

## ストリッピングボルタンメトリーによる 血清中の微量重金属イオンの 高選択的な同時検出

血清は様々な重金属イオン (HMI) を含む。HMI は、生体にとって微量濃度では必須だが、高濃度になると有害である。HMI 分析には、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)、蛍光 X 線分光法などが使われている。しかし、これらは分析手順に時間を要し、装置が高価であるため、現場分析には不向きである。電気化学分析は、HMI のハンドリングが容易であり、装置も安価であることから現場分析に向いているが、試料中の共存物質の影響を受けやすい。そのため、高選択的な電気分析技術が必要となる。

陽極ストリッピング差動パルスボルタンメトリー (ASDPV) は、電極表面に分析成分を堆積させた後、電気化学プロセスによってストリッピングさせるときの酸化電位を測定する手法である。ASDPV を用いた HMI 分析の手順は、まず試料中の HMI を電解濃縮しながら、作用電極表面に堆積させる。そこに電圧パルスを加えると作用電極表面では酸化反応が生じ、HMI は溶液に再溶解する。その結果生じる電流を測定し、HMI 濃度を定量する。このとき、各 HMI が持つ固有の酸化電位によってストリッピングされる時間が異なるため、複数の HMI を同時に検出できる。

この特徴から、HMI センサーの分野で ASDPV が広く使用されている。例えば、Zn, Hg, Ga, In, Sb, Bi 等の単一のポスト遷移金属を作用電極に用いた ASDPV 測定によって、水試料中の HMI の同時検出に成功している。各金属電極は、いずれも安定に高感度分析が可能であると総説にまとめられている<sup>1)</sup>。

Durai らは、ワンステップ固相合成法で作製した Al, Ni, Co から成る化学修飾電極による ASDPV 測定と主成分分析 (PCA) を組み合わせたケモメトリックス法によって、環境水や血清中の高マトリクス環境下の  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  の超選択的・同時検出に成功している<sup>2)</sup>。具体的には、まずガラス状炭素電極 (GCE) の上に  $\text{Al}_2\text{NiCoO}_5$  ナノフレーク (ANC) を化学修飾する。次に作製した GCE/ANC 電極を用い、ASDPV によって HMI を同時分析する。これより、ICP-MS による分析よりも低い検出下限値 (1.14 ~ 2.61 ppt) での定量分析が可能となり、様々なマトリクスを含む実試料にも良好な分析結果を示すことができる。この手法の感度と選択性の高さは、ANC 中の  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  と  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  の電極触媒活性及び表面の酸素官能基による電極反応の促進に起因するものと結論している。

このような簡便な電気化学的手法は、生体試料中の

HMI の同時検出と高感度分析を伴うバイオセンサーとして、各種疾患の簡易スクリーニングへの応用が期待される。

- 1) J. Zheng, Md. A. Rahim, J. Tang, F-M. Allieux, K. Kalantar-Zadeh : *Adv. Mater. Technol.*, **7**, 2100760 (2022).
- 2) L. Durai, S. Badhulika : *Sens. Actuators Rep.*, **4**, 100097 (2022).

[高知大学大学院総合人間自然科学研究科

土佐さきがけプログラムグリーンサイエンス

人材育成コース 明珍 尋紀]

## 電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応による生成物の 質量分析を用いたリアルタイム *in situ* 測定法

再生可能エネルギーの貯蔵や輸送のため、電極触媒への期待は大きく、特に  $\text{CO}_2$  還元反応 ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ) による炭素の再資源化はカーボンニュートラルなサイクルのために有効な戦略である。近年では、ガス拡散電極を用いた三相界面の利用によって物質輸送を改善し、大電流を生み出す方法が主流になりつつある。金属状の Cu は高価な C2 化合物を高効率で生成できる唯一の触媒材料であるが、選択性は未だ低く、反応機構の解明に様々なアプローチが必要である。

Kucernak らは、ガスアクセス膜電極 (gas accessible membrane electrode, GAME) と質量分析の組み合わせにより、Au-Cu の二元系触媒による  $\text{CO}_2\text{RR}$  生成物をリアルタイムで観測する技術を開発した<sup>1)</sup>。GAME は、ガス流路とそれにアクセス可能な膜電極を備えており、三相界面を容易に形成できる。密閉型のフローセルを要さないことから、FTIR など様々な計測システムとの融合が可能となる<sup>2)</sup>。

本報告では、数秒オーダーでの分別分析が可能な質量分析法を組み合わせることで  $\text{CO}_2\text{RR}$  への応用を試み、負電位への掃引に伴う  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$  の逐次的な発生を観測した。これにより各気体生成物の正確なオンセット電位が導かれた。また、電位掃引の各範囲におけるターフェル勾配の変化についても考察しており、質量分析計での測定値の勾配との関係が明らかになった。質量分析による勾配は正方向と負方向の掃引で同等な値を示しており、電極応答に比べて各生成物が寄与する値のみが選択的に得られている。著者らはさらに、GAME の近傍に白金電極を設置して液相での生成物の分析を試み、CO あるいは  $\text{HCOO}^-$  に起因する酸化電流を得た。一方で、その再現性の低さと前述の気相生成物との関連に乏しい点が課題となっている。これらは、反応による pH 変化や電極間距離に起因するとされ、それらの最適化により改善されると思われる。

今後、これらの技術発展に加え、計算化学や触媒・中間体の *in situ* 分析と組み合わせられることで、より詳細な反応経路が明らかになると示唆される。また、汎用性の高さから様々な触媒分野への応用が期待される。

- 1) G. Zhang, Y. Cui, A. Kucernak : *ACS Catal.*, **12**, 6180 (2022).
- 2) G. Zhang, A. Kucernak : *ACS Catal.*, **10**, 9684 (2020).

[東京都立大学大学院都市環境科学研究科 岡崎 琢也]