日本原子力研究開発機構機関リポジトリ
Japan Atomic Energy Agency Institutional Repository

Title	液/液界面電気化学
Author(s)	北辻　章浩
Citation	ぶんせき, 2015, 2015(6), p.239-244.
Text Version	Publisher
URL	http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/search/servlet/search?5050065
Right	©2015 The Japan Society for Analytical Chemistry

Japan Atomic Energy Agency

進歩総説

液/液界面電気化学

北辻　章浩

1　はじめに

水と有機溶媒のような混じり合わない二つの溶液相界面を横切るイオンや電子の移動反応の電気化学的な研究は，イオン移動エネルギーの決定やイオン対溶媒抽出におけるイオン分配の解釈，また生体膜におけるイオン透過のモデルとして，初期にはポーラログラフィックな，あるいはボルタンメトリックな測定法により行われた。固体電極で用いられる測定法が液/液界面用にアレンジされ，工夫を凝らした電解セルが新たに開発され適用されるようになり，現在ではイオンや電子の移動を観測するのみならず，液/液界面反応をモニターする走査型電気化学顕微鏡（SECM）の開発や，液/液界面を反応場とする新しい材料創製などに研究が広がってきている。また，界面を構成する溶媒相にイオン液体が使われるなど研究対象も広がっている。

しかし，本誌での同分野の「進歩総説」は久しく執筆されておらず，2002年の前田による「液々界面ボルタンメトリー」[1]あるいは2004年の保原による「自己組織化単分子膜を用いるボルタンメトリー」[2]まで遡る。前回以降の論文を網羅することはできないので，本稿では2012年から2014年までの3年間の同分野での研究報告に絞り，用いられた特徴ある液/液界面セルごとに分類して研究の現状を紹介したい。なお，液/液界面反応の電気化学分野の研究の総説として，Samecによる界面構造・電荷移動速度論等に関する論文[3]，Bakkerらによるポリマー液膜での界面反応研究に適用される種々の電気化学測定法[4]，Amemiyaによる液/液界面反応をプローブとするイメージング[5]，Herzogらによる固/液，液/液マイクロ界面アレイを用いるストリッピングボルタンメトリー[6]等がある。また，吉田によるイオン選択性電極についての「進歩総説」[7]にも液/液界面反応の電気化学に関する研究が含まれている。本稿で引用する論文が全体を網羅したものではないので，それを補うためにもこれらの総説を参照いただきたい。

Electrochemistry at Liquid/Liquid Interface.

2　微小界面セルを用いる測定

液/液界面の電気化学測定に用いられる有機溶媒には比較的極性の高いものが選ばれ，支持電解質を溶解させて測定を行うことが一般的であるが，それでも液抵抗が問題となることも多い。液/液界面を微小化することは，固体電極を用いる場合と同様に液抵抗に起因するiRドロップを低減でき，高いSN比が得られるため，現在主流の方法となっている。

2·1　マイクロピペット

数十μm程度の内径をもつキャピラリーが作製され，液/液界面反応測定に供されている。既定の太さの白金線を芯としてガラスキャピラリーを引き伸ばした後，白金を溶解して除去する手法で，マイクロキャピラリーが自作されることが多い。通常，液抵抗の小さい水溶液をキャピラリー内に充てんし，キャピラリー先端部を有機溶媒相，あるいはイオン液体相に浸すことにより液/液界面を形成させる。（図1a参照）

内径25μmのキャピラリーをシラン処理することにより安定な液/液界面を形成させることを可能としたマイクロピペットが開発された。微小界面の利点を活かし，支持電解質濃度を10^{-3} Mオーダーにまで下げた測定が試みられ，アルカリ金属イオン（Li^+，Na^+，K^+，Rb^+, Cs^+）の水/1,2-ジクロロエタン（DCE）界面移動の式量電位が微分パルスボルタンメトリーにより求められた[8]。また，核燃料物質の分離用抽出剤である中性配位子オクチル（フェニル）-*N*, *N*-ジイソブチルカルバモイルメチルフォスフィンオキシド（CMPO）を移動促進剤として用いてRb^+の水/DCE及び水/イオン液体界面移動反応[9]が調べられ，イオン液体でより大きな錯生成定数が得られることなどが報告されている。

イオン液体の特性を調べるために，マイクロピペットセルが利用され，疎水性の高いイオン液体の探索に用いられた。Dingらは，イオン液体であるテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリヘキシルテトラデシルフォスフォニウム[10]及びテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸テトラオクチルフォスフォニウム[11]

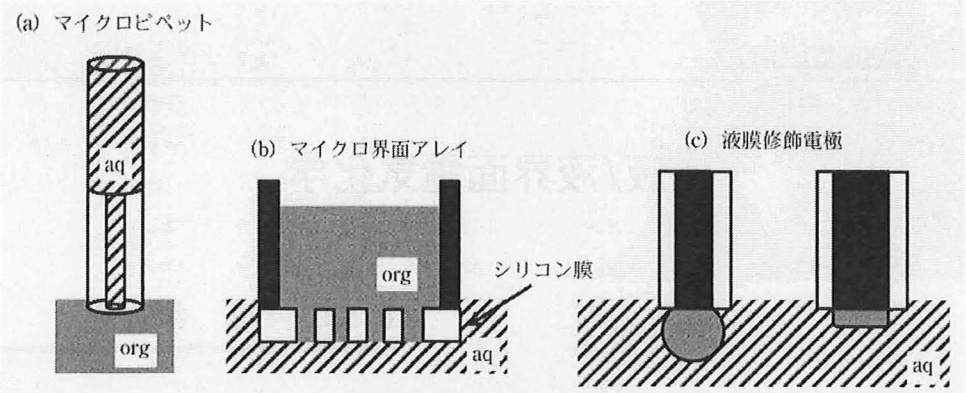


図1　液/液界面セル

の物理化学的性質を調べた。後者のイオン液体では白金電極を用いた固/液界面で3.5 V，水/イオン液体界面で0.9 Vと広い電位窓を有することが報告され，金属イオン分離用の抽出溶媒としての利用が期待できる。

このほかにも，6 μmφのマイクロピペットを使った水/DCE界面での，ジアミン誘導体の界面移動とジベンゾ-18-クラウン-6による促進移動反応研究における，拡散係数，錯生成定数等の決定[12]，及びLiバッテリー開発を目的とした8.4 μmのマイクロピペットを用いた水/DCE界面におけるLi^+の炭酸プロピレンによる促進移動の研究[13]が報告されている。

2·2　走査型電気化学顕微鏡

微小液/液界面をプローブとするSECM開発も進められている。この場合，高い解像度を得るために，更に孔径の小さなナノサイズのピペットが作製され用いられている。

Amemiyaらは，10 nmオーダーのナノピペット先端に形成された水/DCE界面でのテトラブチルアンモニウム（TBA）イオンの移動をモニターする高解像度なSECM開発を試みた[14]。液/液界面プローブを試料表面から1.3 nmまで安定に近づける技術[15]を開発し，DCEを含浸させた80 nm程度の孔径をもつ多孔質シリコン膜の高解像度イメージングに成功している。

Mirkinらは，導電性基質で電子移動反応した酸化還元活性種を，ナノピペットの液/液界面でイオン移動させモニターする電子移動およびイオン移動モードのSECMを開発した。ナノピペット内の有機溶液相から酸化還元活性種を供給できるように改良が加えられた[16]。酸化還元活性種の拡散による広がりを抑えることができるため高解像度化が可能である。

2·3　マイクロ界面アレイ

シリコン膜にフォトリソグラフィーにより微細孔パターンを形成させ，ウェットエッチングとドライエッチングの組み合わせにより，多数の微細孔を有する薄膜が作製[17]されている。この製法ではフルオロカーボンポリマーが細孔壁面にコーティングされるため疎水性となり，有機相を含浸させて用いられる[18]（図1b参照）。

孔径の22.4 μmの30個の微細孔をもつシリコン製マイクロ界面アレイを用いて卵白リゾチームの吸着ボルタンメトリーによる高感度分析法が開発された[19]。300 secの前電解により0.03 μMの検出下限が得られ，従来法の10倍の高感度分析を可能とした。ヘモグロビン[20]やインスリン[21]の吸着ボルタンメトリーにも適用され，いずれも10 nMオーダーの検出下限が得られている。

細孔間隔400 μmの六方最密充てん構造に孔径12.8 μmの八つの微細孔を有するシリコン膜に有機相を含浸させたマイクロ界面アレイが，水/1,6-ジクロロヘキサン（DCH）界面でのミオグロビンの移動反応のボルタンメトリーに用いられ，界面への吸着反応が調べられた[22]。界面活性剤であるビス（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸の影響が調べられ，ミオグロビンの検出感度が大幅に向上することが示されている[23]。

細孔径17～75 nm，孔間隔が孔径の20倍の微細孔を有する窒化ケイ素膜が作製され[24]，これにDCHを含浸させたナノ界面アレイが，テトラプロピルアンモニウムの界面移動反応のクロノアンペロメトリー測定に用いられた[25]。理論予測値より30～50％小さい定常電流値が観測され，細孔毎の拡散領域の重なりに起因するものであると指摘されている。

抗がん剤センサーの開発を目的とし，12 μm厚のポリエチレンテレフタレート膜に孔径10 μmの微細孔を穿孔したマイクロ界面アレイが用いられ，水/DCH界面でのダウノルビシンの移動反応が調べられた[26]。0.8 μMの検出下限が得られ，共存するアスコルビン酸やアミノ酸の妨害について調べられている。

孔径0.45 μmのデュラポアメンブランを液体保持膜として用いた薄層液膜界面でのイオン移動が調べられ

た[27]。有機薄層液膜を挟んだ両水溶液層間の電位差制御による，膜および水溶液相中へのイオンの濃縮量の制御の可能性が示されている。

3　液膜修飾電極を用いる測定

グラファイトや白金などの固体電極表面を，酸化還元活性種を含む有機溶媒あるいは水溶液で膜状，又は液滴状に覆い，他相溶液中に浸すことにより液/液界面を形成する（図1c参照）。膜/固体電極間の電子移動は膜中に溶解させた酸化還元活性種が担う。固/液/液相の構造をとるため，三相電極とも呼ばれる。

グラファイト電極表面を，ニトロベンゼンを薄膜として覆って修飾した電極を用いて，アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンのバリノマイシンによる促進移動[28]，ポルフィリンと $Fe(CN)_6^{4-}$ との水/ニトロベンゼン（NB）界面での電子移動反応[29]がボルタンメトリー測定により調べられている。

デカメチルフェロセンを含むNBを有機薄膜としてグラファイト電極を被覆した液膜修飾電極を用いて，水溶液中の金の界面での電解析出反応が調べられた[30]。電解による金の析出反応に加えて，イオン移動反応とカップリングした金析出が生じることが示され，金析出物の構造に与える反応時間，電位依存性が詳しく調べられた。反応を制御することによる金膜厚の調製が可能であることが示されている。

過酸化水素の生成反応に関して，グラッシーカーボン電極を被覆したDCEと水界面での過塩素酸イオンと共役したデカメチルフェロセンの酸化反応による過酸化水素の生成が確認された[31]。共役する界面移動反応の対象イオンの選択幅が，従来から研究[32]されてきた H^+ から種々の電解質に広がることが期待される。

固体電極上に水溶液滴を被覆する場合には白金や銀などの金属材料が電極材として用いられている。直径2mmの白金円盤電極に吊り下げられた水溶液滴電極を用いて Cu^{2+} 及びテトラフェニルホウ酸（TPB^-）の水/DCE界面反応が調べられ，Cu^{2+}-TPB^- イオン対の界面への吸着反応と，これに伴う振動現象が報告されている[33]。また，Ag/AgCl円盤電極に半球状に吊り下げられた水溶液滴電極を用いて，水/DCE界面でのテトラメチルアンモニウムイオンの界面移動反応の拡散形態が調べられている[34]。

液/液界面での吸着現象を調べるために，白金電極に吊り下げられた水溶液滴の形状変化が調べられた。L-α-ホスファチジルコリン，ジパルミトイルの水/DCE界面吸着に伴う界面張力変化を液滴の形状変化としてビデオ撮影により観測し，接触角とボルタンメトリーによる電流変化との相関が調べられた[35]。

Shao[36]らは従来下向きに水溶液滴を吊り下げる形で用いていた電極[37]を，液滴の形状を安定化し液量を正確に制御するために白金上に水溶液滴を載せDCE溶液中に挿入する改良を行った。同電解セルを用いて，イオン移動とカップリングする $Fe(CN)_6^{3-}$/$Fe(CN)_6^{4-}$ の濃度，濃度比及び液相容量比等が金属イオンの界面移動に与える影響が調べられている。また，K^+ 及び Cl^- を基準イオンとしたアルカリ金属カチオンや種々のアニオンの界面移動ギブスエネルギーの測定が行われた。

4　液/液界面回転電極を用いる測定

対流ボルタンメトリーは，限界電流を観測しやすく，拡散係数の評価に優れた方法であるため，液/液界面反応においても水相あるいは有機溶媒相を充てんした円筒型電極を回転させて測定する液/液界面回転電極が試みられている。

Dryfeらは従来用いてきた水溶液相を充てんした円筒型電極を回転させる方法[38]を改良し，円筒管下部に設けたポリフッ化ビニリデン（PVDF）疎水性メンブランフィルターにDCEを含浸させ，これを回転させることにより，円筒管内の水溶液相/DCE相界面での対流ボルタンメトリーを試みている[39]。部分的に会合している弱酸あるいは弱塩基イオンの界面移動反応に適用し，ワルファリン及びプロプラノロールの拡散係数の精密測定を試みている。

5　液/液界面フローセルを用いる測定

細管に水溶液相と有機溶媒相のどちらか，あるいは両方を送液しながら電解することにより，目的とするイオンの全量を効率よく界面移動させることを目的とする電解セルが開発されて，クーロメトリーに適用されている。

多孔質のポリテトラフルオロエチレン管に有機相を含浸させたフローセル[40]が尿タンパクの分析に適用された[41]。フローインジェクションを行うことにより充電電流によるバックグラウンド電流を抑え，10 μMのアルブミンの定量を可能としている。

幅500 μm，高さ200 μmの流路をもつマイクロチップを用いて，水/有機溶媒/金電極の三相ジャンクションでの，フェロセンの酸化にカップリングした水相から有機相への過塩素酸イオンの移動電流の流速依存性が調べられ[42]，水/有機溶媒相界面の安定性が評価された。

6　マクロ界面セルを用いる測定

内径数mmの円筒管内に形成される水相/有機溶媒相間の静止界面での電荷移動測定セルは，液/液界面反応研究の初期から広く用いられてきた。現在では，界面の吸着物あるいは析出物を分光測定するなどによる化学種分析を目的として用いられることが多い。

水/DCE界面でのポリ-L-リシンデンドリグラフトの界面反応がボルタンメトリー測定され，界面吸着反応が調べられた[43]。タンパク質の界面吸着とは異なり吸着

はサブ単分子層を形成すること，溶出ピーク電流を計測することによるμMレベルのデンドリグラフトポリマーの定量法としての可能性が示されている。生体膜のモデルとして水/DCE界面での，水溶液中のチトクロームCとDCE中のジメチルフェロセン（DiMFc）の電子移動反応が調べられている。電子移動は界面での反応ではなく水相へ移動したDiMFcとの界面近傍での電子移動反応であることが示された[44]。水/DCE界面における，キトサンポリマー[45]及びカチオンポリマー[46]の界面移動と，それに伴う界面吸着現象が調べられた。水/DCE界面でのピクリン酸あるいはエオシンの界面移動電流の変化をモニターとしてキトサンとアニオンとの相互作用が調べられ，キトサンとアニオンが会合しポリマー化することが示された[47]。

水/DCE界面でのトリフェニルアミン還元剤による金の還元析出反応が，マクロ界面セルと30 μmの微小孔をもつポリエステル膜を使ったマイクロ界面セルを用いてボルタンメトリー測定された[48]。析出した金粒子が単離され透過型電子顕微鏡分析により粒径分布が求められた。10 μm以下の金粒子形成の界面電位差及び電解時間依存性が調べられている。水/ジクロロベンゼン（DCB）界面近傍に存在する，金又は金-パラジウムナノ粒子の触媒作用が調べられた[49]。ナノ粒子が酸素還元反応を触媒すること，金-パラジウムナノ粒子がより大きな触媒作用を示すこと等が示された。白金に代わる水素発生用触媒の開発を目的とし，水/DCE界面でのホウ化モリブデン及びカーバイド触媒下でのH^+とジメチルフェロセン電子ドナーによる電子移動に基づく水素発生反応が研究され[50]，水素発生メカニズムが明らかにされた。

液/液界面での分光測定法として，容器を用いない手法が開発された[51]。水溶液相と有機溶媒相の二つのキャピラリー先端で接触させた界面を測定することで，界面析出物の核生成に影響を与え得る窓を排除することができ，電解析出反応の研究に適している。窓なしセルは水/DCB界面におけるトリ-*p*-トリルアミンによるAu(III)イオンの還元反応に適用された。核生成サイトがないためAu(0)の析出反応が抑制され，Au(I)への還元が観測される特異性が報告されている。

このほかにも，液/液界面での吸着現象の解明に，表面増強ラマン分光法が導入され，Ag粒子の吸脱着反応の電位依存性が調べられている[52]。

7　新規機能性材料開発への応用

液/液界面を反応場として，電気化学的な方法による新規膜材料の創製が試みられている。

水/DCM界面を反応場とする電解ポリマー化反応による，カーボンナノチューブとポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）との複合膜の生成が行われた[53]。将来様々な導電性ポリマー-ナノ粒子複合膜の合成につながると期待できる。

液/液界面反応を利用した金属ナノ電極の作製が試みられた。数十nmのナノピペット先端の水/NB界面での電子移動反応によりAg, AuあるいはPtを還元してナノ粒子を生成させ，粒子の自己組織化反応[54]により界面に金属薄膜を形成させることに成功している[55]。

テトラエトキシシランを濃縮する性能をもつカチオン性界面活性剤の水/有機溶媒相界面イオン移動が調べられ，界面での自己組織化メソポーラスシリカ薄膜の生成が試みられた[56][57]。センサーへの応用を目的として，同反応を利用してシリコン製マイクロ界面アレイの微細孔に，メソポーラスシリカ薄膜を形成させる（図2a参照）ことに成功している[58]。

メンブランフィルターの細孔内にメソポーラスシリカのロッド[59]やチャネル[60]を組み込んだハイブリッド膜[61]の合成が試みられた。市販のPETメンブランフィルタ（孔径0.5 μm）の細孔内にメソポーラスシリカチャネルを組み込んだハイブリッド膜[60]（図2b参照）では，膜の外側では球形拡散，膜内ではシリカチャネルのため線形拡散となることが示された。シリカチャネルを透過できるイオンがサイズ選択的であることが確認され，ハイブリッド膜のイオン透過が選択的に起きることが示されている。

液/液界面に形成される自己組織化ナノ粒子の単一層が鏡面特性を示すことが予測され[62]，Girautらによって高い反射率と導電性を有することが実験的に確かめら

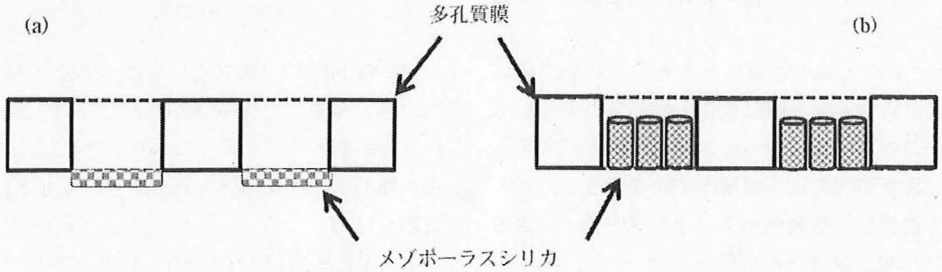


図2　機能性膜〔膜の細孔に(a) mesoporous silica膜，(b) mesoporous silica rodを組み込んだもの〕

れた[63]。Edelらはこの特性の応用として，界面電位差を印加することにより界面のナノ粒子を制御し，光の反射と透過を自在に切り替えることが可能との展望を述べており[64]，今後の技術開発が待たれる。

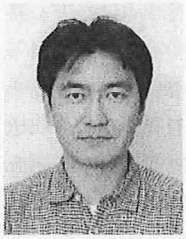
8 まとめ

液/液界面反応に基づく電気化学分析法の視点では，最大の利点である酸化還元非活性イオンの分析へ適用する研究報告が増えており，特に界面吸着反応を利用したストリッピングボルタンメトリーにより高感度分析を目指す研究が多くなされている。これに伴い，SN比の向上が期待できる微小界面が多く取り扱われ，より精巧なセルの改良が行われていることも納得できる。一方，界面への吸着・析出化学種を観察するためのマクロ界面での測定も健在で，必要に応じて複数の液/液界面セルを使い分ける研究論文も多い。界面反応を利用する新規機能性材料の開発では，電解による反応制御という特色を活かし，より精緻な高機能化を狙った開発が行われている。

文　献

1) 前田耕治：ぶんせき，**2002**, 382.
2) 保原大介：ぶんせき，**2004**, 593.
3) Z. Samec : *Electrochim. Acta*, **84**, 21 (2012).
4) G. A. Crespo, E. Bakker : *Rsc Adv.*, **3**, 25461 (2013).
5) S. Amemiya, J. Kim, A. Izadyar, B. Kabagambe, M. Shen, R. Ishimatsu : *Electrochim. Acta*, **110**, 836 (2013).
6) G. Herzog, V. Beni : *Anal. Chim. Acta*, **769**, 10 (2013).
7) 吉田裕美：ぶんせき，**2014**, 416.
8) T. J. Stockmann, A. M. Montgomery, Z. F. Ding : *J. Electroanal. Chem.*, **684**, 6 (2012).
9) T. J. Stockmann, A. M. Montgomery, Z. F. Ding : *Anal. Chem.*, **84**, 6143 (2012).
10) T. J. Stockmann, J. Zhang, J. C. Wren, Z. F. Ding : *Electrochim. Acta*, **62**, 8 (2012).
11) T. J. Stockmann, Z. F. Ding : *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12826 (2012).
12) B. Li, Y. H. Qiao, J. Gu, X. Y. Zhu, X. H. Yin, Q. Li, Z. W. Zhu, M. X. Li, P. Jing, Y. H. Shao : *J. Electroanal. Chem.*, **726**, 21 (2014).
13) U. Nestor, H. M. Wen, G. Girma, Z. Q. Mei, W. K. Fei, Y. Yang, C. Z. Zhang, D. P. Zhan : *Chem. Commun.*, **50**, 1015 (2014).
14) M. Shen, R. Ishimatsu, J. Kim, S. Amemiya : *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9856 (2012).
15) J. Kim, M. Shen, N. Nioradze, S. Amemiya : *Anal. Chem.*, **84**, 3489 (2012).
16) Y. X. Wang, K. Kececi, J. Velmurugan, M. V. Mirkin : *Chem. Sci.*, **4**, 3606 (2013).
17) R. Zazpe, C. Hibert, J. O'Brien, Y. H. Lanyon, D. W. M. Arrigan : *Lab Chip*, **7**, 1732 (2007).
18) J. Strutwolf, M. D. Scanlon, D. W. M. Arrigan : *Analyst*, **134**, 148 (2009).
19) E. A. de Eulate, D. W. M. Arrigan : *Anal. Chem.*, **84**, 2505 (2012).
20) E. A. de Eulate, L. Serls, D. W. M. Arrigan : *Anal. Bioanal. Chem.*, **405**, 3801 (2013).
21) S. O'Sullivan, E. A. de Eulate, Y. H. Yuen, E. Helmerhorst, D. W. M. Arrigan : *Analyst*, **138**, 6192 (2013).
22) S. O'Sullivan, D. W. M. Arrigan : *Electrochim. Acta*, **77**, 71 (2012).
23) S. O'Sullivan, D. W. M. Arrigan : *Anal. Chem.*, **85**, 1389 (2013).
24) M. D. Scanlon, J. Strutwolf, A. Blake, D. Iacopino, A. J. Quinn, D. W. M. Arrigan : *Anal. Chem.*, **82**, 6115 (2010).
25) M. Sairi, J. Strutwolf, R. A. Mitchell, D. S. Silvester, D. W. M. Arrigan : *Electrochim. Acta*, **101**, 177 (2013).
26) J. A. Ribeiro, F. Silva, C. M. Pereira : *Anal. Chem.*, **85**, 1582 (2013).
27) M. Velicky, K. Y. Tam, R. A. W. Dryfe : *Anal. Chem.*, **86**, 435 (2014).
28) F. Quentel, V. Mirceski, M. L'Her, K. Stankoska : *J. Phys. Chem. C*, **116**, 22885 (2012).
29) X. Q. Lu, Y. Li, P. Sun, B. W. Wu, Z. H. Xue, X. H. Liu, X. B. Zhou : *J. Phys. Chem. C*, **116**, 16660 (2012).
30) B. Sefer, R. Gulaboski, V. Mirceski : *J. Solid State Electrochem.*, **16**, 2373 (2012).
31) J. Jedraszko, W. Nogala, W. Adamiak, E. Rozniecka, I. Lubarska-Radziejewska, H. H. Girault, M. Opallo : *J. Phys. Chem. C*, **117**, 20681 (2013).
32) M. A. Mendez, R. Partovi-Nia, I. Hatay, B. Su, P. Y. Ge, A. Olaya, N. Younan, M. Hojeij, H. H. Girault : *PCCP*, **12**, 15163 (2010).
33) Y. J. Zhang, C. H. Bu, Y. C. Wang, Z. H. Wang, X. Q. Lu, X. H. Liu : *Electroanalysis*, **24**, 1817 (2012).
34) M. T. Alam, M. Sohail, R. De Marco : *Electrochem. Commun.*, **19**, 142 (2012).
35) I. Uyanik, Y. Cengeloglu : *Electrochim. Acta*, **62**, 290 (2012).
36) W. B. Zhao, X. H. Yin, Y. Gao, X. Xie, S. J. Liu, B. Li, T. R. Ji, Z. W. Zhu, M. X. Li, Y. H. Shao : *J. Electroanal. Chem.*, **677**, 113 (2012).
37) S. Ulmeanu, H. J. Lee, D. J. Fermin, H. H. Girault, Y. H. Shao : *Electrochem. Commun.*, **3**, 219 (2001).
38) B. Kralj, R. A. W. Dryfe : *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6732 (2002).
39) M. Velicky, K. Y. Tam, R. A. W. Dryfe : *J. Electroanal. Chem.*, **683**, 94 (2012).
40) A. Yoshizumi, A. Uehara, M. Kasuno, Y. Kitatsuji, Z. Yoshida, S. Kihara : *J. Electroanal. Chem.*, **581**, 275 (2005).
41) R. Matsui, T. Sakaki, T. Osakai : *Electroanalysis*, **24**, 1164 (2012).
42) D. Kaluza, W. Adamiak, T. Kalwarczyk, K. Sozanski, M. Opallo, M. Jonsson-Niedziolka : *Langmuir*, **29**, 16034 (2013).
43) G. Herzog, S. Flynn, C. Johnson, D. W. M. Arrigan : *Anal. Chem.*, **84**, 5693 (2012).
44) Y. Imai, T. Sugihara, T. Osakai : *J. Phys. Chem. B*, **116**, 585 (2012).
45) A. A. Aldana, M. C. Strumia, L. M. Yudi, M. Martinelli, A. V. Juarez : *Electrochim. Acta*, **117**, 534 (2014).
46) J. S. Riva, D. M. Beltramo, L. M. Yudi : *Electrochim. Acta*, **115**, 370 (2014).
47) J. S. Riva, A. V. Juarez, D. M. Beltramo, L. M. Yudi : *Electrochim. Acta*, **59**, 39 (2012).
48) A. Uehara, T. Hashimoto, R. A. W. Dryfe : *Electrochim.*

Acta, **118**, 26 (2014).
49) Y. Grunder, M. D. Fabian, S. G. Booth, D. Plana, D. J. Fermin, P. I. Hill, R. A. W. Dryfe : *Electrochim. Acta*, **110**, 809 (2013).
50) M. D. Scanlon, X. J. Bian, H. Vrubel, V. Amstutz, K. Schenk, X. L. Hu, B. H. Liu, H. H. Girault : *PCCP*, **15**, 2847 (2013).
51) Y. Grunder, J. F. W. Mosselmans, S. L. M. Schroeder, R. A. W. Dryfe : *J. Phys. Chem. C*, **117**, 5765 (2013).
52) S. G. Booth, D. P. Cowcher, R. Goodacre, R. A. W. Dryfe : *Chem. Commun.*, **50**, 4482 (2014).
53) L. L. Gao, X. H. Mao, H. Zhu, W. Xiao, F. X. Gan, D. H. Wang : *Electrochim. Acta*, **136**, 97 (2014).
54) C. N. R. Rao, K. P. Kalyanikutty : *Acc. Chem. Res.*, **41**, 489 (2008).
55) X. Y. Zhu, Y. H. Qiao, X. Zhang, S. S. Zhang, X. H. Yin, J. Gu, Y. Chen, Z. W. Zhu, M. X. Li, Y. H. Shao : *Anal. Chem.*, **86**, 7001 (2014).
56) L. Poltorak, G. Herzog, A. Walcarius : *Electrochem. Commun.*, **37**, 76 (2013).
57) V. Marecek, H. Janchenova : *J. Electroanal. Chem.*, **558**, 119 (2003).
58) L. Poltorak, G. Herzog, A. Walcarius : *Langmuir*, **30**, 11453 (2014).
59) Y. Chen, L. Wu, J. Y. Zhu, Y. Shen, S. W. Gan, A. Q. Chen : *J. Porous Mater.*, **18**, 251 (2011).
60) Y. Chen, S. J. Bian, K. Gao, Y. Y. Cao, H. Q. Wu, C. X. Liu, X. H. Jiang, X. L. Sun : *J. Membr. Sci.*, **457**, 9 (2014).
61) A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, N. Teramae : *Nature Mater.*, **3**, 337 (2004).
62) A. A. Kornyshev, M. Marinescu, J. Paget, M. Urbakh : *PCCP*, **14**, 1850 (2012).
63) P. P. Fang, S. Chen, H. Q. Deng, M. D. Scanlon, F. Gumy, H. J. Lee, D. Momotenko, V. Amstutz, F. Cortes-Salazar, C. M. Pereira, Z. L. Yang, H. H. Girault : *ACS Nano*, **7**, 9241 (2013).
64) J. B. Edel, A. A. Kornyshev, M. Urbakh : *ACS Nano*, **7**, 9526 (2013).



北辻章浩（Yoshihiro KITATSUJI）
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構原子力科学研究部門原子力基礎工学研究センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2-4）。大阪大学大学院工学研究科修士課程修了。博士（理学）。≪現在の研究テーマ≫アクチノイドの溶存状態の分析と制御法の開発。≪趣味≫のんびり登山。
E-mail：kitatsuji.yoshihiro@jaea.go.jp

新刊紹介

ラマン分光法
——分光法シリーズ第1巻——

濱口宏夫・岩田耕一 編著

本書は，日本分光学会が「分光法シリーズ」として新たに発刊した専門書の第1巻である。「分光法シリーズ」は，陳腐化しない内容を厳選し，専門家から分光法を利用する技術者まで，広く研究者に役立つ内容が盛り込まれている。本書で取り上げられているラマン分光は，近年レーザー光の発達により再び注目を浴びている分光法である。本書では，まずラマン分光学全体像が把握できるように，ラマン分光学の基礎となる理論，選択律，偏光則などに関する用語の系統的な解説が述べられている。次に，実際に測定する上で必要となるラマン分光計の構成要素の説明，並びに測定時の注意事項まで詳細に記述されている。さらに，ラマン分光の応用として，物理科学，生命科学，工業分析分野での例が多数挙げられ，ラマン分光測定によって得られる情報とその利用法が整理されて紹介されている。巻末には，溶媒のラマンスペクトル，振動数の帰属表が付録として掲載されており，実際に測定したスペクトルを読む際に大変便利である。ラマン分光をこれから始めたい人，結果の解析に悩んでいる人などの参考書として有用な一冊である。

(ISBN 978-4-06-156901-0・A5判・205ページ・4,200円+税・2015年刊・講談社)