

新たな電気化学測定 法を開発し、微量なものの定量を目指す



大学院工学科学研究科
物質工学部門
吉田 裕美准教授

測定困難な微量なものの 定量法を開発する

吉田裕美准教授の専門は、分析化学です。分析化学は、物質を構成する原子・イオン・分子の種類・状態の分析(定性分析)方法や、それらの含有率や量の解析(定量分析)方法を研究する化学の分野です。現在、吉田先生は、微量なものの測定方法の研究開発に携わっています。「物質の量は、分子の数やその濃度で表わされていますが、それらを決定する定量法のほとんどは、既知量の標準物質(精製した純物質)を用いて作成した検量線を必要とします。この検量線の

シグナルと測定されたシグナルの比から、定量値を決定できます。では、生体試料に含まれている微量成分など、精製した純物質を得ることが困難な試料は、どうやってその物質量を決定したらいいのでしょうか?」その点について吉田先生が生物系の研究者に質問すると、「実は、その点が一番困っている。SI基本単位である物質量で、科学を議論できない。また、精度も、多いか少ないか、桁が分かればよいほうだ」との回答があったといいます。吉田先生はそれを聞いて、分析化学者として、検量線を必要としない定量法のニーズがここにあると思ったそうです。

検量線を必要としない定量法(絶対定量法)は、数多くある定量法のなかでも、重量分析、容量分析、クーロメトリー、同位体希釈質量分析などに限られています。したがって、他の測定法では、これらの絶対定量法と組み合わせるか、これらの絶対定量法で値が保証された標準物質を用いないと、物質量を定量することができません。「この中で、唯一クーロメトリーという電気化学的手法だけが、同位体標識化合物や多量の標準物質を必要としないんです。ここに着目し、微量な物質の物質量を決定するのに向いているのではと考えたわけです。」

目的イオンだけを移動させる 電気化学測定法

電気化学的手法として「液液界面イオン移動ボルタンメトリー」という独特の手法を用いておられますが、吉田先生は次のように説明します。「水と油(有機相)を同じ容器に入れると、水相と有機相の界面ができます。水相と有機相の二相にそれぞれ電極を挿入し、その電極間に電位差をかけます。二つの電極間に電流が流れるためには、二つの電極表面で酸化還元反応が生じ電子の授受が起こるとともに、二つの電極にはさまれた溶液と界面の部分でイオンが移動する必要があります。私の測定法は、電極表面での酸化還元と溶液内のイオン移動は十分起こるようにしておき、但し、

水相と有機相との界面では、目的イオンだけが移動するように設計してあります。つまり、目的イオンの量しか電流が流れないようにしてあるわけです。それで、目的イオンの界面移動によって流れる電流から目的イオンの物質量を測定します。この方法では、目的イオンが酸化還元しなくても電気化学的に高い感度で物質量を測定できます。また、イオンを水相から有機相へ移動させる、すなわち“抽出”させているので、イオンの電解抽出法であるとも言えます。この原理を利用すれば、微量生体成分の定量や分離に利用できると考えています。」

導電性高分子被覆電極の使用と 新たな課題

「この方法では、水相と有機相を極力薄い層にすることが大切」と吉田先生は言います。「薄層にすることで、短時間で効率よく目的イオン全量を分配させることが可能となり、これによってイオン性化学種の絶対定量や、濃縮・分離が達成できるからです。しかし、それぞれの相には電極を挿入する必要があるため、電極反応物が相を汚染するなどの理由で薄層化は困難でした。水相用には銀・塩化銀電極が従来からよく利用されていたので、それを使用すればいいのですが、有機相用で、条件に適した固体電極がなかったのです。この課題に対して私たちが出した答えは、有機相に導電性高分子で被覆した電極を用いるということでした。導電性高分子は、電気を通してしかも有機溶媒に溶けず、高分子内にイオンを取り込む、有機相用の電極反応に適した性質を有しています。」このように吉田先生は、導電性高分子で被覆した電極を使う方法を発見しましたが、ここで更に問題が生じたと言います。「導電性高分子被覆電極は、再現性と電位安定性において難点がありました。何度同じ測定をしても再現よく一定の電位を示さなければいけないのですが、測定結果に再現性がありませんでした。また、使っているうちに電位が変わっていく現象もみられました。」

失敗を恐れない姿勢の重要性

「実験は失敗の繰り返しで、思い通りの結果がでないのが普通」と吉田先生は言います。そのことを踏まえ、研究室における学生指導において次のように心掛けていていると言います。「学生が、“どうやたらうまくいきますか?”と尋ねてきても、初めから手とり足とり細かく教えることはしません。一言程度アドバイスして、とりあえずやってみたらと言うようにしています。自分で実験から何かを読み取り、あれこれ考えることが大事だと思っています。私自身もやったことがないことは分らないです。一度でも自分で悩んで考えていると、そこからの理解力がすごいんです。そこで初めて、私と学生で“あーでもない、こーでもない”と議論できるようになります。うまくデータが取れないことを“失敗”と捉えるか、“この条件では出ないということを示すデータ”として捉えるかで、実験の進捗状況が大きく変わってきます。」

実験の結果、導電性高分子被覆電極の問題についても解決策を見いだすことができたと言います。「高分子を作る時の電解質の濃度に問題があることがわかり、電解質の量を増やしました。また、有機溶媒を用いた際に、イオン性不純物の存在する可能性があり、その除去に努めました。これらにより、課題であった再現性も電位安定性も確保することができました。測定の精度をあげることで、医療や環境など様々な分野でこの測定法を役立てることを目指しています。」

