

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550095

研究課題名(和文) 多元選択性を有する電気化学 - 光ファイバーセンサーの開発と応用の探索

研究課題名(英文) Simultaneous multiselective spectroelectrochemical fiber-optic sensor

研究代表者

倉光 英樹 (Kuramitz, Hideki)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授

研究者番号：70397165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、三つの異なる選択性を同時に発現する、多元選択性を有するセンサーデバイスの開発を目的とした。光導波路であるコアを露出した部分に金メッシュ電極を被覆し、光ファイバー電極とした。最適化したセンサーのメチレンブルーとフェロシアン化物イオンの検出限界は、それぞれ 8.3×10^{-9} M、 7.1×10^{-4} Mであった。さらに、放射性物質廃棄タンクの水質をモデルとした高濃度の Ni^{2+} 、 NO_3^- 、 NO_2^- などを含む模擬廃水を調製し、フェロシアン化物イオンの分光電気化学測定を行った。その結果、回収率は92% (2.0×10^{-1} M)であり、検量線の傾きも高い精度で一致した。

研究成果の概要(英文)：We present a novel spectroelectrochemical fiber-optic sensor in three modes of selectivity. The proposed sensor consists of a gold mesh cover on a multimode fiber optic that uses attenuated total reflection as the optical detection mode. The sensing is based on changes in the attenuation of the light that passes through the fiber-optic core accompanying the electrochemical oxidation-reduction of an analyte at the electrode. Methylene blue and ferrocyanide were used as model analytes. The sensor responses were successfully enhanced with an additional level of selectivity via an electrostatically adsorbed, self-assembled monolayer, which consisted of a silane coupling layer, a polyanion, and a polycation. The optimized sensor had detection limits of 8.3×10^{-9} M for methylene blue and 7.1×10^{-4} M for ferrocyanide. The developed sensor was successfully applied to the detection of ferrocyanide in simulated nuclear waste.

研究分野：分析化学

キーワード：分光電気化学 光ファイバー メチレンブルー フェロシアン化物イオン

1. 研究開始当初の背景

紫外・可視吸収分光電気化学法は、透明電極や貴金属などのメッシュ電極を薄層分光セルなどに組み込み、分析対象物質の酸化・還元反応に伴う光吸収特性の変化を透過法や反射法で観測する手法である。1964年に Kuwana らの研究グループによって開発されて以来、電気化学系におけるその場測定法のひとつとして近年めざましく発展してきた。現在でも、様々な酸化還元活性種の電極反応機構の解明に最も有用なツールのひとつとして盛んに利用されている。この分光電気化学法の最大の特徴は、電気化学測定と光化学測定からの情報が同時に得られる点である。従って、分光電気化学法を利用したケミカルセンサーやバイオセンサーの開発は、センサーに二元の選択性を付与することから、実用面で大きな利点をもたらす。しかしながら、現実には、主に感度的な問題から、分光電気化学法を検出原理としたセンサーに関する報告は少なく、実用に耐え得るセンサーに関する報告は極めて少ない。

2. 研究の目的

センサーデバイスの選択性の向上は環境、食品、医療などの分析分野において重要な技術課題である。紫外可視分光電気化学に基づく分析は、分光測定と電気化学測定からの情報が同時に得られるため、二元の選択性を有する。しかし、光透過性電極を薄層分光セルなどに組み込んだ系で測定するため、極端に短い光路長から目的対象物質の光吸収を検出することが多い。このことに起因する検出感度の不足は、分光電気化学法を検出原理とした化学センサーやバイオセンサーへの応用を妨げている。一方で、電極表面での酸化還元反応に基づく分光電気化学的な光吸収の変調強度は、分光学的・電気化学的なバックグラウンドが高くとも一定である。従って、環境試料などの共存物質が複雑に存在する場合において大きな利点をもたらす。そこで本研究では、光路長を自在に設定することができ、リモートセンシングへの応用が可能な光ファイバーを母体とした、新規分光電気化学センサーの開発を試みた(図1)。

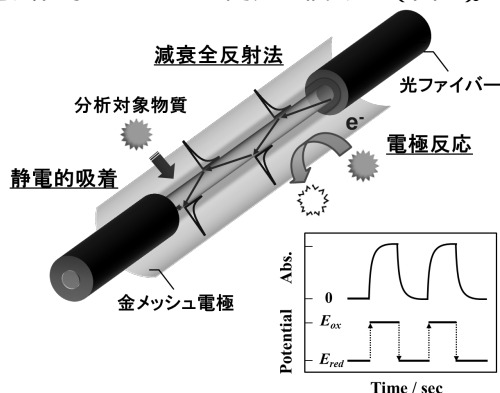


図1 電気化学 - 光ファイバーセンサーの概要

光導波路であるコアを露出した部分に金メッシュ電極を被覆し、光ファイバー電極とした。光ファイバー技術を分光電気化学センサーへ応用することで、従来法における欠点である検出感度の改善を図り、様々な分析ニーズに応える高い選択性を有したセンサーの開発を目指した。

3. 研究の方法

試料容量が約 2 mL のガラス製セル内に光ファイバー電極を挿入し、分光光度計、ポテンショスタットと接続することで電気化学測定と分光測定を一元化したシステムを構築した。分析対象物質には、モデルとして、メチレンブルーとフェロシアン化物イオンを選択した。これらの化学種は酸化体と還元体で光吸収特性が異なる。分光測定には、光がコア内を全反射する際に生じるエバネッセント波を利用する減衰全反射法を適用した。電位ステップ クロノアンペロメトリー法により酸化還元反応が生じる定電位を印加し、その際に発生する光吸収の変調強度からセンサーの分光電気化学的性能を評価した。また、コア表面にシランカップリング剤/ポリアニオン/ポリカチオンから成る自己組織化単分子膜を形成し、分析対象物質との静電的相互作用を利用した濃縮・高感度化についても検討した。

4. 研究成果

光ファイバー電極を用いて、減衰全反射法による分光学的測定を行ったところ、各物質特有の光吸収スペクトルが観察された。さらに、定電位を印加することで、電極反応に対応した吸光度の変調を得ることに成功した。この現象は、光ファイバー電極近傍での電気化学的な酸化・還元反応が、エバネッセント波の光吸収特性を変化させたことに起因する。メチレンブルー、または、フェロシアン化物イオンの分光電気化学的な吸光度の変調強度は濃度と良好な直線関係 ($R^2 > 0.993$) にあり、検出限界はそれぞれ 2.0×10^{-7} M、 1.6×10^{-3} Mであった。メチレンブルーの検出感度は既報のどの分光電気化学センサーと比較しても高かったが、フェロシアン化物イオンの様なモル吸光係数の低い化学種については検出感度に改善の余地を残した。

そこで、センサーの性能をさらに向上するため、分析対象物質との静電的相互作用を利用したコア近傍への濃縮を試みた。コアの表面に陰イオン性単分子膜を構築し、陽イオン性色素であるメチレンブルーを静電的に吸着させた。その結果、検量線の傾きは約 30 倍増大した。また、シランカップリング剤により、フェロシアン化物イオンについても感度の改善に成功した。最適化したセンサーのメチレンブルーとフェロシアン化物イオンの検出限界は、それぞれ 8.3×10^{-9} M、 7.1×10^{-4} Mであった。これらの結果より、自

己組織化単分子膜による対象物質の濃縮は光ファイバーセンサーの検出感度と選択性を向上させる上で有用な戦略であることが示された。

さらに、米国ハンフォード核施設における放射性物質廃棄タンクの水質をモデルとし、廃棄タンク内の水質モニタリングへの応用を検討した。高濃度の Ni^{2+} , NO_3^- , NO_2^- などを含む模擬廃水を調製し、フェロシアン化物イオンの分光電気化学測定を行った。その結果、これまでの実験結果と同様に、酸化還元反応に起因した吸光度の変調が得られた(図2)。回収率は92% (2.0×10^{-1} M)であり、検量線の傾きも高い精度で一致した。

本研究では、分光電気化学と光ファイバー技術を融合した多元選択性を有するセンサーデバイスの開発に成功した。検出感度を飛躍的に向上することができたが、分析に要する時間に課題が残った。しかし、この問題は容量の小さなセルを適用することで改善できると考えられる。従って、本研究で開発したセンサーは高い選択性と感度、迅速性を有するセンサーとして幅広い分野への応用が期待できると考えられる。

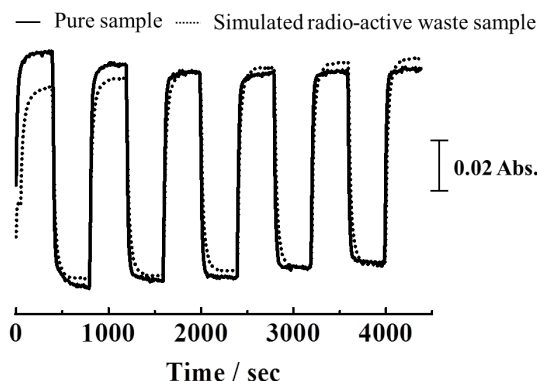


図2 フェロシアン化物イオンの420 nmにおける吸光度の分光電気化学的変調

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計13件)

- Imai, K., Okazaki, T., Hata, N., Taguchi, S., Sugawara, K., and Kuramitz, H., *Analytical Chemistry*, 87, 2375-2382 (2015).
 Sazawa, K., and Kuramitz, H., *Sensors*, 15, 5331-5343 (2015).
 Okazaki, T., Imai, K., Tan, S. Y., Yong, Y. T., Rahman, F. A., Hata, N., Taguchi, S., Ueda, A., and Kuramitz, H., *Analytical Sciences*, 31, 177-183 (2015).
 Okazaki, T., Kuramitz, H., Hata, N., Taguchi, S., Murai, K., and Okauchi, K., *Analytical Methods*, 7, 2794-2799 (2015).
 Sugawara, K., Kadoya, T., and Kuramitz, H., *Analytical Chimica Acta*, 857, 71-78 (2015).
 Yustiawati, Kihara, Y., Sazawa, K., Kuramitz, H., Kurasaki, M., Saito, T., Hosokawa, T.,

- Syawal, M. S., Wulandari, L., Hendri, I., and Tanaka, S., *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 2384-2395 (2015).
 Loh, M. C., Rahman, F. A., Kuramitz, H., and Yong, Y. T., *Microwave and Optical Technology Letters*, 56, 2766-2769 (2014).
 Maeno, S., Mizutani, Y., Zhu, Q., Miyamoto, T., Fukushima, M., and Kuramitz, H., *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49, 981-987 (2014).
 Sugawara, K., Kadoya, T., and Kuramitz, H., *Analytical Chimica Acta*, 814, 55-62 (2014).
 Yuwatini, E., Hata, N., Kuramitz, H., and Taguchi, S., *SpringerPlus*, 2, 422 (2013).
 Sazawa, K., Wakimoto, T., Hata, N., Taguchi, S., Tanaka, S., Tafu, M., and Kuramitz, H., *Analytical Methods*, 5, 2660-2665 (2013).
 Sazawa, K., Furuhashi, Y., Hata, N., Taguchi, S., Fukushima, M., and Kuramitz, H., *Toxicological and Environmental Chemistry*, 95, 472-482 (2013).
 Okazaki, T., Wang, W., Kuramitz, H., Hata, N., and Taguchi, S., *Analytical Sciences*, 29, 67-72 (2013).

〔学会発表〕(計10件)

- K. Sazawa, and H. Kuramitz, The conference of contemporary problems of geology and complex reclamation of natural resources of Eastern Asia, 15-17, Sep., 2014, Blagoveshchensk, Russi.
 今井健一郎, 岡崎琢也, 波多宣子, 田口茂, 倉光英樹, 菅原一晴, 日本分析化学会第63年会, 2014年9月10日~12日, 広島大学, L2011Y.
 岡崎琢也, 織井達也, 波多宣子, 田口茂, Yong Yun Thung, Rahman Faizd A., 上田晃, 倉光英樹, 日本分析化学会第63年会, 2014年9月10日~12日, 広島大学, D2003.
 織井達也, 岡崎琢也, 波多宣子, 田口茂, 上田晃, 倉光英樹, 第33回分析化学中部夏期セミナー, 2014年9月4日~5日, 富山市, P-40.
 スルタナ アイシャ, 岡崎琢也, 今井健一郎, 波多宣子, 田口茂, 倉光英樹, 第33回分析化学中部夏期セミナー, 2014年9月4日~5日, 富山市, P-41.
 中野紀郁, 今井健一郎, 倉光英樹, 波多宣子, 田口茂, 平成25年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会, 2013年11月22日, 石川県ハイテク交流会館, C20.
 今井健一郎, 倉光英樹, 波多宣子, 田口茂, 菅原一晴, 日本分析化学会第62年会, 2013年9月10日~12日, 近畿大学, J3019Y.
 岡崎琢也, 倉光英樹, 波多宣子, 田口茂, 袋布昌幹, 日本分析化学会第62年会, 2013年9月10日~12日, 近畿大学, Y1163.

T. Okazaki, H. Kuramitz, N. Hata, S. Taguchi, Y. Y. Thung, and F. A. Rahman, The Twelfth Asian Conference on Analytical Sciences 2013 (ASIANALYSIS XII), 22-24, Aug., 2013, Kyushu, Japan, 1L-PO59.

L. Liu, K. Sazawa, T. Okazaki, M. Asaoka, N. Hata, S. Taguchi, and H. Kuramitz, The Twelfth Asian Conference on Analytical Sciences 2013 (ASIANALYSIS XII), 22-24, Aug., 2013, Kyushu, Japan, 2H1-AM3.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.u-toyama.ac.jp/env/kuramitz/indexJP.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

倉光 英樹 (Hideki Kuramitz)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・
教授

研究者番号：70397165