

「Se(IV)/Se(VI)の標準電極電位に関するサイクリックボルタンメトリーによる実験的研究」の訂正記事

土井玲祐*1

研究論文「Se(IV)/Se(VI)の標準電極電位に関するサイクリックボルタンメトリーによる実験的研究. 原子力バックエンド研究 Vol. 16 (2009).」において, 対象の反応の式量電位を与える式が誤っていた. 本報告は, その訂正記事である.

Keywords: 訂正記事, 式量電位

This is errata to “Experimental study by cyclic voltametry of standard potential of Se(IV)/Se(VI) redox system. *Journal of Nuclear Fuel Cycle and Environment* Vol. 16 (2009).”, where the equation for the formal potential of the target reaction was wrong.

Keywords: errata, formal potential

1 訂正内容

訂正の対象となる研究論文[1]において標準電極電位(E^0)の取得を目指した($\text{SeO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$)反応には H^+ および H_2O が含まれるため, この反応の E^0 は, (7)式[1]ではなく, これらの活量を考慮した次の式で与えられる.

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} + 3 \ln a_{\text{H}^+} - \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \right)$$

この訂正に伴って, Y にも H^+ および H_2O の活量が追加され, $Y = (E^{0'}/A) + \Delta z^2 D - 3 \log a_{\text{H}^+} + \log a_{\text{H}_2\text{O}}$ に訂正する. ここで,

$$\log a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-\phi \sum_k m_k}{\ln(10) \times 55.51}$$

$$1 - \phi = \frac{C \ln(10) \left[z_{\text{Na}^+} z_{\text{ClO}_4^-} \left(1 + 1.5\sqrt{I} - 2 \ln(1 + 1.5\sqrt{I}) - \frac{1}{1 + 1.5\sqrt{I}} \right) - 0.5 \ln(10) \varepsilon (\text{Na}^+, \text{ClO}_4^-) m_{\text{NaClO}_4} \right]}{(1.5)^3 I}$$

$$C = 0.505(20^\circ\text{C}), 0.509(25^\circ\text{C}), \quad \varepsilon (\text{Na}^+, \text{ClO}_4^-) = 0.01 \pm 0.01$$

とする[2]. H^+ の活量は, 試験溶液のpHを用いて($-\log a_{\text{H}^+} = \text{pH}$)として求めた. このように Y を求めなおし, Table 1[1]を本報告のものに訂正する. $Y(20^\circ\text{C})$ をプロットしたFig.4[1]および $Y(25^\circ\text{C})$ をプロットしたFig.5[1]についても, 右図のように訂正する. 訂正後のFig.4の Y 切片から E^0 を求めると $1.064 \pm 0.001 \text{V vs. SHE}$ が得られ, 訂正後のFig.5の Y 切片から E^0 を求めると $1.083 \pm 0.001 \text{V vs. SHE}$ が得られる. これらを含む $1.074 \pm 0.011 \text{V vs. SHE}$ を E^0 の訂正值とする.

OECD/NEAはMilne and Lahaie(1985)[3]が報告している副反応によって, Sherrill and Izard(1928)[4]の実験では H_2SeO_3 として溶存するSe(IV)の割合は75~90%であったと指摘している[2]. この指摘に基づいてOECD/NEAの選定値を補正し, 本研究の対象反応の E^0 で表すと $E^0 = 1.074 \pm 0.031 \text{V vs. SHE}$ となり, 本研究の E^0 と一致する.

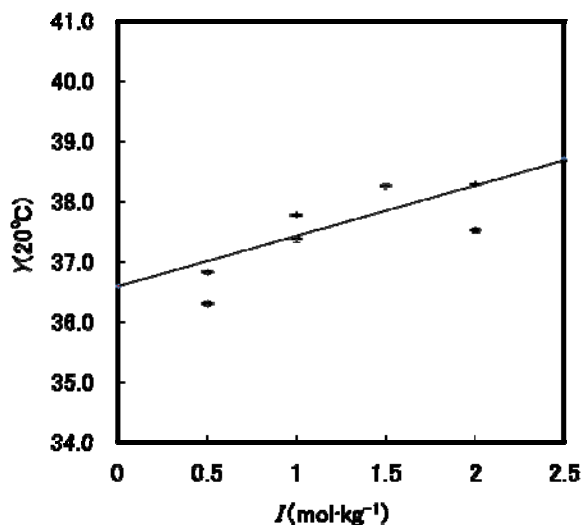


Fig. 4 Extrapolation of the formal potential to zero ionic strength by using $D(20^\circ\text{C})$

$$Y(20^\circ\text{C}) = (E^{0'}/A) + \Delta z^2 D(20^\circ\text{C}) - 3 \log a_{\text{H}^+} + \log a_{\text{H}_2\text{O}}$$

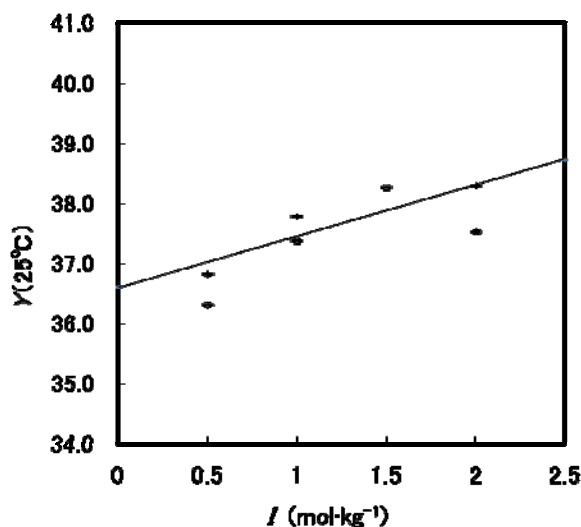


Fig. 5 Extrapolation of the formal potential to zero ionic strength by using $D(25^\circ\text{C})$

$$Y(25^\circ\text{C}) = (E^{0'}/A) + \Delta z^2 D(25^\circ\text{C}) - 3 \log a_{\text{H}^+} + \log a_{\text{H}_2\text{O}}$$

Errata to “Experimental study by cyclic voltametry of standard potential of Se(IV)/Se(VI) redox system” by Reisque DOI (doi.reisque@jaea.go.jp)

*1 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門

Geological Isolation Research and Development Directorate, Japan Atomic Energy Agency

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

(Received and accepted 3 December 2012)

Table 1 Formal potentials of the selenium redox systems as a function of ionic strength.

$$Y = (E^{0'} / A) + \Delta z^2 D - 3 \log a_{H^+} + \log a_{H_2O} \quad \text{where } A = RT / (nF \log e) \text{ and } D \text{ is Debye-Hückel term occurring in the SIT.}$$

$Y(20^\circ\text{C})$ and $Y(25^\circ\text{C})$ is plotted versus I in Fig. 4 and Fig. 5, respectively.

I (mol·kg ⁻¹)	pH	Temp. (°C)	$D(20^\circ\text{C})$	$D(25^\circ\text{C})$	$E^{0'}$ (V vs. SHE)	$Y(20^\circ\text{C})$	$Y(25^\circ\text{C})$
2.00	3.0	22.3	0.229	0.231	0.8395±0.0005	38.30±0.02	38.30±0.02
2.00	2.9	21.8	0.229	0.231	0.8245±0.001	37.53±0.04	37.54±0.04
1.50	3.1	20.7	0.218	0.220	0.8260±0.001	38.27±0.05	38.27±0.05
1.00	3.0	25.0	0.202	0.204	0.8340±0.0005	37.79±0.02	37.79±0.02
1.00	3.0	25.0	0.202	0.204	0.8220±0.001	37.38±0.05	37.39±0.05
0.500	3.0	25.0	0.173	0.175	0.8080±0.0007	36.83±0.02	36.83±0.02
0.500	2.8	25.0	0.173	0.175	0.8105±0.001	36.31±0.04	36.32±0.04

参考文献

- [1] 土井玲祐, 油井三和: Se(IV)/Se(VI)の標準電極電位に関するサイクリックボルタンメトリーによる実験的研究. 原子力バックエンド研究 **16**, 35-42 (2009).
- [2] Olin, Å., Noläng, B., Öhman, L.-O., Osadchii, E. G., Rosén, E.: *Chemical Thermodynamics of Selenium*, OECD Nuclear Energy Agency, ELSEVIER, Amsterdam (2005).
- [3] Milne, J., Lahaie, P.: Bromoselenate(IV) equilibria in aqueous hydrobromic acid. *Inorg. Chem.* **24**, 840-844 (1985).
- [4] Sherrill, M. S., Izard, E. F.: The reduction potential of selenous acid and the free energy of aqueous selenic acid. *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1665-1675 (1928).