

## ● ディスク電極の表面不均一性の解析

電気化学測定においてディスク電極は頻繁に用いられる。その解析では電極をエッジの無い無限平面と仮定し、反応や物質輸送を一樣とみなすのが一般的である。しかし、現実の電極の大きさは有限であり、表面における不均一性の影響が長年議論されてきた。本稿では、回転ディスク電極（RDE）および、静止電極における電極表面不均一性に着目した研究を紹介する。

一つ目は、電極端部で拡散形態が平面から球面に近づくために起こる「エッジ効果」を Physics-Informed Neural Networks (PINN) を用いて解明した研究である<sup>1)</sup>。従来、RDE の電流値は 1 次元平面拡散を仮定した Levich 式で与えられてきた。Newman のグループは特異摂動法を用いてエッジ効果を含む電流値の近似解を示したが<sup>2)</sup>、その適用範囲は  $ScRe^{3/2}$  の大きい領域のみであり、小さな範囲は推定値にとどまっていた ( $Sc$ : Schmidt 数,  $Re$ : Reynolds 数)。本研究では、RDE を想定した円筒座標系 (2 次元) の偏微分方程式の解法に PINN を採用している。PINN は物理法則を損失関数に組み込むことで、従来の有限要素法等で困難だった高次元・非線形問題に対し、メッシュフリーで強健な解法を実現する手法である。PINN による予測電流値は、Levich 式と Newman の近似解の中間の値を示し、 $Sc^{1/3}Re^{1/2} < 3$  ではエッジ効果により Levich 式の 1.5 倍以上も増強されることを示した (水中を仮定すると、電極半径 1 mm で回転速度 < 1 rpm、または、1600 rpm で < 20  $\mu\text{m}$  と極端な条件ではある)。また、 $Sc^{1/3}Re^{1/2}$  に対する電流のフィッティング式を提案し、PINN の有用性を実証している。

二つ目は、静止ディスク電極における反応の不均一性を実験的に証明した研究である<sup>3)</sup>。著者らは 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中で金電極の表面酸化還元反応に伴う反射率変化を光学顕微鏡でリアルタイム観察し、電極エッジ部の方が中心よりも速く反応が進行することを確認した。この不均一性は mm スケールで生じ、エッジ効果ではなく、溶液抵抗の幾何学的な分布に起因すると結論付けている。

長年議論されてきたディスク電極の不均一性は、AI を用いた計算科学や新規の実験手法により、基礎的な解明が進んでおり、電池、不均一電極触媒反応、電着などの応用面にも革新をもたらすことが期待される。

- 1) H. Chen, E. Kätelhön, and R. G. Compton : *Anal. Chem.*, **95**, 12826 (2023).
- 2) W. H. Smyrl and J. Newman : *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1079 (1971).
- 3) B. Niu, R.-C. Xie, B. Ren, Y.-T. Long, and W. Wang : *Nat. Commun.*, **15**, 5633 (2024).

(京都大学大学院工学研究科 横山 悠子)

## ● 負イオンモード ICP-MS によるフッ素分析

近年、ICP-MS は飛躍的な進化を遂げ、多くの元素を  $\mu\text{g/L}$  以下の低い濃度域において検出可能である。しかし、原理的に測定が困難な元素もあり、イオン化の難しいフッ素がその一つである。過去の試みとして、負イオン ( $\text{F}^-$ ) を検出する方法<sup>1)</sup>、減圧ヘリウムプラズマを用いる方法<sup>2)</sup>、そして、 $\text{BaF}^+$  等の多原子イオンを検出する方法<sup>3)</sup>等が報告されている。

他方、フッ素を含む有機フッ素化合物 (PFAS) は優れた物性から広く使用されており、一部は毒性を示すため、全量フッ素分析への要求が高まっている。本稿では、ICP-MS を用いた負イオン検出によるフッ素定量に関する最近の試みを紹介する。

Raab らは、かつて試みられたフッ素の負イオン検出に着目し、最近の装置を改造して再挑戦した<sup>4)</sup>。つまるところ、本法の一番の課題は  $\text{F}^-$  イオンの信号強度の低さと、バックグラウンドの高さであり、これらを何とかできるか検証している。

信号強度の低さについては、フッ素が低質量数であることに加え、イオンの生成率が低い可能性を指摘している。プラズマおよびイオン光学系のパラメータを変化させた調査から、その生成において電子温度よりも電子密度が、電子親和力よりも原子半径が重要な特性値であるとしている。また、イオンの力学的エネルギーが質量数に非依存であったため、真空中のアフターグロー領域においてイオンが生成されており、非解離性電子付着をありそうなメカニズムだとしている。信号強度の改善にはアフターグロー領域および生成過程の解明が望まれ、負イオン測定のためのインターフェイス部の改良可能性について検討すべきとしている。

バックグラウンドについては、自由電子等に起因するとされる非スペクトル性のノイズと、 $m/z=19$  に重畳するイオン性の信号とがある。後者は試料中の水や酸素等に起因する多原子イオンやアルゴンの多価イオン等のスペクトル干渉に加え、超純水中のフッ素汚染もあり得る。文献では、 $\text{D}_2\text{O}$  や  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  を導入した時のスペクトルとの比較から、 $^{18}\text{OH}^-$  による干渉とフッ素汚染がおよそ半分ずつ寄与したと結論づけている。

本法による実試料中のフッ素の定量についても試みており、検出下限値は 0.06~0.12  $\text{mg/L}$  であった。この値は  $\text{BaF}^+$  として測定した報告と同程度であった。

- 1) G. H. Vickers, D. A. Wilson, G. M. Hieftje : *Anal. Chem.*, **60**, 1808 (1988).
- 2) 林 英男, 原 泰久, 田中智一, 平出正孝 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 275 (2003).
- 3) N. Yamada, in "Agilent 8800 ICP-QQQ Application Handbook", Agilent Technologies, p.33 (2013).
- 4) A. Raab, H. Badiei, J. Feldmann : *J. Anal. At. Spectrom.*, **40**, 1689 (2025).

[アジレント・テクノロジー 永田 洋一]