters ダイアログ  
ボックス

Cyclic Parameters

Limits

Upper 1000 mV

Lower -1000 mV

Cycles

Number of Cycles 1

+ Initial Direction

Cancel

OK

<input checked="" type="checkbox"/> Pulse 1	
Start	75 ms
Height	15 mV
Inc.	0 mV
Width	20 ms

Start 75 ms

Height 15 mV

Inc. 0 mV

Width 20 ms

Sampling...

## パルスを定義する

階段ランプ波の各ステップは2つのパルスが使用されます。各パルスはパルスパネルの左上角にあるボックスをクリックすることによってアクティブになり、適切なパラメータが入力できます。

### (Pulse) Start

各パルスのタイミングはベースランプの各ステップの最初にリンクします。例えば、Start ボックスに 20 ms を入力した場合、これはステップの開始後 20 ms でパルスがアクティブになることを意味します。パルスは各ステップの間いつでも開始され、Step Width より小さくなければなりません。波形を作成する際に、0 ms でパルスを開始することや同じ時間に2つのパルスを同時に開始することは避けてください。同時発生するイベントの開始には短い遅れ（数マイクロ秒）が生じます。同じ形の波形はステップの最後の方にパルスをおくことによって作成できます。

### (Pulse) Height

電位ランプ波にスーパーインポーズされたパルスの高さ。パルスの高さの値は階段ランプ波へ加算されることに注意してください。2つのパルスがオーバーラップされた場合、ランプとパルス電位がこの周期で共に加算されます。

### Inc(rement)

連続ステップのパルスはこの値で増加します。

### Width

パルスの持続時間はパルス全体が電位ランプ波の1ステップ内で生じるように設定すべきです。

これは例をあげて説明するのがベストです。図 7-24 で示されたダイアログボックスでは2つの基本的なパルスを設定しています。各パルス共に 100 ms の長さで、ステップ幅は 500 ms です。View... ボタンをクリックすると、Waveform Overview ウィンドウがランプのいくつかのステップをディスプレイします（図 7-25）。

## Sampling ダイアログ

Multi Pulse ダイアログで Sampling... ボタンをクリックすると、Sampling Time ダイアログボックス（図 7-26）がアクティブとなります。このダイアログボックスでは最高4つのサンプリング周期を指定できます。各サンプリング周期 (i1、i2、i3、i4) の開始時間と持続時間を選択できます。

ダイアログボックスは4つのパネルに分かれ、それぞれのパネルで各サンプリング周期のコントロールが指定できます。

図 7-24

Multi Pulse ダイアログボックス  
の設定例

図 7-25

図 7-24 に示した設定で生成  
した Waveform Overview  
ダイアログ

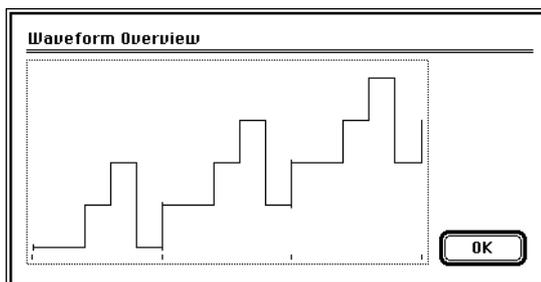
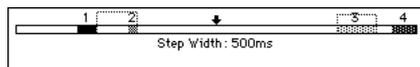


図 7-26

Multi Pulse ボルタメトリ技法  
の Sampling Time ダイアログ  
ボックス

各サンプリング周期は各パネルの左上の角にあるチェックボックスをクリックするとアクティブとなります。Start テキストボックスは各サンプリング周期の開始時間、つまりランプ波の各ステップの始まりを指定します。各サンプリング周期の相対的位置はダイアログボックスの下部で表示されます (図 7-26)。



すべてのサンプリング周期は経時的順序で並びます。ポイント 1 はポイント 2 の前にきます。サンプリング周期をオーバーラップすることはできません。

20 ms の複数倍であるサンプリング周期は 50 Hz の周波数ノイズを除去します (60 Hz の周波数ノイズには 16.7 ms の複数倍を使用してください)。

EChem では通常各ステップ内のベースランプ波の電流対演算電位をプロットします。ステップ内のどの点の電位を測定することも可能です。特定のポイントでの電位をサンプリングするには E sample サブダイアログをご使用ください。

Calculated (演算電位を使用) または Sampled のどちらかを選択します。Sampled を選択すると、各ステップ内のサンプリングする電位を指定することができます。これらのサンプリングされた電位の結果は I 対 E、E 対 I、IE 対 t モードでディスプレイされます。

図 7-27  
サンプリング周期インジケータバー

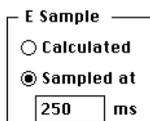
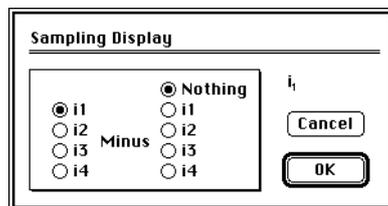


図 7-28  
Sampling Display ダイアログボックス



## Multi Pulse データをディスプレイする

Display メニューの Sampling Display... を選択すると、そのダイアログボックスが表われます (図 7-28)。このダイアログではグラフの値を i1、i2、i3、i4、またはそらの任意の 2 つ値の差から選択できます。より複雑な関数をディスプレイする必要がある場合には、データを表計算やグラフィック系アプリケーションに転送することが必要です。

## マルチパルスアンペロメトリ

マルチパルスアンペロメトリ技法を適用すると、一定電位とパルスアンペロメトリといくつかのボルタメトリ作業が実行できます。適用される波形はベース電位に最高2つのパルスを追加することで作成されます。これらのパルスは正でも負でも、スキャン中の増加、減少、どちらもあり得ます。このダイアログを使って、ユーザは定期的に使用する多くのテクニックの中から任意のものを定義できます。また、独自のパルスシーケンスを定義することも可能です。更に、最高4つの電流サンプリングウィンドウを選択して、それぞれの位置と持続時間を個別に設定できます。

使用するメソッドを記録する Macros を作成することで、また Settings ファイルにパラメータを保存することで様々な信号のライブラリが作成でき、いつでも使用できます。これを使用すると、作業の自動化が図れます。

### パラメータ

このテクニックを使用するには、Techniques メニューから Multi Pulse Amperometry を選択します。ダイアログボックス (図 7-29) が表われます。

図 7-29 Multi Pulse Amperometry ダイアログボックス

各パラメータは新しいメニューアイテムを選択するか、コントロール矢印をクリックする方法で任意のボックスに新しい値を入力することで変更できます。OK ボタンをクリックされると変更が適用されます。Cancel ボタンをクリックすると、保存されずに変更は取り消しとなります。

### Base potential

Potential  mV

まず最初にベース電位を設定します。Range 設定の範囲内から選択してください。

100 Hz
400
1 kHz
4
Speed: <input checked="" type="checkbox"/> 10

5000mV
<input checked="" type="checkbox"/> 2000mV
1000mV

Steps <input type="text" value="1000"/>
---

Width <input type="text" value="20"/> ms
--

Duration 3 min 20 s

Rest Time
<input type="text" value="2"/> s

<input checked="" type="checkbox"/> Pulse 1
Start <input type="text" value="100"/> ms
Height <input type="text" value="100"/> mV
Inc. <input type="text" value="0"/> mV
Width <input type="text" value="50"/> ms

start <input type="text" value="100"/> ms
---

## Speed

データ記録速度は通常 10 kHz に設定されています。かなり長いサンプリング周期は遅い速度を必要とします。最高 4095 サンプルが 1 つのサンプリング周期でアベレージング可能です。

## Range

Range ポップアップメニューでは適用電位のフルスケールレンジを選択します。以下の 3 種類のレンジから選択できます。± 1000 mV で 0.5 mV 分解能、± 2000 mV で 1 mV 分解能、± 5000 mV で 2.5 mV 分解能。

## Steps

作業の間採集されるステップの総数をここで入力します。16000 未満の値を入力してください。

## Step Width

作業の 1 つのステップが採集される時間（ベース電位 + パルス 1 + パルス 2）。

## Duration

Duration は作業にかかる総時間で、自動的に以下の公式で計算されます：

$$Duration = Steps \times StepWidth$$

## Rest Time

析出電位適用されて、スキャンが開始されるまでの周期です。通常、腐食作業には 1 ~ 60 s の範囲内、またはそれより長い値に設定されます。

## パルスを定義する

各ステップには最高 2 つのパルスが適用されます。各パルスはパルスパネルの左上角にあるボックスをクリックすることによってアクティブになり、適切なパラメータが入力できます。

### (Pulse) Start

各パルスのタイミングはベースランプの各ステップの最初にリンクします。例えば、Start ボックスに 100 ms を入力した場合、これはステップの開始後 100 ms でパルスがアクティブになることを意味します。パルスは各ステップの間いつでも開始され、Step Width より小さくなければなりません。

Height  mV

### (Pulse) Height

パルスの高さ。ベースとパルス電位の合計が Range セットアップを超えないように注意してください。

パルスの高さの値がベース電位に加えられます。2つのパルスがオーバーラップする場合、ベースと2つのパルス電位のすべてがこの周期中に加えられます。

Inc.  mV

### Inc(rement)

連続ステップのパルスがこの値で増えます。ゼロ以外の数値を入力してください。電位は作業中、ランプ波の様に変化します。

Width  ms

### Width

パルスの持続時間はパルス全体が作業の1ステップ内で生じるように設定すべきです。

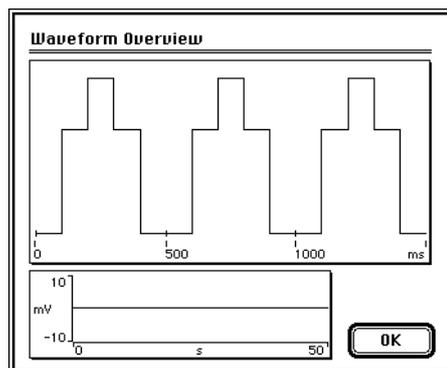
これは例をあげて説明するのがベストです。図 7-30 で示されたダイアログボックスでは2つの基本的なパルスを設定しています。各パルス共に 100 ms の長さで、ステップ幅は 500 ms です。

図 7-30

Multi Pulse Amperometry 技法  
の設定例

図 7-31

The 図 7-30 の設定での  
Waveform Overview



View... ボタンをクリックすると、Waveform Overview ウィンドウがラン  
プのいくつかのステップをディスプレイします (図 7-31)。

## Sampling ダイアログ

Multi Pulse ダイアログの Sampling... ボタンをクリックすると、  
Sampling Time ダイアログボックス (図 7-26) がアクティブとなり  
ます。このダイアログボックスでは最高 4 つのサンプリング周期を指  
定し、各サンプリング周期 (i1、i2、i3、i4) の開始時間と持続時間  
を選択できます。

ダイアログボックスは 4 つのパネルに分かれ、それぞれのパネルで各  
サンプリング周期のコントロールが指定できます。MultiPulse  
Voltammtery テクニックの Sampling Dialog の項で説明した同じや  
り方でパラメータを調節してください。

20 ms の複数倍であるサンプリング周期は 50 Hz の周波数ノイズを  
除去します (60 Hz の周波数ノイズには 16.7 ms の複数倍を使用し  
てください)。

Sampling...

Display	
Display Settings...	
Go To Page...	%G
Show Overlay	
Overlay All	%A
Overlay None	%H
Overlay Display Settings...	
Sampling Display...	
Don't Subtract Background	
Set Background	
Clear Background	

## MultiPulse アンペロメトリックデータをディスプレイする

既存のデータディスプレイには、Display メニューの Sampling Display... を選択すると、そのダイアログボックスが表われ (図 7-28)、このダイアログではグラフの値を i1、i2、i3、i4、またはそらの任意の 2 つ値の差から選択できます。より複雑な関数をディスプレイする必要がある場合には、データを表計算やグラフィック系アプリケーションに転送することが必要です。

## Apply Technique... コマンド

EChem ファイルは異なるパラメータを有する複数のテクニックを適用した、種類の異なる様々な実験を含んでいる場合があります。特定のページ (ラン) のテクニックやパラメータを次ぎのスキャンに使用したい場合は、ディスプレイしたいページのページボタンをクリックして、Techniques メニューの Apply Technique... コマンドを選択してください。そのランに使用されたセッティングのパラメータエントリダイアログが表示されます。希望に応じて、どのパラメータも変更可能です。OK ボタンをクリックすると、変更したパラメータを適用した次ぎのスキャンを開始できます。

## ポーラログラフテクニック

**注意事項** : e-corder と滴下水銀電極の接続作業は資格のある電子技術者が行うべきです。

TTL 信号は装置間をオン／オフでインタフェースする簡単な手段です。“TTL high” は約 5 V の電圧レベルに対応し、“TTL low” は約 0 V の信号に相当します。これらのステータスは‘ビット’変数でソフトウェアで制御されます。

図 7-32

Digital IO パネル。Output 3 がオン表示されていれ、Output 1、2、4 がオフ表示になっています。ほとんどの e-corder e モデルでは Output 1 と 2 のみが表示されます。



e-corder を使用の場合、各ステップの始まりに同期した TTL パルス信号 (約 5 V の振幅で 10 ms の持続期間) を供給することにより滴下水銀電極 (DME) が使用しやすくなります。このパルスは e-corder 装置の後部パネルに備わった TTL デジタル出力ラインの Output 4 から供給されます。ピン接続に関する詳しい内容は「e-corder オーナーズガイド」を参照ください。

この信号はあらゆる EChem 技法にいつでも適用できます。ただし、TTL パルスの持続時間が 10 ms なので、採用する技法はステップ幅を 10 ms 以上にしなければなりません。これにより、信号はステップ間の静止時間に返ります。滴下速度は絶対に 100 / 秒以下であるべきです。TTL 信号はタイミング目的のみ適用され、ソレノイド滴下ハンマーを直接動かすほど十分な電流 (milliammpere) が供給できないことに注意ください。十分な電流が必要な場合には、DME に適したアンプ / 電源を準備ください。

更に、デジタル出力の Output 3 は各スキンの始まりでオンになり、実験の終わりでオフになります。懸垂型水銀滴下電極 (HMDE) を使用して、各実験に新しい滴下を適用しながら、連続スイープを採集したい場合、この信号が使用できます。Output 1 と 2 については 118 ページで説明しています。

Edit メニューの Preferences コマンドの Controls サブコマンド (Edit/Preferences/Controls) を選択すると、デジタル出力信号をモニタリングしたり、手動でコントロールすることができます (図 6-1)。次に、Digital IO ディスプレイパネルコントロールを選択してください。Digital IO パネル (図 7-32) は画面の右に表示されます。EChem がスキャンしている時は、パネル上の Output 1、2、3、4 のインジケータがアクティブの時には、緑色に変わります。EChem がスキャンしていない時は、任意の出力のインジケータをクリックすると、その出力がオンとなり、インジケータが緑色になります。各出力の手動操作はスキャンが始まると自動操作に変わってしまいます。Output 4 (滴下ハンマー同調では 10 ms) のインジケータは通常スキャンの間はオフとなっています。10 ms パルスは画面のディスプレイには短すぎるからです。

# 8

## CHAPTER EIGHT

# その他の技法



e-corder では EChem ソフトウェア以外に、Chart と Scope ソフトウェアを使用してその他の電気化学技法が実行できます。



Chart と Scope ソフトウェアを使用して、ガルバノスタットとして eDAQ 社製の Potentiostat を利用する方法についても説明しています。



## 始めに

その他の EChem 技法として、Chart や Scope アプリケーションを使用して、以下に紹介する様々な実験が実行もしくは観測できます：

- ・ AC ボルタメトリ：Chart または Scope を使用してモニタリングし、EChem を使用して階段ランプ波形を生成します。
- ・ クロノアンペロメトリ：Chart または Scope を使用してモニタリングを行い、方形波信号を生成します。
- ・ クロノクロメトリ：Chart または Scope を使用してモニタリングを行い、電流信号を積分、あるいは方形波信号を生成します。
- ・ クロノポテンシオメトリ：Chart または Scope を使用して電位信号をモニタリングし、方形波信号を生成します。
- ・ 高速スキャン技法：Chart または Scope を使用してモニタリングを行い、Scope を使用してポテンシオスタットへの電位ランプ波信号（最高 500 V/s）を生成し、荷電電流を減算します。
- ・ 定電位電解、または定電流電解と電気合成：Chart または Scope を使用してモニタリングを行い、ポテンシオスタットへの電位信号を生成します。
- ・ 回転リングディスク電極：Chart を使用して、e-corder で最高 2 つまでの電流と 2 つの電位信号をモニタリングします。
- ・ 滴定：Chart または Scope を使用してアンペロメトリック、またはポテンシオメトリックセンサーからの電流信号をモニタリングします。  
eDAQ 社製  $\mu$ Pump を自動ビュレットとして使用できます。
- ・ 水晶発振子微量天秤：Chart を使用して、電位と質量変化をモニタリングします。
- ・ アンペリメトリック検出（クロマトグラフィ用）：Chart を使用して、検出器からの出力をモニタリングします。
- ・ バイオセンサー、PH とイオン選択電極、伝導電極、 $dO_2$  センサーのメーターのモニタリング。

## AC ボルタメトリ

EChem は AC ボルタメトリ研究用として開発されたわけではありませんが、e-corder と併用することでこのテクニックを適用する方法が幾通りかあります。既存のポテンシオスタットや波形生成システムで AC ボルタメトリ作業が可能な場合、その結果を Chart または Scope を搭載した e-corder システムで記録できます。この場合、e-corder は従来のチャートレコーダとして機能します。

また、EChem は線形スweepやサイクリックボルタメトリモードを備えたポテンシostatをコントロールする機能も備えています。それらのポテンシostatを用いて AC 波形を生成できます。EChem で生成した階段ランプ波形のステップ幅が AC 波形の周期よりかなり長い場合は、良好な結果が得られます。例えば、AC 励起が 50 ms の周期で 20 Hz である場合、ステップ幅は最低 200 ms になるように注意してください。

EChem をポテンシostat、AC 波形生成器、アンプの AC ロックイン増幅器に接続した e-corder に使用することも可能です。EChem と AC 波形の両方がポテンシostatに統合されます。この場合もやはり、階段ランプ波形のステップ幅が AC 波形の周期よりかなり長くなるように注意してください。

## 高速スキャン技法

微小電極を使用したテクニックには超高速のスキャン速度が必要なものがあります。EChem は超高速を必要としない電気化学技法用に開発されています。EChem で可能な最小のステップ幅は 0.1 ms です (表 7-1)。スキャン速度の最大値は約 80 V/s、約 30 V/s (それ以外の e-corder モデル) で、適用された電位ランプ波のステップの高さを適度に小さく維持します。線形スweepやサイクリックボルタメトリ用に高速スキャン速度が必要な場合は、Scope と Chart を使用してください。Chart と Scope は両方とも、e-corder のアナログ出力のコントロールと、ポテンシostatの作動に適した波形の生成に使用可能な Stimulator と Output Voltage コマンドを備えています。

Chart と Scope の 2 チャンネル使用では最高 40,000 ポイント / 秒、1 チャンネル使用では最高 105 ポイント / 秒までがサンプリング可能です。以下の機能が様々に利用できます：

- ・ 高速スキャン速度可能な他社製ポテンシostatを使用している場合、Scope をデータ記録用のストレージオシロスコープとして使用できます。1 チャンネル使用では最高 100 kHz の速度で最高 2560 ポイントまでが、2 チャンネル使用では最高 40 kHz が収録可能です。
- ・ Chart ソフトウェアを使用すると、1 チャンネルで最高 200 kHz が連続モニタリングできます。より低速なモデルでは、1 チャンネル最高 100 kHz で最高 16000 ポイントまでが記録できます。

Chart または Scope データは、EChem で行われるような有限のサンプリング周期での読み取り値からのアベレージングはされません。各データポイントが 1 つのサンプリング信号のみに対応します。高速で記録された場合、ノイズが増大することがあります。

実験のセットアップの仕方についてのより詳しい説明は Chart と Scope の各「ユーザズガイド」を参照ください。

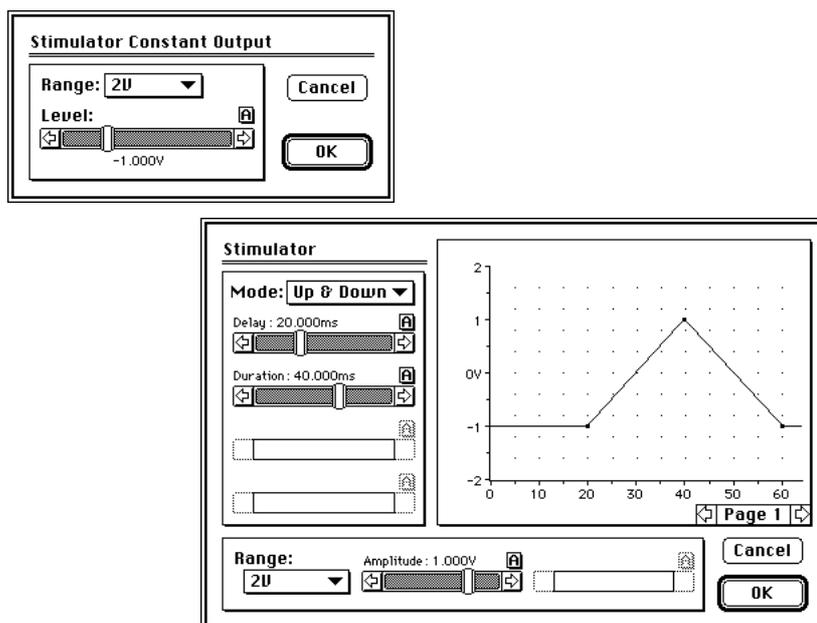
- Chart を使用すると、1チャンネルの場合、200 kHz でハードディスクに記録できます (USB インターフェース使用の場合は 100 kHz)。同様に 2チャンネルでは 100 kHz で、3または4チャンネルでは 40 kHz で、5または8チャンネルでは 20 kHz で、8または16チャンネルでは 10 kHz でハードディスクに連続で記録可能です。
- Chart と Scope の両方とも、e-corder スティミュレータ (刺激波形生成器) を最高のサンプリング速度で使用可能です。

## Fast Cyclic Voltammetry

Scope ソフトウェアには Fast Cyclic Voltammetry (FCV) を使い易くするための機能が備わっています。例えば Stimulators Up & Down または Triangle 波形を使用して波形が生成されている間でも、ベース電位速度を Constant Output ダイアログボックスを用いて設定します (図 8-1)。より詳しい説明は「Scope ユーザーズガイド」を参照ください。

図 8-1

Fast Cyclic Voltammetry を実行するための Scope でのスティミュレータのセットアップ。



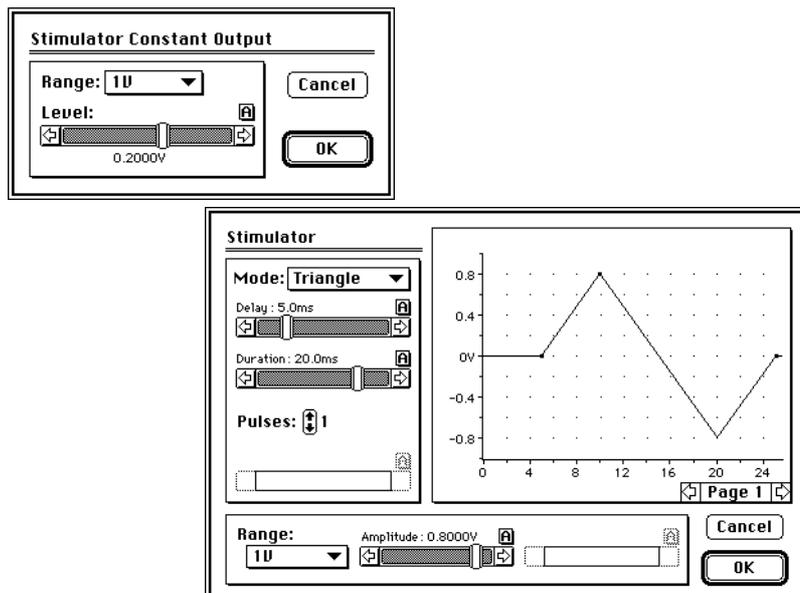
ベース電位が  $-1.00\text{ V}$  に設定され、電位ランプ波が  $-1.00\text{ V} \sim +1.00\text{ V}$  の範囲内を  $40\text{ ms}$  の周期で上がり、元に戻るよう設定されています。設定には Up & Down 波形オプションが使用されています。これは  $50\text{ V/s}$  のスキャン速度に相当します。

図 8-2 は正と負のサイクリック波形の一例を示しています。ベース電位は  $0\text{ V}$  に設定され、電位ランプ波は  $0\text{ V} \sim +0.80\text{ V}$  の範囲内を  $20\text{ ms}$  の周期で上がり、また  $0\text{ V}$  に戻るよう設定されています。設定には Triangle 波形オプションが使用されています。これは  $120\text{ V/s}$  のスキャン速度に相当します。

Triangle 波形オプションは常に電位上下限の中心でスキャンを開始し、Up & Down 波形オプションは電位上下限の上下どちらか一方でスキャンを開始します。

図 8-2

Scope を使用した Cyclic voltammetry と Stimulators で の Triangle 波形オプション。



FCV を実行している時、バックグラウンドの大荷電電流が記録されることがよくあります。これは求めている信号より数百倍も大きくなります。幸い荷電電流は各スキャンの間で高い再現性があり、減算が可能です。バックグラウンドスキャンが得られたら、次ぎにランは意とする複合データのある（ニューロトランスミッタに見られる）新規のページで反復されます。2つのランが同じゲイン設定であることを確かめてください。バックグラウンドスキャンを含む Scope ページを選択した後、Set Background コマンドを使用してください。ファイル内のその他のすべてのページからこのスキャンを減算します。Don't Subtract Background コマンドを使用して、減算を取り消します。Clear Background はバックグラウンドページを消去します。より詳しい説明は「Scope ユーザーズガイド」を参照ください。

## 低電流実験

微小電極を使用する実験には超低電流の測定を要するものがあります（特に有機溶媒や、インビボ研究などに使用される場合）。e-corder システムでは、ふさわしいポテンシオスタットを併用することで、電気化学の低電流実験が実行可能です。

微小電極を使用する場合、eDAQ 社製 Picostat<sup>™</sup> が必要です（本マニュアル作成時には開発中です）。これは同社製の Potentiostat より感度が千倍良好となっています。ノイズからの干渉を最低に抑えるには、Picostat をできる限り電極に近づけ、実験をシールドすることです（通常ファラデー箱に取り囲みます）。その他の微小電極作業に適した器具には BAS Low Current Module もあります（Bioanalytical Systems Inc. 社製）。

このシステムには専用ファラデー箱 (BAS C-2 Cell Stand) が付属されており、電流レンジ 10 pA/V - 1° A/V (最大 12° A) を供給可能です。電流信号はファラデー箱の中、電極付近で増幅されます。e-corder 装置とこのシステムを接続するケーブルが必要な場合は、担当の eDAQ 社代理店にお問い合わせください (『第 9 章』参照)。Low Current Module は e-corder 装置に直接接続され、別のポテンシostat は必要ないことにご留意ください。

## クロノアンペロメトリ

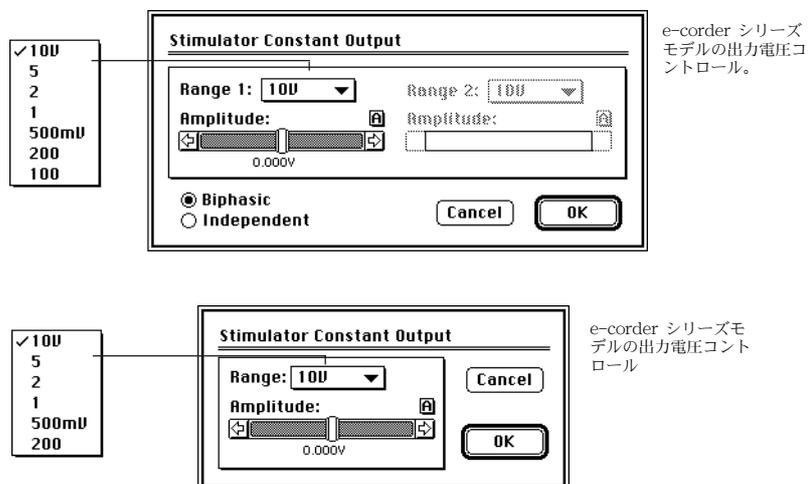
これらのテクニックでは電流がモニタリングされている間、定電位が指定された周期の間固定されなければなりません (クロノアンペロメトリ)。電流信号が時間に対して積分される場合、電極に転送された全電荷量が演算されます。これらのテクニックには Chart と Scope (e-corder 装置に付属) が使用できます。Chart と Scope を搭載した e-corder を使用して、Single、Double、Multi-Step Chronoamperometry が実行できます。この場合のデータ収集は数ミリ秒、数時間、必要なら数日にかけて行うことができます。

## クロノアンペロメトリと Chart

Chart ソフトウェアでは、外部入力に接続されたポテンシostat (または eDAQ 社製 Potentiostat) を併用して定電位 (最高 ± 10 V) が出力できます。Timed Events (Setup メニュー) 機能を使用すると、指定した周期の間電位を一定に固定することや、初期の酸化、還元の後には反応の反転を指定できます。

電位を調節するには、まず Setup メニューから Constant Voltage コマンドを選択して、レンジを指定することが必要です。Constant Output ダイアログが表示されます (図 8-3)。A ボタンをクリックした後にスライダバーで、または値を入力して、ポテンシostat に送るコントロール電圧を設定します。スライダバーもテキスト入力もどちらも A ボタンで設定が有効となり、各レンジ (プルダウンメニューで選択) とともに 12 ビット分解能 (0.024%) を与えます。これは ± 2 V レンジを使用する場合、1 mV 分解能となります。これは水溶液を使用するほとんどの実験に最適です。

図 8-3  
Constant Output ダイアログ  
ボックス

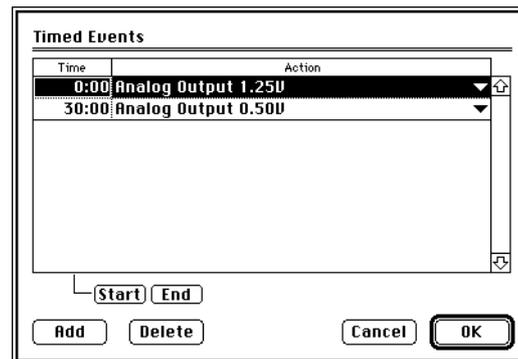


e-corder でバイポテンシオスタットを併用している場合、Independent ラジオボタン (図 8-3) をチェックしておく、バイポテンシオスタットの 2 つの外部入力に送られる 2 つの出力電圧を設定することができます。

Chart ソフトウェアの Stimulator コマンド (Setup メニュー内の) を使用してパルス、ステップパルス、階段ランプ波形をセットアップできます。このあとにはポテンシオスタットが接続されています。e-corder もまた正弦波や三角波を生成するように Chart ソフトウェアでコンフィギュレーションできます。

Timed Events 機能 (Setup メニュー) を使用して、記録開始後の予め設定された時間間隔で電流を設定できます。例えば図 8-4 で示された設定では電位が 0.50 V に減衰した後の 30 分間 1.25 V の電位が維持できます。これは反応を反転させるため、Double Step Chronoamperometric 作業が行えます。この機能では電位のステップ数を任意にセットアップもできます。

図 8-4  
Chart の Timed Events 機能を使用したクロノアンペロメトリを実行するための設定例。



Timed Events 機能はコンピュータの機種によって、またはその他の理由で、少々の遅れ (最高で 0.1 s) がみられることがあります。高速充電、放電システムには、Chart Stimulator を使用するのが良いでしょう。

Setup メニューで Stimulator コマンドを使用した場合、1 ms 以上の精密さでパルスを送り、モニタリングすることが可能です。最高 29.9 s のパルスはこの方法で生成できます。Chart の Stimulator の使用に関する詳細は「Chart ユーザーズガイド」を参照ください。Chart Stimulator を使用した例が図 8-4 に示されています。

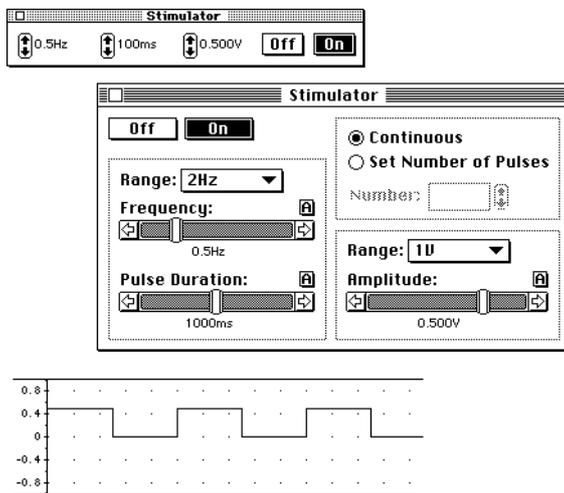
## クロノアンペロモグラム解析

平面ディスク電極から得られたクロノアンペロモグラムの結果は Cottrell 公式で決定された電流 / 時間の関係を示すはず (『Appendix D』参照)。

Chart Curve Fitting コマンド (Windows メニュー) を使用して、データを理想化されたカーブにフィットできます。Curve Fitting 解析エクステンションが Chart Extensions フォルダ (ハードディスクの Chart ソフトウェアに隣接) に適切にインストールされている場合のみ、このコマンドは有効

図 8-5

Chart の Stimulator を使って、  
 どの様に高速パルス波形を生成  
 するかを示した例。



$$i = \frac{nFAD^{1/2}C}{1000\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

です。このエクステンションの使用方法はアプリケーションノート AN003  
 を参照ください。アプリケーションノートは弊社ウェブサイト  
 (<http://www.eDAQ.com>) からダウンロードできます。

通常 Cottrell 公式を次ぎのように簡略化する方が簡単です：

$$i = \frac{a}{t^{1/2}}$$

a は実験定数として決定されます。その結果として、電流がゼロに降下する  
 ことはありません（容器内の非理想的な拡散を起す対流電流のため）。その  
 ためゼロでない定数 b を加えて方程式をよりある時点 t=0 においても高感度  
 に対応できるものとした。しかしデータを非常にゼロ時間に近いところで採  
 取したときには問題になります（'t=0 at start of block' オプションを図  
 8-7 を使用することが良い）。時間ゼロに非常に近い時点でデータを採取し  
 た時でも良く対応する方程式を導くためには通常は時間修正定数 c を加え  
 ることが望ましく、この方法で時間ゼロに近いときのエラーを回避できます。  
 これでポテンシオスタットは電位の変化後でも有限時間内で安定します。  
 データにフィットする 最終の方程式は：

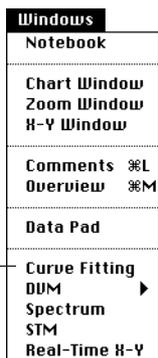
$$i = \frac{a}{(t+c)^{1/2}} + b$$

これは Curve Fitting エクステンションの New Equation として使用し始め  
 る時に入力しなければなりません（図 8-6）。



CurveFit

カーブフィッティングエクステ  
 ンション



Curve Fitting エクステンションが  
 Chart にインストールされると、  
 Curve Fitting コマンドが Chart  
 Windows メニューに追加されます。

図 8-6

Cottrell 方程式に適した式を入力。

Enter new function:

Name:

Description:

F(t)=

Variable:  (sec)

Functions: --<< >>--

exp() ln()  
 sin() asin()  
 cos() acos()  
 tan() atan()  
 sqrt() abs()

Clear ( )

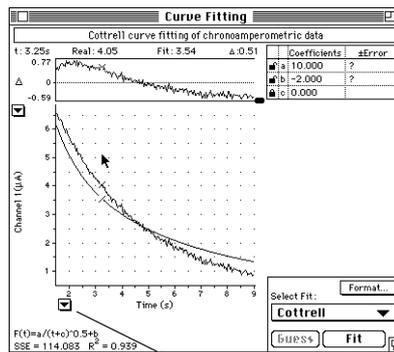
Coefficients: a b c d  
 e f g h

Constants: π ln(10)

OK Cancel OK

図 8-7

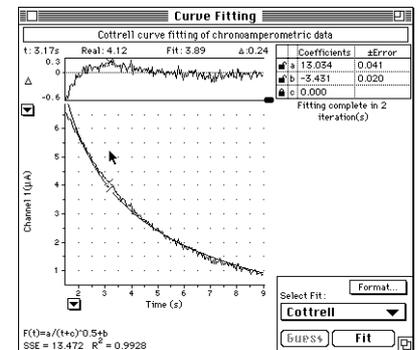
Cottrell 方程式をクロノアンペロメトリックデータにフィッティング。



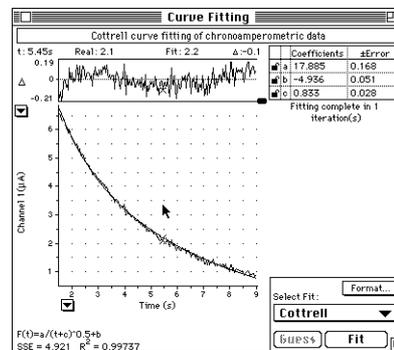
✓ t=0 at start of selection  
t=0 at start of block

通常 [t=0 at start of block] を使用

まず c の値をロックして、近似値フィットが得られるまで a と b の推測値を入力していきます。



Fit ボタンをクリックして反復しながら、a と b のみを真値に近づけていきます。最初の推測値が十分に近い場合、a と b のより近い値が得られるでしょう。



c のロックを解除して、再度反復します。より良いフィットカーブを得るべきです。

### 注意事項：

高コンプライアンスポテンシオスタットまたはガルバノスタットを使用している場合、致死に及ぶ危険性が電極周辺に発生しますことに注意ください。ご使用のポテンシオスタット/ガルバノスタットの付属マニュアルを精読し、安全な使用手順に従ってください。電極の接続を外す前に電池を必ず離しておいてください。ポテンシオスタットに設定されている電位が作用電極と参照電極間の電位に適用されます。補助電極と作用電極間の電位の方が何倍も良好でしょう。

ファイルが保存された後は、Chart データファイルを開くといつでも、また別のコンピュータにデータファイルを転送する時もこの公式が使用できます。初期値でこのイタレーションを始めるには若干の試行錯誤が必要です。

選択されたデータがゼロタイムでスタートした場合（あるいは、ゼロタイムに近い場合）、分母がゼロである場合に起こる不連続の原因により、問題が起こりますがこの場合 c を正の小さい数値で始めて a と b の値も適当な数値でイタレーションを始めてみてください。普通データの時間ゼロ付近のデータ選択は行わないでください。（ポテンシオスタットが落ち着く時間が必要—ポテンシオスタットのローパスフィルタは オフにしておいてください。でなければフィルタの反応時間を測定できません）データポイントの採取時に対流機能付き拡散が非理想的状態となり長時間を必要とします。電極のサイズに適合した時間とポテンシオスタットの品質と一番良い時間を決定するための試行錯誤が必要です。a と b を決定した後、c は次のイタレーションサイクルで微調整することができます（図 8-7）。

## クロノアンペロメトリと Scope

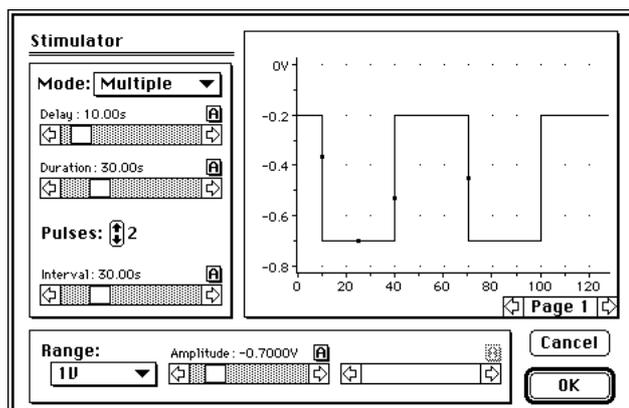
クロノアンペロメトリ測定の場合、連続実験の結果をオーバーレイする必要があり、通常 Scope が使用されます。

実験の長さは Time Base パネルで選択されます（128 秒は通常充分で、100 秒の設定で与えられます）。最高 2560 データポイントがこの周期で収集されます。ベース電位は Output Voltage コマンド (Setup メニュー) で調節され、図 8-3 で示された対応する Chart ソフトウェアコントロールと同様に機能します。

反応の発生を促す電位（と適用される時間）が Setup メニューの Stimulator コマンドを使用して設定されます。図 8-9 で示された例では、ベース電位で 10s の周期の後、-0.70 V の 2 つの 30 s パルスが適用され、それぞれ 30 s でベース電位に復帰します。

図 8-8

マルチステップクロノアンペロメトリック実験用に設定された Scope ソフトウェアの Stimulator ダイアログ。



実験は通常電解液のみを含んだブランク溶液で最初行われ、次に基質を含んだサンプル溶液に替えられます。データは Scope の別ページに収集され Set Background コマンドでブランクデータを引き算して表計算へとカットペーストし差分値は  $1/\sqrt{t}$  の Cottrell のグラフとしてプロットできます。詳細は「Scope ユーザーズガイド」を参照してください。

Scope ソフトウェアで収録したクロノアンペログラムを Cottrell 公式にフィッティングさせたい場合、まずデータを Chart ソフトウェアにデータをインポートし（アプリケーションノート AN010 を参照ください。弊社ウェブサイト：<http://www.eDAQ.com> からダウンロードできます。）、次に前の項で説明した Curve Fitting エクステンションを使用してください。

## クロノクロメトリ

Chart と Scope ソフトウェアにはリアルタイムとオフラインの両方で入力信号を積分する性能が備わっています。伝達された全電荷量（伝達クーロンや電子の総量）は積分された電流に等しいので、chronoamperometry に使用された設定が chronocoulometry にも使用できます。未使用のチャンネル（Chart ソフトウェアを使用の場合、通常チャンネル 3）を電流モニタチャンネル（通常チャンネル 1）の積分用にセットアップする必要があります。ただし、この方法での精密度は高精度な電量計で得られる結果ほど良好でないことに留意ください。高精度な結果が必要な場合は、それにふさわしい装置から直接信号を記録してください。

Scope ソフトウェアでは、Display メニューの Computed Functions オプション（図 8-9）を選択することで、2つの入力チャンネルのどちらも積分演算処理できます。Integrate 関数は Functions ポップアップメニューから選択します。積分値がオフスケールになった場合、積分演算されたチャンネルは自動的にリセットされます。これは機能統合型ペンレコーダーと同じ動作をします。より詳しい内容は「Scope ユーザーズガイド」を参照ください。

図 8-9

Scope ソフトウェアを使用して  
現行のデータを積分演算。

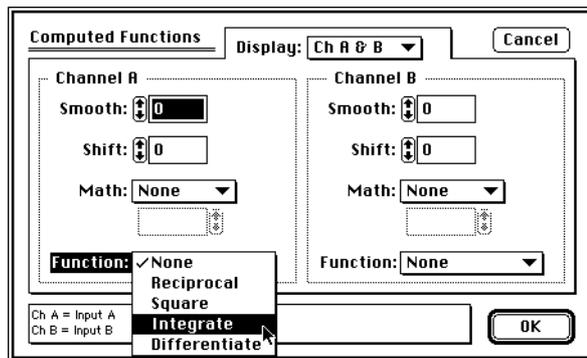
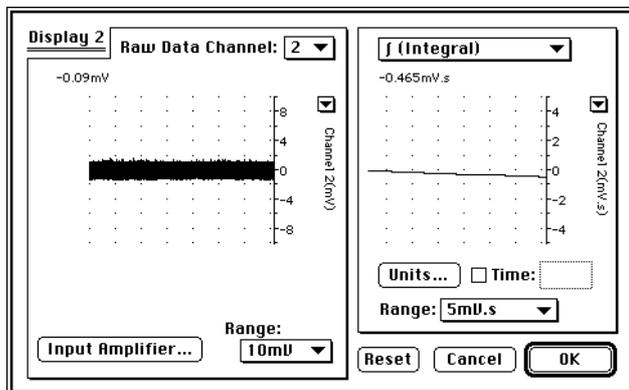


Chart ソフトウェアを使用の場合、未使用のチャンネルのどれか 1つを電流チャンネルの積分用に設定できます。これはオンライン機能なので、記録しながら積分演算をディスプレイする必要があります。積分演算をセットアップするには Channel ポップアップメニューから Computed Input コマンドを選択します。Computed Inputs ダイアログボックスが表われます（図 8-10）。いくつかの積分演算オプションが有効です。より詳しい内容は「Chart ユーザーズガイド」の『演算入力』の項目を参照ください。

Chart で記録後の信号の積分演算を行うには、Integral エクステンションが使用できます。これはオリジナルの電流信号から結果が再演算できるので便利です。適切な感度のレンジが選択されている場合、オンラインメソッドで

図 8-10

Chart の nputs ダイアログボックスを使用してオンライン積分をセットアップ。



は良好な結果が得られます。ただし、前もってこの決定をするのは不可能です。

## クロノポテンシオメトリ

このテクニックでは定電流が作用電極と補助（対）電極の間で固定されることが必要です。作用電極での電位がモニタリングされます。多くのシステムでは、電解物質が電極付近で消費されるまでは電位はほぼ一定に固定されません。

この種の実験では、スペシャリスト仕様のガルバノスタットを使用するか、またはガルバノスタットモードでポテンシオスタットを作動させ（ご使用のポテンシオスタットでこのモードが使用できるかどうかをポテンシオスタットのマニュアルで確認してください）、Chart を使ってデータを記録することが必要です。eDAQ 社製 Potentiostat は Chart または Scope ソフトウェアと併用し、ガルバノスタットモードで使用できます。他社製のポテンシオスタット / ガルバノスタットを使用している場合、ポテンシオスタットの前面パネルから電位を設定し、Chart や Scope ソフトウェアを使って、電流と電位を記録できます。

ガルバノスタットがセットアップされたら、Chart や Scope をクロノアンペロメトリに調節します。ただし e-corder 出力電圧はガルバノスタットによって電流値に変換されることを留意ください。ほとんどの場合、100mV 以下の小さな値のみ使用されます。これはもしガルバノスタットが 1 対 1 の関係なら 100mA 以下の電流に相当します。これはガルバノスタットが大電流を供給するための十分な電圧が発生できないからです。

# ガルバノスタットとしての eDAQ 社製ポテンシオスタット

他の多くのポテンシオスタットと同じく、eDAQ 社製 Potentiostat はガルバノスタット機能用にコンフィギュレーションできます (Chart または Scope ソフトウェアを併用)。しかし、もともとポテンシオスタットとして機能するように設計してあるので、ガルバノスタットとしてセットアップするには特別の配慮が必要です。

図 8-11

eDAQ 社製のポテンシオスタットをガルバノスタットモードでセットアップ。

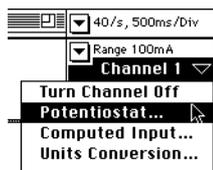
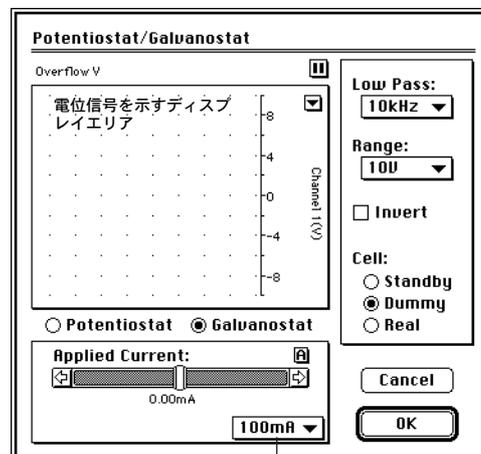


Chart の Channel メニューから Potentiostat メニューを選択してください。



各 e-corder モデルの Output Voltage 設定では、4 種類の電流レンジが有効です。



## 注意事項:

高コンプライアンスポテンシオスタットまたはガルバノスタットを使用している場合、致死に及ぶ危険性が電極周辺に発生することに注意ください。ご使用のポテンシオスタット/ガルバノスタットの付属マニュアルを精読し、安全な使用手順に従ってください。電極の接続を外す前に電池を必ず離しておいてください。ポテンシオスタットに設定されている電位が作用電極と参照電極間の電位に適用されます。補助電極と作用電極間の電位の方が何倍も良好でしょう。

まず最初にガルバノスタットモードに切り換えます。Channel メニューの Potentiostat アイテムを選択すると、コントロールウィンドウが表われ、Galvanostat と Dummy ラジオボタンをオンにします (図 8-11)。

デフォルト設定では 100 mA レンジでゼロ電流になっています。この設定では小さな残留オフセットがみられるでしょう。これは Potentiostat/Galvanostat を Standby モード (内部抵抗 100 k $\Omega$  ダミーセルに接続されている場合) でオフスケール (10 V 以上) にします。1 A または 10 A レンジを選択するようにしてください。これらのレンジのオフセットは比較的小さくなり、信号が画面に表示されて、ゼロボルトに近くなります。

e-corder の電圧コントロールは Chart ソフトウェアの Setup メニューの Output Voltage コマンドを使用して設定できます。ほとんどのモデルで 100 mV ~ 10 V のレンジが 1:2:5 の間隔で、e-corder では 200 mV ~ 10 V が選択可能です (図 8-3)。

各 Output Voltage レンジ設定で、eDAQ 社の Potentiostat/Galvanostat は Galvanostat モードである場合、4つの電流レンジ設定を備えています (図 8-1)。最も精度の高いコントロールは可能な限り小さな Galvanostat レンジ設定で可能な限り大きな Output Voltage レンジを使用することで得られます。各レンジの分解能は 12 ビット、またはレンジ設定の 0.024% です。

スライダバー、または A ボタンを使用して、選択されたレンジの電流を調節できます。電位信号はディスプレイエリアで表示されます。Chart メインウィンドウに戻る前にラジオボタンを Standby に設定し直しておくことを忘れないでください。

表 8-1 eDAQ 社製の Potentiostat をガルバノスタットモードで使用する場合の e-corder 装置の各 Output Voltage レンジに対応するガルバノスタットレンジ設定。

Output Voltage レンジ	Galvanostat レンジ設定			
10 V	1 $\mu$ A	10 $\mu$ A	1 mA	100 mA
5 V	500 nA	5 A	500 $\mu$ A	50 mA
2 V	200 nA	2 $\mu$ A	200 $\mu$ A	20 mA
1 V	100 nA	1 $\mu$ A	100 $\mu$ A	10 mA
500 mV	50 nA	500 nA	50 $\mu$ A	5 mA
200 mV	20 nA	200 nA	20 $\mu$ A	2 mA
100 mV *	10 nA	100 nA	10 $\mu$ A	1 mA

\* この設定は e-corder モデルの数機種では有効ではありません (e-corder/200 と /400 など)。

Potentiostat/Galvanostat に接続する Multiport を備えた e-corder を使用している場合で、Chart メインウィンドウに戻り、記録を開始すると、電位信号が Channel 2 に、電流信号が Channel 1 に表示されます。Multiport ケーブルを使用していない場合、電流と電位信号は Potentiostat/Galvanostat への接続に使用されているチャンネル上で記録されます。電流チャンネルは自動的に Units Conversion が適用されるので、nA、A、mA の単位で正確にディスプレイが示されます。

Output Voltage スライダバーで、または A ボタンクリック後に値を入力することで、Potentiostat/Galvanostat に伝達された電流をコントロールできます。ただし、ガルバノスタットにより電流値に変換された e-corder コントロール電圧を調節することになります。例えば、500 mV の e-corder Output Voltage と 50 A の電流レンジを選択している状況で、定電流 35 A または、レンジ設定の  $35/50 \times 100 = 70\%$  を必要とする実験を行いたいです。この場合、Output Voltage コントロールのスライダコントロールを 500 mV の 70% の値、つまり 350 mV に設定すべきです。プラス

とマイナス電圧の使用は電流フローの方向（作用電極に流入または流出）を決定します。

Chart ソフトウェアの Stimulator コマンド (Setup メニュー内の) を使用してパルス、ステップパルス、階段ランプ波形をセットアップできます。ガルバノスタットがこれに続きます。(e-corder モデルが正弦波や三角波を生成するように Chart ソフトウェアでコンフィギュレーションされます)。Timed Events 機能 (Setup メニュー) を使用して、記録開始後予め設定された時間間隔で電流を設定できます。

Scope ソフトウェアでの Potentiostat/Galvanostat の操作も同じですが、より多くの種類の波形が使用できます。

Output Voltage、Stimulator、Timed Events の各機能に関するより詳しい内容は Chart および Scope の各「ユーザーズガイド」を参照ください。

## 定電位電解と電気合成

これらのテクニックは基本的にはクロノアンペロメトリと同様です。基質を酸化、還元するのにふさわしい作用電極に定電位が適用されます。電気分解が進むと、基質が最終的には完全に消費され、電流は残留値に低下します。電位と電流フローの両方がクロノアンペロメトリと同様の方法でモニタリングされます。積分された電流（つまり伝達された全電荷量）が決定され、反応の限界を決定するのに使用されます。

電位は最低 50–200 mV の間で選択されるべきです。基質の完全な反応を確実にするために半電位以上の酸化（または還元）が望めます。電気化学電池と補助（対）電極を塩橋で離しておくことが大切です。これは作用電極で酸化が起り、補助電極で還元物が生成されるためです（または逆に還元が作用電極で起こると、酸化物が補助電極の回りに生成される場合もです）。作用電極は大きな表面積をもつように作成されているので、短時間で多量の試料が電気分解可能です。プレートやガーゼ電極が通常使用されます。

作用電極に接触する基質を新しくするために普通電気分解の間溶液を攪拌します。

多量の基質を相応な時間で変換するには (>100mg)、比較的高い電流が電池を通過する必要があります。最低 100 mA または 1 A を最大電流とするポテンシオスタットが必要です。高抵抗性非水溶媒中の有機化合物の電気合成には、多量の電解質を付加することが電流フローを保つために必要です（これはしばしば生成物の分離に支障をもたらす原因になりますが、）。これは高コンプラインスポテンシオスタットの使用と同様です。溶媒として水を使用する実験には、少量の酸（または基剤）を付加すると、多量の電解質を加えなくても電池の伝導率がかなり高まります。

## 定電流電解と電気合成

これらのテクニックは基本的にクロノポテンシオメトリと類似しており、ガルバノスタットを使用します（または定電流源と電圧計）。定電流が作用電極と補助電極間に適用され、基質が酸化、または還元される時、作用電極の電位がモニタリングされます。電気分解が進むと、基質が最終的には完全に消費され、ガルバノスタットで定電流の固定されるように電位が変化します。電位と電流フローは両方とも Chart ソフトウェアでモニタリングできます。積分演算された電流（つまり伝達された全電量）が決定され、反応の限界を決定するのに使用されます。

電気合成は定電位の条件下よりも定電流の条件下でより速く反応することが多くあります（特に近く電位で酸化還元が競合が起こっていない場合）。

電流を制限することが大切です。それにより、少なくとも反応が完了するまでは電位がガルバノスタットのコンプライアンス電圧以内に保たれます。

多くのポテンシオスタットはガルバノスタットモードでの使用が可能です。使用が可能かどうかは、ご使用のポテンシオスタットのマニュアルで確認ください。eDAQ 社の Potentiostat のガルバノスタットモードでの使用方法は上述しています。177 頁の『ガルバノスタットとしての eDAQ 社製のポテンシオスタット』参照ください。

## 回転リングディスク電極

回転リングディスク電極 (RRDE) は 2 つの電極で構成されています。内側のディスク状円形断面電極と外側の同心円リング状電極の 2 つから成ります。ディスクとリングが 2 つの別々のポテンシオスタットまたはバイオポテンシオスタットによって別個にコントロール可能です。電極の回転は水力学的フローを発生させるので、溶液が溶媒からディスクに向かって流れ、リングの方向に外側に押出されます。RRDE を使用して、様々な酸化還元反応の速度を測定できます。リングが検出器として、ディスクが電気活性物質の発生装置として機能します。

RRDE を使用してリングとディスクの両方の（またはどちらかの）電位と電流フローをモニタリングしたい場合には、4 チャンネル以上を装備した e-corder 装置（例えば e-corder/401 など）を必要とします。

一般的な実験には e-corder/401 と Chart を使用して結果を記録します。ディスクで形成された還元物質を検知するために、リングでの電流は一定の酸化電位が固定されます。

溶液中で様々な還元物質を生成するためにディスク電位が電位のレンジ内でスイープされます。リング電極が一定電位を維持するので、モニタリングの必要はありません。しかしディスク電位に対するディスクとリングの電流の両方をプロットする必要があります。Chart X-Y Window コマンド (Windows メニュー) はチャンネル同士をプロットする場合に使用できます。

## アンペロメトリ滴定

滴定実験は電気化学電解槽で実行されます。その電解槽では電流モニタリング中に作用電極が定電位に固定されます。滴定の間、電気活性物質が消費されるにつれて、電流が低下します。

eDAQ 社製の Pump を使用して、0.3% の変異係数で容器に 50 mL の一定分量の滴定をすることが可能です。これは従来の 25 か 50 mL のビュレットを使用した場合と同じスケールでキャリブレーション後滴定を実行するのに最適です。Chart ソフトウェアの別々のチャンネルにボリュームと電流フローをプロットして、滴定のモニタリングを実行できます。Chart は XY プロットを作図する機能を備えているので、電流対滴定追加体積のプロットも可能です。

## 液体クロマトグラフィ検出器

電気化学検出は液体と高圧液体クロマトグラフィ (LC と HPLC) 分野での度に非常に高感度な方法です。この方法は基本的には液状サンプルでのクロノアンペロメトリです。flow-through セルは購入できますが、作成することも可能です。

Chart を使用すると、定電位で不定期間ポテンシオスタットを作動するように設定できます。また、ポテンシオスタットが指定された電位を出力するようにも設定できます。基質が電気化学セルを通過する時に酸化、還元するように電位が選択されます。電流は連続モニタリングされます。基質がセルを通過し、電流が増加する時に、電流がピークに達し、基質が新しい担体溶液によってセルから押し出される時に電流は低下し始めます。

また Chart を使用して、e-corder の別のチャンネルに接続した検出器の出力のモニタリングもできます。e-corder/401 を用いて、電気化学、紫外可視、屈折率、蛍光検出器からの出力を同時にモニタリングできます。更に、演算関数ダイアログを使って、4つの仮想チャンネルを設定して、各検出器からの積分信号 (または微分信号) をモニタリングできます。より詳しい内容は「Chart ユーザーズガイド」を参照ください。

より広範囲なクロマトグラフィ実験には、PowerChrom ソフトウェアを e-corder 装置で使用することができます。データの収録と解析を行い、自動サンプリング、フラクションコレクターの機能を有します。eDAQ 社製の Potentiostat は Chart や PowerChrom ソフトウェアと併用して、クロマトグラフィシステム用の低価格電気化学検出器として使用できます。詳しくは弊社の担当代理店にお問い合わせください。

## バイオセンサー

バイオセンサは通常、電位差測定、電流測定、伝導率測定に使用できます(次ぎの項を参照ください)。一般の pH メータや高インピーダンス電圧計が電位差測定の測定器として有効です。種々の電流測定には調節可能な分極電位や電流測定用に最適な可変ゲインレンジを備えた特別なメータが必要です(『Appendix F』参照)。伝導率は一般的な伝導メータを併用できますが、AC 励起の周波数や測定用コンダクタンスのレンジが必要でしょう。アナログレコーダ出力を備えたバイオセンサメータはどのタイプのものも e-corder 装置に接続できます。

## 電位差測定センサー

このタイプのセンサはその名称からわかるように電位を測定します。出力がミリボルトやボルトの単位で常にモニタリング可能です。場合によっては、測定のタイプを直接的に指標するためにこの信号を pH や  $\log[\text{Na}]$  などの別の単位に変換する方がより便利な場合があります。これらのすべてのセンサは pH メータやその他の高インピーダンス電圧計に接続してモニタリング可能です。

### pH 電極

e-corder 入力のインピーダンスは  $10^6 \Omega$ 、これはガラス pH 電極で発生するかなり高いインピーダンス信号に直接接続するには不向きです。これらの電極には高インピーダンスプリアンプ ( $>10^{12}\%$  のインピーダンスの pH または ISE メータ) を電極と e-corder の間に挿入する必要があります。eDAQ 社製の pH Amp はほとんどの pH 電極や併用 pH 電極に最適です。詳細は弊社の担当代理店にお問い合わせください。

pH メータにはメータ上の pH 読み取り値に直接比例した出力を与えるタイプのものもあります。これを使用の場合には、使用のメータのマニュアルでアナログ信号 (mV) と pH の関係を調べてください。Chart の単位変換機能が図 8-12 で示された様に設定されている場合、関係は  $0 \text{ mV} = \text{pH } 0$ 、 $1400 \text{ mV} = \text{pH } 14$  になります。

図 8-12

ある pH メータ用の単位変換の設定、 $\text{pH } 14 = 1400 \text{ mV}$  の電圧 / pH の既知相対関係で単位変換されています。

Units Conversion for Channel 1

Off On

2 Point Calibration

Point 1: 0 → 0

Point 2: 1400 → 14

Decimal Places: 2

Unit: pH

pH メータがミリボルトの生信号を出力する場合 (eDAQ 社製 pH Amp の様に)、専用に開発された Chart pH エクステンションで信号をキャリブ速度できます。"pH とイオン選択電極キャリブレーション"、166 頁を参照ください。この方法は電極のパーセンテージ Nernstian 反応を読み取る利点があります。多点または非線形キャリブレーションを必要とする場合、Chart 'MPCalibration エクステンション' を使用ください。アプリケーションノート AN006 と AN112 を参照ください (弊社のホームページ)

(<http://www.eDAQ.com>) で Adobe Acrobat<sup>®</sup>、pdf フォーマットでダウンロード可能です)。

## イオン選択電極

pH 電極の様な、イオン選択電極は通常は pH メータや eDAQ 社製 pH Amp の高インピーダンスプリアンプに接続する必要があります。代りに e-corder 装置に接続することもできます。通常、レコーダーの信号は Chart ソフトウェアで記録された生ミリボルト信号として供給されます。Chart 'pH エクステンション' を使用して、pNa、pCl などの単位に信号をキャリブレーションできます。多点ポイントや非線形キャリブレーションが必要な場合は、Chart 'MPCalibration エクステンション' が使用できます。アプリケーションノート AN006 と AN112 を参照ください (弊社のホームページ (<http://www.eDAQ.com>) で Adobe Acrobat<sup>®</sup> pdf フォーマットでダウンロード可能です)。

## 電位差測定酸化還元電極

電極の種類により、e-corder 入力に参照電極と還元電極が直接接続可能なタイプのもがあります。ただし、最高の実験結果を得るためには、pH メータまたは e-corder 装置に直接接続可能な eDAQ 社製 pH Amp などの高インピーダンスプリアンプを使用することをお勧めします。Chart ソフトウェアが信号の記録には最適です。

## 溶存 CO<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> 電極

これらの電極はガス浸透膜によって原体液から分離された内液の pH を測定します。CO<sub>2</sub> (または NH<sub>3</sub>) 濃度が膜の両面で平衡化するにつれて、内液の pH が変化します。その結果として得られる信号は通常従来の pH メータで測定できます。pH メータのレコーダ信号は e-corder 装置に搭載された Chart ソフトウェアでモニタリングできます。Chart の Unit Conversion (単位変換) 機能を使って、信号の 2 点キャリブレーションが実行できます。多点や非線形キャリブレーションが必要な場合には、Chart 'MPCalibration エクステンション' を使用してください。アプリケーションノート AN006 と AN112 を参照ください (弊社のホームページ (<http://www.eDAQ.com>) で Adobe Acrobat<sup>®</sup> pdf フォーマットでダウンロード可能です)。

## 電極の性状

理想的な pH、イオン感度電極の性状はネルンストの式で特徴づけられます。これは観測された電位とイオン活動間の関係を示します。

$$E = E_0 - \left( \frac{RT}{nF} \right) pY$$

この式における

$E$	観測された電位 (ボルトで)
$E_0$	既知数 $pY$ がゼロの時の電位
$R$	ガス定数 ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$T$	ケルビンの温度
$F$	ファラディ定数 ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ )
$n$	電極に伝達された電子の数

(通常イオンの電荷)

$$pY = -\log_0[Y], [Y] \text{ はイオン物質 } Y \text{ の活動 (pH 電極では } pY=pH)$$

pY が E に対してプロットされている場合、 $E_0$  と  $-(RT/nF)$  のスロープが交差する直線が得られます。25 °C で pH ( $n=+1$ ) の時  $RT/nF$  の値は 59.16mV です。

もし 2 つの溶液の既知 pY が測定されるなら、それらの値で  $E_0$  を決定するための直線グラフとそのスロープが構築できます。電極の Nernstian 反応は次式で示されます。

$$response = \frac{100 \times slope_{observed}}{slope_{calculated}}$$

$slope_{observed}$  は観測されたスロープ値そして  $slope_{calculated} = (-RT/nF)$  です。Nernstian 反応を使用したグラフは ChartpH エクステンションで演算されます。

高品質の pH 電極は 95-102% のレンジで反応します。安価で旧式な、あるいはあまり手入れされていない電極はこのレンジ以下の反応となります。イオン選択電極には様々な種類があるので、実験に合わせて電極のタイプを考慮してください。

## 非線形複数点キャリブレーション

電極がイオン活動に線形反応を示す場合に 1 点と 2 点キャリブレーションが適用されます。実験上常に線形反応の直線性の偏位があります。濃度がかなり高いか、または低い場合に、この兆候が明確です。これらの場合に、精密度を高めるために非線形キャリブレーション方法を適用してください。

イオン活動よりもイオン濃度（または濃度ログ）で電極をキャリブレーションする必要がある場合、非線形キャリブレーションがやはり必要です。Chart Multipoint キャリブレーションエクステンションがこの種の非線形キャリブレーションを実行します。

Multipoint Calibration エクステンションは使用のコンピュータのハードディスク上の Chart Extensions Folder (Chart ソフトウェアアイコンの隣) 内にインストールしてください。Chart ソフトウェアが起動すると、MPCalibration コマンドがチャンネルメニューとして示されます。

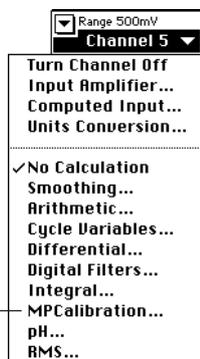
標準的なキャリブレーション実験では、データ記録中、センサープローブ (pH 電極、バイオセンサーなど) は分析物基質を増加させる様々な溶液の中に浸されます。またフローシステムの場合は、キャリブレーション溶液を定期的に注入します。e-corder チャンネルの入力ゲインレンジは記録を予定している最大信号を包含するように設定してください。信号がかなり大きいダイナミックレンジにわたる場合、異なるゲインレンジで様々な濃度の分析物からの信号を記録できます。

安定した記録が得られるまで、またはフローインジェクション分析システムを導入の場合は、観測対象のピークがセンサーを通過するまで、各濃度で記録が続けられます。キャリブレーション溶液が記録された後、信号は生ミリ



MPCalibration

Multipoint キャリブレーションアイコン

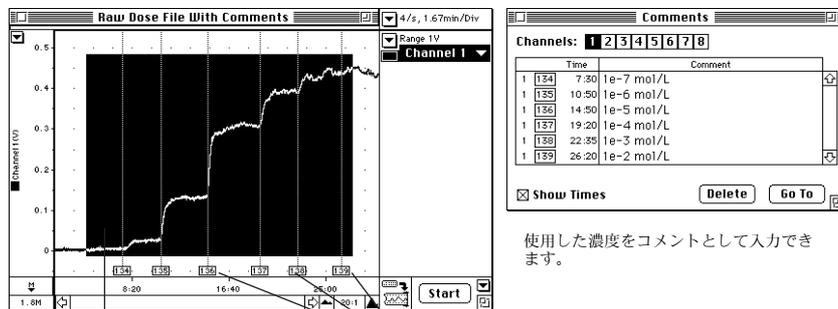


Multipoint キャリブレーションエクステンションがインストールされると、MPCalibration コマンドが各 Channel メニューに追加されます。

ボルト単位となるでしょう。データのエリアを選択して複数点キャリブレーションを実行できます (図 8-13)。Chart コメント機能 (「Chart ユーザーズガイド」を参照) を使って、ファイルに注釈を付けると各濃度レベルがデータファイルに記入しておくので便利です。

Channel ポップアップメニューから MPCalibration コマンドを選択してください。MultiPoint Calibration ダイアログボックス (図 8-13) が表われます。正確な単位が入力されていて、小数点が適切に設定されているかどうかを確認してください。

図 8-13  
カリウム選択電極から得たデータセクション



目的のデータエリアの選択

コメントを信号上に記録できます。

図 8-14  
複数点キャリブレーションの設定

信号値の入力

濃度値、または濃度ログを入力

少数点の数を設定

安定した信号が観測される信号エラーを選択します（クリックでは一点のみの設定になります）。

単位の名称、または pH や  $\log[K^+]$  などの単位を入力します。

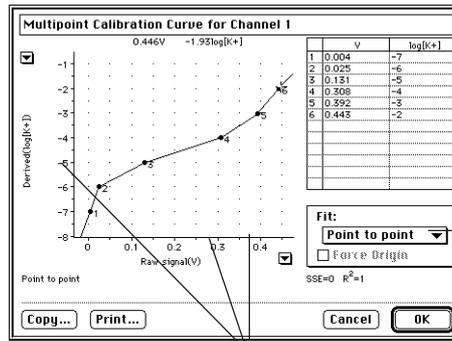
各キャリブレーションはそれぞれ個別に選択、入力します。

矢印ボタンを使用して、選択した信号値の平均が入力できます。

Fit ボタンを使用すると、キャリブレーショングラフが示されます。

MultiPoint Calibration ダイアログボックスでは校正レベルを選択します。左側のコラムに平均値を入力し（矢印ボタンを使って）、右側のコラムにそれに対応する濃度値を入力します。濃度が数桁の大ききで変化する場合、ほとんどの場合において濃度ではベース 10 の対数、が使用されます。各キャリブレーションレベルごとに繰り返します。次ぎに Fit... ボタンをクリックすると、キャリブレーショングラフが表示されます（図 8-15）。様々な関数を使って、データをベストフィッティングさせます。Point-to-Point 関数を使って、2 点間の補間、最初と最後のインターバルの外挿が実行できます。キャリブレーションエリア外に予想しない結果を与える多項式に注意してください。

図 8-15  
キャリブレーション関数の選択

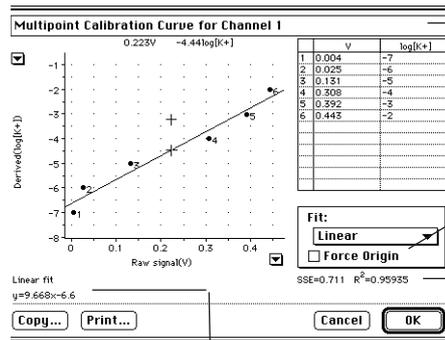


キャリブレーションポイントはグラフ、または表計算フォーマットとしても表示可能。

- Point to point
- Linear
- Quadratic
- Cubic
- Quartic
- Quintic
- Logarithmic
- Exponential

キャリブレーションデータをフィッティングするための関数を選択

軸の目盛印をドラッグすると、軸の伸縮が可能。

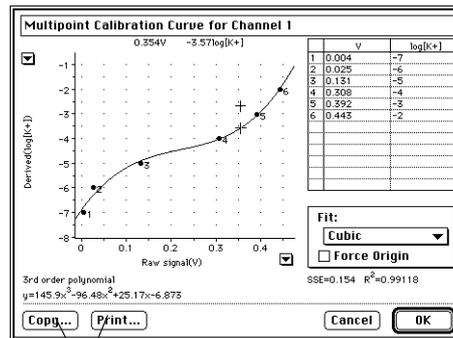


自分でタイトルを付けてください。

選択した Fit 関数をオリジナルのグラフにも適用したい場合にこのボックスをクリックします。

Fit パラメータの効果が表示されます。

キャリブレーション関数の方程式が表示されます。



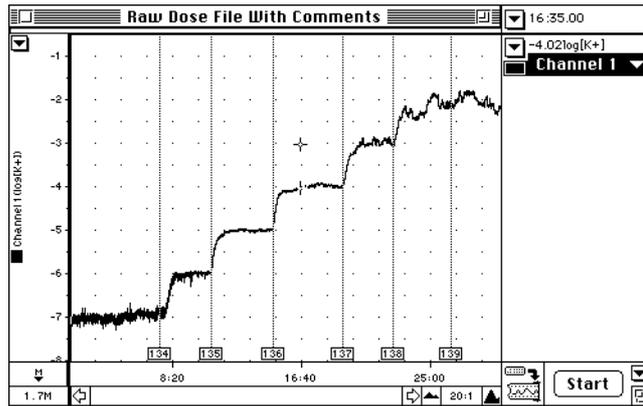
結果をコピー、印刷して、素早くレポートが作成可能。

Print ボタンを使って、レポート用にキャリブレーションカーブの印刷が即座に実行できます。また、Copy... ボタンを使用して、ピクチャとして、またキャリブレーションデータのテキストとしてスプレッドシートにグラフをコピーすることもできます。OK ボタンをクリックするとメインの MultiPoint Calibration ダイアログボックス (図 8-14) に戻ります。

メインの MultiPoint Calibration ダイアログ (図 8-14) で OK ボタンをクリックすると、キャリブレーション演算が全チャンネルに適用されます (図

図 8-16

図 8-13 でキャリブ速度作用電極されたデータのディスプレイ

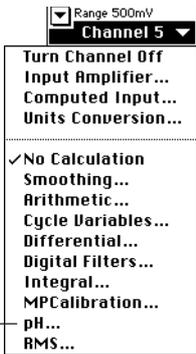


アプリケーションノート AN006 を参照ください。弊社のホームページ (<http://www.eDAQ.com>) でダウンロード可能です。

## pH とイオン選択電極キャリブレーション



本マニュアル作成時点では、pH エクステンションは Macintosh システムのみで使用可能です。



pH エクステンションがインストールされると pH... コマンドが各 Channel メニューに追加されます。

pH または電極をキャリブレーションする必要がある場合、通常 1 点、2 点緩衝 (1 点、2 点ポイント) キャリブレーションがネルンストの式をベースに適用されます。Chart pH エクステンションがこの種類のキャリブレーションを実行します。pH エクステンションをコンピュータのハードディスクの Chart Extensions Folder (Chart ソフトウェアアイコンの隣の) にインストールしてください。Chart ソフトウェアが起動すると、pH... コマンドがチャンネルメニューの 1 つとして追加されます。

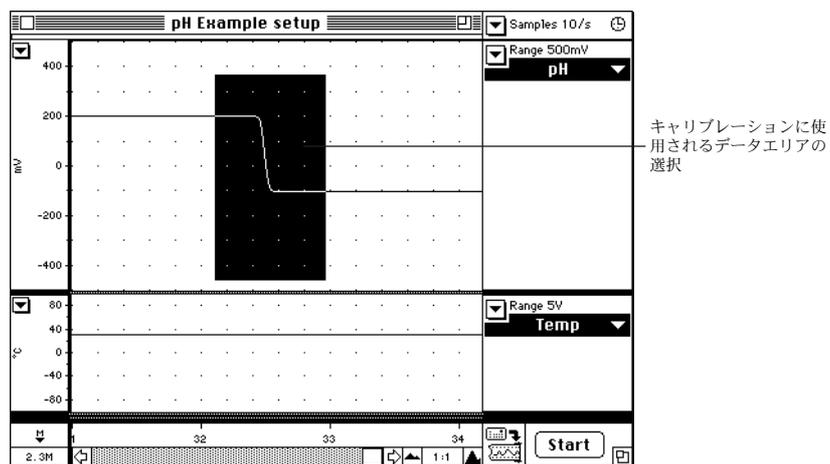
アナログ出力を備えた通常のアナログ型 pH メータを使用する場合、電極をメータの入力に接続し、次に e-corder のアナログ入力の 1 つにメータ出力を接続してください。メータは少なくとも  $10^{12}\%$  のインピーダンスを有し、絶対ミリボルトで読み取るように設定されています。メータの温度補償が必要のない場合は、オフに切り換えておいてください。eDAQ 社製 pH Amp を使用している場合、セットアップの時には付属の「オーナーズマニュアル」で解説されている手順に従ってください。

e-corder チャンネルの入力レンジを適切なレンジに設定してください (通常 500 mV で pH 0-14 のレンジ内の pH 値を読み取ります)。pH と ISE 電極での測定は数秒、あるいは数分かかってドリフトを停止するので、通常 Chart では低速のサンプリング速度が導入されます (2 サンプル / 秒以下が適当です)。

電極は記録が安定するまで既知 pH 値の緩衝液内に投入され、Chart を使って、その反応が記録されます。2 点キャリブレーションを実行する場合、電極は記録中 2 つ目の緩衝液に設置されます。

任意の 2 つの pH エリアを含むデータセレクションを両方の pH 値を含むセレクションをドラッグすることによって Chart ウィンドウで選択します。1 点キャリブレーションでは、1 つの pH 値のみを記録してください。2 つの

図 8-17  
2 種類の異なるキャリブレーション緩衝液中での pH 電極からの信号



キャリブレーションに使用されるデータエリアの選択

pH 値の測定例とキャリブレーションに適したセレクション例が図 8-17 で示されています。

Channel ポップアップメニューから 'pH...' コマンドを選択してください。Electrode Calibration ダイアログボックス (図 8-18) が表われます。正確な単位が入力されているかどうか (この場合、単位は pH)、正しい  $n$  の選択がされているかどうか (pH は +1)、小数点の数が適切に選択されているかどうかを確認してください。

データディスプレイエリアで pH 緩衝液の 1 つの記録電圧に相当するエリアを選択してください。最初のテキスト入力ボックスの左にある矢印アイコンをクリックして、選択したエリアのトレースの平均値を隣接のボックスに入力してください。次に緩衝液の数値をタイプ入力してください (この例では pH は 4.00)。ダイアログボックスは電極が 100% の Nernstian 特性を示すことと、電極の  $E_0$  値がゼロボルトであることを仮定してアップデートされます。これは 1 点キャリブレーションと同等です。このプロセスの例は図 8-18 の上のダイアログで図示されています。

次にデータディスプレイエリアで 2 つ目の緩衝液の値を表わすトレースのエリアを選択してください。2 点キャリブレーションを実行している場合にのみこれが必要です。2 列目のボックスの左にある矢印ボタンをクリックして、2 つ目の入力ボックスに平均値を入力してください。2 つ目の緩衝液の値 (pH10.00) をタイプ入力してください。スロープ  $E_0$  値と電極のパーセント Nernstian 反応が演算され、ディスプレイされます。このプロセスの例が図 8-18 の下のダイアログに図示されています。

OK または Apply ボタンをクリックすると、入力されたキャリブレーションデータは Chart ウィンドウの生ミリボルトデータに適用されます。このキャリブレーションは、それが pH (または pNa, pCl など) データであってもなくても、チャンネルのすべてのデータに適用されることに留意ください。

図 8-18

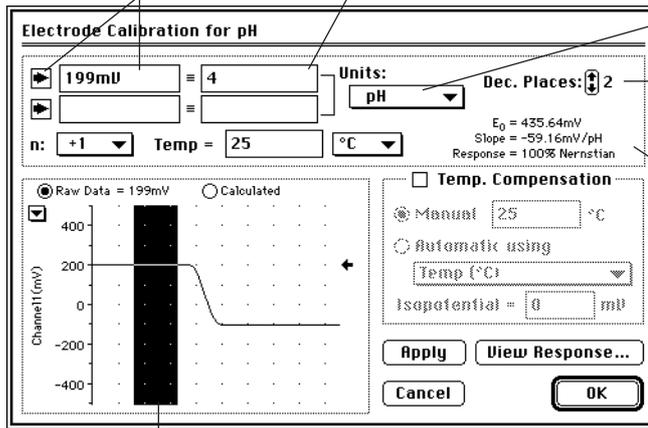
pH エクステンションを使って電極のキャリブレーションをセットアップ

矢印ボタンを使って、選択した信号の平均値を入力

最初の緩衝液の値を入力

単位の選択

表示する少数点の数を設定

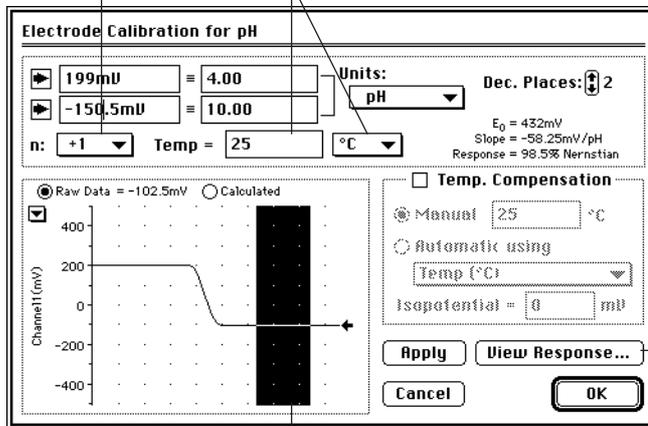


$E_0$ 、スロープ値、パーセンテージ Nernstian 反応が表示されます。1種類の緩衝液には、100% Nernstian 反応が仮定されます。

最初の緩衝液での信号の一定しているエリアを選択

1 n の値を選択

温度と単位を入力

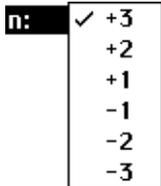


View Response ボタンをクリックして、キャリブレーションされたグラフを表示

2 番目の緩衝液での信号の一定しているエリアを選択

従って、1チャンネルにつき、1データファイル、1つの電極を使用することを覚えておくことが大切です。

チャンネルポップアップメニューから No Calculation コマンドを選択すると pH キャリブレーションをいつでもオフにできます。これにより生ミリボルト電極信号にいつでも復帰できます。



## イオン電荷

ポップアップメニューでは電極に伝達された電子の数の値を設定します。これは通常測定されたイオンの電荷に相当します。± 3の間で選択できます。pH測定には、この値を+ 1に設定してください。nの値を使ってネルンストの式を採用している電極の反応を演算します。

## キャリブレーション温度

キャリブレーションに使用される溶液の温度はこのテキストボックスで入力されます。摂氏、ケルビン、華氏の単位が選択できます。使用するバッファ液はキャリブレーションが実行される温度での既知値を正確に知っておくべきです。

## 電極反応のディスプレイ

キャリブレーション演算を確かめるには View Response... ボタンを使用してください。キャリブレーションポイントが表示され、ネルンストの式で使われたパラメータも表として示されます。Print ボタンをクリックするだけでグラフを印刷できます。グラフやキャリブレーションポイントを示す小さな表計算のテキストをコピーもできます。グラフの軸はスケール化可能（軸のティックラベルかティック間のエリアをドラッグして調節）なので、より小さなレンジでプロットできます。この機能は特に ISE 作業に役立ちます。

図 8-19 は 2 つの電極反応例、1 点キャリブレーションと 2 点キャリブレーションのものを示しています。等電位点のデフォルト値はゼロです。

プロットの垂直軸はデータが記録されたフルスケールレンジに自動的にスケール化されます。例えば、500 mV レンジで記録した場合、スケールは± 500 mV のレンジを示します。反応が現行のフルスケールレンジでカバーされない場合は、垂直軸を伸縮してプロット表示を調節できます。

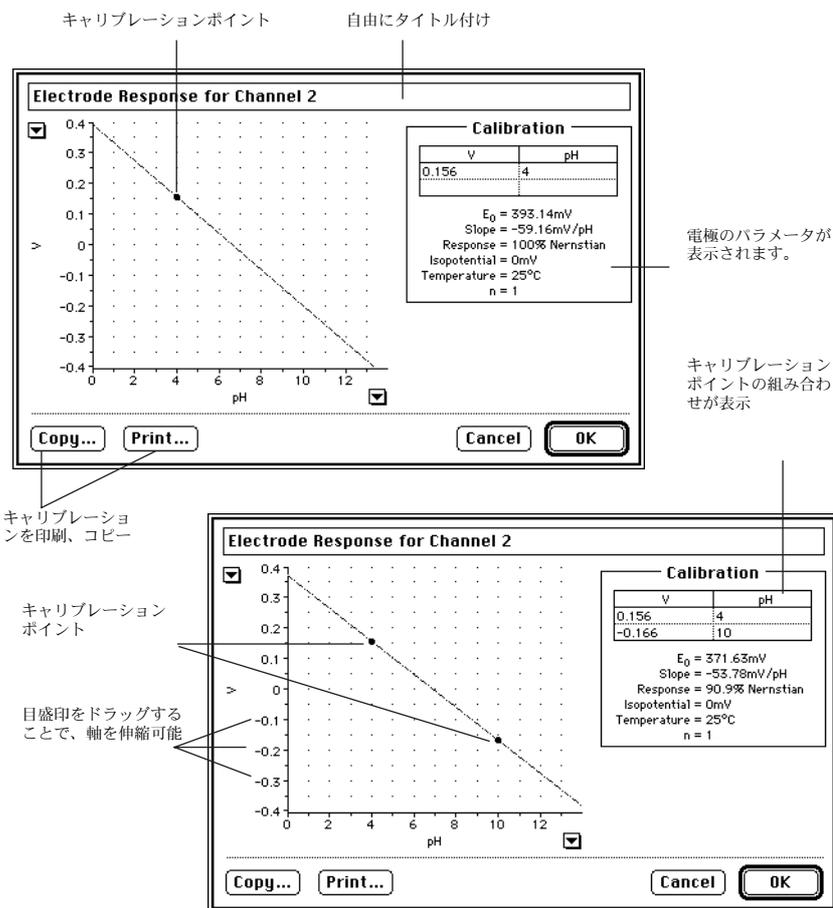
水平軸はイオン濃度を表わし、デフォルトでは pH を単位とします。pH の場合、水平軸は自動的に 0 ~ 14 pH の間で自動的にスケール表示されます。このスケールは伸縮することで、反応プロットをより詳細にディスプレイできます。水平軸の横の小さな矢印ポップアップメニューを使って、2 つの値の間の軸を調節できます。

電極反応ダイアログは Clipboard にコピーしてからワードプロセッサやその他のアプリケーションにエクスポートしたり、記録保存のために印刷したりできます。ダイアログの上のタイトルエリアは編集可能なので、電極のシリアル番号やその他の情報をデフォルトタイトルの代りに入力できます。

## 温度補償

pH やその他の ISE 測定がキャリブレーションされた温度以外の温度で実行されることがあるでしょう。キャリブレーション温度と測定での温度変化が大きい程、電極読み取りでの誤差が大きくなります。等電位点から離れれば離れる程、誤差が大きくなります。この問題を解決するために、ほとんどの pH メータが補償のベースにネルンストの式を採用する温度補償機能を備えています。

図 8-19  
反応グラフのディスプレイ



pH エクステンションには Manual と Automatic Temperature Compensation (MTC と ATC) の両方が用意されています。MTC と ATC 補正はオフにしておけるので、補償前のデータに戻ることも可能です。

### Manual Temperature Compensation (MTC)

MTC オプションは電極がキャリブ速度された温度以外の温度で測定を実行する必要がある場合に使用します。例えば、キャリブレーションを  $25^\circ\text{C}$  で行った後、溶液を  $65^\circ\text{C}$  で記録する必要がある場合です。MTC はネルンストの式を使用して電極の反応を新しい温度に適するように変えます。記録中温度が著しく変化するケースには、このモードは適していません。この場合は ATC モードを使用すべきです。

MTC を使用するには、Temp. Compensation チェックボックスをチェックすると温度補償が可能となります。それから Manual ラジオボタンを選択します。記録を実行する温度を Manual オプションの横のテキスト入力ボックスに入力してください。

Temp. Compensation

Manual 65 °C

Automatic using

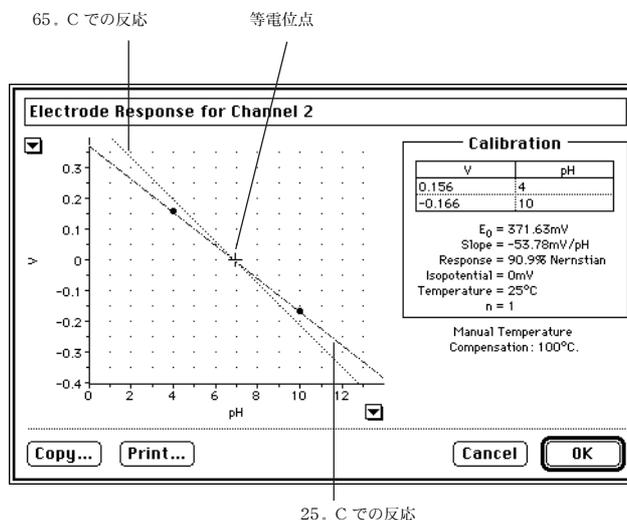
Channel 1 (°C)

Isopotential = 0 mV

図 8-20  
Manual Temperature Compensation を使用した電極反応グラフ

記録する温度を入力してください（キャリブレーション温度でなく）。View Response ボタンをクリックすると、Electrode Response ダイアログが2つのプロットをディスプレイします。キャリブレーション温度での反応を示すプロットと、指定した温度での反応を示したプロットです（図 8-20）。

キャリブレーション反応は1点、または2点のキャリブレーションポイントを通る直線として表示されます。キャリブレーションポイントは太点で示されます。ダイアログの右手に表示されたインフォメーションはキャリブレーションポイントの値とネルンストの式に使用された各値を示しています。



Temp. Compensation

Manual 25 °C

Automatic using

Channel 1 (°C)

Isopotential = 0 mV

## Automatic Temperature Compensation (ATC)

測定される溶液の温度が一定の温度に保たれた条件の場合があります。この場合、pH エクステンションを利用してリアルタイムの自動温度補償が実行できます。

pH Amp の Temperature アンブ、または他社製の温度測定装置から記録した温度信号を使用して、温度信号を2つ目の e-corder チャンネルで記録できます。Automatic オプションが選択されると、pH エクステンションは Chart チャンネルの1つからの温度データを使用して pH チャンネルの温度変化を補正します。自動温度補正オプションを選択するには、Automatic オプションの横のラジオボタンをクリックします。チャンネル選択ポップアップメニューがアクティブ表示となり、温度が記録されたチャンネルを選択できます。

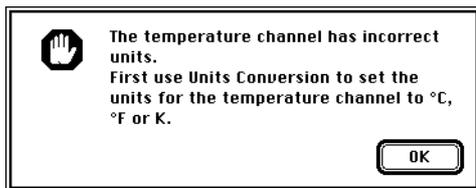
## ATC 用の温度を記録

ATC を利用して、温度チャンネルを記録、使用するには、そのチャンネルが Unit Conversion 機能を適切にキャリブ速度しておく必要があります。単位は°C、°F、K のどれかにセットしておいてください。温度チャンネルをキャ

リブ速度していない場合には、図 3-7 で示したダイアログボックスが表われて警告を發します。これは pH エクステンションがまず最初に単位を確認して、ネルンストの式に必要な変換因子を決定するからです。

図 8-21

温度チャンネルの設定なしに Automatic Temperature Compensation を適用すると警告ダイアログが表示されます。



## 等電位点

電極の等電位点は温度の変化に関わらず一定に固定される電位です。ほとんどの pH 電極は等電位点が約 0 mV になるように作製されます（これは pH7 に対応します）。しかし、新しい pH 電極では、等電位点が実際に ± 50 mV の範囲内で決定され、電極の使用年数でこの値が変化することも普通です。

イオン選択電極は電極の測定レンジ以外に等電位点を置くことがあります。

ほとんどの pH メータは 0 mV (pH 7 で) を等電位点とし、手動、自動温度補償のどちらかが適用されると前提されます。しかし、Chart pH エクステンションを使用すると、等電位点を任意のどの値にも設定することができます。等電位点を演算するには、2つのキャリブレーションランが2つの異なる温度 T1 と T2 で実行されなければなりません。

ネルンストの式から

$$\begin{aligned} E &= E_{01} + (\text{slope}_1) \text{pH} & \text{または} & \text{pH} = (E - E_{01}) / \text{slope}_1 \\ E &= E_{02} + (\text{slope}_2) \text{pH} & \text{または} & \text{pH} = (E - E_{02}) / \text{slope}_2 \end{aligned}$$

この式における

$$\text{slope}_1 = -RT_1/nF \quad \text{と} \quad \text{slope}_2 = -RT_2/nF$$

等電位点で、電位と pH の両方が  $T_1$  と  $T_2$  では一定です。つまり  $E = E_{ip}$ 、 $\text{pH} = \text{pH}_{ip}$  です。上記の公式から次ぎが導けます：

$$\frac{(E_{ip} - E_{01})}{\text{slope}_1} = \frac{(E_{ip} - E_{02})}{\text{slope}_2}$$

$E_{ip}$  が算出されます：

$$E_{ip} = \frac{(E_{01} - E_{02})}{\text{slope}_1 - \text{slope}_2}$$

または：

$$E_{ip} = \frac{(E_{01} - E_{02})nF}{R(T_1 - T_2)}$$

良好な結果を得るには、T1 と T2 が最低 20 °C 離れている必要があります。

## ポテンシオメトリ滴定

eDAQ 社製の、Pump を使って、0.3%の変数係数で容器に 50 mL アリコットが滴定できます。従来の 25 mL、50 mL ビュレットを使用した場合と同様のスケールで滴定が実行できるので（キャリブレーション後に）便利です。この様な滴定作業のモニタリングには Chart ソフトウェアが最適です。個別のチャンネルでボリュームと電流フローがプロットできます。Chart では更に XY プロットも生成できるので、電流に対する追加された滴定量のプロットも生成可能です。

## 溶存酸素、dO<sub>2</sub>、センサー

通常センサー電極とメータはメータのゲイン設定が電極からの電流信号に適合していなければならないため、同じ製造元から購入されます。dO<sub>2</sub> メータのレコーダー出力が e-corder 装置に接続できます。秒単位から何週にも亘る期間でのオンライン測定が可能です。これは長い周期に亘る水質のモニタリングや発酵リアクタのモニタリングに最適です。

ほとんどの酸素センサーはゆっくりとした反応時間を示し、安定化するのに最低 20 秒かかります。Chart の Unit Conversion 機能を使って、ほとんどの場合に問題なく適用できる信号の 2 点キャリブレーションを実行できます。多点または非線形キャリブレーションを要する場合は、Chart MPCalibration エクステンションを利用ください。アプリケーションノート AN112 を参照ください（弊社のホームページ (<http://www.eDAQ.com>) で Adobe Acrobat® pdf フォーマットでダウンロード可能です）。

## 伝導センサー

伝導率測定は通常 1 対の白金プレート電極を使用して実行できます。伝導メータは 50 ~ 1000 Hz の小さな振幅 AC 信号を供給し（溶液の加水分解を防止するために）、溶液の伝導率に比例するレコーダタイプの信号を供給すべきです。Chart の Units Conversion 機能を使って、ほとんどの場合に問題なく適用できる信号の 2 点キャリブレーションを実行できます。多点または非線形線形キャリブレーションを要する場合は、Chart 'MPCalibration エクステンション' を利用ください。アプリケーションノート AN112 を参照ください（弊社のホームページ (<http://www.eDAQ.com>) で Adobe Acrobat® pdf フォーマットでダウンロード可能です）。

## ガルヴァーニ電池

### 警告

連結された複数のガルヴァーニ電池は危険な電圧を発生することがあります。e-corder 装置は許容電圧 10 V に設計されています。電圧が 3.5 V を超えると装置が故障します。

大学や高校の授業で使用されるガルヴァーニ電池で、例えば塩橋で連結された 2 つのビーカにセットアップされた  $\text{Zn} \mid 1 \text{ M ZnSO}_4 \mid 1 \text{ M CuSO}_4 \mid \text{Cu}$  システムでは電極（正電極と負電極）が直接 e-corder 入力に接続されています。ガルヴァーニ電池で実行する 2 つの方法があります。

- ・ 1 方の電極をシールド線の芯線に、シールド線の片側を BNC コネクタに接続してください。2 つ目の電極はケーブルのシールド側に接続します。ケーブルの BNC コネクタは e-corder 装置の Channel 1（または Channel 2 他）にプラグインされます。
- ・ 1 方の電極をシールド線の芯線に、シールド線の片側を BNC コネクタに接続して、2 チャンネルまたは 4 チャンネルの e-corder 装置（差動入力機能装備）の Channel 1+ にこれをプラグインしてください。2 つ目の電極を 2 つ目のケーブルの芯線に接続し、これを e-corder 装置の Channel 1- にプラグインしてください。+ と - のチェックボックスが両方とも Input Amplifier ウィンドウでチェックされて、差動入力有効であることを確認してください。

システムの極性を簡単に反転でき、また小さな電位が測定される場合に重要となるワイヤー線のシールドリングを最大に施せるといった点から、2 つ目の構成が好まれます。

ただし、小さな電位の測定に高精度な作業が必要な場合、または使用するセルの内部抵抗が大きい場合、eDAQ 社製の GP Amp（入力インピーダンス  $10^8 \%$ 、最大  $\pm 200 \text{ mV}$ ）に、または pH メータに、または eDAQ 社製 pH Amp（入力インピーダンス  $3 \times 10^{12} \Omega$ 、最大  $\pm 2 \text{ V}$ ）に接続してください。結果が疑わしい場合は、必ず pH メータ、または eDAQ 社製 pH Amp を使用してください。

## 水晶発振子微量天秤

ポテンシostat を使用し、水晶発振子微量天秤（QCM）のセンサーとしても使用できる電極の電位をコントロールすると、ボルタメトリック作業の間の質量の変化を検知できます。

アナログレコーダの出力を備えた QCM を使用ください。電流、電位、質量信号のモニタリングを行うために、Chart ソフトウェアを搭載した e-corder 装置（4 チャンネル以上装備したモデル）も必要です。ポテンシostat をコントロールしたい場合には、e-corder の使用をお勧めします。これらのモデルは Chart ソフトウェアと併用して、全チャンネルで記録しながら、三角波（サイクリックボルタメトリ実験ではポテンシostat に送られる）を供給するように設定されます。EChem ソフトウェアは電流と電位を記録するだけなので、QCM の使用には適しません。

## 電気化学ノイズ実験

Chart ソフトウェアを搭載した e-corder を使用して、ポテンシostat、ガルバノスタット、電位計からの電流、電位信号が測定可能です。これらの信号に発生するノイズを測定したい場合、アプリケーションノート AN002 と AN007 を参照ください。信号の RMS (root mean square) と Noise (標準偏差) 関数の決定や信号のデジタルフィルタリングの適用について説明されています。信号の周波数 (FFT) 解析に使用できる Chart (Windows メニュー) の Spectrum コマンドも利用できます。観察されるノイズが高周波数干渉であるかどうかを決定できます。検知が必要な最高周波数成分の 2 倍以上の速度で記録していることを確認してください。

現時点では、この機能は Macintosh 用モデルでのみ有効です。

アプリケーションノートは弊社のホームページ (<http://www.eDAQ.com>) でダウンロード可能です。

## 腐食測定

EChem を使用して、簡単な電気化学腐食実験を実行するようにポテンシostat を作動させることができます。大変遅いスキャン速度が採用されるので、これらの実験を試みる場合には遅い速度 (100 Hz, 400 Hz, 1000 Hz) で EChem を作動させるように注意してください。でないと、サンプリング周期が長すぎるといった内容の警告メッセージが表われます。

更に、現在ご使用の XYT プロッタとチャートレコーダの代りに Chart と Scope ソフトウェア搭載の e-corder を使ってポテンシostat システムをモニタリングできます。通常これらのテクニックには Scope より Chart の方が適しています。Scope の最低速度は 2 Hz で 1 スキャンあたり 2560 ポイント、20 分を要するからです。Chart は最低 12 ポイント / 時、無制限で作動します。

## ポテンシostat の選択

American Society for Testing and Materials (ASTM) が腐食実験を行う上での公定分析法を発表しました。eDAQ 社製の Potentiostat はポテンシostat とポテンシodynamick 分極測定用の ASTM G5-87、サイクリックポテンシodynamick 分極測定用の ASTM G59-91、分極抵抗測定用 ASTM G59-91、以上の必要条件を満たしています。ただし、これはポテンシostat が 100 mA の最大電流を有していることを必要とします。より大容量のポテンシostat が必要な場合は、『第 9 章』を参照の上、e-corder と互換する機器を調べてください。eDAQ 社製の Potentiostat は電流に比例する信号を供給します。他社製のポテンシostat には絶対電流の対数に比例するレコーダ信号が得られるものもあります。その様なポテンシostat を EChem、Chart、Scope と使用すると、e-corder システムでは電流対電位の対数としてデータをディスプレイできます。腐食実験に関連した標準用語解説は ASTM Designation G15-90a と ASTM G3、'Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing' を参照ください。

ほとんどの実験において、 $E_{\text{corr}}$  の値は使用のシステム静止電位を測定することで決定すべきです。これは通常ポテンシostatが接続される前に、作用電極と参照電極と高インピーダンスデジタル電圧計（またはミリボルト単位の pH メータ）を接続することで行えます。読み取り値が安定するまで、数分待たなくてはならないでしょう。

## ポテンシオダイナミック分極

これは実際にはかなり遅いスキャン速度で行われる線形スイープボルタメトリです。最高  $E_{\text{corr}} \pm 500 \text{ mV}$  の電位レンジ内で、通常は  $0.6 \text{ V/時} \approx 0.16667 \text{ mV/秒}$  です。

示量性加水分解が発生しないように電位レンジを制限すべきです。ポテンシostatをオーバーロードする大電流を起こしやすくします。一方、作用電極電位上のバブルは速度と発生する腐食の種類を変化させると同時に電流フローを妨害し、ノイズを含んだ信号を発生させます。必要以上に大きい電位を使用することも作用電極の表面が変化しすぎて、結果を再現できない程度まで腐食を進ませる原因となります。

このタイプのスキャンは Multi Pulse テクニックを使ってセットアップできます。このタイプの実験には EChem を長めのステップ幅とデータサンプリング周期が可能となる遅めの速度 (100 Hz- 1 kHz モード) で作動すべきです。

EChem からの出力は電流対電位でディスプレイされます。結果を電流密度対電位の対数でディスプレイしたい場合、データを IGOR Pro などの他社製のグラフィック系プログラムに転送すべきです。このフォーマットでのデータのプロットを簡単にする IGOR Pro 用のマクロのセットが弊社の代理店でお求め頂けます。

アナログポテンシostatを使ったこのタイプの実験に慣れている場合、結果を比較するために既知の試料でいくつかの比較ランを実行したい場合があるでしょう。EChem は階段ランプ波を生成して、電流を指定した周期で定電位で電流をサンプリングし、各電位で電流値をアベレージングします。これによりグラフはこれまでのものよりスムーズで、結果も再現可能なものです。電源のハムが発生するノイズを消去するためにサンプリング周期を 20 ms (50 Hz 電源を使用の場合)、または 16.7 ms (60 Hz 電源を使用の場合) の倍数にしてください。

## サイクリックポテンシオダイナミック分極

標準テストメソッドの説明は ASTM Designation G61-86 を参照ください。この実験は EChem の通常  $0.6 \text{ V/時}$  ( $0.1667 \text{ mV/s}$ ) のかなり遅いスキャン速度を使用する Cyclic Voltammetry でセットアップできます。このタイプの実験には EChem を遅めの速度 (100 Hz-1 kHz モード) で作動してください。結果を電流密度対電位の対数でプロットすることが必要な場合は、データをグラフィック専用プログラムに転送してください。または電流フローの

---

対数に比例するレコーダ出力を備えた他社製のポテンシostatを採用することもできます。

サンプリング周期でコントロールがより必要な場合には、Cyclic Parameters 設定を有する Multi Pulse テクニックを使用して、前方向または逆方向スキャン手順を決定してください。

## 分極抵抗

標準的な作業の説明は ASTM Designation G59-91 を参照ください。この実験は制限された電位レンジ (通常  $E_{corr} \pm 30 \text{ mV}$ ) 内、低速スキャン速度 (通常  $0.6 \text{ V/時}$ ) で行われる Linear Sweep (または Cyclic Voltammetry) です。これはポテンシオダイナミック分極スキャン、または高インピーダンス電圧計で最初に  $E_{corr}$  を決定した後に EChem ソフトウェアを使用して実行します。

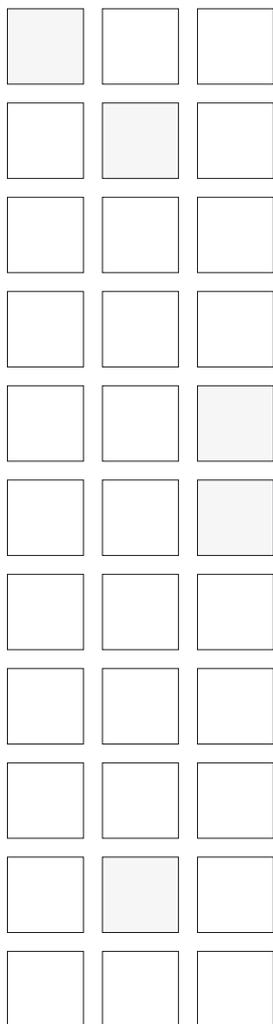
これらの実験を実行する場合、EChem は遅めのモード (100Hz-1kHz) で動作してください。このテクニックは MultiPulse テクニックでセットアップもできます。通常結果は電流対電位のプロットで示されます。



# 9

## CHAPTER TWELVE

# 他社製品の使用



eDAQ 社製 Potentiostat 以外のポテンシostat を e-corder に併用する場合、下記の条件が必要です：

- かなり低い電流状況；または
- 高電流 / 高電圧状況
- または実験室にコンピュータと使用できるポテンシostat が既に存在する。

本章では EChem、Chart、Scope ソフトウェア搭載の e-corder 装置と互換する他社製の機器を紹介します。e-corder 装置は Axon 社、Warner 社、WPI 社などが製造する様々なパッチ、電圧、電流クランプと併用できます。

e-corder 装置に他社製のポテンシostat を接続する方法は『第 3 章』を参照ください。

かなり低い電流（ピコアンペアレンジ）で作業する場合、弊社の低電流専用 Picostat の発売をお待ちください（本マニュアル作成時では開発中）。

## 始めに

e-corder に互換する広範囲なポテンシオスタットが他社から販売されています。ほとんどの場合、e-corder にケーブル接続するだけで使用できます。

アダプターケーブルは eDAQ 社代理店でお求め頂けます。

## EG&G PARC

EG&G Princeton Applied Research 社 (PAR) で製造されている多くのポテンシオスタットモデルが e-corder システムとの併用に適しています。e-corder に接続可能な PAR 社各モデルの簡単な仕様がこの項の末尾の接続用の表 7-1 に示してあります。更に詳しい情報は <http://www.effinc.com/par> でリサーチしてください。

### 170 モデルポテンシオスタット

このモデルはすでにモデル変更されていますが、すでに所有されている場合は、e-corder システムに接続して、Chart か Scope 搭載の場合はプロット作成に、EChem 搭載の場合はポテンシオスタット作動用とデータのプロット用に使用できます。170 モデルはかなり高い規格 (100 V 入力電圧での) を有し、使用に関しては十分な注意が必要です。170 モデルは AC ポラログラフィ / ボルタメトリ機能を有します。EChem が 170 モデルを作動するためのケーブルをユーザーが自分で作成することも可能です。また MLC-01 Cable Kit を使用して、Chart と Scope でデータを記録できます。

### 173 モデルポテンシオスタット

このモデルはすでにモデル変更されていますが、すでに所有されている場合は、e-corder システムに接続して、Chart か Scope 搭載の場合はプロット作成に、EChem 搭載の場合はポテンシオスタット作動用とデータのプロット用に使用できます。173 モデルはかなり高い規格 (100 V 入力電圧での) を有し、使用に関しては十分な注意が必要です。173 モデルは AC ポラログラフィ / ボルタメトリ機能を有します。EChem が 173 モデルを作動するためのケーブルをユーザーが自分で作成することも可能です。また MLC-01 Cable Kit を使用して、Chart と Scope でデータを記録できます。

### 174 モデルポテンシオスタット

このモデルはすでにモデル変更されていますが、すでにお持ちの場合は、e-corder システムに接続して、Chart か Scope 搭載の場合はプロット作成に、

#### 注意事項

これらのポテンシオスタットの多くは危険な電圧を生成する高電力モデルです。製品マニュアルをよく読み、安全な使用方法を順守してください。

EChem 搭載の場合はポテンシostat 作動用とデータのプロット用に使用できます。174 モデルはかなり高い規格(100 V 入力電圧での)を有し、使用に関しては十分な注意が必要です。174/51 をお持ちの場合、デュアルセル差動操作が可能です。174/50 コンフィギュレーションは AC ポラログラフィ機能を有します。

### 175 モデル Universal Programmer

175 モデルは基本的にはパルスや電位ランプ波を出力する波形発生装置です。波形入力可能なポテンシostat を作動するのに使用されます。通常ポテンシostat に併用し、XY プロッタやオシロスコープの代わりに Chart や Scope を搭載した e-corder システムが使用可能です。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

波形生成装置として EChem、Chart、Scope ソフトウェアを搭載した e-corder 装置を使用している場合、モデル 175 は必要ないでしょう。ただし、アナログランプが必要な場合には役立ちます。

### 263、273、273A モデルポテンシostat

263 と 273 モデルは通常内蔵 GPIB IEEE インターフェイスと IBM 社のクローンコンピュータを介して PAR 社独自のプログラムに使用されますが、Macintosh コンピュータと e-corder との併用も可能です。ポテンシostat 自身のモードでの使用も、また Scope/Chart と e-corder の機能を併用して、データのプロット作成や、EChem を利用して階段波形やパルス波形を生成することでポテンシostat をコントロールもできます。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

### 264A モデルポテンシostat

264A Polarographic Analyser/Stripping Voltammeter を Scope/Chart 搭載の PowerLab/200 と併用すると、従来の XY プロッタの代用になります。また EChem を使用して、ポテンシostat を作動したり、内蔵されたテクニックを適用できます。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

### 363 モデルポテンシostat

363 モデルは腐食やプレーティング研究や電気合成に最適な最大電流 1 A、30 V 規格のノンスキニングポテンシostat / ガルバノスタットです。e-corder/EChem システムとこのポテンシostat を併せて使用すると、スキニング装置として機能します。EChem で可能なすべてのテクニック

#### 注意事項

273 ポテンシostat はかなり高いコンプライアンス (100V) を有しています。製品マニュアルをよく読み、安全な使用方法を順守してください。

がこのポテンシostatを使用して適用できます。363 モデルの新モデルには正のフィードバック iR 補償が内蔵されています。この装置と e-corder 接続用の MLC-02 Cable Kit が用意されています。

### 362 モデルポテンシostat

このモデルはアナログランプ波形を出力する機能以外は 362 ポテンシostatと同様な仕様となっています。アナログランプ波形を要するテクニックが Chart/Scope 搭載の e-corder でモニタリングできます。362 モデルは正のフィードバック iR 補償を内蔵しています。この装置と e-corder 接続用の MLC-02 Cable Kit が用意されています。

### 366 モデルバイポテンシostat

リング / ディスク作業にはバイポテンシostat (または 2 個のポテンシostat) が必要です。366 モデルバイポテンシostatは e-corder と以下の方法で併用できます。

- e-corder を使用して、EChem でリングまたはディスク電極の作動をコントロールできます (外部入力を通じて)。バイポテンシostatの半分を使ってディスク電極 (またはリング電極) に定電位を適用します。EChem を使用している場合、2 チャンネルのみでデータが記録可能です。
- Chart を使用して、リング電位が上昇する時、リング電極での電流と電位をモニタリングでき、同時に定電位が保たれている時のディスク電極での電流のモニタリングもできます。この場合は、3 チャンネルでデータが記録できます。

この装置を使用して最高の記録結果を引き出すには、4 チャンネル以上の e-corder 装置を使用することをお勧めします。この装置と e-corder 接続用の MLC-03 Cable Kit が用意されています。

### モデル 400 電気化学検出器

モデル 400 電気化学検出器は液体クロマトグラフィ用に設計されています。モデル 400 の両出力が e-corder と Chart を使用してモニタリングされます。e-corder/401 を使用した場合、2 個のモデル 401 ルからの信号がモニタリングできます。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

モデル 400 検出器と紫外可視、または蛍光検出器を使用している場合、Chart と e-corder/201 を使用して 2 個の検出器からの出力を同時にモニタ

---

リングできます。e-corder/401 を使用した場合は、最高4個の検出器からの出力をモニタリングできます。余分の仮想チャンネルが入力信号のオンライン処理用に使用できます (Computed Input 機能を使用してください)。

モデル 400 はクロマトグラフィックデータ解析に最適な多くの機能を有する PowerChrom システムとの併用にも適しています。

### 303A モデル静止滴下水銀電極

PAR 社製 303A Static Mercury Drop Electrode (SMDE) 懸垂型滴下水銀電極、Hanging Mercury Drop Electrode または滴下水銀電極、Dropping Mercury Electrode (HMDE または DME) として使用できます。e-corder/EChem システムで、弊社以外のポテンシostat、または eDAQ 社製ポテンシostatのどちらとでも併用できます。

Table 10-2  
BAS 社製装置の比較表。<sup>1</sup>

特徴	Model									
	CV-1B	CV-27	CV-37	PWR-3	Low Current Module	50W	100	100A & B	LC-44 LC Detector	
e-corder プロッタとして	yes	yes	yes	yes	yes	no	no	yes	yes	
e-corder 波形発正器として	no	yes	yes	yes	yes	no	no	yes	yes	
内蔵スキヤニング	yes	yes	yes	no	no	yes	yes	yes	no	
内蔵スキヤンレート	0 to 10 V/s	0.1 mV/s to 4 V/s	0.1 mV/s to 400 mV/s	-	-	Processor controlled	Processor controlled	1 mV/s to 10 V/s	-	
外部入力	no	yes	yes	yes	yes	no	no	yes	yes	
電圧レンジ	±3.75 V	±5 V	±5 V	±10 V	-	±3.276 V	-	±3.276 V	±2 V	
コンプライアンス	-	12 V	10 V	85 V	12 V	10 V	-	12 V	-	
電流レンジ (フルスケール)	0.5 $\mu$ A to 500 $\mu$ A	2 $\mu$ A to 120 mA	0.2 nA to 12 $\mu$ A	10 mA to 1 A	10 pA to 12 $\mu$ A	100 nA to 100 mA	-	100 nA to 100 mA	0.1 nA to 50 $\mu$ A	
iR 補正	none	none	none	none	none	feedback	-	feedback	none	

注1) これらの仕様はメーカーにより検査済みですが、余儀なく変更されることがあります。

# BAS 社製機器

この項の末尾に e-corder との互換する Bioanalytical Systems Inc. (BAS) 製品の一覧表を記載しています (表 9-2)。詳細は <http://www.bioanalytical.com/> でリサーチしてください。

## CV-1B モデルポテンシオスタット

### 注意事項

これらのポテンシオスタットを使用する前に、必ず製品マニュアルをお読みになり、安全な使用方法を十分に確認してください。

CV-1B は BAS 社の最も基本となる装置で広範囲に教育用ラボで活用されています。この装置のレコーダ出力を e-corder に接続し、Chart や SScope ソフトウェアでデータを記録することで性能が十分に発揮されます。EChem との併用は適しません。この装置と e-corder 接続用の MLC-06 Cable Kit が用意されています。

スキャンのレンジをセットアップするためには、e-corder に CV-1B を接続し、1 Output を Channel 1 に、E Output を Channel 2 に接続してください。Channel 2 の Input Amplifier が開きます。Input Amplifier ウィンドウを使用して、CV-1B のスキャンリミットを調節し、電位値をモニタリングしてください。

## CV-27 モデルと CV-37 モデルポテンシオスタット

CV-27 と CV-37 モデルは両方とも Chart と Scope を搭載した e-corder に接続することで、従来の XY プロッタの代用として機能します。これらの装置は EChem と e-corder でコントロールされ、すべてのステップランプ波とパルステクニックを適用することが可能です。この装置と e-corder 接続用の MLC-06 Cable Kit が用意されています。

## PWR-3 モデル Power Module ポテンシオスタット

PWR-3 Power Module は e-corder と EChem、Chart、Scope と併用でき、また e-corder に接続した BAS 社の他のポテンシオスタットとの併用も可能です。この装置は危険な範囲の電圧を発生するので、装置に付属のマニュアルを完全に読み終えた後で使用してください。この装置と e-corder 接続用の MLC-06 Cable Kit が用意されています。

## Low Current Module ポテンシオスタット

BAS 社の Low Current Module は波形発生装置と併用するように設計されています。このモジュールは EChem、Chart、Scope などを搭載した e-

---

corder 装置に直接接続できます。これらのソフトウェアを適用すると、微小電極を使用してかなり低い電流 (sub nA) での作業が可能となります。別のポテンシostatを購入する必要はありません。低電流作業にはファラディ箱が必要で、低電流モジュールは BAS 社の C-2 Cell Stand と互換するように設計されています。この装置と e-corder 接続用の MLC-04 Cable Kit が用意されています。

### 100A と 100B モデルポテンシostatワークステーション

BAS 社の 100A と 100B モデルは e-corder 装置に直接できるアナログレコーダ出力を備えており、Chart や Scope でデータが記録できます。加えて、アナログ入力に装備されているので、EChem を搭載した e-corder と接続した Macintosh コンピュータで装置のコントロールが可能です。この装置と e-corder 接続用の MLC-06 Cable Kit が用意されています。

### LC-44 モデル

LC-44 電気化学検出器は液体クロマトグラフィ用に設計されています。波形発生装置と検出器の両方の電流出力が e-corder/201 と Chart を使ってモニタリングできます。e-corder/401 を使用すると、2つの LC-44 モデルの波形発生装置と検出器の電流がモニタリングできます。この装置と e-corder 接続用の MLC-07 Cable Kit が用意されています。

LC-44 検出器と紫外可視、または蛍光検出器を使用している場合、Chart と e-corder/201 を使用すると、これら2つの検出器の出力が同時にモニタリングできます。e-corder/401 を使用すると、最高4つの検出器の出力がモニタリングできます。余分の仮想チャンネルが入力信号のオンライン処理用に使用できます (Computed Input 機能を使用してください)。

### RDE-1 モデル

BAS 社の Rotating Disk Electrode はほとんどのポテンシostatと併用できます。ポテンシostatが e-corder/EChem システムと併用されている場合、RDE-1 をポテンシostatに接続し、EChem で RDE-1 を作動できます。

Table 10-2  
BAS 社製装置の比較表。 <sup>1</sup>

特徴	Model								
	CV-1B	CV-27	CV-37	PWR-3	Low Current Module	50W	100	100A & B	LC-44 LC Detector
e-corder プロッタとして	yes	yes	yes	yes	yes	no	no	yes	yes
e-corder 波形発正器として	no	yes	yes	yes	yes	no	no	yes	yes
内蔵スキャンニング	yes	yes	yes	no	no	yes	yes	yes	no
内蔵スキャンレート	0 to 10V/s	0.1 mV/s to 4V/s	0.1 mV/s to 400 mV/s	-	-	Processor controlled	Processor controlled	1 mV/s to 10 V/s	-
外部入力	no	yes	yes	yes	yes	no	no	yes	yes
電圧レンジ	±3.75 V	±5 V	±5 V	±10 V	-	±3.276 V	-	±3.276 V	±2 V
コンプライアンス	-	12 V	10 V	85 V	12 V	10 V	-	12 V	-
電流レンジ (フルスケール)	0.5 μA to 500 μA	2 μA to 120 mA	0.2 nA to 12 μA	10 mA to 1 A	10 pA to 12 μA	100 nA to 100 mA	-	100 nA to 100 mA	0.1 nA to 50 μA
iR 補正	none	none	none	none	none	feedback	-	feedback	none

注1) これらの仕様はメーカーにより検査済みですが、余儀なく変更されることがあります。

## PINE 社製品

表 9-3 は PINE Instrument Company 社の各ポテンシオスタット製品の仕様を示しています。詳しくは <http://www.pineinst.com/> でリサーチしてください。

### AFCBP 1 モデルバイオポテンシオスタット

このモデルは 110V/60 Hz で作動し (AFCBP1E は 220V/50 Hz 対応型モデルです)、サイクリックボルタメトリとデュアル電極水力学研究に最適なアナログバイオポテンシオスタットです。IBM PC 互換機とのインターフェイスが可能で、PINE 社製ソフトウェアで制御されます。アナログ出力を装備し、e-corder と併用することで、XY プロッタやチャートレコーダとして機能します。外部波形入力も備わっていて、EChem と併用可能です。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

### AFRDE5 モデルバイポテンシオスタット

このモデルは 110V/60 Hz で作動します (AFRDE5E は 220V/50 Hz 対応型モデルです)。AFCBP1 に類似のアナログバイポテンシオスタットですが、IBM PC 互換機への接続はできません。e-corder と Chart、Scope、EChem と併用できます。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

Table 9-3  
PINE 社製品の比較表

特長	AFCBP1 & AFCBP1E	AFRDE5 & AFRDE5E
e-corder をプロッタとして使用	yes	yes
e-corder を波形生成器として使用	yes	yes
スキャン機能	yes	yes
スキャン速度	0 - 1 V /s	0.01 - 10 V /s
外部出力	yes	yes
電圧レンジ	-10 V	-10 V
電流レンジ (フルスケール)	100 nA-1 A	100 nA -1 A
iR 補償	no	no

注 1) これらの仕様はメーカーにより検査済みですが、余儀なく変更されることがあります。

e-corder/201 を使用することで多くの実験が可能ですが、これら PINE 社製のバイポテンシオスタットは e-corder/401 とご使用ください。PINE 社も様々な種類のローテータ、ディスク、リングディスク電極を製造しています。これらもまた e-corder システムと互換します。

## Metrohm 社製品

### 506 モデル Polarecord、663 VA Stand 付属

#### 注意事項

これらの組み合わせのいくつかの電圧許容量は最高 90V で、危険性があります。これらのポテンシオスタットを使用する前に、必ず製品マニュアルをお読みにになり、安全な使用方法を十分に確認してください。

Metrohm 506 Polarecord TM レース解析用ポラログラフィを適用している多くの分析実験室で使用されています。外部の XY レコーダとの接続が可能なので、Scope や Chart を搭載した e-corder に接続し、Macintosh 機で直接データを記録できます。

EChem を使用して Polarecord を作動することも可能です。ただし、Polarecord のパイロット電圧接続は 1:10 の減衰をもたしてあるので、EChem で可能な最大電圧レンジ ( $\pm 5$  V) は  $\pm 0.5$  V に換算されるでしょう。これを換算するためには、1:10 のアンプを使い、Polarecord に接続する前に信号を増幅しておく必要があります。実験が  $\pm 0.5$  V のレンジ内で行われる場合は、X 軸を 10 倍にすれば良いでしょう。

### 690 モデルイオンクロマトグラフ

Metrohm 社の 690 はイオンクロマトグラフィ用の伝導検出システムです。従来のストリップチャートレコーダの代りに e-corder と Chart を使用できます。Peaks プログラムを使用して、データを解析したり、ピークの高さやエリアを演算したりできます。

より高度なクロマトグラフィには、弊社の PowerChrom システムをご利用ください。

## Schlumberger 社製品

### 1186 モデルポテンシオスタット

Schlumberger 社製の各ポテンシオスタット (1186 モデルなどの) は e-corder と EChem に互換します。これらのシステムと e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されていますので、弊社の代理店にお問い合わせください。

## Radiometer 社製品

### PGP201 モデルポテンシオスタット

この装置は Chart、Scope、EChem と併用できるポテンシオスタット / ガルバノスタットです。これらのシステムと e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されていますので、弊社の代理店にお問い合わせください。

Table 9-4

Radiometer社製 PGP201 ポテンシオスタット / ガルバノスタットの特長

特長	PGP201
e-corder をプロッタとして使用	yes
e-corder を波形生成器で使用	yes
スキャン機能	yes
スキャン速度	25 V/s - 2.5 V/s
外部出力	yes
電圧レンジ	-4.095 V
コンプライアンス	20 V
電流レンジ (フルスケール)	1 A - 1 A
iR 補正	none

注1) これらの仕様はメーカーにより検査済みですが、余儀なく変更されることがあります。

## HEKA 社製品

### PG28 モデル、ポテンシオスタットシリーズ

HEKA<sup>®</sup> PG28 ポテンシオスタットシリーズは e-corder、Chart、Scope と互換し、データ収録に使用できます。更に、e-corder と EChem との併用も可能で、コンピュータ完全コントロールシステムの一環として利用できます。これらのシステムと e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されていますので、弊社の代理店にお問い合わせください。

基本システムはシリーズ 100 コントロールアンプとシリーズ 200 電流アンプからのモジュールで構成されています。更に、300 シリーズモジュール、トリガーパルス、スキャン発生装置、400 シリーズモジュール、電流インテグレータ、500 シリーズモジュール、デジタルディスプレイが追加可能です。詳しくは <http://www.heka.com/> でリサーチしてください。

**Table 9-5**  
HEKA 社製ポテンシオスタット  
の特長

特長	PG28	PG28../5A	PG28.B	PG284	PG285	PG287
e-corder をプロッタとして使用	yes	yes	yes	yes	yes	yes
e-corder を波形生成器として使用	yes	yes	yes	yes	yes	yes
スキャン機能	no	no	no	yes	yes	yes
スキャン速度	—	—	—	1 mV/s - 1 kV/s	1 mV/s - 1 kV/s	1 mV/s - 1 kV/s
外部入力	yes	yes	yes	yes	yes	no
電圧レンジ	-10 V	-5 V	-2 V	-10 V	-90 V	-10 V
電流レンジ(フルスケール)	1 A - 2 A	1 A - 2 A	1 A - 200 mA	1 A - 1 A	1 A - 1 A	1 A - 1 A
iR 補償	feedback	feedback	feedback	feedback	feedback	feedback

注1) これらの仕様はメーカーにより検査済みですが、余儀なく変更されることがあります。

## Cypress Systems 社製品

Cypress Systems 社は多様な種類のポテンシオスタットを製造しています。最新の製品情報は <http://www.cypresshome.com> でリサーチして下さい。

### Omni 90 ポテンシオスタット

Omni 90 はアナログスキャンングが内蔵された扱い易いポテンシオスタットで、外部入力の取り込みが可能です。e-corder に Scope や Chart ソフトウェアを使用すると XY プロッタやチャートレコーダとして機能し、EChem ソフトウェアを使用するとステップランプ波とパルスボルタメトリを実行できます。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

### Omni 101 ポテンシオスタット

Omni 101 はアナログスキャンングを内蔵したマイクロプロセッサ制御の独立型アナログポテンシオスタットで、外部入力の取り込みが可能です。e-corder に Scope や Chart ソフトウェアを使用すると、XY プロッタやチャートレコーダとして機能し、EChem ソフトウェアを使用すると、ス

ステップランプ波とパルスボルタメトリを実行できます。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

### CS 1000 ガルバノスタット / 電量計

CS1000 は e-corder に Chart ソフトウェアを使用すると、チャートレコーダとして機能します。

### EI 400 バイポテンシオスタット

EI 400 はアナログスキャンングを内蔵したアナログバイポテンシオスタットです。シングルポテンシオスタットとしても使用でき、外部入力の取り込みも可能です。e-corder に Scope や Chart ソフトウェアを使用すると、XY プロッタやチャートレコーダとして機能し、EChem ソフトウェアを使用すると、ステップランプ波とパルスボルタメトリを実行できます。微小電極との併用に最適です。

Table 9-6

Cypress Systems 社製装置の特長

特長	モデル			
	Omni 90	Omni 101	CS 1000	EI 400
e-corder をプロッタとして使用	yes	yes	yes	yes
e-corder を波形生成器として使用	yes	yes	no	yes
スキャン機能	yes	yes	no	yes
スキャン速度			—	<100 mV/s - 1000 V/s
外部入力	yes	yes	no	yes
電圧レンジ	-2.5 V	-2 V		-10 V
コンプライアンス	10 V	15 V	18 V	10 V
電流レンジ	0.01 A - 100mA	100nA/V - 100mA/V	100 A/V - 1 A	100 pA/V - 100 nA/V
iR 補償	no	no	no	no

注) これらの仕様はメーカーにより検査済みですが、余儀なく変更されることがあります。

---

## ポテンシオスタット AMEL 社製品

AMEL 社製ポテンシオスタットに関する最新の情報は  
<http://www.amelsrl.com/> でリサーチしてください。

### 2049 モデルポテンシオスタット

2049 は外部入力を備え、e-corder に Scope や Chart ソフトウェアを使用すると、XY プロッタやチャートレコーダとして機能し、EChem ソフトウェアを使用すると、ステップランプ波とパルスボルタメトリを実行できます。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

### 2051 モデルポテンシオスタット / ガルバノスタット

2051 は外部入力を備え、e-corder に Scope や Chart ソフトウェアを使用すると、XY プロッタやチャートレコーダとして機能し、EChem ソフトウェアを使用すると、ステップランプ波とパルスボルタメトリを実行できます。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

### 2053 モデルポテンシオスタット / ガルバノスタット

2053 は外部入力を備え、e-corder に Scope や Chart ソフトウェアを使用すると、XY プロッタやチャートレコーダとして機能し、EChem ソフトウェアを使用すると、ステップランプ波とパルスボルタメトリを実行できます。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

### 2053 モデル高電流ポテンシオスタット

Omni 101 は外部入力を備えた、高電流 (最高 12 A) ポテンシオスタット / ガルバノスタットです。e-corder に Scope や Chart ソフトウェアを使用すると、XY プロッタやチャートレコーダとして機能し、EChem ソフトウェアを使用すると、ステップランプ波とパルスボルタメトリを実行できます。この装置と e-corder 接続用の MLC-01 Cable Kit が用意されています。

Table 9-7

AMEL 社製装置の特長

機能	モデル			
	2049	2051	2053	2055
e-corder をプロッタとして使用	yes	yes	yes	yes
e-corder を波形生成器として使用	yes	yes	yes	yes
スキャン機能	no	no	no	no
外部入力	yes	yes	yes	yes
電圧レンジ	-5 V	-5 V	-5	-5 V
コンプラインス	22 V	27 V	50 V	30 V
電流レンジ	1 A - 1 A	1 A - 1 A	1 A - 1 A	100 A - 10 A
iR 補償	no	no	yes	no

注) これらの仕様はメーカーにより検査済みですが、余儀なく変更されることがあります。

## A

## メニューとコマンド

## メニュー

ここに示してあるメニューは EChem を初めて使用すると表われる設定と同様のものです。EChem のコピーが以前誰かに使用されたものである場合、かつ EChem メニューがカスタム化されている場合には、異なった設定が表われるかもしれません。EChem には下記の 6 つのメニューがあります。File、Edit、Technique、Display、Windows、Macro です。示されてあるメニューコマンドの幾つかは変更したり、ウィンドウの使用状況に応じて使用不可能にしたりできます。メニューコマンドの後の省略記号、3 つの点 (...) はダイアログボックスを持っているコマンドです。左手にチェック印がついているコマンドは現在選択中であることを示しています。等価キーボード操作がある場合は、そのコマンドの右に示されます。

図 A-1  
File メニュー

File		
<b>New</b>	⌘N	新しい EChem ファイルを作成する
<b>Open...</b>	⌘O	現存ファイルを開く
<b>Close</b>	⌘W	現行ファイルを閉じる
<b>Save</b>	⌘S	現行ファイルを保存する
<b>Save As...</b>		新規名称、または別のフォームでファイルを保存する
<b>Page Setup...</b>		プリンターに適したページサイズ等を設定する
<b>Print...</b>	⌘P	データを印刷する
<b>Quit</b>	⌘Q	EChem を終了する

図 A-2  
Edit メニュー

Edit		
Undo Load Data	⌘Z	前の動作を無効にする (可能な場合)
Cut	⌘H	選択データをクリップボードにカット
Copy	⌘C	選択データをクリップボードにコピー
Paste	⌘V	セレクションをペースト
Clear	⌘B	セレクションを消去
Copy Special...		テキスト、またはグラフィックをクリップボードにコピー
Preferences	▶	EChem オプションをカスタム化 (図 A-3 を参照)
Show Clipboard		Clipboard クリップボードの内容を表示

図 A-3  
Preferences サブメニュー

Preferences		
Options...		EChem 設定を変更
Menus...		EChem メニューを変更する
Controls...		コントロールパネルのディスプレイ様式を変更
Start-Up...		現行設定をデフォルト設定として保存

図 A-4  
Technique メニュー

Technique		
✓ Linear Sweep...	⌘E	コマンド E (またはコントロール E) が選択中のテクニックを示す
Square Wave...		
Normal Pulse...		
Differential Pulse...		
Linear Sweep Stripping...		
Square Wave Stripping...		
Normal Pulse Stripping...		
Differential Pulse Stripping...		
Cyclic Voltammetry...		
Multi Pulse Voltammetry...		
Multi Pulse Amperometry...		
Apply Technique...		次ぎのページの前のパラメータを使用

図 A-5  
Display メニュー

Display		
Display Settings...		色、格子、線などのディスプレイ様式を変更
Go To Page...	⌘G	特定のページを表示
Show Overlay		オーバーレイページを表示、または隠す
Overlay All	⌘A	すべてのオーバーレイをオンにする
Overlay None	⌘H	すべてのオーバーレイをオフにする
Overlay Display Settings...		オーバーレイ波形のディスプレイ様式を変更
Sampling Display...		現行サンプリングディスプレイ方法を設定
Don't Subtract Background		選択されたバックグラウンドを減算なしに保存
Set Background		バックグラウンドスキャンに選択
Clear Background		バックグラウンドスキャンの選択解除

図 A-6  
Windows メニュー

Windows		
Notebook		ノートブック画面を表示して、ファイルに注釈を付ける
Main Window		メイン EChem ウィンドウに復帰または開く
Zoom Window	⌘M	ズームウィンドウでセレクションを表示
Selection Marker		セレクションエリアを指定 マーカポジションを指定
Data Pad		Data Pad ウィンドウを表示
Add to Data Pad	⌘D	ログの結果を Data Pad に転送

図 A-7  
Macro メニュー

Macro		
Start Recording	⌘R	マクロの記録（作成）を開始、停止
Delete Macro...		マクロの現行リストから特定のマクロを削除
Macro Commands	▶	マクロ管理アクションを選択（図 A-8 を参照）

図 A-8  
Macro Commands サブメニュー。Speak Message と AppleScript コマンドは Macintosh システムのみで有効です。

マクロ実行中に画面を再生する

Macro Commands ▶		✓ Update Screen
Wait...		
Play Sound...		
Message...		
Speak Message...		
AppleScript...		
Repeat for Each Page		
Begin Repeat...		
End Repeat		

マクロを一時停止する時間を設定  
システムサウンドをを使って音声警告を設定  
メッセージダイアログボックスを表示（ユーザアクションが必要）  
書き込んだメッセージを発音する（コンピュータに音声機能がある場合  
マクロステップとして AppleScript を追加

ページを指定してアクションを実行する  
ページを指定してアクションを実行する  
連続反復を開始

## キーボード短縮操作

Macintosh では Command キー（または ?）は Windows PC では Control キーとなりますが、等価キーボード操作の一覧が表 1-A に示してあります。EChem がカスタマイズされている場合には、異なった設定となることがあります。コマンドキー短縮操作の幾つかは変更したり、使えなくすることもできます。それらの機能に関しては本ユーザーズガイドで解説しています。

表 A-1

Macintosh 用の EChem におけるキーボード短縮操作。Windows PC ではコントロールキーを、Macintosh では  キーをご使用ください。リストはアルファベット順になっていますので、どのキーが各メニューコマンドに使用されているかがすぐにわかります。

キー操作	機能
Command-A	すべてをオーバーレイ
Command-B	データを消去
Command-C	クリップボードへコピー
Command-E	アクティブテクニックを編集
Command-H	オーバーレイを解除
Command-N	New
Command-O	Open
Command-P	印刷
Command-Q	EChem 終了
Command-R	マクロ記録の開始 / 停止
Command-S	ファイルの保存
Command-V	ペースト
Command-W	現行ウィンドウを閉じる
Command-X	ページをカット
Command-Z	取消 / やり直し（可能な場合）
Command-≡	ダイアログボックスへのアクセス（Menu、Save As、Start-up）
Command-Period (.)	サンプリングの停止、マクロ記録と実行の停止
Command-Spacebar	サンプリングの開始 / 停止
Command-Right arrow	最初のページへ
Command-Left arrow	最後のページへ

ダイアログボックス用の標準キーボード短縮操作も使用できます。例えば、タブキーで挿入ポイントを次ぎのテキスト入力ボックスに移動させたり、入力やリターンキーは OK ボタンをクリックするのと同じです。Esc、コマンドーピリオド（.）、Control ピリオドは Cancel ボタンをクリックするのと同じです。

# B

## A P P E N D I X B

# トラブルシューティング

## テクニカルサポート

EChem は問題なく作動するように厳密に検査されていますが、時には問題や予期せぬ状態が発生することがあるかもしれません。このアペンディックスの次ぎのセクションでは予測される問題のリストとその解決となるであろう方法を解説しています。何か問題が発生した場合、まず、このリストを参照に該当する箇所があるかどうかを確認してください。

EChem 操作上でこのマニュアルで扱っていない問題が生じた場合や、システムに関する技術的なサポートが必要な場合には、eDAQ Instruments, Japan にお気軽にお問い合わせください。About EChem ダイアログボックスから代理店の住所等の情報や必要なシステム構成情報をアクセスできます。Macintosh の場合は Apple メニューから About EChem... コマンドを選択してください、Windows コンピュータの場合は、Help メニューを選択してください（終了したら、ダイアログボックスをクリックしてください。）

図 B-1  
About EChem ダイアログボックス



e-corder の正規代理店情報が必要な場合は、Telephone ボタン (図 B-1) をクリックして、e-corder Dealer and Distributor Addresses ダイアログボックスを表示してください。ダイアログボックス右のスクロールリストから該当する国名をクリックしてください。左側に連絡先の情報が表示されます。ハードウェア、ソフトウェア使用上の必要事項、最新バージョン、アップグレード、ソフトウェアのメンテナンス情報などに関するご質問はお気軽に e-corder 代理店にお問い合わせください。

図 B-2

eDAQ Distributor Addresses ダイアログボックス

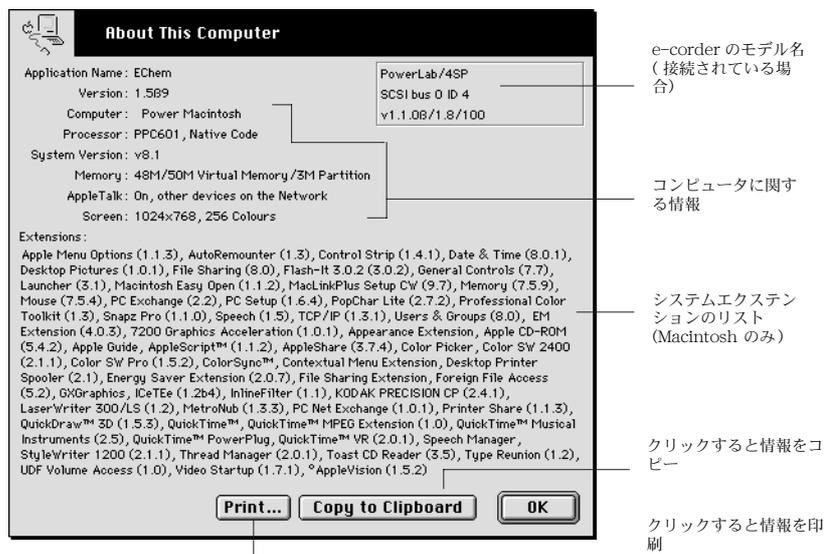


システム構成情報

発生した問題を効果的に解決するには、ご使用のハードウェアやソフトウェアの情報が必要です。こうした情報を収集するのは面倒なことです。EChem を使用すると簡単です。コンピュータ型アイコンボタン (図 B-1) をクリックすると、About This Computer ダイアログボックスが表示され、使用システムの必要な情報を収集してくれます。

図 B-3

About This Computer ダイアログボックス



このダイアログボックスでは使用中の EChem バージョンに関する情報、システムの拡張リスト等が表示されます。また、ご使用の Macintosh や e-corder の詳しい情報や接続方法、特別なハードウェアの構成、コンピュータと接続される周辺機器についての情報も表示されます。

Print ボタンをクリックして、その画面を印刷するか (Print ダイアログボックスが表われます)、または Copy to Clipboard ボタンをクリックして、その画面をコピー、ペーストしたものを e-corder 代理店へ郵送か FAX でお送りください。

## その他

弊社は常にお客様からのご意見を大切にしております。あらたまった形での問題点の報告や、故障したハードウェアの返却などの形式をとらなくても、EChem アプリケーションや本ユーザーズガイドに関してのご意見、ご感想などがございましたら、担当の e-corder 代理店までお気軽にご連絡ください。そうしたお客様からのご意見を参考にして、今後の製品の改善、改良に真剣に取り組んでまいります。

## 一般的な問題の解決

EChem はダイアログやアラートボックスが広範囲に備わっていて、問題が発生するとほとんどの場合に画面に表われ、その問題への対処法を提示します。ダイアログやアラートボックスが表示されない場合や提案された対処法で解決できなかった場合には、以下のガイドが役立つことと思いますので、参考にご覧ください。

### スタートアップ

スタートアップエラーのほとんどはハードウェアに問題があることから発生します。これに関しては「e-corder オーナーズガイド」で詳しく説明されていますが、ここでも簡単に解説します。

#### コンピュータが e-corder を認知しない

e-corder のスイッチがオフになっているか、電源コードが接続不良、ヒューズが切れているなどが原因です。

- ・ スイッチ、電源接続、ヒューズをチェックしてください。

e-corder とコンピュータを接続するケーブルの接続不良、またはケーブルが不良品。

- ・ ケーブルが両方の接続部にしっかり止められているかを確認して、不確実な場合はやり直してください。依然問題があるなら、ケーブルを新しいものと交換してください。

#### e-corder の内部に問題がある、または hung する

- ・ コンピュータと e-corder の電源を切り (SCSI 使用時にはチェーン内の装置)、最低 10 秒おいてから、再度 e-corder の電源を入れてから、次ぎにコンピュータの電源を入れ、再度 EChem を起動させる。

SCSI トラブル：バス上の 2 つの SCSI 装置が同じ SCSI 番号を持つか、ターミネーションが不良。

- ・ 各装置が異なる ID 番号を持っているか、そして SCSI チェーンのターミネーションが正しいかを確認する。

#### スタートアップで EChem が hung するかアラートがでる

SCSI トラブル：バス上の 2 つの SCSI 装置が同じ SCSI 番号を持つか、ターミネーションが不良。

- ・ 各装置が異なる ID 番号を持っているか、そして SCSI チェーンのターミネーションが正しいかを確認する。

アプリケーションディスクのどこかに故障の可能性がある場合。

- ・ オリジナルの EChem CD から再度インストールしてみる。

#### EChem が不適当なセッティングかマクロで始動する

カスタムセッティングのデータファイルやセッティングファイルを開いて、EChem が始動してしまっただけか、スタートアップ設定がカスタマイズされている。

- ・ アプリケーション自体から再度始動します。デフォルト設定で EChem を始動するには、コマンドキーを押しながらアプリケーションを開きます。アラートボックスが表示されたら、キーをリリースします。

デフォルトスタートアップ設定に戻すには、Edit メニューの Preferences サブメニューから Start-Up... サブメニューを選択して、表示されたダイアログボックスの Clear ボタンをクリックします。この後で EChem を始動すると、デフォルト設定でオープンします。

## インターフェイスに関する問題

### データ表示エリアにグレー表示のものが含まれる

Zoom ウィンドウを表示する前に、EChem ウィンドウでデータをセレクション（最低 4 データポイント）する必要があります。Zoom ウィンドウ内でズームすると、EChem ウィンドウ内のセレクションを変化させ、減らしすぎる可能性があります。

- ・ セレクションがない場合は、EChem ウィンドウでデータをセレクトして、Zoom ウィンドウがグレー表示の場合は、セレクションの範囲を変更します。

### 指定した単位表示が不適当な場合

EChem は単位指定用ダイアログボックスの Prefix ポップアップメニューから選択した単位だけを正しく適用します。単位の一部として指定された場合は無視されます。例えば、milliampere を指定したとして、接頭辞を付けずに 1 語として mA とタイプ入力した場合、microampere の信号を EChem は単位  $\text{mA}$  (millimilliamperere) で表示します。接頭語 m が選択され、単位は A が選択されている場合、EChem は単位接頭辞が正しくスケールされ、正確な単位 A を与えます。

Units Conversion ダイアログボックスの Units ポップアップメニューで指定された単位の字下がり位置は接頭辞が正しく使用されているかどうかを示します。

### コマンドが機能しない場合、または不適当な場合

マクロの記録がオンになっていて、その実行過程を記録していることが原因であるかもしれません。もしそうなら、タイトルパネルに Recording... の文字が示されています。

- ・ マクロメニューから Stop Recording... を選択して、マクロを停止してください。

#### コマンドキー等価操作が機能しない、または不適當な場合

メニューコマンドが削除されているか、別のメニューコマンドがマクロに再登録されている可能性があります。

- ・ メニューをチェックして、表 A-1 と比較してください。リセット操作については後で説明しています。

#### メニュー、コントロールセッティングがこのマニュアルのものと異なっている場合

カスタムセッティングのデータファイルやセッティングファイルを開いて EChem をスタートしている場合や、使用している EChem のコピーが大幅にカスタム化されていて、その設定がスタートアップセッティングとして保存されている場合です。(メニューコマンドには作動しないもの、表示されないもの、マクロと置換されているものがあります。)

- ・ アプリケーション自体を再度立ち上げます。デフォルト設定で EChem をスタートアップするには、コマンドキーを押しながらアプリケーションを開きます (ダブルクリックした直後)。そしてアラートボックスが開いたら、コマンドキーを放します。

デフォルトスタートアップ設定に復帰するには、Edit メニューの Preferences サブメニューから Start-Up... サブメニューコマンドを選択し、表示されたダイアログボックスの Clear ボタンをクリックします。

#### メニューを変更してしまった、全く動作しなくなった、保存できない等の場合

- ・ コマンド / をタイプすると、メニューセッティング、スタートアップセッティング、保存オプションに緊急アクセスできるダイアログボックスが表示されます。

#### ダイアログボックスが希望の場所に表示されない場合

EChem ダイアログボックスは通常メインモニター (メニューバー付き) 上に表示されません。しかし、例えば 2 番目のモニターに表示したい時、ディスプレイカラーを変更できます (モニターがカラー画面の場合)。

- ・ 実際 EChem はポインターが位置付けられるモニター上にダイアログボックスを表示します。2 番目のモニターにダイアログボックスを表示するには、ポインターをそこに移動させ、コマンドキー操作でダイアログボックスを表示します (または該当キー操作がない場合、それを実行するマクロを指定します)。

#### コンピュータが記録中に hung する、またはデータ消失がある場合

e-corder 装置とコンピュータを繋ぐケーブル接続が不適切であるか、ケーブルが不良であるか、SCSI ターミネーションが不適切であることが原因。ネットワークの接続の問題や不適切なシステム拡張もこうした問題を発生させる原因となります。

- ・ ケーブルが両方の接続部にしっかり止められているかを確認して、不確実な場合はやり直してください。依然問題があるなら、ケーブルを新しいものと交換してください。
- ・ SCSI インターフェースを使用の場合は、SCSI チェーンが適切にターミネートされているかを確認してください。

- ・ ネットワークを使用の場合、ネットワークの接続をチェックしてください。
- ・ 不適切なシステム拡張をチェックする、特に不明瞭な ShareWare や FreeWare について。

#### メモリーが不足した場合

EChem は RAM に記録されます。割り当てメモリーを増やすと、更に多くのデータが使用システムの RAM に記録できるようになります (Macintosh のみ)。

- ・ 使用メモリーを増やすには (Macintosh のみ)、EChem を終了して、Finder で EChem アイコンを選択し、File メニューで Get Info を選択してください (または コマンドー I を入力する)。Preferred size ボックスに新しい値を入力してください。
- ・ 使用している Macintosh 自体のメモリー量が少ない場合、RAM キャッシュのサイズを小さくするか、システムから Apple エクステンション以外のものや inits を除去するとよいでしょう。詳細については使用しているコンピュータに付属の「ユーザーズガイド」を参照してください。
- ・ Windows コンピュータで 1 種類以上のソフトウェアを起動させている場合、EChem を使用する場合には、その他のプログラムは終了しておいてください。

複数のスワイプが行われる時、すべてのページがサンプリングされた後でのみ、データ圧縮が実行されます。EChem はオフスクリーンバッファ用に適量のメモリーを使用しています。EChem ウィンドウが大きくて、ディスプレイがグレーかカラー表示の場合は、通常より多いメモリー量を必要とします。数千、数百万色からカラー (16 ビット以上) が選択できる場合は特にそうです。

- ・ EChem ウィンドウを縮小して、ディスプレイ色を白黒に変更してください。また、たとえカラー表示であっても色の濃度を低くするとメモリーは節約されます。

## 印刷上の問題

複数のページの印刷を指定したが、1 ページしか印刷されなかった

EChem では Print ダイアログボックスの下部に区切線と Print Current Page Only チェックボックスを追加します。これはデフォルト設定です。チェックボックスがオンになっていると、レンジに関係なく、現行のページのみが印刷されるだけです。

- ・ 選択したページを印刷するには、Print Current Page Only チェックボックスをオフにして、印刷したいページ数を入力してください。

#### 印刷に時間がかかる

EChem のページを急いで印刷したい場合、以下の事項を実行してください。

- ・ まず最初に、グレースケールやカラーでなく、白黒表示を選択してください。次に Waveform Print Layout ボタンを使用して印刷する用紙数を最小限に設定してください。Macintosh の場合、Chooser の Background Printing をオフにしてください。バックグラウンドでの印刷は便利ですが、ドキュメントのスプールに時間がかかります。最新のプリンタードライバーを使用しているかどうかを確認ください (例えば、LaserWriter 8 ソフトウェアは LaserWriter 7 ソフトウェアよりもかなり高速です)。

- ・ Page Setup オプションの設定は印刷速度に影響します。PostScript レーザプリンターでは、Faster Printing をオンにして、Color と High-Resolution Printing をオフにしてください。別の種類のプリンターをお持ちの場合は、Page Setup オプションを使って、どちらのプリンターが速いかを試してみるべきです。(ただし EChem の Page Setup ダイアログボックスの Faster Printing オプションが必ずしも万能策とは限りません。ある種の設定によっては、印刷速度がスローダウンしてしまうことがあります。) LaserWriter 8 ソフトウェアを使用の場合は、Page Setup ダイアログボックスで Layout オプションを 1 Up (1 枚の用紙に 1 ページを印刷する) のままにしておいてください。スケールが遅いためです。

上記の設定で実行された印刷の仕上がりはほとんどの使用目的に十分対応できるものですが、出版レベルの品質が必要な場合には、データを IGOR Pro などのグラフィック専用プログラムにデータを転送してから印刷することが望ましいでしょう。

使用のハードウェアも印刷速度に影響します。コンピュータやプリンターが高速なものであれば、印刷も速くなります。

グラフが縮んだり、コメントの一部が省略して印刷されてしまう

ファイルタイトル、ページ数、ページコメントが印刷された EChem ページに含まれます。コメントが長いとグラフィック表示用の紙面が少なくなるので、かなり長いコメントは一部分が切り取られてしまうでしょう。

- ・ ページコメントを印刷から削除することはできないので、コメントの文字数を 300 字以内に抑えることが必要です。より長いコメントはテキストとしてワードプロセッシングプログラムに転送してください。

## マクロに関する問題

マクロが希望通りに作動しない

- ・ マクロが正しいものか、同じ名称で登録した別のマクロではないかを確認してください (マクロ名称が重複している場合、最後にメモリーにロードされたマクロが有効となります)。
- ・ 過去に記録したステップと動作をチェックして、間違っていないかどうかを確認してください。
- ・ マクロが新しいもの場合、ステップが適切に作成されていない可能性があります。特に、反復シーケンスが不適切な所で終わってしまった可能性がありますので、再度作成し直してください。

希望しないファイルにマクロを作成してしまった

マクロは作成されるとファイルが保存されるまで、メモリーにフロードしていて、そのうちにコピーがファイルに保存されてしまいます (そのマクロが最初に作成されたファイルであるとは限りません)。マクロを所有する多くのファイルを開くと、メモリーに多くのマクロが存在している可能性があります。

- ・ Delete Macro... メニューコマンドを使って、ファイルから不必要なマクロを削除してから、ファイルを保存してください。(Delete Macro... はメモリーからマクロを除去します。変更された内容はファイルが保存されるまで有効です。)

マクロを作成したが、EChemを終了したら消去してしまった

上記のように、マクロはファイルが保存されるまでメモリーにフロードしてありますので、作成したマクロが別のファイルに付属してしまったかもしれません。また、EChemを終了する前に保存したファイルが全くなかった場合にも、マクロは消去します。

#### 注

EChemはスタート時に損傷やコンピュータウイルスに感染しているかどうかをチェックし、万一問題が発見されたらそれを知らせる警告ボックスを表示します。(ファイルはチェックされませんが)。

- ・ EChemを終了する前にマクロを収納したいファイルを保存してください。

## クラッシュ

EChemが突然終了したり、クラッシュしたり、フリーズしてしまう

EChemが突然終了したり、クラッシュしたり(爆弾記号のダイアログボックスが表示されます)、あるいはポインターがフリーズしたら、これらはオペレーティングシステムから発生する問題です。これらの現象が繰り返し起るようなら、原因はハードディスク上に搭載されているその他のソフトウェアに関係しているかもしれません。

- ・ スクリーンセーバをオフにしてください。Macintoshの場合、更にシステムエクステンションをオフにして、これで問題が解決するかどうかをみてください。より詳しくは、使用のコンピュータのマニュアルを参照して、問題の原因を解明してください。

使用しているデータまたは設定ファイルがディスクの損傷などによって変形してしまっている。特にフロッピーディスク使用の場合。

- ・ ディスクチェック用のソフトウェアを使って、ディスク内部での問題原因の発見、解決を試みてください。

EChemソフトウェアに何かしらの損傷があるかもしれません。

- ・ オリジナルのCDからEChemをインストールし直してください。

コンピュータウイルスが問題の原因かもしれません。

- ・ ウィルス対策用ソフトウェアでシステムディスクをチェックしてください。ウィルスが発見されたら、感染の可能性のあるすべてのコンピュータ、ディスク、バックアップをすべてチェックして、あればその感染を除去してください。感染原因がつかめた場合は(貧弱なネットワークセキュリティ、学生がラボの機械でソフトウェアをコピーするなど)、再発を防止するように努めてください。

## ノイズ

低電流信号の検出がかなり大量のノイズのせいで阻止されます。ノイズの原因解明とその対策は時間のかかる作業です。以下に示したアドバイスはノイズの原因と推量されるものへの対策で、完璧なリストとはなっていません。

eDAQ社製Potentiostatを使用の場合、10 Hzのフィルタ設定によってかなり高周波数のノイズが効果的に除去されます。ただし、このフィルタは短いパルス(< 0.1 s)や高速スキャンレートを使用する実験の結果に影響を及ぼすので、その様な条件では使用しないでください。

## EChem ボルタモグラムが予期しない周期的変動を示す

生信号に発生するノイズは大きいはずでありません。Input Amplifier または Potentiostat ダイアログを開き、実験と同じゲインレンジで生信号を調べてください。

ノイズが 50 Hz か 60 Hz の主電源の干渉ならば、EChem の通常のサンプリング周期ではボルタモグラムで低周波発振を起こしているエアリアス効果が原因でしょう。この場合、

- ・ サンプリング周期を 20 ms (50 Hz 電力を使用の場合) または 16.7 ms (60 Hz 電力を使用の場合) の倍数に設定してください。誘発される主ノイズは信号が各サンプリング周期でアベレーシングされる時に除去されます。または、
- ・ 使用するポテンシostatのフィルタ設定を 50 Hz 以下に調整してください。これによりノイズが許容範囲内に軽減されます。フィルタリングは高速スキャン速度ではピークの形状を歪めてしまうため、この速度が限界となるでしょう。10 Hz フィルタ設定は最高 100 mV/s の定量線形 スイープまたはサイクリックボルタメトリと最高 500 mV/s の定量作業最に使用できます。パルステクニックで 10 Hz フィルタ設定が適用されている場合には、パルスの幅を約 100 ms 以上にすべきです。
- ・ 電源ケーブルは実験装置や電極から離しておくようにご注意ください。

## その他の高周波数ノイズ

その他の高周波数ノイズは蛍光灯、冷房機、電気モータ（ラボではホットプレート攪拌器、ウォータバス温度調節攪拌器、冷蔵庫）から発生することがあります。隣室の機器が問題の原因となっていることも時折あります。

- ・ 蛍光灯や近くの機器の電源を消してください。どれがノイズの原因になっているかを知るために 1 つ 1 つを順々に試してみてください。

使用中のコンピュータ自体、または近くのコンピュータが高周波数ノイズの原因であるかもしれません。コンピュータモニターやフロッピーやハードディスクドライブが最も代表的な原因です。

- ・ ポテンシostatや反応容器の位置をコンピュータからできるだけ遠いところに置き換えてください。特に、電極はコンピュータモニターの前に置かない様に注意してください。

## 不連続なスパイク波や間欠的なノイズ

不連続なスパイク波や間欠的なノイズが近くに置いてある電気装置の電源をオン、オフにすることによって発生することがあります。多くの装置には通常操作中にオン、オフに切り換わる内部リレーが備わっています。コンピュータハードディスク、フロッピーディスクもこの種のノイズの原因となることがあります。

- ・ 電源ソケットにサージサプレッサ / ラインフィルタ電源ボードを取り付けて、コンピュータ、MacLab/e-corder、ポテンシostatのすべてをこの 1 つのボードにプラグインしてください。近くの装置をオフにして、実験を実行してみてください。

---

### 解決しないノイズ

電気化学セルの回りにアルミホイルを巻いたり、一点接地にするとノイズの軽減に役立つかもしれません。実験装置、ポテンシostat、MacLab または e-corder、コンピュータを銅板一点接地にするとノイズが著しく軽減するでしょう。超低電流やノイズが激しい状況ではファラデー箱で実験装置をすべて囲うことが最善の解決策だと思います。市販のケージが入手可能ですが、地元の業者から板金や銅網でできたものを入手されることをお勧めします。ポテンシostatをケージの中に入れることも役立つかもしれません。大きなラボでは、庭の小さな納屋をウォークインケージとして使用することもできます。

---

# C

## A P P E N D I X C

# テクニックサマリー

---

このアペンディクスでは EChem Technique メニューに含まれる各テクニックを簡略に説明していきます。『第7章』で詳しく解説した内容の要約です。より詳しい内容に関しては『第7章』を参照ください。

このアペンディクスは『第8章』で説明された追加テクニックを含んでいません。

## 線形スイープボルタメトリ

線形スイープボルタメトリ、Linear Sweep Voltammetry (LSV) では、直線的に上昇（または下降）する階段ランプ波が作用電極に適用されます（図 C-1）。サンプル周期（電位ランプの各ステップの終点で）の平均電流フローが記録され、電圧に対してプロットされます。

電流は通常各電位ステップの終点でサンプリングされます。Multi Pulse テクニクを使用して線形スイープランをセットアップした場合、サンプリング周期の位置が変更できます。

**表 C-1** 作用電極  
Linear Sweep Voltammetry  
パラメータ参照

パラメータ	値	説明
レンジ	1000, 2000, 5000 mV フルスケール	2000 mV レンジが通常選択
初期電位	± 1.2, 5 V の間	
最終電位	± 1.2, ± 5 V の間	初期電圧と異なるべき。初期電圧よりよりマイナスか、よりプラスになります。
スキャン速度	通常 5-1000 mV/s	微小電極を使用していない場合、速いスキャン速度はより高いバックグラウンド信号を導きます。
ステップ幅	≥ 0.1 ms	各ステップでの電位が一定に維持される時間。
ステップ高	1-2 mV が最適	10 mV 以上の値は不十分な電位分解能を与え、極端に高い荷電電流を発生させます。
サンプリング周期	≥ 0.1 ms	50 Hz 電力では 20 ms、60 Hz 電力では 16.7 ms、ノイズ干渉（ボルタモグラムの周期的振動として観察される）を最小限に抑えるための理想的な周期
ステップ	自動設定	
静止時間	通常 1-5 s 電位	スキャン開始前に、初期電位が一定固定される速度時間の長さ

## 矩形波ボルタメトリ

矩形波ボルタメトリ、Square Wave Voltammetry (SWV) では、矩形波が階段電位ランプ波にスーパーインポーズされるため、1つの矩形波サイクルが各ステップごとに生成されます。EChem の Square Wave テクニックは Osteryoung Square Wave Voltammetry と呼ばれる方法を採用しています。

電流のサンプリングは上向きステップと下向きステップの終点で行われます。

**表 C-2**  
Square Wave Voltammetry  
パラメータ参照

パラメータ	値	説明
レンジ	1000, 2000, 5000 mV	2000 mV レンジが通常選択
初期電位	± 1,2, 5 V の間	この電位は通常、基質を酸化、還元しない値が選択されます。
最終電位	± 1,2, ± 5 V の間	初期電圧と異なるべき。
周波数	通常 10-60 Hz	矩形波の周波数
ステップ高	≥ 1 mV	この高さで階段ベースランプ波が上昇します。
ステップ	自動設定	
SW Ampl.	通常 10-50 mV	方形波のパルスの高さの半分
サンプリング周期	≥ 0.1 mV	電流データがサンプリング、アベレージングされる周期で、各ステップ（上向き、下向き）の終わりにきます。サンプリング周期は荷電電流が減少するためにはステップ幅よりかなり短くあるべきです。50 Hz 電力では 20 ms、60 Hz 電力では 16.7 ms、ノイズ干渉（ボルタモグラムの周期的振動として観測される）を最小限に抑えるための理想的な周期。
静止時間	通常 1-5 s	

# ノーマル、リバースパルスボルタメトリ

ノーマルパルスボルタメトリ、Normal Pulse Voltammetry では、値の大きい電位の連続パルスがベース電位以上で作用電極に適用されます。リバースパルスボルタメトリ、Reverse Pulse Voltammetry はベース電位が電気反応基質を電気分解するために選択されるという以外では Normal Pulse Voltammetry と同様です。適用されたパルスは逆反応を起こします。電流は各パルスの終点でサンプリングされ、電位に対してプロットされます。

**表 C-3**

Pulse Voltammetry パラメータ参照

パラメータ	値	説明
レンジ	1000, 2000, 5000 mV	2000 mV レンジが通常選択
初期電位	± 1.2, 5 V の間	この値は通常電極反応が発生しない値が選択されます。Reverse Pulse Voltammetry では反対に、この電位が基質の完全酸化（または還元）を発生させるために選択されます。そして、パルスが逆反応を起こします。
最終電位	± 1.2, ± 5 V の間	これは適用された最後のパルスの電圧です。これはパルスの頂点を通ると仮想されるランプ波の電圧と考えられます。
スキャン速度	通常 5-100 mV/s	このパラメータは通常 Step Width と Step Height の設定により s 変化します。
ステップ幅	通常 2-4 s	これは 1 つのステップの周期です（パルス時間を含む）。より短い時間が微小電極で使用されます。
ステップ高	通常 10 mV	これは連続パルスの高さ (mV) の増加分を定義します。可能な最小ステップは 1 mV です。
ステップ	自動設定	
パルス幅	通常 5-100 ms	パルス幅は電流の非ファラディ成分がサンプリング前に減少するのに十分な長さの幅が必要です。微小電極ではかなり短い時間が適用できます。
静止時間	数秒	これは析出電位が適用されてからスキャンが開始するまでの周期です。これは初期電位が適用された後に溶液を平衡状態にします。
サンプリング周期	≥ 0.1 ms	電流は常にパルスの終点でサンプリングされます。50 Hz 電力では 20 ms、60 Hz 電力では 16.7 ms、ノイズ干渉（ボルタモグラムの周期的振動として観測される）を最小限に抑えるための理想的な周期。

# 微分パルスボルタメトリ

表 C-4  
Differential Pulse Voltammetry  
パラメータ

微分パルスボルタメトリ、Differential Pulse Voltammetry は直線的に上昇、下降する電位ランプ波上にスーパーインポーズされた短く、小さい、振幅パルス（通常 50 mV）を使用します。電流は各パルスの前 ( $i_1$ ) と終わり ( $i_2$ ) にサンプリングされます。電流の差 ( $i_2-i_1$ ) がベースランプの電位に対比してプロットされます。

パラメータ	値	説明
レンジ	1000, 2000, 5000 mV	2000 mV レンジが通常選択
初期電位	± 1,2, 5 V の間	
最終電位	± 1,2, 5 V の間	初期電圧と異なるべき。
スキャン速度	通常 1-25 mV/s	スキャン速度を大きくするとピーク分解能は低下します。しかし、過度に低いスキャン速度は極端に長い解析時間を要します。
ステップ幅	通常 0.5-4 s	各ステップの時間（パルス時間を含む）。各パルス間の周期でもあります。パラメータは Scan Rate と Step Height の設定に応じて変化可能です。微小電極ではかなり短い時間が適用できます。
ステップ高	通常 1-10 mV	できるだけ小さく維持すること
ステップ	自動設定	
パルス高	通常 50-100 mV	上のパルスが正のピークの電位を示します。値が大きい程、感度が増し（つまり、より大きいピークが生成され）、値が小さい程、分解能が向上します。パルス高はステップ高より大きくあるべきで、そうでなければその次のステップはその前のパルスより高くなります。
パルス幅	通常、20-100 ms	パルスの持続時間は電流の非ファラディ成分がサンプリングの前に充分減少するのに十分な長さが必要です。これは通常 Pulse Width がサンプリング周期より最低 5 ms より長くあることを必要とします。電極のエリアが大きい程、長くなければなりません。エリアが ~ 1 mm の標準ガラス状炭素電極の場合、パルスは最低 20 ms の長さが必要です。微小電極ではかなり短い時間が適用できます。
静止時間	1-5 s	これは初期電位が適用されてからスキャンが開始するまでの周期です。
サンプリング周期	通常、1-20 ms	50 Hz 電力では 20 ms、60 Hz 電力では 16.7 ms、ノイズ干渉（ボルタモグラムの周期的振動として観測される）を最小限に抑えるための理想的な周期。

# サイクリックボルタメトリ

表 C-5  
Cyclic Voltammetry パラメータ

このボルタメトリの電位は線形スイープボルタメトリと同様に、一定の速度で2点のリミット間をスイープします。上下限に達すると、電位は同じ速度で再びスイープバックします。実験は2点の上下限間のどの電位（初期電位）からも開始できます。電流は各電位ステップの終点でサンプリングされます。

パラメータ	値	説明
レンジ	1000, 2000, 5000 mV	2000 mV レンジが通常選択。
初期電位	± 1,2, 5 V の間	基質の酸化、還元が発生しない値を選択すべき。電位は電位の上限と下限の範囲内に相当すべきです。
最終電位		初期電位と同じ値であるべき（サイクルを完了）。
上限（電位）	± 1,2, 5 V の間	1つのサイクル内の最大電位値で、どの値も可能。
下限（電位）	± 1,2, 5 V の間	1つのサイクル内の最小電位値。上限、下限間の差は 2000 mV レンジが選択されている場合は 4 V 以下に、5000 mV レンジが選択されている場合は 10 V 以下になるでしょう。
スキャン速度	最高約 25 V/s	より速いスキャン速度が選択できますが、ステップの高さが許容量を超えた高さになることがあります。
ステップ高	≥ 0.5 mV	Step Height は最小に保ってください。2.5 mV 以下が理想的です。10 mV 以上になると電位の分解能が不適切なものになります。
ステップ幅	≥ 2 ms	各ステップでの電位が一定に持続される時間。
サンプリング周期	≥ 0.1 ms	50 Hz 電力では 20 ms、60 Hz 電力では 16.7 ms、ノイズ干渉（ボルタモグラムの周期的振動として観測される）を最小限に抑えるための理想的な周期。
静止時間	通常 ≥ 1 s	これは電位が適用されてからスキャンが開始するまでの周期です。
析出電位	通常は使用されません	析出時間の間に適用される電位。
析出時間	通常は使用されません	これは静止時間前の周期。ストリップング技法に使用可能。
洗浄電位	通常は使用されません	洗浄電位は作用電極にめっきされた素材を酸化（または還元）するように設定すべきです。洗浄時間の間に適用される電位。
洗浄時間	通常は使用されません	これは最終電位に達した後の周期です。ストリップング技法に使用できます。

## マルチパルスボルタメトリ

タ参照

表 C-6  
Multi Pulse Ramp パラメータ参照

マルチパルスボルタメトリ (MultiPulse Voltammetry) テクニックを使用することでユーザは独自の波形を生成できます。階段ランプ波とランプ波のステップごとに1つ、または2つのパルスを加えて作成します。更に、最高4つの電流サンプリングウィンドウを選択して、それぞれの位置と持続時間を個別に設定できます。

ランプパラメータ	値	説明
レンジ	1000, 2000, 5000 mV	2000 mV レンジが通常選択
初期電位	± 1.2, 5 V の間	
最終電位	± 1.2, 5 V の間	初期電位と異なるべきです。最終電位は初期電位より更にマイナスか (負のスキャンで)、または初期電位より更にプラス (正のスキャンで) になります。
スキャン速度	腐食作業では < 1 mV/s その他では 5 ~ 1000 mV/s	より速いスキャン速度はより高いバックグラウンド信号を導きます。
ステップ幅	≥ 2 ms	各ステップの電位が一定に持続する時間。
ステップ高	実験による	
ステップ	自動設定	
静止時間	通常 1-5、腐食作業ではさらに長く	スキャンが開始前、初期電位が一定に固定される時間。

表 C-7  
パルス定義用の Multi Pulse パラメータ参照

## パルスの定義

パルスパラメータ	値	説明
パルスの開始	< ステップ幅 (ms)	各パルスのタイミングはベースランプの各ステップの最初にリンクします。例えば、Start ボックスに 20 ms を入力した場合、これはステップの開始後 20 ms でパルスがアクティブになることを意味します。パルスは各ステップの間いつでも開始されます。
パルス高		これはステップの上 (または下) のパルスの高さです。
増分		連続ステップのパルスはこの値で増えます。
持続時間	< (ステップ幅 - パルスの開始)	パルスの持続時間はパルス全体が電位ランプ波の 1 ステップ内で生じるように設定すべきです。



# D

## A P P E N D I X D

# 電気化学方程式

## リニアスイープとサイクリックボルタメトリ

### Randles-Sevcik 方程式

不攪拌溶液に設置した平面ディスク電極での可逆酸化反応を起す基質のピーク電流は線形スイープ、またはサイクリックボルタメトリの間、Randles-Sevcik 方程式で演算されます。

$$i_{pa} = 269 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{酸化 (陽極スキャン)}$$

$$i_{pc} = -269 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{還元 (陰極スキャン)}$$

これが発生する電位は：

$$E_{pc} = E_{1/2} - \frac{0.0285}{n} \quad E_{pa} = E_{1/2} + \frac{0.0285}{n}$$

$i_{pa}$  = 陽極スキャン中のピーク電流 (A)

$i_{pc}$  = 陰極スキャン中のピーク電流 (A)

$E_{pa}$  = 陽極スキャン中のピーク電流の時の電位 (V)

$E_{pc}$  = 陰極スキャン中のピーク電流の時の電位 (V)

$E_{1/2}$  = サイクリックボルタメトリで決定された半電位 (V)

$n$  = 基質分子からの電子通過量

$A$  = 陽極の表面積 (cm<sup>2</sup>)

$D$  = 基質分子拡散系数 (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

$C$  = 基質分子密度 ( $\text{mol L}^{-1}$ )  
 $v$  = スキャン速度 ( $\text{V s}^{-1}$ )

係数 269 は 298 K の温度の平面電極を使用して引き出されたパラメータです。

可逆反応は次の公式で忠実に示されます：

- $i_p \propto \sqrt{v}$
- $E_D$  はスキャン速度  $v$  とは独立しています。

さらにサイクリックボルタグラムは次式で示されます：

$$|E_{Pa} - E_{Pc}| = \frac{57}{n} \text{ mV (298 K)}$$

$$\left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right| = 1$$

高抵抗性溶液中で作業する場合、これはサイクリックボルタメトリに有機溶媒を使用する場合によくみられますが、参照電極は iR 降下を最小限に抑えるために作用電極にできるだけ近い位置に設置してください。それでも、予想値より大きく  $|E_{PC} - E_{PA}|$  に影響する相当な非代償性抵抗が依然残ります。この場合にはピークは緩慢なピーク電流で小さい値となります。

# 微分パルステクニック

## Parry-Osteryoung 方程式

微分パルステクニック選択では電流がファラデー成分だけになるようにサンプリング周期を選択すべきです（つまり、還元反応のみで、パルス適用直後に生じる荷電電流ではないということです）。

可逆システムの研究ではピークの観測電位は以下の式で示されます：

$$E_p = E_{1/2} - \frac{h_p}{2}$$

$E_p$  = ピーク時の電位

$E_{1/2}$  = 半波電位（サイクリックボルタメトリで決定される

$h_p$  = パルス高

ピーク電流は Parry-Osteryoung 方程式で決定される：

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C(1-\theta)}{1000\pi^{1/2}(\tau-t)^{1/2}(1+\theta)}$$

$t$  = 最初のサイクルで最初の電流がサンプルされる時の時間

$\tau$  = 各サイクルの 2 番目の電流サンプルされる時の時間

$$\theta = e^{-\frac{(nFA)h_p}{2RT}}$$

$n$  = 基質分子を出入りする電子の数

$F$  = ファラデー定数  $96485 \text{ C mol}^{-1}$

$A$  = 電極表面積 ( $\text{cm}^2$ )

$D$  = 質分子拡散係数 ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )

$C$  = 基質分子密度 ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$R$  = ガス定数  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  = 絶対温度 (K)

# クロノアンペロメトリ

## Cottrell 方程式

クロノアンペロメトリが平面電極、不攪拌液で実行された場合、ファラデー電流反応が Cottrell 方程式で示されます：

$$i = \frac{nFAD^{1/2}C}{1000\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

$n$  = 基質分子を出入りする電子の数

$F$  = ファラデー定数  $96485 \text{ C mol}^{-1}$

$A$  = 電極表面積 ( $\text{cm}^2$ )

$D$  = 基質分子拡散係数 ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )

$C$  = 基質分子密度 ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$t$  = 時間 (s)

$m$  と  $dm$  ( $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$ ) はこの方程式の通常の単位として  $1000$  の係数が使用されます。

水溶液の拡散計数は通常  $10^{-5}$  から  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  が使用されます。

# クロノクーロメトリ

## 積分 Cottrell 方程式

クロノクーロメトリ作業の平面電極での電極反応方程式は Cottrell 方程式の時間積分式となります：

$$Q = \int_0^t i dt = \frac{2nFAD^{1/2}Ct^{1/2}}{1000\pi^{1/2}} + k$$

- Q = 転送されたクーロン数
- n = 基質からの出入りする電子転送数
- A = 電極表面積 (cm<sup>2</sup>)
- D = 基質分子の拡散系数 (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)
- C = 基質分子密度 (mol L<sup>-1</sup>)
- t = 時間 (s)
- k = 定数

グラフプロットの Q 対 t<sup>1/2</sup> は k で k 交差する直線を成します。

定数 k 次の式で定義されます：  $k = nFA\Gamma + Q_{dl}$

- $\Gamma$  = 吸収された基質の表面密度 (mol cm<sup>-2</sup>)
- Q<sub>dl</sub> = 2 重層電荷



## E

## サイクリックボルタメトリ、溶媒、電解質

## 注意事項

すべての有機溶媒は多少に関わらず毒性を有し、その多くが可燃性を有します。実験に際しては、換気の良い部屋で一般的な安全使用方法を順守してください（ガスマスクが良性的溶媒以外を使用する場合に必要です）。手と目の保護も忘れずに行ってください（通常はゴム手袋と安全眼鏡使用）。溶媒が比較的危険性が少ない場合でも、ほとんどの有機溶媒は皮膚にたやすく浸透し、有毒溶質を体内に侵入させます。同様に有機溶媒を使用する電解質のほとんども有毒で、皮膚への刺激剤となります。溶媒や電解質の供給元から入手可能な「物質安全性データシート」をよくお読みになってください。新しい化合物は常に有毒であるとの前提のもと、細心の注意で取り扱ってください。

サイクリックボルタメトリの有機溶媒は通常、メタノール、エタノール、プロピレン炭酸塩、1,2-dimethoxyethane、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド (dmsO)、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トルエンなどです。極性、プロトン溶媒は非極性、非プロトン溶媒よりも低い抵抗性を示します。抵抗性のより大きい溶媒では、通常の電解質は溶解度が小さくなります。

電解質の成分イオン（陽イオンと陰イオンの両方）の多くは有毒で、有機溶媒で溶けた場合、皮膚に付着すると危険です。類似の水溶液の方が、危険がかなり少ないです。ただし、不慮で皮膚に付いた場合、液の付着した皮膚の部分を最低数分間、大量の水で洗い流してください。

非水溶液の使用に関する一般的な指示に関しては、Electrochemistry for Chemists、第2版、D.T. Sawyer, A.Sobkowiak, J.L.Roberts、Wiley-Interscience New York 1995年のChapter 7, Solvents and Electrolytes 1を参照ください。

## 溶解度の規則

有機溶媒の電解質の溶解度に関する一般的な規則：

- ・ 過塩素酸塩（要注意！爆発の危険あり）、塩素イオン、硝酸塩、トシルはアルコールでほとんど溶解します。
- ・ カリウムイオンを含む過塩素酸塩は  $\text{KClO}_4$  を析出させます。
- ・ 大きい陽イオンと陰イオンを含む電解質は非極性溶媒中でより可溶性が高くなり、極性溶媒では可溶性がより低くなります。
- ・ ジメチルスルホキシドはほとんどの電解質に最適な溶媒です。
- ・ フルオロホウサン酸塩とヘキサフルオロリン酸塩はアセトンとアセトニトリル中で特に良好な溶解度を示します。

- ・ ジクロオメタンや類似の溶媒は通常、tera-n-butylammonium hexafluorophosphate を必要とします。
- ・ トルエン中の電気化学は液状 tetrabutylammonium tetrafluoroborate トルエン溶媒和化合物を使用して実行されます。J.Chem. Soc. Chem. Commun, 323 (1985) を参照ください。

## 溶媒の安定性

アミド、エステル、ニトリル、ろ過エーテルは酸や塩基が微量に存在している条件では特に加水分解しやすくなっています。加水分解反応は大変ゆっくり進み（数時間、数日）、バックグラウンド電流が増大することで、またはレドックスの安定性が減少することでわかります。少量の溶媒が電気化学的には検出可能で、NMR や赤外分光法では検知できない不純物を生成するのに加水分解を必要とします。

## 電解質として大イオンを使用

大陽イオンと大陰イオンの種類が幅広く利用できるのも、与えられた溶媒に適した電解質をほとんどいつも見つけることができます。通常の電解質は市販されていますが、それ以外のもはユーザが準備する必要があります。市販のものと同家の電解質の純度は、分析物が含まれている場合に使用されるポテンシオスタットと同じ感度の設定でブランクランを実行することによりチェックすべきです。純度は相対的な条件です。電解質と低感度設定で高濃度の分析物と問題なく使用される溶媒は超高感度設定で超低濃度の分析物と使用した場合には完全に汚染されてしまいますので注意してください。

## 陽イオン

錯体陽イオンは通常大電位で還元しやすく、酸化も通常問題が少ないです。分析物の信号で干渉される信号を生成するためには電解質の一部が電気分解される必要があります。適用できる大陽イオンは表 E-1 に示しています。

テトラアルキルアンモニウム 塩は比較的低価格で、還元に対して抵抗性が高いため有機溶媒作業に使用される最も一般的なものです。

表 E-1  
バックグラウンド電解質で使用される錯体陽イオン

陽イオン	化学式	M <sub>r</sub>	説明
tetramethylammonium	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	74.15	
tetraethylammonium	[N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	130.3	
tetra-n-butylammonium	[N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	242.5	ジクロロメタンで使用される PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> 塩
tetraphenylphosphonium	[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	339.4	容易に還元。 水酸化物によって加水分解。

陽イオン	化学式	M <sub>r</sub>	説明
benzyltriphenylphosphonium	[P(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	353.4	容易に還元。 水酸化物によって加水分解。 .
bis(triphenylphosphino)iminium	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=N=P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	538.6	
tetraphenylarsonium	[As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	383.3	
(18-crown-6)potassium	[K(C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )] <sup>+</sup>	303.4	カリウム塩から調合可能。
(dibenzo-18-crown-6)potassium	[K(C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )] <sup>+</sup>	399.5	カリウム塩から調合可能。ベンゼン、トルエンなどで溶解。 .

大陰イオンは還元または酸化反応を受けやすく、採用できる陰イオンのいくつかを表 E-2 で示しています。過塩素酸塩は爆発危険があり、できる限り使用は避けてください。硝酸は安全とみなされていますが、酸化剤であることに留意ください。有機溶媒の中で電解質（比較的高い濃度の）として使用するには、爆発 / 発火の危険の可能性があります。微量の酸が含まれている場合や、溶液が蒸発して残留している場合は特にご注意ください。

表 E-2  
バックグラウンド電解質で使用される錯体陰イオン

陰イオン	化学式	M <sub>r</sub>	説明
nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	62.00	爆発危険物
perchlorate	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	99.45	爆発危険物、容易に還元可能 .
triflate	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	149.1	
methanesulfonate	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	95.09	
tosylate	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	171.2	
trifluoroacetate	CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	113.0	
tetrafluoroborate	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	86.80	HF に加水溶解 .
tetraphenylborate	B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	319.2	
hexafluorophosphate	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	145.0	HF に加水溶解 .

#### 警告

過塩素酸塩は爆発危険物として知られているので、可能な限り、その使用は避けてください。過塩素酸塩を含む溶液の蒸発は発生しないようにして、こぼれた液は直ちに拭きとってください。

## 有機溶媒の電極と電池設計

サイクリックボルタメトリはプラスチックキャップの穴に挿入された電極と通常のサンプル管 (2.5 × 5 cm) を使用して実行されます。空気はアルゴンまたは窒素パージで排出されます。アルゴンは値段が高くなりますが、密度が高いのでサンプルをより効果的にカバーします。

溶媒と電解質の純度はサイクリックボルタモグラムの類似の信号を探すことで確かめられます。が、サンプルに使用するのと同じゲインレンジで作業する必要があります。多くの場合、微量の水がスキャンレンジを制限したり、基質や電解生成物に反応したりするので、溶媒と電解質は両方とも完全に乾燥させておく必要があります。

溶媒と電解質の純度はサイクリックボルタモグラムの類似の信号を探すことで確かめられます。が、サンプルに使用するのと同じゲインレンジで作業する必要があります。多くの場合、微量の水がスキャンレンジを制限したり、基質や電解生成物に反応したりするので、溶媒と電解質は両方とも完全に乾燥させておく必要があります。

ジクロロメタンや 1,2-ジクロロエタン (揮発性小) での電気化学実験は tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate の  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  の溶液を使用して実行できます。その他の一般的な組み合わせはアセトニトリルまたはベンゾニトリル中の  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate、propylenecarbonate、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド中の  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  tetraethylammonium perchlorate です。可能ならば、過塩素酸塩 (爆発危険) の代わりに非酸化陰イオンを含む塩を代用すべきです。

多くの実験者が溶媒の乾燥に多くの時間を費やしていますが、実際はこの作業はその化合物や還元生成物が水に反応しやすい場合や、水の還元不活性領域以外を調べたい場合のみに必要です。水性 / 有機溶媒混合物を使用した方が便利な時には、問題なくご使用頂けます。ただし、多くの分子や還元生成物は酸または塩基であること、水溶液が適切に緩衝されていない場合には、再現性の結果を得ることは難しい場合があることを覚えておいてください。少量の酸または塩基を水溶液混合物に加えると溶液の緩衝を助け、バックグラウンド電解質として作用します。

多くの研究で化合物の特徴づけのために  $E_{1/2}$  値の簡単な演算を必要とします。これらの場合、電極の設計を多少変更できます。0.5 mm 直径のプラチナ電線を作電極として使用できます。電線は先端を磨ける柔らかい (ソーダ) ガラス棒に包埋すべきです。ソーダガラスはホウケイ酸塩よりプラチナの熱係数の方により適合します。作電極でプラチナ電線とガラス棒が離れている場合、溶液は電極の中に浸透し、古い信号を与えます。電線を 1-3 mm の大きさに突起させることで、電流量が増えます。しかし、通常これは必要ないです。

補助 (対) 電極は通常扱いやすいプラチナ電線です。

参照 Ag/AgCl 電極は銀線同様に扱いやすく、事前に 1 M の塩酸で陽極酸化し、水で洗い流し、それから、乾燥させます。次ぎに電線は薄いガラスまた

---

はテフロンチューブ内の電解溶液中に浸され、その底部には焼結したフリットが小さな塩橋として働きます。

参照電極の安定性に疑問がある場合は、ferrocene/ferrocinium( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )を参照電位として使用し、参照電極をキャリブレーションできます。少量のフェロセンを実験が完了した後、反応混合物に添加します（ピークセパレーションへのピーク値は通常約 70 mV です）。または、その日の始めに新しい電解質中の  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  結合を測定することにより、電極を毎日キャリブレートできます。銀電線の洗浄と再陽極酸化が定期的に必要です。フェロセンに関する還元電位のレポートは無機、有機化学者にとっては珍しいことではありません。

参照電極はできる限り作用電極の近くに設置してください。作用電極と補助電極間の距離も必要なコンプライアンス電圧を小さく保つために最短におさえるべきです（『Appendix F』参照）。

## 選択した電解質の合成

テトラエチルアンモニウム過塩素酸塩,  
[(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub>, M<sub>r</sub> = 229.7

### 酸-ブロミド (Acid-Bromide) メソッド

テトラエチルアンモニウムブロミド、M<sub>r</sub> = 210.2、(100 g, 0.48 mol) は軽く暖めた水 (100 mL) に溶解し、次ぎに 1.0 M 過塩素酸 (600 mL, 0.60 mol) を添加します。白い結晶が直ちに形成されるので、5 °C 以下に冷却した後でろ過します。粗生成物をよく冷えた 1.0 M 過塩素酸 (100 mL) で洗浄してから、1.0 M 過塩素酸 (300 mL) で再結晶させます。生成物をろ過でこし、よく冷えた 1.0 M 過塩素酸 (100 mL) でまず洗浄してから、次ぎによく冷えたエタノール (200 mL) で洗浄します。沸騰したエタノールを十分な水で完全に溶けたことを確認したもので再結晶させると、最終生成物が生成されるので、それをよく冷えたエタノール (200 mL) で洗います。温かい水に約 0.5 g を溶かし、その溶液の pH を調べると生成物の純度が確認でき、また銀硝酸との反応もチェックできます。エタノールをさらに再結晶させることも必要かもしれません。生成物は減圧 (0.1 mm Hg) すると乾燥し、70.3 g (64%) の白い針状のものが生じます。固体化合物は酸化剤として取り扱うべきで、還元 (有機) 物質からは離して保存してください。

### 酸塩基 (Acid-Base) メソッド

水性 1 M 過塩素酸 (250 mL, 0.25 mol) を 1 M テトラエチルアンモニウム水酸化物 (250 mL, 0.25 mol) の溶液に加えます。混合物は必要に応じて酸または塩基溶液を加えることで pH 7 に調整し (リトマス試験紙でなく、細かいレンジのインジケータ紙を使用してください)、氷のバスで冷やしながらかき混ぜます。生じた析出物を吸引ろ過で冷えた懸濁液から除去し、冷水で洗浄します。粗生成物が水から再結晶され、空胞で 24 時間 100 °C で乾燥させます。融点 351–352.5 °C、分解あり。固体化合物は酸化剤として取り扱うべきで、還元 (有機) 物質からは離して保存してください。

生成物の純度はサイクリックボルタメトリでチェックしてください。

#### 警告

濃縮過塩素酸溶液は、有機物質の存在下では特に、大変危険な爆発の可能性があります。どの様な状況下においても、過塩素酸 (>1.0 M) を使用することは絶対に避けてください。主要サンプルが溶解した水溶液の組成に酸が存在していないことが確認するまでは (細かいインジケータ紙をご使用ください)、製品に付着した溶液を乾燥させないでください。すべてのろ過器と洗浄物は直ちに水道水で洗い流してください。

## 臭化物メソッド

アセトン (250 mL) に tetra-*n*-butylammonium プロミド (100g, 0.31mol) を溶かした溶液をアセトン (350 mL) にアンモニウム ヘキサフルオロリン酸塩 (50g, 0.4 mol) を溶かした溶液と混ぜます。アンモニアプロミドの析出を吸引ろ過で除去します。ろ液は回転式エバポレータで約 200 mL に濃縮されます。水をアセトン溶液に加えると、tetra-*n*-butylammonium ヘキサフルオロリン酸塩 (最終量は約 2L) が析出されます。この析出物を吸引ろ過で除去した後、水で洗浄し、アセトン (200 mL) に (必要ならさらにアセトンを加えると完全に溶解します)、アンモニウム ヘキサフルオロリン酸塩 (5g, 0.04 mol) を溶かした溶液に再び溶かします。水を加えると (最終容量約 2L) は粗生成物が析出作用電極します。これを吸引ろ過で除去し、水で洗浄します。

## 酸塩基メソッド

0.5M ヘキサフルオロリン酸 (600 mL, 0.3 mol) の水溶液を tetra-*n*-butylammonium hydroxide (600 mL, 0.3 mol) の 0.5 M 水溶液に加えます。混合物に必要な応じて酸または塩基溶液を加えることで pH 7 に調整します (リトマス試験紙でなく、細かいレンジのインジケータ紙を使用してください)。粗生成物を吸引ろ過で冷却した混合液から除去し、水で洗浄します。

## 再結晶化

プロミドまたは酸塩基メソッドのどちらかで生成された粗生成物はエタノールと水、3 対 1 の混合液中で 3、4 回再結晶化されます。真空乾燥器で 100 °C で最低 24 時間乾燥させます。生成量は通常約 95 g です。

生成物の純度はサイクリックボルタメトリで調べてください。

### 警告

ヘキサフルオロリン酸塩はかなり強力な腐食性を有し、微量のフッ化水素酸を含んでいます。手袋をして取り扱うこと。ヘキサフルオロリン酸塩はかなりゆっくりと加水分解し、フッ化水素を発生しますので、プラスチックの容器に入れ、乾燥して保存してください。

Tetra-*n*-butylammonium tetrafluoroborate, [n-Bu<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub>, M<sub>r</sub> = 391.5

### 酸臭化物メソッド

フルオロホウ酸水 (48%, 36 mL) を tetra-*n*-butylammonium ブロミド (84g, 0.25 mol) を溶かした水溶液に加えた後、その混合液を1分間攪拌します。析出物を吸引ろ過で除去して、洗液から酸がなくなるまで水で洗浄します (狭いレンジの pH ペーパーを使用してください)。粗生成物はエチルアセテート / シクロヘキサンで再結晶化できます。融点 162–162.5 °C。

生成物の純度はサイクリックポルタメトリで調べてください。

### Tetra-*n*-butylammonium fluoroborate toluene solvate, [n-Bu<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub>·3(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)

Tetra-*n*-butylammonium fluoroborate を 22–25 °C のトルエン中で攪拌しています。2層の混合水が生成されます。下の層は [n-Bu<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub>·3(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) の化学式でだいたい表わすことができます。(22 °C 以下では無溶媒のフルオロホウ酸塩が結晶します。) この層を分離させると、さらに精製する必要なしに電気化学作業用の溶媒として使用できます。参照文献: J.Chem.Soc. Chem. Commun, 323 1985。

### Tetra-*n*-butylammonium triflate [n-Bu<sub>4</sub>N]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, M<sub>r</sub> = 391.5

triflic acid (トリフルオロメタンスルホン酸), M<sub>r</sub> = 150.1, (600 mL, 0.15 mol) を市販の tetrabutylammonium hydroxide (M<sub>r</sub> = 259.5), (100 mL, 0.15 mol) の 40% 溶液に pH が 6.5 に低下するまで狭いレンジの pH ペーパーを使用してください)、攪拌、冷却しながらゆっくり加えます。必要なら水を加えて、適度に攪拌してください。粗生成物がよく冷えた水の中で懸濁されます。5 回ろ過してから、洗浄し、乾燥させ、ジクロロメタンとジエチルエーテルの混合液で再結晶させます。参照文献: Org. Chem., 37, 3968, 1972。

生成物の純度はサイクリックポルタメトリで調べてください。

#### 警告

フルオロホウ酸はかなり強力な腐食性を有し、微量のフッ化水素酸を含んでいます。手袋をして取り扱うこと。フルオロホウ酸はかなりゆっくりと加水分解し、フッ化水素を発生します。手で、プラスチックの容器に入れ、乾燥して保存してください。

#### 警告

Triflic acid は揮発性とかなり強力な腐食性を有します。手袋をして取り扱ってください。Tetra-*n*-butylammonium トリフラートは吸湿性があります。

## 溶媒の精製

### 注意事項

溶媒の精製と蒸留作業は経験のある化学者、または実験技術者によってのみ実行されるべきです。

金属水素化物、ホスホン酸 pentoxide ( $P_2O_5$ )、ナトリウム線などの反応乾燥作用薬の取り扱いと処理には適切な注意を払ってください。

可燃性、有毒性溶媒の蒸気の発生を防ぐために蒸留器具に十分な通気が行われるように配慮してください。

様々な溶媒の精製のガイドラインとして Purification of Laboratory Chemicals、第4版、W.L.F. Armarego & D.D. Perrin、Butterworth-Heinemann、1997、ISBN 0750637617 を参照ください。

溶媒は最低限、AR(分析試薬)の品質を有するものを使用すべきです。でないと、ひどく湿ってしまうか、予備精製プロセスを必要とします。溶媒をサイクリックボルタメトリやその他の電気解析テクニックに使用する前に乾燥と精製が通常必要です。

溶媒の蒸留は沸騰している溶媒が冷却器から流れるのを防ぐためにガラス製のリングが内包された分割している短い分別カラムを使用して行うべきです。各溶媒専用の蒸留水が理想的です。

エーテル(テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、1,4-dioxan、1,2-dimethoxyethane)並びに芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン)をまずナトリウム線上で乾燥させ、次ぎに蒸留ポットに少量のベンゾフェノンを加えて新たにひいたナトリウム線から蒸留させます。還流中暗青色や紫色が呈し、少なくとも10分間持続します。これはナトリウムベンゾフェノンケチル(ラジカル陰イオン)が含まれていることを示します。次ぎにその無水溶液が蒸留できます。過剰なナトリウム線はポットを徐々に冷やし、無水エタノールを注意深く加えることで焼却できます。

ジクロロメタン、1,2-dichloroethane、シクロヘキサン、ヘキサンが  $P_2O_5$ 、または  $CaH_2$  からの蒸留により乾燥されます。

アセトニトリルは4以下の細孔のサイズの分子ふるいを使って予備乾燥すべきです。溶媒をろ過し分子ふるいを除去した後で、還流の後、少量の  $P_2O_5$  (約0.5% w/v)で蒸留を行い、残留水を除去します。 $P_2O_5$ を必要以上に使用することを避けることで、オレンジ色の重合体物質の過剰な形成を防げます。

ジメチルスルホキシドまたは dimethylformamide を4以下の細孔のサイズの分子ふるいを使って予備乾燥した後、減圧(10-20 mmHg)で蒸留すべきです。

## 超臨界流体

サイクリックボルタメトリ用の溶媒として超臨界流体を使用することも研究中です。関連した最近の研究論文では Electrochemical investigations in liquid and supercritical 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (HFC 134a) and difluoromethane (HFC 32) (Andrew P. Abbott, Christopher A. Eardley, John C. Harper & Eric G. Hope, Journal of Electroanalytical Chemistry, 457, 1-4, 1998) があります。電解質として tetra-n-butyl ammonium tetrafluoroborate を使用した特定の HFC 134a では、9ボルトのかなり広いウィンドウの安定性をもつ還元を示します。

---

## 水銀電極

### 警告

水銀組成とその塩分との溶液はかなり強力な毒性を有します。適切な取り扱い方法を熟知した経験のある化学者、または実験技術者によってのみ水銀を使用する作業が実行されるべきです。

有機溶媒のサイクリックボルタメトリ実験では水銀作用電極を使用することがあります。水銀滴下電極 (MFEs) を使用できますが、市販のものは価格が高く、セットアップが面倒で、定期的なクリーニングとメンテナンスが必要で、かつ比較的大量の水銀を要します。しかし、古い水銀滴を拭きとって水銀電極を洗浄し、ボタンを押すだけで希望の溶媒中に新しい水銀液を滴下できる利点があります。

水銀フィルム電極 (MFEs) は MDE よりかなり少ない量 (通常は 1% 以下) の水銀を使用し、割合に低価格です。通常水銀がガラス状炭素、あるいは炭素繊維サポート電極の上に薄膜として電気析出されます。ただし、水銀のコーティングが汚れたり、酸化した場合には、除去したり、取り替えたりすべきです。MFE を水銀イオン水溶液からの電気析出で準備した後、電極を洗浄し、溶媒に取り替える作業もあります。ただし、適切な有機溶媒に直接水銀を電気析出することも可能です。(G. Alarnes-Varela, A.L. Suarez-Fernandez, A. Costa-García, *Electrochimica Acta*, 44, 763-772, 1998)。

# F

## A P P E N D I X F

# ポテンシオスタットの設計

ポテンシオスタットは一对の電極の電流フローを測定する間その電位差を維持するように設計されています。この作業は理論上では簡単なように思われますが、実際には様々な電気化学実験に対応するように多様な種類のポテンシオスタットが必要とされます。

## 2 本電極システム

最も基本的なポテンシオスタット作用と参照電極に接続する一对の電極装置です。2本の電極と電流計が直列に電池に接続される方法が一番基本的な設定例です。

しかし、作用電極での既知電位を固定するには、参照電極が安定した反応を示さなければなりません。これは電極を通る電流が電極の材質自体か電極の周囲の材質かを電気分解（還元または酸化）するので簡単ではありません。半電池電位を変化させます。過去においては、通過する電流によってあまり影響を受けないかなり大きな参照電極を作製し、この電気分解の影響を最小限に抑えていました。

現在、2本電極ポテンシオスタットは様々な異なる名前で販売されています。

- ・ 溶存酸素メータ、金または白金の作用電極ポテンシオスタット（通常予め設定された還元電位は極性化電圧と呼ばれる約  $-0.8\text{ V}$  で維持されます）と銀の対電極の間を通過する電流を測定する。これは標準的な Clarke タイプのセルです。
- ・ 一酸化窒素メータ、酸素メータとほとんど同じですが、窒素を還元します。
- ・ 電流測定 バイオセンサーメータ、前出の2タイプのメータとほとんど同じですが、測定されたシステムに合うように調節された通常極性化電圧を有することが可能です。
- ・ 電圧クランプ、神経生理学者が細胞内のプロセスを研究する場合に使用します。これらは通常、head stage 増幅、容量性補償が備わった、超高速反応時間を示す、極端に高ゲインの装置です。

これらすべての装置に共通する特徴は参照電極を通る電極フローが通常ナノアンペアまたはそれ以下の単位で測定される実験に使用されることです。これらの小さい電流は参照電極の周りの環境を妨害する程の電気分解を発生するには充分ではありません。

作用電極これらのポテンシオスタットには外部入力に備わっていて、外部電圧信号を受け入れて、電極の電位を変化できるものもあります。

### 3 本電極システム

解析化学におけるほとんどのボルタメトリ実験ではマイクロアンペアまたはそれ以上の電流を扱い、3本電極装置を使用します。ADInstruments社製ポテンシオスタットにはこの種類が揃っています。

この電極は以下の様に特定できます：

- ・ 作用電極、目的の酸化還元反応が発生する所
- ・ 参照電極、定電位は半反応によって与えられます。実際電流はこの電極を通りません。かなり大きな抵抗（通常  $10^{12}$  %以上の）を介して作用電極と接続されています。これは参照電極の周辺（と電位の）の濃度が実験を通して一定です。
- ・ 補助（または対）電極、逆反応が発生し、溶液の電気中和化を維持します。作用電極で還元が生じると、補助電極では酸化が発生します。

#### コンプライアンス電圧

ポテンシオスタットを使用するほとんどの実験において、電流フローが作用と補助電極で測定されている間、作用と参照電極間の電位は事前に決定された値が保たれます。これが実際にプロットされる電流と電位値です。

しかし、これをするためには、その他の電位が補助と作用電極間で保たれます。この電位はコンプライアンス電圧と呼ばれて、セルの内部抵抗により（溶媒の種類、全電解質濃度、電極間の距離、空隙率、セルコンパートメントを分けるのに使用されるフリッツのサイズなどに左右されます）作用電極の観測された電位よりも大きくなりことがあります。実験の間、参照電極と作用電極で希望の電位を得るのに十分な電圧をポテンシオスタットが補助電極と作用電極に送ることができないことがあります。この様な場合では、ポテンシオスタットはコンプライアンス電圧外または過負荷になっているので、この状態での実験結果はコンプライアンス電圧外のもので意味のないものとなります。ADInstruments社製のポテンシオスタットは本体の前面パネルに non-compliance ライトが付いていて、発生時に点灯します。

ポテンシオスタットのコンプライアンス電圧が大きい程、より多くの種類のデザインのセルと併用することができます。また、この電圧は作用電極と補助電極で発生するので、装置が安全使用規定に従って使用されていない場合には電気ショックの危険が発生しやすくなります。ほとんどの標準的な電気部品は  $\pm 10$  V の範囲内で扱われることが常識とされており、ほとんどのポテンシオスタットのコンプライアンス電圧はこの範囲内で示されます。より

高コンプライアンスポテンシオスタット使用の際には、適切な使用方法を厳格に順守しないと電気ショックの危険があります。事前に製品のマニュアルを必ずお読みください。

大きめのコンプライアンス電圧を要する場合は、特殊な部品の使用が必要で、その様な装置は通常価格が高くなります。

補助電極と作用電極間の電流フローはポテンシostatが生成や測定可能なものより大きくなることもあります。これは電流の過負荷状態です。表面積が小さい電極を使用することにより、より濃度の低い分析物を使用することにより、またストリッピング技法では沈殿ピリオドを短くすることで、電流を減少させることができます。EChem を ADInstruments 社のポテンシostatと併用している場合には、ポテンシostatの電流許容量 (100 mA) を超えると Cursor Panel に過負荷であるとの警告が表われます。

参照と補助電極のリード線を接続することにより、3本電極ポテンシostatのほとんどが2本電極システムとしても使用できます。ご使用のポテンシostatがこの方法を採用できるかどうかが不確かな場合は、販売元にご確認ください。ADInstruments 社製のポテンシostatはこの方法をご使用頂けます。

EG&G PAR, BAS, Radiometer, Solartron, AMEL, Metrohm, HEKA, Cypress, Sycopel, ADInstruments などの多くの会社が3本電極ポテンシostatを製造、販売しています。

## 4 本電極システム

最も一般的な4本電極ポテンシostatはバイポテンシostatです。これは2本の作用電極と普通の参照、補助電極と作動するように設計されていて、3本電極を少し変えただけの設計になっています。高度なバイポテンシostatでは各作用電極の電位を個別にスイープできますが、簡易タイプのは作用電極の電位を別個に調節し、定電位を保ちます。

バイポテンシostatはリングとディスク電極の電位を別個に制御する必要がある回転リングディスク電極と共に使用されます。これらの装置の製造元として最も良く知られているのが PINE Instruments 社です。

その他の4本電極タイプとしては、2本の参照電極と2本の対電極からなるものがあります。これらの装置は膜やインターフェイス上の電位を制御し、その結果として生成される電流フローを測定するのに使用されます。このタイプのポテンシostatはまだ発売されていませんが、優れた設計案が発表されています (T.J. VanderNoot & D.J. Schiffrin, Design and Evaluation of a Four Electrode Potentiostat / Voltage Clamp Suitable for AC Impedance Measurements at the Interface of Immiscible Electrolytes, Journal of Electroanalytical Chemistry, 278, 137-150 (1990)、と M.C. Wiles, D.J. Schiffrin & T.J. VanderNoot, Experimental Artifacts Associated with Impedance Measurements at Liquid-Liquid Interfaces, Journal of Electroanalytical Chemistry, 278, 151-159 (1990)。

# 参考資料

電気化学は膨大な学問分野で、多くの専門的、一般的な資料、専門雑誌、オンライン情報が利用できます。以下のリストでは一般的な関連参考資料を紹介しています。

## インターネット

多くの役に立つ情報が以下のインターネットのウェブサイトから入手できます：

<http://www.electrochem.org/> The Electrochemistry Society, Inc.

<http://seac.tufts.edu/> The Society for Electroanalytical Chemistry

<http://electrochem.cwru.edu/estir/> Electrochemical Science and Technology Information Resource. Lists of text books, journals, hand books, graduate schools, societies, meetings, etc

<http://www.soton.ac.uk/~slt1/EchemGate.html> The Electrochemistry Gateway

<http://www.yahoo.com/Science/Chemistry/Electrochemistry/> Yahoo search engine

<http://www.anachem.umu.se/jumpstation.htm> The Analytical Chemistry Springboard

<http://chemweb.com/ecos/> Electrochemistry Online Services (ECOS) from Elsevier. Includes links to Elsevier's electrochemistry journals.

<http://www.nace.org/> NACE International (National Association of Corrosion Engineers)

---

## 教科書

1950年から現在に至るまでの教科書の膨大なリストが'Electrochemical Science and Technology Information Resource (ESTIR)'のウェブサイト(<http://electrochem.cwru.edu/estir/books.htm>.)で閲覧できます。  
'Electrochemical Society'ではその他の多くのモノグラフや会報も紹介されています。

'Surface chemistry and electrochemistry of membranes.' T. S. Sorensen (Ed). Dekker, NY 1999.

'Pocket handbook of electroanalytical instrumental techniques for analytical chemistry.' J. Osteryoung, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ 1998.

'Biosensors: An Introduction.' Brian R. Eggins. Wiley, 1998.

'Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement'. K. Rajeshwar and J.G. Ibanez. Academic, NY 1997.

'Green functions in electrochemistry'. S. Romanowski and L. Wojtczak (Ed). Kluwer, Dordrecht, Netherlands 1997.

'Modern Techniques in Electroanalysis.' P. Vanysek (Ed), Wiley, NY 1996.

'Laboratory techniques in electroanalytical chemistry (2nd edition).' P.T. Kissinger and W.R. Heineman (Ed), Dekker, NY 1996.

'Experimental Techniques in Bioelectrochemistry.' V. Brabec, D. Walz and G. Milazzo (Ed.), Birkhauser, Basel 1996.

'Reference electrodes, theory and practice'. Reprint of the original 1961 edition - see below. D.J.G. Ives and G.J. Janz (Ed), NACE International, Houston, TX 1996.

'Electrochemistry for Chemists (2nd edition).' D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J.L. Roberts, Wiley, New York, 1995.

'Voltammetric Methods in Brain Systems.' A.A. Boulton, G.B. Baker, and R.N. Adams (Eds), Humana, Totowa, NJ 1995.

'Single-Channel Recording (2nd Edition).' Bert Sakmann and Erwin Neher (Eds), Plenum Press, New York 1995. An excellent overview of patch clamping and related techniques.

'Analytical Electrochemistry.' Joseph Wang. VCH Publishers, New York, 1994.

'Electrochemistry in Organic Synthesis.' J. Volke and F. Liska, Springer, New York, 1994.



- 
- 'Fundamentals of Electrochemical Analysis (2nd edition).' Z. Galus, Wiley, New York, 1994.
- 'Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications.' Christopher M. A. Brett and Anna Maria Oliveira Brett. Oxford University Press, 1993.
- 'Introduction to Electrochemistry.' D. Brynn Hibbert. Macmillan, London, 1993.
- 'Industrial Electrochemistry.' Derek Pletcher and Frank C. Walsh. Chapman and Hall, London, 1993.
- 'Electrochemical Engineering.' Frank C. Walsh. The Electrochemical Consultancy Ltd, 16 Queens Close, Romsey, SO51 8EG, England, 1993. (FAX: +44 703 676 960).
- 'Electrode Processes.' Derek Pletcher. The Electrochemical Consultancy Ltd, 16 Queens Close, Romsey, SO51 8EG, England, 1993. (FAX: +44 703 676 960).
- 'The Materials Science of Microelectrodes.' K. J. Backmann. Springer-Verlag, 1993.
- 'Monitoring Neuronal Activity', J. A. Stamford. IRL Press (at Oxford University Press), 1992. Includes descriptions of the construction of microelectrodes, and coated microelectrodes.
- 'Potentiometric Water Analysis (2nd edition).' Derek Midgley and Kenneth Torrance. Wiley, Chichester, 1991. Includes very comprehensive descriptions of the uses of ion selective electrodes.
- 'Biosensors', A. E. G. Cass. IRL Press (at Oxford University Press), 1990.
- 'Microelectrodes: A Special Issue of Electroanalysis', *Electroanalysis*, **2**, 175–262, 1990.
- 'Immobilized cells and enzymes', J. Woodward. IRL Press (at Oxford University Press).
- 'Electroanalytical Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine.' Joseph Wang, VCH, New York, 1988.
- Handbook of Inorganic Electrochemistry. Louis Meites and Petr Zuman. CRC Press, Boca Raton, 1988. <http://www.crcpress.com/>
- 'Polarography and Other Voltammetric Methods.' Tom Riley and Arthur Watson. J. Wiley and Sons, Chichester, 1987.
- 'Stripping Analysis.' Joseph Wang, VCH, New York, 1985.
- 'Electroanalytical Chemistry.' J. J. Lingane. Wiley, New York, 1985.

- 
- 'Voltage and Patch Clamping with Microelectrodes', Thomas G. Smith Jr., Harold Lecar, Stevaen J. Redman, and Peter W. Gage. American Physiological Society, 1985. Describes many useful circuits for use with microelectrodes.
- 'Potentiometry and Potentiometric Titrations.' E. P. Serjeant. Wiley, New York, 1984.
- 'Electroanalytical Chemistry.' Basil H. Vassos and Galen W. Ewing. Wiley, New York, 1983.
- 'Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry.' Alan Bond. Dekker, 1980.
- 'Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.' Allen J. Bard and Larry R. Faulkener. J. Wiley and Sons, New York, 1980.
- 'Interfacial Electrochemistry.' E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, and J. Penciner. VCH, Weinheim, 1981.
- 'Comprehensive Treatise on Electrochemistry'. 10 volumes. Plenum Press, New York, 1980–1985.
- 'Experimental Approach to Electrochemistry.' Nicholas J. Selley. Edward Arnold, London, 1977.
- 'Transient Techniques in Electrochemistry.' D. D. Macdonald. Plenum, New York, 1977.
- 'Fundamentals of Electrochemical Analysis.' Z. Galus. Ellis Horwood, Chichester, 1976.
- 'Stripping Voltammetry in Chemical Analysis.' K. Z. Brainina. Wiley, London, 1974.
- 'Principles and Applications of Electrochemistry.' D. R. Crow. Chapman and Hall, London, 1974.
- 'Organic Electrochemistry.' R. M. Baizer. Dekker, New York, 1973.
- 'Determination of pH: Theory and Practice (2nd edition).' R.G. Bates, Wiley, New York, 1973.
- 'Synthetic Organic Electrochemistry.' Albert J. Fry. Harper and Row, New York, 1972.
- 'Electrochemical Reactions in Non-Aqueous Systems.' Charles K. Mann and Karen K. Barnes. Marcel Dekker, New York, 1970.
- 'Topics in Organic Polarography.' P. Zuman. Plenum, London, 1970.

- 
- 'Organic Polarography.' P. Zuman and C. I. Perrin. Interscience, New York, 1969.
- 'Electrochemistry at Solid Electrodes.' R. N. Adams. Dekker, New York, 1969.
- 'Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists'. J. B. Headridge. Academic Press, London, 1969.
- 'Coulometry in Analytical Chemistry.' G. W. C. Milner and G. Phillips. Pergamon Press, Oxford, 1967.
- 'Substituent Effects in Organic Polarography.' P. Zuman. Plenum, London, 1967.
- 'Principles of Polarography.' J. Heyrovsky and J. Kuta. Academic Press, New York, 1966.
- 'Amperometric Titrations.' John T. Stock. Interscience, New York, 1965.
- 'Polarographic Techniques.' L. Meites. Interscience, New York, 1965.
- 'Alternating Current Polarography and Tensammetry.' B. Breyer and H. H. Bauer. Interscience, New York, 1963.
- 'Electroanalytical Principles.' R. W. Murray and C. N. Reilley. Interscience, New York, 1963.
- 'Controlled Potential Analysis.' Garry A. Rechnitz. Pergamon, Oxford, 1962.
- 'Electrochemical Reactions.' G. Charlat, J. Badoz-Lambling, and B. Trémillon. Elsevier, Amsterdam, 1962.
- 'Ionization Constants of Acids and Bases'. Adrien Albert and E. P. Serjeant. Methuen and Co., London, 1962.
- 'The Principles of Electrochemistry.' Duncan A. McInnes. Dover, New York, 1961.
- 'Reference Electrodes.' D. J. G. Ives and G. J. Janz. Academic Press, New York, 1961. Reprinted in 1996 — see above.
- 'Electrolyte Solutions.' R. A. Robinson, and R. H. Stokes. Butterworths, London, 1959.
- 'Electrolytic Preparations.' Karl Elbs. Edward Arnold, London, 1903.
- 'Electrolytic Methods of Analysis.' Bernhard Neumann. Wittaker and Co., London, 1898.

---

## 專門誌

Bioelectrochemistry and Bioenergetics. Elsevier. <http://chemweb.com/ecos>

Biosensors and Bioelectronics, Elsevier.  
<http://chemweb.com/ecos>

Electroanalysis, Wiley-VCH.  
<http://www.wiley-vch.de/vch/journals/2049/index.html>

Electrochimica Acta. Elsevier.  
<http://chemweb.com/ecos>

Interface. The Electrochemistry Society.  
<http://www.electrochem.org/ecs/interface.html>

Journal of Applied Electrochemistry. Kluwer.  
<http://www.wkap.nl/journalhome.htm/0021-891X>

Journal of Electroanalytical Chemistry. Elsevier. <http://chemweb.com/ecos>

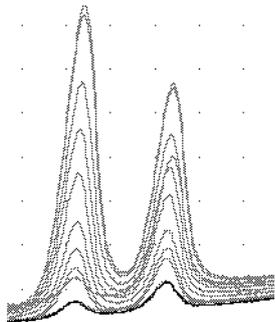
Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. Elsevier.  
<http://chemweb.com/ecos>

Journal of Solid State Electrochemistry. Springer-Verlag. <http://link.springer.de/>

Journal of The Electrochemical Society. <http://www.electrochem.org/ecs/journal.html>

Journal of the Electrochemical Society of Japan, Overseas Edition (in English).

Russian Journal of Electrochemistry. Kluwer/Plenum.  
<http://www.wkap.nl/journalhome.htm/1023-1935>



# 用語集

アンペロメトリ滴定、amperometry titrimetry：作用電極で定電位を固定し、その結果の電量を滴定の間測定する滴定技法。

アンペロメトリー、amperometry：電流信号対時間をモニタリングする技法。電位を一定に固定するか、パルスを変位電位に適用します。

アンペロモグラム、amperomogram：電流信号（通常 Y 軸）対時間（通常 X 軸）のグラフ。

分析物、analyte：分析過程で検出される物質。

陰イオン、anion：負電荷をもつイオン。

アノード、陽極、anode：酸化が生じる電極。

電流（または容量性電流）、charging (capacitive) current：電極界面での電荷の移動に基づき流れる電流。

陽イオン、cation：正電荷をもつイオン。

カソード、陰極、cathode：還元が生じる電極。

コンプライアンス、compliance：ポテンシオスタットのコンプライアンス（またはコンプライアンス電圧）は作用と補助（対）電極上で生成可能な電位。これは作用と参照電極上での電位よりもかなり大きくなるでしょう。

定電位電解、controlled potential electrolysis：溶液中の物質を完全に電気分解するために電位を作用電極で一定に固定され電気分解を行う方法。通常溶液は攪拌され、結果としての電流値または移動した全電荷量を反応の程度を示すために測定します。

クロノアンペロメトリ (chronoamperometry)：定電位が作用電極で固定され、その結果の電流が測定される技法。

クロノクロメトリ (chronocoulometry)：定電位が作用電極で保たれ、その結果移動した電荷を測定する技法。クロノアンペロメトリトレースを積分したものと同等。

電流サンプリング (current sampling)：デジタル技法で電流フローが規則的な間隔でサンプリング（とアベレージング）されます。これによりかなりノイズを減少させることができます。

析出電位、deposition potential：ストリッピング技法において、初期析出電位が水銀フィルム、または懸垂型滴下電極に適用されます。この電位は目的の金属イオンが金属原子として溶液から析出されたことを確認できるまで十分に還元されなければなりません。金属原子はそれから水銀電極に溶けます。

ダブルステップクロノアンペロメトリ、double step chronoamperometry：定電位が作用電極で固定され、その結果の電流を測定する方法です。この後電位は新規の値に切り替えられ（通常反応にリバースする）、電流が再び新電位値でモニタリングされます。電位の切り替えは何度も繰り返されます。

電気活性、electroactive：還元または酸化反応能力。

電解槽、electrolytic cell：適用電位が化学反応を起す電気化学電解槽。

電気化学、electrochemistry：様々な種類の電極を使用して実行する実験技法を総称する用語。通常は、電流、電位、電荷、伝導率、（またはそれらの組み合わせ）が、相互の関数関係として、時間関数として、滴定関数として測定されます。

電極、electrode：電位を測定する、または電気化学反応が発生する個体、または液体の（通常、水銀）物質。

電気分解、electrolyse：電流の流れによって誘導される化学反応（酸化または還元）。

電解質、electrolyte：溶解した時にアノードやカソードを形成する物質。

電気陰性、electronegative：還元する特性。

電気陽性、electropositive：酸化する特性。

電気合成、electrosynthesis：溶液に電流を流して行う合成。

emf：起電力（しばしば‘電位’や‘電圧’の代わりに不適切に使用される）。セルの emf はゼロ電流ドレインを備えたポテンシオメータによって決定されます。

ファラデー電流、faradaic current：還元反応の発生によって流れる電流。

フリット、frit：多孔性ディスク。通常、素材は焼結ガラスで、2種類の溶液を一部分けるのに使用します。

ガルヴァーニ電池（電流セル）、galvanic cell：自発性還元反応によって電気を発生させる電気化学電池。

ガルヴァノスタット、galvanostat：2個の電極間に流れる電流を一定に固定するための装置。

半波電位、half-wave potential、 $E_{1/2}$ ：半分の拡散律ポーラログラフ電流を生成する電位。可逆酸化還元反応では、作用電極を  $E_{1/2}$  に維持することで分析物の酸化と還元物質が等しい濃度となります。

iR 補償：電気化学電池で未補償の抵抗を補正する技法。これは高抵抗性の電池が使用されている場合に便利です。最も一般的な技法は正のフィードバック（多くのブランドのポテンシオスタットで有効）と電流中絶（EG&G PAR ポテンシオスタットで有効）です。ただし、iR 補償は注意深い電池設計と電極の配置の代わりとはなりません。

ポーラログラフィ（polarography）：滴下水銀電極を使用する電気化学技法。

電位 (potential)：2個の電極間の位置エネルギーの差。

電位計 (potentiometer)：ゼロ電流ドレインで2点間の電位を測定するための装置。

ポテンシオスタット (potentiostat)：2個の電極間の電位を固定するための装置。

塩橋 (salt bridge)：焼結ガラス製フリットで両端のどちらかをシールドした電解液を入れた管。（電解液に浸したフィルターペーパーロールが使用されます。）塩橋はアノードとカソードが設置された2つの別の容器中の溶液を連結します。

ストリッピングボルタメトリ、stripping voltammetry：析出させた分析物を作用電極上に濃縮する技法。濃縮後のボルタメトリックスキャンで析出物質の酸化（または還元）を測定します。

ボルタメトリ、voltammetry：コントロール電位とその結果の電流フローを測定する技法。

ボルタモグラム、voltammogram：電流（通常 Y 軸）対電位（X 軸）のグラフ。

# ライセンス、及び保証承諾書

## 範囲

この承諾書は eDAQ Pty Ltd (以下「eDAQ」とする) と eDAQ 製品—ソフトウェア、ハードウェア、またはその両方—の購入者 (以下「購入者」とする) との間のもので、eDAQ 側、購入者と製品のユーザー側にかかわるすべての履行義務と責任を包括しています。購入者 (または、すべてのユーザー) は本製品を使用することによって、この承諾書の条件を受諾するものとします。この承諾書に関する変更はすべて文書で記録され、eDAQ と購入者の同意を必要とします。

## 著作権と商標

eDAQ はコンピュータソフトウェアと e-corder 装置を含むハードウェアの所有権を有しています。eDAQ のソフトウェア、ハードウェア、付属する文献はすべて著作権により保護されていて、いかなる事情においても再生したり、変更すること、また派生品を作成することは一切認められていません。eDAQ は自社商標に対する独占所有権を維持し、会社名、ロゴ、製品名の商標を登録しています。

## 責務

購入者、及び eDAQ 製品を使用する者はすべて、ふさわしい目的のもとで分別ある態度で製品を使用することに同意します。また自分の行為、及びその行為による結果に対して責任をとることに同意します。

eDAQ 製品に問題が生じた場合、eDAQ は全力でその解決に対処します。このサービスは問題の性質により、請求金額が生じる場合もありますが、本承諾書の別項の条件に従うものとします。

## 制限

eDAQ 製品は外部要因 (例えば、搭載したコンピュータシステム) に影響されることがあるため、製品の性能に対する絶対的な信頼性は完全に保証されるものではありません。本承諾書に包含されている以外は、eDAQ 製品に関しては、明示、黙示または法令化を問わず、いかなる保証もなされません。従って、購入者は製品に関する性能や信頼性、およびその使用により生ずる結果に関してのすべてのリスクを引き受けます。

eDAQ 製品を使用、または誤用することによって生じる損傷はいかなる種類のものであっても、その賠償を eDAQ やその代理店、従業員に一切請求することはできません。

eDAQ 製品はすべて高品質に製造されていて、付属する文献に記述された通りに機能します。ハードウェアの保証には制限がありますが、技術サポートは全製品に提供されています。

## ハードウェアの保証

eDAQ はハードウェアの購入者に対して、購入日から 1 年は製品の材質、および製品の欠陥を無償補修します。欠陥があった場合は、eDAQ が修理、または適切なものに交換します。保証期間は修理や交換に費やした日数分を延長します。購入者は欠陥製品を返送する前に、eDAQ に連絡して返送許可を取得すべきです。

この保証は正常に、かつ保証された作動環境範囲内でハードウェアを使用した場合にのみ有効です。ハードウェアを改造したり、物理的、電氣的に不適切な使用によるもの、環境の不備によるもの、不適切な接続、標準

---

品でないコネクタやケーブルを使用したもの、オリジナルの ID マークを変更したものに関しては一切の責任を負いません。

## ソフトウェアライセンス

購入者には供給された eDAQ ソフトウェアを使用するための非独占的権利が付与されます。(例えば、購入者の従業員や生徒はこの承諾書を遵法するならば使用する資格を有します。)

購入者はバックアップを目的として eDAQ ソフトウェアを複数コピーすることができます。しかしソフトウェア購入者はいかなる時も 1 台のコンピュータで使用する権利のみが付与されています。購入したプログラムを複数コピーしても、複数のコピーを同時に使用することはできません。サイトライセンス (複数ユーザーライセンス) はたとえ 1 組のディスクしか提供されていない場合でも、5 枚のプログラムコピーを購入したかのように使用できるものです。

## 技術サポート

購入者は『顧客登録フォーム』に必要事項を記入して返送すると、購入日から 1 ヶ年、eDAQ 製品の技術サポートを無料で受ける権利を有します。(『顧客登録フォーム』は各製品に付いていますが、なんらかの理由で見当たらない場合は eDAQ/eDAQ 代理店までご連絡ください。) この技術サポートはインストール、操作方法、使用方法、eDAQ 製品を使用して生じた問題等に関するアドバイスやサポートを提供するものです。

## 管轄

この承諾書はオーストラリア、ニューサウスウェールズ州法を準拠法とし、これに関する訴訟手続きはオーストラリア、ニューサウスウェールズ州最高裁判所に提訴、結審されます。