

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25年 6月 4日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550073

研究課題名（和文） 薄層電解セルを用いた電位変調電解抽出クロマトグラフィーの創製

研究課題名（英文） Potential scanning electrolytic extraction by the electrolysis flow cell with both an aqueous thin layer and an organic thin layer

研究代表者

吉田 裕美 (YOSHIDA YUMI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：40314306

研究成果の概要（和文）：水相と有機相を薄層にした電解フローセルを開発することで、電位制御による定量的な電解抽出を実現した。同電解セルを、分離用、検出用と二つ連結させることで、電解抽出分離とクーロメトリーによる定量を行った。分離用セルにおいて、試料溶液が流れる間に、印加した電位を正負に変化させると、複数のイオン間での分離が可能であることを示唆する結果が得られた。このことは、電位を変調させることによる新しい電解分離抽出法が可能であることを示唆している。

研究成果の概要（英文）：Quantitative ion extraction at the liquid-liquid interface with electrolysis was realized by using a novel electrolysis flow cell with a thin aqueous phase and a thin organic phase. In a dual system composed of two flow cells, separation by electrolytic extraction in the first cell and coulometric detection in the second cell were achieved. When applied potential in the first cell for separation was scanned from negative potential to positive and back to negative potential, separation of multiple ions in the sample solution was observed as the current peak separation in the second cell for detection. This result suggests a novel separation method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：電気分析化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：(1) 分析科学 (2) 電気化学 (3) 分離

1. 研究開始当初の背景

水相 | 有機相界面に界面電位差を印加すると、イオン性化学種が、界面電位差に応じた分配比にしたがって界面を移動する。このような方法は、液液界面イオン移動ボルタンメ

トリーとして電気分析化学の一分野を担っている。同法は、イオン性化学種の界面移動を電流として測定するため、主として検出・定量法として用いられてきた。一方、界面電位を印加することによってイオンの界面移動が

実現することは、すなわち印加する電位を操作することによってイオンの電解抽出が実現できることを意味する。しかし、実用的な分離法として応用された例は少ない。この原因として、以下の2点が考えられる。

- ①イオンの界面移動が生じる場所は界面近傍の拡散層のみであるため、バルクに存在するイオンすべてを界面移動させることが難しい
- ②イオン性化学種の界面移動電位が約 1 V の狭い電位範囲に存在し、目的イオンと他の共存イオンの界面移動電位の差がそれほど大きくないために高い選択性が得られない。

上記の①を解決するため、液液界面を高速攪拌する電解セル、試料が含まれる水相を薄層にしたフロー電解セルが報告されている。これらの電解セルは、一定の電位を印加し、目的イオンあるいは妨害イオンを水相から有機相へ界面移動させることによって、イオン分離を行っている。しかし、これらのセルでは分離したイオンを全量逆抽出することが難しく、複数のイオンの分離・回収には適さない。一方、②に関しては、未だ明確な解決法がない。したがって、①、②を解決する新しい電解分離法とそれを達成するための電解セルの開発が望まれる

2. 研究の目的

本研究では、水相（移動相）と有機相（固定相）を薄層にした液液界面電気化学フローセルを開発し、電位操作で水相と有機相間のイオンの分配係数を連続的に変化させながら分離するクロマトグラフィー、すなわち電位変調電解抽出クロマトグラフィーを実現した。原理を Fig. 1 に示す。

試料を含む移動相（水相）が、固定相（有機相）上を移動する間に、界面電位差を正負に掃引して分離する。イオン分離は、イオンが固有に有する分配比の違いのみならず、試料溶液の流れと分配のタイミングによって達成される。本研究で提案した分離機構は、水相と有機相を薄層にした電解セルを用いて初めて可能になる。両相を薄層にした電解セルが本研究以外で報告されていない現在、このような分離法はまったく提案されてい

ない。

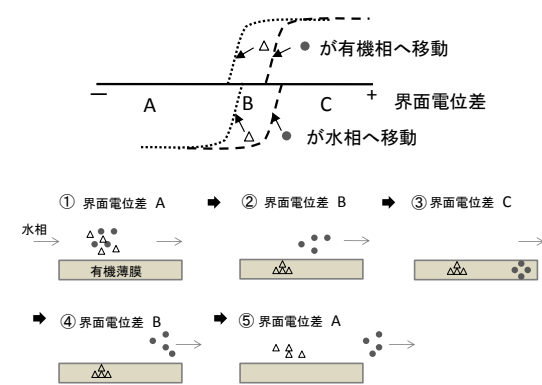


Fig. 1 Flow electrolysis system for the ion transfer with scanning the potential applied at the liquid-liquid interface

3. 研究の方法

導電性高分子で被覆した電極を、有機相用の電極として用いることで、水相と有機相を薄層にした液液界面薄層電解フローセルを作成した (Fig. 2)。導電性高分子には、poly(3,4-ethylene dioxythiophene) を用い、50% 酸化させると同時に、高分子内に疎水性支持電解質アニオンである tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl) phenyl]borate をドーブした。有機相は、2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) である。モデルイオンとして、tetraethylammonium cation (TEA⁺) と tetrapropylammonium cation (TPA⁺) を用いた。

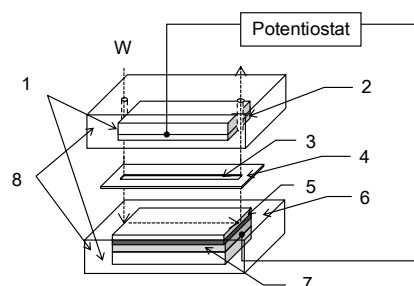


Fig. 2 Construction of thin-layer flow cell: (1) polyacrylic block, (2) Ag/AgCl film, (3) internal flow path (2 mm × 22 mm), (4) PTFE spacer (50 μm thickness), (5) PTFE porous membrane containing NPOE (30 μm thickness), (6) conducting polymer, (7) Pt plate, and (8) PDMS.

4. 研究成果

(1) 水相と有機相を薄層にしたフロー電解セルの開発

水相と有機相を薄層にした液液界面薄層電解フローセルを開発した (Fig. 2)。有機相用電極として、導電性高分子で被覆した電極を用いることにより、有機相の薄層化に成功した。

同電解セルを用いて水相を流さない状態でイオン移動ボルタモグラムを測定した結果、2電極式であるにも関わらず、イオン移動を示す電流ピークが明確に観察された。ピーク間電位差などの解析をした結果、可逆なボルタモグラムが得られることを確認した。電位の掃印速度が遅くなるにしたがって、ピークの形状がベル型になり、ピーク間電位差も小さくなった (Fig.3)。このことは、水相に存在する目的イオンが全量有機相へ電解抽出され、再び全量有機相から水相へ逆抽出されていることを示し、定量的なイオンの電解抽出・逆抽出が生じていることが分かった。

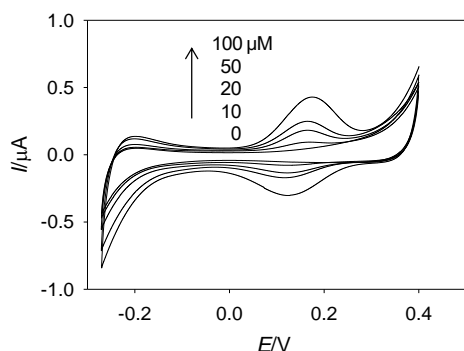


Fig. 3. Cyclic voltammogram for the TEA^+ transfer at the static $\text{W} | \text{NPOE}$ interface in the thin-layer flow cell. $C_{\text{TEA}^+} = 0, 10, 20, 50, 100 \mu\text{M}$. Sample volume: $1 \mu\text{l}$. Scan rate: 5 mV s^{-1} . Supporting electrolyte: $10^{-3} \text{ M BTPPATFPB}$ in NPOE and 10^{-2} M NaCl in W

同セルにおいて、支持電解質を含む水溶液を移動相として流し、モデルイオンを含む試料溶液 $1 \mu\text{l}$ を注入してフローインジェクション法で測定した (Fig.4)。得られた電流ピークを積分して、イオンの界面移動量を見積もった。その結果、インジェクトしたモデルイオンのほぼ全量が有機相へと移動していることが分かった。移動相の流速を変化させ

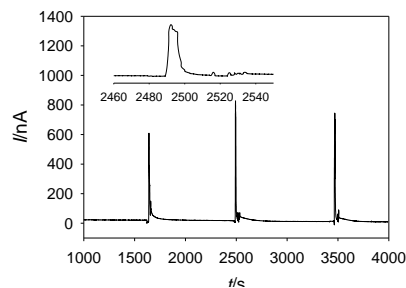


Fig. 4 Current response obtained by injecting $1 \mu\text{l}$ of TEA^+ solution into the thin layer flow cell. $C_{\text{TEA}^+} = 100 \mu\text{M}$. Applied potential: 0.35 V . Flow rate: $2 \mu\text{l min}^{-1}$. The aqueous mobile phase contained 0.01 M NaCl .

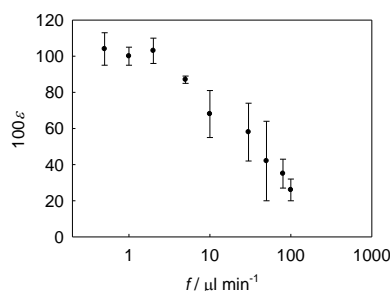


Fig.5. Flow rate dependence of the electrolysis efficiency ϵ for the coulometric determination of TEA^+ in the thin-layer flow cell. $C_{\text{TEA}^+} = 100 \mu\text{M}$. Applied potential: 0.35 V . Errors were shown as 95% confidence interval ($n=3$).

て、イオン移動の電解効率を評価した。その結果を Fig.5 に示す。流速が速くなるにしたがって電解効率は減少した。このことから、試料溶液が電解セル中に $40 \text{ 秒} \sim 60 \text{ 秒}$ 滞在すると、 100% の電解効率でイオンの全量が有機相に移動することが分かった。

(2) 薄層電解フローセルを用いたイオンの分離

薄層電解フローセルを用いて、複数のイオンの分離について検討した。モデルイオンとして、 TEA^+ と TPA^+ を用いて、薄層電解フローセル中で流さないで測定した結果が Fig.6 である。 -0.1 V 付近に TPA^+ の移動電流ピークが、 0.1 V 付近に TEA^+ の移動電流ピークが観察された。それぞれの電流ピークは、ベル型の形状を示していることから、高効率でイオンの全量が電解抽出・逆抽出されていると判断できる。次に、 TEA^+ と TPA^+ をモデ

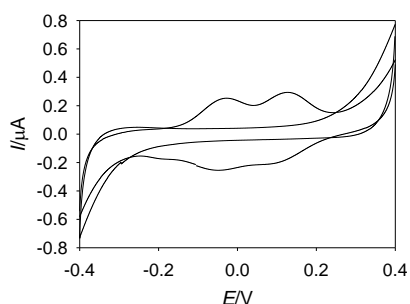


Fig.6. Cyclic voltammogram for the transfer of TEA⁺ and TPA⁺ at the static W | NPOE interface in the thin-layer flow cell. C_{TEA^+} and C_{TPA^+} are 50 μM. Sample volume: 1 μl. Scan rate: 5 mV s⁻¹. Supporting electrolyte: 10⁻³ M BTTPATFPB in NPOE and 10⁻² M NaCl in W

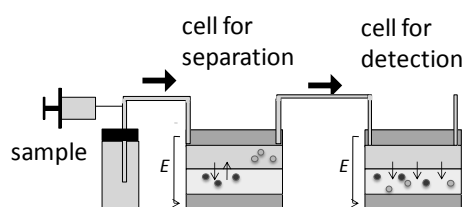


Fig.7. Dual cell system for separation and detection of an ion at the W|NPOE interface.

ルイオンとして、両イオンの電解分離について検討した。実験では、Fig. 2 に示す電解セルを2つ連結し、一つめは分離セルとして、二つめは検出用セルとして用いた (Fig. 7)。分離セルにおいて、さまざまな電位制御でイオンを分離したのち、検出用セルで両者のイオンが共に移動する電位を印加することで、TEA⁺ と TPA⁺ を電流ピークとして検出した。

薄層電解フローセルにおいて、イオンの界面移動電位が十分離れている場合には、定電位電解法で選択的抽出・逆抽出により分離することが可能である。しかし、多くの場合、イオンの界面移動電位が未知であることも多く、定電位電解法を適用できる例はまれである。そこで、分離セルで印加した電位を、正負に掃引することで、複数のイオンの分離を試みた。

Fig. 8 は、分離セルで一定の電位を印加した場合と、印加電位を正負に一往復掃引した場合を示している。一定の電位を印加した場

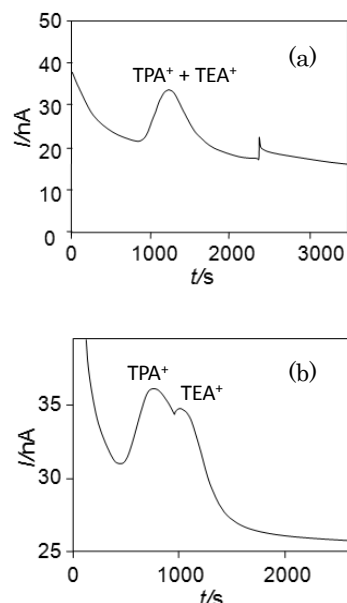


Fig. 8. Current peaks measured in the detection cell. (a) Constant potential of -0.1 V and (b) the scanning potential from -0.1 V to 0.4 V and from 0.4 V to -0.1 V were applied in the separation cell. Detection potential: 0.4 V, concentration of TEA⁺ and TPA⁺: 50 μM.

合は、1つの大きな電流ピークのみ観察されたが、電位を掃引することによって、二つの電流ピークに分離した。二つのピークの分離度は、0.52 であり、ピークが分離していることを認識できる程度であった。

Fig. 9 には、掃引速度依存性を示している。掃引速度が遅くなるにしたがい、ピークが分離していることが分かる。以上のことより、電位を掃引することによって、分離セルでイオンが分離できると推察される。イオンの分離度としては、いまだ不十分であるが、これは、分離機構とは無関係に、流路内でピーク幅が拡大したことによる。これらを改善することで、さらに分離度は大きくなると考えられる。また、今回は、流路の長さの制限があったため、分離セルで行った電位の掃引が一往復のみであったが、流路を長くし、電位掃引を複数回繰り返すことにより、さらに分離が促進されようと考えている。

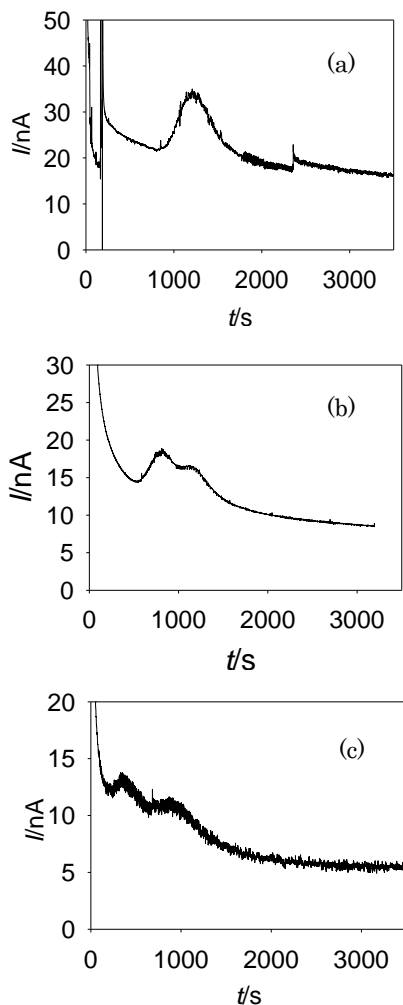


Fig. 9. Effect of the potential scanning rate in the separation cell on the current peak separation in the detection cell. (a) 0.8 mV s^{-1} , (b) 0.4 mV s^{-1} and (c) 0.2 mV s^{-1} . The scanning potential was from -0.1 V to 0.4 V and from 0.4 V to -0.1 V . Detection potential: 0.4 V , concentration of TEA^+ and TPA^+ : $50 \mu\text{M}$.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計4件)

- ① M. Fukuyama, Y. Yoshida, J.C.T. Eijkel, A. vanden Berg, A. Hibara, Time-resolved Electrochemical Measurement Device for Microscopic Liquid Interfaces during Droplet Formation, Microfluidics and Nanofluidics, in press. 査読有
- ② Y. Tatsuno, T. Kozuru, Y. Yoshida and K. Maeda, Propagation and synchronization of potential oscillations in multiple liquid

membrane systems, Anal. Sci., 28 (2012) 1145-1151.

DOI: 10.2116/analsci.28.1145 査読有

- ③ 福武弘明、奥村尚己、辰野吉英、吉田裕美、前田耕治, 銀電極における析出・溶出の2段階電解を利用する塩化物イオンのクーロメトリー定量, 分析化学61, (2012) 1055-1061.

DOI: 10.2116/bunsekikagaku.61.1055 査読有

- ④ S. Kihara, M. Kasuno, T. Okugaki, O. Shirai and K. Maeda, Biomimetic charge transfer reactions at the aqueous/organic solution interface or through artificial membrane, Electrochemistry, 50 (2012) 390-400.
DOI:10.5796/electrochemistry.80.390 査読有

〔学会発表〕 計(8)件

- ① 内田潤也、吉田裕美、中村祥太郎、森田恭朗、前田耕治、液液界面薄層電解フローセルを用いたイオンの迅速抽出・逆抽出と分離への応用, 第73回分析化学討論会, 北海道大学函館キャンパス, 2013年05月18日~19日
- ② 森田恭朗、吉田裕美、山口聡、前田耕治, 低揮発性有機溶媒における導電性高分子被覆電極の電極特性, 第73回分析化学討論会, 北海道大学函館キャンパス, 2013年05月18日~19日
- ③ 内田潤也、吉田裕美、中村祥太郎、前田耕治, 液液界面薄層電解フローセルによる新規イオン分離法, 第58回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 高尾の森わくわくビレッジ 東京都八王子, 2012年11月26日~28日
- ④ 吉田裕美、中村祥太郎、内田潤也、森田恭朗、前田耕治、水相と有機層を薄層にした液液界面電解セルの分析化学的応用, 第58回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 高尾の森わくわくビレッジ 東京都八王子, 2012年11月26日~28日
- ⑤ 森田恭朗、吉田裕美、中村祥太郎、前田耕治, ドロップ型液液界面薄層電解セルを用いた微量イオン性物質の絶対定量,

第58回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会，高尾の森わくわくビレッジ 東京都八王子，2012年11月26日～28日

- ⑥ Yumi Yoshida, Yoshiro Morita, Shotaro Nakamura, Junya Uchida, Kohji Maeda, Determination of mole number for trace amount of a peptide based on the ion transfer voltammetry, 第50回日本生物物理学会，名古屋大学東山キャンパス，2012年09月22日～24日
- ⑦ 内田潤也、吉田裕美、中村祥太郎、前田耕治，水相と有機層を薄層にした液液界面電解フローセルにおける絶対定量の高感度化，日本分析化学会第61年会，金沢大学角間キャンパス，2012年09月19日～21日
- ⑧ 内田潤也、中村祥太郎、森田恭朗、吉田裕美、前田耕治、液液界面薄層電解フローセルを用いた新規イオン分離法の開発、第72回分析化学討論会、鹿児島大学郡元キャンパス、2012年05月19日～20日

[その他]

<http://www.cis.kit.ac.jp/~anallab/Ana1ChemHP/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 裕美 (YOSHIDA YUMI)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
研究者番号：40314306

(2) 研究分担者

前田 耕治 (MAEDA KOHJI)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号：00229303

(3) 連携研究者

()

研究者番号：