

## 論文題名：回転液膜ディスク電極及び回転液膜リング-液膜ディスク電極の開発と回転水相|有機相界面でのイオン移動反応の特性評価

「分析化学」第53巻第9号, 965~973ページ

著者名：藤井健太郎, 谷渕修平, 木原壯林

2004年「分析化学」論文賞として、上記の論文が選定されましたので、お知らせいたします。

## 【選定理由】ならびに「論文概要」

本論文は glassy carbon (GC) に、2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) を含浸させた PVC 薄膜を固定化した、回転液膜ディスク電極及び回転液膜リング-ディスク電極の開発について述べるとともに、試作した電極を用いて各種の水相|有機相 (W|O) 界面電荷移動反応を観察し、分析化学的な視点から、これらの電極の特徴を明らかにしたものである。回転ディスク電極は、静止電極に比べ大きい電流値が得られること、ボルタモグラムがシグモイド状となり解析が容易なこと、速い電子移動過程の解析が可能なことなどの特長を有しており、また、ディスク電極の外周にリング電極を置いた回転リング-ディスク電極は、ディスク電極での反応生成物の同定や不安定生成物の寿命測定を可能とする。従来、これらの電極は固体電極で構成されてきたが、液膜型の電極を作製することができれば、上記の回転ディスク電極等の長所を、W|O 界面電荷移動反応の測定や解析に活用でき、分析化学、電気化学、膜化学などへの応用も期待される。著者らは、この発想を基に液膜ディスク電極あるいは液膜リング-液膜ディスク電極を作製した。すなわち、テフロン製の円筒に GC の丸棒を挿入して、その下端に PVC に NPOE を含浸させた液膜（直径 9.2 mm、厚さ約 3 mm）を固定した。また、この液膜には NPOE 液膜と GC との界面を電子移動反応によって復極させるための酸化還元剤として decamethylferrocene (DMF) を含ませた。このようにして作製した液膜電極を、目的イオンとして tetramethylammonium イオン ( $\text{TEA}^+$ ) を含む水溶液中に設置し、回転させながら W|O 界面イオン移動ボルタモグラムを測定した。その結果、この液膜電極系には W|O 及び O|GC の 2 界面が存在するが、O|GC 界面の電位を、O 中に加えた DMF の酸化還元によって復極させることにより、目的の W|O 界面の反応のみを抽出・解析できることを実証した。また、 $\text{TEA}^+$  の濃度が  $2 \times$

$10^{-6}$  mol/L 以下であれば、回転固体電極での酸化還元反応の場合と同様に、 $\text{TEA}^+$  の移動波はシグモイド状となってプラトーな限界電流を与え、この電流値が回転数 1000 rpm のとき、 $10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$  mol/L の範囲で  $\text{TEA}^+$  濃度に比例することを見いだした。これは、通常の静止 W|O 界面や液滴電極でのイオン移動ボルタメトリーの検出感度が最良でも  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 程度であることを考え合わせると、O の PVC 固化及び W|O 界面の回転によって検出感度が著しく（500 倍以上）向上することを示している。また、回転数を 200~4000 rpm の範囲で変化させながら限界電流値を測定したところ、可逆酸化還元反応の場合と同様に回転数の 1/2 乗と直線関係にあり、 $\text{TEA}^+$  の W から NPOE 液膜への移動反応が可逆的であることが明らかとなった。更に、回転液膜リング-ディスク電極を、 $\text{TEA}^+$  を含む水相に設置し、回転させながらディスク電極にのみ  $-0.5$  V を印加して電解させた後、水相を支持電解に取り換えて、ディスク電極の電圧を負掃引しながらリング電極に流れる電流を測定した。これにより、液膜ディスク電極から溶出した物質の水相|リング電極界面移動を示す擬似ボルタモグラムを得ることができ、その半波電位から溶出した物質（この場合は  $\text{TEA}^+$ ）を同定可能なことを明らかにした。また、本実験に使用した回転液膜リング-ディスク電極では、ディスク電極から溶出した物質が、回転による対流によってリング電極に到達する割合（リング電極での捕捉率）が回転数 500~4000 rpm の範囲では、ほぼ一定の 0.35 であることを明らかにした。このように、本法は回転 W|O 界面での電荷移動の分析化学的研究として先駆的なものであり、今後様々な分野にその活用が大いに期待される。

以上の理由により、本論文を 2004 年「分析化学」論文賞受賞論文に値するものと認め、選定した。

なお、本論文は 2004 年「分析化学」若手初論文賞にも選定された。

〔「分析化学」論文賞選考委員会〕

論文題名：グリセリンに分散させたアルミナ粉末のレーザーアブレーション/  
減圧ヘリウム誘導結合プラズマ質量分析

「分析化学」第53巻第9号，993～996ページ

著者名：永安健敏，林 英男，平出正孝

2004年「分析化学」論文賞として，上記の論文が選定されましたので，お知らせいたします。

【選定理由】ならびに「論文概要」

本論文は，アルミナ粉末中の微量元素を迅速に定量する方法として，レーザーアブレーション/減圧ヘリウム誘導結合プラズマ質量分析法を開発し，目的微量元素を添加したグリセリンを標準物質の代替品として用いることの有効性を実証的に示したものである。アルミナはファインセラミックスの原料として幅広い分野において活用されているが，セラミックスの特性が原料粉末中の不純物元素に大きく影響されるため，不純物の定量は不可欠なものとなっている。しかし，従来の公定法では加圧酸分解後，誘導結合プラズマ発光分析法により定量しているため，迅速性や感度に問題があった。固体試料の迅速分析法としては，レーザーアブレーション（LA）を試料導入に用いた誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）があり，岩石，金属，ガラス，セラミックスなど，広範囲にわたる試料の分析に応用されている。しかし，大気圧アルゴン ICP をイオン源に用いるため，アルゴンや大気成分（炭素，窒素，酸素）に起因したバックグラウンドスペクトルによる妨害がしばしば問題となる。例えば， $^{52}\text{Cr}^+$  には  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  が， $^{56}\text{Fe}^+$  には  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  のピークが重なり，信頼性の高い分析を困難にする。更に，イオン化電圧の高い元素に対してはイオン化効率が低く，感度の低下を招く。一方，減圧下で生成したヘリウムプラズマをイオン源に用いた ICP-MS（減圧ヘリウム ICP-MS）によれば，これらのアルゴン ICP-MS の諸問題を解決でき，更にレーザー照射と組み合わせることにより，固体試料の迅速分析が可能である。しかし，この方法においても一連の固体標準物質を必要とすることが問題となっていた。著者らは，これを解決する手段として，標準物質の代替品に，目的微量元素を添加したグリセリンを用いる方法を発案し検討を進めた。まず，既知量の目的微量元素及び内標準元素（In）の標準液をグリセリンに添加し，これに高純度アルミナ粉末（純度>99.99%）を混合して

ペースト状とし，検量線作成用試料を作製した。一方，測定試料は，グリセリンに既知量の In 標準液を加えた後，試料粉末を加えてペースト状とした。試料中に空気が残存していると，LA により空気が急激に膨張し，試料が飛散してレーザー照射用のガラス窓を汚すため，これらの試料は5分間減圧下で脱気を行い，試料に含まれる空気成分を除去した。また，レーザーを一点に集中して照射すると，試料表面が大きく陥没し信号強度の低下が観測されたため，直線状に移動照射を行った。このようにして作製した検量線は，いずれの元素についてもよい直線性（ $R^2 > 0.99$ ）を示した。LA では，レーザー照射ごとに試料の蒸発量変動するため，信号強度を補正する必要があるが，試料蒸発量の変動を内標準元素 In の信号強度により補正できることを示した。また，試料粉末の粒径が感度に及ぼす影響についても検討し， $75\ \mu\text{m}$  以下の粒径であれば，粒径による影響を受けないことを明らかにした。更に，従来，標準試料を作製する方法としては，粉末試料に標準溶液を添加して混合した後，乾燥，圧縮してペレット状の標準試料を作製する方法が報告されていたが，本法により調製された標準試料は従来の標準試料に比べて，空間的な均一性において優れていることを示した。応用例として，高純度アルミナ試料に適用して，本法の有用性を示すと同時に，硫酸を用いる加圧酸分解法による結果と比較し，測定誤差の範囲で一致することを示した。本法によるアルミナ中微量元素の検出限界は，Ti 1, Cr 0.4, Mn 0.2, Fe 0.9, Co 0.1, Ni 0.8, Cu  $0.6\ \mu\text{g g}^{-1}$  であり，通常の大気圧 ICP-MS では高感度な測定が困難な Cr, Fe を含む多元素の迅速且つ簡便な高感度分析を可能とするものであった。本法の考え方はアルミナ粉末だけでなく，シリカゲルや他のセラミックス粉末などの固体試料の新しい分析法として汎用性が高く，今後様々な分野にその活用が大いに期待される。

以上の理由により，本論文を2004年「分析化学」論文賞受賞論文に値するものと認め，選定した。

〔「分析化学」論文賞選考委員会〕