

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2011

課題番号：23850012

研究課題名（和文） フロー系とイオン移動ボルタンメトリーを用いた金属イオンの同時分析

研究課題名（英文） Simultaneous detection of metal cations by ion transfer voltammetry in the flow system

研究代表者

石松 亮一（ISHIMATSU Ryoichi）

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：90512781

研究成果の概要（和文）：

本研究では可塑剤、支持塩、イオノフォアを添加したポリ塩化ビニル(PVC)薄膜をイオン選択性電極として用い、 $K^+$ 、 $Li^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ のイオンがイオン移動ボルタンメトリーによって定量分析が可能である事を示した。またこれらのイオン移動が電気化学的に準可逆であることを示し、デジタルシミュレーションを用いた解析を行うことによってその速度定数が $0.01-0.001\text{ cm s}^{-1}$ 程度であることを見積もった。これらの電極をフローセルに組み込み、多チャンネルポテンシostatを用いることによって血中のこれらのイオンの定量が可能であることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

In this research, polyvinylchloride (PVC) membrane containing plasticizer, supporting salt, an ionophore was used as an ion-selective electrode (ISE), and we demonstrated that  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  can be detected by using these electrode through ion transfer voltammetry. It is shown that the facilitated ion transfer processes across the interface between PVC and water (W) are electrochemically quasireversible, and from digital simulation, the rate constant of the facilitated ion transfers are in the range of  $0.01-0.001\text{ cm s}^{-1}$ . We also confirmed that these ISE can work in a diluted serum solution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1300000	390000	1690000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1300000	390000	1690000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：イオン選択性電極、イオン移動ボルタンメトリー、イオノフォア

## 1. 研究開始当初の背景

可塑化されたイオノフォアを含むPVC膜は古くから電位応答型のイオン選択性電極として環境・生体サンプルの定量分析に用いられてきた。しかしながらセンサーの応答に影響を及ぼす界面を横切るイオン移動の速度

はこれまで見積もられてこなかった。最近、PVCと水との界面を横切るイオン移動ボルタンメトリーが電気化学的に準可逆であることが見いだされ、解析によっていくつかのイオンの速度パラメーターが初めて算出された。現在多くのイオノフォアが合成され、

イオン選択性電極に用いられているが、その界面イオン移動の速度パラメーターは算出されていない。また、この電流応答型のイオン選択性電極は生体関連ポリイオンの定量にも用いられており、ポリイオンの多電荷による低濃度の検出が可能であることが指摘されている。電流応答型のイオン選択性電極とその解析は基礎的な知見を与えるとともに、実用的な手法として期待されている。

## 2. 研究の目的

本研究の目的はイオン選択性電極を用いたフローインジェクション分析による生体サンプル中の金属イオンの定量である。図1にフローインジェクション分析の模式図を示す。それぞれのイオンに反応するイオン選択性電極をフローセル内に配置し、4chポテンシostatを用いて1つのサンプル中に含まれるイオンの同時定量を行う。特にこ

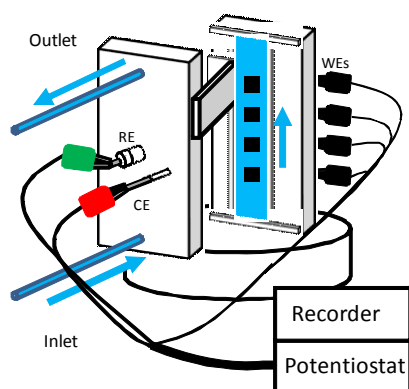


図1. フローインジェクション分析の模式図。

こでは  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  に着目した。 $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  は血液などの生体サンプル中に存在し、適正濃度からの逸脱は様々な疾病の可能性を示している。また  $Li^+$  は抗鬱剤に含まれており、投与の際の血中濃度のモニタリングが必要である。また本研究で用いたイオンのイオン移動の速度定数をデジタルシミュレーションで算出する。

フローインジェクション分析はサンプル量の低減が可能であり、また短時間で多くのサンプルの分析が可能な実用的な分析法であるので本研究に用いる。

## 3. 研究の方法

イオン選択性電極は、グラッシーカーボン、導電性高分子、PVC から構成される。導電性高分子はアセトニトリル中での電解重合によって作製した。その後、疎水性アニオンを電気化学的にドーピングし、導電性高分子を酸化した。PVC、可塑剤、支持塩を含む THF 溶液を導電性高分子の上にドロップキャストし、THF を蒸発させることによって PVC 層を作

製した。イオン移動ボルタンメトリー測定に用いた電気化学セルを以下に示す。

$Ag|AgCl|3\text{ M KCl}||10\text{ or }20\ \mu\text{ M MX}, 10\text{ mM supporting electrolyte (W)}|plasticizer, supporting electrolyte, 20, 40, \text{ or } 60\text{ mM ionophore, (PVC)}|conducting polymer|glassy carbon.$

ここで MX は  $KCl$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgSO_4$  を示している。PVC 相の遅い拡散係数を考慮し、PVC|W 界面で目的イオンに対してイオノフォアが過剰になるようにイオノフォアを PVC 相に添加した。PVC|W 界面に外部から電圧を印加すると、W 相のイオンが PVC にイオン移動する。PVC 相の電気的中性を保つために、導電性高分子相に存在する疎水性アニオンが PVC 相にイオン移動し、導電性高分子が電極から電子を受け取り還元される。これによって外部回路に電流が流れる。イオン移動の速度パラメーターは有限要素法を用いたデジタルシミュレーションで解析を行った。その際、Butler-Volmer 型のモデルを用いた。同様に、フロー系の解析もデジタルシミュレーションで行った。

## 4. 研究成果

PCV|W 界面を横切るイオン移動速度を見積もるために、それぞれのイオン選択性電極を作製し、個別にバッチ系で測定を行った。図2に  $Li^+$  と  $Mg^{2+}$  の促進イオン移動ボルタモグラムとデジタルシミュレーションによるフィッティングデータを示す。

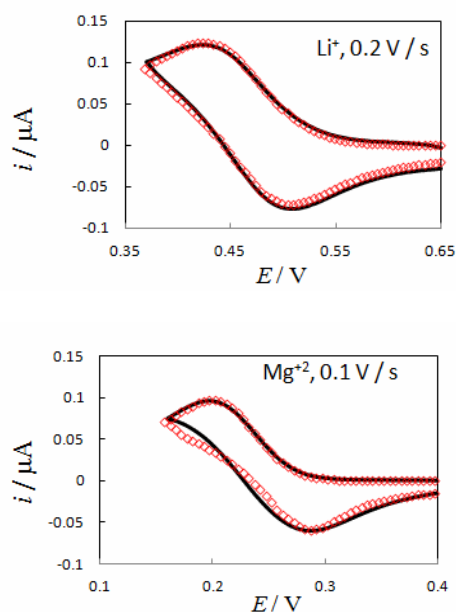


図2.  $Li^+$  (上) と  $Mg^{2+}$  (下) の促進イオン移動ボルタモグラム。実験値 (実線) とシミュレーション値 ( $\diamond$ )。横軸の  $E$  は電気化学セルの端子間電位差を表す。

図2のフィッティングから  $Li^+$  に対して速度

定数  $k^0 = 7.0 \times 10^{-3}$  と移動係数  $\alpha = 0.45$ 、 $Mg^{2+}$  に対しては  $k^0 = 8.5 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.48$  と見積もられた。これはこれまでに報告されている  $K^+$  ( $k^0 = 9.0 \times 10^{-3}$ 、 $\alpha = 0.45$ ) と  $Ca^{2+}$  ( $k^0 = 3.8 \times 10^{-3}$ 、 $\alpha = 0.47$ ) の値と同程度である。これらから 1 価のカチオンに比べて 2 価のカチオンのイオン移動が遅い傾向にあることが示唆される。

これらの速度論パラメーターが対流イオン移動ボルタンメトリーに及ぼす影響についてデジタルシミュレーションで解析を行った。

図 3 に対流ボルタンメトリーのシミュレーションに用いたジオメトリーとその結果を示す。このシミュレーションでは inlet から目

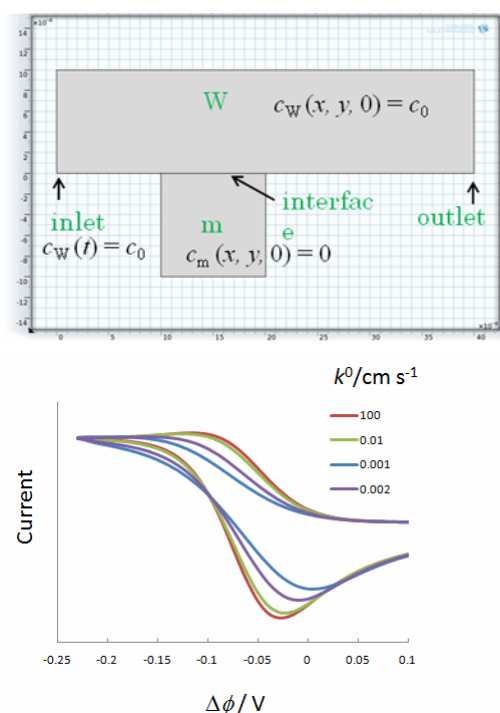


図 3. 対流イオン移動ボルタンメトリーのシミュレーションに用いたジオメトリー(上) とシミュレーション結果 (下)。横軸の  $\Delta\phi$  は PVC|W 界面の相間電位差を示す。

的の金属カチオンが連続的に供給されている。順掃引におけるカチオンの W から PVC へのイオン移動による電流はシグモイド型であった。これは PVC|W 界面のカチオンの拡散層の成長が対流によって妨げられ、拡散層の厚みが一定となるためである。一方、逆掃引時における PVC から W へのイオン移動ではピーク電流が観察された。これは PVC 相の粘度が高く、対流の影響を受けず、拡散層が広がっていくためである。速度定数が  $k^0 = 100 \text{ cm s}^{-1}$  (可逆) から  $k^0 = 0.001 \text{ cm s}^{-1}$  まで小さくなると、順掃引時の電流電圧曲線がよりブロードになっている。一方、逆掃引時には、

ピーク電圧がより正電位側にシフトし、ピーク電流値も減少することが分かる。

実測定では一定量のサンプルを測定系にインジェクトすることによって少量のサンプルを連続的に分析する事が出来る。図 4 には目的カチオンを単位体積インジェクトしたフローインジェクション分析のシミュレーション結果を示す。速度定数が小さくなるにつれて、ピーク電流が減少していることが分かる。図 3 に示したように、 $k^0$  が小さくな

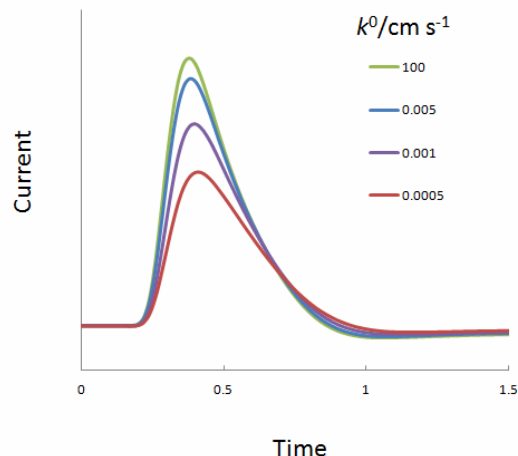


図 4. フローインジェクション電流応答のシミュレーション。PVC|W 界面に  $\Delta\phi = -0.1 \text{ V}$  を印加した場合。

るにつれて拡散律速電流を得るためにより大きな過電圧が必要であり、 $\Delta\phi = -0.1 \text{ V}$  程度であれば拡散律速に達していない。

本研究で用いたイオノフォアの他の共存イオンに対する選択係数は非常に高く、電流応答は血中に共存する他のイオンの影響を受けないと考えられる。また、フローインジェクション分析法を用いた場合の定量下限は数十 nM 程度であるのに対し、血中の  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  のイオン濃度は数 mM 程度である。よって血液を数千倍希釈しても測定が可能であり、またイオン移動波はこのような希釈された血液中で大きな影響を受けないことが確認された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

R. Ishimatsu, A. Izadyar, B. Kabagambe, Y. Kim, J. Kim, and S. Amemiya, "Electrochemical mechanism of ion-ionophore recognition at plasticized membrane/ water interfaces" *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133,16300-16308.

〔学会発表〕（計 2 件）

○Ryoichi Ishimatsu, Koji Nakano, Toshihiko Imato “Facilitated Ion Transfer of Metal Cations across the PVC|Water Interface: Flow Injection Analysis” 第 49 回フローインジェクション分析講習会、2011 年 12 月、愛知工業大学（愛知）

○石松亮一、中野幸二、今任稔彦「PVC と水との界面を横切る促進イオン移動ポルタンメトリー応答に基づく金属イオンのフローインジェクション分析」電気化学会第 79 回大会 2012 年 3 月、アクアシティ浜松

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~imatolab/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

石松 亮一 (ISHIMATSU Ryoichi)

研究者番号：90512781