

学位論文の審査結果の要旨

六価クロム Cr(VI)は、人体及び環境に有害であるという理由から、環境水における Cr(VI)の除去技術の開発が進められているとともに、迅速かつ高感度の定量分析方法の開発が求められている。申請者は、種々のナノカーボン複合電極を開発し、環境水中に含まれる極微量 Cr(VI)の電気分析を行った。

申請者はまず、グラファイト/スチレン-アクリロニトリル樹脂 (SA) 複合電極を作製し、この電極上における Cr(VI)イオンの電気化学的挙動と、微量 Cr(VI) のアノードックストリッピングボルタンメトリー (ASV) に関する基礎的な検討が行われた。 $-0.5\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の前電解電位を用いて、pH 5 の酢酸緩衝溶液中で得られた Cr(VI)の ASV では、通常のグラッシーカーボン電極上で得られないような分析感度が示され、 $0\sim 200\text{ ng/mL}$ の濃度範囲において Cr(VI)の分析を可能にした。これは、ポリアクリロニトリルのニトリル基は Cr(VI) の前電解の過程で生成した Cr(III)との配位結合によって Cr(III)がより容易に電極表面に濃縮されることに寄与したと結論付けた。

ASV 以外の電気分析化学の手法として、金フィルム修飾したカーボン電極上における Cr(VI)の電気化学触媒還元反応を利用したボルタンメトリーが報告されていたが、選択性や、感度等の不十分などの問題点がある。申請者は超音波還元法を用いてにより保護剤フリーな金ナノ粒子 (AuNPs) をグラフェン (Graphene) 表面に担持させた Graphene/AuNPs ナノ複合材料を合成し、それをグラッシーカーボン電極に修飾し、Cr(VI)の電気化学検出に適用した。このような電極は Cr(VI)の電気化学還元に対して触媒的な活性が確認され、グラフェンとグラッシーカーボンとの強い π - π 相互作用により優れた安定性を有することが分かった。この電極を用いるアンペロメトリーでは、Cr(VI)の濃度が $0\sim 20\text{ }\mu\text{M}$ の範囲において電流応答と直線関係が示され、検出下限は 10 nM ($\sim 0.5\text{ }\mu\text{g/L}$)であったため通常金の電極上で得られないような分析感度を達成できた。陽イオン交換の固相抽出のカートリッジを用いれば、他の金属イオンからの妨害はほとんど認められないため、日本とインドネシアの河川水の試料中に含まれる極微量 Cr(VI)の分析に応用した。

簡便な手法でナノカーボン複合電極の開発は、従来の電気分析に用いられているグラッシーカーボン電極に新しい機能を付与できることが示され、今後の発展にも大きな期待が持てる。本研究の成果は、筆頭著者として *Analytical Sciences* 誌に掲載済みあり、博士 (学術) 学位を授与するに値すると判定した。

公表主要論文名

1. Anodic stripping voltammetry for the determination of trace Cr(VI) with graphite/styrene-acrylonitrile copolymer composite electrodes, [Trisna Kumala Sari](#), Jiye Jin, Rahmiana Zein, and Edison Munaf, *Analytical Sciences*, **33**(7), 801-806 (2017).
2. Electrochemical determination of chromium(VI) in river water with gold nanoparticles-graphene nanocomposites modified electrodes, [Trisna Kumala Sari](#), Fumiki Takahashi, Jiye Jin, Rahmiana Zein, and Edison Munaf, *Analytical Sciences*, **34**(2), 155-160 (2018).