第６８回

ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会

# 講演要旨集

2022年 11月 10日（木）・11日（金）

主催 日本ポーラログラフ学会

協賛 日本化学会，電気化学会，日本分析化学会，京都大学大学院工学研究科

（2022年 11 月 18 日 一般公開予定）

本要旨集の著作権は日本ポーラログラフ学会に帰属しています。内容の一部あるいは全部を無断で複製すると，著作権および出版権侵害となることがありますのでご注意ください。

# 会　告

## 第 68 回　ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会

主催　　日本ポーラログラフ学会
共催　　京都大学大学院工学研究科
協賛　　日本化学会，電気化学会，日本分析化学会

**会期**　　2022 年 11 月 10 日（木）・11 日（金）

**討論会会場**　京都大学 桂キャンパス 桂ホール（B クラスター 事務管理棟 1 階）
（〒615-8530 京都市西京区京都大学桂）
https://www.t.kyoto-u.ac.jp/ja/access/katsura
交通
- 阪急桂駅「桂駅西口」より，京都市バス 西 6 系統「桂坂中央」行きまたは京阪京都交通バス 20 系統「桂坂中央」行きに乗車、「京大桂キャンパス前」にて下車（12 分）
- JR 桂川駅「桂川駅前」より，ヤサカバス 6 系統「桂坂中央」行きに乗車、「京大桂キャンパス前」にて下車（20 分）

**懇親会**　　開催しません

**総会**　　11/10（木）　13:00〜13:45　　討論会参加の会員は出席ください

**志方メダル受賞式**　　11/10（木）　13:45〜14:00

**受賞講演**　　11/10（木）　14:00〜15:00　　（1 件 30 分）

辻村　清也　氏（筑波大学数理物質系）
「電気化学バイオデバイスの高機能化に向けた材料開発」

松浦　宏昭　氏（埼玉工業大学工学部）
「固体電極表面のナノ構造制御を基盤とした電気化学センサーおよび活物質フロー型電池の実用展開」


© The Polarographic Society of Japan

**発表形式**（口頭またはポスター発表）

1) 口頭発表（一般 15 分，学生 15 分）
液晶プロジェクター（D-Sub15 ピン端子対応）を使用します。発表にあたりパソコンをご持参ください。接続に変換コネクタが必要な方は必ず各自でご準備ください。

2) ポスター発表（60 分×2 セッション, [前半は奇数番号(e.g. P01), 後半は偶数番号(e.g. P02)]）
1 件当たり 縦 180 cm，横 90 cm（A0 サイズ）のスペースを確保します。１日目は、ポスター会場は開いておらず、ポスター掲示はできません。２日目は、朝から会期終了まで、ポスターを掲示しておくことができます。ポスターは忘れずにお持ち帰りください。

**学生表彰**　口頭発表・ポスター発表を行った学生の中から「優秀発表賞」を授与します。

**参加登録費**（当日お支払いください）

予約登録：一般会員 4,000 円，学生 1,000 円，非会員　5,000 円
当日登録：一般会員 5,000 円，学生 2,000 円，非会員　6,000 円

**受付**　１日目８：30 開始予定　　参加登録費を釣銭のないよう準備いただけると助かります

**討論会世話人**

作花 哲夫（さっか てつお）
〒615-8510　京都市西京区京都大学桂
京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻
電話：075-383-2489
E-mail：polaro2022kyoto@gmail.com（討論会専用アドレス）

**学会事務局**

〒606-8502　京都市左京区北白川追分町
京都大学大学院農学研究科応用生命科学専攻内
電話：075-753-6393
FAX：075-753-6456
E-mail：kitazumi.yuki.7u@kyoto-u.ac.jp


© The Polarographic Society of Japan

会場周辺地図

・バス停「京大桂キャンパス前」から事務管理棟（地図 14）への行き方

・昼食

生協食堂　（地図 16）
ショップ　（地図 5）
ベーカリー（地図 7）

© The Polarographic Society of Japan

# 第 68 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
# プログラム

講演時間：招待講演 40 分，受賞講演 30 分，一般講演 15 分

（そのうち質疑応答時間：招待講演 10 分，受賞講演 5～10 分，一般発表 3～5 分）

ポスター掲示用のボードサイズは縦長（縦 180 ㎝，横 90 ㎝）

学生の発表には番号に（＊）印が付いています（審査対象）

注）座長は変更される場合があります

## 口頭１日目

| 11/10(木) | 番号<br>（座長） | 講演者 | 講演タイトル |
|---|---|---|---|
| 9:00-9:10 | 開会の挨拶 | | |
| | 若手招待講演 | | |
| 9:10-9:50 | S1<br>(巽　広輔) | ○田原弘宣，村上裕人，相樂隆正（長崎大院工） | レドックスイオン液体の開発と電気化学 |
| 9:50-10:30 | S2<br>(巽　広輔) | ○杉本　悠[1,2],比嘉　充[1,2]<br>（[1]山口大院創成科学，[2]山口大 BEST） | イオン活量係数の解析式に関する考察および新天地での逆電気透析発電研究 |
| 10:30-10:40 | 休　憩 | | |
| 10:40-11:20 | S3<br>(吉田裕美) | ○芝　駿介<br>（愛媛大） | 動的ソフトテンプレート法によるナノポーラス金属膜の電析形成およびその応用 |
| 11:20-12:00 | S4<br>(吉田裕美) | ○坂江広基<br>（金沢大物質化学） | 薬剤キャリアの探索と膜透過機構の解明 |
| 12:00-13:00 | 昼　食 | | |
| 13:00-13:45 | 総　会<br>（前田会長，吉田庶務理事，北隅会計理事，巽編集理事） | | |
| 13:45-14:00 | 志方メダル受賞式 | | |
| 14:00-14:30 | J1<br>(井上久美) | 辻村清也<br>（筑波大学数理物質系） | 志方メダル受賞講演<br>「電気化学バイオデバイスの高機能化に向けた材料開発」 |
| 14:30-15:00 | J2<br>(佐藤　縁) | 松浦宏昭<br>（埼玉工業大学工学部） | 志方メダル受賞講演<br>「固体電極表面のナノ構造制御を基盤とした電気化学センサーおよび活物質フロー型電池の実用展開」 |


© The Polarographic Society of Japan

| | | | |
|---|---|---|---|
| 15:00−15:10 | 休　憩 | | |
| 15:10−15:25 | A01*<br>(堀田弘樹) | ○窪田　樹，大堺利行，中嶋隆人，枝　和男（神大院理） | 新規の拡張型($W_{18}$)ポリオキソタングステートの合成経路に関する研究 |
| 15:25−15:40 | A02*<br>(堀田弘樹) | ○鎌田和希，山﨑　毅，石田尚人，前田耕治，吉田裕美（京工繊大院工芸科学） | リン酸イオンの濃度勾配を利用したカチオン性分子のリン脂質小胞内濃縮 |
| 15:40−15:55 | A03*<br>(堀田弘樹) | ◯Shaimah Rinda Sari, Erika Shinchi, Kenji Shida, Masato Tominaga (Graduate School of Science and Engineering, Saga Univ.) | Antibiotic Amoxicillin Detection Utilizing CNF Film Platform Modified with PBI-wrapped MWCNTs Electrode |
| 15:55−16:10 | A04*<br>(堀田弘樹) | ○鈴木洋平，宋和慶盛，北隅優希，白井　理（京大院農） | フルクトース脱水素酵素の heme 欠損変異体における直接電子移動とその反応機構に関する考察 |
| 16:10−16:20 | 休　憩 | | |
| 16:20−16:35 | A05*<br>(永谷広久) | ○寺野公猛，田中雄大，田原弘宣，村上裕人，相樂隆正（長崎大院工） | ビオロゲンとカルバゾールからなる CT イオン液体のエレクトロクロミズムと電解生成物の解析 |
| 16: 35−16:50 | A06*<br>(永谷広久) | ○足立大宜[1]，宋和慶盛[1]，北隅優希[1]，白井　理[1]，加納健司[1,2]（[1]京大院農，[2]京大産官学連携本部） | 2 種の酵素を用いたカスケード型直接電子移動反応の電気化学的解析 |
| 16: 50−17:05 | A07*<br>(永谷広久) | ○熊野勇介，巽　広輔（信州大院総合理工, 信州大理） | シャープペンシル芯を電極として用いたポーラログラフィーによるゼロ電荷電位測定 |
| 17:05−17:20 | A08*<br>(永谷広久) | ○青木多恵子，巽　広輔（信州大院総合理工, 信州大理） | 液状炭素電極を用いる電気毛管曲線測定 |


© The Polarographic Society of Japan

## 口頭２日目

| 11/11(金) | 番号<br>（座長） | 講演者 | 講演タイトル |
|---|---|---|---|
| 8:30-9:00 | ポスター貼付（桂ラウンジ） | | |
| 9:00-9:15 | A09*<br>(石松亮一) | ○山村康志郎，西山嘉男，永谷広久<br>（金沢大院自然） | 液液界面におけるテトラサイクリン系抗生物質のイオン移動・吸着反応機構 |
| 9:15-9:30 | A10*<br>(石松亮一) | ○筒井美結，伊東　拓，三井遥香，吉田裕美，前田耕治（京工繊大院工芸科学） | 複数の液膜電位振動系間の同期機構の変容―２体系から４体系まで― |
| 9:30-9:45 | A11*<br>(石松亮一) | ○Liu Yuanyuan, 青木幸一，陳　競鳶（福井大工，電気化学博物館） | Fast Scan Voltammetry of Oxidation of OH-Associated with Negative Capacitance |
| 9:45-10:00 | A12*<br>(石松亮一) | ○松岡大地，相樂隆正<br>（長崎大院工） | Au 電極上フェロセン末端自己集合単分子膜とスルホネート基またはパーフルオロ鎖を持つイオン種との水溶液中における相互作用 |
| 10:00-10:15 | A13*<br>(石松亮一) | ○柴田大成，鈴木真由子，吉田裕美，前田耕治<br>（京工繊大院工芸科学） | 電気化学発光を用いたエマルション三元相図内の粒子径マッピング　―各種エマルションへの適用拡大― |
| 10:15-10:25 | 休　憩 | | |
| 10:25-11:25 | 奇数<br>P01-P41 | ポスター講演（桂ラウンジ）<br>ポスター講演者一覧参照（16:30 までに撤去） | |
| 11:25-12:25 | 偶数<br>P02-P40 | ポスター講演（桂ラウンジ）<br>ポスター講演者一覧参照（16:30 までに撤去） | |
| 12:25-13:25 | 昼　食 | | |
| 13:25-13:40 | B01<br>(上田忠治) | ○垣内　隆，山本雅博<br>（pH 計測科学ラボラトリー） | 電位差滴定を用いる塩化銀の溶解度測定、再訪：イオン液体塩橋がもたらす革新 |
| 13:40-13:55 | B02<br>(上田忠治) | ○青木幸一，劉　圓圓，陳競鳶（電気化学博物館，福井大工） | 抵抗損失で変形した CV の補正方法 |
| 13:55-14:10 | B03<br>(上田忠治) | ○北隅優希，宋和慶盛，白井　理<br>（京大院農） | イオンの分配と非特異吸着を考慮した液液界面のシミュレーション |
| 14:10-14:20 | 休　憩 | | |


© The Polarographic Society of Japan

| | | | |
|---|---|---|---|
| 14:20-14:35 | B04<br>(北隅優希) | ○山本雅博<br>（甲南大理工） | 金属\|半導体界面の電気二重層理論で Li\|固体電解質界面の二重層は説明できるのか？ |
| 14:35-14:50 | B05<br>(北隅優希) | 山崎直輝，小河脩平，○上田忠治<br>（高知大農林海洋科学） | 銅導入ポリオキソメタレートのボルタンメトリー：吸脱着を伴う電気化学的酸化還元挙動 |
| 14:50-15:05 | B06<br>(北隅優希) | ○植松宏平，上條日菜乃，田中恵利菜，片野　肇<br>（福井県大生物資源） | アルキル鎖のフルオラス溶媒｜水界面移動反応の熱力学的検討 |
| 15:05-15:15 | 休　憩 | | |
| 15:15-15:30 | B07<br>(植松宏平) | ○石松亮一，中野幸二<br>（九大院工） | ピレンおよびその誘導体の電気化学発光における電子移動距離とエキシマー形成の関係 |
| 15:30-15:45 | B08<br>(植松宏平) | Ni Jiayuan，Lee Changhee，宮原雄人，池澤篤憲，○宮崎晃平，荒井　創，安部武志（京都大，東京工業大） | アルカリ水溶液における空気極の反応解析 |
| 15:45-16:00 | B09<br>(植松宏平) | ○吉田裕美，大松照政，石田尚人，鎌田和希，山﨑　毅，山下結子，前田耕治（京工繊大院工芸科学） | イオンのベシクル内濃縮に関する理論的考察と実験的検証 |
| 16:00- | 学生「優秀発表賞」発表<br>閉会の挨拶 | | |


© The Polarographic Society of Japan

## ポスター

| 番号 | タイトル | 発表者 | 所属 |
|---|---|---|---|
| P01* | 薄層電解フローセルによる有機フッ素化合物の電量測定 | ○岩崎　凌，内田潤也，山名雄大，前田耕治，吉田裕美 | 京工繊大院工芸科学 |
| P02* | 蛍光性アニオンの脂質二分子膜小胞への分配・濃縮 | ○山下結子，鎌田和希，山崎　毅，前田耕治，吉田裕美 | 京工繊大院工芸科学 |
| P03* | 含窒素π共役系多環式化合物であるアザフェナレン類の酸化還元挙動 | ○鈴木啓朗，芳賀正明，和田雄貴，Pavel Usov，河野正規 | 東工大理学院化学系 |
| P04* | カフェイン酸の紫外線照射下での酸化反応機構の研究 | ○北川維人[1]，菅野宙依[2]，松本健嗣[3]，大堺利行[4]，辻野義雄[3]，堀田弘樹[1,2] | [1]神戸大海事科学,[2]神戸大院海事科学,[3]神戸大院イノベ,[4]神戸大院理 |
| P05* | アンペロメトリーを用いた豚精子活性評価 | ○照井悠真[1]，熊谷龍馬[1]，伊藤隆広[2]，井上久美[2,3,4]，末永智一[2,5]，古林庸子[2]，葛西重信[1] | [1]東北工大院工，[2]センスチップ(株)，[3]山梨大院総合研究科工学域基礎教育センター，[4]東北大院環境科，[5]東北大産業連携機構イノベーション戦略推進センター |
| P06* | ハイドロゲルに包埋したゼブラフィッシュ胚の呼吸活性の多点電気化学による測定 | ○石川蓮珠[1]，寺尾和輝[1]，鈴木雅登[1,2]，安川智之[1,2] | [1]兵庫県大院理，[2]兵庫県大先端医療工学研究所 |
| P07* | シクロデキストリンとイミダゾリウムからなる共晶イオン液体を溶媒としたビオロゲンの酸化還元応答 | ○古賀成美，田原弘宣，村上裕人 | 長崎大院工 |
| P08* | 銀共存下での白金ナノ粒子修飾電極の作製と電極触媒特性 | ○内藤拓真，小山宗孝 | 京大院工 |
| P09* | ホルマザン色素の酸化還元反応に基づいた電気化学的生菌検出 | ○池田　光，床並　朗，山本陽二郎，定永靖宗，椎木　弘 | 阪公大院工 |
| P10* | High Sensitive Alcohol Gas Detection Based on PQQ-ADH electrode reaction with MWCNT-Modified CNF Film Platform | ○Citra Dewi Rakhmania[1], Keisei Sowa[2], Yuki Kitazumi[2], Osamu Shirai[2], Kenji Shida[3], Masato Tominaga[1] | [1]Grad. Science and Engineering, Saga Univ.; [2]Grad. Agriculture, Kyoto Univ.; [3]Faculty of Engineering, Kumamoto Univ. |


© The Polarographic Society of Japan

| | | | |
|---|---|---|---|
| P11* | Power Generation of Stick-Shaped Microbial Fuel Cells Operating in a Sediment | ○Chanifah Hidaya, Noriko Ryuda, Masato Tominaga | Grad. Science and Engineering, Saga Univ.; Analytical Research Center for Experimental Science, Saga Univ. |
| P12* | 金属ナノ構造体の電気化学特性を利用した微生物検出法の開発 | ○中村祥吾，中尾彰宏，板垣賢広，西井成樹，定永靖宗，椎木　弘 | 阪公大院工 |
| P13* | 第二高調波発生を用いたイオン液体｜電極界面の界面構造ダイナミクスの解析 | ○馬場皓大，横山悠子，作花哲夫，西　直哉 | 京大院工 |
| P14* | 直接電子移動型 NAD 再生系と NAD 依存性酵素の共役に関する生物電気化学的検討 | ○槇塚太紀，宋和慶盛，北隅優希，片山志織，由里本博也，阪井康能，白井　理 | 京大院農 |
| P15* | ITO 電極/シロキサン膜/ビオロゲン系の単分子膜構造の制御と酸化還元挙動 | ○中居沙映，相樂隆正 | 長崎大院工 |
| P16* | 無希釈無溶媒のレドックスイオン液体のボルタモグラム | ○宮地将希，田原弘宣，相樂隆正 | 長崎大院工 |
| P17* | イオン液体塩橋を用いる相分離滴定の研究　Ⅲイオン液体塩橋ゲルの性状 | ○三木宏太郎[1]，谷郷龍之介[2]，谷　篤志[2]，川本拓実[1]，山本雅博[1,2]，垣内　隆[2,3] | [1]甲南大大学院，[2]甲南大，[3]pH 計測科学ラボラトリー |
| P18* | 酸解離する蛍光色素の pH-液液分配ダイアグラム | ○木高啓悟，田中善資裕，前田耕治，吉田裕美 | 京工繊大院工芸科学 |
| P19* | ギ酸脱水素酵素を用いた酵素電極反応に対するピレン誘導体修飾電極の効果 | ○小林亜美，宋和慶盛，北隅優希，白井　理 | 京大院農 |
| P20* | 金属粒子を内包したオニオンライクカーボンで修飾したマイクロ電極の作製と酸素還元応答の評価 | ○武内森史[1]，鈴木雅登[1,2]，小寺史浩[3]，安川智之[1,2] | [1]兵庫県大院理，[2]兵庫県大先端医療工学研究所，[3]旭川高専 |
| P21* | トラックエッチ膜フィルター電極を積層させた非酵素型センサによる尿酸の高感度検出 | ○藤木壮磨[1]，大石昌嗣[1]，高柳俊夫[1]，Jun-De Zhan[2]，Min-Hsin Yeh[2]，水口仁志[1] | [1]徳島大院理工，[2]台湾科技大 |
| P22* | 温度感受性抗体を搭載した機能性材料の開発 | ○孫　術益，西井　僚，山本陽二郎，定永靖宗，椎木　弘 | 阪公大院工 |
| P23* | イオン移動ボルタンメトリーを用いた重金属イオンによる卵殻膜の構造変化の評価 | ○竹歳初美，吉田裕美，前田耕治 | 京工繊大院工芸科学 |


© The Polarographic Society of Japan

| | | | |
|---|---|---|---|
| P24* | 柔粘性イオン結晶｜油界面における電気化学：イオン液体｜油界面との比較 | ○宮里航司，横山悠子，作花哲夫，西　直哉 | 京大院工 |
| P25* | イオン液体｜油界面におけるアルミニウム還元析出反応機構の解明 | ○吉田尚弘，横山悠子，作花哲夫，西　直哉 | 京大院工 |
| P26* | イオン液体｜油界面での COF 膜の合成とその結晶性の評価 | ○松本光平，横山悠子，作花哲夫，西　直哉 | 京大院工 |
| P27* | イオン液体塩橋を用いた電位差測定による酢酸の pKa の再検討 | ○安茂千晴，垣内　隆，山本雅博 | 甲南大院自然 |
| P28* | インクジェットポーラログラフィーに用いる液状炭素電極の基礎検討 | ○渡邉康介，巽　広輔 | 信州大院総合理工，信州大理 |
| P29* | ボルタ電位差測定のための流動導電性粉末電極の検討 | ○阿辻克幸，巽　広輔 | 信州大院総合理工，信州大理 |
| P30* | 中性子反射率法による電気化学フルオラス溶媒\|水界面の構造解析 | ○石井浩介，横山悠子，作花哲夫，西　直哉 | 京大院工 |
| P31* | モデル細胞膜を用いた疎水性イオンの生物濃縮機構の検討 | ○春岡雅美，宋和慶盛，北隅優希，白井　理 | 京大院農 |
| P32* | 薄層電気化学デバイスによる血清中カリウムイオンの電量測定 | ○中田武志[1]，小島 順子[2]，飯嶋　奏人[1]，前田耕治[1]，吉田裕美[1] | [1]京工繊大院工芸科学，[2]シスメックス(株) |
| P33* | カチオン性分子をリン脂質小胞内に高濃縮するための最適条件 | ○山﨑　毅，鎌田和希，石田尚人，吉田裕美，前田耕治 | 京工繊大院工芸科学 |
| P34* | 水中 LIBS における自己吸収の評価：照射波長 1064 nm と 532 nm の比較 | ○田辺航太，横山悠子，西　直哉，作花哲夫 | 京大院工 |
| P35* | 金ナノ粒子を用いたフレキシブル電極の開発と電気化学的応用 | ○板垣賢広，孫　術益，松井響平，定永靖宗，椎木　弘 | 阪公大院工 |
| P36* | 水中レーザー誘起ブレークダウン分光法における発光スペクトル強度の照射パルス毎のばらつきの遅延時間依存性 | ○藤井元汰，横山悠子，西　直哉，作花哲夫 | 京大院工 |
| P37* | 大気圧プラズマ\|水界面近傍での反応の電位測定による分析 | ○久保田海，横山悠子，西　直哉，作花哲夫 | 京大院工 |
| P38 | オルトヒドロキノン構造を含むポリフェノールの酸化機構の考察 | ○松本健嗣[1]，菅野宙依[2]，北川維人[3]，辻野義雄[1]，大堺利行[4]，堀田弘樹[2,3] | [1]神戸大院イノベ，[2]神戸大院海事科学，[3]神戸大海事科学，[4]神戸大院理 |


© The Polarographic Society of Japan

| | | | |
|---|---|---|---|
| P39 | 導電性ペーストに分散させたカソ―ディックルミノフォアからの電気化学発光の高輝度化 | ○久保田恒喜[1]，遠藤彩音[1]，小松万葉[2]，岩間智紀[2]，井上（安田）久美[1] | [1]山梨大，[2]東北大 |
| P40* | バイポーラ電気化学顕微鏡で用いる発光基質の酸化還元電位と電気化学発光の関係 | ○阿部岳晃[1]，岩間智紀[2]，小松万葉[2]，久保田恒喜[1]，遠藤彩音[1]，戸塚友里[1]，珠玖　仁[2]，井上（安田）久美[1] | [1]山梨大，[2]東北大 |
| P41 | テトラフェニルボレート添加による脂質二分子膜を介したイオン透過 | 山田悠介，成瀬　徹，宋和慶盛，北隅優希，○白井　理 | 京大院農 |


© The Polarographic Society of Japan

# 志方メダル受賞講演

J1 辻村 清也 氏（筑波大学数理物質系）

「電気化学バイオデバイスの高機能化に向けた材料開発」

J2 松浦 宏昭 氏（埼玉工業大学工学部）

「固体電極表面のナノ構造制御を基盤とした電気化学センサーおよび活物質フロー型電池の実用展開」


© The Polarographic Society of Japan

# J1　電気化学バイオデバイスの高機能化に向けた材料開発

（[1]筑波大数理）　○辻村 清也[1]（つじむらせいや）

池田篤治先生（京大農）の研究室に配属されてから酵素や微生物細胞と電極反応を共役させるバイオエレクトロカタリシスに関する研究を幅広く行ってきた．当時，電極比面積を大きくするためにカーボンフェルトを多孔質電極材料として用いていた．素晴らしい材料であるが，酵素電極への利用を目指した場合に，多孔質炭素電極の細孔サイズをナノスケールまで小さくすることができれば，幾何面積当たりの電流密度は飛躍的に増やすことができるはずである，という課題を池田先生にいただいた．今もこの課題に取り組んでいるが，ここで一度，この生体触媒の性能を引きだす材料開発に関する取り組みを報告しておきたい．ナノ材料との出会いは，40 nm の一次粒子径を有するケッチェンブラック（KB）であった．KB を用いた電極にフルクトース脱水素酵素を修飾したところ，飛躍的に触媒電流密度は増えた．一方で，酵素とレドックスポリマーからなるハイドロゲル修飾電極には適さないことがわかった．そこで，細孔サイズが制御された多孔質炭素（カーボンクライオゲル）を調製し，細孔サイズの影響を明らかにした．現在では，量産を視野に入れた酸化マグネシウム鋳型多孔質炭素を用いている．40 nm の細孔サイズを有する多孔質炭素電極にハイドロゲルを修飾すると，100 mA $cm^{-2}$ を超えるグルコース電流密度を達成した．酵素でも無機触媒に匹敵する触媒電流を発揮することができることを示したが，この性能を発揮するのは，最適な構造を有する材料は用意するだけでは不十分で，酵素の周辺環境を整えなければならない．すなわち，反応物とイオンの物質輸送，電子移動，酵素の固定化などの様々な要素の相互作用をよく理解した複合材料の開発が必要となる．また，ハイドロゲル修飾電極は非常に優れたメディエータ機能を有しているオスミウム錯体を電子伝達メディエータとして用いてきたが，オスミウム錯体に代わる有機系のメディエータの開発にも着手した．グルコース脱水素酵素をターゲットに様々なメディエータ分子との反応特性の傾向から，新しい材料の選択，設計，合成を行った．例えば，ディスポーザブルセンサチップへの応用を目指した溶解度と酵素と反応性の高い分子を開発した．また，アミンを有する有機メディエータ分子をポリマーに連結したペンダント型ポリマーを合成し，ハイドロゲル修飾電極に適用させた．また，レドックス分子を多孔質炭素やカーボンナノチューブ表面にグラフトさせた電極を検討している．酵素と混ぜるだけで手軽に酵素機能電極ができる，そのような材料に提供することで，本分野の発展に貢献していきたい．


© The Polarographic Society of Japan

# J2　固体電極表面のナノ構造制御を基盤とした電気化学センサーおよび活物質フロー型電池の実用展開

（埼玉工大工）○松浦（まつうら） 宏昭（ひろあき）

固体表面を反応場とする化学反応の理解は、電気化学や触媒化学など多岐にわたる科学技術分野において非常に重要である。講演者は、固体電極表面を「溜める・作る・使う」という、新しい概念に基づく分析法や各種電気化学センサーおよび活物質フロー型電池の研究開発に従事してきた。本講演では、このような研究に従事するきっかけやその後の変化を含めて、最近の研究成果を報告する。

**１．固体電極表面の機能化がきっかけとなった表面濃縮を利用した高感度分析法**

大学 4 年生の時、「分子認識を基礎とする分析化学」に興味を持ち、水晶振動子マイクロバランス（QCM）にて抗原抗体反応をモニタリングする測定法を見出し、卒業研究を終えた。その後在学先が変わり、新たな指導者の下で得た大学院の研究テーマは、卒業研究の一部が応用できるものであった。即ち、金や銀等の電極にチオールが化学吸着すること、及びチオールが化学吸着した電極に負の電位を印加すると電解還元により脱離する一連の動作を、溶液中チオールの濃縮に基づく高感度分析法と考えた。本法は、電気化学測定法の基本的な考え方がバイオセンサーにも適用できることを実証し、酵素活性測定及び電気化学酵素免疫測定の高感度化を実現した。

**２．炭素電極表面の電解改質と電気化学センサー、活物質フロー型電池の実用展開**

グラファイトやダイヤモンド構造をもつ炭素材料の表面改質を行うことで、新たな電極反応特性が発現することは広く報告されている。講演者は、電解法により炭素材料表面の化学構造の変化を伴う改質を行う手法を創案してきた。特に、内山らが考案した含窒素官能基を炭素材料表面に電解導入する方法[1]を参考にして、既存の炭素材料を基体として捉え、その表面に共有結合等を介して各種官能基群や金属ナノ粒子を修飾する方法を提案した。そしてそれら材料の電極反応特性を観察し、電気化学センサーであればその高感度化や高耐久化に寄与することを確認した。またそれら特性を付与した材料を検知電極に適用し、ガス性化学剤や半導体材料ガスセンサー、酸化ストレスの低減物質、次亜塩素酸水や亜塩素酸水に含まれる塩素系化合物の絶対量分析が可能なセンサー等の開発に成功した。最近では、バナジウム系レドックスフロー電池（VRFB）の高電流密度化を達成する電極材料として、ハロゲン等の元素から構成される官能基群や複数のヘテロ元素を基に構成された官能基群の電解導入とその機能について解明を進めている。実用展開の面では、中小型 VRFB の実用化を目指し、太陽光発電と連動させた電力需給システムの実証実験についても検討している。

【参考文献】1. S. Uchiyama et al., *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F31 (2007).


© The Polarographic Society of Japan

# 若手招待講演

S1 ~ S4


© The Polarographic Society of Japan

# S1　レドックスイオン液体の開発と電気化学

（長崎大学大学院工学研究科）　○田原 弘宣・村上 裕人・相樂 隆正

**【緒言】**イオン液体の構成イオンのうち少なくとも 1 つがレドックス活性なイオン液体のことをレドックスイオン液体(RAILs)という。RAIL 自身のイオン伝導による電気伝導が RAILs の電極反応を助けるため, 支持電解質を加えなくても電極によるレドックス反応を進めることが出来る。また, 酸化還元反応で生じた RAIL のラジカル種は, 電子の自己交換(電子ホッピング)による輸送が行われ，希釈溶液系とは異なった輸送プロセスを持っていると言われている。近年，RAILs のみならず，レドックス活性電解質(redox active electrolyte)もスーパーキャパシタやレドックスフロー電池などの電解液としての活用が報告されるようになってきた。今回の講演では，RAILs や関連化合物の電気化学的な面白さや問題点などについて議論したい。

**【RAILs のクラス分け】**Oldham が支持電解質なしでの定常ボルタモグラムの表式を導いた際，酸化還元反応と電荷で場合分けがされた[1]。RAILs の種類に対しても同様にクラス分けすることは，電気化学的に重要な意味を持つと考えている。

クラス I　　酸化還元によって電荷の符号が保持される RAILs (charge retention)
クラス II　　酸化還元によって電荷が中性になる RAILs (charge neutralization)
クラス III　　酸化還元によって電荷の符号が反転する RAILs (charge reversal)

また，酸化還元中心と電荷中心を異にしている RAILs と同一にしている RAILs も存在しており，これも区分することに意味を持つかもしれない。

**【RAILs の設計】**特段の意図が無い限り，化学的に可逆な酸化還元活性イオンをイオン液体化することが RAILs の設計の基本である。クラス分けに基づいて，報告例のある RAILs を紹介する。

**【電気化学測定方法と RAILs の応用】**準備できる RAILs の量に限界があるため，可能な限り少量の RAIL に対応したセルを準備しなければならない。そこで我々は次の 2 種類のセルで実験を行っている。

(1) ギャップが 25 μm で面積が 1 $cm^2$ 程度の対向 2 極式薄層電極[2,3]
(2) 作用極のマイクロディスク電極(直径 10 μm)を巨大な白金プレートに対向させた 2 極式セル[4]

参照極を用いないことで酸化還元電位の議論が出来ない問題が生じるが，セルの簡素化と RAILs の合成の負担を減らすことができ，ボルタモグラムの取得が可能になる。

[1] K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *337*, 91; [2] H. Tahara, R. Baba, K. Iwanaga, T. Sagara, H. Murakami, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2455; [3] H. Tahara, K. Uranaka, M. Hirano, T. Ikeda, T. Sagara, H. Murakami, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 1. [4] H. Tahara, Y. Tanaka, S. Yamamoto, S. Yonemori, B. Chan, H. Murakami, T. Sagara, *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 4872.


© The Polarographic Society of Japan

# S2　イオン活量係数の解析式に関する考察および新天地での逆電気透析発電研究

（[1] 山口大院創成科学・[2] 山口大 BEST）　○杉本（すぎもと）　悠（ゆう）[1,2]・比嘉（ひが）　充（みつる）[1,2]

(1)イオン活量係数の解析式に関する考察

イオン−イオン間相互作用の理解と解析を目的として、イオン活量係数の解析式がデバイとヒュッケルにより 1923 年に発表された。その後も様々な解析式が発表されており、その中で特徴的なものの 1 つにフラエンケルによる Smaller-ion Shell(SiS)モデルに基づいた解析式が挙げられる [1)]。SiS モデルではカチオンとアニオンが異なるイオン半径を持つと仮定し、それによりイオン近傍に小さなイオンのみが存在する領域(SiS)が発生する。フラエンケルの解析式は、ただ 1 つのフィッティングパラメータで高濃度まで実験結果を再現する。一方でこの解析式の導出方法には不可解な点がいくつかあり、解析式自体の妥当性に疑問が生じた。そこで SiS モデルに基づいた数値シミュレーションから活量係数を算出し、フラエンケルの解析式と比較することで解析式の妥当性を評価した。また フラエンケルとは異なる方法で解析式を導出し、シミュレーションおよび実験結果と比較した。

(2)新天地での逆電気透析発電研究

近年再生可能エネルギーの 1 つとして期待されているのが、海水と河川水といった濃度の異なる 2 つの塩溶液を混合した際に発生する塩分濃度差エネルギー（Salinity Gradient Energy: SGE）である。世界の河川水量から試算される SGE 潜在量は世界中の水力発電量(800 GW)より多い 980 GW と報告されている [2)]。SGE による発電方法の 1 つにイオン交換膜を用いた逆電気透析（Reverse Electrodialysis: RED）発電が挙げられる。RED 発電はほぼ無尽蔵に存在する海水と河川水が利用可能であるため原料枯渇の心配がなく環境負荷が小さい。また既存の太陽光発電や風力発電と比較して天候に左右されにくく（高稼働率）、設置面積が少ないというメリットを有する。このため RED 発電は未来を担う新しい発電方法として大いに期待されている。演者は 2022 年 1 月から RED 発電研究に取り組んでおり、本発表ではその基本原理と最新研究について紹介する。

1) D. Fraenkel, *Molecular Physics*, **108**, 1435-1466 (2010)

2) B.E. Logan, M. Elimelech, *Nature*, **488**. 313-319 (2012)


© The Polarographic Society of Japan

# S3　動的ソフトテンプレート法におけるナノポーラス金属膜の電析形成およびその応用

（愛媛大院理工）○芝（しば）　駿介（しゅんすけ）

**【緒言】**ナノポーラス金属材料は、nm オーダーの金属骨格と空孔よりなる多孔質材料の総称である。ナノサイズ効果に由来する高い触媒活性のみならず、ナノ空孔が反応場となる点でユニークな触媒材料である。我々は、新たな多孔質金属膜形成法として、両連続相マイクロエマルション(BME)を電析反応場とした“動的”ソフトテンプレート法を開発した。本手法では、BME 溶液が有するナノ構造を静的のみならず動的に変化させ、多彩なナノポーラス材料を形成することが可能である。本発表では、当該手法により得られたナノポーラス金属膜、形成メカニズム、および $CO_2$ 還元やメタノール酸化反応等への電極触媒応用について紹介する。

**【実験】**BME は金属塩を含む水溶液、ドデシル硫酸ナトリウム等)、補助界面活性剤（2-メチル-2-ブタノール等)、有機溶媒を混ぜて形成した。BME 中に金薄膜基板（作用電極)、銀塩化銀参照電極、Pt 巻線で三電極系を構築し、所定電位でメッキした。その後、メッキ膜を水とエタノールで洗浄したのち風乾し、電極触媒へと応用した。

**【結果】**本要旨ではナノポーラス金の形成に焦点をあてて記載する。1 M 塩酸と 50 mM AuCl4-を含む水相とシクロヘキサンが 1:1 の体積比で混ざった BME 中で、-0.30 V で 300 s メッキしたところ、直径 100 nm 程度、高さ 500 nm 程度の金ナノピラーアレイ構造が形成された（図１)。水を多く含ませた water-rich BME, 有機相を多く含ませた oil-rich BME では、BME 溶液構造を反映したリガメント径の異なる金ナノピラーアレイを形成でき、その直径を 40-200 nm 程度の範囲で制御できた（図１)。さらに、有機相をシクロヘキサンからトルエンに変えるだけで、金ナノメッシュ膜が形成されることを明らかにした。加えて、同手法を用いて金ナノスポンジ膜を得ることにも成功した（データ未記載)。当日は、金以外の金属膜や形成メカニズム、そしてその電極触媒応用について一部発表する。

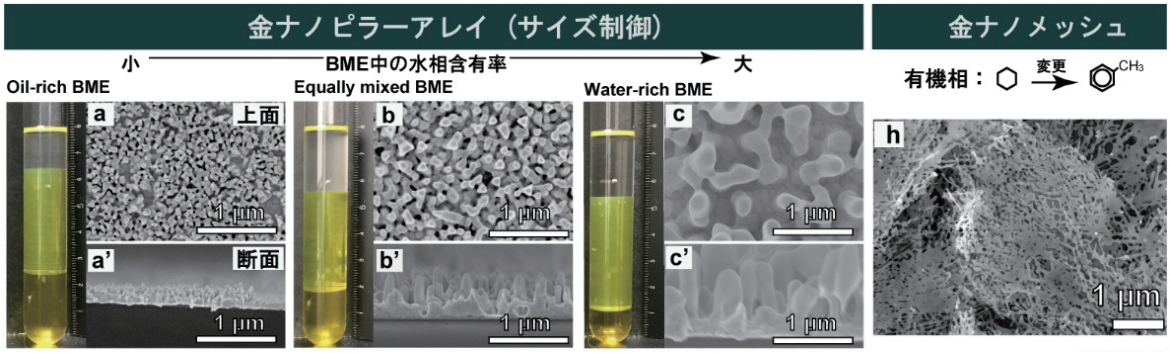



図１　BME 中で電解金メッキしたナノポーラス金膜の SEM 像


© The Polarographic Society of Japan

# S4　薬剤キャリアの探索と膜透過機構の解明

（金沢大物質化学）　坂江 広基（さかえひろき）

二種の混じり合わない電解質溶液間の界面（ITIES）では、種々の反応が二相間のガルバニ電位差（$\Delta^{w}_{o}\phi$）に応じて生じる。そのため ITIES は、膜電位が反応の駆動力となる生体膜のモデル反応場として研究されている。特に、イオンの膜透過は、薬剤の吸収効率を評価するうえでも重要である。近年のドラッグデリバリーシステム（DDS）では、毒性の低減や徐放性、標的指向性などの観点から、キャリアに薬剤を封入し送達する技術が研究されている。これまでに演者らは、薬剤キャリアとして有望な多分岐高分子の ITIES における動的な反応機構や分子包接特性を、電位変調蛍光分光法（PMF）を用いて研究してきた。サイズや形状の異なる多分岐高分子を用いて反応性を比較し、静電相互作用や金属への配位などの多点相互作用が分子包接に寄与することを明らかにするとともに、pH や界面電位差による反応制御を達成した。

より高度な包接反応の制御と臨床利用を目指して、新たな薬剤キャリアとして、生体内で鉄の貯蔵と解毒を担うタンパク質であるフェリチン（Ft）に着目した。Ft は 24 個のサブユニットから成るケージ構造を有しており、pH によってケージが開閉することから、外部刺激によって包接・放出を制御できる生体適合性薬剤キャリアとして有望である。演者らは、ポルフィリン化合物や ANS を蛍光プローブとして PMF を適用することで、pH に依存した Ft の分子包接特性を明らかにした。しかし、同時に、Ft 自身が相間移動せず、DDS で薬剤キャリアとして利用するには膜透過性の改善が必須であることも明らかとなった。

薬剤キャリアによる DDS 製剤の研究開発の一方で、少ない副作用で高い薬効が期待できる中・高分子（ペプチド・バイオ）医薬品も盛んに研究されている。しかし、薬剤キャリアを含むこれらの医薬品は、水溶性や膜透過性に乏しいものも少なくない。これらを解決するために、細胞膜透過性ペプチド（CPP）が注目されている。CPP を物質に結合させることで膜透過性を飛躍的に向上させることができる。最近、演者らは、上述の Ft に膜透過性を付与するために、微生物の代謝によって生産される新規の天然由来ポリカチオン性 CPP であるε-ポリ-L-リジン（εPL）に着目した。εPL は、低コストかつ容易に修飾物質の水溶性と膜透過性を一挙に改善できる CPP として魅力的であるが、生体膜との相互作用や膜内移行プロセスは明らかになっていない。本講演では、リン脂質膜を展開した ITIES における、εPL 修飾生体関連色素の界面反応機構を PMF によって研究した成果や、従来型 CPP、オリゴアルギニン（R8）との比較についても紹介する。さらに研究を発展させることによって、機能付与に有効な新たな CPP の設計指針の提案や新規の薬剤キャリアの創製が期待できる。


© The Polarographic Society of Japan

# 学生口頭講演

A01 ~ A13


© The Polarographic Society of Japan

# A01　新規の拡張型（$W_{18}$）ポリオキソタングステートの合成経路に関する研究

（[1] 神戸大院理・[2] 理研 R-CCS）○窪田樹[1]・大堺利行[1]・中嶋隆人[1,2]・枝和男[1]

【緒言】Keggin 型 $W_{12}$-ポリオキソタングステート（POT）で代表される閉殻型 POT は超強酸で安定に電子の授受を行うため、工業的に重要な触媒として利用される。殻の内部に取り込む原子を変えることで、表面構造やイオンサイズを変えることなく機能を制御でき、骨格を拡張する事でさらに高機能化が期待される。本研究では、新規の骨格拡張型 $W_{18}$-POT の合成を目指し、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、プロトンを取り込んだ $W_{18}$-POT の生成の可能性と、三欠損 Keggin 型 $W_9$-POT の二量体化による $W_{18}$-POT の形成メカニズム（図１）について調べた。

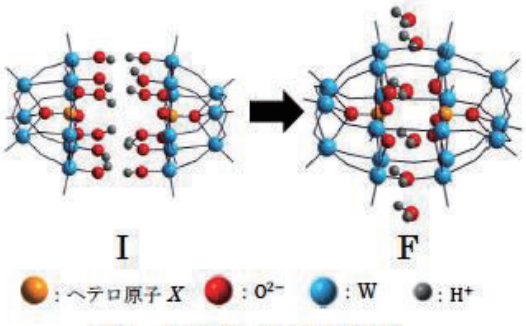


図１．拡張型$W_{18}$-POT の生成反応
（骨格酸素の一部を省略）

【実験】プロトン以外に $P^{5+}$や $S^{6+}$を内部サイトに含む系も計算対象とし、種々の組成の $W_{18}$-POT やそのビルディングブロックである三欠損 Keggin 型 $W_9$-POT の真空下での安定構造を調べ、その結果をもとに二量体化による $W_{18}$-POT の生成経路を、Nudged Elastic Band（NEB）法を用いて調べた。計算には NTChem を用い、計算レベルはωB97XD/Def2-SVP とした。なお、W 原子には有効内殻ポテンシャルを使用した。

【結果】三欠損 $W_9$-POT の二量体化による $W_{18}$-POT について様々な系を調べたが、対象となる系が大きいため、計算に時間がかかり、収束もしにくかった。その中で既に存在が確認されている $P^{5+}$を含む $W_{18}$-POT を生成する系で最小エネルギー経路を見つけることができた。この経路のエネルギーダイアグラムと各点での構造を図２に示す。この結果、遷移状態付近の構造（Image3）は、２つの $W_9$-POT の OH 基同士が接近した後に形成されるオキソ基とアクア基のうち、アクア基が脱離し、それに伴って酸素を欠損した状態の W 原子とオキソ基が対をなす状態であるとわかった。この時の反応障壁はおよそ 350 kJ $mol^{-1}$ であった。この値は室温付近で起こる反応の値に比べるとかなり大きく、溶媒の誘電率の効果などについても考える必要がある。発表では、構造最適化計算の結果や、プロトンを取り込んだ $W_{18}$-POT 生成の可能性などについても報告する。

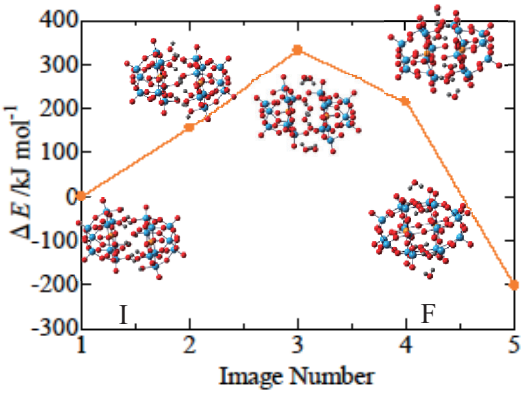


図２．$W_{18}$-POT の生成反応の
最小エネルギー経路（$X$= $P^{+5}$）


© The Polarographic Society of Japan

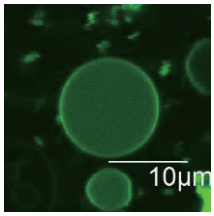
# A02　リン酸イオンの濃度勾配を利用したカチオン性分子のリン脂質小胞内濃縮

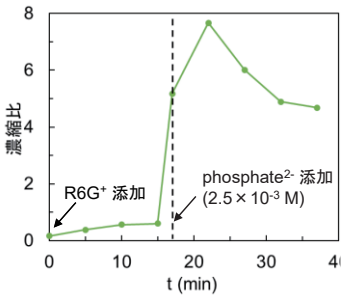
（京工繊大院工芸科学）　○鎌田和希・山﨑 毅・石田尚人・前田耕治・吉田裕美

【緒言】リン脂質小胞 (リポソーム，ベシクル) 内に薬物を内包させ，標的組織へ導入する方法は，ドラッグデリバリーの分野で従来から利用されている．現在，内部溶液に高濃度のイオンや $H^+$ を内包したリポソームを利用して薬物を導入する方法が商業的に用いられているが，リポソームの分離・精製など煩雑な操作を必要とする．これに対し，当研究室では，対アニオンの濃度勾配によって，カチオン性蛍光分子をリポソーム内に濃縮できることを見出した[1]．本研究では，対アニオンとして体内毒性の低いリン酸イオン ($HPO_4^{2-}$, $H_2PO_4^-$) を用いたカチオン性分子の小胞内濃縮について報告する．

【実験】リン脂質小胞内へ導入する標的カチオン分子として rhodamine 6G chloride ($R6G^+Cl^-$)，リン脂質小胞として，中性リン脂質である 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine と cholesterol からなる giant unilamellar vesicles (GUV) を用いた．浸透圧を調整するため，GUV 内外の水相には 0.1 M (M = mol $dm^{-3}$) スクロースを添加した．GUV の外部水相に $R6G^+$ を含む溶液を添加後，リン酸緩衝液 (pH 8.0) を含む溶液を追加で添加することで GUV への $R6G^+$ の濃縮を観察した．$R6G^+$ のベシクル内外の蛍光強度を共焦点レーザー顕微鏡によって測定し，GUV 内への $R6G^+$ の濃縮率を評価した．

【結果】GUV 外部水相に $1.0\times10^{-5}$ M になるように $R6G^+$ 溶液を添加し，その後，$2.5\times10^{-3}$ M になるようにリン酸緩衝液 (pH 8.0) を添加した．$R6G^+$ およびリン酸緩衝液は，それぞれ塩化物塩およびナトリウム塩として添加した．リン酸緩衝液添加後，GUV 内の蛍光強度が高くなり，$R6G^+$ が GUV 内部水相へ約 5 倍に濃縮した (図 1)．これは，$HPO_4^{2-}$ とともに $R6G^+$ が脂質二分子膜に分配したのち，$HPO_4^{2-}$ の濃度勾配によって $R6G^+$ が GUV 内部水相に濃縮したことを示唆している．発表では，$R6G^+$ の小胞内濃縮に対するリン酸イオンの価数の影響，価数ごとの脂質二分子膜への分配係数についても述べる．



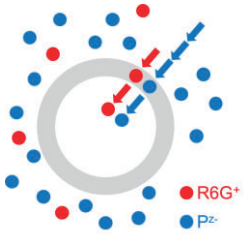




図 1 濃縮後の蛍光画像と濃縮比の経時変化および $R6G^+$ 濃縮モデル

[1] Ishida et al., submitted to Langmuir.


© The Polarographic Society of Japan

# A03 Antibiotic Amoxicillin Detection Utilizing CNF Film Platform Modified with PBI-wrapped MWCNTs Electrode

（[1]佐賀大院理工・[2]佐賀大分析センター・[3]熊本大工）
○Shaimah Rinda Sari[1]・新地姉理華[2]・志田賢二[3]・冨永昌人[1]

**Introduction** Amoxicillin (AMX), D-α-amino-*p*-hydroxybenzylpenicillin tri-hydrate, is one of the most frequently use β-lactam antibiotics in the world to treat humans and animals against a wide range of infections. However, the widespread distribution and excess utilization of AMX can lead to serious environmental and health risk. In this study, we developed an electrode based on polybenzimidazole (PBI)-wrapped multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) utilizing CNF (cellulose nanofibers) thin film for AMX detection. CNF as an electrode framework is a great biodegradable alternative to plastic and can be easily disposed of, making it affordable and suitable for mass production.

**Experimental** An electrically conductive CNF film electrode was prepared by casting three electrode system where PBI/MWCNTs is the working electrode on the CNF film (Fig. 1). The thickness of the electrode was 60 (±10) μm. The electrochemical behaviors were investigated using cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV) methods.

**Results and Discussion** The modified CNF film electrode exhibited high sensitivity and wide detection range for linear operation in two concentration regions of 0.3–10 and 10–500 μM (Fig. 2). While the sensitivity obtained is similar to previous works, the wide area detection is much better than those previously discovered [1]. Furthermore, the kinetics of electrode reactions was investigated. From the results of CV analyses, at lower concentration we proposed AMX responses are due to adsorbed species with electron transfer rate ($k_s$) of $4\times10^{-2}$ cm $s^{-1}$. Meanwhile, at higher concentration the redox reaction is mainly due to diffusion mechanism with diffusion coefficient ($D$) of $4\times10^{-6}$ $cm^2$ $s^{-1}$.

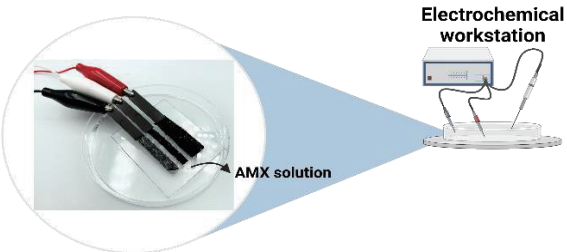



**Fig. 1** AMX measurement setup using modified-CNF film electrode.

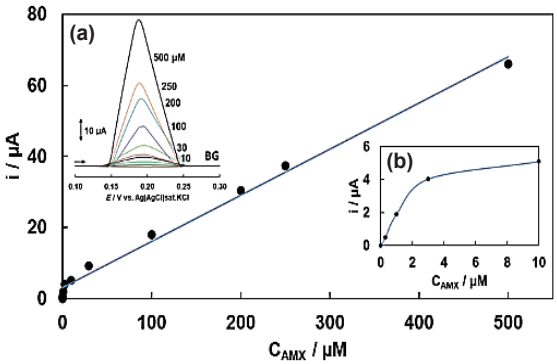



**Fig. 2** Calibration curve as a function of AMX concentration in the range of 0.3–500 μM. Inset figures show square wave voltammograms obtained for AMX using CNF film electrode (a) and calibration curve for lower concentration region of 0.3–10 μM (b).

[1] López et al., Front. Chem., 2021, **9**, 615602.


© The Polarographic Society of Japan

# A04　フルクトース脱水素酵素の heme 欠損変異体における直接電子移動とその反応機構に関する考察

（京大院農）　○鈴木洋平・宋和慶盛・北隅優希・白井　理

【緒言】酸化還元酵素と電極が直接的に電子授受を行う反応を直接電子移動（DET）型酵素電極反応と呼ぶ．本反応は系の複雑化や熱力学的エネルギーの損失等を回避できる理想的な反応系であり，第三世代型バイオセンサ等のデバイスへの展開が期待できる．しかし，DET 型酵素の報告例は少なく，その稀有な反応機構の詳細も不明である．そのため，本反応を精良なデバイスへ応用するためには，DET 型反応特性の改善や新規 DET 型酵素の探索が必須である．

酢酸菌 *Gluconobacter japonicus* 由来の D-fructose dehydrogenase（FDH）はヘテロ三量体膜タンパク質であり，高い DET 型反応活性を有する．本酵素は，サブユニット L に保有する flavin adenine dinucleotide で D-fructose の酸化を行い，サブユニット C に保有する heme *c* で電子伝達及び電極との電子授受を行う．一方，サブユニット C を欠損させた変異体（ΔC FDH）は，D-fructose 酸化能を保有するものの，DET 型活性は報告されていない．

近年，FDH の立体構造が解明され，サブユニット L における新規コファクター（三鉄四硫黄クラスター；F3S）の存在，サブユニット L 表面の電荷分布等が判明した．これらの知見に基づき，電極構造及び電極表面特性を制御することで，ΔC FDH による DET 型反応の実現を目指した．

【実験】KCl を用いた陽極酸化法により，多孔質金電極（PGE）を作製した．PGE に 4-mercaptopyridine（4-MP）及び ΔC FDH を修飾し（ΔC FDH /4-MP/PGE），0.2 M D-fructose を含む McIlvaine 緩衝液（pH6.0）中，25 °C，Ar 飽和条件で電気化学測定を実施した．

【結果】サイクリックボルタンメトリーによって，明瞭な DET 型触媒電流を確認できた（図）．本反応は，F3S と電極表面のピリジンの相互作用により，酵素の吸着配向が改善した結果であると示唆される．当日は，表面電荷を制御した電極を用いた測定結果及びその pH 依存性，モデル式を用いた触媒電流の定量的評価等についても述べる予定である．

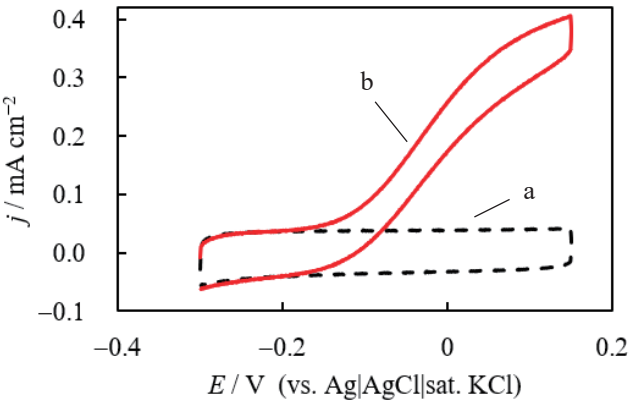


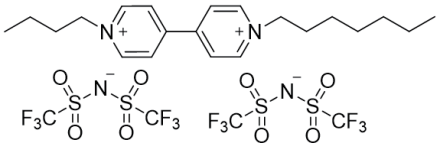

図 ΔC FDH /4-MP/PGE におけるサイクリックボルタモグラム．(a) 基質なし(b) 0.2 M D-fructose 添加後．


© The Polarographic Society of Japan

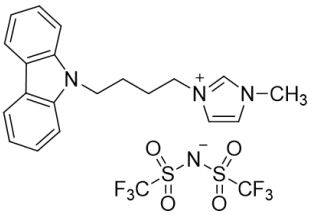
# A05　ビオロゲンとカルバゾールからなる CT イオン液体のエレクトロクロミズムと電解生成物の解析

（長崎大院工）○寺野公猛・田中雄大・田原弘宣・村上裕人・相樂隆正

【緒言】ビオロゲン型イオン液体は電子アクセプター性を持つレドックスイオン液体 (RAILs)である。ここに電子ドナーとして酸化還元活性であるカルバゾールを加え、ビオロゲンとの間で電荷移動 (CT)相互作用を示す CT イオン液体 (CTIL)を合成した[1]。カルバゾールの一電子酸化体は後続反応として重合体を形成することが知られているが、CTIL において酸化還元により生じる生成種については明らかになっていない。本研究では、カルバゾールとビオロゲンを混合して得られる CTIL の酸化還元生成物のキャラクタリゼーションを行った。



$[C_4VC_7][TFSI]_2$



$[CzC_4ImC_1][TFSI]$

図 1. CTIL の構成要素

【実験】CTIL は以前の研究[1]を基に、図 1 に示すビオロゲンとカルバゾールをモル比 1:1 の組成で調製したものを用いた。2 枚の ITO 電極で CTIL をサンドイッチした 2 極式薄層セルを構成し，CV サイクルで CTIL を電解した。この電解した CTIL を用いて分光測定や GPC，MS，NMR などの各種化学分析を行った。

【結果】図 2 は、2 極式薄層セルの電解前後における透過スペクトルである。電解前には 425 nm に CT 吸収バンドが確認された。一方、電解後にはこのバンドが小さくなり，563 nm にショルダーが現れた。薄層セルを解体して GPC，MS，NMR 測定を行ったところ，$CzC_4ImC_1$ の 2 量体が酸化生成物として得られていることを確認したため，563 nm のショルダーはビオロゲンとカルバゾールの 2 量体との間の CT 複合体による吸収バンドであると結論づけられる。電解によって得られたカルバゾール 2 量体を含む CTIL も RAILs として振る舞った。講演では，薄層セルを用いた分光電気化学の結果も含めて説明する。

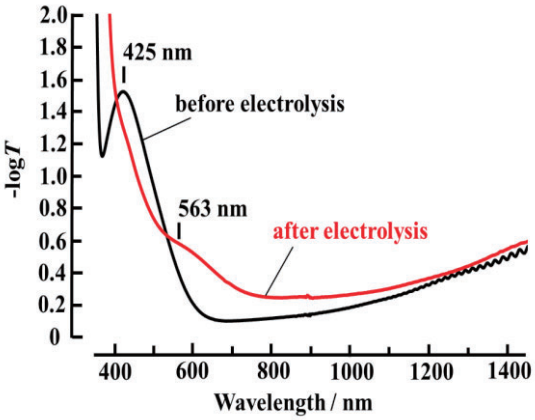



図 2. 二極式薄層セルの電解前後における UV-vis-NIR スペクトル

[1] H. Tahara, Y. Tanaka, S. Yamamoto, S. Yonemori, B. Chan, H. Murakami, T. Sagara, *Chem. Sci.*, **12**, 4872-4882 (2021).


© The Polarographic Society of Japan

# A06　2 種の酵素を用いたカスケード型直接電子移動反応の電気化学的解析

（[1] 京大院農・[2] 京大産官学連携本部）
○足立 大宜[1]・宋和 慶盛[1]・北隅 優希[1]・白井 理[1]・加納 健司[1,2]

**【緒言】**酸化還元酵素は，生体内電子伝達を担うことで生物の多様な代謝経路を構築している．一方，酵素反応と電極反応の直接的な共役系を直接電子移動（DET）型酵素電極反応と呼ぶ．近年，種々の酵素を対象に DET 型反応機構の解析が試みられているが，複数の DET 型酵素を組み合わせたカスケード反応については十分に検証されていない．そこで本研究では，酢酸菌の呼吸鎖酵素であるアルコール/アルデヒド脱水素酵素（ADH/AlDH）に注目し，両酵素の DET 型反応を組み合わせることで，エタノールから酢酸への 2 段階酸化反応を試み，その反応機構を電気化学的に解析した．

**【実験】**水分散カーボンナノチューブ電極を種々のピレン誘導体で機能化した後，濃度比を変えた ADH/AlDH 混合液（*Gluconobacter oxydans* NBRC12528 株より精製）を用いて酵素修飾したものを作用極とし，25 °C，Ar 雰囲気で電気化学測定を行った．

**【結果】**まず，反応場の最適化を志向してピレン誘導体の修飾効果を評価したところ，1-ピレンカルボン酸によって ADH の DET 型反応が最も促進された（図 1）．構造解析手法を用いて本酵素の電子移動経路を検討した結果，正電荷局在領域に位置するヘム *c* が電極反応部位であることが示唆された．次に，1-ピレンカルボン酸で機能化した電極を用い，ADH/AlDH 比を変えて両酵素を修飾したところ，AlDH を含まない場合と比較して，$c_{ADH}$ / $c_{AlDH}$ = 10 のときに触媒電流密度が約 20%上昇した（図 2）．本現象は，ADH の反応生成物であるアセトアルデヒドが，AlDH の DET 型反応によって酢酸へとさらに酸化され，カスケード反応が進行したことを示唆している．

講演では，両酵素の吸着量に着目した定常状態における反応モデルを構築し，より定量的な議論を行う．

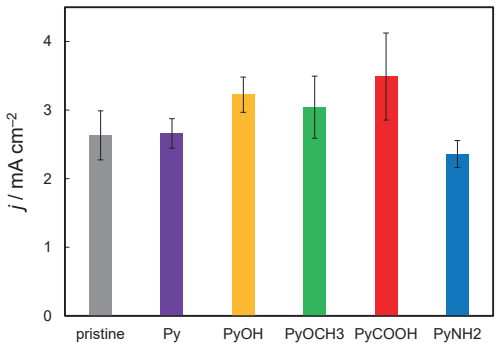



図 1　ADH の DET 型反応におけるピレン修飾効果
（$E$ = 0.5 V，$\omega$ = 4000 rpm）
1 M エタノール，2 mM $CaCl_2$ を含む
0.5 M MES-NaOH buffer（pH 5.5）中で測定
Py: ピレン，PyOH: 1-ピレンメタノール，
PyOCH3: 1-メトキシピレン，
PyCOOH: 1-ピレンカルボン酸，PyNH2: 1-ピレンメチルアミン

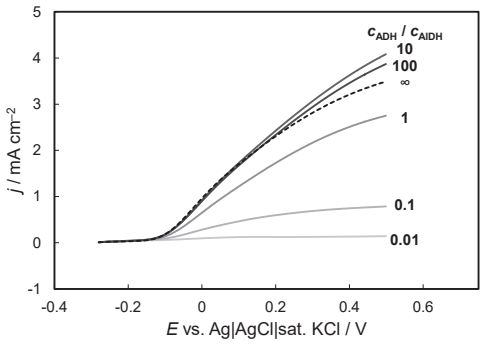



図 2　ADH/AlDH によるエタノールの 2 段階酸化
（$v$ = 5 mV $s^{-1}$，$\omega$ = 4000 rpm）
1 M エタノール，2 mM $CaCl_2$ を含む
0.5 M MES-NaOH buffer（pH 5.5）中で測定


© The Polarographic Society of Japan

# A07　シャープペンシル芯を電極として用いたポーラログラフィーによるゼロ電荷電位測定

（[1] 信州大院総合理工・[2] 信州大理）　○熊野勇介[1]・巽　広輔[2]

【緒言】電気化学測定における固体電極は現在様々な種類のものが汎用されているが、かつて用いられた水銀電極と比較して、測定中に電極表面を更新することが困難という欠点がある。そのため、電極表面を更新しながらの計測は、固体電極ではあまり検討されてこなかった。当研究室ではこれまでに、シャープペンシル芯電極を試料溶液中で切断し電極表面を更新しながら電流-電位曲線を測定する方法を開発してきた。この方法では、電極表面電荷を取り去ってから新たに形成される電気二重層への充電電流も測定可能である。本研究では、シャープペンシル芯｜各種電解質溶液界面の充電電流測定に基づき、ゼロ電荷電位（$E_{pzc}$）の評価を行った。

【実験】パイロット社のシャープペンシル芯 Neox Graphite（4H、直径 0.5 mm、長さ 6.0 cm）を電極として用いた。芯の延長にはシャープペンシルの内部ユニット（三菱鉛筆, STYLE FIT, 0.5 mm M5R-189）を用いた。同ユニットの金属表面に銅線を巻き付け、シャープペンシル芯に対する電気的コンタクトを取った。ジルコニア製のナイフと、シャープペンシル末端ボタンをプレートにより連動させ、芯の延長と切断が同時に行えるようにした。この装置を用いて、各種電解質水溶液の種類と濃度を変化させ充電電流測定を行った。

【結果】1.0 M KI 水溶液について、シャープペンシル芯を切断しながら電流-電位曲線を記録したところ、電極表面の更新毎にスパイク状の充電電流が測定された（図 1）。定電位アンペロメトリーの途中で電極表面を更新する方法によって詳しく測定を行い、充電電流の向きが反転する点をゼロ電荷電位 $E_{pzc}$ と見なし $E_{pzc} = -115$ mV vs. SCE を得た。1.0 M KBr、KCl、CsCl 水溶液についても測定を行ったところ、$E_{pzc}$ はそれぞれ –66 mV vs. SCE、–37 mV vs. SCE、–41 mV vs. SCE であった。また各電解質の濃度を変えて同様の測定を行い、平均活量 $a$ に対してプロットしたところ、KI では log $a$ に対して–32 mV の傾きで直線的に負の電位へとシフトした（図 2）。KBr では、 0.1 M 以上の濃度で負の電位へとシフトした。一方、KCl および CsCl では濃度依存性が確認されなかった。

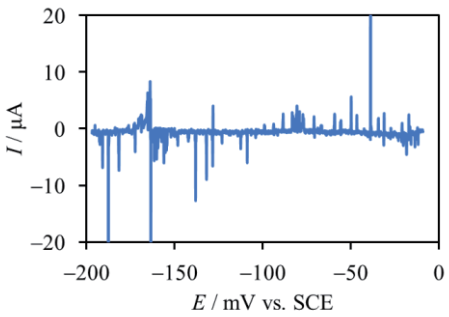



図 1. 1.0 M KI 水溶液についての充電電流測定。掃引速度 2 mV s$^{-1}$。

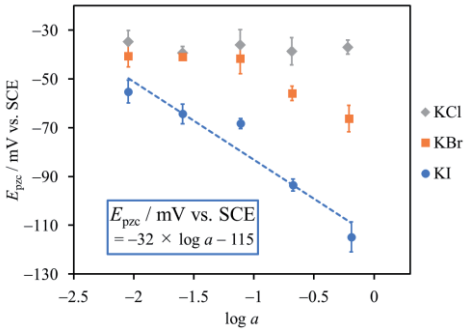



図 2. 各種電解質溶液の log $a$ に対する $E_{pzc}$


© The Polarographic Society of Japan

# A08　液状炭素電極を用いる電気毛管曲線測定

（[1] 信州大院総合理工・[2] 信州大理）　○青木（あおき）　多恵子（たえこ）[1]・巽（たつみ）　広輔（ひろすけ）[2]

**【緒言】**当研究室ではこれまでに、自動更新の可能な液体電極としてグラファイト粉末とバインダー液体を混合させた液状炭素電極について検討してきた。固体電極と比較したときの液体電極の特徴の一つとして、界面張力の測定が容易であるという点が挙げられる。調製した液状炭素電極を 0.1 M KCl 中に吐出し、電位掃引時における炭素滴の形状を撮影すると、わずかではあるが電位に依って炭素滴の形に違いがみられた。そこで本研究では、ペンダントドロップ法を用いて液状炭素電極の界面張力の電位依存性ついて検討した。

**【実験】**まず液状炭素の密度と粘度を一定にするために各種材料の検討を行った。つづいて平均粒径 5 μm の球形グラファイト粉末（ニカビーズ ICB–0520、日本カーボン、アセトンを用いて洗浄済）とフルオラス溶媒の一種であるバーレルフロロフルード T−16 （松村石油）をプラスチック製 10 mL シリンジ内で混合した。得られた液状炭素をシリンジポンプにて 1 μL $s^{-1}$ の一定速度で送液し、内径 0.5 mm のポリイミド製キャピラリーより 0.1 M KCl 溶液中に吐出した。参照電極に Ag/ AgCl 電極、対極に Pt コイルを用いて、液状炭素電極に電位を印加した。この際、ポジティブフィードバック回路を用いて *IR* 補償した。それと同時に CCD カメラを用いて炭素滴を観察した。得られた画像はオープンソースソフトウェア「Open Drop[1,2]」を用いて液滴の輪郭に対して理論曲線をカーブフィッティングし、界面張力を求めた。

**【結果】**液状炭素電極に電位を印加すると、わずかではあるが電位に依って炭素滴の形に違いがみられた（右図）。界面張力を測定すると、液状炭素電極のゼロ電荷点である約0 mV に近い電位の方が、離れた電位よりも界面張力が大きい傾向がみられた。しかしながら、液状炭素の密度および粘度が不安定であるため、それによるばらつきが大きかった。このばらつきの大きさを考慮したうえで、先の液滴形状の電位依存性が有意な差として認められるかどうか、現在検討中である。

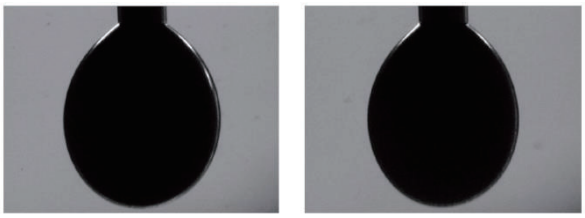


図. 各電位における炭素滴の形状
左：100 mV 右：500 mV

**【参考文献】**[1] J. D. Berry, et al., *Journal of Colloid and Interface Science,* **454**, 226–237 (2015).
[2] E. Huang, et al., *Journal of Open Source Software,* **6**(58), 2604 (2021).


© The Polarographic Society of Japan

# A09　液液界面におけるテトラサイクリン系抗生物質のイオン移動・吸着反応機構

（金沢大院自然）　○山村（やまむら）　康志郎（こうしろう）・西山（にしやま）　嘉男（よしお）・永谷（ながたに）　広久（ひろひさ）

**【緒言】**二種の混ざり合わない電解質溶液の液液界面は、生体膜のモデル反応場として薬剤や生理活性物質の膜透過反応機構の研究に用いられてきた。テトラサイクリン系抗生物質（TCs）は様々な細菌に対して抗菌性を示し、多くの誘導体が利用されているが、生体膜表面や膜透過過程の詳細な反応挙動は解明されていない。本研究では、基本的な構造のテトラサイクリン（TC）とその誘導体であるクロルテトラサイクリン（CTC）、ドキシサイクリン（DC）について、液液界面における反応挙動を分光電気化学的に解析し、膜反応機構を比較検討した。

**【実験】**四電極式ポテンショスタットを用いて水相と 1,2-ジクロロエタン（DCE）相のガルバニ電位差（$\Delta_o^w\phi$）を制御し、イオン移動ボルタンメトリーおよび電位変調蛍光（PMF）分光法[1]を用いて研究した。また、水|DCE 界面にリン脂質吸着膜を形成させ、界面挙動への影響を検討した。PMF 測定では、cw レーザー（376 nm）を液液界面に全内部反射条件で入射し、電位変調に依存して変化する蛍光強度の交流成分を複素解析した。

**【結果】**イオン移動電位の pH 依存性から TCs のイオンパーティションダイアグラムを作成し、カチオン種のイオン移動電位（$\Delta_o^w\phi^\circ_{H_3TCs^+}$）と中性種の分配定数（$\log P_{H_2TCs}$）を決定した（**Table 1**）。水相の主要な化学種が $H_3TC^+$となる pH 3 における PMF 測定では、0.18 V 付近にイオン移動応答（$\Delta F_{re} > 0, \Delta F_{im} < 0$）、より正電位領域で有機相側からの界面吸着に関する応答（$\Delta F_{re} < 0, \Delta F_{im} > 0$）が得られた（**Fig. 1**）。また、$H_3CTC^+$と $H_3DC^+$ではイオン移動前後で吸着過程を伴う機構が示唆された。一方、水相中の主要な化学種が $HCTC^-$である pH 8 では単純なイオン移動応答、$CTC^{2-}$が主な pH 10 では水相側からの吸着応答が確認された。pH 3 におけるリン脂質吸着膜存在下では、$H_3TC^+$と $H_3CTC^+$の促進イオン移動が観測された一方、$H_3DC^+$ではイオン移動電位は変化しなかった。このことから、官能基の僅かな違いによってリン脂質吸着膜における挙動が変化することが確認された。

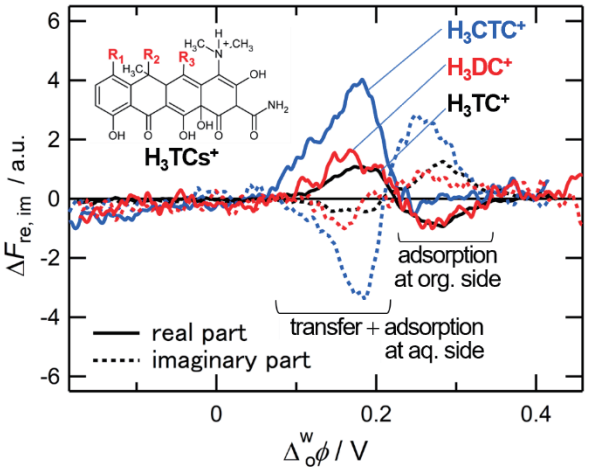



**Fig. 1.** PMF responses for $H_3TC^+$ and $H_3DC^+$ at the water|DCE interface. pH 3.0, [TCs] = 100 μM.

**Table 1.** Ion transfer potential and partition coefficient of TCs at the water|DCE interface.

| | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | $\Delta_o^w\phi^\circ_{H_3TCs^+}$ / V | $\log P_{H_2TCs}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_3TC^+$ | H | OH | H | 0.170 | 0.05 |
| $H_3CTC^+$ | Cl | OH | H | 0.124 | 0.36 |
| $H_3DC^+$ | H | H | OH | 0.127 | 0.45 |

[1] Nagatani *et al.*, *Anal. Sci.* **23(9)** (2007) 1041.


© The Polarographic Society of Japan

# A10　複数の液膜電位振動系間の同期機構の変容 —２体系から４体系まで—

([1]京工繊大院工芸科学・[2]京工繊大工芸科学)
○筒井 美結[1]、伊東 拓[1]、三井 遥香[2]、吉田 裕美[1]、前田 耕治[1]

【緒言】心臓や膵臓のように、細胞には自発的に電位振動し同期するものがある。しかし、多数の細胞の同期機構は複雑で未解明な部分が多い。当研究室では、電気信号発生のモデルとして、水相｜有機相｜水相の液膜３相系を２つ連結させて、膜電位振動の伝播と同期条件・機構を調査した[1]。これにより、２つの振動系が一定の距離以下に接近すると同期が発生すること、一方のパルスが他方に伝播することで同期が生じることが解明された。この場合、パルス伝播は一方通行か交互通行の２通りであった。しかし、心筋細胞や膵島細胞を模擬した場合、振動系が３つ以上になると伝播のパターンは複雑になる。本研究では、共通の有機相｜水相にもう１つの水相となるガラス管を３－４本垂直に挿入し、同期した膜電位パルスの伝播の順序・速度の違いを調査するとともに、伝播の経路である界面に活性炭を浮かべ、伝播の様子を可視化した。

【実験】ガラスセル内の有機相（O）に３－４本のガラス管を挿入し、ガラス管の中を水相１（W1）、外を水相２（W2）で満たした。3 本の場合は正三角形、4 本の場合は菱形に配置した。ガラス管の内径は 3 mm とし、先端は深さ約 2 mm の V 字の切れ込みを入れ、振動の起点とした。O は $5.0 \times 10^{-4}$ mol dm$^{-3}$（M）2,4,6-trinitrophenol（ピクリン酸）を含む nitrobenzene（NB）溶液、W1 は 20 mM cetyltrimethylammonium chloride（CTACl）と 0.5 M 2-propanol を含む水溶液、W2 は蒸留水である。W1 と W2 に Ag/AgCl 電極を挿入し、複数の W1-W2 間の膜電位を同時に測定した。データロガーのサンプリング時間は 1 ms とした。同時にパスツールピペットで、蒸留水に分散させた活性炭をガラス管間の O/W2 界面に浮かべた。この活性炭の動きをガラスセルの下側から撮影した。

【結果】３つの振動系を正三角形に並べて同期パルスの伝播の様式を調べると、電位パルスが１つから他の２つへ同時に伝播するパターン(図 1(a))と、次々と連続して伝播するパターン(図 1(b))が観察された。後者の頻度は小さかった。前者では２つの後続パルス幅が明確に狭いのに対して、後者では、伝播するにつれてパルス幅が徐々に狭くなっていった。また、４つの振動系を、正三角形を２つ組み合わせたような菱形に並べると、長い対角線上の１つの頂点から他の３つへ同時に伝播するパターン(図 1(c))と、頂点から隣の２つへ同時に伝播した後に、伝播を受けた振動系の片方から長い対角線上の残りの１つに伝播するパターン(図 1(d))が同じ頻度で観察された。前者では、全ての後続パルスの幅は狭いのに対して、後者では、後続パルスが２重パルス様になり、結果としてパルス幅は広くなった。これらの結果と同時に撮影した界面の様子をもとに振動系の数の違いによる同期の機構や伝播の様子の違いを考察した。

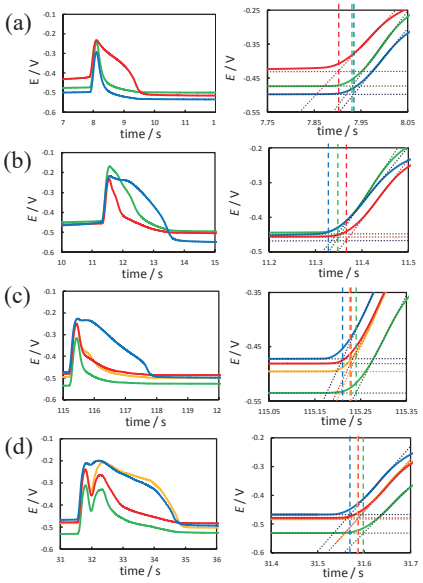



図 1. 振動系の同期パルスの拡大図とパルスの立ち上がり (a), (b) 正三角形配置(c), (d) 菱形配置

1. Y. Tatsuno, T. Kozuru, Y. Yoshida, K. Maeda, *Anal. Sci.*, **28**(12), 1145–1151(2012).


© The Polarographic Society of Japan

# A11 Fast scan voltammetry for oxidation of $OH^-$ associated with negative capacitance

（[1] 福井大・[2] 電気化学博物館）　○劉 圓 圓[1]・青木幸一[2]・陳 競鳶[1]

**【Introduction】** The oxidation of $OH^-$ has been applied to energy storage and conversion systems through the reaction ($4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$). The voltammetric waves are irreversible due to unknown intermediates. Fast scan voltammetry has been used for detection of intermediates. We have found that decreased currents at fast scans were only attributed to electrode kinetics but also can be ascribed to the capacitance associate with faradaic reaction[1,2]. This concept and technique are applied here to the oxidation of $OH^-$.

**【Experimental】** The working electrode was a platinum wire 30 μm in diameter without any shield in order to avoid the floating capacitance. The tip of the wire was inserted into the solution by 1 mm depth. Voltammetry was made in some concentrations of NaOH + 0.5 M $NaNO_3$. Scan rate $v$ was varied from 0.01 V $s^{-1}$ to 10 V $s^{-1}$.

**【Results and discussion】** The peak currents of the oxidation of $OH^-$ were linear to $v^{1/2}$ for $v$ < 1 V $s^{-1}$ (Fig.1), exhibiting the diffusion-control. The oxidation current at slow scan was controlled by diffusion of $H^+$ rather than $OH^-$ according to the determined value of the diffusion coefficient. The intercept, $I_{p0}$, was caused by cylindrical diffusion. However, the observed currents at $v$ > 1 V $s^{-1}$ were smaller than the theoretical one[1,2]. The effect of the charge transfer kinetics disagreed with the experimental results (Triangles in Fig.1). The lower deviation can be attributed to the negatively capacitive current, of which values were invariance to the concentration of $OH^-$ (Fig.2) due to destruction of dipoles by agitation of hydroxyl radicals.

1) Y. Liu, K.J. Aoki, J. Chen, *J. Electrochem. Soc.,* 169(3), 2022, 036510
2) K.J. Aoki, J. Chen, Y. Liu, B.Jia, *J. Electroanal. Chem.,* 856, 2020, 113609.

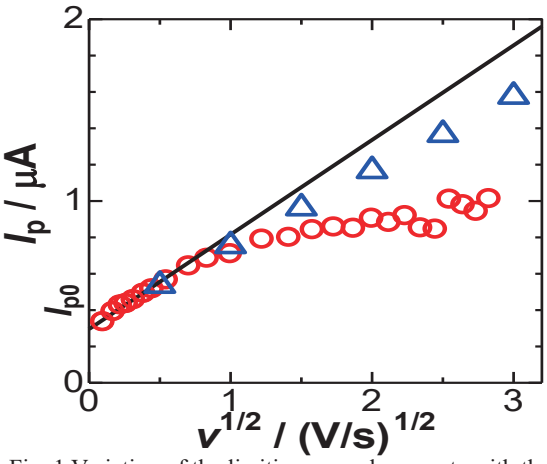



Fig. 1 Variation of the limiting or peak currents with the square root of the scan rates observed at Pt wire electrode in 0.42 mM NaOH + 0.5 M $NaNO_3$. Triangles are calculated from the Butler Volmer charge transfer kinetics for the transfer coefficient 0.: and the transfer rate constant 0.01 cm $s^{-1}$.

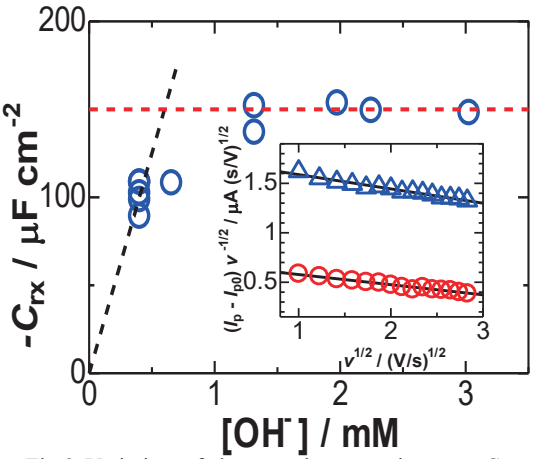



Fig.2 Variation of the negative capacitances $-C_{rx}$ with concentrations of $OH^-$.The inset is a plot of $(I_p - I_{po})\ v^{-1/2}$ with $v^{-1/2}$. The slope is negative value to demonstrate $-C_{rx}$.


© The Polarographic Society of Japan

# A12　Au 電極上フェロセン末端自己集合単分子膜とスルホネート基またはパーフルオロ鎖を持つイオン種との水中における相互作用

(長崎大院工)　○松岡（まつおか） 大地（だいち） ・ 相樂（さがら） 隆正（たかまさ）

**1.　緒言**　電極上の SAM 末端部位の酸化還元による電荷の変化は、溶液中対イオンとのイオンペア生成と解離[1]や高分子電解質の付着を引き起こす。この現象を巨視的ソフトマテリアルの付着－剥離まで拡張した理解は、電気化学駆動のソフトアクチュエータの開発に重要である。本研究では、フェロセン末端 SAM(Fc-SAM)の酸化還元挙動とスルホネート基やパーフルオロ鎖を持つアニオン種の吸着・付着挙動との相互作用をボルタメトリで精査した。

**2. 実験**　鏡面研磨した多結晶金電極表面に、11-ferrocenyl-1-undecanethiol の SAM を修飾し、Nafion 分散液中や Nafion 膜接触系など、様々な条件下で電気化学測定を行った。

**3. 結果および考察**　Fig. 1 (a)に、Nafion 膜を Fc-SAM 上にキャストした状態のサイクリックボルタモグラム(CV)の $ClO_4^-$濃度依存性を示す。酸化還元ピーク対($Pc_1$-$Pa_1$)の出現は、$ClO_4^-$の Nafion 膜透過性[2]を支持する。一方、KF 水溶液中では $F^-$が透過せず、$Pc_1$ がない。Fig. 1 (a)では、SAM の $Fc^+$が Nafion のスルホネート基とバインディングし、その応答が $Pc_2$- $Pa_1$ 対として共存することがわかった。

Fig. 1 (b)に、0.5 mM パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)水溶液中 Fc-SAM 修飾電極の CV の $ClO_4^-$濃度依存性を示す。$Fc^+$とパーフルオロ(Rf)鎖末端スルホネート基とのバインディングによると解釈できるピーク Pc2 が出現した。一方、アルキル鎖末端スルホネート(オクタンスルホン酸)の共存下では、$Pc_2$ は出現しなかった。

以上より、Rf 鎖が生成するミクロ環境が、$Fc^+$とスルホネート基のイオン対生成を促進しているとの仮説を立てられる。しかし、Nafion 分散液中では、他のアニオン性高分子と同様に[3]Fc-SAM の酸化還元によって Nafion を SAM 上に堆積させることができたが、$Pc_2$ は出現しなかった。水溶液からの堆積 Nafion は、Fig. 1 の場合とは異なるミクロ環境を生成している可能性を指摘できる。なお、Fig. 1 の $NaClO_4$ 濃度依存性は、$ClO_4^-$とスルホネートが競争して $Fc^+$にバインディングすることを示している。

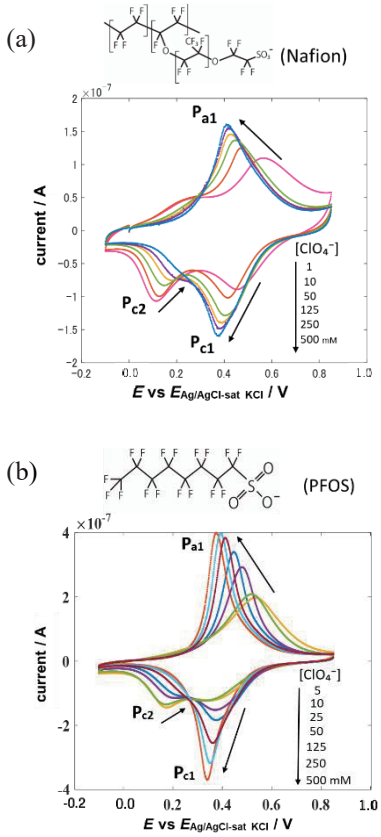



**Figure 1.** CVs of Fc-SAM-modified Au electrodes in $NaClO_4$ solutions at a sweep rate of 50 mV/s: (a) with a Nafion membrane cast directly on the SAM, (b) with coexisting 0.5 mM PFOS in the solution.

以上の結果から、巨視的フィルム表面にあるアニオンサイトと、SAM 上の電荷とが、溶液中の強結合性アニオンと競争しながらもバインディングできること、また、Rf 鎖がそのバインディングの界面環境に特異な影響を与え、ボルタモグラムに反映することがわかった。講演では、電子移動速度に対する効果についても言及する。

**4. 参考文献**　[1] T. Sagara *et al*., *Langmuir*, **38** (2022) 979.　[2] A. M. Gómez-Marín *et al*., *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 20130.　[3] M. S. Iqbal *et al*., *Langmuir*, **34** (2018) 12776.


© The Polarographic Society of Japan

# A13　電気化学発光を用いたエマルション三元相図内の粒子径マッピング ―各種エマルションへの適用―

（京工繊大院工芸科学）　○柴田大成（しばたたいせい）・鈴木真由子（すずきまゆこ）・吉田裕美（よしだゆみ）・前田耕治（まえだこうじ）

**【緒言】**エマルションとは互いに混和しない複数の液体が乳化剤の作用で混和した溶液のことで、化粧品や医薬品などに用いられる。製品の品質や性能の観点から、粒子径分布により組成や構造の安定性が評価されてきた。従来、粒子径分布の測定には動的光散乱法 (DLS) が用いられてきたが、時間分解能が低いため、分散状態が秒単位で変化するエマルションを測定するには、DLS 以外の測定法が必要である。当研究室では、電気化学発光 (ECL)による粒子径分布の評価を検討した [1]。発光試薬である lucigenin は 420 nm と 500 nm に極大波長をもつ二つの発光種を有しており、主として 420 nm の発光は油滴内で、500 nm は油滴界面で生じる。両者の関係を分析することで、分散状態や粒子径に関わる情報を得られる。本研究では、ECL における二波長のピーク強度比を三元相図内に書き加えることで、濁度などの外観では分からない粒子径分布をマッピングした。さらに、このマッピング図の有効性を拡張するために、疎水性の異なる有機溶媒や共界面活性剤を用いて調製したエマルションにも適用した。

**【実験】**油相として 1-butanol、または 1-hexanol を、乳化剤として Tween 80 を用いた。水相には、支持電解質として 0.1 M の NaCl を、発光試薬として $3.0\times10^{-3}$ M の lucigenin を用いた。その他に共界面活性剤として 1,3-butanediol の有無を試した。エマルションは Fig. 1 の三元相図を元に調製した [2]。ECL 測定では作用電極に ITO ガラス電極、参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt 網を用いた。溶液を酸素飽和状態にした後、試験管ミキサーで撹拌した溶液を測定セルに入れた時刻を 0 分とした。直ちに、lucigenin の還元電位である−0.35 V を印加した 1 秒後、酸素の還元電位−0.90 V を印加することで、ECL の時間変化を測定した。DLS 測定には大塚電子製の ELSZ-1000ZS を用いた。

**【結果と考察】**ECL スペクトルの 420 nm と 500 nm におけるピークの強度比は、DLS の粒子径分布における 10,000 nm より大きな油滴と小さな油滴の存在比に対応した。ITO ガラス電極を用いることで、バルクや他の油滴に阻まれずに発光測定が可能となり、DLS では測定が困難な溶液組成においても粒子径分布に関する情報を得ることができた。1,3-butanediol を含まない 1-butanol 系において 500 nm の発光強度比を三元相図にプロットした図を Fig. 1 に示す。濁ったエマルションと透明なマイクロエマルションの境界線より、詳細な分散状態をマッピングすることができた。時間経過によるマッピング図の変化はエマルションの油滴の凝集変化を捉えていた。また、この他に、炭素数の違いや共界面活性剤の有無による粒子径分布の変化をマッピング図により検討した。

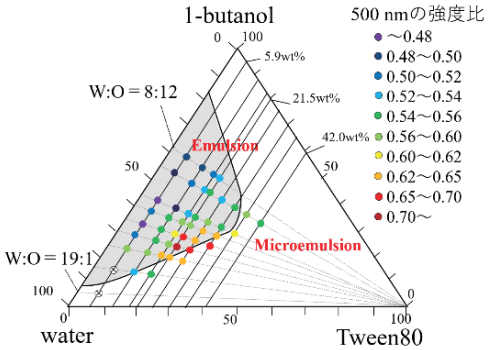



Fig. 1 Ternary phase diagram plotting emission peak intensity

[1] 鈴木真由子, 植田巧, 廣瀬健人, 吉田裕美, 前田耕治, 分析化学.,**70**, 541-550 (2021).
[2] M. Y. Gu, Z. W. Wang, H. X. Yu, J. Disper. Sci. Technol., **27**, 949-954 (2006).


© The Polarographic Society of Japan

# 一般口頭講演

B01 ~ B09


© The Polarographic Society of Japan

# B01　電位差滴定を用いる塩化銀の溶解度測定、再訪：イオン液体塩橋がもたらす革新

(甲南大学[1]・pH 計測科学ラボ[2])　垣内（かきうち）　隆（たかし）[1,2]，山本雅博（やまもとまさひろ）[1]

一般に滴定においては、当量点が正確に分かれば、滴定の目標は達成される。さらに、イオン液体塩橋 (ILSB) 付き参照電極を用いる電位差滴定では、たとえば、電池構成が以下のような単純な場合、AgCl の熱力学的溶解度積 $K_{sp}$ の値を良い精度で推定できる[1]。たとえば、電位差滴定に用いる電池構成が

| I | II | III | IV | V | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag | AgCl | 0.01 M NaCl | ILSB | 0.01 M NaCl + 0.01 M $AgNO_3$ | AgCl | Ag | (I) |

(M = mol $dm^{-3}$) の場合、

$$E_{cell}^{eqv} - E_{ref} = -RT/(2F)\ln\left[(\gamma_{Cl^-}^{V,eqv}/\gamma_{Ag^+}^{V,eqv})K_{sp}\right]$$

ここで、$E_{ref}$ は、上の電池の相 I ~ IV からなる参照電極で、ILSB を横切る液間電位差は滴定の始めから終わりまでゼロと仮定している。

一般に、当量点に必要な滴定溶液の体積は正確に（4 桁程度以上で）分かるが、当量点電位（当量点おける電池電圧 $E_{cell}^{eqv}$) を正確に決めるのは難しい。参照電極と試料溶液間の液間電位差を正確に知ることができないからである[2, 3]。われわれは、塩化ナトリウム水溶液を濃度が既知の硝酸銀水溶液で滴定するという上記の単純な滴定の場合、イオン液体塩橋付き参照電極を用いて得た滴定曲線全体に理論式を回帰させることにより、$K_{sp}$ を精度良く知ることができることを示した[1]。

しかし、100 前後の測定点からなる滴定曲線にモデルを回帰させ残差二乗和（RSS）を最小にさせる際に、興味深い事実に気付いた。

回帰計算においては、何らかの活量係数モデルを用いる。上記の電池では、滴定に試料溶液のイオン強度は 0.01 M（滴定開始点）から、0.005 M（当量点）に変化し、さらに滴定を続けると、イオン強度は再び増加する。このイオン強度範囲では、活量係数はイオン種によらずイオン強度のみの関数であるという近似が妥当であると思われる。活量係数モデルとして、Güntelberg、Davies、Bates-Guggenheim、DHLL および 活量係数は常に 1 、というの 5 個のモデルは、同程度の残差二乗和であり、また同程度の $c_{NaCl}^{V} = c_{NaCl}^{III}$、$V_{AgNO_3}^{eq}$　回帰値を与えるが、$K_{sp}$ 値は、活量係数なしモデルが、他の 4 つのモデルより目立って大きかった。

この結果について考察する。

## 参考文献


1) T. Kakiuchi, R. Tanigo, A. Tani, T. Yamazaki, K. Komatsubara, K. Nakano, and M. Yamamoto, submitted for publication.

2) A. S. Brown and D. A. Macinnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1356–1362 (1935).

3) I. M. Kolthoff and P. K. Kuroda, *Anal. Chem.*, **23**, 1304–1306 (1951).



© The Polarographic Society of Japan

# B02　抵抗損失で変形した CV の補正方法

○青木幸一（電気化学博物館）、劉 圓 圓（福井大）、 陳 競鳶（福井大）

**[緒論]**　溶液抵抗損失は、塩濃度を上げるか、電流が小さくなる電極を用いれば回避できるが、できない系はいくらでもある。抵抗補償回路は、二重層容量に動的抵抗が発生するので、その効力を期待できない。抵抗 $R_s$ にピーク電流 $I_p$ が流れると、直観的に $I_pR_s$ の電圧損失を生じるが、実際は複雑になる。例えば、ピークに達するのに $I_pR_s$ 分だけ余計に掃引時間がかかるので、実の電位掃引速度は小さくなる。この課題は、吸着系では酸化と還元ピーク電位差の本質的な課題があって、見通しが立たない。一方、単純な拡散律速の場合、微分積分方程式の数学的課題を解決すれば、何とかなる。電荷移動に伴う負の静電容量との関連において、溶液抵抗損失を考慮せざるを得なくなり、あえて定量化してみた。

**[理論]** 電極反応する電位は、かけた電位 $E_{ap}$ より抵抗損失分だけ低いから $E = E_{ap} - I_pR_s$ になる。それを Nernst 式と拡散式を組み合わせて、電流に関して解いた式に代入すると

$$\frac{I}{Ac^*F\sqrt{D}} = \frac{1}{4}\int_0^t \frac{\mathrm{sech}^2(E(u)F/2RT)}{\sqrt{\pi(t-u)}}\left(v - R_s\frac{\mathrm{d}I(u)}{\mathrm{d}u}\frac{F}{RT}\right)\mathrm{d}u$$

$\rho = I_{p0}R_sF/RT$ を補助変数として、電流に関して数値計算をした（$I_{p0}$ =0.446$Ac^*F(FDv/RT)^{1/2}$）。電流を陽に解くと $\mathrm{d}I/\mathrm{d}u$ が大きくなる時、発散した。そこで陰の形で解いた。

［結果］　抵抗が上がるにつれて、ピークはシフトし、電流が小さくなった（図１）。Butler-Volmer を用いた松田の計算結果と類似している。ピーク電位（図２）は抵抗の小さい時、$I_{p0}R_s$ に相当する 26mV の傾きで $\rho$ と共に一次で増加した。ピーク電流は抵抗と共に減少する（図３）。そのピーク電流と等価で抵抗のない時のピーク電流が示す実質掃引速度 $v_{ef}$ を図 3 プロットした。$\rho$ = 10 程度では実の掃引速度は半分になる。ピーク電流は拡散により $v^{1/2}$ で増加するが、抵抗により $v^{3/4}$ の依存性で減少する。この変化を FcTMA の高速 CV にて確認した。

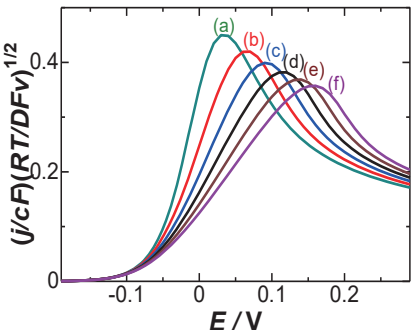



Fig. 1. Voltammograms computed for $\rho$ = (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8 and (f) 10.

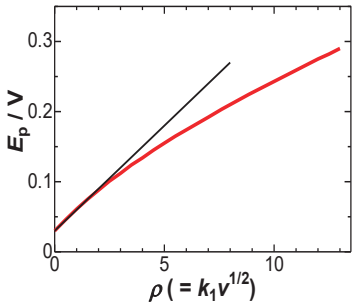



Fig. 2 Variation of the peak potential with resistance parameter $\rho$. The line has the slope of 26 mV and the intercept of 26 mV.

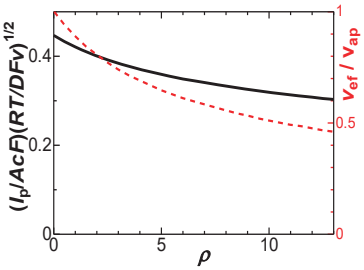



Fig. 3 Dependence of the peak current and the ratio of effective scan rate to the applied rate on $\rho$.


© The Polarographic Society of Japan

# B03　イオンの分配と非特異吸着を考慮した液液界面のシミュレーション

（京大院農）　○北隅優希・宋和慶盛・白井　理

**【緒言】**液液界面におけるイオンの挙動を議論するにあたり、二相間の電位差が外部から制御されているという仮定が広く用いられている。しかし、一般的な液液界面の電気化学測定は電池 (Ag|AgCl|水相(W2)|油相|水相(W1)|AgCl|Ag)の両端の銀電極間の電位差制御である。液液界面の電気化学測定系全体を記述するモデルの構築を目指し、今回は液相中のすべてのイオンの電気化学ポテンシャルを考慮しつつ、W1 と W2 の沖合の電位差を外部から制御したシミュレーションを行った結果を紹介する。

**【モデル】**1 次元モデルを考え、両水相と油相の厚さを 1 mm、各相の比誘電率をそれぞれ 78 と 10 とした。系には Nernst-Plank 式に従って移動する親水性のカチオン(Cw)とアニオン(Aw)、疎水性のカチオン(Co)とアニオン(Ao)が存在し、各イオンの拡散係数は $10^{-9}$ m$^2$ s$^{-1}$ と設定した。W1 相は塩 CwAw、油相は塩 CoAo、W2 相は塩 CoAw をそれぞれ 100 mM 含み、Cw、Aw、Co、Ao の標準イオン移動電位($\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^0$)をそれぞれ 0.5、−0.4、−0.3、0.4 V と設定した。界面には誘電率と標準イオン移動電位が線形に変化する厚さ 0.2 nm の遷移領域を設定した。水相の両端の電位差($E$)及びイオンの濃度を境界条件としてボルタンメトリーをシミュレートした。また、W1 相に$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^0 = 0.1$ V のカチオン(C)から成る塩 CAw を添加した場合についても検討した。

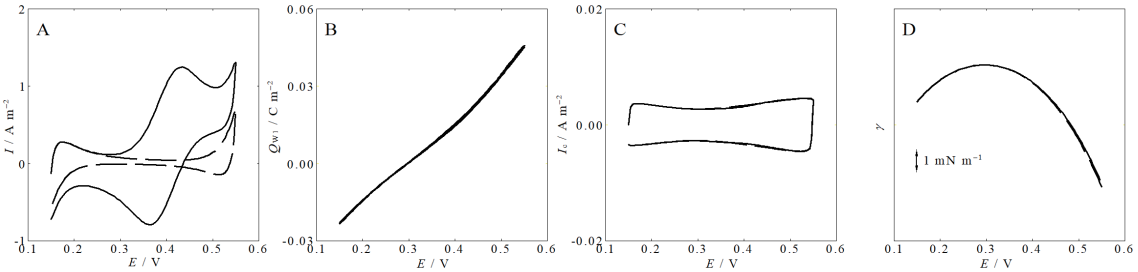



図 1. (A) イオン移動ボルタモグラム、(B)W1 相側界面の電荷密度、(C)電荷密度から計算した充電電流、および(D)電気毛管曲線。CAw の濃度は(破線)0、(実線) 1 mM、掃引速度 20 mV s$^{-1}$。

**【結果】**掃引速度 20 mV s$^{-1}$ の条件で計算したボルタモグラムを図 1A に示した。今回の計算条件では W2|油相界面は十分に復極しており両相間の電位差は常に 0.3 V に保たれ、また、溶液抵抗の影響も 1 mV 以下となる。図 1B に W1 相中の電荷密度($Q_{\mathrm{w1}}$)を示し、それを時間で微分することで算出した充電電流($I_{\mathrm{c}}$)を図 1C に示した。図 1A の破線で示した電流と比べて $I_{\mathrm{c}}$ は 10 分の 1 以下であった。これは、バックグラウンド電流に基づいた液液界面のキャパシタンスの見積りが過剰評価となる可能性を示す。また、$Q_{\mathrm{w1}}$ を $E$ で積分することで算出した電気毛管曲線を図 1D に示した。界面に設定した遷移領域が Stern 層のように作用するため、Gouy のモデルと比べてより実測に近い電気毛管曲線を描くことができた。


© The Polarographic Society of Japan

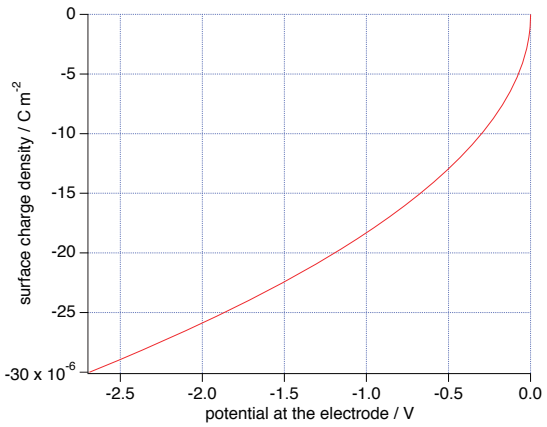
# B04　金属|半導体界面の電気二重層理論で Li|固体電解質界面の二重層は説明できるのか？

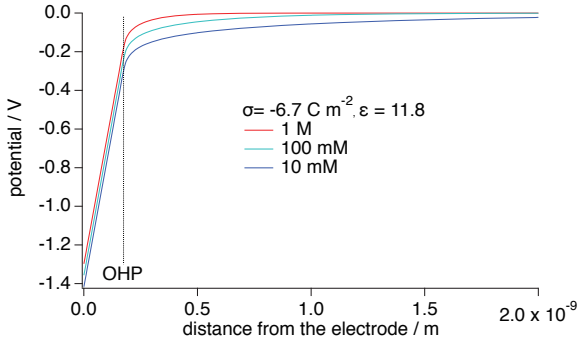
（甲南大理工）　○山本雅博（やまもとまさひろ）

【緒言】Nomura らは全固体電池の電極界面を模擬した Cu と LASGTP($Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}P_3O_{12}$＋$Li_{1+x+3z}Al_xG(Ge, Ti)_{2-x}(Si_zPO_4)_3$ の界面を透過電子顕微鏡を用い，その電子波の位相のずれから，界面の空間電荷層での電位分布を実験的に求めた。[1] 10 nm 厚みの空間電荷層に 1.3 V もの大きさをもつ電位差が発生していることを報告している。我々は，Li|固体電解質界面の電気二重層を，固体電解質を半導体と見なして，金属｜半導体界面の電気二重層をポアソン-ボルツマン(PB)方程式で計算する手法を見いだし，数値計算をおこなった。ここでは，数値計算の結果とほぼ同じ結果となる簡易モデルを用いて nomura らの結果を解析する。このモデルでの説明は困難となることが判明したので, 金属|半導体界界面のモデル計算と金属｜電解質溶液の電気二重層計算に立ち返り，この問題をどのように捉えたらいいのかを検討し，モデル形成の指針を得ることを目的とする。

【理論】Li 金属|$Li_3PS_4$ の界面を考慮するが，$Li_3PS_4$ は α，β，γ の相変化があり，イオン伝導度以外のキャリア濃度，比誘電率，n 型，p 型の半導体かどうか，バンドギャップ等物性は明らかでない。ここでは，$Li_3PS_4$ を n 型半導体を仮定し,電極からある幅 $W$ で不純物ドナーは完全にイオン化し，伝導体に励起した電子はすべて金属に移動して負に帯電するモデルを用いた。

【結果】非誘電率が 11.8 でドナー密度 $N_d$=1.0×$10^{19}$ $m^{-3}$(ppm オーダーのドーピング)の時の金属電極表面電荷密度と金属電位の関係を右上図に示す。-1.3 V になるのは，表面電荷密度 $\sigma_M$ が-2.1×$10^{-5}$ C $m^{-2}$ のときである。このモデルでは $\sigma_M$ と電気二重層の厚み $W$ に $\sigma_M$=-e$N_dW$ の関係があり，これから $W$ = 13 μm となり，nomura らの 10 nm よりも 1000 倍大きくなりこのモデルでの説明は困難である。$Li_3PS_4$ 中の Li の 1/30 がキャリアとして寄与すると，キャリア濃度は 1 mol $dm^{-3}$ となる。$Li_3PS_4$ を無構造誘電体とし，外部ヘルムホルツ面を金属リチウムの格子定数の半分とし，$\sigma_M$ を-6.7 C $m^{-2}$ として PB 方程式で電気二重層を計算した。電位のプロファイルを右下図に示す。電気二重層はキャリア濃度を 10 mmol $dm^{-3}$ としても 2 nm 程度となったが，後者のモデルがより numura らの結果をより説明しているように思える。




【参考文献】[1]Nomura et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 5292-5296 (2019)


© The Polarographic Society of Japan

# B05　銅導入ポリオキソメタレートのボルタンメトリー：吸脱着を伴う電気化学的酸化還元挙動

（高知大農林海洋）　山崎直輝・小河 脩 平・○上田忠治

【緒言】ポリオキソメタレート(POM)は，その組成に応じて多種多様な立体構造を有し，様々な化学的性質を示す。POM の代表的な構造として，Keggin 型構造$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (X = S, P; M = Mo, W)がある。Keggin 型構造の POM は，可逆に電気化学的酸化還元を受ける場合が多い。POM の骨格部分にあるタングステンユニットの一部に別の遷移金属を導入することができる（金属導入 POM）。金属導入 POM の電気化学的酸化還元挙動は，骨格部分がすべてタングステンの POM の酸化還元挙動と大きく異なり，導入した金属の酸化還元に対応する波が現れる場合がある。銅導入 POM は，他の金属導入 POM とは異なり，シャープな形状の酸化波が現れる。近年，当研究室から世界で初めて合成単離に成功した$[SCuW_{11}O_{39}]^{4-}$($SCuW_{11}$)のアセトニトリル中におけるサイクリックボルタモグラム(CV)でも，他の銅導入 POM と同様にシャープな形状の酸化波が得られた。これは，電極上に吸着した Cu(0)が，Cu(II)へと酸化的に脱着していることに対応していると考えられるが，Cu(II/0)あるいは Cu(I/0)に起因する吸着を伴う還元波が観測されない。そこで本研究では，$SCuW_{11}$ の吸脱着を伴う電気化学的酸化還元挙動について詳細に調べた。

【結果と考察】0.1 mM *n*-$Bu_4NPF_6$ を支持電解質として含むアセトニトリル中において，0.5 mM $SCuW_{11}$ の CV(作用電極: GC; 参照電極: Ag（電位は $Fc/Fc^+$に変換した）; 対極: Pt)を測定した（図参照）。-925 mV と-2040 mV に還元波が得られた。図の丸印（○）で示した電位におけるバルク電解によるクーロン数測定から，第一還元波は 1 電子還元過程であり，$SCu^{II}W_{11} + e^- \rightarrow SCu^{I}W_{11}$ の還元に対応している。一方，-750 mV のあたりにシャープな形状の脱着を伴う酸化波が現れた。バルク電解時に使用したカーボンフェルトを SEM で観察すると，フェルトの表面に小さい粒子が付着していることが分かった。この粒子を EDS で測定すると，銅のピークが大きく観測されたが，タングステンのピークは観測されなかった。以上の結果から，第 1 還元波以降では，生成した $SCu^{I}W_{11}$ の不均化反応($2SCu^{I}W_{11} \rightarrow SCu^{0}W_{11} + SCu^{II}W_{11}$)が起こり，$Cu^0$ が POM から脱離して電極表面上に吸着する。さらに電位を正側に掃引した時に，電極表面上に吸着した $Cu^0$ が酸化されて電極から脱着すると考えられる。CV 上に吸着を伴う還元波が現れないのは，不均化反応では電極と POM の間に電子の授受が無いためであると考察した。

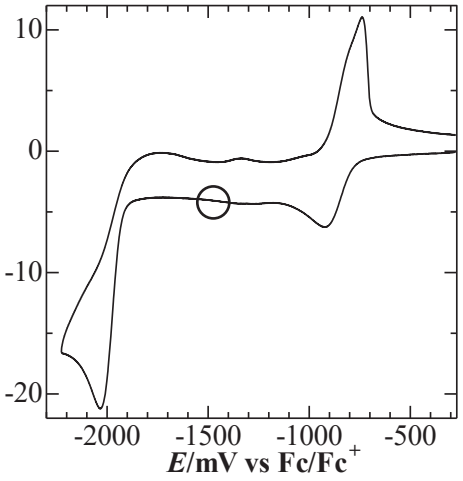



**Fig.** Cyclic voltammograms of 0.5 mM $[SCuW_{11}O_{39}]^{4-}$ in $CH_3CN$ containing 0.1 M *n*-$Bu_4NPF_6$. Scan rate: 100 mV/sec.


© The Polarographic Society of Japan

# B06　アルキル鎖のフルオラス溶媒｜水界面移動反応の熱力学的検討

（福井県大生物資源）　○植松宏平・上條日菜乃・田中恵利菜・片野　肇

【緒言】温度条件を変えての非水溶媒｜水(O|W)界面イオン移動ボルタンメトリーにより, イオンの溶媒間移行反応の標準エントロピー, $\Delta S_{tr}^{0,O\to W}$, が見積もられている[1,2]。しかし同法では，参照電極と測定対象界面の温度差による熱拡散電位が生じるため，その補正が必要とされている[3]。他方，直鎖カルボン酸イオンの溶媒間移行ギブズエネルギー，$\Delta G_{tr}^{0,O\to W}$，の鎖長依存性より，メチレン基の$\Delta G_{tr}^{0,O\to W}(CH_2)$を見積もることができる[4,5]。これは同イオンの移動電位，$\Delta_O^W\phi^{0'}$，の差，$\Delta(\Delta_O^W\phi^{0'})$，が，アルキル鎖の$\Delta G_{tr}^{0,O\to W}$ に対応することを利用したものであるが，$\Delta(\Delta_O^W\phi^{0'})$では熱拡散電位による寄与が除かれるため，$\Delta S_{tr}^{0,O\to W}(CH_2)$の正確かつ簡便な測定法に成り得ると期待される。本研究ではフルオラス溶媒 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (TFE) | W 界面における $CH_3(CH_2)_6COO^-$ と $CH_3(CH_2)_{12}COO^-$ および $CF_3CF_2COO^-$ と $CF_3(CF_2)_6COO^-$の$\Delta(\Delta_O^W\phi^{0'})$の温度位依存性を測定し, 同界面におけるメチレン基の移動反応を熱力学的に検討した。

【結果と考察】0.5 mM の $CH_3(CH_2)_6COO^-$と $CH_3(CH_2)_{12}COO^-$もしくは $CF_3CF_2COO^-$と $CF_3(CF_2)_6COO^-$を W 相中に溶解し，サイクリックボルタンメトリーを行った。これらイオン間の$\Delta(\Delta_O^W\phi^{0'})$は温度とともに増加した。これより$\Delta G_{tr}^{0,TFE\to W}(CH_2 \text{ or } CF_2)$の温度依存性を求め，25℃でのエンタルピー項，$\Delta H_{tr}^{0,TFE\to W}(CH_2 \text{ or } CF_2)$，と$-T\Delta S_{tr}^{0,TFE\to W}(CH_2 \text{ or } CF_2)$を求めた(表 1)。$\Delta H_{tr}^{0,TFE\to W}$ と$-T\Delta S_{tr}^{0,TFE\to W}$ はいずれも正の値を示し，両者とも$\Delta G_{tr}^{0,TFE\to W}$ を増大させること，またエンタルピー項およびエントロピー項のいずれも $CF_2$ 基の方が $CH_2$ 基より高い値を示すことが確認された。$CF_2$ 基の体積は $CH_2$ 基よりも大きいことから，$CH_2$ 基と $CF_2$ 基における$\Delta H_{tr}^{0,TFE\to W}$ の差は，W 相中における空孔形成エネルギーの違いを反映したものと推測される。他方，$-T\Delta S_{tr}^{0,TFE\to W}$においては, W 相中の水分子の構造形成の差を反映したものと推測されるが, TFE 相における$\Delta S_{tr}^{0,TFE\to W}$ への寄与の重要性を示唆する結果も得られている。講演ではその寄与の程度についても議論したい。

表 1. $CH_2$ 基と $CH_2$ 基の溶媒間移行反応の熱力学量（kJ mol$^{-1}$）

| | $\Delta G_{tr}^{0,TFE\to W}$ | $\Delta H_{tr}^{0,TFE\to W}$ | $-T\Delta S_{tr}^{0,TFE\to W}$ |
|---|---|---|---|
| $CH_2$ | 2.96 ± 0.03 | 1.7 ± 0.1 | 1.2 ± 0.1 |
| $CF_2$ | 4.90 ± 0.09 | 2.3 ± 0.1 | 2.6 ± 0.1 |

1. E. Makrlik, Q. L. Hung, J. Electroanal. Chem. **158**, 269 (1983).
2. T. Wandlowski, V. Marecek, Z. Samec, J. Electroanal. Chem. **331**, 765 (1992).
3. T. Osakai, H. Ogawa, T. Ozeki, H. Girault, J Phys. Chem. B **107**, 9829 (2003).
4. S. Kihara, M. Suzuki, M. Sugiyama, M. Matsui, J. Electroanal. Chem. **158**, 269 (1983).
5. K. Uematsu, J. Yamagata, H. Sakae, H. Katano, T. Osakai, Anal. Sci. **37**, 1707 (2021).


© The Polarographic Society of Japan

# B07　ピレンおよびその誘導体の電気化学発光における電子移動距離とエキシマー形成の関係

(1 九大院工)　○石松亮一[1]・中野幸二[1]

【緒言】ラジカルイオン種間のイオン対消滅によって発生する電気化学発光（ECL）では、励起状態の近傍に基底状態が存在するので、エキシマーやエキシプレックス発光が起こりやすいと考えられる。このような励起複合体の形成は、電子移動距離が短く、生成する励起状態が長寿命な場合において、有利である。しかしながら、ECL において、電子移動距離と励起複合体形成の関係はよくわかっていない。そこで、この関係を明らかにすべく、本研究では、エキシマーPL を示すピレン(Py)と 2,7-di-tert-butylpyrene (DiBuPy)を用い、ECL のモノマー成分とエキシマー成分の割合と、計算化学的アプローチから、電子移動距離について考察を行った。

【実験】作用電極に GC disk ($d$ = 3 mm)、対極に Pt コイル、参照極に Ag 線を用いた。溶媒にはアセトニトリル、支持電解質には 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate を用いた。電気化学アナライザーを用いて、Py および DiBuPy のラジカルアニオンとカチオンが生成するようなステップ電圧（負→正）を印加し、ECL を発生させた。光ファイバーを使って、分光器を備えた EMCCD カメラに発光を導入することによって、ECL 時間分解スペクトルを記録した。

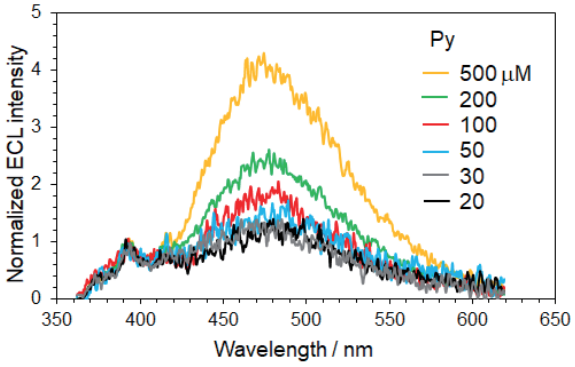



図 1. 異なる Py 濃度における規格化された ECL スペクトル。印加電圧が負から正へとステップした際の最初の 1～2 ms の ECL スペクトル。

【結果】図 1 に、印加電圧を負から正にステップさせた際の、異なる Py 濃度における ECL の初期のスペクトルを示す。390 nm 付近の発光がモノマー由来であり、470 nm 付近のブロードな発光がエキシマー由来である。Py の濃度減少とともに、エキシマーECL 成分が減少し、30 μM と 20 μM における ECL スペクトルは一致した。したがって、30 μM 以下では、ラジカルアニオンとカチオン間の電子移動で生成する励起状態と基底状態のペアによって ECL のモノマーとエキシマー発光の割合が決定されることがわかる。PL 寿命や PL 定常状態スペクトル測定と、この ECL スペクトルから、ECL において生成する励起状態におけるモノマー（M*）とエキシマー（D*）の比は[D*]/[M*] ≈ 1 であることが分かった。発表当日は、実験結果と計算化学的アプローチから、電子移動距離についての考察を行う予定である。


© The Polarographic Society of Japan

# B08　アルカリ水溶液における空気極の反応解析

（[1]京大院工・[2]東工大物質理工）　倪（げい）　佳媛（かえん）[1]・李（り）　昌熹（ちゃんぎ）[1]・宮原雄人（みやはらゆうと）[1]・池澤篤憲（いけざわあつのり）[2]・○宮崎晃平（みやざきこうへい）[1]・荒井（あらい）　創（はじめ）[2]・安部武志（あべたけし）[1]

**【緒言】**ペロブスカイト酸化物と炭素からなる複合触媒は、酸素還元反応（ORR）と酸素発生反応（OER）を活性化するバイファンクショナル触媒として機能することが知られているものの、複合触媒中に存在する炭素材料が触媒活性と耐久性に与える影響を包括的に検討した例は少ない。そこで、本研究ではアルカリ水溶液において、種々の炭素材料とペロブスカイト酸化物からなる酸素電極用複合触媒を用いて、実際にどのような反応が電極上で進行しているかを定量的に解析し、耐久性や活性向上に繋げることを目指して検討を行った。

**【実験】**空気極触媒として、既報と同様の方法で鉄−コバルト酸塩化物 $Sr_2Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3Cl$（以下 SCFOC）を合成した。炭素材料として、カーボンブラック（ECP-600JD、以下 KB）、黒鉛化カーボンブラック（TOKABLACK #3845、以下 TB）および単層カーボンナノチューブ（TUBALLTM、以下 SWCNT）を用いた。触媒活性および耐久性評価には回転ディスク電極を用いた対流ボルタンメトリー法を用いた。作用極には SCFOC と炭素、アニオン交換性イオノマー（AS-4）からなる触媒層、対極には Pt 線、参照極には可逆水素電極（以下 RHE）、電解質には Ar 飽和 1 mol $dm^{-3}$ KOH 水溶液を用いた。また、オンライン電気化学質量分析法（OEMS）を用いて、酸化時に生成する炭酸ガスの定量化を行った。

**【結果】**図 1 に対流ボルタモグラムの測定結果を示す。KB を用いた電極では、1 回目の掃引で低電位領域から酸化電流が観測され、高電位領域での電流値も大きかったが、30 回目の掃引で電流値が大きく減少した。SWCNT を用いた電極でも同様に、酸化掃引サイクルに伴う電流値の減少が認められた。一方、TB を用いた電極では、初期電流値は最も低かったものの、その後のサイクルでも安定した電流値を示すことが分かった。これらの結果は、KB や SWCNT を用いた電極は、電位走査に伴って酸素発生以外に炭素の酸化電流が支配的であるのに対して、TB は酸化耐性が高く、OER が主反応であることを示している。OER と炭素酸化の定量化に関して、講演では OEMS の測定結果についても述べる予定である。

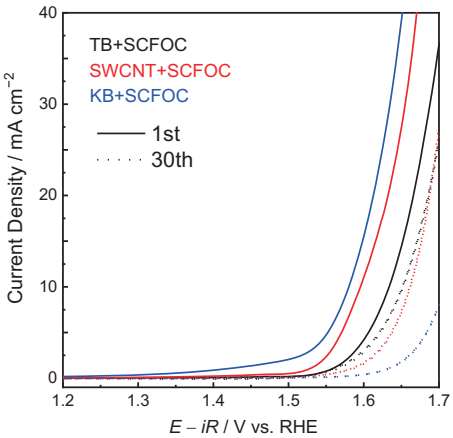



図 1. 異なる炭素と $Sr_2Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3Cl$ を用いた複合触媒の酸素発生ボルタモグラム。電解液：アルゴン飽和 1 mol $dm^{-3}$ KOH 水溶液、電位範囲：1.2〜1.7 V、走査速度：10 mV $s^{-1}$。


© The Polarographic Society of Japan

# B09　イオンのベシクル内濃縮に関する理論的考察と実験的検証

(京工繊大院工芸科学) ○吉田裕美, 大松照政, 石田尚人, 鎌田和希, 山﨑　毅, 山下結子, 前田耕治

【緒言】閉じた内部空間を有するリン脂質小胞(リポソーム, 細胞など)でのイオンの取込み・放出は, 物質輸送をおこなう細胞のモデルとなりえる. これまで, 演者らは, 反対電荷を有する対イオンをリン脂質小胞の外部水相に高濃度に添加することによって, ターゲットとなるイオンを小胞内部に濃縮でき, その濃縮率が対イオンの疎水性や濃度に依存することを見いだしている. 本研究では, 同現象に対する理論的考察を行った.

【結果と考察】疎水性アニオン ($X^-$) を高濃度に添加するとカチオン性蛍光分子 (rhodamine 6G, $R6G^+$) がリン脂質小胞の内部水相に濃縮する現象について考察する. $R6G^+$ および $X^-$ は, 塩化物塩およびナトリウム塩で添加し, $Cl^-$ および $Na^+$ は膜透過しないと仮定する. 浸透圧および pH を調整するため, 小胞内外の水相には高濃度リン酸 buffer ($P^-$) を添加している. 実験より, $R6G^+$ の小胞内への濃縮には, $X^-$ の濃度や疎水性, $P^-$ の濃度が影響することが分かっている. したがって, 小胞への濃縮には, $R6G^+$, $X^-$, $P^-$ が関与すると想定した. 計算では, 次のような概念にしたがった ; ①$R6G^+$ は, $X^-$および $P^-$ をともなって同時に脂質二分子膜内に分配する [1], ②それぞれのイオンのフラックスは膜内イオン濃度と膜電位によって支配される[2,3], ③小胞内部の電気的中性が維持される電位を膜電位とする. Fig. 1 は, $R6G^+$ の濃縮率 ($R_{in/out}$) の時間変化を示したものである. $R6G^+$ の濃縮は, $P^-$ の濃度を増加するほど小さくなり, また一旦濃縮した $R6G^+$ は, 徐々に放出されることが示唆された. これは, $X^-$ の小胞内外の濃度差によって $R6G^+$ が一旦内部水相に濃縮されるが, $X^-$ の濃度差が小さくなった後 $P^-$ の内部から外部への膜透過にともなって $R6G^+$ が徐々に放出されることによって生じる (Fig. 2). 同計算において, $R6G^+$ の濃縮に対する $X^-$ の濃度依存性, 疎水性の影響も矛盾なく説明することができる.

[1] *Langmuir*, 32 (41), 2016, 10678, [2] *Analyst*, 145, 2020, 3839, [3] *BBA-biomembr*., 1863(11), 2021, 183724.

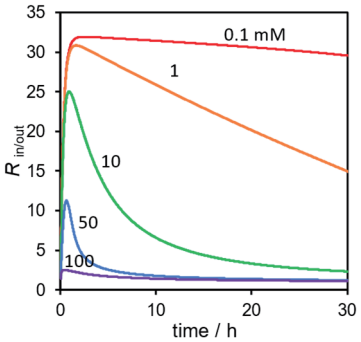



Fig. 1 Accumulation of $R6G^+$ depending on the concentration of $P^-$

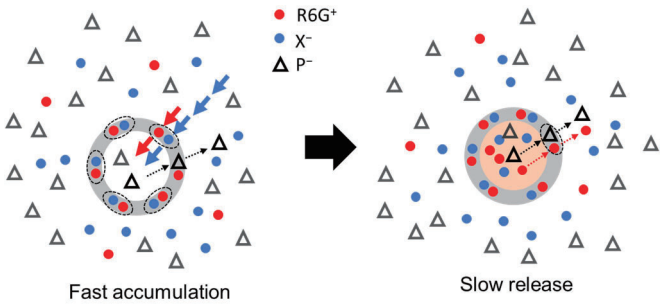



Fig. 2 Accumulation mechanism


© The Polarographic Society of Japan

# ポスター講演

## P01 ~ P41

学生　P01~P37, P40

一般　P38, P39, P41


© The Polarographic Society of Japan

# P01　薄層電解フローセルによる有機フッ素化合物の電量測定

（京工繊大院工芸科学）　○岩崎凌（いわさきりょう）・内田潤也（うちだじゅんや）・山名雄大（やまなゆうだい）・前田耕治（まえだこうじ）・吉田裕美（よしだゆみ）

【緒言】有機フッ素化合物 (PFAS : perfluoroalkyl substances) は，優れた界面活性能や難分解性を有するため，撥水剤や消火剤をはじめ広く利用されてきた．一方，生体への高い蓄積性や細胞毒性を示唆する報告や，難分解性による環境残留性が危惧され，一部の PFAS は製造と使用に規制が設けられている．そのため，環境水や水道水に対し，低い基準濃度が設定されており，オンサイトで簡便に PFAS 測定ができる技術が必要とされている．一般的な PFAS 測定法である LC/MS は検量線を要する事や装置が大型である事からオンサイトでの簡便な測定には適していない．そこで，本研究では，薄層電解フローセルを用いた PFAS の電量測定法を提案する．同法は，イオンの界面移動に基づく電量測定を原理としていることから，検量線を必要とせず目的イオンを定量できる．また，電気化学測定であることから大型装置を必要としない．そこで，本研究では同セルを PFAS 測定に応用することを検討した．

【実験】測定に用いた薄層電解フローセルは，Ag/AgCl 電極とカーボンペースト電極の間に，水相用の流路を形成するテフロンスペーサーと，テフロン多孔膜に 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) を含浸させた有機液膜を挟み込んだ構造をしている．カーボンペースト電極と有機液膜間の電位を一定にするため，カーボンペースト電極上には，導電性高分子ペーストを塗布した．導電性高分子ペーストは，疎水性アニオンである tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate ($TFPB^-$) をドープした poly(3,4-ehylenedioxythiophene),bis-poly(ethyleneglycol) (PEDOT-PEG : TFPB) と acetylene carbon black と poly(vinylidene fluoride) を調合することによって作製した．支持電解質を含む移動相を流しながら PFAS の移動電位を印加した電解セルに，任意のタイミングで，PFAS の一種である perfluorohexane sulfonate ($PFHxS^-$) 試料水溶液 0.5 μL を注入することで測定を行った．

【結果】薄層電解フローセルにおいて $PFHxS^-$ の界面移動を確認するため，水相を停止させ，電解セル内でサイクリックボルタモグラムを測定した (Fig. 1 inset)．約 −0.25 V に $PFHxS^-$ の水相から有機相への界面移動を示す負電流ピークが観察された．−0.25 V よりも負の電位領域で界面移動が生じるため，電量測定する際の印加電位を −0.35 V とした．Fig. 1 は，−0.35 V を印加した電解セルに水相を流し，流路に試料溶液 ($PFHxS^-$, x μM) を 0.5 μL 注入したときに測定された電流ピークである．Fig. 1 ではシャープな電流ピークが得られており，注入した試料溶液濃度に応じて電流ピークが大きくなることが分かった．また，電流ピークを積分して得られた電気量は，注入した $PFHxS^-$ の濃度と体積から見積もった理論値の電気量に相当しており，系統誤差 (n = 5) は，3% 以内であった．したがって，検量線を用いることなく，電量測定によって $PFHxS^-$ の絶対定量が可能である．

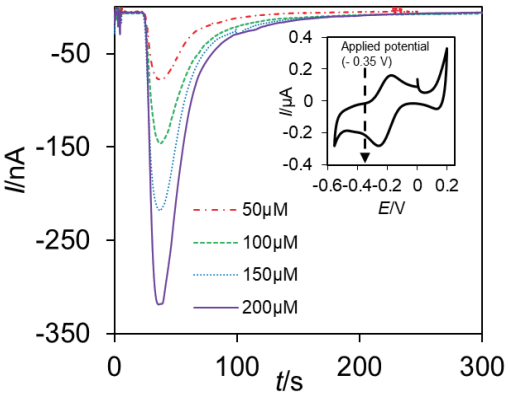



Fig. 1　Current response obtained by injecting 0.5 μl of x μM $PFHxS^-$ solution (x = 50, 100, 150, 200), into the thin layer flow cell. Applied potential: −0.35 V. Flow rate: 0.1 mm $min^{-1}$. (Inset figure) cyclic voltammogram for the transfer of $PFHxS^-$. Scan rate: 20 mV $s^{-1}$. The aqueous mobile phase containing 10 mM $MgCl_2$ as supporting electrolyte.


© The Polarographic Society of Japan

# P02　蛍光性アニオンの脂質二分子膜小胞への分配・濃縮

（京工繊大院工芸科学）　○山下結子，鎌田和希，山崎 毅，前田耕治，吉田裕美

【緒言】脂質二分子膜（BLM）は、生体膜の主要な構成要素であるリン脂質で構成される生体膜のモデルとして広く扱われている。生体膜の分子構造が及ぼす生物機能や薬剤の細胞内移行の理解のため、イオン性物質の BLM への膜透過機構が広く研究されてきた。近年、イオン性物質が対イオンと共に膜へ分配することで、イオンが膜透過するという機構が提案されたが、BLM は数 nm と超薄膜であり、実験的に証明するのは困難とされてきた。当研究室では、BLM においても，膜内の電気的中性を保持するために，蛍光性カチオン性分子は反対電荷を有する共存アニオンとともに膜へ分配することをリポソーム抽出実験と電気化学的手法により証明し、水相｜BLM 系におけるイオン性物質の吸着・分配・イオン対生成の平衡に関する理論式を導出した。本研究では、当研究室が提唱した BLM におけるイオンの分配理論をさらに検証するため、蛍光性アニオンである Fluorescein ($Flu^-$) を用いて BLM への分配・吸着とそれに関する共存カチオンの影響を調査する。

【実験】リポソームによる $Flu^-$ の捕捉量は、リポソームがある場合とない場合の水相中の $Flu^-$ の濃度差から見積もった。リポソームは蛍光測定の妨害となるため、リポソームがない水相を透析膜で仕切り、透析膜の内側の水相を採取し蛍光測定をした。透析膜内側の水相には $1.0 \times 10^{-4}$ M Tris-HCl 緩衝液 (pH 7.0)、$1.0 \times 10^{-6}$ – $1.0 \times 10^{-2}$ M　Bis(triphenylphosphoranylidene) ammonium chloride (BTPPACl)、Tetrapentylammonium bromide (TPenABr)、Tetrabutylammonium chloride (TBACl)、Tetraetylammonium chloride (TEACl)、Tetramethylammonium chloride (TMACl)、$1.0 \times 10^{-6}$ M Na Flu を含む水溶液を添加し、透析膜外側の水相には内側と同じ水溶液と、測定セルのみにリポソームを添加した。$Flu^-$ が透析膜を介して両水相に拡散し、水相－リポソーム間で分配平衡に達するように振とうさせ、その後、リポソームが入っていない内側の水相を採取し、蒸留水で希釈して $Flu^-$ 濃度を蛍光光度計で測定した。

【結果・考察】リポソームによる捕捉量から、見かけ上の分配比 $R$ を計算した。見かけ上の分配比 $R$ は Fig.1 のように、リポソームに捕捉された $Flu^-$ の量 $[Flu^-]^T_{lip}$ と水相中の $Flu^-$ 濃度 $[Flu^-]_w$ によって定義される。Fig.1 に、リポソームによる捕捉量から得られた $Flu^-$ の分配比 $R$ の対カチオン ($X^+$) 濃度依存性を示した。いずれの場合も対カチオン濃度の増加にともなって $R$ が増加した。これは、$Flu^-$ が共存するカチオンとともに BLM へ分配していることを示唆している。また、対カチオンの疎水性度が高くなるほど、低濃度領域から $R$ が増加した。つまり、対カチオンの疎水性度が高くなるほど $Flu^-$ が分配しやすいことを考えられる。

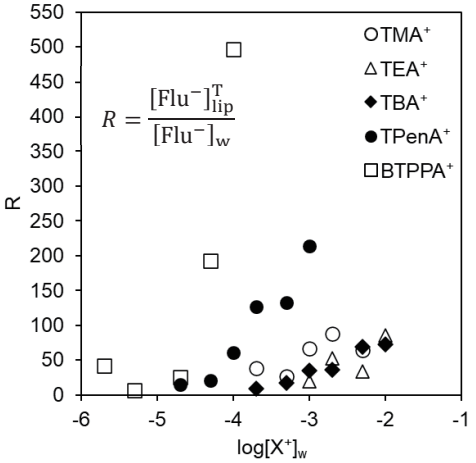



Fig. 1 Dependence of the apparent distribution ratio $R$, on the concentration of cation in aqueous phase $[X^+]w$. $X^+$ = $BTPPA^+$ (□), $TPenA^+$ (●), $TBA^+$ (◆), $TEA^+$ (△), $TMA^+$ (○).


© The Polarographic Society of Japan

# P03　含窒素π共役系多環式化合物であるアザフェナレン類の酸化還元挙動

([1]東工大理・[2]中央大研開機)
○鈴木啓朗[1]・芳賀正明[1,2]・和田雄貴[1]・Pavel Usov[1]・河野正規[1]

【緒言】フェナレニル化合物(Figure 1)は拡張π共役系に特徴的な酸化還元や磁気的性質から広く注目を集めてきた。フェナレニルに窒素原子を導入したアザフェナレニルはフェナレニルより HOMO が低く安定であると考えられる。これまでにアザフェナレン類(Figure 2)の酸化還元挙動については、単に CV 測定での非可逆波のピーク電位が報告されているのみで、その詳細な検討は行われてこなかった。[1,2] そこで、本研究では窒素原子数の異なるアザフェナレン分子の酸化還元でのプロトン共役電子移動の関与について電気化学的手法を用いて詳細に検討した。

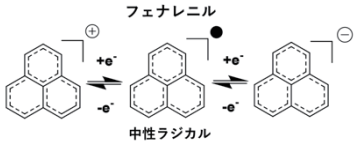



Figure 1. フェナレニル化合物

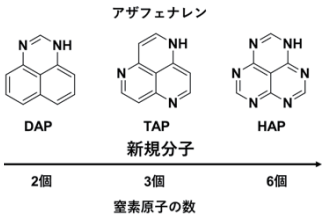



Figure 2. 本研究で取り扱ったアザフェナレン類

【実験】既報の分子である 1,3-ジアザフェナレン(DAP)、1,3,4,6,7,9-ヘキサアザフェナレン(HAP)に加え、新規に合成した 1,4,7-トリアザフェナレン(TAP)の 3 種類の窒素原子数の異なるアザフェナレンの酸化還元挙動について、アセトニトリル中ならびにアセトニトリルと水混合溶媒(1:1 v/v)中での pH の変化によるサイクリックボルタンメトリー(CV) ならびに微分パルスボルタンメトリー(DPV)測定を行った。酸化電位の pH 変化から Pourbaix 図(Figure 3)を作成した。また、アセトニトリル中での薄層セルによる電解 UV-vis 測定, *in situ* 電解 ESR 測定を行い、酸化によって生じる化合物を推定した。さらに、化学酸化を行い生じた化合物の X 線構造から、電極反応を考察した。

【結果】DAP, TAP の電極酸化は ECE 機構で起こる。また、DAP, TAP ともに第一酸化の電位は pH の増加とともに直線的に減少することから、プロトン共役電子移動過程であることが分かった。DAP の *in situ* 電解酸化 UV-vis スペクトル測定で 500nm 付近に中性ラジカルによる新たな吸収帯が観測された。また、*in situ* 電解 ESR 測定によって、生じたラジカル種のシグナル強度が印加電圧に応じて可逆的に増減することを確認した。また、メタノール中での DAP の化学酸化から得られた化学種の X 線結晶構造解析も報告する。

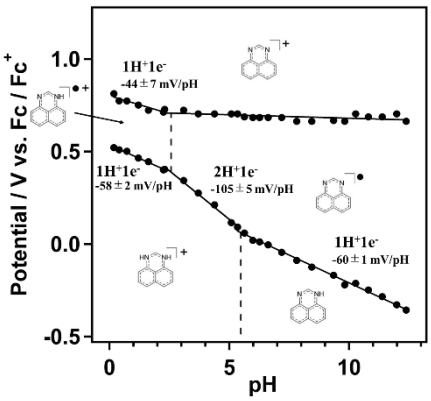



Figure 3. DAP の Pourbaix 図(MeCN-buffer(1:1 v/v)中)

[1] T.Murata et.al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , **2006**, 79, 6, 894–913. (DAP の CV）.

[2] S.Suzuki et.al. , *Inorg.Chem* , **2005**, 44, 8197-8199.（KHAP の CV）


© The Polarographic Society of Japan

# P04　カフェイン酸の紫外線照射下での酸化反応機構の研究

([1]神戸大海事科学・[2]神戸大院海事科学・[3]神戸大院イノベ・[4]神戸大院理)

○北川維人[1]・菅野宙依[2]・松本健嗣[3]・大堺利行[4]・辻野義雄[3]・堀田弘樹[1,2,3]

【緒言】カフェイン酸（Caf）のサイクリックボルタモグラムが、電極への紫外線の照射によって酸化電流が大きく、かつ還元電流が小さくなる特異的な挙動を示すこと、また酸化電子数が非常に大きくなることを報告してきた [1]。側鎖の *trans*-アルケン鎖が紫外線吸収により *cis* 体へと異性化することが知られており [2,3]、さらに *cis* 体がエスクレチンへと変化する反応過程も知られている [3]。本研究では、これらの知見を基に Caf の紫外線照射下での酸化反応機構を調べた。

【実験】*cis*-Caf は、0.25 mM *trans*-Caf, 0.1 M クエン酸-クエン酸ナトリウム緩衝液（pH 6.0）を含む水/メタノール（MeOH）(50/50, v/v) に紫外線を照射することで生成させた。照射後の溶液を HPLC で分離分析した。溶離液には、0.085% (v/v) ギ酸と 42.5 mM KCl を含む水/MeOH (85/15, v/v) を用いた。検出にはフロー全電解セルを用い、サイクリックボルタンメトリーとクーロメトリーを行った。また、エスクレチンについても同様に分析を行った。

【結果】図 1 の *trans*-Caf のボルタモグラム（a）に比べ、エスクレチン（b）や *cis*-Caf（図 2）は高い酸化還元電位を持つことが結果より分かった。また、エスクレチンの還元電流が酸化電流より小さいことから、不可逆な後続反応を行うものと考えられる。*trans*-Caf に紫外線を当てた場合のボルタモグラムの不可逆性の一因と考えられる。クーロメトリーの結果から、*trans*-Caf の酸化電子数が 2.0 であるのに比べ、*cis*-Caf やエスクレチンは 2 倍以上の 4.4 であった。このことから *cis*-Caf やエスクレチンの酸化が、ヒドロキノン−キノン対の単純な電子移動ではなく、後続反応を含むことが示唆された。講演では LC-MS による解析結果についても述べる予定である。

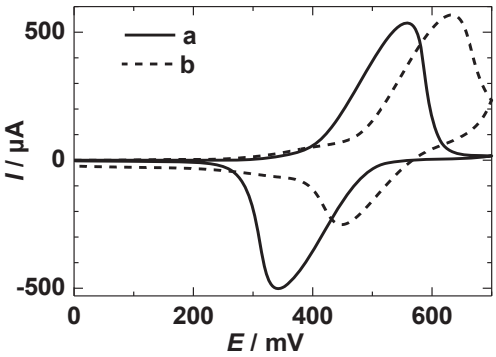



図 1. (a) 0.25 mM *trans*-Caf、(b) 0.25 mM エスクレチンのサイクリックボルタモグラム。掃引速度 5.0 mV $s^{-1}$。

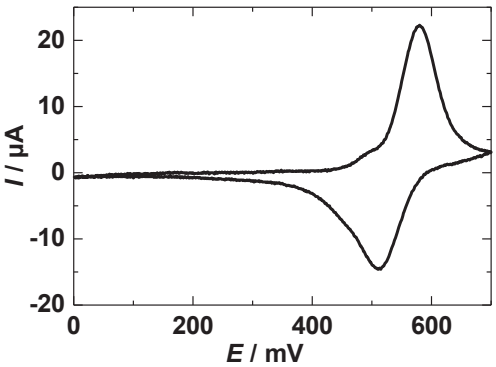



図 2. *cis*-Caf のサイクリックボルタモグラム。掃引速度 50 mV $s^{-1}$。

1. 堀田ら, 第 77 回分析化学討論会, A1001.
2. G. Kahnt, *Phytochemistry*, **1967**, *6*, 755.
3. F. Parrino, et al., *Appl. Catal. B*, **2016**, *182*, 347.


© The Polarographic Society of Japan

# P05　アンペロメトリーを用いた豚精子活性評価

（[1] 東北工大院工・[2] センスチップ（株）・[3] 山梨大学・[4] 東北大学）
○照井悠真[1]・熊谷龍馬[1]・伊藤隆広[2,4]・古林庸子[2,4]・
井上（安田）久美[2,3]・末永智一[2,4]・葛西重信[1]

**【緒言】**近年、体外受精技術は、不妊治療分野で使用される重要な手法であり、畜産分野においても受精率、妊娠率の向上のため研究が進んでいる。受精卵に関しての評価方法はタイムプラス顕微鏡を利用した評価法や胚の呼吸活性評価法が確立されている。しかし、精子に関しては運動評価法があるが、顕微授精に関する評価で通常の評価の使用はない。本発表では、豚精子数のアンペロメトリー評価について検討した結果を報告する。

**【実験】**宮城県畜産試験場から購入した豚（デュロック種）精子（約 $10^8$ sperms/mL）を 11.4 mM グルコース含有リン酸緩衝溶液（pH = 7.4）と混合し 1/10, 1/100 の濃度の精子を分注した。シャーレ（$\phi$ = 29 mm）内に測定溶液として 11.4 mM グルコース含有リン酸緩衝溶液を 1.8 mL 入れた。作用電極に 白金微小電極 （$\phi$ = 20 μm） を使用し、印加電圧 -0.5 Vvs.Ag/AgCl に保持し、酸素還元電流のアンペロメトリー計測を開始した。計測開始後、約 120 s で分注した精子サンプル 200 μL （約 $10^8$, $10^7$ ,$10^6$ sperms/mL）を滴下し、サンプリングタイム 0.1 s で 500 s 間計測し比較した。

**【結果】**図 1 は精子サンプル滴下前後のアンペログラムを示す。矢印 A は精子サンプルを滴下した時刻を示し、B 区間の電流値の平均と精子滴下直前の Base 電流値の差を $\Delta I$ とし、$10^7$ sperms/mL を図示した。$\Delta I$ はそれぞれ精子濃度が高い順に約 4.3, 3.6, 2.9 nA となり酸素濃度に換算すると、約 230, 190, 160 μM となった[1]。このことより精子数に依存した酸素消費が得られ、生存率評価の可能性が示唆された。今後は、豚精子の前進速度計測法について検討予定である。

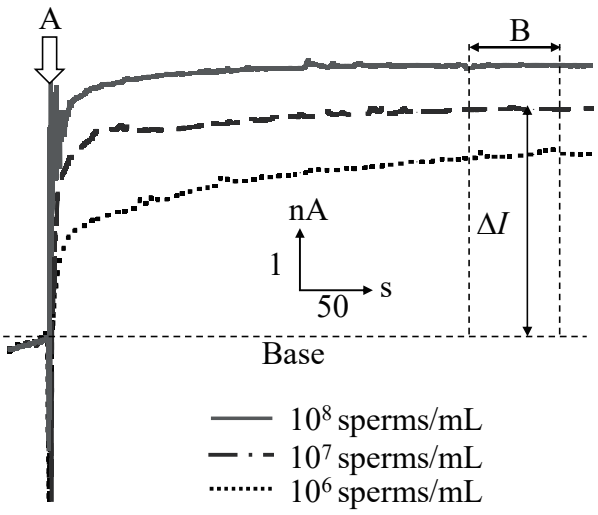



図 1. 滴下した精子サンプルを変化させたときのアンペログラム（滴下直後の還元電流値を Base に規格化）

**【参考文献】**

[1] S.Kasai, A.Prasad, R.Kumagai, K.Takanohashi, Scanning Electrochemical Microscopy-Somatic Cell Count as a Method for Diagnosis of Bovine Mastitis, Biology, 11(4), 549, (2022), https://doi.org/10.3390/biology11040549.


© The Polarographic Society of Japan

# P06　ハイドロゲルに包埋したゼブラフィッシュ胚の呼吸活性の多点電気化学による測定

([1] 兵庫県大院理・[2] 兵庫県大先端医療工学研究所)
○石川蓮珠[1]・寺尾和輝[1]・鈴木雅登[1,2]・安川智之[1,2]

**【緒言】**化学物質の安全性評価法に魚類胚急性毒性試験がある．この試験では，化学物質に曝露した際の魚類胚の死亡数から得られる半数致死濃度を指標とし安全性を評価している．我々は，ゼブラフィッシュ胚周辺の酸素濃度から呼吸活性を測定する方法を開発してきた．この方法を用いると，化学物質の影響を酸素消費速度から迅速かつ定量的に検出可能であると示してきた*．しかし，計測中に胚が移動すると胚近傍に形成された酸素濃度勾配が乱れ，正確な測定が難しい．本研究では，アガロースゲル薄膜中に胚を包埋し，電極上に固定して胚近傍の酸素還元電流を測定した．

**【実験】**測定には Bio-LSI チップを用いた．Bio-LSI は，400(20×20)電極(ϕ40 μm)を有し，電流からイメージを取得できる．対極に Pt 線，参照極に Ag|AgCl 電極を用いた．Bio-LSI 上に胚をアガロースゲルで固定した．400 個の作用極の電位を 10 秒間 0 V vs. Ag|AgCl で保持した後，-0.5 V にステップして 20 秒間保持した．電位ステップ 20 秒後の電流からイメージを作製した．評価化学物質にはバリノマイシン(Val)を用いた．

**【結果】**図 1 に胚を電極上に包埋した際の顕微鏡写真，8 μM Val 添加直後および添加 120 分後の電流イメージを示す．Val 添加直後の酸素還元電流イメージ(図 1 中央)において，左下，右上部の電流が小さいことがわかる．この領域は，胚の存在位置と一致する(図 1 左)．これは，胚の酸素消費および胚による電極への酸素拡散阻害に起因する．添加 120 分後 (図 1 右)では，低電流領域の広がりが観察された．これは，胚の酸素消費速度が増加し，胚近傍の酸素濃度が減少したためである．Val は酸化的リン酸化における ATP 合成を阻害する脱共役化剤である．よって，Val を添加すると ATP 合成量を維持するために，酸素消費速度が増加する．測定中，胚は電極上で全く移動しなかった．これは，ゲルによる胚の移動の抑制を示す．また，包埋中に胚は卵膜内で運動していた．以上よりアガロースゲルによる胚の包埋で，胚を生存させたまま酸素消費量を評価できることが明らかになった．

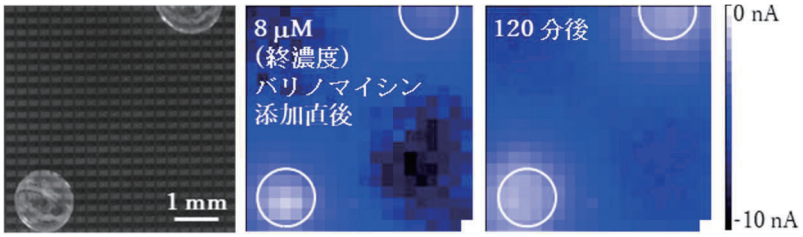



図 1. (左) 電極アレイ上にゲル薄膜で固定された胚の顕微鏡写真. 左下，右上に胚が観察される． (中央) 8 μM バリノマイシン添加直後の電流イメージ．酸素濃度が低い領域ほど黒→青→白と明るい色で表示される．白丸で囲んだ部分に胚が存在する．(右) バリノマイシン添加から 120 分後の電流イメージ．

**【参考文献】**

* 鈴木雅登ら，*分析化学*, 2021, **70(9)**, 535-540


© The Polarographic Society of Japan

# P07　シクロデキストリンとイミダゾリウムからなる共晶イオン液体を溶媒としたビオロゲンの酸化還元応答

（長崎大院工）　○古賀成美・田原弘宣・村上裕人

【緒言】シクロデキストリン(CD)は内部に疎水性のキャビティを有し，様々な分子をゲストとして包接させることができる機能性材料である。この包接能は難溶性ゲスト分子を可溶化させたり，不安定ゲスト分子を安定化させたりすることにも役に立つ。我々は，融点の高いイオン性化合物であるアルキルイミダゾリウムと CD を混合することで，CD とアルキルイミダゾリウムの双方よりも低い融点を持つ深共晶イオン液体(CD-DEILs)が作製できることを見いだした。CD-DEILs は室温で液体であり，高濃度 CD の溶液でイオン伝導性も有しているため，酸化還元活性ゲストの電気化学に興味が持たれる。本研究では，CD-DEILs を溶媒としたビオロゲンの酸化還元応答について調査した。

【実験】CD として $\alpha$-CD，$\beta$-CD，$\gamma$-CD の 3 種類を用い，それぞれの CD と[BMIM][Br]がモル比で 1:20 となるように X-CD-DEIL (X = $\alpha$，$\beta$，$\gamma$)を調製した。ジブチルビオロゲン臭化物塩([BV][Br]$_2$)を 10 mM になるように X-CD-DEIL へ溶解し，溶液は 60℃真空下で一晩撹拌しながら水分を除去した。CV 測定における作用極は Au ディスク電極($d$ = 100 μm)，参照極はバイコールガラスで液絡させた Ag/AgCl sat'd KCl aq，対極は Au コイルを用いた。

【結果】図 1 には $\beta$-CD-DEIL と，比較のために 0.1 M KCl グリセリンを溶媒とした BV の CV を示した。グリセリン中での 2 電子目の波形は，電極上に析出した BV の 2 電子還元体が酸化溶解したことによる波形である。$\beta$-CD-DEIL 中では可逆性の良い CV が得られたことと，酸化還元電位がグリセリンに比べて大きく正にシフトしていることから，BV の還元体が $\beta$-CD に包接していることを示唆している。ポスター発表では，他の CD-DEIL やアルキル基の長さを変えたビオロゲンの CV の結果も含めて考察する。

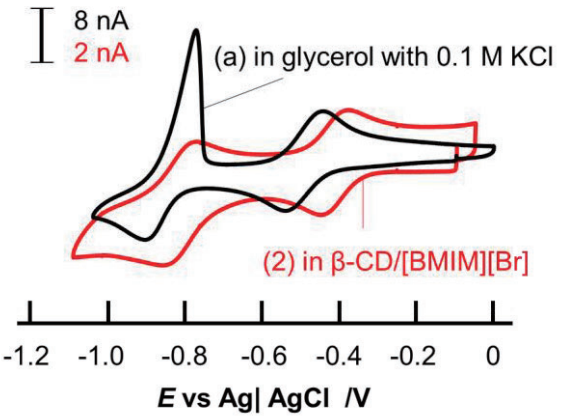



図 1. 10 mM [BV][Br]$_2$ の CV (50 mV/s 25℃), (a) 0.1 M KCl を電解質としたグリセリン中 (b) $\beta$-CD-DEIL


© The Polarographic Society of Japan

# P08　銀共存下での白金ナノ粒子修飾電極の作製と電極触媒特性

（京大院工）　○内藤拓真（ないとうたくま）・小山宗孝（おやまむねたか）

**【緒言】**貴金属ナノ粒子は高い電極触媒能を持つため、燃料電池用触媒や電気化学分析などに利用されている。われわれのグループでは、卑金属材料を貴金属イオン水溶液に浸漬するという簡便な操作により、酸化還元電位差を利用して貴金属ナノ粒子を表面修飾する方法について検討している。その中で、白金ナノ粒子のニッケル表面修飾については、ニッケルを白金イオン水溶液へ単に浸漬するだけでは進行しにくいが[1]、ニッケル表面に銀を修飾した後に塩化白金（Ⅱ）酸カリウム水溶液中で処理すると効果的に白金を修飾できることをすでに報告している[2]。そこで本研究では、銀共存下で白金修飾が促進される機構の解明と高い電極触媒能の発現を目的として、銀ディスク電極への白金修飾や、塩化銀が懸濁する硝酸銀・塩化白金（Ⅱ）酸カリウム混合水溶液中でのニッケル線表面への白金修飾について検討した。

**【実験】**塩化白金（Ⅱ）酸カリウム（$K_2PtCl_4$）水溶液中に直径 3.0 mm の銀ディスク電極を浸漬して、酸化還元電位差による白金修飾を試みた。また、直径 0.30 mm のニッケル線をアセトン，1.0 M 塩酸で順に超音波洗浄した後、硝酸銀・$K_2PtCl_4$ 混合水溶液中に 10 分間浸漬する方法でも電極を作製した。電気化学特性については、作製した電極を作用電極として 1.0 M エタノールを含む 1.0 M NaOH 水溶液中でサイクリックボルタモグラム（CV）を測定して評価した。

**【結果】**まず、銀ディスク電極を $K_2PtCl_4$ 水溶液に浸漬して作製した電極を用いて CV を測定した。その結果、白金に由来する大きなエタノールの触媒酸化電流が−0.3 V 付近に観測されたが、その増大は 0 V より正の電位で銀由来の酸化還元反応を経た多重掃引時のみに見られた。そのため、銀を基板電極として用いた調製法では、銀表面に白金を充分修飾できるものの、白金の大きな電極触媒電流を得るためには銀の酸化還元を行う必要があるので、電極触媒の構築には適していないことがわかった。

次に、塩化銀が懸濁する硝酸銀・$K_2PtCl_4$ 混合水溶液中でニッケル線を処理して作製した電極で CV を測定すると、白金に由来するエタノールの触媒酸化電流が観測できた。この電流値はニッケル線を $K_2PtCl_4$ 水溶液のみに浸漬し作製した電極に比べて約 27 倍大きな値であった。また、すでに報告しているニッケル表面に銀を修飾したのちに白金修飾をした場合の電流値と比べても 2 倍程度大きな値であった。この結果から、塩化銀が懸濁した混合溶液を用いる方法は、酸化還元電位差を利用した白金ナノ粒子の修飾と電極触媒特性の向上に有効であることが明らかになった。

[1] Y. Kobayashi, H. Yoshida, S. Ahn, G. Chang, M. Oyama, *ACS Appl. Energy Mater.,* **2**, 2337 (2019).

[2] F. Sato, S. Funo, Z. Cai, G. Chang, Y. He, M. Oyama, *Electrochem. Commun.,* **124**, 106939 (2021).


© The Polarographic Society of Japan

# P09　ホルマザン色素の酸化還元反応に基づいた電気化学的生菌検出

（[1] 阪公大院工・[2] 阪府大工）○池田 光[1]・床並 朗[2]・山本陽二郎[1]・定永靖宗[1]・椎木 弘[1]

**【緒言】**一般生菌数は，医療，製薬や食品分野での衛生・品質管理において必要不可欠な指標であり，平板培地上で細菌が増殖して形成されるコロニーの計数によって評価されている．しかし，培養時間が長い（48 時間）ため，迅速な評価法の開発が切望されている．テトラゾリウム塩の 3-(4,5-di-methylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide（MTT）は可溶であり黄色の水溶液として得られる．また，細胞膜透過性を有し，NADH から電子を受け取って MTT formazan に還元される．MTT formazan は不溶であるため細胞内に沈着して紫色を呈する．このような MTT の呈色反応を利用したアッセイは細胞の生存率や増殖率の評価に広く用いられている．本研究では，MTT の電気化学特性に着目し，その生菌計測への適用について検討した．

**【実験】**大腸菌分散液を 0.50 mM MTT 含有 NB 培地 1.0 mL に加え 1 時間培養した．培養液を遠心分離して得た沈殿を洗浄し，超純水に分散した分散液 5.0 μL を ITO 電極（直径：2.0 mm）に滴下した．その後，ヒートガンの熱風で乾燥させ formazan を電極に固相化した．作用極に ITO 電極，対極に Pt コイル，参照極に Ag|AgCl を用いて，リン酸緩衝液（pH7.0）中でサイクリックボルタンメトリ（CV）を行った．

**【結果】**電位掃引を行うと，+0.10 V（vs. Ag|AgCl），及び+ 0.75V に 2 つの鋭い酸化ピークが観測された（Fig. 1）．この 2 つの電流応答は，下式の反応に基づく．[1)]

(*I*)　MTT + $e^-$ ⇄ MTT˙（中間体）

(*II*)　MTT˙ + $H^+$ + $e^-$ ⇄ formazan

酸化電流は掃引速度と比例関係であったことから，得られた電流応答は電極に吸着した formazan，すなわち細胞内に沈着した formazan に起因すると考えられる．これらの電流応答は電極に吸着した菌数の増加と共に増大した．

以上の結果より，formazan の電流応答に基づいて生菌数の計数が可能であることが示唆された．

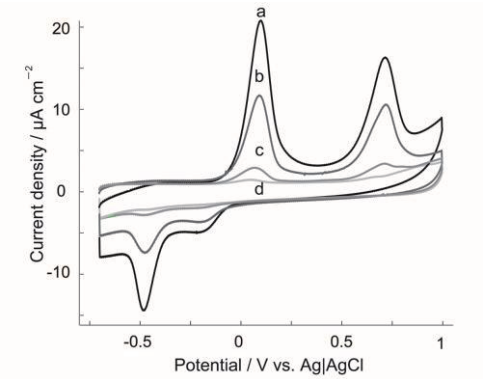



Fig. 1 CVs of formazan which *E. coli*, whose viable cell density is (a)5.5×$10^6$ (b)×$10^5$ (c)×$10^3$ and (d)0 CFU $mL^{-1}$ respectively, during incubation for 1h at 310K with 0.50 mM MTT.

1）E. P. Marques, J. Zhang, Y.-H. Tse, R. A. Metcalfe,W. J. Pietro, A. B. P. Lever, *J. Electroanal. Chem.*, **395**, 133-142 (1995).


© The Polarographic Society of Japan

# P10 High Sensitive Alcohol Gas Detection Based on PQQ-ADH electrode reaction with MWCNT-Modified CNF Film Platform

（[1]佐賀大院理工・[2]京都大院農・[3]熊本大工）○Citra Dewi Rakhmania[1]・宋和慶盛[2]・北隅優希[2]・白井 理[2]・志田賢二[3]・冨永昌人[1]

**Introduction** Skin gas can be used for a biomarker as an early disease detection. However, because skin gas is composed of ppb-level mixed gas, a highly sensitive and selective detectors are required for disease detection. In this study, we developed an ethanol skin gas detector utilizing a PQQ-ADH (pyrroloquinoline quinone-dependent alcohol dehydrogenase) enzyme-modified CNF (cellulose nanofiber) electrode.

**Experiment** Three-electrode system was prepared on the same CNF film by casting a MWCNT (multiwall carbon nanotubes). The working electrode was then modified with the PQQ-ADH. Electrochemical measurements were performed by using cyclic voltammetry (CV) and potential amperometry.

**Result and Discussion** The catalytic oxidation current based on a direct electron transfer between the PQQ-ADH and MWCNT was observed from -0.1 V when ethanol was added (Figure 1). However, in the absence of ethanol (broken line), there was no catalytic current. The heme-c containing in the PQQ-ADH showed one couple of redox reaction around 0 V. From the redox peak area, the adsorbed PQQ-ADH was estimated to be 1.8 x $10^{-13}$ mol $cm^{-2}$, which was only 10% of monolayer level.

PQQ-ADH modified CNF electrode was then used for amperometry measurement (Figure 2). The current value increased proportionally from ca. 25 ppb as the increasing concentrations of ethanol gas up to 25 ppm.

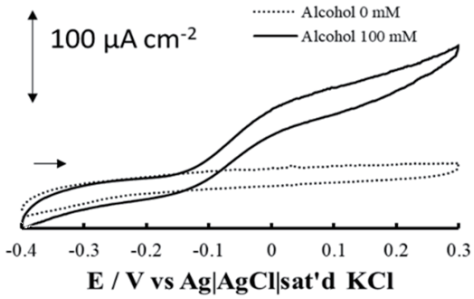



**Figure 1.** CV results at the PQQ-ADH/MWCNT modified CNF electrode in 0.1 M acetate buffer (pH 5.5) with 2 mM $CaCl_2$ in the presence (solid line) and absence (broken line) of 0.1 M ethanol. Potential scanning rate: 10 mV $s^{-1}$.

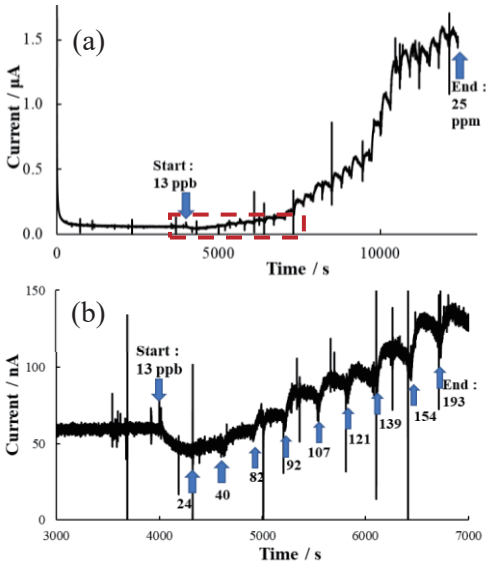



**Figure 2.** (a) Amperometric results for ethanol gas detection at the PQQ-ADH/MWCNT modified CNF electrode. Working electrode potential was 0 V. (b) Magnified part of Figure 2(a).


© The Polarographic Society of Japan

# P11 Power Generation of Stick-Shaped Microbial Fuel Cells Operating in a Sediment

(1 佐賀大院理工・2 佐賀大分析センター)
○Chanifah Hidaya[1]・Noriko Ryuda[2]・Masato Tominaga[1]

**Introduction** Microbial fuel cell (MFC) produces electricity generation as an alternative renewable energy. The MFC can be applied to waste water or sediment such as paddy fields. Many types of MFC have been used in a previous research, however the MFC setup in sediment has still troublesome. In this study, we developed a stick-shaped MFC that could be easily set up in a sediment.

**Experiment** The stick-shaped MFC was constructed from 15 cm plastic cylinder (ID: 2.5 cm). Air cathode (1 $cm^2$) was set on the top of the plastic cylinder (Fig. 1). An anode electrode was made of carbon felt (50 $cm^2$, thickness 2 mm) modified with 5% ketjen black, which was set at the plastic cylinder bottom. Ti wire was used as a current collector. 5 kΩ resistance was used for external resistance. The used sediment in this study was obtained from creek.

**Result and Discussion** The stick-shaped MFC was operated in an incubator (28 °C) for five months. In the first two months, ca. 350 mV voltage was observed (Fig. 2). Moreover, the voltage gradually increased and reached to be 400 mV and continued until 5 months later. The current also increased from 0.5 to 2.5 mA in 4 months. However, the current decreased to 2.3 mA at the 5 months later. As a conclusion, the highest voltage, current, and power density achieved during the 5 months operation were ca. 400 mV, ca. 2.5 mA, and 0.35 mW, respectively. When we focused on the anode and cathode potentials, the anode potential started at ca. -50 mV (vs Ag|AgCl| saturated KCl) in the early stage (within 20 days) and then reached a constant value of ca. 400 mV (Fig 3). This anode behavior would be due to biofilm development. Cathode potential was stable at ca. 0 mV from the initial stage.

The stick-shaped MFC applied in a paddy field. The voltage was gradually increased and reached a constant value of ca. 500 mV.

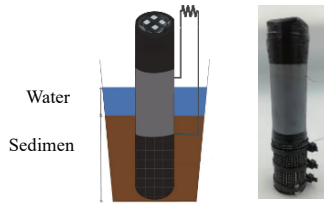



Fig. 1. Schematic illustration and photo of the stick-shaped MFC.

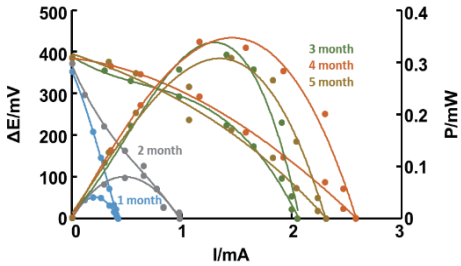



Fig. 2. Polarization curves of the stick-shaped MFC.

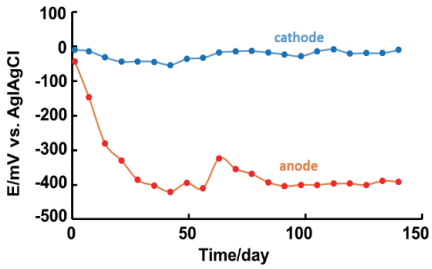



Fig. 3. Cathode and anode potentials of the stick-shaped MFC.


© The Polarographic Society of Japan

# P12　金属ナノ構造体の電気化学特性を利用した微生物検出法の開発

（[1] 阪公大院工・[2] 阪府大工）
○中村 祥吾[1]・中尾 彰宏[2]・板垣 賢広[1]・西井 成樹[1]・定永 靖宗[1]・椎木 弘[1]

【緒言】従来の細菌検査では，充分な選択性や感度を得るために分離や増菌の培養工程を必要とし，判定までに最低でも数日要する。従って，迅速な検査を実現する新しい検出法の開発が切望されている。そこで本研究グループでは，金属ナノ粒子からなる高感度標識を開発し，検査の迅速化を目指している。これまでに，アニリン類縁体と金属イオンの混合水溶液において，重合反応とナノ粒子生成反応が同時に進行することを見出し，この反応を利用して金属ナノ粒子を内包した導電性高分子粒子の形成に成功した。このナノ構造体が，金属種や導電性高分子に基づいた特徴的な電気化学特性を示したことから，この構造体を電気化学標識とした細菌の検出を試みた。

【実験】1 %塩化金酸水溶液に *m*-トルイジンを加えて攪拌し，金ナノ粒子とポリ *m*-トルイジンからなるハイブリッドの分散液（AuNP/PmTD）を得た。[1)]この分散液に 25 % グルタルアルデヒドを加え攪拌した。さらに，抗 *E. coli* O26 抗体を添加して攪拌し，ナノ構造体に抗体を導入した。このように作製した標識溶液を *E. coli* O26 懸濁液と混合し，10 分間攪拌した。遠心分離によって未結合の標識を除去し，標識細菌を得た。カーボンインクおよび銀インクを用いて樹脂基板上に作用極，参照極と対極を配置したスクリーン印刷電極上に標識細菌分散液を滴下し，真空乾燥させた後，リン酸緩衝液（200 mM, pH 7.0）中で微分パルスボルタンメトリを行った。

【結果】AuNP/PmTD に抗 *E. coli* O26 抗体を導入することで，*E. coli* O26 への特異的な結合が可能となる。Fig. 1 に AuNP/PmTD で標識した *E. coli* O26 のボルタモグラム（DPV）を示す。–0.4 V に AuNP/PmTD に由来する電流応答が得られた。この応答は菌数の増加とともに増大した。菌数に対してピーク電流値をプロットすると，正の相関が得られた（$R^2$＝0.9802）。以上の結果より，AuNP/PmTD は電気化学標識として機能し，電流応答から細菌の定量が可能になった。さらに，他の導電性高分子や金属ナノ粒子を用いて標識の作製を試みた。これらの標識の電気化学応答性に着目した計測について同様に検討した。

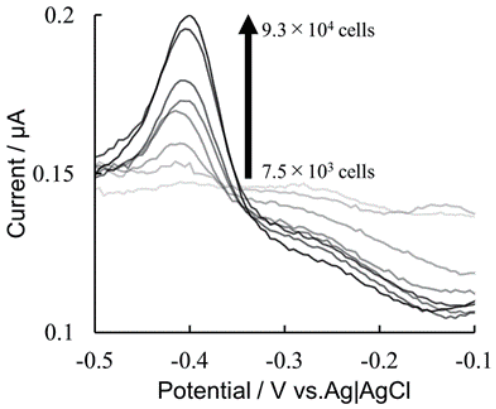



Fig. 1 DPV of the labeled *E. coli* O26 in phosphate buffer (pH 7.0).

1)　S. Tanabe, *Anal. Chem.*, **94**(31), 10984-10990 (2022).


© The Polarographic Society of Japan

# P13　第二高調波発生を用いたイオン液体｜電極界面の界面構造ダイナミクスの解析

（京大院工）○馬場 皓大・横山 悠子・作花 哲夫・西 直哉

【緒言】イオン液体(IL)は、広い温度領域で液体であり広範囲の電位窓を持つことから、リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタの電解液への応用が期待されている。IL の界面構造ダイナミクスは界面で起こる酸化還元反応・充放電過程に大きく影響を与えるため、IL を電解液として応用するためにはその界面構造ダイナミクスを知ることが重要である。

IL の電気二重層は界面電位差の変化に対して緩慢に構造緩和する[1-3]。本研究では電極表面の帯電状態を鋭敏にプローブする手法として第二高調波発生（SHG）に注目した。SHG は、同じ角周波数 ω の二つの光子と物質との相互作用により、倍の ω（波長 λ が 1/2）の一つの光子が発生する非線形光学現象である。反転対称性を持つバルク相から SHG は発生せず、反転対称性の崩れた界面のみから選択的に信号を観測できる。電解質水溶液｜電極界面の SHG 研究はこれまでに報告されている[4,5]が、IL｜電極界面や界面ダイナミクスに SHG を適用した例はない。本研究は IL｜電極界面の充放電過程を電気化学 SHG により追跡することを目的とした。

【実験】IL の構成カチオンには 1-ethyl-3-methylimidazolium ($C_2mim^+$)、trioctylmethylammonium（$TOMA^+$）、構成アニオンには $BF_4^-$、bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($TFSA^-$)を用いた。ϕ3 mm の金ディスクを作用極、Pt 線を対極、Ag/AgCl 線を擬似参照電極に用いた。測定セルはステージを介して実験台に固定し、位置・傾きを微調整した。用いた Ti:Sapphire パルスレーザーの波長は 775 nm、パルス幅は 150 fs、パルスエネルギーは 600 μJ、繰り返し周波数は 1 kHz であった。レーザー光を IL｜電極界面に入射角 60° で集光照射し、発生した SH 光はモノクロメーターで分光、光電子増倍管で検出し、フォトンカウンターで単一光子計測した。そのカウント数を測定値（$I_{shg}$ / cps）とした。

【結果】Fig. 1 にマルチ電位ステップに対する SH 光子数変化の時間推移を示す。電位は 0.0 V と−0.8 V に 500 s ごとにステップさせ、3 回以上の結果を平均して示した。$C_2mimBF_4$ と $C_2mimTFSA$ の場合、負方向への電位ステップ後（0.0 V → −0.8 V, Fig. 1a）の SH 光子数は減少し、正方向（−0.8 V→ 0.0 V, Fig. 1b）では増加した。TOMATFSA ではそれとは逆の傾向を示した。$I_{shg}$ は、界面の帯電していない pzc（point of zero charge）付近で最小となることが知られており[4,5]、この IL による $I_{shg}$ 増減の違いは pzc の違いを反映していると考えられる。

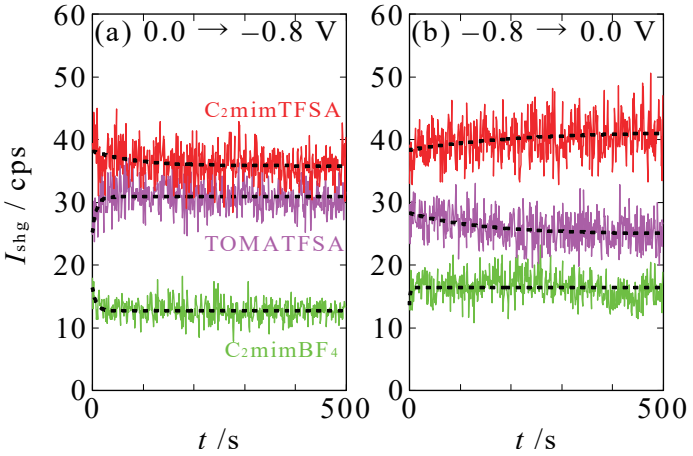



Fig.1. Time variance of SH photons against the multi-potential steps for the (a) negative and (b) positive step. The dashed black lines are fitting curves.

$I_{shg}$ の緩和を単一指数減衰関数によりフィッティングし（Fig. 1 黒破線）、緩和の時定数 τ を求めた。$C_2mimTFSA$ と TOMATFSA は数秒から数百秒の緩慢緩和を示した。それらの緩和時間は、正ステップ後のほうが負ステップの場合と比べて大きくなった。これらは、ESPR 測定から得られた傾向と一致した。$C_2mim^+$を用いた IL では、緩和時間は $C_2mimBF_4 \ll C_2mimTFSA$ となっており、アニオンサイズの増大に伴い緩和時間も増加したと考えられる。

【参考文献】[1] S. Makino, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.*, **2011**, 13, 1365. [2] N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 11615. [3] S. Zhang, N. Nishi, T. Sakka, *J. Chem. Phys.*, **2020**, 153, 044707. [4] C. H. Lee, R. K. Chang, N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.*, **1967**, 18, 167. [5] P. Xu, A. Huang, J. Suntivich, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, 11, 8216.


© The Polarographic Society of Japan

# P14　直接電子移動型 NAD 再生系と NAD 依存性酵素の共役に関する生物電気化学的検討

（京大院農）
○槇塚太紀・宋和慶盛・北隅優希・片山志織・由里本博也・阪井康能・白井　理

**【緒言】**ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド（NAD）は，様々な脱水素酵素の補酵素として機能し，異化代謝における重要な役割を担っている．多様なバイオテクノロジー（電池・センサ・リアクタ）に応用するため高速な NAD 再生系の構築が求められる．メタノール資化性菌 *Methylorubrum extorquens* AM1 由来のギ酸脱水素酵素（FoDH1）は $NAD^+$/NADH 酸化還元対の相互変換触媒能を有し，直接電子移動（DET）型酵素電極反応が可能であるため，NAD 再生系に利用できる酵素として注目されてきた．FoDH1 は α サブユニット（110 kDa）と β サブユニット（60 kDa）から構成され，前者が二酸化炭素/ギ酸の相互変換を，後者が $NAD^+$/NADH の相互変換を触媒する．先行研究で本酵素の立体構造が明らかになり，酵素内や DET 型酵素電極反応における電子移動反応機構が考察されてきたが，酵素工学的研究は十分に行われていない[1]．さらに，NAD 再生系の構築を目指す場合，β サブユニットの単独発現体（FoDH1B）が生物電気化学的に有望だと考えられる．そこで本研究では，FoDH1 の発現系構築と FoDH1B の作製を行い，より効率的な DET 型 NAD 再生系の創出を試みた．

**【実験】***M. extorquens* AM1 を宿主とした FoDH1 をコードする遺伝子（*fdh1*）の破壊株を利用し，FoDH1 の α サブユニットの C 末端に His-tag を付加した組換え体（rFoDH1）と β サブユニットの C 末端に His-tag を付加した FoDH1B の発現系を構築した．NADH の DET 型触媒電流を観測した既報[1]を参考に，正電荷を有する 4-アミノチオフェノール（4-ATP）を金多孔質電極（PGE）に修飾し，4-ATP/PGE を作製した．本電極に rFoDH1 と FoDH1B を吸着させ，1 M リン酸緩衝液（pH 8.0）中，25 °C，Ar 雰囲気において電気化学測定を行った．

**【結果】**rFoDH1 と FoDH1B を修飾した 4-ATP/PGE において，NADH の酸化に伴う DET 型触媒電流を確認できた（図 1）．FoDH1B においてより大きな触媒電流が得られた要因として，酵素サイズの減少や酵素配向の改善による有効酵素吸着量の増大が考えられる．一方，両者の触媒ボルタモグラムの形状にも違いが確認できたことから，異なる DET 型反応機構を持つことが示唆された．当日は，本ボルタモグラムの速度論的解析結果や，本反応系を NAD 依存性酵素と共役した結果についても報告する．

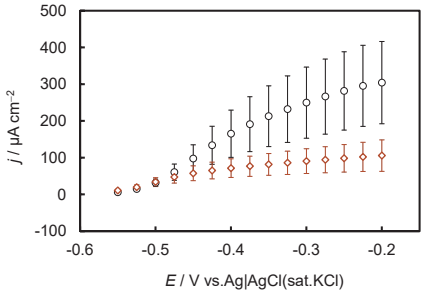



図 1　各種変異体の触媒ボルタモグラム
黒丸：FoDH1B　赤四角：rFoDH1
NADH 50 mM

(1) T. Yoshikawa et al., *Chem. Comm.*, **58**, 6478 (2022).


© The Polarographic Society of Japan

# P15　ITO 電極/シロキサン膜/ビオロゲン系の単分子膜構造の制御と酸化還元挙動

なかい さえ　さがら たかまさ
(長崎大院工)　○中居 沙映・相樂 隆正

【緒言】　表面上にレドックス種の単分子膜を固定化した ITO 電極は、透過分光同時モニターが可能な電気分析化学用や、非線形外場応答系用のプラットフォームとなる。そのため、表面が平坦な ITO 基板上に、高密度・高配向性で、かつ酸化還元の可逆性が高く、応答性の高い官能性を持った安定な単分子膜を合成する技術は重要である。本研究では、*p*-aminophenyl trimethoxy-silane (APhS)の基礎膜をまず合成し、次いで縮合反応により図 **1** のビオロゲンの単分子膜を作製して、キャラクタリゼーションした。

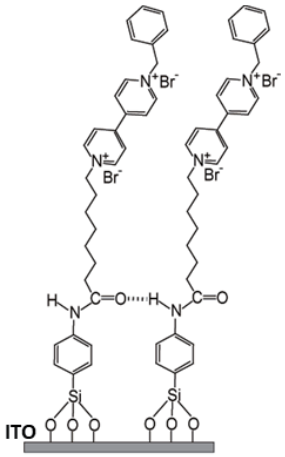



図 **1**. 作製したビオロゲン単分子膜の予想部分構造

【実験】　図 **1** の単分子膜を、APhS–トルエン溶液の濃度 $C_{APhS}$ と ITO 電極浸漬時間 $t_s$ を変えて合成した。カルボン酸ビオロゲンのアミド結合による固定化には EDC/sulfo-NHS を、測定の際の参照極には Ag/AgCl/sat-KCl を用いた。修飾層の分析には、ex situ XPS などを用いた。

【結果】　修飾 ITO 電極 ($C_{APhS}$ = 5 mM, $t_s$ = 5 min)の CV (図 **2**)は、可逆性が高い固定化量$\Gamma$ = 3.1 × $10^{-10}$ mol $cm^{-2}$ の薄層電気化学応答を示した。$\Gamma$を異なる値に設定した修飾電極を $C_{APhS}$ と $t_s$ を変えることによって良い再現性で作製できた。図 **2** の系に対する電位変調光透過吸収測定[**1**]から、ビオロゲン還元体のダイマー化率は約 80%であること、周波数依存性より反応速度係数 $k_s$ は約 400 $s^{-1}$ であること分子長軸は表面法線と約 30~35°の角度をなしていることがわかった。

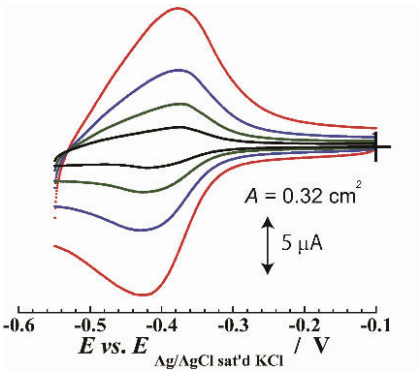



図 **2**. リン酸緩衝液 (pH 7.0)中ビオロゲン単分子膜 ($C_{APhS}$ = 5 mM, $t_s$ = 5 min)修飾 ITO 電極の CV (掃引速度：20, 50, 100, 200 mV/s)

$C_{APhS}$ = 5 mM, $t_s$ = 60 min の修飾電極では、ビオロゲンと静電的親和性のある $Fe(CN)_6^{3-}$を溶液に加えると、ITO から溶液中 $Fe(CN)_6^{3-}$への直接電子移動が起こった一方で、ビオロゲン部位による電子移動メディエーションは起こらなかった。これに対しビオロゲン膜は、ITO から溶液中の $Ru(NH_3)_6^{3+}$への直接電子移動を相当にブロックするとともに還元メディエーションを示した。

【参考文献】　[**1**] T. Sagara, *in Advances in Electrochemical Science and Engineering,* Vol. 9, Wiley-VCH, **2006**, pp. 47-95.


© The Polarographic Society of Japan

# P16　無希釈無溶媒のレドックスイオン液体のボルタモグラム

（長崎大院工）　○宮地 将希・田原 弘宣・相樂 隆正

【緒言】レドックス活性イオン液体(RAILs)は，溶媒に溶解させたり支持塩を添加したりすること無しに電極反応でレドックス電流を流すことができる電気伝導性液体である。希薄な RAILs 溶液の電気化学測定例は数多く報告されている一方で，無希釈あるいは高濃度溶液での電気化学物性の報告は極めて少ない。無希釈 RAILs のような支持塩不在での電極反応では，レドックス電流に対して不可避な電気泳動や *iR* ドロップがボルタモグラムの解析を困難にしている。本研究では，CV の掃引速度依存性から，RAILs の拡散係数を見積もる方法について検討を行った。

【実験】RAIL として[$FcC_6ImC_1$][TFSI](Fig. 1)を無希釈で用いた。直径 10 μm の Au マイクロディスク電極を作用極，Pt 板を対極とした 2 極式セルを準備し，作用極電位を Pt 板に対して規制した CV 測定を行った。

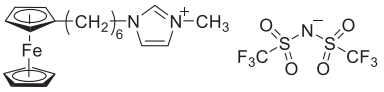



Fig. 1 Molecular structure of [$FcC_6ImC_1$][TFSI]

【結果】25 ℃における CV の掃引速度依存性は，次のような特徴を持っていた[1]。

- 低い掃引速度の CV 波形は 1 電子可逆系のシグモイド波形を与えた。
- 中程度の掃引速度領域の CV をコンボリューション解析から得られた「電気泳動の寄与を含んだ拡散係数」は，シグモイド CV の定常限界拡散電流から見積もられた「電気泳動の寄与を含んだ拡散係数」と良い一致を示した。

これらの事実から，[$FcC_6ImC_1$][TFSI]の電極反応における電気泳動と拡散による輸送の寄与のバランスは，掃引速度領域によって変わらないと言えそうである。さらに，電気泳動による輸送の寄与を拡散係数に繰り込むことで，CV をフィックの第一法則で解析できることを示唆する。この可能性を探るため，泳動を考慮しないマイクロディスク電極の CV について，(1) ピーク電流値の解析的表式(青木の式[2])と，(2) DigiElch® 8.0 による未補償抵抗を含めた CV のシミュレーションとの比較を行った。青木の式を用いた解析では，20 mV $s^{-1}$ 程度までの掃引速度領域で拡散係数が解析可能であった。DigiElch によるシミュレーション(Fig. 2)では，0.1 mV $s^{-1}$ から 100 V $s^{-1}$ までの掃引速度において，拡散係数として 1 つの拡散係数 $D_{ox} = D_{red} = 1.0\times10^{-8}$ $cm^2$ $s^{-1}$ で実験を再現したが，実験を再現するために必要な未補償抵抗値が掃引速度に依存していた。

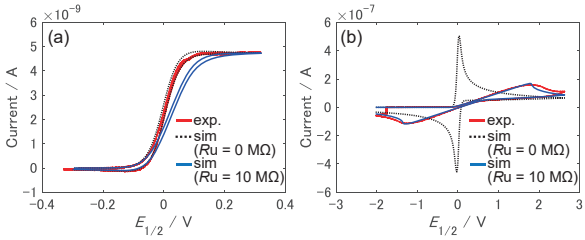



Fig. 2. CVs of [$FcC_6ImC_1$][TFSI] with Au microdisk electrode at 25 ℃ compared with digital simulated ones with and without uncompensated resistance ($R_u$). Simulation parameter set: $D_{ox} = D_{red} = 1.0\times10^{-8}$ $cm^2$ $s^{-1}$, $k_s = 10^4$ cm $s^{-1}$, (a) $v = 0.1$ mV $s^{-1}$, and (b) $v = 100$ V $s^{-1}$.

[1]宮地将希，田原弘宣，相樂隆正，第 67 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会，2S4 (2021).
[2] K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, **171**, 219-230 (1984).


© The Polarographic Society of Japan

# P17 イオン液体塩橋を用いる相分離滴定の研究 Ⅲイオン液体塩橋ゲルの性状

（[1] 甲南大学大学院自然科学研究科・[2] 甲南大学理工学部・[3]pH 計測ラボラトリー）

みき　こうたろう　　やまもとまさひろ　　かきうち　たかし
三木宏太郎 [1]・山本雅博 [2]・垣内隆 [2,3]

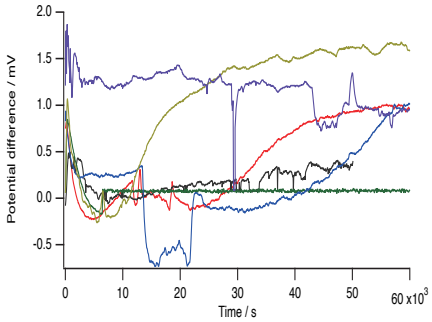
**【緒言】**電気分析化学測定において、二種類の電解質溶液が混じり合わず電気的接続を保ち且つ液間電位差を一定最小限の値にすることができる塩橋は、なくてはならない存在である。イオン液体塩橋(ionic liquid salt bridge,ILSB)は、従来の高濃度 KCl 型塩橋にはない多くの利点を有する。界面電位決定イオン液体 tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide ([TBMOEP][$C_2C_2N$]) を poly (vinylidene fluoride-*co*-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) でゲル化した ILSB を用いてきた。この ILSB ゲルを含む電池の電池電圧は、0.1 mV の桁で変動することがある。ILSB から水相側へのイオン液体の溶解に伴う、水溶液の ILSB 側への侵入が ILSB 電位に影響する可能性がある。本研究では、水溶液の侵入を防止するためにイオン液体の疎水性を高めた IL ゲルを作成した。分析年会では厚さ 1mm のゲル板を ILSB として使用し電位差滴定から AgCl 溶解度積($K_{sp}$)を求め、それを指標としてゲルの電位安定性を検討したが[1]、今回は電池の電池電圧の再現性と長期安定性を比較し、ゲルの性状を検討した。

**【実験】**ILSB は、[TBMOEP][$C_2C_2N$]に超疎水性イオン液体である trihexyltetradecylphosphonium [3,5-bis(trifluorom- ethyl) phenyl]borate([$P_{8,8,8,10}$][TFPB] ) を加えた混合イオン液体(質量比 [TBMOEP][$C_2C_2N$]:[$P_{8,8,8,10}$][TFPB]=10:1 , 50:1)と PVDF-HFP を 5:2 の割合で混ぜ合わせて ILSB ゲルを作成した。このゲル板を円板状(直径 12 mm)に打ち抜き、内部液を満たした円筒型膜ホルダーに、ILSB ゲル付近に気泡が入らないよう注意して装着した。電池の電池電圧の測定は電池式(Ⅰ)(Ⅱ)で行った。

(Ⅰ) Ag | AgCl | 10mM NaCl | ゲル板 | 10mM NaCl | AgCl | Ag

(Ⅱ) Ag | AgCl | 10mM TBMOEPCl | ゲル板 | 10mM NaCl | AgCl | Ag

**【結果】**超疎水性イオン液体を混合していないゲル板の電池式(Ⅰ)の 6 回分の測定結果を右図に示した。これからは超疎水性イオン液体を混合させることで電位の変動がどう変化するか測定を行い、当日に発表する予定である。




[1]三木ら　2022 年分析化学 81 年会　予稿集


© The Polarographic Society of Japan

# P18　酸解離する蛍光色素の pH-分配ダイアグラムの作製

（京工繊大院工芸科学）○木高啓悟，田中善資裕，前田耕治，吉田裕美

【緒言】細胞内蛍光プローブとして，蛍光色素が一般的に用いられている．多くの蛍光色素は弱酸性あるいは弱塩基性で酸解離をともなうため，蛍光測定では，測定対象の pH に適した酸解離定数 $K_a$ を持つ蛍光色素を用いる．しかし，細胞膜や脂質二分子膜を介したイオン透過反応では，蛍光色素の脂質二分子膜の疎水性部への分配に溶液の pH と蛍光色素の $K_a$ が大きく影響する．したがって，予め蛍光色素の $K_a$ と疎水性部への分配との関係を把握しておく必要がある．本研究では，酸解離を示す蛍光色素の脂質二分子膜疎水性部への分配を平衡論的に把握するため，水と有機相界面における蛍光色素の pH−分配ダイアグラムを液液界面イオン移動ボルタモグラムに基づいて作成した．

【実験】液液界面イオン移動ボルタンメトリーでは，直径 1.0 mm のテフロンシートを挟んだ直径 3.0 mm のポリエステルフィルムを介して水相（W）と有機相（O）をセットし液液界面を形成した．測定は 3 電極式で行った．水相に $5\times10^{-3}$ M（M = mol dm$^{-3}$）の各種 buffer を添加して pH を調整し、$10^{-4}$ M の蛍光試薬を添加した．有機相に 1,2-dichloroethane と支持電解質として $10^{-2}$M の bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium（$BTPPA^+$）tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate （$TFPB^-$）を用いた．

【結果】Fig. 1 は，erythrosine B（$H_2EB$）の界面移動電位を測定することによって作成した pH-分配ダイアグラムである． $H_2EB$ の $pK_a$ は 5.0 と 7.4 であり，プロトンが解離した場合は, $HEB^-$ または $EB^{2-}$ として存在する. pH が 5 よりも小さい場合, $H_2EB$ は有機相中に存在し，$H^+$ の有機相から水相への移動が生じる．pH 5–7.4 では，２つの移動電流ピークが観察され，より正電位のピークは $HEB^-$ の水相から有機相への移動，より負電位のピークは $HEB^-$ から解離した $H^+$ の有機相から水相への移動に相当する．pH 8 よりも高くなると, $EB^{2-}$ の水相から有機相への移動しか生じない. 以上の結果より，カチオンと $H_2EB$ のアニオンが水相から膜へ分配する場合，pH 5–7.4 ではカチオンの疎水性に依存して，分配するアニオンの化学種（$HEB^-$ または $EB^{2-}$ ）が異なることが分かった．

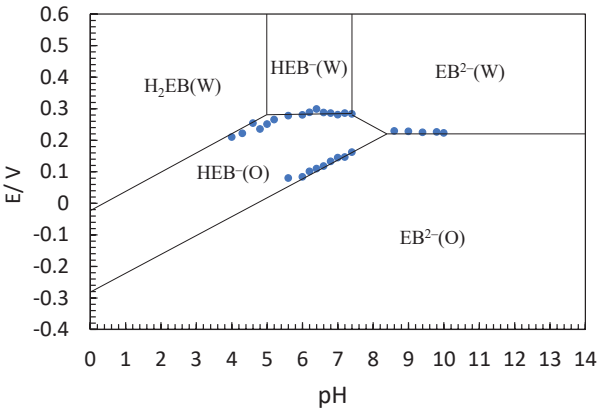



Fig. 1 pH-distribution diagram


© The Polarographic Society of Japan

# P19　ギ酸脱水素酵素を用いた酵素電極反応に対するピレン誘導体修飾電極の効果

（京大院農）　○小林亜美・宋和慶盛・北隅優希・白井 理

**【緒言】**酸化還元反応と電極反応が共役した酵素電極反応の中でも，酵素－電極間で直接的に電子移動するものを直接電子移動（DET）型反応と呼称する．本反応は副反応が少なく設計自由度が高いが，適用可能な酵素が限られる．ギ酸脱水素酵素（FoDH1）は二酸化炭素/ギ酸の可逆変換反応を触媒する酵素で，DET 型反応が可能である[1]．本反応では電極表面での酵素配向が反応効率に大きく影響し，簡便な電極表面修飾法として，グラフェン構造を持つ炭素材料と複合的に利用することで電極表面を修飾できるピレン誘導体が知られている．そこで，本研究では，FoDH1 を用いた酵素機能電極の開発を目指し，ピレン誘導体修飾電極による配向制御を試みた．

**【実験】**炭素材料である多層カーボンナノチューブ（MWCNT）を電極に塗布し，MWCNT 電極を作製した．本電極をピレン誘導体/DMF 溶液に浸漬（2 h）することでピレン誘導体修飾電極を作製し，さらに 1.0 M リン酸緩衝液（pH8.0）を含む酵素溶液に浸漬（2 h）することで電極表面に FoDH1 を吸着させた．電気化学測定はギ酸含有 1.0 M リン酸緩衝液（pH8.0）中，Ar 雰囲気下，40 °C で行った．

**【結果】**サイクリックボルタンメトリー（CV）により，ギ酸酸化触媒電流を観測した．0 V での電流値（図 1）において未修飾電極と比較したところ，各修飾電極で触媒電流が有意に増加した．また，本反応で実績がある官能基をもつピリジンピレン（PyPy）と，正電荷を持つ 1-ピレンメチルアミン（$PyNH_2$）を使用した場合，平均値として未修飾電極の 3 倍以上の電流値が得られ，負電荷をもつ 1-ピレンカルボン酸（PyCA）を使用した場合，2 倍以上の電流値が得られた．本結果の要因として，①FoDH1 が持つ２つの電極反応部位周辺の特性が相補的に作用した点と，②FoDH1 の表面電荷の偏りが極端ではない点が考えられる．さらに，非誘導体であるピレン（Py）の修飾電極では約 2 倍の電流値が観測され，ピレンの四員環構造自体が持つ強い疎水性も酵素配向に大きな影響を及ぼすことが示唆された．

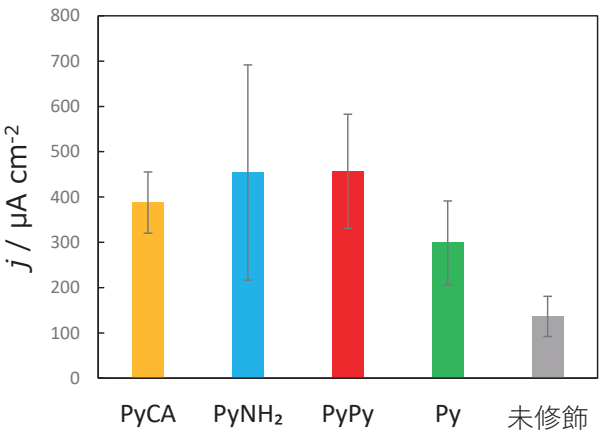



**図 1：FoDH1 によるギ酸酸化触媒電流**

エラーバー:Student の $t$ 分布，信頼度 95%
CV における 0 V の電流値を抽出

**[1]** T. Yoshikawa, et al. *Chem. Commun.*, **58**, 6478 (2022)


© The Polarographic Society of Japan

# P20　金属粒子を内包したオニオンライクカーボンで修飾したマイクロ電極の作製と酸素還元応答の評価

([1] 兵庫県大院理・[2] 兵庫県大先端医療工学研究所・[3] 旭川高専)
○武内　森史[1]・鈴木　雅登[1, 2]・小寺　史浩[3]・安川　智之[1, 2]

【緒言】高純度水素生成を目的としたマイクロ波加熱によるメタン分解反応の副生成物として金属粒子を内包したオニオンライクカーボン(OLC)が得られる．我々はOLC 固定化電極を作製し，酸素還元応答を調べたところ，グラッシーカーボン電極と比較して過電圧を減少させることがわかった[1]．酸素を基質とする酸化還元酵素の担持体として OLC を用いると過電圧の小さいバイオセンサの構築が期待できる．誘電泳動は微粒子を電極に配置可能な粒子操作技術である．この誘電泳動を用いて異種の酵素を固定化した OLC を局所領域へ配置すると多項目を同時に検出可能なバイオセンサへ応用できる．そこで，本研究では，OLC の任意な位置への局所配置を目的としてその誘電泳動特性を評価した．

【実験】Indium Tin-Oxide(ITO)基板上にフォトレジストで 10,000 マイクロウェル(100×100, 直径 16 μm，高さ 10 μm，中心間距離 32 μm )を作製した．このウェル基板に ITO 基板を厚さ 30 μm のスペーサーを介して対向させ電極デバイスとした．Dimethyl Sulfoxide に懸濁した OLC 懸濁液(0.5 mg $mL^{-1}$)をデバイスへ導入し，上下の ITO 基板に逆位相の交流電圧(10 Vpp, 3 MHz)を印加した．

【結果】電極デバイスに OLC 懸濁液を導入すると，毛細管現象により OLC は右側から左側へ平均 20 μm $s^{-1}$ の流速で移動した(Fig.1 上)．交流電圧を印加すると，デバイス内を流れる OLC はマイクロウェルに捕捉された．これは不均一電場下にて OLC に電場の強い方向へ引き寄せられる正の誘電泳動が作用したためである．交流電圧印加 60 s 後の写真を Fig.1 下に示した．上流に位置したマイクロウェルに，底面の電極を完全に被覆する程度の OLC の集積が認められた．以上より OLC を誘電泳動現象の利用によって電極上に濃縮できることが判明した．発表では OLC の誘電泳動特性に加えて，OLC が集積化されたマイクロ電極の電気化学特性を評価した結果も報告する．

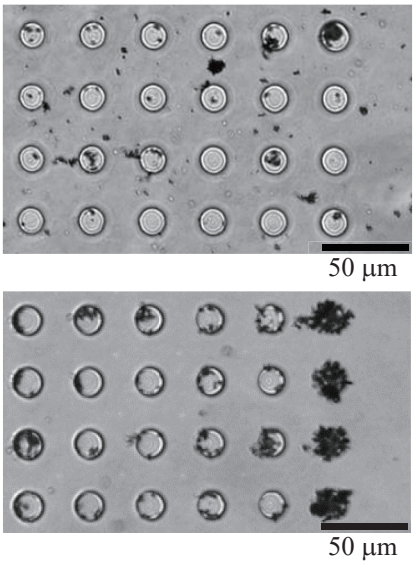



Figure 1. 電極デバイス中の OLC の顕微鏡写真 (上) 電圧印加前，(下) 印加 60 s 後

【参考文献】[1] 武内 森史，鈴木 雅登，小寺 史浩，安川 智之，第 67 回 ポーラ


© The Polarographic Society of Japan

# P21　トラックエッチ膜フィルター電極を積層させた非酵素型センサによる尿酸の高感度検出

（[1]徳島大院理工・[2]台湾科技大）○藤木壮磨[1]・大石昌嗣[1]・高柳俊夫[1]・Jun-De Zhan[2]・Min-Hsin Yeh[2]・水口仁志[1]

【緒言】尿酸はプリン体の最終代謝産物である。尿中の尿酸濃度は様々な疾患と関連する重要な健康指標の一つであり，尿酸を可能な限り簡便に測定することは，疾病の早期発見と適切な処置のために重要である。非酵素型電極触媒は安価で長期安定性に優れ，天然酵素に代わる材料として注目されているが，分析対象物質に対する選択性を確保する仕組みとの併用が重要である。演者らはこれまで，流れ条件下で優れた電解効率を示すトラックエッチ膜フィルター電極(TEME)を搭載したフロー電解セルを提案してきた。本研究では，妨害物質であるアスコルビン酸(AA)を効率よく除去するためのアミノエタンチオール(AET)修飾型 TEME と，尿酸を高感度に検出するためのアセチレンブラック(AB)修飾型 TEME を組み合わせた非酵素型尿酸センサを作製し，その性能を評価したので報告する。

【実験】本研究で使用したセルを Fig.1 に示す。WE1 に使用した AET 修飾型 TEME は Au を両面スパッタコーティングしたフィルターを 1 mM の AET 水溶液に 24 時間浸漬して作製した。WE2 に使用した AB 修飾型 TEME は，Au を片面スパッタコーティングしたフィルターに AB の分散液をろ過することで導入した。分散液は十分にすりつぶした 1 mg の AB を 10 mL の超純水に投入して 30 分間超音波処理し，1 時間静置後の上澄みを使用した。構成したセルはフローインジェクション分析システムに接続し，試料溶液の注入に対する電流応答を記録した。

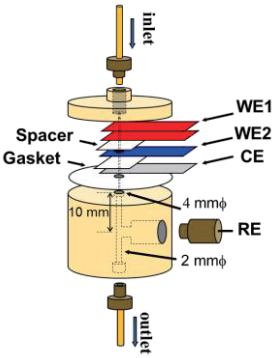



**Fig. 1 Structure of the electrochemical detector.**

【結果】UA 検出用電極として，Au 電極に対して，AB による修飾の効果を調査した結果を Fig.2(a)に示す。AB で修飾すると，裸の Au 電極よりも低電位で高感度に UA を検出できた。AA 分解用電極として，AET による修飾の効果を調査した結果を Fig.2(b)に示す。AET で修飾した Au 電極を用いた場合，裸の Au よりも高効率に AA を分解除去できることがわかる。この二つの電極をひとつのセル内に重ねて設置し，WE1，WE2 ともに 0.4 V とした場合，検量線は 400 μM まで原点を通る直線となった。検出限界は 0.4 μM であった。また，50 μM の AA の共存下で 50 μM の UA の検出に対する干渉は 10%以内であった。100 倍希釈したヒトの尿試料における添加回収実験では，99.0～100.5 %と良好な回収率となった。

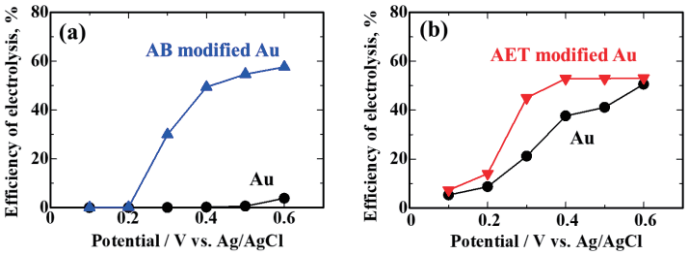



**Fig. 2 Relationship between potential and efficiency of electrolysis for 50 μM uric acid (a) and 25 μM ascorbic acid (b).** The electrodes used were Au (circle), acetylene-black decorated Au (triangle), and 2-aminoethanethiol modified Au (inverted triangle). Carrier solution contained 0.1 M KCl and 5 mM phosphate buffer (pH 7.4). Flow rate was 0.2 ml min$^{-1}$.


© The Polarographic Society of Japan

# P22　温度感受性抗体を搭載した機能性材料の開発

（[1]阪公大院工）○孫（そん） 術益（じゅつえき）[1]・西井（にしい） 僚（りょう）[1]・山本（やまもと） 陽二郎（ようじろう）[1]・定永（さだなが） 靖宗（やすひろ）[1]・椎木（しいき） 弘（ひろし）[1]

**【緒言】**分子インプリント法では，標的分子をテンプレートとして用いることで高分子マトリクスに標的分子に相補的な型の孔を形成することができる。この孔の内表面には，標的分子との相互作用部位が配置されることから高選択的に結合する抗体として機能することが期待される。抗原性のない分子の抗体が短時間でテーラーメイドできる点で免疫法に比べ優位である。本研究では，分子インプリント法を用いて，磁性マイクロビーズ表面に抗体を作製し，この抗体の性能を評価した。

**【実験】**ドキソルビシン（DOX）とマトリクスを形成するモノマーを溶解させた水溶液に磁性マイクロビーズを添加した。25℃で 18 時間重合した後，液温を 40℃以上にし，磁石でビーズを回収した。このビーズを 10 μM DOX 水溶液（pH 8.0）に分散し，25℃で 60 分間静置した後，磁石でビーズを回収した。ビーズ回収前後の水溶液の吸光度の差からビーズに吸着した DOX 量を見積もった。また，選択性についても評価した。

**【結果】**ビーズを 10 μM の DOX 水溶液（pH 8.0，吸光度 0.043＠500 nm，黒線）に分散し，25℃で 1 時間静置した。ビーズを回収した後の水溶液の吸光度は 0.002（緑線）となり，溶液中の約 95％の DOX がビーズに結合，回収された。このビーズを 50℃のリン酸緩衝液（pH 4.0）に 2 時間浸し，DOX をビーズ表面から脱離させた。磁石でビーズを回収した後の吸光度は 0.025（赤線）となり，ビーズに回収された DOX のうち 60％が脱離した。25℃では，ビーズ表面の空孔が抗体として機能し DOX と結合する。一方，50℃ではポリマーの相転移によって孔が消失し，DOX がビーズから脱離するものと考えられる。このように温度によってビーズの結合性を制御して DOX の結合･脱離を繰り返し評価した。10 μM 水溶液での繰り返しの間，ビーズの DOX 回収率は 90％程度，脱離率は 60％に維持された。DOX 同様，抗がん剤を用いて，抗体の選択性を評価した。マイトマイシン C のビーズへの結合は認められなかったが，エピルビシンとミトキサントロンの非特異吸着がみられた。

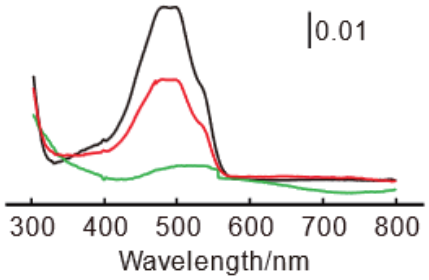



図 1. (黒) 10 μM の DOX 水溶液の吸光度，(緑)DOX 回収後の吸光度，(赤) DOX 脱離後の吸光度。


© The Polarographic Society of Japan

# P23　イオン移動ボルタンメトリーを用いた重金属イオンによる卵殻膜の構造変化の評価

（京工繊大院工芸科学）○竹歳 初美・吉田 裕美・前田 耕治

【緒言】卵殻膜 (ESM) はタンパク質繊維から構成される．膜の表面には様々な官能基があり，多くの化学種と結合する．重金属イオンはルイス塩基である膜中の-SH 基との親和性が強く，その結合により膜中の構造が変化すると考えられる．本研究では，膜を水相 (W) とニトロベンゼン相 (O) の間に挟み，イオン移動ボルタンメトリーを用いて，膜の構造の変化を観察した．

【実験】膜は，卵殻を 1 M (mol dm$^{-3}$) 塩酸に 3 時間浸したあと剥離させた．膜を直径 2 mm の穴が開いたシリコンシート 2 枚で挟み，膜の両側を W と O で満たした．測定前に，あらかじめ支持塩を含む W に膜を浸した．$Ag^+$ による膜構造の変化を観察するときには，支持塩と 0.25 mM $Ag_2SO_4$ の入った溶液に膜を 1 時間浸した．W に銀塩化銀電極を設置し，O に 0.01 M tetrapentylammonium chloride 溶液と銀塩化銀からなる参照電極と，白金対極を設置した．支持塩として W に 0.1 M $MgSO_4$，O に 0.01 M tetrapentylammonium tetrakis [3, 5-bis (trifluoromethyl) phenyl] brate を加えた．電位を掃引しながら W から O へ横切るイオン移動量を電流として検出した．移動イオンとして tetramethylammonium ion ($TMA^+$)，tetraethylammonium ion ($TEA^+$)，tetrapropylammonium ion ($TPrA^+$) を用いた．膜の構造と元素分布を走査電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線解析 (EDS) で観察した．

【結果】各種移動イオンのボルタモグラムから求めた拡散係数 ($D$) を Table 1 に示した．分子サイズが大きくなるごとに膜中の見かけの $D$ が小さくなった．この結果より，膜自身に分子ふるい効果があるといえる．$Ag^+$ を添加した膜を介した場合，$TPrA^+$ の $D$ はさらに減少した．一方，$TMA^+$ と $TEA^+$ の $D$ は膜を介することで拡散係数は小さくなったが，$Ag^+$ を添加すると逆に大きくなった．特に $TEA^+$ はその傾向が顕著であった．これらの結果より，$Ag^+$ 添加により不均一な膜構造の変化が引き起こされ，$TPrA^+$ だけが膜透過できない程度の隙間が出来たと考えられる．Fig. 1 の a-2 は，膜が少量の Ag を含有していることを示す．$Ag^+$ を添加すると Ag の含有量は少し増加した (b-2) が，添加量を増やしても Ag の含有量は増えなかった (c-2)．Ag と比較して S が多く存在しているにもかかわらず Ag が増加していない．この結果は，多くの S が S-S 結合を形成し，$Ag^+$ とは結合しにくいことを示唆している．

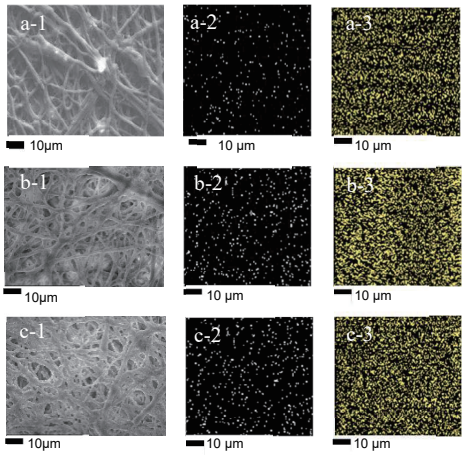



Fig.1 Surface morphology of the ESM
a) ESM　b) 0.5 mM $Ag^+$-ESM
c) 20 mM $Ag^+$-ESM　1) SEM　2) Ag maping image　3) S maping image

Table 1 Apparent diffusion coefficients for various conditions, $D$ / cm$^2$ s$^{-1}$

| | $TMA^+$ | $TEA^+$ | $TPrA^+$ |
|---|---|---|---|
| Without ESM | 5.1 | 4.9 | 3.8 |
| ESM | 3.7 | 2.0 | 1.3 |
| $Ag^+$ - ESM | 4.4 | 3.2 | 0.89 |


© The Polarographic Society of Japan

# P24　柔粘性イオン結晶｜油界面における電気化学：イオン液体｜油界面との比較

（京大院工）　○宮里航司・横山悠子・作花哲夫・西　直哉

【緒言】固体電解質を用いたエネルギーデバイスが盛んに研究されているが、固体電解質は液体電解質とは異なり、電極との界面接合性の制御が容易ではなく、界面イオン移動抵抗が高い傾向にある。柔粘性イオン結晶 (IPC) はイオン結晶よりも分子の回転自由度が高い物質であり、固体状であるにもかかわらず塑性変形することから、電極との界面接合性が比較的良い固体電解質として応用面で注目されている。しかし、固体電極との固-固界面接合性の問題が残るためか、IPC の基礎電気化学的な研究の報告はない。本研究では、界面接合性の問題が起こらない固液電気化学界面として、親水性の IPC と有機溶媒 (O) との間の界面 (IPC｜O 界面) に着目し、新たな電気化学系を構築することを目的とした。サイクリックボルタンメトリー (CV) によって界面を横切るイオン移動を評価した。

【実験】常温を含む広い温度範囲で IPC 相を示すことが報告[1]されている dimethylammonium nitrate ($N_{0011}^{+}NO_3^{-}$) を親水性 IPC として用いた。O 相には 1,4-dichlorobutane (DCB) を使用し、支持電解質として 20 mM の tetraoctylammonium tetraphenylborate ($TOA^{+}TPB^{-}$) を加えた。DCB を充填したマイクロピペットの先端 (直径 10～15 μm)を $N_{0011}^{+}NO_3^{-}$に浸漬し、$N_{0011}^{+}NO_3^{-}$｜DCB 界面を横切るイオン移動のサイクリックボルタモグラム (CV) を記録した。各相に浸漬した Ag/AgCl 線を疑似参照電極として用いた。$N_{0011}^{+}NO_3^{-}$がイオン液体 (IL) 相を示す 80℃、IPC 相を示す 20℃でそれぞれ CV 測定を行った。

【結果と考察】$N_{0011}^{+}NO_3^{-}$が IL 相を示す 80℃では、界面の分極が明瞭な電位窓として表れた。電位窓正端における正電流は $NO_3^{-}$ (IL→O)、負端における負電流は $N_{0011}^{+}$ (IL→O) の界面イオン移動によると考えられる。電位窓の幅は 160 mV であり、既報の親水性 IL での IL｜O 界面の電位窓 150 mV[2]と同程度の広さであった。$N_{0011}^{+}NO_3^{-}$が IPC 相となる 20 ℃では、電位窓の幅は 300 mV であり、80℃における IL｜O 界面よりも広い電位窓が現れた。また、O 相に加えた $TOA^{+}TPB^{-}$が $N_{0011}^{+}NO_3^{-}$と酸化還元反応を起こしていることが確認された。そこで、支持電解質の種類を変えて測定を行ったところ、酸化還元反応に伴う界面電子移動が電位窓に影響を与えていることが示唆された。これらの電気化学測定の結果を、$N_{0011}^{+}NO_3^{-}$と類似した構造を持つ IL である $N_{0002}^{+}NO_3^{-}$ を用いた実験結果と比較し、考察を行う。

[1]H. Abe et al., *J. Mol. Liq.*, 269 (2018) 733.
[2]Y. Kuroyama et al., *J. Electroanal. Chem.*, 881 (2021) 114959.


© The Polarographic Society of Japan

# P25　イオン液体｜油界面における アルミニウム還元析出反応機構の解明

（京大院工）　○吉田尚弘・横山悠子・作花哲夫・西　直哉

【緒言】非混和な二液間界面は電気化学反応場として利用されている。例えば、有機溶媒 (O)｜水 (W) 界面[1]やイオン液体 (IL)｜W 界面[2]における金属還元析出反応により金属ナノ構造の作製が可能である。これらの二相系では、水が存在するため作製できる金属ナノ構造が貴金属に限られる。当研究室では、非水系である IL｜O 界面の電気化学が可能であること、IL｜O 界面が電気化学反応場として利用できることを報告している[3]。本研究では、IL｜O 界面において卑金属である Al を還元析出し、種々の分析により、その反応機構を明らかにした。

【実験】IL として 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium chloride ($C_{3OH}$mimCl) を用い[3]、金属前駆体として $AlCl_3$ をモル分率 $x_{AlCl3} = 0.67$ になるように加え、主な Al 溶存種が比較的還元が容易な $Al_2Cl_7^-$ となるようにした。O には、還元剤である diisobutylaluminium hydride ($^iBu_2AlH$) を 1 M 溶解させたトルエン溶液を用いた。この IL-O の二相系を 75℃で 24 時間，窒素雰囲気下で静置した。IL｜O 界面で得られた析出物を SEM，EDX，XRD で分析した。Al 関連種のイオン移動を調べるため、反応後の O 相を $^{27}$Al NMR 測定した。還元析出過程で発生した気体をガス検知管で測定した。考え得る生成物のトルエンへの溶解度を調べた。

【結果と考察】IL｜O 界面形成の二時間後には、界面に灰色の析出物が見られ、その量は時間と共に増加した。析出物は Fig. 1 に示した SEM 画像に見られるような枝状構造であり、EDX および XRD より金属 Al であることが確認された。

界面での Al の還元析出は以下の酸化還元反応による界面電子移動 (ET) によって進行したと考えられる。

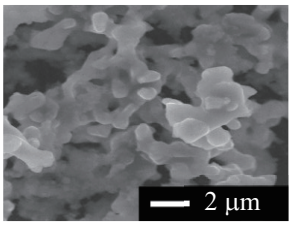


Fig.1. 析出 Al の SEM 画像

ET：$2\,^iBu_2AlH\,(O) \rightarrow 2\,^iBu_2Al^+\,(O) + H_2\uparrow + 2e^-$　(1)

：$4Al_2Cl_7^-\,(IL) + 3e^- \rightarrow Al + 7AlCl_4^-\,(IL)$　(2)

IL｜O 界面で ET が起こる際、IL 相と O 相の電荷バランスを保つために、同時に以下で示す界面イオン移動 (IT) が起こる。ET により生成した $^iBu_2Al^+$はルイス酸性が非常に強いため、IL 中のルイス塩基であるアニオンの IT を熱力学的に促進させると考えられる。$^{27}$Al NMR の結果より、反応後の O 相の主溶存種は $^iBu_2AlCl$ であり、$^iBuAlCl_2$ もわずかに含まれていることが確認された。これより以下の IT1，IT2 が進行したと考えられる。

IT1：$^iBu_2Al^+\,(O) + Cl^-\,(IL) \rightarrow {}^iBu_2AlCl\,(O)$　(3)

IT2：$^iBu_2Al^+\,(O) + AlCl_4^-\,(IL) \rightarrow 2\,^iBuAlCl_2\,(O)$　(4)

また、IL｜O 界面の形成直後から IL｜O 界面より気体が発生した。ガス検知管による測定の結果より、この気体は水素とイソブタンであると同定された。水素の発生から(1)の反応の進行が示唆された。また、イソブタンは、IL にわずかに含まれている水が還元剤 $^iBu_2AlH$ と反応する以下の副反応により生成したと考えられる。

$^iBu_2AlH\,(O) + 3H_2O\,(IL) + Cl^-\,(IL) \rightarrow Al(OH)_3Cl^-\,(IL) + H_2\uparrow + 2CH(CH_3)_3\uparrow$　(5)

(1) Y. Cheng and D. J. Schiffrin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*., 92 (1996) 3685.
(2) N. Nishi et al., *Chem. Commun.*, 51 (2015) 13638.
(3) Y. Kuroyama et al., *J. Electroanal. Chem*., 881 (2021) 114959.


© The Polarographic Society of Japan

# P26　イオン液体 | 油界面での COF 膜の合成とその結晶性の評価

（京大院工）　○松本光平・横山悠子・作花哲夫・西　直哉

【緒言】共有結合性有機構造体 (COF) は二次元または三次元の周期性を持つ結晶性の有機多孔質材料である。熱的・化学的安定性が高いことが特徴であり、ガス貯蔵、光電子デバイス、触媒、分離膜など多岐にわたる応用が期待されている。最近の研究では、$Sc(OTf)_3$ 水溶液を触媒相とすることにより水 (W) |有機溶媒 (O) 界面で COF 膜が合成可能であることや、その COF 膜を不純物イオン除去の水浄化膜として応用できることが報告されている [1]。また、有機溶媒 1 相系における COF 合成において、水および酸触媒の濃度はイミン脱水縮合反応の平衡および交換速度に大きな影響を与え、COF の結晶性という観点からそれぞれ適した濃度域があることが報告されている [2]。本研究では W の代わりにイオン液体 (IL) もしくは IL-W 混合液を用いることで、水分量を調整可能な COF 膜合成の反応場を液液界面に構築できないかと考えた。また、IL を疎油相の構成要素としただけでなく、その構成カチオンを COF 膜合成における酸触媒として機能させられるかどうかも検討した。合成した COF 膜の結晶性を XRD により解析した。

【実験】W | O 界面で COF 膜を合成した既報[1]に従い、O として 1,4-dioxane と mesitylene (体積比 4 : 1) の混合液を使用し、反応物として 1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene (TAPB) 12.5 mM と terephthalaldehyde (PDA) 18.8 mM を加えた。O と混じり合わない疎油性 IL として 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($C_2mimBF_4$) を用いた。IL 相に水を加えて IL-W 混合液を作製し、IL の重量分率 ($x$ %) を変えて合成を行った。以降では $x$ の値に関わらず IL-W 混合液を ILW と記す。ILW には酸触媒として 5 mM $Sc(OTf)_3$ を加えた。サンプル瓶に ILW を 0.3 mL 入れ、その上から O を 1 mL 注いだ。ILW | O 界面で生成した COF 膜を 72 時間後に取り出し、メタノールによるソックスレー洗浄、超臨界二酸化炭素による乾燥を行った [1]。COF の結晶性を XRD により解析した。

【結果】ILW | O 界面で合成した COF 膜の XRD を図 1 に示す。 (100) 回折強度は $x$ に大きく依存し、$x$ = 0～25%で ILW 中の IL の割合が大きくなるほど強度が高くなり $x$ = 25%で最大となった。この理由として、IL カチオンの $C_2mim^+$が酸触媒として働いたことが考えられる。ILW 中の IL の割合が大きくなるにつれ反応系内の酸触媒の量が増え、結晶性が上がったと考えられる。当日は、ピークの積分強度、半値幅から、より詳細に COF 膜の結晶性について述べる予定である。

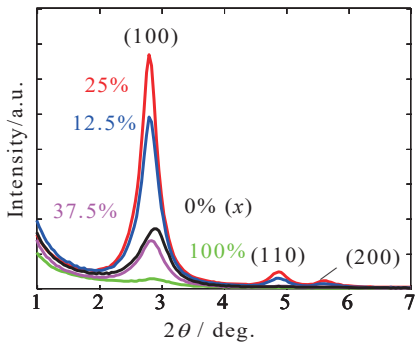



図 1. COF 膜の XRD パターンの $x$ 依存性.

参考文献

[1] M. Matsumoto et al., *Chem*, 4 (2018) 308.
[2] B. J. Smith et al., *Chem. Commun*., 52 (2016) 3690.


© The Polarographic Society of Japan

# P27　イオン液体塩橋を用いた電位差測定による酢酸の p$K_a$ の再検討

（[1]甲南大院自然、[2]pH 計測科学ラボラトリー、[3]甲南大理工）　○安茂千晴[1]　垣内隆[2]　山本雅博[3]

【緒言】本研究では、イオン液体(Tributylmethoxyethylphosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl) amide( [TBMOEP][$C_2C_2N$]))塩橋（以下、ILSB）を用いて，酢酸の水素イオンの単独イオン活量を測定した。中村[1]らは ILSB を用いた硫酸水溶液中の水素イオン活量測定において，試料溶液を[TBMOEP][$C_2C_2N$]（以下、IL）で飽和した場合は最大 5 mV の電位のずれを報告している。本研究では、IL が電極に及ぼす影響について検討した。

【実験】酢酸中の水素イオンの単独イオン活量を見積もる為に，以下に示す構成のセルを用いて端子間電位差測定を行った。イオン液体には左の Ag に対する右の Pt の電位を $E$ として測定した。

$$\mathrm{Ag \mid AgCl \mid W_{ref} \mid ILSB \mid W_1, H_2(g) \mid Pt} \qquad \text{cell (I)}$$

$W_{ref}$ には 0.01 mol dm$^{-3}$HCl 、0.01,0.1 mol dm$^{-3}$[TBMOEP]Cl、$W_1$ には 0.005~1 mol kg$^{-1}$$CH_3COOH$ を用いた。測定は 25℃の条件下で行った。

ILSB の溶解度は 0.15mmol(25℃)である。IL の溶解が各電極に与える影響を調べるために以下に示す構成のセルの端子間電位差を測定した。

$$\mathrm{Ag \mid AgCl \mid 0.01\ mol\ dm^{-3}\ HCl \mid AgCl \mid Ag} \quad \text{cell(II)}$$

$$\mathrm{Ag \mid AgCl \mid 0.01\ mol\ dm^{-3}\ HCl\ ,\ H_2 \mid Pt} \qquad \text{cell(III)}$$

Cell(II)の片側の Ag/AgCl 電極に IL を塗布した場合と、塗布なしの場合の電位を比較した。同様に、cell(III)の Pt 電極にも IL を塗布した場合と、塗布なしの場合の電位を比較した。

【結果】得られた p$K_a$ 値 4.9 は H.S.Harned の報告値 4.756（1932 年）[2]より大きい。IL を電極に塗布した場合、cell(II)の電位は最大 4mV 程大きくなり、cell(III)の電位は 2mV 程小さくなった。IL の電極への付着は、電極電位に影響する可能性が示唆された。

【参考文献】[1] 中村　稜雅　甲南大学自然科学研究科　2015 年度　修士論文
[2] H.S.Harned and R.W.Ehlers,*JACS* **54,** 1350-1356 (1932)


© The Polarographic Society of Japan

# P28　インクジェットポーラログラフィーに用いる液状炭素電極の基礎検討

（[1] 信州大院総合理工・[2] 信州大理）　○渡邉康介[1]・巽　広輔[2]

【緒言】当研究室ではこれまでに自動更新可能なポーラログラフィー用の電極材料として、グラファイト粉末とバインダー液体を混合した液状炭素電極の研究を行ってきた。しかしこれまでの液状炭素電極はグラファイト粉末とバインダー液体の密度差が大きく、測定中に分離してしまうという問題があった。そこで本研究では、複数の種類のグラファイト粉末とバインダー液体の組み合わせを検討し、分離しにくい液状炭素電極の調製を試みた。また、2 種類以上のバインダー液体を混合した液状炭素電極も調製した。

【実験】電極材として 2 種類の平均粒径 5 μm の球形グラファイト粉末（ニカビーズ ICB-0520、密度 1.5 g $cm^{-3}$、および富士黒鉛 DDS-93、密度 2.2 g $cm^{-3}$）と、バインダー液体としてフルオラス溶媒の 1 種であるバーレルフロロフルード T-16（密度 1.9 g $cm^{-3}$）、エーテルの片側のアルキル基の水素原子がフッ素原子に置換したエーテル（エチルノナフルオロブチルエーテル、ノベック 7200、密度 1.4 g $cm^{-3}$）を使用した。まず、グラファイト粉末とバインダー液体を質量比が 1 : 60 になるように試薬ビンに加え、20 分間超音波処理し分散液を調製した。長時間分散するグラファイト粉末とバインダー液体の組み合わせを確認し、その組み合わせで液状炭素電極を調製した。グラファイト粉末とバインダー液体を質量比 1 : 5 になるように 10 mL プラスチックシリンジに入れ、ボルテックスミキサーで 5 分間混合し液状炭素電極を調製した。調製した液状炭素電極をインクジェットシステムに流し、電気化学測定が可能かどうか検討した。

【結果】ニカビーズとノベックを用いて調製した分散液は調製から 1 時間後も良好に分散していた。この組み合わせで調製した液状炭素電極は調製直後からシリンジ内で分離が始まり、電気化学測定はできなかった。また、DDS-93 とバーレルフロロフルードを用いた分散液は 1 日後も分散していた。これらで調製した液状炭素電極は粘性が非常に大きく装置に流している途中で詰まってしまい測定できなかった。次に DDS-93 とノベックで液状炭素電極を調製した。この組み合わせで調製したものは粘性が他と比べて低く、比較的分離しにくかった。より安定化させるためにバインダー液体にバーレルフロロフルードを少量混合し密度と粘度を上げた。測定に最適なノベックとバーレルフロロフルードの混合割合は現在検討中である。


© The Polarographic Society of Japan

# P29　ボルタ電位差測定のための流動導電性粉末電極の検討

（[1]信州大院総合理工・[2]信州大理）　○阿辻（あつじ）　克幸（かつゆき）[1]　巽（たつみ）　広輔（ひろすけ）[2]

**【緒言】**実ポテンシャルとは、イオンの溶媒和エネルギーと溶液の表面電位を電位に換算した項の和に相当する値である。実ポテンシャルはボルタ電位差（接触電位差）測定によって求めることが出来、特に液体間での測定法についてはケンリック法と呼ばれる測定法が確立されている。この方法では垂直なガラス管の内壁に電解質溶液を流し、ガラス管の中心に水銀を滴下しながら電位差を測定する。しかし水銀の取り扱いが煩雑であるため、近年では測定例が報告されていない。そこで当研究室ではこれまでに、水銀の代替として炭素粉末及びスズ粉末を用いてケンリック法によるボルタ電位差測定を行い、水溶液中の塩化物イオンの実ポテンシャル測定を行ってきた。その結果、炭素電極とスズ電極で実ポテンシャルの値に違いが見られた。これは、スズ粉末電極では表面に薄い酸化皮膜が生成しそれが結果に影響を及ぼしているためと考えられた。そこで本研究では、金属表面上の酸化皮膜を除去処理した銅粉末及び、酸化皮膜が生成しにくい金を銅にメッキした粉末の2種類を用いて実験を行った。

**【実験】**銅の測定には、平均粒径 100 μm の粉末に対して 0.2 M の酢酸で酸化皮膜除去後、純水、エタノールで洗浄し、真空乾燥器で乾燥させたものを用いた。また同じ平均粒径 100 μm の銅粉末に無電解メッキにより金メッキを施した。以下のセルについて高入力インピーダンス(200 TΩ)のエレクトロメーターを用いて電位差測定した。

**Ag | AgCl | 20mM KCl(aq) | air | Cu**

**Ag | AgCl | 20mM KCl(aq) | air | Cu-Au**

KCl 水溶液を内径 4.0 mm のガラス間の内壁に流し、そのガラス管の中心に銅粉末または金メッキ銅粉末を口径 2 mm のステンレス鋼製ホッパーより流し、銀塩化銀電極と粉末電極の電位差を測定した。

**【結果】**酢酸により酸化被膜を除去した銅粉末は、空気にさらした直後から急激に酸化が進行し、約 3 分で導電性が失われた。このため、ボルタ電位差測定に用いるのは困難であった。金メッキ銅粉末について、新品の粉末は高い導電性を示し、ボルタ電位差測定に用いることも可能であったが、一度使用した粉末を洗浄して再利用した場合、導電性が大きく低下し、繰り返し測定ができなかった。これは下地である銅とメッキされた金の性質が近いため、実験に使用した際のわずかな物理的衝撃によって混じり合い、金メッキ表面に露出した銅に酸化皮膜が生成したことで導電性が低下したと考えている。


© The Polarographic Society of Japan

# P30　中性子反射率法による電気化学 フルオラス溶媒|水界面の構造解析

（京大院工）　○石井浩介・横山悠子・作花哲夫・西　直哉

【緒言】フルオラス溶媒 (Fs)や疎水性イオン液体 (ILs) は、水 (W) との間に液液二相系を形成する。W にタンパク質を加えた場合、液液界面にタンパク質モノレイヤー (PM) が形成する。PM は高い柔軟性と流動性をもち、細胞に化学的な刺激だけでなく機械的刺激を与えることができるため、細胞分化を多様化できる新たな細胞培地として期待されている [1,2]。PM の構造は F[1,2] や IL [3] の分子構造に影響され、F や IL とタンパク質との疎水性相互作用やクーロン相互作用によって PM の構造変化が引き起こされると考えられている。

我々は、F に IL を溶かし、F|W 界面に形成する電気二重層構造 (EDL) を界面電位差によって変化させることで、PM の構造を制御できると考えた。PM が形成される F|W 界面は、界面イオン移動 [4,5] について研究されているものの、EDL を解析した研究はない。本研究では、電気化学 F|W 界面に形成する EDL の界面電位差依存性の解析のため、IL に[$THTDP^+$][$C_4C_4N^-$] (trihexyltetradecylphosphonium bis(nonafluorobutane-sulfonyl)amide) を用い中性子反射率測定 (NR) を行った。NR は、$THTDP^+$ (SLD $-0.40\times10^{-6}$ Å$^{-2}$) と $C_4C_4N^-$ (SLD $+3.61\times10^{-6}$ Å$^{-2}$) の散乱長密度 (SLD) のコントラストが電子密度のそれ($THTDP^+$ 0.299、$C_4C_4N^-$ 0.526 eÅ$^{-3}$)より大きいことから、X 線反射率測定 [6] より界面構造が鮮明に得られると考えた。

【実験】 NR は J-PARC BL16 にて水平型中性子反射率計 SOFIA を用いて行った [7]。F には、2.2 mM $THTDPC_4C_4N$ の DMTMP (1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-methoxy-4-(trifluoromethyl)pentane) 溶液を用いた。W には、1 mM NaCl の $D_2O$ 溶液を用いた。F 相に Pt 対極 ($CE_F$)、Ag/AgCl 参照電極 ($RE_F$) を、W 相に Ag/AgCl 電極 ($RE_W$ 兼 $CE_W$) を配置し、F|W 界面の界面電位差$E_F^W(=\varphi^W-\varphi^F)$ が$E_F^W=-500$、$-300$、$-100$、$+100$、$+300$ mV で NR を行った。

【結果】電気化学 F|W 界面の NR を行うことで、反射率プロファイル (log$R$ vs. $q$) を得た。$E_F^W$を$-100$ mV から正側に変化させると、$R$ が増加した。界面 F 側に[$THTDP^+$] (SLD $-0.40\times10^{-6}$ Å$^{-2}$) が集積し、W 相 (SLD $6.36\times10^{-6}$ Å$^{-2}$) や F 相 (SLD $3.13\times10^{-6}$ Å$^{-2}$) よりも SLD の小さい界面層が形成することで、$R$ が上昇したと考えられる。逆に、$E_F^W$を$-100$ mV から負側に変化させると、$R$ が減少した。界面 F 側に [$C_4C_4N^-$] (SLD $+3.61\times10^{-6}$ Å$^{-2}$) が集積し、W 相と F 相の中間の SLD をもつ界面層が形成することで、$R$ が減少したと考えられる。反射率プロファイルに対してモデルフィッテングを行い、より詳細に解析した界面構造を、当日報告する予定である。

参考文献

[1] X. Jia et al., *Small*, 15 (2019) 1.
[2] X. Jia et al., *Adv. Mater.*, 32 (2020) 1905942.
[3] T. Ueki, private communication.
[4] H. Katano et al., *J. Electroanal. Chem.*, 796 (2017) 82.
[5] K. Uematsu et al., *Anal. Sci.*, 37 (2021) 1379.
[6] S. Katakura et al., *J. Phys. Chem. B*, 124 (2020) 6412.
[7] K. Akutsu-Suyama et al., *Appl. Sci.*, 12 (2022) 4.


© The Polarographic Society of Japan

# P31　モデル細胞膜を用いた疎水性イオンの生物濃縮機構の検討

（京大院農）　○春岡雅美・宋和慶盛・北隅優希・白井 理

**【緒言】**一般的な動物細胞では，$K^+$ 濃度が細胞内で約 140 mM，細胞外で約 5 mM に保たれていることが知られている．$K^+$ は若干ながら細胞膜を透過するので，$K^+$ の膜内外の濃度比に起因する膜電位（静止電位）が生じる．その際，$K^+$ より疎水性のカチオンが細胞外に微量存在すると，疎水性カチオンは膜電位に駆動されて細胞内外での $K^+$ の濃度比に等しくなるように細胞内に濃縮されると予想されている.[1] 本研究では，$K^+$ の濃度比によって膜電位を形成した液膜セルを用いて，$Cs^+$，$Na^+$，色素イオンなど疎水性の度合いが異なるカチオンの透過・濃縮の挙動を，透過速度の観点に基づき検討した．

**【実験】**実験に用いた有機液膜セルの構成を示す．

Ag｜AgCl｜W1｜$K^+$- LM｜W2｜AgCl｜Ag

ここで，$K^+$-LM は $K^+$ 透過選択性有機薄膜を示す．$K^+$- LM は potassium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (TFPB) を 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) に溶解し，ポリ塩化ビニル (PVC) により保持したものである．W1 には 15 mL の 1 mM KCl aq. を満たし， 0.01 mM， 0.1 mM， 1 mM， 10 mM の CsCl または NaCl をそれぞれ添加した．W2 には 15 mL の 100 mM KCl aq. を満たした．W1 および W2 中に挿入した Ag | AgCl 電極の電位差を測定した．また，一定時間ごとに W1 中の $Cs^+$ 濃度および $Na^+$ 濃度を，それぞれのイオン選択性電極（$Cs^+$-ISE, $Na^+$-ISE）を用いて測定した．ISE は既報に基づき作製した [1] .

**【結果】**W1 に 0.1 mM あるいは 1 mM の CsCl を添加した場合，W1 から W2 へ $Cs^+$ が濃縮し，W2 の $Cs^+$ の濃度は W1 の $Cs^+$ 濃度の約 2.4 倍および 1.3 倍になった．また，W1 と W2 の濃度が等しくなるまでに 0.1 mM では約 9 時間，1 mM では約 22 時間を要した．このことから，$K^+$ 濃度比に応じて $Cs^+$ が移動することが示された．一方で 10 mM の CsCl を W1 に添加した場合は $Cs^+$ があまり移動しなかった．これは，膜内の $K^+$ と $Cs^+$ の交換により，膜電位の決定イオンが $K^+$ から $Cs^+$ に変化したためだと考えられる．W1 に NaCl を添加した場合，いずれの濃度でも $Na^+$ の移行は観測できなかった．このことから，膜電位を規定している $K^+$ よりも親水的なイオンでは移動は生じないことが確認できた．また，$Cs^+$ よりも疎水的な色素イオンを用いた場合，より低濃度の添加であっても膜内 $K^+$ とのイオン交換が生じるため，膜内に濃縮し，W2 への移動は観察されなかった．

[1] M. Motoike et al., *J. Electoroanal. Chem.,* **871**, 11430 (2020) .


© The Polarographic Society of Japan

# P32　薄層電気化学デバイスによる血清中カリウムイオンの電量測定

(1 京工繊大院工芸科学・2 シスメックス株式会社)
○中田武志[1]・小島順子[2]・飯嶋奏人[1]・前田耕治[1]・吉田裕美[1]

【緒言】校正や前処理を必要としない簡便な使い捨て電解質センサが，遠隔医療やヘルスケアの分野で必要とされている．全固体イオンセンサは，内部溶液を含まず，印刷技術で多量生産が可能であるため，使い捨て電解質センサとして近年盛んに研究されているが，電位測定型全固体イオンセンサでは，校正や前処理なしでセンサ間再現性を獲得することが難しい．本研究では，全固体イオンセンサにおいて電位測定型を電量測定型に変換することによって，校正や前処理なしで高いセンサ間再現性を実現できると考えた．演者らは，すでに導電性高分子を内部固体層とした電量測定型全固体イオンセンサを報告している [1] が，より安定な電位を示す無機インサーション物質（$Na_{0.33}MnO_2$）と固体電解質（β”アルミナ）のペーストを内部固体層として用いる [2] ことで，より高いセンサ間再現性と精確さを示す電量測定型全固体センサを開発し，血清中 $K^+$ の定量に応用したので報告する．

【実験】イオンセンサは，感応膜を被覆したカーボン電極と銀塩化銀電極の間に，試料水溶液を挟み込んだ 2 電極式センサである．カーボン電極には，β”アルミナと $Na_{0.33}MnO_2$ からなるペーストを塗布した．感応膜には $K^+$ 選択的に錯形成する valinomycin (Val) を添加した．カーボン電極に対する銀塩化銀電極の電位として電位差を印加し，イオン移動にともなう電流を測定した．

【結果】同センサを用いて 1/10 希釈した血清中の $K^+$ の有機相中の Val による促進移動を示すサイクリックボルタモグラムを測定した (Fig. 1 inset). 血清試料中では（実線），約 0.05 V 付近 $K^+$ の水相から有機相の移動によるピークが確認された．血清の電解質組成を模擬した $K^+$ 水溶液において, 0 V を印加して電量測定を行ったところ，0.1 ~ 1 mM の濃度範囲で 91 ~ 101% の電解効率が得られた．1/10 希釈した血清試料についても同様に電量測定を行った（Fig. 1）．各血清試料中の $K^+$ 濃度で 97 ~ 103% の電解効率が得られ, 各測定値の誤差は ±7% の範囲であった. また, センサ間再現性は ±3%であった．したがって，検量線なしで高い精度の測定ができる．

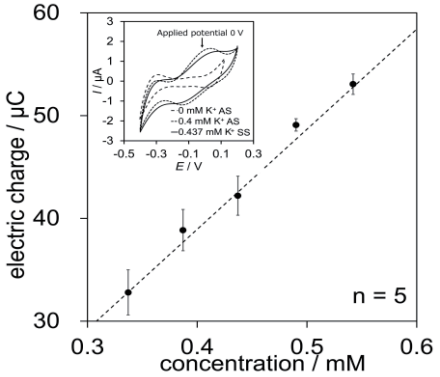



Fig. 1. The measured electric charge as a function of the $K^+$ ion concentration.
Applied potential was 0 V. In set figure, cyclic voltammograms for the facilitated $K^+$ transfer by valinomycin in aqueous solution (AS) or serum solution (SS). Scan rate was 20 mV $s^{-1}$.

[1] *Electrochim. Acta,* **408** (2022) 139946.
[2] *Electrochim. Acta,* **373** (2021) 137896.


© The Polarographic Society of Japan

# P33　カチオン性分子をリン脂質小胞内に高濃縮するための最適条件

（[1]京工繊大院工芸科学）○山﨑 毅[1]・鎌田和希[1]・石田尚人[1]・吉田裕美[1]・前田耕治[1]

【緒言】リポソームを用いた drug delivery system では，リポソームの内部水相に薬物を濃縮させる．しかし，多くの薬物は親水的なイオン性分子であるため，疎水的な脂質二分子膜を透過させてリポソーム内部に濃縮することは難しい．従来，薬物の酸解離平衡を利用し，リポソーム内外に pH 勾配を形成することによって濃縮する方法が用いられてきたが，リポソーム内外で溶液組成を変えなくてはならず，リポソームの分離や精製が必要であった．これに対し，発表者のグループでは，標的のイオン性分子を含むリポソームの外部水相に，反対の電荷を有する対イオンを高濃度添加することによって，標的のイオン性分子をリポソーム内部水相に濃縮する技術を開発した．本研究では，浸透圧を調整するために添加していた高濃度親水性物質（スクロース，リン酸塩，塩化ナトリウム，またはグリシン）の濃縮に対する影響を調査し，高い濃縮率を実現するための最適条件を検討した．

【実験】中性リン脂質である 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine と cholesterol からなる巨大リポソームである giant unilamellar vesicle (GUV) を水和によって作製した．水和の際，GUV 内外の浸透圧を調整するため，高濃度の親水性物質（スクロース，リン酸塩，塩化ナトリウム，またはグリシン）を水溶液に添加した．その後，広い pH で +1 価のカチオンとして存在するカチオン性蛍光分子 rhodamine 6G ($R6G^+$) の塩化物塩水溶液を GUV の外部水相に添加し平衡に達した後に，$ClO_4^-$ のナトリウム塩水溶液を GUV の外部水相に添加した． $R6G^+$ の GUV 内への濃縮は，GUV 内外の $R6G^+$ の蛍光強度を共焦点レーザー顕微鏡で測定することによって評価した．

【結果】Fig. 1 は， $R6G^+$ の内部水相と外部水相の蛍光強度比を示している．$R6G^+$ のみを添加した場合，GUV 内部水相の $R6G^+$ は外部水相と同程度の蛍光強度を示し，それ以上大きくならなかったが， $ClO_4^-$ を添加すると，$R6G^+$ が GUV の内部水相へ濃縮された．このとき，高濃度親水性物質がリン酸塩の場合，濃縮は最大 4 倍程度にとどまったが，スクロースの場合 GUV への濃縮は最大 9 倍程度まで増加した．リン酸塩が存在する場合，内部水相に含まれたリン酸イオンが外部水相へ移動すると，$ClO_4^-$ の濃度勾配を相殺するが，スクロースは無電荷で濃度勾配を相殺することがないため，濃縮比が増加したと考えられる．

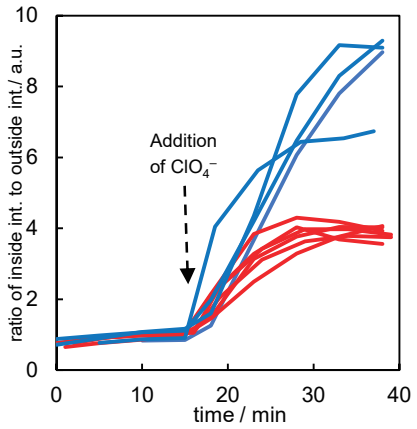



Fig. 1. The ratio of GUV's inside fluorescent intensity to outside intensity of R6G-.
$2.5 \times 10^{-6}$ M R6GCl, $1.0 \times 10^{-2}$ M $NaClO_4$, 0.1 M sucrose (blue) or phosphate buffer (red).


© The Polarographic Society of Japan

# P34　水中 LIBS における自己吸収の評価：1064 nm と 532 nm の比較

（京大院工）　○田辺（たなべ）　航太（こうた）・横山（よこやま）　悠子（ゆうこ）・西（にし）　直哉（なおや）・作花（さっか）　哲夫（てつお）

**【緒言】**水中レーザー誘起ブレークダウン分光法（水中 LIBS）はパルスレーザーを水中の固体ターゲット表面に集光照射することにより、生成したプラズマの発光スペクトルから定性・定量分析を行う方法である。これは電析皮膜のその場元素モニタリング手法として利用できる。その際、励起源として用いるレーザーは、電解液による光吸収が少なくなるように、レーザーの波長を適切に選択する必要がある。また、一般に水中のプラズマは高密度であり、発光線の自己吸収が測定の定量性を低下させる要因になっている。そこで本研究では、異なる照射波長、ターゲットで観測される自己吸収を比較し、顕著な自己吸収が見られる要因について考察した。

**【実験】**Nd:YAG レーザーの基本波（波長 1064 nm）と第二高調波（波長 532 nm）を励起源として用いた。第二高調波は基本波を KTP 結晶により波長変換して得た。ターゲットにはグラファイト、銅を用いて、さまざまな遅延時間で発光スペクトルを測定した。照射したレーザーのパルス幅、エネルギーは、グラファイトのとき 18 ns、14 mJ、銅のとき 38 ns、5.4 mJ であった。解析したスペクトルは、グラファイトでは波長 513.2 nm~517.2 nm に位置する $C_2$Swan バンド、銅では波長 510.6 nm、515.3 nm、521.8 nm に位置する三本の原子線である。$I_{\kappa=0}(\lambda)$を自己吸収を考慮に入れない場合、$I(\lambda)$を自己吸収を考慮に入れた場合のスペクトル強度とし、$I(\lambda)/I_{\kappa=0}(\lambda)$を理論フィッティングによって求め、その大きさから自己吸収を評価した。

**【結果】**図 1、図 2 に得られた$I/I_{\kappa=0}$の結果を示す。グラファイトの場合（図 1）、532 nm 照射の方が$I/I_{\kappa=0}$は大きい、すなわち自己吸収は小さい。これはグラファイトによるレーザーの吸収が大きく、より浅い領域でエネルギーが吸収された結果アブレーション量が減少したためと考えられる。銅の場合（図 2）は逆に、532 nm 照射の方が$I/I_{\kappa=0}$は小さい。これは銅によるレーザーの吸収が大きく、最表面の温度が高くなることでプラズマ内銅原子の励起温度も上昇し、遷移の下準位のポピュレーション密度が増加したためと考えられる。以上より、水中 LIBS における自己吸収を抑制するためには、ターゲットが適度な吸収を示す波長での照射が有効であることが示唆された。

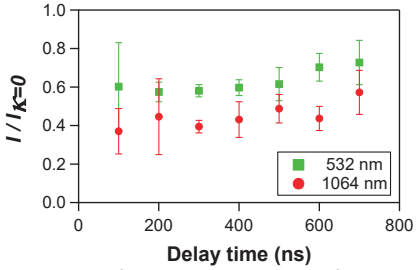



図 1. グラファイトをターゲットとした場合の λ = 516.5 nmにおける$I/I_{\kappa=0}$.

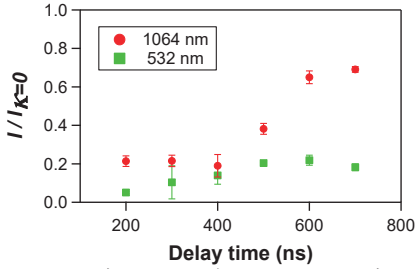



図 2. 銅をターゲットとした場合の λ = 510.6 nmにおける$I/I_{\kappa=0}$.


© The Polarographic Society of Japan

# P35　金ナノ粒子を用いたフレキシブル電極の開発と電気化学的応用

（阪公大院工）　○板垣賢広・孫　術益・松井響平・定永靖宗・椎木　弘

【緒言】セルロースナノファイバ（CNF）はバイオマスから得られ，軽量でありながら高い機械強度や柔軟性を持つなど優れた特性を有している．本研究では，CNF のセンシングへの応用を目指し，金ナノ粒子（AuNPs）との複合によって導電化を図り，電極材としての適用について検討した．

【実験】AuNP 分散液と CNF 懸濁液を混合して得られた複合液を吸引ろ過したのち，メンブレンフィルタごと乾燥することで AuNP/CNF 複合膜を得た．このとき，金の密度（19.3 g $cm^{-3}$）から，複合膜中に占める金の体積占有率を算出した．複合膜の電気抵抗測定は直流四端子法により行い，比抵抗率を算出した．グルコースオキシダーゼ（GOD），牛血清アルブミン，グルタルアルデヒドをリン酸緩衝液（pH 7.0）中で混合して得られた溶液を複合膜に塗布し，4℃で一晩乾燥して酵素固定膜を形成した．

【結果】AuNP を 13 vol%含む複合膜は金板とほぼ同等の比抵抗率を示した（$2.9\times10^{-6}$ Ω cm）[1]．この複合膜を作用極として 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$を含む 0.1M KCl 溶液中でサイクリックボルタンメトリを行ったところ，フェリシアニドの典型的な電流応答が観察された．また，この複合膜は柔軟でありながら十分な引張強度（40 MPa）を示した．これらのことから，複合膜は電極材として金板と同等に機能することが明らかになった．続いて，皮膚あるいは間質液成分を直接計測可能な電極材としての適用を試みた．間質液に含まれる一つであるグルコースに選択的な計測を目指し，複合膜に GOD を固定した．この酵素固定膜を作用極としてリン酸緩衝液中でアンペロメトリ（+0.6V vs. Ag|AgCl）を行ったところ，グルコースの添加に伴って電流が上昇し，安定した電流応答を示した（図 1）．グルコース濃度に対して電流値をプロットすると 0.010～10 mM の領域で良好な濃度依存性を示した．このことから AuNP/CNF 複合膜は酵素膜電極としてグルコースセンシングへの応用が期待できる．

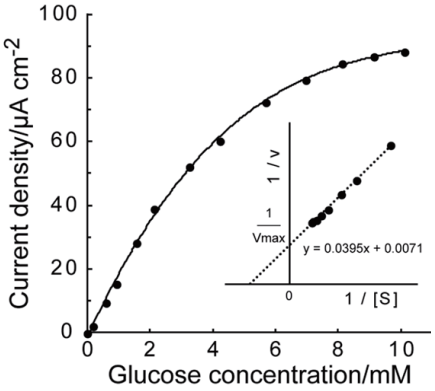



図 1 GOD 固定 AuNP/CNF 膜電極を用いたグルコース添加に伴う電流応答

1) H. Shiigi, T. Tomiyama, M. Saito, K. Ishiki, D. Q. Nguyen, T. Endo, Y. Yamamoto, X. Shan, Z. Chen, T. Nishino, H. Nakao, T. Nagaoka, *ChemNanoMat,* **2019**, 5, 581.


© The Polarographic Society of Japan

# P36　水中レーザー誘起ブレークダウン分光法における発光スペクトル強度の照射パルス毎のばらつきの遅延時間依存性

（京大院工）　○藤井元汰・横山悠子・西直哉・作花哲夫

【緒言】レーザー誘起ブレークダウン分光法は水中の固体表面のその場分析が可能な分析手法であり、電析被膜の元素組成モニタリングなどの電気化学系への応用も可能である[1]。しかし、その精度向上には、照射パルス毎の発光スペクトル強度のばらつきを低減させる必要がある。これまでの研究で、プラズマ内の原子の励起温度およびポピュレーション密度の変動が発光スペクトル強度のばらつきに影響を与える要因の一部であることがわかっている[2]。本研究では発光スペクトル強度のばらつき及びばらつきの要因の遅延時間依存性を調べた。

【実験】自作の Q スイッチ式 Nd:YAG レーザーを励起用レーザーパルス光源として使用した。レーザーパルスの波長は 1064 nm、パルス幅は 100 ns、パルスエネルギー$E$p は 10, 15 mJ に設定し、水中の銅ターゲットに集光照射した。水中の光路長は 10 mm とした。

【結果】発光スペクトル強度のばらつきの原因が遅延時間とともにどのように変化するかを調べるために誤差伝播に基づく解析を行った。発光スペクトル強度の理論式はボルツマン分布に基づいて式(1)のように表される。

$$I = \alpha A_{ij} N_0 (g_i/g_0) \exp(-E_i/kT) \tag{1}$$

ここで $\alpha$ は装置定数、$A_{ij}$ はアインシュタイン係数、$g_i$、$g_0$ は統計的重率、$E_i$ は上準位のエネルギー、$N_0$ は基底準位の原子のポピュレーション密度、$T$ は原子の励起温度である。誤差伝播の考えに基づくと分散は次のように表される[2]。

$$\left(\frac{\sigma_I}{I}\right)^2 = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)^2 \frac{\sigma_T^2}{I^2} + \left(\frac{\partial I}{\partial N_0}\right)^2 \frac{\sigma_{N_0}^2}{I^2} + 2\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial I}{\partial N_0}\right)\frac{\sigma_{TN_0}}{I^2} \tag{2}$$

ここで、$\sigma_i$ は i の標準偏差を示す。Fig.1(a)、(b)に、求めた発光スペクトル強度の変動係数の 2 乗(式(2)の左辺)と式(2)の右辺(各項に実験で求めた $T$、$N_0$ 、$\sigma_T$、$\sigma_{N_0}$、$\sigma_{TN_0}$ と、式 (1)から求めた $I$ を代入して得られた値)をそれぞれ遅延時間に対してプロットした。得られた左辺の値は、$E$p=10 mJ では遅延時間 500 ns、$E$p=15 mJ では遅延時間 900 ns で最小値をとった。詳細についてはポスターで報告する。また、いずれの遅延時間においても右辺が左辺より大きい値をとった。励起温度とポピュレーション密度のばらつきが発光スペクトル強度のばらつきに与える影響を評価するために、実験で得られた発光強度の変動係数の 2 乗(式(2)の左辺)と式(2)の右辺の差をとって比較した (Fig.1(c)、(d))。両辺の差が小さければ、励起温度とポピュレーション密度のばらつきが発光スペクトル強度のばらつきを支配していることを意味する。両辺の差は $E$p=10、15 mJ ともに 0 に近い値とはいえなかった。すなわち発光スペクトル強度のばらつきの原因は励起温度とポピュレーション密度のばらつき以外にも存在すると考えられる。この両辺の差は遅延時間に依存しなかった。

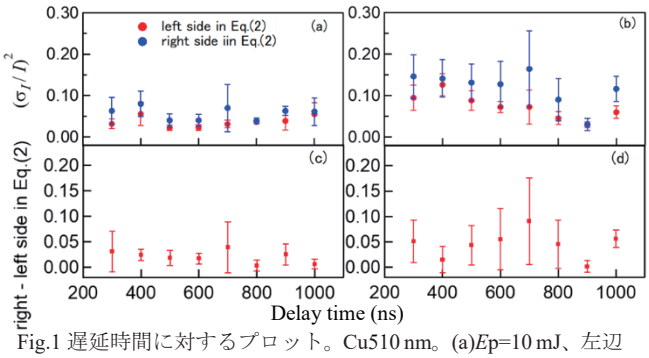



Fig.1 遅延時間に対するプロット。Cu510 nm。(a)$E$p=10 mJ、左辺と右辺。 (b)$E$p=15 mJ、左辺と右辺。(c)$E$p=10 mJ、両辺の差(右辺－左辺)。(d)$E$p=15 mJ、両辺の差(右辺－左辺)。

【参考文献】

[1] T. Nishi, T. Sakka, H. Oguchi, K. Fukami, Y. H. Ogata, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, F237(2008).
[2] S. Yamaguchi, N. Nishi, T. Sakka, *Spectrochim. Acta B,* **183**, 106271(2021).


© The Polarographic Society of Japan

# P37　大気圧プラズマ|水界面近傍での反応の電位測定による分析

（京大院工）　○久保田海・横山悠子・西　直哉・作花哲夫

【緒言】誘電体バリア放電による大気圧低温プラズマは、穏和な条件で発生させられるイオン・電子・活性種源として注目を集めている。常温常圧であるため水溶液と容易に界面を形成し、その界面近傍では·OH や $O_3$ などの酸化活性種の生成が確認されている。これまで水溶液に導入されるこれらの活性を分析した多くの研究は、プラズマ照射後の ex-situ な測定によるものであった。そこで本研究では、ポテンショメトリーによる in-situ 測定で、プラズマ照射中の水溶液表面直下の活性種濃度変化を、深さ分解で且つリアルタイムで追跡することを目指した。

【実験】銅電極の巻き付けられた石英管内に上部から He を流し、銅電極間に 7 kV、20 kHz の交流電圧を印加することでプラズマを発生させた。プラズマはジェットとして石英管から下部へ噴出する。これを下部に設置したセル内の水溶液表面に照射し、水溶液中の表面近傍の電位を、銀塩化銀電極を参照電極として Pt 電極で測定した。このとき、プラズマ照射時間は 1 秒に設定した。水溶液の支持電解質は $NaNO_3$ と $Na_2SO_4$ の二種類を用い、He 流量および電解質濃度を変えて測定を行った。Pt 電極は直径 300 μm のものを使用し、先端部分を除きすべてパラフィンで被覆した。この Pt 電極の上下の位置をマイクロメーターで 10 μm の分解能で制御した。電極を水溶液中に完全に沈めたのち、徐々に上げて電位が水溶液表面に露出し測定回路の絶縁が確認された位置を基準とし、深さ 0 μm とした。

【結果と考察】図 1 に測定結果を示す。横軸はプラズマの照射開始からの時間、縦軸は測定で得た Pt 電極の電位に対応する。$Na_2SO_4$aq (a)では見られない電位の上昇が、$NaNO_3$aq (b) では 20 mM の場合でのみ見られた。電位上昇は酸化活性種の液中での蓄積を意味し、このことから、プラズマから供給される活性種の水中での寿命に硝酸イオンが関わっていることが示唆される。またその他の濃度では電位が低下する傾向が見られる。一般にプラズマ照射を受けた水は、水分子の分解により pH が低下することが知られており[1]、この電位低下は増加したプロトンに由来する水素発生の電位を Pt 電極が検知したことによると考えている。He 流量を変化させて得たデータと合わせ、これらの電位を決定している要素について考察を行った。

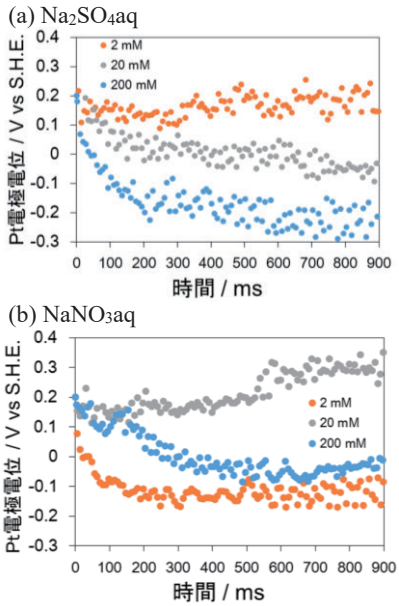



図 1. He 流量を 2.4 L/min としたときの、水面から深さ 100 μm でのプラズマ照射中の電位推移。(a),(b)はそれぞれ電解質に $Na_2SO_4$, $NaNO_3$ を用いており、濃度を変えて測定した。

[1]K.Oehmigen et al., Plasma Process Polym. 7, 3-4, 250-257(2010).


© The Polarographic Society of Japan

# P38　オルトヒドロキノン構造を含むポリフェノールの酸化機構の考察

([1]神戸大院イノベ・[2]神戸大院海事科学・[3]神戸大海事科学・[4]神戸大院理)
○松本健嗣[1]・菅野宙依[2]・北川維人[3]・辻野義雄[1]・大堺利行[4]・堀田弘樹[2,3]

【緒言】ポリフェノール類は構造中に複数のフェノール性水酸基を有する植物成分の総称である。中でもオルト置換部位は、多くのポリフェノールで見られ、容易に酸化される（酸化還元電位は約 0.3 V *vs*.Ag/AgCl sat. KCl）。ポリフェノールの酸化は重合を伴い、多量体もまた還元力を有することが示唆されることを報告してきた。そこで、本研究ではポリフェノールを電解酸化し、分離-電気化学検出及び、ラジカル種を加えてから分離検出することで、酸化生成物の抗酸化活性を調べた。

【実験】前処理として、0.5 mM ポリフェノールと 40 mM Tris 緩衝液（pH 7.4）を含む水/アセトニトリル（80/20, v/v）を、フロー全電解セルに連続送液し電解した。ポリフェノールとしては、オルトヒドロキノン部位を有する、カフェイン酸、ジヒドロカフェイン酸（Caf)、クロロゲン酸、カテコールを用いた。HPLC の検出部にもフロー全電解セルを用い、アンペロメトリーにより、それぞれの生成物の電気化学活性を調べた。加えて Caf に対しては、電気化学検出時の印加電位を変化させることで、それぞれの Caf 酸化生成物の電気化学特性を調べた。また、電解酸化した Caf 試料に 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) ラジカルを加えてから分離検出することで、各酸化生成物の DPPH・除去活性を調べた。

【結果】Caf 試料を電解酸化し、キノン体を生成した後に、電解セル外で 60 分間静置した。その後分離-電気化学検出した結果を図 1 に示す。キノン体から生成した物質のうち、分離できた 15 ピークの電気化学活性を解析した。それらは、質量分析により二量体、三量体、再生成した還元体であることが分かっており、1 V を印加した時に全ピークが酸化された。還元体（黒実線）は、印加電位が 0.3 V 以下ではほとんど応答せず、0.6 V 以上の印加で同等の応答を示した。0.5 V の印加では、定常の 5 割程度の応答であった。破線と灰実線に代表される二量体と三量体の 6 つのピークは、還元体と類似の応答を示したことから、還元体と同等の還元力を示すことが分かった。酸化した Caf 試料に DPPH・を加えた際には、15 ピークのすべての強度が低下したことから、酸化後に生成した Caf 二量体及び三量体はすべて DPPH・除去活性を示すことを明らかにした。ポスターでは、詳細や、他のポリフェノールの結果についても示す。

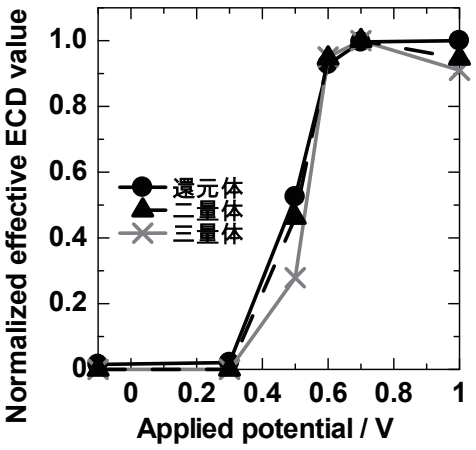



図 1 分離-電気化学検出時の印加電位への応答
横軸は分離後の検出部での印加電位、縦軸はアンペログラムのピーク面積を規格化した値


© The Polarographic Society of Japan

# P39　導電性ペーストに分散させたカソ―ディックルミノフォアからの電気化学発光の高輝度化

（[1]山梨大・[2]東北大）○久保田恒喜[1]・遠藤彩音[1]・小松万葉[2]・岩間智紀[2]・井上（安田）久美[1]

**【緒言】**クローズドバイポーラ電極（cBPE）と電気化学発光（ECL）を組み合わせた分析によりカソ―ディックルミノフォアとして *N*,*N*′-dimethyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide（PDI-$CH_3$）/ペルオキソ二硫酸カリウム（$K_2S_2O_8$）を用いる系でドーパミン検出の研究を行ってきた．これまでに PDI-$CH_3$ を電極表面に被膜する方法とカーボンペースト（CP）に混込む方法を検討した．しかし，PDI-$CH_3$ が絶縁性であるため，高密度に被覆したり，CP に高濃度に混ぜ込んだりすることができない問題があった．また，PDI-$CH_3$ は ECL 量子収率が 10% 程度と低く，これらの理由で発光強度を上げることができず，定量感度に問題があった．本研究では，CP から Au ペースト（AuP）に変更することで，ペースト内に含有される PDI-$CH_3$ の絶対量を増やし発光強度を増大させることができると考え，単位体積当たりこれまでの 40 倍以上の PDI-$CH_3$ を含有させて ECL の高輝度化を行った．

**【実験方法】**PDI-$CH_3$ 混ぜ込みペースト電極の作製法：アセチレンカーボンブラック（粒子径=42 nm; Strem Chemicals Inc.）とパラフィンオイルを質量比 1:1 で混合した CP と PDI-$CH_3$ を湿式混合し PDI-CP とした．PDI-$CH_3$ と CP の質量比は 1:10, 1:15, 1:20 とした．さらに，市販の AuP（田中貴金属工業, AUROFUSE）と PDI-$CH_3$ を湿式混合し PDI-AuP とした．PDI-$CH_3$ と AuP の質量比は 1:4, 1:5, 1:7.5, 1:10, 1:15, 1:20 とした．ペースト用電極（BAS 社製, 1.6 mmø）に調製したペーストをそれぞれ充填し，表面を研磨してペースト電極とした．

評価：単一 cBPE 系で評価を行った．2 つの溶液槽をそれぞれ試料セルおよび ECL セルとし，試料セルには 1.05 mM ドーパミン水溶液（0.1 M りん酸緩衝生理食塩水; PBS を含む），ECL セルには 0.1 M $K_2S_2O_8$ 水溶液（0.1 M PBS を含む）を満たした．試料セル側は金電極（BAS 社製, 1.6 mmø），ECL セル側はペースト電極を挿入し，互いに接続して cBPE とした．参照電極として Ag/AgCl 電極を試料セル側に挿入し， 駆動電極はいずれも白金板（0.73 cm×1.3 cm）とした．ポテンショスタットを用いて 0 V~ 3 V~ 0 V の範囲で電位を掃引し，サイクリックボルタモグラムを取得した．また，cBPE 上で生じる ECL を CCD カメラで撮影した．

**【結果】**図 1 にこれまでに最もよく光った条件での PDI-CP での発光の様子と，PDI-$CH_3$ の量を増やした PDI-AuP での発光の様子を示す．図から明らかなように，含有できる PDI-$CH_3$ の量が多い AuP のほうが強く発光した．これは，絶縁性の PDI-$CH_3$ を大量に混入しても AuP では導電性が保たれ導通するためである．CP と AuP では比重におよそ 16 倍程度の違いがあるため，単位体積当たりの PDI-$CH_3$ の充填量は図 1a と b でおよそ 40 倍以上の違いがあり，充填量が増えることで高輝度化が行えた．すなわち，PDI-AuP を用いることでドーパミンの検出が行える可能性が示された．

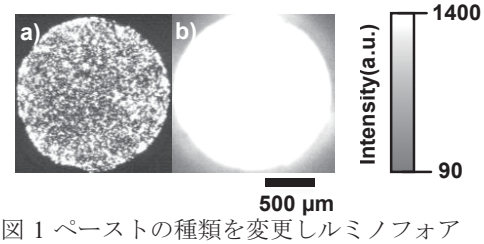



図 1 ペーストの種類を変更しルミノフォアを高充填したペースト電極の ECL 発光
a) PDI-$CH_3$:CP=1:15
b) PDI-$CH_3$:AuP=1:5


© The Polarographic Society of Japan

# P40　バイポーラ電気化学顕微鏡で用いる発光基質の酸化還元電位と電気化学発光の関係

（[1] 山梨大・[2] 東北大）○阿部 岳晃[1]，岩間 智紀[2]，小松 万葉[2]，久保田 恒喜[1]，遠藤 彩音[1]，戸塚 友理[1]，珠玖 仁[2]，井上（安田）久美[1]

【緒言】クローズドバイポーラ電極(cBPE)を用いたバイポーラ電気化学顕微鏡(BEM)では、物質の酸化還元反応の可視化のため、$[Ru(bpy)_3]^{2+}$/Tripropylamine (TPA)の電気化学発光(ECL)が広く利用されている。この反応系では、cBPE 両極の面積比が ECL 強度に強く影響することが知られている [1]。しかし、より正確な理解のためには、cBPE で起こる酸化還元反応の律速と ECL の関係を調査する必要がある。本研究では、cBPE-溶液間の電位差の測定と 3 電極方式の分析結果と比較を行い、各極で律速となる反応を推定することで、cBPE 系における ECL 特性の分析を試みた。

【実験】ルミノフォア溶液は 10 mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ / 100 mM TPA (in 0.1 M KCl)、サンプル溶液は 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ (in 0.1 M KCl)を使用した。参照電極は Ag/AgCl(飽和 KCl)電極、駆動電極には Pt 板を用いた。電位差を測定するセルに Ag/AgCl(飽和 KCl)電極を追加し、cBPE との電位差を電位掃引用とは別のポテンショスタットで測定した。作用電極は、3 電極系では$\phi$1 mm のガラス状カーボン電極(GCE)を使用し、cBPE は律速段階を変化させるためカソードは$\phi$ 1 mm、アノードは$\phi$ 1, 3 mm の GCE を用いた。50 mV/s の掃引速度でリニアスイープボルタンメトリを行い、発光は CCD カメラで撮影し、露光時間は 500 ms とした。

【結果】各面積比で発光開始時のアノード–ルミノフォア間電位差$E_A$が 3 電極系での発光電位に近いことを確認した(図 1(a))。また、$E_A$が 3 電極系のピーク電位付近のとき、cBPE の電流値もピークをとり、$E_A$と 3 電極系の電位がよく一致した。次に、$E_A$から各ピークでの律速段階の反応を推定した(図 1(b))。アノード面積を拡大すると、TPA よりも先に$[Fe(CN)_6]^{3-}$が律速することがわかった。これにより、$[Fe(CN)_6]^{3-}$の還元電流では$[Ru(bpy)_3]^{2+}$が酸化されず、水の分解電位まで発光がシフトしたと考えられる。

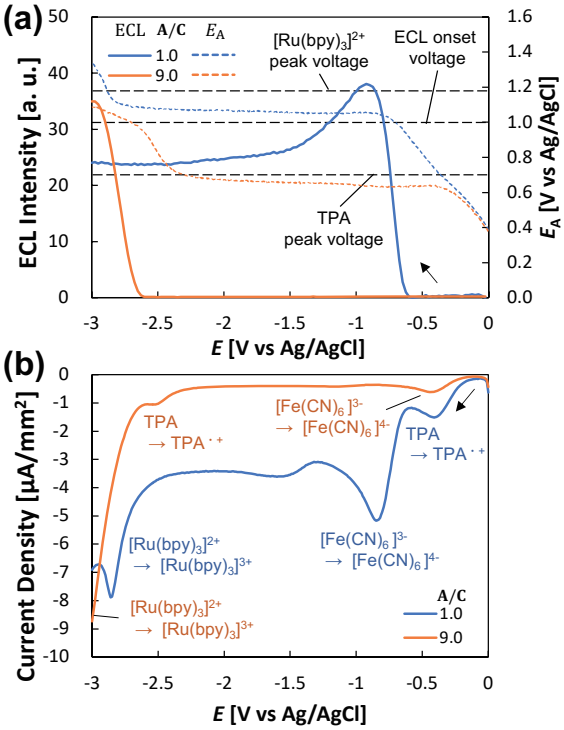



図 1. Anode/Cathode 面積比(A/C)を変化させた場合のボルタモグラム。(a) 電極面積あたりの ECL 強度とアノード-ルミノフォア間電位$E_A$。黒の破線は 3 電極系でのルミノフォアの酸化ピーク電位と発光開始電位。(b) アノード側電流密度。

参考文献: [1] S. M. Oja et al., *ChemElectroChem*, 3, 457, (2016)


© The Polarographic Society of Japan

# P41　テトラフェニルボレート添加による脂質二分子膜を介したイオン透過

（京大院農）山田悠介（やまだゆうすけ）・成瀬徹（なるせとおる）・宋和慶盛（そわけいせい）・北隅優希（きたずみゆうき）・○白井理（しらいおさむ）

**【緒言】**細胞膜の基本構造を形成する脂質二分子膜（BLM）は、リン脂質のアルカン鎖部分が内側に存在し、膜内が疎水的であるため、親水性イオンに対して透過障壁として働く。水相に NaCl のような親水性イオンのみが存在する場合、BLM を介した 2 水相間でサイクリックボルタモグラム（CV）を測定すると、BLM 界面での充電電流が生じ、方形波に近い波形を示す。一方、tetraphenylborate（$TPhB^-$）のような疎水性イオンを水相に微量添加すると、0 V、0 A の点に対称なピーク状の CV に変化する。このピーク状の電流は疎水性イオンの BLM への吸脱着と膜透過によるものと従来は考えられてきた [1]。しかし、白井らは疎水性イオンと共に等量の親水性の対イオンも膜内部へ分配し、電位印加に応じて両イオンが透過すると考え、放射性元素を用いた系で親水性対イオンが透過していることを実証した [2]。近年、大松らは疎水性イオンと対イオンの BLM への分配を考慮し、膜電位-膜電流間の関係式を提案した [3]。本研究では、$TPhB^-$ 存在下における BLM を介した膜電位-膜電流間の関係を測定し、大松らのモデルと比較しつつ、$TPhB^-$ の吸脱着および BLM 内イオン濃度の変動を考慮して、$TPhB^-$ と対イオンの透過挙動を解明した。

**【実験】**直径 1 mm の孔をあけた厚さ 0.2 mm のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）シートを 2 個のガラスセル間に挟み、2 室に 0.1 M（M = mol $dm^{-3}$）の NaCl 水溶液を満たした（W1、W2 とする）。10 mg $mL^{-1}$ のレシチンと 5 mg $mL^{-1}$ のコレステロールを含む *n*-decane 溶液を PTFE シートの孔の部分に塗り付けて BLM を作製した。$TPhB^-$ 添加による効果を調べる際は、高濃度の NaTPhB を含む水溶液を W1 および W2 に添加し、撹拌した後に CV 測定を行った。電気化学測定は 40° C において、対極として Pt 線、参照極として Ag|AgCl 電極を用いた 4 電極式で行った。

**【結果】**W1 および W2 中の $TPhB^-$ 濃度を変化させて、掃引速度 1 mV $s^{-1}$ で CV を測定した。4 × $10^{-6}$ M 以上の $TPhB^-$ を含む系ではシグモイド型の波形が得られた。シグモイド型の CV は大松らのモデルで説明できた [3]。同モデルに基づいて、NaTPhB の水相｜BLM 間における分配平衡定数 $K_D$ を評価したところ、$K_D = 0.4 \pm 0.3$（$n = 3$，信頼度 90 %）であった。しかし、1 × $10^{-6}$ M 以下の $TPhB^-$ を含む系では、CV 上に 50～100 mV の電位領域において電流の極大が現れた。この極大は順掃引および逆掃引のどちらでも観察され、定電位印加時の電流応答でも観測された。電位印加に伴う膜内イオン濃度の変化によると考えられるが、詳細は検討中である。

(1) C. J. Bender, *Chem. Soc. Rev.*, **17**, 317 (1988), (2) O. Shirai, et al., *Chem. Lett.*, **38**, 1038 (2009), (3) T. Omatsu, et al., *Biochim. Biophys. Acta*, *Biomembr.*, **1863**, 183724 (2021).


© The Polarographic Society of Japan