

### 電気化学センサーの表面改質による 重金属イオン検出の高感度化

有害物質による環境汚染の中でも、鉛 (Pb) 等の重金属による河川等の水質汚染は、世界的に懸念されている問題の一つである。水中に微量含まれる  $Pb^{2+}$  等の重金属イオンの汚染物質を定量する手段の一つとして、カーボンペースト電極による電気化学センサーが注目されている<sup>1)~3)</sup>。カーボンペースト電極による電気化学センサーは、前処理を必要とせず、かつ高感度で計測できるという利点があり、その計測感度は、ますます改良されつつある。本稿では、カーボンペースト電極中にグラフェンおよび酸化鉄を組み込んだ電気化学センサーについて紹介したい<sup>4)</sup>。

El-Desoky らは、電気化学センサーとしての作用電極として、カーボンペーストによる電極を採用し、その中に、5 w/w% のグラフェンと 2 w/w% の酸化鉄  $Fe_3O_4$  を加え、電圧をかける前に 60 秒間水溶液をスターラーで攪拌し  $Pb^{2+}$  等の重金属イオンを電極に吸着させることにより、感度向上を狙っている。カーボンペースト電極とは、グラファイトにパラフィンオイルを加えたペースト状の電極である。グラファイトでは、シート状の  $sp^2$  炭素原子が積み重なり凝集している。その一つのシートを、グラフェンと呼ぶ。物質としてグラフェンと呼ぶ場合、このシート状の構造がバラバラな状態で安定的に存在している。グラフェンの有する表面積は、グラファイトのそれよりもずっと大きい。そのため、カーボンペーストにグラフェンを混ぜることによって、電極としての表面積が向上し感度向上を期待できる。 $Fe_3O_4$  ナノ粒子の添加は、水中に溶存する  $Pb^{2+}$  等の重金属の作用電極への吸着を向上させる働きがある。 $Pb^{2+}$  等の重金属が溶存する水溶液を 60 秒間攪拌し電極に吸着させてから計測するという共通の方法 (吸着ストリッピングボルタンメトリー) を用いると、カーボンペーストのみによる電極では定量限界 (LOQ) が  $10^{-7}$  M 程度の感度を示すところ、このグラフェンと酸化鉄を混ぜて改良した電極の LOQ は  $10^{-9}$  M 程度となり感度が大きく向上した。世界保健機関による飲料水の  $Pb^{2+}$  の安全基準値:  $2.4 \times 10^{-5}$  M と比較しても十分に高い感度を実現している。これまで報告された他の電気化学センサーと比較しても、最も高い感度を示すセンサーの一つであると言える。この電気化学センサーは、 $Pb^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  という重金属イオンが混在する多成分系においても、それぞれの濃度情報が干渉することなく、そんな感度でそれ

ぞれの濃度が定量できる。このように、この研究で実現した電気化学センサーの高感度は、水質検査のみならず、例えば医療の分野で、低濃度かつ狭い範囲で血中濃度を維持する必要のある薬物治療モニタリングにも応用できると考えられる。

- 1) B. Habibi, F. F. Azhar, J. Fakkar, Z. Rezvani : *Analytical Methods*, **9**, 1956 (2017).
- 2) S. Michalkiewicz, A. Skorupa, M. Jakubczyk : *Materials*, **14**, 7630 (2021).
- 3) C. Laghlimi, A. Moutcine, A. Chtaini, J. Isaad, A. Soufi, Y. Ziat, H. Amhamdi, and H. Belkhanchi : *ADMET & DMPK*, **11**, 151 (2023).
- 4) H. El-Desoky, A. Beltagi, M. Ghoneim, A. El-Hadad : *Microchem. J.*, **175**, 106966 (2022).

[東北大学大学院理学研究科 盛田 伸一]

### 放射性ヨウ素種の電気化学的検出と分離

19 世紀に海藻から初めて抽出されたヨウ素は、現在、工業規模で生産されており、医療や触媒など幅広い分野で利用されている<sup>1)</sup>。ヨウ素 ( $^{127}I$ ) はヒトにとって必須元素である一方、核分裂生成物の放射性ヨウ素 ( $^{129}I$ ,  $^{131}I$ ) は、生物濃縮による長期的な環境リスクや、甲状腺がんなど人体への重大なリスクをもたらす。そのため、高感度のヨウ素ガスセンサーや、放射性ヨウ素を安全かつ効率的に分離するための研究が盛んに行われている<sup>2)3)</sup>。

一般的なヨウ素ガスの検出方法としては、燃料電池タイプや、固体酸化物タイプのもが知られているが、これら既存のヨウ素センサーは感度が低い、選択性が低い、寿命が短いなどの欠点があり、用途が制限されている。オックスフォード大学の Babal らは、ヨウ素ガス選択的なサイトを有する Metal-Organic Framework (MOF; ZIF-70) を合成し、センサー部位に組み込むことで ppb オーダーのヨウ素ガスの電気化学的検出を達成した<sup>2)</sup>。開発されたセンサーは電極上へのドロップキャスト、単結晶の *in-situ* 合成、またはインクジェットプリントによって作製されており、市販のセンサーと比較して、高選択性、超高感度、優れた可逆性、迅速な応答を示した。Babal らは MOF 単結晶の電気応答を測定することで、ヨウ素センシングについて原子レベルでの詳細な情報を得ている。また、インクジェットプリントを使用することで、MOF 層の最適厚さを決定している。

一方、使用済み核燃料 (SNF) の再処理プロセスにおいては、放射性ヨウ素の環境への漏洩を防ぐために、優れた分離分析および除去の方法が求められている。イオン交換法では、SNF 溶液中に存在する  $I_2$  が樹脂と反応し、カラムからの溶出と分離が困難になるなどの課題があった。蘭州大学の Jia らは、SNF の硝酸溶液に含まれる  $^{129}I$  の各化学種 ( $I_2$ ,  $I^-$ ,  $IO_3^-$ ) を段階的に分離する手法を開発した<sup>3)</sup>。この研究では  $^{129}I$  の分離法として溶媒抽出が用いられており、溶媒として四塩化炭素 ( $CCl_4$ )

とメシチレンの使用が提案されている。はじめに  $\text{CCl}_4$  を用いた溶媒抽出により  $\text{I}_2$  が分離される。次いで水相に残った  $\text{I}^-$  を亜硝酸ナトリウムの添加により  $\text{I}_2$  に酸化し、メシチレンを用いた溶媒抽出で分離した。最後に残った  $\text{IO}_3^-$  は、ヒドロキシルアミン塩酸塩を用いて  $\text{I}_2$  に還元し、メシチレンで抽出分離された。この手法により 3 mol/L 硝酸中に微量に含まれる  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  の 98 % 以上が別々に分離回収される。

放射性ヨウ素に限らず、微量の化学物質をリアルタイムで選択的に検知する技術や、分離分析する手法へのニーズはいつの時代も大きく、標的物質の種類も時代の変化とともに増えている。比較的新しい材料である MOF や、古くから知られている分離手法である溶媒抽出法が活用されることで、革新的な検知・分離の手法が開発されることを期待する。

- 1) F. C. Küpper, M. C. Feiters, B. Olofsson, T. Kaiho, S. Yanagida, M. B. Zimmermann, L. J. Carpenter, G. W. Luther III, Z. Lu, M. Jonsson, L. Kloo : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11598 (2011).
- 2) A. S. Babal, S. Mollick, W. Kamal, S. Elston, A. A. Castrejón-Pita, S. M. Morris, J.-C. Tan : *Mater. Today*, **58**, 91 (2022).
- 3) T. Jia, K. Shi, Y. Wang, J. Yang, X. Hou : *Anal. Chem.*, **94**, 10959 (2022).

〔山口大学大学院創成科学研究科 吉田 航〕

### 『ぶんせき』再録集 vol. 1 出版のお知らせ

ぶんせき誌の過去記事の有効利用の一環として、『ぶんせき』再録集 vol. 1 が出版されました。2011 年から 2020 年まで、10 年間分の〈ミニファイル〉の記事が詰まっています。

下記 10 章からなり、それぞれ 12 から 14 の話題が集められています。

1. 実験器具に用いられる素材の特徴, 2. 分析がかかわる資格, 3. 顕微鏡と画像データ処理, 4. 最新の web 文献検索データベース, 5. ポータブル型分析装置, 6. 分析化学と材料物性, 7. 分析化学者のための多変量解析入門, 8. 土壌分析, 9. サンプルング, 10. 前処理に必要な器具や装置の正しい使用法。

本書はアマゾンオンデマンド出版サービスを利用して出版した書籍ですので、書店には並びません。アマゾンサイトからのネット注文のみとなりますので、ご注意ください。詳しくは「ぶんせき」誌ホームページをご確認ください。